

گوگردزدایی اکسایشی نفتای سبک در حضور کاتالیست اکسید روی بر پایه زئولیت

زهرا مباحثی^۱، سید حسین زهدی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: zohdi@eng.usb.ac.ir

مقاله علمی - پژوهشی

صفحه ۵۹ - ۶۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۰

چکیده

در کشورهای مختلف قوانین سخت‌گیرانه‌ای برای کاهش مقدار گوگرد موجود در سوخت‌ها اعمال می‌شود. روش گوگردزدایی اکسایشی یکی از بهترین روش‌های تکمیلی برای فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی است. در این مقاله با استفاده از روش سطح پاسخ، اثرهای اصلی و متقابل دما، مدت زمان واکنش و غلظت اولیه گوگرد موجود در نفتا بر درصد تبدیل گوگرد در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی نفتای سبک در حضور کاتالیست اکسید روی بر پایه زئولیت بررسی گردید. تحلیل واریانس نشان داد داده‌های تجربی به خوبی توسط مدل فاکتوریل خطی برازش شده است. متغیرهای دما، مدت زمان واکنش و غلظت اولیه گوگرد موجود در سوخت بر درصد تبدیل ترکیبات گوگرد اثر معنادار دارد. همچنین بین متغیرهای دما و مدت زمان واکنش اثر متقابل وجود دارد. بیشترین مقدار درصد تبدیل گوگرد به میزان ۹۰٪ در دمای واکنش ۳۲۰ K، زمان واکنش ۴۰ دقیقه در حضور نفتای سبک با درصد اولیه گوگرد ۲۴۴ ppm حاصل گردید.

کلیدواژه‌ها: نفتای سبک، گوگردزدایی، روش سطح پاسخ، رآکتور ناپیوسته، مدل‌سازی تجربی، اثر متقابل، تحلیل آماری

۱. مقدمه

وجود گوگرد در ترکیبات نفتی و سوخت‌ها تأثیر زیادی بر آلودگی محیط‌زیست دارد و باعث تولید گازهای SO_x می‌شود که علت باران اسیدی است. همچنین بوی بد محصولات نفتی نیز به دلیل وجود ترکیبات گوگردی مانند مرکاپتان‌ها می‌باشد [۱]. یکی دیگر از آثار مخرب وجود گوگرد در ترکیبات نفتی، ایجاد خوردگی در خطوط لوله و دیگر تجهیزات است [۲]؛ بنابراین حذف ترکیبات گوگردار از سوخت‌ها یکی از مهم‌ترین چالش‌های حال حاضر دنیا است. آژانس بین‌المللی حفاظت محیط‌زیست آمریکا با وضع قوانینی میزان گوگرد مجاز در سوخت‌ها را تا سال ۲۰۰۴ برابر ۳۰ ppm اعلام کرد؛ اما بعد قوانین سخت‌گیرانه‌تری اعمال شد و این مقدار در سال ۲۰۰۶

به کمتر از ۱۵ ppm رسید [۳].

از مهم‌ترین ترکیبات گوگرد موجود در نفت می‌توان به تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و ۴ و ۶ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن اشاره کرد [۴]. روش‌های متعددی برای حذف ترکیبات گوگرد وجود دارد؛ مانند روش گوگردزدایی استخراجی^۱، گوگردزدایی جذبی^۲، گوگردزدایی زیستی^۳ (BDS)، گوگردزدایی هیدروژنی^۴ (HDS) و گوگردزدایی اکسایشی^۵ (ODS) [۵، ۶]. روش

1. Extractive desulfurization
2. Adsorptive desulfurization
3. Biondesulfurization
4. Hydro desulfurization
5. Oxidative desulfurization



گوگردزدایی هیدروژنی روش صنعتی متداول برای گوگردزدایی است. با این حال جداسازی برخی ترکیبات گوگردی حلقوی مانند دی-بنزوتیوفن^۱ (DBT) و ۴ و ۶ دی متیل دی بنزوتیوفن با روش گوگردزدایی هیدروژنی امکان پذیر نیست. یکی دیگر از مشکلات این روش شرایط عملیاتی سخت آن است. در این روش برای حذف ترکیبات گوگردی به دمای بالای ۴۰۰ درجه سانتی گراد و فشار بالای ۱۰۰ بار نیاز است. از دیگر مشکلات این روش می توان به هزینهی بالای تهیه هیدروژن اشاره کرد [۷]. از این رو روش های تکمیلی جدیدتر و کارآمدتری مانند گوگردزدایی اکسایشی مورد توجه قرار گرفته است. روش گوگردزدایی اکسایشی علاوه بر بازده بالا در حذف تمام ترکیبات گوگرد، به دلیل شرایط عملیاتی معمولی در فرآیند (دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار نزدیک به فشار اتمسفر) و عدم نیاز به هیدروژن و در نتیجه قیمت پایین عملیات مورد توجه محققان قرار گرفته است [۸].

