



دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

گرایش ترموسینتیک و کاتالیست

پایان نامه کارشناسی ارشد

ساخت نانوکاتالیست از نانوساختارهای کربنی و بررسی

عملکرد به منظور حذف ترکیبات گوگردی از نفتا به روش

سولفورزدایی اکسایشی

ندا محمدی ممان

اساتید راهنما:

دکتر بهمن زارع نژاد

دکتر علیمراد رشیدی

اسفند ۱۳۹۲

چکیده

استانداردهای جدید به تصویب رسیده برای حداکثر میزان گوگرد موجود در سوخت‌های حمل و نقل، محققین در حوزه‌های پالایش مواد نفتی را بر آن داشته است که جهت رسیدن به این استانداردها درصدد بهبود روش‌های گوگردزدایی مرسوم و یافتن روش‌های جایگزین، برآیند. از آن جا که ترکیبات نیوفنی مقاوم‌ترین ترکیبات گوگرددار در روش کنونی گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) هستند، در سال‌های اخیر مطالعات زیادی روی چگونگی حذف این ترکیبات صورت گرفته است. در این پژوهش برای گوگردزدایی از نفتا به روش اکسیداسیون (ODS) از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدکننده استفاده شد. پس از بررسی حلال‌های قطبی و نتایج بدست آمده از مطالعه‌ی سایر محققین حلال استونیتریل برای استخراج سولفون‌های حاصل از مرحله اکسیداسیون در حضور نانوکاتالیست انتخاب گردید. سنتز نانوکاتالیست‌ها از طریق بهره‌گیری از نانولوله‌های کربنی، با هدف تولید کاتالیستی با فعالیت بالا در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی صورت گرفت. به این ترتیب که نانولوله‌های کربنی با محلول منگنز اکسید تلقیح شده و به عنوان کاتالیست در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی از نفتا مورد آزمایش قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلفی نظیر دما، زمان، مقدار نانوکاتالیست، میزان بارگذاری اکسید منگنز بر پایه نانولوله کربنی و غلظت اکسیدکننده بر میزان درصد تبدیل ترکیبات گوگردی در محصول نهایی گوگردزدایی مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه نانوکاتالیست‌های مختلف بر پایه نانولوله‌های کربنی بازدهی بسیار خوب کاتالیست اکسید منگنز بر پایه نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده را به منظور گوگردزدایی اکسایشی برش نفتا در دمای 25°C و مدت زمان ۳۰ دقیقه نتیجه داد. در نهایت با استفاده از ۰/۰۵ گرم نانوکاتالیست، ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و ۴ میلی لیتر هیدروژن پراکسید میزان ۹۷/۷٪ گوگردزدایی از ۲۰ میلی لیتر نفتا بدست آمد.

واژه های کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی، نانوکاتالیست، نانولوله‌های کربنی، نفتا

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

که سبزی امروز پرورده‌ی تلاش خورشیدوارشان به تمام زندگیم است، به رسم سپاس این برگ سبزرادرویشانه

پیشکش وجودشان میکنم.

سشگر و قدردانی:

باسپاس از خداوند متعال که در سایه لطف و عنایت خود توفیق انجام این پروژه را به بنده عطا فرمود.

از جناب آقای دکتر زارع نژاد، استاد راهنمای فرزندانم که با راهنمایی‌های دقیق و خردمندانه‌ی خود در مقاطع مختلف انجام این

پروژه مرا یاری کردند.

از جناب آقای دکتر رشیدی، استاد راهنمای بزرگوارم که با راهنمایی‌ها و همراهی‌شان در تمام سخطات این پروژه، امکان انجام

آن را فراهم آورده است.

از خانم مهندس آلاله افشاری و همزی دوستان خوبم در پژوهشگاه صنعت نفت و دانشگاه سمنان که در انجام این پروژه همراه

بودند.

