نشریه علمی (فصلنامه) «انرژی ایران»
دوره ۲۶، شماره۲، بهار ۱۴۰۲، صفحه ۶۴-۸۶

مروری بر روش‌های گوگردزدایی از سوخت مازوت نیروگاه‌ها

افسانه سادات لاریمی[۱]، مرتضی فقیهی[۲]

تاریخ دریافت:
۱۴۰۲ / ۰۲ / ۱۲

تاریخ پذیرش:
۱۴۰۲ / ۰۳ / ۲۶

کلمات کلیدی:
گوگردزدایی
مازوت
سوخت نیروگاه
گوگردزدایی هیدروژنی
گوگردزدایی اکسایشی

چکیده

با نیاز روز افزون به انرژی الکتریکی و لزوم تامین مستمر آن از طریق نیروگاه‌ها، باید از تداوم تامین سوخت مناسب اطمینان حاصل کرد. لذا از آنجا که در فصل زمستان با افزایش مصرف خانگی گاز شهری در کشور، تحویل این سوخت به برخی نیروگاه‌ها متوقف می‌گردد، این نیروگاه‌ها به ناچار از سوخت‌های مایع به عنوان جایگزین گاز طبیعی استفاده می‌کنند. مازوت یکی از سوخت‌های مایع جایگزین است که به علت قیمت مناسب در مقایسه با دیگر سوخت‌ها مورد توجه می‌باشد. لکن این سوخت نسبت به گاز طبیعی ارزش حرارتی کمتری داشته و رلندمان فرایند را به مراتب کاهش می‌دهد. همچنین حاوی مقادیر زیادی فلزات سنگین و گوگرد است. ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مازوت به شدت خورنده بوده و منجر به وارد آمدن آسیب‌های جدی به تجهیزات فرآیندی نیروگاه‌ها می‌گردد. از سوی دیگر، احتراق ترکیبات گوگردی موجود در سوخت منجر به انتشار آلاینده SO_x می‌گردد که معضلات زیست محیطی جبران ناپذیری به دنبال دارد. از این رو با توجه به اهمیت موضوع طی مطالعات جامع صورت گرفته در خصوص روش‌های بهینه گوگردزدایی از سوخت مایع، پیشنهاد می‌گردد بحث حذف گوگرد از مازوت در اصلاح زنجیره تامین سوخت نیروگاه‌ها مورد توجه و اجرا قرار گرفته و زمینه‌های عرضه و تقاضای سوخت با محتوای گوگرد بالاتر از استاندارد به طور سیستماتیک برطرف شود. همچنین لازم است به منظور ممانعت از ورود آلاینده‌های ناشی از احتراق مازوت به هوا و نیز کاهش آسیب‌های ناشی از خوردگی تجهیزات نیروگاهی و در عین حال تداوم فعالیت نیروگاه‌ها در مواقع افت فشار گاز، سوخت تحویلی به نیروگاه‌ها دارای محدوده مجاز گوگرد باشد و زمینه‌های تحویل سوخت غیر استاندارد به نیروگاه‌ها برطرف گردد. از آنجا که در شرایط فعلی استفاده از سوخت مازوت در نیروگاه‌ها یک ضرورت انکارناپذیر است، لازم است در طراحی و احداث نیروگاه‌های جدید تمهیدات پیشگیری از خوردگی سولفوری مناسب نظیر استفاده از افزودنی‌های مناسب در نظر گرفته شود. نوسازی و بهسازی واحدهای پالایشگاهی به منظور کاهش تولید مازوت و نیز حداقل سازی محتوای گوگرد آن نیز پیشنهاد می‌گردد.

۱. استادیار مهندسی شیمی، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو alarimi@nri.ac.ir
۲. استادیار مهندسی شیمی، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو

1
2

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۱. مقدمه

تقاضا برای سوخت‌های هیدروکربنی سنگین به عنوان یک سوخت مناسب احتراق در کوره و نیز استفاده از آن به عنوان سوخت مورد نیاز حمل و نقل در سال‌های اخیر افزایش پیدا کرده است. از طرفی مشخصات سوخت هیدروکربنی که خصوصیات سوخت مورد نظر به محصول نهایی را تأمین کند وابستگی بسیاری به میزان گوگرد موجود در آن دارد (فرشی و شیرعلیزاده،۲۰۱۵). ازاین‌رو محدودیت‌های محیط زیستی در بسیاری از کشورها جهت کاهش میزان گوگرد در سوخت‌های هیدروکربنی مقرر گردیده است. وجود این محدودیت‌های جدید بر روی کیفیت سوخت چالش‌های جدید اقتصادی و عملیاتی را برای صنعت پالایش به وجود می‌آورد.

در کشور ما نیز با نیاز روز افزون به انرژی الکتریکی و لزوم تامین مستمر آن از طریق نیروگاه‌ها، باید از وجود سوخت مناسب به طور دائم اطمینان حاصل کرد. در فصل زمستان با افزایش مصرف خانگی گاز شهری در کشور، تحویل این سوخت به برخی نیروگاه‌ها متوقف می‌گردد و این نیروگاه‌ها به ناچار از سوخت‌های مایع به عنوان جایگزین گاز طبیعی استفاده می‌کنند. مازوت یکی از این سوخت‌های مایع جایگزین است که به علت قیمت مناسب در مقایسه با دیگر سوخت‌ها مورد توجه قرار می‌گیرد. این سوخت نسبت به گاز طبیعی ارزش حرارتی کمتری داشته و راندمان فرایند را به مراتب کاهش می‌دهد. این سوخت مایع همچنین حاوی مقادیر زیادی فلزات سنگین و گوگرد است. ترکیبات گوگردی موجود در سوخت‌های مایع نظیر گازوییل و مازوت به شدت خورنده بوده و منجر به وارد آمدن آسیب‌های جدی به تجهیزات فرآیندی نیروگاه‌ها می‌گردد. از سوی دیگر، طی فرایند احتراق، ترکیبات گوگردی موجود در سوخت باعث تولید SO_x گردیده و آلودگی هوا را به دنبال دارد که موجب تهدید سلامت بشر است. انتشار اکسیدهای گوگرد (SO_x) در اتمسفر و انحلال آن‌ها در بخار آب موجود، باعث به وجود آمدن باران اسیدی می‌شود که تأثیرات مخربی چون آسیب به ابنیه و آثار باستانی، ایجاد خطر برای سلامتی گیاهان، حیوانات و انسان‌ها و آلودگی آب‌ها را به دنبال دارد.

در سال‌های اخیر، با افزایش میزان آلاینده‌ها در هوا و مشکلات ناشی از آن که موجب به خطر انداختن سلامت جامعه می‌گردد، حساسیت‌هایی نسبت به ورود آلاینده‌ها به هوا توسط صنایع به وجود آمده و از این رو سازمان محیط زیست استانداردهای مشخصی را در خصوص مقدار مجاز گوگرد موجود در سوخت مازوت نیروگاه‌ها تعیین کرده است. این محدودیت‌ها که سال به سال با سختگیری بیشتری از طرف سازمان محیط زیست دنبال می‌شود موجب ایجاد موانع جدی برای نیروگاه‌های کشور بالاخص در فصل زمستان گردیده است. از این رو بررسی حذف گوگرد از مازوت به منظور جلوگیری از تعطیلی نیروگاه‌ها و مشکلات ناشی از کمبود برق و همچنین جلوگیری از آسیب‌هایی که به سلامت جامعه و تجهیزات نیروگاهی وارد می‌کند، در اولویت قرار گرفته و ضروری است. برای ممانعت از ورود آلاینده‌های ناشی از سوزاندن مازوت به هوا و کاهش آسیب‌های ناشی از خوردگی تجهیزات نیروگاهی و در عین حال تداوم فعالیت نیروگاه‌ها در مواقع افت فشار گاز، برای تامین برق مورد نیاز کشور راهکارهایی پیشنهاد گردیده که نیازمند بررسی دقیق‌تر است تا با در نظر گرفتن تمامی جوانب از جمله صرفه اقتصادی، راهکاری بهینه به منظور حل این معضل معرفی گردد (ساتبا،۲۰۱۳).

یکی از راهکارهایی که برای حل این مشکل پیشنهاد گردیده، سوزاندن مازوت بدون انجام هرگونه بهبود آن پیش از سوزاندن است. در این راهکار بیان می‌گردد که به جای این که گوگردزدایی از مازوت صورت گیرد (که به علت خواص ذاتی مازوت از جمله ویسکوزیته بالا فرایندی مشکل و دارای پیچیدگی‌هایی نسبت به گوگردزدایی از سوخت سبک است) این سوخت را بدون بهبود اولیه سوزانده و سپس به حذف ترکیبات گوگردی از محصولات احتراق بپردازیم. هر چند حذف ترکیبات گوگردی از محصولات احتراق که به صورت گاز خارج می‌گردد نسبت به حذف گوگرد از مازوت که مایعی ویسکوز است ساده‌تر بوده و از این جهت امتیاز مهمی نسبت به دیگر راهکارها دارد، اما این راهکار نمی‌تواند مانع خوردگی شدید تجهیزات نیروگاهی که به سبب وجود مقادیر بالای گوگرد در مازوت صورت می‌گیرد بشود و همچنان نیاز به بازرسی مداوم، تعمیرات و تعویض تجهیزات آسیب دیده در بازه‌های زمانی کوتاه و هزینه‌های مورد نیاز این عملیات‌ها وجود داشته و این مشکل رفع نمی‌گردد.

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

یکی دیگر از راهکارهایی که برای کاهش آسیب و زیان ناشی از حضور مقادیر بالای گوگرد در سوخت مازوت نیروگاه‌ها ارائه شده، پوشش دهی تجهیزات نیروگاه با لایه‌ای مقاوم در برابر خوردگی است. در این راهکار پیشنهاد شده تا تجهیزات و لوله‌هایی که با مازوت در تماس هستند با لایه‌ی محافظی پوشش دهی شوند تا اثرات مخرب خوردگی بر این تجهیزات کاهش یابد. از لحاظ نظری این راهکار به خوبی می‌تواند خوردگی را کاهش داده و هزینه تعویض و تعمیر تجهیزات را به حداقل برساند. اما نکته‌ی حائز اهمیت این است که پوشش‌دهی برای نیروگاهی که در حال فعالیت است با مشکلاتی همراه است. از جمله این مشکلات می‌توان به هزینه زیاد انجام این کار برای یک نیروگاه در حال کار اشاره کرد. برآوردی که توسط یک شرکت مهندسی برای پوشش‌دهی تجهیزات یکی از نیروگاه‌های کشور صورت گرفت نشان دهنده هزینه‌ی گزاف و به صرفه نبودن پوشش‌دهی برای نیروگاه‌های فعال است. سختی پوشش‌دهی تمامی تجهیزاتی که در حال کار هستند و زیان ناشی از توقف فرایند از جمله دیگر مشکلات موجود است. البته استفاده از این راهکار برای طراحی نیروگاه‌های جدید، با در نظر گرفتن پوشش مناسب برای تجهیزات قابل تأمل و بررسی بیشتر است اما برای نیروگاه‌هایی که هم اکنون در حال فعالیت هستند، استفاده از این راهکار اغلب توصیه نمی‌شود. به علاوه با استفاده از این راهکار با وجود هزینه‌ی زیادی که برای اجرای آن می‌شود، اما بهبودی در وضعیت ورود آلاینده‌های گوگردی به هوا حاصل نمی‌گردد و مشکلات زیست محیطی ناشی از آن همچنان باقی می‌ماند. با توجه به مشکلات ذکر شده و میزان اثر بخشی این راهکار، اجرای آن برای نیروگاه‌های موجود توصیه نمی‌گردد.

راهکار دیگری که برای رفع مشکلات ناشی از حضور مقادیر زیاد گوگرد در مازوت پیشنهاد می‌گردد، گوگردزدایی از مازوت به منظور کاهش محتوای گوگرد موجود در آن به مقادیر استاندارد و مورد پذیرش است. در این راهکار با توجه به کاهش گوگرد مازوت پیش از ورود آن به سیستم احتراق نیروگاه، آسیب‌های ناشی از خوردگی را به میزان چشمگیری کاهش خواهد داد. همچنین مقدار آلاینده‌های گوگردی موجود در محصولات احتراق کمتر بوده و در نتیجه آلایندگی این سوخت برای محیط زیست کاهش می‌یابد. بنابراین یافتن و توسعه تکنولوژی‌های اقتصادی و پربازده حذف گوگرد بررسی موشکافانه‌تری لازم است. از این رو ضرورت دارد تا با بررسی عمیق تمامی روش‌های موجود و قابل انطباق با خصوصیات سوخت مازوت و انجام آزمایشات لازم، فرآیند بهینه گوگردزدایی مناسب برای نیروگاه‌ها مشخص گشته و ارزیابی اقتصادی از آن به عمل آید. در این مقاله مروری به این مهم پرداخته شده است.

