

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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



دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی
گرایش طراحی فرآیند

عنوان پایان نامه

گوگردزدایی از نفت سفید به روش اکسیداسیون پیشرفته با ازن و اشعه ماوراء بنفش

استاد راهنما:

دکتر جمشید بهین

نگارش:

ارسلان کیانی نژاد

مهر ماه ۱۳۹۱

پیشکشی ناچیز به پدر و مادرم؛

آنان که همواره بهترین را برایم
خواستند،

ساختند و

خود بهترینند.

چکیده

در این تحقیق، عملکرد سیستم های مختلف اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن (ازن، ازن / UV، ازن / UV / اسید فرمیک، ازن / پراکسید هیدروژن، ازن / پراکسید هیدروژن / UV، ازن / پراکسید هیدروژن / UV / اسید فرمیک) همراه با استخراج با متانول، جهت گوگردزدایی از نفت سفید پالایشگاه کرمانشاه با گوگرد اولیه 2568 ppm در یک راکتور ایرلیفت مورد بررسی قرار گرفته شده است. اثر پارامترهای عملیاتی مختلف نظیر دبی ازن، نسبت اسید فرمیک به گوگرد، نسبت پراکسید هیدروژن به گوگرد، دما و زمان اکسیداسیون بررسی شد و نتایج نشان داد که در شرایط بهینه و با سیستم اکسیداسیون ازن / پراکسید هیدروژن / UV / اسید فرمیک ۹۶٪ از گوگرد کلی را می توان از نفت سفید حذف کرد. تأثیر حضور اشعه ماوراء بنفش (UV) بر عملکرد سیستم های اکسیداسیون پیشرفته مورد بررسی قرار گرفت، و نتایج نشان داد که درصد گوگردزدایی در سیستم های اکسیداسیون همراه با اشعه ماوراء بنفش ۷۴/۸۴٪ و ۹۳/۳۸٪ (به ترتیب برای سیستم های اکسیداسیون ازن / UV و ازن / پراکسید هیدروژن / UV) در مقایسه با سیستم های مشابه و بدون اشعه ماوراء بنفش ۶۷/۵۲٪ و ۸۴/۶۴٪ (به ترتیب برای سیستم های اکسیداسیون ازن و ازن / پراکسید هیدروژن) به مراتب بیشتر بوده که نشانگر بهبود عملکرد سیستم اکسیداسیون در حضور اشعه ماوراء بنفش می باشد. روش گوگردزدایی اکسایشی ارائه شده در مقایسه با روش مرسوم (HDS) دارای شرایط عملیاتی ملایمی (دمای محیط و فشار اتمسفریک) بوده و نیازی به استفاده از کاتالیست نمی باشد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه‌ای بر گوگردزدایی ، گاز ازن و اشعه ماوراء بنفش
۲	۱-۱- مقدمه ای بر گوگردزدایی
۳	۲-۱- قوانین وضع شده برای سطح گوگرد مجاز در سوخت
۳	۳-۱- روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)
۵	۴-۱- روش های گوگردزدایی غیر هیدروژنی
۶	۱-۴-۱- روش گوگردزدایی بیولوژیکی
۸	۲-۴-۱- روش گوگردزدایی توسط جذب سطحی
۱۰	۳-۴-۱- روش گوگردزدایی استخراجی
۱۱	۴-۴-۱- روش گوگردزدایی اکسایشی
۱۳	۵-۱- ازن
۱۴	۱-۵-۱- واکنش ازن با ترکیبات گوگردی
۱۷	۲-۵-۱- مزایا و معایب استفاده از ازن در سیستم های اکسیداسیون
۱۷	۶-۱- اشعه ماوراء بنفش
۱۸	۱-۶-۱- اندازه گیری دوز اشعه ماوراء بنفش
۱۹	۲-۶-۱- بررسی اثر متغیر های فرآیند بر عملکرد ماوراء بنفش
۱۹	۳-۶-۱- لامپ های ماوراء بنفش (UV)
۲۰	۷-۱- بررسی مکانیسم های اکسیداسیون
۲۰	۱-۷-۱- سیستم اکسیداسیون ازن به تنهایی
۲۱	۱-۷-۱- سیستم اکسیداسیون ازن/ اشعه ماوراء بنفش
۲۲	۱-۷-۱- سیستم اکسیداسیون ازن/ پراکسید هیدروژن
۲۳	۱-۷-۱- سیستم اکسیداسیون ازن/ پراکسید هیدروژن/ اشعه ماوراء بنفش
	فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده در روش گوگردزدایی اکسایشی (ODS)
۲۶	۱-۲- تاریخچه روش گوگردزدایی اکسایشی و معیارهای انتخاب حلال و عامل اکسنده
۳۲	۲-۲- اکسیداسیون با استفاده از پراکسید هیدروژن
۳۲	۱-۲-۲- پراکسید هیدروژن/کربوکسیلیک اسیدها
۳۴	۲-۲-۲- پراکسید هیدروژن/کاتالیست های جامد ناهمگن
	۳-۲-۲- پراکسید هیدروژن/فوتوکاتالیست ها و سایر سیستم های گوگردزدایی
۳۶	فوتوکاتالیستی
۳۷	۴-۲-۲- پراکسید هیدروژن/امواج مافوق صوت (اولتراسونیک)
۳۸	۳-۲- اکسیداسیون با استفاده از هیدروپروکسیدهای آلی
۴۰	۴-۲- اکسیداسیون با استفاده از اشعه گاما
۴۰	۵-۲- اکسیداسیون با استفاده از هوا، اکسیژن و ازن
	فصل سوم: بخش تجربی و روشهای آزمایش

