گوگرد زدایی

به طور کلی ، میزان گوگرد موجود در نفت خام ، با توجه به نوع منبع آن بین ۰/۰۲۵ تا در برخی موارد حدود ۷/۸۹ درصد وزنی متغیر است . برای مثال ، نفت خام خاورمیانه حدود ۳- ۱/۵ درصد وزنی گوگرد دارد . گوگرد در حالت عادی به دو صورت معدنی و آلی در نفت خام وجود دارد ؛ علاوه بر گوگرد عناصری چون سولفات ها ، سولفیت ها ، تیو سولفات ها ، سولفیدها و بیش از ۲۰۰ ترکیب آلی گوگرددار در نفت شناسایی شده که شامل سولفیدها ، تیولها یا مرکاپتانها و تیوفنها را می باشند. روشهای مختلفی برای گوگردزدایی از نفت خام و سیال پالایش شده پیشنهاد شده است . این استراتژیها شامل گوگرد زدایی هیدرو ، گوگرد زدایی استخراجی ، گوگرد زدایی اکسیداسیونی ، گوگرد زدایی بیو ، گوگرد زدایی مبتنی بر آلکیلاسیون ، گوگرد زدایی مبتنی بر کلرینولیزیز و گوگرد زدایی با استفاده از آب فوق بحرانی است . بهترین روش با بهترین کارایی برای گوگرد زدایی از نفت سنگین ، اکسیداسیون خود به خودی با تجزیهٔ حرارتی است.

غلظت و ماهیت ترکیبات حاوی گوگرد در بالای نقطهٔ جوششان تغییر میکند . با افزایش در محدودهٔ نقطهٔ جوش ترکیبات گوگرد دار ، مقدار گوگرد در برش تقطیر شده افزایش می یابد ، یعنی سنگین ترین برش حاوی بیشترین مقدار ترکیبات گوگرد است . ترکیبات گوگرد دار با افزایش نقطهٔ جوش مقاومتر میشوند . خصوصیات شیمیایی گوگرد با حذف آن مستقیماً در ارتباط است . گوگرد زدایی از ترکیبات آلیفاتیک ، مثل تیولها و سولفیدها به مراتب ساده تر از گوگرد زدایی ترکیبات آروماتیک مثل تیوفنیک هاست .

در حال حاضر تکنیک اصلی و به کار گرفته شده در صنعت برای حذف گوگرد از نفت خام، گوگرد زدایی هیدرو با شکستن کاتالیتیکی سیال نفت است . این فناوری ها که قادرند گوگرد را کاملاً از نفت سنگین حذف کنند، شامل تولید هیدروژن مورد نیاز برای HDS و فراورش هستند و دمای بالایی نیاز دارند . پالایش نفت خام های سنگین تر و دارای گوگرد با حجم بالاتر (از لحاظ مالی و محیط زیستی) بسیار پر هزینه هستند؛ بنابراین به جای آن روش های جایگزین گوگرد زدایی مورد توجه قرار گرفته است . معمولاً گوگرد زدایی برای حذف گوگرد از برش های سبکتر پالایشگاه از قبیل نفتا ، فراورده تقطیر و برشهای گازوئیل سبک مطرح میشود .

گوگرد در نفت خام

گوگرد فراوانترین عنصر بعد از کربن و هیدروژن در نفت خام است . متوسط میزان گوگرد در نفت خام از ۰/۰۳ تا ۷/۸۹ درصد تغییر میکند . ترکیبات گوگرد به دو صورت آلی و معدنی در نفت خام وجود دارند. گوگرد معدنی از قبیل گوگرد عنصری ، سولفید هیدروژن و پیریت (FeS) به صورت حل نشده یا معلق در نفت خام میتواند وجود داشته باشد . منبع اصلی گوگرد را در نفت خام ترکیبات آلی از قبیل تیولها ، سولفیدها و تیوفنیکها تشکیل میدهند .