در مرحله اول روش گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگرد به سولفون ها و سولفوکسیدهای مربوط به خود تبدیل می شود. در مرحله بعد این ترکیبات اکسید شده توسط یک حلال استخراج یا جذب می گردد [۱].

کاتالیست ها و اکسیدکننده های مورد استفاده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی با توجه به ترکیبات گوگرد موجود در نفت انتخاب می شود. در این فرآیند اکسیدکننده های مختلفی مانند هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، اکسیژن، هوا و همچنین کاتالیست های متعددی مانند اسید فرمیک، اسید استیک، کربن فعال، پلی اکسامتالیت^۲ و اکسیدهای فلزی حد واسط استفاده می شود [۹، ۱۰].

در حذف ترکیبات گوگرد، فلزات واسطه داخلی بسیار مؤثر عمل می کند، ولی به دلیل جداسازی سخت آن ها از ترکیبات نفتی به صورت مستقیم قابل استفاده نیست. از این رو استفاده از پایه با مساحت سطح ویژه زیاد برای پخش بهتر فلزات واسطه در کاتالیست ها ضروری است [۱۱]. در بین پایه های مختلف، زئولیت ها دارای مساحت سطح ویژه نسبتاً زیاد، منابع در دسترس و هزینه کم تولید است. تحقیقات متعددی در مورد استفاده از زئولیت ها در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی انجام گرفته و بر استفاده از ترکیبات

سیلیکا-آلومینا به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست تمرکز شده است. البته زئولیت ها محدودیت هایی نیز دارند که باعث کاهش سرعت واکنش و غیرفعال شدن آن ها می شود، اما بارگذاری فلزات بر روی زئولیت ها این محدودیت را کاهش می دهد [۱۲، ۱۳].

قربانی و همکاران برای گوگردزدایی اکسایشی از نمونه های نفتی واقعی و مدل از کاتالیست مولیبدن بر پایه سیلیکا-آلومینا و از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدکننده استفاده کردند [۲]. همچنین اثر پارامترهای واکنش را با استفاده از طراحی آزمایش روش باکس بنکن^۳ محاسبه نمودند. شرایط بهینه ی گوگردزدایی با کاتالیست Mo/hAl-Si6% دمای واکنش $67^{\circ}C$ ، زمان واکنش ۴۲ دقیقه، نسبت اکسیدکننده به گوگرد ۸ و مقدار 0.008 g کاتالیست در یک میلی لیتر محلول برای رسیدن به درصد تبدیل ۹۵٪ گزارش شده است. یو^۴ و همکاران از کمپلکس های کبالت و مس بر پایه ی زئولیت نوع NaY به عنوان کاتالیست با اکسیدکننده ی اکسیژن مولکولی (O_2) برای حذف دی بنزوتیوفن استفاده و تأثیر پارامترهای مختلف عملیاتی مانند دمای واکنش، غلظت اولیه دی بنزوتیوفن و زمان واکنش بررسی کردند. در شرایط دمای واکنش $100^{\circ}C$ ، غلظت اولیه کمتر از ۵۰۰ ppm و مدت زمان ۴ ساعت بیشترین درصد تبدیل گوگرد (۹۷٪) حاصل شد [۱۴]. در آن تحقیق اثر متقابل فاکتورها بر پاسخ مطالعه نشد. ژائو^۵ و همکاران از کاتالیست غربال مولکولی فتالوسیانین^۶ مس بر پایه ی زئولیت $(Cu_2(PcAN)_2-W-HZSM-5)$ برای گوگردزدایی از نفت کوره استفاده کردند. آن ها تأثیر دمای واکنش، مدت زمان واکنش و میزان بارگذاری کاتالیست را بدون استفاده از روش های طراحی آزمایش بررسی کردند. در دمای $60^{\circ}C$ ، مدت زمان ۳ ساعت و بارگذاری کاتالیست 0.1 گرم درصد تبدیل 91.23% ، 93.82% و 87.32% به ترتیب برای تیوفن، بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن حاصل شد [۱۵]. الهیاری و همکاران زئولیت های طبیعی کلینوپتیلولیت، فرریت و موردنیت پس از اصلاح به روش شیمیایی به عنوان پایه کاتالیست های Ni-Mo-W در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی یک سوخت مدل مورد آزمایش قرار دادند. در میان نانوکاتالیست های مطالعه شده، ۲ گرم نانوکاتالیست