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج

۵۰ ۱-۴ بررسی عملکرد سیستم اکسیداسیون ازن به تنهایی
۵۰ ۱-۱-۴ بررسی اثر دما
۵۲ ۲-۱-۴ بررسی اثر دبی ازن
۵۵ ۲-۴ بررسی عملکرد سیستم اکسیداسیون ازن / اشعه ماوراء بنفش
۵۸ ۳-۴ بررسی عملکرد سیستم اکسیداسیون ازن / اشعه ماوراء بنفش / اسید فرمیک
۶۱ ۴-۴ بررسی عملکرد سیستم اکسیداسیون ازن / پراکسید هیدروژن
۶۱ ۱-۴-۴ بررسی اثر دما
۶۲ ۲-۴-۴ بررسی میزان گوگردزدایی در مقادیر مختلف اکسند ه ها
۶۶ ۵-۴ بررسی عملکرد سیستم اکسیداسیون ازن / پراکسید هیدروژن / اشعه ماوراء بنفش
 ۶-۴ بررسی عملکرد سیستم اکسیداسیون ازن / پراکسید هیدروژن / اشعه ماوراء بنفش / اسید فرمیک
۷۰ ۷۰
۷۲ ۷-۴ مقایسه عملکرد سیستم های گوگردزدایی اکسایشی مختلف
۷۴ ۸-۴ بررسی تأثیر مرحله اکسیداسیون به تنهایی بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید
۷۷ نتیجه گیری
۷۹ پیشنهادات

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱: فاکتورهای مؤثر بر پالایشگاههای مدرن.....
۴	شکل ۲-۱: مکانیسم فرآیند گوگردزدایی با روش HDS
۵	شکل ۳-۱: نمایی از یک واحد HDS
۷	شکل ۴-۱: مکانیسم کلی فرآیند گوگردزدایی بیولوژیکی دی بنزو تیوفن
۷	شکل ۵-۱: استفاده از روش گوگردزدایی بیولوژیکی (BDS) به عنوان مکملی برای روش HDS
۹	شکل ۶-۱: فرآیند و مکانیسم گوگردزدایی با روش جذب واکنشی
۱۰	شکل ۷-۱: فرآیند عمومی گوگردزدایی استخراجی
۱۱	شکل ۸-۱: فرآیند کلی اکسیداسیون ۶،۴- دی متیل دی بنزوتیوفن با هیدروپروکسید و در شرایط عملیاتی ملایم در حضور کاتالیست های جامد
۲۰	شکل ۹-۱: مکانیسم واکنش ازن با ترکیبات گوگردی موجود در نفت سفید
۳۰	شکل ۱-۲: فرآیند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) ارائه شده توسط شرکت یونپپور
۴۱	شکل ۲-۲: مکانیسم اکسیداسیون ترکیبات گوگردی
۴۶	شکل ۱-۳: تجهیزات مورد استفاده در آزمایش
۵۱	شکل ۱-۴: تأثیر دما بر روی درصد گوگردزدایی با ازن
۵۳	شکل ۲-۴: تأثیر دبی ازن بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید در زمانهای مختلف
۵۴	شکل ۳-۴: مکانیسم اکسیداسیون ترکیبات گوگردی با ازن
۵۵	شکل ۴-۴: تأثیر حضور اشعه ماوراء بنفش بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید در دبی ازن ۱۰ cm ³ /s ...
۵۶	شکل ۵-۴: تأثیر حضور اشعه ماوراء بنفش بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید در دبی ازن ۱۵ cm ³ /s ...
۵۷	شکل ۶-۴: تأثیر حضور اشعه ماوراء بنفش بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید در دبی ازن ۲۰ cm ³ /s ..
۵۹	شکل ۷-۴: مکانیسم اکسیداسیون DBT در سیستم ازن/ اسیدفرمیک/ اشعه ماوراء بنفش
۶۰	شکل ۸-۴: بررسی اثر اسید فرمیک به عنوان کاتالیست بر عملکرد سیستم اکسیداسیون ازن/ اشعه ماوراء بنفش
۶۱	شکل ۹-۴: اثر دما در سیستم اکسیداسیون ازن/ پراکسید هیدروژن بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید
۶۳	شکل ۱۰-۴: بررسی درصد گوگردزدایی در دبی ازن ۱۰ cm ³ /s و نسبت های مختلف پراکسید هیدروژن به گوگرد و مقایسه با سیستم اکسیداسیون ازن تنها
۶۴	شکل ۱۱-۴: بررسی درصد گوگردزدایی در دبی ازن ۲۰ cm ³ /s و نسبت های مختلف پراکسید هیدروژن به گوگرد و مقایسه با سیستم اکسیداسیون ازن تنها
۶۵	شکل ۱۲-۴: مکانیسم اکسیداسیون دی بنزوتیوفن (DBT) با استفاده از سیستم ازن/پراکسید هیدروژن
۶۷	شکل ۱۳-۴: بررسی اثر اشعه ماوراء بنفش بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید در دبی ازن ۱۰ cm ³ /s
۶۸	شکل ۱۴-۴: بررسی اثر اشعه ماوراء بنفش بر درصد گوگردزدایی از نفت سفید در دبی ازن ۲۰ cm ³ /s
۶۹	شکل ۱۵-۴: مکانیسم اکسیداسیون تیوفن و دی بنزوتیوفن توسط رادیکال هیدروکسیل
۷۰	شکل ۱۶-۴: بررسی تأثیر اسید فرمیک بر درصد گوگردزدایی در دبی ازن ۱۰ cm ³ /s
۷۱	شکل ۱۷-۴: بررسی تأثیر اسید فرمیک بر درصد گوگردزدایی در دبی ازن ۲۰ cm ³ /s

