



فصلنامه علوم محیطی، دوره دوازدهم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۳

۲۷-۳۴

## استفاده از امواج فراصوت جهت گوگردزدایی از نفت خام حسین حسینی<sup>۱\*</sup>، عبدالقادر حمیدی فلاحی<sup>۲</sup> و علی اکبر عظمتی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آبادان، آبادان  
<sup>۲</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، امیدیه  
<sup>۳</sup> مربی گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آبادان، آبادان

تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۵

تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۱۶

### Ultrasound Technology for Desulfurization of Crude Oil

Hossein Hossini,<sup>1\*</sup> Abdolghader Hamidi<sup>2</sup> & Ali Akbar Azemati<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Chemical Engineering,  
Abadan Branch, Islamic Azad University, Abadan, Iran  
<sup>2</sup> MSc. Student of Chemistry, Omidieh Branch, Islamic Azad  
University, Omidieh, Iran  
<sup>3</sup> Instructor, Department of Mechanical Engineering, Abadan  
Branch, Islamic Azad University, Abadan, Iran

#### Abstract

Iranian crude oil with high sulfur content should be desulfurized before application. Because of high percentage of sulfur in crude oil, sulfur gases are produced and polluted the environment and ultimately can cause problems during processing. Therefore, in this study the ultrasound process has been applied for the removal of sulfur from sour crude oil of Darkhovein. This method is actually a combination of oxidation and applying ultrasonic waves to achieve very low sulfur content in crude oil. In this paper, the influence of ultrasonic radiation duration, oxidant materials, type of solvent in extraction process, and type of organic acids were examined. At condition of ultrasound of 24 KHz/400 W with amplitude of 70% by using of acetic acid and hydrogen peroxide, and extraction with methanol, the sulfur removal efficiency reached to 93% in 20 minutes.

**Keywords:** Desulfurization of crude oil, Environmental pollution, Ultrasonic waves.

### چکیده

نفت خام ایران دارای مقدار نسبتا بالای گوگرد بوده که باید قبل از استفاده آن را گوگردزدایی نمود، زیرا درصد بالای گوگرد باعث تولید گازهای گوگردار و نهایتا آلوده کردن محیط زیست شده و هم چنین باعث مشکلات فرآیندی نیز می گردد. به همین دلیل در این تحقیق روشی برای حذف گوگرد از نفت خام ترش منطقه نفتی دارخوین با استفاده از تابش امواج فراصوت ارائه گردیده است. این روش در واقع ترکیبی از اکسیداسیون و اعمال امواج فراصوت برای رسیدن به نفت خام با محتوای گوگرد بسیار پایین است. در این مقاله تاثیر مدت زمان تابش فراصوت، تاثیر انواع اکسیدکننده ها بر فرآیند، نوع حلال در مرحله استخراج و نوع اسیدآلی فرآیند مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از شرایط بهینه شده در فرآیند، بازدهی حذف گوگرد نفت خام به ۹۳٪ در مدت زمان ۲۰ دقیقه با امواج فراصوت در ۲۴ کیلوهرتز و ۴۰۰ وات با دامنه ۷۰٪ و با استفاده از استیک اسید و هیدروژن پراکسید و سپس استخراج با حلال متانول دست یافتیم.

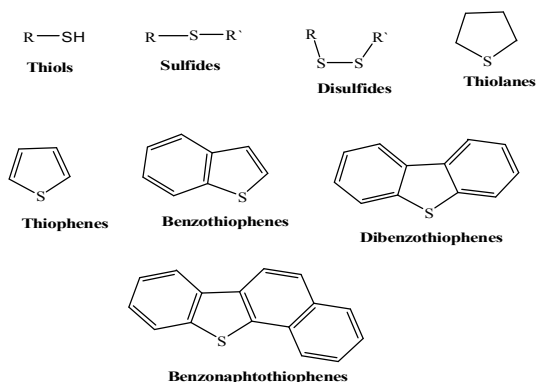
**کلمات کلیدی:** گوگردزدایی نفت خام، آلودگی محیط زیست، امواج فراصوت.