فهرست

فصل ۱ - مقدمه	۱
۱-۱- پیشگفتار	۱
۲-۱- اهداف و ساختار پایان نامه	۴
فصل ۲ - اهمیت گوگردزدایی و مروری بر فرآیندهای مختلف گوگردزدایی	۵
۱-۲- تاریخچه گوگردزدایی از خوراک نفتی	۵
۲-۲- مشکل وجود گوگرد در برش‌های هیدروکربنی	۶
۳-۲- ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام	۸
۴-۲- ترکیبات گوگردی اصلی موجود در سوخت‌های حمل و نقل	۱۰
۵-۲- مروری بر قوانین تصویب شده بر روی میزان گوگرد مجاز محصولات هیدروکربنی در کشورهای مختلف	۱۱
۶-۲- فرآیند گوگردزدایی با هیدروژن (HDS)	۱۳
۷-۲- توسعه فرآیندهای جدید گوگردزدایی	۱۷
۱-۷-۲- فرآیند گوگردزدایی به روش استخراج	۱۷
۲-۷-۲- فرآیند گوگردزدایی به روش جذب واکنشی	۱۹
۳-۷-۲- گوگردزدایی به روش جذب سطحی گزینش‌پذیر	۲۱
۴-۷-۲- فرآیند گوگردزدایی به روش بیولوژیکی (BDS)	۲۲
۵-۷-۲- فرآیند گوگردزدایی اکسایشی (ODS)	۲۵
فصل ۳ - مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه فرآیند گوگردزدایی اکسایشی	۲۶
۱-۳- تاریخچه فرآیند گوگردزدایی به روش اکسیداسیون	۲۶
۲-۳- سیستم‌های اکسیداسیون با دو فاز مایع (L-L)	۲۸

سیستم‌های اکسیداسیون دوفازی با کاتالیست ناهمگن	۲۹	۱-۲-۳
سیستم‌های اکسیداسیون دوفازی با کاتالیست همگن	۳۸	۲-۲-۳
سیستم‌های اکسیداسیون تک فازی مایع	۴۶	۳-۳
سیستم‌های اکسیداسیون گاز - مایع	۵۳	۴-۳
مقایسه فرآیندهای ارائه شده برای گوگردزدایی به روش اکسیداسیون	۵۶	۵-۳
نتیجه‌گیری و ترسیم نقشه راه برای مطالعات تجربی	۵۸	۶-۳
فصل ۴ - مواد و روش‌ها		
مقدمه	۵۹	۱-۴
ساخت پایه کاتالیست	۶۰	۲-۴
روش تولید نانولوله‌های کربنی	۶۰	۱-۲-۴
ایجاد گروه‌های عامل‌دار اکسیژنی بر روی سطح پایه‌های کربنی	۶۱	۲-۲-۴
ساخت کاتالیست	۶۲	۳-۴
ساخت کاتالیست تحت روش تلقیح خشک	۶۲	۱-۳-۴
روش‌های تعیین مشخصات کاتالیست‌های ساخته شده	۶۳	۴-۴
آزمایش تعیین مساحت سطح ویژه و تخلخل	۶۳	۱-۴-۴
میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)	۶۴	۲-۴-۴
میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	۶۴	۳-۴-۴
آزمایش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)	۶۴	۴-۴-۴
آزمایش توزین حرارتی - تفاضلی (TGA/DTA)	۶۵	۵-۴-۴
آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD)	۶۶	۶-۴-۴
توضیح کلی فرآیند	۶۶	۵-۴
عوامل اکسنده مطالعه شده	۷۰	۶-۴

- ۷۰-۷-۴ پراسیدهای آلی..... ۷۰
- ۷۱-۷-۴ هیدروپراکسیدهای آلی..... ۷۱
- ۷۱-۲-۷-۴ هیدروژن پراکسید..... ۷۱
- ۷۲-۸-۴ حذف سولفون‌ها از برش نفتی اکسیدشده..... ۷۲
- ۷۲-۱-۸-۴ تقطیر سوخت اکسید شده..... ۷۲
- ۷۲-۲-۸-۴ روش جذب سطحی..... ۷۲
- ۷۳-۳-۸-۴ روش استخراج با حلال..... ۷۳
- ۷۹-۹-۴ آزمایش‌های اکسیداسیون..... ۷۹
- ۷۹-۱-۹-۴ فرآیند اکسیداسیون..... ۷۹
- ۸۰-۲-۹-۴ فرآیند استخراج..... ۸۰
- ۸۱-۳-۹-۴ اندازه‌گیری گوگرد کل در نفتا با روش فلورسانس فرابنفش (ASTM D 5453)..... ۸۱

