

# گوگردزدایی اکسایشی بنزین با استفاده از نانوکامپوزیت نوین TBA-FePOM@NiO به عنوان یک کاتالیست مؤثر و تکرارپذیر

محمدعلی رضوانی\*<sup>+</sup>، مریم شاطریان، معصومه اقمشه

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش به منظور تهیه سوخت پاک، نانوکامپوزیت جدید TBA-FePOM@NiO به روش سل-ژل سنتز شده و به عنوان یک کاتالیست در فرایند گوگردزدایی اکسایشی بنزین مورد استفاده قرار گرفت. این نانوکامپوزیت با واکنش پلی اکسومتالات استخلاف دار شده  $[N(CH_3)_4]_4PW_{11}FeO_{39}$  (به صورت TBA-FePOM نمایش داده خواهد شد)، با نانوذره NiO به دست می آید. ساختار نانوکامپوزیت به دست آمده با استفاده از روش های تشخیصی FT-IR، XRD، SEM و UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفته و فعالیت کاتالیستی آن در فرایند گوگردزدایی اکسایشی بنزین بررسی شد. در این فرایند از  $CH_3COOH/H_2O_2$  به عنوان اکسیدکننده استفاده شد. نتیجه های به دست آمده در شرایط یکسان، با نتیجه های به دست آمده از فرایند اکسایشی مدل سوختی، که ترکیب های آروماتیکی مانند بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن می باشند، مقایسه شد. نتیجه های به دست آمده نشان می دهد که کاتالیست سنتز شده توانایی بسیار مؤثری در گوگردزدایی از بنزین با بازدهی بالا، دارد. همچنین این نانوکاتالیست سنتز شده توانایی جداسازی و بازیافت برای ۵ مرتبه را دارد. در این پژوهش شرایط فرایندی مانند دما، زمان، مقدار کاتالیست نیز بررسی شد.

**واژه های کلیدی:** گوگرد زدایی؛ پلی اکسومتالات؛ نانوکامپوزیت؛ کاتالیست؛ بنزین.

**KEYWORDS:** Desulfurization; Polyoxometalate; Nanocomposite; Catalyst; Gasoline.

## مقدمه

نه تنها موجب آلودگی محیط زیست می شود بلکه می تواند در مخزن های نگهداری و خطوط انتقال، باعث خوردگی شود. بنابراین لازم است تا مقدار گوگرد و مرکاپتان ها در برش های نفتی تا حد استاندارد های بین المللی، کاهش یابد [۳]. با توجه به مشکل های آلودگی محیط زیستی ناشی از سوزاندن سوخت های دارای گوگرد زیاد مانند نفت کوره و اعمال محدودیت هایی در این مورد، به تقریب همه برش های نفت خام گوگردزدایی می شوند، بنابراین ایده گوگردزدایی از نفت خام مطرح می شود. ولی گوگردزدایی از نفت خام نیز دارای مشکل های عملیاتی همانند گوگردزدایی از نفت کوره می باشد

به دلیل نگرانی های زیست محیطی، گوگردزدایی از سوخت های هیدروکربنی به موضوع پژوهشی مهمی در سراسر جهان تبدیل شده است. مصرف بسیار زیاد و روزافزون سوخت های نفتی و مشتق های آن برای تولید انرژی نگرانی های فراوانی را در پی داشته است [۱]. از جمله این نگرانی ها، آلودگی های محیط زیستی ناشی از انتشار ذره ها و گازهای آلاینده ای چون  $SO_x$  و  $NO_x$  (عامل باران های اسیدی) است [۲]. ترکیب های  $SO_x$  باعث مسمومیت کاتالیست موجود در اگزوزهای خودروها می شوند. وجود مرکاپتان ها و ترکیب های گوگردی در برش های نفتی

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: marezvani@znu.ac.ir

**بخش تجربی****تهیه کاتالیست**

سنتز پلی اکسومتالات تک استخلافی آهن دار



نخست ۳/۲۹ گرم (۱۰ میلی مول) سدیم تنگستات دی هیدرات در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به محلول تهیه شده از ۰/۱۳ گرم (۰/۹۱ میلی مول) هیدروژن فسفات دی سدیم و ۰/۴۹ گرم (۱/۲ میلی مول) نیترات آهن، افزوده شد. سپس pH و دمای محلول در ۴/۵ و ۸۵-۸۰ درجه سلسیوس ثابت شد. محلول آبی تهیه شده از ۱/۴۵ گرم (۴/۵ میلی مول) تترامیل آمونیوم برمید به آرامی به محلول یاد شده افزوده شد. محلول به دست آمده با استفاده از همزن مغناطیسی تحت هم زدن شدید قرار گرفت و سرانجام رسوب سفید رنگ  $[N(CH_3)_4]_4PW_{11}FeO_{39}$  (TBA-FePOM) به دست آمد که با استفاده از کاغذ صافی، صاف و توسط اتر شست و شو داده شد؛ سپس در شرایط متعارف خشک شد.

**سنتز نانو ذره NiO**

برای تهیه نانو ذره های نیکل نیترات (NiO)، نخست ۱/۹۰ گرم (۱۰ میلی مول) از سیتریک اسید مونوهیدرات در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. پس از انحلال کامل، این محلول قطره قطره به ۱۵ میلی لیتر از محلول آبی دارای ۲/۹۰ گرم (۱۰ میلی مول) از نیکل نیترات با هم زدن مغناطیسی در ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۵ دقیقه به صورت ژل سبز افزوده شد. ژل به دست آمده در ۸۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت خشک شده و سپس نمونه خشک در ۴۰۰ درجه سلسیوس، به مدت چهار ساعت کلسینه شد.

