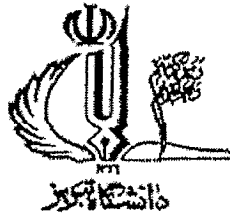


۸۷/۱/۱۰۵۲۸۱

۸۷/۱۱/۱۹



دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه

برای دریافت کارشناسی ارشد در رشته شیمی کاربردی

عنوان

سولفورزدایی از L.S.R.G به روش دسولفوریزاسیون اکسایشی

استاد راهنما

دکتر داریوش سالاری

وزارت اطلاعات و ارتباطات
گیلان

استاد مشاور

دکتر علیقلی نیائی

۱۳۸۷ / ۱۵ / ۱

پژوهشگر

مینا شریفی بناب

اسفند ۸۶

۹۹۸۳۲

هو الرحمن الرحيم

سپاس خدائی را که هر چه داریم حاصل لطف اوست

با تقدیر و تشکر از :

جناب آقای دکتر داریوش سالاری که در انجام این پروژه از راهنمایی و مساعدت ایشان بهره مند بودم.

جناب آقای دکتر علیقلی نیائی که از مشاورتهای ارزنده ایشان بهره مند شدم.

جناب آقای دکتر علی اولاد که داوری این پروژه را تقبل نمودند.

جناب آقای دکتر رنجبر که راهنماییهای ارزندهای در جهت به ثمر رسیدن این پروژه داشتند.

و از کلیه دوستان و عزیزانی که در مراحل مختلف از همراهی و همکاریایشان بهره مند بودم.

این پایان نامه را به

پدر و مادر مهربانم

همسر فداکارم

و دختر عزیزم

تقدیم می کنم.

نام خانوادگی دانشجو: شریفی بناب	نام: مینا
عنوان پایان نامه: سولفور زدایی از L.S.R.G به روش دسولفوریزاسیون اکسایشی	
استاد راهنما: دکتر داریوش سالاری	
استاد مشاور: دکتر علیقلی نیائی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: کاربردی دانشگاه: تبریز	
دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: اسفند ۸۶ تعداد صفحه: ۶۴ صفحه	
کلید واژه ها: دسولفوریزاسیون اکسایشی، نفتای سبک، استخراج مایع - مایع	
چکیده:	
<p>امروزه اهمیت سوخت های فسیلی و محدودیت منابع آن سبب شده است که توجه زیادی به سمت استفاده کامل و جلوگیری از هدرروی ترکیبات نفتی معطوف شود. علاوه بر این برشهای مختلف نفتی مخلوط پیچیده ای از هیدروکربنها و ترکیبات مختلف سولفور، اکسیژن، نیتروژن و فلزات هستند. این ناخالصیها مشکلات زیادی ایجاد می کنند و ترکیبات سولفوردار مهمترین ناخالصیهای نفتی می باشند. محتوای سولفور در سوخت یک مسئله زیست محیطی است. در موقع احتراق، سولفور موجب انتشار ترکیبات SO_x و ذرات ریز سولفات (PM) می شود که باعث به خطر افتادن سلامت عمومی می گردد. علاوه بر این، سولفور در نفت اغلب موجب مسموم شدن کاتالیزورها، فساد موتورهای احتراق داخلی و آلودگی هوا می شود.</p> <p>نفتای سبک (L.S.R.G) یکی از برشهای سبک نفتی می باشد که به عنوان سوخت و یا برای تولید محصولات دیگر مانند پنتان و هگزان مورد استفاده در واحدهای متعدد پتروشیمی مانند واحدهای تولید پلی اتیلن و پلی استایرن انبساطی به کار می رود که وجود ترکیبات سولفور در آن موجب بروز مشکلات متعددی شده است. در پایان نامه حاضر سولفورزدایی از L.S.R.G مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا ابتدا به آنالیز ترکیبات و ویژگیهای فیزیکی آن پرداخته شده و سپس با مطالعه روشهای متعدد سولفورزدایی روش دسولفوریزاسیون اکسایشی بعنوان موثرترین و اقتصادی ترین روش انتخاب گردیده است. در این روش، ترکیبات سولفوردار بوسیله پراکسید هیدروژن و فرمیک اسید و یک سیستم دو فاز مایع و هموزن به سولفون مربوطه تبدیل شده و سپس توسط آب از L.S.R.G استخراج می شوند. در نهایت این روش به منظور دستیابی به بهترین شرایط عملیاتی همچون مقدار مصرف واکنش دهنده ها، دما، زمان و ... بهینه سازی گردیده است.</p>	