## ۱- مقدمه

کاهش پیدا کرده است. براساس مقررات کنترل آلاینده‌ها مقدار گوگرد در سوخت‌های گازوئیلی برای کشورهای اتحادیه اروپا تا سال ۲۰۰۵ حداکثر ۵۰ (mg/kg) و برای ایالات متحده و کانادا تا سال ۲۰۰۶ مقدار ۱۵ (mg/kg) بوده است. در کشور ژاپن برنامه کاهش مقدار از ۵۰۰ به ۵۰ (mg/kg) تا سال ۲۰۰۳ در بعضی از مناطق آن اجرا شده است [۳-۵]. گوگردزدایی با هیدروژن (HDS) روشی متداول برای حذف ترکیبات گوگرددار آلیفاتیک و آروماتیک از نفت دیزل است. این فرایند معمولاً بوسیله کاتالیست های CoMo و NiMo انجام می‌شود که سبب حذف ترکیبات گوگردی و تبدیل ترکیبات گوگرددار به سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S) و هیدروکربن می‌شود [۶، ۷] که نیاز به سرمایه‌گذاری‌های ویژه در واحدهای فشار بالا (بیش از ۱۰۰ اتمسفر) و دمای بالا (بیش از ۴۰۰ °C) واحد (HDS) و همچنین بویلرها (دیگ‌های بخار)، واحد هیدروژن و واحد بازیابی گوگرد و همچنین استفاده از کاتالیزورهای فلزی و راکتورهای بزرگ و زمان اقامت و واکنش طولانی دارد [۸، ۹]. علاوه بر این، علی‌رغم اینکه فرایند HDS قادر به حذف مرکاپتان‌ها، تیواترها، سولفیدها و دی‌سولفیدها است و موثر عمل می‌کند اما محدودیت‌هایی در حذف برخی ترکیبات آروماتیکی مقاوم تر گوگرد مانند (4,6-dimethyldibenzothiophene) دارد و به‌طور کلی ترکیبات بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن به دلیل واکنش پذیری کم آن‌ها با استفاده از روش (HDS) حذف نمی‌شوند [۱۰]. بنابراین چند روش و فن‌آوری جدید به وجود آمده‌اند مانند بیودی گوگردزداسیون، کاتالیست مایعات یونی، گوگردزدایی میکروبیو کاتالیستی، گوگردزدایی اکسایشی و هم‌چنین گوگردزدایی اکسایشی با کمک امواج فراصوت و با کمک استخراج و یا جذب سطحی که نمونه‌هایی از روش‌های جدید و کم‌تر رایج امروزی هستند که در حال بررسی و تحقیق می‌باشند [۱۱].

گوگردزدایی اکسایشی به‌عنوان یک روش امیدوارکننده برای تکنولوژی حذف عمیق گوگرد تحت شرایط ملایم مورد توجه قرار گرفته است که در مقایسه با روش متداول هیدروگوگردزدایی نیاز به دما و فشار بسیار کم‌تر و هزینه‌های عملیاتی بسیار پایین‌تری دارد. این روش براساس اکسیداسیون ترکیبات گوگردی و تشکیل

نفت خام بزرگترین و گسترده‌ترین منبع انرژی در جهان است که قسمت عمده آن به‌عنوان سوخت وسایل نقلیه مانند: بنزین، سوخت جت، گازوئیل و غیره مصرف می‌شود. همان‌طوری که می‌دانیم نفت خام حاوی ترکیبات آلی و معدنی گوگرددار است. مقدار گوگرد یکی از فاکتورهای مهم در قیمت نفت خام و فرآیند پالایش است. مقدار گوگرد به‌صورت درصد وزنی گوگرد بیان می‌شود و بسته به نوع و منبع نفت از کم‌تر از ۰/۳ تا بیش‌تر از ۵ درصد وزنی متغیر است. ترکیبات گوگردی به‌صورت‌های مختلفی وجود دارند اما می‌توان آن‌ها را در ۴ دسته کلی تقسیم‌بندی کرد که عبارتند از: مرکاپتان‌ها، سولفیدها، دی‌سولفیدها، تیوفن‌ها [۱].