فصل ۵- نتایج آزمایش‌ها ۸۲

- ۸۲-۱-۵ مقدمه..... ۸۲
- ۸۲-۲-۵ مشخصه‌یابی پایه..... ۸۲
- ۸۲-۱-۲-۵ تصویربرداری میکروسکوپی TEM/SEM..... ۸۲
- ۸۵-۲-۲-۵ بررسی آزمایش FTIR..... ۸۵
- ۸۶-۳-۲-۵ بررسی آزمایش توزین حرارتی - تفاضلی TGA/DTA..... ۸۶
- ۸۷-۴-۲-۵ بررسی آزمایش XRD..... ۸۷
- ۸۸-۵-۲-۵ بررسی آزمایش ASAP..... ۸۸
- ۸۸-۳-۵ بررسی اثر پارامترهای مختلف بر فرآیند گوگردزدایی..... ۸۸
- ۸۸-۱-۳-۵ بررسی اثر نوع نانوکاتالیست بر روی درصد تبدیل ترکیبات گوگردی..... ۸۸
- ۹۱-۲-۳-۵ بررسی اثر مقدار کاتالیست بر درصد تبدیل ترکیبات گوگردی..... ۹۱

- ۹۷ بررسی اثر نوع فرآیند بر درصد تبدیل ترکیبات گوگردی ۳-۳-۵
- ۹۸ بررسی اثر میزان بارگذاری فلز بر فعالیت و گزینش پذیری ۴-۳-۵
- ۱۰۳..... بررسی اثر زمان واکنش بر درصد تبدیل ترکیبات گوگردی ۵-۳-۵
- ۱۰۵..... بررسی اثر دمای واکنش بر درصد تبدیل ترکیبات گوگردی ۶-۳-۵
- ۱۰۷..... بررسی اثر مقدار اکسیدکننده بر درصد تبدیل ترکیبات گوگردی ۷-۳-۵

فصل ۶- نتیجه گیری و پیشنهادات ۱۰۹

- ۱-۶ - نتایج ۱۰۹
- ۲-۶ - پیشنهادات ۱۱۱

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲. مشتقات تیوفنی موجود در نفت خام و محصولات آن ۹
- شکل ۲-۲ ترکیبات مختلف آلی سولفور در مقابل اندازه حلقه و موقعیت جایگزین آلکیل در حلقه ۱۴
- شکل ۳-۲ مسیر واکنش HDS جایگزینی دی بنزوتیوفن ۱۵
- شکل ۴-۲ نمایی از فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی ۱۶
- شکل ۵-۲ نمایی از فرآیند گوگردزدایی استخراجی ۱۹
- شکل ۶-۲ نمایی از فرآیند گوگردزدایی جذب ۲۰
- شکل ۷-۲ نمایی از فرآیند گوگردزدایی بیولوژیکی ۲۳
- شکل ۱-۴ نمایی از سامانه آزمایشگاهی تولید نانولوله کربنی به روش CCVD
۱: رگلاتور، ۲: فشارسنج، ۳: شیر، ۴: بستر پکینگ، ۵: پیش گرمکن، ۶: راکتور، ۷: کوره، ۸: سیکلون، ۹:
مخزن، ۱۰: توزیع کننده گاز) ۶۱
- شکل ۲-۴ واکنش ایده آل در فرآیند ODS ۶۷
- شکل ۳-۴ نمایی از فرآیند ODS ۶۸
- شکل ۴-۴ رابطه بین ثوابت واکنش (K) برای ترکیبات مختلف گوگردی و دانسیته الکترونی آنها [۱۱۸] ۶۹
- شکل ۵-۴ نمایی از سیستم آزمایشگاهی اکسیداسیون ۷۹
- شکل ۶-۴ فرآیند ODS (اکسایش) ۸۰
- شکل ۷-۴ فرآیند ODS (استخراج) ۸۱
- شکل ۱-۵ تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره به کار رفته به عنوان پایه ۸۳
- شکل ۲-۵ تصاویر TEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره (الف) پیش از عامل‌دار شدن (ب) پس از عامل‌دار
شدن ۸۳
- شکل ۳-۵ اتصال گروه‌های عاملی به انتهای نانولوله کربنی ۸۴

