

بررسی کاتالیست‌های دارای وانادیم اکسید در فرایند گوگردزدایی اکسایشی برای حذف دی‌بنزوتیوفن

سیده فاطمه موسوی، امین بازیاری⁺، سید مهدی علوی املشی

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

چکیده: فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) به عنوان مکملی مناسب برای فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) برای حذف ترکیب‌های گوگردی مقاوم مانند بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و مشتقات آلکیلی آن‌ها محسوب می‌شود. وانادیم اکسید دارای حالت‌های اکسایشی متنوعی است و وجود این ویژگی اکسایش-کاهش باعث ایجاد ویژگی یگانه‌ای در کاتالیست‌های دارای وانادیم می‌شود. در این پژوهش کاتالیست‌های دارای وانادیم اکسید بر پایه گاما-آلومینا به روش تلقیح خشک سنتز شده و سپس به عنوان کاتالیست واکنش گوگردزدایی اکسایشی مورد ارزیابی قرار گرفتند. به منظور شناسایی بهتر ساختار کاتالیست‌های مصرفی، روش‌های متنوع تعیین مشخصه‌های کاتالیستی مانند جذب و دفع نیتروژن، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد استفاده قرار گرفتند. فرایند گوگردزدایی اکسایشی در دمای ۸۰°C و فشار یک اتمسفر با نسبت مولی اکسند ترشیری بوتیل هیدروپروکسید به دی‌بنزوتیوفن (O/S) برابر با ۵ و در حضور ۰/۳ گرم کاتالیست به ازای ۳ گرم سوخت مدل که دارای ۵۰۰ ppmw گوگرد به صورت دی‌بنزوتیوفن بود، انجام شد. مقایسه عملکرد نمونه‌های کاتالیستی با درصد وزنی‌های گوناگون وانادیم شامل ۲، ۳ و ۶٪ وزنی سنتز نشان داد بیش‌ترین درصد گوگردزدایی مربوط به کاتالیست دارای ۶٪ وانادیم بود که توانست در مدت زمان ۵ دقیقه از شروع واکنش به درصد تبدیل ۱۰۰٪ دی‌بنزوتیوفن دست یابد. همچنین اثر نسبت O/S بر عملکرد گوگردزدایی کاتالیست بهینه دارای ۶٪ وانادیم نیز بررسی شد و بهترین نتیجه گوگردزدایی در O/S برابر با ۵ به دست آمد.

واژگان کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی؛ گاما آلومینا؛ اکسید وانادیم؛ تلقیح خشک؛ دی‌بنزوتیوفن.

KEYWORDS: Oxidative desulfurization; γ -alumina; Vanadium oxide; Incipient wetness impregnation; Dibenzothiophene.

مقدمه

تنفسی و همچنین گرم‌تر شدن کره زمین به شمار می‌رود [۱-۶]. به همین دلیل کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت‌های هیدروکربنی به مسئله‌ای مهم و دارای اهمیتی در سال‌های اخیر تبدیل شده است،

وجود سطح بالای گوگرد در سوخت‌های فسیلی به عنوان منشأ مهم آلودگی هوا و پیامدهای جانبی به دست آمده از آن مانند باران‌های اسیدی، بیماری‌های قلبی و عروقی، کاهش عملکرد ریه، مشکل‌های

+Email: abazyari@iust.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

به روش تلقیح خشک ساخته شدند. این مقادیر بر اساس مطالعه‌های اخیر بر روی کاتالیست‌های دارای وانادیم انتخاب شدند [۲۲]. از سویی رسیدن به درصد گوگردزدایی بالا در زمان واکنش بسیار کم و در بارگذاری‌های پایین وانادیم، که از نکته‌های مثبت کاتالیست‌های مطالعه حاضر به حساب می‌آید، مانع از بارگذاری بیش‌تر وانادیم شد. برای ساخت نمونه‌های کاتالیستی، نخست بوهمیت به مدت ۶ ساعت در دمای 600°C کلسینه شد تا پایه گاما-آلومینا تشکیل شود. سپس محلول دو مولار اگزالیک اسید به همراه مقدار مورد نیاز از نمک آمونیوم متوانادات تهیه و پس از انجام فرایند تلقیح خشک، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای 90°C خشک شدند و سرانجام به مدت ۶ ساعت در درون کوره در دمای 550°C کلسینه شدند [۲۳]. مرحله‌های ساخت نمونه‌های کاتالیستی به صورت شمایی در شکل ۱ نشان داده شده است.

