



شماره دویست و سی و سوم بهمن ماه ۱۴۰۴ تلفن: ۴۴۴۲۳۷۵۵ (۰۲۱) - ۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴

مروری بر روش‌های مختلف گوگردزدایی و چالش‌های مرتبط با کاربرد آن‌ها در سوخت‌های سنگین

مهدی رازی فر: دپارتمان تحقیق و توسعه، شرکت مهندسی مشاور پتروفرایند مهراز، تهران، ایران

info@mehraz-eng.com

لیلا محرری: دپارتمان مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد پرند، پرند، ایران

Leilamoharreri.tb@gmail.com

خلاصه

تعداد محدودی از روش‌های موجود در عمل کارایی قابل قبولی در گوگردزدایی نفت سنگین از خود نشان می‌دهند. این محدودیت عمدتاً به ویژگی‌های ذاتی نفت سنگین بازمی‌گردد؛ از جمله مقدار بالای گوگرد، ویسکوزیته بالا، دمای جوش زیاد، و ماهیت مقاوم ترکیبات گوگردی موجود در آن.

یکی از روش‌های مناسب برای گوگردزدایی نفت سنگین، ترکیب فرآیند اکسیداسیون اکسایشی با سایر تکنیک‌ها مانند سولفوراسیون هیدروژنی یا فرایندهای حرارتی است که این کار اثرات هم‌افزایانه‌ای ایجاد کرده و امکان دست‌یابی به محصولی با گوگرد کمتر از ۵۰ و یا حتی ۱۰ ppm را فراهم می‌سازد. در این مقاله، شکاف‌های تحقیقاتی موجود بررسی و پیشنهادهایی مهم برای مواجهه با چالش‌ها ارائه شده است.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی، سوخت سنگین، اکسید کننده، حلال

مقاله حاضر مقایسه‌ای بین روش‌های مختلف گوگردزدایی ارائه می‌دهد. تکنیک‌های مورد بررسی شامل گوگردزدایی هیدروژنی، گوگردزدایی استخراجی، گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی به روش آلکیل‌اسون، گوگردزدایی جذبی و زیستی می‌باشند.

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی در فاز مایع و تحت شرایط عملیاتی ملایم انجام شده که این قضیه از نظر اقتصادی حائز اهمیت است. این روش واکنش‌پذیری و گزینش‌پذیری بالایی نسبت به برخی ترکیبات گوگردی مقاوم مانند دی‌بنزوتیوفن و مشتقات آن از خود نشان می‌دهد که به سختی توسط گوگردزدایی هیدروژنی حذف می‌شوند.

فرآیند اکسیداسیون اکسایشی به ویژه برای پالایشگاه‌های کوچک و متوسط بسیار مفید است. همچنین می‌تواند به عنوان یک مرحله تکمیلی پایین دستی پس از واحد گوگردزدایی هیدروژنی موجود با سطح گوگرد بالای ۱۰۰۰ ppm مورد استفاده قرار گیرد.



مقدمه

تحقق این هدف تنها از طریق فرآوری و پالایش مناسب مشتقات نفتی و حذف ترکیبات گوگردی در مراحل پیش از توزیع نهایی به بازار مصرف امکان پذیر خواهد بود [۱]. ترکیبات گوگرددار موجود در نفت خام را می توان به چهار دسته اصلی تقسیم بندی کرد:

- مرکاپتان ها (R-SH)
- سولفیدها (R₂S)
- دی سولفیدها (RSSR)
- تیوفن ها.

نمونه هایی از این ترکیبات در شکل ۱ نمایش داده شده اند [۲].

مطالعات نشان داده اند که دی بنزوتیوفن و مشتقات آن، به ویژه ۴,۶ دی متیل دی بنزوتیوفن ۱، از جمله سخت ترین ترکیبات گوگرددار

گوگردزایی از سوخت ها یکی از فرایندهای کلیدی جهت کاهش آلاینده های زیست محیطی، بهبود سلامت عمومی و افزایش بازده عملکرد تجهیزات صنعتی محسوب می شود. اجرای این فرایند نه تنها به ارتقاء کیفیت سوخت منجر می گردد، بلکه نقشی مؤثر در تحقق اهداف توسعه پایدار و کاهش آثار مخرب سوخت های فسیلی بر محیط زیست ایفا می کند.

در سال های اخیر، توصیه ها و سیاست گذاری های جهانی بر اعمال محدودیت های سخت گیرانه در خصوص میزان گوگرد مجاز در انواع سوخت ها متمرکز شده اند. به همین منظور، پالایشگاه ها و مصرف کنندگان نهایی به عنوان ذی نفعان اصلی ملزم به انطباق با این استانداردها هستند تا دستیابی به سوخت های با گوگرد بسیار کم یا حتی بدون گوگرد ممکن گردد.

- گوگردزدایی جذبی (Adsorptive desulfurization : ADS)
- گوگردزدایی استخراجی (Extractive desulfurization : EDS)
- گوگردزدایی از طریق آلکیلایسیون (Alkylation desulfurization)

فناوری گوگردزدایی هیدروژنی در شرایط دما و فشار بالا عمل می کند و نیازمند مقدار قابل توجهی هیدروژن است. به دلیل نیاز به فشار و دمای بالا و همچنین مصرف بالای کاتالیست، این روش به عنوان گزینه ای پرهزینه شناخته می شود [۶].

در فرآیند گوگردزدایی جذبی، ترکیبات گوگردی مستقیماً روی سطح جاذب جذب می شوند و سطح جاذب نقش کلیدی در فرآیند جذب این مولکول ها ایفا می کند. فناوری گوگردزدایی زیستی قابلیت اجرا در دمای پایین و فشار ملایم را دارد و انتخاب صحیح بیوکاتالیست برای اثر بخشی فرآیند ضروری است.

در روش گوگردزدایی اکسایشی، ترکیبات آلی گوگرددار ابتدا به سولفوکسید و سولفون اکسید می شوند و سپس این محصولات از طریق استخراج، جذب یا تقطیر جدا می گردند.

در فرآیند گوگردزدایی از طریق آلکیلایسیون، ترکیبات گوگرددار

برای حذف هستند که دلیل اصلی آن، ممانعت فضایی قابل توجه این ترکیبات است [۳].

به طور کلی، ساختار شیمیایی گوگرد تأثیر زیادی بر قابلیت حذف آن دارد. گوگردزدایی از ترکیبات گوگردی آلیفاتیک مانند تیول ها و سولفیدها نسبتاً آسان تر از حذف ترکیبات گوگردی آروماتیک مانند تیوفن ها است [۴]. دستیابی به محتوای گوگرد پایین (کمتر از ppm ۱۰) یا صفر در سوخت، به ترکیبی از عوامل وابسته است که شامل روش های گوگردزدایی، نوع سوخت، منبع خوراک و ملاحظات اقتصادی مرتبط می شود [۵].

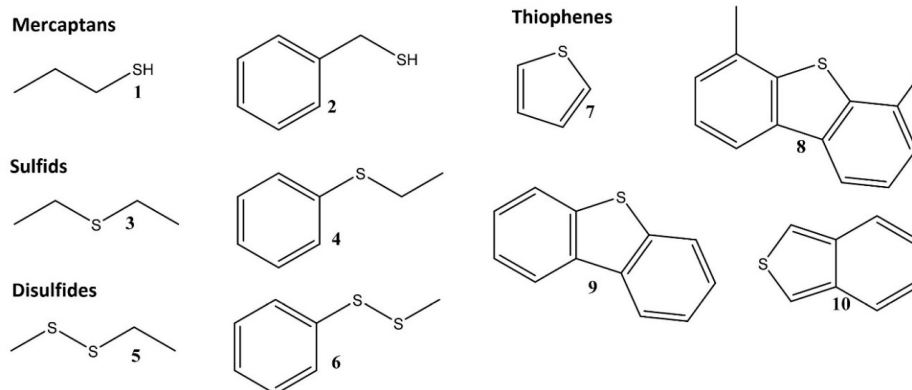
مروری بر روش های گوگردزدایی

فرآیندهای گوگردزدایی به طور کلی به دو دسته اصلی تقسیم می شوند. انتخاب روش مناسب باید بر اساس نوع سوخت، ترکیب گوگردی، هزینه ها و ریسک های ایمنی انجام گیرد. تقسیم بندی این روش ها به شرح زیر است:

۱- گوگردزدایی هیدروژنی (Hydrodesulfurization: HDS)

۲- گوگردزدایی غیرهیدروژنی شامل:

- گوگردزدایی اکسایشی (Oxidative desulfurization : ODS)
- گوگردزدایی زیستی (Bio desulfurization : BDS)



شکل ۱. ترکیبات شامل گوگرد موجود در نفت خام

(۱) thiol-۱-Mercaptans: propane, (۲) phenylmethanethiol

(۳) Sulfides: diethylsulfane, (۴) ethyl phenyl sulfide

(۵) Disulfides: (methyldisulfanyl)methane, (۶) methyl phenyl disulfide

(۷) Thiophenes: thiophene (Th), (۸) DMBT-۴,۶ dimethyldibenzothiophene, (۹) dibenzothiophene (DBT), (۱۰) benzothiophene

(مانند تیوفن‌ها) با آلکیل‌کننده‌ها (مثلاً اولفین‌ها) در حضور کاتالیست واکنش می‌دهند. این روش در مقایسه با گوگردزدایی هیدروژنی مزایایی مانند دمای عملیاتی پایین‌تر و فشار کمتر دارد، ولی نیازمند انتخاب دقیق کاتالیست و ماده آلکیل‌کننده است.

روش گوگردزدایی با استخراج حلالی برای حذف ترکیبات گوگردی آروماتیک مانند تیوفن و دی بنزوتیوفن بسیار مؤثر است، که معمولاً از طریق گوگردزدایی هیدروژنی به راحتی حذف نمی‌شوند. این روش مستلزم انتخاب دقیق حلال و بازیافت اقتصادی آن می‌باشد. هدف این مقاله مروری، ارائه نگاهی جامع به انواع روش‌های گوگردزدایی و کاتالیزورهای مربوطه با تأکید ویژه بر گوگردزدایی سوخت‌های سنگین می‌باشد.

طبقه‌بندی روش‌های گوگردزدایی فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی

حذف گوگرد آلی از سوخت‌های فسیلی فرآیندی دشوار است، چرا که جداسازی گوگرد تنها زمانی امکان‌پذیر است که پیوندهای شیمیایی خاص در مولکول‌های آلی شکسته شوند. شکستن این پیوندها معمولاً نیازمند دما و فشار زیاد است.

یکی از فناوری‌های فعلی برای کاهش گوگرد در برش‌های میانی مانند سوخت دیزل، فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی است.