1. Dibenzothiophene
2. Polyoxometalate
- 3.Box-Behnken design
4. Yu
5. Zhao
6. Phthalocyanine molecular sieve catalyst

NiMoW-Ferr توانست ۹۲/۸٪ دی بنزوتیوفن را در غلظت اولیه ppm ۲۵۰ در دمای °C ۶۰ در مدت ۶۰ دقیقه حذف کند. مقادیر زیاد غلظت دی بنزوتیوفن موجب کاهش درصد گوگردزدایی اکسایشی گردید. همچنین افزایش مقدار کاتالیست پس از یک مقدار مشخص بر بازدهی گوگردزدایی اکسایشی تأثیری نداشت [۱۶]. جرولاه^۱ و همکاران کاتالیست دی اکسید منگنز بر پایه‌ی زئولیت نانو ساختار برای گوگردزدایی از نفتای سبک مطالعه کردند. برای تعیین شرایط بهینه‌ی واکنش با استفاده از نرم افزار جی پرومز^۲ پارامترهای دما، زمان و غلظت اولیه گوگرد در سوخت را مورد بررسی قرار دادند. طبق نتایج به دست آمده با افزایش غلظت اولیه گوگرد، دما و زمان واکنش، درصد تبدیل حذف ترکیبات گوگرد افزایش یافت [۱۷]. احمد و همکاران با تغییر در طراحی راکتور فرآیند گوگردزدایی اکسایشی نفتا را در حضور هوا به عنوان اکسیدکننده و نانو کاتالیست اکسید روی بر پایه زئولیت بررسی و پارامترهای سینتیکی واکنش بر اساس داده‌های آزمایشگاهی تعیین کردند [۱۸]. محمدی ممان و همکاران گوگردزدایی اکسایشی نفتا را در حضور کاتالیست پالادیوم بر پایه نانولوله‌های کربن چند دیواره در دمای محیط، فشار اتمسفر و اکسیدکننده هیدروژن پراکسید مطالعه کردند. درصد تبدیل گوگرد در غلظت اولیه گوگرد ppm ۸۷۰ حدود ۹۰٪ گزارش شد [۱۹]. بشکوفه و همکاران برای حذف گوگرد از نفتا از کاتالیست‌های چندفلزی مولیبیدن بر پایه گاما آلومینا تهیه شده از روش تلقیح مرطوب استفاده کردند. ترکیب کاتالیستی $5\%Co/10\%Mo/\gamma-Al_2O_3$ توانست در دمای °C ۴۵ و فشار اتمسفر مقدار گوگرد نفتا را در مدت یک ساعت زمان واکنش از ppm ۱۶۰ به ppm ۲۰ کاهش دهد [۲۰]. شیبانی و همکاران کاتالیست دو فلزی نیکل-مولیبیدن بر پایه گاما آلومینا را برای کاهش میزان گوگرد نفتای سبک به کار بردند. در این مطالعه اثر پارامترهای زمان واکنش، دمای واکنش، نسبت جرمی کاتالیست به خوراک و نسبت حجمی اکسیدکننده هیدروژن پراکسید به حجم خوراک را بر میزان حذف گوگرد مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد در دمای °C ۳۵، نسبت وزن کاتالیست به وزن خوراک ۰/۰۱۳، حجم هیدروژن پراکسید به خوراک ۰/۰۴۵ در حضور ۰/۵ گرم کاتالیست میزان گوگرد موجود در سوخت در دمای °C ۳۵ در مدت زمان یک ساعت از ppm ۱۶۰ به ppm ۳۸ کاهش یافت [۲۱].

بررسی پژوهش‌های اخیر در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی نشان داد در بین پارامترهای عملیاتی، غلظت اولیه گوگرد در سوخت، دما و زمان واکنش اهمیت بسزایی بر میزان حذف گوگرد دارد. این در حالی است که اثرات متقابل این فاکتورها هم می‌تواند اثر معناداری بر میزان تبدیل گوگرد در سیستم‌های کاتالیستی مختلف داشته باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد در واکنش گوگردزدایی اکسایشی نفتا تاکنون مطالعه‌ای بر اثرات متقابل این فاکتورها و مدل سازی تجربی مبتنی بر تحلیل‌های آماری گزارش نشده است. در این مقاله با استفاده از داده‌های مرجع [۱۸] و کاربرد تحلیل‌های آماری در روش طراحی آزمایش سطح پاسخ، اثرات اصلی و متقابل بین پارامترهای عملیاتی غلظت اولیه گوگرد، دما و زمان واکنش بر درصد حذف گوگرد در واکنش گوگردزدایی اکسایشی از نفتا در حضور کاتالیست اکسید روی بر پایه زئولیت (ZnO/zeolite) و هوا به عنوان اکسیدکننده بررسی و شرایط بهینه برای افزایش میزان درصد ترکیبات گوگرد ارائه گردید. همچنین مدل تجربی برای پیش‌بینی رابطه بین پاسخ، اثرات اصلی و متقابل ارائه و پارامترهای مدل مورد بررسی قرار گرفت.

