

ساخت و کاربرد کاتالیست‌های امولسیون پلی‌اگزوتنگستنی وانادیمی دووسونی برای گوگردزدایی اکسایشی

فرهاد بنی‌شریف و محمدرضا دهقانی*

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

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۳

چکیده

آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی باعث گردید که وضع قوانین سخت‌گیرانه، را برای حذف ترکیبات گوگردی و دست‌یابی به روش‌های نوین برای برآورده ساختن این قوانین مدنظر قرار گیرد. در همین راستا برای اولین بار، کاتالیست‌های امولسیونی پلی‌اگزوتنگستنی وانادیمی دووسونی $[TBA]_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$ ($x = 0, 1, 3, 5$) برای گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگردی با موفقیت سنتز و با استفاده از روش آنالیز عنصری، FTIR، ^{31}P MAS NMR و UV-vis DRS ساختارشناسی شد. این کاتالیست‌ها برای اکسایش ترکیبات گوگردی، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن با استفاده از هیدروژن پراکسید تحت شرایط متعادل (دمای کمتر از $100^\circ C$ و فشار اتمسفریک) مورد استفاده قرار گرفت. فعالیت کاتالیست با افزایش مقدار وانادیم در ساختار هتروپولی‌انیون افزایش یافت. واکنش‌پذیری اکسایشی ترکیب گوگرددی‌بنزوتیوفن بیشتر از بنزوتیوفن بوده است. کاتالیست امولسیونی با بالاترین مقدار وانادیم، $[TBA]_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$ ، قادر است ۸۵٪ دی‌بنزوتیوفن و ۵۰٪ بنزوتیوفن را در مدت ۷۵ min و دمای $60^\circ C$ با استفاده از هیدروژن پراکسید ۳۰٪ حجمی با نسبت مولی اکسیژن به گوگرد ۴ اکسید نماید.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی کاتالیستی - اکسایشی، پلی‌اگزومتال دووسون، کاتالیست امولسیونی، وانادیم، تترابوتیل آمونیوم

مقدمه

سطح کاتالیست با مشکلات فراوانی روبرو است؛ روش گوگردزدایی هیدروژنی^۱ یک روش متداول برای حذف ترکیبات گوگردی به‌شمار می‌آید [۱-۳]. برای دستیابی به گوگردزدایی عمیق سوخت روش HDS به شرایط سخت‌تری مانند فشار هیدروژن بالاتر، دماهای بالاتر و کاتالیست‌های با قدرت بیشتر نیازمند است.

به خاطر وضع قوانین سخت‌گیرانه زیست محیطی در سراسر جهان، حذف گوگرد در سوخت‌های فسیلی یه یکی از چالش‌های بزرگ تبدیل شده است. در پالایشگاه‌های جهان، با وجود آنکه حذف ترکیبات دی‌بنزوتیوفنی به دلیل ممانعت فضایی^۱ در

1. Steric Hindrance
2. Hydrodesulfurization (HDS)

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
m_dehrghrani@iust.ac.ir
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2018.2771.2283)

جهت برای اولین بار کاتالیست‌های امولسیون‌ی جهت برای اولین بار کاتالیست‌های امولسیون‌ی $[TBA]_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$ (X = ۰، ۱، ۳ و ۵) ساخته شد و برای گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات بنزوتیوفونی و دی‌بنزوتیوفنی مورد استفاده قرار گرفت.

روش کار

مواد

دی اتیل اتر ۹۹/۷٪، آمونیوم مونوانادات ۹۹٪، سدیم فسفات ۹۹٪، سولفوریک اسید ۹۵ تا ۹۸٪، آب اکسیژنه ۳۰٪، ایزواکتان ۹۹٪، بنزوتیوفن^۱ خالص، دی‌بنزوتیوفن^۲ و سدیم تنگستات دو آب خالص همگی ساخت شرکت سیگما آلد ریچ جهت سنتز کاتالیست و فرآیند گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفت.

ساخت کاتالیست‌های امولسیون‌ی

ساختارهای $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]$ و $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$ براساس روش ارائه شده در مقالات [۲۳] و ساختارهای هتروپولی‌اسید $HR_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$ (X = ۱، ۳ و ۵) با استفاده از روش اتر اصلاح شده [۲۴] ساخته شد. به‌عنوان مثال، برای ساخت نمک $HR_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$ ، ۰/۰۵ مول آمونیوم مونوانادات و ۰/۰۲ مول سدیم‌فسفات در ۱۰۰ mL آب دوبار تقطیر در دمای ۴۰ °C حل شدند. سپس، ۰/۰۱۳ مول نمک سدیم‌تنگستات به آن اضافه شد و مقدار pH محلول با استفاده از اضافه نمودن مقدار مشخصی از سولفوریک اسید (۱ mol/L) برابر با ۴/۴ تنظیم شد. آنگاه، محلول به مدت ۸ hr تحت رفلکس کامل در دمای ۴۰ °C حرارت داده شد. پس از ۸ hr، محلول به آرامی سرد و به دمای محیط رسانده شد.

این عوامل، فرآیند را به سمت هزینه‌های بالاتر عملیاتی سوق می‌دهد. گوگردزدایی اکسایشی^۱ به دلیل گوگردزدایی در شرایط متعادل تر نسبت به روش HDS و عدم نیاز به گاز هیدروژن، به‌عنوان یک جانشین مناسب برای روش HDS در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۴].