روش انجام فرایند گوگردزدایی اکسایشی

آزمون کاتالیست‌ها برای واکنش گوگردزدایی اکسایشی در یک راکتور دو دهانه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر انجام شد. چگونگی انجام آزمون‌های گوگردزدایی اکسایشی بدین صورت است که نخست ۳ گرم سوخت مدل که دارای مخلوطی از دی‌بنزوتیوفن در حلال نرمال-دودکان با محتوای حدود ۵۰۰ ppmw گوگرد است، وارد راکتور شده و سپس چگالنده^۴ که سیال خنک‌کننده آن آب شهری است به راکتور متصل می‌شود. در ادامه عملیات گرمایش خوراک بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۵۵۰ دور بر دقیقه تا رسیدن به دمای مورد نظر برای انجام فرایند گوگردزدایی اکسایشی انجام می‌شود. در این مرحله پس از افزودن مقدار مناسب اکسنده، مقدار لازم از کاتالیست مورد نظر را از مجرای ورود کاتالیست وارد راکتور نموده و به محض تماس با خوراک، زمان آغاز فرایند ثبت می‌شود. نمونه‌گیری از مخلوط واکنش در زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه از مجرای نمونه‌گیری انجام شد و نمونه‌های جمع‌آوری شده با حجم ۰/۱۵ میلی‌لیتر درون ظرف‌های پلاستیکی مخروطی در بسته نگهداری می‌شوند تا سرانجام برای بررسی نتیجه‌های فرایند گوگردزدایی به دستگاه کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز نورسنجی شعله پالسی (PFPD) تزریق شوند. شکل ۲ شمای کلی راکتور ناپیوسته آزمایشگاهی انجام واکنش گوگردزدایی اکسایشی را نشان می‌دهد.

به گونه‌ای که طبق استانداردهای جهانی بیش‌ترین سطح مجاز گوگرد در سوخت‌های مایع باید به حدود ۱۰ تا ۱۵ ppm برسد [۷، ۸]. برای نیل به این هدف، تاکنون روش‌های بسیاری از جمله گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)، گوگردزدایی استخراجی (EDS)، گوگردزدایی زیستی (BDS) و گوگردزدایی جذبی (ADS) مورد بررسی قرار گرفته است که یکی از نویدبخش‌ترین این روش‌ها فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) است [۹].

در فرایند گوگردزدایی اکسایشی ترکیب‌های گوگردی مقاوم به فرایند گوگردزدایی هیدروژنی با استفاده از کاتالیست و اکسنده مناسب مانند هیدروژن پروکسید، اکسیژن، ترشیری بوتیل هیدروپروکسید و یا دیگر اکسنده‌ها، اکسید شده و سپس به دلیل قطبیت بالاتر با یک حلال یا جاذب قطبی از درون سوخت استخراج شده و این‌گونه میزان گوگرد موجود در سوخت مایع کاهش می‌یابد [۷، ۱۰].

بسیاری از مطالعه‌های صورت گرفته در فرایند گوگردزدایی اکسایشی بر توسعه انواع متفاوتی از اکسنده‌ها و کاتالیست‌های ناهمگن متمرکز شده‌اند. از کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند می‌توان به کاتالیست‌های دارای SiO_2 [۱۱]، TiO_2 [۱۲، ۱۳]، Al_2O_3 [۱۴]، سیلیکای مزومتخلخل^۱ [۱۵-۱۸]، زئولیت [۱۹] و کربن فعال [۲۰، ۲۱] اشاره کرد. در این پژوهش نیز به ساخت و بررسی کاتالیست‌های دارای وانادیم برای گوگردزدایی از سوخت مایع شبیه‌ساز دیزل که به صورت دی‌بنزوتیوفن در نرمال دودکان با غلظت ۵۰۰ ppmw گوگرد تهیه می‌شود، پرداخته می‌شود.

بخش تجربی

مواد آزمایشگاهی

برای ساخت کاتالیست‌ها از بوهمیت با درصد خلوص ۹۹/۹۵٪ ساخت شرکت ساسول^۲، نمک آمونیوم متوانادات و اگزالیک اسید ساخت شرکت مرک^۳ استفاده شد. همچنین برای انجام فرایند 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. همه این فراورده‌ها از شرکت مرک تهیه و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفتند.

روش سنتز

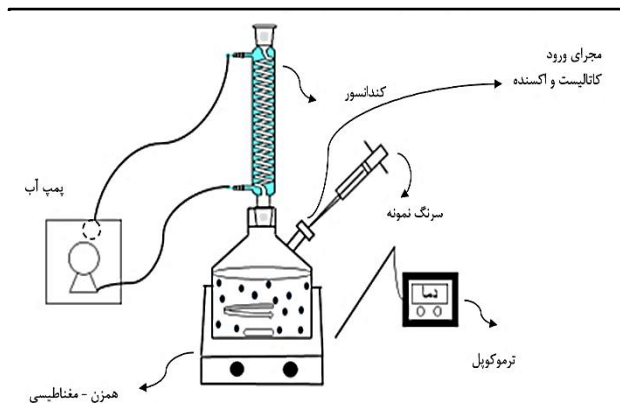
سه نمونه کاتالیست با درصد وزنی‌های ۲، ۳ و ۶٪ وانادیم