۲. روش انجام آزمایش‌ها

۲-۱. ساخت کاتالیست

برای ساخت کاتالیست اکسید روی بر پایه‌ی زئولیت مطابق (شکل ۱) از روش تلقیح مرطوب استفاده شده است. در ابتدا مقدار ۲/۳ گرم از استات روی در ۱۰۵ میلی لیتر آب مقطر حل گردید و محلول به مدت یک ساعت در دمای اتاق با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. ۱۰ گرم از نانوذرات زئولیت به محلول اشباع اضافه و با همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت مخلوط گردید. زئولیت تلقیح شده ابتدا با محلول استات روی خشک و سپس در چهار مرحله در کوره الکتریکی کلسینه شد. در مرحله اول به مدت ۲ ساعت در کوره قرار گرفت و دما تا ۳۹۳ K افزایش یافت. سپس به مدت ۲ ساعت دما تا ۵۲۳ K افزایش یافت. در مرحله بعد به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۷۳ K و در نهایت به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵۳ K قرار گرفت و بعد از آن دما به صورت پله‌ای کاهش یافت. هدف از کلسیناسیون پله‌ای تبدیل نمک‌های فلز بارگذاری شده بر روی زئولیت به اکسیدهای متناظر بود. جزئیات بیشتر در مورد ساخت کاتالیست در مرجع [۱۸] ارائه شده است.

1. Jarullah
2. GPROMS

۲-۳. روش سطح پاسخ

طراحی آزمایش یک تکنیک ساختار یافته برای تعیین روابط بین فاکتورهای مختلف مؤثر در واکنش است. روش سطح پاسخ یک روش کاربردی برای بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در واکنش و پیش‌بینی مدل ریاضی حاکم بین فاکتورها و پاسخ‌های مورد بررسی مطابق معادله (۱) است [۲۲].

(۱)

$$\text{Predicted Response} = d_0 + \sum_{j=1}^3 d_j x_j + \sum_{i < j} d_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^3 d_{jj} x_j^2$$

در این رابطه d_0 عدد ثابت، d_j ضرایب خطی، d_{ij} ضرایب میان‌کنشی و d_{jj} ضرایب درجه دوم است.

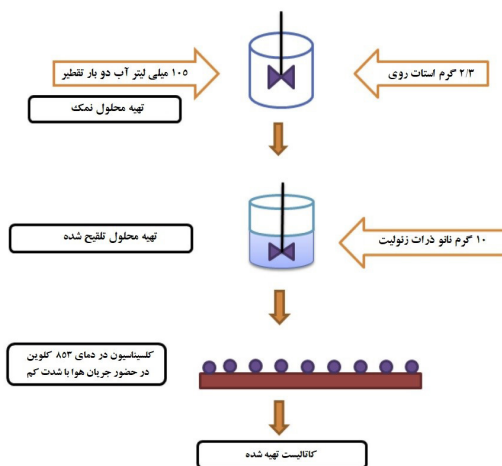
در این مقاله با استفاده از روش سطح پاسخ هیستوریکال^۱ و نرم‌افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۲۷ مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند گوگردزدایی اکسایشی از نفتای سبک در حضور کاتالیست اکسید روی بر پایه‌ی زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای آزمایش شامل دما، زمان واکنش و غلظت اولیه گوگرد در سوخت و پاسخ درصد تبدیل گوگرد است. (جدول ۱) سطح بالا و پایین هر کدام از متغیرها را نشان می‌دهد. محدوده این متغیرها بر اساس آزمایش‌های اولیه تعیین گردیده است.

جدول ۱: محدوده و سطح‌های پارامترها در فرآیند

متغیرها	نماد	واحد	حد پایین	حد بالا
دما	T	K	۳۰۳	۳۲۳
زمان	t	min	۲۰	۴۰
غلظت اولیه گوگرد در سوخت	C	ppm	۱۵۰	۲۵۰

۳. نتایج و بحث

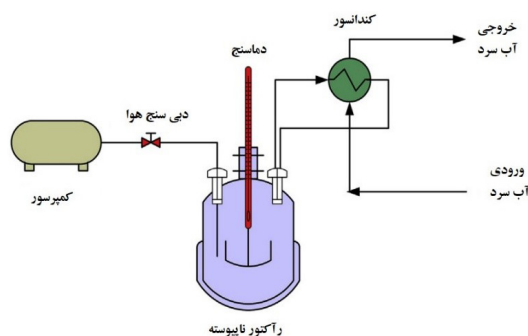
مقادیر هر کدام از فاکتورهای دما، زمان و غلظت اولیه گوگرد در سوخت و پاسخ درصد تبدیل گوگرد در هر آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است



شکل ۱. مراحل تهیه کاتالیست اکسید روی بر پایه زئولیت (ZnO/zeolite) از روش تلقیح مرطوب [۱۸]

۲-۲. بررسی عملکرد کاتالیست

واکنش شیمیایی در یک راکتور ناپیوسته سه دهانه به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر (شکل ۲) انجام شده است. کندانسور عمودی متصل به دهانه راکتور جهت تقطیر بخار نفتای سبک و دهانه‌های دیگر راکتور جهت کنترل دمایی به کمک ترموکوپل و ورود مواد شیمیایی و اکسیدکننده می‌باشد. هنگامی که دما به مقدار مورد نظر رسید عملیات هم‌زدن آغاز شده و زمان از لحظه آغاز واکنش ملاحظه شد. در انجام آزمایش‌ها مقدار ۸۰ میلی‌لیتر از نفتای سبک در راکتور قرار داده شد. هنگامی که دمای مورد نظر حاصل گردید، مقدار ۰/۸ گرم کاتالیست تهیه شده به خوراک اضافه گشت. در این آزمایش‌ها از هوای تهیه شده توسط کمپرسور به‌عنوان اکسیدکننده استفاده شد.