**سنتز نانوکاتالیست به روش سل-ژل**

نخست ۰/۰۵ گرم از TBA-PW<sub>11</sub>Fe سنتز شده در کمترین میزان حلال (آب مقطر) با استفاده از گرما و دیسپرس کردن، حل شد. این محلول به آرامی به ژل سبز رنگ تهیه شده NiO در دمای ثابت ۷۰ درجه سلسیوس افزوده شد. محلول به دست آمده با دمای ۴۵ درجه سلسیوس به مدت ۷۰ دقیقه گرما داده و سپس ژل به دست آمده به مدت دو ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. به مدت چهار ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به منظور کلسینه کردن ماده قرار داده که سرانجام نانوکامپوزیت

(به دلیل وجود مقدار زیاد ترکیب های آسفالتیک و آلوده کننده های فلزی). در نتیجه گوگرد زدایی از گازوییل و بنزین بسیار مناسب تر می باشد. تاکنون روش های شیمیایی توسعه یافته ای برای حل مشکل مرکاپتان ها، قابل کاربرد برای نفت خام و برش های نفتی مانند گازوییل و بنزین نبوده اند، با وجود این، تلاش های زیادی برای ارایه روش های جدید حذف ترکیب های گوگردی مانند مرکاپتان ها، از نفت خام، بنزین و گازوییل صورت گرفته است [۸-۲]. یکی از روش های متعارف برای کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت در پالایشگاه ها، گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) هست، ولی بنا به دلیل هایی این روند به یک چالش عمده عملیاتی و اقتصادی تبدیل شده است [۸-۶]. به نظر می رسد گوگردزدایی اکسایشی (ODS) به علت بهره روری بالا، هزینه پایین و همچنین حذف ترکیب های گوگردی - حلقوی در حضور اکسید کننده ای مانند هیدروژن پراکسید روش مناسبی باشد [۱۵-۹]. به تازگی پژوهش های گسترده ای برای اکسایش مرکاپتان ها توسط پلی اکسومتالات ها صورت گرفته است تا بهترین شرایط را برای از بین بردن مرکاپتان نفت خام و مشتق های آن، به دست آورند. فرایند اکسایشی امکان مرکاپتان زدایی از برش های گوناگون نفتی و حتی نفت خام را میسر می سازد [۱۸-۱۶]. با توجه به اهمیت اقتصادی بسیار بالای فرایند گوگرد زدایی بنزین و همین طور اهمیت بسیار مهم آن از لحاظ محیط زیستی، دانشمندان در این زمینه (گوگرد زدایی بنزین) پژوهش های زیادی را انجام می دهند [۲۲-۱۹]. متأسفانه با وجود به تلاش های بسیار زیاد و نیز سرمایه گذاری کلانی که در این زمینه صورت می گیرد جواب هایی که از این تلاش های فراوان به دست آمده راضی کننده نبوده اند. راندمان واکنش و شرایط واکنش به گونه ای بوده که در حال حاضر توجه همه دانشمندان برای حل این مشکل به این زمینه جلب شده است.

با توجه به مقاله های اخیر معلوم می شود، یافتن کاتالیست مناسب برای این واکنش به صورت همگن و ناهمگن، به یک چالش عمده عملیاتی و اقتصادی تبدیل شده است [۲۵-۲۳]. در این پژوهش به منظور تهیه سوخت پاک و گسترش دامنه کاربرد کاتالیستی پلی اکسومتالات ها، از آن ها در حذف مواد گوگردار بنزین استفاده شده است. در نتیجه به کمک روش سل-ژل، نانوکامپوزیت جدید TBA-FePOM@NiO سنتز شده و قدرت کاتالیستی آن با کاتالیست های دیگر مقایسه شد. همچنین تأثیر شرایط گوناگونی مانند مقدار کاتالیست، دما، زمان و نیز بهره واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

موجود در سوخت مدل گوگردزدایی شده، از دستگاه کروماتوگرافی گازی شیمیادزو ۲۰۱۰ که دارای ستون ۶۰ m مدل DB-1 و آشکارساز FID است، استفاده شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### FT-IR

ارتعاش ساختار پلی‌اکسومتالات TBA-FePOM در شکل ۱ دیده می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۱b دیده می‌شود، پیک‌های مربوط به TBA-FePOM در  $1125$ ،  $950$ ،  $875$  و  $800$   $\text{cm}^{-1}$  که الگوی مشخصه ساختار پلی‌اکسومتالات کگین می‌باشد، نمایش داده شده است [۲۲]. پیک  $1125$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به باند کششی  $\text{P-O}_a$  از چهاروجهی  $\text{PO}_4$  اختصاص داده شده است [۲۶]. باند کششی  $\text{W-O}_d$  و کشش پیوندهای اکسیژن پل  $\text{W-O}_b\text{-W}$  بین اکسیژن‌های گوشه به اشتراک گذاری شده و اکسیژن‌های لبه به اشتراک گذاری شده  $\text{W-O}_c\text{-W}$  در هشت‌وجهی  $\text{WO}_6$  نسبت داده می‌شوند. افزون بر این پیک‌هایی در  $1484$  و  $1384$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های قیچی‌وار  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ،  $2961$  و  $2874$   $\text{cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن  $\text{CH}_2$  از کاتیون تترا متیل آمونیوم، نسبت داده می‌شود. همچنین، ارتعاش NiO در شکل ۱a دیده می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود، پیک‌های مربوط به نیکل اکسید در  $465$ ،  $713$ ،  $875$  و  $1425$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک گسترده در  $465$   $\text{cm}^{-1}$  توسط باند ارتعاشی Ni-O و در  $713$   $\text{cm}^{-1}$  به باند کششی Ni-O-H ایجاد شده است. نوار جذب وسیعی که در بازه  $3440$   $\text{cm}^{-1}$  محور قرار دارد مربوط به ارتعاش کششی باند OH است و باند کششی نزدیک  $1635$   $\text{cm}^{-1}$  به مدل ارتعاش H-O-H اختصاص داده شده است؛ این به دلیل جذب رطوبت هوا هنگام تهیه دیسک‌های نمونه FT-IR می‌باشد. این مشاهده‌ها شاهدهایی را در رابطه با تأثیر هیدراتاسیون در ساختار ماده ارایه کردند. نوارهای جذب در منطقه  $1500$ – $800$   $\text{cm}^{-1}$  به صورت متقارن O-C-O و ارتعاش کشش نامتقارن و ارتعاش کششی C-O می‌باشد، اما شدت ارتعاش کاهش یافته است. این مشاهده‌ها دلیلی بر قدرت جذب  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$  ماده است [۲۴]. پیک‌های موجود در پلی‌اکسومتالات در فرآورده با مقداری جابه‌جایی مشخص شده است و پیک‌های اکسید نیکل با مقداری پوشش توسط باندهای TBA-FePOM در  $1454$  و  $1348$   $\text{cm}^{-1}$  دیده شده، که نشان دهنده تأیید سنتز موفق کامپوزیت می‌باشد.

TBA-  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{PW}_{11}\text{FeO}_{39}@/\text{NiO}$  که به صورت FePOM@NiO نمایش داده خواهد شد، به دست آمد.

