بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی

گرایش ترمودینامیک و سنتیک

عنوان پایان نامه

بررسی روش های حذف هیدروژن سولفید از نفت خام های غرب کشور در مقیاس آزمایشگاهی و پتانسیل های اقتصادی هر یک از روش ها

اساتید راهنما:

دکتر غلامرضا مرادی

دکتر علی اکبر میران بیگی

نگارش:

وحید فتاحی

مهر ماه ۱۳۹۱

دانشکده فنی مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی

گرایش کاتالیست و ترموسنتیک

توسط دانشجو

وحید فتاحی

تحت عنوان

بررسی روش های حذف هیدروژن سولفید از نفت خام های غرب کشور در مقیاس آزمایشگاهی و پتانسیل های اقتصادی هر یک از روش ها

در تاریخ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای اول : دکتر غلامرضا مرادی	با مرتبه ی علمی دانشیار	امضاء
۲- استاد راهنمای دوم : دکتر علی اکبر میران بیگی	با مرتبه ی علمی استادیار	امضاء
۳- استاد داور داخل گروه : دکتر فرشاد رحیم پور	با مرتبه ی علمی استادیار	امضاء
۴- استاد داور داخل گروه : دکتر ارسلان پرواره	با مرتبه ی علمی استادیار	امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.

تقدیم به پدر و مادر مهربانم

با سپاس ازسه وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم...

موهایشان سپید شد تا روسفید شوم...

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجودم و روشنگر راهم باشند...

پدرم

مادرم

استادم

چکیده

نفت خام خروجی واحد نفت شهر دارای میزان بالای هیدروژن سولفید می باشد که به منظور جلوگیری از خوردگی در سیستم فرآورش و انتقال نفت و ارتقاء کیفیت فراورده های حاصل از آن در پالایشگاه کرمانشاه، ضروری است که میزان آن به کمتر از ppm ۱۵ کاهش یابد. علاوه بر آن، از نظر رعایت الزامات زیست محیطی و مقررات بین المللی و قوانینی که معمولاً در پایانه های متقاضی در بخش صادرات نفت خام و فراورده های نفتی وضع می گردد، کاهش هیدروژن سولفید از منابع هیدروکربوری داخل کشور از اقدامات اساسی و طرح های ملی صنعت نفت می باشد. در این راستا یکی از راه های شیمیایی حذف هیدروژن سولفید، استفاده از اسکونجرها می باشد. اسکونجرها بر حسب نوع ساختار و کانیسم حذف هیدروژن سولفید به دو دسته‌ی کلی برگشت ناپذیر و برگشت پذیر تقسیم می شوند. در این کار پژوهشی پیش از عملکرد انواع اسکونجرهای شیمیایی، روشی حساس و دقیق جهت اندازه گیری H_2S در نفت های خام بهره برداری شده از حوضه نفتی نفت شهر پایه گذاری گردید. بررسی تجربی عملکرد برخی از اسکونجرهای تجاری و مقایسه با اسکونجرهای سنتزی در کاهش میزان H_2S از نفت خام از جمله اقدامات اساسی این کار پژوهشی بوده است. علاوه بر آن دو شیوه ارزیابی استاتیک و دینامیک جهت ارزیابی کارایی اسکونجرهای مورد مطالعه در این پروژه پایه گذاری گردید. در فصول دیگر این پایان‌نامه فرمولاسیون چند نمونه اسکونجر سنتزی، بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر کارایی اسکونجر و بررسی های فنی و اقتصادی تولید اسکونجرهای شیمیایی ارائه شده است. در این پروژه، یک سیستم عاری سازی سرد (Cold Stripping) در مقیاس بنچ به عنوان یکی از راه های غیر شیمیایی حذف H_2S از نفت خام طراحی و ساخته شده و پارامترهای مؤثر بر کاهش هیدروژن سولفید بررسی گردید. نتایج نشان می دهد که اگرچه فرایند عاری سازی سرد در شرایط مطلوب عملیاتی قادر به کاهش مؤثر H_2S به کمتر از ppm ۱۵ می باشد اما اسکونجرهای شیمیایی با هزینه های فرایندی اندکی می توانند در کنار فرایندهای گوگردزدایی بویژه در شرایطی که فرایند با مشکلات عملیاتی (مشابه آنچه که در واحد بهره‌برداری نفت شهر موجود است) روبرو می باشد، استفاده نمود. سادگی عملیات تزریق اسکونجرهای شیمیایی سبب گردیده است که در بخش صادرات نفت خام نیز، امکان کنترل H_2S در مخازن، خطوط لوله انتقال نفت خام، در واحدهای نمک زدایی و یا در داخل نفت‌کش هاتا رسیدن به پایانه های مشتری فراهم گردد.

