

# تأثیر روش‌های سنتز تلقیح تر و سل - ژل و حضور هیدروکربن‌های رقابتی بر اکسایش دی‌بنزوتیوفن در حضور نانوکاتالیست تیتانیا - سیلیکا

فاطمه خادامیان، امین بازیاری\*<sup>+</sup>

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

سمیه علیجانی

گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

**چکیده:** فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به کمک کاتالیست‌های هتروژن به عنوان یک روش مکمل نویدبخش برای فرایند گوگردزدایی هیدروژنی از سوخت‌های هیدروکربنی مایع جهت حذف ترکیبات گوگردی مقاوم آنها به شمار می‌رود. در این پژوهش کاتالیست تیتانیا - سیلیکا با بارگذاری ۱۰ درصدوزنی تیتانیا به عنوان فاز فعال، با دو روش ساخت کاتالیست‌ها یعنی سل - ژل و تلقیح تر سنتز شده و عملکرد آنها در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی دی‌بنزوتیوفن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. گوگردزدایی اکسایشی در دمای پایین ۵۰ °C و فشار اتمسفریک و نسبت مولی  $O/S = 5$  و مقدار کاتالیست مصرفی ۰/۰۳ گرم در ۳ گرم سوخت است. به منظور شناسایی بهتر ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی کاتالیست‌ها و یافتن رابطه ساختار با عملکرد آنها از آنالیزهای تعیین مشخصات مانند جذب و دفع نیتروژن، تبدیل فوریه مادون قرمز، فلورسانس پرتو ایکس پراش پرتو ایکس بهره گرفته شد. با مقایسه‌ی عملکرد نمونه‌های کاتالیستی مشخص شد که میزان تبدیل دی‌بنزوتیوفن در حضور کاتالیست تهیه شده به روش سل - ژل بیشتر بوده به گونه‌ای که قادر بود در مدت زمان کوتاه ۳۰ دقیقه پس از شروع واکنش به تبدیل ۱۰۰ درصد دی‌بنزوتیوفن دست یابد. در ادامه تأثیر حضور ترکیبات رقابت کننده نیتروژن دار (ایندول و کوئینولین) و اولفینی (سیکلو هگزن) بر روی فرایند گوگردزدایی اکسایشی دی‌بنزوتیوفن با کاتالیست بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. بیشترین و کمترین تأثیر منفی به ترتیب برای سیکلو هگزن و کوئینولین مشاهده شد.

**واژه‌های کلیدی:** گوگردزدایی اکسایشی؛ تلقیح؛ سل - ژل؛ دی‌بنزوتیوفن؛ تیتانیا - سیلیکا.

**KEYWORDS:** Oxidative desulfurization; Impregnation; Sol-gel; Dibenzothiophene; Titania-silica.

## مقدمه

در این سوخت‌ها یک خطر جدی برای سلامت موجودات زنده و همچنین محیط زیست به شمار می‌رود. سوختن ترکیبات گوگردی

سوخت‌های فسیلی در دهه‌های آتی همچنان به عنوان مهم‌ترین منبع تأمین انرژی مورد نیاز بشر به شمار می‌روند. ولی وجود ترکیبات گوگردی

+E-mail: abazyari@iust.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

در پژوهشی که توسط بازیاری و همکاران [۶] انجام شد، عملکرد کاتالیست تیتانیا - سیلیکای سنتز شده به روش سل - ژل برای گوگردزایی از سوخت مدلی شامل نرمال ایزواکتان و ترکیب گوگردی مقاوم دی‌بنزوتیوفن (۵۰۰ ppmw S) مورد مطالعه قرار گرفت. ارزیابی عملکرد کاتالیست در دمای ۸۰°C و در حضور اکسند ترشیری بوتیل هیدروپراکسید صورت گرفت. آن‌ها بارگذاری‌های متفاوتی از تیتانیا را بررسی نمودند و دریافتند که کاتالیست حاوی ۵۰ درصد وزنی تیتانیا بیشترین میزان گوگردزایی را بدست می‌دهد. دلیل بهتر بودن عملکرد این کاتالیست به اثر همزمان پراکندگی و بارگذاری مناسب تیتانیا در این کاتالیست که منجر به تشکیل بیشترین تعداد سایت‌های اسیدی می‌شود، بیان گردیده است. همچنین نتیجه‌ها نشان داد که ماده تهیه شده هم به عنوان کاتالیست و به طور همزمان به عنوان جاذب در فرایند گوگردزایی عمل می‌نماید.

به علاوه در پژوهش دیگری که توسط لورنا و همکاران [۱۱] انجام پذیرفت، نشان داده شد که برای کاتالیست تیتانیوم بر پایه SBA-16، توزیع مناسب فاز فعال تیتانیا روی پایه در عملکرد کاتالیست برای حذف گوگرد با روش گوگردزایی اکسایشی بسیار کلیدی بوده و اینکه پایه به تنهایی منجر به حذف گوگرد ناچیزی می‌شود. در کنار روش سل - ژل، روش تلقیح به عنوان مرسوم‌ترین روش ساخت در شرکت‌های تولید کننده کاتالیست‌های صنعتی پذیرفته شده است. با این وجود، بررسی مطالعات اخیر حاکی از آن است که کاتالیست‌های بر مبنای تیتانیای تهیه شده به روش تلقیح تاکنون برای گوگردزایی اکسایشی مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند که مستلزم بررسی بیشتر است.

بنابراین هدف اصلی در پروژه حاضر تهیه کاتالیست تیتانیا - سیلیکا به دو روش سل - ژل و تلقیح تر با میزان بارگذاری حداکثر ۱۰٪ وزنی اکسید تیتانیا و بررسی فاز فعال تیتانیا و همچنین مقایسه تأثیر روش سنتز بر عملکرد کاتالیست در فرایند گوگردزایی اکسایشی است. یافته‌های این پروژه می‌تواند مسیر را برای طراحی و ساخت کاتالیست‌های فعال بر مبنای حداقل میزان بارگذاری فاز فعال را هموار سازد.