(۱) Mesoporous

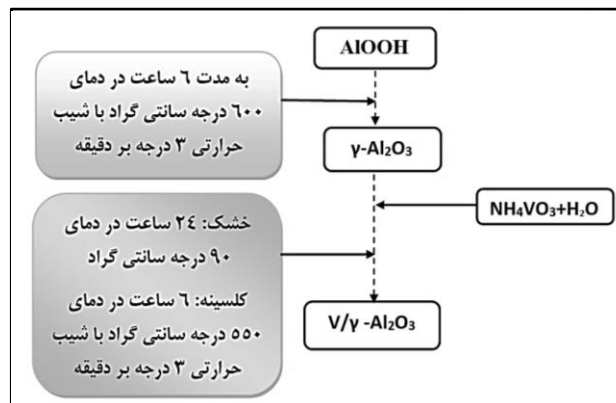
(۳) Merck

(۲) Sasol

(۴) Condenser



شکل ۲ - شمای راکتور و سامانه آزمایشگاهی فرآیند گوگردزایی اکسایشی



شکل ۱ - مرحله‌های ساخت نمونه‌های کاتالیستی

۱۹/۷۲ = ۲۵ بوده که به ترتیب به صفحه‌های بلوری (۴۴۰)، (۳۳۳)، (۴۰۰)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۱۱۱) مربوط می‌شوند [۲۴، ۲۵]. از سویی در هیچ یک از طیف‌های پراش پیکی مربوط به اکسید وانادیم دیده نشد که این نتیجه می‌تواند به دلیل پراکندگی بالای ذره‌های وانادیم در درصد‌های وزنی گوناگون وانادیم باشد. بنابراین با توجه به نتیجه‌های به دست آمده تنها طیف پراش پرتو ایکس نمونه دارای ۶٪ وانادیم نشان داده شده است. این نتیجه‌ها با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعه‌های صورت گرفته توسط برنال و همکارانش [۲۶] مبنی بر این که وانادیم اکسید در درصد‌های کمتر از ۱۵٪ وزنی دارای پیک مشخصی نبوده و تنها دارای چند پیک ضعیف مربوط به وانادیم اکسید است، مطابقت دارد.

اندازه کریستال‌ها به وسیله روش شرر^{۱۱} از طریق معادله (۱) محاسبه می‌شود [۲۸].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

که در آن D اندازه متوسط بلورهای آلومینا (برحسب نانومتر)، λ طول موج پرتو ایکس با منبع مس (۰/۱۵۴ نانومتر)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (برحسب رادیان)، θ زاویه پراش (برحسب درجه) است و اندازه متوسط بلورهای ذره‌های اکسید گاما-آلومینا برابر با ۸ نانومتر تخمین زده شد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

برای درک پیوندهای موجود در کاتالیست‌های ساخته شده از

تجزیه و تحلیل تعیین مشخصه‌ها

به منظور شناسایی بهتر ساختار کاتالیست‌های مصرفی، برخی روش‌های تعیین مشخصه‌های کاتالیست مانند جذب و دفع نیتروژن^۱، پراش پراتو ایکس^(۲) (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^(۳) (FTIR) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^(۴) (EDX) به کار گرفته شدند. همچنین به منظور تجزیه و تحلیل میزان گوگرد خوراک و نمونه‌های گرفته شده در طول انجام واکنش، از دستگاه کروماتوگرافی گازی^(۵) مجهز به آشکارساز^(۶) PFPD و یک ستون موئینه^(۸) مدل WCOT به طول ۱۵ متر و قطر درونی ۰/۲۵ میلی‌متر با ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

تجزیه و تحلیل پراش پرتو ایکس

برای تعیین ساختار کریستالی و نوع فازهای تشکیل شده، تجزیه و تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مورد نظر با دستگاه مدل Dron-8 با استفاده از فلز مس به عنوان منبع تولید اشعه ایکس با طول موج ۱/۵۴ Å، ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA انجام شد. بازه ۲θ نیز بین ۵ تا ۸۰° با فاصله‌های ۰/۰۴° می‌باشند. طیف پراش پرتو ایکس مربوط به کاتالیست‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به طیف پایه کاتالیست، می‌توان متوجه شد که بوهمیت کلسینه شده در دمای ۶۰۰°C دارای انتقال فاز مناسبی بوده و پایه گاما آلومینا به درستی به دست آمده است و دارای فاز بلوری^(۹) با ساختار مکعبی مرکز وجه‌های پر^(۱۰) (FCC) با پیک‌هایی در ۶۷/۲۸، ۶۲/۳۰، ۴۵/۵۶، ۳۶/۶۸، ۳۴/۶۱،