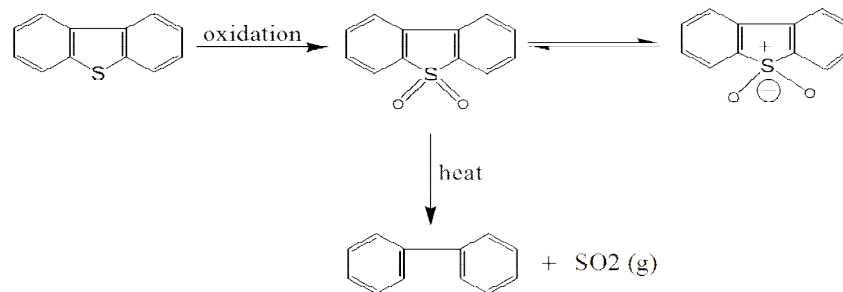
شکل ۱- ساختار شیمیایی تعدادی از ترکیبات آلی گوگرددار

وجود ترکیبات گوگردی در فرآیند پالایش نامطلوب است زیرا می‌تواند باعث غیر فعال شدن کاتالیست‌ها در فرآوری نفت خام و نیز ایجاد مشکلات خوردگی در لوله‌ها، پمپ‌ها و تجهیزات شده و آلودگی زیست‌محیطی را نیز سبب می‌شود [۲]. امروزه به علت قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی انگیزه‌ای قوی برای کاهش گوگرد سوخت‌ها وجود دارد. بررسی‌های انجام گرفته در ۳۳ کشور جهان نشان می‌دهد که مقدار گوگرد سوخت در تمام نمونه‌های اخذ شده نسبت به سالیان قبل کاهش بسیار قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. در سال ۱۹۹۵ مقدار گوگرد در سوخت‌های دیزل در اکثر کشورهای مورد مطالعه بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ (mg/kg) متغیر بوده است، در حالی که در سال ۱۹۹۸ این مقدار به حداکثر ۵۰ تا ۵۰۰ (mg/kg)

را بهبود می‌بخشد کاملاً" شناخته شده است که این امر به دلیل کاویتاسیون (حباب‌سازی و ترکیدن حباب‌ها) می‌باشد [۱۳].

لذا در این تحقیق استفاده از انرژی تابش فراصوت برای بهبود اکسیداسیون و حذف ترکیبات گوگردی از نفت خام با استفاده از شرایط ملایم و اجتناب از استفاده از کاتالیزورهای فلزی مورد تحقیق و مطالعه قرار گرفته است. مکانیسم شیمیایی و عوامل موثر بر آن مانند فرکانس و قدرت امواج فراصوت، دما، زمان، کاتالیزور و بهینه راندمان کیفیت محصول در این تحقیق مورد بحث قرار گرفته است.

سولفوکسید و یا سولفون ترکیبات مربوطه خود می‌باشد که به شدت قطبی‌اند و لذا به راحتی به وسیله استخراج با حلال و یا جذب سطحی می‌توان آن‌ها را از نفت حذف کرد. با توجه به مطالب فوق سیستم‌های اکسیدکننده مختلفی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند مانند مولکول اکسیژن،  $O_3$ ، دی اکسید نیتروژن و یا نیتریک اسید. اما با این حال معروف‌ترین عامل اکسیدکننده می‌توان  $H_2O_2$  را گفت که دلیل آن نیز سازگار بودن آن با محیط‌زیست است. معمولاً هیدروژن پراکسید در حضور یک کاتالیزور که معمولاً استیک اسید، فرمیک اسید، پلی اکسو متالات و یا پتاسیم سوپر اکساید است مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲].