### بخش تجربی

#### مواد آزمایشگاهی

تمامی مواد شیمیایی به استثنای سیلیکا که از شرکت آلدريج خریداری شده بود، از شرکت مرک تهیه و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. جدول ۱ نام مواد شیمیایی و پیش ماده‌ها، درجه خلوص و همچنین فرمول شیمیایی آنها را ارائه می‌نماید.

موجود در این فرآورده‌های نفتی باعث تولید دی‌اکسید گوگرد می‌شود. ترکیب بخار آب موجود در اتمسفر و دی‌اکسید گوگرد یا اکسیدهای نیتروژن سبب تشکیل اسید سولفوریک و اسید نیتریک می‌شود که موجب باران اسیدی می‌شوند که علاوه بر آلودگی شدید هوا و زمین، زمینه‌ساز بروز بسیاری از بیماری‌های ریوی مانند آسم، آمفیزم و غیره می‌گردد. علاوه بر این وجود ترکیبات گوگردی در فرآورده‌های نفتی موجب مسمومیت کاتالیست‌ها در صنایع پایین‌دستی و همچنین خوردگی در قسمت‌های داخلی موتور وسایل نقلیه نیز می‌شود. به همین منظور سازمان‌های حفاظت از محیط زیست در سرتاسر دنیا، در حال افزایش محدودیت‌های مربوط به میزان گوگرد موجود در سوخت‌های گوناگون می‌باشند و طبق قوانین زیست‌محیطی تمام کشورها ملزم به استفاده از سوخت‌هایی با مقادیر پایین گوگرد هستند [۱-۵].

به عنوان مثال، براساس استانداردهای سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا (EPA)، غلظت گوگرد در سوخت‌های دیزل و بنزین می‌بایست به ترتیب کمتر از ۱۵ و ۳۰ ppmw باشد [۶].

شایع‌ترین فرایند صنعتی برای حذف گوگرد از سوخت‌های هیدروکربنی مایع، گوگردزایی تحت هیدروژن (HDS) است که با استفاده از هیدروژن در دما و فشار بالا انجام می‌شود. با این وجود عملکرد این فرایند در حذف گوگرد از ترکیبات گوگردی مقاوم مانند بنزوتیوفن (BT)، دی‌بنزوتیوفن (DBT) و مشتقات آلکیل‌دار آنها به دلیل نیاز به شرایط عملیاتی شدید (دما و فشار بسیار بالا) و بالطبع صرف هزینه‌ی زیاد، ضعیف گزارش شده است. از سوی دیگر فن‌آوری‌های نوین گوگردزایی مانند گوگردزایی اکسایشی (ODS)، گوگردزایی جذبی (ADS)، گوگردزایی استخراجی (EDS) و گوگردزایی زیستی (BDS) نیز طی سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶,۷]. در این میان روش گوگردزایی اکسایشی (ODS) به کمک کاتالیست‌های هتروژن به عنوان مکمل مناسبی برای روش گوگردزایی هیدروژنی مطرح گردیده است. در این روش ترکیباتی که به سختی گوگردزایی می‌شوند را می‌توان تحت شرایط عملیاتی بسیار ملایم‌تری (دما کمتر از ۱۰۰°C و فشار اتمسفری) گوگردزایی نمود.

تاکنون پژوهش‌های زیادی در زمینه کاربرد کاتالیست‌های اکسید فلزات واسطه مانند تنگستن، مولیبدن، وانادیوم و تیتانیوم نشانده شده بر پایه‌هایی مانند سیلیکا، آلومینا، زئولیت یا سایر مواد مزو حفره برای فرایند گوگردزایی اکسایشی انجام پذیرفته است [۸]. همچنین استفاده از اکسید تیتانیوم به عنوان فاز فعال در تهیه‌ی کاتالیست در سال‌های اخیر مورد توجه حقیقین قرار گرفته‌است [۹,۱۰].

### مشخصات دستگاه‌ها

طیف FT-IR نمونه‌های کاتالیستی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج شرکت Perkin Elmer بدست آمد. بدین منظور از مخلوط نمونه و پودر KBr قرصی تهیه و در محدوده عدد موج  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  و با دقت  $2\text{ cm}^{-1}$  مورد آنالیز قرار گرفت. ویژگی‌های بافتی کاتالیست‌های تیتانیا سیلیکای تهیه‌شده مانند سطح ویژه (BET)، حجم و قطر حفره‌ها به دو روش تلقیح تر و سل - ژل با آنالیز جذب و دفع نیتروژن به کمک دستگاه Belsorp mini به مدت ۳ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  گاززدایی شدند. همچنین برای تعیین درصد عناصر موجود در کاتالیست‌های سنتز شده آنالیز XRF با دستگاه Philips انجام شد. جهت تعیین ساختار کریستالی و نوع فازهای تشکیل‌شده اکسیدهای فلزی موجود در کاتالیست، آنالیز XRD توسط دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت شرکت Dron-8 با استفاده از فلز مس به عنوان منبع تولید اشعه ایکس، استفاده شده است.

### روش انجام فرآیند گوگردزدایی اکسایشی

همچنین برای انجام فرآیند گوگردزدایی اکسایشی، از انحلال ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن در حلال نرمال دودکان سوخت مدل را تهیه نموده و از ترشیری بوتیل هیدروپروکسید به عنوان اکسنده بهره گرفته شد.

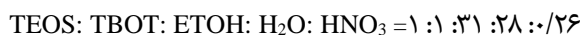
جهت انجام فرآیند گوگردزدایی اکسایشی از سوخت مدلی حاوی دی‌بنزوتیوفن (S ppmw 500) در نرمال دودکان، استفاده شد. به این منظور ۳ گرم از سوخت مدل در یک راکتور ناپیوسته شیشه‌ای دو دهانه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر در تماس با  $0.3$  گرم کاتالیست و مقدار معین اکسیدکننده (O/S=5) تحت دمای  $50^\circ\text{C}$  یا  $80^\circ\text{C}$  و دور همزن  $700\text{ rpm}$  قرار گرفت. گرچه نسبت استوکیومتری اکسنده به گوگرد ۲ به ۱ می‌باشد ولی جهت کاهش محدودیت‌های انتقال جرم، جبران هدررفت اکسنده در اثر تجزیه حرارتی و همچنین اطمینان از تکمیل فرآیند گوگردزدایی میزان بیشتری از اکسنده استفاده شد. به منظور جلوگیری از تبخیر احتمالی حلال یا سایر ترکیبات فرار مخلوط واکنش، از یک چگالنده که بر روی راکتور نصب می‌شد، بهره گرفته شد. نمونه‌گیری از مخلوط واکنش در زمان‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه از شروع واکنش از طریق مجرای نمونه‌گیری انجام شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده با حجم  $0.15$  میلی‌لیتر درون ویال‌های مخروطی پلاستیکی در بسته نگهداری و پس از سانتریفیوژ به دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز نورسنجی شعله پالسی (PFPD) تزریق شدند.

