

بررسی روش‌های حذف ترکیبات گوگرددار از نفت خام

یوسفعلی قربانی*

واحد تجزیه‌های شیمیایی فیزیکی و استاندارد، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، ورودی غربی استادیوم آزادی،

تهران، ایران

دریافت: ۹۲/۳/۱۰ پذیرش: ۹۲/۷/۱۲

چکیده

به طور کلی، میزان گوگرد موجود در نفت خام، بسته به نوع منبع آن بین ۰/۰۲۵ تا بعضاً حدود ۷/۸۹ درصد وزنی متغیر است. برای مثال، نفت خام خاورمیانه حدود ۳-۱/۵ درصد وزنی گوگرد دارد. گوگرد به طور کلی به دو صورت معدنی و آلی در نفت خام وجود دارد؛ علاوه بر گوگرد عنصری سولفات، سولفیت، تیو سولفات و سولفید، بیش از ۲۰۰ ترکیب آلی گوگرددار در نفت شناسایی شده که سولفیدها، تیول‌ها، یا مرکاپتان‌ها و تیوفن‌ها را شامل می‌شود. تیوفن و دی بنزو تیوفن‌ها مولکول‌های بسیار پیچیده‌تری دارند. روش‌های مختلفی برای گوگردزدایی از نفت خام و سیال پالایش شده پیشنهاد شده است. این استراتژی‌ها شامل گوگردزدایی هیدرو، گوگردزدایی استخراجی، گوگردزدایی اکسیداسیونی، گوگردزدایی بیو، گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون، گوگردزدایی مبتنی بر کلرینولیز، گوگردزدایی با استفاده از آب فوق بحرانی است. بهترین روش با بهترین کارایی برای گوگردزدایی از نفت سنگین، اکسیداسیون خودبه‌خودی با تجزیه حرارتی است.

کلمات کلیدی: ترکیبات گوگرددار، گوگردزدایی، نفت خام، روش‌های حذف ترکیبات گوگرددار، اهمیت گوگردزدایی

مقدمه

غلظت و ماهیت ترکیبات حاوی گوگرد در بالای نقطه جوششان تغییر می‌کند. با افزایش در محدوده نقطه جوش ترکیبات گوگرددار، مقدار گوگرد در برش تقطیر شده افزایش می‌یابد، یعنی سنگین‌ترین برش حاوی بیشترین مقدار ترکیبات گوگرد است (جدول ۱) [۱]، ترکیبات گوگرددار با افزایش نقطه جوش مقاوم‌تر می‌شوند همان‌طوری که طبقه‌بندی ترکیبات مهم از تیول‌ها، سولفیدها و تیوفن در نفتا با جایگزینی ترکیبات بنزو تیوفن‌های تبخیر شده تغییر می‌کنند (جدول ۲) [۲]. در گازوئیل و باقی‌مانده سیستم خلأ، گوگرد به شکل ترکیبات بنزو تیوفن است. خصوصیات شیمیایی گوگرد با حذف آن مستقیماً در ارتباط است. گوگردزدایی از ترکیبات آلیفاتیک، مثل تیول‌ها و سولفیدها به‌مراتب ساده‌تر از گوگردزدایی ترکیبات آروماتیک مثل تیوفنیک‌هاست.

* Ghorbaniy@ripi.ir

پالایش نفت خام‌های سنگین‌تر و دارای گوگرد بالا (از لحاظ مالی و محیط زیستی) بالاست. بنابراین، روش‌های جایگزین گوگردزایی مورد توجه قرار گرفته است. عموماً بررسی‌های زیادی دربارهٔ گوگردزایی در منابع [۴]، [۵] و [۶] گزارش شده است. معمولاً گوگردزایی برای حذف گوگرد از برش‌های سبک‌تر پالایشگاه از قبیل نفتا، فرآورده تقطیر

در حال حاضر، گوگردزایی هیدرو^۱ در ترکیب با تکنیک‌هایی از قبیل زغال و شکستن کاتالیتیکی سیال نفت^۲ تکنیک‌های اصلی به کار گرفته شده در صنعت برای حذف گوگرد از نفت خام است [۳]. این فناوری‌ها قادرند گوگرد را از نفت سنگین کاملاً حذف کنند. این فناوری‌ها که شامل تولید هیدروژن موردنیاز برای HDS و فراورش‌اند، دمای بالایی نیاز دارند. هزینه

جدول ۱: توزیع ترکیبات گوگرددار در محدوده تقطیر یک نفت خام که کل گوگرد آن ۱/۲ درصد است [۱].

محدوده تقطیر (°C)	میزان گوگرد (%)	توزیع ترکیب گوگرد (%)			
		تیول‌ها	سولفیدها	تیوفن‌ها	دیگر ترکیبات*
۷۰-۱۸۰ (نفتا)	۰/۰۲	۵۰	۵۰	خیلی کم	---
۱۶۰-۲۴۰ (کروسین)	۰/۲	۲۵	۲۵	۳۵	۱۵
۲۳۰-۳۵۰ (تقطیر شده)	۰/۹	۱۵	۱۵	۳۵	۳۵
۳۵۰-۵۵۰ (نفت گاز خلأ)	۱/۸	۵	۵	۳۰	۶۰
۵۵۰ (باقی‌مانده تحت خلأ)	۲/۹	خیلی جزئی	خیلی جزئی	۱۰	۹۰

* بنزو تیوفن‌ها، دی بنزو تیوفن‌ها و سولفیدهای سنگین

جدول ۲: خواص فیزیکی ترکیبات حاوی گوگرد [۲]

ترکیب	نقطه جوش نرمال (°C)	نقطه ذوب (°C)	چگالی در ۲۰ °C (kg m ⁻³)
۱- اتان تیول (اتیل مرکاپتان)	۳۵	-۱۴۴/۴	۸۳۹/۱
دی متیل سولفید	۳۷/۵	-۹۸/۳	۸۴۸/۳
۱- پروپان تیول (پروپیل مرکاپتان)	۶۷	-۱۱۳/۳	۸۴۱/۱
تیوفن	۸۴/۲	-۳۸/۲	۱۰۶۴/۹
دی اتیل سولفید	۹۲/۱	-۱۰۳/۸	۸۳۶/۲
۱- بوتان تیول (بوتیل مرکاپتان)	۹۸/۴	-۱۱۵/۷	۸۳۳/۷
دی متیل دی سولفید	۱۰۹/۷	-۸۴/۷	۱۰۶۲/۵
تتراهیدروتیوفن (تیولان)	۱۲۱/۱	-۹۶/۲	۹۹۸/۷
دی پروپیل سولفید	۱۴۲/۴	-۱۰۲/۵	۸۳۷/۷
تیوفنول	۱۶۸/۷	-۱۴/۸	۱۰۷۶/۶
دی بوتیل سولفید	۱۸۵	-۷۹/۷	۸۳۸/۶
بنزوتیوفن (تیانفتن)	۲۲۱	۳۲	۱۱۴۸/۴
دی بوتیل دی سولفید	۲۲۶	در منبع گزارش نشده	۹۳۸/۳
دی بنزوتیوفن	۳۳۲	۹۹	در منبع گزارش نشده

را در نفت خام ترکیبات آلی از قبیل تیولها، سولفیدها و تیوفنیکها تشکیل می دهند. طبقه بندی های مهم ترکیبات آلی گوگرددار در شکل (۱) نشان داده شده است.



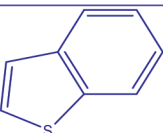
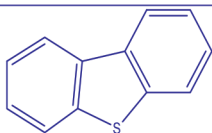
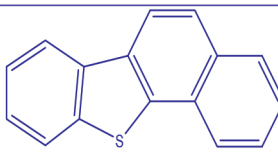




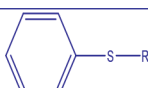
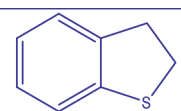
نفت خام های با ویسکوزیته و دانسیته بالاتر دارای مقادیر زیادی ترکیبات گوگرددار پیچیده می باشند. سولفیدهای غیر حلقوی آلیفاتیک (تیواترها) و سولفیدهای حلقوی در فرایند گوگردزایی هیدرو یا به وسیله حرارت به آسانی حذف می شوند. به عبارت دیگر، گوگرد موجود در حلقه های آروماتیکی، از قبیل تیوفن ها و بنزولوگها^۱ (بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن، بنزوفنتیوفن) مقاومت بیشتری در فرایند گوگردزایی هیدرو و تبدیل حرارتی، از خود نشان می دهند. 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 می شود:

(۱) حذف گوگرد باعث کاهش یا محدود شدن خوردگی در طول عملیات پالایش، حمل و نقل و دستگاه های مصرف کننده از قبیل وسایل نقلیه می شود.

و برش های نفت گاز سبک خلأ مطرح می شود. هدف این مقاله بررسی بیشتر روش های مورد استفاده برای گوگردزایی از نفت خام سنگین به طور خاص است. همان طوری که در این مقاله خواهید دید، تعدادی از روش های گوگردزایی پیشنهاد شده در مقالات فقط برای گوگردزایی از برش های سبک مناسب اند و برای نفت های سنگین نمی توانند مورد استفاده قرار گیرند. در این مقاله گوگردزایی از نفت سنگین به طور ویژه بررسی می شود.

گوگرد در نفت خام

گوگرد فراوان ترین عنصر بعد از کربن و هیدروژن در نفت خام است. متوسط گوگرد در نفت خام از ۰/۰۳ تا ۷/۸۹ درصد تغییر می کند [۷]. 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 می تواند وجود داشته باشد [۸]. منبع اصلی گوگرد

$R-SH$ تیولها	$R-S-R$ سولفیدها	$R-S-S-R$ دی سولفیدها	 تیولانها
 تیوفنها	 بنزوتیوفنها	 دی بنزوتیوفنها	 بنزوفنتیوفنها
 تیول های آلکیل	 تیول های آروماتیک	 سولفیدهای آلکیل سیکلوآریل	 سولفیدهای سایکلک
	 سولفیدهای آریل آلکیل		 1-Thiaindane

شکل ۱: طبقه بندی ترکیبات گوگرددار در نفت خام (R=Alkyl) [۸]

تبدیل می‌شود. انتخاب نوع کاتالیست بستگی به نوع کاربرد آن دارد. عموماً کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن توانایی هیدروژن‌دار کردن ترکیبات را دارند؛ در صورتی که کاتالیست‌های کبالت - مولیبدن هیدروژن کافت^۲ بهتری هستند [۹]. در نتیجه، کاتالیست‌های کبالت-مولیبدن برای HDS بخار هیدروکربن غیراشباع، مثل کراکینگ کاتالیتیکی سیال^۳، ترجیح داده می‌شوند، در حالی که کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن برای برش‌هایی که هیدروژناسیون خیلی زیادی نیاز دارند (ترکیبات غیراشباع) مناسب هستند. در نتیجه، کاتالیست‌های نیکل - مولیبدن برای HDS ترکیبات مقاوم از قبیل ۴،۶ - دی متیل دی بنزوتیوفن^۴، مناسب‌تر هستند [۱۰]. در راکتورها، اغلب کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن استفاده می‌شوند، زیرا جریان هیدروژن محدود نیست ولی زمان تماس محدود است. گاهی اوقات کاتالیست‌های کبالت - مولیبدن در راکتورهای یک مجموعه اثر بیشتری دارند [۱۱]. شرایط هیدروژن‌کاری^۵ برای نمونه در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۴۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار

(۲) حذف گوگرد باعث حذف بوی بد محصولات نفتی خواهد شد.

