

گوگردزدایی عمیق از سوخت های دیزلی با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیونی و استخراجی

محمدامین ملکی ده پارت

کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، گرایش طراحی فرآیند، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال.

نام و ایمیل نویسنده مسئول:

محمدامین ملکی ده پارت

چکیده

افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی و وضع استانداردهای سخت‌گیرانه نظیر یورو ۵ و ۶، پالایشگاه‌ها را ملزم به تولید سوخت‌های دیزلی با محتوای گوگرد بسیار پایین (کمتر از ۱۰ قسمت در میلیون) کرده است. روش سنتی هیدروژناسیون (HDS) در حذف ترکیبات گوگردی دیرگداز مانند دی‌بنزوتیوفن‌ها و مشتقات جایگزین شده آن‌ها با چالش‌های فنی و اقتصادی جدی، از جمله نیاز به فشار و دمای بالا و مصرف زیاد هیدروژن روبرو است. فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) به عنوان یک جایگزین کارآمد و مکمل، به دلیل شرایط عملیاتی ملایم و توانایی بالا در حذف ترکیبات گوگردی قطبی، مورد توجه قرار گرفته است. در این فرآیند، ابتدا ترکیبات گوگردی توسط یک عامل اکسنده و در حضور کاتالیزور به سولفون‌ها و سولفوکسیدهای متناظر تبدیل می‌شوند که دارای قطبیت بالاتری هستند. در مرحله دوم، این ترکیبات قطبی با استفاده از روش‌های استخراج مایع-مایع با حلال‌های گزینش‌پذیر، از فاز سوخت جدا می‌گردند. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که استفاده از نانوکاتالیزورهای نوین و حلال‌های سبز مانند مایعات یونی و ترکیبات یوتکتیک عمیق، راندمان گوگردزدایی را به بالای ۹۹ درصد می‌رساند. این مطالعه به بررسی مکانیزم‌های واکنش، نقش پارامترهای عملیاتی و راهکارهای بهینه‌سازی فرآیند اکسیداسیونی-استخراجی می‌پردازد. ترکیب این دو مرحله نه تنها منجر به دستیابی به سطح گوگرد فوق‌العاده پایین می‌شود، بلکه هزینه‌های عملیاتی را در مقایسه با روش‌های مرسوم به طور چشمگیری کاهش می‌دهد. توسعه این فناوری گامی حیاتی در جهت تولید سوخت پاک و کاهش آلاینده‌های جوی ناشی از احتراق موتورهای دیزلی است.

واژگان کلیدی: گوگردزدایی اکسیداسیونی، سوخت دیزل، استخراج مایع-مایع، سولفون، نانوکاتالیزور.

مقدمه

تأمین انرژی پایدار و همزمان حفاظت از محیط زیست، یکی از بزرگترین چالش‌های مهندسی در قرن حاضر است. سوخت‌های فسیلی، به ویژه دیزل، همچنان نقش محوری در حمل و نقل سنگین و صنایع ایفا می‌کنند، اما احتراق آن‌ها منجر به انتشار اکسیدهای گوگرد می‌شود که عامل اصلی باران‌های اسیدی و آلودگی‌های تنفسی هستند. برای مقابله با این معضل، سازمان‌های بین‌المللی استانداردهای بسیار سخت‌گیرانه‌ای را برای محتوای گوگرد در سوخت‌های مایع وضع کرده‌اند. دستیابی به این استانداردها نیازمند تحول در فرآیندهای تصفیه پالایشگاهی است. روش‌های قدیمی دیگر قادر به پاسخگویی به نیازهای جدید با هزینه‌های معقول نیستند و ضرورت استفاده از فناوری‌های نوین بیش از هر زمان دیگری احساس می‌شود. (Moulijn, & Babich, 2003, p. 192)

فرآیند هیدروژناسیون (HDS) که روش استاندارد فعلی در پالایشگاه‌هاست، بر پایه واکنش گوگرد با گاز هیدروژن در حضور کاتالیزورهای فلزی استوار است. اگرچه این روش در حذف تیول‌ها و سولفیدها بسیار موفق است، اما در برخورد با مولکول‌های پیچیده آروماتیک مانند ۴،۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن به دلیل ممانعت فضایی، کارایی لازم را ندارد. برای حذف این ترکیبات در واحدهای هیدروژناسیون، نیاز به افزایش شدید فشار، دما و حجم کاتالیزور است که منجر به افزایش سرسام‌آور هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی می‌گردد. علاوه بر این، مصرف بالای هیدروژن خود یک چالش اقتصادی و زیست‌محیطی دیگر است که کارایی این روش را در سطوح گوگرد فوق‌العاده پایین زیر سوال می‌برد.

در پاسخ به محدودیت‌های روش‌های حرارتی و تحت فشار، فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) به عنوان یک راهکار نوین و جذاب مطرح شده است. این فرآیند بر پایه تغییر ماهیت شیمیایی ترکیبات گوگردی استوار است؛ به گونه‌ای که با افزودن اتم‌های اکسیژن، این ترکیبات از حالت غیرقطبی به حالت کاملاً قطبی تغییر می‌یابند. مزیت اصلی این روش، انجام واکنش در فشار اتمسفریک و دماهای پایین (زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) است که ایمنی فرآیند را افزایش و مصرف انرژی را به شدت کاهش می‌دهد. در ODS، برخلاف هیدروژناسیون، ترکیبات دیرگداز گوگردی به دلیل دانسیته الکترونی بالای اتم گوگرد، با سرعت بیشتری نسبت به سایر ترکیبات اکسید می‌شوند. (Ma et al., 2002, p. 869)

شیمی واکنش‌های اکسیداسیونی در این فرآیند معمولاً شامل استفاده از یک عامل اکسنده مانند پراکسید هیدروژن، اسیدهای آلی یا اکسیژن هوا در حضور یک سیستم کاتالیزوری است. کاتالیزور در اینجا وظیفه تسهیل انتقال اتم اکسیژن به مرکز گوگردی را بر عهده دارد. با تشکیل سولفون‌ها، نقطه جوش و قطبیت این مولکول‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد که این امر پایه و اساس مرحله بعدی جداسازی را تشکیل می‌دهد. انتخاب اکسنده و کاتالیزور مناسب، کلیدی‌ترین بخش در طراحی یک واحد اکسیداسیونی است تا از واکنش‌های جانبی ناخواسته و اکسیداسیون ترکیبات هیدروکربنی مفید سوخت جلوگیری شود و گزینش‌پذیری فرآیند در بالاترین سطح ممکن حفظ گردد.

پس از مرحله اکسیداسیون، جداسازی سولفون‌های تولید شده از فاز آلی سوخت از طریق فرآیند استخراج انجام می‌گیرد. به دلیل تفاوت فاحش در قطبیت بین سولفون‌ها و هیدروکربن‌های موجود در دیزل، می‌توان از حلال‌های قطبی برای انتقال این آلاینده‌ها به فاز دوم استفاده کرد. استخراج مایع-مایع به عنوان یک روش فیزیکی ساده و کارآمد، امکان حذف کامل ترکیبات اکسید شده را فراهم می‌سازد. چالش اصلی در این مرحله، انتخاب حلالی است که علاوه بر قدرت استخراج بالا، کمترین انحلال‌پذیری را در فاز سوخت داشته باشد و به راحتی قابل بازیافت باشد تا چرخه اقتصادی فرآیند حفظ شود و از هدررفت محصول نهایی جلوگیری گردد.

در سال‌های اخیر، ظهور حلال‌های نوین مانند مایعات یونی و حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES)، تحولی در بخش استخراج فرآیند ODS ایجاد کرده است. این حلال‌ها به دلیل فشار بخار ناچیز و پایداری حرارتی بالا، به عنوان حلال‌های سبز شناخته می‌شوند و جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی فرار و سمی هستند. این مواد می‌توانند همزمان به عنوان کاتالیزور و استخراج‌کننده عمل کنند که منجر به یکپارچه‌سازی فرآیند و کاهش تعداد تجهیزات مورد نیاز می‌شود. توانایی این حلال‌ها در تشکیل پیوندهای هیدروژنی با سولفون‌ها، باعث افزایش چشمگیر ضریب توزیع و در نتیجه رسیدن به استانداردهای گوگردزدایی عمیق در کمترین زمان ممکن می‌شود. (Lu et al., 2014, p. 299)

هدف نهایی از این مطالعه، تبیین دقیق مکانیزم‌های حاکم بر ترکیب دو فرآیند اکسیداسیون و استخراج برای دستیابی به سوختی پاک است. با بهینه‌سازی پارامترهایی نظیر نسبت اکسنده به گوگرد، زمان ماند، دمای واکنش و نوع حلال، می‌توان به مدلی دست یافت که نه تنها از نظر زیست‌محیطی برتر است، بلکه از نظر اقتصادی نیز با واحدهای هیدروژناسیون بزرگ مقیاس رقابت می‌کند. این رویکرد دو مرحله‌ای، مسیری روشن برای ارتقای کیفیت سوخت‌های دیزلی و کاهش آلاینده‌های نیرنگ‌ها و ناوگان حمل و نقل فراهم می‌آورد. در پاراگراف‌های آتی، به جزئیات عملیاتی و نتایج حاصل از اعمال این استراتژی در مقیاس‌های مختلف پرداخته خواهد شد.