جدول ۱- مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده

نام ماده	خلوص (%)	فرمول شیمیایی
تترا ان بوتیل اورتوتیتانات	۹۸٪	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_4$
تترا اتیل اورتوسیلیکات	۹۸٪	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$
سیلیکا	۹۹/۹٪	$\text{SiO}_2$
اتانول خشک	۹۹/۸٪	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
نیتریک اسید	۶۹	$\text{HNO}_3$
پلی اتیلن گلایکول ( $\text{Mw}=4000\text{ g/mol}$ )	-	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
دی بنزوتیوفن	۹۸٪	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$
نرمال دودکان	۹۹٪	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
ترشیری بوتیل هیدروپروکسید	۷۰	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$

### سنتز کاتالیست تیتانیا - سیلیکا

کاتالیست‌های تیتانیا - سیلیکا با بارگذاری ۱۰ درصد وزنی تیتانیا با دو روش سل - ژل و تلقیح تر تهیه شدند. در روش سل - ژل ترکیبی از محلول اتانول، تترا اتیل اورتوسیلیکات، آب دی‌یونیزه و اسید نیتریک به مدت ۱ ساعت در دمای محیط توسط همزن مکانیکی همزده شد و متعاقباً محلولی از تترا ان بوتیل اورتوتیتانات و اتانول قطره قطره به محلول قبل اضافه گردید. نسبت مولی مواد در محلول نهایی به صورت ذیل انتخاب گردید:



سپس پلی اتیلن گلایکول -۴۰۰۰ به محلول فوق اضافه شد به گونه‌ای که حین فرایند همزدن، ظرف واکنش درون حمام یخ قرار داشت. در ادامه ژل تشکیل شده به منظور طی مرحله پیرسازی به مدت ۱ روز در دمای  $40^\circ\text{C}$  و سپس به مدت ۷ روز در دمای  $50^\circ\text{C}$  درون آون قرار گرفت. در انتها نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  تکلیس گردید. در روش تلقیح تر ابتدا محلول اتانول و پیش ماده‌ی تیتانیا (تترا ان بوتیل اورتوتیتانات) با نسبت وزنی ۱:۵ تهیه و سپس مقدار مطلوب پایه سیلیکای آلدریج به آن اضافه شد. سپس سوسپانسیون حاصل به مدت ۲ ساعت همزده شد و مراحل خشک کردن و تکلیس مانند قبل انجام پذیرفت.

کاتالیست‌های تهیه شده با روش‌های سل - ژل و تلقیح تر به ترتیب TS10-imp و TS10 نام‌گذاری شدند و انتخاب این مقادیر برای بارگذاری تیتانیا بر اساس پژوهش‌های انجام گرفته است که هرچقدر میزان بارگذاری تیتانیا افزایش پیدا کند میزان عملکرد کاتالیست بهبود پیدا می‌کند و بر اساس بالاترین مقدار حذف گوگرد و همچنین مقدار استفاده‌ی بهینه از تیتانیوم مقدار ۱۰ درصد وزنی برای استفاده انتخاب گردید.

جدول ۲- نتیجه‌های آنالیز جذب و دفع نیتروژن کاتالیست‌های تیتانیا-سیلیکا تهیه شده به دو روش سل-ژل و تلقیح تر

شماره	کاتالیست	حجم حفره‌ها (cm <sup>3</sup> /g)	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	قطر حفره (nm)		XRF (%)
				Si	Ti	
۱	TS10-Sol-gel	۰/۳	۶۴۰	۱/۲	۹	۷۹
۲	TS10-imp	۰/۳	۱۳۰/۸۳	۳/۵۳	۷	۷۴

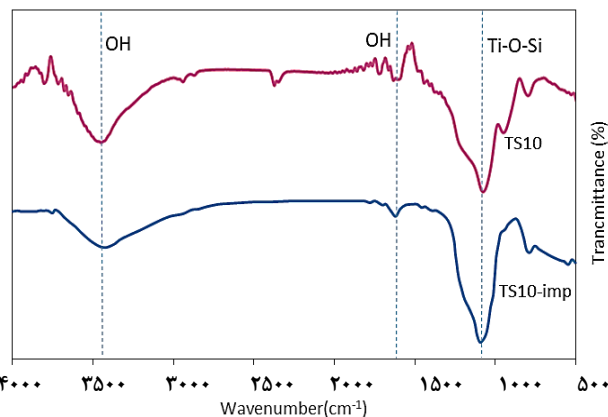
همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیوندهای موجود در طیف دو نمونه تا حد زیادی به یکدیگر نزدیک است و دو پیکی که در  $1162\text{ cm}^{-1}$  و  $1298\text{ cm}^{-1}$  برای کاتالیست پس از انجام فرآیند گوگردزایی مشاهده می‌شود، به ترتیب مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن  $\text{SO}_2$  در مولکول دی‌بنزوتیوفن سولفون است و این مسئله نشان‌دهنده آن است که فرآیند اکسایش ترکیب گوگردی به درستی انجام شده است [۶]. جذب دی‌بنزوتیوفن سولفون بر روی سطح کاتالیست می‌تواند سبب تجمع این ترکیبات روی سطح کاتالیست شده و از دسترسی مناسب ترکیبات گوگردی اکسید نشده به سایت‌های فعال کاتالیست ممانعت نماید که همین مسئله ممکن است عملکرد کاتالیست را تحت تأثیر قرار دهد [۱۴].