در این فرآیند، اتم‌های گوگرد موجود در ترکیبات گوگرددار در حضور گاز هیدروژن با استفاده از کاتالیست‌هایی نظیر کبالت - مولیبدن بر پایه آلومینا^۱ یا نیکل - مولیبدن بر پایه آلومینا^۲ به گاز سولفید هیدروژن و هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شوند. سپس گاز سولفید هیدروژن حاصل، با استفاده از اکسایش کاتالیستی در حضور هوا به گوگرد عنصری تبدیل می‌گردد.



شرکت صنعتی سانتیگراد

طراحی ، ساخت ، نصب و خدمات
■ تجهیزات تهویه و تصفیه هوای صنعتی

- صنایع نساجی
- مترو
- صنایع پودری

■ تجهیزات انتقال و توزیع هوا
● صنایع نفت ، گاز ، پتروشیمی و نیروگاه
● مبدل های هواخنک



شیراز - شهرک صنعتی بزرگ - فاز ۲ - میدان بهره‌وری (ششم) - خ. بهره‌وری - خ. ۴۰۳
تلفن: ۰۷۱۳۷۷۴۲۷۹۵-۷۷۴۲۶۵۳ فکس: ۰۷۱۳۷۷۴۲۷۹۶

info@centigradeindustries.com

شرایط عملیاتی در فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی بسته به نوع هیدروکربن و سطح گوگردزدایی مورد نظر متفاوت بوده و معمولاً در بازه ۲۰۰ تا ۴۲۵ درجه سانتی گراد و فشار ۲۵۰ psi تا ۱۵۰ از گاز هیدروژن متغیر است.

برای دستیابی به سطح گوگرد بسیار پایین (کمتر از ۱۵ میلی گرم بر کیلوگرم) و همچنین تصفیه خوراک‌های سنگین‌تر هیدروکربنی معمولاً به دما و فشار بالاتری نیاز است [۷] که این امر می‌تواند

کاتالیست‌های متنوعی در مطالعات مختلف پیشنهاد شده است که انتخاب آنها بسته به نوع خوراک و فرایند است. کاتالیست‌های کبالت - مولیبدن معمولاً برای گوگردزدایی هیدروژنی جریان‌های هیدروکربنی غیر اشباع، مانند جریان حاصل از واحد کراکینگ کاتالیستی سیال (FCC)، ترجیح داده می‌شوند؛ در حالی که کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن برای برش‌هایی که نیاز به هیدروژناسیون شدید دارند، مناسب‌تر هستند [۴].

جدول ۱. ترکیبات گوگرددار موجود در سوخت‌ها

ترکیبات گوگردی	جریان پالایشگاهی	محدوده نقطه جوش (C°)	محصول پالایشگاهی
- مرکاپتان‌ها (RSH) - سولفیدها (R ₂ S) - دی سولفیدها (RSSR) - تیوفن (TH) و مشتقات آن - بنزوتیوفن (BT)	- نفتای حاصل از تقطیر مستقیم - نفتای هیدروکراکر - نفتای واحد کراکینگ کاتالیزوری - نفتای واحد کک‌سازی	۴۰-۱۸۰	بنزین
- بنزوتیوفن - مرکاپتان‌ها و مشتقات آن	- نفتای سنگین - برش‌های میانی تقطیر	۱۲۰-۲۵۰	کروزن، سوخت جت
- مشتقات بنزوتیوفن - دی بنزوتیوفن و مشتقات آن	- برش‌های میانی تقطیر - گازوئیل واحد هیدروکراکر - گازوئیل واحد کراکینگ کاتالیزوری - گازوئیل واحد کک‌سازی	۱۶۰-۳۸۰	گازوئیل
- گونه‌های گوگردی پلی‌سیکلیک با حداقل ۳ حلقه - دی بنزوتیوفن و مشتقات آن - بنزو نفتاتیوفن (BNT) - نفتا تیوفن (NT)	- باقیمانده تقطیر در خلأ - گازوئیل‌های سنگین	۲۰۰-۶۵۰	نفت کوره

هیدروژن تبدیل میشوند.

از آنجا که وجود ترکیبات گوگردی باعث کاهش طول عمر کاتالیست می شود، انتخاب یک کاتالیست مناسب در این فرآیند بسیار حیاتی است. کاتالیست های نیکل - مولیبدن و کبالت - مولیبدن عملکرد بسیار مؤثری در حذف ترکیبات گوگردی از خوراک دارند [۸]. جریان خروجی از راکتور به واحد جداکننده سولفید هیدروژن ۱ ارسال میشود که معمولاً در آن جداسازی به روش جذب توسط محلول های آمینی انجام میپذیرد.

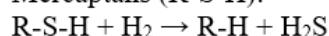
برای دستیابی به محصول نهایی، گاز سولفید هیدروژن استخراج شده معمولاً با استفاده از فرآیند کلاوس به گوگرد عنصری تبدیل می شود. در این فرآیند، بخشی از سولفید هیدروژن ابتدا به دی اکسید گوگرد اکسید شده و سپس با سولفید هیدروژن باقی مانده واکنش می دهد تا گوگرد تولید شود.

اگرچه فرآیند گوگردزایی هیدروژنی در صنعت برای ارتقاء نفت سنگین استفاده می شود، اما کارایی آن به دلیل برخی از ویژگی های سوخت های سنگین محدود می شود:

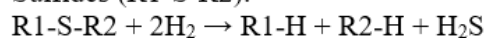
- غلظت بالای فلزات که منجر به تشکیل رسوبات و غیرفعال شدن

منجر به افزایش احتمال تشکیل کک بر روی سطح کاتالیست شود که کاهش فعالیت کاتالیست را به همراه خواهد داشت. ترکیبات گوگردداری که معمولاً در سوخت ها یافت می شوند، در جدول ۱ ارائه شده اند. همانطور که قبلاً اشاره شد، سهولت حذف گوگرد از محصولات نفتی، به طور مستقیم با ساختار شیمیایی ترکیبات گوگرددار مرتبط است. واکنش هیدروژناسیون ترکیبات مختلف گوگردی به صورت زیر است:

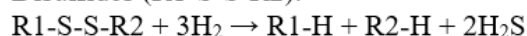
Mercaptans (R-S-H):



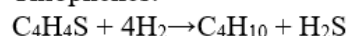
Sulfides (R1-S-R2):



Disulfides (R1-S-S-R2):

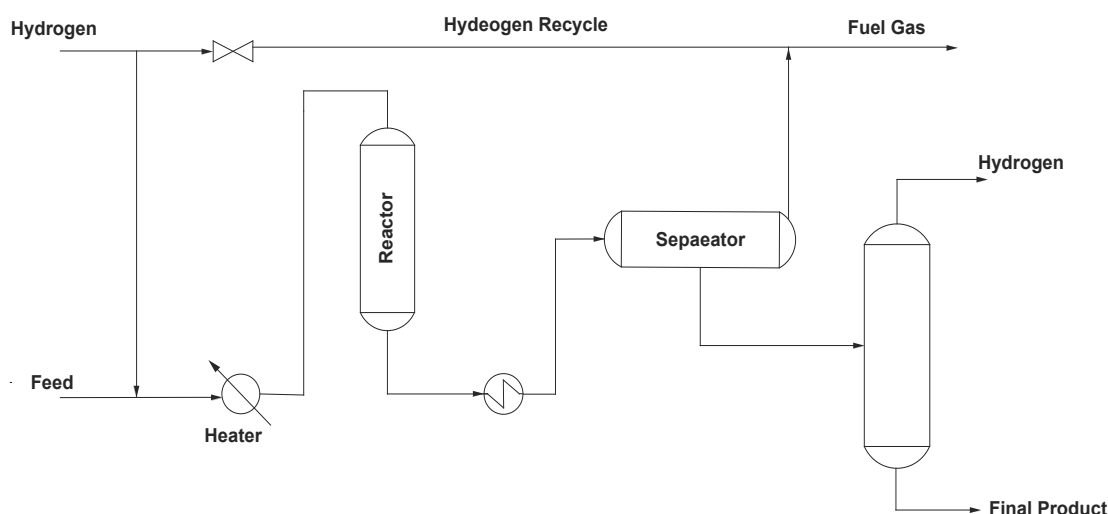


Thiophenes:



شکل ۲ یک نمودار ساده از فرآیند هیدروتريتینگ را نشان می دهد. مطابق این شکل، سوخت هیدروکربنی و گاز هیدروژن به داخل راکتور وارد می شوند که در آن ترکیبات آلی گوگرددار در حضور هیدروژن و کاتالیست و تحت شرایط دما و فشار بالا به گاز سولفید

1- H2S Separator



شکل ۲. نمودار ساده از فرآیند هیدروتريتینگ



استفاده از شرایط عملیاتی با دمای و فشار بالا، دارد.

- فرآیند جذب می‌تواند از طریق دو ساز و کار انجام گیرد:
- جذب فیزیکی: در این حالت، ترکیبات گوگردی بدون انجام واکنش شیمیایی از فاز نفتی جدا می‌شوند.
 - جذب شیمیایی: در این نوع، واکنش شیمیایی بین ترکیبات گوگردی و سطح جاذب جامد صورت می‌گیرد.

در فرآیند گوگردزدایی جذبی، مواد جامد متخلخل متنوعی مانند انواع ژئولیت‌ها، کربن فعال، آلومینا، سیلیکا و جاذب‌های فلزی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. در میان این گزینه‌ها، کربن فعال به‌عنوان یکی از مؤثرترین جاذب‌ها نسبت به موادی مانند بنتونیت و اکسیدهای فلزی شناخته شده است. این برتری ناشی از سطح ویژه بالا، قیمت پایین، پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالا و همچنین مورفولوژی سطحی مناسب آن است که باعث افزایش ظرفیت جذب ترکیبات آلی گوگرددار می‌شود [۹].

کاتالیزور می‌شود.

- تمایل به تشکیل کک و رسوبات آلوده‌کننده که باعث کاهش فعالیت کاتالیزور می‌گردد.
- ساختارهای مولکولی بزرگ که نفوذ به حفره‌های کوچک‌تر کاتالیزور را محدود می‌کند.
- ممانعت فضایی اطراف ترکیبات تیوفنی که جذب آنها در این فرآیند را دشوارتر می‌سازد.

گوگردزدایی جذبی

گوگردزدایی جذبی شامل جذب ترکیبات گوگردی بر روی یک جاذب جامد است. در این فرآیند، جاذب به صورت انتخابی ترکیبات گوگردی را از جریان هیدروکربنی جذب می‌کند. نوع جاذب و سازوکار جذب، از عوامل کلیدی در اثر بخشی فرآیند گوگردزدایی جذبی محسوب می‌شوند.