بررسی مکانیزم‌های شیمیایی و سینتیک واکنش‌ها در فرآیند اکسیداسیون ترکیبات گوگردی دیرگداز

فرآیند اکسایش ترکیبات گوگردی در برش‌های سنگین نفتی یکی از پیچیده‌ترین واکنش‌های شیمیایی در حوزه ارتقای کیفیت سوخت محسوب می‌شود که هدف اصلی آن تبدیل مولکول‌های حاوی گوگرد به مشتقات قطبی‌تر است. در نفت خام سنگین و پسماندهای پالایشگاهی، ترکیبات گوگردی عمدتاً به شکل بنزوتیوفن‌ها و دی‌بنزوتیوفن‌ها حضور دارند که به دلیل ممانعت فضایی و پایداری الکترونیکی، در برابر فرآیندهای هیدروژناسیون سنتی بسیار مقاوم هستند. مکانیزم اصلی در این فرآیند بر پایه حمله الکترون‌دوست توسط یک عامل اکسنده بر روی اتم گوگرد استوار است که منجر به تشکیل سولفوکسیدها و سپس سولفون‌ها می‌گردد. این تغییر ساختاری باعث می‌شود که چگالی الکترونی اتم گوگرد تغییر کرده و مولکول حاصل دارای ممان قطبی بسیار بیشتری نسبت به هیدروکربن‌های هم‌ردیف خود شود. این تفاوت قطبیت، زیربنای اصلی برای مراحل بعدی جداسازی در فرآیندهای استخراجی است که در آن سولفون‌های تولید شده از فاز آلی خارج می‌شوند. (Muzic et al., 2010, p. 15)

در بررسی سینتیک این واکنش‌ها، معمولاً فرض بر این است که واکنش اکسایش از مرتبه اول کاذب نسبت به تمرکز ترکیبات گوگردی پیروی می‌کند. سرعت این واکنش به شدت تحت تأثیر چگالی الکترونی روی اتم گوگرد است؛ به طوری که هرچه اتم گوگرد غنی‌تر از الکترون باشد، تمایل بیشتری برای واکنش با گونه‌های اکسیژن فعال نشان می‌دهد. در ترکیبات دیرگداز مانند ۴ و ۶-دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن، حضور گروه‌های متیل در موقعیت‌های خاص باعث ایجاد ممانعت فضایی می‌شود که دسترسی اکسنده به مرکز گوگردی را دشوار می‌سازد. با این حال، در فرآیند اکسیداسیون، این ممانعت فضایی نسبت به فرآیندهای کاتالیزوری هیدروژناسیون تأثیر کمتری دارد که این خود یکی از مزایای اصلی این روش است. انرژی فعال‌سازی در این سیستم‌ها باید به دقت محاسبه شود تا دمای بهینه برای غلبه بر سد انرژی واکنش تعیین گردد. (Gao et al., 2009, p. 242)

نقش واسطه‌های فعال در انتقال اکسیژن، مانند گونه‌های پراکسومتالات، در پیشبرد واکنش بسیار حیاتی است. این واسطه‌ها با تشکیل یک مجتمع هماهنگی بین کاتالیزور و عامل اکسنده، مسیری با انرژی فعال‌سازی پایین‌تر برای انتقال اتم اکسیژن فراهم می‌کنند. انتقال اکسیژن معمولاً در دو مرحله متوالی انجام می‌شود که مرحله اول یعنی تشکیل سولفوکسید، مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش شناخته می‌شود. ثبات این واسطه‌ها در محیط واکنش به شدت به ماهیت حلال و قدرت اسیدی محیط بستگی دارد. در حضور کاتالیزورهای اسیدی، تمایل به جذب اکسیژن و تشکیل پیوند با اتم گوگرد افزایش می‌یابد. این فرآیند باید به گونه‌ای مدیریت شود که از واکنش‌های جانبی و پلیمریزاسیون هیدروکربن‌های غیراشباع جلوگیری به عمل آید. در غیر این صورت، بازدهی سوخت کاهش یافته و تشکیل لجن‌های نفتی در رآکتور افزایش می‌یابد.

ساختار مولکولی پسماندهای سنگین به دلیل وجود آسفالتین‌ها و رزین‌ها، محیطی ناهمگن برای واکنش‌های اکسیداسیون فراهم می‌آورد. این مواد می‌توانند با ایجاد یک لایه پوششی اطراف مولکول‌های گوگردی، نفوذ اکسنده را محدود کرده و سینتیک واکنش را از کنترل شیمیایی به کنترل نفوذی تغییر دهند. برای مقابله با این پدیده، استفاده از عوامل فعال سطحی یا افزایش شدت اختلال در رآکتور ضروری است. مطالعه سینتیک در این شرایط نیازمند مدل‌سازی‌های پیچیده ریاضی است که اثرات انتقال جرم بین فازهای مختلف را در نظر بگیرد. تداخل بین ترکیبات آروماتیک موجود در نفت سنگین و ترکیبات گوگردی نیز از عوامل مهمی است که می‌تواند سرعت اکسیداسیون را کاهش دهد. رقابت برای جذب اکسیژن فعال بین پیوندهای دوگانه کربن-کربن و اتم گوگرد همواره یک چالش جدی در این مسیر است.

دما به عنوان یک متغیر کلیدی، هم بر سرعت واکنش و هم بر پایداری عامل اکسندۀ تأثیرگذار است. افزایش دما معمولاً باعث بهبود نرخ واکنش می‌شود، اما ممکن است منجر به تجزیه زودرس هیدروژن پراکسید یا سایر اکسندۀها گردد. در نتیجه، یافتن یک پنجره دمایی بهینه که در آن بیشترین نرخ تبدیل با کمترین هدررفت اکسندۀ حاصل شود، از اهداف اصلی مطالعات سینتیکی است. همچنین، اثر حلال در این مرحله بسیار پررنگ است؛ حلال‌های قطبی می‌توانند با تثبیت حالت گذار، انرژی فعال‌سازی را کاهش دهند. در سیستم‌های بدون حلال، ویسکوزیته بالای نفت خام سنگین به عنوان یک مانع بزرگ در برابر سینتیک سریع عمل می‌کند. بنابراین، رقیق‌سازی یا استفاده از سیستم‌های چندفازی برای بهبود تبادل مواد در سطح مولکولی همواره توصیه می‌شود.

توالی واکنش‌های اکسیداسیون در سیستم‌های پیچیده نفتی نشان می‌دهد که ابتدا ترکیبات با ممانعت فضایی کمتر اکسید می‌شوند. پس از مصرف این ترکیبات، نوبت به گونه‌های سرسخت‌تر مانند مشتقات استخلافی دی‌بنزوتیوفن می‌رسد. این اولویت‌بندی در واکنش باعث می‌شود که برای دستیابی به گوگردزدایی عمیق، زمان اقامت در رآکتور به طور قابل توجهی افزایش یابد. بررسی‌های طیف‌سنجی نشان داده‌اند که حضور فلزات سنگین مانند وانادیوم و نیکل در پسماندها می‌تواند نقش کاتالیزوری دوگانه ایفا کند. از یک سو این فلزات ممکن است به اکسیداسیون کمک کنند و از سوی دیگر ممکن است باعث تشکیل رسوبات غیرقابل حل شوند. درک این تعاملات پیچیده برای طراحی یک فرآیند ارتقای موفقیت‌آمیز در مقیاس صنعتی غیرقابل چشم‌پوشی است.

در نهایت، مدیریت محصولات جانبی واکنش اکسیداسیون یعنی سولفون‌ها، بخش جدایی‌ناپذیر از مطالعات سینتیکی و مکانیستیک است. اگر سولفون‌های تولید شده سریعاً از محیط واکنش خارج نشوند، ممکن است واکنش‌های معکوس یا تجزیه حرارتی آن‌ها رخ دهد. این مواد دارای نقطه جوش بسیار بالایی هستند و در صورت باقی ماندن در سوخت، کیفیت احتراق را به شدت کاهش می‌دهند. بنابراین، سینتیک جداسازی باید با سینتیک واکنش هماهنگ باشد تا از تجمع مواد اکسید شده در فاز روغن جلوگیری شود. استفاده از سیستم‌های استخراج همزمان می‌تواند تعادل واکنش را به سمت تولید بیشتر محصول پیش ببرد. این رویکرد یکپارچه، کارایی کلی فرآیند ارتقا را در مواجهه با خوراک‌های بسیار سنگین و آلوده تضمین می‌کند.

فرآیندهای اکسیداسیونی به دلیل عدم نیاز به فشارهای بسیار بالای هیدروژن، از نظر عملیاتی بسیار ساده‌تر از هیدروژناسیون کاتالیستی هستند. با این حال، حساسیت مکانیزم‌های شیمیایی به نوع اکسندۀ و شرایط محیطی باعث شده تا این روش همچنان نیازمند تحقیق و توسعه باشد. استفاده از هوا یا اکسیژن مولکولی به جای اکسندۀهای شیمیایی گران‌قیمت، یکی از حوزه‌های جذاب در مطالعات فعلی است. در این حالت، مکانیزم واکنش به سمت رادیکال‌های آزاد متمایل شده و سینتیک واکنش به شدت تحت تأثیر آغازگرهای رادیکالی قرار می‌گیرد. در مجموع، تسلط بر مکانیزم‌های اکسیداسیون ترکیبات گوگردی دیرگذاز، کلید اصلی در باز کردن قفل ارتقای پسماندهای نفتی سنگین و تبدیل آن‌ها به سوخت‌های باارزش و استاندارد است.

ارزیابی کارایی نانوکاتالیزورهای نوین در بهبود راندمان گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS)

استفاده از نانوکاتالیزورها در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی تحولی بزرگ در جهت بهبود کارایی و کاهش هزینه‌های عملیاتی ایجاد کرده است. به دلیل سطح ویژه بسیار بالای نانوذرات، تعداد سایت‌های فعال در واحد جرم به شدت افزایش یافته و امکان تماس مؤثرتر بین اکسندۀ و ترکیبات گوگردی فراهم می‌شود. نانوکاتالیزورهای بر پایه اکسیدهای فلزات انتقالی نظیر تنگستن، مولیبدن و تیتانیوم به دلیل توانایی بالا در تشکیل گونه‌های پراکسی، بیشترین کاربرد را در این حوزه دارند. این مواد قادرند حتی در دماهای پایین، واکنش اکسیداسیون را با گزینش‌پذیری بالا نسبت به ترکیبات گوگردی به پیش ببرند. تثبیت این نانوذرات بر روی پایه‌های متخلخل مانند کربن فعال یا سیلیکای مزوپور، پایداری حرارتی و مکانیکی آن‌ها را در محیط‌های خشن نفتی تضمین می‌کند. (Abdullah et al., 2015, p. 48)

نانوساختارهای کربنی، از جمله گرافن و نانولوله‌های کربنی، به عنوان پایه‌های کاتالیزوری نوین، نقش مهمی در تسهیل انتقال الکترون در طول واکنش اکسیداسیون ایفا می‌کنند. این پایه‌ها به دلیل خاصیت آب‌گریزی، تمایل بالایی برای جذب مولکول‌های هیدروکربنی سنگین دارند و بدین ترتیب غلظت ترکیبات گوگردی را در مجاورت سایت‌های فعال کاتالیزوری افزایش می‌دهند.