(۱) N₂ adsorption-desorption

(۳) Fourier-Transform infrared spectroscopy

(۵) Gas chromatography

(۷) Pulsed flame photometric detector

(۹) Crystalline

(۱۱) Bernal et al

(۲) X-Ray Diffraction

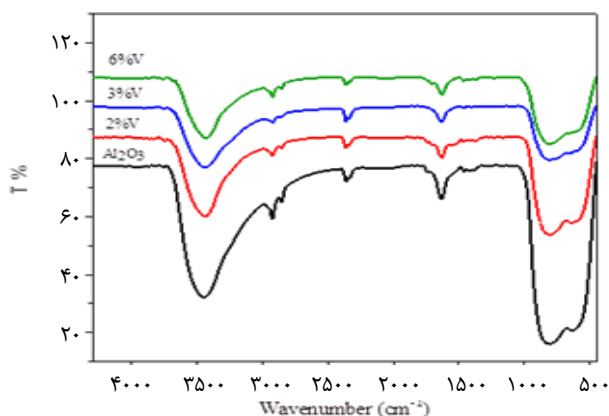
(۴) Energy Dispersive X-Ray

(۶) Detector

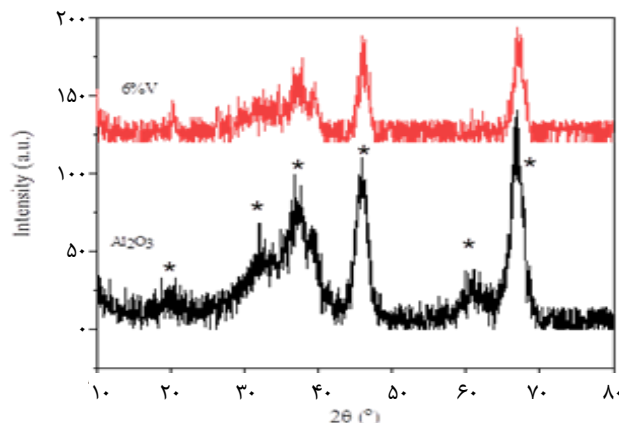
(۸) Capillary column

(۱۰) Face Centered Cubic

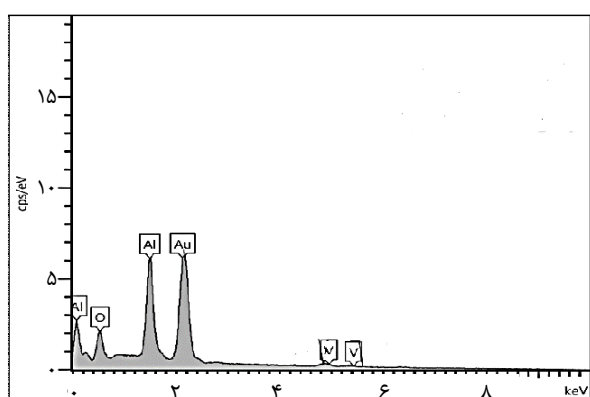
(۱۲) Scherrer



شکل ۴ - طیف FT-IR نمونه‌های کاتالیستی



شکل ۳ - طیف پراش پرتو ایکس پایه الف-گاما-آلومینا (ب) نمونه دارای ۶٪ وانادیوم



شکل ۵ - تجزیه و تحلیل EDX نمونه دارای ۶٪ وانادیوم

پیک‌های دیده شده برای فلز طلا به دلیل پوشش‌دهی سطح نمونه پیش از انجام تجزیه و تحلیل می‌باشد.

تجزیه و تحلیل جذب و دفع نیتروژن

ویژگی ساختاری کاتالیست‌های ساخته شده مانند سطح ویژه (BET) و حجم روزنه‌ها توسط تجزیه و تحلیل جذب و دفع نیتروژن با دستگاه Belsorp mini تعیین شد. پیش از آغاز فرایند جذب نیتروژن، نمونه‌های کاتالیستی به مدت سه ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس گاززدایی^۱ شدند. سطح ویژه و حجم روزنه‌های پایه گاما-آلومینا به ترتیب برابر با $186 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$ محاسبه شد. با بارگذاری جزء فعال بر روی پایه، سطح ویژه و حجم روزنه‌های کاتالیست برای کاتالیست دارای ۲ درصد وزنی وانادیم به مقدارهای $162 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$ کاهش یافت. همچنین با افزایش بیش‌تر بارگذاری وانادیم تا ۶٪ وانادیم، سطح ویژه و حجم روزنه‌ها کاهش

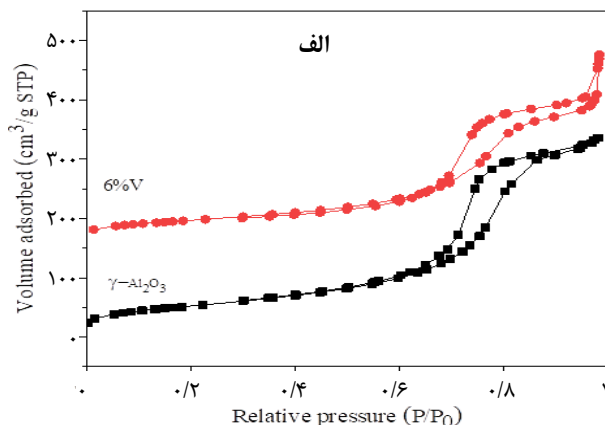
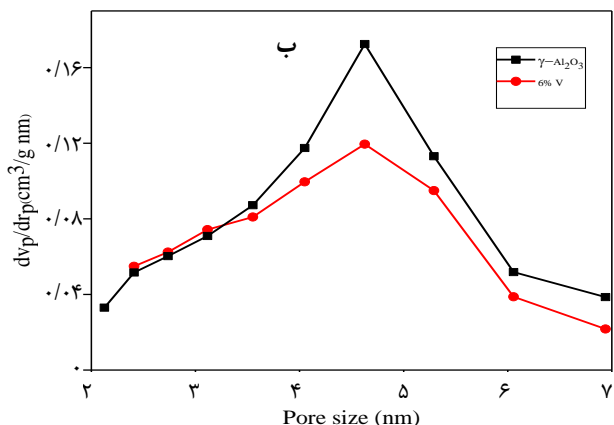
تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) استفاده شد. طیف‌های FTIR با استفاده از دستگاه Shimadzo ساخت کشور ژاپن و در بازه عدد موج بین 450 تا 4200 cm^{-1} با فاصله‌های 2 cm^{-1} انجام پذیرفت که نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می‌شود، پیوندهای مربوط به پایه گاما آلومینا در همه نمونه‌ها موجود است. اولین پیک که در 565 cm^{-1} ظاهر شده است مربوط به پیوندهای کششی AlO_6 می‌باشد. همچنین پیکی که در 826 cm^{-1} ظاهر شده است، مربوط به پیوندهای کششی AlO_4 می‌باشد [۲۷].