شکل ۲. راکتور ناپیوسته برای بررسی عملکرد کاتالیست اکسید روی بر پایه زئولیت (ZnO/zeolite) [۱۸]

1. Historical design of experiments
2. Stat-Ease Design-Expert v7.0.0

۲. طراحی آزمایش‌ها و مقدار پاسخ درصد تبدیل گوگرد

تبدیل گوگرد (%)	غلظت (ppm)	زمان (min)	دما (K)	آزمایش
۸۱	۲۵۰	۲۰	۳۲۳	۱
۶۵	۲۵۰	۳۰	۳۰۳	۲
۷۲	۲۵۰	۳۰	۳۰۹	۳
۷۹	۲۵۰	۲۰	۳۲۳	۴
۷۴	۲۵۰	۴۰	۳۰۳	۵
۸۱	۲۵۰	۴۰	۳۱۰	۶
۸۶	۲۵۰	۴۰	۳۱۵	۷
۵۶	۱۵۰	۲۰	۳۰۹	۸
۶۴	۱۵۰	۲۰	۳۱۵	۹
۷۳	۱۵۰	۲۰	۳۲۳	۱۰
۵۸	۱۵۰	۳۰	۳۰۳	۱۱
۶۳	۱۵۰	۳۰	۳۰۸	۱۲
۷۱	۱۵۰	۳۰	۳۱۵	۱۳
۸۰	۱۵۰	۳۰	۳۲۳	۱۴
۷۲	۱۵۰	۴۰	۳۰۹	۱۵
۸۰	۱۵۰	۴۰	۳۱۷	۱۶
۷۰	۲۰۰	۴۰	۳۰۳	۱۷
۷۶	۲۰۰	۴۰	۳۰۹	۱۸
۸۴	۲۰۰	۴۰	۳۱۷	۱۹
۸۷	۲۰۰	۴۰	۳۲۰	۲۰

۳-۱. تحلیل واریانس

تحلیل واریانس همانند منشوری است که دلیل تغییرات در از تغییرات فاکتورها یا خطای آزمایش باشد. (جدول ۳) تحلیل پاسخ‌ها را مشخص می‌کند. تغییرات در پاسخ‌ها می‌تواند ناشی واریانس فاکتورهای مورد بررسی را نشان می‌دهد.

جدول ۳. نتایج تحلیل واریانس و پارامترهای مدل

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	0.15	4	0.038	5992.07	0.0001 >	Significant
A-T	0.096	1	0.096	15169.03	0.0001 >	Significant
B-t	0.041	1	0.041	6490.19	0.0001 >	Significant
C-C	0.021	1	0.021	3308.50	0.0001 >	Significant
AB	4.836E-004	1	4.836E-004	76.07	0.0001 >	Significant
Residual	9.537E-005	15	6.358E-006			
Cor Total	0.15	19				
R-Squared	0.99					
Adj R-Squared	0.99					
Pred R-Squared	0.99					
Adeq Precision	243.969					

با توجه به نتایج ارزش پی^۱ در جدول تحلیل واریانس، پارامترهای دمایی واکنش، زمان واکنش و غلظت اولیه گوگرد موجود در سوخت بر درصد تبدیل گوگرد اثر معناداری دارند. همچنین اثر متقابل بین دما و زمان واکنش اثر معناداری بر پاسخ دارد. از این‌رو رفتار فاکتور زمان باید در کنار دمایی واکنش شیمیایی مورد ملاحظه قرار گیرد. تحلیل آماری آزمون اف^۲ نشان داد فاکتور دمایی واکنش بیشترین اثر و فاکتور اثر متقابل بین دما و زمان واکنش کمترین اثر بر تغییرات درصد تبدیل گوگرد داشته است.

1. P-value

2. F-test



۲-۳. مدل سازی

از ۴ مطلوب می باشد. مقدار ۲۴۳/۹ برای این پارامتر آماری نشان دهنده مقدار سیگنال کافی و دقت مدل ارائه شده است.

۳-۳. تحلیل واریانس

به منظور بررسی فرضیه های حاکم بر تحلیل واریانس، نمودارهای نرمال باقی مانده ها^۲، باقی مانده بر حسب پیش بینی شده^۳، باکس کاکس^۴، دوبعدی^۵ و سه بعدی^۶ مورد بررسی قرار گرفت.