کارایی این نانوکاتالیزورها نه تنها در میزان تبدیل، بلکه در قابلیت بازیابی و استفاده مجدد آن‌ها نهفته است. نانوکاتالیزورهای مغناطیسی یکی از جذاب‌ترین گزینه‌ها هستند که پس از اتمام واکنش، به سادگی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از فاز مایع جدا شده و برای چرخه‌های بعدی آماده می‌شوند. این ویژگی باعث کاهش قابل توجه ضایعات کاتالیزوری و بهبود اقتصاد فرآیند می‌گردد. (Zhang et al., 2017, p. 112)

چارچوب‌های فلزی-آلی که در ابعاد نانو طراحی می‌شوند، به دلیل ساختار منظم و تخلخل قابل تنظیم، نسل جدیدی از کاتالیزورها را در گوگردزدایی عمیق معرفی کرده‌اند. این مواد می‌توانند مانند یک غربال مولکولی عمل کرده و تنها به مولکول‌های گوگردی اجازه دسترسی به مراکز فلزی فعال را بدهند. با اصلاح سطح این نانوچارچوب‌ها می‌توان تمایل آن‌ها را به فاز آلی افزایش داد تا توزیع یکنواختی در نفت خام سنگین داشته باشند. بررسی‌ها نشان داده است که نانوکاتالیزورهای هیبریدی که ترکیبی از چندین فلز یا اکسید فلزی هستند، به دلیل اثرات هم‌افزایی، راندمان بسیار بالاتری نسبت به کاتالیزورهای تک‌فلزی نشان می‌دهند. این هم‌افزایی باعث می‌شود که انرژی فعال‌سازی واکنش به طور چشم‌گیری کاهش یابد.

در ارتقای پسماندهای نفتی سنگین، نانوکاتالیزورها باید در برابر مسمومیت توسط فلزات سنگین و ترکیبات نیتروژنی مقاوم باشند. یکی از راهکارهای نوین، طراحی نانوکاتالیزورهای با ساختار هسته-پوسته است که در آن سایت‌های فعال توسط یک لایه محافظ پوشانده می‌شوند. این لایه محافظ تنها به مولکول‌های کوچک اکسند و ترکیبات گوگردی اجازه عبور می‌دهد و از تماس مولکول‌های بزرگ و مزاحم با مرکز کاتالیزور جلوگیری می‌کند. این رویکرد باعث افزایش طول عمر کاتالیزور در مواجهه با خوراک‌های بسیار آلوده پالایشگاهی می‌شود. همچنین، استفاده از نانوذرات در سیستم‌های امولسیون می‌تواند سطح تماس بین فاز آبی (حاوی اکسند) و فاز آلی (حاوی سوخت) را به حداکثر برساند.

روش‌های سنتز نانوکاتالیزورها تأثیر مستقیمی بر توزیع اندازه ذرات و در نتیجه کارایی آن‌ها دارد. روش‌هایی مانند هیدروترمال، سونو شیمیایی و رسوب‌گیری همزمان برای تولید نانوکاتالیزورهایی با مورفولوژی خاص به کار می‌روند. نانوذرات با لبه‌ها و گوشه‌های تیز معمولاً فعالیت کاتالیزوری بیشتری دارند زیرا اتم‌های سطحی در این نقاط دارای عدد هماهنگی کمتری بوده و تمایل بیشتری برای ایجاد پیوند شیمیایی دارند. در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی، کنترل دقیق اندازه نانوذرات برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن آن‌ها در دماهای بالا ضروری است. استفاده از عوامل پایدارکننده در حین سنتز می‌تواند توزیع یکنواخت ذرات را بر روی پایه کاتالیزوری تضمین کرده و از کاهش سطح فعال در طول زمان جلوگیری کند.

یکی دیگر از مزایای نانوکاتالیزورها، امکان استفاده از اکسندهای ملایم‌تر و سازگار با محیط زیست است. در حضور نانوکاتالیزورهای بهینه شده، می‌توان از اکسیژن هوا به عنوان اکسند اصلی استفاده کرد که این امر هزینه‌های خرید و نگهداری هیدروژن پراکسید را حذف می‌کند. این کاتالیزورها با فعال‌سازی پیوند اکسیژن-اکسیژن، گونه‌های رادیکالی پایداری ایجاد می‌کنند که به طور انتخابی با اتم گوگرد واکنش می‌دهند. کارایی این سیستم‌ها در حذف مشتقات دیرگداز دی‌بنزوتیوفن بسیار خیره‌کننده بوده و می‌تواند میزان گوگرد را به زیر ده قسمت در میلیون برساند. این سطح از گوگردزدایی عمیق، پیش‌نیاز اصلی برای استفاده از کاتالیزورهای حساس در واحدهای پایین‌دستی پالایشگاه است.

تحلیل‌های ساختاری مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف‌سنجی نوری نشان می‌دهند که نانوکاتالیزورها در حین واکنش دچار تغییرات ساختاری جزئی می‌شوند که می‌تواند به نفع واکنش باشد. برخی نانوذرات در حین تماس با اکسند به فازهای فعال‌تری تبدیل می‌شوند که نرخ واکنش را به صورت خودکار افزایش می‌دهند. مطالعه این پدیده که به عنوان خودفعالی کاتالیزور شناخته می‌شود، دریچه‌های جدیدی را در طراحی کاتالیزورهای هوشمند باز کرده است. علاوه بر این، نانوکاتالیزورها به دلیل ابعاد کوچک، کمترین مقاومت را در برابر انتقال جرم داخلی ایجاد می‌کنند. این موضوع باعث می‌شود که کل حجم کاتالیزور در واکنش شرکت کرده و هیچ بخش غیرفعالی در هسته ذرات باقی نماند.

در پایان، ارزیابی اقتصادی نشان می‌دهد که علی‌رغم هزینه بالاتر تولید نانوکاتالیزورها، راندمان بالای آن‌ها در حذف گوگرد و قابلیت بازیابی متعدد، هزینه نهایی فرآیند را کاهش می‌دهد. در فرآیند ارتقای نفت سنگین، جایی که حجم خوراک بسیار زیاد است، حتی افزایش اندک در راندمان کاتالیزور می‌تواند منجر به صرفه‌جویی مالی عظیمی شود. نانوکاتالیزورها همچنین به کاهش دمای عملیاتی کمک می‌کنند که این امر باعث حفظ ساختار هیدروکربنی سوخت و جلوگیری از واکنش‌های نامطلوب کراکینگ

حرارتی می‌شود. با پیشرفت تکنولوژی ساخت نانو، انتظار می‌رود که در آینده نزدیک، این مواد جایگزین کامل کاتالیزورهای سنتی در واحدهای گوگردزدایی اکسیداسیونی پالایشگاه‌ها شوند.

نقش مایعات یونی و حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES) در استخراج انتخابی ترکیبات اکسید شده

جداسازی ترکیبات گوگردی اکسید شده از فاز هیدروکربنی، مرحله‌ای حیاتی در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی است که کارایی کل سیستم به آن بستگی دارد. مایعات یونی به عنوان نمک‌های مذاب در دمای محیط، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی نظیر فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی بالا و قدرت انحلال انتخابی، جایگزین بسیار مناسبی برای حلال‌های آلی فرار سنتی هستند. این مواد به دلیل ماهیت قطبی خود، تمایل شدیدی به جذب سولفون‌ها و سولفوکسیدها دارند، در حالی که حلالیت هیدروکربن‌های غیرقطبی در آن‌ها بسیار ناچیز است. ساختار مایعات یونی را می‌توان با تغییر کاتیون و آنیون به گونه‌ای طراحی کرد که بیشترین قرابت را با ترکیبات گوگردی اکسید شده داشته باشند. این قابلیت تنظیم‌پذیری، مایعات یونی را به حلال‌هایی هوشمند در فرآیندهای استخراجی تبدیل کرده است. (Hosseini et al., 2019, p. 89)

حلال‌های یوتکتیک عمیق به عنوان نسل جدیدی از حلال‌های سبز، رقیب جدی برای مایعات یونی در فرآیند جداسازی ترکیبات گوگردی محسوب می‌شوند. این حلال‌ها از اختلاط دو یا چند جزء جامد ساده (مانند نمک‌های کولین و دهنده پیوند هیدروژنی) تشکیل می‌شوند که مخلوط حاصل در دمایی بسیار پایین‌تر از نقطه ذوب اجزای اولیه به حالت مایع در می‌آید. هزینه پایین تولید، زیست‌تخریب‌پذیری و سمیت ناچیز از مزایای بارز این حلال‌ها نسبت به مایعات یونی متداول است. حلال‌های یوتکتیک عمیق از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های سولفون، آن‌ها را به طور موثری از فاز دیزل استخراج می‌کنند. تحقیقات نشان داده است که این حلال‌ها حتی در غلظت‌های بالای گوگرد در پسماندهای نفتی سنگین، کارایی استخراجی خود را به خوبی حفظ می‌کنند. (Lu et al., 2014, p. 301)

مکانیزم استخراج در این سیستم‌ها بر پایه توزیع ماده بین دو فاز غیرقابل امتزاج استوار است. ترکیبات گوگردی پس از اکسید شدن، قطبیت شدیدی پیدا می‌کنند که باعث می‌شود تمایل آن‌ها به حضور در فاز هیدروکربنی کاهش یافته و به سمت فاز مایع یونی یا حلال یوتکتیک حرکت کنند. تعاملات پی-پی بین حلقه‌های آروماتیک ترکیبات گوگردی و کاتیون‌های مایع یونی نیز نقش مهمی در تقویت این استخراج ایفا می‌کند. نسبت حجمی بین حلال و سوخت یکی از پارامترهای مهم در طراحی این مرحله است؛ هدف همواره دستیابی به بیشترین استخراج با کمترین مقدار حلال است. بازیابی حلال پس از استخراج نیز فرآیندی ساده است که معمولاً از طریق شستشو با آب یا تقطیر تحت خلاء انجام می‌شود تا سولفون‌های جذب شده جدا گردند.

استفاده از این حلال‌های نوین در ارتقای نفت سنگین چالش‌هایی نظیر ویسکوزیته بالا را نیز به همراه دارد که می‌تواند سرعت انتقال جرم را کاهش دهد. برای حل این مشکل، معمولاً فرآیند استخراج در دماهای ملایم (بین ۴۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شود تا روانی فازها افزایش یابد. مایعات یونی همچنین می‌توانند به عنوان کاتالیزور و حلال به طور همزمان عمل کنند؛ به این معنا که واکنش اکسیداسیون در داخل فاز مایع یونی انجام شده و محصولات به محض تولید در همان فاز حبس می‌شوند. این رویکرد دوگانه باعث می‌شود که تعادل واکنش به سمت جلو حرکت کرده و سرعت کلی فرآیند افزایش یابد. علاوه بر این، مایعات یونی اسیدی می‌توانند نقش فعال‌سازی اکسنده را نیز ایفا کنند که نیاز به کاتالیزورهای فلزی خارجی را مرتفع می‌سازد.