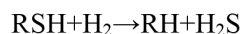
(۳) حذف گوگرد از سوخت‌های سنگین باعث جلوگیری از آلودگی هوا و جلوگیری از انتشار دی اکسید گوگرد در محیط زیست در زمان سوختن می‌شود.

فناوری‌های گوگردزدایی

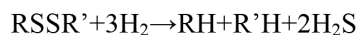
(۱) گوگردزدایی هیدرو^۱

گوگردزدایی هیدرو معمول‌ترین روش مورد استفاده برای کاهش گوگرد از نفت خام در صنعت نفت است. در این روش همزمان نفت و هیدروژن بر پایه کاتالیستی که مختص HDS است، به راکتور وارد می‌شوند. کاتالیست‌های استاندارد HDS که بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل نیکل - مولیبدن / آلومینا و کبالت - مولیبدن / آلومینا هستند، انواع زیادی از کاتالیست‌ها نیز در دسترس هستند. در طول فرایند HDS، گوگرد موجود در ترکیبات آلی گوگردار، به سولفید هیدروژن

1. Thiols



2. Disulfides

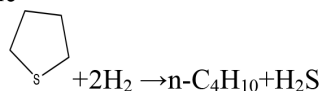


3. Sulfides

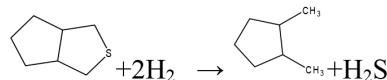
a) Open chain



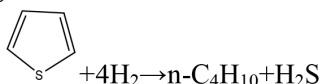
b) Cyclic



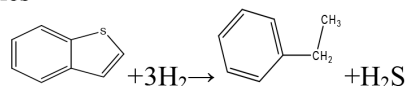
c) Bicyclic



4. Thiophenes



5. Benzothiophenes



شکل ۲: چگونگی واکنش ترکیبات گوگردی در جریان هیدروژناسیون [۱۱]

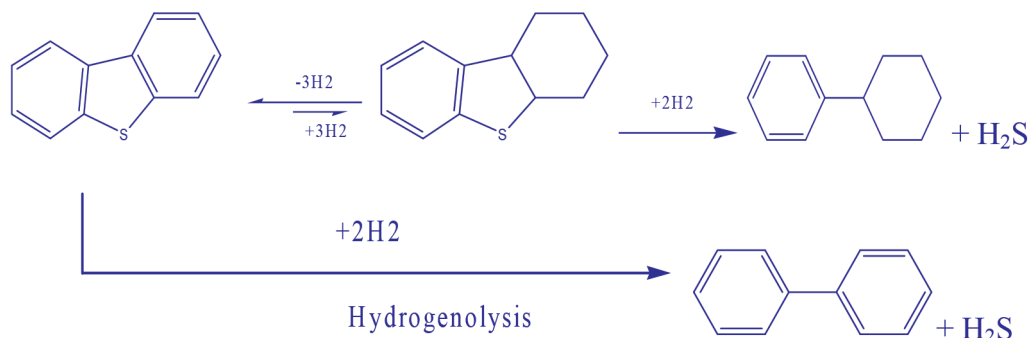
1. Hydrodesulfurization (HDS)

2. Hydrogenolysis

3. Fluid Catalytic Cracking (FCC)

4. Dimethyl DibenzoThiophene (DMDBT)

5. Hydrotreating



شکل ۳: مسیرهای گوگردزدایی هیدروژناسیون و هیدروژن کافت، نشان داده شده برای گوگردزدایی دی بنزوتیوفن [۱۳]

ارتقای نفت خام به کار می‌رود، به سبب دلایل ذکر شده در ذیل، برای نفت چندان مؤثر نبوده است:

الف - غلظت بالای فلزات که روی کاتالیست رسوب کرده و باعث غیرفعال شدن آن می‌شود.

ب - کک زدن و کثیفی سطح کاتالیست که باعث غیرفعال شدن آن می‌شود.

ج - سایز مولکول‌ها که دسترسی منافذ کاتالیست را محدود می‌کند.

د - پوشش گوگرد تیوفنیک که جذب HDS را سخت می‌کند.

۲) گوگردزدایی استخراجی^۱

گوگردزدایی به روش استخراج به حلالیت ترکیبات آلی گوگرددار در حلال معینی بستگی دارد و این فرایند را روش استخراج مایع-مایع می‌نامند که دو فاز مایع باید با هم غیرقابل امتزاج باشند. شکل (۴) عناصر قابل استخراج را به وسیله این روش نشان می‌دهد. در مخزن مخلوط‌کن، نفت خام و حلال با هم مخلوط می‌شوند و ترکیبات آلی گوگرددار به دلیل حلالیت بیشتر در حلال، در داخل حلال استخراج می‌شوند. سپس در قسمت جداکننده، هیدروکربن از حلال جدا می‌شود. بعد از جداسازی، هیدروکربن‌ها که دارای گوگرد کمتری‌اند، در فرایندها شرکت می‌کنند. در طول فرایند تقطیر، ترکیبات آلی گوگرددار از حلال جداسازی می‌شوند و حلال بازیافت می‌شود و دوباره در چرخه به مخزن حلال

۱ تا ۱۸ مگا پاسکال است. ترکیبات گوگرددار آلیفاتیک خیلی واکنش پذیرند و در طول فرایند HDS می‌توانند به طور کامل حذف شوند (شکل ۲).

ولی گوگرد موجود در حلقه‌های تیوفنیک سخت‌تر حذف می‌شود، از آن‌جا که جفت الکترون‌های تنه‌ای گوگرد در ساختار الکترون‌های پیوندهای π سیستم C=C شرکت می‌کند، پایداری رزونانس در این ترکیبات در حدود $130-120 \text{ kJ mol}^{-1}$ است که از بنزن ($170-160 \text{ kJ mol}^{-1}$) کمتر است [۱۲]، اما HDS برای این ترکیبات می‌تواند بسیار مناسب باشد. شکل (۳) دو روش گوگردزدایی را نشان می‌دهد [۱۳ و ۱۴]. کمترین مسیر محتمل، مسیر هیدروژن کافت است، به سبب دلایل ذکر شده، هیدروژن کافت مستقیم گوگرد حلقه تیوفن به علت پایداری رزونانس گوگرد، سخت است و لازمه انجام مسیر اصلی HDS، اشباعیت حلقه آروماتیک قبل از HDS است. با این حال، تعادل غلظتی محصولات هیدروژنه شده بسیار کم است، زیرا یک نیروی معنادار با هیدروژن زدایی باعث آروماتیسیته شدن ترکیب می‌شود. پایداری رزونانس تیوفن همچنین از کراکینگ جلوگیری می‌کند و به همین سبب، ترکیبات گوگردی تیوفنیک در تشکیل کک در کراکینگ کاتالیستی سیال نقش دارند [۱۵]، [۱۶]. هیدروکراکینگ هیدروژناسیون مواد آروماتیکی را تسهیل می‌کند و این امر گوگردزدایی با کراکینگ و هیدروژناسیون را ممکن می‌سازد. نمی‌توان از هیدروکراکینگ نفت سنگین برای بهبود HDS استفاده کرد. حتی HDS که به لحاظ صنعتی برای

محدودیت دمایی وجود دارد. بنابراین باید استخراج تحت فشار صورت گیرد.

۴) نقطه جوش حلال باید از ترکیبات آلی گوگرداری که از نفت استخراج می شوند، متفاوت باشد. به دلیل حجم بالای حلال نسبت به ترکیبات آلی گوگردار استخراج شده، ترجیح می دهند تا حلالی استفاده کنند که نقطه جوش بالاتری نسبت به ترکیبات گوگردار داشته باشد. برای استخراج ترکیبات گوگردار از نفت سنگین باید از یک حلال سبک تر استفاده شود که این امر منجر به افزایش هزینه بازیافت می شود.

۵) حلال بازیابی شده ممکن است دارای ترکیبات استخراج شده از نفت باشد. اما نمی تواند به طور مؤثری با تقطیر بازیابی شود. در طول بازیابی حلال غلظت این ترکیبات افزایش خواهد یافت و یک مرحله حذف لازم است.

۳) استخراج به وسیله مایعات یونی

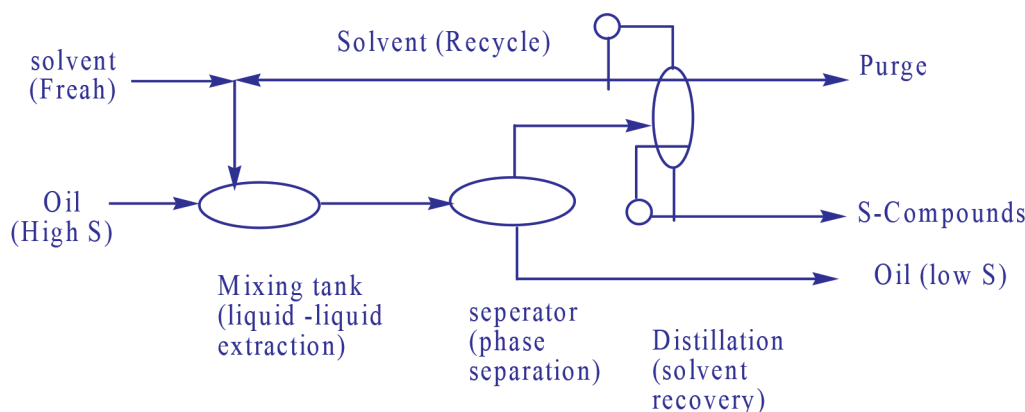
استفاده از مایعات یونی برای حذف گوگرد از سوخت هایی مثل سوخت دیزلی جایگزین خوبی برای حلال های آلی مرسوم است. در منابع مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم، پیریدینیوم یا کینولینیوم با آنیون هایی از قبیل آلکیل سولفات ها، آلکیل فسفات ها یا هالوژن ها، بیشترین مایعات یونی هستند که خواص استخراجی دارند [۱۹]. مایعات یونی ایده آل خواصی مثل ضریب پخش بالا برای ترکیبات گوگردی، حلالیت کمتر برای

بر می گردد. گوگردزدایی استخراجی به دلیل آسان بودن کاربرد صنعتی آن، نداشتن نیاز به هیدروژن و شرایط فرایند، مورد توجه قرار گرفته است. مخزن مخلوط کن در شرایط دمایی نزدیک به دمای اتاق کار می کند [۴]. در نتیجه، در این فرایند نفت خام در تبدیلات شیمیایی شرکت نمی کند بلکه این فرایند، یک فرایند استخراجی کاملاً فیزیکی است. هر چند می توان یک سری محدودیت ها را به شرح ذیل برای این فرایند ذکر کرد:

۱) بازده گوگردزدایی استخراجی را میزان حلالیت ترکیبات گوگردار در حلال محدود می کند. بنابراین، انتخاب حلال برای دستیابی به گوگردزدایی با بازده بالاتر مهم است. راندمان انواع مختلف حلال ها از قبیل استون، اتانول و پلی اتیلن بسته به تعداد دفعات استخراج، ۵۰ الی ۹۰ درصد به دست آمده است [۱۷ و ۱۸].