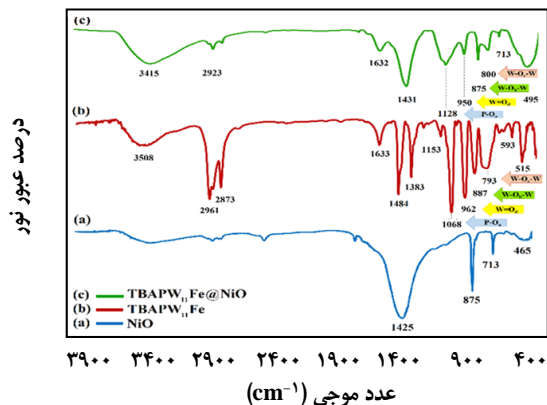
## فرایند کاتالیستی

### TBA-FePOM@NiO به کمک

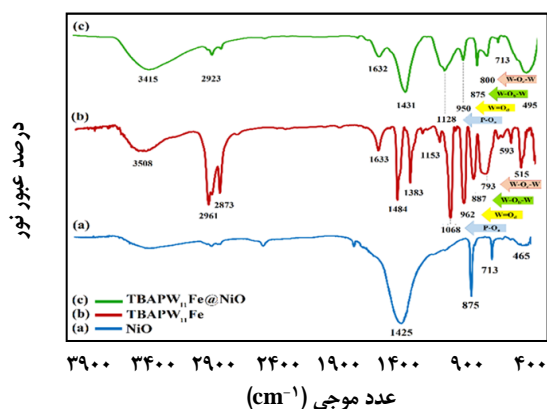
۵۰ میلی لیتر بنزین واقعی به بالن موجود در حمام آب گرم افزوده شد. ۰/۱ گرم نانوکاتالیست TBA-FePOM@NiO، به محلول بالا افزوده شد و به منظور همگن شدن به شدت هم زده شد. مخلوطی از استیک اسید و هیدروژن پراکسید در نسبت حجمی ۲:۱ قطره‌قطره به محلول افزوده شد. فرایند ODS، به مدت یک ساعت و دمای ۳۵ درجه سلسیوس به طول انجامید. سپس محلول در دمای اتاق سرد شد. محلول درون بالن به دکانتور انتقال یافته و سولفون‌های موجود در بنزین اکسید شده و به وسیله ۱۰ میلی لیتر حلال استخراجی قطبی (استونیتریل) جداسازی شد. پس از افزودن ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و تکان دادن شدید، دو فاز تشکیل شد که فاز آلی بر روی فاز آبی قرار می‌گیرد. فاز آبی جدا شد. این عمل برای ۲ بار تکرار شد. مقدار کل گوگرد و مرکاپتان بنزین پیش و پس از واکنش، به روش آزمون‌های استاندارد ASTM D-4294 و ASTM D-3227 مشخص شد.

### فرایند گوگردزدایی اکسایشی از سوخت مدل به کمک TBA-FePOM@NiO

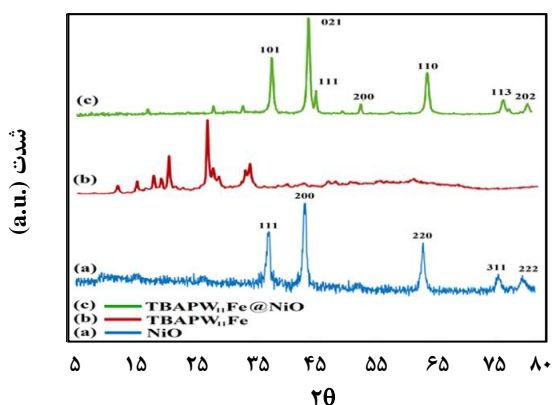
در این کار، سوخت مدل با استفاده از حل کردن ترکیب‌های گوگردی بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن (مقاوم ترین ترکیب‌های گوگردی) در هپتان نرمال به دست آمد. غلظت هر کدام از ترکیب‌های گوگردی در سوخت مدل، ۵۰۰ ppmw می‌باشد. در هر آزمایش مقدار ۵۰ میلی لیتر سوخت مدل برداشته شده سپس کاتالیست و هیدروژن پراکسید به مقدار مشخص شده، به آن افزوده شد. فرایند ODS، به مدت یک ساعت در دمای ۳۵ درجه سلسیوس به طول انجامید. سپس محلول در دمای اتاق سرد شد. محلول درون بالن به دکانتور انتقال یافته و سولفون‌های موجود در بنزین اکسید شده به وسیله ۱۰ میلی لیتر حلال استخراجی قطبی (استونیتریل) جداسازی شد. پس از افزودن ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و تکان دادن شدید، دو فاز تشکیل شد فاز آلی بر روی فاز آبی قرار گرفت. فاز آبی جدا شد و این عمل ۲ بار تکرار شد. برای تعیین میزان هریک از ترکیب‌های گوگردی



شکل ۱ - تصویر FT-IR ترکیب‌های (a) NiO (b) TBAPW<sub>11</sub>Fe (c) TBAPW<sub>11</sub>Fe@NiO



شکل ۲ - طیف UV-vis ترکیب‌های (a) NiO (b) TBAPW<sub>11</sub>Fe (c) TBAPW<sub>11</sub>Fe@NiO