شکل ۴-۱۸: مقایسه عملکرد سیستم های اکسیداسیون مختلف در کاهش گوگرد از نفت سفید

۷۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
	جدول ۱-۱: مقادیر گوگرد استاندارد در سوخت های مختلف و در سال های مختلف بر اساس قوانین EPA
۳
۱۴	جدول ۲-۱: مقایسه پتانسیل اکسیداسیون ازن با دیگر اکسید کننده ها
۲۲	جدول ۳-۱: مقایسه ثابت سرعت واکنش ازن و رادیکال هیدروکسیل
۲۹	جدول ۱-۲: بررسی پارامتر حلالیت حلالهای قطبی
۴۵	جدول ۱-۳: ابعاد و یژگی های هندسی راکتور ایرلیفت
۴۷	جدول ۲-۳: خصوصیات نفت سفید تهیه شده از پالایشگاه کرمانشاه
۵۲	جدول ۱-۴: اثر تغییر دبی گاز و زمان واکنش اکسیداسیون بر مقدار ازن ورودی
۷۵	جدول ۲-۴: بررسی تأثیر اکسیداسیون به تنهایی بر سطح گوگرد موجود در نفت سفید

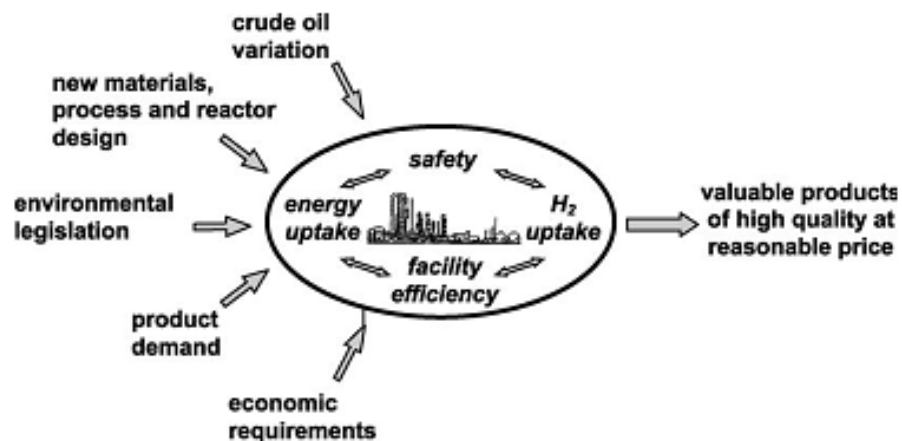
فصل اول

مقدمه‌ای بر روش‌های گوگردزدایی، ازن و اشعه
ماوراء بنفش

۱-۱- مقدمه ای بر گوگردزدایی

ترکیبات گوگردی یکی از نا مطلوب ترین آلوده کننده های نفت می باشند که لازم است در طی عملیات پالایش از مشتقات نفتی حذف شود. ترکیبات گوگردی متنوعی در نفت وجود دارد که به طور کلی به شکل های هیدروژن سولفید، سولفید های آلی و دی سولفیدها، بنزوتیوفن ها، دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیلی آنها، می باشند [۱]. بیش از ۱۹۵ ترکیب گوگردی در نفت شناسایی شده است که می توان آنها را به دو فرم اصلی فعال و غیرفعال تقسیم بندی نمود. گوگرد فعال که شامل خود عنصر گوگرد، مرکاپتانها و سولفید هیدروژن است، توانایی آن را دارد که به طور مستقیم با فلزات واکنش دهد، درحالیکه گوگرد غیرفعال که در ترکیباتی چون سولفیدها، دی سولفیدها، تیوفنها، بنزوتیوفنها آنها را مشاهده می کنیم، چنین قابلیتی را ندارند [۲].

اخیرا، پالایشگاهها به دلیل تغییرات نیازهای مصرف کنندگان و قوانین زیست محیطی درباره ی ویژگی های محصولات و کیفیت آنها اقدام به توسعه فناوریهای جدید و ادامه ی بهبود فناوریهای موجود برای مطابقت دادن محصولات تولیدی با این نیازها و همچنین برای اقتصادی تر کردن محصولات تولیدی کرده اند. این تغییرات در پاسخ به فشارهای خارجی و داخلی و همچنین محدودیت های طبیعی در پالایشگاهها اعمال شده است. در شکل ۱-۱، شماری از فاکتورهای مؤثر بر پالایشگاههای مدرن آورده شده است. یکی از الزاماتی که بر پالایشگاهها وارد می شود الزام سازگاری محصولات تولیدی با محیط زیست و قوانین زیست محیطی می باشد، و یکی از مهمترین آلاینده های محیط زیست گوگرد می باشد [۳].



شکل ۱-۱: فاکتورهای مؤثر بر پالایشگاههای مدرن [۳]

