

# سنتر و بهبود مشخصه‌های زئولیت ZSM-11 با فلزهای واسطه برای کاربرد کاتالیستی آن در گوگردزدایی اکسایشی

مریم حقیقی<sup>+</sup>، سمیه گونه فراهانی

گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

چکیده: زئولیت ZSM-11 به‌طور موفقیت آمیز با استفاده از روش دانه و با قالب آلی پیشنهادی N,N-Diethylaniline سنتز شد. افزون بر این، تأثیر نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بر روی دانه بررسی و نسبت بهینه ۱۰ به دست آمد. زئولیت‌های سنتز شده با استفاده از فناوری‌های FT-IR، EDX، SEM، BET و XRD شناسایی شدند. از زئولیت سنتز شده به‌عنوان کاتالیست ناهمگن در فرایند گوگردزدایی اکسایشی برای مدل نفتی شامل n-هپتان و دی‌بنزوتیوفن استفاده شد. برای به‌دست آوردن شرایط بهینه واکنش اثر دما و مقدار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت و دمای ۱۰۰°C و مقدار ۰/۰۵ g به‌عنوان دما و مقدار کاتالیست بهینه انتخاب شد و تأثیر زمان در شرایط بهینه برای کاتالیست‌های گوناگون بررسی شد. همچنین درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن زئولیت‌های تبادل یونی شده با فلزهای واسطه‌ی گوناگون از جمله مولیبدن، وانادیوم، لانتانیم، کبالت، مس و سریم توسط کروماتوگرافی گازی محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست Mo/ZSM-11 فعالیت اکسایش بالایی در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها در واکنش گوگردزدایی اکسایشی دارد.

کلید واژه‌ها: ZSM-11، قالب N,N-Diethylaniline، گوگردزدایی اکسایشی

**KEYWORDS:** ZSM-11, N,N-Diethylaniline template, Oxidative desulfurization

## مقدمه

و هر ساله قانون‌های زیست محیطی سختگیرانه در کشورهای اتحادیه اروپا برای کاهش گوگرد در سوخت در نظر گرفته می‌شود [۳]. ترکیب‌های گوگردی آلی گوناگون موجود در سوخت‌های بنزین، جت و دیزل و نقطه جوش و کاربردهای آن‌ها در جدول ۱ ارایه شده است. مطالعات نشان می‌دهد که نوع ترکیب‌های گوگردی در برش‌های گوناگون از منابع نفت متفاوت بوده و هرچه نقطه جوش و دانسیته افزایش می‌یابد سوخت، دارای ترکیب‌های گوگردی آروماتیک با وزن مولکولی بالاتر خواهد بود [۴]. به دلیل کاهش منبع‌های سوختی سبک نیاز به مصرف سوخت‌های سنگین ارزان قیمت در حال افزایش است،

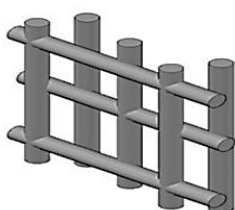
نفت خام، مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌های گوناگون، گروه‌های پارافینی و آروماتیک است. افزون بر این در نفت خام مقدارهای کمی ترکیب‌های گوگرددار، نیتروژن‌دار و فلزهایی مانند نیکل و وانادیوم وجود دارد. ترکیب‌های آلی گوگرددار بخش اعظم محتوای گوگردی نفت خام را تشکیل می‌دهند [۱]. ترکیب‌های گوگردی موجود در نفت منجر به انتشار گازهای آلاینده، مسموم شدن کاتالیستی‌های مورد استفاده در مبدل کاتالیستی اگزوز خودرو و صنعت نفت و همچنین ایجاد خوردگی در تجهیزات فلزی می‌شوند. بنابراین مسئله‌ی حذف گوگرد از سوخت به یکی از چالش‌های مهم در صنایع پالایش مبدل شده [۲]

+E-mail: m.haghighi@alzahra.ac.ir

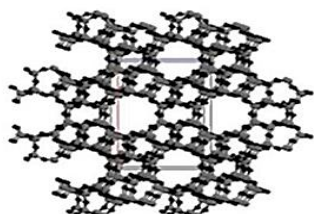
\* عهده دار مکاتبات

جدول ۱. ترکیب‌های گوگردی موجود در سوخت‌های گوناگون [۳، ۴]

کاربرد	ترکیب‌های گوگردی	نقطه جوش (°C)	نوع سوخت
سوخت متداول برای خودروها	مرکاپتان‌ها، سولفیدها، دی سولفیدها، تیول، تیوفن، ۲-متیل تیوفن، ۳-متیل تیوفن، ۴،۲-دی متیل تیوفن، بنزوتیوفن، ۲-متیل بنزوتیوفن	۲۵-۲۲۵	بنزین
سوخت هواپیما	مرکاپتان‌ها، بنزوتیوفن، ۲-دی متیل بنزوتیوفن، ۲،۳،۷-تری متیل بنزوتیوفن، ۲،۳،۷-تترا متیل بنزوتیوفن	۱۳۰-۳۰۰	جت
سوخت متداول در حمل و نقل (سوخت کامیون‌ها و اتوبوس‌ها)	۲،۳،۷-تری متیل بنزوتیوفن، ۲،۳،۷،۴-تترا متیل بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن، ۴،۶-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۲،۳،۷-تری متیل دی بنزوتیوفن	۱۳۰-۳۸۰	دیزل



(ب)



(الف)

شکل ۱. ژئولیت ZSM-۱۱ (الف) ساختار MEL [۲۱] (ب) کانال‌های متقاطع عمودبرهم [۲۴]

هشت حلقه‌ی پنج عضوی است که در این حلقه‌ها آلومینیوم و سیلیسیم در رأس‌ها قرار دارند. پنتاسیل‌ها توسط اکسیژن پل زده شده به یک‌دیگر متصل و زنجیرهای پنتاسیل را به وجود می‌آورند. این زنجیرها به صورت وارون کنار هم قرار گرفته و ساختار MEL را تشکیل می‌دهند [۲۲، ۲۳]. در شکل ۱ ساختار MEL و شکل کانال‌ها که به صورت کانال‌های متقاطع عمود برهم می‌باشد نشان داده شده است. از معیارهای بسیار مهم در انتخاب کاتالیست برای مقیاس صنعتی، کاتالیستی با کارایی بالا و هزینه‌ی سنتز پایین می‌باشد بنابراین در میان کاتالیست‌های ناهمگن، ژئولیت‌ها بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در سال ۲۰۱۸ میلادی، دملو<sup>۱</sup> و همکاران عملکرد ژئولیت‌های ZSM-۵، NaX، NaY و موردنیت در واکنش گوگردزدایی اکسایشی بررسی کردند. در این کار، ۱ درصد وزنی از وانادیوم یا منگنز روی ژئولیت‌ها تثبیت و به‌عنوان کاتالیست برای حذف دی‌بنزوتیوفن از سوخت دیزل استفاده شد. ژئولیت ZSM-۵ تثبیت شده با وانادیوم به علت اسیدیته مناسب و پراکندگی درخشان وانادیوم بالاترین درصد حذف گوگرد با بازده ۸۰٪ را در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها نشان داد [۲۵]. در سال‌های اخیر مطالعه‌های بسیاری

هرچند این سوخت‌ها دارای مقدارهای بیش‌تری از ترکیب‌های آروماتیک گوگردی می‌باشند [۷-۵]. بنابراین فرایندهای گوگردزدایی که منجر به حذف ترکیب‌های گوگردی آروماتیک از سوخت می‌شود بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

گوگردزدایی هیدروژنی از فرایندهای کارآمد برای حذف گوگرد از نفت است ولی این روش قادر به حذف ترکیب‌های گوگردی آروماتیکی نمی‌باشد [۸-۱۰]. حذف ترکیب‌های گوگردی آروماتیک نیازمند دما و فشارهای بالاتر، استفاده از مقدار کاتالیست به‌نسبت زیاد، زمان طولانی‌تر و در نتیجه راکتور بزرگ‌تر است. ایجاد این تغییرها هزینه‌های عملیاتی سنگین و فشار اقتصادی بالایی به واحدهای صنعتی تحمیل می‌کند [۱۱، ۱۲]. بنابراین با توجه به دلیل‌های گفته شده، روش‌های گوگردزدایی غیرهیدروژنی با شرایط عملیاتی ملایم و هزینه‌های پایین مانند گوگردزدایی اکسایشی<sup>۲</sup> به‌عنوان فرایندهای جایگزین و یا مکمل مورد توجه قرار گرفته و در حال تجاری‌سازی است [۱۳-۱۱].