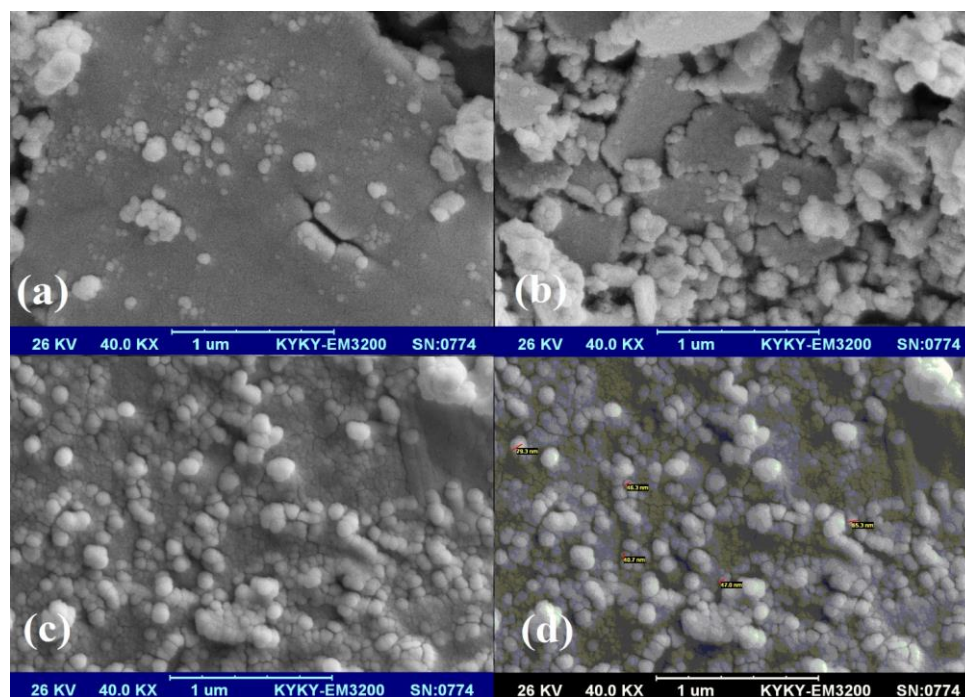


شکل ۳ - الگوهای پراش اشعه ایکس: (a) NiO (b) TBAPW<sub>11</sub>Fe (c) TBAPW<sub>11</sub>Fe@NiO

طیف‌های UV-Vis در حالت انتقال بار با کمک کوآرتز کورت شده (طول مسیر نوری  $\text{cm}^{-1}$ ) برای نمونه‌ها در آب مقطر به عنوان حلال و دمای اتاق ثبت شده اند. غالب پیک‌های مشخصه کگین در بازه ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر می‌باشند [۲۵]. شکل ۲ باندهای جذب طیف UV-Vis ترکیب‌های NiO، TBA-FePOM و TBAPW<sub>11</sub>Fe@NiO را نشان می‌دهد. در طیف UV-Vis پلی اکسومتالات، انتقال بار بین اتم اکسیژن و اتم فلزهای آهن و تنگستن به صورت دو پیک جذبی با شدت متوسط در ۱۹۸ و ۲۹۴ وجود دارد. پیک ۲۹۴ nm مربوط به انتقال بار ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ ) جایی که اتم تنگستن در پیوند W-O<sub>c</sub>-W قرار دارد و پیک ۱۹۸ nm به خاطر انتقال بار از اکسیژن به فسفر (O→P) است [۲۵]. باندهای جذبی ۲۶۰-۳۴۰ nm مربوط به نانوذره NiO می‌شود [۲۴]. در شکل ۲c پیک جذبی مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده دیده می‌شود که نشان می‌دهد شدت پیک کاهش پیدا کرده است و بلو شیفت داشته است که اشاره به برهمکنش بین NiO و TBA-FePOM دارد.

#### XRD

این روش بر پایه خاصیت موجی پرتو X و آرایش تناوبی بلور، به منظور آنالیز فازی و بررسی اندازه دانه‌ها و ذره‌های نانو مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس کار XRD، پراکندگی رایلی (بدون تغییر فرکانس) از صفحه‌های بلور می‌باشد. الگوی XRD در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده بازتاب نانو ذره‌های نیکل اکسید در ۲θ برابر ۳۷٫۳°، ۴۳٫۲°، ۶۲٫۸°، ۷۵٫۳° و ۷۹٫۳°، برابر ۱۰۱، ۰۲۱، ۱۱۳، ۱۱۰ و ۲۰۲ را می‌توان به ساختار بلوری نسبت داد. پیک‌های ۲θ برابر ۲۹٫۳°، ۳۷٫۳°، ۴۴٫۷°، ۵۱٫۹°، ۶۲٫۸° و ۷۵٫۵° به TBA-FePOM نسبت داده می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود دو پیک بسیار تیز در الگو پلی اکسومتالات در ۳۷٫۳° و ۲۹٫۳° وجود دارد که بیانگر کریستالیزاسیون بالای نمک پلی اکسومتالات است. همچنین از شکل ۳ می‌توان دریافت که پلی اکسومتالات از ناخالصی بسیار پایین برخوردار بوده و این بیانگر ساخت خوب پلی اکسومتالات است [۲۴]. از مقایسه هر سه قسمت شکل ۳ می‌توان دریافت که تنها یک لایه نازک از پلی اکسومتالات بر روی نانوکاتالیست قرار دارد و عمده پیک های دیده شده در کاتالیست نهایی (قسمت c) مربوط به NiO است. نتیجه‌های به دست آمده به کارهای انجام شده پیشین مانند [۲۲، ۲۴]



شکل ۴- تصویرهای SEM مربوط به NiO (a,b) و نانوکامپوزیت TBA-FePOM@NiO (c,d)

#### UV-Vis

بسیار نزدیک است. سرانجام اندازه بلورهای نانو با استفاده از معادله شرر و یا به کمک نرم افزار X<sup>2</sup>pert مورد محاسبه قرار گرفته شد. با استفاده از اطلاعات داده شده در طیف XRD و معادله شرر می‌توان اندازه نانو ذره‌ها را محاسبه نمود. فرمول شرر، اندازه دانه بلوری را بر حسب پهنای پیک پراش پرتو ایکس در نصف ارتفاع می‌دهد.

$$D(\lambda) = \frac{K}{B_p} \quad (1)$$

در رابطه بالا  $D$  اندازه دانه بلوری،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $B_p$  پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن است. در روش پراش پرتو ایکس با استفاده از معادله شرر می‌توان اندازه دانه‌های نانومتری را تعیین کرد. اندازه تقریبی ذره‌های محاسبه شده برای TBA-FePOM@NiO و TBA-FePOM، NiO به ترتیب برابر ۲۸/۱ و ۴۸/۳، ۱۵/۵ نانومتر می‌باشد.