گوگرد یکی از مواد ناخواسته ای می باشد که مضرات زیادی به واحدهای صنعتی و محیط زیست وارد می کند و لذا گوگردزایی یکی از مهمترین فرآیندها در هر پالایشگاهی می باشد. گوگرد سبب مسمومیت کاتالیست های گران قیمت واحدهای مختلف صنعتی و خوردگی این کاتالیست ها می شود و در حقیقت آن را سم کاتالیست های صنعتی می دانند. زیرا سبب کاهش بسیار شدید و یا حتی از بین رفتن کامل فعالیت آنها می گردد. همچنین اثر خوردگی ترکیبات گوگرددار در طی فرایندهای شیمیایی بر روی مجراهای انتقال مواد و دودکشها و دیگر قسمت های فرایند بسیار زیاد بوده و هزینه های مالی سنگینی را بر واحدهای شیمیایی تحمیل می کند و این صرفاً آثار صنعتی این ترکیب مضر است [۴]. صرف نظر از مسایل صنعتی، مسئله دیگر آلودگی محیط زیست می باشد که از آن جمله می توان به درصد بالای SO_x تولیدی اشاره کرد. از میان اکسیدهای گوگردی، SO_2 به میزان بیشتری در اتمسفر یافت می شود. این ترکیب با انتقال به ششها در فرایند تنفس، آسیبهای شدیدی به سیستم تنفسی وارد می سازد که از آن جمله می توان به تشدید آسم اشاره نمود. علاوه بر آن واکنش SO_2 با رطوبت موجود در هوا باعث تولید ترکیبی اسیدی می گردد که به آن "باران اسیدی" می گویند و عمده آثار مخرب آن عبارتند از تخریب جنگلها، کاهش pH آبها و خاکها، خوردگی سطح ادوات و کاهش بینایی. همچنین نتایج تحقیقات نشان می دهد که میزان SO_2 منتشره، با میزان گوگرد موجود در سوخت رابطه مستقیم دارد. راحت ترین راه برای محدود کردن انتشار SO_2 به هوا محدود کردن مقدار آن در سوخت ها می باشد [۳، ۸-۵].

۱-۲- قوانین وضع شده برای سطح گوگرد مجاز در سوخت

در دهه گذشته، بسیاری از کشورها تغییرات چشمگیری در قوانین محیط زیستی برای سوخت های حمل و نقلی (که حدود ۷۵-۸۰٪ محصولات پالایشگاهی را تشکیل می دهند) و غیر حمل و نقلی، ایجاد کرده اند. تلاش برای پایین آوردن سطح گوگرد در سوخت ها، در نواحی مختلف دنیا براساس تکنولوژی های پالایشی موجود، دسترسی به نفت خام با سطح پایین گوگرد و مشوقهای مالیاتی دولت ها متفاوت است. آژانس محافظت از محیط زیست آمریکا (EPA) اخیراً قوانین مربوط به سطح گوگرد مجاز در انواع مختلف سوخت های استفاده شده را اصلاح کرده است. سطح گوگرد مجاز بر حسب نوع پالایشگاه، نوع سوخت مصرفی (حمل و نقلی و یا غیر حمل و نقلی) و در ایالت های مختلف متغیر بوده که در جدول ۱-۱ نشان داده شده اند. سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) گوگرد مجاز در نفت سفید در سالهای ۲۰۰۹-۲۰۰۶ را حداکثر ۵۰۰ ppm اعلام کرد، که البته این مقدار در ابتدای اکتبر ۲۰۱۰ اصلاح شده و مقدار گوگرد مجاز در نفت سفید به حداکثر ppm ۱۵ کاهش یافت. البته در این قوانین دو ایالت کالیفرنیا و آلاسکا مستثنی شده و مقدار گوگرد مجاز در نفت سفید و سایر سوخت های غیر حمل و نقلی در این دو ایالت تا سال ۲۰۱۳، تا حداکثر ppm ۵۰۰ مجاز می باشد.

و از ابتدای سال ۲۰۱۴ در این مناطق نیز باید مقدار گوگرد در نفت سفید و سایر سوخت های غیر حمل و نقلی به ۱۵ ppm کاهش یابد [۹].

جدول ۱-۱: مقادیر گوگرد استاندارد در سوخت های مختلف و در سال های مختلف بر اساس قوانین EPA [۹]

Who	Covered Fuel	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Large Refiners & Importers	Non-road	500+ ppm	500 ppm	500 ppm	500 ppm	15 ppm	15 ppm	15 ppm	15 ppm	15 ppm
Large Refiners & Importers	Locomotive & Marine	500+ ppm	500 ppm	500 ppm	500 ppm	500 ppm	500 ppm	15 ppm	15 ppm	15 ppm
Small Refiners and other exceptions	Non-road, Locomotive & Marine	500+ ppm	500+ ppm	500+ ppm	500+ ppm	500 ppm	500 ppm	500 ppm	500 ppm	15 ppm

مقدار مجاز گوگرد در نفت سفید در سالهای ۲۰۱۰، ۲۰۱۱، ۲۰۱۲ در ژاپن نیز حداکثر ۱۰ ppm اعلام شده است. در اتحادیه اروپا نیز از ابتدای سال ۲۰۱۰ حداکثر مقدار گوگرد مجاز در نفت سفید ۱۵ ppm می باشد. تولید انرژی پاک و مناسب از طریق برخی از روشها قابل دسترسی می باشد. استفاده از منابع انرژی غیر فسیلی شامل انرژی خورشیدی، نیروی باد و انرژی هسته ای سرانجام جایگزین انرژی فسیلی خواهند شد. هر چند که هر کدام از این روشها سالهای زیادی زمان نیاز دارند تا بتوانند به تکامل رسیده و قادر به تأمین انرژی مورد نیاز بشر باشند و در آینده ی نزدیک تولید انرژی بر پایه ی استفاده از سوخت های فسیلی ادامه خواهد یافت و نیاز به توسعه ی تکنولوژی های جدید برای دستیابی به انرژی پاک و ایمن می باشیم.