نفت خام هایی با ویسکوزیته و دانسیتهٔ بالاتر دارای مقادیر زیادی ترکیبات گوگردی پیچیده میباشند . سولفیدهای غیرحلقوی آلیفاتیک (تیو اترها) و سولفیدهای حلقوی در فرایند گوگردزدایی هیدرو یا به وسیله حرارت به آسانی حذف میشوند . به عبارت دیگر ، گوگرد موجود در حلقه های آروماتیکی ، از قبیل تیوفنها و بنزولوگها (بنزوتیوفن ، دی بنزوتیوفن ، بنزو نفتوتیوفن) مقاومت بیشتری در فرایند گوگردزدایی هیدرو و تبدیل حرارتی ، از خود نشان میدهند . حذف گوگرد موجود در نفت خام یک مسئله مهم در صنایع نفت و صنایع وابسته به آن است . حذف گوگرد از نفت خام به دلایل ذیل انجام میشود:

۱) کاهش یا محدود کردن میزان خوردگی در طول عملیات پالایش ، حمل و نقل و دستگاه های مصرف کننده از قبیل وسایل نقلیه.

۲) حذف بوی بد از محصولات نفتی.

۳) جلوگیری از آلودگی هوا و جلوگیری از انتشار دی اکسید گوگرد در محیط زیست در زمان سوختن سوختهای سنگین.

فناوری های گوگرد زدایی

۱_ گوگرد زدایی هیدرو

روش متداول صنعتی برای جدا کردن گوگرد در پالایشگاه ها ، گوگرد زدایی با هیدروژن (Hydro Desulfurization) است. در این روش از کاتالیست های متعددی استفاده می شود تا با افزودن هیدروژن به مواد نفتی بتوان ترکیبات مزاحم حاوی گوگرد را حذف نمود. اما روش HDS به طور معمول نیاز به فشار (۶۹ اتمسفر) و دمای (۵۵۰–۴۰۰ درجه) دارد. تجهیزات مخصوص گوگرد زدایی با شرایط فوق بسیار گران بوده و تنها در پالایشگاه های عظیم قابل استفاده هستند.

در این روش همزمان نفت و هیدروژن بر پایه کاتالیستی که مختص HDS است ، به راکتور وارد میشوند . کاتالیست های استاندارد HDS که بیشتر مورد استفاده قرار میگیرند ، شامل نیکل - مولیبدن/آلومینا و کبالت - مولیبدن/آلومینا هستند ، انواع زیادی از کاتالیست ها نیز در دسترس می باشند. در طول فرایند HDS گوگرد موجود در ترکیبات آلی گوگرددار ، به سولفید هیدروژن تبدیل میشود . انتخاب نوع کاتالیست به نوع کاربرد آن بستگی دارد . عموماً کاتالیست هایی مانند نیکل - مولیبدن قادرند ترکیبات را هیدروژن دار کنند؛ در صورتی که کاتالیست های کبالت - مولیبدن هیدروژن کافت بهتری هستند .

۲_ گوگرد زدایی استخراجی

گوگرد زدایی استخراجی به میزان حل شدن ترکیبات آلی گوگرد دار در حلال مشخصی وابسته است و این فرایند روش استخراج مایع- مایع نام دارد که دو فاز مایع مورد استفاده باید غیرقابل امتزاج با هم باشند. در مخزن مخلوط کن ، نفت خام و حلال با هم مخلوط می شوند و ترکیبات آلی گوگرد دار به دلیل حلالیت بیشتر در حلال، از داخل حلال استخراج می شوند. سپس در قسمت جداکننده، هیدروکربن از حلال جدا می شود. بعد از جداسازی ، هیدروکربن ها که دارای گوگرد کمتری اند، وارد فرایند ها می شوند. در طول فرایند تقطیر، ترکیبات آلی گوگرد دار از حلال جداسازی شده و حلال بازیافت میشود و دوباره در چرخه به مخزن حلال بر می گردد .گوگرد زدایی استخراجی به دلیل آسان بودن کاربرد صنعتی آن، عدم نیاز به هیدروژن و شرایط خاص فرایند، مورد توجه قرار گرفته است .مخزن مخلوط کن در شرایط دمایی نزدیک به دمای اتاق کار می کند . در نتیجه ، در این فرایند نفت خام در تبادلات شیمیایی شرکت نمی کند بلکه این فرایند ، فرایندی استخراجی و کاملاً فیزیکی است . هر چند می توان یک سری محدودیت ها را به شرح ذیل برای آن ذکر کرد:

۱) میزان حلالیت ترکیبات گوگرد دار بازده گوگرد زدایی استخراجی را در حلال محدود میکند. بنابراین، انتخاب حلال برای دستیابی به گوگرد زدایی با بازده بالاتر مهم است. راندمان انواع مختلف حلالها از قبیل استون ، اتانول و پلی اتیلن به نسبت تعداد دفعات استخراج ، 50 الی 90 درصد به دست آمده است .

۲) به منظور جداسازی حلال از نفت، باید دو فاز غیرقابل امتزاج باشند . همچنین میزان حلالیت حلال در نفت باید کمتر باشد تا مصرف حلال به کمترین مقدار ممکن برسد.

۳) میزان ویسکوزیتهٔ نفت و حلال باید تا حد امکان پایین باشد تا اختلاط و استخراج بهتر صورت بگیرد . در مورد نفت خام این یک اشکال است، زیرا استخراج باید در دماهای بالاتر صورت بگیرد تا ویسکوزیتهٔ نفت خام کاهش یابد .در صورتی که برای حلال محدودیت دمایی وجود دارد . بنابراین باید استخراج تحت فشار صورت گیرد.

۴) نقطهٔ جوش حلال باید از نقطه جوش ترکیبات آلی گوگرددار که از نفت استخراج می شوند، متفاوت باشد . به دلیل حجم بالای حلال نسبت به ترکیبات آلی گوگرد دار استخراج شده ، ترجیح میدهند تا حلالی استفاده کنند که نقطهٔ جوش بالاتری نسبت به ترکیبات گوگرد دار داشته باشد . برای استخراج ترکیبات گوگرد دار از نفت سنگین باید از یک حلال سبکتر استفاده شود که این امر منجر به افزایش هزینهٔ بازیافت میشود.

۵) حلال بازیابی شده ممکن است دارای ترکیبات استخراج شده از نفت باشد . اما نمیتواند به طور مناسبی با تقطیر بازیابی شود. در طول بازیابی حلال، غلظت این ترکیبات افزایش خواهد یافت و مرحله ای را برای حذف لازم دارد.

۳_ استخراج به وسیله مایعات یونی

استفاده از مایعات یونی برای حذف گوگرد از سوختهایی مثل سوخت دیزلی جایگزین خوبی برای حلالهای آلی مرسوم است . مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم (Imidazolinium)، پیریدینیوم (Pyridinium) یا کینولینیوم (Quinolinium) با آنیونهایی از قبیل آلکیل سولفاتها (Alkyl sulfates)، آلکیل فسفاتها (Alkyl phosphates) یا هالوژنها (Halogenes)، بیشترین مایعات یونی هستند که خواص استخراجی دارند . مایعات یونی ایده آل خواصی مثل ضریب پخش بالا برای ترکیبات گوگردی، حلالیت کمتر برای هیدروکربنها، ویسکوزیتهٔ کمتر، تسریع در جداسازی فازها بعد از مخلوط شدن و استخراج را دارند. متأسفانه استفاده از مایعات یونی واقعی برای استخراج مایع-مایع کمتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین مایعات یونی ضریب پخش بالایی برای ترکیبات گوگردی از قبیل دی بنزوتیوفن دارند. به عبارت دیگر، مایعات یونی حلالهای ایده آلی برای اجرای گوگرد زدایی استخراجی تقطیر مستقیم نیستند. در نفت سنگین موقعیت بدتر است . اگر ترکیبات آلی گوگرد دار قبلاً به ترکیبات سولفوکسید و سولفونها، اکسید شده باشند، کارایی فرایند استخراج با مایعات یونی افزایش می یابد، زیرا