شکل ۲- اکسیداسیون ترکیبات گوگردار

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- دستگاه‌ها

برای آزمایشات با کمک فراصوت برای حذف گوگرد نفت خام از دستگاه تولید امواج فراصوت تولید شده توسط شرکت Hielscher Ultrasonics GmbH کشور آلمان، مدل UP400S و توان ۲۴ کیلوهرتز و ۴۰۰ وات، برای تمام آزمایشات از پروب التراسونیک از جنس کاملاً تیتانیوم، طول ۳۰۰ میلی‌متر، ۲۱۰ میلی‌متر عرض، ۳۰۰ میلی‌متر، ۱۴۵ میلی‌متر ارتفاع که به طور مستقیم درون نفت/معرف غوطه‌ور شد. غلظت کل گوگرد موجود در نفت نیز با استفاده از دستگاه Sulfur analyzer ساخت شرکت Horiba کشور آلمان در پالایشگاه آبادان مشخص و گزارش شد.

### ۲-۲- معرف‌ها و مواد

نفت مورد استفاده در کلیه آزمایشات دارای مشخصات و ویژگی‌های شیمیایی زیر بود.

در این نوع اکسیداسیون، سولفیدها به سولفوکسیدها و یا سولفون‌ها اکسید می‌شوند که به وسیله استفاده از پروکسی اسیدها مانند هیدروژن پراکسید و اسید کربوکسیلیک انجام شده است که یک روش مفید گوگردزدایی از نفت با استفاده از اسیدهای آلی و پراکسید هیدروژن بر اساس واکنش آورده شده در شکل ۲ می‌باشد. با وجود راندمان خوب برای این نوع گوگردزدایی (اکسایشی با استفاده از اسیدهای آلی)، اما در عین حال این روش بسیار وقت‌گیر بوده و ممکن است برای جبران آن استفاده از کاتالیست‌های فلزی امری اجتناب‌ناپذیر باشد، لذا برای جلوگیری استفاده از مواد افزودنی و به حداقل رساندن زمان واکنش برای این منظور، تابش فراصوت می‌تواند شرایط مطلوبی را برای واکنش شیمیایی مهیا کند و در کاهش قابل ملاحظه زمان واکنش بدون نیاز به استفاده از کاتالیزور به ما کمک کند. این مطلب که تابش فراصوت به میزان قابل توجهی راندمان واکنش در سنتزهای شیمیایی

**جدول ۱-** مشخصات نفت خام نمونه مورد بررسی (نفت ترش منطقه دارخوین)

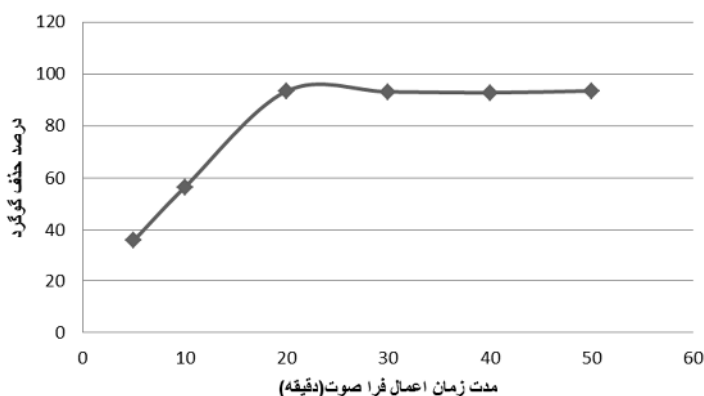
چگالی	۰/۸۸
درصد آب	٪ ۰/۱
API	۲۸
نمک	۱۸ gr/cm <sup>3</sup>
فشار بخار	۶/۴ psi
درصد گوگرد	۵/۲ wt%

گرفت و سپس غلظت گوگرد باقیمانده در فاز نفت بوسیله دستگاه Sulfur Analyzer مشخص گردید. پس از آن فرآیند این بار بدون اعمال امواج فراصوت انجام شد. بدین صورت که پس از اختلاط مواد واکنش در ظرف واکنش آن‌ها را به وسیله سانتریفوژ در سرعت‌های بسیار زیاد اختلاط مکانیکی انجام و مخلوط نفت و معرف‌ها را در ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ دور در دقیقه در زمان ۲۰ دقیقه قرار داده و در پایان مرحله جداسازی و استخراج طبق روش گفته شده در قسمت قبل انجام داده شد. غلظت گوگرد باقیمانده در فاز نفت توسط دستگاه Sulfur Analyzer مشخص گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج تابش فراصوت برای اکسیداسیون ترکیبات گوگرد