در مشتقات نفتی ترکیبات گوگردی فراوانی به فرم های مرکپتان ها، تیو اترهای آلیفاتیک و حلقوی و تیوفن ها و مشتقات آلکیل دار آنها وجود دارد. روش های گوگردزدایی از ترکیبات گوگردی را به دو دسته تقسیم می کنند که شامل:

- روش گوگردزدایی کاتالیستی با هیدروژن (HDS^۱)
- روش های گوگردزدایی بدون استفاده از هیدروژن^۲

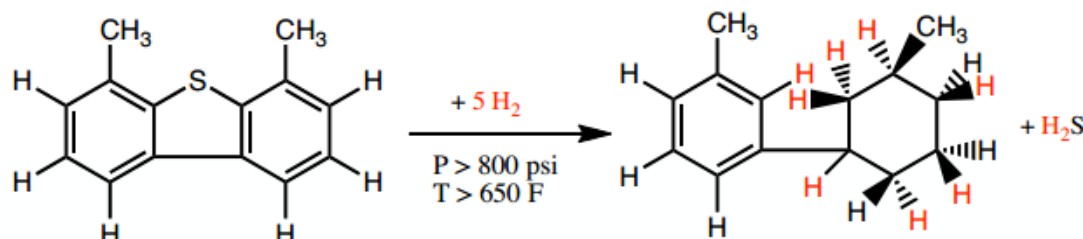
۱-۳- روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)

روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) یک روش شیمیایی- فیزیکی بسیار مرسوم است که در آن ترکیبات آلی برشهای نفتی طی یک واکنش کاتالیستی با هیدروژن، گوگرد خود را از دست می دهند. در نهایت گوگرد

^۱ Hydrodesulfurization

^۲ Non-hydrodesulfurization

به صورت گاز H_2S از محصول نهایی جدا می‌گردد [۱۰-۱۲]. در شکل ۱-۲ مکانیسم حذف دی بنزوتیوفن از مشتقات نفتی به وسیله ی هیدروژن نشان داده شده است.

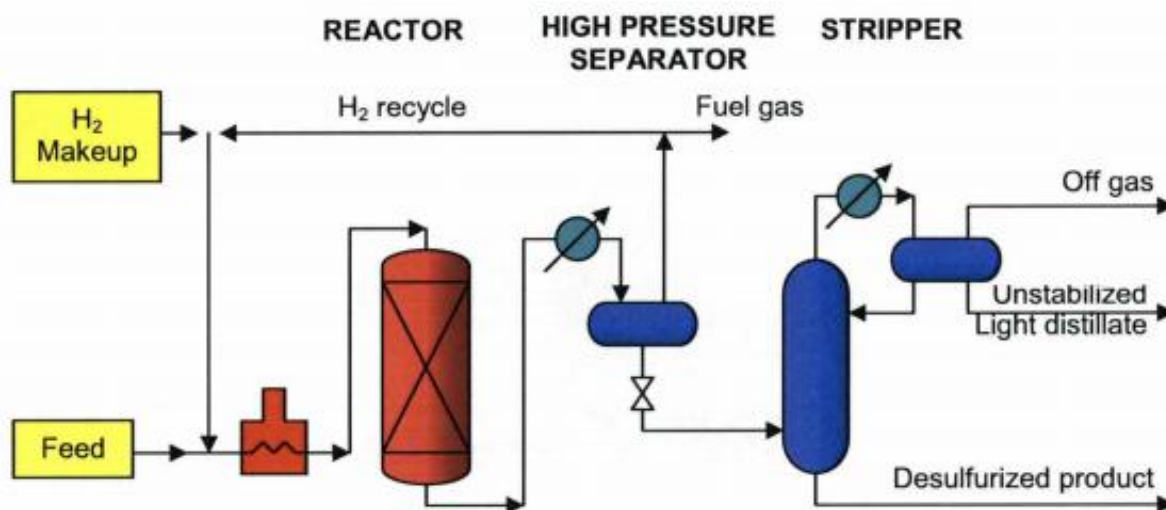


شکل ۱-۲: مکانیسم فرآیند گوگردزدایی با روش HDS

در حال حاضر گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) مرسوم ترین روش صنعتی برای حذف ترکیبات گوگردی آلیفاتیک و غیر حلقوی از مشتقات نفتی می باشد. عمدتاً کاتالیست‌هایی که برای فرآیند HDS مورد استفاده قرار می‌گیرند ساخته شده از مولیبدنوم، نیکل، کبالت و گاه تنگستن می‌باشند، که عمدتاً بر روی پایه‌ای از آلومینا تثبیت شده‌اند [۱۳].

روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) برای حذف ترکیبات گوگردی شامل مرکاپتان‌ها، تیوفن‌ها، تیول‌ها، سولفیدها و دی سولفیدها مؤثر بوده اما برای حذف ترکیبات گوگردی آروماتیکی آلکیل دار مقاومی نظیر بنزوتیوفن‌ها، دی بنزو تیوفن (DBT) و مشتقات آلکیل دار آن (متیل دی بنزو تیوفن (MDBT)، ۴،۶-دی متیل دی بنزو تیوفن (۴،۶-DMDBT)) به دلیل ساختار نامنظم اتم‌های این ترکیبات، با مشکل روبرو است و روش HDS نمی‌تواند این ترکیبات را به خوبی از ترکیبات نفتی جدا نماید [۱۴-۱۸]. بنابراین روش گوگردزدایی هیدروژنی برای گوگردزدایی عمیق از ترکیبات نفتی و رساندن سطح گوگرد به مقادیر خیلی پایین کارایی نداشته و یا نیازمند چند برابر کردن مصرف کاتالیست و صرف هزینه‌های خیلی زیاد می‌باشد. همچنین این روش نیازمند کاتالیست‌های گران قیمت (مثل مولیبدن کبالت بر پایه آلومینا)، دمای عملیاتی خیلی بالا (دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد)، فشار هیدروژن خیلی بالا (بالای ۱۰۰ اتمسفر) و استفاده از راکتورهای بزرگ همراه با زمان فرآیند طولانی و در نتیجه هزینه‌های عملیاتی بالا می‌باشد [۱۹]. در این فرآیند هیدروژن مورد نیاز آن از یک منبع خارجی تامین می‌شود، و ترکیبات گوگردار تحت دو واکنش متفاوت هیدروژناسیون (افزودن هیدروژن به یک ترکیب دوگانه) و هیدروژنولایسیس (تجزیه یک پیوند کربن-کربن یا کربن-غیرکربن با استفاده از هیدروژن) قرار گرفته و گوگرد خود را از دست می‌دهند [۲۰]. میزان هیدروژن مصرفی در این فرآیند علاوه بر درصد گوگردزدایی مدنظر، به شرایط خوراک تحت عمل (مانند درجه API) نیز بستگی دارد. به طور کلی مراحل مختلف این فرآیند را می‌توان اینگونه بیان کرد که: خوراک ورودی ابتدا فشرده گشته (۱۵۰۰ تا ۳۰۰۰ psi) و با کمک گازهای بازگشتی تا دمای مورد نظر برای ورودی راکتور گرم می‌شود. معمولاً دمای راکتور بسته به طراحی خاص انجام گرفته بین ۲۹۰ تا ۴۵۵°C است. خروجی راکتور شامل جریان سوخت

