

روش‌های گوگردزدایی از سوخت‌های مایع

فاطمه بسحاق^۱، بابک مختارانی^{۲*}، حمیدرضا مرتهب^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۳- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۱۰

پیام‌نگار: Mokhtaranib@ccerci.ac.ir

چکیده

در این تحقیق روش‌های گوگردزدایی از سوخت‌های مایع، شامل گوگردزدایی هیدروژنی، اکسایشی، جذبی، زیستی، استخراجی و گوگردزدایی با آب فوق بحرانی مطالعه شد. نقاط ضعف و قوت، پارامترهای موثر و چالش‌های پیش روی هر کدام از روش‌ها کاویده شد. در بین روش‌های یادشده روش‌های گوگردزدایی هیدروژنی، اکسایشی و جذبی دارای فناوری صنعتی‌اند، ولی روش‌های گوگردزدایی زیستی، استخراجی و گوگردزدایی با آب فوق بحرانی فناوری صنعتی ندارند و تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد. علیرغم پیشرفت‌های به دست آمده، همچنان متداولترین روش صنعتی برای حذف گوگرد، گوگردزدایی هیدروژنی است. هر چند این روش نیز خود معایبی دارد. پژوهشگران در حوزه‌های پالایش نفت، تلاش می‌کنند با بهبود و ارتقای روش‌های گوگردزدایی فعلی و یافتن روش‌های گوگردزدایی جدید به فناوری صنعتی تولید سوخت‌های فسیلی پاک دست یابند.

کلیدواژه‌ها: سوخت مایع، گوگردزدایی هیدروژنی، اکسایشی، جذبی، زیستی، استخراجی، آب فوق بحرانی

۱. مقدمه

در سوخت سبب ایجاد خوردگی در دستگاه‌ها، غیر فعال کردن کاتالیست‌های واحدهای پالایشی و کاهش کیفیت محصولات می‌شوند. مهمترین خواص نفت که قیمت آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد، میزان گوگرد و وزن مخصوص آن است [۴]. ساده‌ترین راه برای محدود کردن انتشار گاز SO_2 در هوا، نظارت بر کیفیت سوخت از طریق کاهش دادن میزان گوگرد موجود در سوخت‌هاست. برای تولید سوخت با مقدار گوگرد پایین، بررسی گزینه‌های مختلف جداسازی بسیار اهمیت دارد. تأمین نفت خام از منابع دارای مقدار گوگرد پایین راهکاری است که کشورهایی چون چین آن را اتخاذ کرده‌اند [۱]. اما افزایش مصرف روزانه نفت خام سبک، کاهش

بر اثر احتراق سوخت‌های فسیلی سالانه چندین میلیون تن گوگرد دی‌اکسید به جو وارد می‌شود که می‌تواند آثار نامطلوبی بر سلامت، محیط زیست و اقتصاد بگذارد. گوگرد دی‌اکسید مهمترین عامل ایجاد باران‌های اسیدی است. اثر باران‌های اسیدی بر بوم‌سازگان به شدت ویرانگر است و باعث حذف گونه‌های جانوری، گیاهی و میکروبی، تخریب جنگل‌ها، زمین‌های کشاورزی و ساختمان‌های تاریخی، ایجاد مشکلات تنفسی، تشدید بیماری‌های قلبی و آسم می‌شوند [۳-۱]. همچنین، ترکیبات گوگرددار موجود

* تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده مهندسی نفت

هم جریان‌های حاصل از تقطیر مستقیم نفت خام و هم جریان‌های حاصل از واحدهای تبدیلی چون واحد شکست کاتالیزوری بستر سیال و واحد هیدروکراکر را گوگردزدایی می‌کنند. گوگردزدایی هیدروژنی می‌تواند هم قبل و هم بعد از واحد شکست کاتالیزوری بستر سیال صورت گیرد که به طراحی واحدهای پالایشگاه بستگی دارد. با این حال، باید قبل از تبدیل انجام شود، زیرا ترکیبات گوگرد باعث مسموم شدن پلاتین می‌شوند [۱۰]. عملیات گوگردزدایی هیدروژنی در واکنشگاه با بستر قطره‌ای^۸ انجام می‌شود که شامل یک بستر ثابت از ذرات جامد کاتالیستی است. جریان همسوی گاز-مایع میان بستر به سمت پائین در جریان است [۱۱].

سازوکار واکنش‌های دی‌بنزوتیوفن و ۶۴-دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی که از جانب هوآلا^۹ و همکارانش پیشنهاد شده است، با دو مسیر اصلی موازی صورت می‌گیرد. مسیر اول، مسیر گوگردزدایی مستقیم یا هیدروژن‌کافت است که در آن گوگرد بدون برانگیخته شدن حلقه‌های آروماتیک خارج و مستقیماً از مولکول جدا می‌شود. مسیر دوم، مسیر گوگردزدایی هیدروژن‌دارشدن است که در آن حلقه‌های آروماتیک ترکیبات دی‌بنزوتیوفن به واسطه‌های ۴H-دی‌بنزوتیوفن یا ۶H-دی‌بنزوتیوفن تبدیل می‌شوند و بعد از آن، گوگرد خارج می‌شود؛ یعنی، ابتدا حلقه آروماتیک، هیدروژن‌دار و پس از آن گوگرد جدا می‌شود. سازوکار واکنش دی‌بنزوتیوفن توسط هر دو مسیر هیدروژن‌دارشدن و هیدروژن‌کافت در دمای ۳۰۰°C و فشار ۱۰۲ atm را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید. در مسیر هیدروژن‌دارشدن، اولین محصولاتی که مستقیماً از دی‌بنزوتیوفن تشکیل می‌شوند، تتراهیدرودی‌بنزوتیوفن و هگزا‌هیدرودی‌بنزوتیوفن هستند. این دو محصول، واسطه‌های بسیار واکنش‌پذیری‌اند و تفکیک آن‌ها برای آشکارسازی دشوار است. سپس گوگرد، از این دو واسطه خارج و یک محصول ثانویه به نام سیکلو‌هگزیل بنزن^{۱۰} تشکیل می‌شود. چون در این مسیر ترکیبات گوگرد قبل از این که گوگردزدایی شوند، هیدروژن‌دار می‌شوند، این مسیر هیدروژن‌دارشدن نام دارد. هیدروژن‌کافت مستقیم پیوند C-S در

ظرفیت مخازن نفتی سبک و افزایش ذخایر نفت خام سنگین، نفت خام سنگین را به عنوان یک منبع عمده و اساسی تأمین انرژی در جهان تبدیل کرده است [۵]. منابع نفت شامل نفت خام، گاز طبیعی و نفت سنگین‌اند. سوخت‌های مایع تولیدی (فرآورده‌ها) شامل بنزین، نفت گاز (گازوئیل)، نفت سفید، نفت سنگین، نفتا و روغن‌های روان‌کننده‌اند. این سوخت‌ها عمدتاً از طریق تقطیر جزء‌به‌جزء نفت خام و یا مایع‌سازی از زغال سنگ به‌دست آمده‌اند [۴]. امروزه قوی‌ترین انگیزه برای کاهش گوگرد در سوخت‌ها اعمال قوانین سختگیرانه زیست محیطی است. از این رو روش‌های جدیدی برای جداسازی گوگرد موردنیاز است، به طوری که توجیه اقتصادی داشته باشند [۱]. روش‌های گوگردزدایی از سوخت‌های مایع شامل گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)^۱، گوگردزدایی اکسایشی (ODS)^۲، گوگردزدایی جذبی (ADS)^۳، گوگردزدایی زیستی (BDS)^۴، گوگردزدایی استخراجی (EDS)^۵ و گوگردزدایی با آب فوق بحرانی (DSSCW)^۶ است [۸-۶، ۱۱-۳]. در این تحقیق به بررسی روش‌های گوگردزدایی از سوخت‌های مایع و چالش‌های پیش روی هر کدام از آن‌ها پرداخته شده است.

۲. روش‌های گوگردزدایی

۲.۱ گوگردزدایی هیدروژنی

متداول‌ترین فرایند صنعتی به‌کار گرفته شده برای حذف گوگرد، فرایند گوگردزدایی هیدروژنی است. در این فرایند، مواد گوگرددار موجود در ترکیبات نفتی در مجاورت گاز هیدروژن و کاتالیست‌های مناسب، از جمله کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن بر پایه آلومینا (NiMo/Al₂O₃) و کبالت-مولیبدن بر پایه آلومینا (CoMo/Al₂O₃) به هیدروژن سولفید تبدیل می‌شوند [۳-۱]. هیدروژن سولفید حاصل از این فرایند، از طریق فرایند اصلاح شده کلاوس^۷ به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود [۱]. شرایط عملیاتی فرایند به درجه گوگردزدایی و طیف ترکیبات گوگردی در خوراک بستگی دارد. معمولاً، شرایط عملیاتی این فرایند، فشار جزئی هیدروژن بین ۱۵۰ psi تا ۲۰۰ psi و دما بین ۲۰۰ تا ۴۲۵ درجه سلسیوس است [۹]. پالایشگاه‌ها،

1. Hydrodesulfurization
2. Oxidative Desulfurization
3. Adsorptive Desulfurization
4. Biodesulfurization
5. Extractive Desulfurization
6. Supercritical Water Desulfurization
7. Claus

8. Trickle Bed
9. Houalla
10. Cyclohexylbenzene

دی بنزوتیوفن، مستقیماً بی فنیل^۱ می دهد. هیدروژن دار شدن متوالی بی فنیل، سیکلوهگزیل بنزن تولید می کند و سرانجام بی سیکلوهگزیل^۲، سومین محصولی است که از هر دو مسیر با هیدروژن دار شدن آرام سیکلوهگزیل بنزن تشکیل می شود. واکنش های مسیر هیدروژن کافت سریعتر از مسیر هیدروژن دار شدن است. با این حال، با افزایش غلظت هیدروژن و H_2S ، افزایش گروه متیل در موقعیت ۴ و ۶، و نیز افزایش کاتالیست فعال، واکنش های مسیر هیدروژن دار شدن نسبتاً سریع می شوند [۱۱-۱۳]. بهترین پایه مورد استفاده در ساخت کاتالیست های فرایند گوگردزدایی هیدروژنی پایه گاما-آلومین ($\gamma-Al_2O_3$) است. از مزایای پایه آلومین پایداری، مساحت سطح و تخلخل بالا، ارزانی نسبی، سهولت تبدیل شدن به شکل مطلوب، شامل مکان های اسیدی و بازی است، و مانع تشکیل ترکیبات حد واسط در خلال تهیه کاتالیست شده و در نتیجه سبب افزایش فعالیت کاتالیست می شود [۳]. علاوه بر کبالت و مولیبدن، از فلزات دیگری هم به منظور ساخت کاتالیست ها استفاده می شود. از فلز تنگستن (به جای مولیبدن) و نیکل (به جای کبالت) استفاده می شود [۱۴-۱۵]. فعالیت کاتالیست های نیکل-مولیبدن بر پایه آلومینا، دو برابر فعالیت کاتالیست های کبالت-مولیبدن بر پایه آلومیناست و بازده سیکلوهگزیل بنزن با ترکیب درصد مشخص با کاتالیست های نیکل-مولیبدن، سه برابر کاتالیست های کبالت-مولیبدن است. بنابراین مسیر هیدروژن دار شدن یک مسیر مناسب تر برای افزایش میزان گوگردزدایی ترکیبات مقاوم گوگرد است. با کم شدن یک یا دو حلقه، مولکول گوگرد انعطاف پذیرتر می شود، به طوری که اتم گوگرد راحت تر به سطح کاتالیست می چسبد و جدا می شود [۱۱-۱۲]. به طور کلی، وقتی الکترون های جفت نشده گوگرد با الکترون های π ترکیبات آلی تشدید ایجاد کنند، انرژی پیوند کربن-گوگرد با انرژی پیوند کربن-کربن یکسان می شود. این عمل به کاهش انتخاب پذیری در فرایند گوگردزدایی و هیدروژن دار شدن پیوند کربن-کربن می انجامد. هیدروکربن های اشباع به تولید سوخت با درجه کیفیت پایین و در نتیجه به اضافه شدن مراحل فرایند منجر می شوند [۱۶]. انتخاب نوع کاتالیست به نوع کاربرد آن بستگی دارد. به طور کلی، کاتالیست های نیکل-مولیبدن توانایی هیدروژن دار شدن ترکیبات را دارند؛

1. BiPhenyl
2. Bicyclohexyl

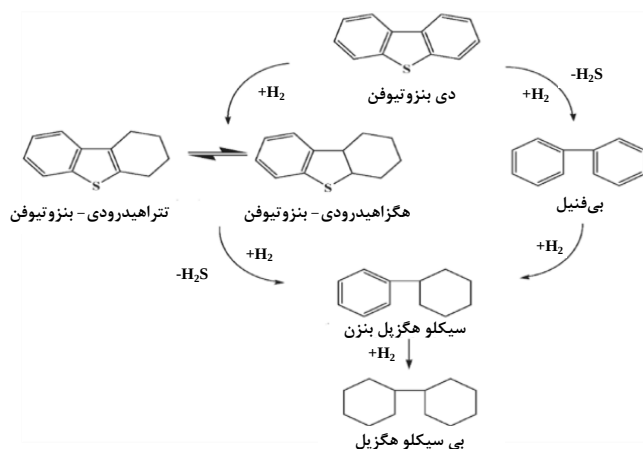
در صورتی که کاتالیست های کبالت-مولیبدن در هیدروژن کافت بهتر عمل می کنند [۱۷]. بنابراین، کاتالیست های کبالت-مولیبدن برای HDS بخارهای هیدروکربن غیراشباع، مثل کراکینگ کاتالیستی سیال، ترجیح داده می شوند، در حالی که کاتالیست های نیکل-مولیبدن برای برش هایی که هیدروژن دار شدن خیلی زیادی نیاز دارند، ترکیبات مقاومی چون ۴-۶ دی متیل دی بنزوتیوفن، مناسب ترند [۱۸]. وقتی جریان هیدروژن محدود نیست ولی زمان تماس محدود است (اغلب در واکنشگاه های جاری) کاتالیست های نیکل-مولیبدن به کار گرفته می شوند، در حالی که کاتالیست های کبالت-مولیبدن در واکنشگاه های ناپیوسته موثرترند [۱۹]. وقتی هیدروکربن حاوی ترکیبات آلی فلزی هیدروژن دهی می شود، فلزات روی کاتالیست رسوب می کنند و با پیشرفت فرایند، غلظت آن ها افزایش می یابد. بنابراین، غیر فعال شدن کاتالیست و یا عمر کوتاه آن در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی در نتیجه ته نشینی گسترده کک بر روی کاتالیست و انباشتگی رسوبات فلزی بر روی آن بوجود می آید. بنابراین، نگهداری فعالیت زیادی کاتالیست با کم کردن رسوبات کک و فلزات بر روی آن، نکته کلیدی گوگردزدایی هیدروژنی به شمار می آید. پنج راه حل برای این مشکل ارائه شده است:

- بهبود کاتالیست در واکنشگاه های ثابت بستر
- به کارگیری واکنشگاه های سیال بستر
- به کارگیری فرایند دوغابی
- استفاده از کاتالیست همگن
- حذف خاکستر و آلوده کننده های فلزی قبل از واکنش گوگردزدایی هیدروژنی [۲۰].