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

۳) ویسکوزیته نفت و حلال باید تا حد امکان پایین باشد تا اختلاط و استخراج بهتر صورت بگیرد. برای نفت خام این یک مشکل است، زیرا استخراج باید در دماهای بالاتر صورت بگیرد تا ویسکوزیته نفت خام کاهش یابد. در صورتی که برای حلال



شکل ۴: فرایند عمومی گوگردزدایی به وسیله حلالی با نقطه جوش پایین به روش استخراج [۴]

از بازیابی مایعات یونی، آب باید حذف شود. برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی، فرایند تبخیر چند مرحله‌ای (چهار مرحله تبخیر) در دماها و فشارهای مختلف پیشنهاد شده است [۱۹]. مصرف انرژی در تبخیر چند مرحله‌ای با مصرف انرژی HDS مرسوم قابل مقایسه است. گوگردزایی با مایعات یونی مزایای زیادی نسبت به حلال‌های آلی دارد، ولی موانعی مثل هزینه بالا و حساس بودن بعضی از مایعات یونی نسبت به آب، از کاربرد صنعتی آن‌ها می‌کاهد. هیچ گزارشی از کاربرد مایعات یونی برای گوگردزایی از نفت سنگین وجود ندارد. استفاده از مایعات یونی برای حذف گوگرد از نفت سنگین در حال حاضر عملی نیست.

۴) گوگردزایی جذبی^۵

گوگردزایی به روش جذب به توانایی یک جاذب جامد برای جذب انتخابی ترکیبات آلی گوگرددار از نفت بستگی دارد. کارایی این روش به خواص ماده جاذب بستگی دارد؛ خواصی مثل انتخابی بودن روش برای ترکیبات آلی گوگرددار نسبت به هیدروکربن‌ها، ظرفیت بالای جاذب، پایداری و قابل بازیافت بودن جاذب. دو رویکرد برای گوگردزایی جذبی می‌تواند اتفاق بیفتند:

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

ب - جذب واکنش‌پذیر، شامل واکنش شیمیایی بین ترکیبات آلی گوگرددار و سطح جاذب جامد است. گوگرد معمولاً به صورت سولفید به جاذب متصل می‌شود. جاذب را می‌توان به صورت حرارتی یا با شست‌وشو بازیابی کرد. گوگرد معمولاً بستگی به فرایند و طبیعت نفت خام، به صورت H_2S ، SO_x یا گوگرد عنصری، حذف می‌شود [۴].

مواد جاذب زیادی برای گوگردزایی آزمایش می‌شوند. جاذب‌هایی مثل کربن فعال شده، زئولیت‌ها، آلومینا، سیلیکاهای بی‌شکل و جاذب‌های آلی، فلزی (MOF) برای گوگردزایی از

هیدروکربن‌ها، ویسکوزیته 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 مدل از قبیل دی بنزوتیوفن دارند، ولی در مخلوط‌های مدل، ضریب توزیع در روش تقطیر مستقیم نسبتاً پایین است. به عبارت دیگر، مایعات یونی حلال‌های ایده‌آلی برای اجرای گوگردزایی استخراجی تقطیر مستقیم نیستند. در نفت سنگین موقعیت بدتر است. اگر ترکیبات آلی گوگرددار قبلاً به ترکیبات سولفوکسید و سولفون‌ها اکسید شده باشند، کارایی فرایند استخراج با مایعات یونی افزایش می‌یابد، زیرا ترکیبات گوگردی اکسیدشده دارای ضریب توزیع بالاتری هستند. مایعات یونی حلال‌هایی با نقطه جوش بالایی هستند و بازیابی ترکیبات گوگردی استخراج‌شده از مایعات یونی در مقایسه با حلال‌های آلی، چالش برانگیزتر است. بعضی از روش‌هایی که سیبجر و جس^۱ [۱۹]، هونگ^۲ و همکارانش [۲۰]، بوسمن^۳ و همکارانش [۲۱] و اسر^۴ و همکارانش [۲۲] پیشنهاد کرده‌اند به شرح ذیل است:

الف - حذف مستقیم ترکیبات گوگرددار از مایعات یونی با استفاده از تقطیر. نقطه جوش ترکیبات آلی گوگرددار سنگین‌تر، مثل دی بنزوتیوفن‌های آلکیل‌شده، بالا ($340^\circ C$) و نیازمند تقطیر در خلأ است؛ پس این روش برای گوگردزایی برش‌های نفتی سبک‌تر مناسب است.

ب- ترکیبات گوگرددار به وسیله حلالی با نقطه جوش کمتر دوباره می‌توانند استخراج شوند که در این صورت، یک مرحله جداسازی اضافی نیاز است.

ج - با افزایش آب می‌توان ترکیبات گوگرددار را از مایعات یونی جداسازی کرد. اگر آب کافی به سیستم اضافه شود، ضریب توزیع ترکیبات گوگرددار در مایعات یونی تقریباً تا صفر کاهش می‌یابد. ترکیبات گوگرددار با بعضی از هیدروکربن‌های سبک استخراج‌شده می‌توانند حل شوند یا فاز سومی را در آب تشکیل دهند. ترکیبات گوگرددار حتی ممکن است رسوب کنند. قبل

1. Seeberger and Jess

2. Haung

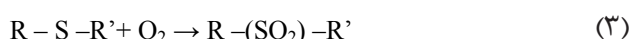
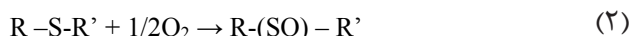
3. Bosmann

4. Esser

5. Adsorptive desulfurization

گروه‌های عاملی گوگرد در این فرایند تبدیل نمی‌شوند. این روش شیرین‌سازی برای گوگردزایی از نفت سنگین مناسب نیست، زیرا مقدار تیول برش‌های سنگین خیلی پایین است (جدول ۱).

نوعی از ODS که مناسب تبدیل نفت سنگین است، اکسیداسیون گوگرد است در حالت ترکیبات سولفید و تیوفنیک که به سولفوکسیدها و سولفون‌ها (طبق معادلات ۲ و ۳) تبدیل می‌شوند [۳۰].



سولفوکسیدها و سولفون‌ها دو مشخصه دارند که گوگردزایی را تسهیل می‌کند و آن‌ها را از ترکیبات گوگرد اکسیدنشده متفاوت می‌سازد؛ اولاً، سولفوکسیدها و سولفون‌ها قطبی‌تر هستند، این مزیت، استخراج بهتر و انتخاب‌پذیری گونه‌ها را افزایش می‌دهد. ثانیاً، نیروی پیوندی کربن با گوگرد در هنگام اکسیدشدن گوگرد کاهش می‌یابد، شکل (۳) [۳۱]، [۳۲]. بنابراین حذف گوگرد اکسیدشده با تجزیه حرارتی ساده‌تر است.

بعضی از روش‌های پیشنهادی عبارت‌اند از:

الف. اکسیداسیون ترکیبات گوگرددار در یک محیط اسیدی، با استفاده از هیدروژن پراکسید و اسیدهای کربوکسیلیک با زنجیره‌های کوتاه (اسیدفرمیک یا استیک): اکسیداسیون در دماهای پایین معمولاً در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت کنترل می‌شود. بعد از حرارت در دمای ۳۵۰ الی ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد پیوندهای بین کربن و گوگرد ضعیف می‌شود و اکسیداسیون اتفاق می‌افتد [۳۳].

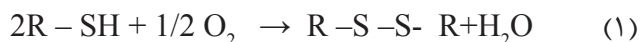
ب. اکسیداسیون ترکیبات گوگرددار توسط یک معرف اکسیدکننده در دمای ۸۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد: اکسیداسیون در حضور یک کاتالیست غیراسیدی اصلاح‌شده، با فلزات گروه 5A (از جمله وانادیم) و گروه ۸ (از جمله نیکل، پالادیم، پلاتین) به طور خودبه‌خودی انجام می‌شود. اکسیداسیون در دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد به طوری که در محدوده

نمونه نفتی، نفتا و ماده تقطیرشده آزمایش شده‌اند [۲۳-۲۶]. با وجود گوگردزایی مورد قبولی که تحت شرایط واکنشی که در آزمایشگاه و پایلوت اعمال شده است، کارایی جاذب‌ها برای استعمال صنعتی هنوز کافی نیست. کاربرد این روش برای نفت سنگین دارای گوگرد زیاد، به سبب ناتوانی نزدیکی مولکول‌های بزرگ به منافذ کوچک جاذب و ممانعت فضایی مولکول‌ها که جذب مؤثر را کاهش می‌دهد، غیرعملی است. مشکلاتی که در روش HDS وجود دارد در این روش نیز نمایان می‌شود، زیرا در هر دو روش، جذب بر روی یک سطح جامد اتفاق می‌افتد.

۵) گوگردزایی اکسیداسیونی^۱

گوگردزایی اکسیداسیونی، شامل واکنش شیمیایی بین یک ماده اکسیدکننده و گوگرد است. به طور کلی گوگردزایی اکسیداسیونی شامل دو مرحله جدا از هم است: اولین مرحله، اکسیداسیون گوگرد است که در آن ماهیت ترکیبات گوگردار تغییر می‌کند. مرحله دوم حذف گوگرد است، خواص حذفی ترکیبات گوگرد اکسیدشده (در تقابل با ترکیبات گوگرد اکسیدنشده) بررسی می‌شوند. بعضی بررسی‌هایی که اخیراً درباره ODS انجام شده در نوشته‌ها می‌توان یافت [۲۶-۲۸]. صدها مقاله‌ای که درباره ODS در دو سال گذشته تهیه شده است، نشان می‌دهد که این روش، یک مبحث مهم و مورد علاقه محققان در حال حاضر است.

معمول‌ترین کاربرد صنعتی ODS شیرین‌سازی است. شیرین‌سازی یک فرایند پالایشی است که برای تبدیل تیول‌ها به دی سولفیدها (طبق معادله ۱) به کار گرفته می‌شود [۲۹].