در این مطالعه تابش فراصوت در دامنه ۷۰ درصد به مخلوط اعمال شد. نتایج به دست آمده برای حذف گوگرد با روش گوگردزدایی اکسایشی با کمک تابش فراصوت با زمان ۱ تا ۵۰ دقیقه و محلول (V/V) ۳۵H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳ - درصد حذف گوگرد بر حسب مدت زمان اعمال فراصوت

از شکل ۳ مشاهده می‌شود که در زمان‌های ۱ تا ۱۰ دقیقه ابتدایی تابش فراصوت در بالاترین مقدار خود فقط حدود ۵۶/۴٪ منجر به حذف گوگرد شده است که نشان می‌دهد در کل این زمان فقط ۲۰/۴٪ از شروع زمان تا دقیقه ۱۰ افزایش درصد حذف گوگرد وجود داشت (یعنی از ۳۶٪ به ۵۶/۴٪ رسیده است). اما پس از زمان ۱۰ دقیقه شیب این نمودار به یکباره در جهت افزایش

اکسیدکننده مورد استفاده هیدروژن پراکسید و حلال‌های مورد استفاده تولوئن و متانول تولید شده شرکت Merck می‌باشند. و هم‌چنین از استیک اسید و فرمیک اسید و تری‌فلوئورو استیک اسید به‌عنوان کاتالیزور در این آزمایشات استفاده شدند.

#### ۳-۲- روش آزمایش

در این فرآیند از ۱۵ میلی‌لیتر استیک اسید و ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید و ۲۵ میلی‌لیتر نفت خام استفاده شد. امواج فراصوت را طی بازه‌های زمانی مختلف از ۱ تا ۵۰ دقیقه به مخلوط واکنش اعمال نموده و هم‌چنین در ادامه بررسی راندمان واکنش برای پارامترهای مدت زمان تابش فراصوت، دامنه تابش فراصوت (در بازه ی ۱۰۰٪ - ۳۰)،

بررسی نقش هر یک از معرف‌های موجود در واکنش (استیک اسید و هیدروژن پراکسید) مورد مطالعه قرار گرفت و بهترین شرایط و راندمان (شرایط بهینه) برای فرآیند انتخاب شد. در پایان فرآیند، نفت و فاز آبی به‌طور خودبه‌خود از یکدیگر جدا شدند و سپس فاز نفت با استفاده از سه حلال قطبی شامل متانول، استونیتریل و آب به‌وسیله قیف جداکننده شیشه‌ای مورد استخراج قرار

استخراج با متانول، برای زمانی که فقط از استیک اسید استفاده شد حدود ۵۱٪ بود اما زمانی که فقط از  $H_2O_2$  استفاده گردید این راندمان ۴۵٪ می‌باشد. تحت شرایط مشابه اما بدون استخراج با حلال متانول، حذف در هر دو مورد به بالاتر از ۴۰٪ نمی‌رسد. بنابراین نتایج به دست آمده در این مطالعه نشان دهنده ضرورت استفاده هم‌زمان از ترکیب استیک اسید و  $H_2O_2$  برای افزایش راندمان مناسب حذف گوگرد می‌باشد.