در طی فرآیند گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگردی سوخت به‌راحتی در تماس با یک اکسیدکننده مناسب به ترکیبات سولفونی^۲ و سولفوکسیدی^۳ تبدیل می‌شوند. این ترکیبات در طی فرآیند استخراج از سوخت خارج می‌شوند [۵]. مطالعات گوناگونی درباره فرآیند ODS با استفاده از کاتالیست‌های مختلفی چون زئولیتی [۶-۸]، کاتالیست‌های اکسید فلزی [۹] و پلی‌اکزومتال‌ها^۴ [۱۰-۱۳] صورت پذیرفته است. مطالعات پیشین نشان می‌دهد که در مقایسه با بسیاری از کاتالیست‌های دیگر، ساختارهای پلی‌اکزومتالی‌امولسیون‌ی کواترنری آمونیومی^۵ از قدرت بیشتر نسبت به سایر کاتالیست برخوردار بوده است [۱۴-۱۶]. علاوه بر این، این دسته از کاتالیست‌ها، با تشکیل امولسیون و افزایش سطح ویژه انتقال جرم واکنش بین ترکیبات گوگردی و اکسیدکننده‌ای چون هیدروژن پراکسید را افزایش می‌دهند [۱۷]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که ساختارهای لاکوناری^۶ کگین و همچنین ساختارهای وانادیمی کگین قدرت بالایی را در اکسایش ترکیبات گوگردی نشان می‌دهد [۱۶ و ۱۷].

مطالعات اندکی به استفاده از ترکیبات پلی‌اکزومتالی با ساختار دووسون و حضور وانادیم در آن برای گوگردزدایی اکسایشی پرداخته است. مطالعات گذشته نشان داد که ساختار $[PW_{18}O_{62}]^{6-}$ دارای قدرت بالایی در گوگردزدایی اکسایشی از سوخت دیزل دارد [۱۸]. همچنین ساختار وانادیمی مولیبدنی دووسونی $HR_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$ دارای قدرت بالایی در گوگردزدایی از گاز طبیعی برخوردار است [۱۹-۲۲]. به همین

1. Oxidative Desulfurization (ODS)
2. Sulphone
3. Sulfoxide
4. Polyoxometalate (POM)
5. Quaternary Ammonium
6. Lacunary
7. Hydrogen Peroxide (H_2O_2)
8. Benzothiophene (BT)
9. Dibenzothiophene (DBT)

سامانه انعکاس- نفوذ جهت شناسایی ویژگی‌های الکترونیکی یون‌های فلزی مرکزی مرکزی اندازه‌گیری شد. از استاندارد داخلی BaSO_4 استفاده شد. الگوها در فاصله بین ۱۹۰ الی ۸۰۰ nm با بازه تقسیم‌بندی ۲ nm سنجیده شد. الگوهای ^3P MAS NMR با استفاده از دستگاه BRUKER مدل (AVANCE II-9,4, Tesla) magnet (400 MHRz) (عملکرد در 162 MHRz به همراه سر MAS و به‌کارگیری اسپن‌های چرخشی ZrO_2 کار کننده در ۱۰ KHRz جهت بررسی رفتار عنصر فسفر مرکزی سنجیده شد. پارامترهای ذخیره‌سازی اطلاعات برابر با پالس ۲ μs و زمان تکرار ۲ s و تعداد اسکن ۲۰۴۸ است. جابه‌جایی ^3P با استفاده از محلول آبی HR_3PO_4 ۰.۸۵٪ حجمی نرمال گردید.

گوگردزدایی کاتالیستی- اکسایشی

سوخت مدل حاوی ۵۰۰ ppmw بنزوتیوفن و ۵۰۰ ppmw دی‌بنزوتیوفن در ایزواکتان برای بررسی رفتار این کاتالیست‌ها در گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفت. براساس مطالعات پیشین و شرایط عمومی که در مقالات گذشته مطرح شده است [۱۸-۲۹]، فعالیت گوگردزدایی اکسایشی تمام کاتالیست‌ها در دمای ۶۰°C با مقدار ۱۰ g کاتالیست در هر لیتر سوخت مدل مورد سنجش قرار گرفت. با توجه به مطالعات پیشین [۱۸-۲۹]، نسبت مولی اکسیدکننده به مقدار کل گوگرد موجود در سوخت مدل برابر با ۴ پایین‌تر مقدار اضافی برای اکسیدکننده هیدروژن پراکسید می‌باشد. در مطالعات پیشین بیان شده است که با افزایش مقدار اکسیدکننده هیدروژن پراکسید سبب بهبود و افزایش راندمان فرآیند خواهد است. بنابراین در این مطالعه جهت انتخاب بهترین کاتالیست و بررسی اثر تعداد وانادیم بدترین شرایط از نظر حضور هیدروژن پراکسید در نظر گرفته شد تا اثر بهبود فرآیند در کمترین مقدار اکسیدکننده به‌خوبی دیده شود.