۲. ترکیبات گوگردی موجود در سوخت‌های هیدروکربنی

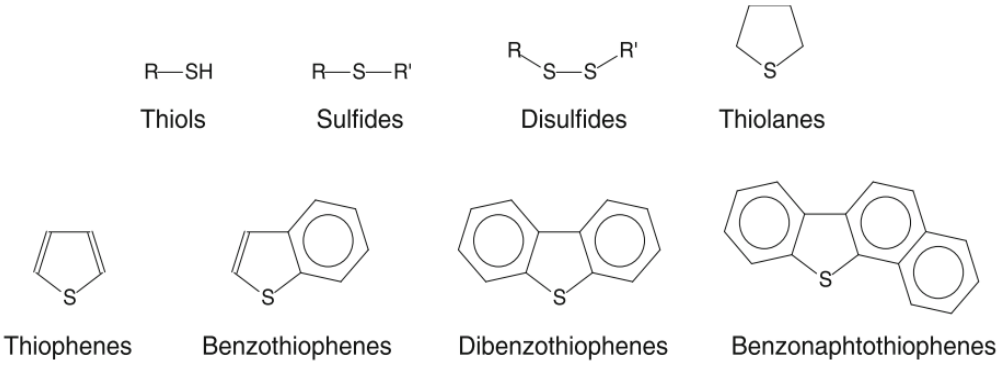
غلظت و ساختار ترکیبات گوگردی با تغییر بازه دمای جوش متفاوت می‌باشد. مقدار گوگرد در یک جزء تقطیری با افزایش نقطه جوش افزایش می‌یابد (جدول ۱)، به طوری که سنگین‌ترین جزء تقطیری حاوی بیشترین مقدار گوگرد می‌باشد. ترکیبات گوگردی با افزایش نقطه‌ی جوش بیشتر به سختی واکنش پذیر می‌باشند.

جدول ۱. توزیع ترکیبات گوگردی نفت خام نسبت به بازه تغییرات نقطه‌ی جوش (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱)

بازه دمای جوش (°C)	**میزان گوگرد** (%)	**توزیع ترکیبات گوگردی** (%)			
		تیول‌ها	سولفیدها	تیوفن‌ها	بقیه
(naphta) ۷۰–۱۸۰	۰/۰۲	۵۰	۵۰	ناچیز	–
(kerosene) ۱۶۰–۲۴۰	۰/۲	۲۵	۲۵	۳۵	۱۵
(distillate) ۲۵۰–۳۵۰	۰/۹	۱۵	۱۵	۳۵	۳۵
(vacuum gas oil) ۳۵۰–۵۵۰	۱/۸	۵	۵	۳۰	۶۰
(vacuum residue) ۵۵۰<	۲/۹	ناچیز	ناچیز	۱۰	۹۰

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

ترکیبات گوگردی به عنوان مهم‌ترین ناخالصی‌های موجود در نفت خام محسوب می‌شوند. سه نوع مهم از ترکیبات گوگرددار آلی وجود دارد که شامل: تیول‌ها (R-SH)، سولفیدها (R-S-R) و تیوفن‌ها می‌باشد. ساختار شیمیایی مهم‌ترین ترکیبات آلی گوگرددار در شکل ۱ لیست شده‌اند.



شکل ۱. انواع مختلفی از ترکیبات آلی گوگردی در نفت خام (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱).

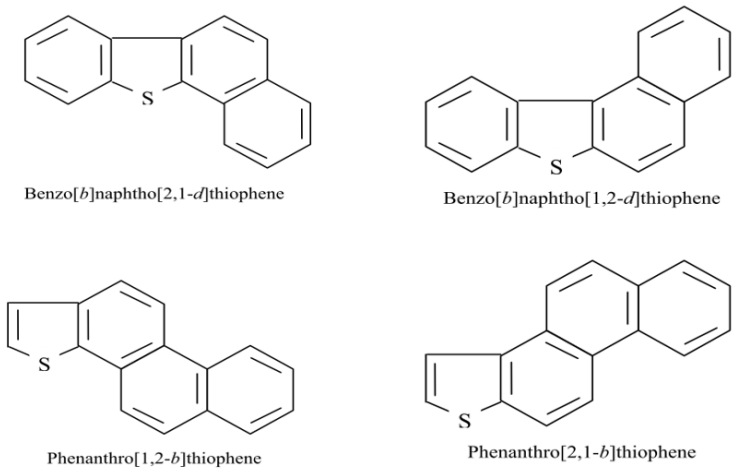
ساختار شیمیایی گوگرد نسبت مستقیمی با میزان سختی حذف گوگرد آن دارد. گوگردزدایی ترکیبات شامل گوگردهای آلیفاتیک مانند تیول‌ها و سولفیدها آسان‌تر از گوگردزدایی ترکیبات گوگردی آروماتیک مانند تیوفن‌ها می‌باشد. این ترکیبات در برش‌های میان تقطیر و یا سنگین مانند گازوئیل و نفت سنگین باقیمانده بیشتر یافت می‌شود.

نفت باقیمانده یا نفت سوخت سنگین از باقیمانده تقطیر نفت خام به‌دست می‌آید. نفت باقیمانده، ماده‌ای با ویسکوزیته بالا که طول زنجیر کربنی آن از ۱۲ تا ۷۰ تغییر می‌کند. مانند نفت خام، نفت باقیمانده ترکیبی از آسفالتن‌ها، رزین‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیکی و هیدروکربن‌های اشباع می‌باشد. این در حالی است که آسفالتن‌ها و رزین‌ها ترکیبات غالب نفت باقیمانده هستند. آسفالتن‌ها با توجه به وزن مولکولی بالا، تنوع ساختار شیمیایی و تمایل به پیوند تشکیل دادن پیچیده‌ترین ترکیبات موجود در نفت خام محسوب می‌شوند. به‌طورکلی نفت باقیمانده شامل تقریباً ۷۹ تا ۸۸ درصد وزنی کربن، ۷ تا ۱۳ درصد وزنی هیدروژن، از مقدار کم تا حدود ۶ درصد وزنی گوگرد، ۲ تا ۸ درصد وزنی اکسیژن، کمتر از ۳ درصد وزنی نیتروژن و مواد دیگر مانند وانادیم، مس، تیتانیوم، روی، کلسیم، آهن که در نفت خام یافت می‌شود. در میان همه اجزای غیر هیدروکربنی، ترکیبات گوگردی به خاطر ایجاد شرایط خوردگی که باعث به وجود آمدن خسارات مختلف در فرایندها می‌شود بسیار حائز اهمیت می‌باشد. ترکیبات گوگردی اصلی در نفت باقیمانده شامل مشتقات آلکیل بنزوتیوفن، مشتقات دی بنزوتیوفن، مشتقات بنزونفتو تیوفن و مشتقات فنانتروتیوفن می‌باشد. بعضی از ترکیبات گوگردی آلی معمول در نفت باقیمانده در شکل ۲ لیست شده است.

۳. روش‌های گوگرد زدایی از سوخت هیدروکربنی سنگین

در این بخش به بررسی روش‌های مختلف گوگردزدایی سوخت‌های هیدروکربنی سنگین، چالش‌های و مزیت‌های هر یک از روش و همچنین پتانسیل اجرایی شدن آن‌ها پرداخته می‌شود. قبل از به وجود آمدن استانداردها جهت کنترل مقدار گوگرد در سوخت‌های غنی از این ماده، رقیق‌سازی یک روش رایج بود. امروزه تکنولوژی‌های مختلفی جهت گوگردزدایی توسعه داده شده است. اما مسئله مهم شناسایی تکنولوژی‌های پیش رو جهت حصول حداقل مقدار گوگرد در سوخت سنگین و مقرون به صرف بودن این روش‌ها می‌باشد.

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]



شکل ۲ . مثال‌هایی از ترکیبات گوگردی آلی در نفت باقیمانده (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱).

۱-۳- گوگرد زدایی هیدروژنی

فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS[3]) در ترکیب با تکنولوژی‌های حذف کربن مانند کک‌زدایی و کراکینگ کاتالیستی سیال[4] به عنوان یک فرایند گوگردزدایی متداول حال حاضر برای سوخت‌های سنگین باقیمانده مورد استفاده قرار می‌گیرد (رانا[5] و همکاران،۲۰۰۷). در اکثر موارد HDS به‌وسیله خوراک‌دهی نفت سنگین و هیدروژن بر روی یک راکتور بستر ثابت با مقدار مناسب از کاتالیست HDS انجام می‌شود. کاتالیست‌های استاندارد این فرایند $NiMo/Al_2O_3$ و $CoMo/Al_2O_3$ هستند، با این‌حال کاتالیست‌های متعدد دیگر نیز برای این فرایند در دسترس می‌باشد. در طی فرایند HDS گوگرد در ترکیبات آلی گوگردی به H_2S تبدیل می‌شود.

ارجحیت انتخاب یک کاتالیست نسبت به دیگری تابع کاربرد آن می‌باشد. در حالت کلی کاتالیست‌های پایه NiMo اغلب هیدروژن‌زا[6] بوده درحالی‌که کاتالیست‌های پایه CoMo هیدروژن‌کافت[7] هستند (تاپسو[8] و همکاران،۱۹۹۶). درنتیجه کاتالیست‌های پایه CoMo برای هیدروکربن‌های غیر اشباع در فرایند HDS ترجیح داده می‌شود، مانند آنچه در فرایند شکست کاتالیستی سیال مطرح است. همچنین کاتالیست‌های پایه NiMo برای برش‌هایی که در آن‌ها نیاز به هیدروژن‌زایی بالا می‌باشد، ترجیح داده می‌شود. بنابراین کاتالیست‌های پایه NiMo می‌توانند برای فرایند HDS جهت حذف ترکیبات سخت واکنش‌پذیر مانند ۴،۶-دی متیل دی بنزوتیوفن بسیار پربازده‌تر باشند (باتالی[9] و همکاران،۲۰۰۰). ذکر این نکته حائز اهمیت است که زمانی که جریان هیدروژن به عنوان عامل محدود کننده مطرح نباشد و زمان تماس به عنوان عامل کلیدی مطرح باشد (که اغلب این مورد در راکتورهای جریانی برقرار است)، کاتالیست‌های پایه NiMo ترجیح داده می‌شود. این در حالی است که کاتالیست‌های پایه CoMo اغلب در راکتورهای سیستم بسته پربازده‌تر هستند (لکرنی[10] و همکاران،۱۹۹۷).

3 Hydrodesulphurization (HDS)
4 Fluid catalytic cracking (FCC)
5 Rana
6 Hydrogenating
7 Hydrogenolysis
8 Topsoe
9 Bataille
10 Lecrenay

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

شرایط تصفیه هیدروژنی به طور معمول از بازه ۲۰۰ تا ۴۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ تا ۱۸ MPa تغییر می‌کند که این شرایط ویژه، تابع درجه گوگردزدایی مورد نیاز و ساختار ترکیبات گوگردی در خوراک می‌باشد. ترکیبات گوگردی آلیفاتیک بسیار واکنش‌دهنده بوده و به طور کامل در طی فرایند HDS حذف می‌شوند (معادلات ۱ الی ۳) (حقیقی و فراهانی،۲۰۲۰):

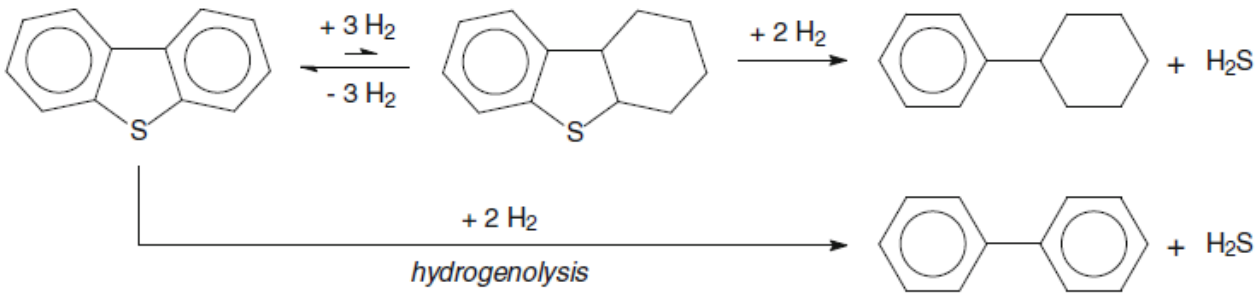
$$\text{Thiols: } R\text{-}SH + H_2 \rightarrow R\text{-}H + H_2S \quad (۱)$$

$$\text{Sulfides: } R_1\text{-}S\text{-}R_2 + 2H_2 \rightarrow R_1\text{-}H + R_2\text{-}H + H_2S \quad (۲)$$

$$\text{Disulfides: } R_1\text{-}S\text{-}S\text{-}R_2 + 3H_2 \rightarrow R_1\text{-}H + R_2\text{-}H + 2H_2S \quad (۳)$$