ادامه چکیده پایان نامه:

نتایج حاصل از این پروژه نشان می دهد دسولفوریزاسیون اکسایشی با داشتن شرایط ساده عملیاتی تحت شرایط ملایم از نظر دما ($60^{\circ}\text{C} - 15$) ، فشار (1 atm) و زمان (20 min) قادر به حذف بیش از 98% کل محتوای سولفور می باشد و به خاطر انتخابگری بالا تغییر زیادی در ترکیب اولیه نفتا ایجاد نمی کند. با توجه به مزایای فوق و کارایی این روش در دسولفوریزاسیون ترکیبات سولفوردار سخت به نظر می رسد، این روش علاوه بر L.S.R.G در دسولفوریزاسیون گستره وسیعی از ترکیبات نفتی موثر می باشد.

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: بررسی منابع
۱	۱-۱- مقدمه
۱	۱-۲- سولفور
۱	۱-۲-۱- سولفور در نفت
۱	۱-۲-۱- واکنش پذیری ترکیبات سولفوردار
۳	۱-۲-۳- اهمیت دسولفوریزاسیون
۴	۱-۲-۴- روشهای دسولفوریزاسیون
۴	۱-۲-۴-۱- دسولفوریزاسیون اکسایشی
۵	۱-۲-۴-۲- هیدرو دسولفوریزاسیون
۵	۱-۲-۴-۳- استخراج با حلال
۶	۱-۲-۴-۴- جاذبها
۶	۱-۳- دسولفوریزاسیون اکسایشی
۸	۱-۳-۱- دسولفوریزاسیون اکسایشی با استفاده از کاتالیزورهای جامد
۹	۱-۳-۱-۱- دسولفوریزاسیون اکسایشی کاتالیستی diesel fuel با سیستم $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
۱۰	۱-۳-۱-۲- دسولفوریزاسیون اکسایشی fueloil با سیستم $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ با اکسیدانت (t-BuOOH)
۱۱	۱-۳-۱-۳- دسولفوریزاسیون اکسایشی diesel fuel با استفاده از کاتالیست های Fe-TAML
۱۲	۱-۳-۲- استفاده از امواج ماوراء صوت برای ODS
۱۴	۱-۳-۳- استفاده از کربن فعال و اکسیژن ملکولی برای ODS
۱۵	۱-۳-۴- دسولفوریزاسیون اکسایشی در فاز مایع
۱۵	۱-۳-۴-۱- اکسیدانتها و کاتالیزورهای مورد استفاده
۱۸	۱-۳-۴-۲- حلال استخراج کننده
۲۱	۱-۳-۴-۳- سیستم اسید فرمیک / H_2O_2

۲۳	فصل دوم مواد و روشها
۲۴	۲- ۱- مواد مورد استفاده
۲۴	۲- ۲- دستگاههای مورد استفاده
۲۵	۲- ۳- تهیه محلولهای شیمیایی
۲۷	۲- ۴- آنالیز L.S.R.G
۲۷	۲- ۴- ۱- اندازه گیری دانسیته
۲۷	۲- ۴- ۲- اندازه گیری گستره ی جوش
۲۸	۲- ۴- ۳- اندازه گیری فشار بخار Reid
۲۸	۲- ۴- ۴- آنالیز کمی L.S.R.G
۲۸	۲- ۴- ۵- بررسی کیفی وجود H_2S
۲۹	۲- ۴- ۶- اندازه گیری مقدار سولفور
۲۹	۲- ۴- ۷- روش عملی اندازه گیری مقدار سولفور
۳۱	۲- ۴- ۸- محاسبه ی مقدار سولفور نمونه
۳۱	۲- ۵- سولفورزدایی به روش اکسیداسیون شیمیایی
۳۱	۲- ۵- ۱- بهینه سازی مقدار H_2O_2
۳۱	۲- ۵- ۲- بهینه سازی مقدار اسید فرمیک
۳۱	۲- ۵- ۳- بهینه سازی مقدار کاتالیزور
۳۲	۲- ۵- ۴- بهینه سازی نوع کاتالیزور
۳۲	۲- ۵- ۵- بهینه سازی زمان انجام واکنش
۳۲	۲- ۵- ۶- بهینه سازی زمان ماند واکنش
۳۲	۲- ۵- ۷- بهینه سازی دمای انجام واکنش
۳۲	۲- ۵- ۸- بهینه سازی نوع پر اسید
۳۲	۲- ۶- بررسی انتخابگری اکسیداسیون شیمیایی برای حذف ترکیبات سولفور
۳۳	۲- ۷- بررسی کارایی حلال
۳۳	۲- ۸- بررسی کارایی کربن فعال