پس از اضافه نمودن ۱۵۰ mL دی‌اتیل‌اتر به محلول، برای ۵ min به خوبی محلول همزده می‌شود. در ادامه به محلول مدت ۱ hr استراحت داده می‌شود تا به‌خوبی فاز روغنی و فاز آبی از هم جدا شوند. محلول به سه فاز تقسیم می‌شود؛ فاز قرمز رنگ پایین ظرف حاوی دی‌اتیل‌اتر و هتروپلی‌اسید است. با تبخیر نمودن دی‌اتیل‌اتر و خشک کردن آن در دمای ۲۰۰°C پودر هتروپلی‌اسید $\text{HR}_{6+x}\text{P}_2\text{W}_{18-x}\text{V}_x\text{O}_{62}$ (X=۱، ۳، ۵) حاصل می‌شود.

حال برای ساخت کاتالیست امولسیون حاوی یون کواترنری آمونیوم، تتراپتیل‌آمونیوم^۱، هر کدام از اسیدها (۰/۲ الی ۰/۲۲ مول) در مقدار ۱۵ الی ۳۰ mL آب مقطر حل می‌گردد. مقدار pH محلول با استفاده از اسید هیدروکلریدریک ۴ مولار بین ۳ الی ۴ تنظیم می‌شود. سپس به محلول حاوی هتروپلی‌آنیون، محلول آبی حاوی ۲ الی ۲/۲ مول از نمک TBA به‌تدریج اضافه می‌شود. رسوب حاصل شده بعد از ۲ hr همزدن تشکیل گشته و سپس با استفاده از فیلتراسیون از محلول جدا می‌گردد. این رسوب به مدت ۱۲ hr در دمایی در حدود ۷۰°C در آون خلاء خشک می‌گردد.

ساختارشناسی کاتالیست

طیف‌های FT-IR با استفاده از قرص‌های حاوی ۳٪ وزنی پتاسیم برماید و دستگاه اسپکتروسکوپی FT-IR Shrimadzu-8400S سنجیده شد. تحلیل عنصری کربن، نیتروژن و هیدروژن (CHRN) با استفاده از دستگاه ایتالیایی ECS 4010 CHRNS-O elemental Analyzer صورت پذیرفت. Costechr Analytical Technologies Inc هر یک از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Inductively Coupled Plasma Spectroscopy ICP (ICPS S7000, Shrimadzu) سنجیده شد. اسپکتروسکوپی فرابنفش انتشار یافته انعکاسی با استفاده از دستگاه Shrimadzu UV-2101 PC مجهز به

1. Tetrabutyl Ammonium (TBA)

تشکیل‌دهنده کاتالیست‌های امولسیون شیبه به مقادیر محاسباتی است. این بدان معنا است که کاتالیست امولسیونی شیبه به آنچه انتظارش بود؛ تشکیل شده است (جدول ۱).

در شکل ۱ الگوهای FT-IR، کاتالیست‌های امولسیونی نشان داده شده است. پیوند P=O بین 1080 cm^{-1} تا 1090 cm^{-1} نشان‌دهنده حفظ ساختار دووسون در ساختار است. علاوه بر این، باند 1468 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند C-HR ترکیبات CHR_3 و CHR_2 است. ارتعاش کششی مقارن C-HR در ناحیه 2958 cm^{-1} ناشی از ساختارهای CHR_2 و CHR_3 دیده می‌شود. اسپکتروسکوپی FT-IR نشان می‌دهد که کاتیون‌های کواترنری آمونیومی از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی به آنیون دووسون به خوبی متصل شده‌اند [۲۵]. پیوندهای حول 3420 مربوط به ارتعاشات O-HR برای ساختارهای کاتالیست‌های امولسیونی است [۲۵]. این موضوع نشان‌دهنده وجود پیوندهای هیدروژنی بین کاتیون امولسیون‌کننده و آنیون پلی‌اگزومتال است. الگوهای پرتوی فرابنفش کاتالیست‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوها دارای یک‌سری پیک در 278 ، 214 ، 198 nm و 378 هستند. این پیک‌ها مرتبط با ساختار دووسون بوده و با نتایج ارائه شده در مقالات پیشین همخوانی دارد [۲۶].

برای تعیین میزان هر یک از ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مدل گوگردزدایی شده، از دستگاه کروماتوگرافی گازی (Agilent، 7890A) مجهز به ستون HRP-5 ($30\text{m} \times 32/0\text{mm} \times 25/0\mu\text{m}$) آشکارساز FID استفاده شد.

خطاهایی که در این کار می‌توان ذکر شود عبارتند از، خطای انسانی که ناشی از اجرا کننده آزمایشات است. در این کار با اجرای آزمایشات توسط یک نفر به کم‌ترین میزان خود رسیده است؛ در مورد تست راکتوری، واکنش‌ها سه بار تکرار صورت پذیرفت که میانگین سه بار بیان شد. توجه شود که فاصله عددی نتایج در هر بار تکرار بسیار به هم نزدیک بوده است (کمتر از ۲٪ فاصله در هر بار تکرار). و خطای دستگاهی که با کالیبره نمودن دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایشات شامل پلیت حرارتی، ترازو، کروماتوگرافی و آن این موضوع به کمترین میزان خود رسانده شده است. دستگاه‌های تشخیصی توسط اپراتور دستگاه در بازه مورد نظر کالیبره شده‌اند.