اثر بخشی فرایند گوگردزدایی هیدروژنی به نوع ترکیبات گوگرد بستگی دارد. در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی، نتایج واکنش پذیری ترکیبات آلی گوگرددار مختلف روی کاتالیست سولفور تیوفن < بنزوتیوفن < بنزوفتوتیوفن < تتراهیدروبنزوفتوتیوفن < دی بنزوتیوفن [۲۱].

برای دی بنزوتیوفن که گروه های آلکیلی به آن اضافه شده اند، نتایج واکنش پذیری در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی با استفاده از کاتالیست سولفور $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ به صورت زیر به دست آمد:

۸۰۲-دی متیل دی بنزوتیوفن < دی بنزوتیوفن < ۴-متیل دی بنزوتیوفن < ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن [۲۲].



شکل ۱. مسیرهای گوگردزدایی هیدروژنی دی‌بنزوتیوفن در دمای 300°C و فشار 10.2 atm اتمسفر در حضور $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۱۰].

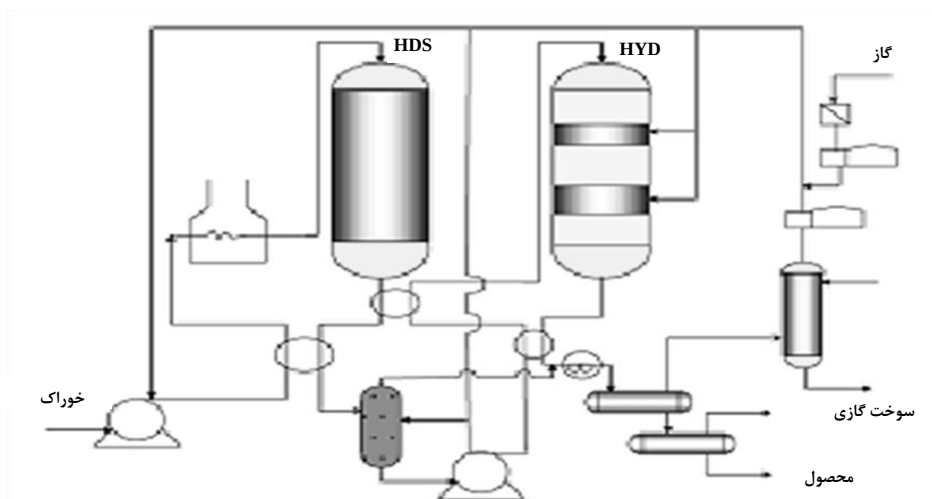
هدف از سولفور کردن کاتالیست افزایش گزینش‌پذیری و فعالیت کاتالیست است. سولفور کردن کاتالیست‌ها را می‌توان با استفاده از گاز هیدروژن و یا با بهره‌گیری از خوراک‌های مایع گوگردداری که به آسانی گوگرد آزاد می‌کنند، انجام داد [۲۳-۲۴].

۱.۱.۲ فناوری‌های فرایند گوگردزدایی هیدروژنی

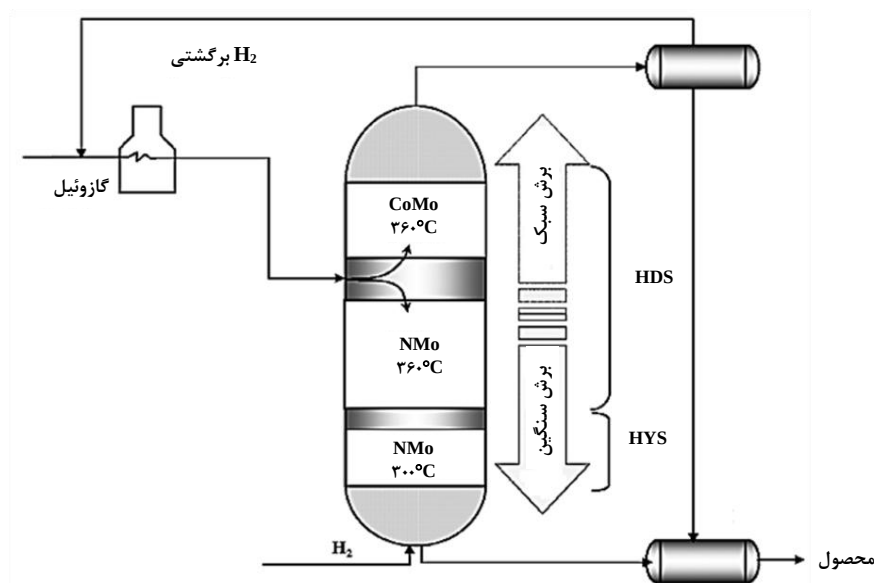
چند مورد از فناوریهای مهم گوگردزدایی هیدروژنی را که در حال توسعه و تجاری‌سازی برای HDS فوق‌العاده عمیق و آروماتیک‌زدایی گازوئیل شده‌اند، در اینجا معرفی می‌کنیم:

۱- فرایند دو مرحله‌ای، که از واکنشگاههای ثابت بستر در هر مرحله بهره گرفته و تحت لیسانس بعضی شرکت‌هاست.

این فرایند، هم برای کاهش گوگرد و هم برای کاهش آروماتیک‌ها بسیار موثر است. در شکل (۲) نمای کلی این فرایند را که شرکت شل طراحی کرده است، مشاهده می‌کنید. در مرحله اول، گازوئیل با کاتالیست‌های $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تصفیه هیدروژنی می‌شود و H_2S و NH_3 بعد از برهنه‌سازی میانی جدا می‌شوند. سپس، محصول مرحله اول با استفاده از کاتالیست مقاوم به گوگرد زئولیت/فلزات نجیب تحت فرایند قرار می‌گیرد. کاهش H_2S و افزایش فشار جزئی هیدروژن از جمله مهم‌ترین عوامل برای گوگردزدایی عمیق سوخت و هیدروژن‌دهی آروماتیک‌ها در راکتور مرحله دوم به‌شمار می‌آیند [۲۵-۲۶].



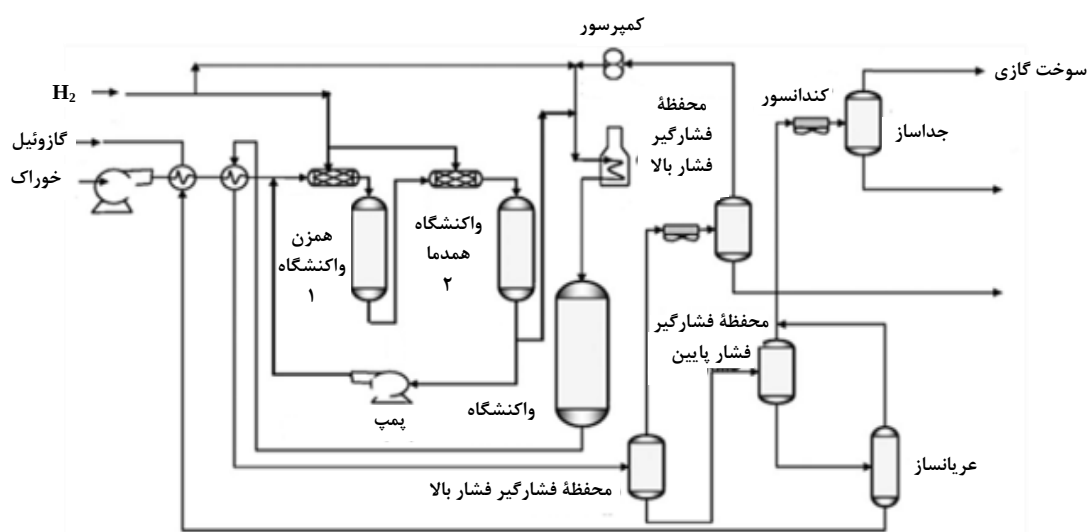
شکل ۲. فرایند گوگردزدایی هیدروژنی دو مرحله‌ای شرکت شل [۳].



شکل ۳. راکتور ترکیبی دارای چند بستر کاتالیست [۳].

پیش تصفیه، تصفیه هیدروژنی و با هیدروژن اشباع شده مخلوط می‌شود. با هیدروژن موجود در مایع، خوراک و جریان برگشتی ترکیبی وارد بستر کاتالیست می‌شوند که در آن واکنش رخ می‌دهد. مزیت محصول چرخشی توانایی کنترل گرمای واکنش است، از این رو فرایند همدم نام دارد [۳۳].

۳- فرایند همدم: طرح کلی این فرایند را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. اصل اساسی این فرایند غنی‌سازی خوراک مایع با هیدروژن در یک واکنشگاه پیش تصفیه است، قبل از این که خوراک وارد بستر کاتالیست شود. واکنشگاه پیش تصفیه قبل از واکنشگاه اصلی قرار گرفته است. خوراک تازه با بخشی از جریان برگشتی که قبلاً در واکنشگاه



شکل ۴. فرایند همدم [۳].

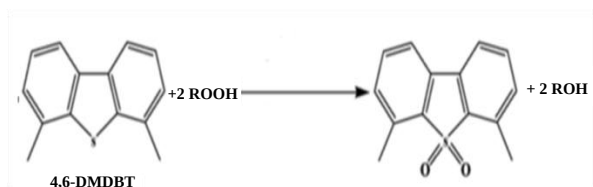
۲.۱.۲ چالش‌های فرایند گوگردزدایی هیدروژنی

گوگردزدایی هیدروژنی، علاوه بر ترکیبات گوگردی، ترکیبات نیتروژنی و برخی ناخالصی‌های فلزی را هم حذف می‌کند و در مورد تمام برش‌های نفتی از نفتا تا باقیمانده‌های سنگین انجام پذیر است. چندین محدودیت در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی وجود دارد. این فرایند برای نفت خام، به دلیل مسمومیت سریع کاتالیست با آسفالتین و فلزات موجود در نفت خام غیرقابل استفاده است. تولید نفت سبک با مقادیر بسیار کم ترکیبات گوگرد نیاز به ایجاد شرایط دشوار عملیاتی از جمله دما و فشار بسیار بالا و نیز کاتالیست‌های بسیار فعال دارد. تیول‌ها، سولفیدها و تیوفن‌ها از طریق فرایند گوگردزدایی هیدروژنی حذف می‌شوند. اما بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و بخصوص مشتقات آلکیل شده آن‌ها به طور چشمگیری در برابر این فرایند مقاوم‌اند و برای حذف این ترکیبات از طریق فرایند گوگردزدایی هیدروژنی دما، فشار و زمان اقامت بسیار طولانی ضروری است. علاوه بر این، در مرحله‌ای از فرایند، حتی افزایش دما و فشار نیز بدون متأثر کردن عدد اکتان، باعث جداسازی گوگرد باقیمانده نمی‌شود. با افزایش بهره‌گیری از فرایند گوگردزدایی هیدروژنی، ضمن افزایش نیاز به تولید هیدروژن، حجم H_2S تولید شده افزایش می‌یابد و باعث افزایش بار بر واحد کلاوس می‌شود. در مورد سوخت گازوئیل برای رسیدن به گوگردزدایی عمیق و ۱۰ ppm باید دو مرحله طی شود. در مرحله اول، مقدار گوگرد به ۵۰ ppm کاهش می‌یابد و در مرحله دوم، مقدار گوگرد را به ۱۰ ppm و کمتر کاهش می‌دهند. در مواردی، مرحله اول یک واحد هیدروژن‌دار شدن معمولی در شرایط عملیاتی ملایم است، در حالی که مرحله دوم به فشار بالا، افزایش دبی هیدروژن، کاهش سرعت، و انتخاب کاتالیست فعال و مناسب تحت شرایط سخت عملیاتی نیاز دارد. هرچند گوگردزدایی هیدروژنی به عنوان یک روش مقرون به صرفه برای گوگردزدایی از سوخت‌های فسیلی شناخته می‌شود، اما هزینه جداسازی ترکیب‌های مقاوم گوگردی بسیار بالاست. هزینه لازم برای کاهش میزان گوگرد از ۲۰۰ mg/kg به ۵۰ mg/kg چهار برابر هزینه مورد نیاز برای کاهش از ۵۰۰ mg/kg به ۲۰۰ mg/kg است [۱۰-۹-۳].

۲.۲ گوگردزدایی اکسایشی

گوگردزدایی اکسایشی یکی از فناوری‌های نویدبخش برای کاهش

مقدار گوگرد در دماهای پایین (کمتر از $500^{\circ}C$) و فشار اتمسفری به‌شمار می‌آید [۳۴]. این فرایند شامل واکنش شیمیایی بین یک ماده اکسیدکننده و گوگرد است. به طور کلی، گوگردزدایی اکسایشی شامل دو مرحله است. مرحله اول اکسایش گوگرد است که در آن ماهیت ترکیبات گوگرددار تغییر می‌کند. مرحله دوم حذف گوگرد است [۳۵-۷]. در گوگردزدایی اکسایشی، سولفیدهای سنگین با گرفتن یک و دو اتم اکسیژن، به ترتیب، به سولفوکساید و سولفون (بدون شکسته شدن پیوند کربن-گوگرد) اکسیده می‌شوند. سپس این ترکیبات اکسیده شده، به دلیل افزایش نسبی قطبیت، از نفت سبک استخراج می‌شوند [۳۶-۱۰]. در این فرایند پس از تبدیل ترکیبات گوگرددار به سولفون‌های معادل آن‌ها، عملیات جداسازی مانند استخراج، تقطیر و جذب بر روی آن‌ها صورت می‌گیرد. اکسایش مشتقات تیوفنی به سولفون، قطبیت و وزن مولکولی آن‌ها را افزایش می‌دهد که سبب تسهیل در جداسازی از طریق استخراج، تقطیر و جذب می‌شود. در شکل (۵) فرایند اکسایش ۶و۴ دی متیل دی بنزوتیوفن را در حضور کاتالیست جامد و در شرایط معتدل مشاهده می‌کنید [۱].