### آنالیز جذب و دفع نیتروژن

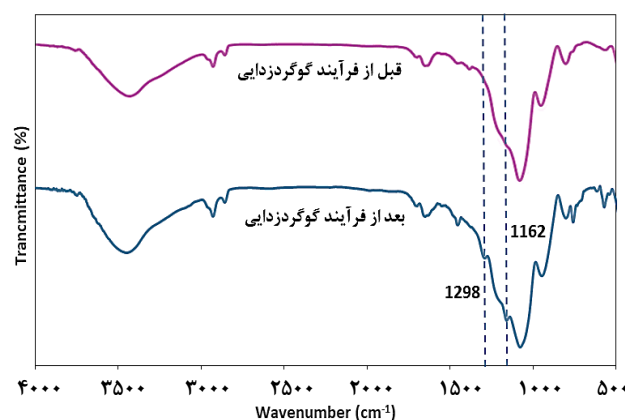
نتیجه‌های سطح ویژه، حجم حفره‌ها، قطر حفره‌ها و آنالیز XRF کاتالیست‌ها در جدول ۲ لیست شده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، اندازه حفره‌های کاتالیست‌های سنتز شده به اندازه کافی بزرگ است تا اجازه نفوذ مولکول‌های دی‌بنزوتیوفن با قطر بحرانی  $8\text{ \AA}$  را به درون منافذ کاتالیست، جایی که اکثر سایت‌های فعال برای گوگردزایی اکسایشی در آنجا واقع شده‌اند، را بدهد [۱۵، ۱۶]. گرچه حفره‌های کاتالیست تهیه شده با روش تلقیح از قطر منافذ بزرگتری برخوردار است، از سوی دیگر کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل از سطح ویژه بسیار بالاتری برخوردار است. هم‌دمای جذب و واجذب هر دو نمونه در شکل‌های ۳ و ۴ به تصویر کشیده شده است. کاتالیست سنتز شده به روش سل-ژل طبق دسته‌بندی IUPAC دارای همدمای نوع I می‌باشد که نشان‌دهنده وجود میکروحفره‌ها در این کاتالیست است.

برای کاتالیست سنتز شده به روش تلقیح تر، وجود حلقه پسماند در همدمای جذب و واجذب نشان‌دهنده وجود مزوحفره‌ها در ساختار کاتالیست است. همدمای این نمونه از نوع IV و حلقه پسماند آن از ترکیبی از انواع H1 و H2 است. به‌علاوه توزیع اندازه حفره‌ها عمدتاً در محدوده زیر  $10\text{ nm}$  است.



شکل ۱- طیف FTIR نمونه کاتالیست‌های تیتانیا - سیلیکا تهیه شده به دو روش سل - ژل و تلقیح تر

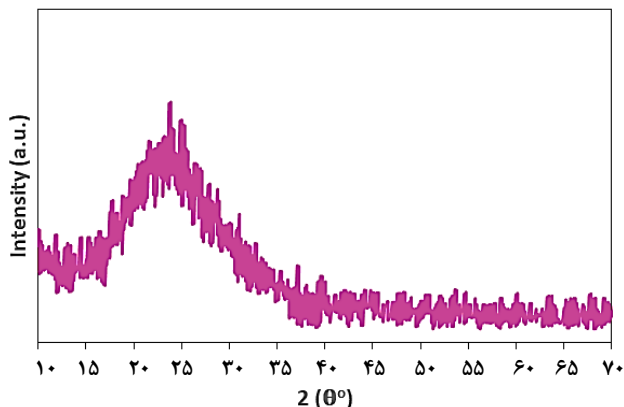


شکل ۲- مقایسه‌ی پیک سولفون جذب شده روی سطح کاتالیست تهیه شده به روش سل - ژل قبل و بعد از گوگردزایی

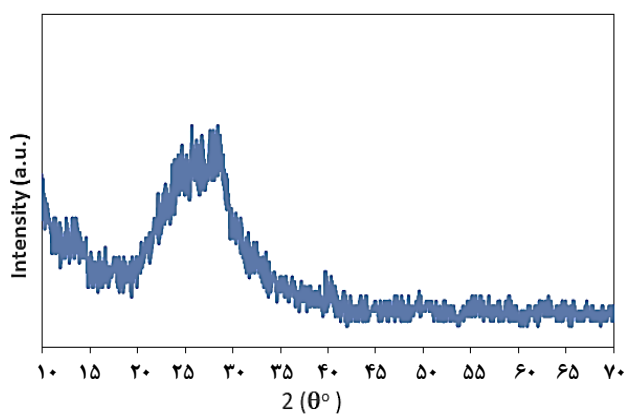
### نتیجه‌ها و بحث

#### آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)

نتیجه‌های طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌های کاتالیستی سنتز شده به روش سل - ژل و تلقیح تر در شکل ۱ نشان داده است. بر اساس مطالعات انجام شده، پیک‌های  $810\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش متقارن  $\text{Si-O-Si}$ ،  $1105\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش نامتقارن  $\text{Si-O-Si}$ ،  $960\text{--}940\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{Si-O-Ti}$ ، پیک  $1450\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{Ti-O-Ti}$ ، پیک  $1630\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$  و  $3440\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی گروه های OH نسبت داده شده است [۶، ۱۲]. ارتعاش کششی  $\text{Si-O-Ti}$  مربوط به پیوند  $\text{Ti}^{4+}$  تتراهدرال در چارچوب سیلیکا می‌باشد که سایت مورد نیاز برای انجام فرآیند گوگردزایی اکسایشی را فراهم می‌کند [۱۳]. همچنین طیف FTIR کاتالیست بهینه قبل و بعد از انجام فرآیند گوگردزایی اکسایشی در شکل ۲ ارائه شده است.