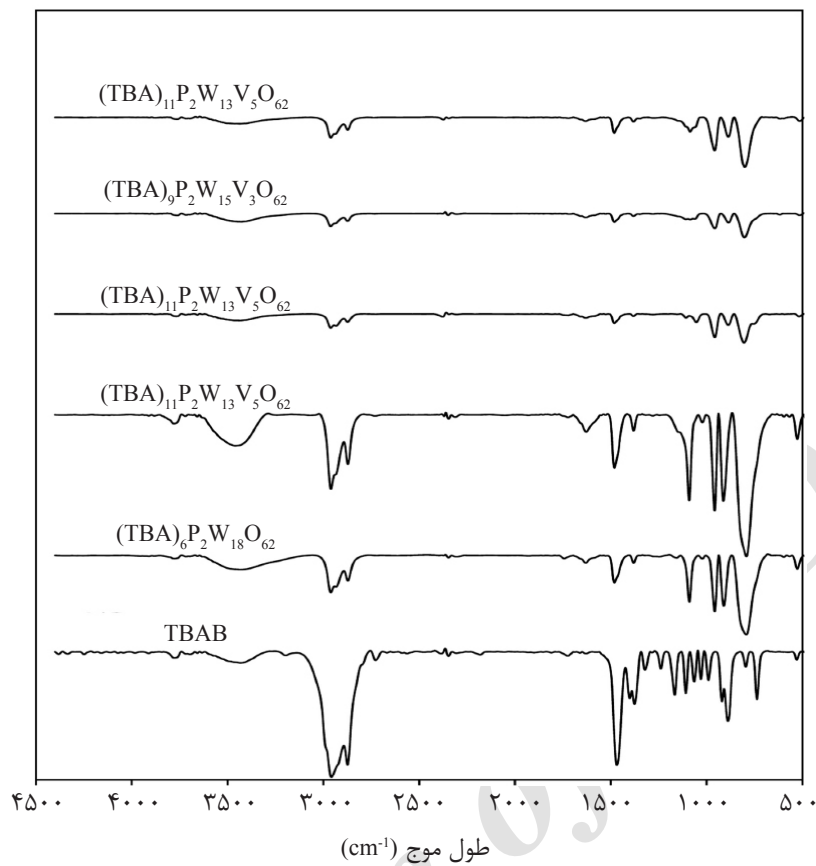
نتایج و بحث

آنالیزهای تشخیصی

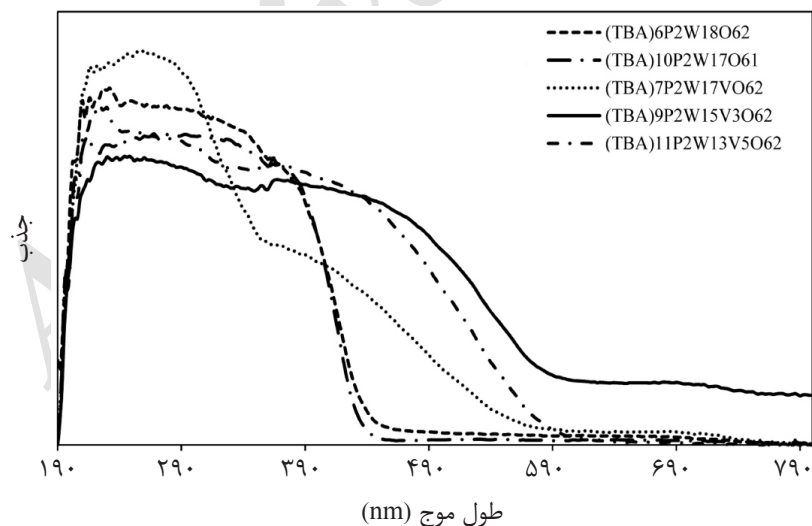
نتایج نشان می‌دهد که ترکیب درصد عناصر

جدول ۱ نتایج بررسی عنصری کاتالیست‌ها

کاتالیست	نوع نتایج	کربن (C)	هیدروژن (HR)	نیتروژن (N)	فسفر (P)	تنگستن (W)	وانادیم (V)
$[\text{TBA}]_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	محاسبه شده	۲۳/۸۴	۴/۴۷	۱/۷۴	۱/۲۸	۶۸/۵۴	-
	آزمایشگاهی	۲۳/۶۵	۴/۲۷	۱/۶۳	۱/۲۴	۶۹/۴۳	-
$[\text{TBA}]_{10}\text{P}_2\text{W}_{1706}\text{I}$	محاسبه شده	۳۴/۱۴	۶/۴۱	۲/۴۹	۱/۱۰	۵۵/۶۶	-
	آزمایشگاهی	۳۴/۴۶	۶/۱۲	۲/۲۴	۱/۰۶	۵۶/۳۲	-
$[\text{TBA}]_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}$	محاسبه شده	۲۲/۶۵	۴/۲۵	۱/۶۰	۱/۰۴	۵۲/۷۱	۰/۸۶
	آزمایشگاهی	۲۲/۵۲	۴/۰۶	۱/۵۵	۱/۰۱	۵۱/۵۵	۰/۸۳
$[\text{TBA}]_9\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$	محاسبه شده	۲۸/۰۸	۵/۲۶	۱/۹۲	۱/۰۱	۴۴/۸۵	۲/۴۹
	آزمایشگاهی	۲۸/۶۸	۵/۰۳	۲/۰۵	۰/۹۷	۴۵/۱۶	۲/۴۱
$[\text{TBA}]_{11}\text{P}_2\text{W}_{13}\text{V}_5\text{O}_{62}$	محاسبه شده	۳۳/۱۳	۵/۹۳	۲/۴۲	۰/۹۷	۳۷/۵۳	۳/۸۸
	آزمایشگاهی	۳۱/۴۸	۶/۲۱	۲/۲۷	۰/۹۴	۳۷/۲۶	۴