شکل ۵. فرایند اکسایش ۶و۴ دی متیل دی بنزوتیوفن در حضور کاتالیست جامد و در شرایط معتدل [۳].

در فرایند گوگردزدایی اکسایشی تعداد زیادی از اکساینده‌ها ارزیابی شدند که شامل پراکسی اسیدهای آلی و غیر آلی، هیدروپراکسی‌های کاتالیز شده، نمک‌های پراکسی، نیتروژن و ازن دی اکسید است [۳۴-۳۵]. برای اولین بار، از نیتروژن دی اکسید به عنوان اکساینده در فرایند اکسایش استفاده شد و از استخراج با متانول برای حذف ترکیبات گوگرد و نیتروژن خوراک نفتی بهره گرفتند. هیدروژن پراکساید یکی دیگر از اکساینده‌های قابل استفاده در فرایند گوگردزدایی اکسایشی و دوستدار محیط زیست است [۲]. در صنعت نفت، عموماً از روش استخراج برای جداسازی ترکیبات گوگرد و نیتروژن از نفت سبک استفاده می‌شود. حلال‌ها با یک

فرایند تقطیر، بازیابی و باز مصرف می‌شوند. چون اختلاف قطبیت بین ترکیبات گوگرد و هیدروکربن‌های آروماتیک بسیار کم است، بنابراین، استفاده از حلال‌ها، باعث از دست رفتن هیدروکربن‌های مفید همراه با کاهش جداسازی ترکیبات گوگرد می‌شود. رویکرد افزایش قطبیت ترکیبات گوگرد که اکسایش انتخابی در پی آن صورت می‌گیرد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷]. در این فرایند حلال‌هایی چون متانول، استونیتریل، دی متیل فرمامید، دی‌متیل سولفوکسید و سولفون را به کار می‌گیرند. استفاده از حلال‌هایی با قطبیت بالا میزان حذف سولفون‌ها را افزایش می‌دهد [۳۷]. حذف سولفون‌ها از سوخت اکسید شده از طریق جذب هم انجام می‌شود [۳۸-۳۹]. جاذب‌هایی چون ژل سیلیکا و سیلیکا آلومینا برای جذب سولفون‌ها از خوراک گازوئیل اکسید شده موثرتر از جاذب‌هایی چون کربن فعال، زئولیت‌ها و گاما- آلومیناند [۳].

۲.۲.۱ انواع اکسایش

۱- اکسایش خودکار: اکسایش از طریق اکسیژن اتمسفری، مثلاً اکسیژن هوا، انجام می‌شود [۴۰].

۲- اکسایش شیمیایی: اکسایش مستقیم به واسطهٔ موادی شیمیایی چون هیدروژن پراکسید و هیدروپراکسیدهای آلی معمولاً در گوگردزدایی اکسایشی مشاهده می‌شود [۴۱]. سایر اکساینده‌ها مانند: نیتریک اسید، پتاسیم دی کرومات، پتاسیم پرمنگنات و ازون نیز برای این منظور به کار رفته‌اند [۲، ۶].

۳- اکسایش کاتالیستی: استفاده از کاتالیست‌های اکسایش سبب بهبود و تسریع واکنش اکسایش می‌شود [۲]. کاتالیست‌های ناهمگن مصرف شده در گوگردزدایی اکسایشی معمولاً اکسیدهای آهن، کبالت، مولیبدن، منگنز و تنگستن روی پایه‌های آلومینا، سیلیکا، زیرکونیم و تیتانیم [۴۲]، کاتالیست‌های همگن غالباً نمک‌ها یا فلزات واندیم، مولیبدن، تنگستن، نیوبیم و کروم، و کاتالیست‌های اسیدی معمولاً سولفوریک اسید، فرمیک اسید، فسفریک اسید، استیک اسید، تری فلورواستیک اسید هستند [۶]. اکسایش ترکیبات گوگرد به واسطهٔ هیدروژن پراکسید، با سامانه‌های کاتالیزوری مختلفی چون فرمیک اسید، تری کلرواستیک اسید، پلی اگزومتالات^۱،

تری فلورواستیک اسید، متیل تری اگزورنیوم^۲، فسفریک اسید، سیلیکات تیتانیم و پایه جامد مورد بررسی قرار گرفته است [۱].

۴- اکسایش فوتوشیمیایی: اکسایش تحت تابش نور فرابنفش یا مرئی انجام می‌شود [۷]. شیمی اکسایش فوتوشیمیایی شبیه سایر روش‌های اکسایش است اما به جای استفاده از انرژی گرمایی، از انرژی نوری بهره می‌گیرد [۲].

۵- اکسایش فراصوتی^۳: در این روش انرژی گوگردزدایی اکسایش را فراصوت فراهم می‌آورد، اما در شیمی اکسایش تأثیری ندارد [۲]. در واقع، تحت تأثیر امواج فراصوتی، کاواک‌زایی در مایع رخ می‌دهد و حباب‌هایی تشکیل می‌شود که در اثر ترکیدن آنها، انرژی فوق العاده زیادی تولید می‌شود که دما و فشار را بالا می‌برد. در نتیجه، سرعت واکنش اکسایش و اختلاط در مایع به شدت زیاد می‌شود [۴۳].

۶- اکسایش پلاسمایی: در این روش از یک میدان الکتریکی بهره می‌گیرند و با تابش پلاسما و در شرایطی که اختلاف ولتاژ زیادی برقرار است، واکنش‌های شیمیایی انجام می‌شوند [۴۴].

۷- اکسایش الکتروشیمیایی: در این روش، از جریان الکتریسیته، الکترودها و محلول الکترولیت برای الکترولیز استفاده می‌شود. گوگرد از طریق برقراری اختلاف پتانسیل از ترکیب آلی جدا می‌شود. گوگرد آزاد شده با هیدروژن ترکیب و گاز هیدروژن سولفید را تولید می‌کند [۴۵].

۲.۲.۲ فناوری‌های فرایند گوگردزدایی اکسایشی

دو مورد از فناوری‌های گوگردزدایی اکسایشی برای تولید گازوئیل با گوگرد فوق العاده پایین که به مرحله تجاری رسیده‌اند، فرایند سلفکو^۴ و فرایند یونیپور^۵ هستند. این فرایندها از نظر فناوری انجام واکنش، عامل اکسنده، و روش جداسازی سولفون با هم تفاوت دارند [۳].

۱- در فرایند سلفکو از فناوری سونوکراکینگ (شکستگی صوتی) برای گوگردزدایی اکسایشی بهره می‌گیرند. انرژی فراصوت برای افزایش آهنگ انجام واکنش‌های اکسایش

2. Methyltrioxorhenium

3. Ultrasound

4. SulphCo

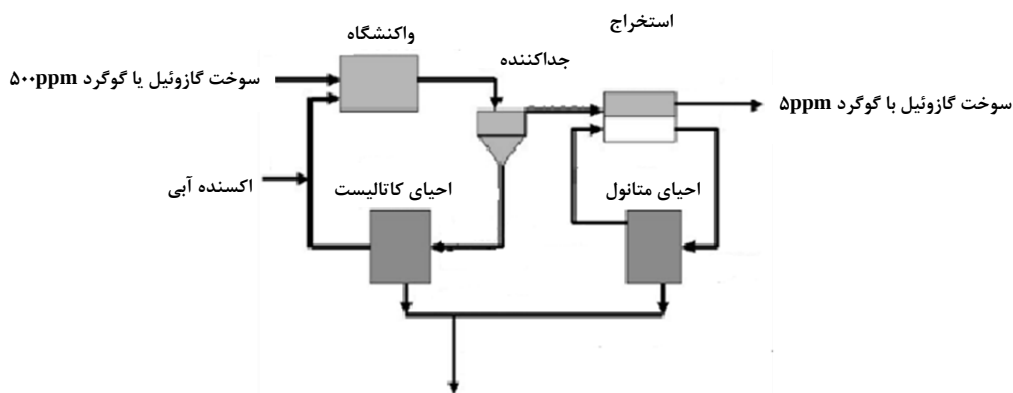
5. Unipure

1. Polyoxomethalate

ترکیبات گوگردار موجود در سوخت‌های گازوئیلی به کار گرفته می‌شود. از هیدروژن پراکساید به عنوان عامل اکسنده در حضور کاتالیست تنگستن فسفریک اسید استفاده شده است. امواج فراصوت به کاواک‌زایی القایی کمک می‌کنند، به طوری که وقتی با هیدروژن پراکساید به عنوان عامل اکسنده به کار گرفته می‌شوند، به انجام واکنش‌های سریع می‌انجامند. همانطور که کاواک‌زایی صورت می‌گیرد و حباب‌ها رشد می‌کنند، ناپایدار و متلاشی می‌شوند که باعث تولید گرما و نیز افزایش فشار و ایجاد برش شدید و اختلاط می‌شود. این عمل سبب می‌شود که واکنش‌ها در مدت زمان میلی ثانیه با دما و فشار تقریباً پایین اجرا شوند. همچنین، امواج فراصوت باعث می‌شوند که سطح مولکولی افزایش یابد و این امر به انجام سریع واکنش‌ها کمک می‌کند. زمان اقامت برای واکنشگاه فراصوت یک دقیقه گزارش شده است [۴۶]. ادعا شده است که بازده فرایند گوگردزایی برای نفت خام و گازوئیل، به ترتیب، بیش از ۸۰ و ۹۸ درصد است. فرایند تحت فشار جوی و در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود. نخستین واحد فراصوتی در پالایشگاه نفت IPLOM نزدیک جنوا^۱ در ایتالیا ساخته شده است. این واحد گوگردزایی موفق، و پیوسته سوخت گازوئیل به میزان ۳۵۰ بشکه در هر روز را انجام می‌دهد [۷].

۲- فرایند یونیپور RAS-2 به طور مشترک توسط یونیپور و تگراکو^۲ ابداع شده است (شکل (۶)). در این فرایند، ترکیبات گوگردی موجود در گازوئیل با استفاده از

هیدروژن پراکسید- فرمیک اسید به عنوان عامل اکسنده به سولفون اکسیده می‌شوند. گازوئیل اکسیده شده در ابتدا با یک جداکننده فازی جدا، سپس شسته و خشک می‌شود، و بعد از آن از یک بستر آلومینا عبور داده می‌شود تا سولفون‌ها از طریق جذب، جدا شوند. این بستر نیز از طریق شستشو با متانول بازیابی می‌شود. شرایط واکنش اکسایش در دمای ملایم و فشار جوی صورت می‌پذیرد. سولفون به دست آمده به واحد کک‌سازی پالایشگاه فرستاده می‌شود. پالایشگاه اسپرینگز^۳ آمریکا از این فرایند بهره گرفته است، و خوراکی با سولفور ۵۰۰ ppm را به ۸ ppm می‌رساند. از مزیت‌های چشمگیر این فناوری هزینه‌های کم، دما و فشار پایین واکنشگاه، مدت زمان اقامت کوتاه و عدم مصرف هیدروژن است. چون این فرایند ترکیبات گوگردار را به سولفون تبدیل می‌کند، در صورتی که مقدار گوگرد در گازوئیل زیاد باشد، حجم زیادی سولفون به دست می‌آید. با این حال، ترکیب فرایند اکسایش با فرایند تصفیه هیدروژنی فشار متوسط، می‌تواند از مزایای بسیار زیادی برخوردار باشد. این ادعا وجود دارد که فرایند یونیپور می‌تواند از خوراکی با بیش از ۱۵۰۰ ppm گوگرد، سوخت گازوئیل و بنزینی با مقدار گوگرد کمتر از ۵ ppm تولید کند که هزینه آن تقریباً کمتر از ۵۰ درصد تصفیه هیدروژنی است و خوراک‌هایی با میزان ۵۰ ppm تا ۱۵۰۰ ppm گوگرد را می‌تواند تا بیشترین میزان ممکن گوگردزایی کند [۴۷].



شکل ۶. فرایند Unipure [۱۰].

۲.۲.۳ چالش‌های گوگردزدایی اکسایشی

از مزایای گوگردزدایی اکسایشی، اکسایش راحت ترکیبات بسیار مقاوم گوگرد، شرایط معتدل عملیاتی و عدم نیاز به گاز هیدروژن است [۴۸]. این فرایند از اشباع شدن ترکیبات آروماتیک و اولفین و نیز پایین آمدن عدد اکتان جلوگیری می‌کند و پتانسیل آن برای تکمیل کردن فرایند گوگردزدایی هیدروژنی در گوگردزدایی عمیق نفت بسیار زیاد است [۱]. دو مشکل اساسی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی وجود دارد. اول این‌که، اکسیدکننده‌های برگزیده شده همیشه به طور انتخابی مواد را اکسید نمی‌کنند. بعضی اکسندرها باعث ایجاد واکنش‌های جانبی و تولید محصولات ناخواسته می‌شوند که این امر، کیفیت و کمیت نفت خام را پایین می‌آورد. دومین محدودیت، انتخاب حلال مناسب برای فرایند استخراج ترکیبات گوگرد است. استفاده از حلال‌های نادرست ممکن است ترکیبات آروماتیک و اولفینی مطلوب را از نفت جدا کند یا فرایند استخراج ترکیبات گوگرد به خوبی انجام نشود [۳۴]. انتخاب‌پذیری واکنش‌ها، ایمنی، و هزینه‌ها، از دغدغه‌های طراحان برای انتخاب اکسندره، کاتالیست و شرایط عملیاتی برای فرایند گوگردزدایی اکسایشی به‌شمار می‌آیند [۱]. سیستم‌های کاتالیزوری گزارش شده، اغلب گران و سمی هستند. بحث‌هایی راجع به کیفیت نهایی نفت و مسائل اقتصادی فرایند در جریان است که نیاز به فناوریهای جدید را افزایش می‌دهد تا بتوان واکنش‌های اکسایش را تحت شرایط معتدل تر و با انتخاب پذیری بیشتری انجام داد [۴۸].