در فرآیند استخراج با حلال‌های یوتکتیک عمیق، پایداری حلال در تماس با سوخت و اکسنده بسیار مهم است. برخی از این حلال‌ها ممکن است در حضور اکسنده‌های قوی دچار تجزیه شوند، لذا انتخاب اجزای تشکیل‌دهنده حلال باید با دقت صورت گیرد. مطالعات نشان داده است که حلال‌های بر پایه اسیدهای آلی و الکل‌های چندعاملی، پایداری خوبی در شرایط اکسیداسیونی از خود نشان می‌دهند. یکی از مزیت‌های بزرگ این حلال‌ها، قابلیت بازیابی بسیار بالای آن‌ها است که در برخی موارد تا بیش از ده بار بدون افت محسوس در راندمان قابل استفاده مجدد هستند. این موضوع باعث می‌شود که هزینه‌های جاری واحد گوگردزدایی به شدت کاهش یافته و فرآیند به سمت پایداری اقتصادی حرکت کند.

تاثیر مایعات یونی بر حذف ترکیبات نیتروژنی نیز یکی از جنبه‌های مثبت این فرآیند است. ترکیبات نیتروژنی که معمولاً به عنوان بازدارنده در فرآیندهای کاتالیزوری عمل می‌کنند، توسط مایعات یونی با کارایی بسیار بالایی جذب می‌شوند. این امر باعث

می‌شود که سوخت نهایی نه تنها از نظر گوگرد، بلکه از نظر محتوای نیتروژن نیز تصفیه شده و کیفیت احتراق آن بهبود یابد. در نفت‌های سنگین که میزان نیتروژن بالایی دارند، این ویژگی یک مزیت استراتژیک محسوب می‌شود. هم‌افزایی بین استخراج و اکسیداسیون در حضور این حلال‌ها باعث شده است که رسیدن به سطح گوگرد زیر ده قسمت در میلیون در یک زمان کوتاه امکان‌پذیر گردد.

از منظر مهندسی، طراحی تجهیزات تماس فازها برای مایعات یونی و حلال‌های یوتکتیک نیازمند دقت در محاسبات هیدرودینامیکی است. به دلیل اختلاف چگالی قابل توجه بین این حلال‌ها و سوخت‌های نفتی، جداسازی فازها پس از استخراج به سرعت انجام می‌شود که این موضوع سبب مخازن جداسازی را کوچک‌تر می‌کند. با این حال، باید از تشکیل امولسیون‌های پایدار که منجر به هدررفت حلال می‌شود، جلوگیری کرد. استفاده از سانتریفیوژها یا جداکننده‌های غشایی می‌تواند کارایی جداسازی فازها را بهبود بخشد. همچنین، توسعه حلال‌های یوتکتیک با ویسکوزیته پایین، یکی از زمینه‌های فعال تحقیقاتی است که می‌تواند محدودیت‌های نفوذ مولکولی را از بین ببرد.

در نهایت، ادغام فرآیندهای اکسیداسیونی با استخراج توسط حلال‌های سبز، مسیری روشن برای حذف ترکیبات دیرگداز از پسماندهای پالایشگاهی فراهم آورده است. این روش به دلیل شرایط عملیاتی ملایم، مصرف انرژی کمتری نسبت به تقطیرهای استخراج سنتی دارد. با توجه به قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی، جایگزینی حلال‌های سمی و فرار با مایعات یونی و حلال‌های یوتکتیک، ضرورتی است که صنایع پالایشی باید به آن تن در دهند. این حلال‌ها نه تنها به عنوان یک ابزار جداسازی، بلکه به عنوان محیطی برای کنترل دقیق واکنش‌های شیمیایی، نقش محوری در ارتقای کیفیت سوخت‌های فسیلی و گذار به سمت انرژی‌های پاک‌تر ایفا می‌کنند.

بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی (دما، زمان و نسبت اکسنده به سوخت) جهت دستیابی به استانداردهای

یورو ۵ و ۶

دستیابی به استانداردهای سوختی یورو ۵ و ۶ که محدودیت‌های شدیدی را بر محتوای گوگرد (کمتر از ۱۰ قسمت در میلیون) اعمال می‌کنند، نیازمند بهینه‌سازی دقیق تمامی متغیرهای عملیاتی در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی است. اولین و مهم‌ترین پارامتر، نسبت مولی اکسنده به گوگرد است که باید به گونه‌ای تنظیم شود که مقدار کافی اکسیژن فعال برای اکسیداسیون کامل تمام گونه‌های گوگردی فراهم باشد. به طور تئوری برای تبدیل گوگرد به سولفون، دو مول اکسنده به ازای هر مول گوگرد نیاز است، اما در عمل به دلیل واکنش‌های جانبی و تجزیه اکسنده، این نسبت معمولاً بین ۳ تا ۵ در نظر گرفته می‌شود. استفاده بیش از حد از اکسنده نه تنها هزینه‌ها را افزایش می‌دهد، بلکه ممکن است باعث اکسایش ترکیبات هیدروکربنی مفید و کاهش عدد ستان سوخت شود. (Bhadra et al., 2016, p. 74)

دما به عنوان یک محرک حرارتی، نقش دوگانه‌ای در فرآیند گوگردزدایی ایفا می‌کند؛ از یک سو افزایش دما سرعت واکنش را طبق رابطه آرنیوس افزایش داده و ویسکوزیته نفت سنگین را کاهش می‌دهد که منجر به بهبود انتقال جرم می‌شود. از سوی دیگر، دمای بالا می‌تواند باعث تجزیه حرارتی سریع هیدروژن پراکسید و کاهش راندمان استفاده از اکسنده گردد. معمولاً بازه دمایی ۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان محدوده بهینه برای اکثر سیستم‌های کاتالیزوری اکسیداسیونی شناخته می‌شود. در این دماها، تعادلی بین سرعت واکنش مطلوب و پایداری مواد شیمیایی برقرار است. برای سوخت‌های بسیار سنگین، گاهی نیاز به استفاده از دماهای بالاتر در فشارهای کنترل شده است تا از تبخیر حلال یا اکسنده جلوگیری شود. (Ishihara et al., 2005, p. 105)

زمان اقامت در رآکتور، پارامتر تعیین‌کننده دیگری است که مستقیماً بر ظرفیت تولید واحد پالایشگاهی تأثیر می‌گذارد. زمان واکنش باید به اندازه‌ای طولانی باشد که سخت‌ترین مولکول‌های گوگردی مانند ترکیبات دی‌متیل‌دار فرصت اکسیده شدن پیدا کنند، اما نباید آنقدر طولانی شود که واکنش‌های پلیمریزاسیون و تشکیل صمغ آغاز گردند. بهینه‌سازی زمان واکنش معمولاً از طریق پایش مداوم غلظت گوگرد در طول فرآیند انجام می‌شود. در سیستم‌های پیوسته صنعتی، طراحی رآکتور باید به گونه‌ای باشد که توزیع زمان اقامت باریکی داشته باشد تا تمام اجزای خوراک به یک اندازه تحت تأثیر فرآیند قرار گیرند. استفاده از رآکتورهای با جریان لایه‌ای یا رآکتورهای بستر ثابت می‌تواند در این زمینه راهگشا باشد.

شدت اختلاط و سرعت هم‌زدن در سیستم‌های چندفازی اکسیداسیونی، نقشی حیاتی در غلبه بر مقاومت‌های انتقال جرم دارد. از آنجایی که اکسنده معمولاً در فاز آبی و ترکیبات گوگردی در فاز آلی قرار دارند، واکنش در فصل مشترک دو فاز رخ می‌دهد. افزایش سطح تماس از طریق ایجاد قطرات کوچک‌تر با انرژی هم‌زدن بالا، نرخ کلی گوگردزدایی را به شدت افزایش می‌دهد. در مقیاس صنعتی، استفاده از مخلوط‌کننده‌های استاتیک یا تجهیزات اولتراسونیک می‌تواند به بهبود پخش‌شدگی فازها کمک کند. بهینه‌سازی این پارامتر باعث می‌شود که نیاز به دماهای بالا یا زمان‌های اقامت طولانی کاهش یابد، که این خود به معنای صرفه‌جویی در مصرف انرژی و هزینه‌های سرمایه‌ای است.

فشار عملیاتی در فرآیندهای اکسیداسیونی معمولاً در محدوده فشار اتمسفر یا کمی بالاتر نگه داشته می‌شود که این یکی از مزایای بزرگ اقتصادی نسبت به هیدروژناسیون تحت فشار بالا است. با این حال، اگر از اکسیژن یا هوا به عنوان اکسنده استفاده شود، افزایش فشار جزئی اکسیژن می‌تواند حلالیت آن را در فاز مایع افزایش داده و سرعت واکنش را بهبود بخشد. مدیریت فشار در سیستم‌هایی که از حلال‌های فرار استفاده می‌کنند نیز برای جلوگیری از هدررفت حلال ضروری است. به طور کلی، عملیات در فشار پایین باعث کاهش ضخامت دیواره تجهیزات و کاهش ریسک‌های ایمنی در واحدهای عملیاتی می‌شود که این امر جذابیت این فناوری را برای پالایشگاه‌های کوچک و متوسط دوچندان می‌کند.

انتخاب و غلظت کاتالیزور نیز باید در کنار سایر پارامترها بهینه شود تا بیشترین فعالیت با کمترین مقدار مواد شیمیایی حاصل گردد. غلظت کاتالیزور باید به گونه‌ای باشد که تمام حجم راکتور از نظر شیمیایی فعال بماند بدون اینکه باعث ایجاد مشکلات در جداسازی نهایی شود. در برخی موارد، استفاده از کمک کاتالیزورها یا عوامل انتقال فاز می‌تواند کارایی کاتالیزور اصلی را در دوزهای پایین‌تر به شدت ارتقا دهد. بررسی تداخل بین کاتالیزور و ناخالصی‌های موجود در پسماندهای سنگین نفتی نشان می‌دهد که برخی فلزات می‌توانند اثر بازدارندگی داشته باشند، لذا بهینه‌سازی باید بر اساس آنالیز دقیق خوراک ورودی انجام شود تا پایداری فرآیند در طولانی‌مدت تضمین گردد.

یکپارچه‌سازی مراحل اکسیداسیون و استخراج به صورت هم‌زمان یا متوالی، یکی از استراتژی‌های نوین در بهینه‌سازی عملیاتی است. در سیستم‌های هم‌زمان، محصولات اکسیده شده بلافاصله توسط فاز استخراج‌کننده از محیط واکنش خارج می‌شوند که این امر طبق اصل لوشاتلیه، واکنش را به سمت تکمیل شدن پیش می‌برد. در این حالت، نسبت بین فاز استخراجی و فاز سوخت به یک پارامتر کنترلی حیاتی تبدیل می‌شود. بهینه‌سازی این نسبت نه تنها بر بازدهی گوگردزدایی، بلکه بر میزان بازیابی سوخت و کاهش تلفات هیدروکربنی تأثیرگذار است. هرچه جداسازی دقیق‌تر انجام شود، سوخت نهایی به استانداردهای یورو ۵ و ۶ نزدیک‌تر خواهد بود.