با توجه به الزام‌های اعمال شده از طرف مجامع جهانی و اعلام استانداردهای مجاز گوگرد، سنتز ژئولیت با بالاترین بازده و قیمت مناسب در راستای تولید سوخت‌های نفتی با کم‌ترین میزان گوگرد دارای اهمیت می‌باشد [۱۷-۱۴]. ZSM-۱۱ ژئولیتی با کانال‌های سه بعدی و منافذ ده‌حلقه‌ای است و به‌علت گزینش‌پذیری بیگانه، اسیدیته جامد، قابلیت تعویض یونی، پایداری گرمایی و ساختار شبکه‌ای کاربرد گسترده‌ای به‌عنوان کاتالیست در صنایع نفت و پتروشیمی دارد [۱۸]. ژئولیت ZSM-۱۱<sup>۳</sup> برای اولین بار در سال ۱۹۷۸ میلادی ثبت [۱۹] و ساختار ژئولیت توسط کوکوتایلو<sup>۴</sup> و همکاران در سال ۱۹۷۸ میلادی شناسایی شد [۲۰]. ZSM-۱۱ یک ژئولیت سنتزی است که به‌دلیل کانال‌های مستقیم متقاطع کد سه حرفی MEL<sup>۵</sup> به آن اختصاص یافته [۲۱] و متشکل از واحدهای پنتاسیل<sup>۶</sup> می‌باشد. یک واحد پنتاسیل شامل

(۱) Oxidative desulfurization (ODS)

(۳) Kokotailo

(۵) Pentasil

(۲) Zeolite Socony Mobil No. 11

(۴) ZSM-11 (Eleven)

(۶) De Mello

و بنابراین حلال‌های مناسب‌تری می‌باشند. رفیعی<sup>۴</sup> و همکاران از کاتالیست CoFe@Si-PW در حضور اکسیدکننده‌ی هیدروژن پراکسید و حلال اتانول برای حذف انتخابی ترکیب‌های گوگردی از مدل نفتی استفاده کردند. همچنین تأثیر دما، نسبت مولار اکسیدکننده به ترکیب گوگردی و مقدار کاتالیست را بر روی اکسیداسیون متیل فیل سولفید به متیل فیل سولفون در حضور کاتالیست بررسی کردند [۳۴]. جین<sup>۵</sup> و همکاران کامپوزیت Ti-HMS/TS-1 با دو فاز مزوحفره و میکروحفره سنتز کردند که فعالیت بالایی در اکسیداسیون ترکیب‌های گوگردی موجود در مدل نفتی داشت و در شرایط ۱۰mL مدل سوختی، ۱۰mL متانول به عنوان حلال، ۱۰۰mg کاتالیست،  $H_2O_2/S = 4:1$  دما ۶۰°C درصد حذف گوگرد نزدیک به ۱۰۰ گزارش شد [۳۵].

هدف از کار حاضر پیشنهاد و استفاده از N,N-دی‌اتیل‌آنیلین به عنوان قالب برای سنتز دانه و سنتز زئولیت ZSM-11 با روش دانه است. در این پژوهش، ZSM-11 با روش دانه سنتز و بهینه‌سازی شد و از قالب پیشنهادی N,N-دی‌اتیل‌آنیلین به عنوان هدایت کننده ی ساختار استفاده شد. مطالعه حاضر نشان داد که حذف ترکیب‌های گوگردی آروماتیک با استفاده از این زئولیت دارای بازدهی بسیاری بالایی است. زئولیت مورد استفاده در این پژوهش نسبت به سایر زئولیت‌های مورد استفاده در گوگردزدایی اکسایشی دارای کارایی بالاتر با هزینه‌ی کم‌تر می‌باشد.

## بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

سیلیکا (ذره‌های ۳۰-۲۰nm، سطح ویژه ۱۹۳ m<sup>2</sup>/g، چگالی ۱۷۰kg/m<sup>3</sup>)، سدیم آلومینات (شرکت کوسداق<sup>۶</sup>)، سدیم هیدروکسید (قطران شیمی تجهیز - ایران)، N,N-دی‌اتیل‌آنیلین (مرک) و آب مقطر دو بار تقطیر در سنتز زئولیت استفاده شد. برای تبادل یونی از نیتریک اسید (مرک)، سیتریک اسید (مرک)، مولبدن اکسید (مرک)، وانادیوم کلرید (مرک)، لانتانوم نترات (مرک)، کبالت نترات (مرک)، مس نترات (مرک)، سدیم اکسید (یواس ریسرچ<sup>۷</sup>) و تست کاتالیستی زئولیت سنتز شده در واکنش گوگردزدایی از n-هپتان (رنکم<sup>۸</sup>)، دی‌بنزوتیوفن (مرک) اتانول مطلق (قطران شیمی)، هیدروژن پراکسید (مرک، ۳۰ درصدوزنی) استفاده شد.

درباره‌ی مولبدن تثبیت شده روی پایه<sup>۱</sup> به دلیل فعالیت کاتالیستی درخشان در واکنش گوگردزدایی اکسایشی انجام شده است [۲۶]. سیکاروار<sup>۲</sup> و همکاران فلز مولبدن را روی ساختار مزوحفره MCM-41 بارگذاری کرده و نشان دادند بازده حذف دی‌بنزوتیوفن در شرایط بهینه با استفاده از تترابوتیل‌هیدروکسید به‌عنوان اکسیدکننده نزدیک به ۹۴٪ می‌باشد [۱۲]. عبدالله<sup>۳</sup> و همکاران کاتالیست دوفلزی Mn/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> برای واکنش گوگردزدایی اکسایشی پیشنهاد کردند و نشان دادند که کاتالیست سنتز شده نسبت به کاتالیست تک فلزی سریم و منگنز دارای فعالیت کاتالیستی بهتری می‌باشد. بازده حذف ترکیب‌های گوگردی آروماتیک در حضور عامل اکسیدکننده‌ی تترابوتیل‌هیدروکسید بالایی ۹۰٪ گزارش شد [۲۷].

از زمان کشف ZSM-11 به‌طور معمول از قالب تترابوتیل‌آمونیم برمید برای سنتز استفاده می‌شود [۲۸]. سنتز زئولیت با استفاده از قالب آلی دارای مشکل‌هایی مانند گران بودن قالب، حذف قالب بدون صدمه زدن به ساختار کریستالی، مصرف انرژی و زمان برای حذف قالب می‌باشد و همچنین قالب‌های آلی مورد استفاده بیش‌تر سمی بوده و آلودگی زیست محیطی ایجاد می‌کنند. بنابراین یافتن روشی دیگر برای سنتز زئولیت بدون استفاده از قالب و یا با مقدار قالب کم‌تر در صنعت دارای اهمیت می‌باشد [۲۹-۳۱].

در روش دانه، بلورهای دانه جایگزین مقدار بسیار بالای قالب در سنتز هستند و مدت زمان سنتز به‌ویژه دوره‌ی القایی به‌طور مؤثر کاهش می‌یابد و همچنین باعث بهبود تبلور می‌شود [۳۲]. اکسید فلزهای واسطه مولبدن، وانادیوم، لانتانوم، کبالت، مس و سریم بر روی زئولیت تثبیت شد و عملکرد کاتالیستی زئولیت‌های سنتز شده در فرایند گوگردزدایی اکسایشی برای مدل نفتی مورد بررسی قرار گرفت. در این کار از هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسیدکننده و از اتانول به‌عنوان حلال برای جداسازی ترکیب‌های گوگردی اکسید شده از مدل نفتی استفاده شد. هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) به دلیل ارزان بودن و زیست‌سازگاری یکی از اکسیدکننده‌های رایج در فرایند گوگردزدایی اکسایشی می‌باشد [۳۳]. اکسید فلزهای تثبیت شده روی زئولیت در حضور هیدروژن پراکسید در یک واکنش برگشت پذیر به گونه‌ی فعال پراکسو و آب تبدیل می‌شوند و گونه‌ی فعال پراکسو منجر به اکسید شدن ترکیب‌های گوگردی می‌شود. الکل‌ها نسبت به سایر حلال‌های مورد استفاده به علت سمیت پایین‌تر و ویژگی تجدیدپذیری زبان‌های کم‌تری برای انسان‌ها و محیط زیست دارند

(۱) Support

(۳) Abdullah

(۵) Jin

(۷) US Research

(۲) Sikarwar

(۴) Rafiee

(۶) Kosdaq Company

(۸) RANKEM

جدول ۲. مقدار افزوده شده‌ی سیلیکا برای تهیه سیلیکاژل

مقدار گرم افزوده شده‌ی سیلیکا (g)	نام اختصاری ژئولیت	نسبت Si/Al نظری
۱۵/۰۲۰	AZ-۵۲	۵۲/۳۸
۹/۷۶۳	AZ-۳۳	۳۳/۸۲
۶/۰۰۸	AZ-۲۰	۲۰/۸۱
۳/۰۰۴	AZ-۱۰	۱۰/۴۰

همزن مغناطیسی و در دمای محیط یکنواخت شد. ژل به دست آمده به اتوکلاو ضد زنگ منتقل شده و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۶۰°C در کوره قرار داده شد. سپس دانه‌های تشکیل شده در اتوکلاو توسط سانتریفوژ (۲۰۰۰ دور در دقیقه) جدا شد. رسوب به دست آمده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و در آن برای ۸ ساعت در دمای ۱۰۰°C خشک و به منظور کلسینه کردن در کوره در دمای ۵۵۰°C به مدت ۵ ساعت قرار گرفت [۲۴].