۲.۲.۴ گوگردزدایی جذبی

در فرایند جذب برای جداسازی ترکیبات گوگرد از سوخت‌های هیدروکربنی مایع بهره می‌گیرند. گوگردزدایی جذبی به توانایی یک جاذب جامد برای جذب انتخابی ترکیبات آلی گوگرددار از جریان‌های پالایشی بستگی دارد. کارایی این روش به خواص ماده جاذب مانند انتخابی بودن برای ترکیبات آلی گوگرددار نسبت به هیدروکربن‌ها، ظرفیت بالای جاذب، پایداری و قابل بازیافت بودن جاذب، بستگی دارد [۷]. جداسازی دی‌بنزوتیوفن و دیگر ترکیبات گوگرد با استفاده از جاذب‌های زئولیت، آلومینیم سیلیکات، کربن فعال، روی اکسید، آلومینا و جز آنها مطالعه شده است. با این حال، تعداد کمی از جاذب‌ها به‌طور انتخابی روی ترکیبات گوگرد مانند

۴ و ۶- دی متیل دی‌بنزوتیوفن تصفیه هیدروژنی انجام می‌دهند [۱۰]. دو نوع گوگردزدایی جذبی انجام می‌شود:

الف) گوگردزدایی با جذب فیزیکی

گوگردزدایی که در آن ترکیبات گوگرد بدون هیچگونه تبدیلی روی سطح جاذب جامد جذب می‌شوند. احیای جاذب معمولاً با شستشوی جاذب مصرف شده انجام می‌شود. جاذب با میزان جذب زیاد، انتخابگری و قابلیت بازیابی، مهمترین عامل در موثر بودن این فرایند است. از جمله جاذب‌هایی که برای این فرایند موثر شناخته شده‌اند می‌توان به کربن فعال و کمپلکس‌های فلزی بر پایه زئولیت یا آلومینا اشاره کرد [۳].

ب) گوگردزدایی جذب واکنشی

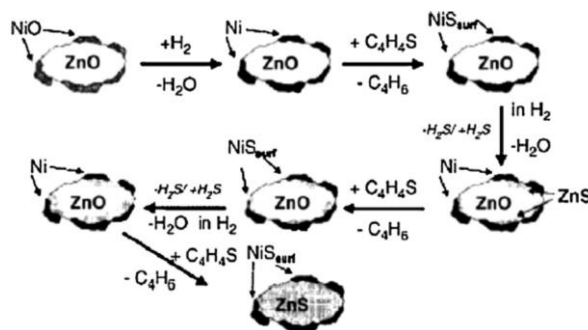
شامل واکنش شیمیایی بین ترکیبات آلی گوگرددار و سطح جاذب جامد است و در آن ترکیبات گوگرد ابتدا به هیدروژن سولفید و هیدروکربن تبدیل و سپس هیدروژن سولفید به جاذب، جذب می‌شود [۴۹]. گوگردزدایی جذب واکنشی، مزایای دو فرایند گوگردزدایی هیدروژنی کاتالیزوری و گوگردزدایی جذبی را با یکدیگر تلفیق می‌کند. در گوگردزدایی جذب واکنشی، مولکول‌های گوگرد با یک جاذب جامد در حضور هیدروژن واکنش می‌دهند [۵۰]. معمولاً، از اکسید فلزات به‌عنوان پایه جاذب در فرایند گوگردزدایی جذب واکنشی استفاده می‌شود. تلفیق کاتالیست فلزی و جاذب معمولاً در جذب واکنشی ترکیبات گوگرد استفاده می‌شود. چندین نوع سیستم تلفیق کاتالیست- جاذب مانند Cu/ZnO , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/ZnO , Ni/Al-SiO_2 , NiP/SiO_2 , Ni/SiO_2 , Ni/SBA-15 به‌کار گرفته شده‌اند، اما بهترین عملکرد برای سیستم Ni/ZnO مشاهده شده است [۳]. Ni/ZnO یک جاذب آزمایی است که در آن ZnO نه تنها به عنوان پذیرنده‌ی گوگرد آرمانی از احیای ذرات نیکل سولفید شده عمل می‌کند، بلکه به عنوان یک کمک کاتالیست برای هیدروژن‌دار کردن ترکیبات گوگرد در سطح ذرات نیکل هم عمل می‌کند [۵۰]. در خلال واکنش، فاز فعال جاذب که شامل ذرات فلزی با پایه ZnO است، به یک مخلوط سولفیدی تبدیل می‌شود. سازوکار کلی برای حذف گوگرد از طریق جاذب Ni/ZnO را در شکل (۷) مشاهده می‌کنید. بعد از تبدیل کامل، جاذب طی دو مرحله بازیابی

است، بنابراین، باید تعداد گردش‌ها را کم یا از بسترهای متعدد استفاده کرد تا فرایند جاری باشد. تکلیس‌های مکرر، به دلیل تشکیل کلوخه می‌تواند سطح تماس را کاهش دهد. بیشتر تحقیقات روی مواد با سطح تماس بیشتر و ارزان‌تر متمرکز شده است [۱۰، ۱۱]. محققان به دنبال جاذب‌هایی می‌گردند که به طور انتخابی ترکیبات گوگرد را در حضور آروماتیک‌ها که یک مانع برای جذب ترکیبات گوگردار هستند، جذب کنند. علاوه بر مطالعه روی محل فعال جاذب‌ها، مطالعه روی فعالیت و ساختار آن‌ها هم ضروری است. همچنین، مطالعه رابطه بین فعالیت گوگردزایی و جذب شیمیایی می‌تواند بسیار سودمند باشد و سازوکار و پویایی واکنش‌های گوگردزایی باید مورد توجه قرار گیرد [۱].

۲.۳.۲ فناوری‌های فرایند گوگردزایی جذبی

شرکت نفتی کونوکو فیلیپس^۱، فرایند جدید S-Zorb را برای تولید گازوئیل و بنزین با مقدار کم گوگرد به واسطه فرایند جذب واکنشی در دمای بالا و فشار پایین هیدروژن گسترش داد (شکل (۸) و (۹)). در این فرایند، جریان گازوئیل با یک جاذب جامد اختصاصی در یک واکنشگاه سیال بستر در حضور هیدروژن تماس پیدا می‌کند. اتم گوگرد از طریق واکنش با جاذب به آن جذب می‌شود و روی سطح آن باقی می‌ماند، در حالی که هیدروکربن‌ها جذب می‌شود و به جریان فرایند باز می‌گردد. جاذب حاوی گوگرد در ظرف جداگانه احیا و باز مصرف می‌شود. معمولاً گوگرد خوراک از ۵۰۰ ppm به ۵ ppm کاهش می‌یابد. همچنین، با این فرایند خوراک حاوی بیش از ۲۰۰۰ ppm گوگرد می‌تواند عمیقاً به سطوح فوق‌العاده کم گوگرد برسد. این فرایند به تغییرات خوراک گوگردی به خوبی پاسخ می‌دهد. بسته به نوع خوراک، شرایط عملیاتی فرایند می‌تواند متفاوت باشد (فشار در محدوده ۲ تا ۲۰ بار و دما در حدود ۳۴۰ تا ۴۱۰ درجه سلسیوس). در این فرایند هیدروژن سولفید منتشر نمی‌شود و خواص بحرانی گازوئیل بدون تغییر می‌ماند. با توجه به مصرف بسیار کم هیدروژن، فرایند پتانسیل تولید نسبتاً کمتر CO₂ و NO_x را دارد [۵۳]. حدود ۹۸ درصد گوگرد بنزین با این فرایند حذف می‌شود. پالایشگاه بورجر^۲ در تگزاس آمریکا از این فناوری برای تولید حدود ۶۰۰۰ بشکه بنزین در روز استفاده می‌کند [۵۴].

می‌شود: نخست سولفیدها را برای تبدیل شدن به اکسیدها تکلیس می‌کنند و سپس به منظور کاهش فلزات پایه به کمک هیدروژن تصفیه می‌شوند. فرایند گوگردزایی جذب واکنشی نسبت به فرایند گوگردزایی هیدروژنی، هیدروژن کمتری مصرف می‌کند و به دلیل فقدان واکنش‌های جانبی هیدروژن‌دار کردن، تغییری در عدد اکتان مشاهده نمی‌شود [۱].

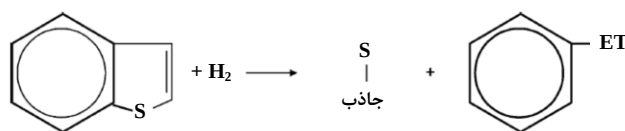


شکل ۷. سازوکار کلی حذف گوگرد توسط جاذب Ni/ZnO [۷].

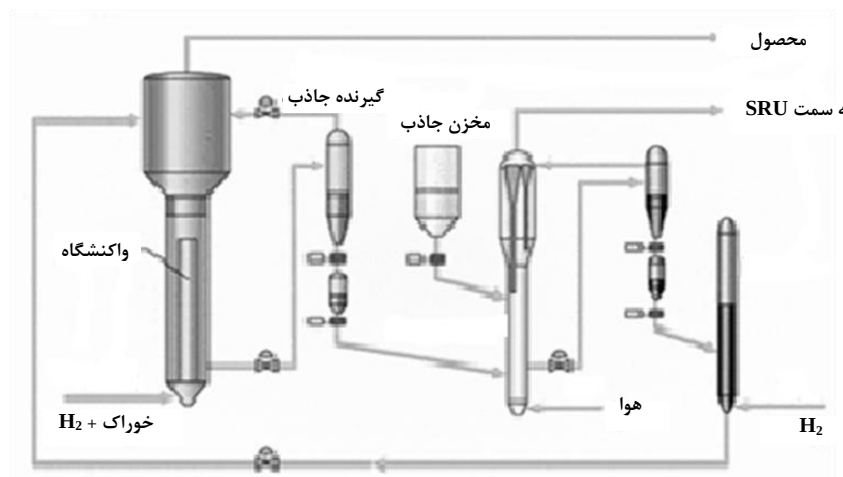
۲.۳.۱ چالش‌های گوگردزایی جذبی

از مزایای گوگردزایی جذبی در مقایسه با گوگردزایی هیدروژنی، انجام عملیات در دمای پایین و کم بودن حجم هیدروژن مصرفی است. علاوه بر این، مقدار گوگرد در فرایند گوگردزایی جذبی می‌تواند بسیار کاهش یابد، زیرا در آن ترکیبات مقاوم گوگردار جداسازی می‌شوند، در صورتی که در فرایند گوگردزایی هیدروژنی، جداسازی به طور کامل انجام نمی‌شود. گوگردزایی جذبی با دو چالش مهم مواجه است. نخست گسترش جاذب‌هایی با ظرفیت بالای جذب ترکیبات گوگرد، و دوم استفاده از جاذب‌هایی که به طور انتخابی ترکیبات گوگردار را جذب کنند (بخصوص ترکیبات آروماتیک گوگردار که در فرایند گوگردزایی هیدروژنی حذف نمی‌شوند) [۱، ۷، ۱۰]. در حالی که فرایند جذب به طور مؤثر رخ می‌دهد اما بازیابی جاذب‌ها به سختی صورت می‌گیرد و اغلب به تکلیس یا شستشو با حلال نیازمند است [۵۱]. ظرفیت جذب بسیاری از جاذب‌ها پایین است. مواد رسی که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌اند، حدود ۱ تا ۴ میلی گرم گوگرد را به ازای هر گرم رس جذب می‌کنند؛ بنابراین، به مقدار زیادی از این جاذب نیاز است [۵۲]. نوسانات فشار به دلیل برهم‌کنش‌های قوی بین ترکیبات گوگرد و جاذب‌ها سودمند نیست. بستر جاذب‌ها بزرگ

1. ConocoPhillips
2. Borger



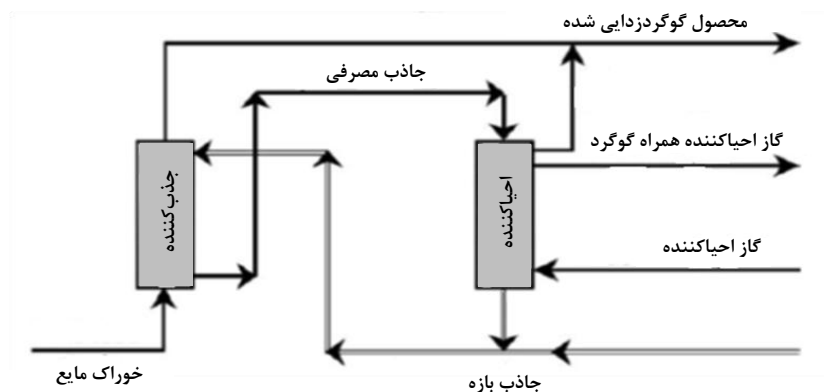
شکل ۸. فرایند S-Zorb [۷].



شکل ۹. فرایند S-Zor [۵۴].

شیمیایی آلکوا^۱ تولید شده، استفاده می‌کند. برای افزایش ظرفیت جاذب و انتخاب پذیری آن پایه اولیه با یک ارتقادهنده معدنی اصلاح شد. با این حال، فرمول جاذب اعلام نشده است. دمای فرایند بالای ۲۴۰ درجه سلسیوس، فشار پایین و نسبت وزن هیدروکربن / جاذب در حدود ۱/۴ است. حداقل بازده کاهش گوگرد در آزمایشهای طرح آزمایشی برای FCC و نفتا ۹۰ درصد به دست آمد [۵۵-۵۶].

فرایند IRVAD (شکل (۱۰)) بر اساس فناوری بستر متحرک استوار است. این فرایند از یک جاذب جامد استفاده می‌کند که به طور ناهمسو با یک جریان هیدروکربنی غنی از گوگرد در تماس است. جریان هیدروکربنی گوگردزدایی شده در بالای جذب‌کننده تولید می‌شود، در حالی که جاذب مصرف شده از پایین خارج خواهد شد. ترکیبات گوگرد آلی و برخی هیدروکربن‌های جذب شده از سطح جاذب دفع می‌شوند، جاذب احیا می‌شود و دوباره به جذب‌کننده برمی‌گردد. فرایند IRVAD از جاذب‌های پایه آلومینا که در صنایع



شکل ۱۰. فرایند IRVAD [۷].