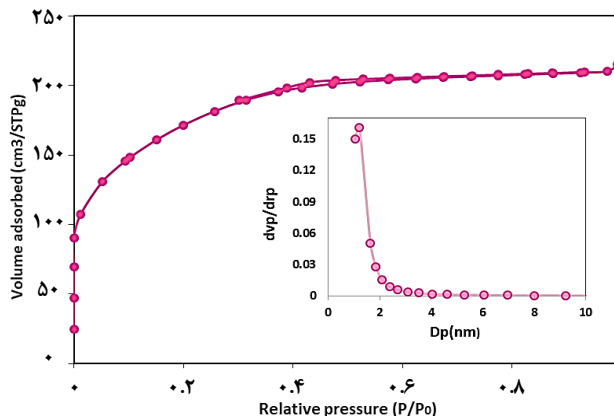
شکل ۵- طیف پراش پرتو ایکس نمونه تیتانیا - سیلیکا (سل - ژل)



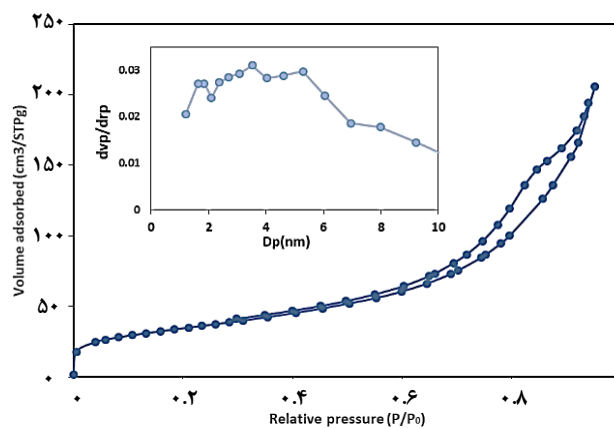
شکل ۶- طیف پراش پرتو ایکس نمونه تیتانیا - سیلیکا (تلقیح)

بارگذاری مناسب آن می‌باشد. ولی همان‌طور که مشخص است کاتالیستی که به روش سل - ژل تهیه شده از فعالیت بالاتری برخوردار است به گونه‌ای که در مدت زمان کمتر به تبدیل تقریباً کامل دی‌بنزوتیوفن (۱۰۰٪) دست یافت. از دلایل آن دلیل آن می‌توان به پراکندگی بالاتر تیتانیا و در عین حال نفوذ مناسب مولکول‌های واکنش دهنده به درون حفره‌های کاتالیست تهیه شده به روش سل - ژل اشاره کرد. زیرا یکی از مزیت‌های استفاده از روش سل - ژل کنترل کردن شرایط در حین سنتز می‌باشد و همان‌طور که در آنالیز جذب و دفع نیتروژن در جدول ۲ نمایش داده شده است در کاتالیستی که به روش سل - ژل تهیه گشته سطح ویژه کاتالیست بسیار بالاتر از کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح تر است و همچنین قطر مناسب حفره‌ها برای نفوذ مولکول‌های دی‌بنزوتیوفن را دارد.

بازیاری و همکاران [۶] کاتالیست‌های تیتانیا - سیلیکا با بارگذاری‌های گوناگون تیتانیا را به روش سل - ژل سنتز و عملکرد گوگردزایی اکسایشی آنها را در دمای ۸۰°C بررسی کردند. بهترین نتیجه برای کاتالیستی با لودینگ بالای تیتانیا (۵۰ wt%) محقق گردید



شکل ۳- همدماهای جذب و دفع نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌های نمونه کاتالیست تیتانیا - سیلیکا سنتز شده با روش سل - ژل (TS10)



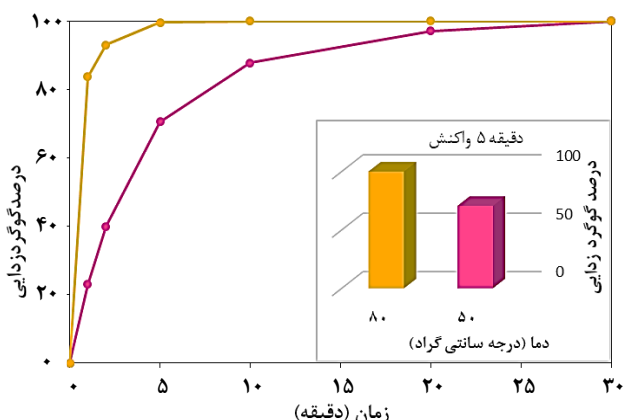
شکل ۴- همدماهای جذب و دفع نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌های نمونه کاتالیست تیتانیا - سیلیکا سنتز شده با روش تلقیح تر (TS10-imp)

## آنالیز پراش پرتو ایکس

به منظور درک ساختار کاتالیست و نوع فازهای تشکیل شده در کاتالیست‌های تیتانیا سیلیکا، مواد با استفاده از پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) تعیین مشخصه شدند (شکل‌های ۵ و ۶). در هر دو نمونه تنها پیک‌های مربوط به فاز سیلیکا مشاهده شد که این نشان‌دهنده پراکندگی بالای تیتانیا در ساختار سیلیکا می‌باشد. همچنین هر دو نمونه از حداقل میزان اکسید تیتانیا به‌عنوان فاز فعال استفاده شد که عملکرد گوگردزایی را نیز بهبود بخشید [۶].

## نتیجه‌های گوگردزایی اکسایشی

نتیجه‌های گوگردزایی اکسایشی دی‌بنزوتیوفن برای کاتالیست‌های تیتانیا - سیلیکا تهیه شده به روش‌های سل - ژل و تلقیح تر در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که هر دو کاتالیست بسیار کارآمد بوده که این به دلیل سطح ویژه بالای فاز فعال و در عین حال



شکل ۸ - تاثیر دما بر عملکرد گوگردزدایی اکسایشی با زمان برای کاتالیست تیتانیا - سیلیکا بهینه تهیه شده به روش سل - ژل (TS10) (شرایط واکنش: اکسند ترشیری بوتیل هیدروپراکسید، نسبت  $O/S=5$  و  $0.3$  گرم کاتالیست)

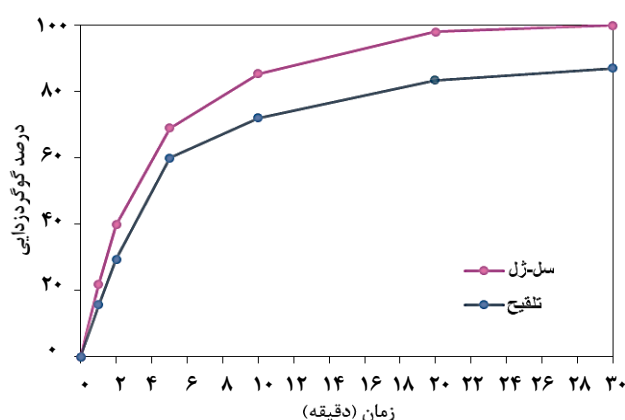
به طور کلی با افزایش دما و افزایش ثابت سرعت واکنش در فرایند گوگردزدایی، سرعت انجام فرآیند بالا می‌رود و طبق مطالعات انجام شده، با کاهش دما ثابت سرعت واکنش کاهش می‌یابد که سبب کاهش فعالیت کاتالیستی می‌شود [۱۸، ۱۹].