گوگردزدایی شده و گاز (عمدتاً H_2S) می‌باشد که در یک مبدل حرارتی و همانگونه که پیشتر گفته شد در تبادل دمایی با خوراک ورودی به راکتور حرارت خود را از دست می‌دهد. هیدروژن مصرف نشده که همراه گاز خروجی بیرون می‌آید، و در یک فرایند جداگانه بازیابی شده و به خوراک تازه اضافه می‌شود. در شکل ۱-۳ نمونه ای از فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) نشان داده شده است [۲۱].



شکل ۱-۳: نمایی از یک واحد HDS [۲۱]

۱-۴- روش های گوگردزدایی غیر هیدروژنی

در سالهای اخیر پیشرفت های مهمی در زمینه توسعه فرآیندهای جدید برای حذف ترکیبات گوگردی و کاهش سطح گوگرد در مشتقات نفتی و امکان جایگزینی این روش ها با روش مرسوم گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) صورت گرفته است. در فرآیند گوگردزدایی مرسوم (HDS) برخی از ترکیبات گوگردی نظیر دی بنزوتیوفن های آلکیل دار، به دلیل نزدیکی گروه آلکیل در این ترکیبات به اتم گوگرد و ساختار خاص مولکولی در آنها، در مقابل گوگردزدایی هیدروژنی مقاوم بوده و یا نیازمند دماها و فشارهای بالاتر، استفاده از مقدار کاتالیست بیشتر، زمان گوگردزدایی طولانی تر و در نتیجه راکتور بزرگتر برای تأثیرگذاری روش HDS و کاهش سطح گوگرد می باشند. ایجاد این تغییرات هزینه های عملیاتی سنگین و فشار اقتصادی بالایی را به واحدهای صنعتی تحمیل می کند. لذا با توجه به دلایل ذکر شده در بالا، تلاشهای زیادی برای یافتن جایگزینی مناسب که دارای شرایط عملیاتی ملایم (به ویژه برای ترکیبات گوگردی که دارای ساختار مولکولی مقاوم به HDS می باشند) و هزینه های پایینی باشد، در جریان می باشد [۲۲، ۲۳].

فرآیند های متنوعی شامل گوگردزدایی اکسایشی^۱ (ODS) [۲۹-۲۴]، گوگردزدایی بیولوژیکی^۲ (BDS) [۳۲-۳۰]، گوگردزدایی توسط جذب سطحی^۳ [۳۳، ۳۴] و گوگردزدایی استخراجی^۴ [۳۵، ۳۶] برای حذف ترکیبات گوگردی از مشتقات نفتی مورد بررسی قرار گرفته شده است. جزییات این روش ها و مزیت ها و محدودیت های آنها در ادامه بیان شده است.

۱-۴-۱- روش گوگردزدایی بیولوژیکی

در فرآیند گوگردزدایی بیولوژیکی (BDS)، ترکیبات گوگردی آلی موجود در مشتقات نفتی توسط باکتری ها حذف شده بدون آنکه این باکتری ها تأثیر نامطلوبی بر سایر هیدروکربن های مفید موجود در ماده نفتی بگذارند. آنزیم ها در باکترها می توانند به صورت انتخابی گوگرد موجود در مشتقات نفتی را اکسیده کرده و سبب شکستن و شکافتن پیوند های کربن- گوگرد شوند. این فرآیند توسط آب و اکسیژن و تحت شرایط عملیاتی ملایم (دمای محیط و فشار اتمسفریک) انجام شده و نیازی به هیدروژن ندارد. هر دوی این خصوصیات سبب صرفه جویی در مصرف انرژی می شوند. لذا فرآیند BDS توجه زیادی را به عنوان روشی جایگزین برای فرآیند HDS و یا مکملی برای این روش، به خود جلب کرده است [۲۲، ۳۷].