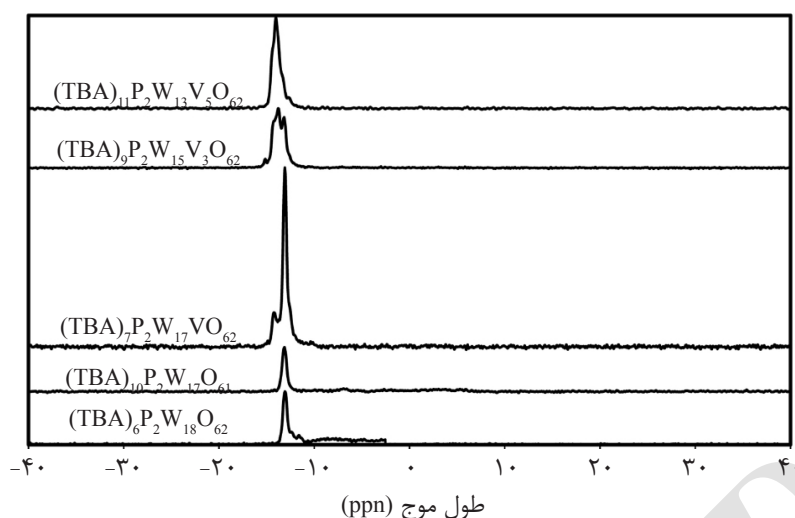
شکل ۱ الگوی FT-IR کاتالیست‌های امولسیون



شکل ۲ الگوی UV-vis DRS کاتالیست‌های امولسیون

وانادیم در ساختار به نواحی کمتر سوق می‌یابند. این بدان معناست که افزایش وانادیم سبب افزایش قدرت اکسایشی کاتالیست‌ها می‌شود. شکل ۳ الگوهای ^{31}P MAS NMR کاتالیست‌های امولسیونی در حالت جامد را نشان می‌دهد.

باندهای موجود در ۱۹۸ و ۲۱۴ nm به ترتیب مرتبط با انتقال الکترون از اکسیژن به فسفر و از اکسیژن به تنگستن است؛ درحالی‌که باندهای ظاهر شده در ۲۷۸ و ۳۷۸ nm تقریباً مرتبط با حضور وانادیم در ساختار دووسون است. این باندها با افزایش مقدار



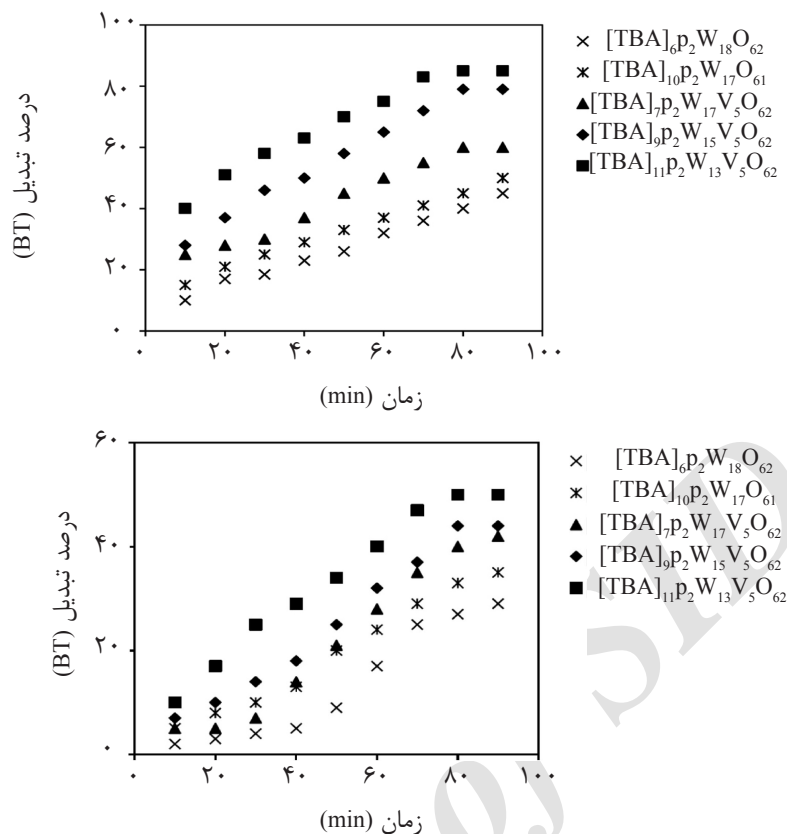
شکل ۳ الگوی ^{31}P MAS NMR کاتالیست‌های امولسیون