ترکیبات گوگردی اکسید شده دارای ضریب توزیع بالاتری هستند. مایعات یونی حلالهایی با نقطهٔ جوش بالایی هستند و بازیابی ترکیبات گوگردی استخراج شده از مایعات یونی در مقایسه با حلالهای آلی ، چالش برانگیزتر است. بعضی از رو شهایی که هونگ و همکاران، بوسمن و همکارانش و سیبرجر و جس پیشنهاد کرده اند به شرح ذیل است :

الف - حذف مستقیم ترکیبات گوگرد دار از مایعات یونی با استفاده از تقطیر . نقطهٔ جوش ترکیبات آلی گوگرد دار سنگین تر مثل دی بنزوتیوفنهای آلکیله شده، بالا ($۳۴۰\ ^{\circ}C$) در شرایط تقطیر در خلأ است؛ پس این روش برای گوگرد زدایی برشهای نفتی سبکتر مناسب است.

ب - ترکیبات گوگرد دار به وسیلهٔ حلالی با نقطهٔ جوش کمتر دوباره می توانند استخراج شوند که در این صورت، به یک مرحلهٔ جداسازی اضافی نیاز دارند.

ج - با افزایش آب میتوان ترکیبات گوگرد دار را از مایعات یونی جداسازی کرد. اگر آب کافی به سیستم اضافه شود ، ضریب توزیع ترکیبات گوگرد دار در مایعات یونی تقریباً تا صفر کاهش می یابد. ترکیبات گوگرد دار با بعضی از هیدروکربنهای سبک استخراج شده می توانند حل شوند یا فاز سومی را در آب تشکیل دهند. ترکیبات گوگرد دار حتی ممکن است رسوب کنند. قبل از بازیابی مایعات یونی، آب باید حذف شود. برای صرفه جویی در مصرف انرژی ، فرایند تبخیر چند مرحله ای (چهار مرحله تبخیر) در دماها و فشارهای مختلف پیشنهاد شده است . مصرف انرژی در تبخیر چند مرحله ای با مصرف انرژی HDS مرسوم قابل مقایسه است. گوگردزدایی با مایعات یونی مزایای زیادی نسبت به حلالهای آلی دارد ولی موانعی مثل هزینهٔ بالا و حساس بودن بعضی از مایعات یونی نسبت به آب ، از کاربرد صنعتی آ نها می کاهد .

٤_ گوگرد زدایی جذبی

گوگرد زدایی به روش جذب، به توانایی یک جاذب جامد برای جذب انتخابی ترکیبات آلی گوگرد دار از نفت بستگی دارد.کارایی این روش به خواص مادهٔ جاذب بستگی دارد ؛ خواصی مثل انتخابی بودن روش برای ترکیبات آلی گوگرد دار نسبت به هیدروکربنها ، ظرفیت بالای جاذب ، پایداری و قابل بازیافت بودن جاذب . دو رویکرد برای گوگردزدایی جذبی را میتوان انتخاب نمود:

الف - جذب فیزیکی ، جایی که ترکیبات گوگرد دار برای جداسازی متحمل تغییرات شیمیایی نمیشوند . انرژی مورد نیاز برای بازیابی ترکیب جذب فیزیکی شده بستگی به نیروی جذب آن دارد . اما یک جذب صرفاً فیزیکی چندان سخت نیست.