فهرست مطالب

بخش تئوری

فصل اول: نفت خام، ویژگی ها و منشأ ترکیبات گوگردی موجود در آن ۱

۱-۱- مصرف سوخت‌های فسیلی ۲

۱-۲- مواد تشکیل دهنده نفت خام ۳

۱-۲-۱- هیدروکربن ها ۳

۱-۳- گوگرد در سوخت‌های فسیلی ۴

۱-۴- منشأ گوگرد در نفت خام ۴

۱-۵- طبیعت ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام ۷

۱-۵-۱- گوگرد آزاد ۷

۱-۵-۲- سولفید هیدروژن ۸

۱-۵-۳- تیولها ۸

۱-۵-۴- سولفیدها ۹

۱-۵-۵- دی سولفیدها ۱۰

۱-۵-۶- تیوفن‌ها و مشتقات آن ها ۱۰

۱-۵-۷- ایندول و کاربازول ۱۱

۱-۶- تعیین مقدار گوگرد نفت‌های خام ۱۱

۱-۷- فرایند پالایش ۱۲

۱-۸- هیدروژن سولفید در محیط ۱۴

۱-۹- هیدروژن سولفید و نفت و گاز ۱۴

۱-۱۰- هیدروژن سولفید آزاد شده از نفت و گاز ۱۵

۱-۱۱- تأثیرات هیدروژن سولفید بر سلامت انسان و محیط ۱۶

۱-۱۲- مقررات وضع شده جهت کاهش میزان گوگرد ۱۷

فصل دوم: روش‌های استاندارد اندازه گیری گوگرد و برخی از ترکیبات آن در نفت و فرآورده‌های نفتی ۱۸

۲-۱- مقدمه ۱۹

۲-۱-۱- تجزیه مستقیم ۱۹

۲-۱-۲- تجزیه غیرمستقیم ۲۰

۲-۲- اندازه گیری گوگرد فرآورده‌های نفتی به روش احتراق در فلاسک (IP-242) ۲۱

۲-۲-۱- خلاصه روش ۲۱
۲-۲-۲- محاسبات ۲۲
۲-۲-۳- ناخالصی‌های مؤثر در نتیجه اندازه‌گیری ۲۲
۲-۳- اندازه گیری مقادیر جزئی گوگرد در برش‌های نفتی با روش احیایی رنه نیکل (UOP-357) ۲۲
۲-۳-۱- خلاصه روش ۲۳
۲-۳-۲- محاسبات ۲۳
۲-۳-۳- ناخالصی‌های مؤثر در نتیجه اندازه‌گیری ۲۴
۲-۴- اندازه گیری گوگرد در گازهای مایع شده نفتی (LPG) با مشعل اکسی- هیدروژن یا لمپ (ASTM D2784) ۲۴
۲-۴-۱- خلاصه روش ۲۴
۲-۴-۲- محاسبات ۲۶
۲-۵- اندازه گیری گوگرد به صورت سولفید هیدروژن و مرکاپتان در هیدروکربن‌های مایع (UOP163) ۲۶
۲-۵-۱- خلاصه روش ۲۶
۲-۵-۲- محاسبات ۲۸
فصل سوم: روش های حذف ترکیبات گوگردی از نفت خام و مایعات هیدروکربوری ۲۹
۳-۱- روش های گوگردزدایی ۳۰
۳-۱-۱- مرکاپتان زدایی از برش های نفتی ۳۰
۳-۱-۱-۱- DMD (Demercaptanization of distilates) ۳۰
۳-۱-۱-۲- DMC (Demercaptanization of crude oil) ۳۱
۳-۲- زداینده های هیدروژن سولفید ۳۲
۳-۲-۱- اسکونجرهای احیا ناپذیر H_2S ۳۴
۳-۲-۲- اکسیدان های شیمیایی ۳۵
۳-۲-۳- آلدهید ها ۳۶
۳-۲-۴- محصولات واکنش آلدهید و آمین ها خصوصاً تری آزین ۳۹
۳-۲-۵- کربوکسیلات ها و چیلات ها ۴۰
۳-۲-۶- محصولات آمینی دیگر ۴۰
۳-۳- تبدیل صنعتی H_2S به عنصر گوگرد ۴۲
۳-۴- تبدیل H_2S از جریان های گازی در مقیاس پایین ۴۳
۳-۵- اسکونجرهای مایع برای تبدیل H_2S ۴۳