۳۴	فصل سوم نتایج
۳۵	۳-۱- نتایج آنالیز L.S.R.G
۳۵	۳-۱-۱- ویژگیهای فیزیکی
۳۵	۳-۱-۲- ویژگیهای شیمیایی L.S.R.G
۳۵	۳-۱-۳- آنالیز کمی L.S.R.G
۳۸	۳-۲- سولفورزدایی به روش اکسیداسیون شیمیایی
۳۸	۳-۲-۱- بهینه سازی مقدار H_2O_2
۳۹	۳-۲-۲- بهینه سازی مقدار HCOOH
۳۹	۳-۲-۳- بهینه سازی مقدار کاتالیزور
۴۰	۳-۲-۴- بهینه سازی نوع کاتالیزور
۴۱	۳-۲-۵- بهینه سازی زمان انجام کاتالیزور
۴۱	۳-۲-۶- بهینه سازی زمان ماند واکنش
۴۲	۳-۲-۷- بهینه سازی دمای انجام واکنش
۴۳	۳-۲-۸- بهینه سازی نوع پراسید
۴۴	فصل چهارم بحث و نتیجه گیری
۴۵	۴-۱ آنالیز
۴۵	۴-۲ سولفورزدایی بروش دسولفوریزاسیون اکسایشی
۴۵	۴-۲-۱- بهینه سازی مقدار H_2O_2
۴۶	۴-۲-۲- بهینه سازی مقدار HCOOH
۴۹	۴-۲-۳- بهینه سازی مقدار کاتالیزور
۵۰	۴-۲-۴- بهترین کاتالیزور مصرفی
۵۱	۴-۲-۵- بهینه سازی زمان انجام واکنش
۵۲	۴-۲-۶- بهینه سازی زمان ماند واکنش
۵۳	۴-۲-۷- بهینه سازی دمای انجام واکنش
۵۴	۴-۲-۸- بهترین پراسید مصرفی
۵۵	۴-۳- بررسی کارائی حلال

۵۶	۴ - ۴ - بررسی نقش کربن فعال
۵۸	۴ - ۵ - مزایای روش دسولفوریزاسیون اکسایشی
۶۱	۴ - ۶ - نتیجه گیری
۶۲	۴ - ۷ - پیشنهاد برای کارهای آینده
۶۳	۴ - ۸ - منابع

فهرست جداول

۱۹	جدول ۱-۱ - مقادیر HILEBRAND حلالهای مختلف
۳۵	جدول ۳ - ۱ - ویژگیهای فیزیکی L.S.R.G
۳۵	جدول ۳ - ۲ - ویژگیهای شیمیایی L.S.R.G
۳۸	جدول ۳ - ۳ - نتایج از تغییرات H_2O_2
۳۹	جدول ۳ - ۴ - نتایج حاصل از تغییرات HCOOH
۴۰	جدول ۳ - ۵ - نتایج حاصل از تغییرات H_2SO_4
۴۰	جدول ۳ - ۶ - نتایج حاصل از تغییرات نوع کاتالیزور
۴۱	جدول ۳ - ۷ - نتایج حاصل از تغییرات زمان انجام واکنش
۴۲	جدول ۳ - ۸ - نتایج حاصل از تغییرات زمان ماند واکنش
۴۲	جدول ۳ - ۹ - نتایج حاصل از تغییرات دمای انجام واکنش
۴۳	جدول ۳ - ۱۰ - نتایج حاصل از تغییرات نوع پراسید

فهرست شکلها

۱۰	شکل ۱-۱ - مکانیسم اکسایش ترکیبات سولفور با $Mo/Al_2O_3-H_2O_2$
۱۱	شکل ۱-۲ - مکانیسم اکسایش DBT با کاتالیست Mo/Al_2O_3 و اکسیدانت (t-BuOOH)
۱۲	شکل ۱-۳ - ساختار کلی کاتالیزورهای Fe-TAML
۱۳	شکل ۱-۴ - مکانیسم فرایند UAOD
۳۰	شکل ۲-۱ - setup استفاده شده برای اندازه گیری مقدار سولفور