- شکل ۴-۵ آزمایش FTIR نانولوله‌های کربنی الف) پیش از عامل‌دار شدن ب) پس از عامل‌دار شدن ... ۸۵
- شکل ۵-۵ آزمایش TGA/DTA نانولوله‌های کربنی چند دیواره الف) خالص ب) عامل‌دار شده در محیط نیتروژن ۸۶
- شکل ۵-۶ نتیجه آزمایش XRD کاتالیست ۱۰ wt% MnO_x/FMWNT ۸۷
- شکل ۵-۷ تاثیر نوع نانوکاتالیست بر درصد گوگردزدایی ۹۰
- شکل ۵-۸ تاثیر غلظت (مقدار کاتالیست/حجم نفتا) Pd/ FMWNT بر روی درصد گوگردزدایی ۹۲
- شکل ۵-۹ مقایسه نتیجه با کارهای مشابه ۹۳
- شکل ۵-۱۰ تاثیر غلظت (مقدار کاتالیست/حجم نفتا) MnO_x/ FMWNT بر روی درصد گوگردزدایی ... ۹۵
- شکل ۵-۱۱ مقایسه نتایج با کارهای مشابه در زمان یکسان ۹۶
- شکل ۵-۱۲ تاثیر روش گوگردزدایی بر بازده کلی سولفور ۹۸
- شکل ۵-۱۳ تاثیر میزان بارگذاری فلز MnO_x بر بازده گوگردزدایی ۱۰۰
- شکل ۵-۱۴ تصاویر TEM کاتالیست اکسید منگنز با میزان بارگذاری الف) ۱۵ wt% ب) ۱۰ wt% ۱۰۱
- شکل ۵-۱۵ تاثیر زمان واکنش بر بازده گوگردزدایی ۱۰۴
- شکل ۵-۱۶ تاثیر دمای واکنش بر بازده گوگردزدایی ۱۰۶
- شکل ۵-۱۷ تاثیر مقدار هیدروژن پراکسید بر بازده گوگردزدایی ۱۰۸

فهرست جداول

- جدول ۳-۱ مقایسه عملکرد سیستم‌های مختلف اکسیداسیون در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی ۵۷
- جدول ۴-۱ پارامتر حلالیت هیلدیرراند (دلتا) برای برخی از حلال‌ها ۷۶
- جدول ۵-۱۱ آزمایش مشخصه‌یابی ASAP نانولوله‌های کربنی چند دیواره قبل و پس از عامل‌دار شدن ... ۸۸
- جدول ۵-۲ آزمایش مشخصه‌یابی ASAP کاتالیست‌های مختلف ۸۹
- جدول ۵-۳ شرایط انجام آزمایش ODS ۸۹
- جدول ۵-۴ شرایط آزمایش ODS در حضور مقادیر مختلف کاتالیست Pd/ FMWNT ۹۱
- جدول ۵-۵ شرایط آزمایش ODS در حضور مقادیر مختلف کاتالیست MnOx/ FMWNT ۹۴
- جدول ۵-۶ مقایسه نتایج با کارهای مشابه ۹۵
- جدول ۵-۷ شرایط آزمایش‌های گوگردزدایی اکسایشی- استخراجی و گوگردزدایی استخراجی ۹۷
- جدول ۵-۸ شرایط آزمایش ODS در حضور بارگذاری‌های مختلف کاتالیست MnOx/ FMWNT ۹۹
- جدول ۵-۹ آزمایش مشخصه‌یابی ASAP کاتالیست‌ها در بارگذاری‌های مختلف ۱۰۰
- جدول ۵-۱۰ شرایط آزمایش ODS در زمان‌های مختلف ۱۰۳
- جدول ۵-۱۱ شرایط آزمایش ODS در دماهای مختلف ۱۰۵
- جدول ۵-۱۲ شرایط آزمایش ODS در حضور مقادیر مختلف اکسید کننده ۱۰۷

فصل ۱ - مقدمه

۱-۱- پیشگفتار

نفت ترکیب پیچیده‌ای از هیدروکربن‌های مایع است که به صورت ذخایر زیرزمینی در صخره‌های رسوبی وجود دارند. نفت خام مهم‌ترین بخش از این ماده است که فرآورده‌های نفتی از آن تولید می‌گردند. امروزه نفت و مشتقات آن تقریباً ۳۷ درصد منابع انرژی جهان و ۹۰ درصد سوخت وسایل حمل و نقل بزرگراه‌ها (مانند اتومبیل‌ها، اتوبوس‌ها و کامیون‌ها) و سیستم‌های حمل و نقل غیر جاده‌ای (مانند قطارها، کشتی‌ها و تجهیزات کشاورزی) را تامین می‌کنند. گسترش فن‌آوری‌ها، افزایش رشد جمعیت و استفاده روز افزون از این سوخت‌ها باعث افزایش غلظت مواد آلاینده در جو شده است [۱].