۳-۶- اسکونجرهای جامد برای تبدیل H_2S ۴۴
۳-۷- کاتالیز برای حذف H_2S در مقدار تن پایین (تونژ پایین) ۴۵
۳-۷-۱- تبدیل کاتالیستی H_2S با استفاده از کاتالیست $\gamma AL2O3$ ۴۵
۳-۷-۲- تبدیل کاتالیستی H_2S برروی کاتالیست های اکسیدهای فلزی دیگر ۴۷
۳-۷-۳- مواد ساپورت برای تبدیل کاتالیستی H_2S ۴۸
فصل چهارم: تدوین روش اندازه گیری H_2S در نفت خام ۴۹
۴-۱- تدوین روشی دقیق جهت اندازه‌گیری سولفید هیدروژن در نفت خام ۵۰
۴-۱-۱- تعیین مقادیر جزئی سولفید هیدروژن در نفت خام توسط روش توسعه یافته ۵۰
۴-۱-۲- تجهیزات و مواد مصرفی ۵۲
۴-۱-۳- روش محاسبه ۵۲
۴-۱-۴- دستگاه‌ها ۵۲
۴-۱-۵- روش ۵۳
۴-۱-۶- بازیافت سولفید هیدروژن و S° از نفت و میعانات آن ۵۴
۴-۲- روش اندازه گیری میزان هیدروژن سولفوره به روش یدومتری ۵۶
۴-۲-۱- روش اندازه گیری ۵۶
۴-۲-۲- روش محاسبه ۵۷
فصل پنجم: روش های ارزیابی اسکونجرهای شیمیایی حذف هیدروژن سولفید از نفت خام ۵۸
۵-۱- روش تزریق اسکونجر ۵۹
۵-۲- شیوه‌های عملی ارزیابی اسکونجرها ۶۰
۵-۲-۱- روش استاتیک (تحت غلظت ثابت از اسکونجر) ۶۰
۵-۲-۱-۱- نمونه برداری از نفت خام نفت شهر ۶۲
۵-۲-۲- روش دینامیک (غلظت متغیر اسکونجر) ۶۳
۵-۳- آزمایشات انجام شده به روش استاتیک بر روی اسکونجرهای مختلف تجاری ۶۶
۵-۳-۱- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به۱ از نوع TTS-HS31 به واحد قدیم ۶۶
۵-۳-۲- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به ۱ از نوع TTS-HS31 به مخزن بهره برداری ۶۶
۵-۳-۳- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به ۱ از نوع TTS-HS90 به واحد قدیم ۶۸