۸۳٪ بهبود پیدا می‌کند؛ و در دمای 60°C ، درصد تبدیل DBT در مدت ۷۵ min برای بهترین کاتالیست با تعداد ۵ اتم وانادیم در ساختار هتروپلی اسید به مقدار ۸۵٪ رسید. این موضوع با نتایجی که برای افزایش وانادیم در ساختار کگین در اکسایش ترکیب گوگردی DBT به دست آمده تطابق دارد [۱۷]. مقایسه این کار با کار پیشین [۱۷] نشان می‌دهد که کاتالیست $(\text{TBA})_{11}\text{P}_2\text{W}_{13}\text{V}_3\text{O}_{62}$ از قدرت بیشتری نسبت به ساختار کگین $(\text{TBA})\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ برخوردار بوده است. این کاتالیست می‌تواند در مدت ۷۵ min و دمای 60°C به درصد تبدیل حدود ۸۰٪ برای DBT دست یابد. در حالی که کاتالیست کگین با تعداد اتم وانادیم مشابه در این مدت به درصد تبدیل ۷۵٪ برای DBT در دمای 90°C دست می‌یابد [۱۷]. با افزایش وانادیم از ۳ به ۵ قدرت کاتالیست به مقدار حدودی ۸۵٪ برای تبدیل DBT بهبود پیدا می‌کند. فعالیت کاتالیست با بالاترین حد مقدار وانادیم برای BT به مراتب کمتر از DBT خواهد بود (در حدود ۵۰٪ در مقایسه با ۸۵٪ برای DBT). این امر می‌تواند ناشی از ممانعت بالای فضایی BT نسبت به DBT بر سطح کاتالیست باشد [۲۸] و [۲۹]. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌کنید، درصد تبدیل ساختار لاکاندی $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ بیشتر از ساختار معمول بدون وانادیم $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ است.

پیک با رزونانس $13/75$ ppm معرف پلی فسفات و پیک اصلی ساختار دووسون است. پیک نزدیک $10/42$ ppm مربوط به جانشینی تنگستن با وانادیم با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار پلی‌اگزومتال ناپدید می‌شود. پیک با رزونانس $13/75$ ppm با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار پلی‌اگزومتال افزایش می‌یابد [۲۷]. بر این اساس تشکیل کاتالیست‌های امولسیونی دووسون با استفاده از اسپکتروسکوپی FT-IR، آنالیز عنصری و ^{31}P MAS NMR قابل تأیید است. با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار پلی‌اگزومتال، پیک‌های دووسون به نواحی پایین‌تر سوق پیدا می‌کند. این موضوع نشان‌دهنده افزایش قدرت اکسایندهای کاتالیست‌ها با افزایش وانادیم و قدرت انتقال الکترون از اکسیژن به فلز واسطه و وانادیم است [۲۷].

نتایج راکتوری

فعالیت کاتالیست‌های امولسیونی برای اکسایش ترکیبات گوگردی BT و DBT تحت شرایط متعادل مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل‌های ۴ (الف) و (ب) نشان دادند که وجود وانادیم در ساختار سبب بهبود رفتار کاتالیست‌های پلی‌اگزوتنگستنی دووسونی می‌شود. همچنین شکل‌های ۴-الف و ۴-ب با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار کاتالیست درصد تبدیل ترکیب گوگردی به اندازه



شکل ۴ الف) درصد تبدیل دی بنزو تیوفن (DBT)، ب) درصد تبدیل بنزوتیوفن (BT)

امولسیون در سامانه می‌شود. بنابراین تنها به مقایسه کار حاضر با حالتی که در سامانه گوگردزایی فقط از کاتالیست امولسیون به همراه اکسیدکننده هیدروژن پراکسید استفاده شده است؛ پرداخته شده است. باید توجه داشته باشید که حضور همزمانی BT در سامانه گوگردزدا در کنار DBT سبب کاهش بازده سامانه می‌شود [۱۶، ۱۷، ۳۰، ۳۱]. بنابراین با توجه به جدول ۲ سامانه حاضر از قدرت قابل قبولی نسبت به کارهای پیشین برخوردار است.

دلیل این امر می‌تواند ناشی از آن باشد که ساختار لاکاندردی $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ راحت‌تر می‌تواند در سامانه حاوی هیدروژن پراکسید به پلی‌پراگزامتال تبدیل شده و فعالیت بالاتری نشان دهد [۱۶]. همچنین در جدول ۲ مقایسه بین کار حاضر و کارهای قبلی ارائه شده است. در بسیاری از کارهای گذشته از حلالی چون مایع یونی و استونیتریل برای استخراج ترکیبات گوگردی اکسید شده استفاده شده که سبب افزایش بازده سامانه نسبت به حالت نهایی کاتالیست

جدول ۲ مقایسه کار حاضر با کارهای قبلی مشابه

ردیف	کاتالیست	ترکیب گوگردی	غلظت (ppm)	زمان (min)	دما (°C)	نسبت مولی O/S	میزان حذف (%)	مرجع
۱	$[(C_4HR_9)_4N]_4 [PW_{11}Fe(HR_2O)O_{39}]$	دی‌بنزوتیوفن	۱۰۰۰	۳۰	۷۰	۳	۹۸	[۳۰]
۲	$[(C_4HR_9)_4N]_5 [PW_{11}Zn(HR_2O)O_{39}]$	دی‌بنزوتیوفن	۱۰۰۰	۱۸۰	۵۰	۴	۹۹	[۳۱]
۳	$[(C_4HR_9)_4N][W(O)(O)_2(C_5HR_4NCO_2)]$	دی‌بنزوتیوفن	۱۰۰۰	۹۰	۵۰	۴	۱۰	[۳۲]
۴	$[(C_4HR_9)_4N]_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$	بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن	۵۰۰	۷۵	۶۰	۴	۸۵٪ از DBT و ۵۰٪ از BT	کار حاضر