یکی از مهم‌ترین مواد آلاینده ترکیبات گوگردی هستند. ترکیبات گوگردی موجود در سوخت‌ها علاوه بر کاهش پارامترهای کیفی سوخت و در نتیجه اثر معکوس بر کیفیت آن، طی احتراق به اکسیدهای گوگردی (SO_x) تبدیل شده و باران اسیدی، آلودگی هوا و آسیب‌های جدی محیط زیستی را به دنبال دارند. این ترکیبات گوگردی یکی از اجزای اصلی گازهای گلخانه‌ای نیز هستند که پدیده گرم شدن تدریجی زمین از تبعات حضور آن‌ها در اتمسفر می‌باشد. به همین دلیل در سراسر دنیا استانداردهای بسیار سختگیرانه‌ای در زمینه میزان گوگرد مجاز سوخت‌های حمل و نقل تصویب و اجرا شده است. مقدار ایده‌آل گوگرد در بیشتر کشورها تا سال ۲۰۰۵، ۵۰ ppm برآورد شده بود و این مقدار می‌بایستی تا سال ۲۰۰۹ به ۱۰ ppm می‌رسید [۲].

این در حالی است که بیشتر پالایشگاه‌های پیشرفته و مجهز در نقاط مختلف دنیا در حال حاضر سوختی با محتوای گوگرد ۵۰۰ ppm تولید می‌کنند. سازمان‌های طرفدار محیط زیست همه کشورها را ملزم کرده‌اند که مقدار گوگرد سوخت اتومبیل‌ها را تا سال ۲۰۱۵ تا مقدار ۱۰ ppm کاهش دهند. مقایسه

استانداردهای جهانی کیفیت فرآورده‌های نفتی با استانداردهای شرکت ملی نفت ایران و مقدار واقعی گوگرد این فرآورده‌ها در ایران فاصله بسیار زیاد محصولات نفتی داخل کشور با استانداردهای بین‌المللی آشکار و لزوم تمرکز بر روی فرآیندهای گوگردزدایی را توجیه می‌کند.

علاوه بر استانداردهای جدید مقدار گوگرد، کاهش مخازن نفتی کم‌گوگرد و سنگین‌تر شدن چاه‌های نفتی در سال‌های آتی امکان دسترسی به نفت خام کم‌گوگرد و سبک را بسیار مشکل می‌کند و پالایشگاه‌ها مجبور به پالایش نفت‌های خام سنگین با گوگرد زیاد خواهند شد. اگر به این عوامل افزایش تقاضا برای محصولات میان تقطیر نیز اضافه شود؛ ضرورت گوگردزدایی برش‌های میان تقطیر کاملاً مشخص خواهد شد [۳].

به طور کلی فرآیندهای صنعتی و آزمایشگاهی موجود برای گوگردزدایی از سوخت به دو دسته کاتالیستی و غیرکاتالیستی تقسیم می‌شوند. با وجود پیشرفت‌های اخیر و ارائه روش‌های نوین، صنایع پالایش استفاده از فرآیندهای گوگردزدایی کاتالیستی را ترجیح می‌دهند. دلیل اصلی تمایل صنایع به استفاده از روش‌های کاتالیستی را می‌توان به وجود تجهیزات مورد نیاز این فرآیند در پالایشگاه‌ها نسبت داد که مانع مصرف هزینه‌های اضافی برای ساخت واحدهای جدید و هم‌چنین طراحی مجدد بسیاری از واحدهای پالایشگاهی می‌شود [۴].

هم‌اکنون فرآیند متداول برای گوگردزدایی کاتالیستی از برش‌های نفتی، فرآیند گوگردزدایی با هیدروژن^۱ (HDS) است. اما، فرآیند HDS برای نیل به استانداردهای جدید با چالش‌های بسیاری مواجه است، لذا برای کاهش بیشتر گوگرد موجود در سوخت‌ها، لازم است برای حذف ترکیباتی چون دی‌بنزوتیوفن‌ها که به روش HDS قابل حذف نیستند از فن‌آوری‌های دیگری به عنوان فرآیندهای جایگزین یا مکمل فرآیند

¹ hydro-desulfurization

HDS استفاده کرد. در بین فرآیندهای مختلف پیشنهادی، فرآیند گوگردزدایی به روش اکسیداسیون¹ (ODS) مزایای زیادی از جمله شرایط ملایم فرآیندی و عدم نیاز به گاز هیدروژن را داراست.