- شکل ۳ - ۱ - آنالیز کامل L.S.R.G با ستون 50m ۳۶
- شکل ۳ - ۱ - ادامه آنالیز کامل L.S.R.G با ستون 50m ۳۷
- شکل ۴ - ۱ - نمودار بهینه سازی مقدار پراکسید هیدروژن مصرفی ۴۶
- شکل ۴ - ۲ - نمودار بهینه سازی مقدار فرمیک اسید مصرفی ۴۸
- شکل ۴ - ۳ - نمودار بهینه سازی مقدار کاتالیزور مصرفی ۴۹
- شکل ۴ - ۴ - نمودار بهینه سازی نوع کاتالیزور مصرفی H_2SO_4 ، HNO_3 ، HCl و H_3PO_4 ۵۰
- شکل ۴ - ۵ - نمودار بهینه سازی زمان انجام واکنش ۵۱
- شکل ۴ - ۶ - نمودار بهینه سازی زمان ماند واکنش ۵۲
- شکل ۴ - ۷ - نمودار بهینه سازی دمای انجام واکنش ۵۳
- شکل ۴ - ۸ - نمودار بهینه سازی نوع پراکسید مصرفی ۵۴
- شکل ۴ - ۹ - طیف IR نمونه L.S.R.G قبل از دسولفوریزاسیون ۵۵
- شکل ۴ - ۱۰ - طیف IR نمونه L.S.R.G بعد از سولفورزدایی ۵۶
- شکل ۴ - ۱۱ - طیف IR نمونه L.S.R.G بعد از سولفورزدایی از عبور ستون حاوی کربن فعال ۵۷
- شکل ۴ - ۱۲ - شماتیکی از اکسیداسیون اکسایشی با استفاده از اکسیدانت پرفرمیک اسید ۵۸
- شکل ۴ - ۱۳ - کروماتوگرام نمونه نفتا قبل از حذف ۵۹
- شکل ۴ - ۱۴ - کروماتوگرام نمونه نفتا بعد از حذف ۶۰

فهرست اختصارات

اختصارات	صفحه
L.S.R.G (Light Straight-Run Gasoline)	1
HDS (Hydrodesulfurization)	2
OSD (Oxidative desulfurization)	2
EPA (Enviromental Protection Agency)	3
DBT (dibenzothiophene)	10
TAML(tetraamidomacrocyclic ligand)	11
UAOD (ultrasound-assisted oxidative desulfurization)	12
UOP-Method	29

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

نفتای سبک^۱ یک برش نفتی با محدوده کربنی C₄ - C₈ و گسترده دمای جوش ۸۰°C - ۲۸ بوده و در نتیجه یک ماده فرار می باشد. L.S.R.G از نظر خواص و ترکیب تقریباً مشابه بنزین بوده و به عنوان سوخت و یا برای جداسازی هیدروکربن های خالص مختلف مانند پنتان یا هگزان از آن، استفاده می شود که هر کدام از این هیدروکربن ها کاربرد های متعددی در واحد های مختلف پتروشیمی مانند واحد تولید پلی اتیلن و پلی استایرن دارند.

۱-۲- سولفور

۱-۲-۱- سولفور در نفت

نفت خام علاوه بر مواد هیدروکربنی شامل ترکیبات هیدروکربنی با اتمهای هترو مثل ترکیبات آلی سولفوردار، نیتروژندار، اکسیژندار و مواد ارگانیک متالیکی همچون نیکل، وانادیم و گاهی آهن و آرسنیک می باشد. در بین ترکیبات فوق ترکیبات سولفوردار شایعترین و مهمترین ترکیب پالایشی در مواد نفتی بشمار می روند. انواع ترکیبات سولفوردار و مقادیر نسبی گروه های مختلف در مواد مختلف نفتی بسته به منبع آن از صفر تا ۸-۷٪ متغیر است. ترکیبات سولفور دار آلی در ترکیبات نفتی از ترکیبات بسیار ساده خطی گرفته تا ترکیبات بسیار پیچیده غیر قابل تشخیص وجود دارند.

۱-۲-۲- واکنش پذیری ترکیبات سولفوردار

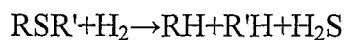
واکنش پذیری ترکیبات سولفوردار به دو عامل اصلی بستگی دارد.