در صنعت، واکنش تیول‌ها در یک محیط بازی صورت می‌گیرد، این واکنش با حضور اکسیژن افزایش می‌یابد. به دلایل اقتصادی برای محلول‌های بازی از سود^۲ به عنوان باز استفاده می‌شود، از هوا به عنوان اکسیدانت و یک کاتالیست در فاز همگن برای افزایش سرعت واکنش، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرایند برای تیول‌ها انتخاب‌پذیر است، دسته دیگری از

1. Oxidative desulfurization (ODS)

2. NaOH

گوگرد در منابع وجود دارد [۳۸]. در این مبحث، دربارهٔ خوداکسیداسیونی مربوط به کاتالیست یا انتقال دهندهٔ اکسیژن جداگانه بحث خواهد شد. معمول ترین توصیف خوداکسیداسیونی مربوط به تشکیل گونه‌های هیدروپراکسید است که با اکسیژن تشکیل می‌شود. فرایند اکسیداسیون به روش مکانیسم رادیکال آزاد اتفاق می‌افتد، این مکانیسم به دلیل این که مولکول اکسیژن پارامغناطیس است، در گونه‌های دو رادیکالی بسیار مؤثر است؛ خوداکسیداسیونی در دمای کمتر از ۲۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و نزدیک فشار اتمسفر انجام می‌شود. خوداکسیداسیونی سخت تر را می‌توان در فرایندهایی از قبیل سفت کردن قیر برای تولید آسفالت جاده مشاهده کرد [۳۹]. در طول فرایند خوداکسیداسیونی نفت سنگین بعضی از ترکیبات گوگرد به صورت SO_2 حذف می‌شود. بیشتر ترکیبات گوگردار به سولفون‌ها و سولفیدها تبدیل می‌شوند که در مرحلهٔ دوم با عمل جداسازی از نفت خام حذف می‌شوند. نتایج حاصل شده نشان می‌دهد که مقدار دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ODS قیر مؤثر است. در دمای ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد، تغییری در درجهٔ واکنش رخ می‌دهد. در واقع خوداکسیداسیونی درجهٔ اول با سرعت زیاد و در دمای زیر ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد و خوداکسیداسیونی درجهٔ دوم به مقدار کم در دمای بالای ۱۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد انجام می‌شوند [۴۰]. برای مثال، اگر این روش را در خوداکسیداسیونی جزء کروسن در نظر بگیریم، با افزایش دمای اکسیداسیون تیول بیشتر حذف می‌شود، ولی حذف گوگرد از قیر به طور یکنواخت با دمای اکسیداسیونی افزایش نمی‌یابد [۴۱]. در مدت خوداکسیداسیونی نفت خام، بعضی از مولکول‌های هیدروکربنی بیش از حد اکسید می‌شوند. این فراورده‌های اکسیداسیونی تشکیل ترکیبات غیرمحلولی می‌دهند که به صورت چسب و رسوب ظاهر می‌شوند [۴۲]. پارامترهایی که روی اکسیداسیون نفت سنگین در دمای پایین اثر می‌گذارند و بعضی تغییراتی که در فرایند خوداکسیداسیونی نقش دارند در منابع گزارش شده‌اند [۴۳-۴۷]. یکی از چالش‌های کلیدی کاربرد خوداکسیداسیون برای ODS نفت

دمایی ۳۰۰ الی ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد گوگرد به صورت SO_2 آزاد می‌شود. این مرحله توسط گوگردزایی هیدرو با استفاده از کاتالیست ادامه می‌یابد [۵۸].

ج. اکسیداسیون ترکیبات گوگردار به گونه‌های گوگردی دارای اکسیژن، با تماس ترکیبات حاوی گوگرد با یک معرف اکسیدکننده در یک محیط آبی اسیدی: پیوندهای کربن و گوگرد مواد اکسید می‌شود و سپس در تماس با یک هیدروکسید فلز قلیایی گداخته و شکسته می‌شوند سپس تشکیل ترکیبات گوگرد قابل حل در آب را می‌دهند. پس از آن ترکیبات گوگردی که در آب محلول‌اند، از برش‌های هیدروکربن جداسازی می‌شوند [۳۴].

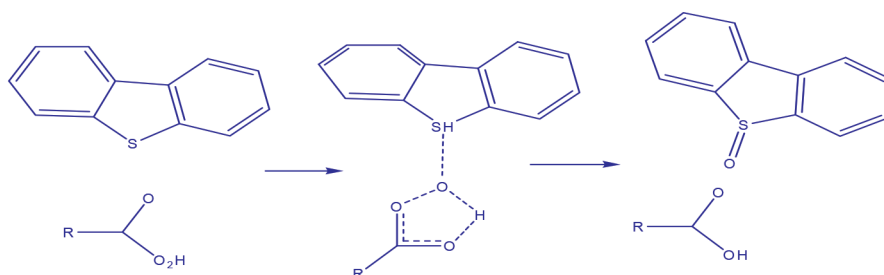
د. ترکیبات حاوی گوگرد با یک معرف اکسیدکننده، از قبیل پراکسید، اکسید می‌شوند. سپس محصول اکسید شده با یک حلال هیدروکربن پارافینیک سبک تماس داده می‌شود تا برش حاصل که دارای مقدار ترکیب گوگرد کمتری است، در داخل هیدروکربن استخراج شود [۳۵]. (این مرحله مشابه رسوب دادن آسفالتن توسط حلال آسفالتن‌زداست، آسفالتن‌های باقی مانده بیشترین ترکیبات گوگرد اکسید شده را دارا هستند).

ه. اکسیداسیون توسط یک معرف اکسیدکننده (مثل هیدروژن پراکسید)، در حضور یک اسید (مثل اسید استیک) و یک کاتالیست بر پایهٔ تیتانیوم: واکنش در دمای حدود ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد انجام می‌شود، این روش در محدودهٔ دمایی ۲۰ الی ۹۰ درجهٔ سانتی‌گراد نیز انجام شده است. کاربرد فرایند برای ترکیبات حاوی نیتروژن و گوگرد به اثبات رسیده است و با برش‌های نفت خام نیز تست شده است. در نهایت حلال و فراورده به کمک استخراج و تقطیر از هم جدا می‌شوند [۳۶]. [۳۷].

۶) اکسیداسیون خودکار^۱

خوداکسیداسیونی واژه‌ای است که به اکسیداسیون توسط اکسیژن اتمسفریک، مخصوصاً اکسیژن هوا، اشاره دارد. یک نظریهٔ کلی دربارهٔ شیمی عمومی و سینیتیک خوداکسیداسیونی

1. Autoxidation



شکل ۵: اکسیداسیون دی بنزوتیوفن به وسیله یک پروکسی اسیدی که توانایی انتقال پروتون بین مولکولی را دارد [۴۹]

اکسیداسیون نفت سنگین نیز بررسی شده‌اند. این اکسیدکننده‌ها عبارت‌اند از: اسید نیتریک، دی کرومات پتاسیم، پرمنگنات پتاسیم و ازن [۵۱ و ۵۲].

۸) اکسیداسیون کاتالیتیکی^۲

در طبقه‌بندی فرایند اکسیداسیون کاتالیستی، می‌توان یک سری از روش‌ها را متمایز و طبقه‌بندی کرد. نخست، کاتالیست‌های اکسیداسیونی وجود دارد که سد انرژی اکسیداسیون را با تسهیل واکنش اکسیداسیون خودبه‌خودی روی سطح فعال کاتالیتیکی، کاهش می‌دهند. دوم، موادی که به عنوان حامل اکسیژن عمل می‌کنند و معرف‌های اکسیداسیون فعال تری از اکسیژن هستند. سوم، کاتالیست‌هایی وجود دارند که تجزیه هیدروپراکسیدها را تسهیل می‌کنند؛ در نتیجه، در مرحله انتشار واکنش اکسیداسیون، به واکنش سرعت می‌بخشند.

تحقیقات زیادی روی اکسیداسیون کاتالیتیکی انجام شده است [۵۳]. با این حال، کاربرد کاتالیست‌های ناهمگن برای اکسیداسیون نفت سنگین از همان مشکلاتی رنج می‌برند که قبلاً برای استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن برای HDS نفت سنگین به آن‌ها اشاره شد. در دسترس نبودن کاتالیست و ایجاد رسوب موانع جدی هستند. کاتالیست همگن اشکالات مشابه را ندارد، اما نمی‌توان آن را به آسانی از نفت سنگین بازیابی کرد، که این مسائل باعث ایجاد مشکلات خاصی شده است. کاربرد کمتری برای کاتالیست‌های اکسیداسیون یا فرم‌های دیگر کاتالیست که برای جذب نفت سنگین مناسب‌اند، وجود دارد.

حامل‌های اکسیژن می‌توانند به طور انتخابی ترکیبات

سنگین اجتناب از واکنش‌های افزایشی رادیکال آزاد است. در نتیجه این واکنش‌ها، ویسکوزیته افزایش می‌یابد [۴۰]. با این حال، این روش برای حذف ۴۶ تا ۴۷ درصد گوگرد قیر دریاچه کلد^۱ به روش خوداکسیداسیونی و سپس استخراج با آب کارایی داشته است [۴۷].

۷) اکسیداسیون شیمیایی

اکسیداسیون شیمیایی مستقیم به وسیله پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، یا هیدروپراکسید آلی معمولاً در مطالعات ODS مشاهده می‌شود (شکل ۵). استفاده از گونه‌های پراکسید در آغاز این مرحله از تشکیل آرام هیدرو پراکسیدها به وسیله خوداکسیداسیونی جلوگیری می‌کند. ترکیبات حاوی گوگرد به طور مستقیم توسط هیدروپراکسیدها برای تولید محصول سولفوکسید و سپس سولفون، اکسید می‌شوند (معادله ۴) [۴۸].

پیشنهاد استفاده از پراکسید هیدروژن در ترکیب با کربوکسیلیک اسیدها، برای اکسیداسیون شیمیایی گوگرد قابل قبول است. هر چند، استوکیومتری واکنش نشان می‌دهد که حتی اگر اکسیداسیون گوگرد انتخابی باشد، دو مول پراکسید، برای هر اتم گوگردی که به سولفون اکسید می‌شود، مورد نیاز است. در عمل، بعضی از پراکسیدها خود تجزیه و به O_2 تبدیل می‌شوند (معادله ۴) و اتم‌های گوگرد را اکسید نمی‌کنند، به همین دلیل، روش اکسیداسیون شیمیایی به وسیله پراکسیدها، روشی گران است.



اکسیدکننده‌های شیمیایی دیگری از پراکسیدها برای

1.Cold

2.Catalytic oxidation

نیاز است [۵۸]. اکسیداسیون در شرایط ملایم تر بیش از حد پیش می‌رود. برای مثال، حضور نمک‌های آهن (III) در گوگردزدایی اکسیداسیون ترکیبات گوگردی تیوفنیک، با تبدیل به سولفو کسیدها و سولفونها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در منابع گزارش شده است [۵۵].

۹) اکسیداسیون فوتوشیمیایی^۲

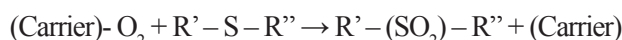
اکسیداسیون فوتوشیمیایی بهره‌وری بالا و نیاز به شرایط واکنش ملایم تری دارد [۶۱]. این روش شامل دو مرحله است: اول ترکیبات گوگرددار نفت خام به یک حلال قطبی انتقال می‌یابند و سپس ترکیبات منتقل شده به وسیله فوتواکسیداسیون (تحت تابش نور UV) تجزیه می‌شوند. شیمی اکسیداسیون فوتوشیمیایی شبیه سایر روش‌های اکسیداسیون است، اما به جای استفاده از انرژی گرمایی، از انرژی نور استفاده می‌کنند. روش‌های زیادی برای انواع مختلف نفت سبک و ترکیبات آلی گوگرددار (از قبیل تیوفن، بنزتیوفن و دی بنزو تیوفن) به کار برده شده است، [۶۱ - ۶۴]. هرچند که حذف گوگرد ۹۰ درصد و بالاتر برای نفت‌های سبک در منابع گزارش شده است. مرحله استخراج اولیه مانعی برای کاربرد این روش برای نفت سنگین است.