در پایان، استفاده از روش‌های طراحی آزمایش و مدل‌سازی آماری مانند روش سطح پاسخ می‌تواند به یافتن نقطه بهینه جهانی برای تمامی این پارامترها کمک کند. این روش‌ها با در نظر گرفتن اثرات متقابل بین دما، زمان و نسبت مواد، مسیر رسیدن به گوگردزدایی عمیق را کوتاه می‌کنند. اجرای این بهینه‌سازی‌ها در مقیاس پیلوت و سپس صنعتی، ضامن تولید دیزلی پاک است که علاوه بر رعایت الزامات قانونی، باعث کاهش استهلاک موتورها و کاهش انتشار ذرات معلق در اتمسفر می‌شود. گذار به استانداردهای سوختی جدید بدون بهره‌گیری از این فرآیندهای بهینه‌شده اکسیداسیونی در کنار روش‌های سنتی، برای پالایشگاه‌هایی که با نفت خام سنگین سروکار دارند، بسیار دشوار و پرهزینه خواهد بود.

مطالعه تطبیقی گوگردزدایی از سوخت دیزل واقعی در مقایسه با سوخت مدل

استفاده از سوخت‌های مدل در پژوهش‌های آزمایشگاهی گامی نخست برای درک رفتار شیمیایی ترکیبات گوگردی است، اما تعمیم این نتایج به سوخت دیزل واقعی نیازمند بررسی‌های تطبیقی عمیق است. سوخت مدل معمولاً شامل یک حلال هیدروکربنی ساده مانند دودکان است که مقادیر مشخصی از ترکیبات دیرگداز نظیر دی‌بنزوتیوفن به آن اضافه شده است. در حالی که در دیزل واقعی، صدها ترکیب هیدروکربنی مختلف از جمله آروماتیک‌ها، اولفین‌ها و ترکیبات نیتروژن‌دار وجود دارند که هر یک می‌توانند بر مسیر واکنش‌های اکسیداسیونی تأثیر بگذارند. حضور این ترکیبات مزاحم در دیزل واقعی باعث می‌شود که رفتار اکسنده و

کاتالیزور دستخوش تغییرات جدی شود. بنابراین، نتایج درخشان در سوخت مدل لزوماً به معنای موفقیت در مقیاس صنعتی و بر روی خوراک واقعی پالایشگاهی نخواهد بود. (Ma et al., 2002, p. 55)

یکی از تفاوت‌های بنیادی میان این دو سیستم، پدیده رقابت برای جذب اکسیژن فعال در محیط واکنش است. در سوخت‌های مدل، اکسنده به طور اختصاصی با ترکیبات گوگردی واکنش می‌دهد، اما در دیزل واقعی، ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای و اولفین‌ها به عنوان رقیب عمل کرده و بخشی از ظرفیت اکسیداسیون را مصرف می‌کنند. این موضوع باعث می‌شود که نسبت اکسنده به سوخت در دیزل واقعی بسیار بالاتر از سوخت مدل باشد تا بتوان به سطح گوگردزایی مطلوب دست یافت. همچنین، ویسکوزیته و چگالی بالاتر دیزل واقعی در مقایسه با حلال‌های مدل، محدودیت‌های انتقال جرم را تشدید کرده و نیاز به اختلاط مکانیکی قوی‌تر را ایجاد می‌کند. این تفاوت‌های فیزیکوشیمیایی، مدل‌سازی دقیق فرآیند را برای خوراک‌های سنگین دشوار می‌سازد. (Song, 2003, p. 211)

ترکیبات نیتروژن‌دار موجود در دیزل واقعی که در سوخت‌های مدل ساده در نظر گرفته نمی‌شوند، به عنوان مسموم‌کننده سایت‌های فعال کاتالیزوری عمل می‌کنند. این ترکیبات معمولاً سریع‌تر از ترکیبات گوگردی اکسید شده و لایه‌ای از محصولات قطبی را بر سطح نانوکاتالیزور ایجاد می‌کنند که مانع از دسترسی مولکول‌های گوگردی به مراکز واکنش می‌شود. در مطالعات تطبیقی مشخص شده است که نرخ واکنش در سوخت مدل می‌تواند تا چندین برابر سریع‌تر از دیزل واقعی باشد. این کاهش سرعت در سیستم‌های واقعی ناشی از اثرات پوششی و تداخل‌های الکترونیکی مولکول‌های پیچیده نفت خام سنگین است. برای جبران این افت کارایی، معمولاً در فرآیندهای واقعی از دماهای عملیاتی بالاتر و زمان‌های اقامت طولانی‌تر در راکتور استفاده می‌شود.

اثر حلالیت نیز در فرآیند استخراج پس از اکسیداسیون بین سوخت مدل و واقعی بسیار متفاوت است. در سوخت مدل، به دلیل ساختار ساده هیدروکربنی، جداسازی سولفون‌های تولید شده با استفاده از حلال‌های قطبی بسیار با راندمان بالا انجام می‌گیرد. اما در دیزل واقعی، حضور رزین‌ها و مواد قطبی طبیعی باعث می‌شود که بخشی از سولفون‌ها در فاز روغن باقی بمانند و تمایل کمتری برای مهاجرت به فاز استخراجی نشان دهند. این پدیده باعث می‌شود که تعداد مراحل استخراج در دیزل واقعی افزایش یابد. همچنین، تشکیل امولسیون‌های پایدار در اثر حضور سورفکتانت‌های طبیعی در نفت سنگین، یکی از چالش‌های عملیاتی است که در سوخت‌های مدل آزمایشگاهی هرگز مشاهده نمی‌شود.

توزیع انواع ترکیبات گوگردی در دیزل واقعی بسیار گسترده‌تر از سوخت مدل است. در حالی که در مدل تنها یک یا دو نوع ترکیب خاص بررسی می‌شود، دیزل واقعی حاوی مشتقات مختلفی است که هر کدام ثابت سرعت واکنش متفاوتی دارند. این ناهمگنی باعث می‌شود که رسیدن به گوگردزدایی عمیق در دیزل واقعی نیازمند یک رویکرد چندمرحله‌ای باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که حتی پس از حذف بخش بزرگی از گوگرد، مقدار اندکی از ترکیبات بسیار مقاوم باقی می‌مانند که حذف آن‌ها نیازمند شرایط سخت‌گیرانه است. در سوخت مدل، به دلیل غلظت پایین تداخل‌کننده‌ها، این "دم سینتیکی" واکنش بسیار کوتاه‌تر بوده و رسیدن به سطح صفر گوگرد به راحتی مدل‌سازی می‌شود.

از منظر پایداری کاتالیزور، دیزل واقعی به دلیل داشتن فلزات سنگین مانند وانادیوم و نیکل، پتانسیل بالایی برای تخریب ساختار کاتالیزور در درازمدت دارد. در سوخت‌های مدل، کاتالیزورها معمولاً عمر طولانی‌تری نشان می‌دهند و قابلیت بازیابی آن‌ها بسیار بالا است. اما در مواجهه با پسماندهای پالایشگاهی، سایت‌های فعال ممکن است به طور غیرقابل بازگشت توسط رسوبات کربنی یا فلزی مسدود شوند. این تفاوت در طول عمر کاتالیزور، یکی از پارامترهای اصلی در برآورد هزینه‌های اقتصادی فرآیند ارتقا است. مطالعات تطبیقی به مهندسان کمک می‌کند تا راهکارهای پیش‌تصفیه یا استفاده از کاتالیزورهای مقاوم‌تر را برای شرایط واقعی دیزل طراحی و عملیاتی کنند.

روش‌های آنالیزی مورد استفاده برای تشخیص پیشرفت واکنش نیز در این دو سیستم تفاوت‌هایی دارند. در سوخت مدل، استفاده از دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی ساده برای تشخیص ترکیبات کافی است، اما در دیزل واقعی به دلیل پیچیدگی ماتریس، نیاز به آشکارسازهای اختصاصی گوگرد و سیستم‌های پیشرفته‌تر است. تداخل پیک‌های هیدروکربنی با ترکیبات گوگردی اکسید شده در دیزل واقعی همواره یک چالش تشخیصی بوده است. به همین دلیل، در مطالعات تطبیقی بر دقت روش‌های جداسازی

پیش از آنالیز تأکید می‌شود. این موضوع اهمیت درک دقیق شیمی تجزیه در کنار مهندسی واکنش را برای دستیابی به نتایج معتبر در ارتقای سوخت‌های سنگین برجسته می‌سازد.

در نهایت، هدف از انجام مطالعات تطبیقی، ایجاد پل ارتباطی میان تئوری‌های شیمیایی و واقعیت‌های عملیاتی صنعت نفت است. با درک دقیق تفاوت‌های رفتاری سوخت مدل و واقعی، می‌توان مدل‌های ریاضی جامع‌تری توسعه داد که توانایی پیش‌بینی عملکرد واحدهای صنعتی را تحت شرایط متغیر خوراک داشته باشند. این مطالعات ثابت کرده‌اند که اگرچه سوخت مدل برای غربالگری کاتالیزورها ابزاری ضروری است، اما بهینه‌سازی نهایی باید حتماً بر روی برش‌های واقعی نفتی صورت گیرد. تنها در این صورت است که می‌توان اطمینان حاصل کرد که فرآیند طراحی شده قادر به تولید سوختی با استانداردهای سخت‌گیرانه زیست‌محیطی از دل پسماندهای کثیف پالایشگاهی خواهد بود.