### ۳-۲- مرحله استخراج

از آن جایی که ترکیبات آلی گوگردی به‌طور کلی قطبی هستند لذا به‌وسیله فرآیند استخراج می‌توان ترکیبات گوگردی آن را حذف نمود. برای انجام فرآیند استخراج، باید از یک حلال با قطبیت بالا که در نفت نامحلول است استفاده نمود. در این فرآیند، حلال‌های استونیتریل، متانول و پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفتند. مدت زمان تابش فراصوت در دامنه ۷۰٪ با زمان ۲۰ دقیقه انتخاب شد. در پایان عملیات به کمک فراصوت و جدا شدن نفت از فاز آبی استخراج مایع-مایع انجام گرفت. پس از مرحله استخراج، غلظت گوگرد باقیمانده در نفت اندازه‌گیری شد و کارایی هریک از حلال‌ها بررسی شد. حذف گوگرد برای استونیتریل و متانول بیش از ۹۰٪ بود که پس از ۲۰ دقیقه اعمال فراصوت به دست آمد. اما از طرف دیگر هنگامی که از حلال آب استفاده شد، حذف گوگرد نزدیک به ۷۴٪ بود. بنابراین نتایج به دست آمده در فرآیند استخراج ما را به این نتیجه هدایت می‌کند که حلال متانول را به‌عنوان حلال مناسب این فرآیند برای حذف ترکیبات گوگردی اکسیده شده انتخاب نموده و از آن برای انجام آزمایش‌های بعدی استفاده شود.

### ۳-۳- دامنه امواج فراصوت

بهینه‌سازی پارامترهای تابش فراصوت برای روش گوگردزدایی اکسیداسیونی ترکیبی با امواج فراصوت شامل کنترل دامنه موج نیز می‌شود.

برای بهینه‌سازی این پارامتر، بر اساس نتایج، آزمایش‌هایی با اعمال امواج فراصوت بر روی نمونه در دامنه‌های ۱۰۰-۳۰٪ در مدت زمان ۲۰ دقیقه تابش فراصوت صورت گرفت. در این آزمایش از ۲۵ میلی‌لیتر نفت خام، ۱۵ میلی‌لیتر اسید استیک و

راندمان حذف گوگرد شدت بیش‌تری می‌گیرد و این راندمان در زمان ۲۰ دقیقه به میزان حذف ۹۳/۴٪ می‌رسد که نشان دهنده افزایش شدید گوگردزدایی طی فرآیند فوق با روش و تجهیزات شرح داده شده می‌باشد. همچنین در ادامه مشاهده شد که با افزایش زمان تابش از ۲۰ تا ۵۰ دقیقه میزان حذف ترکیبات گوگردی موجود در نفت تقریباً ثابت مانده است. لذا با توجه به بررسی زمان‌های مختلف تابش فراصوت و تاثیر زمان بر حذف ترکیبات مشاهده می‌شود که از ۱۰ دقیقه به بالا، حذف گوگرد با شدت بیش‌تری افزایش یافته و در زمان ۲۰ دقیقه بهترین راندمان را دارد.

در صورت عدم استفاده از فراصوت و معرف اکسیدکننده در آزمایشات فوق، حداکثر حذف گوگرد در حدود ۳۶٪ طبق شکل ۳ که نشان دهنده حذف با استخراج مایع-مایع به‌وسیله متانول است.

تحقیقات گذشته و نتایج منتشر شده [۶] همگی بر این امر تاکید دارند که متانول قادر به استخراج ترکیبات گوگردی و بخصوص DBT (دی بنزوتیوفن) از فاز آلی به فاز آبی می‌باشد.

بنابراین نتایج فوق بیان می‌کند که زمان برای حذف گوگرد در مقایسه با نتایج داده‌های گذشته که همگی بیش از چند ساعت با استفاده از استیک اسید و  $H_2O_2$  بدون استفاده از امواج فراصوت انجام می‌شدند به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. سپس بهینه‌سازی دقیق شرایط واکنش برای روش پیشنهادی انجام شد.

به‌منظور درک نقش هر یک از معرف‌ها در این فرآیند، برخی آزمایشات تنها با استفاده از استیک اسید و یا فقط  $H_2O_2$  برای عملیات به کمک فراصوت انجام شد.