بر خلاف فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی، روش گوگردزدایی جذبی توانایی حذف مؤثر ترکیبات گوگردی مقاوم مانند دی‌بنزوتیوفن و مشتقات آن را بدون نیاز به مصرف گران و پرخطر هیدروژن یا

در فرآیند ADS، بازتولید جاذب‌ها نقش مهمی در بحث اقتصادی دارا می‌باشد. روش‌های رایج برای بازسازی جاذب‌ها شامل روش‌های حرارتی یا شیمیایی (مبتنی بر حلال) هستند.

در روش حرارتی، جاذب در حضور هوا یا گاز بی‌اثر در دمایی بالاتر از نقطه جوش ترکیبات آلی گوگرددار جذب شده حرارت داده می‌شود. این روش ممکن است باعث آسیب به ساختار جاذب شود و همچنین با سوختن گوگرد، گازهای سمی مانند سولفید هیدروژن و SO_x تولید کند.

در روش بازیابی شیمیایی، جاذب‌ها با حلال‌های آلی مانند اتانول، متانول، تولوئن یا دی‌کلرومتان شسته می‌شوند. برخلاف روش حرارتی، این روش خطر تولید گازهای زیان‌آور مانند سولفید هیدروژن و SO_x را ندارد و از این جهت به‌عنوان یک گزینه دوست‌دار محیط‌زیست شناخته می‌شود [۱۱].

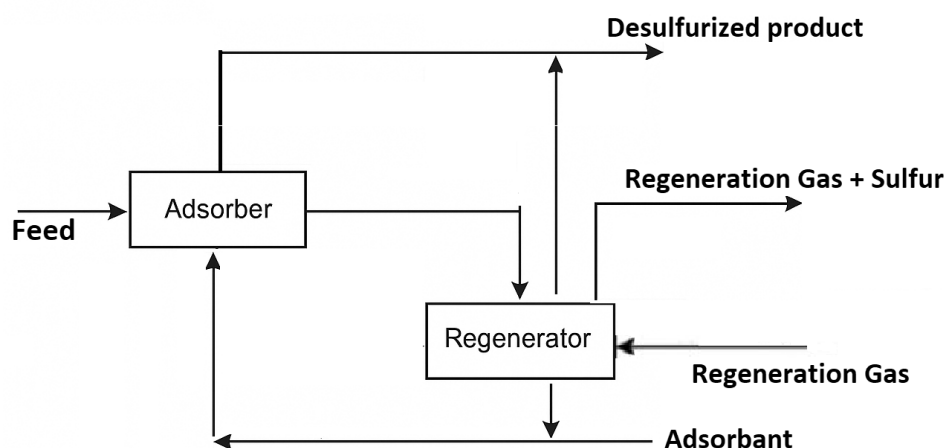
اگرچه سطح قابل قبولی از گوگردزدایی تحت شرایط ملایم عملیاتی در مطالعات آزمایشگاهی و نیمه‌صنعتی به دست آمده است، اما کارایی جاذب‌ها برای اجرای صنعتی همچنان ناکافی است. استفاده از این روش به ویژه در مورد سوخت‌های سنگین راندمان پایینی دارد، چرا که دسترسی محدود مولکول‌های بزرگ به منافذ کوچک باعث کاهش بازده جذب می‌شود.

شکل ۳ یک نمونه از نمودار فرایندی واحد گوگردزدایی جذبی به نام فرایند ایرواد ۱ را نمایش می‌دهد که در آن جاذب جامد و جریان خوراک هیدروکربنی به‌صورت جریان متقابل درون یک جذب‌کننده با یکدیگر تماس پیدا می‌کنند. جریان گوگردزدایی شده از بالای جذب‌کننده خارج می‌شود، در حالی که جاذب اشباع شده از پایین دستگاه تخلیه و به سمت واحد بازیابی ۲ هدایت می‌گردد. در این مرحله، جاذب اشباع‌شده با استفاده از گاز داغ مجدداً احیا شده و برای استفاده مجدد به سیستم باز گردانده می‌ود. در این فرآیند، جاذب‌هایی بر پایه آلومینا مورد استفاده قرار می‌گیرند.

از مزایای اصلی گوگردزدایی جذبی میتوان به عدم وابستگی به هیدروژن، دمای عملیاتی پایین (دمای محیط تا حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) و قابلیت بازیابی و احیاء جاذب‌ها اشاره نمود.

جدول ۲ بازده گوگردزدایی انواع جاذب‌های مختلف گزارش‌شده در سال‌های اخیر را نشان می‌دهد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که اصلاح جاذب‌ها با فلزات، اسیدها یا بازها می‌تواند عملکرد جذب آن‌ها را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهد. ساها و همکارانش مزایا و محدودیت‌های انواع جاذب‌ها را خلاصه کرده و تغییرات لازم جهت ارتقاء این فناوری را پیشنهاد داده‌اند [۱۰].

1 - process IRVAD
2 - Regeneration



شکل ۳. فرایند IRVAD (Integrated Reactive Vacuum Adsorptive Desulfurization)

جدول ۲. راندمان جذب جاذبه‌های مختلف

ترکیب گوگردی	جاذب	درصد حذف گوگرد (%)	مرجع
گازوئیل	جاذب‌های کربن فعال اصلاح شده با فلز (NiO/AC ₂ C و ZnO/AC, Cu ₂ O/AC)	-	[9]
دی بنزو تیوفن (۵۰۰ ppm گوگرد)	کربن فعال آنتراسیت	۹۹/۷	[12]
دی بنزو تیوفن (۳۱/۲۵ mmol/L گوگرد)	کربن فعال دانه‌ای آغشته به روی (Zn/GAC)	۹۶/۱	[13]
دی بنزو تیوفن (۵۰۰ ppm گوگرد)	نانوذرات گرافن	۹۵/۷۲	[14]
تیوفن (۱۰۰ ppm گوگرد)	ژئولیت ZSM-5 اصلاح شده با باز	۷۰	[15]
دی بنزو تیوفن (۵۵۰ ppm گوگرد)	اکسید فلزات مخلوط (TiO ₂ -SiO ₂)	۹۹	[16]
دی بنزو تیوفن (۱۰۰۰ ppm گوگرد)	کربن اکتیو تیمار شده با اسید نیتریک	-	[17]

گوگردزدایی زیستی

از میکروارگانیسم‌های تثبیت شده مزایایی از جمله سهولت جداسازی، جلوگیری از آلودگی میکروبی و قابلیت بازیافت را فراهم می‌کند [۱۰]. اگرچه تحقیقات متعددی در زمینه گوگردزدایی زیستی انجام شده است، اما چالش‌های اساسی برای تجاری‌سازی صنعتی این فرآیند همچنان باقی است.

گوگردزدایی زیستی یک فرآیند دوست‌دار محیط‌زیست است که از میکروارگانیسم‌ها برای حذف گوگرد از هیدروکربن‌ها، به ویژه سوخت‌های فسیلی استفاده می‌کند.

مسائلی نظیر مدیریت و نگهداری میکروب‌های زنده در محیط‌های صنعتی، هزینه بالای محیط‌کشت برای رشد میکروارگانیسم‌ها و دشواری در جداسازی روغن از بیومس، از موانع اصلی در مسیر کاربرد صنعتی این فناوری به شمار رفته و غلبه بر این چالش‌ها برای کاربرد عملی و صنعتی این فناوری بسیار حیاتی است.

گوگرد تقریباً نیم تا یک درصد از وزن خشک سلول‌های باکتریایی را تشکیل می‌دهد و برای رشد و عملکردهای زیستی میکروارگانیسم‌ها ضروری است. این عنصر معمولاً در ساختار کوآنزیم‌ها (مانند کوآنزیم A، تیامین و بیوتین)، اسیدهای آمینه (مانند سیستئین و متیونین) و پروتئین‌ها یافت می‌شود.

سولفورزدایی به روش آلکیلاسیون

این روش بر پایه این ایده استوار است که با انجام واکنش‌های آلکیلاسیون و افزودن گروه‌های آلکیل در موقعیت‌های خاص بر روی حلقه آروماتیک، می‌توان ساختار مولکولی ترکیبات گوگرددار را تغییر داد. این اصلاحات می‌توانند توزیع الکترونی و ممانعت فضایی اطراف اتم گوگرد را به‌طور مؤثر تغییر دهند و در نتیجه، ترکیبات حاصل را برای حذف اکسایشی یا استخراجی آماده‌تر و واکنش‌پذیرتر سازند.

میکروارگانیسم‌ها بسته به توانایی‌های آنزیمی و متابولیکی خود، می‌توانند گوگرد مورد نیازشان را از منابع مختلفی تأمین کنند. برخی از میکروارگانیسم‌ها قادرند گوگرد موجود در ترکیبات تیوفن‌دار مانند دی بنزو تیوفن را مصرف کرده و در نتیجه، محتوای گوگرد موجود در سوخت‌ها را کاهش دهند. گوگردزدایی زیستی تحت شرایط ملایم دمایی و فشاری انجام شده و افزون بر این، از آنجا که این فرآیند بر پایه بیوکاتالیست‌ها (آنزیم‌ها) انجام می‌گیرد، دارای گزینش‌پذیری بالایی است.

مطالعات اخیر نشان داده‌اند که آلکیلاسیون می‌تواند مولکول‌های دی بنزو تیوفن که در حالت عادی واکنش‌ناپذیرند را فعال کند و آن‌ها

استفاده از سلول‌های آزاد (بدون تثبیت) در این فرآیند می‌تواند موجب آلودگی سوخت با میکروب‌ها شود، در حالی که استفاده



آلکیلاسیون

با این حال، این روش همچنان به عنوان تکنیکی مکمل برای فناوری‌های موجود گوگردزدایی امیدبخش است، به ویژه در شرایطی که مقررات کیفی سوخت‌ها روز به روز سخت‌گیرانه‌تر می‌شوند.

گوگردزدایی استخراجی

گوگردزدایی استخراجی یک فرآیند استخراج مایع-مایع است. یکی از مزایای این روش آن است که نیازی به گاز هیدروژن ندارد و تحت شرایط عملیاتی ملایم انجام می‌شود.

شکل ۴ نمودار جریان ساده‌ای از فرآیند گوگردزدایی استخراجی را نشان می‌دهد. مطابق شکل، در مخزن اختلاط، خوراک با حلال ترکیب می‌شود و ترکیبات آلی گوگرددار به دلیل حلالیت بیشترشان در حلال، در آن حل می‌شوند. در مرحله جداسازی، هیدروکربن از حلال جدا می‌شود. پس از این جداسازی، هیدروکربن تصفیه شده

را به فرم‌های قطبی‌تر یا ناپایدارتر تبدیل نماید که جداسازی آن‌ها از ماتریس هیدروکربنی آسان‌تر است. این روش می‌تواند به عنوان یک مرحله پیش‌تصفیه عمل کند و به ویژه در مواردی مفید باشد که فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی در رسیدن به مقادیر بسیار پایین گوگرد ۱ ناکام است؛ مثلاً در مورد ترکیباتی با پایداری بالا نظیر ۴,۶ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن.