نتیجه‌گیری

قدرت در مقایسه با سایر ساختارها بوده است. بهترین کاتالیست توانست در مدت ۷۵، ۸۵٪ و در کمترین نسبت مولی هیدروژن پراکسید به ترکیبات گوگردی برابر با ۴ و دمای ۶۰°C ترکیب دی‌بنزوتیوفن را به ترکیبات اکسیدشده سولفوکسید و سولفونی تبدیل نماید.

تشکر و قدردانی

این مقاله با حمایت و پشتیبانی شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران اجرا شده است. لذا نویسندگان این مقاله از شرکت نام برده کمال تشکر و سپاس را دارند.

در این کار، برای اولین بار کاتالیست‌های امولسیون پل‌آگزوتنگستنی وانادیمی دووسون با استفاده از امولسیون‌کننده تترابوتیل‌آمونوم جهت گوگردزایی اکسایشی از ترکیبات گوگردی آروماتیکی BT و DBT ساخته شد. نتایج بررسی ساختار نشان داد که وانادیم به‌خوبی در ساختار هتروپلی آنیون فسفوتنگستنی قرار گرفته است. همچنین نتیجه گرفتیم که افزایش وانادیم باعث افزایش قدرت اکسیدکنندگی کاتالیست می‌شود. این نتیجه با استفاده از آزمایش راکتوری اثبات شد و نشان داده شد که کاتالیست با ساختار $[TBA]_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$ دارای بالاترین

مراجع

- [1]. Mohrammed M. I., Abdul Razak A. A., Shrehrab M. A., "Synthesis of nanocatalyst for hydrodesulfurization of gasoil using laboratory hydrothermal rig," Arab. J. Sci. Eng., Vol. 42, No. 4, pp. 1381-1387, 2017.
- [2]. Zhrang J., HRe K., Ge Y. Shri X., "Influence of fuel sulfur on the characterization of PM 10 from a diesel engine," Fuel, Vol. 88, No. 3, pp.504-510, 2009.
- [3]. Perathroner S., Gross S., HRensen E. J., Wessel H. R., Chrraye H. R. and Centi, G., "Looking at the future of chemical production through the european roadmap on science and technology of catalysis the EU effort for a long-term vision," ChremCatChrem., Vol. 9, No. 6, pp. 904-909, 2017.
- [4]. Capel-Sanchez M. C. and Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G., "Removal of Refractory Organosulfur Compounds via Oxidation with Hydrogen Peroxide on Amorphous Ti/SiO₂ Catalysts," Energy Environ. Sci., Vol. 3, pp. 328-333, 2010.
- [5]. Campos Martin J. M., Capel Sanchez M. C., Perez Presas P. and Fierro J. L. G., "Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels," J. Chrem. Technol. Biotechnol., Vol. 85, pp. 879-890, 2010.
- [6]. Jin C., Gang L., Wang X., Wang Y., Zhrao L. and Sun D., "A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization," Micropor. Mesopor. Mat., Vol. 111, No. 1, pp. 236-242, 2008.
- [7]. Chrica A., Corma A. and Dómine M. E., "Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor," J. Catal., Vol. 242, No. 2, pp.299-308, 2006.
- [8]. Sengupta A., Kamble P. D., Basu J. K. and Sengupta S., "Kinetic study and optimization of oxidative desulfurization of benzothiophene using mesoporous titanium silicate-1 catalyst." Ind. Eng. Chrem. Res., Vol. 51, No. 1, pp.147-157, 2011.
- [9]. Sampanthar J. T., Xiao H. R., Dou J., Nahr T. Y., Rong X. and Kwan W. P., "A novel oxidative desulfurization