۱۰) اکسیداسیون فراصوت^۴

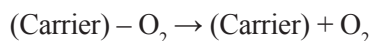
انرژی گوگردزدایی اکسیداسیون با این روش را فراصوت فراهم می‌کند، اما در شیمی اکسیداسیون اثری ندارد. این فرایند را به صورت زیر می‌توان توصیف کرد: مواد خام، اکسیدکننده‌ها، سورفکتانت‌ها و آب در یک راکتور با هم مخلوط می‌شوند تا مخلوطی از آب و مواد آلی تشکیل شود. تحت تأثیر فراصوت مخلوط به دو فاز آبی و آلی جدا می‌شوند، دما و فشار مخلوط به سرعت در یک دوره زمانی کوتاه افزایش می‌یابد [۶۵]. در عین حال، رادیکال‌های آزاد با کمک یک اکسیدکننده، به عنوان محصول اکسیداسیون، تولید می‌شوند. ترکیبات گوگردی به سولفو کسیدها، سولفون‌ها و سولفات‌ها اکسید و در فاز آبی

گوگرد را در نفت خام اکسید کند و بوسیله اکسیژن خود را دوباره بازسازی کنند. با توجه به ماهیت حامل اکسیژن، می‌توان آن را به عنوان شکلی از اکسیداسیون کاتالیزوری مشاهده کرد. این یک فرایند دو مرحله‌ای است، در ادامه طبق معادله (۶۵)، اکسیداسیون ترکیبات گوگرددار را با اکسیژن حامل و سپس بازسازی دوباره ترکیب توسط اکسیژن حامل توصیف می‌کنند [۴۸].

(۵) اکسیداسیون



(۶) بازسازی



فرایند اکسیداسیون با استفاده از غلظت‌های کمتری از یون‌های فلزی تسریع می‌شود. سرعت اکسیداسیون، در حضور کاتالیست‌هایی از قبیل فنولات‌های مس (II)، نمک‌های آهن (III) (مثل نترات آهن و بروماید آهن)، کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن، نمک‌های کبالت (II) (مثل استات کبالت و کلرید کبالت و بروماید کبالت)، فلزات گروه 5A و گروه ۸ جدول تناوبی و نمک‌ها و اکسیدهایشان (مثل: Pt، Pd، Pd، V) و کاتالیست‌های آلی آهن مثل استیل استونات آهن (III)، اتیل هگزا نوآت آهن (III) و فروسنیل متیل کتون^۲ افزایش می‌یابد [۵۴، ۵۵، ۵۶، ۵۷، ۵۸، ۵۹، ۶۰]. این یون‌های فلزی به صورت ناهمگن و با قرار گرفتن روی مواد مناسب به عنوان پایه (مثل: آلومینا، آهک سودا، کربن فعال) برای بهبود و تسریع واکنش به کار می‌روند، اما به کار بردن این کاتالیست‌ها باعث افزایش هزینه فرایند می‌شود و از طرف دیگر، دسترسی به این کاتالیست‌ها مشکل است. در حضور یون‌های فلزی دمای مورد نیاز برای گوگردزدایی کاهش می‌یابد. فلزات تجزیه هیدروپراکسیدهای آلی را تسریع می‌کنند. بسته به نوع خوراک، اکسیدکننده و کاتالیست معمولاً دما بین ۸۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مرحله اکسیداسیون تنظیم می‌شود و برای اکسیداسیون هر اتم گوگرد موجود در خوراک، ۶-۱ اتم اکسیژن فعال مورد

1. Fe (III) – Acetylacetonate
2. Ferrocenyl Methyl Ketone

3. Photochemical Oxidation
4. Ultrasound Oxidation

پیشرفت‌هایی که در طراحی راکتورها رخ داده باعث افزایش طول عمر میکروارگانیسم‌ها شده است. کاهش محدودیت‌های انتقال جرم منجر به سرعت حجمی بالاتر می‌شود در نتیجه، بهره‌وری بهتر BDS را موجب می‌شود. وقتی غلظت میکروارگانیسم‌ها زیاد می‌شود، جداسازی نیز سخت‌تر می‌شود و تجهیزات اضافی برای شکستن امولسیون نفت - آب مورد نیاز است [۷۱]. در حال حاضر، گوگردزدایی نفت خام به روش BDS به چند دلیل به صورت تجاری به کار گرفته نشده است؛ این دلایل به طور عمده، مسئله تدارکات و بهداشت، حمل و نقل، ذخیره سازی و استفاده از میکروارگانیسم‌ها در زمینه تولید یا در محیط پالایشگاه‌اند.

۱. گوگردزدایی بیو هوازی^۲

BDS هوازی به عنوان یک روش جایگزین برای گوگردزدایی هیدرو از نفت خام پیشنهاد شد. گزارش شده است که BDS توسط میکروارگانیسم *Pantoea agglomerans* D23W3 منجر به حذف ۶۱ درصدی گوگرد از نفت سبک که در اصل شامل ۰/۴ درصد گوگرد و حذف ۶۳ درصدی گوگرد از نفت سنگین که دارای ۱/۹ درصد گوگرد است، شده است. با ترکیب ODS و BDS، حذف گوگرد از نفت سنگین تا ۹۱ درصد امکان پذیر شده است [۷۴].

در محدوده دمایی ۵۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد، میکروارگانیسم *Alcaligenes xylosoxidans* خیلی مؤثر و به صورت انتخابی برای روش BDS عمل می‌کند. اعضای طبقه میکروارگانیسم *Alcaligenes* پیوندهای C-S-C در ترکیبات پیچیده آلی گوگرددار را می‌شکنند تا ترکیبات گوگرددار معدنی تولید کنند (شکل ۶) [۷۵]. تحت شرایط هوازی، سولفات‌ها محصول گوگردزدایی به روش اکسید کردن هستند. سولفات‌های تولیدشده محلول در آب هستند و می‌توانند با فاز آبی حذف شوند. در برخی مواقع در روش BSD، H₂S نیز تولید می‌شود. میکروارگانیسم‌های دیگری که برای شناسایی شده‌اند عبارت‌اند از: ردوکوکوس^۳، اریترپولیس^۴ D-1 و IGTS8، ردوکوکوس ATCC55301 ECRD-1 UM3، SY1، B1 و

استخراج می‌شوند. بعد از کامل شدن استخراج، سولفون‌ها و سولفات‌ها، از سیستم حذف می‌شوند. این روش برای حذف ترکیبات گوگردی از سوخت دیزل در حضور هیدروژن پراکسید به کار برده شده است: تابش فراصوت یک منبع انرژی است و استیک اسید و فسفریک اسید به عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند [۶۶]. آزمایش مشابهی نیز با روغن مدل انجام شده است (دی بنزو تیوفن حل شده در تولوئن) [۶۷]. در مطالعه دیگری گوگردزدایی با کمک انرژی فراصوت و سپس استخراج در سوخت‌های دیزلی مختلف در حضور هیدروژن پراکسید با یک کمپلکس فلزی و نمک‌های آمونیوم چهارتایی به عنوان کاتالیست انجام شده است، این روش در یک دوره کوتاه زمانی و تحت شرایط محیطی، ۹۵ درصد گوگرد را حذف کرده است [۶۸]. اگرچه گوگردزدایی به کمک فراصوت سطح بالایی از گوگردزدایی را فراهم می‌کند، دارای مشکلاتی است؛ اول این که استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسدانت گران است. دوم محدودیت‌ها و مشکلاتی برای تولید دستگاه فراصوت وجود دارد. علاوه بر این، پراکسید هیدروژن می‌تواند باعث تشکیل امولسیون روغن-آب شود که تماس آب با روغن را زیاد می‌کند و وقت زیادی برای جداسازی آن‌ها صرف می‌شود [۶۹]. مشکلاتی که در بالا به آن‌ها اشاره شد، هنگام استفاده از نفت سنگین تشدید می‌شوند.

(۱) گوگردزدایی بیو^۱

گوگردزدایی بیو در دما و فشار پایین و در حضور میکروارگانیسم‌هایی صورت می‌گیرد که توانایی تخریب ترکیبات گوگردی را دارند، گوگردزدایی در نفت خام به طور مستقیم با انتخاب گونه‌های میکروبی مناسب امکان پذیر می‌شود [۷۰]. از مزایای بالقوه BDS سرمایه کم و قیمت پایین آن است. طبق گزارشاتی که ارائه شده است، BDS در مقایسه با HDS، تقریباً نصف سرمایه و ۱۵ درصد قیمت کمتر است [۷۱-۷۳]. طول عمر میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در فرایندهای BDS کوتاه و در حدود ۱-۲ روز است، اما این زمان تا ۱۶-۸ روز نیز افزایش یافته است (۴۰۰-۲۰۰ ساعت) [۷۱].

1. Biodesulfurization (BDS)
2. Aerobic Biodesulfurization

3. Rhodococcus
4. erythropolis

گوگردزدایی ترکیبات گوگرددار مدل و نفت خام مناطق مختلف استفاده شده است [۸۲، ۸۳، ۸۴]. با این روش می‌توان بیشتر گوگرد را از برش‌های سنگین‌تر نفت خام و برش‌های سبک‌تر حذف کرد. بعضی ترکیبات گوگرددار به طور کامل حذف می‌شوند، در صورتی که روی بقیه ترکیبات هیچ اثری ندارند، یعنی باکتری‌ها ترکیبات گوگرددار آروماتیک را نسبت به ترکیبات گوگرددار آلیفاتیک بیشتر تخریب می‌کنند. در طبقه‌بندی ترکیبات تیوفنیک، نشان داده شده است که باکتری دسولفوویریو دسولفوریکانس M6، ۹۶ درصد بنزوتیوفن و ۴۲ درصد دی بنزوتیوفن را تبدیل و حذف می‌کند [۸۲].