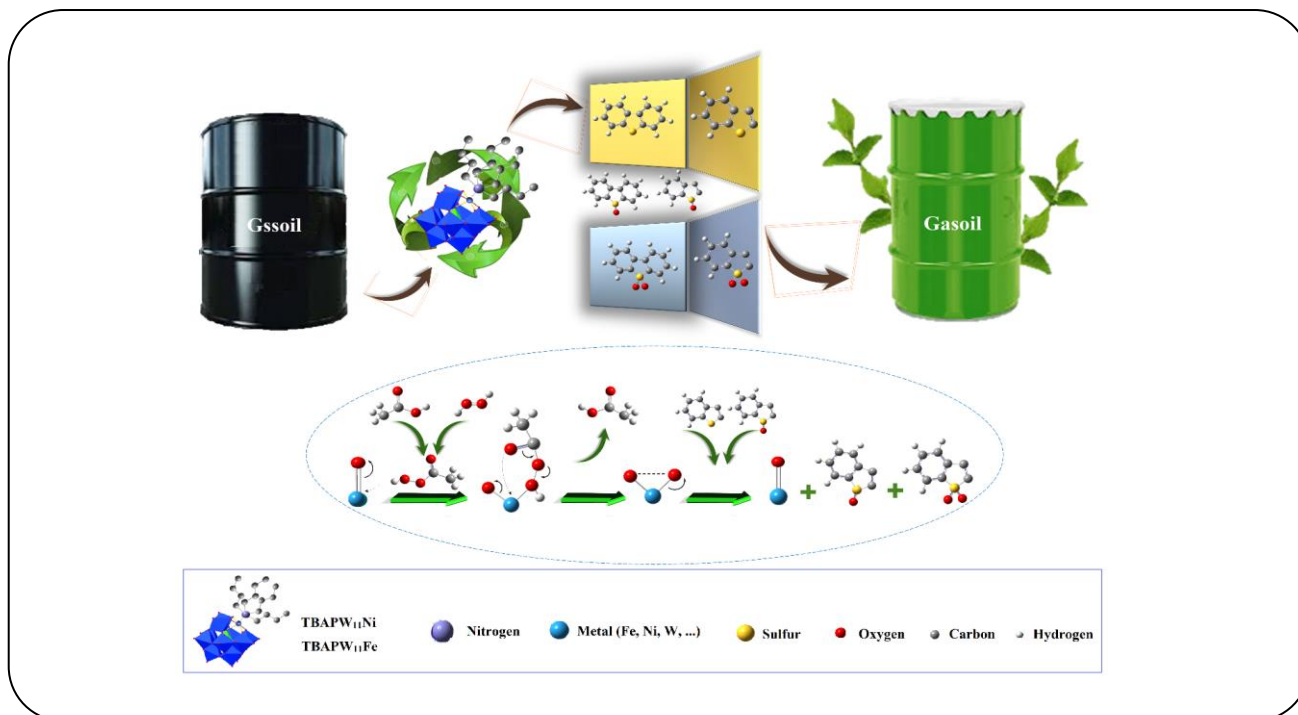
#### SEM

ریخت شناسی سطح کاتالیست، بررسی اندازه تقریبی ذره‌ها، تجمع احتمالی آن‌ها و وضعیت بسترنشانی ذره‌ها روی سطح، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد و تصویرهای

مربوط به آنالیز SEM در شکل ۴ نشان داده شده است. بر طبق تصویر به دست آمده، سطح کاتالیست ناصاف بوده و نشان می‌دهد که ذره‌های کاتالیست سنتز شده مورفولوژی کروی شکل دارد و پلی اکسومتالات بر روی بستر اکسید فلز به خوبی کوت شده است. تصویر در مقیاس میکرو گزارش شده است.

#### مکانیسم واکنش

با بررسی مطالعه‌های گذشته و نتیجه‌های که در این پژوهش به دست آمد، مسیر احتمالی مکانیسم گوگردزدایی اکسایشی مشتق‌های نفتی در این پروژه (بنزین و گازوئیل)، به صورت زیر پیشنهاد می‌شود: مکانیسم واکنش استخراج از نوع جانشینی نوکلئوفیلی و واکنش‌های انتقال فاز می‌باشد. از موادی که در این روند نقش مهمی دارد، اکسید کننده می‌باشد. در این پروژه از آب اکسیژنه در کنار استیک اسید استفاده شد. اکسیدکننده با قرار گرفتن در کنار کاتالیست باعث به وجود آمدن حدواسط شده و در نتیجه سبب سرعت بخشیدن به واکنش می‌شود که موجب افزایش میزان راندمان می‌شود. شکل ۵ نمایی کلی از روند گوگردزدایی را نشان می‌دهد.



شکل ۵ - مکانیسم اکسیداسیون ترکیب‌های گوگردی.

از ۰/۴۹۸ به ۰/۰۱۳ wt.% کاهش یافته و همچنین مقدار مرکپتان از ۹۸ به ۳ ppm کاهش یافته است و در نتیجه راندمان حذف گوگرد و مرکپتان به ترتیب ۹۷ و ۹۷٪ می‌باشد. این در حالی می‌باشد که دیگر ویژگی‌های بنزین تغییر چندانی نداشته در نتیجه کاتالیست در جهت حذف ترکیب‌های گوگردی بسیار مؤثر عمل کرده و کیفیت بنزین به دست آمده بهبود یافته است.

#### واکنش‌پذیری ترکیب‌های گوگردی گوناگون

طبق نتیجه‌های به دست آمده در مطالعه‌های انجام شده، واکنش‌پذیری اکسایشی ترکیب‌های گوگردار تحت تأثیر چگالی الکترونی اتم گوگرد و ممانعت فضایی استخلاف‌های متیل می‌باشد. به این معنی که با افزایش چگالی الکترونی اتم گوگرد در ترکیب حمله الکترون دوستی اتم اکسیژن موجود در اکسنده فعال راحت‌تر انجام می‌گیرد در نتیجه اکسایش آن بیش‌تر می‌شود [۱۸]. تیوفن به‌علت چگالی کمتر اتم گوگرد به دلیل نبود گروه‌های الکترون کشنده، نسبت به بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن واکنش‌پذیری بیش‌تری دارد، اما در ترکیب ۶۴ دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن در مقایسه با دی‌بنزوتیوفن به دلیل وجود استخلاف الکترون دهنده گروه متیل در ترکیب، واکنش‌پذیری آن نسبت به دی‌بنزوتیوفن بیش‌تر می‌باشد.