در جدول ۲ مقدار گرم افزوده شده‌ی سیلیکا برای تهیه سیلیکاژل و نسبت Si/Al نظری برای ژئولیت‌های سنتز شده با نسبت گوناگون Si/Al نشان داده شده است.

### سنتز ژئولیت

۲/۲g سدیم هیدروکسید و ۰/۴۰۹g سدیم آلومینات در ۲۵ mL آب مقطر حل شده و به مدت یک ساعت در دمای محیط هم‌زده شد (محلول ۱). سیلیکاژل (۹/۰۸g) سیلیکا با ۳۵mL آب مقطر و ۰/۵mL از  $\text{N}_2\text{N}$ -دی‌اتیل‌آنیلین در ۱۵mL آب مقطر حل شد و محلول به مدت یک ساعت در دمای محیط هم‌گن شد (محلول ۲). در ادامه محلول‌های ۱ و ۲ با یکدیگر مخلوط شده و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار داده شد. مقدار گرم مشخصی از دانه سنتز شده (۱۰wt%) نسبت به مقدار کل جامد افزوده شده) با مشخصات دلخواه (AZ-۱۰) به محلول افزوده شد و دوباره به مدت ۳ ساعت مخلوط شد. ژل بدست آمده، به اتوکلاو ضد زنگ انتقال یافته و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۷۰°C در کوره قرار داده شد. فرآورده به دست آمده سانتریفوژ شده (۲۰۰۰ دور بر دقیقه) و با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب به دست آمده در دمای ۱۰۰°C و به مدت ۸ ساعت در آن خشک و سپس جامد در کوره با دمای ۵۵۰°C برای ۲ ساعت کلسینه شد [۳۶].

### تبادل یونی با فلزهای واسطه

۰/۰۱ mol اکسید فلز مورد نظر در ۲۰mL نیتریک اسید (۲mol/L) حل شده سپس ۰/۳۱۶g سیتریک اسید به محلول افزوده شد و با همزن مغناطیسی در دمای محیط مخلوط شد. از نیتریک اسید برای انحلال فلزها استفاده شد و کاتیون‌های فلز کمپلکس‌های کیلیتی به‌طور کامل پایدار با سیتریک اسید تشکیل می‌دهند. به‌طور معمول از نترات فلزهای واسطه برای تبادل یونی استفاده می‌شود ولی با توجه به این که هدف تثبیت

در این پژوهش طیف‌های IR با دستگاه اسپکتروسکوپی فروسرخ بروکر<sup>۱</sup> و در محدوده‌ی  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شده‌اند. از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (شرکت تی اسکن<sup>۲</sup> و فنوم<sup>۳</sup>) برای تعیین ریخت‌شناسی و اندازه متوسط ذره‌ها استفاده شد و با طیف سنتز شده بررسی شد. به‌منظور تعیین ساختار بلوری ژئولیت از دستگاه پخش سنج پرتو ایکس شرکت فیلیپس<sup>۴</sup> (آند: کبالت، طول موج:  $1.7889 \text{ \AA}$ ، قدرت: 40Kv/40Ma) و برای تعیین مساحت سطح و اندازه روزنه‌ها از دستگاه میکرومتریکس تری استار<sup>۵</sup> استفاده شد. آزمون کروماتوگرافی گازی توسط دستگاه اجیلنت<sup>۶</sup>  $6 \times 10^6 \text{ N}$  انجام شد و برنامه‌ی دمایی مورد استفاده بدین شرح می‌باشد: دمای آن ابتدا روی ۶۰°C تنظیم بود که برای یک دقیقه در این دما باقی می‌ماند و سپس این دما با سرعت  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  به دمای ۲۵۰°C می‌رسد؛ دمای محل تزریق  $275^\circ\text{C}$  و دمای دکتور  $285^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد. نوع ستون مویی، نوع دکتور FID، حجم تزریقی  $1 \mu\text{L}$  و گاز حامل ازت می‌باشد.

### سنتز دانه

مقدارهای ۱/۶g سدیم هیدروکسید و ۰/۴۰۹g سدیم آلومینات در ۱۵mL آب مقطر حل شد. فرآورده به دست آمده به مدت یک ساعت در یک بشر با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای محیط هم‌زده شد (محلول ۱). مقدار گرم مشخصی از سیلیکا با ۳۵mL آب مقطر به‌منظور تهیه سیلیکاژل مخلوط شد و به مدت سی دقیقه هم‌گن شد. سپس مقدار ۱/۵mL از  $\text{N}_2\text{N}$ -دی‌اتیل‌آنیلین به همراه ۱۰mL آب مقطر به سیلیکاژل افزوده شد و به مدت یک ساعت هم‌زده شد (محلول ۲). دو محلول تهیه شده با هم مخلوط شده و به مدت چهار ساعت روی

(۱) Bruker FT-IR model Tensor 27 Spectrometer

(۲) Model Phenom – ProX

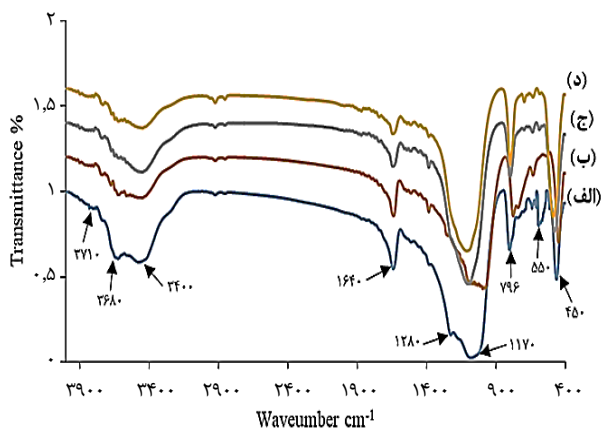
(۳) Philips X-rey diffractometer

(۴) Agilent

(۵) Model Vega3 Tescan

(۶) Rontec, USA

(۷) Micromeritics TriStar II



شکل ۲. مقایسه‌ی طیف‌های زیرقرمز دانه‌های سنتز شده با نسبت Si/Al گوناگون (الف) AZ-۱۰ (ب) AZ-۲۰ (ج) AZ-۳۳ (د) AZ-۵۲

## نتیجه‌ها و بحث

### آنالیز IR

شکل ۲ طیف‌های فروسرخ مربوط به دانه‌های سنتزی AZ-۵۲، AZ-۳۳، AZ-۲۰، و AZ-۱۰ با قالب N<sub>2</sub>N-دی‌اتیل‌آیلین است. نوارهای جذبی موجود در ۴۵۰، ۷۹۶، ۱۱۷۰، ۱۶۴۰، ۳۴۰۰، ۳۶۸۰ و ۳۷۱۰ cm<sup>-1</sup> در چهار دانه‌ی سنتز شده دیده می‌شوند. نوارهای جذبی در ۵۵۰ و ۱۲۸۰ cm<sup>-1</sup> که نشان‌دهنده‌ی حضور دوتایی حلقه‌های پنتاسیل (D5R<sup>2</sup>) در ساختار زئولیت ZSM-11 است با کاهش نسبت Si/Al در طیف زیرقرمز به‌خوبی ظاهر می‌شوند [۳۲]. باند جذبی موجود در ۴۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش خمشی به‌دست‌آمده از Si-OH و باندهای جذبی در ۷۹۶ و ۱۱۷۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن بیرونی و درونی پیوندهای پل‌زده Si-O-T (T نمادی از Si و Al چهاروجهی) می‌باشند. نوار جذبی در ۱۶۴۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به آب جذب شده و نوارهای جذبی موجود در ۳۴۰۰، ۳۶۸۰ و ۳۷۱۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی OH در پل Si-OH-Al، OH-Al و Si-OH انتهای می‌باشند.

### آنالیز EDS

در شکل ۳، طیف پرتو انرژی پراش ایکس دانه‌های سنتز شده با نسبت‌های متفاوت Si/Al دیده می‌شود. پیک‌های مربوط به عنصرهای سیلیسیم، آلومینیوم، اکسیژن و سدیم در چهار دانه شناسایی شده‌اند که همگی مربوط به ترکیبات افزوده شده در واکنش می‌باشند. نسبت Si/Al از پارامترهای بسیار مهم در زئولیت می‌باشد که مقاومت

اکسید فلزهای واسطه روی زئولیت است در این کار اکسید فلزهایی مانند مولیبدن و سریم در نیتریک اسید حل شد. مقدار معینی از زئولیت (نسبت وزنی اکسید فلز مورد استفاده به زئولیت ZSM-11 ۱:۱۰ در نظر گرفته شد) به محلول بالا افزوده و هم‌زده شد. محلول در حمام آب‌گرم با دمای ۶۰°C تا تشکیل یک ژل چسبناک قرار داده شد. ژل به‌دست‌آمده به‌مدت سه روز در دمای محیط نگه داشته شد و سپس در دمای ۱۲۰°C به‌مدت ۱۲ ساعت در آن خشک شد و در کوره با دمای ۵۰۰°C برای ۵ ساعت کلسینه شد [۳۷]. این روش نسبت به سایر روش‌های تبادل یونی به دلیل تشکیل ژل منجر به پراکندگی عالی اکسید فلز روی سطح زئولیت می‌شود که تأثیر چشمگیری روی کارایی کاتالیست دارد.