(۱) ممانعت فضایی

۱ - Light straight-run gasoline(L.S.R.G)

(۲) دانسیته الکترونی روی اتم گوگرد

ممانعت فضایی در اطراف اتم گوگرد مهم ترین نقش را در واکنش پذیری ترکیبات گوگردی به روش HDS^۱ دارد. با توجه به مکانیزم کلی واکنش HDS که در حضور کاتالیستهای جامد انجام می شود.



هر چه ممانعت فضایی در اطراف اتم گوگرد کمتر باشد ترکیب فعال تر خواهد بود و سرعت واکنش افزایش می یابد و به همین دلیل ترکیبات بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و به ویژه مشتقات متیله آن شامل ۴ و ۶- دی بنزوتیوفن و ... که بیشترین ممانعت فضایی در اطراف اتم گوگرد وجود دارد سخت ترین ترکیبات سولفوردار در HDS محسوب می شوند و برای تبدیل شدن به سولفیدها و هیدروکربورهای مربوطه نیاز به شرایط سخت واکنش از نظر دما و فشار دارند که دمای بالا موجب کاهش طول عمر کاتالیستهای مورد استفاده می شود و علاوه بر این فشار هیدروژن مورد استفاده، مقدار کاتالیزور و حجم راکتور باید بالا باشد که همه این موارد موجب بالا رفتن هزینه های عملیاتی می شود.

و اما در مورد دسولفوریزاسیون اکسایشی (ODS) که مکانیزم آن تشریح خواهد شد دانسیته الکترونی روی اتم گوگرد مهم ترین نقش را در واکنش پذیری ترکیبات گوگردی ایفا می کند البته نباید از نقش ازدحام فضایی در اطراف اتم گوگرد و یا در دسترس بودن آن برای انجام واکنش صرف نظر کرد.

با توجه به ساختمان ترکیبات مختلف سولفوردار مشخص است که وجود حلقه های بنزنی و گروه های متیل موجب بالا رفتن دانسیته الکترونی روی اتم گوگرد می شوند. بنابراین واکنش پذیری

۱ - Hydrodesulfurization

آنها را به روش ODS افزایش می دهند پس ملاحظه می شود که ترکیبات بنزنی و مشتقات متیله آنها که جزو ترکیبات سخت گوگردی از نظر فضایی می باشند به راحتی به روش ODS قابل تبدیل به سولفوکسیدها و سولفونهای مربوطه هستند.

۱-۲-۳- اهمیت دسولفوریزاسیون

وجود سولفور در مواد نفتی باعث مشکلات عدیده ای از اکتشاف، تولید، حمل و نقل و پالایش گرفته تا سوختن هیدروکربن ها به عنوان سوخت می گردد، به همین علت فرایند های دسولفوریزاسیون با اهداف مختلفی صورت می گیرد. به عنوان مثال برای مقطره های متوسط نفتی مثل سوخت های حرارتی دسولفوریزاسیون اغلب برای ممانعت از خوردگی تجهیزات و بهبود کیفیت محصول مثل رنگ و بو ... انجام می گیرد. حال آنکه برای روغن های روان کننده دسولفوریزاسیون می تواند باعث حذف بو و تثبیت رنگ آن گردد و در صنعت پالایش نفت دسولفوریزاسیون جهت جلوگیری از مسمومیت و داکتیواسیون کاتالیست های رفرمینگ مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر موارد فوق تولید سوخت پاک شامل دسولفوریزاسیون و حذف ترکیبات آروماتیک یک موضوع مهم برای مطالعات زیست محیطی شده است. آژانس حمایت از محیط زیست آمریکا EPA و قوانین دولتی در بسیاری از کشورها، تولید و استفاده از سوخت های حاوی ترکیبات سولفور و آروماتیک پایین را ضروری می دانند [۱ و ۲ و ۳] .

ترکیبات موجود در برشهای نفتی که عمدتاً بعنوان سوخت استفاده می شوند مانند نفتا، گازولین، سوخت جت و ... موجب بروز آلودگی های متعدد می شوند. بویژه ترکیبات سولفوردار از این نظر حائز اهمیت می باشند زیرا سولفور موجود در این ترکیبات پس از احتراق در موتور تبدیل به ترکیبات SO_x می شوند و به این ترتیب موجب آلودگی هوا و تولید باران های اسیدی و در نتیجه آلودگی آب های سطحی و تخریب خاک می شوند. ترکیبات SO_x علاوه بر آلودگی هوا باعث ایجاد پدیده گلخانه ای و در نتیجه افزایش دمای هوای اطراف کره ی زمین می شوند.