۱-۱-۳- چالش‌های موجود در فرآیند HDS

حذف ترکیبات گوگردی حاضر در حلقه‌های تیوفنی بسیار سخت می‌باشد. جفت الکترون تنها از سولفور در ساختار الکترون π از سیستم C=C مشارکت می‌کند. پایداری رزونانس در حدود ۱۲۰-۱۳۰ kJ mol^{-1} که مقداری کمتر از بنزن (۱۶۰-۱۷۰kJ mol^{-1}) دارد (هاردوق[11]،۲۰۰۹). در عین حال به اندازه کافی مناسب برای فرایند HDS می‌باشد. با توجه به شکل ۳ دو مسیر مختلف برای گوگردزدایی را می‌توان متصور شد. حداقل مسیر متمرکز هیدروژن مربوط به هیدروژن‌کافت می‌باشد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد پایداری رزونانس گوگرد در حلقه‌ی تیوفنی هیدروژن‌کافت مستقیم را سخت کرده و مسیر اصلی HDS نیازمند حلقه‌های آروماتیک اشباع قبل از فرایند HDS می‌باشد. بااین‌حال غلظت تعادلی محصولات هیدروژن‌دار شده پایین است چراکه نیروی محرکه قابل توجهی برای آروماتیک دار کردن به وسیله هیدروژن زدایی وجود دارد.



شکل ۳ . مسیرهای هیدروژن‌زایی و هیدروژن زدایی گوگردزدایی هیدروژنی دی بنزوتیوفن (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱).

پایداری رزونانس تیوفن همچنین مانع شکست شده و توجیه می‌کند که چرا اغلب ترکیبات گوگردی تیوفنی در محصول نهایی کک در طی فرایند FCC حضور دارند (کرما[12] و همکاران،۲۰۰۱). شکست هیدروژنی فرایند هیدروژن‌دار کردن آروماتیک را تسهیل کرده که شرایط گوگردزدایی به وسیله‌ی شکست و همچنین هیدروژناسیون را فراهم می‌کند. مصرف کاتالیست‌های شکست هیدروژنی برای سوخت‌های سنگین فرایند HDS را بهبود نمی‌بخشد، اما در نیل رسیدن به باز کردن حلقه‌های انتخابی باعث کیفیت برش می‌شود (سانتانا[13] و همکاران،۲۰۰۶).

11 Hartough
12 Corma
13 Santana

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

با وجود اینکه HDS برای ارتقاء سوخت‌های سنگین به طور صنعتی استفاده می‌شود، میزان تأثیرگذاری آن توسط برخی خواص سوخت‌های سنگین مانند زیر تحت تأثیر قرار می‌گیرد (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱):

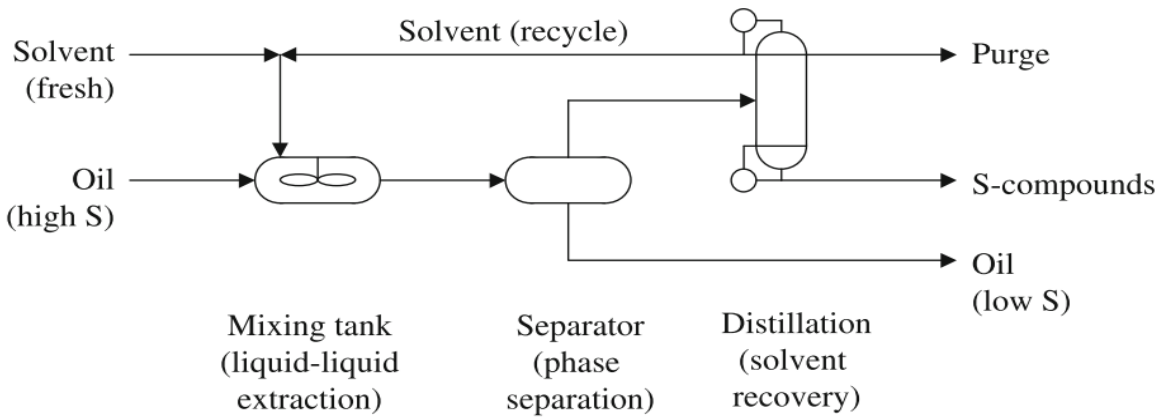
- غلظت بالای فلزات که باعث تولید رسوب و غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود.
- گرایش به گرفتگی و کک سازی که باعث کاهش کارایی کاتالیست می‌شود.
- سایز مولکولی که دسترسی به کاتالیست‌های با سایز کوچک‌تر را محدود می‌کند.
- حفاظت فضایی گوگردهای تیوفنی که جذب برای HDS را سخت می‌کند.

علاوه بر این حذف ترکیبات گوگردی بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل‌دار شده‌ی آن‌ها نیاز به شرایط ویژه‌ای مانند فشار و دمای عملیاتی بسیار بالا، به کار بردن کاتالیست فعال بیشتر و مصرف بیشتر هیدروژن بوده که در نتیجه هزینه‌های آن نیز افزایش می‌یابد. به‌علاوه فرایند اعمال چنین شرایطی در فرایند HDS متحمل مسائل ایمنی و تمهیدات محیط زیستی بیشتری خواهد شد (ساتبا،۲۰۱۳).

با توجه به محدودیت‌های ذکر شده در روش HDS و همچنین محدودیت‌های جدید برای استانداردهای حداقل مقدار گوگرد در سوخت‌ها، نیاز به توسعه تکنولوژی‌های جدید بیش از بیش در صنعت پالایش احساس می‌شود. درنتیجه فرایندهای گوگردزدایی مکمل یا ثانویه شامل گوگردزدایی جذبی، گوگردزدایی به روش‌های بیولوژیکی، گوگردزدایی استخراجی و گوگردزدایی به روش اکسیداسیون به‌عنوان روش‌های دیگر جهت رسیدن به حداقل مقدار گوگرد در سوخت‌های هیدروکربنی سنگین مطرح می‌باشند. با این وجود روش‌های ذکر شده با چالش‌هایی روبه‌رو می‌باشند. مسائلی از قبیل ظرفیت جاذب، احیا و ماندگاری در گوگردزدایی به روش جذب از مسائل مورد بحث در این روش می‌باشد. در ادامه به بررسی روش‌های مختلف گوگردزدایی و چالش‌های پیش روی هر کدام از آن‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۳- گوگردزدایی استخراجی

گوگردزدایی استخراجی بستگی به حلالیت ترکیبات آلی گوگرد در حلال‌های مشخص دارد. در واقع این یک فرایند استخراجی مایع-مایع می‌باشد که دو فاز مایع بایستی امتزاج‌پذیر باشند. اجزای مختلف یک فرایند استخراجی در شکل ۴ آورده شده است. در مخزن اختلاط خوراک با حلال مربوطه مخلوط شده و ترکیبات گوگردی به داخل حلال مربوطه استخراج می‌شود (به دلیل حلالیت بالاتر آن‌ها در حلال). سپس در بخش جداکننده هیدروکربن از حلال جدا می‌شود. بعد از جداسازی، هیدروکربن تصفیه شده با مقدار کمتر گوگرد تحت فرایندهای دیگر قرار می‌گیرد. در طی فرایند تقطیر ترکیبات آلی گوگردی از حلال جدا شده و حلال بازیابی شده به داخل تلنک ذخیره اختلاطی بازگرداننده می‌شود.



شکل ۴ . فرایند کلی گوگردزدایی استخراجی توسط استخراج با یک حلال با نقطه جوش پایین (ساتبا،۲۰۱۳).

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۱-۲-۳- چالش‌های موجود در فرایند گوگردزدایی استخراجی

فرایند گوگردزدایی استخراجی به خاطر کاربرد صنعتی مستقیم آن، عدم نیاز به هیدروژن و شرایط فرایندی متوسط یک روش مورد توجه می‌باشد (بابیچ[14] و مولین[15]، ۲۰۰۳). در واقع ماده خام ورودی از لحاظ شیمیایی تبدیل نشده و فرایند استخراجی به طور کامل فیزیکی می‌باشد. با این‌حال مشکلاتی ممکن است در این فرایند وجود داشته باشد (فورته[16]،۱۹۹۵؛ فوناکشی[17] و آیدا[18]،۱۹۹۵):

الف) حلالیت ترکیبات آلی گوگردی به عنوان محدودیت در بازده فرایند استخراجی مطرح می‌باشد. بنابراین انتخاب حلال مناسب برای بازده گوگردزدایی بسیار حیاتی می‌باشد. انواع مختلفی از حلال‌ها مانند استون، اتانول و پلی اتیلن گلیکول مورد استفاده قرار گرفته‌اند که نتیجه‌ی آن‌ها در حدود ۵۰-۹۰ درصد گوگردزدایی با توجه به تعداد مراحل استخراج می‌باشد.

ب) جهت جداسازی کامل بین فاز آلی و حلال، دو فاز بایستی امتزاج‌ناپذیر باشند. حلال همچنین بایستی حلالیت تعادلی پایینی در فاز آلی داشته تا هدررفت حلال در طی فرایند را محدود کند.

ج) ویسکوزیته فاز آلی و حلال جهت بهبود فرایند اختلاط و استخراج بایستی در حد امکان بسیار پایین باشد. این یک مشکل مهم برای سوخت سنگین محسوب شده که نیازمند فرایند استخراج در دمای بالا جهت کاهش ویسکوزیته می‌باشد. این مسئله همچنین محدودیت‌های فراریت حلال را به همراه خواهد داشت که ادامه فرایند تحت عملیات فشار بالا را منجر خواهد شد.

د) حلال بایستی نقطه جوش متفاوتی نسبت به ترکیبات گوگردی استخراج شده از سوخت داشته باشد. به دلیل حجم بالای مورد استفاده از حلال نسبت به ترکیبات گوگردی استخراج‌شده ترجیحاً استفاده از حلال با دمای جوش بالاتر نسبت به ترکیبات گوگردی در دستور کار قرار می‌گیرد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که این یک امتیاز مثبت برای سوخت سنگین نمی‌باشد و در این مورد حلال با دمای جوش کمتر بایستی مورد استفاده قرار بگیرد. این مسئله باعث افزایش بالای قیمت بازیابی حلال می‌شود.

ث) حلال بازیابی شده ممکن است شامل ترکیباتی باشد که از فاز آلی استخراج شده و نتوان به طور پربازده به وسیله تقطیر جدا کرد. در طی بازیابی حلال غلظت این مواد افزایش یافته و نیاز به تصفیه آن‌ها خواهد بود.

نیاز به استفاده از حلال سبک‌تر و پتانسیل هدررفت حلال در اثر حل شدن در محیط پیچیده‌ای همچون سوخت‌های سنگین اقتصادی بودن فرایند استخراجی برای سوخت‌های سنگین را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

۳-۳- گوگردزدایی استخراجی با مایعات یونی

مایعات یونی به عنوان یک گزینه مناسب جهت انجام فرایند گوگردزدایی استخراجی مطرح می‌باشند. در مقالات مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم، پیریدینیوم یا کیونولینیوم با آنیون‌هایی مانند آلکیل سولفات، آلکیل فسفات و یا آنیون‌های شامل هالوژن به عنوان مناسب‌ترین مایعات یونی با مشخصات خوب استخراجی مطرح شده‌اند (سیبرگر[19] و جس[20]،۲۰۱۰). مایعات یونی ایده‌آل دارای ضریب توزیع بالا برای ترکیبات گوگردی، حلالیت متقابل پایین برای هیدروکربن‌ها، ویسکوزیته پایین و سرعت بالای جداسازی بعد از اختلاط و استخراج می‌باشند. متأسفانه عملکرد مایعات یونی واقعی برای استخراج مایع-مایع از مطلوبیت ایده‌آل فاصله دارد.