## مدل سوختی

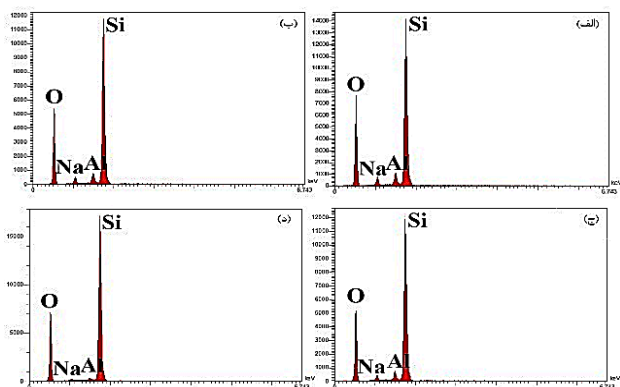
مدل سوختی شامل هیدروکربن n-هپتان و ترکیب گوگردی آروماتیک دی‌بنزوتیوفن (DBT) است. از هیدروژن پراکسید به‌عنوان عامل اکسیدکننده و از اتانول به‌عنوان حلال برای جداسازی دی‌بنزوتیوفن اکسید شده استفاده شد [۳۴]. ترکیب‌های گوگردی در سوخت پس از سوختن منجر به تولید گاز آلاینده‌ی گوگرد دی‌اکسید می‌شوند. با توجه به این که سوخت متداول خودروها بنزین است بنابراین در این کار حذف ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن از مدل نفتی نرمال هپتان مورد بررسی قرار گرفت. ۰/۱g دی‌بنزوتیوفن جامد و مقدار معینی از کاتالیست وزن شده و به بالن ۲۵cc منتقل شده و در ۵mL n-هپتان و ۵mL اتانول (نسبت ۱:۱ حجمی) حل شد و در ادامه ۰/۵mL هیدروژن پراکسید به بالن افزوده شد. با توجه به عملکرد واکنش در دمای بالا و به‌منظور جلوگیری از تبخیر مخلوط واکنش، بالن به یک سامانه کندانسور وصل شد. برای کنترل دمای سامانه، محفظه‌ی واکنش در درون حمام روغن قرار داده شد و توسط دماسنج جیوه‌ای دمای واکنش کنترل شد. مخلوط واکنش تا پایان زمان توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از پایان واکنش، محلول به‌دست‌آمده سانتریفوژ شده (۲۵۰۰ دور بر دقیقه به‌مدت ۱۰ دقیقه) و دو فاز از هم جدا شده و به‌منظور بررسی میزان حذف دی‌بنزوتیوفن دو فاز مدل نفتی و حلال با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد آنالیز قرار گرفت.

$$\% \text{Conversion} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

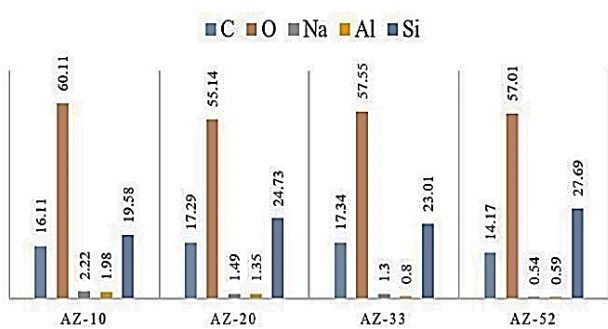
در رابطه‌ی بالا C<sub>0</sub> مقدار گرم اولیه دی‌بنزوتیوفن و C<sub>t</sub> مقدار گرم دی‌بنزوتیوفن باقی‌مانده پس از انجام واکنش است.

(۱) Dibenzothiophene

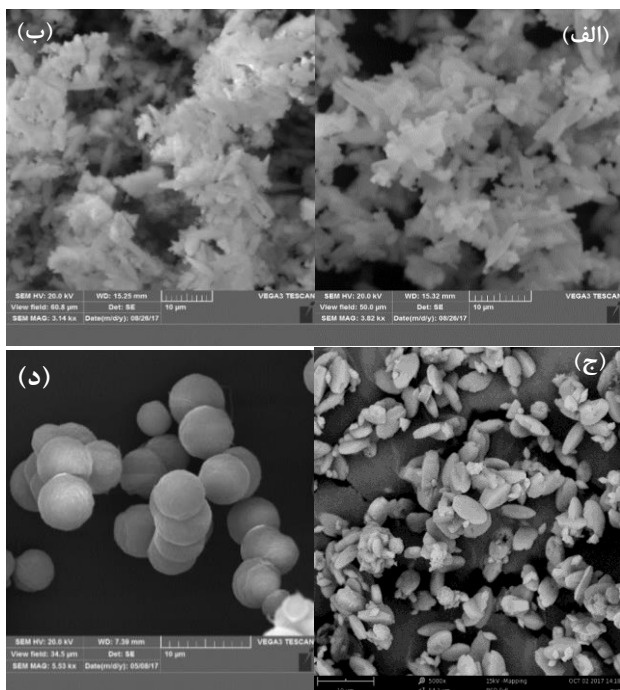
(۲) Double 5-ring



شکل ۳. طیف پرتو انرژی پراش ایکس (الف) AZ-۱۰ (ب) AZ-۲۰ (ج) AZ-۳۳ (د) AZ-۵۲



شکل ۴. مقایسه بین درصد جرمی عناصر موجود در دانه‌های گوناگون



شکل ۵. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی دانه‌های (الف) AZ-۵۲ (ب) AZ-۳۳ (ج) AZ-۲۰ (د) AZ-۱۰

اسیدی، پایداری هیدروترومالی، آبگریزی و ظرفیت تبادل یونی زئولیت‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۴۰-۴۳]. نتیجه‌های به‌دست آمده از طیف پرتو انرژی پراش ایکس نشان می‌دهد نسبت Si/Al در دانه با نسبت‌های بالا در تمامی نقاط یکسان نیست و همچنین با مقدار Si/Al افزوده شده به محلول اولیه اختلاف دارد ولی با کاهش نسبت Si/Al این تغییرها کاهش می‌یابد. در AZ-۱۰ نسبت Si/Al افزوده شده به محلول ژل اولیه برابر با ۱۰/۴۰ بود که با نسبت به‌دست آمده از نتیجه‌های طیف پرتو انرژی پراش ایکس اختلاف بسیاری نداشته و این نسبت در همه نقاط گرفته شده به‌تقریب یکسان است. این موضوع بیانگر این می‌باشد سیلیسیم اولیه وارد ساختار شده و روش سنتز و دما به‌طور مناسب انتخاب شده است. مقایسه بین درصد جرمی عنصرهای موجود در دانه‌های گوناگون سنتز شده در شکل ۴ آورده شده است.

### آنالیز SEM

شکل ۵ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روشی دانه‌های سنتز شده با نسبت‌های متفاوت Si/Al را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویرها دیده می‌شود در زئولیت‌های AZ-۵۲ (الف) و AZ-۳۳ (ب) ذره‌های به‌هم چسبیده می‌باشند و در زئولیت AZ-۲۲ (ج) ذره‌ها دارای ساختار بیضی است و در برخی ناحیه‌ها ذره‌های به‌هم چسبیده نیز دیده می‌شود. در زئولیت AZ-۱۰ (د) ذره‌ها به‌صورت کروی و یکنواخت و بدون الگومر شدن سنتز شده و از این رو می‌تواند عملکرد مناسبی به‌عنوان کاتالیست در واکنش داشته باشد.