با توجه به موارد فوق بر طبق مصوبات EPA که از سال ۲۰۰۶ به اجرا در آمده است. مقدار سولفور در سوخت های مورد استفاده باید به ۱۵ ppmw برسد [۴]. بنابراین تولید سوخت با محتوای سولفور خیلی پایین و تولید سوخت پاک یک موضوع جدی می باشد و برای رسیدن به این هدف نیاز به طراحی و توسعه روش های نوین در تصفیه نفت می باشد. چرا که روش های قبلی پاسخگوی استانداردهای جدید نمی باشد [۵۱].

۱-۲-۴- روشهای دسولفوریزاسیون

به طور کلی دسولفوریزاسیون به روش های مختلفی صورت می گیرد که می توان آن ها را در چهار گروه عمده تقسیم بندی نمود:

۱- دسولفوریزاسیون اکسایشی

۲- هیدرو دسولفوریزاسیون

۳- استخراج با حلال

۴- جاذبها

بسته به عوامل مختلفی همچون ویژگی های محصول مورد نظر، نوع ترکیبات سولفوردار موجود در مواد نفتی، تجهیزات در دسترس و ... هر کدام از روش های فوق به تنهایی یا بصورت ترکیب با هم دیگر می تواند مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال در مورد ترکیبات آلی سولفوردار اسیدی یا بازی روش استخراج با حلال روش مؤثری خواهد بود و یا در خوراکهای واحد رفرمینگ کاتالیستی که نیازمند دسولفوریزاسیون کامل جهت جلوگیری از مسمومیت کاتالیستها می باشد روش هیدرو دسولفوریزاسیون به تنهایی یا همراه با دسولفوریزاسیون اکسایشی بکار برده می شود

۱-۲-۴-۱- دسولفوریزاسیون اکسایشی

این روش شامل واکنش ترکیبات سولفوردار با اکسیدانت مناسب و تبدیل آنها به سولفوکسیدها و سولفونهای مربوطه و سپس جدا سازی ترکیبات حاصل از فاز نفتی به روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی می باشد. این روش مقرون به صرفه بوده و استفاده از آن روز به روز افزایش می یابد.

۱-۲-۴-۲- هیدرو دسولفوریزاسیون

این روش شامل واکنش ترکیبات سولفوردار با هیدروژن در حضور یک کاتالیست و در نتیجه تبدیل آن به هیدروژن سولفید و هیدروکربنهای باقیمانده از ترکیبات سولفوردار می باشد. هر چند هدف عمده در این روش حذف سولفور می باشد ولی همزمان با آن حذف نیتروژن، اکسیژن، فلزات و اشباع سازی الفین ها نیز صورت می گیرد. به همین علت این روش اغلب برای تولید خوراک واحدهای رفرمینگ کاتالیستی و فرایند های ایزومریزاسیون استفاده می شود تا مانع داکتیواسیون کاتالیستهای فوق و نیز افزایش طول عمر آنها گردد [۶].

۱-۲-۴-۳- استخراج با حلال

با استفاده از این روش برخی از مولکول های سولفوردار از بخار هیدروکربنی جدا می شوند. این روش بطور گسترده ای برای حذف گاز های اسیدی (مثل SO_2 و H_2S) از گاز طبیعی و گاز های نفتی سبک بکار می رود. حلال های مناسب برای این منظور حلال های آلی مثل محلول های الکلی از آلکانول آمین ها و محلول های آبی مثل کربناتهای قلیائی و ... هستند. فرایند کاستیک معمولاً با سدیم هیدروکسید آبی بطور وسیعی جهت حذف مرکاپتانها و اسید های آلی از گازولین و گاهگاهی از مقطره های سبک بکار می رود. در برخی موارد فرایند کاستیک را با اکسیداسیون مرکاپتانها بوسیله هوا ترکیب کرده و آنها را به دی سولفید تبدیل می کنند. چنین فرایندی بیشتر بوی بد و خاصیت خورندگی مرکاپتانها را بدون حذف لزومی ترکیبات سولفوردار فراهم می سازد.

استخراج از نظر اقتصادی برای حذف سولفور از برشهای سنگین تر مقرون به صرفه نیست چرا که باعث هدر رفتن مقادیر زیادی از ماده نفتی می شود.