بااین‌حال اگرچه مایعات یونی دارای ضریب توزیع بالایی برای ترکیبات گوگردی مدل مانند دی بنزوتیوفن در سوخت مدل می‌باشند، ضریب توزیع آن‌ها در برش‌های واقعی نسبتاً پایین می‌باشند. در واقع مایعات یونی حلال‌های مناسبی برای گوگردزدایی استخراجی برش‌های

14 Babich
15 Moulijn
16 Forte
17 Funakoshi
18 Aida
19 Seeberger
20 Jess

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

واقعی نمی‌باشد. این مسئله برای سوخت‌های سنگین به‌مراتب سخت‌تر می‌باشد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که بازده فرایند استخراجی با استفاده از مایعات یونی زمانی که ترکیبات آلی گوگردی از ابتدا به ترکیبات سولفوکسید و سولفون اکسید شده باشند، بیشتر می‌باشد، چرا که ترکیبات گوگرددار اکسید شده ضریب توزیع بالاتری دارند.

مایعات یونی حلال‌های با نقطه جوش بالا بوده لذا بازیابی ترکیبات گوگردی استخراج شده از آن‌ها چالش‌برانگیزتر از حلال‌های آلی می‌باشد. برخی از روش‌های بازیابی ارائه‌شده توسط محققین عبارت‌اند از:

۱) حذف مستقیم ترکیبات گوگردی از مایعات یونی توسط فرآیند تقطیر. نقطه جوش ترکیبات گوگرددار سنگین‌تر نظیر دی‌بنزوتیوفن‌های آلکیل‌دار بالا بوده (بیش از ۳۴۰ درجه سلسیوس) و نیاز به عملیات تقطیر در خلاء می‌باشد. لذا این روش تنها برای گوگردزدایی از برش‌های نفتی سبک‌تر قابل اجرا است.

۲) ترکیبات گوگرددار می‌توانند مجدداً توسط یک حلال با نقطه جوش پایین استخراج گردند. البته این امر نیاز به یک مرحله جداسازی اضافی دارد. در ابتدا مایع یونی باید جهت استفاده مجدد استخراج شده و سپس حلال جدید مورد استفاده (حاوی ترکیبات گوگرددار) با استفاده از فرایند تقطیر از ترکیبات گوگرددار عاری گردد.

۳) از طریق افزودن آب می‌توان ترکیبات گوگرددار را از مایع یونی جدا کرد. در صورت اضافه‌شدن آب کافی به سیستم، ضریب توزیع ترکیبات گوگرددار در مایعات یونی به میزان زیادی کاهش پیدا کرده و تقریباً به صفر می‌رسد. ترکیبات گوگرددار همراه با برخی هیدروکربن‌های سبک استخراج‌شده می‌توانند در آب حل‌شده و یا تشکیل یک فاز مایع جدید دهند. حتی ترکیبات گوگرددار ممکن است رسوب کنند. اگر ترکیبات گوگردی اکسید شوند، این استراتژی کارآیی بیشتری دارد. قبل از اینکه مایعات یونی بازیابی شوند، آب باید حذف شود. تبخیر آب از مایعات یونی مرحله‌ای مهم در این فرآیند از لحاظ مصرف انرژی است. محققین فرآیند تبخیر چندمرحله‌ای (تبخیر چهار مرحله‌ای) در دما و فشارهای مختلف را برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی پیشنهاد کرده‌اند(سیبرگر و جس،۲۰۱۰). در صورت استفاده از تبخیر چند مرحله‌ای، انرژی مورد نیاز با میزان انرژی مصرفی در فرآیند HDS متداول برابری می‌کند.

۱-۳-۳- چالش‌های موجود در فرایند گوگردزدایی استخراجی با مایعات یونی

گوگردزدایی استخراجی با مایعات یونی، بسیاری از مزایایی را که قبلاً برای استخراج با حلال آلی ذکر شد، در خود دارد. معایب این روش شامل هزینه‌های بالا و حساسیت برخی از مایعات یونی به آب بوده که باعث شده تا از قابلیت کاربرد صنعتی این روش در مقیاس بزرگ کاسته شود (ابرو[۲۱] و همکاران،۲۰۱۴).

تاکنون هیچ مطالعه‌ای در خصوص استفاده از روش گوگردزدایی استخراجی برای سوخت سنگین گزارش نشده است. با توجه به مشکلاتی که در خصوص روش مذکور ذکر شد، این امر جای تعجب ندارد. با توجه به مطالب عنوان شده می‌توان گفت که گوگردزدایی از سوخت سنگین از طریق استخراج با مایع یونی قابلیت اجرایی چندانی ندارد.

۴-۳- گوگردزدایی جذبی

گوگردزدایی از طریق جذب به قابلیت یک جاذب جامد برای گزینش ترکیبات گوگرددار آلی از سوخت بستگی دارد. اثربخشی این روش به خواص ماده جاذب نظیر گزینش‌پذیری آن برای جذب ترکیبات آلی گوگرددار نسبت به هیدروکربن‌ها، ظرفیت جذب، دوام و قابلیت بازیابی آن بستگی دارد. گوگردزدایی جذبی به دو روش می‌تواند انجام گردد (کرما[۲۲] و همکاران،۲۰۰۱):

۱) جذب فیزیکی، که در آن جداسازی سبب تغییر ساختار شیمیایی ترکیبات گوگردی نمی‌گردد. انرژی مورد نیاز برای عملیات احیاء بستگی به قدرت جذب دارد. با توجه به فیزیکی بودن جذب در این روش، انرژی زیادی مورد نیاز نیست.

21 Abro

22 Corma

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۲) جذب واکنشی، که شامل واکنش شیمیایی بین ترکیبات گوگرددار آلی و سطح جاذب جامد است. گوگرد معمولاً به صورت سولفید به سطح جاذب متصل می‌شود. بسته به فرایند و ماهیت مواد اولیه، گوگرد معمولاً به صورت H_2S، SO_x یا گوگرد عنصری حذف می‌شود. مواد مختلفی به عنوان جاذب برای گوگردزدایی جذبی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. از این میان، می‌توان به کربن فعال، زئولیت، سیلیس- آلومینیم آمورف و چارچوب‌های آلی- فلزی[۲۳] (MOF) اشاره نمود. به‌رغم میزان گوگردزدایی قابل قبول که در شرایط واکنشی ملایم در مطالعات آزمایشگاهی حاصل شده است، تاکنون حتی عملکرد بهترین جاذب‌ها نیز برای کاربردهای صنعتی نامطلوب بوده است.

۱-٤-۳- چالش‌های موجود در فرایند گوگردزدایی جذبی

در خصوص استفاده از فرایند گوگردزدایی جذبی برای سوخت سنگین، علیرغم محتوای بالای گوگردی که در سوخت سنگین وجود دارد، به علت فقدان دسترسی مولکول‌های بزرگ سوخت به منافذ باریک جاذب و ممانعت فضایی، اثربخشی فرایند جذب کاهش می‌یابد. در این راستا بسیاری از مشکلات موجود در فرآیند HDS کاتالیستی در فرایند گوگردزدایی جذبی نیز مشاهده می‌شود، زیرا در هر دو روش جذب بر روی یک سطح جامد انجام می‌گردد (ساها[۲۴] و همکاران،۲۰۲۱).

۵-۳- گوگردزدایی اکسایشی

از میان فرآیندهای گوگردزدایی مختلف، فرآیند گوگردزدایی اکسایشی (ODS[25]) به خاطر امتیازهای ویژه‌ای مانند شرایط ملایم، توانایی حذف ترکیبات آلی سخت واکنش‌پذیر و عدم نیاز به استفاده از هیدروژن در فرآیند بسیار مورد توجه قرار گرفته است. گوگردزدایی اکسایشی با توجه به نام آن شامل یک واکنش شیمیایی بین ماده اکسنده و گوگرد جهت تسریع فرآیند گوگردزدایی می‌باشد. هرچند به ODS به عنوان یک فرآیند واحد اشاره می‌شود، در واقع این فرآیند شامل دو مرحله مجزا می‌باشد. مرحله اول، اکسایش گوگرد است که ماهیت ترکیبات گوگردی را تغییر می‌دهد. مرحله دوم حذف گوگرد است که از ویژگی‌های ترکیبات گوگرد اکسید شده به منظور حذف آن‌ها استفاده می‌شود. درواقع روش ODS یک فرایند دو مرحله‌ای بوده که ترکیبات آلی گوگردی ابتدا به سولفوکساید و سولفون‌ها اکسید شده و سپس این ترکیبات قطبی حاوی ترکیبات گوگردی به وسیله حلال مناسب یا از طریق یک فرایند جداسازی متداول مانند جذب جدا می‌شوند. اخیراً بررسی‌های متعددی در منابع علمی در رابطه با فرآیند ODS گزارش شده است (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱).

شایع‌ترین کاربرد صنعتی ODS ، شیرین‌سازی است. شیرین‌سازی یک فرایند تصفیه است که برای تبدیل تیول‌ها به دی‌سولفیدها مورد استفاده واقع می‌شود.

$$2R-SH+{}^{1}/_{2}\,O_2 \rightarrow R-S-S-R+H_2O \qquad (۴)$$

در کاربردهای صنعتی، تیول‌ها در یک محیط بازی قرار داده می‌شوند تا واکنش‌پذیری آن‌ها به اکسیژن افزایش یابد. به دلایل اقتصادی از محلول سود سوز (NaOH) به عنوان باز استفاده می‌شود. همچنین از هوا به عنوان ماده اکسنده و از یک کاتالیزور همگن برای افزایش سرعت واکنش استفاده می‌شود. این فرآیند برای تیول‌ها انتخابی بوده و انواع دیگر ترکیبات گوگرددار در این فرآیند تبدیل نمی‌شوند. بنابراین فرآیند شیرین‌سازی مذکور ارتباطی با گوگردزدایی از سوخت سنگین نخواهد داشت، زیرا مقدار تیول در سوخت سنگین بسیار کم است. آن نوع از فرایند ODS که متناسب با گوگردزدایی از سوخت سنگین باشد، اکسایش گوگرد در ترکیبات سولفیدی و تیوفنیکی به سولفوکسید و سولفون‌ها می‌باشد (پلسنر[۲۶]،۱۹۷۸):

23 Metal organic framework

24 Saha

25 Oxidative desulfurization (ODS)

26 Plesniar

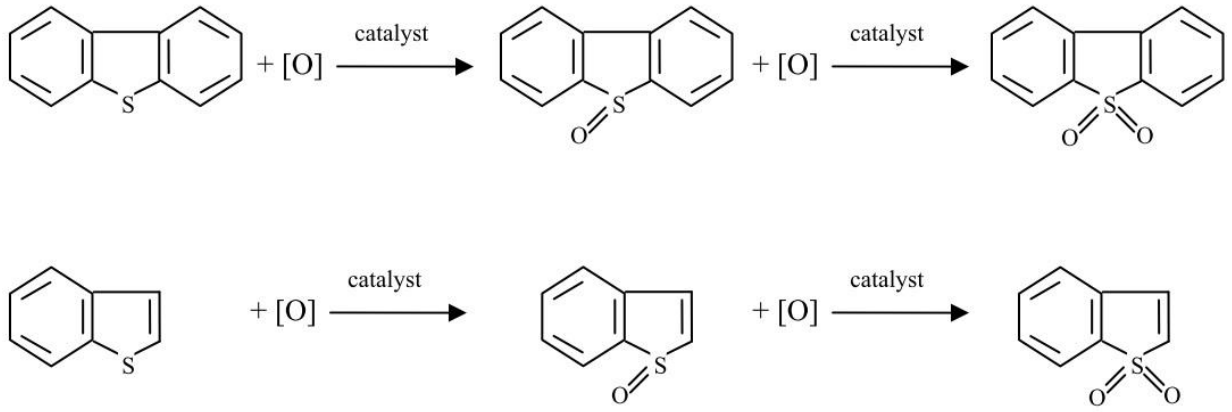
[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

$$R-S-R' + {}^{1}/_{2}O_2 \rightarrow R-(SO)-R' \quad (۵)$$

$$R-S-R' + O_2 \rightarrow R-(SO_2)-R' \quad (۶)$$

سولفوکسیدها و سولفون‌ها دارای دو ویژگی هستند که متفاوت از ویژگی‌های ترکیبات گوگرد اکسید نشده بوده و فرایند گوگردزدایی را تسهیل می‌کند. اولاً، سولفوکسیدها و سولفون‌ها قطبی‌تر از ترکیبات گوگردی اکسید نشده هستند، که این امر گزینش‌پذیری را در خلال استخراج با حلال افزایش می‌دهد. دوما، استحکام باند C-S هنگامی‌که گوگرد اکسید می‌شود، کاهش می‌یابد (فوناکشی و آیدا،۱۹۹۵). بنابراین، حذف ترکیبات گوگرددار اکسید شده از طریق تجزیه حرارتی راحت‌تر انجام می‌گردد. یک جنبه مهم استفاده از این روش، پیاده‌سازی آن برای استفاده در سوخت‌های هیدروکربنی سنگین می‌باشد.