طیف فروسرخ مربوط به پیوندهای کششی V-O-V ، V-O و V=O به دلیل همپوشانی با سایر پیک‌های مربوط به پایه گاما-آلومینا قابل تشخیص نمی‌باشد [۲۸، ۲۹].

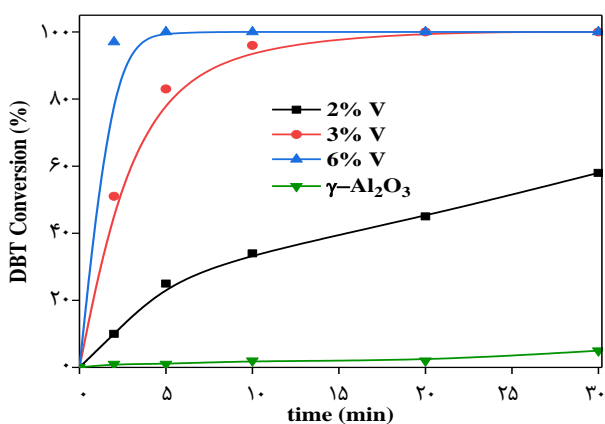
طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

همان گونه که در بخش‌های پیش نیز اشاره شد، پایین بودن مقدار بارگذاری وانادیم و یا پراکندگی بالای ذره‌های وانادیم اکسید بر روی پایه کاتالیست منجر به شناسایی نشدن فاز وانادیم اکسید در برخی تجزیه و تحلیل‌های پیشین انجام شده مانند XRD و FT-IR شد. برای درک حضور اکسید وانادیم در ساختار کاتالیست از تجزیه و تحلیل EDX، که با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی مدل Sigma VP ساخت شرکت ZEISS آلمان انجام شد، بهره گرفته شد که نتیجه‌ها آن برای نمونه دارای ۶٪ وانادیم در شکل ۵ آورده شده است. همان گونه که دیده می‌شود حضور وانادیم در کنار آلومینیوم و اکسیژن در ساختار کاتالیست تأیید می‌شود. البته

(۱) Degassing



شکل ۶ - الف) همدمای جذب و دفع نیتروژن ب) توزیع اندازه حفره‌ها



شکل ۷ - درصد گوگردزایی نمونه‌های کاتالیستی

بیش‌تری یافته و به مقدارهای $138 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ رسید. تشکیل حالت‌های اکسیدی متفاوت وانادیم در اثر افزایش بارگذاری وانادیم، می‌تواند سبب ایجاد چنین روندی شود [۳۰].

همدمای^۱ جذب و دفع نیتروژن نمونه‌های کاتالیستی نیز در شکل ۶-الف آورده شده است. با توجه به طبقه‌بندی آیوپاک^۲ می‌توان دریافت که همه‌ی نمونه‌های کاتالیستی دارای همدمای نوع IV می‌باشد. همچنین با دقت در همدمای جذب و دفع نیتروژن می‌توان متوجه شد که همه نمونه‌های کاتالیستی ساخته شده دارای حلقه پسماند^۳ نوع H1 بوده که نشان دهنده روزه‌های استوانه‌ای شکل کاتالیست می‌باشد [۲۷]. توزیع اندازه روزه‌های کاتالیست با استفاده از تجزیه و تحلیل BJH^۴ نیز در شکل ۶-ب نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، بیش‌ترین توزیع اندازه روزه‌های کاتالیست در بازه ۴ تا ۵ نانومتر قرار دارد.

نتیجه‌های گوگردزایی اکسایشی

فرآیند گوگردزایی اکسایشی در دمای 80°C و فشار ۱ اتمسفر با نسبت مولی اکسندۀ ترشیری بوتیل‌هیدروپروکسید به دی‌بنزوتیوفن (O/S) برابر با ۵ برای در حضور 0.03 g کاتالیست به ازای 3 g سوخت مدل که دارای 500 ppmw گوگرد بود، انجام شد.

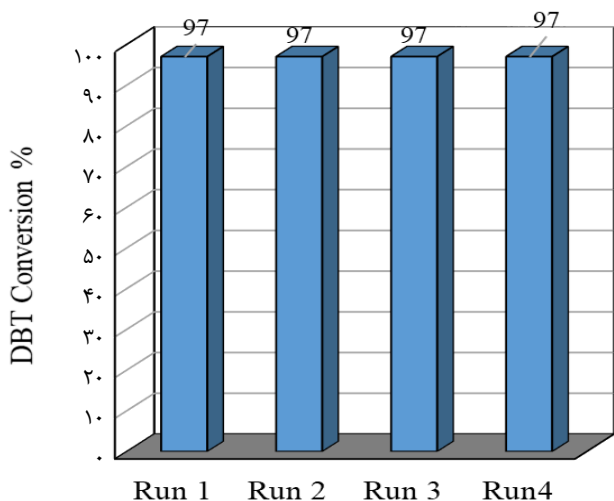
کاتالیست دارای ۶٪ وزنی وانادیم بهترین نتیجه گوگردزایی را داشته و توانست در مدت زمان ۵ دقیقه به درصد تبدیل ۱۰۰٪ برسد. مطابق با شکل ۷ عملکرد گوگردزایی کاتالیست دارای ۶٪ وانادیم بهتر از ۳٪ وانادیم و کاتالیست با ۲٪ وانادیم دارای کم‌ترین درصد گوگردزایی در میان کاتالیست‌های دارای وانادیم است.