۱- ۲- ۴ - ۴ - جاذبها

جذب روی الکهای مولکولی مانند کربن فعال یا زئولیتها بطور وسیعی برای حذف ترکیبات سولفوردار از هیدروکربنهای سبک مثل پروپان، بوتان، پنتان یا حتی گازولین سبک به کار می رود. این فرایند جهت حذف هیدروژن سولفید و مرکاپتانهای سبک، سولفیدها و دی سولفیدها مؤثر است و همزمان می تواند کربن دی اکسید را از گاز طبیعی جدا کند. با این روش ترکیبات سولفوردار در سطح ذرات جامد به واسطه جاذبه های فیزیکی یا واکنشهای شیمیایی به تله انداخته می شوند. از این رو جاذبها رفته رفته با ترکیبات آلاینده اشباع می شوند. بنابراین بایستی جاذب تعویض یا دوباره با روشهای فیزیکی یا شیمیایی مناسب احیا گردند. به عبارت دیگر می توان گفت سیستمهای جاذبهای سطحی شامل دو مرحله اند. جذب ترکیبات سولفور و به دنبال آن مرحله احیای جاذب. جاذبهای آلومینا سیلیکات نمونه ای از این جاذبها می باشند [۷].

۱- ۳ - دسولفوریزاسیون اکسایشی

اساس این روش مبتنی بر اکسایش ترکیبات سولفوردار و سپس جداسازی ترکیبات اکسید شده می باشد. دسولفوریزاسیون اکسایشی (ODS)، ترکیبات اکسید شده ای تولید می کند که به صورت فیزیکی به راحتی جدا می شوند. ترکیبات سولفور اکسید شده، مانند سولفونها و سولفواکسیدها خیلی قطبی تر از هیدروکربنهای مشابه هستند و بنابراین از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت از هیدروکربنها می باشند و این تفاوت موجب حذف انتخابی این ترکیبات به روشهای مختلف فیزیکی می شود [۵]. به عنوان نمونه جداسازی می تواند با در نظر گرفتن نقاط جوش ترکیبات سولفوردار اکسید شده که بسیار بالا تر از ترکیبات غیر اکسید شده می باشد انجام گیرد و یا این ترکیبات را با توجه به تغییر حلالیت آنها در اثر افزایش قطبیت آنها با استفاده از حلالهای مختلف

به صورت انتخابی استخراج و بازیابی کرد و در مواردی که نیاز به عاری سازی مواد هیدروکربنی از ترکیبات سولفوردار می باشد می توان از جاذبه‌های جامد مثل آلومینا برای جذب انتخابی ترکیبات سولفوردار اکسید شده بهره گرفت [۸].

معرف های اکسید کننده برای ODS عبارتند از: هیدروژن پراکساید، پراسیدها، هیدرو پراکسیدها، کلرین، اکسیدهای نیتروژن، اکسیژن و ازن.

معمول ترین اکسیدانت ها برای ODS اکسیدانت هایی بر پایه هیدروژن پراکساید می باشند. با استفاده از اکسیدانت پراکسید، سلکتیویته واکنش در جهت اکسایش مرکزی با دانسیته الکترونی بالا مثل سولفور نسبت به سایر اکسیدانتها افزایش می یابد. به طوری که با استفاده از اکسیدانت های دیگر میزان هدرروی سوخت بالا و درصد پائینی از ترکیبات سوخت بازیابی می شوند که در مواردی ممکن است ویژگی های سوخت حاصل نیز قابل قبول نباشد. حال آنکه در اثر به کارگیری پراکسید ها ویژگی های سوخت هم از نظر کاهش مقدار سولفور و عدد اسیدی آن و نیز عدم تغییر عدد اکتان و تشکیل گام آن بهبود می یابد. به عبارت دیگر آنالیز ترکیبی سوخت نشان می دهد که اکسیداسیون، ساختار ترکیبی مواد موجود در سوخت را تغییر نمی دهد. از دیگر مزایای پراکسید می توان به موارد زیر اشاره کرد: آلوده کننده نیست و محصولات فرعی آلاینده و خوردگی زیاد ایجاد نمی کند، ارزان است و به صورت تجاری و صنعتی در دسترس است [۵]. البته در اکثر موارد H_2O_2 به همراه ترکیبات و یا کاتالیزورهای مختلف به عنوان اکسید کننده مؤثر عمل می کند که می توان موارد زیر را به عنوان نمونه ذکر کرد:

۱- اسیدهای آلی و در برخی موارد اسیدهای پلی اگزومتالیک و نمک های آنها در حلال آبی

۲- کاتالیزورهای جامد و فلزی که عمدتاً حاوی فلزات واسطه می باشند مانند تنگستن، مولیبدن و وانادیوم بر روی سیلیکاتها، زئولیتها و الکهای ملکولی و یا کاتالیزورهای مختلف ساپورت شده مانند WO_3 و CrO_3 ، $CoMo$ ، $NiMo$ ، MoO_3 بر روی آلومینا [۹].