اگرچه اکسایش مسائلی مانند اتلاف حلال و هزینه انرژی مرتبط با بازیافت حلال را کاهش نمی‌دهد، گزینش‌پذیری استخراج را بهبود می‌بخشد. خواص فیزیکی و شیمیایی سولفون‌ها برای مثال نقطه جوش، قطبیت و حلالیت در حلال‌های مختلف به‌طور قابل ملاحظه‌ای با ترکیبات گوگردی اولیه متفاوت می‌باشد. به طور کل سولفون دارای نقطه جوش بالاتر و قطبیت بالای آن باعث حلالیت مناسب آن در حلال‌های قطبی می‌شود. درنتیجه سولفون به‌راحتی از طریق تقطیر، استخراج حلال و جذب جدا می‌شود. شمایی از فرایند ODS در شکل ۵ مشاهده می‌شود.



شکل ۵ . واکنش‌های کلی BT و DBT در فرایند ODS (ساتبا،۲۰۱۳).

روش اکسایش ترکیبات گوگردی می‌تواند با عامل‌ها و روش‌های فرایندی متفاوتی انجام شود که قطعاً کم‌هزینه‌ترین و پربازده‌ترین روش هدف می‌باشد.

- اکسایش در یک محیط اسیدی به‌ویژه استفاده از هیدروژن پراکسید و اسیدهای کربوکسیلیک کوتاه زنجیر مانند اسید فرمیک و اسید استیک. اکسایش در دمای پایین انجام می‌شود، معمولاً در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت. متعاقب اکسایش، تصفیه حرارتی در محدوده ۳۵۰-۴۵۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود تا پیوند C-S که در مواد اکسید شده تضعیف شده‌اند، شکسته شوند. درجه حرارت تصفیه حرارتی طوری انتخاب شده است که تخریب حرارتی هیدروکربن‌ها به حداقل برسد (هرون[۲۷]، ۱۹۸۸).

27 Herron

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

- اکسایش توسط یک عامل اکسیدکننده مانند هوا در دمای ۸۰ تا ۱۸۰ درجه سلسیوس در حضور کاتالیست‌های غیر اسیدی ارتقاء داده شده با فلزات. پس از اکسایش، عملیات حرارتی در دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس و ترجیحاً در محدوده ۴۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود تا عمده ترکیبات گوگردی به صورت گاز SO_2 آزاد گردند. پس از این مرحله گوگردزدایی هیدروژنی کاتالیستی انجام می‌گردد (بنتلی[۲۸] و همکاران، ۱۹۶۱).
- اکسایش اجزاء گوگردی به گونه‌های اکسیژن-گوگردی از طریق در تماس قرار دادن مواد با یک عامل اکسیدکننده در یک محیط محلول اسیدی. سپس پیوندهای C-S ماده اکسید شده از طریق تماس با یک هیدروکسید فلز قلیایی مذاب شکسته شده، ترکیبات گوگردی محلول در آب تولید می‌کنند. در ادامه ترکیبات گوگردی محلول در آب را می‌توان از جزء هیدروکربنی جدا کرد (فردریک[۲۹] و همکاران، ۱۹۶۱).
- ترکیبات حاوی گوگرد با استفاده از یک عامل اکسید کننده، مانند پراکسید، اکسید می‌شوند. سپس محصول اکسید شده با یک حلال هیدروکربنی پارافینی سبک در تماس قرار داده می‌شود تا جزء با محتوای گوگرد پایین‌تر بازیابی گردد (والاس[۳۰] و هملیچ[۳۱]، ۱۹۶۸).
- اکسایش به‌وسیله‌ی یک عامل اکسیدکننده مانند هیدروژن پراکسید در حضور یک اسید مانند استیک اسید و یک کاتالیست پایه تیتانیومی. واکنش در دمای حدود ۵۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود، هرچند محدوده دمای ۲۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس ادعا شده است. این فرایند برای حذف ترکیبات گوگردی و نیتروژنی مدل مورد استفاده قرار گرفته و با استفاده از برش‌های نفت خام مورد ارزیابی قرار گرفته است (کول[۳۲] و همکاران، ۱۹۶۸؛ آماراتونگا[۳۳] و همکاران، ۲۰۰۸).

۱-۵-۳- اکسایش خودبه‌خودی[۳۴] (اتواکسیداسیون)

روش اکسایش خودبه‌خودی درواقع اکسایش به‌وسیله‌ی اکسیژن اتمسفری یعنی اکسیژن موجود در هوا می‌باشد. معمول‌ترین توصیف برای فرایند اکسایش خودبه‌خودی شامل تولید گونه‌های هیدروپراکسی می‌باشد، که یک ماده واسطه کلیدی بوده که به‌وسیله‌ی اکسیژن تشکیل می‌شود. فرایند اکسایش از طریق یک مکانیسم رادیکال آزاد انجام می‌شود. این فرایند به‌راحتی در دمای پایین انجام‌شده و شرایط معمول برای اتواکسایش انتخابی کمتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس و در نزدیکی فشار اتمسفر می‌باشد. اکسایش شدیدتر در پروسه‌هایی مانند سخت شدن قیر[۳۵] برای تولید آسفالت جاده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد (لیتز[۳۶] و همکاران، ۲۰۱۳). در طی فرایند اکسایش خودبه‌خودی برای سوخت سنگین، بعضی از گوگردها به صورت SO_2 حذف می‌شوند. اکثر ترکیبات گوگردی به سولفوکسید و سولفون تبدیل می‌شوند، که می‌توان آن‌ها را با استفاده از یک فرایند ثانویه از نفت تصفیه شده جدا کرد.

جهت تجزیه و تحلیل تغییرات فیزیکی و شیمیایی پس از انجام فرآیند اکسایش بر روی سوخت سنگین و قیر حاصل از ماسه‌های نفتی[۳۷]، آزمایش‌های مختلفی انجام شده است. بررسی‌ها نشان‌داده که دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس یک درجه حرارت آستانه مهم است که بر فرایند

28 Bentley
29 Frederick
30 Wallace
31 Heimlich
32 Cole
33 Amaratunga
34 Autoxidation
35 Bitumen hardening
36 Litz
37 Oil sands derived bitumen

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

ODS قیر تأثیرگذار است، به طوری که در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس تغییر در درجه واکنش مشاهده شده است. در دمای زیر ۱۵۰ درجه سلسیوس، یک رژیم اتواکسایش درجه اول سریع و در دمای بالای ۱۵۰ درجه سلسیوس، یک رژیم اتوکسیداسیون درجه دوم با میزان اکسایش اندک مشاهده می‌شود (واسیلیو[۳۸] و همکاران، ۲۰۰۱).

در خلال اکسایش نفت خام، برخی از مولکول‌های هیدروکربنی نیز می‌توانند اکسید شوند. محصولات اکسایش نامحلول شکل گرفته به‌صورت رسوبات ظاهر می‌شوند. در مقایسه با برش‌های نفتی سبک‌تر، زمانی که عملیات اکسایش بر روی قیر حاصل از ماسه‌های نفتی انجام می‌شود، شکل‌گیری رسوبات بیشتر است.

۲-۵-۳- چالش‌های موجود در فرایند اکسایش خودبه‌خودی

یکی از چالش‌های کلیدی که در خصوص کاربرد روش اکسایش خود به خودی برای اکسایش سوخت سنگین مطرح می‌شود، اجتناب از واکنش‌های اضافی رادیکالی آزاد می‌باشد. این واکنش‌ها باعث افزایش قابل‌توجه ویسکوزیته سوخت می‌شوند (بابو[۳۹] و کرماک[۴۰]،۱۹۸۳).

۳-۵-۳- اکسایش شیمیایی

اکسایش مستقیم شیمیایی توسط پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، یا یک هیدروپروکسید آلی، معمولاً در مطالعات ODS یافت می‌شود. ترکیبات حاوی گوگرد به‌طور مستقیم توسط هیدروپراکسید اکسید می‌شوند تا یک سولفوکسید و سپس یک سولفون تشکیل شود (بابو[۴۱] و کرماک[۴۲]،۱۹۸۴).

$$R' - S - R + 2RO_2H \rightarrow R'\text{-}(SO_2)\text{-}R + 2ROH \ , RH \ or \ Alkyl \qquad (۷)$$

٤-۵-۳- چالش‌های موجود در فرایند اکسایش شیمیایی

استوکیومتری واکنش نشان می‌دهد که حتی اگر اکسایش گوگرد انتخابی باشد، دو مول از پراکسید برای هر اتم گوگرد مورد نیاز است تا به یک گروه سولفون اکسید شود. در عمل برخی از پراکسیدها به O_2 تجزیه شده و اتم‌های گوگرد را اکسید نمی‌کنند، که این امر اکسایش شیمیایی با استفاده از پراکسیدها را پرهزینه می‌سازد (هودا[۴۳] و همکاران،۲۰۱۸).

۵-۵-۳- اکسایش کاتالیستی

در بین مطالعات متعدد در خصوص اکسایش کاتالیزوری، تعدادی از روش‌ها متمایز هستند. استفاده از برخی کاتالیزورهای اکسایش، سبب کاهش انرژی اکسایش از طریق تسهیل واکنش بر روی سطح فعال کاتالیستی می‌گردد. برخی دیگر به عنوان حامل‌های اکسیژن عمل می‌کنند و فعالیت اکسایش بیشتری نسبت به اکسیژن دارند. همچنین کاتالیست‌هایی نیز وجود دارند که تجزیه هیدروپراکسیدها را تسهیل می‌کنند و از این طریق واکنش اکسایش را تسریع می‌کنند.

38 Vassiliev
39 Babu
40 Cormack
41 Babu
42 Cormack
43 Houda

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

حامل‌های اکسیژن می‌توانند ترکیبات گوگرد را در نفت خام به طور انتخابی اکسید کنند و توسط اکسیژن مولکولی بازسازی شوند. این یک فرایند دو مرحله‌ای است که با اکسایش ترکیبات گوگرد توسط حامل اکسیژن و سپس احیاء حامل اکسیژن همراه است (بابو و کرماک،۱۹۸۴).

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی می‌تواند از طریق افزودن غلظت‌های پایین یون‌های فلزی تسریع شود. افزایش میزان اکسایش در حضور کاتالیزورهایی مانند فنولات‌های مس (II)، نمک‌های آهن (III)، کاتالیست‌های NiMo، نمک‌های کبالت و غیره گزارش شده است. این یون‌های فلزی می‌توانند در صورت نیاز با قرارگیری بر روی مواد مناسب (مانند آلومینا و کربن فعال)، به منظور بهبود قابلیت بازیابی، به صورت هتروژن درآیند، هرچند در این صورت قابلیت دسترسی اجزاء واکنش به آن‌ها کاهش خواهد یافت.

در حضور یون‌های فلزی، دمای مورد نیاز برای گوگردزدایی پایین می‌آید. این فلزات سبب تسریع تجزیه هیدروپراکسیدهای آلی می‌گردند، که مواد واسطه اولیه برای فرایند اتواکسایش هستند. بسته به مواد اولیه، اکسنده و کاتالیست، درجه حرارت برای مرحله اکسایش معمولاً در محدوده بین ۸۰ تا ۱۸۰ درجه سلسیوس بوده و مقدار اکسیژن مورد نیاز برابر است با یک الی شش اتم اکسیژن فعال در عامل اکسید کننده به ازای هر اتم گوگرد در مواد اولیه (بنتلی و همکاران، ۱۹۶۱). اکسایش می‌تواند در شرایط ملایم‌تر نیز انجام شود. به عنوان مثال، گزارش شده است که در حضور نمک‌های آهن (III)، گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگرددار تیوفنی و تبدیل آن‌ها به سولفوکسیدها و سولفون‌های مربوطه در ۲۵ درجه سانتی‌گراد رخ داده است (عطار[۴۴] و کورکوران[۴۵]، ۲۰۰۱).

۶-۵-۳- چالش‌های موجود در فرایند اکسایش کاتالیستی

اکسایش کاتالیستی موضوعی است که به خوبی توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن برای اکسایش سوخت سنگین از همان معایبی رنج می‌برد که قبلاً در خصوص استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن برای فرایند HDS از سوخت سنگین ذکر شد. دسترسی به کاتالیست و ایجاد رسوب از موانع جدی در این زمینه محسوب می‌گردند. از سوی دیگر، کاتالیزورهای همگن این معایب را ندارند، اما عیب آن‌ها این است که نمی‌توانند به‌راحتی از سوخت سنگین بازیابی شوند، که این امر مجموعه‌ای از مشکلات خاص خود را ایجاد می‌کند (حسین[۴۶] و همکاران،۲۰۱۹).