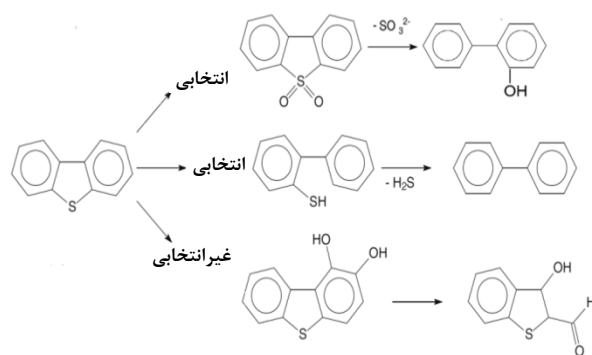
1. Alcoa

۴.۲ گوگردزدایی زیستی

گوگردزدایی زیستی یکی از روشهای دوستدار محیط زیست است که گوگرد را از ترکیبات مقاوم آلی تحت دما و فشار محیط بدون کاهش ارزش حرارتی سوخت حذف می‌کند [۵۷]. ریزاندامگانها برای رشد و فعالیت‌های زیستی خود به گوگرد نیاز دارند. اتم گوگرد ۰/۵ تا یک درصد وزن سلول باکتری را تشکیل می‌دهد. ریزاندامگانها، بسته به آنزیم‌ها و مسیر سوخت‌وسازشان می‌توانند گوگرد مورد نیاز خود را از منابع مختلف تامین کنند. برخی ریزاندامگانها می‌توانند گوگرد در ترکیبات تیوفنی را مصرف کنند و میزان گوگرد سوخت را کاهش دهند [۹]. ریزاندامگانها بسته به ساختار ژنتیکی خود پتانسیل مختلفی برای گوگردزدایی بروز می‌دهند [۵۸]. در سال‌های اخیر، گوگردزدایی زیستی به دلیل سبز بودن این فرایند در جداسازی ترکیبات گوگرد از سوخت‌ها، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. هرچند نخستین تلاش‌ها برای انجام گوگردزدایی زیستی چندان موفق نبودند، زیرا سویه‌های جدا شده نمی‌توانستند به طور خاص گوگرد را از ترکیب مدل حذف کنند، اما با ادامه تحقیقات و با شناسایی مسیر اختصاصی گوگردزدایی، ریزاندامگانها به طور کاملاً اختصاصی و بدون آسیب‌رساندن به اسکلت کربن، گوگرد را از ترکیب مدل جدا می‌کردند. ریزاندامگانهای مختلفی با قابلیت حذف گوگرد از ترکیبات موجود در سوخت‌ها، بدون ایجاد تغییر در ساختار و ارزش حرارتی سوخت، شناسایی و جداسازی شدند [۵۹].

گوگردزدایی زیستی به سه صورت تخریبی، بی‌هوازی، و اختصاصی (شکل (۱۱)) انجام می‌شود. در مسیر تخریبی، حمله اولیه به سمت یکی از اتم‌های کربن هدایت می‌شود. مجموعه فعالیت‌های آنزیمی اکسایشی و مخرب کربن که به اتم‌های کربن در حلقه فنیل DBT حمله می‌کند، به عنوان مسیر کوداما شناخته می‌شود، و شامل ۳ مرحله هیدروکسیل دار شدن، شکستن حلقه و هیدرولیز است. مسیر کوداما مسیری تجزیه‌گر است که منجر به تجزیه اسکلت کربنی DBT شده و موجب کاهش ارزش حرارتی سوخت می‌شود. با توجه به شکستن ناخواسته پیوند کربن-کربن در حلقه بنزنی، این نوع گوگردزدایی فرایند مخرب نامیده می‌شود [۶۰-۶۱]. مسیر دوم، مسیر بی‌هوازی است. در این مسیر DBT به بی‌فنیل و هیدروژن سولفید تبدیل می‌شود. تحت شرایط بی‌هوازی اکسایش هیدروکربن به ترکیبات نامطلوب، مانند محصولات رنگی حداقل

است، هرچند که نگهداری یک فرایند بی‌هوازی بسیار دشوار و فعالیت ویژه بسیاری از سویه‌های گزارش شده برای گوگردزدایی DBT تحت شرایط بی‌هوازی ناچیز است. سومین مسیر، مسیر اختصاصی است. در مسیر اختصاصی، حمله اولیه به سوی اتم گوگرد مرکزی هدایت می‌شود. در این مسیر، باکتری‌ها به‌طور کاملاً اختصاصی و بدون آسیب‌رساندن به اسکلت کربن، گوگرد را از ترکیب مدل جدا می‌کنند. مسیر ۴S، DBT را طی چهار واکنش متوالی به ۲-هیدروکسی بی‌فنیل (2-HBP) و سولفیت تبدیل می‌کند. یون سولفیت تولید شده می‌تواند به سولفات و سولفید تبدیل شود. نام مسیر ۴S به واسطه تولید مواد حد واسطه، یعنی سولفوکساید^۲، سولفون^۳، سولفینات^۴ و سولفیت (یا سولفات) است [۹]. در این مسیر سوخت‌وسازی اختصاصی در ۴ مرحله آنزیمی (سه آنزیم DszA, DszB, DszC) دخالت دارند. در این مسیر آنزیم‌های DszA و DszC برای فعالیت خود به FMNH₂ نیاز دارند که توسط آنزیم فلاوین ردوکتاز (DszD) تأمین می‌شود. این فرایند با کمک دو منواکسیژناز سیتوپلاسمی (DszA, DszC) که به واسطه یک فلاوین ردوکتاز (DszD) حمایت می‌شوند و یک دسولفیناز (DszB) انجام می‌شود. FMN ردوکتاز در بین ۴ آنزیم مسیر ۴S (دو منواکسیژناز- یک اکسیدوردوکتاز FMN: NADH- یک دسولفیناز) آنزیمی کلیدی است [۶۲، ۶۰]. پیشرفت فرایند گوگردزدایی زیستی باید با میزان 2-HBP تولید شده اندازه‌گیری شود زیرا 2-HBP تنها ترکیب بدون گوگرد در این فرایند است [۶۳].



شکل ۱۱. مسیرهای فرایند گوگردزدایی زیستی [۲].

1. 2-hydroxybiphenyl
2. Sulphoxide
3. Sulphone
4. Sulphonate

۲.۴.۱ چالش‌های گوگردزدایی زیستی

سرمایه‌گذاری کمتر و هزینه عملیاتی پایین، شرایط عملیاتی معتدل، قابلیت تولید گازهای گلخانه‌ای کمتر، انتخابی بودن، و نیز تولید محصولات جانبی بالارزش، از فواید گوگردزدایی زیستی به‌شمار می‌آید. در این فرایند، عدد اکتان تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد و به‌گاز هیدروژن نیازی نیست. اما گوگردزدایی زیستی چند محدودیت دارد که باعث عدم استفاده آن در صنعت است. این فرایند با تجزیه زیستی بسیار آرام محدود می‌شود. کند بودن حذف زیستی ترکیبات گوگرد نسبت به واکنش‌های شیمیایی از جمله موانع مهم برای استفاده از این روش است. گوگردزدایی زیستی مانند سایر فرایندهای میکروبی، فرایندی کند است و به‌زمان طولانی برای حذف آلاینده نیاز دارد [۱۰، ۱۱]. یکی از مشکلات صنعتی شدن گوگردزدایی زیستی، جداسازی ریزاندامگان و فاز آلی-آبی و امکان باز مصرف ریزاندامگانهاست. تفکیک سلول‌ها از نفت بسیار دشوار است و امکان بازیابی سالم سلول‌ها وجود ندارد. طول عمر ریزاندامگانها در فرایند گوگردزدایی زیستی کوتاه است (۱۱ الی ۲ روز) و باید به ۸ الی ۱۶ روز (۲۰۰ تا ۴۰۰ ساعت) افزایش یابد [۶۰]. از جمله محدودیت‌های دیگر برای به‌کارگیری گوگردزدایی زیستی در صنعت، هزینه محیط کشت و زیست‌کاتالیست‌هاست [۶۴]. در این فرایند، مقدار زیادی زیست توده (مثلاً، ۲/۵ گرم زیست توده به ازای هر گرم گوگرد) ضروری است و آهنگ گوگردزدایی قویاً به PH، دما و غلظت اکسیژن حل شده بستگی دارد [۱۰، ۱۱]. تولید انبوه زیست‌کاتالیست‌ها با فعالیت بالای گوگردزدایی یک چالش مهم است که بتوان به وسیله آن هزینه زیست‌کاتالیست‌ها را کاهش داد. استفاده از محیط کشت ارزان در مقیاس بزرگ و برای کاربردهای صنعتی به کاهش هزینه‌ها کمک می‌کند [۶۵]. از آنجا که این فرایند به آب نیاز دارد، در مقیاس صنعتی ابعاد واکنشگاه دوفازی بسیار بزرگ است. بنابراین، فرایندی که نسبت فاز آبی به آلی کمتری داشته باشد، ترجیح داده می‌شود. به دلیل نیاز باکتری به آب، حذف یا کاهش آب مورد نیاز برای فرایند نیز چالش دیگری است که باید بررسی شود [۹]. یکی از موانع اصلی بر سر راه صنعتی شدن فرایند گوگردزدایی زیستی، آهنگ پایین گوگردزدایی در این روش است. تحقیقاتی که در زمینه گوگردزدایی زیستی انجام می‌شود، برای دستیابی به یک فرایند

تجاری است و یک فرایند تجاری موفق به زیست‌کاتالیستی نیاز دارد که فعالیت گوگردزدایی آن در حدود $1/2-3 \text{ mDBT/g(dry cell).h}$ باشد [۶۲]. درحالی که فعالیت زیست‌کاتالیست‌های کنونی در حدود $1/5-3/5 \mu\text{M DBT/g(dry cell).h}$ ، یعنی حدود هزار بار کمتر است. آهنگ ناکافی گوگردزدایی تابع چند عامل است. کم بودن فعالیت آنزیمی مخصوص سلول‌ها و موانع انتقال جرم بین برش آبگریز نفت، برش آبی شامل سلول‌های میکروبی و برش بازدارنده محصول پایانی از جمله این عوامل به‌شمار می‌آیند. کم بودن فعالیت گوگردزدایی بسیار واضح است و باید اکثریت تحقیقات روی این موضوع متمرکز باشند [۶۶].

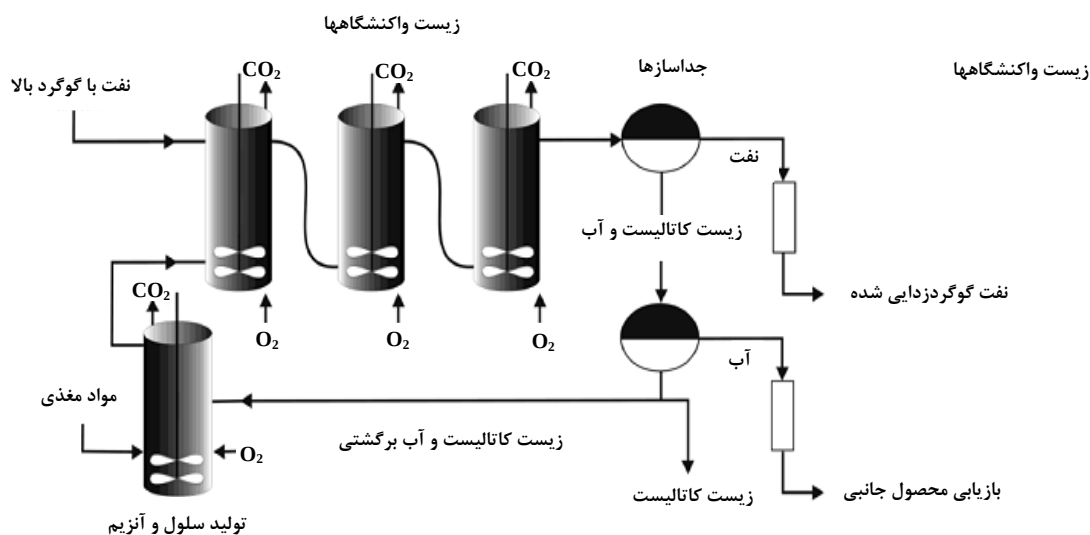
۲.۴.۲ فناوری‌های فرایند گوگردزدایی زیستی

کاربرد فناوری گوگردزدایی زیستی هنوز فقط در سطح مطالعه آزمایشی است. تنها شرکتی که برای بهره‌برداری صنعتی گوگردزدایی زیستی تلاش کرد، شرکت /نرژ بیوسیستم آمریکا بود [۶۱، ۶۶]. این شرکت برای طراحی آزمایشی حذف گوگرد از گازوئیل در پالایشگاه پترو استار آلاسکا، تحقیقاتی انجام داد اما این تحقیقات به نتیجه نرسید. پترو استار برای بهتر شدن فرایند گوگردزدایی زیستی با شرکت دایورسا^۱ آمریکا همکاری کرد [۶۶]. شرکت دایورسا به تلاش‌هایی برای بهتر شدن فعالیت گوگردزدایی دست زد اما موفق نشد به زیست‌کاتالیستی با فعالیت لازم برای فرایند صنعتی دست یابد [۶۲]. لزوم دستیابی به فناوری یک فرایند آزمایشی صنعتی برای فرایند گوگردزدایی زیستی همچنان پابرجاست. در شکل (۱۲) پیشنهادی برای کاربرد صنعتی گوگردزدایی زیستی را مشاهده می‌کنید. این طرح آزمایشی بر استفاده از سه زیست واکنشگاه برای رسیدن به حداقل میزان گوگرد در سوخت تأکید دارد [۶۷].