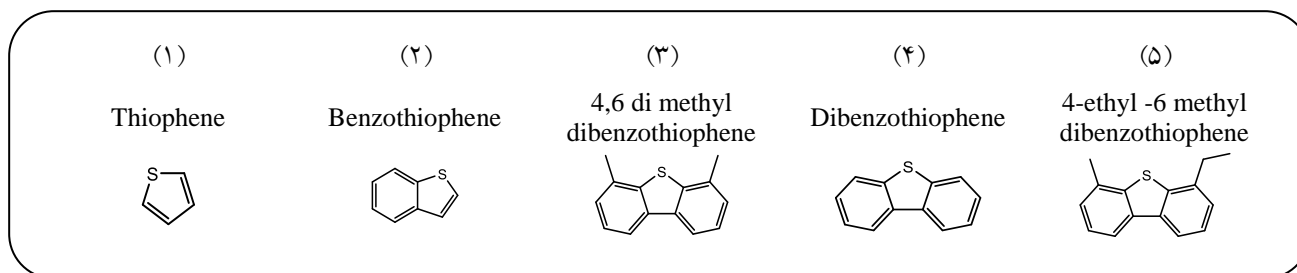
طبق تصویر، مواد گوگرداری انتخاب شده ای چون TH، DBT و BT، توسط کاتالیست سنتز شده و حلال استخراج کننده، از فاز آلی خارج می‌شود. هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، کاتالیست (پلی‌اکسومتالات)، را به یک گونه فعال اکسو - پراکسو تبدیل می‌کند. وجود شاخه آلی به عنوان سر آلی و قسمت پلی‌اکسومتالات به عنوان سر آبی باعث بوجود آمدن ماده دوگانه دوست می‌شود که با ارتباط برقرار کردن بین دو فاز تشکیل شده، باعث افزایش میزان کارایی کاتالیست می‌شود. سرانجام گوگرد موجود (غیرقطبی) به سولفید و سپس سولفون (قطبی) تبدیل می‌شود. در نتیجه وارد فاز آبی (قطبی) می‌شود. در این مرحله به منظور جداسازی می‌توان از جذب، استخراج، تقطیر و تجزیه بهره گرفت. در این پروژه از حلال استونیتریل به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد. با استفاده از دکانتور، فاز آبی از فاز آلی جدا شد و فاز آلی (بنزین و گازوئیل) به منظور بررسی تغییرها و میزان حذف گوگرد مورد بررسی قرار گرفت [۲۵].

#### نتیجه‌های گوگردزدایی بنزین با استفاده از نانو کامپوزیت TBA-FePOM@NiO

در جدول ۱ تعدادی از ویژگی‌های بنزین در پیش و پس از آزمون گوگردزدایی گزارش شده است. دیده شد که مقدار گوگرد کل

جدول ۱ - گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین توسط کاتالیست  $TBAPW_{11}Fe@NiO$ .

شماره	مشخصات گازوییل	واحد	روش	قبل از ODS	بعد از ODS اول	
۱	گوگرد کل با X-Ray	wt. %	ASTM D 4294	۰٫۴۹۸۱	۰٫۰۱۳۵	
۲	مرکاپتان	ppm	ASTM D 3227	۹۸	۳	
۳	چگالی با هیدرومتر @ ۱۵ °C	g/mL	ASTM D 1298	۰٫۷۹۸۲	۰٫۷۹۸۰	
۴	نمک	PTB	ASTM D 3230	۱۴	۱۳	
۵	میزان آب با دستگاه تقطیر	vol %	ASTM D 4006	ناچیز	ناچیز	
۶	تقطیر	°C	ASTM D 86	۴۹٫۲	۴۹٫۰	
						IBP
		vol %				FBP
						۱۰
						۵۰
						۹۰
۹۵						



شکل ۶ - میزان حذف در شرایط یکسان؛ ۱&gt;۲&gt;۳&gt;۴&gt;۵

افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. بدین ترتیب می‌توان میزان پهنه کاتالیست را محاسبه کرد. در نتیجه مقدار کاتالیست در میزان عملکرد گوگردزدایی مؤثر می‌باشد.

#### تأثیر دما و زمان در میزان حذف گوگرد با استفاده از کاتالیست $TBA-FePOM@NiO$

افزایش دما با افزایش فشار بخار و فعالیت کاتالیست و همچنین کاهش گرانشی مایع در نتیجه منجر به کاهش محدودیت انتقال جرم بین فاز آلی و آبی می‌شود، در نتیجه راندمان واکنش افزایش می‌یابد. ولی با افزایش دما از ۳۵ به ۴۰ درجه سلسیوس حذف گوگرد کند می‌شود و این می‌تواند به دلیل به وجود آمدن واکنش رقابتی، اکسایش و یا تجزیه برای اکسایش باشد.

#### بررسی تأثیر مقدار کاتالیست $TBA-FePOM@NiO$ بر گوگردزدایی از بنزین و مدل سوخت

با توجه به نتیجه‌هایی که در جدول ۲ گزارش شده است، مقدار کاتالیست  $TBA-FePOM@NiO$  در گوگردزدایی اکسایشی از عامل‌های تأثیرگذار بر راندمان حذف گوگرد از بنزین و مدل بنزینی می‌باشد. به منظور اندازه‌گیری غلظت ترکیب‌های گوگردی در مدل سوخت، محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مشخص تهیه و مورد تجزیه و تحلیل قرار داده شد. در این نتیجه‌ها دیده شد که نبود کاتالیست، تغییر گوگرد برای دی‌بنزوتیوفن، بنزوتیوفن، تیوفن و بنزین به ترتیب ۱۶، ۱۵، ۱۴ و ۱۳ درصد می‌باشد. در صورتی که با افزایش میزان کاتالیست تا مقدار ۰٫۱ گرم درصد تغییر گوگرد به ۹۸، ۹۷، ۹۶ درصد و برای بنزین به ۹۷ درصد

جدول ۲- اثر مقدار کاتالیست بر گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین و مدل سوخت توسط کاتالیست TBA-FePOM@NiO.

تبادلات (درصد)				کاتالیست (گرم)	شماره
بنزین	Th	BT	DBT		
۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۰	۱
۲۴	۲۶	۲۵	۲۶	۰/۰۱	۲
۲۷	۲۷	۳۰	۳۱	۰/۰۲	۳
۳۲	۳۲	۳۳	۳۷	۰/۰۳	۴
۳۹	۳۸	۴۱	۴۳	۰/۰۴	۵
۴۸	۴۷	۵۱	۵۲	۰/۰۵	۶
۶۲	۶۲	۶۴	۶۲	۰/۰۶	۷
۷۶	۷۵	۷۶	۷۳	۰/۰۷	۸
۸۴	۸۴	۸۵	۸۴	۰/۰۸	۹
۹۳	۹۲	۹۳	۹۴	۰/۰۹	۱۰
۹۷	۹۶	۹۷	۹۸	۰/۱	۱۱
۹۷	۹۶	۹۷	۹۸	۰/۱۱	۱۲
۹۷	۹۶	۹۷	۹۸	۰/۱۲	۱۳

جدول ۳- استفاده دوباره از کاتالیست در گوگردزدایی اکسیداسیونی از DBT.

عملکرد جداگانه (درصد)	ردیف
۹۸	۱
۹۷	۲
۹۶	۳
۹۵	۴
۹۴	۵

و مورد شناسایی واقع شود که نتیجه‌های بازیابی کاتالیست و TBA-FePOM@NiO در جدول ۳ خلاصه شده است.