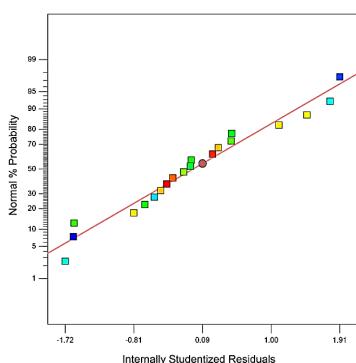
همان طور که در (شکل الف ۳) مشاهده می شود نقاط از یک توزیع طبیعی در اطراف یک خط مستقیم پیروی می کنند که نرمال بودن داده ها را نشان می دهد. بر اساس (شکل ب ۳) تعداد نقاط در نمودار در بالا و پایین خط افقی برابر است و از روند خاصی پیروی نمی کند. از این رو نقاط تجربی توزیع تصادفی دارند. با توجه به (شکل ج ۳)، مقدار ضریب لامبدا برابر با یک نشان می دهد که داده ها از جمعیت نرمال بوده و نیاز به تغییر و تبدیل ندارد.

پس از حذف عبارتهای غیر معنادار از معادله چندجمله ای، معادله (۲) ارتباط بین درصد تبدیل گوگرد به عنوان پاسخ و فاکتورهای دما و زمان واکنش و اثر متقابل بین دما و زمان واکنش برقرار می کند.

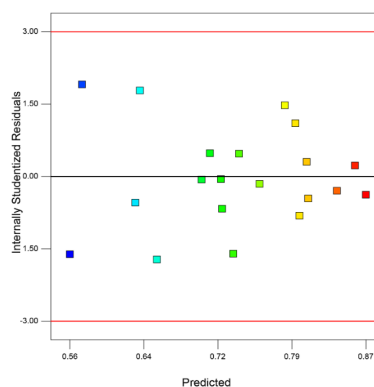
$$\text{Conversion (\%)} = -4.12 + 0.014 \times T + 0.04 \times t + 7.78E - 004 \times C - 1.045E - 004 \times T \times t \quad (2)$$

در معادله (۲) پارامترهای t ، T و C به ترتیب زمان واکنش، دمای واکنش و غلظت اولیه گوگرد در سوخت است. مقدار ارزش پی مدل کمتر از ۰/۰۵ در (جدول ۳) نشان می دهد مدل ارائه شده معنادار است. همچنین مقدارهای نزدیک به یک R^2_{predic} و R^2_{adj} حاکی از برازش مناسب داده های تجربی توسط مدل ارائه شده است.

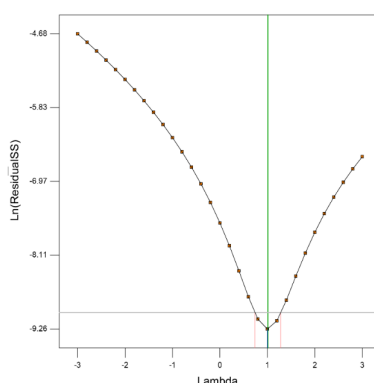
در جدول تحلیل واریانس، نسبت کفایت دقت مدل بزرگ تر



(ب)



(الف)

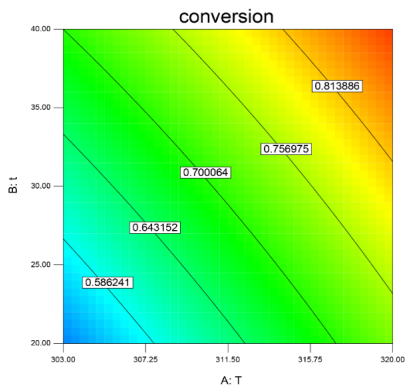


(ج)

شکل ۳. الف): نمودار نرمال باقی مانده ها (ب): نمودار باقی مانده ها بر حسب مقادیر پیش بینی شده (ج): نمودار باکس-کاکس

1. Adeq. Precision
2. Normal plot of residual
3. Residual versus predicted
4. Box-Cox
5. Contour plot
6. 3-D graph





(ب)

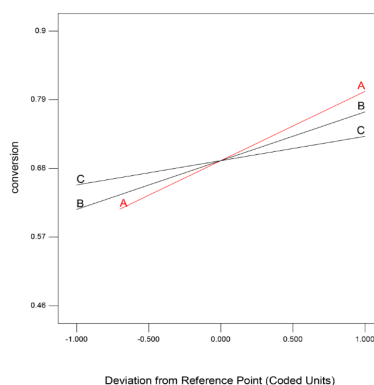
شکل ۵. الف: نمودار سه بعدی دما-زمان واکنش
ب: نمودار دوبعدی (کانتور)

بر اساس نتایج بهینه‌سازی، در دمای 320 K ، غلظت اولیه گوگرد 244 ppm و مدت زمان واکنش 40 دقیقه، بیشترین درصد تبدیل گوگرد به مقدار 90% حاصل شد. بر اساس داده های ارائه شده در مرجع [۱۸]، درصد تبدیل گوگرد در این شرایط $90/55\%$ است که به مقدار پیش‌بینی شده بسیار نزدیک است.