۲.۵ گوگردزدایی استخراجی

گوگردزدایی به روش استخراج به حلالیت ترکیبات آلی گوگرددار در حلال معینی بستگی دارد. این فرایند بر این اساس استوار است که ترکیبات آلی گوگرددار بیشتر از هیدروکربن‌ها در حلال‌های مناسب قابل حل‌اند [۷]. این روش را استخراج مایع-مایع می‌نامند. دو فاز مایع باید با هم غیرقابل امتزاج باشند [۲]. در شکل (۱۳) فرایند کلی

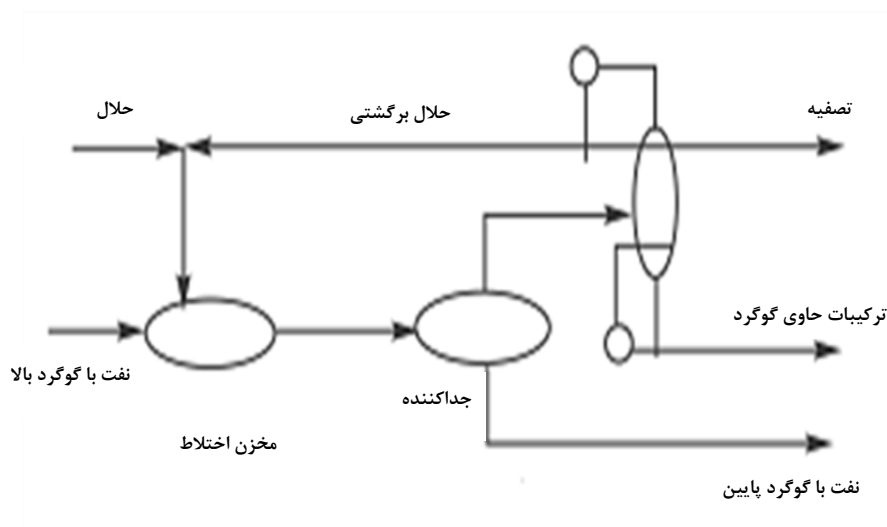
1. Diversa



شکل ۱۲. نمودار جریان‌ی فرایند گوگردزدایی زیستی [۶۷].

آلی گوگرددار از حلال جداسازی می‌شوند و حلال بازیافت می‌شود، و دوباره در چرخه به مخزن حلال بر می‌گردد. ویژگی مهم این فرایند کاربرد آن در شرایط دما و فشار پایین است. مخزن مخلوط‌کن در شرایط دمایی نزدیک به دمای اتاق کار می‌کند. این فرایند، فرایند استخراجی کاملاً فیزیکی است و در آن خوراک در تبدیلات شیمیایی شرکت نمی‌کند [۷].

گوگردزدایی استخراجی با حلالی با نقطه جوش پایین را مشاهده می‌کنید. در مخزن مخلوط‌کن، نفت خام و حلال با هم مخلوط و ترکیبات آلی گوگرددار به دلیل حلالیت بیشتر در حلال، در حلال استخراج می‌شوند. سپس در قسمت جداکننده، هیدروکربن از حلال جدا می‌شود. بعد از جداسازی، هیدروکربن‌ها که گوگرد کمتری دارند، در فرایندها شرکت می‌کنند. در طول فرایند تقطیر، ترکیبات



شکل ۱۳. فرایند کلی گوگردزدایی استخراجی با حلالی با نقطه جوش پایین [۲].

۲.۵.۱ استخراج با حلال‌های مرسوم

از آنجا که ترکیبات آلی گوگرددار بیشتر از هیدروکربن‌ها در حلال‌های مناسب قابل حل‌اند، انتخاب استخراج کننده‌ها و شرایط بهینه برای حداکثر استخراج ترکیبات آلی گوگرددار با انتخاب پذیری بالا برای کارآمد شدن گوگردزدایی استخراجی بسیار مهم است [۳]. حلال‌هایی مانند استون، اتانول [۶۸]، پلی‌اتیلن گلاکول و حلال‌های نیتروژن‌دار به کار گرفته شده‌اند [۶۹] بازده حلال‌ها بسته به تعداد دفعات استخراج، ۵۰ الی ۹۰ درصد به دست آمده است [۷]. مقدار گوگرد محصولات میان تقطیری تصفیه هیدروژنی حدود ۷ برابر و مقدار ترکیبات آروماتیک حدود ۳ برابر از طریق فرایند استخراج با حلال‌هایی چون متانول، فورفورال و اتیلن گلاکول کاهش پیدا کرده است [۷۰]. دیگر حلال‌ها که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: استونیتریل، لاکتون^۱، دی‌متیل فرمامید^۲، حلال‌های نیتروژن‌دار مانند آمین‌ها یا پیرولیدون‌ها^۳ یا حلال‌های گوگرددار مانند دی‌متیل سولفو کساید و سولفولان^۴. اگر ترکیبات گوگرد به سولفون اکسیده شوند، قطبیت و حلالیت آن‌ها در حلال‌ها افزایش می‌یابد [۳]. بازدهی استخراج، تابع قطبیت حلال است اما قطبیت تنها معیار برای انتخاب حلال مناسب نیست. مثلاً، متانول حلالی است که قطبیت کافی دارد اما چگالی آن 0.79 kg/m^3 است که در حدود چگالی گازوئیل سبک است و جداسازی را دشوار می‌کند. بنابراین حلال مناسبی برای استخراج نیست. خواص دیگری مانند نقطه جوش، نقطه انجماد و کشش سطحی باید در انتخاب حلال به دقت در نظر گرفته شوند تا پتانسیل جداسازی و بازیابی حلال برای باز مصرف بررسی شود [۷۱]. حلال، از لحاظ جنبه‌های اقتصادی، باید ارزان باشد [۷]. تأثیر بعضی حلال‌ها از بابت سمی، آتش‌گیر، و فرار بودن بسیار بالا بر محیط زیست باید در نظر گرفته شوند.

۲.۵.۲ استخراج با مایعات یونی

مایعات یونی عبارت‌اند از نمک‌های آلی که در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس و حتی در دمای اتاق در حالت مایع‌اند. این مایعات غیرفرارند و فاقد فشار بخاری‌اند که قابل اندازه‌گیری باشد [۷۲-۷۴].

از جمله کاربردهای مایعات یونی، استفاده از آن‌ها به عنوان یک واسطه در فرایند استخراج مایع-مایع را می‌توان برشمرد که به سرعت گسترش یافته است، چون ماهیت آبگریزی یا آبدوستی این مایعات با تغییر کاتیون و آنیون آن‌ها قابل تغییر است. این نوع حلال‌ها، ضمن افزایش عملکرد فرایند، کمترین آسیب را برای محیط زیست به همراه خواهند داشت [۷۳-۷۴]. بهره‌گیری از مایعات یونی برای حذف گوگرد از سوخت، جایگزین خوبی برای حلال‌های آلی مرسوم است. مایعات یونی آرمانی از خواصی چون ضریب توزیع‌پذیری پر دامنه برای ترکیبات گوگردی، انحلال‌پذیری کمتر برای هیدروکربن‌ها، گرانروی پایین، جداسازی سریع فازها بعد از مخلوط شدن و استخراج برخوردارند. مایعات یونی ضریب توزیع‌پذیری بالایی برای ترکیبات گوگردی مدل از قبیل دی‌بنزوتیوفن دارند ولی ضریب توزیع آن‌ها برای مخلوط‌های مدل در روش تقطیر مستقیم نسبتاً پایین است. به بیان دیگر، مایعات یونی حلال‌های ایده‌آلی برای اجرای گوگردزدایی استخراجی تقطیر مستقیم به‌شمار نمی‌آیند. اگر ترکیبات آلی گوگرددار قبلاً به ترکیبات سولفو کسید و سولفون‌ها اکسید شده باشند، کارایی فرایند استخراج با مایعات یونی افزایش می‌یابد، زیرا ترکیبات گوگردی اکسید شده دارای ضریب توزیع بالاتری‌اند [۲].

مایعات یونی می‌توانند هم برای استخراج مستقیم ترکیبات گوگرد [۷۵-۷۸] و هم برای استخراج ترکیبات گوگرد اکسید شده به دست آمده از گوگردزدایی اکسایشی [۷۹-۸۱] به کار گرفته شدند. مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم^۵، پیریدینیوم^۶ یا کینولینیوم با آنیون‌هایی از قبیل آلکیل سولفات‌ها، آلکیل فسفات‌ها یا هالوژن‌ها، بیشترین مایعات یونی هستند که خواص استخراجی دارند [۸۱]. مایعات یونی با آنیون‌های کلروآلومینات^۷، هگزا فلوروفسفات^۸، تترافلوروبورات^۹ انتخاب‌پذیری مناسبی برای استخراج ترکیبات گوگرد از مدل‌های نفتی حاوی مشتقات دی‌بنزوتیوفن، بروز دادند [۷۶]. مایعات یونی مختلف با کاتیون‌های متفاوت (ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولیدینیوم^{۱۰}) و نیز آنیون‌های متفاوت برای استخراج دی‌بنزوتیوفن از دودکان استفاده شدند [۸۲].

5. Imidazolium
6. Pyridinium
7. Chloroaluminate
8. Hexafluorophosphate
9. Tetrafluoroborate
10. Pyrrolidinium

1. Lactone
2. Dimethyl Formamide
3. Pyrrolidone
4. Sulfolane

امتزاج باشند. همچنین، حلالیت حلال در نفت باید کمتر باشد تا از دست دادن حلال به کمترین مقدار ممکن برسد. گرانبروی نفت و حلال باید تا حد امکان پایین باشد تا اختلاط و استخراج بهتر صورت گیرد. به دلیل حجم بالای حلال نسبت به ترکیبات آلی گوگرددار استخراج شده، نقطه جوش حلال باید از ترکیبات آلی گوگرداری که از نفت استخراج می شوند، بالاتر باشد [۲].

۲.۵.۴ فناوری های فرایند گوگردزدایی استخراجی

فرایند GT-DeSulfSM نمونه ای از فناوری گوگردزدایی بر اساس استخراج ترکیبات گوگرد آلی است که توسط شرکت فناوری GTC ابداع شده است. در این فرایند ترکیبات گوگردی و آروماتیک از نفتای FCC را از طریق تقطیر استخراجی با بهره گیری از مخلوط حلال ها جدا می کنند. یک جریان بنزین غنی از الفین و یک جریان آروماتیک حاوی ترکیبات گوگرد بعد از گوگردزدایی - آروماتیک زدایی در یک واکنشگاه GT-Desulf شکل گرفته است. نخستین جریان به عنوان خوراک بنزین مستقیماً مصرف می شود. متأسفانه، منابع موجود شامل هیچ گونه اطلاعاتی درباره میزان حذف گوگرد از جریان تصفیه شده نیستند. برش آروماتیک حاوی ترکیبات گوگرد به یک واکنشگاه HDS فرستاده می شود. پس از تصفیه در واکنشگاه HDS، بازیابی آروماتیک ها به عنوان یک مرحله اضافی برای افزایش بهره وری اقتصادی فرایند پیشنهاد شده است. ادعا شده است که فرایند GT-DesulfSM با توجه به تلفیق فرایندهای پالایشگاه و مصرف هیدروژن کمتر از HDS از لحاظ اقتصادی مطلوب است [۸۸]. این فناوری تحت مطالعه و در چندین پالایشگاه در حال بررسی است.

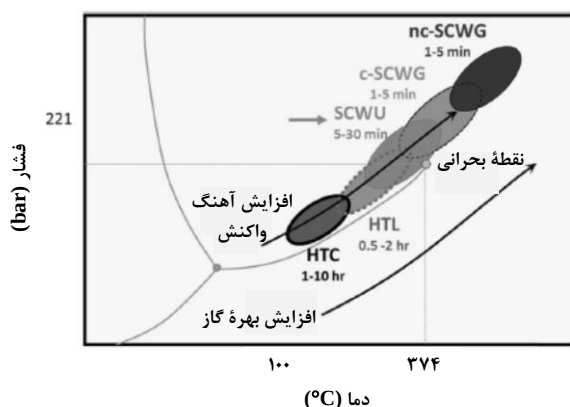
۲.۶ گوگردزدایی با آب فوق بحرانی

آب در نزدیکی نقطه بحرانی از خواص منحصر به فردی برخوردار است که آن را به محیط جذابی برای انجام واکنش های شیمیایی تبدیل می کند. محدوده نقطه بحرانی آب دمای ۳۷۴ درجه سلسیوس و فشار ۲۲/۱ مگا پاسکال است. آب در نزدیکی نقطه بحرانی یا بالاتر از آن، به دلیل تضعیف شبکه پیوندهای هیدروژنی آن انحلال پذیری پرمادهای برای مواد آلی و انحلال پذیری کم برای مواد یونی غیر آلی دارد. ثابت دی الکتریک آب با افزایش دما کاهش می یابد و حلالیت مواد آلی در آن افزایش می یابد. آب فوق بحرانی می تواند با اکسیژن،

اخیراً راهکارهایی در مورد بهره گیری از گوگردزدایی اکسایشی و مایعات یونی گزارش شده است که نسبت به انجام شدن هر کدام از این فرایندها به تنهایی، برتری آشکاری دارند. در فرایند استخراج با استفاده از مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات، گوگردزدایی تا ۲۸/۵ درصد انجام شد و در فرایند گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی تا ۷/۳ درصد بدون حضور مایع یونی انجام گرفت، در صورتی که با تلفیق این دو فرایند، بازده گوگردزدایی تا ۹۶/۱ درصد بالا رفت [۸۳]. حداکثر ظرفیت جذب ترکیبات گوگرد از طریق مایعات یونی، به اندازه و ساختار کاتیون ها و آنیون ها بستگی دارد [۸۵-۸۴]. گوگردزدایی با مایعات یونی نسبت به حلال های آلی مزایای زیادی دارد ولی موانعی چون هزینه بالا و حساس بودن بعضی مایعات یونی نسبت به آب و تولید HF، از کاربرد صنعتی آن ها می کاهد. هیچ گزارشی از کاربرد مایعات یونی برای گوگردزدایی از نفت سنگین وجود ندارد. فعلاً، استفاده از مایعات یونی برای حذف گوگرد از نفت سنگین عملی نیست. چند موضوع مختلف مانند بازیابی مایعات یونی، کم کردن حلالیت متقابل هیدروکربن های با ارزش در مایعات یونی، کاهش تعداد مراحل استخراج با بازدهی بهتر و مقرون به صرفه بودن فرایند از جمله مسائلی اند که قبل از تجاری شدن فرایند باید مورد توجه قرار گیرند. مایعات یونی حلال هایی با نقطه جوش بالا هستند و بازیابی ترکیبات گوگردی استخراج شده از مایعات یونی در مقایسه با حلال های آلی، چالش انگیزتر است [۲، ۶].