تحلیل فنی و اقتصادی ادغام فرآیندهای اکسیداسیونی-استخراجی با واحدهای هیدروژناسیون کاتالیستی (HDS)

واحدهای هیدروژناسیون کاتالیستی که به طور گسترده در پالایشگاه‌ها استفاده می‌شوند، در حذف ترکیبات گوگردی ساده بسیار کارآمد هستند اما برای حذف ترکیبات دیرگداز نیاز به شرایط عملیاتی بسیار شدید دارند. ادغام فرآیندهای اکسیداسیونی با این واحدها به عنوان یک راهکار دوگانه می‌تواند محدودیت‌های فنی هر دو روش را پوشش دهد. در این رویکرد ترکیبی، ابتدا بخش اعظم گوگرد توسط هیدروژناسیون در شرایط ملایم حذف شده و سپس ترکیبات سرسخت باقی‌مانده در واحد اکسیداسیون-استخراج هدف قرار می‌گیرند. این استراتژی باعث می‌شود که مصرف هیدروژن پرفشار و دمای رآکتورهای اصلی کاهش یابد که نتیجه آن افزایش طول عمر کاتالیزورهای گران‌قیمت هیدروژناسیون است. (Moulijn, 2003, p. 192 & Babich)

از منظر اقتصادی، هزینه تولید هیدروژن یکی از بزرگترین اقلام هزینه‌ای در پالایشگاه‌های مدرن است. با استفاده از فرآیند اکسیداسیونی به عنوان مکمل، فشار مورد نیاز در واحد هیدروژناسیون کاهش یافته و در نتیجه نیاز به فشرده‌سازی هیدروژن و مصرف انرژی آن به شدت تقلیل می‌یابد. اگرچه واحد اکسیداسیون خود مستلزم هزینه برای خرید اکسند و حلال است، اما تحلیل‌های اقتصادی نشان می‌دهند که صرفه‌جویی حاصل از کاهش مصرف هیدروژن و انرژی حرارتی، این هزینه‌ها را به خوبی جبران می‌کند. علاوه بر این، ارتقای پسماندهای سنگین به سوخت‌های سبک با ارزش افزوده بالا، بازگشت سرمایه سریعی را برای این واحدهای ترکیبی تضمین می‌نماید. (Stanislaus et al., 2010, p. 115)

تحلیل فنی این ادغام نشان می‌دهد که ظرفیت عملیاتی پالایشگاه با افزودن بخش اکسیداسیون افزایش می‌یابد، زیرا گلوگاه‌های مربوط به حذف ترکیبات دیرگداز از بین می‌روند. در سیستم‌های سنتی، برای رسیدن به گوگرد زیر ده قسمت در میلیون، باید حجم عظیمی از کاتالیزور هیدروژناسیون و رآکتورهای بسیار بزرگ استفاده شود. اما در سیستم یکپارچه، بار عملیاتی بین دو واحد تقسیم شده و هر واحد در بهینه‌ترین شرایط خود فعالیت می‌کند. این موضوع باعث می‌شود که انعطاف‌پذیری پالایشگاه در پذیرش خوراک‌های با گوگرد بسیار بالا و پسماندهای سنگین‌تر افزایش یابد که در شرایط فعلی بازار نفت یک مزیت استراتژیک به حساب می‌آید.

یکپارچه‌سازی این دو فرآیند مستلزم طراحی دقیق جریان‌های فرآیندی و مبدل‌های حرارتی است تا اتلاف انرژی به حداقل برسد. خروجی واحد هیدروژناسیون معمولاً دمای بالایی دارد که می‌تواند برای پیش‌گرم کردن خوراک واحد اکسیداسیون استفاده شود. همچنین، جداسازی هیدروژن اضافی از جریان خروجی و بازگردانی آن به چرخه، راندمان کلی سیستم را بهبود می‌بخشد. چالش اصلی فنی در این بخش، مدیریت محصولات جانبی اکسیداسیون و جلوگیری از ورود احتمالی حلال‌های استخراجی به جریان‌های حساس پالایشگاهی است. استفاده از سیستم‌های کنترلی پیشرفته و حسگرهای برخط برای پایش مداوم کیفیت سوخت در نقاط میانی فرآیند، برای اطمینان از عملکرد صحیح سیستم یکپارچه ضروری است.

در ارزیابی سودآوری، باید هزینه‌های مربوط به دفع یا بازیافت محصولات استخراج شده (سولفون‌ها) نیز مدنظر قرار گیرد. سولفون‌ها مواد باارزشی در صنایع شیمیایی و تولید پلیمر هستند و فروش آن‌ها به عنوان یک محصول جانبی می‌تواند درآمد مازادی برای پالایشگاه ایجاد کند. این در حالی است که در روش هیدروژناسیون معمولی، گوگرد به صورت گاز بدبو و سمی سولفید

هیدروژن خارج می‌شود که فرآوری آن هزینه‌بر است. تبدیل یک آلایند به یک ماده شیمیایی مفید، مصداق بارز اقتصاد چرخشی در صنعت نفت است. این نگاه اقتصادی فراتر از تولید سوخت صرف، به سمت بهره‌وری کل زنجیره ارزش حرکت می‌کند و جایگاه پالایشگاه را در بازار محصولات شیمیایی ارتقا می‌دهد.

از دیدگاه سرمایه‌گذاری، احداث یک واحد اکسیداسیونی جدید در کنار واحدهای موجود هیدروژناسیون، نیازمند تحلیل دقیق ریسک است. با این حال، به دلیل فشار عملیاتی پایین در بخش اکسیداسیون، هزینه‌های ساخت مخازن و رآکتورهای این بخش بسیار کمتر از واحدهای تحت فشار هیدروژن است. همچنین، زمان مورد نیاز برای ساخت و راه‌اندازی این واحدها کوتاه‌تر بوده و پیچیدگی‌های ایمنی کمتری دارند. این موضوع باعث می‌شود که پالایشگاه‌ها بتوانند با هزینه کمتر و سرعت بیشتر، خود را با استانداردهای جدید زیست‌محیطی تطبیق دهند. مطالعات امکان‌سنجی نشان می‌دهند که در بسیاری از موارد، ارتقای واحدهای موجود با این روش، بسیار به‌صرفه‌تر از ساخت یک واحد هیدروژناسیون عظیم جدید است.

تأثیر این ادغام بر کیفیت نهایی سوخت نیز بسیار قابل توجه است. فرآیند هیدروژناسیون تمایل دارد که برخی از ترکیبات آروماتیک مفید را نیز اشیاع کند که این امر می‌تواند منجر به کاهش چگالی انرژی سوخت شود. اما اکسیداسیون به صورت انتخابی تنها بر روی ترکیبات گوگردی اثر می‌گذارد و ساختار هیدروکربنی پایه را حفظ می‌کند. در نتیجه، سوخت حاصل از فرآیند ترکیبی، خواص احتراقی بهتری داشته و عدد ستان آن در محدوده استاندارد باقی می‌ماند. این مزیت فنی، رضایت مصرف‌کنندگان نهایی و خودروسازان را به همراه داشته و ارزش بازاری محصول تولیدی را در مقایسه با روش‌های تک‌بعدی افزایش می‌دهد.

در نهایت، تحلیل فنی و اقتصادی ثابت می‌کند که آینده ارتقای نفت سنگین در گروی همکاری و یکپارچه‌سازی فناوری‌های مختلف است. تکیه صرف بر روش‌های سنتی دیگر پاسخگوی نیازهای محیط‌زیستی و اقتصادی دنیای امروز نیست. ادغام فرآیندهای اکسیداسیونی با هیدروژناسیون، توازنی هوشمندانه بین هزینه‌های عملیاتی و کیفیت محصول برقرار می‌کند. این رویکرد نه تنها باعث پایداری تولید در شرایط بحرانی می‌شود، بلکه راه را برای نوآوری‌های بیشتر در مهندسی فرآیند باز می‌کند. با توجه به روند جهانی به سمت سوخت‌های پاک، سرمایه‌گذاری در این فناوری‌های هیبریدی، تضمین‌کننده بقای اقتصادی صنایع پالایشی در دهه‌های پیش رو خواهد بود.

بررسی روش‌های پیشرفته جداسازی سولفون‌ها از فاز آلی پس از فرآیند اکسیداسیون

پس از اتمام واکنش اکسیداسیون در فرآیند گوگردزدایی، ترکیبات گوگردی دیرگداز مانند دی‌بنزوتیوفن‌ها به سولفون‌ها و سولفوکسیدهای متناظر تبدیل می‌شوند که دارای گشتاور دو قطبی بسیار بالاتری نسبت به هیدروکربن‌های زمینه هستند. این تغییر ماهیت شیمیایی، کلید اصلی در جداسازی این آلایندها از فاز آلی سوخت محسوب می‌شود. روش‌های سنتی استخراج مایع-مایع با استفاده از حلال‌های قطبی متعارف، اگرچه کارآمد هستند، اما همواره با چالش‌هایی نظیر از دست رفتن بخشی از ترکیبات آروماتیک سوخت و اشیاع سریع حلال روبرو بوده‌اند. از این رو، توسعه روش‌های پیشرفته جداسازی بر پایه تفاوت قطبیت، به منظور دستیابی به سوختی با حداقل میزان گوگرد و حفظ ارزش حرارتی آن، به یکی از اولویت‌های اصلی در مهندسی پالایش تبدیل شده است. این فرآیندها باید به گونه‌ای طراحی شوند که سولفون‌های سنگین تولید شده در فاز روغن باقی نمانند و به طور کامل به فاز استخراجی منتقل گردند. (Gao et al., 2009, p. 242)

استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق و مایعات یونی به عنوان نسل جدید استخراج‌کننده‌ها، تحولی بزرگ در جداسازی سولفون‌ها ایجاد کرده است. این مواد به دلیل توانایی در تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های عاملی سولفونیل، گزینش‌پذیری بسیار بالایی نشان می‌دهند. مکانیسم جداسازی در اینجا بر پایه توزیع ترجیحی مولکول‌های اکسید شده بین دو فاز غیرقابل امتزاج استوار است. در فرآیندهای پیشرفته، با تنظیم دقیق ساختار کاتیون و آنیون در مایعات یونی، می‌توان ظرفیت جذب سولفون‌ها را به شدت افزایش داد بدون آنکه ترکیبات هیدروکربنی مفید به فاز حلال وارد شوند. این دقت در جداسازی، منجر به کاهش هدررفت سوخت و افزایش راندمان کلی واحد ارتقای پسماندهای سنگین پالایشگاهی می‌شود که برای واحدهای صنعتی بسیار حائز اهمیت است. (Lu et al., 2014, p. 302)

روش جذب سطحی با استفاده از نانوادسorbنت‌های متخلخل نیز به عنوان یک مکمل یا جایگزین برای استخراج مایع در حال گسترش است. در این روش، فاز آلی حاوی سولفون‌ها از روی بستری از مواد با سطح ویژه بالا نظیر چارچوب‌های فلزی-آلی یا کربن‌های فعال عامل‌دار شده عبور داده می‌شود. نیروهای واندروالسی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین سطح فعال جذب‌کننده و مولکول‌های قطبی سولفون، باعث به دام افتادن این ترکیبات در حفره‌های نانومتری می‌شود. مزیت بزرگ این روش در مقایسه با استخراج با حلال، عدم نیاز به جداسازی ثانویه حلال از سوخت و سهولت در عملیاتی کردن فرآیند است. با این حال، ظرفیت جذب و قابلیت بازیابی این مواد در مواجهه با مولکول‌های حجیم موجود در نفت سنگین و برش‌های انتهایی برج تقطیر، نیازمند بهینه‌سازی دقیق پارامترهای عملیاتی و ساختاری است.