۴. نتیجه‌گیری

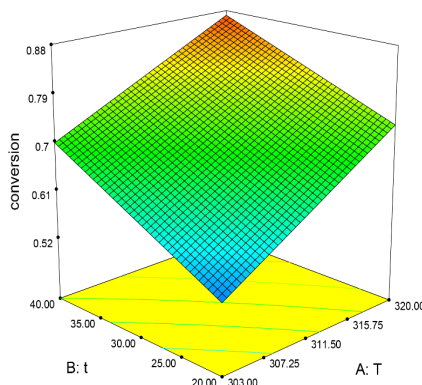
فرآیند گوگردزدایی اکسایشی روشی امیدبخش برای حذف ترکیبات گوگرد حلقوی از سوخت های هیدروکربنی است. در این فرآیند بدون نیاز به هیدروژن در شرایط عملیاتی ملایم و در حضور کاتالیست گوگردزدایی انجام می شود. در این مقاله اثر پارامترهای مهم عملیاتی مانند زمان واکنش، دمای واکنش و غلظت اولیه گوگرد در سوخت نفتا بر میزان تبدیل گوگرد مطالعه شد و مدل ریاضی حاکم بر مسئله ارائه گردید. برای این منظور روش طراحی آزمایش سطح پاسخ به کار برده شد. نتایج تحلیل آماری نشان داد مدل فاکتوریل خطی به خوبی داده های تجربی را برازش کرده است. بر اساس تحلیل واریانس فاکتورهای مورد بررسی اثر معناداری بر پاسخ داشته است. همچنین اثر متقابل بین زمان و دمای واکنش معنادار است. در بین فاکتورها دمای واکنش بیشترین اثر معنادار و اثر متقابل بین دما و زمان واکنش دارای کمترین اثر است. بر اساس تحلیل های آماری داده ها از توزیع نرمال برخوردار بوده و نیاز به تبدیل ندارند. نتایج بهینه‌سازی نشان داد برای رسیدن به درصد تبدیل گوگرد 90% در این آزمایش‌ها مقدار دمای واکنش، زمان واکنش و غلظت اولیه گوگرد موجود در نفتا باید به ترتیب 320 K ، 40 دقیقه و 244 ppm باشد.

(شکل ۴) نمودار آشفستگی مربوط به فاکتورهای دما و زمان واکنش و همچنین غلظت اولیه گوگرد موجود در سوخت را نشان می دهد. بر این اساس همه فاکتورهای مورد بررسی در این آزمایش ها اثر مثبتی بر پاسخ دارند، به گونه ای که افزایش مقدار آن ها سبب افزایش میزان درصد تبدیل گوگرد موجود در سوخت گردیده است. در بین این فاکتورها اثر دمای واکنش بیشتر است. فرم خطی این نمودارها نیز نشان می دهد که مربع فاکتورها (توان دوم) اثر معناداری در مدل ریاضی ندارند.



شکل ۴. نمودار آشفستگی برای الف): دمای واکنش
ب): زمان واکنش ج): غلظت اولیه گوگرد در سوخت

در شکل ۵ (الف و ب) اثر تغییرات هم‌زمان فاکتورهای دما و زمان واکنش بر درصد تبدیل گوگرد نشان داده شده است. اثر زمان واکنش در دماهای مختلف متفاوت است. به گونه ای که در حد پایین دما (303 K) درصد تبدیل گوگرد بیشتر از حد بالای دما (323 K) تغییر می کند. این پدیده نشان دهنده اثر متقابل بین دما و زمان آزمایش است. افزایش دما سبب افزایش ضریب ثابت سرعت واکنش شیمیایی شده و افزایش سرعت واکنش تجزیه ترکیبات حلقوی گوگردی را به دنبال دارد. از این رو در مدت زمان کمتری درصد تبدیل بالاتر گوگرد حاصل می شود.



(الف)



نویسندگان از حمایت های مادی و معنوی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سیستان و بلوچستان تشکر و قدردانی می نمایند.