۲.۵.۳ چالش های گوگردزدایی استخراجی

گوگردزدایی استخراجی به دلیل کاهش هزینه های گوگردزدایی، عدم نیاز به گاز هیدروژن و شرایط فرایندی مناسب (دما و فشار جو) مورد توجه قرار گرفته است [۳، ۸۶]. برتری دیگر این فرایند از این قرار است که می تواند برای انواع محصولات میان تقطیری مورد استفاده قرار گیرد. این فرایند با چند محدودیت روبروست. یکی از معایب این روش، استخراج مشترک هیدروکربن های آروماتیکی با ترکیبات آلی گوگرددار است که باعث کاهش کیفیت سوخت می شود [۳]. بازده گوگردزدایی استخراجی را میزان حلالیت ترکیبات گوگرددار در حلال محدود می کند. بنابراین، انتخاب حلال مناسب برای دستیابی به گوگردزدایی با بازده بالا بسیار اهمیت دارد [۸۷]. به منظور جداسازی حلال و نفت از یکدیگر، باید دو فاز غیرقابل



شکل ۱۴. نمودار فاز آبی [۹۱].

۳. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق، روش‌های مختلف گوگردزدایی از سوخت‌های مایع بررسی شد. مزایا و معایب هر کدام از روش‌ها را بیان کردیم (جدول (۱)). بسته به نوع و میزان گوگرد موجود در ترکیب نفتی و درجه گوگردزدایی، می‌توان روش حذف گوگرد را تعیین کرد. در میان روش‌های یادشده، روش‌های گوگردزدایی هیدروژنی، اکسایشی و جذبی از فناوری صنعتی برخوردارند ولی تحقیقات انجام شده برای دستیابی به فناوری صنعتی در مورد روش‌های گوگردزدایی زیستی، استخراجی و گوگردزدایی با آب فوق بحرانی هنوز ناکافی است و نیاز به تحقیقات بیشتر همچنان پابرجاست. به نظر می‌رسد در سال‌های نه چندان دور، گوگردزدایی استخراجی نیز به فناوری صنعتی دست یابد اما دو روش گوگردزدایی زیستی و گوگردزدایی با آب فوق بحرانی باید مسیر طولانی تری را برای صنعتی شدن طی کنند. گوگردزدایی زیستی در مسیر صنعتی شدن به زیست‌کاتالیستی با فعالیت لازم برای فرایند صنعتی نیاز دارد که علیرغم تلاش‌های بسیار پژوهشگران و استفاده از شیوه‌های مهندسی ژنتیک هنوز چنین هدفی محقق نشده است. برای گوگردزدایی با آب فوق بحرانی نیز هنوز سازوکار واکنش‌ها مشخص نیست و سؤالات بسیاری در این زمینه مطرح است که برای یافتن فناوری صنعتی باید تحقیقات بیشتر و هدفمندتری را در این زمینه انجام داد. علیرغم پیشرفت‌های صورت گرفته، همچنان متداولترین روش صنعتی حذف گوگرد، گوگردزدایی هیدروژنی است. هر چند این روش نیز خود عیب و ایرادهایی دارد. علاوه بر استفاده از روش‌های یادشده، از تلفیق روش‌ها نیز می‌توان برای رسیدن به

هیدروژن و بسیاری از هیدروکربن‌ها در هر نسبتی مخلوط شود. نفت و آب در شرایط محیط درهم نمی‌آمیزند اما مخلوط آن‌ها بالای نقطه بحرانی به یک فاز تبدیل می‌شود. بنابراین، برای آب فوق بحرانی محدودیت‌های انتقال با افزایش نفوذپذیری و بهبود امتزاج پذیری کاهش می‌یابد [۸۹]. استفاده از آب فوق بحرانی برای گوگردزدایی، بویژه برای خوراک‌های غیرمتعارفی چون نفت سنگین و قیر، گزارش شده است. آب فوق بحرانی می‌تواند ۳۰ تا ۵۰ درصد گوگرد نفت خام را بدون افزودن عامل خارجی هیدروژن و کاتالیست حذف کند؛ بنابراین برای خوراک‌هایی با گرانش بالا مانند نفت سنگین مناسب است، زیرا شکستگی هیدروکربن‌های آن‌ها به طور همزمان ترکیباتی با گرانش کمتری تولید می‌کند که برای خطوط انتقال مناسب‌ترند. از سوی دیگر، شکستگی دمایی در حضور آب فوق بحرانی به دلیل تولید سوخت مقطر بیشتر با کک کمتر نسبت به شکستگی مرسوم برتری دارد. شرایط واکنش (نوع خوراک هیدروکربنی، دما، سامانه واکنشگاه، حضور مواد افزودنی و کاتالیست‌ها) در گوگردزدایی با آب فوق بحرانی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، اما مطالعات کمی درباره واکنش‌های ترکیبات گوگرد انجام شده است. جزئیات شیمی واکنش‌ها و نقش هیدروکربن‌ها و آب فوق بحرانی هنوز مشخص نیست. برای عملی شدن گسترده گوگردزدایی با آب فوق بحرانی، دانستن شیمی C-S خیلی اهمیت دارد [۹۰]. در شکل (۱۴) نمودار فاز آبی را مشاهده می‌کنید. نقطه سه گانه و نقطه بحرانی آب در شکل نشان داده شده‌اند. در قسمت SCWU، نفت سنگین غنی از گوگرد بر حسب زمان (دقیقه) و محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس به نفت شیرین سبکتر تبدیل می‌شود. در این شرایط، حداقل محصول جانبی گازی یا جامد به وجود می‌آید. در شرایط دمایی بالاتر، که روی نمودار به صورت SCWG نشان داده شده است، هیدروکربن به مخلوطی از گازهای هیدروژن، متان و کربن منواکسید تبدیل می‌شود [۹۱]. استفاده از آب فوق بحرانی به تنهایی نمی‌تواند گوگرد را به میزان چشمگیری حذف کند [۹۲] اما با بهره‌گیری از افزودنی‌هایی چون اسیدها [۹۲]، بازها [۹۳]، یون‌های فلزی [۹۴]، و کاتالیست‌ها [۹۵] نتایج بهتری به دست آمد. اثر آب فوق بحرانی در گوگردزدایی نفت اندک است اما می‌توان از طریق تلفیق با سایر روش‌های گوگردزدایی دامنه تأثیر آن را بیشتر کرد [۹۱]. از جمله مزایای گوگردزدایی با آب فوق بحرانی تولید گاز هیدروژن است [۸۹].

حداقل گوگرد در سوخت استفاده کرد. تلفیق گوگردزدایی هیدروژنی و اکسایشی، گوگردزدایی هیدروژنی و زیستی، گوگردزدایی اکسایشی و استخراجی و جز آنها، برای رساندن میزان گوگرد به حداقل، همراه با صرفه و توجیه اقتصادی، مطرح شده‌اند. پژوهشگران تلاش می‌کنند با بهبود روش‌های گوگردزدایی فعلی و یافتن روش‌های گوگردزدایی جدید به فناوری صنعتی تولید سوخت‌های فسیلی پاک دست یابند.

جدول ۱. روش‌های مختلف گوگردزدایی، مزایا و معایب آن‌ها.

فرایند	مزایا	معایب	فناوری صنعتی
گوگردزدایی هیدروژنی	- انجام پذیر بودن آن روی تمام برش‌های نفتی از نفتا تا باقیمانده‌های سنگین - علاوه بر ترکیبات گوگردی ترکیبات نیتروژنی و بعضی ناخالصی‌های فلزی را هم حذف می‌کند.	- شرایط عملیاتی سخت - مصرف هیدروژن - نیاز به کاتالیست‌های بسیار فعال - مصرف انرژی و هزینه بالا - محدودیت در گوگردزدایی از دی بنزوتیوفن‌ها - غیرقابل استفاده بودن برای نفت خام بدلیل مسمومیت سریع کاتالیست با آسفالتین و فلزات موجود در نفت خام	دارد
گوگردزدایی جذبی	- کم بودن حجم گاز هیدروژن مصرفی - دست یابی به مقادیر بسیار کم گوگرد	- ظرفیت جذب پایین جاذب و نیاز به مقدار زیادی از آن - سختی بازیابی جاذب‌ها - نیاز به جاذب‌هایی که به طور انتخابی ترکیبات گوگردار را جذب کنند.	دارد
گوگردزدایی اکسایشی	- اکسایش راحت ترکیبات بسیار مقاوم گوگرد - شرایط عملیاتی معتدل - عدم نیاز به گاز هیدروژن - برخورداری از پتانسیل تکمیل گوگردزدایی هیدروژنی در گوگردزدایی عمیق نفت	- اکسیدکننده‌ها همیشه بطور انتخابی مواد را اکسید نمی‌کنند. - گران و سمی بودن سامانه‌های گزارش شده (هزینه و ایمنی) - انتخاب حلال مناسب	دارد
گوگردزدایی زیستی	- شرایط عملیاتی معتدل - قابلیت تولید گازهای گلخانه‌ای کمتر - تولید محصولات جانبی باارزش - انتخابی بودن گوگردزدایی - عدم نیاز به گاز هیدروژن	- کند بودن حذف زیستی ترکیبات گوگرد نسبت به واکنش‌های شیمیایی - دشوار بودن جداسازی ریزاندامگان و فاز آلی-آبی - آهنگ پایین گوگردزدایی - کوتاه بودن طول عمر ریزاندامگانها - هزینه محیط کشت و زیست‌کاتالیست‌ها	ندارد
گوگردزدایی استخراجی	- قابل استفاده برای انواع محصولات میان تقطیری - عدم نیاز به گاز هیدروژن - شرایط فرایندی مناسب	- استخراج مشترک ترکیبات آروماتیک و ترکیبات آلی گوگردار - انتخاب حلال مناسب	ندارد
گوگردزدایی با آب فوق بحرانی	- تولید گاز هیدروژن - مناسب برای خوراک با گرانش بالا مانند نفت سنگین	- به تنهایی نمی‌تواند گوگرد را به میزان چشمگیری حذف کند. - شیمی واکنش‌ها مشخص نیست.	ندارد

- [1] Srivastava, V. C., "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels", RSC Adv. 2, 759-783, (2012).
- [2] Javadli, R., De Klerk, A., "Desulfurization of heavy oil", Appl. Petrochem. Res. 1, 3-19, (2012).
- [3] Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. S., "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) Production", Catalysis Today, 153, 1-68, (2010).
- [4] Demirbas, A., Alidrisi, H., Balubaid, M. A., "API Gravity, Sulfur Content, and Desulfurization of Crude Oil", Petro. Sci. Technol. 33, 93-101 (2015).
- [5] Gembicki, V. A., Cowan, T. M., Brierley, G. R., "Update Processing Operations to Handle Heavy Feedstocks", Hydrocarb. Process. 86, 55-63, (2007).
- [6] Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F. M., Hajji, A. A., Koseoglu, O. R., "Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels". Catal. Rev. Sci. Eng., 53, 199-255 (2011).
- [7] Babich, I. V., Moulijn, J. A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", Fuel, 82, 607-631, (2003).
- [8] Cheng, S. S., Ph. D Thesis, "Ultra clean fuels via modified uoad process with room temperature ionic liquid & solid catalyst polishing", University of southern California, May, (2008).
- [9] Solemani, M., Bassi, A., "Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels", Biotechnol. Adv. 25, 570-596 (2007).
- [10] Nehlsen, J. P., Ph.D Thesis. "Developing clean fuels: novel techniques for desulfurization", Princeton University, November, (2005).
- [11] Houalla, M., Broderick, D. H., Sapre, A. V., Nag, N. K., De Beer, V. H. J., Gates, B. C., Kwart, H., "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoMo γ -Al₂O₃", J. Catal. 61, 523-527 (1980).
- [12] Houalla, M., Nag, N., Sapre, A., Broderick, D., Gates, B., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO- MoO₃ γ - Al₂O₃: The reaction network", AIChE Journal, 24, 1015-1021, (1978).
- [13] Bataille, F., Lemberon, J. L., Michaud, P., Perot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., Kasztelan, S., "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", J. Catalysis 191, 409-422, (2000).
- [14] Ramirez, J., Sanchez-Minero, F., "Support effects in the hydrotreatment of model molecules", Catal. Today, 130, 267-271 (2008).
- [15] Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M., "Overview of support effects in hydrotreating catalysts", Catal. Today, 86, 5-16 (2003).
- [16] Michael, B., Smith, J. M., "March, s Advanced Organic Chemistry", Sixth Edition. Published by John Wiley and Sons, NewYork, (1985).
- [17] Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, F. E., "Hydrotreating catalysis". Sci. Tech., 11, 1-310 (1996).
- [18] Bataille, F., Lemberon, J. L., Michaud, P., Pe'rot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., Kasztelan, S., "Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization: promoter effect, reactivity, and reaction mechanism", J. Catal. 191, 409-422 (2000).
- [19] Lecrenay, E., Sakanishi, K., Mochida, I., "Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulphur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: activity and reactionscheme", Catal. Today, 39, 13-20 (1997).
- [20] Meyers, R. A., Handbook of Petroleum Refining Process", Second Edition, Published by McGraw-Hill Education, New York, 1997.
- [21] Nag, N., Sapre, A., Broderick, D., Gates, B., "Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided Co/ MoO₃ γ -Al₂O₃: The relative reactivities", J. Catal., 57, 509-512 (1979).
- [22] Kilanowski, D., Teeuwen, H., De Beer, V., Gates, B., Schuit, G., Kwart, H., "Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, and related compounds catalyzed by sulfided CoO/ MoO₃ γ -Al₂O₃: Low-pressure reactivity studies", J. Catal., 55, 129-137 (1978).
- [23] Farag, H., Sakanishi, K., Kouzu, M., Matsumura, A., Sugimoto, Y., Saito, I., "Dual character of H₂S as promoter and inhibitor for hydrodesulfurization of dibenzothiophene", Catal. Commun. 4, 321-326, (2003).
- [24] Farag, H., Sakanishi, K., "Investigation of 4, 6 dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over a highly active bulk MoS₂ catalyst", J. Catal., 225, 531-535 (2004).
- [25] Gosselink, J. W., "Sulfided catalyst in refinery: process and reactor design", Cat.Tech. 2, 127-144, (1998).
- [26] Van den Berg, J. P., Lucien, J. P., Germain, G., Thielemans, G. L. B., "Deep desulfurization and aromatic saturation for automotive gasoil manufacturing", Fuel Process. Technol. 35, 119-136, (1993).
- [27] Cooper, B. H., Donnis, B. L., "Aromatic saturation of distillates: an overview", Appl. Catal. A, 137, 203, (1996).
- [28] McCormick, K. P., "Advance uncracking technology for partial conversion", 3rd European Catalyst Technology Conference, ECTC, February 26-27, 2002, Amsterdam.
- [29] Peries, J. P., Billion, A., Hennico, A., Kressman, S., "IFP deep hydrodesulfurization and aromatic hydrogenation on straight run and pyrolysis middle distillate", AM-91-38, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March, (1991).
- [30] Schmidt, M., "Premium performance hydrotreating with Axens HR 400 Series hydrotreating catalysts", AM-02-57, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March, (2002).
- [31] Kasztelan, S., Morel, F., Le Loarer, J. L., Sarrazin, P., Plumail, J. C., "Improving motor fuel quality using a new generation of hydrotreatment catalysts", AM-99-56, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March, (1999).