برای این منظور، ۲۵ میلی‌لیتر نفت را با ۱۵ میلی‌لیتر استیک اسید مخلوط نموده و طی زمان ۲۰ دقیقه در معرض فراصوت مورد تابش قرار گرفت و در آزمایش دیگر، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول  $H_2O_2$  را با ۲۵ میلی‌لیتر نفت مخلوط کرده و در همان مدت زمان (۲۰ دقیقه) تحت فراصوت قرار داده شد و در هر دو آزمایش حذف گوگرد را بدون مرحله استخراج و با مرحله استخراج با هدف تاثیر این مرحله در فرآیند مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج آزمایشات فوق بدین صورت بود که به دنبال

تولید پروکسی اسید و در نتیجه کاهش حذف گوگرد شده است. اما نکته مهم این است که گرچه ممکن است در صورت استفاده از فرمیک اسید در این فرآیند در برخی موارد حتی به راندمان‌های بالاتر نیز دست یافت، اما باید بیان کرد که اسید فرمیک ناپایدار بوده و بسیار خورنده است و برای انسان بسیار خطرناک است، به طوری که تماس پوست با مایع یا بخار آن باعث سوختگی شیمیایی و در صورت تماس با چشم ممکن است باعث ایجاد آسیب‌های دائمی در چشم شود و تنفس بخارات آن موجب تحریک و سوزش دستگاه تنفسی می‌شود که استفاده از آن را با محدودیت فراوان روبرو می‌سازد و ما نیز استفاده از آن را در این فرآیند توصیه نمی‌کنیم. بنابراین، استیک اسید بهترین انتخاب برای روش پیشنهاد شده معرفی می‌گردد.

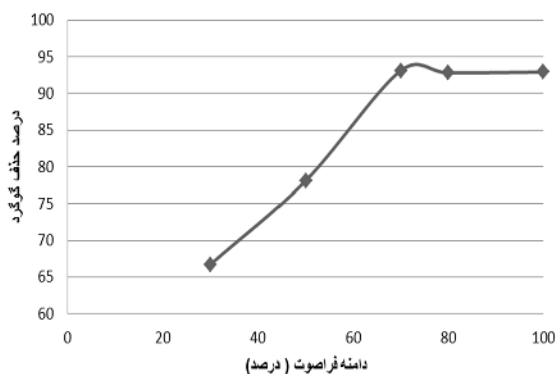
جدول ۲- راندمان حذف گوگرد برای اسیدهای آلی مختلف در فرآیند استخراج

نام اسید	فرمول شیمیایی	حذف گوگرد (%)
استیک اسید	CH <sub>3</sub> COOH	۹۳/۴
فرمیک اسید	HCOOH	۹۳
پروپانوئیک اسید	H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> COOH	۶۶/۲

#### ۴- نتیجه‌گیری

آزمایشات انجام گرفته نشان‌دهنده آن است که تابش فراصوت سبب تسریع واکنش‌ها شده و به کاهش زمان فرایند کمک می‌کند. علاوه بر این، اکسیداسیون ترکیبات گوگردی می‌تواند در سطح مشترک و یا در فاز اکسیدکننده رخ دهند که نیاز به پراکندگی خوب دارند. به منظور بررسی اثر امواج فراصوت با توجه به اختلاط بهتر (هم‌زدن بهتر) محلول‌ها، یک روش انجام آزمایش در همان شرایط قبل اما این بار با استفاده از هم‌زدن مکانیکی در زمان‌های مختلف واکنش مورد بررسی قرار گرفت. بازده حذف گوگرد در حدود ۹۳/۲٪ برای زمانی که از فراصوت استفاده شد در حالی که زمانی که از تابش فراصوت استفاده نشد (واکنش با هم‌زدن مکانیکی) حتی پس از ۲۰ دقیقه حذف کم‌تر از ۶۲/۵٪ بود. براساس نتایج به دست آمده می‌توان پیشنهاد نمود که روش گوگردزدایی اکسایشی با کمک امواج فراصوت روش مناسبی جهت گوگردزدایی از نفت خام می‌باشد. یعنی در واقع فن‌آوری فراصوت، آلترناتیو قابل قبولی