وزن سوخت مدل پیش و پس از انجام فرآیند گوگردزایی اکسایشی اندازه‌گیری شد و با توجه تغییر نیافتن محسوس در وزن سوخت می‌توان به این نتیجه رسید که هدررفت سوخت در طول فرآیند گوگردزایی اکسایشی ناچیز است. البته این نتیجه دور از انتظار نیست زیرا دمای جوش حلال دودکان بالا بوده (216°C) و در دمای واکنش گوگردزایی اکسایشی (80°C) تبخیر حلال چشمگیر نیست و مقدار کم حلال تبخیر شده هم به آسانی توسط سامانه بازروانی میعان نموده و به درون راکتور باز می‌گردد.

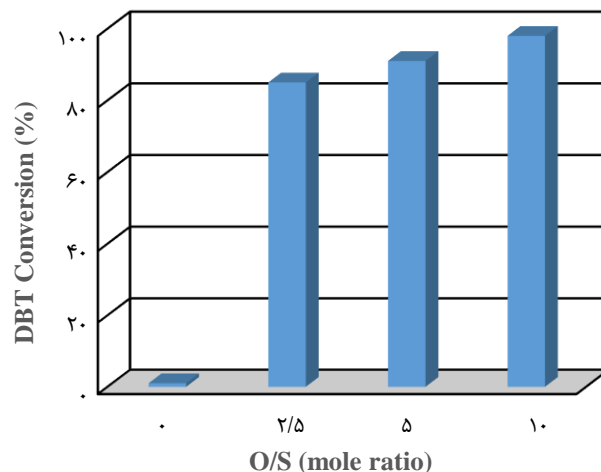
تیموری و همکارانش^۵ [۳۱] کاتالیست‌های دارای وانادیم و مولیبدن بر پایه MCM-41 را بررسی کردند و بهترین نتیجه گوگردزایی برای کاتالیست دارای ۲۰٪ وانادیا-۲۰٪ مولیبدن بر روی پایه MCM-41 بود که در دمای 60°C درجه سلسیوس با استفاده از 0.13

(۱) Isotherm
(۲) Hysteresis loop
(۳) Teimouri et al

(۲) IUPAC
(۴) Barrett-Joyner-Halenda



شکل ۹ - اثر بازیابی کاتالیست ۶٪ وانادیا بر درصد گوگردزایی



شکل ۸ - اثر نسبت O/S بر درصد گوگردزایی

به همین دلیل برای جلوگیری از محدودیت‌های انتقال جرمی، از نسبت مولی بیش‌تر از نسبت استوکیومتری استفاده شده است که با توجه به شکل ۸ نتیجه بهتری نیز داشته است. از سویی افزایش این نسبت تا ۱۰ سبب کاهش فعالیت کاتالیستی می‌شود که این امر به دلیل تراکم بیش از حد اکسند ترشیری بوتیل هیدروپروکسید و پوشش سطح فعال کاتالیست می‌باشد که مانع از دسترسی مناسب ترکیب‌های گوگردی به سطح فعال شده و همین مسئله سبب افت فعالیت کاتالیستی می‌شود [۳۴].

تأثیر بازیابی کاتالیست بر عملکرد گوگردزایی آن

بازیابی و استفاده دوباره از کاتالیست بهینه دارای ۶٪ وانادیا سه بار پس از مرحله نخست واکنش مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. پس از هر بار استفاده از کاتالیست، مخلوط واکنش در سانتیفیوژ با دور ۱۲۰۰۰rpm قرار داده شد و کاتالیست ته نشین شده در حضور هوا در دمای ۵۵۰°C بازیابی شد. همان گونه که دیده می‌شود، درصد گوگردزایی کاتالیست دارای ۶٪ وانادیا در مرحله‌های گوناگون بازیابی کاتالیست تغییر چندانی نداشته است و این نتیجه می‌تواند از منظر صنعتی از اهمیت به‌سزایی برخوردار باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش فرایند گوگردزایی اکسایشی با استفاده از کاتالیست دارای اکسید وانادیم مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتیجه‌های تجزیه و تحلیل پراش پرتو ایکس در هیچ یک از نمونه‌های

گرم کاتالیست و در حضور اکسند هیدروپروکسید، پس از گذشت زمان ۶۰ دقیقه از آغاز واکنش به ۱۰۰٪ تبدیل برای دی‌بنزوتیوفن رسید. همچنین شجاعی و همکارانش^[۳۲] با سنتز کاتالیست وانادیا-مولیبدنا بر روی پایه تیتانیا توانستند پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از آغاز واکنش و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به درصد تبدیل ۹۸٪ برای دی‌بنزوتیوفن برسند. این در حالی است که کاتالیست دارای ۶٪ وانادیم در پژوهش حاضر توانسته در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به درصد تبدیل ۹۲٪ پس از ۳۰ دقیقه از آغاز واکنش برسد که این نتیجه نشان می‌دهد که کاتالیست حاضر نسبت به دیگر کاتالیست‌های دارای وانادیم ارایه شده در دیگر مطالعه‌های، نتیجه بسیار مناسب‌تری را ارایه داده است.