۵-۳-۴- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به ۱ از نوع TTS-HS90 به مخزن بهره برداری ۶۹
۵-۳-۵- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به ۱ از نوع ENERGY-HS-999 ..... ۷۰
۵-۳-۶- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به ۱ از نوع CCP-8040 ۷۱
۵-۳-۷- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به۱ از نوع SulfAvent-46 ..... ۷۱
۵-۳-۸- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به۱ از نوع SulfAvent-43 ..... ۷۲
۵-۳-۹- محاسبات انجام شده جهت تزریق H_2S scavenger با نسبت۳ به۱ از نوع Energy-HS-999 ..... ۷۴
فصل ششم: معرفی تکنولوژی های استفاده شده در واحد نمکزدایی و کارخانه قدیم نفت شهر ۷۶
۶-۱- معرفی تکنولوژی Hot Stripping ۷۷
۶-۱-۱- پارامترهای های جداسازی آب نمک از نفت خام ۷۸
۶-۱-۲- عوامل افزایش گاز H_2S در واحد نمکزدایی ۷۹
۶-۱-۳- H_2S Scavenger می تواند به نقاط زیر تزریق شود: ۷۹
۶-۱-۴- نتایج آزمایشات انجام شده جهت اندازه گیری H_2S در دماهای مختلف ۷۹
۶-۲- معرفی تکنولوژی Cold Stripping ۸۰
۶-۳- شرح سیستم ۸۳
فصل هفتم: فرموله نمودن چهار نمونه اسکونجر و مقایسه آن ها با نمونه های تجاری ۸۵
۷-۱- فرمولاسیون و ارزیابی اسکونجرهای سنتزی ۸۶
۷-۱-۱- بررسی اثر دما بر کارایی اسکونجرها ۸۸
۷-۱-۲- بررسی اثر زمان بر کارایی اسکونجرها ۸۹
۷-۲- شرح تولید یک نمونه اسکونجر سنتزی ۹۱
۷-۲-۱- شرح فرایند ۹۱
۷-۲-۲- موازنه جرم و انرژی ۹۱
۷-۲-۳- دیاگرام جریان فرایندی (PFD) ۹۲
۷-۲-۴- لیست ادوات اصلی فرایندی ۹۲
۷-۲-۵- تخمین سرمایه گذاری ثابت ۹۳
۷-۲-۶- تخمین هزینه های عملیاتی ۹۳

۷-۲-۷- برآورد قیمت تمام شده ۹۵
۷-۳- مقایسه اسکونجر های تولید شده با محصولات رقیب ۹۵
نتیجه گیری ۹۷
پیشنهادات ۹۹
مراجع ۱۰۰

فهرست شکل ها

شکل ۱-۱: نمودار تاریخچه و دورنمای مصرف انرژی امریکا برحسب BTU. افزایش تقاضا در دورنما دیده می شود ۲

شکل ۱-۲: الحاق گوگرد به هیدروکربن با گروه عاملی، طی دیاژنیزِ تشکیل ایزوپرنوئید تیوفن، بای تیوفن و بنزوتیوفن از طریق الحاق گوگرد به فنول ۶

شکل ۱-۳: ترکیبات آلی گوگرددار در برش‌های با نقطه جوش پایین نفت خام ۶

شکل ۱-۴: ساختارهای منشأ PASHs با دو تا چهار حلقه در برش‌های با نقطه جوش بالای نفت خام ۷

شکل۱-۵: دیاگرام شماتیک فرایند پالایش ۱۳

شکل ۲-۱: ساختار فلاسک‌های احتراق (اندازه‌ها بر حسب میلی متر هستند) ۲۱

شکل ۲-۲: سیستمی برای شناسایی مقادیر جزیی گوگرد ۲۳

شکل ۲-۳: شماتیک یک سیستم احتراق از نوع اکسی- هیدروژن ۲۵

شکل ۲-۴: شماتیک سیستم برای اندازه گیری گوگرد با غلظت بسیار کم ۲۵

شکل ۲-۷: منحنی تیتراسیون پتاسیومتری گونه‌های گوگرد در بنزین ۲۷

شکل ۳-۱: از چپ به راست، فرمالدهید، آکرولئین، گلیوکسال، گلوترا آلدهید ۳۶

شکل ۳-۲: واکنش فرمالدهید با H_2S ۳۶

شکل ۳-۳: واکنش آکرولئین با H_2S ۳۷

شکل ۳-۴: ۱و۶– دی هیدروکسی-۲ و۵ دی اکسو هگزان، ۱و۳-دی اوکسالون و دی متیل الورا ۳۸

شکل ۳-۵: ۱و۳و۵- هگزا هیدرو S – تری آزین (چپ) و N,N’– متیلن ابیس- اوگازولیدین (راست). آلکیل=R ۳۹