۷-۵-۳- اکسایش فوتوشیمیایی

بر اساس گزارش‌ها، اکسایش فوتوشیمیایی دارای بازده بالایی بوده و در شرایط ملایم عملیاتی قابل انجام است (ما[۴۷] و دیگرن،۲۰۰۷). این روش شامل دو مرحله می‌شود: اول، ترکیبات گوگردی از سوخت به یک حلال قطبی منتقل می‌شود و پس از آن فوتواکسیدشدن و یا تجزیه فوتوشیمیایی تحت اشعه ماوراءبنفش انجام می‌گیرد. از نظر شیمیایی، اکسایش به این روش شبیه به روش‌های دیگر است، با این تفاوت که به جای انرژی حرارتی، انرژی از طریق نور تأمین می‌شود. تاکنون روش‌های فوتوشیمیایی مختلفی برای تصفیه سوخت‌های سبک از ترکیبات آلی گوگرددار مانند تیوفن، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن ارائه شده است. اساس کار اکسایش فوتوشیمیایی استفاده از فوتوکاتالیست است. فوتوکاتالیست ناهمگن به عنوان یک ابزار کارآمد برای تجزیه آلاینده‌های آلی گوگردی می‌باشد (عبدالهی[۴۸] و همکاران، ۲۰۲۲). از نور در حضور یک فوتوکاتالیست نیمه‌هادی برای تسریع در تخریب مولکول‌های آلاینده‌های آلی گوگردی استفاده می‌شود. نوع تابش استفاده شده بستگی به نوع کاتالییست دارد، به عنوان مثال دی‌اکسید تیتانیوم خالص در حضور نور فرابنفش فعال

44 Attar
45 Corcoran
46 Hossain
47 Ma
48 Abdollahi

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

می‌گردد. چنانچه ساختار فوتوکاتالیست اصلاح گردد، از نور مرئی نیز می توان برای فعال سازی آن استفاده نمود و به مراتب هزینه‌های واکنش را کاهش داد (استوار[۴۹] و همکاران، ۲۰۲۳).

۸-۵-۳- چالش‌های موجود در فرایند اکسایش فوتوشیمیایی

هر چند حذف گوگرد به میزان مطلوب (۹۰ درصد) در آزمایش‌ها بر روی سوخت‌های سبک مدل به‌دست‌آمده است، با این وجود مرحله اولیه یعنی استخراج از سوخت به حلال، از کاربرد این روش برای سوخت سنگین جلوگیری می‌کند (عبدالهی و همکاران، ۲۰۲۲؛ استوار و همکاران، ۲۰۲۳).

۹-۵-۳- گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت

فرایند گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت (UAOD[50]) به عنوان یک تکنولوژی امیدبخش جهت رسیدن به استانداردهای لازم میزان گوگرد در دیزل و برش‌های میان تقطیر شناخته شده می‌باشد. درواقع تأثیرات منحصربه‌فرد مرتبط با انتشار امواج مافوق صوت مانند هسته‌زایی، رشد و متلاشی شدن حباب‌های در مقیاس میکرو، به علاوه جریان‌های صوتی که باعث به وجود آمدن جابه‌جایی در بالک سیال مورد نظر می‌شود، می‌تواند سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش دهد. این عمل درواقع با افزایش سطح تماس بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر و همچنین اثرات شیمیایی ناشی از پدیده‌ی کاویتاسیون رخ می‌دهد. به همین منظور روش‌های متعددی متناسب با فرایند UAOD شامل استفاده از اکسیدکننده‌های مختلف ، کاتالیست‌های انتقال فلزی هموژن ، عامل انتقال فاز، کاتالیست‌های فلزی هتروژن، استخراج کننده و جاذب و همچنین بررسی پارامترهای مؤثر عملیاتی مانند برهمکنش بین پارامترهای مختلف، توان التراسونیک، دما و زمان تحت امواج مافوق صوت توسعه یافته است (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱).

گوگردزدایی اکسایشی توسط امواج فراصوت، انرژی را برای فرآیند اکسیداسیون فراهم می‌کند، اما اکسیداسیون را به لحاظ شیمیایی تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. فرایند را می‌توان به شرح زیر توصیف کرد: مواد خام و اکسنده با سورفکتانت و آب در یک راکتور مخلوط می‌شوند تا مخلوطی از آب و فاز آلی را تشکیل دهند. تحت تأثیر امواج فراصوت، مخلوط به‌راحتی به فازهای آبی و آلی تبدیل می‌شود و دما و فشار محلی مخلوط به سرعت در مدت کوتاهی افزایش می‌یابد (ژاو[۵۱] و همکاران،۲۰۰۸). در همان حال، به کمک یک اکسنده، رادیکال‌های آزاد تولید می‌شوند و درنتیجه ترکیبات گوگرد به سولفوکسیدها، سولفون‌ها و سولفات‌ها تبدیل می‌شوند که به فاز آبی منتقل می‌شوند. سپس از طریق استخراج با حلال، سولفون‌ها و سولفات‌ها را می‌توان از سیستم خارج کرد.

۱۰-۵-۳- چالش‌های موجود در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به کمک امواج مافوق صوت

اگرچه گوگردزدایی اکسایشی توسط امواج فراصوت میزان بالایی از حذف گوگرد را فراهم می‌کند، اما اشکالاتی هم دارد. به عنوان مثال، محدودیت‌های scale up در ارتباط با دستگاه تولیدکننده امواج فراصوت وجود دارد. درواقع، یکی از مشکلات عمده کاربرد امواج مافوق صوت در فرآیندهای صنعتی، طراحی و توسعه سیستم‌های پربازده مرتبط با امواج مافوق صوت با توانایی عملیات در مقیاس‌های بزرگ‌تر با هزینه مقرون‌به‌صرفه می‌باشد. ازاین‌رو توسعه راکتورهای التراسونیک در یک سیستم جریانی باعث به وجود آمدن پتانسیلی جهت معرفی به صنعت در تمام زمینه‌های مرتبط با علم سونوشیمی می‌گردد.

49 Ostovar

50 Ultrasonic assisted oxidative desulfurization (UAOD)

51 Zhao

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

علاوه بر آن‌چه ذکر شد. استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسنده گران است. همچنین، پراکسید هیدروژن می‌تواند باعث تشکیل امولسیون‌های نفت و آب شود. انتقال جرم نیز یک مسئله است و فراهم نمودن تماس کافی بین فاز آبی و سوخت نیاز به زمان مخلوط شدن طولانی دارد. اشکالاتی که ذکر شد، در هنگام استفاده از سوخت سنگین تشدید می‌شود. با این وجود به تازگی از این روش به صورت ارتقاء و گوگردزدایی هم‌زمان استفاده می‌شود و طبق نتایج، اثر مطلوبی هم دارد. از این رو بررسی این روش با اکسنده‌های متفاوت می‌تواند افق‌های تازه‌ای را در این زمینه برای ما بگشاید.

یکی از مشکلات عمده کاربرد امواج مافوق صوت در فرایندهای صنعتی طراحی و توسعه سیستم‌های پربازده مرتبط با امواج مافوق صوت با توانایی عملیات در مقیاس‌های بزرگ‌تر و هزینه‌های دستگاهی آن می‌باشد. از این‌رو توسعه راکتورهای التراسونیک در یک سیستم جریانی باعث به وجود آمدن پتانسیلی جهت معرفی به صنعت در تمام زمین‌های مرتبط با علم سونو شیمی می‌گردد (جعفری[۵۲] و همکاران،۲۰۱۸).

۱۱-۵-۳- گوگردزدایی اکسایشی- استخراجی

در فرایند گوگردزدایی اکسایشی- استخراجی مراحل اکسایش ترکیبات گوگردی و نیز استخراج آن‌ها از سوخت در یکدیگر ادغام شده که این امر هزینه‌های انجام گوگردزدایی را به شکل قابل توجهی کاهش می‌دهد. شایان ذکر است که فرایند گوگردزدایی اکسایشی- استخراجی می‌تواند در حضور یک کاتالیست انجام شود که در این صورت به آن فرایند گوگردزدایی اکسایشی-استخراجی کاتالیستی گفته می‌شود. همچنین در فرایند گوگردزدایی اکسایشی- استخراجی، به جای حلال‌های آلی متداول مثل استونیتریل می‌توان از مایعات یونی به عنوان یک حلال مناسب استفاده کرد. تاکنون تحقیقات متعددی در خصوص استفاده از این فرایند انجام شده است. با این وجود هنوز چالش‌ها و ظرفیت‌های تحقیقاتی زیادی وجود دارد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که ادغام گوگردزدایی اکسایشی و استخراجی در یک فرایند، بازده گوگردزدایی را نسبت به روش‌های ODS و EDS منفرد بهبود می‌دهد. از این‌رو، این روش می‌تواند یک گزینه مطلوب برای انجام گوگردزدایی از سوخت‌های سنگین محسوب شود (ژانگ[۵۳] و همکاران،۲۰۰۹).

۱۲-۵-۳- چالش‌های موجود در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی- استخراجی

در خصوص چالش‌های موجود در فرایند گوگردزدایی اکسایشی-استخراجی، تمامی موانعی که در خصوص فرآیند گوگردزدایی استخراجی ذکر شد، در اینجا نیز می‌تواند صادق باشد.

۶-۳- گوگردزدایی زیستی

گوگردزدایی زیستی در دما و فشارهای پایین و در حضور میکروارگانیسم‌هایی صورت می‌گیرند که قادر به متابولیسم ترکیبات گوگرددار هستند. این روش می‌تواند دارای مزایای بالقوه‌ای باشد، مانند سرمایه اولیه و هزینه‌های عملیاتی اندک. گزارش شده است که سرمایه اولیه و هزینه‌های عملیاتی روش گوگردزدایی زیستی در مقایسه با روش HDS متداول، به ترتیب ۵۰ و ۱۵ درصد کمتر است. گوگردزدایی زیستی را می‌توان به دو صورت هوازی و بی‌هوازی انجام داد. مزیت اصلی فرآیند بی‌هوازی نسبت به هوازی این است که اکسایش هیدروکربن‌ها به ترکیبات ناخواسته، ناچیز است (مماد و چوی،۲۰۲۳).

52 Ja'fari

53 Zhang

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۱-۶-۳- چالش‌های موجود در فرآیند گوگردزدایی زیستی

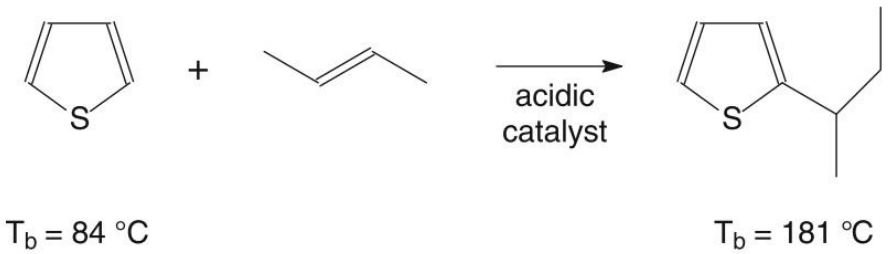
در فرآیند گوگردزدایی زیستی، طول عمر میکروارگانیسم‌ها کوتاه بوده و حدود ۱ الی ۲ روز طول می‌کشد، هرچند برخی مطالعات حاکی از امکان افزایش عمر میکروارگانیسم‌ها تا ۸ الی ۱۶ روز می‌باشد. همچنین با افزایش غلظت میکروارگانیسم‌ها، جداسازی سخت‌تر می‌شود و تجهیزات اضافی برای شکستن امولسیون آب-سوخت لازم است.

در حال حاضر، از نظر تجاری و صنعتی، گوگردزدایی زیستی به علت برخی دلایل فنی برای گوگردزدایی از سوخت مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. این دلایل عمدتاً ناشی از مشکلات و ملاحظات بهداشتی، حمل‌ونقل، ذخیره‌سازی و استفاده از میکروارگانیسم‌ها در خلال تولید یا پالایش می‌باشند (مماد و چوی،۲۰۲۳).