اثر نسبت مولی O/S بر نتایج گوگردزایی اکسایشی

مقدار اکسند مصرفی و نسبت آن به گوگرد موجود در سوخت (O/S) نیز از پارامترهای تأثیرگذار بر نتیجه فرایند گوگردزایی اکسایشی است. به همین دلیل با تغییر نسبت اکسند به دی‌بنزوتیوفن در مخلوط واکنش، نسبت‌های گوناگون O/S ایجاد و اثر آن بر فعالیت کاتالیست بهینه دارای ۶٪ وزنی وانادیم بررسی شد. نتیجه‌های این مطالعه در شکل ۸ نشان داده شده است. بهترین نتیجه برای نسبت مولی O/S برابر با ۵ به دست آمد و با کاهش این نسبت به ۲/۵، درصد گوگردزایی در دقیقه دو به ۹۲٪ کاهش یافته است. استفاده از نسبت مولی برابر با نسبت استوکیومتری سبب ایجاد محدودیت‌های انتقال جرمی می‌شود [۳۳]. به همین دلیل کاهش نسبت O/S و نزدیک شدن به نسبت استوکیومتری سبب کاهش درصد گوگردزایی می‌شود.

(۱) Shojaei et al

قدردانی

نویسندگان این مقاله تمایل دارند از صندوق حمایت از پژوهشگران معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری، ستاد توسعه فناوری نانو و شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران برای حمایت مالی از این پژوهش تقدیر و تشکر نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۶/۰۷/۱۳۹۸؛ تاریخ پذیرش: ۲۳/۱۰/۱۳۹۸

کاتالیستی پیکری مربوط به اکسید وانادیم دیده نشد که مربوط به پراکندگی بالای ذره‌های وانادیم در درصد‌های وزنی پایین وانادیم باشد. پس از انجام فرآیند گوگردزدایی اکسایشی، بهترین پاسخ برای کاتالیست دارای ۶٪ وانادیم به دست آمد به این صورت که در دمای ۸۰°C و فشار ۱ اتمسفر با نسبت مولی O/S برابر با ۵ در حضور ۰/۰۳ گرم کاتالیست به ازای ۳ گرم سوخت مدل دارای ۵۰۰ ppmw گوگرد در مدت زمان تنها ۵ دقیقه از شروع واکنش درصد تبدیل ۱۰۰٪ دی‌بنزوتیوفن به دست آمد.

مراجع

- [1] Huang C., Sun R., Lu H., Yang Q., Hu J., Wang H., Liu H., [A Pilot Trial for Fast Deep Desulfurization on MOF-199 by Simultaneous Adsorption-Separation via Hydrocyclones, Separation and Purification Technology](#), **182**: 110-117 (2017).
- [2] 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).
- [3] Liu H., Bao S., Cai Z., Xu T., Li N., Wang L., Chen H., Lu W., Chen W., [A Novel Method for Ultra-Deep Desulfurization of Liquid Fuels at Room Temperature](#), *Chemical Engineering Journal*, **317**: 1092-1098 (2017).
- [4] 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: Environmental*, **209**: 98-109 (2017).
- [5] Hou L.-p., Zhao R.-x., Li X.-p., Gao X.-h., [Preparation of MoO₂/g-C₃N₄ Composites with a High Surface Area and its Application in Deep Desulfurization from Model Oil](#), *Applied Surface Science*, **434**: 1200-1209 (2018).
- [6] Gao Y., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J., [Oxidative Desulfurization of Model Fuel in the Presence of Molecular Oxygen over Polyoxometalate based Catalysts Supported on Carbon Nanotubes](#), *Fuel*, **224**: 261-270 (2018).
- [7] Srivastava V. C., [An Evaluation of desulfurization Technologies for Sulfur Removal from Liquid Fuels](#), *Rsc Advances*, **2**: 759-783 (2012).
- [8] Babich I., Moulijn J., [Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review](#), *Fuel*, **82**: 607-631 (2003).
- [9] Javadli R., De Klerk A., [Desulfurization of Heavy Oil](#), *Applied Petrochemical Research*, **1**: 3-19 (2012).
- [10] 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).