با این حال این مطلب را باید در نظر داشت که چنانچه طبق ترجیح صاحبان صنایع از روشهای معمول گوگردزدایی کاتالیستی استفاده شود، برای کاهش مقدار گوگرد از ۵۰۰ تا ۱ ppm لازم است تا حجم بستر کاتالیستی مورد نیاز ۷ برابر شود. افزایش حجم راکتور در دما و فشار عملیاتی بالا هزینه‌ی بسیاری می‌طلبد. در حالت دیگر چنانچه کاهش این مقدار گوگرد بدون تغییر حجم راکتور مدنظر باشد، فعالیت کاتالیست باید ۳/۲ تا ۷ برابر شود. دستیابی به این مقدار فعالیت، تنها با اعمال تغییرات جزئی در کاتالیست‌های فعلی گوگردزدایی امکان پذیر نخواهد بود [۵].

برای تولید کاتالیست‌هایی با فعالیت بالاتر از کاتالیست‌های کنونی، فاکتورهای بسیاری باید مورد بررسی قرار بگیرند که مهم‌ترین آن‌ها ساختار خود کاتالیست، پایه کاتالیست و عناصر ارتقا دهنده و افزودنی‌های کاتالیست می‌باشند. در کاتالیست‌های متداول CoMo و NiMo روی پایه آلومینا نیز با افزایش مقدار بارگذاری فلزات فعال Mo و W یا افزودن یک فلز دیگر (نیکل به CoMo یا کبالت به NiMo) و هم چنین به کارگیری فلزات نجیب (Pt، Pd و Rb)، فعالیت کاتالیستی اصلاح می‌شود [۶]. اما واکنش گوگردزدایی با کاتالیست‌های بر پایه آلومینا با مشکل سولفیده شدن روبرو است. بنابراین لازم است فرمولاسیون کاتالیست‌ها با استفاده از پایه‌های مختلف نظیر کربن، اکسید تیتانیوم، آلومینا-تیتانیوم و زئولیت‌ها بهبود داده شود. به این دلیل در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده بر روی کاتالیست‌های مختلف موضوع پژوهش‌های متعددی در این زمینه بوده است. یک راه‌حل استفاده از نانولوله‌های کربنی می‌باشد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره به علت بی اثر بودن از لحاظ شیمیایی و اندازه کوچک پایه و عدم وجود حفره‌های بطری مانند، مزایای زیادی برای استفاده به عنوان پایه کاتالیست دارند.

¹ Oxidative desulfurization

۱-۲- اهداف و ساختار پایان نامه

این پروژه از دو بخش تشکیل شده است: تولید نانوکاتالیست بر پایه نانوساختارهای کربنی و ارزیابی عملکرد کاتالیستی این ماده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی از نفتا. در بخش ساخت کاتالیست تلاش شده است تا با استفاده از نانوساختارهای کربنی به عنوان پایه، کاتالیست بهینه‌ای تولید شود. آنالیزهای دستگاهی مورد نیاز برای بررسی این مواد به دقت انجام شده است. در بخش ارزیابی فعالیت کاتالیست، میزان گوگردزدایی انجام شده در حضور نانوکاتالیست‌های تهیه شده، درون سیستم راکتوری بستر ثابت در شرایط عملیاتی مختلف مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج مربوط به کاتالیست‌های مختلف با یکدیگر مقایسه شده است.

در فصل دوم این پایان نامه به اهمیت گوگردزدایی از برش‌های هیدروکربنی اشاره می‌شود. همچنین فرآیندهای مختلف گوگردزدایی از برش‌های هیدروکربنی مورد بررسی و مقایسه اجمالی قرار می‌گیرد. در فصل سوم مطالعات انجام شده در زمینه گوگردزدایی از برش‌های نفتی به روش اکسایشی (ODS) مرور می‌شوند. در این فصل سیستم‌های مختلف اکسیداسیون، مزایا و معایب هر کدام مورد اشاره قرار می‌گیرد و در نهایت سیستم اکسیداسیون مناسب که مزایای بیشتری دارد برای مطالعات تجربی انتخاب می‌شود. در فصل چهارم مواد استفاده شده، دستورالعمل‌های بکارگرفته شده در ساخت کاتالیست، آنالیزهای دستگاهی انجام شده، تجهیزات و سیستم گوگردزدایی اکسایشی مورد مطالعه تجربی قرار می‌گیرد. در فصل پنجم اثر پارامترهای موثر در عملکرد سیستم ODS نظیر دما، زمان، میزان بارگذاری نانوذرات و مقدار کاتالیست بکار رفته مورد مطالعه قرار می‌گیرد و در نهایت شرایط مناسب اکسیداسیون برای برش هیدروکربنی نفتا ارائه می‌شود. در آخر نتیجه‌گیری کلی بر مبنای تحقیقات انجام شده و پیشنهاداتی برای ادامه تحقیقات در آینده مطرح می‌شود.