گوگردزدایی آلکیلاسیونی در کنار مزایایی که دارد، با چالش‌هایی نیز مواجه است که پیش از اجرای صنعتی باید بر آن‌ها غلبه کرد، از جمله:

- انجام آلکیلاسیون انتخابی در موقعیت‌های واکنش‌پذیر بدون تولید محصولات جانبی ناخواسته
- ادغام مؤثر این روش با فرآیندهای پایین‌دستی مانند گوگردزدایی اکسایشی
- توسعه کاتالیست‌های مؤثر و اقتصادی برای انجام واکنش

و در نتیجه نیاز به تخلیه بخشی از حلال وجود دارد. الزام به استفاده از حلال سبک و احتمال از دست رفتن حلال به دلیل انحلال آن در ماتریس پیچیده نفت سنگین، از کارایی اقتصادی روش‌های گوگردزدایی مبتنی بر حلال می‌کاهد.

به طور سنتی، دی متیل فرمامید (DMF)، استونیتریل (ACN)، پیرولیدون‌ها و دی متیل سولفوکسید (DMSO) از حلال‌های اصلی مورد استفاده در فرآیند گوگردزدایی استخراجی بوده‌اند.

در سال‌های اخیر گوگردزدایی استخراجی سوخت‌هایی مانند گازوئیل با استفاده از مایعات یونی ۲ در مقایسه با حلال‌های آلی سنتی، به عنوان یک گزینه جذاب و جایگزین برای دستیابی به سوخت پاک مطرح شده است.

اگرچه مایعات یونی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی نظیر حلالیت پایین در فازهای هیدروکربنی، ویسکوزیته پایین و نرخ بالای جداسازی فازی پس از اختلاط و استخراج هستند، اما کاربرد آن‌ها در سوخت‌های سنگین با چالش‌هایی مواجه است که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود:

- با اینکه مایعات یونی در مخلوط‌های مدل ۳، ضریب توزیع بالایی برای ترکیبات گوگرددار مانند دی بنزوتیوفن نشان می‌دهند، اما

با محتوای گوگرد کاهش یافته می‌تواند تحت فرآیندهای بعدی قرار گیرد. در مرحله تقطیر، ترکیبات گوگرددار از حلال جدا شده و حلال بازیابی شده دوباره به مخزن اختلاط بازگردانده می‌شود.

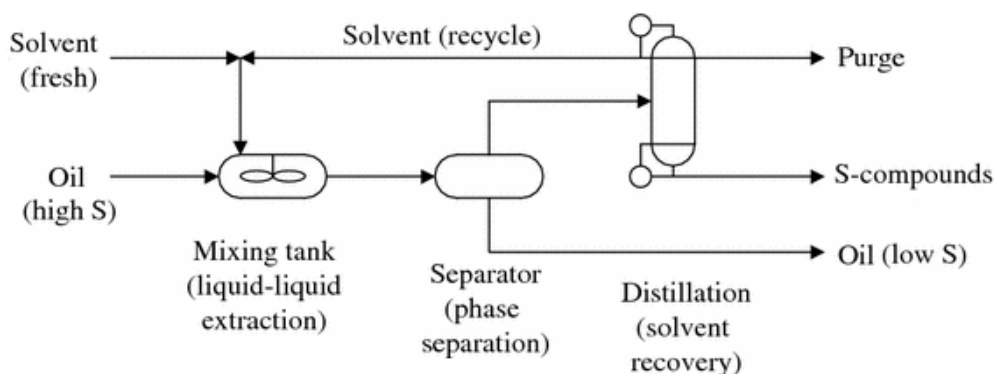
برای بهبود اختلاط و استخراج، ویسکوزیته سوخت و حلال باید تا حد امکان پایین نگه داشته شود. این موضوع در مورد سوخت‌های سنگین ۱ چالش برانگیز است، زیرا برای کاهش ویسکوزیته، انجام فرآیند استخراج در دماهای بالاتر ضروری می‌باشد. به علاوه، این الزام موجب محدودیت در میزان فراریت حلال می‌شود و ممکن است انجام استخراج تحت فشار را ضروری سازد.

حلال باید نقطه جوشی متفاوت از ترکیبات گوگرداری داشته باشد که از نفت استخراج می‌شوند. از آنجایی که حجم حلال مورد استفاده بسیار بیشتر از مقدار ترکیبات گوگرددار است، معمولاً ترجیح داده می‌شود حلالی با نقطه جوش بالاتر از ترکیبات گوگرددار به کار رود. با این حال، در استخراج از نفت سنگین، استفاده از حلال‌های با نقطه جوش بالا امکان‌پذیر نیست و باید از حلال‌های سبک‌تر استفاده شود که این موضوع منجر به افزایش قابل توجه هزینه‌های بازیابی حلال می‌شود.

حلال بازیابی شده ممکن است همچنان حاوی برخی ترکیبات استخراج‌شده از نفت باشد که به راحتی از طریق تقطیر جدا نمی‌شوند. با بازیافت مکرر حلال، این ترکیبات در آن تجمع می‌یابند

2. - Ionic Liquids: ILs
3. - Model sulfur compounds

1. - Heavy Oil



شکل ۴. دیاگرام فرایند ساده گوگردزدایی استخراجی

بالاتری نسبت به ترکیبات اولیه دارند. در حال حاضر، گوگردزدایی نفت سنگین از طریق استخراج با مایعات یونی به عنوان یک روش عملی و اجرایی در نظر گرفته نمی شود.

گوگردزدایی اکسایشی

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به عنوان یکی از روش های کارآمد برای حذف گوگرد از سوخت ها شناخته می شود. این فرآیند شامل دو مرحله کلیدی است. در گام اول، ترکیبات آلی گوگرددار موجود در نفت به کمک کاتالیست و عامل اکسیدکننده به ترکیبات قطبی تر سولفوکسید و سولفون اکسید می شوند. در صورت وجود مقدار اضافی از عامل اکسیدکننده، واکنش تا تشکیل سولفون ها ادامه یافته و معمولاً سولفوکسیدی مشاهده نمی شود.

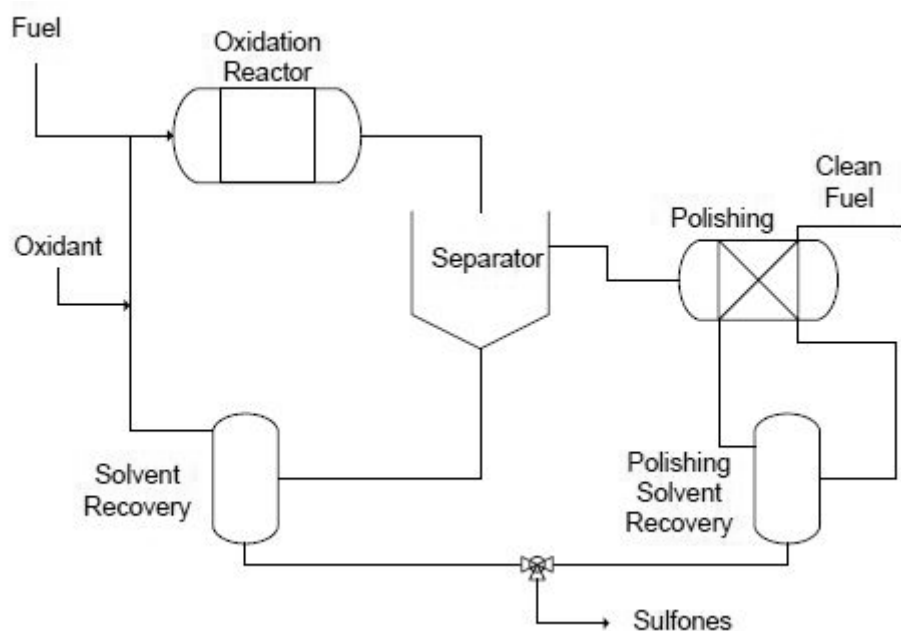
پس از تبدیل ترکیبات گوگرددار به سولفون های مربوطه، فرآیندهایی مانند استخراج با حلال یا جذب سطحی برای جداسازی آن ها انجام می گیرد. اکسایش مشتقات تیوفن به سولفون ها باعث افزایش قطبیت و وزن مولکولی آن ها می شود و بدین ترتیب، فرآیند جداسازی به وسیله روش های مذکور آسان تر می گردد.

عملکرد آن ها در برش های واقعی تقطیر مستقیم ۱ به طور قابل توجهی کاهش می یابد. به عبارت دیگر، مایعات یونی حلال های ایده آلی برای گوگردزدایی استخراجی سوخت های واقعی نیستند و این محدودیت در مورد نفت های سنگین شدت بیشتری پیدا می کند.

- مایعات یونی دارای نقطه جوش بالا هستند، که این موضوع فرآیند جداسازی و بازیابی ترکیبات گوگردی استخراج شده را نسبت به حلال های آلی معمولی دشوارتر می سازد.
- در مطالعه ای که توسط جوادلی و همکاران (۲۰۱۲) انجام شد، چندین راهکار برای غلبه بر این محدودیت ها در زمینه نفت سنگین گزارش گردید [۴].

کارایی فرآیند استخراج با استفاده از مایعات یونی زمانی بهبود می یابد که ترکیبات آلی گوگرددار ابتدا به سولفوکسیدها و سولفون ها اکسید شوند، زیرا این ترکیبات اکسید شده ضریب توزیع بسیار

1. - Straight-run distillates



شکل ۵. دیاگرام فرآیند گوگردزدایی اکسایشی



نیز حلال‌ها یا جاذب‌های متنوعی به کار گرفته می‌شوند. بنابراین، انتخاب نوع اکسیدکننده، کاتالیست، حلال و شرایط عملیاتی مناسب از ارکان اساسی در طراحی و اجرای فرآیند گوگردزدایی اکسایشی محسوب می‌شوند.

مراحل این فرآیند را می‌توان به‌صورت خلاصه به شرح زیر طبقه‌بندی کرد:

• آماده‌سازی خوراک

خوراک هیدروکربنی پیش از ورود به فرآیند، تحت عملیات پیش‌تصفیه قرار می‌گیرد تا ذرات معلق و آب از آن حذف شود. این مرحله برای ایجاد شرایط بهینه واکنش ضروری است.