روش ODS مزیت های زیادی از نظر اقتصادی و صنعتی دارد که مهم ترین آنها عبارتند از:

۱- انتخابگری فرایند برای تبدیل ترکیبات سولفوردار به سولفوکسیدها و سولفونهای مربوطه بدون اکسایش سایر ترکیبات، بدون تغییر ترکیب برش نفتی و عدم اشباع ترکیبات الفینی. اشباع ترکیبات الفینی موجب کاهش عدد اکتان سوخت که نقش مؤثری در بهسوزی آن دارد می شود.

۲ انجام فرایند در شرایط فشار اتمسفریک و دمای پایین ۶۰ تا ۳۰ درجه سانتیگراد.

۳- عدم نیاز به هیدروژن گران قیمت و خورنده.

۴- توانایی حذف ترکیبات سولفوردار سخت که براحتی به روش های دیگر مانند HDS حذف نمی شوند.

بنابراین می توان ODS را به تنهایی و یا به عنوان مکمل روش HDS به کار برد. اخیراً گزارش شده است که می توان از یک فرایند ODS پس از سولفورزدایی به روش HDS برای تولید سوخت با محتوای سولفور نزدیک صفر استفاده کرد [۹].

۱-۳-۱- دسولفوریزاسیون اکسایشی با استفاده از کاتالیزورهای جامد

برای انجام فرایند ODS با استفاده از اکسیدانت می توان از کاتالیزورهای جامد استفاده کرد. این کاتالیزورهای جامد عمدتاً فلزات واسطه مانند تنگستن، مولیبدن یا وانادیوم بر روی سیلیکات ها، زئولیتها و الکهای مولکولی هستند که به صورت کاتالیست های هتروژن عمل می کنند و فاز جامدی تشکیل می دهند که در راکتور با بستر ثابت به کار می روند و یا اکسیدهای فلزات واسطه مانند

MoO₃, WO₃, CrO₃, CoMo, NiMo ساپورت شده بوسیله آلومینا که بصورت هموزن در فاز مایع پخش و یا حل می شوند.

فلزات واسطه با داشتن ظرفیت های مختلف و اوربیتال های d در دسترس، خواص کاتالیستی خوبی از خود نشان می دهند. البته می توان از ترکیبات و کمپلکسهای آهن (III) و آهن (VI) نیز به عنوان اکسید کننده و یا کاتالیزور استفاده کرد [۱۰]. در مورد هر یک از موارد فوق مثال هایی به همراه مکانیسم بیان می شود.

۱-۳-۱-۱ دسولفوریزاسیون اکسایشی کاتالیستی diesel fuel با سیستم Mo/Al₂O₃-H₂O₂

برای تهیه کاتالیست Mo/Al₂O₃، اسید فسفومولیبدیک در حجم مناسبی از آب حل می شود و محلول حاصل برای اشباع γ -Al₂O₃ (مساحت سطح: ۱۶۷ m²/g و حجم منافذ: ۰/۲۶ cm³/g) در دمای آزمایشگاه استفاده می شود. شناسایی کاتالیست به روش های مختلف، وجود یون های هپتا و اکتا مولیبدات و یونهای فسفات را اثبات می کند.

مکانیسم اکسایش ترکیبات سولفوردار در حضور سیستم Mo/Al₂O₃-H₂O₂ را می توان در چند مرحله خلاصه کرد.

(۱) تشکیل گونه فعال هیدروکسی مولیبدات از حمله هسته دوستی هیدروژن پراکسید به اتم های Mo(VI) گونه های هپتا و اکتا مولیبدات های روی سطح آلومینا.

(۲) حمله هسته دوستی اتم گوگرد ترکیب سولفوردار به اکسیژن متصل به مولیبدن و تشکیل ترکیب سولفوکسید مربوطه.

(۳) واکنش سولفوکسید با هیدروپراکسی مولیبدات دیگر و تشکیل سولفون مربوط.