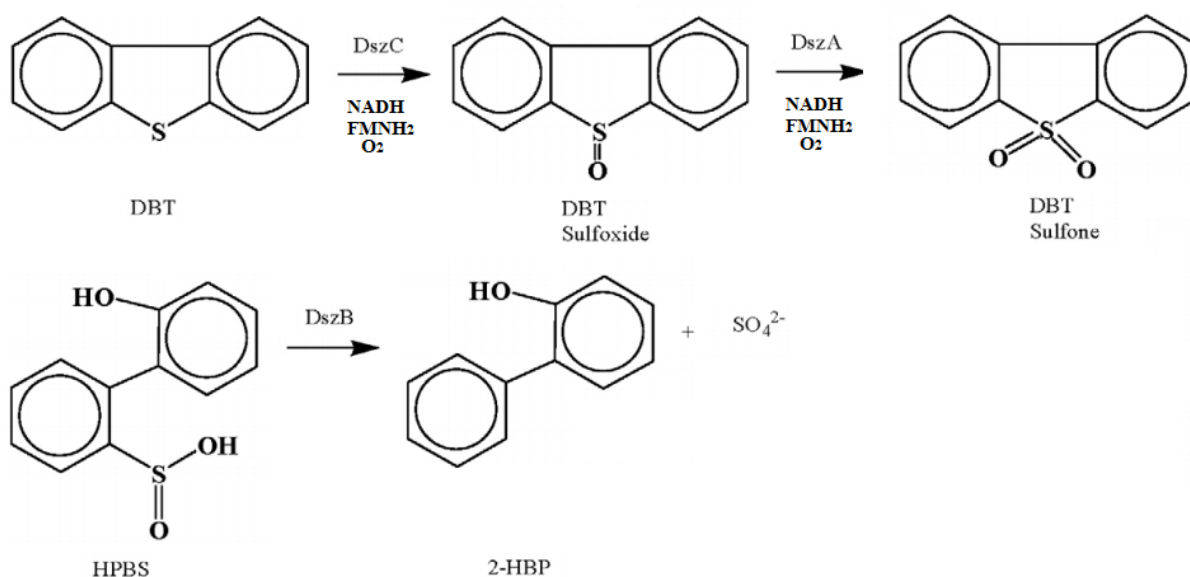
در روش گوگردزدایی بیولوژیکی (BDS)، ترکیبات گوگردی هتروسیکلیک نظیر دی بنزو تیوفن (DBT) به صورت انتخابی، در یک بیوراکتور دو فازی (نفت و آب) و تحت یک فرآیند آنزیمی چند مرحله ای اکسیده شده و ترکیبات گوگردی قطبی تر (محلول در آب) را تشکیل می دهند. در این فرآیند DBT ابتدا به سولفینیک اسیدها و سپس به اورتوفنیل فنول و سدیم سولفات تبدیل می شوند. مکانیسم کلی فرآیند های BDS در شکل زیر (شکل ۱-۴) نشان داده شده است [۲۲].

¹ Oxidative desulfurization

² Biodesulfurization

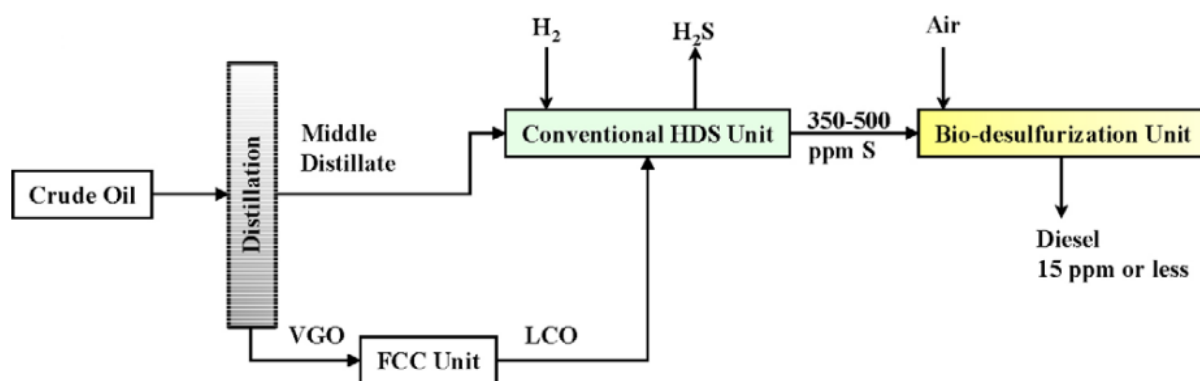
³ Adsorptive desulfurization

⁴ Extractive desulfurization



شکل ۱-۴: مکانیسم کلی فرآیند گوگردزدایی بیولوژیکی دی بنزو تیوفن [۲۲]

فرآیند گوگردزدایی بیولوژیکی می تواند به عنوان مکملی برای روش HDS به کار رود و ترکیبات گوگردی نظیر بنزو تیوفن های مقاوم در برابر HDS را با این روش حذف کرد. بدین معنا که مشتقات نفتی که تحت فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی قرار گرفته اند را سپس با روش BDS گوگردزدایی کرده و مقدار گوگرد را به مقدار خیلی کم و مطلوب کاهش دهیم. در شکل زیر (شکل ۱-۵) فرآیند کلی این روش نشان داده شده است. [۲۲].



شکل ۱-۵: استفاده از روش گوگردزدایی بیولوژیکی (BDS) به عنوان مکملی برای روش HDS [۲۲]

استفاده از گوگردزدایی بیو کاتالیستی در مقایسه با روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) دارای مزایای می باشد که از جمله می توان به شرایط عملیاتی ملایم (دما و فشار پایین)، امکان حذف مؤثر ترکیبات مقاوم به روش گوگردزدایی هیدروژنی و عدم نیاز به هیدروژن را نام برد. هرچند که این روش دارای معایبی نیز می باشد که مانع از استفاده از آن در مقیاس صنعتی شده است. از جمله این معایب [۲۲، ۳۷]:

- وجود گزینه های محدود برای انتخاب بیو کاتالیست
- واکنش پذیری اندک بیو کاتالیست های استفاده شده
- تشکیل امولسیون و جداسازی مشکل فاز نفتی بعد از فرآیند
- نبود راکتور مناسب برای این روش
- سرعت خیلی پایین این روش در مقایسه با روش HDS
- عدم امکان رسیدن به سطح گوگرد پایین با این روش