ب - جذب واکنش پذیر ، شامل واکنش شیمیایی بین ترکیبات آلی گوگرد دار و سطح جاذب جامد است . گوگرد معمولاً به صورت سولفید به جاذب متصل میشود . جاذب را میتوان به صورت حرارتی یا با شستشو بازیابی کرد . گوگرد معمولاً به تناسب فرایند و طبیعت نفت خام ، به صورت H_2S یا گوگرد عنصری ، حذف میشود . مواد جاذب زیادی برای گوگرد زدایی آزمایش میشوند . جاذب هایی مثل کربن فعال شده ، زئولیت ها ، آلومینا ، سیلیکاهای بی شکل و جاذب های آلی _ فلزی (MOF) برای گوگرد زدایی از نمونهٔ نفتی ، نفتا و مادهٔ تقطیر شده آزمایش شده اند . با وجود گوگردزدایی مورد قبولی که تحت شرایط واکنشی که در آزمایشگاه و پایلوت اعمال شده است ، کارایی جاذب ها برای استعمال صنعتی هنوز کافی نیست .کاربرد این روش برای نفت سنگین دارای گوگرد زیاد ، به سبب ناتوانی مولکولهای بزرگ درگذر از منافذ کوچک جاذب و ممانعت فضایی مولکولها که جذب مؤثر را کاهش میدهد ، غیرعملی است .

موارد مصرف گوگرد در صنایع مختلف

صنعت نفت

صنعت پالایش نفت اعم از پالایش ساده و عملیات شیمیایی همراه آن (گازوئیل، گریس و دیگر فرآورده های نفتی)در حدود ۶ درصد گوگرد مصرفی را در بر می گیرد.حدود ۶۰ درصد از کل اسید سولفوریک مصرفی در این صنعت به کار می رود و تنها ۳ درصد آن صرف تولید فرآورده جدید می شود. قسمت عمده اسیدسولفوریکی که در این صنعت مصرف می شود، عنوان کاتالیست را دارد. اسید فلوئوریدریک رقیب اسید سولفوریک در این پروسه می باشد و بیشتر اسید سولفوریک مصرفی از گوگرد بازیافتی در تصفیه خانه ها و از اسیدهای آلوده برگشتی از کارخانجات برای بازسازی (دوباره سازی) تأمین می گردد.

صنایع شیمیایی

در حدود ۱۸ درصد گوگرد در صنایع شیمیایی استفاده می شود مانند ضدیخ، حشره کش ها، داروها، احیای آلومینیوم، تصفیه نفت، پاک کننده های مصنوعی، پلاستیک، کاغذ، چسب مصنوعی و اسیدی کردن چاه های نفت.

صنایع پلاستیک و فرآورده های جانشینی

گوگرد به مقادیر مختلف در تولید مواد جانشینی و پلاستیک مانند استات سلولز، سلوفان، ریون، مواد ویسکوز، قیرها و مواد نساجی به کار می رود و تا ۲ درصد از گوگرد مصرفی در کشورهای صنعتی را شامل می شود. گوگرد که به صورت ماده میانی در ساخت این محصولات به کار می رود به طور مساوی از دو بخش دی سولفور کربن و اسید سولفوریک تشکیل شده است. دی سولفور کربن را از ترکیب متان با بخار گوگرد در مجاورت کاتالیزور به دست می آورند. یک نوع پلاستیک اسفنجی با گوگرد در کانادا ساخته می شود که از آن برای پوشش لوله کشی های زیرزمینی و ساختمانی استفاده می شود.