شکل۳-۶: شماتیک فرایند کلاز ۴۳

شکل۳-۷: سیستم آبی ریداکس برای تبدیل H_2S ۴۴

شکل ۳-۸: طبیعت SO_2 جذب شده به صورت شیمیایی (۱) و فیزیکی (۲-۵) بر روی سطح $\gamma AL2O3$ نشان داده شده در طیف FTIR ۴۶

شکل۳-۹: مکانیزم های جذب سطحی H_2S تفکیک ناپذیر (۱-۳) و تفکیک پذیر (۴) بر روی سطح $\gamma AL2O3$ ۴۷

شکل ۴-۱: دستگاه تعیین مقادیر کم سولفید هیدروژن در نفت و میعانات آن ۵۳

شکل ۵-۱: روند تغییرات پتانسیل تفت خام با افزایش یک اسکونجر تجاری نسبت به زمان ۶۳

شکل ۵-۲: روند پاسخ الکترود به افزایش تدریجی اسکونجر به یک نمونه نفت خام ۶۴

شکل ۵-۳: تزریق H_2S Scavenger با نسبت ۱-۵ از نوع TTS-HS31 ..... ۶۸

شکل ۵-۴: تزریق H_2S Scavenger با نسبت ۱-۵ از نوع TTS-HS90 ..... ۷۰
شکل ۵-۵: تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به۱ ..... ۷۳
شکل ۵-۶: تزریق H_2S Scavenger با نسبت ۱-۳ از نوع Energy-HS999 ..... ۷۵
شکل ۶-۱: Set up آزمایشگاهی یک فرایند Cold Stripping ۸۲
شکل ۷-۱: میزان مصرف اسکونجرها (ppm) به عنوان تابعی از غلظت سولفید هیدروژن در نفت خام‌های مختلف ۸۷
شکل ۷-۲: تأثیر دما بر میزان مصرف اسکونجر تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان (زمان: ۵ دقیقه، نرخ اختلاط ۱۵۰۰rpm) ۸۹
شکل ۷-۳: اثر زمان بر میزان کاهش سولفید هیدروژن در نفت خام (دمای $50^{\circ}C$،سرعت اختلاط ۱۵۰۰rpm و غلظت بهینه در دمای $50^{\circ}C$، نفت خام آزمایشی) ۹۰
شکل ۷-۴: دیاگرام جریان فرایندی تولید USFM-1 ..... ۹۲

فهرست جداول

جدول ۱-۱: توزیع مرکاپتان در برش های مختلف نفت خام در یک پالایشگاه نمونه ۹

جدول ۱-۲: انواع مهم مرکاپتانهای موجود در نفت خام ۹

جدول ۱-۳: سولفیدهای مشخص شده در نفت خام ۱۰

جدول ۱-۴: مشتقات تیوفن شناسایی شده در نفت‌های خام ۱۰

جدول ۱-۵: مقدار نیتروژن و گوگرد و نسبت N/S در چند نفت خام انتخابی ۱۱

جدول ۱-۶: محدوده نقاط جوش برای طبقه بندی محصولات پالایش، کاربردهای آن ها و تعداد کربن در مولکول ۱۴

جدول ۴-۱- نمایش وزن‌های انتخابی و نسبت رقیق سازی برای غلظت‌های مختلف هیدروژن سولفید در نفت خام ۵۱

۴-۲: اثر شرایط آزمایشگاهی روی بازیافت سولفید هیدروژن ۵۵

جدول ۴-۳: مقایسه راندمان‌های اندازهگیری هیدروژن سولفید در غلظت‌های مختلف با استفاده از روش توسعه یافته ۵۶

جدول ۵-۱: ارزیابی اسکونجرهای تجاری با استفاده از روش غلظت ثابت اسکونجر ۶۱

جدول ۵-۲ ارزیابی اسکونجرهای تجاری با استفاده از روش RIPI، (نمونه نفت خام بالارود، وزن نمونه ۱۰۰g) ۶۵