۳-۷- گوگردزدایی مبتنی بر آلکیل‌دار کردن

۱-۷-۳- آلکیلاسیون کربن

گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون با ترکیبات گوگرددار تیوفنی در مقیاس کوچک مورد آزمایش قرار گرفته و به‌صورت تجاری برای گوگردزدایی از سوخت سبک در مقیاس وسیع، مورد استفاده قرار می‌گیرد (فرآیند OATS[54] ارائه شده توسط بریتیش پترولیوم) (مجالی[55] و همکاران،۲۰۱۴). این روش از خاصیت آروماتیک بودن ترکیبات تیوفنی به منظور آلکیلاسیون انتخابی کاتالیز شده با اسید، با استفاده از اولفین‌ها استفاده می‌کند (شکل ۶). این باعث می‌شود که جرم مولکولی و نقطه جوش ترکیبات تیوفنی آلکیل‌دار شده افزایش یابد و جداسازی آنها توسط فرآیند تقطیر امکان‌پذیر شود.



شکل ۶ . گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون از طریق آلکیل‌دار تیوفن با استفاده از ۲- بوتن جهت.

گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون به‌طور خاص برای ارتقاء بنزین اولفینی غنی از ترکیبات تیوفنی طراحی شده است. نفتا به‌دست آمده از فرآیند FCC دارای مقادیر زیادی گوگرد می‌باشد. این جریان همچنین حاوی مقادیری اولفین بوده و عدد اکتان بالایی دارد، که تا حدی به دلیل محتوای بالای اولفین آن است. هنگامی‌که نفتا حاصل از فرآیند FCC توسط روش HDS گوگردزدایی می‌شود، اولفین‌ها اشباع می‌شوند و عدد اکتان کاهش می‌یابد که این امر از طریق روش گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون مرتفع می‌گردد (آریاس[56] و همکاران،۲۰۰۸).

54 Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur process

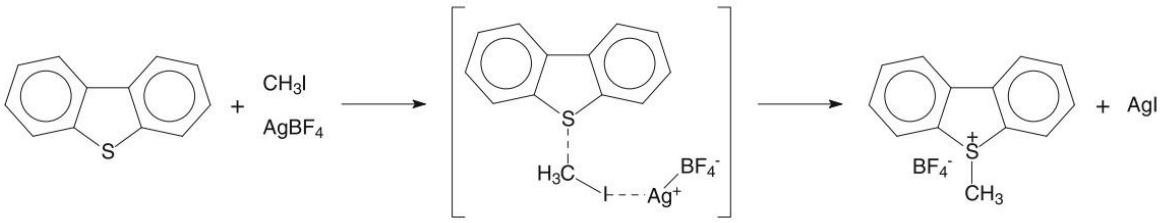
55 Mjalli

56 Arias

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

۲-۷-۳- آلکیلاسیون گوگرد

در این روش ترکیبات تیوفنی در حضـور تترا فلوروبورات نقره ($Ag\text{-}BF_4$) با یدومتان (CH_3I) واکنش داده و نمک‌های گوگرددار رسـوب‌زا تولید می‌گردد (شکل ۷) (سانگ[۵۷]، ۲۰۰۲؛ شیراشی[۵۸] و همکاران،۱۹۹۸). سپس این ترکیبات گوگردی آلکیل‌دار شده می‌تواند از به عنوان رسوب از سوخت حذف شود، بنابراین به‌طور مؤثری موجب گوگردزدایی از سوخت می‌شود. برخلاف روش آلکیلاسیون کربن، در این روش نیازی به جداسازی از طریق تقطیر نیست که این امر جداسازی را ساده می‌کند.



شکل ۷. گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون گوگرد (ساتبا،۲۰۱۳).

۳-۷-۳- چالش‌های موجود در فرآیند گوگردزدایی مبتنی بر آلکیل‌دار کردن

در خصـوص روش گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسـیون کربن، اسـتفاده از این نوع فن‌آوری برای برش‌های تقطیر گسـترده و یا برش‌های سنگین غیر عملی است. در هر دو حالت جداسازی با استفاده از تقطیر به علت همپوشانی نقطه جوش و نیز نیاز به حذف ترکیبات گوگردی آلکیل‌دار شده به عنوان محصول پایین برج تقطیر، دشوار است. در نتیجه، این تکنولوژی برای گوگردزدایی از سوخت سنگین مناسب نیست. در خصـوص روش گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسـیون گوگرد، باید اذعان کرد که به‌رغم جداسـازی راحت‌تر، آلکیلاسـیون در این روش بین ترکیبات گوگردی و هیدروکربن‌های آروماتیک رقابتی می‌شود که این موضوع کاربرد فرآیند را برای سوخت‌هایی که غنی از هیدروکربن‌های آروماتیک هسـتند، تخریب می‌کند. از آنجا که سـوخت‌های سـنگین غنی از آروماتیک‌ها هسـتند، این تکنولوژی برای گوگردزدایی از سوخت‌های سنگین مناسب نیست (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱).

۸-۳- گوگردزدایی مبتنی بر کلرینولیز

کلرینولیز[۵۹] شامل تجزیه پیوندهای C-S و S-S از طریق تأثیر کلر است (معادلات ۸ و ۹) (شیراشی و همکاران،۲۰۰۱).

$$R - S - R' + Cl_2 \rightarrow R - S - Cl + R' - Cl \quad (۸)$$

$$R - S - S - R' + Cl_2 \rightarrow R - S - Cl + R' - S - Cl \quad (۹)$$

این فرآیند در دمای پایین (۲۵ تا ۸۰ درجه سلسیوس) و فشار نزدیک به اتمسفر انجام می‌شود و نیاز به زمان اقامت کوتاهی دارد. همچنین این فرآیند نیاز به اختلاط خوب نفت و گاز کلر و نیز تجهیزات دارای مقاومت خوردگی مناسـب در برابر کلر دارد. در دمای متوسـط و در حضـور آب، کلرینولیز می‌تواند به‌وسـیله هیدرولیز و اکسـایش گوگرد به منظور تولید سـولفات‌ها دنبال شـود. بر اسـاس تحقیقات انجام‌شـده،

57 Song
58 Shiraishi
59 Chlorinolysis

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

نسبت حجمی ۱۰ به ۳ برای آب به سوخت می‌تواند بهترین عملکرد را از خود نشان دهد. سپس به‌وسیله شستشوی با آب و سودا می‌توان جهت حذف محصولات جانبی حاوی گوگرد و کلر دنبال اقدام کرد. با این روش می‌توان حدود هفتادوپنج تا نود درصد کل گوگرد را می‌توان در مدت یک ساعت حذف کرد (شیراشی و همکاران،۲۰۰۱).

۱-۸-۳- چالش‌های موجود در فرآیند گوگردزدایی مبتنی بر کلرینولیز

گرچه روش گوگردزدایی مبتنی بر کلرینولیز با سوخت‌های سنگین و یا قیر حاصل از ماسه‌های نفتی مورد آزمایش قرار نگرفته است، اما از نظر تئوری می‌توان آن را برای تولید قیر به کار برد. با این وجود، خطرات ایمنی مربوط به چنین عملیاتی وجود دارد و از طرف دیگر حجم کلر مورد نیاز قابل توجه است (جوادلی و کلرک،۲۰۱۱).

۹-۳- گوگردزدایی مبتنی بر آب فوق بحرانی

اثر آب فوق بحرانی[۶۰] (SCW) بر سولفوریزاسیون نفت حاشیه‌ای است (کالوینسکاس[۶۱] و همکاران،۱۹۷۹). درواقع، هدف از استفاده از SCW (نقطه بحرانی آب: ۳۷۴ درجه سلسیوس و ۲۲/۱ مگا پاسکال) به عنوان محیط واکنش برای شکستن پیوند C-S است. با توجه به آزمایش‌های انجام شده در ۴۰۰ درجه سلسیوس و ۲۵ مگا پاسکال، ترکیبات گوگردی آروماتیک در SCW واکنش نشان نمی‌دهند، اما SCW می‌تواند ترکیبات گوگردی غیر آروماتیک را تبدیل کند.

برخی مطالعات در خصوص تبدیل سوخت سنگین در حضور SCW موجود است. گوگردزدایی در حضور یک کاتالیزور رخ می‌دهد، عمدتاً همراه با تشکیل رسوبات غنی از گوگرد. در مقایسه با خوراک واکنش، محصول حاوی مقادیر بیشتری از آسفالتن‌ها بود، مگر در حالتی که هیدروژن هم همراه با خوراک وارد سیستم شود.

شواهد متعدد نشان می‌دهد که SCW خودش به میزان قابل توجهی با سوخت سنگین واکنش نمی‌دهد. مزایای اصلی آب SCW عبارت‌اند از رقیق‌سازی، رسوب اجزاء غنی از گوگرد و تولید هیدروژن از طریق واکنش جابجایی آب-گاز[۶۲]. بنابراین، SCW نقش واقعی در فرآیند گوگردزدایی ایفا نمی‌کند.

۱۰-۳- راهبردهای گوگردزدایی هم‌افزا برای سوخت سنگین

هر چند روش‌های مختلفی برای گوگردزدایی وجود دارد با این‌حال تنها تعداد معدودی از این روش‌ها جهت گوگردزدایی ترکیبات سوختی سنگین کارساز می‌باشند. این مسئله اساساً ناشی از خواص سوخت سنگین از جمله میزان گوگرد بالا، ویسکوزیته بالا، دمای جوش بالا و ساختار سخت واکنش‌پذیر ترکیبات گوگردی می‌باشد. بنابراین استراتژی‌های بهینه می‌تواند در حذف ترکیبات گوگردی سوخت سنگین بکار گرفته شود.

اکسایش گوگرد در ترکیبات حاوی گوگرد نه تنها مسیر اکسایش جهت حذف گوگرد را فراهم می‌کند، بلکه محصولی را تولید می‌کند که می‌تواند در ترکیب با سایر فن‌آوری‌ها به طور مؤثرتری در حذف گوگرد مورد استفاده قرار گیرد. استراتژی‌های هم‌افزایی مختلفی را می‌توان جهت حذف بهینه ترکیبات گوگردی سوخت سنگین طراحی و پیاده‌سازی کرد. به طور مثال می‌توان از موارد زیر نام برد:

60 Supercritical water

61 Kalvinskas

62 Water gas shift

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

- با استفاده از گوگردزدایی اکسایشی به عنوان یک مرحله مقدماتی برای گوگردزدایی زیستی، می‌توان گوگردزدایی را بهتر از گوگردزدایی زیستی منفرد انجام داد (وگلار[۶۳] و همکاران،۱۹۹۹). اکسایش، قطبیت گونه‌های حاوی گوگرد را افزایش می‌دهد که این امر تفکیک‌پذیری آن‌ها را در تماس با آب تغییر می‌دهد. بنابراین، حلالیت گونه‌های گوگردی اکسید شده در آب نسبت به مواد گوگردی اکسید نشده و ترکیبات هیدروکربن افزایش می‌یابد. این موضوع منجر به ایجاد مزایایی در ارتباط با قابلیت تولید و انتخاب‌پذیری فرآیند گوگردزدایی زیستی می‌گردد.
- اکسایش گوگرد، انتخاب‌پذیری برای گوگردزدایی در طول عملیات حرارتی بر روی سوخت سنگین اکسید شده را افزایش می‌دهد (ساندارارامان[۶۴] و همکاران،۲۰۰۹).
- ترکیبات گوگردی تیوفنی فعالیت مطلوبی برای اکسایش دارند و اکسایش فاز مایع می‌تواند به راحتی گونه‌های گوگردی را که جذب آن‌ها بر روی یک سطح کاتالیزوری دشوار است، تبدیل کند. گوگردزدایی اکسایشی (به عنوان مثال، اکسایش و سپس تصفیه حرارتی) می‌تواند باعث گوگردزدایی اجزایی شود که حذف آن‌ها از طریق گوگردزدایی هیدروژنی دشوار است. لذا تلفیق فرآیندهای گوگردزدایی هیدروژنی و اکسایشی می‌تواند به عنوان یک روش هم‌افزایی بالقوه مطرح گردد. به این صورت که ابتدا از یک فرآیند HDS خفیف برای حذف تیول‌ها و سولفیدها و سپس یک فرآیند ODS برای حذف ترکیبات تیوفنی استفاده کرد.
- ترکیب هم‌افزایی روش اکسایش با روش استخراجی در شرایط مناسب نیز می‌تواند به عنوان یک گزینه مطرح شود که بایستی مورد ارزیابی قرار گیرد.