• راکتور اکسایش

خوراک پیش‌تصفیه‌شده وارد راکتور اکسایش می‌شود، جایی که با عامل اکسیدکننده، معمولاً پراکسید هیدروژن یا اکسیژن مولکولی، در حضور کاتالیست مخلوط می‌گردد. در این مرحله، ترکیبات

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به دلیل مزایای قابل توجه خود، به‌عنوان جایگزینی مناسب برای روش گوگردزدایی هیدروژنی مطرح شده است. برخلاف روش گوگردزدایی هیدروژنی که نیاز به دمای بالا، فشار زیاد و مقادیر زیادی از گاز هیدروژن دارد، فرآیند گوگردزدایی اکسایشی در فاز مایع و تحت شرایط ملایم دما و فشار انجام می‌شود که آن را از نظر مصرف انرژی مقرون به صرفه و از نظر عملیاتی ساده‌تر می‌سازد.

افزون بر این، گوگردزدایی اکسایشی در حذف ترکیبات گوگرددار مقاوم مانند دی‌بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل آن، که معمولاً در برابر فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی مقاوم هستند، کارایی بالایی نشان داده است. یکی دیگر از مزایای قابل توجه این روش این است که نیاز به مصرف گاز هیدروژن ندارد؛ موضوعی که در شرایط محدودیت منابع هیدروژن بسیار حائز اهمیت است [۱۸].

در مرحله اکسایش این فرآیند، می‌توان از انواع مختلفی از اکسیدکننده‌ها و کاتالیست‌ها استفاده کرد و در مرحله جداسازی

گوگرددار به سولفوکسیدها یا سولفون‌های مربوطه تبدیل میگردند. می‌شود. مراحل گفته شده در شکل زیر نشان داده شده اند [۱۸].

اکسیدکننده‌های مورد استفاده در فرآیند گوگردزدایی

اکسایشی

انتخاب یک اکسیدکننده مناسب گام مهمی در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به شمار می‌رود، چرا که این انتخاب تأثیر مستقیمی بر سینتیک واکنش، ایمنی فرآیند، آثار زیست محیطی و مسائل اقتصادی دارد. قدرت اکسایش، گزینش‌پذیری، دسترس‌پذیری و هزینه از جمله عوامل کلیدی در انتخاب اکسیدکننده مناسب هستند.

اکسیدکننده‌ها را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم کرد:

- اتواکسایش (Autoxidation): اکسایش با استفاده از هوا یا اکسیژن
- اکسایش شیمیایی: شامل پراکسید هیدروژن، ازن، پراسیدها

• واحد استخراج

ترکیبات اکسیدشده‌ی گوگرددار که اکنون قطبیت بیشتری دارند، با استفاده از حلال قطبی مانند استونیتریل یا متانول از فاز هیدروکربنی جدا می‌شوند.

• واحد جداسازی

مخلوط حاصل به واحد جداسازی ارسال می‌شود، جایی که فاز هیدروکربنی گوگردزدایی‌شده از حلال حاوی ترکیبات گوگردی استخراج شده تفکیک می‌شود.

• بازیابی حلال (Solvent Recovery)

حلال از فاز غنی از گوگرد از طریق تقطیر یا سایر روش‌های جداسازی بازیافت شده و مجدداً به واحد استخراج بازگردانده





(مانند پراستیک اسید)، اسید نیتریک، ترت بوتیل هیدروپراکسید
...

تجزیه اکسیدکننده‌ها (به ویژه پراکسید هیدروژن)، در عمل نیاز به نسبت‌های بالاتری از اکسیدکننده وجود دارد که این امر می‌تواند منجر به افزایش هزینه‌ها و کاهش امکان‌پذیری اقتصادی فرآیند گردد [۱۹]. در برخی از مطالعات، استفاده از حدود ۵۰ درصد اکسیدکننده اضافی برای دستیابی به عملکرد مناسب پیشنهاد شده است [۲۰].

کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی
تعیین نسبت مولی اکسیدکننده، زمان واکنش، نوع و مقدار کاتالیست از عوامل حائز اهمیت در این فرآیند به شمار می‌روند. کاتالیست‌ها ممکن است با گذر زمان غیرفعال شوند، بنابراین بازیابی و استفاده مجدد از آن‌ها باید در طراحی فرآیند در نظر گرفته شود. در این فرآیند از انواع مختلفی از کاتالیست‌ها استفاده می‌شود که دسته‌بندی کلی آن‌ها در ادامه ارائه شده است:

جداول ۴ و ۵ به ترتیب مقایسه‌ای بین روش‌های مختلف گوگردزدایی و انواع مختلف اکسیدکننده‌ها و کاتالیست‌های مورد استفاده در

پراکسید هیدروژن یکی از اکسیدکننده‌های رایج در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی است، اما ممکن است در شرایط واکنش تجزیه شود. این ماده شیمیایی در پالایشگاه‌ها به صورت معمول موجود نیست و قیمت نسبتاً بالایی دارد. به همین دلیل، برخی رویکردها، بحث تولید پراکسید هیدروژن درون خود پلنت را مدنظر قرار داده‌اند.

در میان اکسیدکننده‌های مختلف، گاز اکسیژن به دلیل فراوانی در طبیعت و ماهیت زیست‌سازگار خود، به عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده برای اکسایش ترکیبات گوگرددار شناخته می‌شود.

طبق مطالعات انجام شده، نسبت مولی استوکیومتری اکسیدکننده به گوگرد (O:S) به صورت ایده‌آل ۲:۱ در نظر گرفته می‌شود. با این حال، به دلیل ناکارآمدی‌های واکنش، واکنش‌های جانبی، و

جدول ۳. انواع کاتالیستهای مورد استفاده در فرایند گوگردزدایی اکسایشی

نوع کاتالیزور	مثال‌ها	مرجع
کاتالیزور همگن	پلی‌اکسومتالات‌ها (POMS):	[۲۱]
	پلی‌اکسومتالات‌های کبالت - مولیبدن (CoMo-POMs)	
	پلی‌اکسومتالات‌های آهن - مولیبدن (FeMo -POMs)	
	پلی‌اکسومتالات‌های کروم - مولیبدن (CrMo -POMs)	
	اسیدهای آلی (اسید فرمیک، اسید استیک)	[۲۲]
کاتالیزور ناهمگن	اکسیدهای فلزی (TiO_2 , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , CuO)	[۲۳, ۲۰]
	کاتالیستهای دارای ساپورت یا پایه ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	
	زئولیتها و مواد مزوپور (مثل TS-1, Ti-HMS)	
کاتالیستهای بر پایه کربن	کربن اکتیو	[۲۵, ۲۴]
	اکسید گرافن (GO)	
	نانو لوله‌های کربنی (CNTs)	
	اکسید گرافن احیا شده (rGO)	
	نیتريد کربن گرافیتی	
نانو کاتالیستها	نانوکامپوزیت‌ها (نانوکامپوزیت‌های اسید فسفوتنگستیک ناهمگن روی زئولیت طبیعی)	[۲۶]
	کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)	
مایعات یونی (ILs)	مایعات یونی اسیدی مثل $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$	[۲۸, ۲۷]
	مایعات یونی بر پایه پلی اکسومتالات	

روش گوگردزدایی اکسیداتیو را ارائه میدهند.

روش‌های مورد استفاده برای جداسازی سولفون‌ها

در فرایند گوگردزدایی اکسایشی حذف سولفون‌ها و محصولات جانبی مانند اسیدهای کربوکسیلیک که طی مرحله اکسایش تولید می‌شوند از مسایلی است که باید مورد بررسی قرار بگیرد. همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد، محصولات اکسایش قطبی حاوی گوگرد که در طول این فرایند تولید می‌شوند، می‌توانند با استفاده از روش‌هایی مانند استخراج با حلال یا جذب سطحی جدا شوند.

هنگامی که از استخراج با حلال برای جداسازی سولفون‌ها از سوخت استفاده می‌شود، می‌توان از یک حلال قطبی مناسب مانند دی‌متیل فرماید بهره گرفت. پس از انجام عملیات استخراج، بازبایی حلال از طریق تقطیر از محلول غنی از سولفون انجام می‌شود. محصولات حاصل از این تقطیر شامل حلال بازیافتی (که می‌تواند مجدداً به بخش استخراج بازگردانده شود) و محصول با نقطه جوش بالا (پسماند غنی از سولفون یا رافینیت) خواهد بود.

حلال استخراج می‌تواند به صورت هم زمان با عامل اکسیدکننده به سوخت افزوده شود یا پس از اکسایش ترکیبات گوگردار به آن

جدول ۴. مقایسه روش گوگردزدایی اکسیدانتیو با سایر روشها

فرآیند	مزایا	معایب
گوگردزدایی اکسایشی	- مؤثر برای حذف تمام ترکیبات گوگردی - شرایط عملیاتی ملایم - هزینه عملیاتی پایین - قابلیت ادغام با فرآیند تکنیک گوگردزدایی هیدروژنی برای گوگردزدایی عمیق	- تولید پسماندهای حاوی ترکیبات گوگرد - انتخاب حلال و اکسیدکننده مناسب بسیار مهم است
گوگردزدایی جذبی	- حجم کم گاز مورد استفاده - سهولت در بهره برداری و نگهداری	- ظرفیت جذب محدود - نیاز به بازسازی مکرر جاذبها - نیاز به گزینش پذیری بالا در جاذبها - مؤثر فقط برای ترکیبات گوگردی سبک
گوگردزدایی هیدروژنی	- مؤثر برای حذف ترکیبات گوگردی آلیفاتیک - تولید گوگرد به عنوان محصول جانبی (تبدیل گوگرد به H_2S که به راحتی حذف می شود) - تکنولوژی قابل اعتماد و شناخته شده	- نیازمند شرایط عملیاتی سخت - مصرف بالای هیدروژن - هزینه عملیاتی بالا برای کاهش غلظت گوگرد به ۵۰-۱۰ ppm - مشکل در حذف ترکیبات گوگردی چندحلقه ای معطر
گوگردزدایی زیستی	- شرایط عملیاتی ملایم - سازگار با محیط زیست - عدم نیاز به استفاده از گاز هیدروژن	- نرخ پایین گوگردزدایی - حساسیت میکروارگانیسم ها به شرایط محیطی - زمان بر بودن فرآیند
گوگردزدایی استخراجی	- شرایط عملیاتی ملایم - عدم نیاز به استفاده از گاز هیدروژن	- همراهی استخراج ترکیبات آروماتیکی با ترکیبات گوگردی آلی - انتخاب حلال مناسب نیاز به مطالعه و بررسی دارد - نیاز به بازیافت حلال

جدول ۵. انواع مختلف اکسیدکننده‌ها و کاتالیست‌های مورد استفاده در روش گوگردزدایی اکسیداتیو