به همین منظور اثر دما در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی در کنار کاتالیست TS10 که به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب گردید مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست TS10 که در دما  $50^{\circ}C$  عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داده بود در دمای  $80^{\circ}C$  نیز عملکرد فوق العاده‌ای داشت و تنها در یک دقیقه ابتدای واکنش بیش از ۸۰ درصد از دی‌بنزوتیوفن را تبدیل نمود.

### تأثیر حضور ترکیبات رقابت کننده در سوخت مدل

در سوخت واقعی مانند بنزین، دیزل و امثال آن انواع مولکول‌های آلی مانند هیدروکربن‌های آلیفاتیک، الفین‌ها، آروماتیک‌ها و ترکیبات نیتروژن دار نیز حضور دارند [۲۰]. وجود ترکیبات نیتروژن دار مانند ایندول و کوئینولین و همچنین ترکیبات اولفینی مانند سیکلوهاگرن، می‌توانند اثر منفی بر فرآیند گوگردزدایی اکسایشی داشته و پیشرفت فرآیند را با محدودیت مواجه نمایند [۲۱]. طبق مطالعات انجام شده، حین فرایند گوگردزدایی، این ترکیبات و ترکیبات گوگردی برای سایت‌های فعال کاتالیست با یکدیگر وارد رقابت می‌شوند. علاوه بر آن، محصولات حاصل از اکسایش این ترکیبات روی سطح کاتالیست می‌نشینند و سایت‌های فعال را غیرفعال می‌کند.

بنابراین به منظور بررسی گزینش پذیری کاتالیست بهینه این پژوهش برای اکسایش ترکیبات گوگردی در حضور ترکیبات رقابتی اشاره شده، از ترکیبات نیتروژن دار ایندول و کوئینولین و همچنین

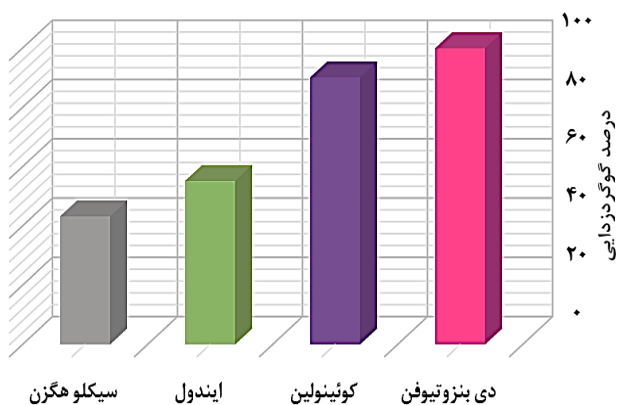


شکل ۷ - نتیجه‌های گوگردزدایی اکسایشی با زمان برای کاتالیست‌های سیلیکا، تیتانیا - سیلیکا تهیه شده به روش سل - ژل و تلقیح تر (شرایط واکنش: اکسند ترشیری بوتیل هیدروپراکسید، نسبت  $O/S=5$  و  $0.3$  گرم کاتالیست)

به گونه‌ای که پس از گذشت ۶۰ دقیقه از آغاز واکنش تبدیل برای دی‌بنزوتیوفن به ۱۰۰٪ رسید که نسبت به کاتالیست تهیه شده در پژوهش پیش رو ضعیف‌تر بوده است. همچنین کای و همکاران [۱۷] کاتالیست سلسله مراتبی HTS-1 را که دارای حفره‌های بزرگتری نسبت به TS-1 است تهیه نمودند و این کاتالیست را در دمای  $60^{\circ}C$  در سامانه واکنشی شامل  $0.5$  گرم کاتالیست به همراه اکسند ترشیری بوتیل هیدروپراکسید ( $O/S=3$ ) و  $1000$  ppmw گوگرد در سوخت مدل نرمال اکتان مورد ارزیابی قرار دادند. آنها توانستند پس از ۳ ساعت به تبدیل ۹۶٪ دی‌بنزوتیوفن دست یابند. این در حالی است که در پروژه‌ی حاضر کاتالیست بهینه با میزان بارگذاری تنها ۱۰ درصد وزنی تیتانیا در شرایط عملیاتی ملایم‌تری ( $50^{\circ}C$ ) دی‌بنزوتیوفن را به طور کامل تبدیل نموده است که علت استفاده از این مقدار تیتانیوم در بخش سنتز کاتالیست آورده شده است. در نتیجه کاتالیست تیتانیا سیلیکا که به روش سل - ژل تهیه شد به دلیل فعالیت بالاتر در حذف دی‌بنزوتیوفن به عنوان کاتالیست بهینه در فرآیند گوگردزدایی در پروژه‌ی حاضر انتخاب گردید و پارامترهای موثر دیگر در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی مانند تاثیر دما و همچنین حضور ترکیبات رقابتی در کنار کاتالیست TS-10 مورد بررسی قرار گرفت.

### تأثیر دما بر فرآیند گوگردزدایی اکسایشی

دما از پارامترهای بسیار مهم در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی محسوب می‌شود. در همین راستا اثر دما بر عملکرد گوگردزدایی کاتالیست بهینه بررسی و نتیجه‌های آن در شکل ۸ ارائه شده است.