جداسازی غشایی نیز به عنوان یک فناوری نوظهور در این حوزه مطرح شده است که بر پایه نفوذ انتخابی مولکول‌ها عمل می‌کند. غشاهای پلیمری یا سرامیکی با خواص آبدوستی تنظیم شده، می‌توانند به طور موثری مولکول‌های سولفون را که دارای ابعاد بزرگتر و قطبیت بیشتری هستند، از جریان هیدروکربنی جدا کنند. در این فرآیند، اختلاف فشار یا اختلاف غلظت به عنوان نیروی محرکه عمل کرده و باعث عبور انتخابی ترکیبات اکسید شده از حفرات غشا می‌شود. چالش اصلی در استفاده از غشا برای پسماندهای پالایشگاهی، پدیده گرفتگی ناشی از حضور آسفالتن‌ها و رزین‌های سنگین است که می‌تواند نفوذپذیری غشا را به سرعت کاهش دهد. به همین منظور، استفاده از فرآیندهای پیش‌تصفیه حرارتی یا کراکینگ ملایم قبل از مرحله غشایی برای کاهش ویسکوزیته و اندازه مولکولی ترکیبات سنگین ضروری به نظر می‌رسد.

یکی دیگر از راهکارهای پیشرفته، استفاده از تقطیر مولکولی یا تقطیر در خلاء برای جدا کردن سولفون‌های تولید شده است. از آنجایی که نقطه جوش سولفون‌ها به طور قابل توجهی بالاتر از ترکیبات گوگردی اولیه است، می‌توان با استفاده از اختلاف فشار بخار، آن‌ها را از بخش‌های سبک‌تر سوخت جدا کرد. این روش به ویژه برای ارتقای نفت خام سنگین که حاوی ترکیبات با وزن مولکولی بسیار بالا است، کاربرد دارد. با این حال، اعمال حرارت بالا ممکن است منجر به واکنش‌های جانبی و تشکیل کک در داخل تجهیزات شود. بنابراین، ترکیب تقطیر با روش‌های استخراجی می‌تواند به عنوان یک سیستم یکپارچه، خلوص محصول نهایی را تضمین نماید. مدیریت صحیح دما در این مرحله برای جلوگیری از تجزیه حرارتی سولفون‌ها و بازگشت گوگرد به فاز آلی بسیار حیاتی و حساس است.

در سیستم‌های استخراجی پیشرفته، مدیریت امولسیون‌های پایدار یکی از پیچیده‌ترین مسائل فنی است. حضور ترکیبات قطبی اکسید شده در کنار سورفکتانت‌های طبیعی موجود در نفت سنگین، منجر به تشکیل لایه‌های میانی پایداری می‌شود که جداسازی فاز آلی و آبی را با مشکل مواجه می‌کند. استفاده از میدان‌های الکتریکی با ولتاژ بالا یا سانتریفیوژهای سریع برای شکستن این امولسیون‌ها در مقیاس صنعتی پیشنهاد شده است. همچنین، افزودن مواد تعلیق‌شکن شیمیایی که با ساختار حلال‌های بازیافتی سازگار باشند، می‌تواند سرعت جداسازی فازها را افزایش دهد. بهبود سرعت انتقال جرم در فصل مشترک دو فاز، بدون ایجاد امولسیون‌های دائمی، یکی از اهداف اصلی در طراحی رآکتورهای استخراجی نوین برای واحدهای گوگردزدایی اکسیداسیونی محسوب می‌شود.

بازیابی حلال و جداسازی سولفون‌ها از فاز استخراجی برای استفاده مجدد از حلال، جنبه اقتصادی و عملیاتی مهم دیگری است. معمولاً با استفاده از تغییر دما یا افزودن یک ضدحلال، حلالیت سولفون‌ها در فاز استخراجی کاهش یافته و آن‌ها به صورت رسوب یا فاز جداگانه خارج می‌شوند. در مورد مایعات یونی، استفاده از آب به عنوان عامل شستشو برای خارج کردن سولفون‌های جذب شده متداول است، که پس از آن آب با تقطیر ساده از مایع یونی جدا می‌شود. پایداری حرارتی بالای این حلال‌های نوین اجازه می‌دهد که فرآیند بازیافت در چندین چرخه بدون کاهش کارایی انجام شود. این چرخه بسته جداسازی، علاوه بر کاهش هزینه‌های عملیاتی، از ورود مواد شیمیایی مضر به محیط زیست جلوگیری کرده و کارایی کل فرآیند ارتقا را بهبود می‌بخشد.

در نهایت، انتخاب روش بهینه جداسازی بستگی به نوع خوراک و سطح نهایی گوگرد مورد نیاز دارد. برای رسیدن به استانداردهای یورو ۵ و ۶، معمولاً ترکیبی از روش‌های فوق مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عنوان مثال، یک مرحله استخراج اولیه با حلال به دنبال آن یک مرحله پرداخت نهایی با جذب سطحی می‌تواند گوگرد را به زیر ده قسمت در میلیون برساند. یکپارچه‌سازی این مراحل جداسازی با واحد کراکینگ حرارتی و اکسیداسیون، نیازمند درک عمیق از ترمودینامیک فازی و سینتیک انتقال جرم

است. با پیشرفت در حوزه نانو فناوری و شیمی سبز، انتظار می رود روش های جداسازی سولفون ها به سمتی حرکت کنند که کمترین میزان انرژی را مصرف کرده و بیشترین سازگاری را با فرآیندهای پالایشگاهی موجود داشته باشند.

ارزیابی زیست محیطی و پایداری فرآیند گوگردزدایی عمیق بر پایه حلال های قابل بازیافت

ارزیابی زیست محیطی فرآیندهای نوین پالایشگاهی نشان می دهد که انتقال از روش های سنتی به سمت فناوری های سبز، ضرورتی انکارناپذیر برای بقای صنعت نفت در دنیای امروز است. فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی بر پایه حلال های قابل بازیافت، به دلیل حذف نیاز به واحدهای تولید هیدروژن پرفشار، گامی بزرگ در جهت کاهش رد پای کربن در پالایشگاه ها محسوب می شود. در روش های متداول هیدروژناسیون، مصرف عظیم انرژی برای تامین فشار و دمای بالا منجر به انتشار مقادیر زیادی گازهای گلخانه ای می گردد. در مقابل، فرآیندهای اکسیداسیونی در شرایط عملیاتی ملایم تر انجام شده و پتانسیل بالایی برای کاهش مصرف کل انرژی در زنجیره ارتقای نفت سنگین دارند. این کاهش مصرف انرژی مستقیماً بر شاخص های پایداری زیست محیطی تاثیر مثبت گذاشته و هزینه های بلندمدت را تقلیل می دهد. (Hosseini et al., 2019, p. 91)

پایداری فرآیند به شدت به چرخه حیات حلال های مورد استفاده وابسته است. حلال های سبز مانند ترکیبات یوتکتیک عمیق به دلیل سمیت ناچیز، فشار بخار بسیار پایین و زیست تخریب پذیری بالا، جایگزین های بسیار مناسبی برای حلال های آلی فرار و سمی سنتی هستند. فرار نبودن این حلال ها مانع از انتشار بخارات سمی در محیط کارخانه و اتمسفر می شود که این امر ایمنی شغلی را به شدت ارتقا می دهد. همچنین، قابلیت بازیافت بالای این مواد به این معناست که مقدار اندکی حلال جبرانی در طول سال مورد نیاز است، که این موضوع مصرف منابع طبیعی و تولید پسماندهای شیمیایی را به حداقل می رساند. تحلیل چرخه حیات این فرآیندها نشان دهنده برتری مطلق آن ها در حفظ اکوسیستم های آبی و خاکی در مجاورت مجتمع های پالایشی است. (Abdullah et al., 2015, p. 45)

مدیریت پسماندهای حاصل از فرآیند، از جمله سولفون های جدا شده، یکی دیگر از جنبه های مهم ارزیابی محیط زیستی است. در فرآیندهای سنتی، گوگرد به صورت گاز سولفید هیدروژن تولید می شود که باید در واحدهای بازیافت گوگرد به گوگرد عنصری تبدیل شود، فرآیندی که خود آلایندهی بالایی دارد. اما در روش اکسیداسیونی، گوگرد در قالب مولکول های سولفون تثبیت می شود که می توان از آن ها به عنوان مواد اولیه در تولید پلاستیک ها، داروها و مواد شیمیایی خاص استفاده کرد. این استراتژی تبدیل پسماند به محصول، علاوه بر کاهش بار زیست محیطی، ارزش افزوده اقتصادی قابل توجهی ایجاد می کند. در واقع، این رویکرد به معنای گذار از مدل خطی مصرف به مدل اقتصاد چرخشی در صنعت نفت و گاز است که پایداری صنعت را تضمین می کند.

استفاده از اکسند های پاک مانند پراکسید هیدروژن که محصول جانبی آن تنها آب است، یکی از نقاط قوت زیست محیطی این فناوری محسوب می شود. در مقایسه با سایر روش های شیمیایی که ممکن است نمک های معدنی یا پسماندهای خطرناک تولید کنند، استفاده از پراکسید هیدروژن یا اکسیژن هوا در حضور نانوکاتالیزورهای پیشرفته، آلودگی ثانویه ایجاد نمی کند. این موضوع باعث می شود که فرآیند تصفیه پساب های صنعتی پالایشگاه بسیار ساده تر و ارزان تر انجام شود. کاهش بار آلودگی در پساب خروجی نه تنها هزینه های تصفیه را کاهش می دهد، بلکه ریسک ناشی از حوادث زیست محیطی و جریمه های قانونی مربوط به استانداردهای تخلیه را نیز به حداقل می رساند که این خود یک مزیت رقابتی است.

از منظر مصرف آب، فرآیندهای اکسیداسیونی-استخراجی نوین با حلال های قابل بازیافت، عملکرد بسیار بهتری نسبت به واحدهای سنتی دارند. به دلیل عدم نیاز به برج های خنک کننده عظیم و مراحل شستشوی اسیدی یا بازی مکرر، حجم آب مصرفی در این واحدها به طور چشمگیری پایین تر است. در مناطقی که با بحران کم آبی روبرو هستند، این ویژگی یک پارامتر تعیین کننده در انتخاب تکنولوژی ارتقای نفت سنگین است. پایداری منابع آب زیرزمینی و کاهش رقابت با بخش کشاورزی برای تامین آب، جایگاه اجتماعی پالایشگاه ها را در جوامع محلی بهبود بخشیده و مجوزهای زیست محیطی را تسهیل می کند. این جنبه از پایداری ابعاد اجتماعی و زیست محیطی را به طور همزمان پوشش می دهد.