فصل ۲- اهمیت گوگردزدایی و مروری بر فرآیندهای مختلف

گوگردزدایی

۲-۱- تاریخچه گوگردزدایی از خوراک نفتی

گوگردزدایی از خوراک نفتی برای اولین بار در خلال جنگ جهانی دوم و به منظور تولید سوخت ماشین آلات جنگی به کار گرفته شد. در حال حاضر هدف از گوگردزدایی، حذف مولکول‌های گوگرد از گاز طبیعی و محصولات نفتی پالایشگاه‌ها نظیر گازوئیل، بنزین، سوخت جت، نفت سفید، سوخت دیزل و نفت کوره می‌باشد [۷]. گازوئیل، بنزین و سوخت‌های دیگر در حدود ۸۰-۷۵٪ از کل محصولات پالایشگاهی را تشکیل می‌دهند. بنابراین بسیاری از فرآیندهای گوگردزدایی بر مبنای این محصولات بنا شده است.

بنزین

بنزین با استفاده از اختلاط نفتای حاصل از برش مستقیم، نفتای بدست آمده از واحدهای کراکینگ کاتالیستی بستر سیال و نفتای بدست آمده از واحد ککینگ تشکیل می‌شود. عمده گوگرد در بنزین، از برش نفتای حاصل از کراکینگ کاتالیستی بستر سیال حاصل می‌شود. بنابراین گوگردزدایی از نفتا برای تولید بنزین با میزان گوگرد کمتر از ۳۰ ppm باید مورد توجه قرار گیرد. به طور نسبی، زدایش گوگرد با استفاده از فرآیندهای متداول یا پیشرفته بر مبنای کاتالیست‌های Mo - Ni و Mo - Co قابل انجام است. اما زمانی که از روش گوگردزدایی هیدروژنی استفاده می‌شود، مشکل هیدروژناسیون همزمان ترکیبات الفینی وجود دارد که باعث کاهش عدد اکتان بنزین می‌شود. هم‌چنین ترکیبات آروماتیک در محصول نهایی مطلوب نیستند بنابراین از روش‌های دیگر گوگردزدایی مانند گوگردزدایی اکسایشی استفاده می‌کنیم [۸].

گازوئیل

گازوئیل از برش مستقیم و بخشی از واحدهای کراکینگ بستر سیال، هیدروکراکینگ و واحد ککینگ به دست می‌آید. امروزه گوگردزدایی از گازوئیل به وسیله هیدروژناسیون کلیه جریان‌های پالایشگاهی به دست می‌آید. در مورد گازوئیل برش مستقیم، زدایش گوگرد تنها پارامتر اساسی در هیدروژناسیون می‌باشد و سایر ویژگی‌های گازوئیل (عدد ستان، دانسیته و میزان آروماتیک‌ها) تامین می‌شود. گازوئیل بدست آمده از هیدروکراکینگ معمولا دارای کیفیت بالایی بوده و نیاز به فرآوری اضافه برای کاهش میزان گوگرد ندارد. همانند بنزین، گازوئیل تولید شده از واحد کراکینگ کاتالیستی بستر سیال و کک سازی در حدود ۲/۵٪ وزنی گوگرد دارد [۸]. برای تولید گازوئیل با میزان گوگرد پایین، شرایط عملیاتی باید سخت‌تر باشد که این امر مستلزم هزینه‌های بالاتری می‌باشد ضمن اینکه تهیه هیدروژن برای گوگردزدایی هیدروژنی خود از معضلات این روش می‌باشد. بنابراین باید به دنبال استفاده از کاتالیست‌هایی با فعالیت و گزینش‌پذیری بالاتری بود یا از روش‌های دیگر گوگردزدایی مانند گوگردزدایی اکسایشی استفاده کرد.

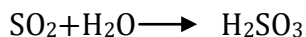
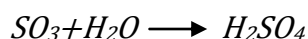
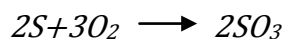
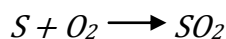
سایر سوخت‌ها

سایر سوخت‌ها از برش‌های برج خلا و یا برش‌های باقی‌مانده از واحدهای کک سازی و کراکینگ کاتالیستی بستر سیال به دست می‌آید. میزان گوگرد موجود در سوخت‌های به جز بنزین و گازوئیل، دارای محدودیت کمتری بوده و آلاینده‌های گوگردی توسط فرآیندهای تصفیه گازهای حاصل از احتراق، زدوده می‌شوند [۸].