شکل ۹- تأثیر حضور ترکیبات رقابت کننده بر عملکرد کاتالیست تیتانیا-سیلیکا تهیه شده به روش سل-ژل (TS10) (شرایط واکنش: دما  $80^{\circ}\text{C}$ ، اکسیدکننده ترشیری بوتیل هیدروپراکسید، نسبت مولی  $\text{O/S}=5$  و مقدار  $0.3$  گرم کاتالیست در سوخت مدل حاوی  $500 \text{ ppmw S}$  و ترکیبات رقابتی)

و  $3$  گرم سوخت مدل حاوی  $500 \text{ ppmw S}$  در نرمال دودکان مقایسه گردید. کاتالیست تهیه شده به روش سل - ژل به عنوان نمونه بهینه انتخاب و اثر دما و همچنین گزینش پذیری آن برای واکنش گوگردزدایی اکسایشی در حضور ترکیبات رقابتی نیتروژن دار و اولفینی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست بهینه در غیاب ترکیبات رقابتی قادر بود در مدت زمان کوتاه  $30$  دقیقه پس از شروع واکنش به تبدیل  $100$  درصد دی بنزوتیوفن دست یابد. حضور ترکیبات رقابتی نیتروژن دار (ایندول و کوئینولین) و اولفینی (سیکلو هگزن) با افت عملکرد گوگردزدایی اکسایشی دی بنزوتیوفن همراه بود به گونه‌ای که بیشترین و کمترین تأثیر منفی به ترتیب برای سیکلو هگزن و کوئینولین مشاهده شد.

### قدردانی

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری انجام شده است. همچنین نویسندگان مقاله تمایل دارند از ستاد توسعه فناوری نانو تشکر نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۰۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۸

ترکیب الفینی سیکلو هگزن در تهیه سوخت مدل استفاده شد. تأثیر حضور این ترکیبات بر عملکرد کاتالیست تیتانیا - سیلیکا تهیه شده به روش سل - ژل در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بررسی گردید و نتیجه‌های آن در شکل ۹ مشاهده می‌شود. سوخت مدل شامل  $500 \text{ ppmw}$  گوگرد به همراه  $50 \text{ ppmw}$  ایندول یا  $50 \text{ ppmw}$  کوئینولین می‌باشد. همچنین جهت بررسی اثر سیکلو هگزن، سوخت مدلی حاوی  $15\%$  وزنی سیکلو هگزن در حضور  $500 \text{ ppmw}$  گوگرد تهیه گردید. مقادیر انتخاب شده حداکثر سطح این ترکیبات در مقالات مرجع بوده است که به شرایط سوخته‌های واقعی نزدیک است [۲۲].

کمترین تأثیر بر فرایند گوگردزدایی برای ترکیب رقابتی کوئینولین مشاهده شد. واکنش پذیری بالای ایندول نسبت به کوئینولین به دلیل چگالی الکترونی بالا روی اتم نیتروژن در ایندول است که در نتیجه درصد گوگردزدایی در حضور ایندول کاهش بیشتری را نسبت به کوئینولین نشان می‌دهد [۲۳،۲۴].

اما بیشترین تأثیر منفی بر فرایند گوگردزدایی اکسایشی برای سیکلو هگزن مشاهده شد. در مولکول سیکلو هگزن دو جفت الکترون به اشتراک گذاشته وجود دارد که یکی از این جفت الکترون‌ها پیوند  $\pi$  و دیگری پیوند  $\sigma$  را تشکیل داده است. حضور این جفت الکترون  $\pi$  سبب ایجاد خاصیت الکتروفیلی در ساختار سیکلو هگزن شده که در نتیجه سبب افزایش الکترون‌گاتیوی آن می‌شود. نزدیک بودن الکترون‌گاتیوی در مولکول سیکلو هگزن و دی بنزوتیوفن به یکدیگر می‌تواند سبب ایجاد یک واکنش رقابتی شدید بین آنها در واکنش با اکسنده گردد. در نتیجه سیکلو هگزن که میزان آن در سوخت مدل به مراتب بیش از دی بنزوتیوفن است ( $15$  درصد در برابر  $500 \text{ ppmw}$ ) در یک واکنش رقابتی با اکسنده ترشیری بوتیل هیدروپراکسید، بخشی از اکسیژن‌های فعال را مصرف نموده و در نتیجه عملکرد گوگردزدایی افت می‌نماید. همچنین با توجه به اندازه کوچکتر سیکلو هگزن (حدود  $0.5$  نانومتر) نسبت به دی بنزوتیوفن، نفوذ آن به درون حفره‌های کاتالیست، و اکسایش این ترکیب احتمالاً راحتتر صورت می‌پذیرد [۲۵،۲۶].

### نتیجه گیری

در این پژوهش کاتالیست تیتانیا - سیلیکا با بارگذاری کم تیتانیا ( $10 \text{ wt}\%$ ) با دو روش سل - ژل و تلقیح تر سنتز و عملکرد آنها در فرایند گوگردزدایی اکسایشی از سوخته‌های مدل حاوی ترکیب گوگردی مقاوم دی بنزوتیوفن در شرایط عملیاتی ملایم در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$ ، با استفاده از اکسنده ترشیری بوتیل هیدروپراکسید، نسبت مولی  $\text{O/S}=5$