مراجع:

- sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology advances*, 2007. 25(6): p. 570-596.
- [7]. Jiang, Z., et al., Oxidative desulfurization of fuel oils. *Chinese journal of catalysis*, 2011. 32(5): p. 707-715.
- [8]. Wei, S., et al., Preparation, characterization, and catalytic performances of cobalt catalysts supported on KIT-6 silicas in oxidative desulfurization of dibenzothiophene. *Fuel*, 2017. 200: p. 11-21.
- [9]. Hossain, M.N., H.C. Park, and H.S. Choi, A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts*, 2019. 9(3): p. 229.
- [10]. Campos-Martin, J., M. Capel-Sanchez, and J. Fierro, Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation. *Green Chemistry*, 2004. 6(11): p. 557-562.
- [11]. Qiu, L., et al., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone. *Rsc Advances*, 2016. 6(21): p. 17036-17045.
- [12]. Zhang, Y., et al., One-pot synthesis of cup-like ZSM-5 zeolite and its excellent oxidative desulfurization performance. *RSC advances*, 2018. 8(56): p. 31979-31983.
- [13]. Hartmann, M., Hierarchical zeolites: a proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. 43(44): p. 5880-5882.
- [14]. Yu, X., et al., Ultrasound assisted catalytic oxidative desulfurization of diesel oil using CdO nanoparticles. *Petroleum Science and*
- [1]. Dana, M., et al., Optimization of a continuous ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) process of diesel using response surface methodology (RSM) considering operating cost. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020. 28(5): p. 1384-1396.
- [2]. Ghorbani, N. and G. Moradi, Oxidative desulfurization of model and real oil samples using Mo supported on hierarchical alumina-silica: Process optimization by Box-Behnken experimental design. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019. 27(11): p. 2759-2770.
- [3]. Teimouri, A., M. Mahmoudsalehi, and H. Salavati, Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene utilizing molybdenum and vanadium oxides supported on MCM-41. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018. 43(31): p. 14816-14833.
- [4]. Yu, J., et al., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using cobalt and copper salen complexes encapsulated in NaY zeolite. *Catalysis Today*, 2020. 339: p. 105-112.
- [5]. Xun, S., et al., Magnetic mesoporous nanospheres supported phosphomolybdate-based ionic liquid for aerobic oxidative desulfurization of fuel. *Journal of colloid and interface science*, 2019. 534: p. 239-247.
- [6]. Soleimani, M., A. Bassi, and A. Margaritis, Biodesulfurization of refractory organic



Desulfurization of Light Naphtha by NiMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2021. 40(2): p. 417-427.

- [22]. Li, X., et al., Optimization of aviation kerosene from one-step hydrotreatment of catalytic Jatropa oil over SDBS-Pt/SAPO-11 by response surface methodology. Renewable Energy, 2019. 139: p. 551-559.
- [15]. Zhao, N., et al., Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization. Journal of solid state chemistry, 2015. 225: p. 347-353.
- [16]. Allahyari, Somaiyeh, et al., Oxidative Desulfurization of DBT Using Tri-metallic Ni-Mo-W Nanocatalysts Based on Different Natural Zeolites: Mordenite, Ferrierite, and Clinoptilolite. Journal of Petroleum Research, 2019. 29: p. 89-98. (In Persian)
- [17]. Jarullah, A.T., et al., Enhancement of light naphtha quality and environment using new synthetic nano-catalyst for oxidative desulfurization: Experiments and process modeling. Computers & Chemical Engineering, 2020. 140: p. 106869.
- [18]. Ahmed, G.S., et al., Design of an environmentally friendly reactor for naphtha oxidative desulfurization by air employing a new synthetic nano-catalyst based on experiments and modelling. Journal of cleaner production, 2020. 257: p. 120436.
- [19]. Meman, N.M., et al., Application of palladium supported on functionalized MWNTs for oxidative desulfurization of naphtha. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 22: p. 179-184.
- [20]. Beshkoofeh, S., et al., Preparation, Characterization, and Kinetics Model of MoCo/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Oxidative Desulfurization of Light Naphtha. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2021. 40(6): p. 1777-1792.
- [21]. Sheibani, S., K. Zare, and S.M. Mousavi Safavi, Investigation of Oxidative

Technology, 2018. 36(15): p. 1158-1163.



Oxidative Desulfurization of Light Naphtha in the Presence of Zeolite Supported Zinc Oxide Catalyst

Zahra Mobasheri¹, Seyyed Hossein Zohdi^{2*}

1. M.Sc., Student of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
2. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

*Corresponding Author, Email Address: zohdi@eng.usb.ac.ir

Abstract

In various countries, strict rules are considered for reducing sulfur in the fuels. Oxidative desulfurization is known as one of the best complementary methods for the hydro-desulfurization. In this paper, using the response surface methodology, the effects of initial sulfur concentration in the naphtha fuel, reaction temperature, and reaction time on the sulfur conversion were investigated in the presence of zeolite supported zinc Oxide catalyst. Experiments were conducted at the conditions as follows: $T=303.15-323.15$ K, $t=20-40$ min, and initial sulfur concentration=150-250 ppm. Analysis of variance showed that the linear factorial model well fitted the experimental data. All the parameters as well as the interaction between reaction time and temperature affected the response, significantly. Maximum sulfur conversion of 90% was achieved at the temperature of 320 K, reaction time of 40 min, and initial sulfur concentration of 244 ppm.

Keywords: Light naphtha, Desulfurization, Response surface methodology, Batch reactor, Empirical modeling; Interactions, Statistical analysis