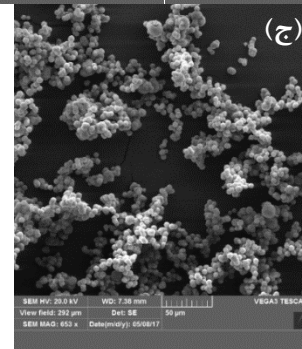
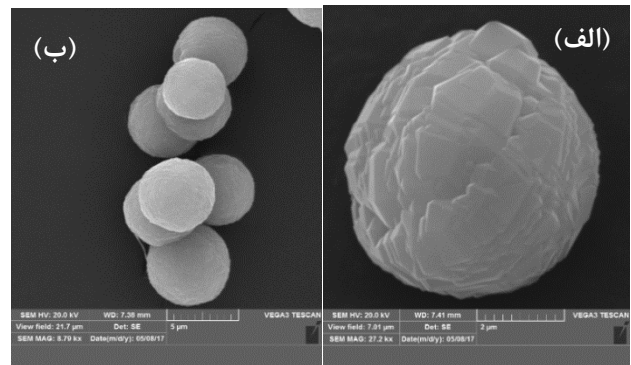
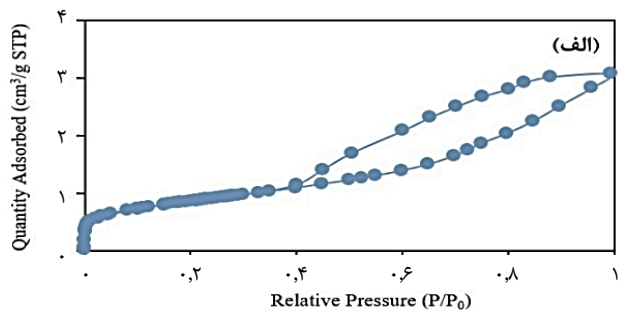
تصویرهای SEM نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌های سنتز شده در نسبت‌های گوناگون Si/Al با یک‌دیگر متفاوت است و با کاهش نسبت Si/Al اندازه ذره‌ها کاهش می‌یابد. این تفاوت به‌علت متفاوت بودن مقدار آلومینیوم در ژل اولیه است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مقدار آلومینیوم بر روی ریخت-شناسی و اندازه ذره‌ها تأثیرگذار است [۴۴]. در فرایند تبلور برای تشکیل ساختار زئولیت نخست چارچوب سیلیکا با ساختار MEL تشکیل می‌شود و سپس ساختار به‌طور جزئی در محیط بازی حل می‌شود و آلومینیوم با بار مثبت هنگام تبلور دوباره به شبکه متصل می‌شود [۴۵].

با توجه به نتیجه‌های FT-IR، EDS و SEM از دانه‌های سنتز شده با مقدار سیلیسیم به آلومینیوم گوناگون می‌توان نتیجه گرفت که AZ-۱۰ با نسبت Si/Al = ۱۰/۴۰ دانه‌ی مناسب برای سنتز ZSM-۱۱ با روش دانه است.

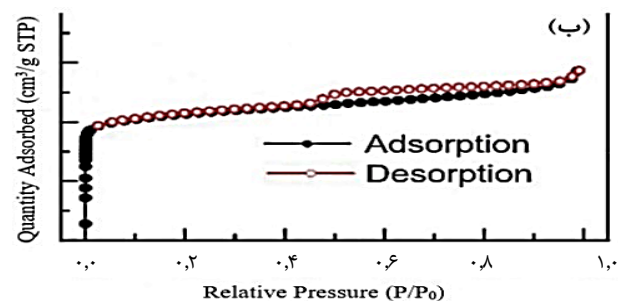


جدول ۳. داده‌های مساحت و حجم حفره در زئولیت ZSM-11 با قالب N,N-دی‌اتیل‌آنیلین

نام زئولیت	مساحت سطح کل (m <sup>2</sup> /g) (BET)	مساحت سطح خارجی (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفرات (m <sup>3</sup> /g)	متوسط اندازه حفرات (nm) (BJH)
ZSM-11	۳۴۶	۲۹۲	۰/۹۸	۵



شکل ۶. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ZSM-11 (الف) ذره‌ی کروی سنتز شده (ب) قطر متوسط ذره‌ها تقریباً ۵ μm (ج) توزیع و یکنواختی ذره‌ها



شکل ۷. مقایسه‌ی هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن ZSM-11 با قالب‌های متفاوت (الف) N,N-دی‌اتیل‌آنیلین (ب) تترا بوتیل آمونیوم برمید (سنتز شده توسط یو و همکاران [۴۸])

شکل (الف) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن ZSM-11 سنتز شده با قالب N,N-دی‌اتیل‌آنیلین را نشان می‌دهد. وجود حلقه‌ی هیستریسی در فشار نسبی بالا بین ۰/۴-۱ بیانگر مزوحفره بودن ساختار زئولیت است. شکل (ب) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن ZSM-11 سنتز شده با قالب متداول تترا بوتیل آمونیوم برمید توسط یو<sup>۱</sup> و همکاران را نشان می‌دهد [۴۸]. همان‌گونه که دیده می‌شود حلقه‌ی هیستریسی جذب روشن و قابل دیدن ندارد. بر اساس طبقه‌بندی IUPAC نمودارهای هم‌دمای زئولیت ZSM-11 مطابق با هیبرید نوع IV می‌باشند. در جدول ۳ داده‌های مساحت سطح کل و خارجی، حجم و متوسط اندازه‌ی روزنه‌های زئولیت سنتز شده با قالب N,N-دی‌اتیل‌آنیلین به دست آمده از آنالیز BET نشان داده شده است. حجم روزنه‌های ایجاد شده در زئولیت سنتز شده در مقایسه با زئولیت سنتز شده با قالب تترا بوتیل آمونیوم برمید که در مقاله‌ها حدود ۰/۱-۰/۵ m<sup>2</sup>/g گزارش شده است [۲۴، ۲۸]، بسیار بیش تر می‌باشد

شکل ۶ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ZSM-11 سنتز شده با روش دانه را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که ذره‌ها به صورت کره‌هایی جدا از هم و یکنواخت سنتز شده‌اند و قطر متوسط این کره‌ها به تقریب ۵ میکرومتر است. نبود به هم چسبیدگی ذره‌ها و یکنواختی اندازه آن‌ها عامل مؤثری در بهبود کیفیت زئولیت است. در شکل (الف) کروی بودن ذره‌ی سنتز شده و در شکل (ب) اندازه‌ی ذره‌ها و در شکل (ج) توزیع و یکنواختی ذره‌ها و نبود به هم چسبندگی ذره‌ها به خوبی قابل دیدن است.

### آنالیز BET

زئولیت ZSM-11 دارای روزنه‌هایی در حدود 0.53nm×0.54nm است [۴۶، ۱۸] که به دلیل حجم روزنه‌های کوچک کارایی آن در واکنش کاهش می‌یابد. حجم روزنه‌های بزرگ‌تر منجر به افزایش میزان نفوذ ترکیبات گوگردی آروماتیک شده و همچنین از غیرفعال شدن کاتالیست به دلیل بلوک شدن روزنه‌ها جلوگیری می‌کند. بنابراین سنتز زئولیت با حجم بیش تر به دو دلیل بیان شده موجب افزایش فعالیت کاتالیست در واکنش می‌شود [۴۷].

(۱) Yu

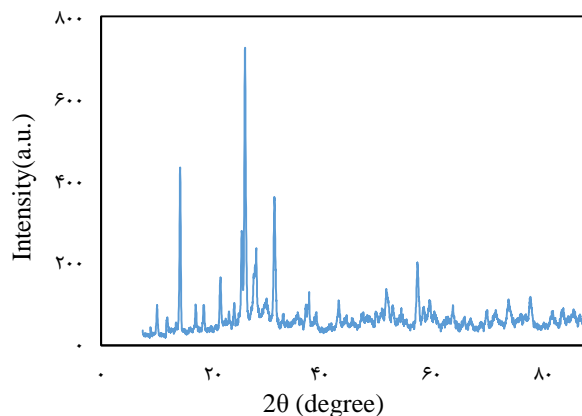
و تشکیل ساختار MEL می‌دهند. بنابراین این احتمال وجود دارد که افزون بر سنتز زئولیت مورد نظر ZSM-۵ نیز به مقدار کمی سنتز شده باشد [۲۸]. مواد گوناگون به دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند و الگوی پراش هر ترکیب یگانه است و هر ترکیب شیمیایی یا کانی با ساختار بلوری مشخص، یک کارت استاندارد دارد و با مقایسه نمودار حاصل با استانداردهای موجود نوع فاز ماده‌ی مجهول مشخص می‌شود. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که زئولیت ZSM-۱۱ دارای فرمول شیمیایی  $Al_{3.58}Na_{14.88}O_{96}Si_{32.74}$ ، فرمول تجربی  $Al_{3.58}Na_{14.88}O_{96}Si_{32.74}$  و سامانه بلوری تتراگونال می‌باشد.

### بهینه‌سازی شرایط واکنش

برای یافتن شرایط بهینه، واکنش در شرایط گوناگون دما، مقدار کاتالیست و زمان واکنش انجام شد. در ابتدا از Mo/ZSM-۱۱ برای به‌دست آوردن دما و مقدار کاتالیست بهینه استفاده شد و در دما و مقدار کاتالیست بهینه شده زمان واکنش گوگردزایی برای Mo/ZSM-۱۱ و سایر کاتالیست‌های سنتز شده بهینه شد.

شکل (الف) ۹ درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن در مقابل دما را نشان می‌دهد. برای بهینه‌کردن دمای واکنش به جز دما باید سایر پارامترها (مقدار کاتالیست، زمان واکنش) ثابت در نظر گرفته شود. زمان واکنش ۱۸۰ min و مقدار کاتالیست ۰/۰۵g در نظر گرفته شد. واکنش در شش دمای ۲۵، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰°C انجام شد و دمای بهینه ۱۰۰°C انتخاب شد. دمای واکنش گوگردزایی اکسایشی از عامل‌های اصلی و بسیار تأثیرگذار است. انجام واکنش در دمای محیط رضایت بخش نبوده و با افزایش دما درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن افزایش می‌یابد.