- [32] Mochida, I., Sakanishi, K., Ma, X., Nagao, S., Isoda, T., "Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: design of reaction process and catalysts", *Catal. Today* 29, 185–189, (1996).
- [33] Key, R. D., Ackerson, M. D., Laurent J., Hallock, J., "IsoTherming-A New Technology for Ultra Low Sulfur Fuels", AM-03-11, NPRA Annual Meeting National, Petrochemical and Refiners Association, (2003).
- [34] Ali, M. H., Al-Maliki, A., El-Ali, B., Martinie, G., Siddiqui, M. N., *Fuel*, 85, 1354–1363, (2006).
- [35] Qian, E. W., "Development of novel nonhydrogenation desulfurization process -oxidative desulfurization of distillate", *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51, 14–31, (2008).
- [36] Garcia-Gutierrez, J. L., Fuentes, G. A., Hernandez-Teran, M. E., Garcia, P., Murrieta-Guevara, F., Jimenez-Cruz, F., "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the $\text{Mo}/\text{AlO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system: the effect of system parameters on catalytic activity", *Appl. Catal. A*, 334, 366–373, (2008).
- [37] Ramirez-Verduzco, L. F., Torres-Garcia, E., Gomez-Quintana, R., Gonzalez-Pena, V., Murrieta-Guevara, F., "Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent", *Catal. Today* 98, 289–294, (2004).
- [38] Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., Qian, E. W., Kabe, T., "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process", *Appl. Catal. A: Gen.* 279, 279–287, (2005).
- [39] Nanoti, A., Dasgupta, S., Goswami, A. N., Nautiyal, B. R., Rao, T. V., Sain, B., Sharma, Y. K., Nanoti, S. M., Garg, M. O., Gupta, P., "Mesoporous silica as selective sorbents for removal of sulfones from oxidized diesel fuel", *Micropor. Mesopor. Mater.* 124, 94–99, (2009).
- [40] Pasiuk-Bronikowska, W., Ziajka, J., Bronikowski, T., "Autoxidation of sulphur compounds", Published by Ellis Horwood, New York, (1992).
- [41] Attar, A., Corcoran, W. H., "Desulfurization of organic sulphur compounds by selective oxidation. 1. Regenerable and nonregenerable oxygen carriers", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17, 102–109, (1978).
- [42] Rang, H., Kann, J., Oja, V., "Advances in Desulfurization Research of Liquid Fuel". *Oil Shale*, 23, 164–176, (2006).
- [43] Kaushik, P., Kumar, A., Bhaskar, T., Sharma, Y. K., Tandon, D., Goyal, H. B., "Ultrasound cavitation technique for up-gradation of vacuum residue", *Fuel Processing Technology*, 93, 73–77, (2012).
- [44] Liu, W. Y., Lei, Z. L., Wang, J. K., "Kinetics and Mechanism of Plasma Oxidative Desulfurization in Liquid Phase", *Energy & Fuels*, 15, 38–43, (2001).
- [45] Lam, V., Li, G., Song, C., Chen, J., Fairbridge, C., Hui, R., Zhang, J., "A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels", *Fuel Process. Technol.* 98, 30–38, (2012).
- [46] SulphCo Presentation "Oxidative Desulfurization", IAEE Houston Chapter, June 11, (2009).
- [47] Levy, R. E., UniPure Corporation, "Oxidative Desulfurization is an Attractive Option for Producing ULS Products", ERTC 7th Annual Meeting, Paris, (2002).
- [48] Audeh, C. A., "Process for reducing the sulfur content of a crude", U. S. Patent, 5310479, (1994).
- [49] Park, J. G., Ko, C. H., Yi, K. B., Park, J. H., Han, S. S., Cho, S. H., Kim, J. N., "Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica", *Appl. Catal. B: Environ.* 81, 244–250, (2008).
- [50] Tawara, K., Nishimura, T., Iwanami, H., "Ultra-deep Hydrodesulfurization of Kerosene for Fuel Cell System (Part 2)". *J. Jpn. Pet. Inst.*, 43, 114–120, (2000).
- [51] Hernandez-Maldonado, A. J., Stamatis, s. D., Yang, R. T., He, A. Z., Cannella, W., "New sorbents for desulfurization of diesel fuels via pi complexation: Layered beds and regeneration", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 769–776, (2004).
- [52] Mikhail, S., Zaki, T., Khalil, L., "Desulfurization by an economical adsorption technique". *Appl. Catal. A: Gen.*, 227, 265–278, (2002).
- [53] Slater, P., Johnson, B., Kidd, D., "Phillips' S Zorb-Diesel sulfur removal technology", NPRA Annual Meeting, (2002).
- [54] Gislason, J., "Phillips Sulfur-Removal Process Nears Commercialization", *Oil Gas J.*, 99, 74, (2002).
- [55] Irvine, R. L., Benson, B. A., Varraveto, D. M., Frye, R. A., "Irvad process low cost breakthrough for low sulfur gasoline", AM-99-42, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March, (1999).
- [56] Irvine, R. L., "Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks", U.S. Patent 5730860, 1998.
- [57] Boshagh, F., Mokhtarani, B., Mortaheb, H. R., "Effect of electrokinetics on biodesulfurization of the model oil by *Rhodococcus erythropolis* PTCC1767 and *Bacillus subtilis* DSMZ 3256", *J. Hazard. Mater.* 280, 781–787, (2014).
- [58] Nuhu, A., "Bio-catalytic desulfurization of fossil fuels: a mini review", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, (2012).
- [59] بسحاق، ف.، مختارانی، ب.، مرتیبه، ح. ر.، "گوگردزدایی زیستی، پیشرفت‌ها و چالش‌های پیش رو"، *مجله مهندسی شیمی ایران*، سال چهاردهم، شماره ۸۲، (۱۳۹۴).
- [60] Mohebbi, G. A., Ball, A., "Biocatalytic desulfurization (BDS) of petrodiesel fuels", *Microbiology*, 154, 2169–2183, (2008).
- [61] Boniek, D., Figueiredo, D., Dos Santos, A. F. B., De Resende Stoianoff, M. A., "Biodesulfurization: a mini review about the immediate search for the future technology", *Clean Technol. Environ. Policy*, (2014).
- [62] Kilbane, J. J., "Microbial biocatalyst developments to upgrade fossil fuels", *Curr. Opin. Biotechnol.* 17, 305–314, (2006).
- [63] Alcon, A., Santos, V. E., Martin, A. B., Gomez, E., Yustos, P., Garcia-Ochoa, F., "Biodesulfurization of DBT with *Pseudomonas putida* CECT5279 by resting cells: Influence of cell growth time on reducing equivalent concentration and HpaC activity", *Biochem. Eng. J.* 26, 168–175, (2005).
- [64] Alves, L., Paixao, S. M., "Enhancement of dibenzothiophene desulfurization by *Gordonia alkanivorans* strain 1B using sugar beet molasses as

- alternative carbon source", *Appl. Biochem. Biotechnol.*, (2014a).
- [65] Alves, L., Marques, S., Matos, J., Tenreiro, R., Girio, F. M., "Dibenzothiophene desulfurization by *Gordonia alkanivorans* strain 1B using recycled paper sludge hydrolyzate", *Chemosphere*, 70, 967–973, (2008).
- [66] Debabov, V. G., "Microbial Desulfurization of Motor Fuel", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 46, 733–738, (2010).
- [67] Monticello, D. J., "Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates", *Curr. Opin. Biotechnol.* 11, 540–546, (2000).
- [68] Funakoshi, I., Aida, T., "Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil", U.S. Patent 5753102, (1998).
- [69] Horii, Y., Onuki, H., Doi, S., Mori, T., Takatori, T., Sato, H., Ookuro, T., Sugawara, T., "Desulfurization and denitration of light oil by extraction", U. S. 5494572, (1996).
- [70] Petkov, P., Tasheva, J., Stratiev, D., "Extraction approach for desulphurization and dearomatization of middle distillates", *Petrol. Coal*, 46, 13–18 (2004).
- [71] Gore, W., "Method of desulfurization of hydrocarbons", U. S. Patent 6274785, (2001).
- [72] Zhao, H., Xia, S. Q., Ma, P. S., "Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 1089–1096, (2005).
- [73] Sharma, N. K., Tickell, M. D., Anderson, J. L., Kaar, J., Pino, V., Wicker, R. F., Armstrong, D. W., Davis, J. H., Russell, A. J., "Do ion tethered functional groups affect IL solvent properties? The case of sulfoxides and sulfones", *Chem. Commun.* 646–648, (2006).
- [74] Wang, J. J., Pei, Y. C., Zhao, Y., Hu, Z. G., "Recovery of amino acids by imidazolium based ionic liquids from aqueous media", *Green. Chem.* 7, 196–202, (2005).
- [75] Alonso, L., Arce, A., Francisco, M., Soto, A., "Phase behaviour of 1-methyl-3 octylimidazolium bis [trifluoromethylsulfonyl] imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of n-alkane chain length", *Fluid Phase Equilib.* 263, 176–181, (2008).
- [76] Bosmann, A., Datsevich, L., Jess, A., Lauter, A., Schmitz, C., Wasserscheid, P., "Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids". *Chemical. Commun.* 23, 2494–2495, (2001).
- [77] Gaon, H. S., Li, Y. G., Wu, J. M., Wu, Y., Luo, M. F., Li, Q., Xing, J. M., Liu, H. Z., "Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids", *Energy Fuels*, 23, 2690–2694, (2009).
- [78] Mokhtarani, B., Mansourzareh, H., Mortaheb, H. R., "Phase Behavior of Nitrate Based Ionic Liquids with Thiophene and Alkanes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 1256–1261, (2014).
- [79] Wang, J. L., Zhao, D. S., Li, K. X., "Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Bronsted Acid Ionic Liquid". *Energy Fuels*, 23, 3831–3834, (2009).
- [80] Zhao, D., Liu, R., Wang, J., Liu, B., "Photochemical Oxidation–Ionic Liquid Extraction Coupling Technique in Deep Desulphurization of Light Oil". *Energy Fuels*, 22, 1100–1103, (2008).
- [81] Seeberger, A., Jess, A., "Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulphur compounds by ionic liquids: a contribution to a competitive process design" *Green Chem.* 12, 602–608, (2010).
- [82] Holbrey, J. D., Lopez-Martin, I., Rothenberg, G., Seddon, K. R., Silvero, G., Zheng, X., "Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency", *Green Chem.* 10, 87–92, (2008).
- [83] Zhang, J., Zhu, W., Li, H., Jiang, W., Jiang, Y., Huang, W., Yan, Y., "Deep oxidative desulfurization of fuels by Fenton-like reagent in ionic liquids", *Green Chem.* 11, 1801–1807, (2009).
- [84] Kendra-Krolik, K., Fabrice, M., Jaubert, J. N., "Extraction of Thiophene or Pyridine from n-Heptane Using Ionic Liquids. Gasoline and Diesel Desulfurization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 2296–2306, (2011).
- [85] Chu, X., Hu, Y., Li, J., Liang, Q., Liu, Y., Zhang, X., Peng, X., Yue, W., "Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF₄][−]-based Ionic Liquids", *Chin. J. Chem. Eng.*, 16, 881–884, (2008).
- [86] Qian, J. H., Meng, F. F., Xing, J. J., Liu, L., "Study on the Deep Oxidative Desulfurization of Oil", *Petro. Sci. Tech.*, 31, 1471–1476, (2013).
- [87] Izumi, F., Tetsuo, A., "Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil". U. S. Patent 5753102, (1995).
- [88] Khalfalla, H. A., Ph. D thesis, "Modeling and optimization os oxidative desulfurization process for model sulphur compounds and heavy gas oil", University Of Bradford United Kingdom, (2009).
- [89] Kida, Y., Ph. D. Thesis, "Supercritical Water Desulfurization of Crude Oil", University of California, Berkeley, February, (2014).
- [90] Patwardhan, P. R., Timko, M. T., Class, C. A., Bonomi, R. E., Kida, Y., Hernandez, H. H., Tester, J. W., Green, W. H., "Supercritical Water Desulfurization of Organic Sulfides Is Consistent with Free-Radical Kinetics", *Energy Fuels*, 27, 6108–6117, (2013).
- [91] Timko, M. T., Ghoniem, A. F., Green, W. H., "Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water ", 96, 114–123, (2015).
- [92] Clark, P. D., Hyne, J. B., Tyrer, J. D., "Some chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 2. Influence of pH on the high temperature hydrolysis of tetrahydrothiophene and thiophene", *Fuel*, 63, 125–128, (1984).
- [93] Kishita, A., Takahashi, S., Yamasaki, Y., Jin, F., Moriya, T., Enomoto, H., "Desulfurization of bitumen by hydrothermal upgrading process in supercritical water with alkali", *J. Jpn. Petrol. Inst.* 49, 177–185, (2006).
- [94] He, Z., Li, L., "Simultaneous metal, sulfur and nitrogen removal using supercritical water", U. S. Patent, 0166262, (2009).
- [95] Atesa, A., Azimic, G., Choi, K. H., Greena, W. H., Timkoa, M. T., "The role of catalyst in supercritical water desulfurization", *Appl. Catal. B: Environ.* 147, 144–155, (2014).