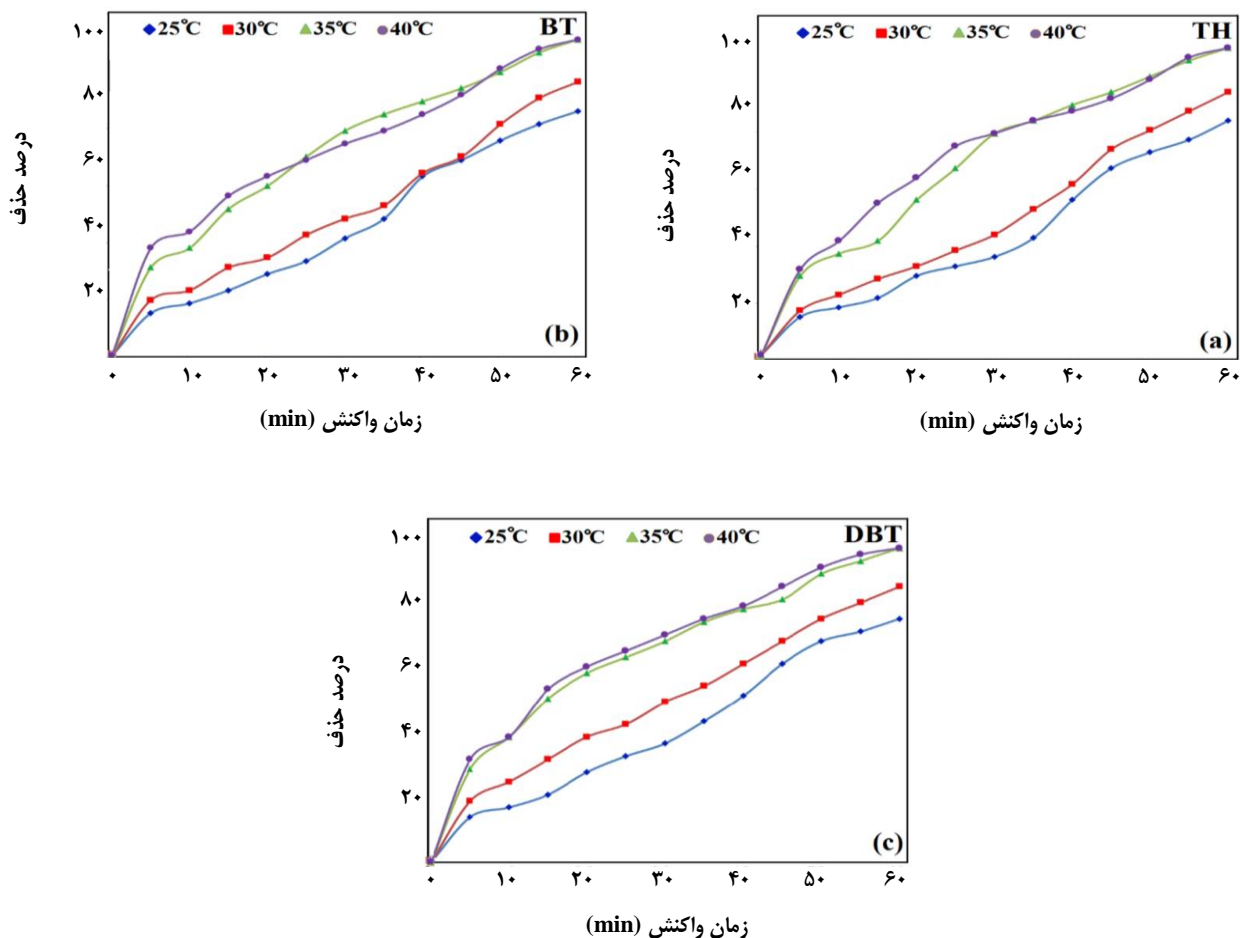
### نتیجه گیری

به صورت خلاصه نانو کامپوزیت TBA-FePOM@NiO به روش ساده سل ژل و در شرایط ملایم سنتز شده است. نتیجه‌های

### بازیابی کاتالیست

به‌طور معمول کاتالیست‌ها دارای یک طول عمر معین می‌باشند و پس از آن مسموم می‌شوند و به بیان دیگر فعالیت و کارایی آن‌ها کاهش می‌یابد. برای پی بردن به طول عمر هر کاتالیست می‌توان کاتالیست را بازیابی کرد و سپس مورد استفاده دوباره قرار داد و پس از انجام واکنش، عملکرد واکنش مورد بررسی قرار داده





شکل ۷- اثر دما زمان بر گوگردزدایی اکسیداسیونی با استفاده از کاتالیست  $TBA-FePOM@NiO$  از مدل‌های بنزینی تیوفن، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰°C.

استفاده از این کاتالیست در فرایند گوگردزدایی اکسایشی بنزین در شرایط ملایمی با موفقیت صورت گرفته است و بازدهی خوبی در حذف ترکیب‌های گوگرددار، دارا می‌باشد.

ساختارشناسی بیانگر سنتز خوب و یکنواخت کاتالیست بوده است. تصاویر SEM از سطح این کاتالیست نشان دهنده نانو بودن و ساختار ناصاف است که باعث عملکرد بهتر و مؤثرتر می‌شود. نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش، موثر بودن عملکرد کاتالیست برای فرایند گوگردزدایی اکسایشی را نشان می‌دهد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۶/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۱

## مراجع

- [1] Hongying L., Tian H., Xia J., Wenju J., Preparation and Desulfurization Performance of Pyrolusite Modified Activated Coke, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **35**: 1679–1686 (2016).
- [2] Zeng X., Xiao X., Li Y., Chen J., Wang H., Deep Desulfurization of Liquid Fuels with Molecular Oxygen Through Graphene Photocatalytic Oxidation, *Applied Catalysis B*, **209**: 98–109 (2017).