شکل (ب) ۹ درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن در مقابل مقدار کاتالیست را نشان می‌دهد. برای بهینه‌کردن مقدار کاتالیست بجز مقدار کاتالیست باید سایر پارامترها از جمله دما و زمان واکنش ثابت در نظر گرفته شود. زمان واکنش در کمترین زمان یعنی ۱۸۰ min و دمای بهینه ۱۰۰°C در نظر گرفته شد. تأثیر مقدار کاتالیست Mo/ZSM-۱۱ در چهار مقدار ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۰۷g بررسی شد و مقدار بهینه ۰/۰۵g انتخاب شد. از روی شیب نمودار این نتیجه حاصل می‌شود که افزایش مقدار کاتالیست چشمگیری در پیشرفت و بهبود واکنش گوگردزایی اکسایشی ندارد و در مقدارهای کم می‌توان به نتیجه‌ی دلخواه دست یافت و این حاکی از فعالیت بسیار بالای کاتالیست سنتز شده است که ناشی از پراکندگی بسیار ریزه‌ها با اندازه‌ی مناسب و همچنین سایت‌های اسیدی با ویژگی‌های دلخواه برای این واکنش می‌باشد.



شکل ۸. الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت ZSM-۱۱ (اند کبالت،  $\lambda K_{\alpha} = 1/\text{\AA}$ ،  $40\text{ mA}$ ،  $40\text{ Kv}$ )

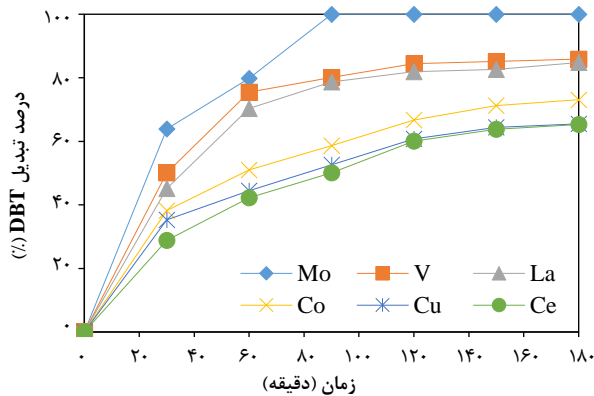
و این به دلیل وجود حلقه‌ی بنزن در ساختار قالب استفاده شده است که منجر به تشکیل روزه‌های با حجم بیش‌تر در زئولیت می‌شود.

### آنالیز XRD

الگوی XRD مربوط به ZSM-۱۱ با قالب N,N-دی‌اتیل‌آنیلین در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، خط‌های پراش در زاویه‌های  $2\theta$  برابر با ۱۰، ۱۵، ۲۳، ۲۵، ۲۸، ۳۳، ۳۵ و ۵۸ درجه به ترتیب به صفحه‌های بلوری [۱۱۰]، [۳۳۰]، [۲۱۰]، [۵۰۱]، [۳۰۳]، [۰۰۸]، [۱۰۰] و [۳۳۲] در ساختار زئولیت مربوط می‌باشند. پیک‌های دیده شده در زاویه‌های  $2\theta$  برابر با ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۲۸ و ۴۵ درجه نشان‌دهنده‌ی تشکیل ساختار MEL در زئولیت است [۴۵]. خط‌های تیز موجود در الگوی XRD بر میزان بالای بلوری شدن ذره‌های زئولیت اشاره دارد.

قالب اطراف شبکه آلومینوسیلیکات قرار می‌گیرد بنابراین، اندازه‌ی روزه‌های زئولیت توسط قالب استفاده شده تعیین می‌شود [۴۹]. قالب به‌طور مستقیم در شکل‌گیری چارچوب زئولیت نقش دارد و از ایجاد ناخالصی در ساختار زئولیت جلوگیری می‌کند. قالب پیشنهادی می‌تواند منجر به تغییرهای پارامترهای شبکه از جمله تغییر در فاصله بین صفحه‌های بلوری و پارامترهایی مانند a,b,c شود و در نتیجه تغییر موقعیت پیک‌ها در آنالیز XRD شود. ساختار چارچوب ZSM-۱۱ بسیار نزدیک به ZSM-۵ است و هر دو زئولیت متعلق به خانواده‌ی پنتاسیل هستند و از واحدهای ساختمانی یکسان پنتاسیل ساخته شده‌اند. در ZSM-۵ لایه‌های پنتاسیل به‌صورت وارونه کنارهم قرار گرفته و تشکیل ساختار MFI می‌دهند درحالی که در ZSM-۱۱ لایه‌های پنتاسیل به‌صورت وارون کنار هم قرار گرفته





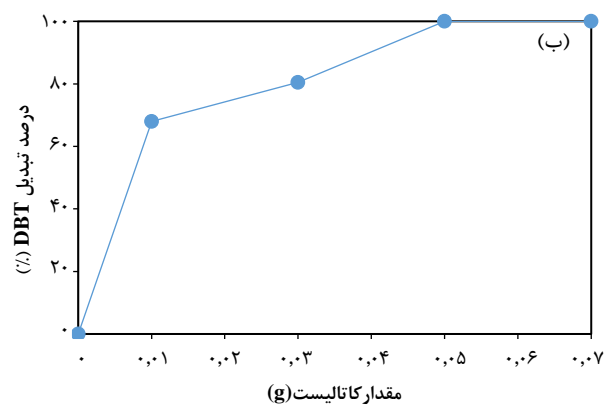
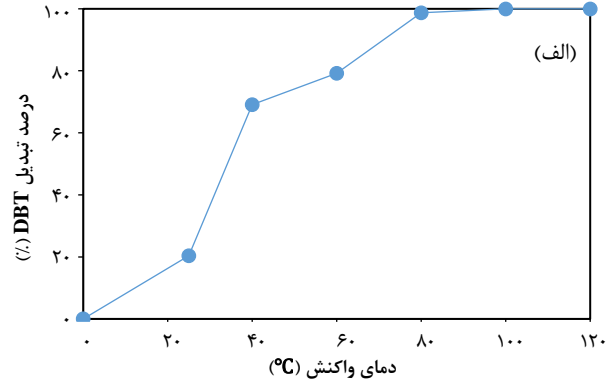
شکل ۸. تأثیر زمان بر روی درصد تبدیل DBT در واکنش ODS برای کاتالیست‌های تبادل یونی شده با فلزهای واسطه گوناگون (مقدار کاتالیست: ۰.۰۵g، دما: ۱۰۰°C،  $H_2O_2/S = 13:1$ )

زئولیت بارگذاری شده با فلز در صورتی می‌تواند در واکنش‌های اکسیداسیون عملکرد مناسب داشته باشد که کاتیون فلز در سایت اسید برونستد Si-OH-Al مستقر شود و باعث تبدیل سایت اسید برونستد قوی به سایت اسید برونستد ضعیف با ویژگی خاص شود. همین امر منجر به عملکرد بالای کاتالیست در واکنش اکسیداسیون می‌شود. فلز مولیبدن پس از تبادل یونی منجر به تشکیل سایت اسید برونستد ضعیف در زئولیت شده و در واکنش گوگردزدایی اکسایشی درصد تبدیل بالاتری نسبت به سایر فلزهای از خود نشان می‌دهد. بنابراین در این پژوهش زئولیت تبادل یونی شده با فلز مولیبدن به‌عنوان کارآمدترین کاتالیست ناهمگن برای واکنش گوگردزدایی اکسایشی انتخاب شد.

#### بررسی مکانیسم واکنش با کاتالیست Mo/ZSM-11

اکسید فلز مولیبدن به درون کانال زئولیت مهاجرت و با اتم  $H^+$  سایت واکنش داده و گونه‌ی  $MoO_2(OH)$  تشکیل می‌شود، دو گونه‌ی  $(MoO_2(OH))^+$  با یکدیگر متراکم و دایمر  $(Mo_2O_5)^{2+}$  و  $H_2O$  تشکیل می‌شود [۵۱، ۵۰]. چگونگی قرارگیری اکسید مولیبدن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مکانیسم پیشنهادی برای واکنش گوگردزدایی اکسایشی در حضور کاتالیست ناهمگن تبادل یونی شده با مولیبدن اکسید و اکسیدکننده‌ی هیدروژن پراکسید شامل سه مرحله‌ی متوالی است [۵۲، ۵۳] که به‌طور شمایی در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

مرحله ۱- گونه‌ی فعال پراکسو<sup>۱</sup> از واکنش بین عامل اکسیدکننده و اکسید فلز مولیبدن تثبیت شده در سطح کاتالیست تولید می‌شود. در این مرحله واکنش برای بازسازی کاتالیست باید برگشت‌پذیر باشد.