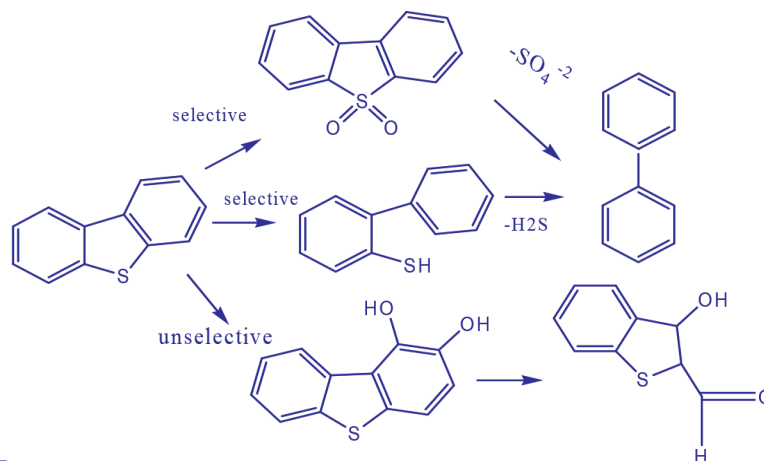
میکروارگانیزم‌های دیگر، شامل باکتری‌های اسکابیوم و دسولفوویریو لانگ-ریچی دسولفوئیکروبیوم دسولفومیکروبیوم^{۱۱}، فقط قادرند ۱۰ درصد دی بنزوتیوفن در مخلوط مدل با کروسن را تبدیل کنند. باکتری‌های احیاکننده دیگری برای سولفات از گونه دسولفوویریو مثل باکتری‌های دسولفوویریو ولگاریس^{۱۲} و دسولفوویریو دسولفوریکانس عملکرد ضعیفی دارند. آزمایش‌های تحت شرایط بی‌هوازی کنترل‌شده، گوگردزدایی قابل قبولی از دی بنزوتیوفن را نشان نداده‌اند یا کاهش درخور توجهی در میزان گوگرد موجود در

UM9، MC501، اگروباکتریوم^۱، میکوباکتریوم^۲ G3، گردونا^۳، GYKS1، کلب سیلا^۴، زانتوموناس^۵، نکاردیا گلوبولوا^۶، ترموفیلیک پانی باسیلوس^۷ و بعضی گونه‌های سیتوکروم^۸ P450.

طبق گزارش عملکرد گوگردزدایی در منابع، میزان حذف گوگرد به ترتیب ۳۰-۷۰ درصد از محصول تقطیر میانی، ۴۰-۹۰ درصد از سوخت دیزل، ۶۵-۷۰ درصد از دیزل هیدروژن‌کاری، ۲۰-۶۰ درصد از نفت گاز سبک، ۲۰-۶۰ درصد از نفت خام است [۷۳، ۷۴-۷۸]. بسته به نوع گونه‌ها، ممکن است ویژگی‌هایی برای ترکیبات خاص گوگرد وجود داشته باشد و مسیرهای متابولیک لزوماً به گوگرد محدود نمی‌شوند [۷۹، ۸۰]. با برجا ماندن روش BDS به کارایی گوگردزدایی و انتخاب‌پذیری گوگرد و کربن بستگی دارد.

۲. گوگردزدایی بیو بی‌هوازی^۹

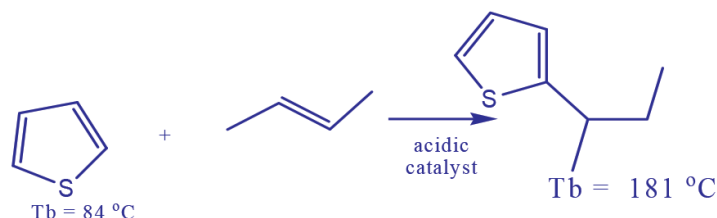
مزیت اصلی فرایند بی‌هوازی نسبت به هوازی، عدم اکسیداسیون هیدروکربن‌ها به ترکیبات نامطلوب از قبیل محصولات رنگی و مواد چسبناک ناچیز است [۸۱]. باکتری احیا کننده سولفات دسولفوویریو دسولفوریکان^{۱۰} M6، برای



شکل ۶: گوگردزدایی بیو بی‌هوازی انتخابی و غیرانتخابی به وسیله میکروارگانیزم آلکالیجنس جنوس^{۱۳} [۷۵]

1. Agrobacterium
2. Mycobacterium
3. Gordona
4. Klebsiella
5. Xanthomonas
6. Nocardia globelula
7. thermophilic Paenibacillus

8. Cytochrome
9. Anaerobic Biodesulfurization
10. Desulfovibrio desulfuricans (SRB)
11. Desulfomicrobium scambium and Desulfovibrio long-reachii
12. Desulfovibrio vulgaris
13. Alcaligenes genus



شکل ۷: گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون، آلکیلاسیون کاتالیز اسیدی تیوفن با ۲- بوتن نشان داده شده است که دمای نقطه جوش محصول افزایش می‌یابد [۸۷]

نفت گاز خلأ و قیر طبیعی همراه ماسه مشاهده نشده است [۸۵]. نفت به طور مؤثری صورت می‌گیرد. در مورد آلکیلاسیون کربن نیازی به جداسازی با روش تقطیر نیست که این باعث ساده‌تر شدن جداسازی می‌شود. این روش برای گوگردزدایی ترکیبات گوگرددار آروماتیک مناسب نیست. از آنجا که نفت سنگین حاوی مواد آروماتیک است، این فناوری برای گوگردزدایی از نفت‌های سنگین مناسب نیست.

۱۲) گوگردزدایی بر پایه آلکیلاسیون^۱ ۱. آلکیلاسیون کربن

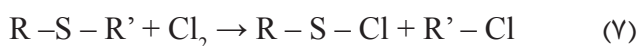
گوگردزدایی بر پایه آلکیلاسیون با ترکیبات تیوفنیک گوگرددار در مقیاس کوچک آزمایش شده است. این روش در مقیاس بزرگ تجاری برای نفت سبک به کار رفته است [۸۶].

آلکیل‌دار کردن مبتنی بر گوگردزدایی به طور ویژه برای ارتقای بنزین اولفینی سرشار از ترکیبات تیوفنیک طراحی شده است. این جریان شامل الفین و دارای عدد اکتان بالایی است که تا حدودی روی الفین بالای آن حساب می‌کنند. زمانی که نفتای FCC توسط HDS گوگردزدایی می‌شود، الفین‌ها اشباع می‌شوند و عدد اکتان کاهش می‌یابد که از جداسازی مبتنی بر آلکیلاسیون اجتناب می‌شود [۸۷]. کاربرد این نوع تکنولوژی گوگردزدایی به کاهش تقطیر گسترده یا کاهش تقطیر سنگین غیرعملی است. در هر دو فاصله جداسازی توسط تقطیر به سبب همپوشانی نقطه جوش مشکل است و نیازمند حذف ترکیبات گوگردی آلکیل‌شده به عنوان محصول تحتانی است. این فناوری برای گوگردزدایی از نفت سنگین مناسب نیست.

۲. آلکیلاسیون گوگرد

ترکیبات تیوفنیک با ید و متان^۲ در حضور تترا فلئوروبورات^۳ نقره^۴ واکنش می‌دهند تا نمک‌های S- متیلات سولفونیوم تولید کنند (شکل ۸). [۸۸، ۸۹]. این ترکیبات گوگرد آلکیل‌ه و سپس از نفت به صورت رسوب حذف می‌شود. در نتیجه، گوگردزدایی

۱۳) گوگردزدایی مبتنی بر کلرولیز^۴
کلرولیز شامل شکستن پیوندهای C-S و S-S از طریق عمل کلر است (معادله ۸ و ۹) [۹۰].



این فرایند در دمای بین (۲۵-۸۰ °C) و فشار نزدیک اتمسفر انجام می‌شود و به زمان کوتاهی نیاز دارد. این فرایند نیازمند مخلوط شدن خوب نفت و گاز کلر است و نیاز به تجهیزاتی دارد که در مقابل خوردگی و در حضور کلر از خود مقاومت نشان دهد. در دمای متوسط و در حضور آب، کلرولیز بعد از هیدرولیز و اکسیداسیون گوگرد ادامه می‌یابد. بهترین نسبت حجمی کاری نسبت ۳:۱۰ آب به نفت است. این روش با شست‌وشو دادن توسط مواد آبی و سوزاننده ادامه می‌یابد تا محتویات گوگرد و کلر تولیدی حذف شود. حدود ۷۵ تا ۹۰ درصد کل گوگرد در یک ساعت می‌تواند حذف شود.

1. Alkylation-Based Desulfurization
2. CH₃I

3. Ag-BF₄
4. Chlorinolysis-Based Desulfurization

ب. بیشتر گوگرد به صورت ساختار تیوفنیک هستند. ج. یک افزایشی در گونه‌های رسوب‌گرفتگی از قبیل فلزات و پیش‌ماده‌های کُک وجود دارد. د. دانسیته، وزن مولکولی، دمای نقطه جوش و ویسکوزیته افزایش می‌یابد. ه. افزایش مقدار آسفالتن و تمایل به رسوب‌دهی مشاهده می‌شود.

روش‌های مختلفی برای گوگردزدایی از نفت خام و سیال پالایش‌شده پیشنهاد شده است. این استراتژی‌ها شامل گوگردزدایی هیدرو، گوگردزدایی استخراجی، گوگردزدایی اکسیداسیونی، گوگردزدایی بیو، گوگردزدایی مبتنی بر آلکیلاسیون، گوگردزدایی مبتنی بر کلرینولیز و گوگردزدایی با استفاده از آب فوق بحرانی است. با وجود تنوع در روش‌های گزارش‌شده در مقالات، تعداد کمی از استراتژی‌ها برای گوگردزدایی از نفت خام مناسب‌اند. این عمدتاً به دلیل خواص نفت خام، از قبیل مقدار گوگرد بالا، ویسکوزیته زیاد، نقطه جوش بالا و ماهیت مقاوم ترکیبات گوگرددار است. مشاهدات خاصی که در ادامه می‌آید گوگردزدایی مقالات و کاربرد فنون مختلف گوگردزدایی را برای نفت سنگین بررسی می‌کند:

الف. ماهیت رسوب، ویسکوزیته بالا و بزرگی مولکول‌ها در نفت سنگین، اثر فرایندهایی که نیازمند یک ماده جامد به عنوان کاتالیست یا جاذب هستند را تضعیف می‌کند.

ب. ماهیت نقطه جوش بالا، ویسکوزیته بالا و پیچیدگی نفت سنگین به کارگیری ترندهای جداسازی را که روی استخراج انتخابی و تبخیر تکیه دارد، مشکل می‌سازد. این حتی زمانی که مولکول‌های گوگرد به طور انتخابی توسط آلکیلاسیون، اکسیداسیون یا کلرینولیز قبل از جداسازی، تبدیل می‌شوند نیز صادق است.

ج. گوگردزدایی بیو ممکن است که گوگردزدایی موفق باشد، اما موانع نسبت داده شده به مقاومت طبیعی مولکول‌های گوگردی که باید متابولیز شوند، از قبیل ویسکوزیته بالا و پیچیدگی نفت سنگین وجود دارد. میکروارگانیسم‌هایی که به طور ویژه گوگرد بالایی نیاز دارند راهی برای غلبه بر

۱۴) گوگردزدایی مبتنی بر آب فوق بحرانی^۱

اثر آب فوق بحرانی در گوگردزدایی نفت کم است [۹۱]. هدف استفاده از SCW (نقطه بحرانی آب: ۳۷۴ °C و ۲۲/۱ MPa) به عنوان محیط واکنش است تا پیوندهای C-S را بشکند. طبق آزمایشاتی که در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۵ مگاپاسکال انجام شده است نشان داده است که ترکیبات آروماتیک گوگرددار در SCW واکنش نمی‌دهند، اما ترکیبات غیرآروماتیک می‌توانند تبدیل شوند. یافته‌های مشابهی کاتریتزکی^۲ و همکاران گزارش کرده‌اند [۹۲]، کسی که مطالعات گسترده‌ای در تبدیل ترکیبات گوگردی در آب فوق بحرانی و زیر بحرانی انجام داد. برخی از مزایای استفاده از SCW برای تولید H₂ گزارش شده است، همچنین استفاده از SCW به عنوان بستری برای هیدروژن‌کاری قیر طبیعی آتاباسکا^۳ گزارش شده است [۹۳]. بهترین نتایج گوگردزدایی با SWC زمانی به دست آمد که از کاتالیزورهای موسوم به hydrotreating، که تسهیل‌کننده HDS است، به سیستم اضافه شد [۹۴]. نتایج تجربی نشان می‌دهد که SCW به تنهایی نمی‌تواند گوگرد را به طور درخور ملاحظه‌ای حذف کند، اما در ترکیب با H₂ و کاتالیست‌های موسوم به HDS، ناخالصی‌های گوگرد و فلزات دیگر می‌توانند حذف شوند. در حضور کاتالیست، گوگردزدایی به طور عمده با تشکیل رسوبات غنی از گوگرد اتفاق می‌افتد. محصول حاوی مقدار زیادتری آسفالتن نسبت به خوراک است.