## مراجع

- [1] Gupta N., Roychoudhury P.K., Deb J.K., *Biotechnology of Desulfurization of Diesel: Prospects and Challenges*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **66**: 356–366 (2005).
- [2] Song C., Ma X., *New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization*, *Appl. Catal. B Environ.* **41**: 207–238 (2003).
- [3] Zhang L., Wang J., Sun Y., Jiang B., Yang H., *Deep Oxidative Desulfurization of Fuels by Superbase-Derived Lewis Acidic Ionic Liquids*, *Chem. Eng. J.* **328**: 445–453 (2017).
- [4] Palomeque J., Clacens J.-M., Figueras F., *Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases*, *J. Catal.* **211**: 103–108 (2002).
- [5] Subhan S., Rahman A.U., Yaseen M., Rashid H.U., Ishaq M., Sahibzada M., Tong Z., *Ultra-Fast and Highly Efficient Catalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene at Ambient Temperature Over Low Mn Loaded Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Using NaClO as Oxidant*, *Fuel*. **237**: 793–805 (2019).
- [6] Bazyari A., Khodadadi A.A., Mamaghani A.H., Beheshtian J., Thompson L.T., Mortazavi Y., *Microporous Titania–Silica Nanocomposite Catalyst-Adsorbent for Ultra-Deep Oxidative Desulfurization*, *Appl. Catal. B Environ.* **180**: 65–77 (2016).
- [7] Wei S., He H., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Kang L., Qian H., Zhu C., *Preparation, Characterization, and Catalytic Performances of Cobalt Catalysts Supported on KIT-6 Silicas in Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene*, *Fuel*. **200**: 11–21 (2017).
- [8] Caero L.C., Hernández E., Pedraza F., Murrieta F., *Oxidative Desulfurization of Synthetic Diesel Using Supported Catalysts: Part I. Study of the Operation Conditions With a Vanadium Oxide Based Catalyst*, *Catal. Today*. **107**: 564–569 (2005).
- [9] Moghaddam M.S., Towfighi J., *Synthesis of Vanadium Catalysts Supported on Cerium Containing TiO<sub>2</sub> Nanotubes for the Oxidative Dehydrogenation of Propane 1*, **58**: 659–665 (2018).
- [10] Wang H., Shi C., Chen S., Chen R., Sun P., Chen T., Accepted, J., *Hierarchically Mesoporous Titanosilicate Single-Crystalline Nanospheres for Room-Temperature Oxidative-Adsorptive Desulfurization*, (2019). doi:10.1021/acsanm.9b01496.
- [11] Rivoira L.P., Valles V.A., Ledesma B.C., V Ponte M., Martínez M.L., Anunziata O.A. Beltramone, A.R., *Sulfur Elimination by Oxidative Desulfurization with Titanium-Modified SBA-16*, *Catal. Today*. **271**: 102–113 (2016).
- [12] Hilonga A., Kim J.-K., Sarawade P.B., Kim H.T., *Mesoporous Titania–Silica Composite from Sodium Silicate and Titanium Oxychloride. Part II: One-Pot Co-Condensation Method*, *J. Mater. Sci.* **45**: 1264–1271 (2010).
- [13] Zhang X., Zhang F., Chan K.-Y., *Synthesis of Titania–Silica Mixed Oxide Mesoporous Materials, Characterization and Photocatalytic Properties*, *Appl. Catal. A Gen.* **284**: 193–198 (2005).



- [14] Torres-García E., Galano A., Rodriguez-Gattorno G., [Oxidative Desulfurization \(ODS\) of Organosulfur Compounds Catalyzed by Peroxo-Metallate Complexes of  \$WO\_x-ZrO\_2\$ : Thermochemical, Structural, and Reactivity Indexes Analyses](#), *J. Catal.* **282**: 201–208 (2011).
- [15] Bu J., Loh G., Gwie C.G., Dewiyanti S., Tasrif M., Borgna A., [Desulfurization of Diesel Fuels by Selective Adsorption on Activated Carbons: Competitive Adsorption of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons](#), *Chem. Eng. J.* **166**: 207–217 (2011).
- [16] Koivikko N., Laitinen T., Mouammine A., Ojala S., Keiski R.L., [Catalytic Activity Studies of Vanadia / Silica – Titania Catalysts in SVOC Partial Oxidation to Formaldehyde : Focus on the Catalyst Composition](#), (2018). doi:10.3390/catal8020056.
- [17] Qiu L., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Long Z., Wei S., Zhao K., Luo L., [Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using a Catalyst of Molybdenum Supported on Modified Medicinal Stone](#), *Rsc Adv.* **6**: 17036–17045 (2016).
- [18] Zhang X., Zhu Y., Huang P. Zhu M., [Phosphotungstic Acid on Zirconia-Modified Silica as Catalyst for Oxidative Desulfurization](#), *RSC Adv.* **6**: 69357–69364 (2016).
- [19] Kumar S., Srivastava V.C., Badoni R.P., [Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene by Zirconia-Based Catalysts](#), *Int. J. Chem. React. Eng.* **12**: 295–302 (2014).
- [20] Xiao J., Wu L., Wu Y., Liu B., Dai L., Li Z., Xia Q., Xi H., [Effect of Gasoline Composition on Oxidative Desulfurization Using a Phosphotungstic Acid/Activated Carbon Catalyst with Hydrogen Peroxide](#), *Appl. Energy.* **113**: 78–85 (2014).
- [21] Liu W., Liu X., Yang Y., Zhang Y., Xu B., [Selective Removal of Benzothiophene and Dibenzothiophene from Gasoline Using Double-Template Molecularly Imprinted Polymers on the Surface of Carbon Microspheres](#), *Fuel.* **117**: 184–190 (2014).
- [22] Caero L.C., Jorge F., Navarro A., Gutiérrez-Alejandre A., [Oxidative Desulfurization of Synthetic Diesel Using Supported Catalysts: Part II. Effect of Oxidant and Nitrogen-Compounds on Extraction–Oxidation Process](#), *Catal. Today.* **116**: 562–568 (2006).
- [23] 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](#), *Chinese J. Catal.* **36**: 1342–1349 (2015).
- [24] Bhadra B.N., Song J.Y., Uddin N., Khan N.A., Kim S., Choi C.H., Jung S.H., [Oxidative Denitrogenation with  \$TiO\_2@\$  Porous Carbon Catalyst for Purification of Fuel: Chemical Aspects](#), *Appl. Catal. B Environ.* **240**: 215–224 (2019).
- [25] Sugi Y., [Shape-Selective Alkylation of Naphthalene Over Zeolites: Steric Interaction of Reagents With Zeolites](#), *J. Chinese Chem. Soc.* **57**: 1–13 (2010).
- [26] Khademian F., Bazyari A., Haghghi P., Thompson L.T., [Enhanced oxidative desulfurization of dibenzothiophene in the presence of cyclohexene, indole, quinoline, and p-xylene using surface-silylated titania-silica catalyst](#), *Fuel* **344**: 128022–128036 (2023).