۲-۲- مشکل وجود گوگرد در برش‌های هیدروکربنی

حذف گوگرد از این خوراک‌های نفتی به چند دلیل کاملا ضروری می‌باشد:

۱. بسیاری از کاتالیست‌ها در واحد رفرمینگ به میزان گوگرد موجود در خوراک حساس هستند. در واقع برای محافظت از برخی کاتالیست‌های دو فلزی واحدهای رفرمینگ، لازم است تا مقدار گوگرد موجود در خوراک به ۱ ppm و یا کمتر تقلیل داده شود.
۲. براساس استانداردهای کنترل آلودگی هوا، بیش از ۸۰٪ مقدار گوگرد موجود در انواع سوخت‌ها باید کاهش یابد زیرا در فرآیند احتراق سوخت‌ها در موتورها، ترکیبات گوگردی موجود در سوخت هنگام سوختن تبدیل به سولفوراکسید می‌شوند که به نوبه خود، مقدار اکسی اسیدهای سولفور را که منجر به باران اسیدی می‌شود افزایش می‌دهد [۹-۱۱].
۳. SO_x حاصل از احتراق سوخت‌های حاوی گوگرد در موتورهای احتراق داخلی ضمن ایجاد خوردگی در قطعات داخلی موتور سبب مسمومیت مبدل‌های کاتالیستی در محدوده زمانی کوتاه می‌شود. یک نقش مهم این مبدل‌های کاتالیستی کاهش انتشار اکسیدهای نیتروژن به محیط است. همچنین اکسیدهای گوگردی منجر به غیر فعال شدن سریع فیلترهای تعبیه شده در آگزوز جهت جلوگیری از خروج ذرات معلق به اتمسفر می‌شود. لذا وجود ترکیبات گوگردی در برش‌های هیدروکربنی، علاوه بر ایجاد مشکلات مربوط به انتشار اکسیدهای گوگردی به اتمسفر، منجر به تشدید مشکل انتشار آلاینده‌هایی نظیر اکسیدهای نیتروژن و ذرات معلق به محیط نیز می‌شود [۱۲].
۴. بخشی از گوگرد موجود در گازوئیل به شکل کک وارد واحدهای کراکینگ کاتالیستی می‌شود، این پدیده مضرات زیست‌محیطی فراوانی به دنبال داشته و لزوماً باید مهار شود.
۵. برای اجتناب از مسمومیت کاتالیست‌های هیدروکراکینگ، مقدار ترکیبات آلی گوگرد در خوراک این واحدها باید حتماً کاهش داده شود [۱۰].
۶. گوگرد طبق واکنش‌های زیر تبدیل به اسیدسولفوریک و اسید سولفورو می‌شود که موجب خوردگی در خطوط انتقال و تجهیزات پالایشگاهی می‌شود بنابراین کاهش مقدار گوگرد خوراک نفتی، میزان خوردگی تجهیزات پالایشگاه را کم کرده و کیفیت محصول را بهبود می‌بخشد [۱۳].



(۱-۲)

۲-۳- ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام

میزان کل گوگرد موجود در نفت خام از ۰/۰۳ wt% برای نفت خام سبک تا ۷/۸۹wt% برای نفت خام فوق سنگین متغیر است [۱۴]. ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام را می‌توان به دو گروه کلی ترکیبات گوگردی غیرآلی و ترکیبات گوگردی آلی تقسیم کرد. ترکیبات گوگردی غیر آلی شامل گوگرد عنصری، پیریت، H_2S هستند. ترکیبات گوگردی آلی موجود در نفت خام به صورت اشباع یا غیر اشباع هستند و به صورت زیر دسته بندی می‌شوند:

۱. تیول‌ها (مرکاپتان‌ها)

۲. سولفیدها که شامل سولفیدهای خطی و سولفیدهای حلقوی هستند.

۳. تیوفن‌ها که شامل مشتقات تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن ۴-متیل دی‌بنزوتیوفن (۴-)

(MDBT) و ۴،۶-دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) هستند.

شکل ۱-۲ ساختار مشتقات تیوفنی و محیط قرار گرفتن اتم گوگرد در هریک از ساختارها را نشان می‌دهد. واکنش‌پذیری این ترکیبات آلی گوگردی به طور گسترده‌ای به ساختار آن‌ها و محیط قرارگیری اتم سولفور وابسته است.