مزایای اصلی SWC رقت، رسوب گونه‌های غنی از گوگرد و تولید H₂ توسط بخار آب است. بنابراین SWC به تنهایی برای گوگردزدایی واقعاً پاسخگو نیست [۹۵].

نتیجه‌گیری

هدف از این بررسی گوگردزدایی کلی نیست، بلکه هدف بررسی و ارزیابی گوگردزدایی از نفت خام به طور ویژه است. بعضی تفاوت‌های مهم بین نفت‌های سنگین و سبک‌تر که فناوری گوگردزدایی باادام را تعیین می‌کنند، وجود دارند. به طور کلی، موادی که باید گوگردزدایی شوند، سنگین‌تر هستند. الف. غلظت گونه‌های حاوی گوگرد زیاد می‌شود.

1. Supercritical Water-Based Desulfurization (SCW)

2. Katritzky

3. Athabasca

نمی‌شود. گوگردزدایی را که در خصوص آب فوق بحرانی گزارش شده است، می‌توان به فرم‌های دیگر گوگردزدایی نسبت داد. و. اکسیداسیون خودبه‌خودی (اکسیداسیون توسط هوا به عنوان اکسیدکننده) یک استراتژی مناسب برای نفت سنگین است. اکسیداسیون خودبه‌خودی منجر به گوگردزدایی کمی می‌شود به همین سبب، باید این روش با مرحله حذف گوگرد ترکیب شود. تجزیه حرارتی ماندگارترین روش گوگردزدایی برای نفت سنگین بعد از اکسیداسیون است. ز. ترکیبات شامل اکسیداسیون با بیوگوگردزدایی، پردازش‌های حرارتی و گوگردزدایی هیدروژناسیون مورد توجه قرار گرفته است.

محدودیت‌های حمل و نقل‌اند. د. تبدیل واکنش‌پذیری انتخابی ترکیبات گوگرد به یک معرف استوکیومتری با قیمت پایین و فله‌ای که نمی‌تواند تأمین شود، نیاز دارد. این فرایند گوگردزدایی شانسی کمی از نظر صرفه‌جویی اقتصادی دارد. نفت سنگین مقدار گوگرد بالایی دارد و مقدار معرف مورد نیاز برای گوگردزدایی نیز بسیار بالاست. از لحاظ صنعتی، H_2 به کار گرفته می‌شود که به طور نوعی از CH_4 و H_2O تولید می‌شود. مواد شیمیایی احتمالاً خیلی گران هستند. این باعث آلکیل‌اسیون، کلرونولیز و تعدادی از فرایندهای اکسیداسیونی برای گوگردزدایی می‌شود. ه. آب فوق بحرانی به خودی خود، منجر به گوگردزدایی

منابع

1. Heinrich G, Kasztelaan S Hydrotreating. In: Leprince P (ed) Petroleum Refining. Conversion Processes, vol 3. Editions Technip, Paris, 2001, pp. 533–573.
2. Weast RC CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press, Boca Raton, 1988.
3. Rana MS, Sa´mano V, Ancheyta J, Diaz JAI, A review of recent advances on processing technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel vol.86, 2007, pp. 1216–1231.
4. Babich IV, Moulijn JA, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. Fuel, Vol. 82, 2003, pp. 607–631.
5. Ito E, Van Veen JAR, on novel processes for removing sulphur from refinery streams. Catal Today, Vol. 116, 2006, pp. 446–460.
6. Pawelec B, Navarro RM, Campos-Martin JM, Fierro JLG, towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. Catal Sci Technol, Vol. 1, 2011, pp. 23–42.
7. Mehran S, Amarjeet B, Argyrios M, Biodesulfurization of refractory organic sulphur compounds in fossil fuels. Biotechnol Adv, Vol. 25, 2007, pp. 570–596.
8. Agarwal P, Sharma DK, Comparative studies on the biodesulfurization of crude oil with other desulfurization techniques and deep desulfurization through integrated processes. Energy Fuels, Vol. 24, 2010, pp. 518–524.
9. Topsøe H, Clausen BS, Massoth FE, Hydrotreating catalysis. Sci Tech, Vol. 11, 1996, pp. 1–310.
10. Bataille F, Lemberton JL, Michaud P, Pe´rot G, Vrinat M, Lemaire M, Schulz E, Breyse M, Kasztelan S, Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization: promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. J Catal, Vol. 191, 2000, pp. 409–422.
11. Lecrenay E, Sakanishi K, Mochida I, Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulphur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: activity and reaction scheme. Catal Today, Vol. 39, 1997, pp.13–20.
12. Hochgesang FP, In: Hartough HD (ed) Thiophene and its derivatives. Interscience, New York, p 86, 1952.
13. Babich IV, Moulijn JA, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil

- refinery streams: a review. *Fuel*, Vol. 82, 2003, pp. 607–631.
14. Ho TC, Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catal Today*, Vol. 98, 2004, pp. 3–18.
 15. Corma A, Martí'nez C, Ketley G, Blair G, On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking. *Appl Catal A*, Vol. 208, 2001, pp.135–152.
 16. Santana RC, Do PT, Santikunaporn M, Alvarez WE, Taylor JD, Sughrue EL, Resasco DE, Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels. *Fuel*, Vol. 85, 2006, pp. 643–656.
 17. Izumi F, Tetsuo A, Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil. U.S. Patent, 5,753,102, 1995.
 18. Paulino F, Process for the removal of sulfur from petroleum fractions. U.S. Patent 5,582,714, 1995.
 19. Seeberger A, Jess A, Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulphur compounds by ionic liquids: a contribution to a competitive process design. *Green Chem*, Vol.12, 2010, pp. 602–608.
 20. Haung C, Chen B, Zhang J, Liu Z, Li Y, Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids. *Energy Fuels*, Vol. 46, 2004, pp. 111–150.
 21. Bosmann A, Datsevich L, Jess A, Lauter A, Schmitz C, Wasserscheid P, Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chem Commun*, Vol. 7, 2001, pp. 2494–2495.
 22. Esser J, Wasserscheid P, Jess A, Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chem*, Vol. 6, 2004, pp. 316–322.
 23. Salem ABSH Naphtha desulfurization by adsorption. *Ind Eng Chem Res*, Vol. 33, 1994, pp. 336–340.
 24. Salem ABSH, Removal of sulphur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents. *Chem Eng Technol*, Vol. 20, 1997, pp. 342–347.
 25. Irvine RL, Benson BA, Varraveto DM, IRVAD TM Process— low cost breakthrough for low sulphur gasoline. In: NPRA 1999 Annual Meeting, San Antonio, Texas, 21–23 March 1999, Paper AM-99-42, 1999.
 26. Brieva GB, Campos-Martin JM, Al-Zahrani SM, Fierro JLG, Removal of refractory organic sulphur compounds in fossil fuels using MOF sorbents. *Glob NEST J*, Vol. 12, 2010, pp. 296–304.
 27. Anisimov AV, Tarakanova AV, Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russ J Gen Chem*, Vol. 79, 2009, pp. 1264–1273.
 28. Ismagilov Z, Yashnik S, Kerzhentsev M, Parmon V, Bourane A, Al-Shahrani FM, Hajji AA, Koseoglu OR, Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. *Catal Rev Sci Eng*, Vol.53, 2011, pp. 199–255.
 29. Marty C, White product refining by sweetening. In: Leprince P (ed) *Petroleum refining. Conversion processes*, Editions Technip, Paris, Vol.3, 2001, pp. 503–532.
 30. Plesnicar B, Oxidation with peroxy acids and other peroxides. In: Trahanovsky WS (ed) *Oxidation in organic chemistry. Part C (Organic chemistry; A series of monographs*, Academic Press, New York, Vol 5, 1978, pp. 211–294.
 31. McMillen DF, Golden DM, Hydrocarbon bond dissociation energies. *Ann Rev Phys Chem* Vol.33, 1982, pp. 493–532.
 32. Herron JT, Thermochemistry of sulfoxides and sulfones. In: Patai S, Rappoport Z, Stirling C (eds) *The chemistry of sulphones and sulfoxides*. Wiley, Chichester, 1988, pp. 95–106.
 33. Webster AB, Small NJH, Rigby R, Desulfurization of heavy oils. Patent US 3,163,593 (Shell), 1964.
 34. Wallace TJ, Heimlich BN, Desulfurization of petroleum residua. Patent US 3,505,210 (Esso research and engineering), 1970.