جدول ۵-۳: نتایج H_2S scavenger lab test با نسبت ۵ به ۱ از نوع TTS-HS31 ..... ۶۷

جدول ۵-۴: نتایج H_2S scavenger Lab test با نسبت ۵ به۱ از نوع TTS-HS90 ..... ۶۹

جدول ۵-۵: تزریق H_2S scavenger با نسبت ۵ به۱ (یعنیppm ۵ تزریق شود تا H_2S ۱ ppm حذف گردد) ۷۳

جدول ۵-۶: نتایج H_2S scavenger lab test با نسبت ۳ به۱ از نوع Energy-HS-999 ..... ۷۵

جدول ۶-۱: نتایج آزمایشات انجام شده جهت اندازه گیری H_2S در دماهای مختلف ۸۰

جدول ۶-۲: بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف سولفید هیدروژن با استفاده از تکنولوژی Stripping ۸۴

جدول ۷-۱ ارزیابی کارایی اسکونجرهای فرموله شده برای کاهش سولفید هیدروژن به کمتر از ۱۵ ppm (دما ۲۵°C، زمان ۲ تا ۵ دقیقه، اختلاط ۱۰۰۰-۶۰۰ rpm) ۸۶

جدول ۷-۲ تأثیر دما بر میزان مصرف اسکونجر تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان (زمان: ۵ دقیقه، نرخ اختلاط ۱۵۰۰rpm) ۸۸

جدول ۷-۳ اثر زمان بر میزان کاهش سولفید هیدروژن در نفت خام (دمای ۵۰°C، سرعت اختلاط ۱۵۰۰rpm و غلظت بهینه اسکونجر در دمای ۵۰°C، نفت خام آزمایشی) ۹۰

جدول ۷-۴ جدول موازنه جرم ۹۱

جدول ۷-۵ لیست ادوات اصلی فرایندی ۹۳

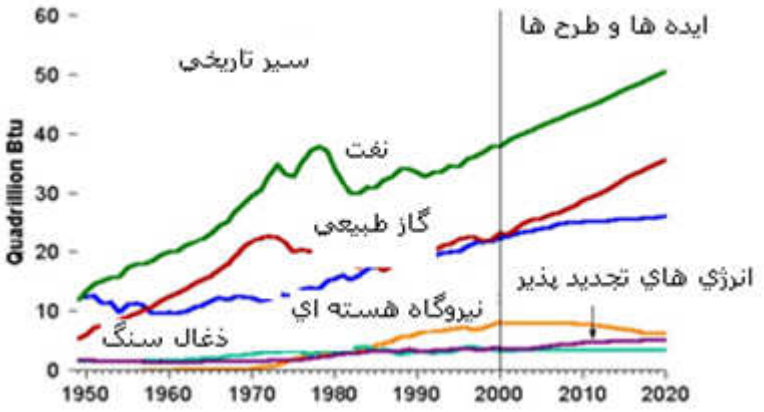
جدول ۷-۶ مواد اولیه ۹۴
جدول۷-۷ نیروی انسانی مورد نیاز ۹۴
جدول ۷-۸ هزینه های عملیاتی در وضعیت موجود ۹۵
جدول ۷-۹ مقایسه با محصولات رقیب ۹۶

فصل اول

نفت خام، ویژگی ها و منشأ ترکیبات گوگردی موجود در آن

۱-۱- مصرف سوخت‌های فسیلی

سوخت‌های فسیلی (زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی) منابع اولیه انرژی جهان هستند. علاوه بر این، نفت کاربردهای صنعتی متعددی دارد که از آن جمله فراهم کردن ماده اولیه محصولات مختلف مانند پلاستیک‌ها، کودها و منسوجات است. در سال ۲۰۰۱ سه کشور امریکا، روسیه و چین، با مجموع جمعیت ۱/۷۱ میلیارد نفر از کل جمعیت ۶/۳۰ میلیاردی جهان، تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگانِ پیشروی انرژی در جهان بودند. این سه کشور ۳۸ ٪ کل انرژی جهان را تولید و ٤١٪ آن را مصرف می کنند. امریکا پیشرو مصرف انرژی در جهان است که با داشتن ۵٪ جمعیت جهان، ۲۵٪ انرژی جهان را مصرف می‌کند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: نمودار تاریخچه و دورنمای مصرف انرژی امریکا برحسب BTU. افزایش تقاضا در دورنما دیده می شود