ارزیابی اقتصادی-زیست محیطی نشان می دهد که اگرچه سرمایه گذاری اولیه در فناوری های نانوکاتالیزوری و حلال های پیشرفته ممکن است بالا باشد، اما کاهش هزینه های مربوط به کنترل آلودگی و جریمه های زیست محیطی، این طرح ها را در درازمدت

سودآور می‌سازد. پایداری فرآیند همچنین به معنای مقاومت در برابر تغییرات سخت‌گیرانه قوانین محیط‌زیستی در آینده است. پالایشگاهی که امروز بر پایه فناوری‌های سبز طراحی می‌شود، در دهه‌های آینده نیاز به تغییرات زیربنایی پرهزینه نخواهد داشت. این دوراندیشی در طراحی فرآیند، ضامن بقای اقتصادی در بازار جهانی سوخت است که به سمت کربن‌زدایی و حذف آلاینده‌های گوگردی حرکت می‌کند. بنابراین، پایداری محیط‌زیستی و سودآوری اقتصادی در این چارچوب کاملاً همسو هستند.

تأثیر بر تنوع زیستی و سلامت عمومی نیز بخش مهمی از گزارش‌های ارزیابی پایداری را تشکیل می‌دهد. حذف عمیق گوگرد از سوخت‌های سنگین و پسماندهای پالایشگاهی منجر به کاهش چشمگیر انتشار اکسیدهای گوگرد و ذرات معلق در هنگام احتراق سوخت در موتورهای می‌گردد. این موضوع به طور مستقیم باعث کاهش باران‌های اسیدی و بهبود کیفیت هوای شهرها می‌شود که نتیجه آن کاهش بیماری‌های تنفسی و قلبی در جوامع است. فرآیند ارتقای نفت سنگین با روش‌های سبز، نه تنها در محل پالایشگاه بلکه در کل چرخه مصرف سوخت، اثرات مثبت زیست‌محیطی بر جای می‌گذارد. این نگاه کل‌نگر به زنجیره تامین سوخت، ماهیت واقعی پایداری در مهندسی نوین را نشان می‌دهد.

در پایان، ارزیابی‌ها تأیید می‌کنند که بهره‌گیری از حلال‌های قابل بازیافت و فرآیندهای اکسیداسیونی ملایم، بهترین راهکار برای تولید سوخت‌های مطابق با استانداردهای یورو ۵ و ۶ از منابع سنگین است. این فناوری‌ها با کاهش مصرف انرژی، استفاده مجدد از مواد شیمیایی، تبدیل آلاینده‌ها به مواد مفید و حفاظت از منابع آب، تمامی معیارهای توسعه پایدار را برآورده می‌کنند. توسعه دانش فنی در این حوزه و انتقال آن از مقیاس آزمایشگاهی به صنعتی، کلید اصلی حل چالش‌های زیست‌محیطی صنعت نفت در قرن بیست و یکم است. تعهد به پایداری، دیگر یک انتخاب داوطلبانه نیست، بلکه یک ضرورت استراتژیک برای حفظ محیط زیست برای نسل‌های آینده و تضمین تداوم فعالیت‌های صنعتی در جهان در حال تغییر است.

نتیجه‌گیری

بررسی‌های جامع در این مطالعه تأیید می‌کند که ترکیب فرآیندهای اکسیداسیونی و استخراجی، یکی از کارآمدترین مسیرها برای تحقق گوگردزدایی عمیق در سوخت‌های دیزلی است. این روش به طور ویژه‌ای در حذف ترکیبات گوگردی آروماتیک که در برابر فرآیندهای سنتی مقاوم هستند، برتری نشان داده است. نتایج عملیاتی حاکی از آن است که با استفاده از این رویکرد، می‌توان میزان گوگرد را از سطوح چند هزار به زیر ۵ قسمت در میلیون رساند. این موفقیت فنی به معنای امکان تولید سوختی است که فراتر از استانداردهای فعلی محیط‌زیستی عمل کرده و پایداری بلندمدت صنعت پالایش را در برابر قوانین سخت‌گیرانه آتی تضمین می‌کند. (Song, 2003, p. 215)

یکی از مهم‌ترین دستاوردهای این فناوری، بهبود قابل توجه در جنبه‌های اقتصادی و مصرف انرژی پالایشگاه‌ها است. انجام فرآیند در شرایط دمایی و فشاری ملایم، نیاز به تجهیزات گران‌قیمت مقاوم در برابر خوردگی و فشار بالا را حذف کرده و هزینه‌های نگهداری را به شدت کاهش می‌دهد. عدم وابستگی به گاز هیدروژن در مرحله اکسیداسیون، بار مالی سنگین تولید و تأمین این گاز را از دوش واحد تصفیه برمی‌دارد. این صرفه‌جویی در منابع، راه را برای استفاده از سرمایه‌های آزاد شده در بخش‌های دیگر ارتقای کیفیت محصولات پالایشی هموار می‌سازد و بهره‌وری کلی مجتمع‌های صنعتی را ارتقا می‌دهد.

نقش کلیدی نانوکاتالیزورها و سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن در افزایش راندمان مرحله اکسیداسیون غیرقابل انکار است. این مواد با فراهم کردن سطح تماس گسترده و سایت‌های فعال تخصصی، انرژی فعال‌سازی واکنش اکسیداسیون را کاهش داده و زمان رسیدن به تعادل را به حداقل می‌رسانند. قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از این کاتالیزورها، پایداری فرآیند را دوچندان کرده و تولید پسماندهای شیمیایی را به حداقل می‌رساند. پیشرفت در طراحی کاتالیزورهای با گزینش‌پذیری بالا باعث شده است که افت ارزش حرارتی سوخت در اثر اکسیداسیون ترکیبات غیرگوگردی به کمترین میزان ممکن برسد که یک پیروزی بزرگ در مهندسی فرآیند است. (Stanislaus et al., 2010, p. 248)

در بخش استخراج، جایگزینی حلال‌های سنتی با مایعات یونی و حلال‌های یوتکتیک عمیق، گامی بزرگ به سوی شیمی سبز برداشته شده است. این حلال‌ها به دلیل قابلیت بازیابی تا بیش از ده چرخه بدون افت کارایی محسوس، هزینه‌های جاری را کاهش می‌دهند. گزینش‌پذیری بالای این حلال‌ها در جذب سولفون‌ها، خلوص سوخت نهایی را تضمین کرده و فرآیند جداسازی را تسهیل

می‌کند. همچنین، فشار بخار پایین این مواد، خطرات ناشی از آتش‌سوزی و انتشار مواد سمی در محیط کار را از بین برده و استاندارد ایمنی واحدهای عملیاتی را به سطح جدیدی ارتقا داده است که برای مدیریت ایمنی پالایشگاه‌ها بسیار حیاتی است. بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی نشان داد که نسبت مولی اکسند به گوگرد و دمای واکنش، حساس‌ترین عوامل در تعیین کیفیت محصول نهایی هستند. یافته‌ها نشان می‌دهد که با تنظیم دقیق این متغیرها، می‌توان به تعادلی میان سرعت واکنش و مصرف بهینه مواد شیمیایی دست یافت. این دقت در کنترل فرآیند، اجازه می‌دهد تا خوراک‌های دیزلی با درصدهای متفاوت گوگرد به راحتی تصفیه شوند و انعطاف‌پذیری واحد عملیاتی در مواجهه با تغییرات نوع نفت خام افزایش یابد. این قابلیت تطبیق‌پذیری، برای پالایشگاه‌هایی که از منابع خوراک متنوع استفاده می‌کنند، یک مزیت استراتژیک و رقابتی در بازار سوخت محسوب می‌شود.

از منظر زیست‌محیطی، فرآیند ODS به طور مستقیم در کاهش ردپای کربن پالایشگاه‌ها نقش دارد. کاهش دمای عملیاتی و حذف واحدهای پرمصرف هیدروژن، به معنای انتشار کمتر گازهای گلخانه‌ای در کل زنجیره تولید سوخت است. علاوه بر این، سولفون‌های جدا شده در مرحله استخراج، پتانسیل بالایی برای استفاده به عنوان مواد اولیه در صنایع پتروشیمی پایین‌دستی دارند. این رویکرد که آلاینده را به یک محصول باارزش تبدیل می‌کند، کاملاً با مفاهیم اقتصاد چرخشی همخوانی داشته و بار زیست‌محیطی دفع پسماندهای گوگردی را به طور کامل از بین می‌برد و محیط زیستی پاک‌تر را نوید می‌دهد. (Hosseini et al., 2019, p. 93)

در نهایت، می‌توان نتیجه گرفت که گوگردزدایی اکسیداسیونی و استخراجی نه تنها یک ضرورت تکنولوژیک برای پاسخ به استانداردهاست، بلکه یک فرصت برای مدرن‌سازی صنعت نفت است. با توجه به سادگی، کارایی و سازگاری این روش با محیط زیست، پیش‌بینی می‌شود که در آینده‌ای نزدیک، این فناوری به عنوان ستون اصلی واحدهای تصفیه سوخت در کنار یا به جای روش‌های فعلی قرار گیرد. ادامه تحقیقات در زمینه ارتقای پایداری کاتالیزورها و کاهش هزینه‌های سنتز حلال‌های نوین، مسیر تجاری‌سازی کامل این فرآیند را در مقیاس‌های بسیار بزرگ هموارتر خواهد کرد و آینده‌ای روشن برای تولید انرژی‌های پاک و پایدار رقم خواهد زد.

مراجع

- [1] Abdullah, W., et al. (2015). *Nano-catalysis in oxidative desulfurization of liquid fuels: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 40-55.
- [2] Bhadra, B. N., et al. (2016). *Oxidative desulfurization of model fuel using metal-organic frameworks: Optimization of parameters*. Fuel Processing Technology, 142, 70-78.
- [3] Gao, J., et al. (2009). *Kinetics and mechanism of the oxidation of dibenzothiophene with hydrogen peroxide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 303(1-2), 240-247.
- [4] Hosseini, S., et al. (2019). *Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: Extraction and oxidation processes*. Separation and Purification Technology, 212, 85-94.
- [5] Ishihara, A., et al. (2005). *Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil catalyzed by noble metals*. Applied Catalysis A: General, 279(1-2), 101-109.
- [6] Lu, H., et al. (2014). *Deep eutectic solvents for the selective extraction of oxidized sulfur compounds from fuel*. Green Chemistry, 16(1), 298-305.
- [7] Muzic, M., et al. (2010). *Chemical oxidation of refractory sulfur compounds in petroleum refinery residues*. Energy & Fuels, 24(1), 12-20.
- [8] Zhang, Y., et al. (2017). *Magnetic nano-catalysts for oxidative desulfurization: Synthesis, characterization, and catalytic performance*. Catalysis Today, 281, 110-118.