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ۱۰ میلی‌لیتر و هم‌چنین متانول جهت استخراج مورد استفاده قرار گرفت. اثر مقادیر دامنه‌های مختلف در حذف گوگرد در شکل ۴ نشان داده شده است. اعمال فراصوت در دامنه ۳۰٪ مقدار ۶۶/۷٪ حذف گوگرد را نشان می‌دهد که با افزایش دامنه فراصوت به دامنه ۵۰٪، حذف گوگرد در این دامنه با افزایش قابل ملاحظه‌ای مقدار ۷۸/۱٪ را نشان می‌دهد و در ادامه با افزایش دامنه فراصوت به ۸۰٪ و سپس ۱۰۰٪ مشاهده می‌شود که تقریباً تغییری در راندمان حذف گوگرد رخ نمی‌دهد و در همان محدوده دامنه ۷۰٪ باقی می‌ماند که بدین معنی است که از دامنه ۷۰٪ به بالا دیگر دامنه فراصوت تأثیری بر راندمان حذف گوگرد ندارد لذا همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نیاز به استفاده از دامنه‌های موج بیش‌تر از ۷۰٪ نیست.



شکل ۴- تغییرات درصد حذف گوگرد بر اساس دامنه‌های مختلف امواج فراصوت

#### ۴-۳- بررسی اسیدهای آلی مختلف

به منظور بررسی بهترین اسید برای این سیستم علاوه بر اسید استیک، آزمایشات با اسیدفرمیک و اسید پروپانوئیک نیز انجام شد. آزمایش در شرایط بهینه‌سازی شده (۲۰ دقیقه تابش فراصوت، ۲۵ میلی‌لیتر نفت خام، ۱۵ میلی‌لیتر کروکسیلیک اسید، ۱۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن و سپس استخراج با متانول) انجام شد.

نتایج به دست آمده در این مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. راندمان حدود ۹۳٪ برای استفاده از اسید فرمیک به دست آمد که نشان از برابری راندمان استفاده از این اسید با استیک اسید دارد. بازده حذف گوگرد بوسیله اسید پروپانوئیک کم‌تر از اسید استیک بود، که دلیل آن نیز احتمالاً مربوط به زنجیره کربنی آن است که می‌تواند باعث مشکل حلالیت سخت‌تر در H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و سبب کاهش



جهت گوگردزدایی از ترکیبات مختلف نفتی می‌تواند باشد تا در آینده‌ای نزدیک شاهد محیط‌زیست تمیزتری باشیم.

### منابع

- [1] Ali MF, Al-Malki A, El-Ali B, Martinie G, Siddiqui MN. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel* ; 2006; 85: 1354–63.
- [2] Speight, JG. *Handbook of Petroleum Product Analysis*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002, p. 454.
- [3] Yu, GX, Zhu, ZN. Desulfurization of fuel oil by oxidative. *Energy Fuels*; 2005; 19: 447-452.
- [4] Basfar AA, Mohamde K. Radiation –induced desulfurization of Arabian crude oil. *Radiation Physics and Chemistry*; 2011; 80: 1289-1291.
- [5] Von Deak D, Singh D, Miller J, King J. Investigation of sulfur poisoning of oxygen reduction catalyst for fuel cells. *Journal of Catalysis*; 2012; 285: 141-151.
- [6] Liu b, Chai Y, Li Y, Wang A, Liu c. Kinetic investigation of the effect of H<sub>2</sub>S in the hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel*; 2014; 123: 43-51.
- [7] Babich IV, Moulijn JA. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams. *Fuel* ; 2003; 82: 607–31.
- [8] Tang Q, Lin S, Liu S, Xiong J. Ultra-sound assisted oxidative desulfurization of bunker-C oil. *Ultrasonics Sonochemistry*; 2013; 20: 1168-1175.
- [9] Te M, Fairbridge C. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Applied Catalysis A*, 2001; 219: 267–280.
- [10] Imtiaz, A.; Waqas A., *Chinese Journal of Catalysis*, Desulfurization of Liquid fuels; 2013; 34: 1839-1847.
- [11] Duarte FA, Mello P, Bizzi C et al. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fraction by ultrasound oxidative desulfurization. *Fuel*; 2011; 90: 2158-2164.
- [12] Shang H, Zhang H, Liu Z. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 2013; 19: 1426-1431.
- [13] Wu Z, Ondruschka B. Ultrasound assisted oxidative desulfurization of liquid fuels. *Ultrasonics Sonochemistry*; 2010; 17: 1027-1032.