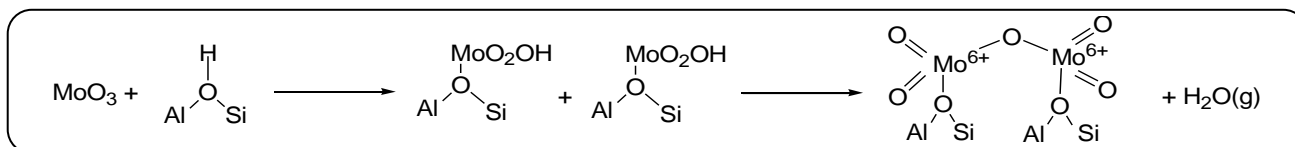


شکل ۹. بررسی اثر پارامترهای گوناگون واکنش (الف) دمای واکنش (ب) مقدار کاتالیست

#### ZSM-11 تبادل یونی شده با فلزهای واسطه

در شکل ۱۰ ارتباط بین درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن زئولیت تبادل یونی شده با فلزهای واسطه‌ی گوناگون بر حسب زمان واکنش نشان داده شده است. واکنش در دمای بهینه و مقدار کاتالیست بهینه انجام شد و زمان واکنش در شش زمان ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰min مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که دیده می‌شود در همه‌ی فلزهای طی بازه‌ی زمانی ۳۰ تا ۹۰min درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن به سرعت رو به افزایش است که به‌دلیل وجود سایت‌های فعال در کاتالیست است و در ادامه با افزایش زمان و کاهش سایت‌های فعال سرعت اکسید شدن کاهش می‌یابد. پس از زمان ۹۰min درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن به‌طور چشمگیری تغییر نمی‌یابد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که فلز مولیبدن در زمان ۹۰min با درصد تبدیل ۱۰۰ بالاترین درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن را در میان فلزهای واسطه‌ی مورد استفاده دارد. ۰.۰۵g از کاتالیست Mo/ZSM-11 در دمای ۱۰۰°C و طی زمان ۹۰min منجر به اکسید شدن همه‌ی دی‌بنزوتیوفن در مدل نفتی می‌شود و بهترین عملکرد را در اکسایش ترکیب گوگردی آروماتیک دارد.

(۱) Active peroxo species

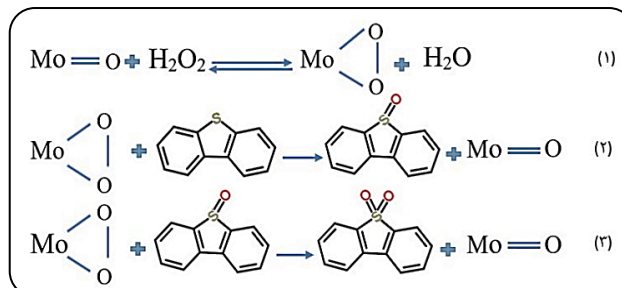


شکل ۱۱. نحوه‌ی قرارگیری مولیبدن اکسید تبادل یونی شده با زئولیت ZSM-۱۱

سنترز شد. زئولیت سنترز شده دارای روزنه‌های مزو و مساحت سطح کل در  $346 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشد و این امر منجر به افزایش کارایی زئولیت در واکنش گوگردزایی اکسایشی می‌شود. فلزهای واسطه با عملکرد اکسیدکننده مناسب مانند  $\text{Mo}$ ،  $\text{V}$ ،  $\text{La}$ ،  $\text{Co}$ ،  $\text{Cu}$  و  $\text{Ce}$  برای تبادل یونی انتخاب شدند و در واکنش گوگردزایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفتند که فعالیت اکسیداسیون به ترتیب زیر به دست آمد:  $\text{Ce} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{La} > \text{V} > \text{Mo}$  و بهترین عملکرد را زئولیت  $\text{Mo/ZSM-11}$  در دمای  $100^\circ\text{C}$  با مقدار کاتالیست  $0.5 \text{ g}$  در زمان  $90 \text{ min}$  با درصد تبدیل دی‌بنزوتیوفن  $100$  داشت.

### قدردانی

نویسندگان بدینوسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه الزهرا (س) اعلام می‌دارند.



شکل ۱۲. سه مرحله متوالی فرایند گوگردزایی اکسایشی

مرحله ۲- اتم گوگرد در ساختار دی‌بنزوتیوفن به گونه‌ی الکترون دوست پراکسو حمله می‌کند و سبب اکسید شدن اتم گوگرد و تبدیل آن به دی‌بنزوتیوفن سولفوکسید می‌شود. مرحله ۳- سولفوکسید به وسیله‌ی سایر گونه‌های فعال پراکسو، اکسید شده و دی‌بنزوتیوفن سولفون را تولید می‌کند.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله، ترکیب آلی N,N-دی‌اتیل‌آنیلین به‌عنوان یک قالب تازه برای سنترز زئولیت ZSM-۱۱ پیشنهاد شد. ZSM-۱۱ با اندازه ذره‌های یکنواخت و بدون آلگومر و با حفظ ساختار بلوری با روش دانه

### مراجع

- [1] Dehghan R., Anbia M., *Zeolites for Adsorptive Desulfurization from Fuels: A Review, Fuel Process. Technol*, **167**: 99-116 (2017).
- [2] Maricq M.M., *Chemical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review, J. Aerosol Sci*, **38(11)**: 1079-1118 (2007).
- [3] Song C., *An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel, Catal. Today*, **86(1-4)**: 211-263 (2003).
- [4] Betiha M.A., Rabie A.M., Ahmed H.S., Abdelrahman A.A., El-Shahat M.F., *Oxidative Desulfurization Using Graphene and Its Composites for Fuel Containing Thiophene and Its Derivatives: An Update Review, Egypt. J. Pet*, **27(4)**: 175-730 (2018).

- [5] Hao L., Su T., Hao D., Deng C., Ren W., Lü H., [Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel with Caprolactam-Based Acidic Deep Eutectic Solvents: Tailoring the Reactivity of DESs by Adjusting the Composition](#), *Chin. J. Catal.*, **39(9)**: 1552-1559 (2018).
- [6] Andevary H.H., Akbari A., Omidkhah M., [High Efficient and Selective Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using Dual-Function \[Omim\] FeCl<sub>4</sub> as Catalyst/Extractant](#), *Fuel Process. Technol.*, **185**: 8-17 (2019).
- [7] Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Blanc F., Steiner A., Kozhevnikov I.V., [Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Catalyzed by Polyoxometalate Immobilized on Phosphazene-Functionalized Silica](#), *Appl. Catal., B*, **231**: 82-91 (2018).
- [8] Méndez F.J., Franco-López O.E., Bokhimi X., Solís-Casados D.A., Escobar-Alarcón L., Klimova T.E., [Dibenzothiophene Hydrodesulfurization with NiMo and CoMo Catalysts Supported on Niobium-Modified MCM-41](#), *Appl. Catal., B*, **219**: 479-491 (2017).
- [9] Zhang D., Liu W.-Q., Liu Y.-A., Etim U., Liu X.-M., Yan Z.-F., [Pore Confinement Effect of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Deep Hydrodesulfurization](#), *Chem. Eng. J.*, **330**: 706-717 (2017).
- [10] López-Benítez A., Berhault G., Guevara-Lara A., [NiMo Catalysts Supported on Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Application](#), *Appl. Catal., B*, **213**: 28-41 (2017).
- [11] Sun M., Chen W.-C., Zhao L., Wang X.-L., Su Z.-M., [A PTA@ MIL-101 \(Cr\)-Diatomite Composite as Catalyst for Efficient Oxidative Desulfurization](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **87**: 30-35 (2018).
- [12] Sikarwar P., Kumar U.A., Gosu V., Subbaramaiah V., [Catalytic Oxidative Desulfurization of DBT Using Green Catalyst \(Mo/MCM-41\) Derived from Coal Fly Ash](#), *J. of Environ. Chem. Eng.*, **6(2)**: 1736-1744 (2018).
- [13] Zeng X., Xiao X., Li Y., Chen J., Wang H., [Deep Desulfurization of Liquid Fuels with Molecular Oxygen Through Graphene Photocatalytic Oxidation](#), *Appl. Catal., B*, **209**: 98-109 (2017).
- [14] Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X., Yu G., [Oxidative Desulfurization of Fuel Oils Using Ionic Liquids: A Review](#), *J Taiwan Inst Chem Eng.*, **62**: 84-97 (2016).
- [15] Faghihian H., Naeemi S., [Application of a Novel Nanocomposite for Desulfurization of a Typical Organo Sulfur Compound](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32(3)**: 9-15 (2013).
- [16] Ahmadi Nasab N., Hassani KumLeh H., Kazemzad M., Ghavipankeh F., [Application of Spherical Mesoporous Silica MCM-41 for Adsorption of Dibenzothiophene \(A Sulfur Containing Compound\) from Model Oil](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33(3)**: 37-42 (2014).
- [17] Bakhtiari G., Bazmi M., Abdouss M., Royaei S.J., [Adsorption and Desorption of Sulfur Compounds by Improved Nano Adsorbent: Optimization Using Response Surface Methodology](#), *Iran. J Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(4)**: 69-79 (2017).