- [11] Han X., Wang A., Wang X., Li X., Wang Y., Hu Y., [Catalytic Performance of P-Modified MoO₃/SiO₂ in Oxidative Desulfurization by Cumene Hydroperoxide](#), *Catalysis Communications*, **42**: 6-9 (2013).
- [12] Fraile J.M., Gil C., Mayoral J.A., Muel B., Roldán L., Vispe E., Calderón S., Puente F., [Heterogeneous Titanium Catalysts for Oxidation of Dibenzothiophene in Hydrocarbon Solutions with Hydrogen Peroxide: On the Road to Oxidative Desulfurization](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**: 680-686 (2016).
- [13] Zhang Y., Li G., Kong L., Lu H., [Deep Oxidative Desulfurization Catalyzed by Ti-based Metal-Organic Frameworks](#), *Fuel*, **219**: 103-110 (2018).
- [14] Jia Y., Li G., Ning G., [Efficient Oxidative Desulfurization \(ODS\) of Model Fuel with H₂O₂ Catalyzed by MoO₃/γ-Al₂O₃ under Mild and Solvent Free Conditions](#), *Fuel Processing Technology*, **92**: 106-111 (2011).
- [15] Shi C., Wang W., Liu N., Xu X., Wang D., Zhang M., Sun P., Chen T., [Low Temperature Oxidative Desulfurization with Hierarchically Mesoporous Titaniumsilicate Ti-SBA-2 Single Crystals](#), *Chemical Communications*, **51**: 11500-11503 (2015).
- [16] Chamack M., Mahjoub A., Aghayan H., [Catalytic Performance of Vanadium-Substituted Molybdophosphoric Acid Supported on Zirconium Modified Mesoporous Silica in Oxidative Desulfurization](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **94**: 565-572 (2015).
- [17] Kholdeeva O.A., [Recent Developments in Liquid-Phase Selective Oxidation Using Environmentally Benign Oxidants and Mesoporous Metal Silicates](#), *Catalysis Science & Technology*, **4**: 1869-1889 (2014).
- [18] Shen D., Dai Y., Han J., Gan L., Liu J., Long M., [A Nanocellulose Template Strategy for the Controllable Synthesis of Tungsten-Containing Mesoporous Silica for Ultra-Deep Oxidative Desulfurization](#), *Chemical Engineering Journal*, **332**: 563-571 (2018).
- [19] Kon Y., Yokoi T., Yoshioka M., Tanaka S., Uesaka Y., Mochizuki T., Sato K., Tatsumi T., [Selective Hydrogen Peroxide Oxidation of Sulfides to Sulfoxides or Sulfones with MWW-Type Titanosilicate Zeolite Catalyst under Organic Solvent-Free Conditions](#), *Tetrahedron*, **70**: 7584-7592 (2014).
- [20] Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z., [Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid](#), *Energy & Fuels*, **19**: 447-452 (2005).
- [21] Saleh T.A., Al-Hammadi S A., Tanimu A., Alhooshani K., [Ultra-Deep Adsorptive Desulfurization of Fuels on Cobalt and Molybdenum Nanoparticles Loaded on Activated Carbon Derived from Waste Rubber](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **513**: 779-787 (2018).
- [22] Cedeño-Caero L., Gomez-Bernal H., Fraustro-Cuevas A., Guerra-Gomez H. D., Cuevas-Garcia R., [Oxidative Desulfurization of Synthetic Diesel Using Supported Catalysts: Part III. Support Effect on Vanadium-based Catalysts](#), *Catalysis Today*, **133**: 244-254 (2008).
- [23] Alvarez-Amparán M.A., Cedeño-Caero L., [MoO_x-VO_x based Catalysts for the Oxidative Desulfurization of Refractory Compounds: Influence of MoO_x-VO_x Interaction on the Catalytic Performance](#), *Catalysis Today*, **282**: 133-139 (2017).

- [24] Muhammad Y., Shoukat A., Rahman A.U., Rashid H. U., Ahmad W., [Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene over Fe Promoted Co–Mo/Al₂O₃ and Ni–Mo/Al₂O₃ Catalysts Using Hydrogen Peroxide and Formic Acid as Oxidants](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**: 593-600 (2018).
- [25] 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/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts Using NaClO as Oxidant](#), *Fuel*, **237**: 793-805 (2019).
- [26] Gómez-Bernal H., Cedeño-Caero L., Gutiérrez-Alejandre A., [Liquid Phase Oxidation of Dibenzothiophene with Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts: An Alternative to Deep Desulfurization of Diesel](#), *Catalysis Today*, **142**: 227-233 (2009).
- [27] Bazyari A., Mortazavi Y., Khodadadi A.A., Thompson L.T., Tafreshi R., Zaker A., Ajenifujah O.T., [Effects of Alumina Phases as Nickel Supports on Deep Reactive Adsorption of \(4, 6-Dimethyl\) Dibenzothiophene: Comparison Between \$\gamma\$, \$\delta\$, and \$\theta\$ -Alumina](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**: 312-323 (2016).
- [28] Aboelfetoh E.F., Pietschnig R., [Preparation and Catalytic Performance of Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂ Supported Vanadium Based-Catalysts for C–H Activation](#), *Catalysis Letters*, **127**: 83-94 (2009).
- [29] Ogunlaja A., Abdul-quadir M., Kleyi P., Ferg E., Watts P., Tshentu Z., [Towards Oxidative Denitrogenation of Fuel Oils: Vanadium Oxide-Catalysed Oxidation of Quinoline and Adsorptive Removal of Quinoline-N-Oxide Using 2, 6-Pyridine-Polybenzimidazole Nanofibers](#), *Arabian Journal of Chemistry* (2017).
- [30] Liu G., Zhao Z.-J., Wu T., Zeng L., Gong J., ["Nature of the Active Sites of VO_x/Al₂O₃ Catalysts for Propane Dehydrogenation](#), *ACS Catalysis*, **6**: 5207-5214 (2016).
- [31] Teimouri A., Mahmoudsalehi M., Salavati H., [Catalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Utilizing Molybdenum and Vanadium Oxides Supported on MCM-41](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 14816-14833 (2018).
- [32] Shojaei A.F., Rezvani M.A., Loghmani M.H., [Comparative Study on Oxidation Desulfurization 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).
- [33] Estephane G., Lancelot C., Blanchard P., Toufaily J., Hamiye T., Lamonier C., [Sulfur Compounds Reactivity in the ODS of Model And Real Feeds on W–SBA Based Catalysts](#), *RSC Advances*, **8**: 13714-13721 (2018).
- [34] Luo G., Kang L., Zhu M., Dai B., ["Highly Active Phosphotungstic Acid Immobilized on Amino Functionalized MCM-41 for the Oxidesulfurization of Dibenzothiophene](#), *Fuel Processing Technology*, **118**: 20-27 (2014).