35. Cole EL, Wilson RF, Herbstman S, Desulfurization of a heavy hydrocarbon fraction. Patent US 3,551,328 (Texaco), 1970.
36. Litz KE, Dutta P, Lewis S, Rossetti M, Pawlson J, Ullman T, Amaratunga G, Vreeland JM, Jordan TM, Product containing monomer and polymers of titanyles and methods for making same. Patent application WO2008/153633 (Auterra), 2008.
37. Litz KE, Jordan TM, Rossetti M, Loughran AJ, Vreeland JM, Sulfoxidation catalysts and methods and systems of using same. Patent application WO2009/120238 (Applied nanoworks), 2009.
38. Pasiuk-Bronikowska W, Ziajka J, Bronikowski T, Autoxidation of sulphur compounds. Ellis Horwood, New York, 1992.
39. Vassiliev NY, Davison RR, Williamson SA, Glover CJ, Air blowing of supercritical asphalt fractions. *Ind Eng Chem Res*, Vol. 40, 2001, pp. 1773–1780.
40. Babu DR, Cormack DE, Low temperature oxidation of Athabasca bitumen. *Can J Chem Eng*, Vol. 61, 1983, pp. 575–580.
41. Paniv PM, Pysh'ev SV, Gaivanovich VI, Lazorko OI, Current problems, nontraditional technologies, noncatalytic oxidation desulfurization of the kerosene cut. *Chem Tech Fuels Oils*, Vol. 42, 2006, pp. 159–166.
42. Bolshakov GF, The effect of organic sulphur compounds on oxidation process of hydrocarbon fuels. *J Sulfur Chem*, Vol. 7, 2007, pp. 379–392.
43. Moschopedis SE, Speight JG, Oxidation of a bitumen. *Fuel*, Vol. 54, 1975, pp. 210–212.
44. Noureldin NA, Lee DG, Mourits FM, Jha KN, Chemical changes accompanying the low temperature oxidation of heavy oil. *AOSTRA J Res*, Vol. 3, 1987, pp. 155–161.
45. Xu HH, Okazawa NE, Moore RG, Mehta SA, Laureshen MG, Mallory DG, In situ upgrading of heavy oil. *J Can Petrol Tech*, Vol. 40, 2001, pp. 45–53.
46. Jia N, Moore RG, Mehta SA, Fraassen KV, Ursenbach MG, Zalewski E, Compositional changes for Athabasca bitumen in the presence of oxygen under low temperature conditions. *J Can Petrol Tech*, Vol. 44, 2005, pp. 51–57.
47. Javadli R, De Klerk A, Desulfurization of heavy oil—oxidative desulfurization (ODS) as potential upgrading pathway for oil sands derived bitumen. *Energy Fuels*, Vol 26, 2012, pp. 594–602.
48. Attar A, Corcoran WH, Desulfurization of organic sulphur compounds by selective oxidation. 1. Regenerable and nonregenerable oxygen carriers. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, Vol. 17, 1978, pp. 102–109.
49. Curci R, Edwards JO, Peroxide reaction mechanisms: polar. In: Swern D (ed) *Organic peroxides*, vol 1. Wiley, New York, 1970, pp. 199–264.
50. Plesnic'ar B, Oxidation with peroxy acids and other peroxides. In: Trahanovsky WS (ed) *Oxidation in organic chemistry. Part C (Organic chemistry; A series of monographs, vol 5)*. Academic Press, New York, 1978, pp. 211–294.
51. Moschopedis SE, Speight JG, Water-soluble derivatives of Athabasca asphaltenes. *Fuel*, Vol. 50, 1971, pp. 34–40.
52. Escobar G, Patino P, Acevedo S, Escobar O, Ranaudo MA, Pereira JC, Interfacial properties of the products of ozonolysis of Hamaca crude oil. *Petrol Sci Technol*, Vol. 19, 2001, pp. 107–118.
53. Sheldon RA, Kochi JK, *Metal-catalysed oxidations of organic compounds*. Academic Press, New York, 1981.
54. Varnakova GV, Mashkina AV, Masagutov RM, Sharipov AK, Kirik NP, Zagryatskaya LM, Suleimanova

- ZA, Oxidation of organic sulphides and sulfoxides by oxygen in the presence of copper complexes. *React Kinet Catal Lett*, Vol. 2, 1985, pp. 33–39.
55. Ma X, Zhou A, Song C, A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption. *Catal Today*, Vol. 123, 2007, pp. 276–284.
56. Selvavathi V, Meenakshisundaram A, Sairam B, Sivasankar B, Kinetics of oxidative desulfurization of sulphur compounds in diesel fuel. *Petrol Sci Technol*, Vol. 26, 2008, pp. 208–216.
57. Murata S, Murata K, Kidena K, Nomura M, A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy Fuels*, Vol. 18, 2004, pp. 116–121.
58. Ford JF, Rayne TA, Adlington DG, Desulphurization of hydrocarbons using oxidative and hydro-treatments. Patent US 3,341,448 (British petroleum), 1967.
59. Trost BM, Fleming I, Ley SV, Comprehensive organic synthesis, selectivity. *Strat Eff Mod Org Chem*, Vol. 7, 1991, pp. 758–769.
60. Field L, Lawson JE, Organic Disulfides and Related Substances, I. Oxidation of thiols to disulfides with lead tetraacetate, oxidation of thiols to disulfides. *J Am Chem Soc*, Vol. 80, 1958, pp. 838–841.
61. Zhao DS, Tang LF, Sun ZM, Study on photosensitized oxidative desulfurization of thiophene by riboflavin. *J Fuel Chem Technol*, Vol. 36, 2008, pp. 161–164.
62. Shiraishi Y, Hirai T, Komasaawa I, A deep desulfurization process for light oil by photochemical reaction in an organic two-phase liquid–liquid extraction system. *Ind Eng Chem Res*, Vol. 37, 2001, pp. 203–211.
63. Aladin I, Shen BS, Zhou W, Desulfurization of FCC gasoline by solvent extraction and photooxidation. *Petrol Sci Technol*, Vol. 21, 2003, pp. 1555–1573.
64. Zhao DS, Liu R, Wang J, Liu B, Photochemical oxidation ionic liquid extraction coupling technique in deep desulfurization of light oil. *Energy Fuels*, Vol. 22, 2008, pp. 1100–1103.
65. Zhang G, Yu F, Wang R, Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulphur fuel oils. *Petrol Coal*, Vol. 51, 2009, pp. 196–207.
66. Sun MZ, Zhao DZ, Sun WW, Study on the oxidative desulfurization of diesel fuel with power ultrasound. *Chem Adh*, Vol. 30, 2008, pp. 65–68.
67. Mei H, Mei BW, Yen TF, A new method for obtaining ultralow sulphur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. *Fuel*, Vol. 82, 2003, pp. 405–414.
68. Wan MW, Yen TF, Enhanced efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process. *Appl Catal A*, Vol. 319, 2007, pp. 237–245.
69. Zhang G, Yu F, Wang R, Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulphur fuel oils. *Petrol Coal*, Vol. 51, 2009, pp. 196–207.
70. Mehran S, Amarjeet B, Argyrios M, Biodesulfurization of refractory organic sulphur compounds in fossil fuels. *Biotechnol Adv*, Vol. 25, 2007, pp. 570–596.
71. Pacheco MA, Lange EA, Pienkos PT, Yu LQ, Rouse MP, Lin Q, Linguist LK, Recent advances in biodesulfurization of diesel fuel. In: NPRA AM-99-27, 1999, National Petrochemical and Refiners Association, Annual Meeting, 21–23 March, San Antonio, Texas, 1999, pp. 1–26.
72. Linguist LK, Pacheco MA, Enzyme-based diesel desulfurization process offers energy, CO₂ advantages. *Oil Gas J*, Vol 97, 1999, pp. 45–48.
73. Kaufman EN, Harkins JB, Borole AP, Comparison of batchstirred and electrospray reactors for

- biodesulfurization of dibenzothiophene in crude oil and hydrocarbon feedstocks. *Appl Biochem Biotechnol*, Vol 73, 1998, pp. 127–144.
74. Agarwal P, Sharma DK, Comparative studies on the biodesulfurization of crude oil with other desulfurization techniques and deep desulfurization through integrated processes. *Energy Fuels*, Vol 24, 2010, pp. 518–524.
 75. Ranson I, Rivas CM, Biodesulfurization of hydrocarbons. Patent US 6,808,919 B2, 2002.
 76. Shong RG, Bioprocessing of Crude Oil. *ACS Natl Meet Proc*, Vol. 44, 1999, pp. 1–9.
 77. Atlas RM, Boron DJ, Deever WR, Johnson AR, McFarland BL, Meyer JA, Biodesulfurization of gasoline: a technology roadmap. Coordinating research Council, Project E-7c, Atlanta Georgia, 1998, pp. 1–82.
 78. Monticello DJ, Riding the fossil fuel biodesulfurization wave. *Chem. Technol*, Vol. 28, 1998, pp. 38–45.
 79. Kirkwood KM, Ebert S, Foght JM, Fedorak PM, Gray MR, Bacterial biodegradation of aliphatic sulfides under aerobic carbon- or sulfur-limited growth conditions. *J Appl Microbiol*, Vol. 99, 2005, pp. 1444–1454.
 80. Kirkwood KM, Foght JM, Gray MR, Selectivity among organic sulfur compounds in one- and two-liquid-phase cultures of *Rhodococcus* sp. strain JVH1. *Biodegradation*, Vol. 18, 2007, pp. 473–480.
 81. McFarland BL, Biodesulfurization. *Curr Opin Microbiol*, Vol. 2, 1999, pp. 257–264.
 82. Kim HY, Kim TS, Kim BH, Degradation of organic compounds and the reduction of dibenzothiophene to biphenyl and hydrogen sulphide by *Desulfovibrio desulfuricans* M6. *Biotechnol Lett*, Vol. 12, 1990, pp. 761–764.
 83. Kim BH, Kim HY, Kim TS, Park DH, Selectivity of desulfurization activity of *Desulfovibrio desulfuricans* M6 on different petroleum products. *Fuel Process Technol*, Vol. 43, 1995, pp. 87–94.
 84. Lizama HM, Wilkins LA, Scott TC, Dibenzothiophene sulphur can serve as sole electron acceptor during growth by sulphatereducing bacteria. *Biotechnol Lett*, Vol. 17, 1995, pp. 113–116.
 85. Armstrong SM, Sankey BM, Voordouw G, Conversion of dibenzothiophene to biphenyl by sulphate-reducing bacteria isolated from oil field production facilities. *Biotechnol Lett*, Vol. 17, 1995, pp. 1133–1137.
 86. Arias M, Laurenti D, Geantet C, Vrinat M, Hideyuki I, Yoshimura Y, Gasoline desulfurization by catalytic alkylation over silica-supported heteropolyacids: from model reaction to real feed conversion. *Catal Today*, Vol. 130, 2008, pp. 190–194.
 87. Song C, New approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline and diesel fuels: an overview. *Prepr Pap Am Chem Soc Div Fuel Chem*, Vol. 47, 2002, pp. 438–444.
 88. Shiraishi Y, Hirai T, Komasaawa I, A deep desulfurization process for light oil by photochemical reaction in an organic two-phase liquid–liquid extraction system. *Ind Eng Chem Res*, Vol. 37, 2001, pp. 203–211.
 89. Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T, Komasaawa I, A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium salts. 1. Light oil feedstocks. *Ind Eng Chem Res*, Vol. 40, 2001, pp. 1213–1224.
 90. Kalvinskask JJ, Pasadena GC, Hsu LC, Ernest JB, Ana S, Crude Oil Desulfurization. Patent US 4,310, 049, 1982.
 91. Vogelaar BM, Makkee M, Moulijn JA, Applicability of supercritical water as a reaction medium for desulfurization and demetallisation of gasoil. *Fuel Process Technol*, Vol. 61, 1999, pp. 265–277.

92. Katritzky AR, Balasubramanian M, Siskin M, Aqueous hightemperature chemistry of carbo- and heterocycles: 17. Thiophene, tetrahydrothiophene, 2-methylthiophene, 2,5- imethylthiophene, benzothiophene and dibenzothiophene. *Energy Fuels*, Vol. 6, 1992, pp. 431–438.
93. Adschiri T, Shibata R, Sato T, Watanabe M, Arai K, Catalytic hydrodesulphurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water-gas shift reaction in supercritical water. *Ind Eng Chem Res*, Vol. 37, 1998, pp. 2634–2638.
94. Piskorz J, Radlein D, Majerski P, Donald SS, Hydrotreating of heavy hydrocarbon oils in supercritical fluids. Patent US 5,496,464, 1996.
95. Paspek SC, Upgrading heavy hydrocarbons with supercritical water and light olefins. Patent US 4,483,761, 1984.