- process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel,* App. Catal. B: Environ., Vol. 63, No. 1, pp. 85-93, 2006.
- [10]. Tang L., Luo G., Kang L., Zhru M. and Dai B., "A novel [Bmim]PW/HRMS catalyst with high catalytic performance for the oxidative desulfurization process," Korean J. Chem. Eng., Vol. 30, No. 2, pp. 314-320, 2013.
- [11]. HRaber J., Pamin K., Matachrowski L. and Muchra D., "Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports," Appl. Catal. A Gen., Vol. 256, pp. 141-152, 2003.
- [12]. Shrojaei A. F., Rezvani M. A. and Loghrmani M. H. R., "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 Process. Technol., Vol. 118, pp. 1-6, 2014.
- [13]. HRuang W., Zhru W., Li H. R., Shri H. R., Zhru G., Liu H. R. and Chren G., "HReteropolyanion-based ionic liquid for deep desulfurization of fuels in ionic liquids," Ind. Eng. Chem. Res, Vol.49, pp. 8998-9003, 2010.
- [14]. Lü H. R. Y., Gao J. B., Jiang Z. X., Jing F., Yang Y. X., Wang G. and Li C., "Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with $[C_{18}HR_{37}N(CHR)_3]_4[HR_2NaPW_{10}O_{36}]$ catalyst assembled in emulsion droplets," J. Catal., Vol. 239, pp. 369-375, 2006.
- [15]. Li C., Jiang Z. X., Gao J. B., Yang Y. X., Wang S. J., Tian F. P., Sun F. X., Sun X. P., Ying P. L. and HRan C. R., "Ultra-deep desulfurization of diesel: oxidation with a recoverable catalyst assembled in emulsion," Chem. Eur. J., Vol. 10, No. 9, pp. 2277-2280, 2004.
- [16]. Zhrang Y. N., Lü H. R. Y., Wang L., Zhrang Y. L., Liu P., H. Ran H. R. X., Jiang Z. X. and Li C., "The oxidation of benzothriophrene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion," J. Mol. Catal. A., Vol. 332, No. 1-2, pp. 59-64, 2010.
- [17]. Trakarnpruk W. and Rujiraworawut K., "Oxidative desulfurization of gas oil by polyoxometalates catalysts," Fuel Process. Technol., Vol. 90, No. 3, pp. 411-414, 2009.
- [18]. Smith E. L., Abbott A. P. and Ryder K. S., "Deep eutectic solvents (DESs) and their applications," Chem. Rev., Vol. 114, pp. 11060-11082, 2014.
- [19]. García Gutiérrez J. L., Laredo G. C., García Gutiérrez P. and Jiménez Cruz F., "Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide," Fuel Vol. 138, pp. 118-125, 2014.
- [20]. Zou C., Zhrao P., Gea J., Qin Y. and Luo P., "Oxidation/adsorption desulfurization of natural gas by bridged cyclodextrins dimer encapsulating polyoxometalate," Fuel, Vol. 104, pp. 635-640, 2013.
- [21]. Oble J., Riflade B., Noël A., Malacria M., Throrimbert S., HRasenknopf B. and Lacôte E., "Carbonyl-inserted organo-hybrids of a dawson-type phosphrovanadotungstate: Scope and chemoselective oxidation catalysis," Org. Lett. Vol.13, No. 22, pp. 5990-5993, 2011.
- [22]. Miao W. K., Yan Y. K., Wang X. L., Xiao Y., Ren L. J., Zhreng P., Wang C. H. R., Ren L. X. and Wang W., "Incorporation of polyoxometalates into polymers to create linear poly (polyoxometalate) s with catalytic function," ACS Macro Lett. Vol. 3, No.2, pp. 211-215, 2014.

- bimetallic inorganic-porphyrin analog* $KLi_{19}[O\{RuIVCl(\alpha-P_2W_{17}O_{61})\}_2]_2 \cdot KCl \cdot 60HR_2O$." *Inorg. Chem.*, Vol. 32, No. 7, pp.1068-1071, 1993.
- [24]. Ueda T., Yamashita K. and Onda A., "New extraction procedure for protonated polyoxometalates prepared in aqueous-organic solution and characterisation of their catalytic ability," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 485, pp. 181-187, 2014.
- [25]. Tong X., Zhru W., Wu Q., Qian X., Liu Z., Yan W., Gong, J., "Synthesis and conductivity of heptadecatungstovanadodiphosphoric heteropoly acid with Dawson structure," *J. Alloy. Compd.*, Vol. 509, No. 29, pp. 7768-7772, 2011.
- [26]. Uchida S., Kawamoto R., Akatsuka T., Hrikichri S., Mizuno N., "Structures and sorption properties of ionic crystals of macrocation-Dawson-type polyoxometalates with different charges," *Chem. Mater.*, Vol. 17, No. 6, pp. 1367-1375, 2005.
- [27]. Contant R., Abbessi M., Throuvenot R., Hrérvé G., "Dawson type heteropolyanions. 3. syntheses and ^{31}P , ^{51}V , and ^{183}W NMR structural investigation of octadeca (molybdo- tungsto- vanado) diphosphates related to the $[HR_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ anion," *Inorg. Chem.*, Vol. 43, No. 12, pp. 3597-3604, 2004.
- [28]. Zhrao D., Wang J., Zhrou E., "Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence of HR_2O_2 ." *Green Chemistry*, Vol. 9, No.11, pp.1219-1222, 2007.
- [29]. Wang D., Qian E.W., Amano HR., Okata K., Ishrihara A., Kabe T., "Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide." *App. Catal. A: Gen.*, Vol. 253, No. 1, pp.91-99, 2003.
- [30]. Jin A. H R., Li B. S. Dai Z. J., "Oxidative desulfurization of fuel oil with hydrogen peroxide catalyzed by Keggin-type polyoxotungstate in a DC magnetic field." *Petrol. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 7, pp.700-711, 2010.
- [31]. Ribeiro S. O., Julião D., Cunha-Silva L., Domingues V. F., Valença R., Ribeiro J. C., de Castro B., Balula, S.S., "Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates." *Fuel*, Vol. 166, pp.268-275, 2016.
- [32]. Chren J., Chren C., Zhurang R., Guo L., HRua L., Chren A., Xiu Y., Liu X. HRou, Z., "Deep oxidative desulfurization catalyzed by an ionic liquid-type peroxotungsten catalyst." *RSC Adv.*, Vol. 5, No. 33, pp.25904-25910, 2015.