٤. نتیجه‌گیری

روش‌های مختلفی برای گوگردزدایی از سوخت‌ها و جریان‌های پالایشگاهی پیشنهاد شده است. این استراتژی‌ها عبارت‌اند از: گوگردزدایی هیدروژنی، گوگردزدایی استخراجی، گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی زیستی، گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون، گوگردزدایی مبتنی بر کلرینولیز و گوگردزدایی با استفاده از آب فوق بحرانی. جدول ۲ نتیجه‌ای از تحلیل بر روی روش‌های مختلف گوگردزدایی بر روی سوخت‌های هیدروکربنی سنگین را ارائه می‌دهد. منظور از شرایط عملیاتی ملایم، شرایطی نزدیک به دما و فشار محیط و منظور از ظرایط عملیاتی سخت، دما و فشارهایی در محدوده ۳۰۰ درجه سلسیوس و ۱۰۰-۲۰ اتمسفر است (کرندال[۶۵] و همکاران).

با وجود انواع متعدد روش‌های گزارش شده در منابع، تنها برخی از استراتژی‌ها برای گوگردزدایی سوخت سنگین قابل استفاده هستند. این امر عمدتاً به علت خواص سوخت سنگین مانند محتوای گوگرد بالا، ویسکوزیته بالا، نقطه جوش بالا و طبیعت مقاوم ترکیبات گوگردی است. مشاهدات خاص زیر بر اساس بررسی منابع در خصوص گوگردزدایی و قابلیت کاربرد استراتژی‌های مختلف گوگردزدایی برای سوخت سنگین حاصل شده است:

63 Vogelaar

64 Sundararaman

65 Crandal

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

جدول ۲ . ارزیابی روش‌های مختلف گوگردزدایی برای سوخت‌های هیدروکربنی سنگین (آگاروال[66] و شارما[67]، ۲۰۱۰).

فرآیند گوگردزدایی	شرایط عملیاتی	حساسیت به میزان گوگرد خوراک	پتانسیل روش برای رسیدن به استانداردهای جدید	زمان واکنش	هزینه
جذب واکنشی	متوسط	زیاد	زیاد	متوسط	متوسط
جذب سطحی گزینش پذیر	ملایم	زیاد	متوسط	متوسط	زیاد
استخراج	ملایم	زیاد	کم	زیاد	زیاد
استخراج به‌وسیله مایعات یونی	ملایم	زیاد	زیاد	متوسط	خیلی زیاد
بیولوژیکی (BDS[68])	کاملاً ملایم	کم	کم	خیلی زیاد	زیاد
اکسایش (ODS)	ملایم	کم	زیاد	متوسط/زیاد	متوسط
تصفیه هیدروژنی	سخت	متوسط	زیاد	متوسط	زیاد
اکسایش به کمک امواج مافوق صوت	ملایم	کم	خیلی زیاد	کم	متوسط /زیاد

- طبیعت رسوب‌زا، ویسکوزیته بالا و سنگین بودن مولکول‌های موجود در سوخت سنگین، قابلیت فرایندهایی را که نیاز به مواد جامد، به عنوان کاتالیزور یا جاذب دارند، تضعیف می‌کند.
- نقطه جوش بالا، ویسکوزیته بالا و پیچیدگی سوخت سنگین، استفاده از استراتژی‌های جداسازی را که بر استخراج و تقطیر انتخابی متکی هستند، دشوار می‌سازد. این امر حتی زمانی که مولکول‌های گوگرد قبل از جداسازی به‌صورت انتخابی توسط آلکیلاسیون، اکسایش یا کلرینولیز تبدیل می‌شوند نیز صادق است.
- گوگردزدایی زیستی ممکن است قابلیت توفیق در حذف ترکیبات گوگردی از سوخت سنگین را داشته باشد، اما موانع فنی در ارتباط با ماهیت مقاوم مولکول‌های گوگردی که باید متابولیزه شوند، ویسکوزیته بالا و پیچیدگی نفت سنگین وجود دارد. برای غلبه بر این چالش‌ها میکروارگانیسم‌هایی با خاصیت گوگردزدایی بالا و همچنین راه‌هایی برای غلبه بر محدودیت‌های انتقال مورد نیاز است.
- تبدیل واکنشی انتخابی ترکیبات گوگردی که نیازمند یک عامل شیمیایی استوکیومتری هستند نمی‌تواند با هزینه کم و به‌صورت انبوه عرضه شود، لذا از شانس کمی برای تحقق یک فرآیند گوگردزدایی قابل قبول اقتصادی برخوردار است. سوخت سنگین دارای مقدار گوگرد زیادی بوده، لذا مقدار واکنش‌دهنده مورد نیاز برای انجام گوگردزدایی بسیار زیاد است. این چالش کاربرد عملی فرآیندهای آلکیلاسیون، کلرینولیز و بسیاری از فرایندهای اکسایش شیمیایی برای گوگردزدایی را رد می‌کند.
- آب فوق بحرانی به تنهایی به سولفوریزاسیون منجر نمی‌شود. روش‌های گوگردزدایی که در ارتباط با آب فوق بحرانی گزارش شده‌اند، به دیگر اشکال گوگردزدایی مربوط شوند.
- اکسایش خودبه‌خودی (اکسایش با هوا به‌عنوان عامل اکسیدکننده) یک استراتژی گوگردزدایی مناسب برای سوخت سنگین است. اکسایش خودبه‌خودی به‌تنهایی منجر به گوگردزدایی اندکی می‌شود و باید آن را در ترکیب با یک مرحله

66 Agarwal

67 Sharma

68 Biodesulfurization

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

حذف گوگرد استفاده کرد. به نظر می‌رسد که تجزیه حرارتی استراتژی گوگردزدایی مناسب برای سوخت سنگین پس از مرحله اکسیداسیون است.

- استراتژی‌های ترکیبی هم‌افزا شامل تلفیق گوگردزدایی اکسایشی با گوگردزدایی استخراجی، گوگردزدایی زیستی، تصفیه حرارتی و گوگردزدایی هیدروژنی می‌تواند مورد توجه قرار گیرد.

منابع

Abdollahi, M., et al. (2022) "Photocatalytic oxidative desulfurization of model fuel over visible light-active Cu-impregnated carbon-doped TiO2," Journal of Cleaner Production 380: 134968.
Abro, R., at al. (2014) "A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids", RSC Advances 4(67) 35302–35317.
Agarwal, P., et al. (2010) "Comparative Studies on the Bio-desulfurization of Crude Oil with Other Desulfurization Techniques and Deep Desulfurization through Integrated Processes", Energy & Fuels 24: 518–524.
Amaratunga, G., et al. (2008). AU Pat. 2008262567B2, Auterra Inc.
Arias, M., et al. (2008). "Gasoline desulfurization by catalytic alkylation over silica-supported heteropolyacids: From model reaction to real feed conversion", Catalysis Today 130: 190–194.
Attar, A., et al. (1978). "Desulfurization of Organic Sulfur Compounds by Selective Oxidation. 1. Regenerable and Nonregenerable Oxygen Carriers", Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 17: 102–109.
Babich, I. V., et al. (2003). "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", Fuel 82: 607–631.
Babu, D. R., et al. (1983). "Low temperature oxidation of athabasca bitumen". The Canadian Journal of Chemical Engineering 61: 575–580.
Babu, D. R., et al. (1984). "Effect of oxidation on the viscosity of athabasca bitumen", The Canadian Journal of Chemical Engineering 62: 562–564.
Bataille, F., et al. (2000). "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", Journal of Catalysis 191: 409–422.
Bentley, W. A., et al. (1961). US Pat. 3163593A, Shell USA Inc.
Cole, E. L., et al. (1968). US Pat. 3551328A, Texaco Inc.
Corma, A., et al. (2001). "On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking", Applied Catalysis A: General 208: 135–152.
Crandall, B.S., et al. (2019) "Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels with Microporous and Mesoporous Materials : Metal-Organic Frameworks, Zeolites, and Mesoporous Silicas", Industrial & Engineering Chemistry Research 58: 19322–19352.
Farshi, A., et al. (2015). "Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method", Petroleum & Coal 57: 295–302.
Forte, P. (1995). US Pat. 5582714A, Honeywell UOP LLC.
Frederick, F. J., et al. (1961). US Pat. 3341448A, BP PLC.
Funakoshi, I., et al. (1995). US Pat. 5753102A.
Haghighi, M. and Gooneh-farahani, S. (2020) "Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts : advantages and issues," Environmental Science and Pollution Research 27: 39923–39945.
Hartough, H. D. (2009). "Thiophene and Its Derivatives", John Wiley & Sons, 1-552.
Herron, J. T. (1988). "Thermochemistry of Sulfoxides and Sulfones", In: Sulphones and Sulphoxides, Wiley 95–106.
Hossain, M.N., et al. (2019) "A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil", Catalysts 9(3): 229.
Houda, S., et al. (2018) "Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review", Catalysts 8(9): 344.

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]

Jafari, M., et al. (2018) “Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: A critical review”, Ultrasonics Sonochemistry 40: 955–968.
Javadli, R., et al. (2011). "Desulfurization of Heavy Oil–Oxidative Desulfurization (ODS) As Potential Upgrading Pathway for Oil Sands Derived Bitumen", Energy & Fuels 26: 594–602.
Javadli, R., et al. (2012). "Desulfurization of heavy oil", Applied Petrochemical Research 1: 3–19.
Kalvinskas, J. J., et al. (1979). US Pat. 4310049A, National Aeronautics and Space Administration NASA.
Lecrenay, E., et al. (1997). "Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme", Catalysis Today 39: 13–20.
Litz, K. E., et al. (2013). US Pat. 9061273B2, Auterra Inc.
Ma, X., et al. (2007). "A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption", Catalysis Today 123: 276–284.
Mamuad R.Y and Choi, A.E. (2023) “Biodesulfurization Processes for the Removal of Sulfur from Diesel Oil: A Perspective Report”, Energies 16(6). 2738.
Mjalli, F. S., et al. (2014) "Deep oxidative desulfurization of liquid fuels", Reviews in Chemical Engineering 30: 337–378.
Ostovar, A., et al. (2023) "Enhanced visible-light photocatalytic oxidative desulfurization of model fuel over Pt-decorated carbon-doped TiO2 nanoparticles", Environmental Science and Pollution Research., special issue, 1-12.
Plesniar, B. (1978). "CHAPTER III - Oxidations with Peroxy Acids and other Peroxides", In: Oxidation in Organic Chemistry, Elsevier 211–294.
Rana, M. S., et al. (2007). "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua", Fuel 86: 1216–1231.
Saha, B., et al. (2021) “Review on recent advances in adsorptive desulfurization,” Fuel Processing Technology 214: 106685.
Santana, R. C., et al. (2006). "Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels", Fuel 85: 643–656.
Seeberger, A., et al. (2010). "Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids—a contribution to a competitive process design", Green Chemistry 12: 602–608.
Shiraishi, Y., et al. (1998). "A Deep Desulfurization Process for Light Oil by Photochemical Reaction in an Organic Two-Phase Liquid−Liquid Extraction System", Industrial & Engineering Chemistry Research 37: 203–211.
Shiraishi, Y., et al. (2001). "A Novel Desulfurization Process for Fuel Oils Based on the Formation and Subsequent Precipitation of S-Alkylsulfonium Salts. 4. Desulfurization and Simultaneous Denitrogenation of Vacuum Gas Oil", Industrial & Engineering Chemistry Research 40: 3398–3405.
Song, C. (2002). "New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline and Diesel Fuels ", proceedings of *224th ACS National Meeting*, Boston, MA, United States 438-444.
Sundararaman, R., et al. (2009). "Catalytic cracking of oxidized sulfur compounds in gas oil stream", *238th National Meeting and Exposition of the American Chemical Society*, Washington, DC, United States.
Topsøe, H., et al. (1996). "Hydrotreating Catalysis BT - Catalysis: Science and Technology", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1–269.
Vassiliev, N. Y., et al. (2001). "Air Blowing of Supercritical Asphalt Fractions". Industrial & Engineering Chemistry Research 40: 1773–1780.
Vogelaar, B. M., et al. (1999). "Applicability of supercritical water as a reaction medium for desulfurisation and demetallisation of gasoil", Fuel Processing Technology 61: 265–277.
Wallace, T. J., et al. (1968). US Pat. 3505210A, ExxonMobil Research and Engineering Co.
Zhang, G., et al. (2009). "Research Advances in Oxidative Desulfurization Technologies for the Production of Low Sulfur Fuel Oils", Petroleum Coal 51: 196–207.
Zhao, D., et al. (2008). "Study on photosensitized oxidative desulfurization of thiophene by riboflavin", Journal of Fuel Chemistry and Technology 36: 161–164.
ساتبا، دفتر محیط زیست، امکان سنجی فنی، اقتصادی و زیست محیطی نصب تجهیزات کاهش NO_x و SO_x در نیروگاه های حرارتی، ۱۳۹۱.

[Downloaded from necjournals.ir on 2026-11-16]