ترکیبات آلی گوگرددار، بخش اعظم محتوای ترکیبات گوگردی نفت خام را تشکیل می دهند. میزان ترکیبات آلی موجود در نفت خام ایران، بین ۰/۲۵ تا ۳/۲۳ درصد وزنی تخمین زده شده است [۱]. لذا ایران از جمله کشورهایی است که دارای بالاترین مقدار ترکیبات آلی گوگرددار در ذخیره نفتی خود می باشد. احتراق مواد سوختی حاصل از نفت خام، مانند گازوییل و بنزین موجب تولید و نشر اکسیدهای گوگردی شده که باعث آلودگی محیط زیست و ایجاد باران های اسیدی و غیر فعال شدن کاتالیست های شیمیایی می‌شوند. همچنین باران های اسیدی موجب حل شدن مواد ساختمانی، سمی شدن دریاچه ها و از بین رفتن جنگل ها می شود. درصد گوگرد زیاد، در اکثر فرآورده های نفتی مضر است و حذف یا تبدیل آن ها به

مواد بی ضرر، یکی از فرایند های مهم در پالایشگاه ها است. وجود ترکیبات گوگردی در بنزین مضر است زیرا گوگرد سبب خوردگی در قسمت های مختلف موتور می شود و مخصوصاً در زمستان به علت جمع شدن SO_2 محلول در آب که در نتیجه احتراق به دست می آید، سبب خوردگی شدید میل لنگ می‌شود. به علاوه مرکاپتان های محلول در مواد نفتی، مستقیماً در مجاورت هوا، موجب خوردگی مس و برنج می شوند.

۱-۲- مواد تشکیل دهنده نفت خام [۲]

نفت خام اساساً، مخلوطی از هیدروکربن ها است و حتی عناصر غیر هیدروکربنی آن نیز معمولاً بصورت مولکول های پیچیده ای هستند که خاصیت هیدروکربنی‌شان غلبه دارد، ولی نفت خام در عین حال حاوی مقادیر اندکی اکسیژن، گوگرد، نیتروژن، وانادیم، نیکل و کروم است. مواد سازنده نفت، با توجه به محل و شرایط تشکیل، از نظر نوع هیدروکربن و همچنین از نظر ترکیبات هترو اتم متفاوت است بنابراین مقدار درصد مواد سازنده نفت، بسته به منبع نفتی می تواند متفاوت باشد. بطور کلی مواد سازنده نفت عبارتند از: هیدروکربن ها، ترکیبات اکسیژنه – سولفوره – ازته، مواد معدنی.

۱-۲-۱- هیدروکربن ها

تعداد هیدروکربن های موجود در نفت، نامحدود و جدا کردن آن ها بطور کامل بسیار مشکل می‌باشد. لذا آن ها را در سه گروه کلی طبقه بندی می نمایند که عبارتند از: پارافین ها، نفتن ها و آروماتیک‌ها. علاوه بر این، گروه چهارمی نیز وجود دارد، یعنی همان اولفین هایی که در نتیجه فرایند هیدروژن زدایی از پارافین-ها و نفتن ها تشکیل می شوند.

از آنجا که هدف پروژه حاضر، بررسی ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام است، بحث در مورد گوگرد و مشخصات آن، سودمند خواهد بود.

کلیه نفت های شناخته شده عملاً دارای گوگرد هستند. نفت های به دست آمده از آمریکای جنوبی و خاورمیانه و خاور نزدیک به طور متوسط دارای گوگرد بیشتری هستند. گوگرد در ۲ نوع اصلی وجود دارد: نوع اول به عنوان گوگرد فعال[1] شناخته شده که می تواند به صورت مستقیم با فلزات وارد واکنش گردد. نوع دوم گوگرد غیر فعال است که قادر نیست مستقیماً با فلزات وارد واکنش شود. گوگرد فعال شامل: گوگرد، سولفید هیدروژن و مرکپتان ها است. نوع غیر فعال شامل: سولفید، دی سولفید کربن، تیوفن و مشابه آن است.