۱-۴-۲- روش گوگردزدایی توسط جذب سطحی

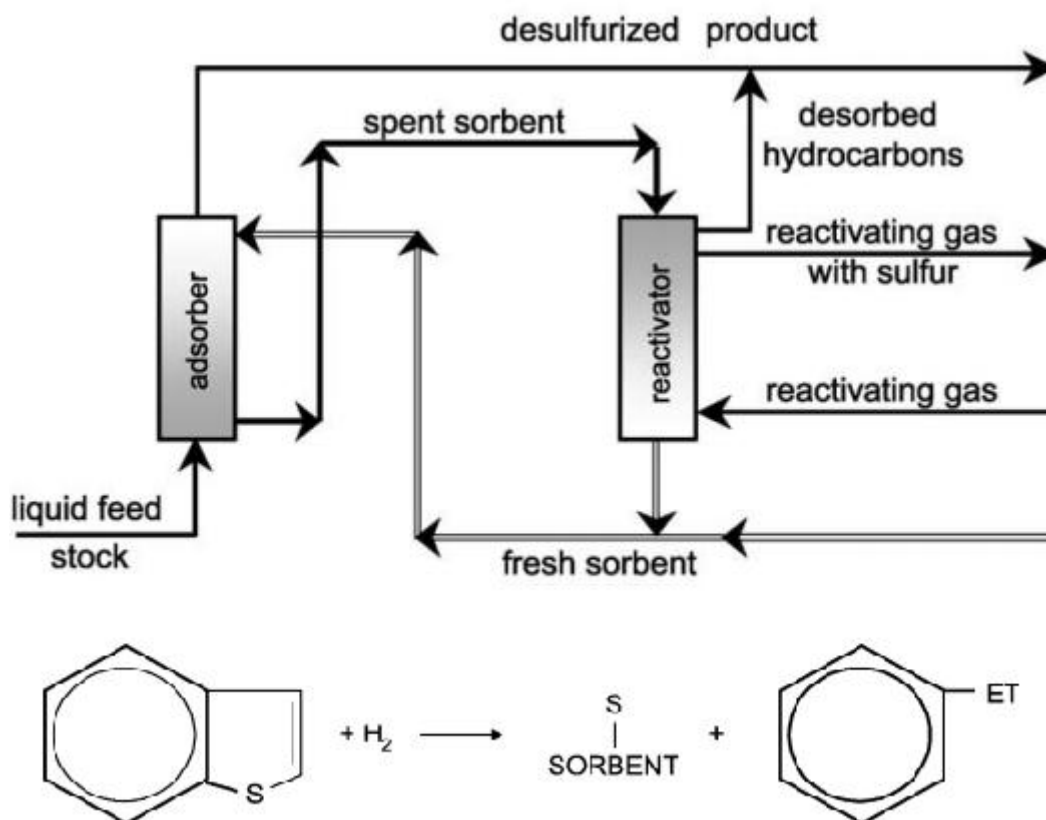
این روش براساس توانایی یک جاذب جامد برای جذب گزینشی ترکیبات گوگردی از جریانات نفتی استوار می باشد. براساس مکانیسمی که ترکیبات گوگردی با جاذب درگیر می شوند، فرآیندهای جذب سطحی به دسته جذب فیزیکی^۱ و جذب واکنشی^۲ تقسیم بندی می شوند [۲۲].

- در جذب فیزیکی ترکیبات گوگردی موجود در مخلوط نفتی به صورت گزینشی توسط جاذب جامد جذب، و از فاز نفتی جدا می شوند. توسعه جاذب هایی با ظرفیت جذب بالا، انتخاب پذیری و توانایی بازیابی از فاکتورهای کلیدی یک فرآیند جذب سطحی کارا می باشند.
- در روش جذب واکنشی مولکول های گوگردی موجود در مخلوط نفتی ابتدا به H_2S تبدیل و سپس H_2S در تماس با آمین ها جدا می شود. معمولاً ترکیبی از کاتالیست های فلزی انتقال فاز و جاذب براب جذب واکنشی ترکیبات گوگردی مورد استفاده قرار می گیرد.

فرآیند جذب واکنشی در حضور هیدروژن و در دمای ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۵۰۰-۲۷۵ psig انجام می شود. چندین نوع از سیستم های ترکیبی جاذب-کاتالیست برای حذف ترکیبات گوگردی استفاده شده است که از جمله می توان به $Cu-ZnO$ ، $Ni-Al_2O_3$ ، $Ni-ZnO$ ، $Ni/Al-SiO_2$ و $Ni-So_2$ اشاره نمود. بهترین عملکرد در بین سیستم های یاد شده مربوط به سیستم $Ni-ZnO$ گزارش شده است [۲۲، ۳]. در شکل ۱-۶ فرآیند و مکانیسم گوگردزدایی به وسیله جذب واکنشی نشان داده شده است.

^۱ Physical adsorption

^۲ Reactive adsorption



شکل ۶-۱: فرآیند و مکانیسم گوگردزدایی با روش جذب واکنشی [۳]

توسعه جاذب هایی با توانایی جذب بالا ، انتخاب پذیری بالا و توانایی بازیابی بالا از فاکتورهای کلیدی هستند که می توانند سبب گوگردزدایی مؤثرتر ترکیبات گوگردی با روش جذب سطحی شوند. البته این روش در مقایسه با سایر روش های نوین گوگردزدایی دارای معایبی نیز می باشد که از جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۲]:

- نیاز به دمای نسبتاً بالاتر نسبت به سایر روش ها نوین
- نیازمند جاذب فلزی اغلب گران
- نیاز به راکتورهای بزرگ
- نیاز به هیدروژن در فرآیند گوگردزدایی با روش جذب سطحی واکنشی
- دارای تجهیزات بیشتر از سایر روش های نوین و هزینه نگهداری بالاتر