- [3] Mandizadeh S., Sadri M., Salavati-Niasari M., Sol-Gel auto Combustion Synthesis of  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$  Nanostructures for Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 12320–12326 (2017).
- [4] Triantafyllidis S.K., Deliyanni E.A., Desulfurization of Diesel Fuels: Adsorption of 4,6- DMDBT on Different Origin and Surface Chemistry Nanoporous Activated Carbons, *Chemical Engineering Journal*, **236**: 406–414 (2014).
- [5] Zhu Y., Li X., Zhu M., Mesoporous Graphitic Carbon Nitride as Photo-Catalyst for Oxidative Desulfurization with Oxygen, *Catalysis Communications*, **85**: 5-8 (2016).
- [6] Mandizadeh S., Salavati-Niasari M., Sadri M., Hydrothermal Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  Nanostructure as a Photocatalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene, *Separation and Purification Technology*, **175**: 399-405 (2017).
- [7] Ding W., Zhu W., Xiong J., Yang L., Wei A., Zhang M., Li H., Novel Heterogeneous Iron-Based Redox Ionic Liquid Supported on SBA-15 for Deep Oxidative Desulfurization of Fuels, *Chemical Engineering Journal*, **266**: 213–221 (2015).
- [8] Rezvani M.A., Shojaie A.F., Loghmani M.H., Synthesis and Characterization of Novel Nanocomposite, Anatase Sandwich Type Polyoxometalate, as a Reusable and Green Nano Catalyst in Oxidation Desulfurization of Simulated Gas Oil, *Catalysis Communications*, **25**: 36-40 (2012).
- [9] Jiang B., Yang H., Zhang L., Zhang R., Sun Y., Huang Y., Efficient Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using Amide-Based Ionic Liquids, *Chemical Engineering Journal*, **283**: 89–96 (2016).
- [10] Rezvani M.A., Shaterian M., Akbarzadeh F., Khandan S., Deep Oxidative Desulfurization of Gasoline Induced by  $\text{PMoCu@MgCu}_2\text{O}_4$ -PVA Composite as a High-Performance Heterogeneous Nanocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, **333**: 537–544 (2018).
- [11] Rezvani M.A., Asli M.A., Abdollahi L., Oveisi M.,  $(\text{N}(\text{But})_4)_5\text{H}_4\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  as an Efficient Catalyst for the Oxidative Desulphurisation of Gasoline, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **81**: 91–101 (2016).
- [12] Yang H., Jiang B., Sun Y., Zhang L., Sun Z., Wang J., Tantai X., Polymeric Cation and Isopolyanion Ionic Self-Assembly: Novel Thin-Layer Mesoporous Catalyst for Oxidative Desulfurization, *Chemical Engineering Journal*, **317**: 32–41 (2017).
- [13] Rezvani M.A., Asli M.A., Oveisi M., babaei R., Qasemi K., Khandan S., An Organic–Inorganic Hybrid Based on an Anderson-Type Polyoxometalate Immobilized on PVA as a Reusable and Efficient Nanocatalyst for Oxidative Desulphurization of Gasoline, *RSC Advances*, **6**: 53069–53079 (2016).
- [14] Rezvani M.A., Oveisi M., Asli M.A., Phosphotungestovanadate Immobilized on PVA as an Efficient and Reusable Nano Catalyst for Oxidative Desulfurization of Gasoline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **410**: 121–132 (2015).

- [15] Zhang L., Wang J., Sun Y., Jiang B., Yang H., [Deep Oxidative Desulfurization of Fuels by Superbase-Derived Lewis Acidic Ionic Liquids](#), *Chemical Engineering Journal*, **328**: 445–453 (2017).
- [16] Rezvani M. A., Zonoz F. M., [An Organic–Inorganic Hybrid Compound Constructed by Polytungsto-Vanadosilicate and Hexadecyltrimethyl Ammonium as an Efficient Catalyst for Demercaptanization of Crude Oil](#), *Industrial and Engineering Chemistry*, **22**: 83–91(2015).
- [17] Mahdiani M., Soofivand F., Salavati-Niasari M., [Investigation of Experimental and Instrumental Parameters on Properties of PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Nanostructures Prepared by Sonochemical Method](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **40**: 271–281 (2018).
- [18] Rezvani M.A., Asli M.A., Khandan S., Mousavi H., Shokri Aghbolagh Z., [Synthesis and Characterization of New Nanocomposite CTAB-PTA@CS as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Oxidative Desulphurization of Gasoline](#), *Chemical Engineering Journal*, **312**: 243–51(2017).
- [19] Rezvani M.A., Aghbolagh Z.S., Monfared H.H., Khandan S., [Mono Mn\(II\)-Substituted Phosphotungstate@Modified Graphene Oxide as a High-Performance Nanocatalyst for Oxidative Demercaptanization of Gasoline](#), *Industrial and Engineering Chemistry*, **52**: 42–50 (2017).
- [20] Komintarachat C., Trakarnpruk W., [Oxidative Desulfurization Using Polyoxometalates](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**: 1853–1856 (2006).
- [21] Zhang M., Zhu W., Li H., Xun S., Ding W., Liu J., Zhao Z., Wang Q., [Chem. One-pot Synthesis, Characterization and Desulfurization of Functional Mesoporous W-MCM-41 from POM- Based Ionic Liquids](#), *Energy*, **243**: 386–393 (2014).
- [22] Wu N., Baoshan L., Zhenxing L., Chunying H., [Synthesis of Keggin-Type Lacunary 11-Tungstophosphates Encapsulated into Mesoporous Silica Pillared in Clay Interlayer Galleries and Their Catalytic Performance in Oxidative Desulfurization](#), *Catalysis Communications*, **46**: 156–160 (2014).
- [23] Rezvani M.A., Khandan S., Sabahi N., [Oxidative Desulfurization of Gas Oil Catalyzed by \(TBA\)<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>Fe@PbO as an Efficient and Recoverable Heterogeneous Phase-Transfer Nanocatalyst](#), *Energy and Fuels*, **31**: 5472–5481 (2017).
- [24] Rezvani M.A., Khandan S., Aghmasheh M., [Synthesis and Characterization of New Nanocomposite TBA-PW<sub>11</sub>Ni@NiO as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst in Oxidative Desulphurization of Gasoline](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **77**, 321–328 (2017).
- [25] Shojaei F.A., Rezvani M.A., Loghmani M.H., [Comparative Study on Oxidation Desulphurization of Actual Gas Oil and Model Sulfur Compounds with Hydrogen Peroxide Promoted by Formic Acid: Synthesis and Characterization of Vanadium Containing Polyoxometalate Supported on Anatase Crushed Nanoleaf](#), *Fuel Processing Technology*, **118**: 1–6 (2014).

[۲۶] طالقانی، سمیه؛ میرزائی، مسعود؛ حسینی، حسین اشتیاق؛ سنتز و شناسایی ترکیب هیبریدی معدنی - آلی نوین بر پایه ی پلی اکسومتالات نوع کگینی  $H_3[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]$ ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۶: ۱۱۷ تا ۱۲۷ (۱۳۹۶).