مقدار گوگرد و API دو خاصیتی هستند که بیشترین اثر را در ارزش گذاری بر روی نفت خام دارند.

---

[1] Activated sulfur

۱-۳- گوگرد در سوخت‌های فسیلی

سوخت‌های فسیلی، به جز گرم کردن خانه‌ها، انرژی صنایع و حمل و نقل را نیز تأمین می کنند ولی در عین حال از یک طرف تأثیری مهم بر محیط زیست دارند و از طرف دیگر، فکر و ذهن پالایشگران را به چالش کشانده‌اند. نفت خامی که گوگرد زیادی دارد (بیش از ۱ درصد) "نفت ترش" و نفتی که گوگرد کمی دارد (کمتر از ۱ درصد) "نفت شیرین" نامیده می شود. طی احتراق سوخت‌های فسیلی حاوی گوگرد، گاز دی اکسید گوگرد و سایر ترکیبات گوگردی منتشر می شوند. این ترکیبات گوگردی اثرات بارزی بر سلامت انسان، حیات وحش، حاصلخیزی زراعی و کیفیت زندگی دارند و علت اصلی باران های اسیدی‌اند. همچنین ترکیبات گوگردی کارایی کاتالیزورهای موجود در مبدل اتومبیل‌ها را کاهش و در نتیجه انتشار اکسیدهای نیتروژن (NO_x) و هیدروکربن‌ها را از موتور خودروها افزایش می‌دهند. این تأثیرات منفی زیست محیطی، تدوین قوانینی را برای محدود کردن انتشار ترکیبات گوگردی از برخی منابع و سوخت‌ها اجتناب ناپذیر کرده اند. این قوانین به مرور درباره گوگرد و انتشار ترکیبات آن سخت گیرانه‌تر شده‌اند. گوگرد موجود در سوخت های فسیلی بر کیفیت تعدادی از محصولات نیز اثر سوء دارد. به عنوان مثال، کاتالیزور در وسایل نقلیه به مقدار گوگرد موجود در بنزین و گازوییل حساس است. کاتالیزور استفاده شده در فرایندهای نفتی نیز با گوگرد مسموم می شود. گوگرد برخی جنبه‌های محصولات را نیز تغییر می دهد. گازوییل ی که در فرایند حرارتی فلزات یا کوره‌های ذوب شیشه استفاده می شود باید گوگرد اندکی داشته باشد تا به محصولات آسیب نرسد. چون گوگرد تأثیراتی منفی هم بر محیط زیست و هم بر کیفیت محصولات دارد، سوخت‌های کم گوگرد به سوخت‌های پرگوگرد ارجح هستند. به علاوه چون سوخت‌های کم گوگرد کمیاب‌اند و حذف گوگرد از سوخت‌های فسیلی گران تمام می‌شود، سوخت‌های کم گوگرد از سوخت‌های پر گوگرد گرانتر هستند. قوانین نیز توسعه فناوری‌هایی را تشویق می‌کنند که گوگرد را از سوخت‌های فسیلی تا حد امکان حذف کنند و به دنبال طراحی وسایل نقلیه و تجهیزات تولید انرژیی باشند که با سوخت کم گوگرد کار می‌کنند.

۱-۴- منشأ گوگرد در نفت خام

گوگرد سومین عنصر فراوان در نفت خام است. مقدار گوگرد در نفت خام حدود ۰/۰۵ تا ۵ درصد وزنی است. با تشخیص چندین ترکیب آلی گوگردی، فرضیه‌هایی درباره منشأ آن ها و برهمکنش گوگرد با چرخه کربن در ژئوسفر[1] مطرح شده‌اند. سیر[2] و پیزانت[3] منشأ سولفیدهای دوحلقه‌ای، چهارحلقه‌ای و

[1] Geosphere
[2] Cyr
[3] Payzant