ساخت	اکسید کننده	کاتالیست	روش جداسازی	توضیحات	مرجع
دی‌بنزوتیوفن	H ₂ O ₂	MoO ₃ -SiO ₂ آئروژل	جذب سولفونهای تولید شده روی کاتالیست	-	[29]
روغن پایه روانکار معدنی	H ₂ O ₂	اسید فرمیک، اسید استیک	استخراج توسط حلال دی متیل فرمامید	اسید فرمیک توان اکسیدکنندگی بیشتری نسبت به اسید استیک نشان داد و بهینه‌سازی شرایط واکنش با استفاده از اسید فرمیک انجام شد	[22]
نفت سفید (هیدروتریت نشده)	H ₂ O ₂	اسید استیک	استخراج توسط پروپانول-آب با نسبت حجمی ۵۰٪	-	[30]
بنزین و نفت سفید	H ₂ O ₂	اسید استیک، اسید بنزوئیک، اسید بوتانوئیک، اسید فرمیک	استخراج با محلول ۸۰٪ استونیتریل	بهترین نتیجه با استفاده از کاتالیست اسید استیک حاصل شد	[1]
گازوییل خلاء (VGO)	H ₂ O ₂	اسید فرمیک	-	مقایسه عملکرد حلال‌های دی متیل فرمامید، استونیتریل و متانول انجام شد و بهترین حلال برای حذف ترکیبات گوگردی دی متیل فرمامید گزارش شد.	[31]
دی‌بنزوتیوفن	هوا	BCN-20 (نیتريد بور همراه با اتم‌های کربن)	-	حذف کامل گوگرد در ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفری	[32]
نفت دیزلی	H ₂ O ₂ / ازن	کاتالیست جامد از جنس وانادیم و تنگستن و تیتانیا، روی پایه‌ی کوردپریت	استخراج با اتانول (نسبت وزنی ۱:۲)	-	[33]
سوخت‌های دیزلی	اکسیژن مولکولی	اکسی کبالت و نمک کبالت-آلدهید	۱- جذب روی آلومینا و سیلیکا ۲- استخراج با استونیتریل (فرایند دو مرحله‌ای)	-	[34]
دی‌بنزوتیوفن	ازن	TiO ₂ /MCM-41	استخراج با مایع یونی BMIM[Ac]	-	[27]
دی‌بنزوتیوفن	ازن	Co ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	استخراج با مایع یونی BMIM[Ac]	-	[35]

[23]	-	جذب روی زئولیت بتا	CuO/Al ₂ O ₃ و CuO خالص	هوای فوق خالص (UHP)	سوخت جت و دیزل
[36]	اسید فرمیک مؤثرتر است ولی موجب ایجاد محصولات جانبی چسبناک می شود، بنابراین در این مطالعه از اسید استیک استفاده شد. در صورت رفع این مشکل، عملکرد فرمیک بهتر از استیک خواهد بود.	استخراج با حجم مساوی استونیتریل: نفت کوره	اسید فرمیک، اسید استیک	H ₂ O ₂ (۳۰ درصد وزنی)	نفت کوره سنگین
[21]	- فعالیت بالای پلی اکسومتالات ها در حضور اکسیژن یا هوا باز تولید کاتالیست با شستشو در استون انجام شد -	-	کاتالیست های پلی اکسومتالات	اکسیژن	دی بنزوتیوفن
[20]	انتخابی ترین حلال در متیل فرماید گزارش شد. بازده کمتر استونیتریل به قطبیت پایین و چگالی مشابه دیزل نسبت داده شد.	استخراج توسط حلال های استونیتریل و در متیل فرماید	کاتالیست های اکسیدی تک فلزی و دو فلزی	TBHP (ترت-بوتیل پراکسید)	دیزل مدل
[37]	-	استخراج توسط حلال دی متیل فرماید	Ce-Fe-AC	TBHP (ترت-بوتیل پراکسید)	دیزل تجاری
[38]		استخراج توسط حلال استونیتریل	Fe ₂ O ₃ -GO	H ₂ O ₂	نفت گاز
[39]		استخراج با استونیتریل	C ₃ N ₂ H ₅ @H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ @CS (مواد کربنی آمفی فیلک)	H ₂ O ₂	بنزین
[40]	در نسبت Co/Mo = 2:1 بهترین نتیجه اتفاق افتاد	-	Co-Mo-O (کاتالیست دو فلزی)	هوا	دی بنزوتیوفن
[41]	-	-	Ce-Mo-O (کاتالیست دو فلزی)	اکسیژن	دیزل طبیعی
[42]	در نسبت V _(H2O2) /V _(Feed) = 0.045 بیشترین مقدار سولفورزدایی حاصل شد.	استخراج با استونیتریل	NiMo/γ-Al ₂ O ₃	H ₂ O ₂	نفتای سبک



در کنار روش استخراج با حلال، تکنیک جذب سطحی که معمولاً با استفاده از موادی مانند ژل سیلیکا، آلومینا یا ژئولیت‌ها انجام می‌گیرد، به‌عنوان یک روش جایگزین قابل استفاده می‌باشد. این جاذب‌ها می‌توانند با شستشو با حلال یا به روش حرارتی برای حذف سولفون‌های متصل به سطح، بازیابی (احیا) شوند. شایان توجه است که بازیابی حلال مصرف شده از طریق تقطیر منجر به تولید مجدد جریان پسماند غنی از سولفون یا رافینیت خواهد شد که از نظر مدیریت پسماند باید مورد توجه قرار بگیرد.

چالش‌های فرآیند گوگردزدایی اکسایشی در سوخت‌های سنگین استفاده از روش ODS در برش‌های سنگین نفتی نظیر باقیمانده‌های اتمسفری ۱ و دیزل سنگین با محدودیت‌هایی مواجه است که عمدتاً ناشی از چالش‌های عملیاتی و شیمیایی این نوع خوراک‌ها می‌باشد. یکی از موانع اصلی، ویسکوزیته بالای سوخت‌های سنگین است

اضافه گردد. در نهایت، پس از استخراج، سوخت گوگردزدایی شده به عنوان محصول نهایی قابل دستیابی خواهد بود [۴۳].

پژوهشگران حلال‌های متعددی را برای استخراج سولفون‌ها گزارش کرده‌اند، از جمله دی‌متیل فرمامید، استونیتریل، دی‌متیل سولفوکسید، اسید فرمیک، متانول و ...

بابکار و همکاران (۲۰۱۲) مقایسه‌ای بر عملکرد چندین حلال قطبی شامل استونیتریل، دی‌متیل فرمامید و ۱- متیل-۲- پیرولیدون در استخراج ترکیبات گوگردی اکسید شده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی سوخت دیزل انجام دادند [۲۰]. نتایج آن‌ها نشان داد که دی‌متیل فرمامید به‌عنوان حلالی با نقطه جوش پایین، بهترین نتیجه را نشان داده است. در مقابل، استونیتریل عملکرد ضعیف‌تری از خود نشان داد که این موضوع به قطبیت کمتر و چگالی مشابه با گازوییل نسبت داده شد؛ عواملی که موجب جداسازی ناقص فازی و کاهش کارایی استخراج شدند.



دارد. این محدودیت‌ها به‌طور کلی منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی و پیچیدگی فرآیند گوگردزدایی اکسیداتیو در هنگام کاربرد آن برای جریان‌های سوخت سنگین می‌شوند.

فرآیند گوگردزدایی اکسیداتیو در سوخت سنگین با مشکلاتی از جمله تشکیل رزین چسبنده و مقدار بالای هیدروکربن‌های تلف شده در جریان پسماند مواجه است. با در نظر گرفتن دی بنزوتیوفن به عنوان ترکیب گوگرددار نماینده، برآورد شده است که حدود ۲۰ درصد از هیدروکربن‌ها طی مرحله استخراج فرآیند از دست می‌روند [۴۵].

مدیریت پسماند ترکیبات سولفون در پایان فرآیند، یکی از چالش‌های مهم این روش به شمار می‌رود. اجزای اصلی پسماند (Raffinate Oil) حاصل از استخراج با حلال، شامل هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)، ترکیبات گوگردی، رزین‌ها، آسفالتن‌ها و چسب‌های سنگین است. مشاهدات تجربی نشان می‌دهند که در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی برای ۱۰۰۰ تن خوراک هیدروکربنی در روز با محتوای گوگرد ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم، تقریباً ۱ تن پسماند غنی از سولفون تولید می‌شود، که مقداری قابل توجه

که موجب کاهش شدید در انتقال جرم و کارایی اختلاط میان اکسیدکننده و ترکیبات گوگرددار می‌شود و در نتیجه، سرعت کلی واکنش را کاهش می‌دهد [۴۴].

علاوه بر این، وجود ترکیبات قطبی، رزین‌ها و آسفالتن‌ها می‌تواند منجر به غیرفعال‌سازی کاتالیست و تشکیل امولسیون‌های پایدار شود که فرآیند جداسازی محصولات اکسیدشده در مراحل بعدی را پیچیده‌تر می‌کند. همچنین، برش‌های سنگین حاوی ترکیبات گوگردی مقاومتی مانند ۴،۶ دی متیل دی بنزوتیوفن ۱ هستند که ذاتاً واکنش‌پذیری کمتری دارند و برای اکسایش مؤثر، به کاتالیست‌های فعال‌تر و خاص‌تری نیاز دارند.

از سوی دیگر، استخراج و حذف محصولات اکسایش مانند سولفوکسیدها و سولفون‌ها از چنین ماتریس‌های پیچیده‌ای در مقایسه با سوخت‌های سبک، کم‌بازده‌تر و دشوارتر است و اغلب نیاز به استفاده از حلال‌های پیشرفته یا انجام چند مرحله شست‌وشو

- سوزاندن حرارتی پسماند ۱
- در این روش، پسماند در دماهایی بالاتر از ۸۵۰ درجه سانتی گراد در کوره‌های مخصوص سوزانده می‌شود. با توجه به وجود گوگرد در ساختار سولفون‌ها، در صورت نبود سیستم تصفیه گاز، گازهای آلاینده SOx آزاد خواهند شد. استفاده از جاذب‌هایی مانند آهک (CaO) یا سیستم‌های اسکرابر مرطوب برای کنترل انتشار ضروری است.
- بر اساس برخی منابع، رافینیت حاصل از فرآیند می‌تواند در کاربردهایی مانند تولید آسفالت اصلاح شده، تولید لاستیک یا به‌عنوان جزء تشکیل‌دهنده در فرمولاسیون حلال جوهر مورد استفاده قرار گیرد.

در مطالعه‌ای که توسط کریمی و همکارانش در زمینه گوگردزدایی اکسایشی سوخت‌های سنگین انجام شد، از نرم افزار Aspen برای شبیه‌سازی و بهینه‌سازی اقتصادی فرآیند استفاده گردید [۴۸].

محسوب می‌گردد [۴۶]. این حجم از پسماند، قابل چشم‌پوشی نبوده و نشان دهنده چالشی جدی برای اجرای صنعتی فناوری ODS می‌باشد.