داروسازی

گوگرد به عنوان گندزدای ملایم، ضدقارچ و ضد باکتری مورد استفاده قرار می گیرد. از این کانی به مقدار زیاد در تهیه لوسیون، کرم و پماد با غلظت ۱۰ ٪ استفاده می شود. داروهای تولید شده از گوگرد تحت عنوان لوسیون ترکیب گوگرد، اسید سالسیلیک، پماد گوگرد و ریسورسینول Resorcinal در اختیار مصرف کنندگان قرار می گیرد. در گذشته از گوگرد به عنوان داروی خلط آور و ملین استفاده می شد.کلوئید گوگرد برای درمان بیماری روماتیسم استفاده می شود که به صورت تزریقی یا خوراکی مصرف میشود و همچنین برای درمان فلج عمومی از خاصیت گوگرد برای بالا بردن درجه حرارت بدن استفاده می گردد. آبگرم های گوگرد طبیعی نیز برای درمان برخی بیماری های پوستی و ریوی و همچنین عوارض روماتیسمی تجویز می شود. گوگرد در تهیه داروهای دامپزشکی نیز کاربرد دارد.

مضرات گوگرد و دلایل حذف آن ها

ترکیبات آلی گوگرد دار بخش اعظم محتوای ترکیبات گوگردی نفت خام را تشکیل می دهند. میزان ترکیبات آلی گوگرد دار موجود در نفت خام ایران بین ۰.۲۵ تا ۳.۲۳ درصد وزنی تخمین زده شده است، لذا ایران از جمله کشورهایی است که دارای بالاترین مقدار ترکیبات آلی گوگرد دار در ذخایر نفتی خود می باشد. احتراق مواد سوختی حاصل از نفت خام مثل گازوئیل و بنزین موجب تولید و نشر اکسیدهای گوگردی شده که باعث آلودگی محیط زیست و ایجاد باران های اسیدی و غیر فعال شدن کاتالیستهای شیمیایی می شوند. همچنین باران های اسیدی موجب حل شدن مواد ساختمانی، سمی شدن دریاچه ها و از بین رفتن جنگلها می شود. درصد گوگرد زیاد در اکثر فراورده های نفتی مضر است و حذف یا تبدیل آنها به مواد بی ضرر، یکی از کارهای مهم در پالایشگاه ها است. وجود ترکیبات

گوگردی در بنزین مضر است زیرا گوگرد سبب خوردگی در قسمت های مختلف موتور می شود و مخصوصاً در زمستان به علت جمع شدن محلول در آب که در نتیجه احتراق به دست می آید و سبب خوردگی شدید میل لنگ می شود. به علاوه مرکاپتانهای محلول در مواد نفتی، مستقیماً در مجاورت هوا موجب خوردگی مس و برنج می شود. مرکاپتانها همچنین تاثیر نامطلوبی روی حساسیت سرب و ثبات رنگ فراورده ها دارد. گوگرد آزاد در صورتی که وجود داشته باشد خورنده است . گوگرد موجود در بنزین و دیگر سوخت ها نیز در اثر احتراق سبب آلودگی هوا و آزاد شدن گاز می شود. سولفورها، دی سولفورها و تیوفن ها از خورندگی کمتری برخوردار هستند اما موجب کم شدن عدد اکتان در مجاورت تترا اتیل سرب می شوند. قسمت اعظم آن در هنگام تقطیر نفت در درجه حرارت ۴۰۰ و ۳۳۰ درجه فارنهایت از نفت خارج می شوند. گوگرد در نفت کوره نیز یافت می شود. مشخصه های بحرانی نفت کوره عبارتند از گرانروی و مقدار گوگرد. در سال های آینده، با توجه به لزوم جلوگیری از آلودگی هوا، مقدار گوگرد در نفت کوره قطعاً کاهش خواهد یافت به طوری که در بعضی نقاط، فقط نفت کوره کم گوگرد مورد استفاده قرار میگیرد. نفت کوره سنگین که حاوی گوگرد بسیار کمی است خواهان بیشتری دارد که قیمت آن هم نزدیک به قیمت نفت خام اولیه است. گوگرد بر روی سرب و کیفیت محصولات نفتی نیز اثر منفی دارد. گوگرد در مازوت ایجاد خوردگی شدید نموده و در روغن ها باعث کم کردن مقاومت آنها در مقابل اکسید شدن می شود و رسوبات سختی را به وجود می آورد.