- [18] Dyballa M., Becker P., Trefz D., Klemm E., Fischer A., Jakob H., Hunger M., [Parameters Influencing the Selectivity to Propene in the MTO Conversion on 10-Ring Zeolites: Directly Synthesized Zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22](#), *Appl. Catal., A*, **510**: 233-243 (2016).
- [19] Chu P., [Crystalline Zeolite ZSM-11](#), *Google Patents*, 1973.
- [20] Kokotailo G., Chu P., Lawton S., Meier W., [Synthesis and Structure of Synthetic Zeolite ZSM-11](#), *Nature*, **275 (5676)**: 119 (1978).
- [21] Vinaches P., Alves J.A.B., Melo D.M., Pergher S.B., [Raw Powder Glass as a Silica Source in the Synthesis of Colloidal MEL Zeolite](#), *Mater. Lett.*, **178**: 217-220 (2016).
- [22] Sánchez M., Díaz R.D., Córdova T., González G., Ruetter F., [Study of Template Interactions in MFI and MEL Zeolites Using Quantum Methods](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **203**: 91-99 (2015).
- [23] Conte M., Xu B., Davies T.E., Bartley J.K., Carley A.F., Taylor S.H., Khalid K., Hutchings G.J., [Enhanced Selectivity to Propene in the Methanol to Hydrocarbons Reaction by Use of ZSM-5/11 Intergrowth Zeolite](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **164**: 207-213 (2012).
- [24] Yu Q., Cui C., Zhang Q., Chen J., Li Y., Sun J., Li C., Cui Q., Yang C., Shan H., [Hierarchical ZSM-11 with Intergrowth Structures: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties](#), *J. Energy. Chem.*, **22(5)**: 761-768 (2013).
- [25] de Mello M.I., Sobrinho E.V., da Silva V.L., Pergher S.B., [V or Mn Zeolite Catalysts for the Oxidative Desulfurization of Diesel Fractions Using Dibenzothiophene as a Probe Molecule: Preliminary Study](#), *Mol. Catal.*: (2018).
- [26] Afsharpour M., Amraee A.R., [Synthesis of Bio-Inspired N-Doped SiC and Investigation of Its Synergetic Effects on Mo Catalysts in Oxidative Desulfurization Reaction](#), *Mol. Catal.*, **436**: 285-293 (2017).
- [27] Abdullah W.N.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Mokhtar W.N.A.W., Omar M.F., [Catalytic Oxidative Desulfurization Technology of Supported Ceria Based Catalyst: Physicochemical and Mechanistic Studies](#), *J. Clean Prod.*, **162**: 1455-1464 (2017).
- [28] Wang X., Chen H., Meng F., Gao F., Sun C., Sun L., Wang S., Wang L., Wang Y., [CTAB Resulted Direct Synthesis and Properties of Hierarchical ZSM-11/5 Composite Zeolite in the Absence of Template](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **243**: 271-280 (2017).
- [29] Lai R., Gavalas G.R., [ZSM-5 Membrane Synthesis with Organic-Free Mixtures](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **38(2-3)**: 239-245 (2000).
- [30] Majano G., Darwiche A., Mintova S., Valtchev V., [Seed-Induced Crystallization of Nanosized Na-ZSM-5 Crystals](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48(15)**: 7084-7091 (2009).
- [31] Kim S.D., Noh S.H., Seong K.H., Kim W.J., [Compositional and Kinetic Study on the Rapid Crystallization of ZSM-5 in the Absence of Organic Template Under Stirring](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **72(1-3)**: 185-192 (2004).

- [32] Dey K.P., Ghosh S., Naskar M.K., [A Facile Synthesis of ZSM-11 Zeolite Particles Using Rice Husk Ash as Silica Source](#), *Mater. Lett.*, **87**: 87-89 (2012).
- [33] Yang G., Zhang X., Yang H., Long Y., Ma J., [Sucrose Facilitated Synthesis of Mesoporous Silicoaluminophosphate SAPO-11 with Different Crystalline Phases of MoO<sub>3</sub> for Highly-Efficient Oxidative Desulfurization](#), *J. Colloid Interf. Sci.*, **532**: 92-102 (2018).
- [34] Rafiee E., Rahpeyma N., [Selective Oxidation of Sulfurs and Oxidation Desulfurization of Model Oil by 12-Tungstophosphoric Acid on Cobalt-Ferrite Nanoparticles as Magnetically Recoverable Catalyst](#), *Chin. J. Catal.*, **36(8)**: 1342-1349 (2015).
- [35] Jin C., Li G., Wang X., Wang Y., Zhao L., Sun D., [A Titanium Containing Micro/Mesoporous Composite and Its Catalytic Performance in Oxidative Desulfurization](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **111(1-3)**: 236-242 (2008).
- [36] Yu Q., Chen J., Zhang Q., Li C., Cui Q., [Micron ZSM-11 Microspheres Seed-Assisted Synthesis of Hierarchical Submicron ZSM-11 with Intergrowth Morphology](#), *Mater. Lett.*, **120**: 97-100 (2014).
- [37] Liu D., Zhou W., Wu J., [Effect of Ce and La on the Activity of CuO/ZSM-5 and MnOx/ZSM-5 Composites for Elemental Mercury Removal at Low Temperature](#), *Fuel*, **194**: 115-122 (2017).
- [38] Li X., Mao Y., Leng K., Ye G., Sun Y., Xu W., [Enhancement of Oxidative Desulfurization Performance Over Amorphous Titania by Doping MIL-101 \(Cr\)](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **254**: 114-120 (2017).
- [39] Dizaji A.K., Mortaheb H.R., Mokhtarani B., [Complete Oxidative Desulfurization Using Graphene Oxide-Based Phosphomolybdic Acid Catalyst: Process Optimization by Two Phase Mass Balance Approach](#), *Chem. Eng. J.*, **335**: 362-372 (2018).
- [40] Opalka S.M., Zhu T., [Influence of the Si/Al Ratio and Al Distribution on the H-ZSM-5 Lattice and Brønsted Acid Site Characteristics](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **222**: 256-270 (2016).
- [41] Groen J.C., Jansen J.C., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., [Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication](#), *J. Phys. Chem. B*, **108(35)**: 13062-13065 (2004).
- [42] Groen J.C., Peffer L.A., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., [Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent](#), *Chem. Eur. J.*, **11(17)**: 4983-4994 (2005).
- [43] Gonzalez G., Gomes M.E., Vitale G., Castro G.R., [Effect of Al Content on Phase Transitions of Zeolite MEL](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **121(1-3)**: 26-33 (2009).
- [44] Shirazi L., Jamshidi E., Ghasemi M., [The Effect of Si/Al Ratio of ZSM-5 Zeolite on Its Morphology, Acidity and Crystal Size](#), *Cryst. Res. Technol.*, **43(12)**: 1300-1306 (2008).
- [45] Yu Q., Tang X., Yi H., [Fabrication of ZSM-11 \(5\) Particles with Nanorods Oriented-Stacking Morphology by an in-Situ Feeding Method](#), *Chem. Eng. J.*, **314**: 212-222 (2017).

- [46] Chai L., Li H., Zheng X., Wang J., Yang J., Lu J., Yin D., Zhang Y., [Pervaporation Separation of Ethanol–Water Mixtures Through B-ZSM-11 Zeolite Membranes on Macroporous Supports](#), *J. Membr. Sci.*, **491**: 168-175 (2015).
- [47] Hernández-Maldonado A.J., Yang R.T., [Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via  \$\pi\$  Complexation with Cu \(I\)– Y and Ag– Y Zeolites](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42(1)**: 123-129 (2003).
- [48] Yu Q., Li C., Tang X., Yi H., [One-Step Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Hierarchical Zn-ZSM-11 via Facile ZnO Routes](#), *RSC Adv.*, **5(11)**: 8152-8162 (2015).
- [49] Shen V., Watanabe K., Bell A., [Theoretical Analysis of the Thermodynamics of ZSM-11 Zeolite Synthesis](#), *J. Phys. Chem. B.*, **101(12)**: 2207-2212 (1997).
- [50] Borry R.W., Kim Y.H., Huffsmith A., Reimer J.A., Iglesia E., [Structure and Density of Mo and Acid Sites in Mo-Exchanged H-ZSM5 Catalysts for Nonoxidative Methane Conversion](#), *J. Phys. Chem. B.*, **103(28)**: 5787-5796 (1999).
- [51] Mannei E., Ayari F., Petitto C., Asedegbega–Nieto E., Guerrero–Ruiz A.R., Delahay G., Mhamdi M., Ghorbel A., [Light Hydrocarbons Ammoxidation Into Acetonitrile over Mo–ZSM-5 Catalysts: Effect of Molybdenum Precursor](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **241**: 246-257 (2017).
- [52] Zhu W., Zhu G., Li H., Chao Y., Zhang M., Du D., Wang Q., Zhao Z., [Catalytic Kinetics of Oxidative Desulfurization with Surfactant-Type Polyoxometalate-Based Ionic Liquids](#), *Fuel Process. Technol.*, **106**: 70-76 (2013).
- [53] Chamack M., Mahjoub A., Aghayan H., [Catalytic Performance of Vanadium-Substituted Molybdophosphoric Acid Supported on Zirconium Modified Mesoporous Silica in Oxidative Desulfurization](#), *Chem. Eng. Res. Des.*, **94**: 565-572 (2015).