راهبردهای مختلفی برای مدیریت جریان‌های پسماند غنی از سولفون پیشنهاد شده‌اند. این راهکارها عبارت‌اند از [۴۷]:

- تغذیه پسماند در واحد کک سازی:
- استفاده از پسماند به عنوان خوراک در فرآیند کک سازی تأخیری جهت تبدیل به کک نفتی.
- ورود به واحد تولید گاز:
- استفاده از پسماند در واحدهای گازسازی برای تولید گاز سنتز (Syngas) شامل هیدروژن و مونواکسید کربن
- بازیابی بخش هیدروکربنی از مولکول‌های سولفون به منظور کاهش تلفات سوخت

1 - Thermal Incineration

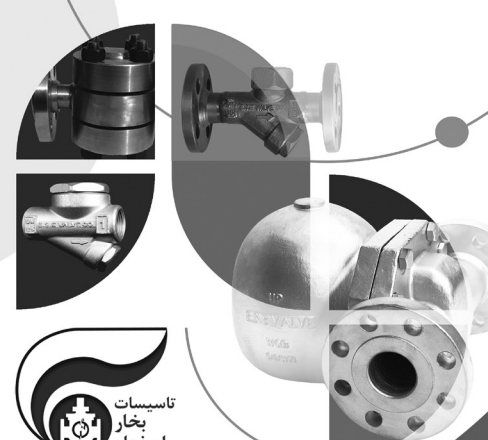
**اعتبارها
برپایه‌ی اعتماد شما
استوار است**



تاسیسات
بخار
اصفهان
E.S.E. Valve Co. Ltd.

• کارخانه: ۰۳۱-۳۳۷۶۱۱۰۹-۳۳۷۶۲۴۴۸۰
• خدمات پس از فروش: ۰۹۱۳۱۱۳۶۹۸۲
• info@esfahansteam.com • sales@esfahansteam.com • feedback@esfahansteam.com

**“our Infinities
are bigger than
other infinities ...”**



تاسیسات
بخار
اصفهان
E.S.E. Valve Co. Ltd.

www.esfahansteam.com

اکسایشی مورد توجه قرار گرفته است؛ دلیل این امر، فراوانی، سمیت پایین و مقرون به صرفه بودن آن است.

اکسیژن را می‌توان در محل (On site) یا در واحدهای پتروشیمی به راحتی تولید نمود که این امر هزینه‌های حمل و ذخیره سازی را نسبت به پراکسید هیدروژن و سایر اکسیدکننده‌ها به شدت کاهش می‌دهد. با این حال، فعال سازی مؤثر اکسیژن مولکولی تحت شرایط ملایم واکنش همچنان یکی از چالش‌های مهم در این زمینه به شمار می‌رود. ترکیب اتواکسایش با سایر تکنیک‌ها مانند گوگردزایی هیدروژنی می‌تواند اثرات هم‌افزایانه‌ای ایجاد کرده و بازده کلی فرآیند را به ویژه در مورد سوخته‌های سنگین بهبود بخشد.

در صورت استفاده از اکسیژن به عنوان اکسیدکننده، کاتالیست‌های زیر پیشنهاد می‌شوند:

- مواد متخلخل و ترکیبات کامپوزیتی آن‌ها به دلیل سطح ویژه بالا، ساختار منفذی منظم، و پایداری ذاتی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. این ویژگی‌ها موجب افزایش سرعت نفوذ اکسیژن و افزایش تعداد سایت‌های فعال در سطح کاتالیست می‌شود، که آن‌ها را برای واکنش‌های اکسایش هوازی بسیار مناسب می‌سازد.

در این پژوهش، شبیه‌سازی فرآیند گوگردزایی سوخته‌های سنگین شامل چهار مرحله اساسی بوده و معادله ترمودینامیکی Peng-Robinson به عنوان مدل محاسباتی تعریف شد:

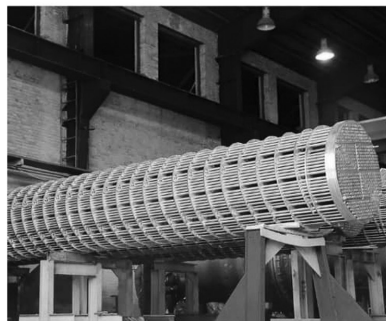
- اکسیداسیون مرکاپتان‌ها در راکتور با استفاده از پراکسید هیدروژن و کاتالیست اسید استیک
- احیای اکسیدکننده مصرف شده،
- جداسازی ترکیبات گوگردی اکسید شده
- جداسازی محصول نهایی عاری از گوگرد

در سال‌های اخیر، استفاده از پسماند سولفون در ترکیب با قیر به عنوان یک رویکرد نوآورانه برای مدیریت این پسماند بررسی شده است. افزودن پسماند سولفون به مخلوط‌های قیری می‌تواند نقش نرم‌کننده (Softener) داشته باشد، در نتیجه موجب کاهش حجم پسماند، کاهش هزینه‌ها، و بهبود عملکرد و ویژگی‌های عملکردی آسفالت شود.

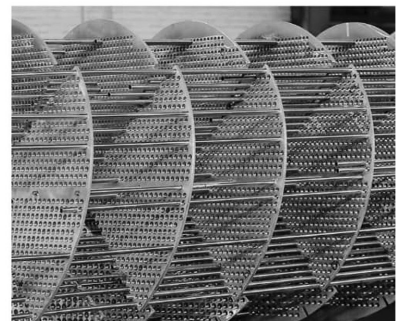
استفاده از اکسیژن در فرآیند گوگردزایی اکسایشی
در سال‌های اخیر، اکسیژن مولکولی موجود در هوای محیط به عنوان یک اکسیدکننده امیدبخش برای فرآیند گوگردزایی



AAC



AAC



AAC

**Your Partner
For Cooling Solution**

AAC
ABAN AIR COOLER

به ازای هر اتم گوگرد موجود در خوراک است.

در مطالعه ای که توسط بابو و همکارانش در سال ۱۹۸۳ انجام شد، نفت سنگین و قیر استخراج شده از ماسه‌های نفتی تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفتند تا تغییرات فیزیکی و شیمیایی پس از اتواکسایش (اکسیداسیون با هوا یا اکسیژن) مورد ارزیابی قرار گیرد.

طبق نتایج این مطالعه، دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد یک دمایی بحرانی بود که بر فرآیند گوگردزدایی اکسایشی قیر تأثیر می‌گذاشت. در این دما، درجه واکنش دچار تغییر شد. در دماهای زیر ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، سینتیک واکنش اتواکسایش درجه اول و در دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد از نوع درجه دو گزارش شد [۵۱]. یکی از چالش‌های اصلی در استفاده از اتواکسایش برای گوگردزدایی اکسایشی نفت سنگین، جلوگیری از واکنش‌های افزایشی رادیکال‌های آزاد است. این واکنش‌ها موجب افزایش قابل توجه ویسکوزیته می‌شوند که حمل و نقل و فرآیندهای ارتقاء بعدی را دشوارتر می‌سازد.

جمع بندی

با وجود تنوع روش‌های سولفورزدایی در منابع علمی، تنها تعداد محدودی از آن‌ها برای گوگردزدایی نفت سنگین از نظر عملی قابل اجرا هستند. این موضوع عمدتاً به ویژگی‌های ذاتی نفت سنگین

• کاتالیست‌های متخلخل اکسیدهای فلزی ۱ دو یا چند جزئی نیز به دلیل قابلیت تنظیم ساختار الکترونیکی خود، از جذابیت بالایی برخوردارند؛ این ویژگی می‌تواند فرآیند فعال‌سازی اکسیژن مولکولی را تسهیل کند.

• کاتالیست‌های متخلخل پایه گرافن^۲ به عنوان کاتالیست‌های امیدبخش شناخته می‌شوند؛ دلیل آن، پایداری مکانیکی بالا، وجود گروه‌های عاملی فعال و سطح ویژه بسیار زیاد است [۴۹]

• با اینکه اکسیژن مولکولی یک اکسیدکننده سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه است، اما کاربرد عملی آن به دلیل وجود یک دوره القایی^۳ با واکنش‌پذیری محدود با چالش‌هایی مواجه است. برای غلبه بر این محدودیت، واکنش‌های اکسایش معمولاً در دماهای نسبتاً بالا و با استفاده از اکسیژن خالص یا هوای محیط انجام می‌شوند تا فعال‌سازی و واکنش‌پذیری اکسیژن مولکولی افزایش یابد [۵۰]. بسته به نوع خوراک، ماده اکسیدکننده و کاتالیزور، دمای مرحله اکسیداسیون معمولاً در بازه‌ای بین ۸۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد و مقدار مورد نیاز اکسیژن، بین ۱ تا ۶ اتم اکسیژن فعال در ماده اکسیدکننده

- 1 - Porous mixed metal oxides catalysts
- 2 - Porous graphene-based catalysts
- 3 - Induction Period



طراحی گرافیک، طراحی و چاپ کاتالوگ
صفحه آرایی کتاب و نشریات،
طراحی وب سایت و مالتی مدیا

۰۲۱ - ۴۴۴۲۳۷۵۵
۰۹۱۹۸۰۸۶۳۸۱

اسیدی که با فلزاتی از گروه ۵ (مانند وانادیم) و گروه ۸ (مانند نیکل، پالادیم یا پلاتین) تقویت شده باشد، انجام گیرد. پس از اکسیداسیون، ماده می تواند تحت یک فرایند حرارتی در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی گراد، ترجیحاً در بازه ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد قرار گیرد تا سولفور عمدتاً به صورت دی اکسید گوگرد آزاد شود.

• اکسیداسیون با استفاده از یک عامل اکسیدکننده مانند پراکسید هیدروژن، همراه با اسیدی مانند اسید استیک، اسید فرمیک و یک کاتالیزور انجام می شود. واکنش معمولاً در دمای حدود ۵۰ درجه سانتی گراد انجام می گیرد، اگرچه دماهای بین ۲۰ تا ۹۰ درجه سانتی گراد نیز گزارش شده اند. پس از آن، حلال و محصولات از طریق تقطیر و استخراج جدا می شوند. ویسکوزیته و نقطه جوش بالا و ماهیت مقاوم ترکیبات گوگرددار، تشکیل پسماندهای غنی از سولفون، ایجاد گام (مواد چسبناک)، غیر فعال شدن کاتالیست ها و از دست رفتن بخشی از هیدروکربن های ارزشمند در فرایند استخراج، از جمله چالش های اصلی این روش در مورد سوخت های سنگین محسوب می شوند. راهکارهایی نظیر ترکیب روش گوگردزدایی اکسایشی با فرایندهای حرارتی یا گوگردزدایی هیدروژنی، استفاده از پسماندهای سولفون در کاربردهای ثانویه (مانند اصلاح کننده های قیر)، به عنوان مؤثرترین رویکردها برای سولفورزدایی اکسیداسیونی خوراک هایی با محتوای گوگرد بالا گزارش شده اند.

در جمع بندی، در مورد سوخت هایی که مقدار گوگرد آنها پایینتر از ۱۰۰۰ ppm است فرایند گوگردزدایی اکسایشی به تنهایی پاسخگو است اما برای خوراک هایی با محتوای گوگرد بیش از ۱۰۰۰ ppm در حال حاضر نیاز به روشهای تکمیلی مثل گوگردزدایی هیدروژنی و یا فرایندهای حرارتی احساس می شود [۵۲].

اگر چه متد گوگردزدایی اکسیداتیو از نظر فنی امکان پذیر بوده و از نظر زیست محیطی برای ارتقاء نفت های سنگین، مطلوب به شمار می رود، اما تحقیقات بیشتری برای بهینه سازی کاتالیست ها، کاهش هزینه های عملیاتی و توسعه راهکارهای پایدار برای مدیریت پسماند مورد نیاز است.

بازمی گردد، از جمله مقدار زیاد گوگرد، رسوبزا بودن، ویسکوزیته بالا، نقطه جوش بالا و ماهیت مقاوم ترکیبات گوگرددار موجود در آن.

گوگردزدایی اکسایشی به عنوان روشی مکمل یا جایگزینی امیدوارکننده برای گوگردزدایی هیدروژنی در حذف ترکیبات گوگردی مقاوم مورد توجه قرار گرفته است. برخلاف فرایند هیدروژنی که تحت شرایط دما و فشار بالا انجام می شود و به مصرف زیاد هیدروژن نیاز دارد، روش گوگردزدایی اکسایشی دارای مزایایی همچون شرایط عملیاتی ملایم تر، گزینش پذیری بالا نسبت به ترکیبات گوگردی مقاوم و عدم وابستگی به هیدروژن است.

فرایند گوگردزدایی اکسایشی را در مجموع و به صورت خلاصه میتوان در سه دسته طبقه بندی کرد:

• انجام اکسیداسیون در محیط اسیدی که در آن اغلب از پراکسید هیدروژن همراه با اسیدهای کربوکسیلیک زنجیره کوتاه مانند اسید فرمیک یا استیک اسید استفاده می گردد.

این فرایند معمولاً در دماهای پایین، حدود ۵۰ درجه سانتی گراد، و به مدت تقریبی شش ساعت اجرا میشود. در این فرایند، میتوان اکسایش را با یک مرحله عمل آوری حرارتی ۱ در بازه دمایی ۳۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد به منظور شکستن پیوندهای C-S که در طی فرایند اکسایش ضعیف شده اند، دنبال کرد. دمای این مرحله به گونه ای انتخاب می شود که تجزیه حرارتی هیدروکربن ها به حداقل برسد [۴]. در بسیاری از مقالات، پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل اکسیدکننده در فرایند گوگردزدایی اکسایشی معرفی شده و تنها محصول جانبی آن، آب است؛ اما مهم ترین نقطه ضعف این ماده، خطر بالای انفجار و هزینه نسبتاً زیاد آن در برخی کشورها است.

• اکسیداسیون با استفاده از یک عامل اکسیدکننده، مانند هوا، در دماهای بین ۸۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد انجام می شود. این فرایند به صورت اختیاری می تواند در حضور یک کاتالیزور غیر

فهرست منابع

- [1] Shakirullah M., Ahmad W., Ahmad I.Ishaq M.s., Oxidative desulphurization study of gasoline and kerosene : role of some organic and inorganic oxidants. *Fuel Processing Technology*, 91(11):1736-1741 (2010).
- [2] Roman F. F., Diaz de Tuesta J. L., Silva A. M., Faria J. L.Gomes H. T.s., Carbon-based materials for oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels : A review. *Catalysts*, 11(10):1239 (2021).
- [3] Shao S., Liu H., Wang X., Jia L., Zhou S., Huang Y., Cheng H., Liu F., Wang Y.Liu J.s., Unveiling the structure-performance of MoO₃/La₂O₂CO₃ for ultra-deep aerobic oxidative desulfurization of diesel. *Chemical Engineering Journal*, 495(153654 (2024).
- [4] Javadli R.De Klerk A.s., Desulfurization of heavy oil. *Applied petrochemical research*, 1(3-19 (2012).
- [5] Ganiyu S. A.Lateef S. A.s., Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies. *Fuel*, 294(120273 (2021).
- [6] Kadhum A. T.Albayati T. M., "Desulfurization techniques process and future challenges for commercial of crude oil products," in AIP conference proceedings, 2022, vol. 2443, no. 1 : AIP Publishing LLC, p. 030039.
- [7] Soleimani M., Bassi A.Margaritis A.s., Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology advances*, 25(6):570-596 (2007).
- [8] Azizi N., Ali S. A., Alhooshani K., Kim T., Lee Y., Park J.-I., Miyawaki J., Yoon S.-H.Mochida I.s., Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports. *Fuel processing technology*, 109(172-178 (2013).
- [9] Ammar S.Jaffar S.s., Adsorptive desulfurization of gas oil over Cu₂ O/AC, ZnO/AC and NiO/AC adsorbents. *Engineering and Technology Journal*, 35(8 PartA):(2017).
- [10] Saha B., Vedachalam S.Dalai A. K.s., Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 214(106685 (2021).
- [11] Lee K. X.Valla J. A.s., Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents : a comprehensive review. *Reaction Chemistry & Engineering*, 4(8):1357-1386 (2019).

ABSTRACT

This article presents a comparative analysis of existing desulfurization methods. The evaluated techniques include hydrodesulfurization (HDS), extractive desulfurization (EDS), oxidative desulfurization (ODS), alkylation-based desulfurization, adsorptive desulfurization (ADS) and bio desulfurization (BDS). Compared to the conventional HDS method, ODS :method offers two major advantages

The ODS process is carried out in the liquid phase - under mild operating conditions, thereby requiring .lower capital investment

This method exhibits high reactivity and selectivity - toward certain refractory sulfur compounds, such as dibenzothiophene (DBT) and its derivatives, which .are difficult to remove via HDS

The ODS process is particularly beneficial for small and medium-scale refineries and can also serve as a finishing step downstream of existing HDS units, especially for streams containing more than 1000 ppm .sulfur

Among the reviewed methods, only a few demonstrate practical potential or efficiency for the desulfurization of heavy oils. This limitation is primarily due to the inherent properties of heavy oils, including high sulfur content, high viscosity, elevated boiling point, and the refractory nature of the sulfur-containing compounds. One promising approach for heavy oil desulfurization is autoxidation followed by thermal decomposition of the oxidized sulfur species. Combining autoxidation with other techniques, such as hydrodesulfurization, may also create synergistic effects and enables the production of a fuel with a sulfur content of less than 50 or even 10 ppm. Furthermore, this article identifies research gaps and provides important recommendations for addressing future challenges in .the field of fuel desulfurization

An experimental investigation on the oxidative desulfurization of a mineral lubricant base oil. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 19(1951-1968 (2021).

[23] Sundararaman R., Ma X. Song C.s., Oxidative Desulfurization of Jet and Diesel Fuels Using Hydroperoxide Generated in Situ by Catalytic Air Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(12):5561-5568 (2010).

[24] Qingqing G., Wen G., Ding Y., Wu K.-H., Chen C.-M. Su D.s., Reduced graphene oxide: A metal-free catalyst for aerobic oxidative desulfurization. *Green Chem.*, 19(2017).

[25] Abdi G., Ashokkumar M. Alizadeh A.s., Ultrasound-assisted oxidative-adsorptive desulfurization using highly acidic graphene oxide as a catalyst-adsorbent. *Fuel*, 210(639-645 (2017).

[26] Kaeed Z., Shahhosseini S. Rezaei M.s., Preparation of the MoO₃-Fe₃O₄ nanocomposites for deep oxidative desulfurization of model fuel: Optimization and experimental design. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 139(267-280 (2024).

[27] Ma C., Dai B., Liu P., Zhou N., Shi A., Ban L. Chen H.s., Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5):2769-2774 (2014).

[28] Akbari A. Haji Andevary H.s., Catalytic oxidative-extractive deep desulfurization of diesel fuel by N-methyl-2-pyrrolidone-based protic acidic ionic liquids (Pails). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 39(3):81-92 (2020).

[29] Ettekali N., Allahyari S., Rahemi N. Abedini F.s., One-pot oxidative-adsorptive desulfurization of model and real fuel using micro-mesoporous SiO₂ aerogel supported MoO₃. *Microporous and Mesoporous Materials*, 326(111376 (2021).

[30] Dehkordi A., Sobati M. Nazem M.s., An experimental investigation on the oxidative desulfurization of kerosene feedstock. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 35(3):226-234 (2013).

[31] Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. Kabe T.s., Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & fuels*, 14(6):1232-

[12] Jha D., Haider M. B., Kumar R., Byamba-Ochir N., Shim W. G., Marriyappan Sivagnanam B. Moon H.s., Enhanced adsorptive desulfurization using Mongolian anthracite-based activated carbon. *ACS omega*, 4(24):20844-20853 (2019).

[13] Thaligari S. K., Srivastava V. C. Prasad B.s., Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(1021-1030 (2016).

[14] Jha D., Haider M. B., Kumar R., Shim W. G. Marriyappan Sivagnanam B.s., Batch and continuous adsorptive desulfurization of model diesel fuels using graphene nanoplatelets. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(4):2120-2132 (2020).

[15] Li H., Dong L., Zhao L., Cao L., Gao J. Xu C.s., Enhanced adsorption desulfurization performance over mesoporous ZSM-5 by alkali treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(14):3813-3821 (2017).

[16] Qin B., Shen Y., Xu B., Zhu S., Li P. Liu Y.s., Mesoporous TiO₂-SiO₂ adsorbent for ultra-deep desulfurization of organic-S at room temperature and atmospheric pressure. *RSC advances*, 8(14):7579-7587 (2018).

[17] Saleh T. A. Danmaliki G. I.s., Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60(460-468 (2016).

[18] Campos-Martin J. M., Capel-Sanchez M., Perez-Presas P. Fierro J.s., Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(7):879-890 (2010).

[19] Ito E. Van Veen J. R.s., On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis today*, 116(4):446-460 (2006).

[20] Bakar W. A. W. A., Ali R., Kadir A. A. Mokhtar W. N. A. W.s., Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Processing Technology*, 101(78-84 (2012).

[21] Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A. Maximov A.s., Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts. *Catalysis Communications*, 149(106256 (2021).

[22] Mortezaee A., Sobati M. A., Movahedirad S. Shahhosseini S.s.,