

# گوگردزدایی اکسایشی توسط کاتالیست تنگستن و تنگستن - سریم بر پایه آلومینا از ترکیب‌های گوگردی سوخت‌های هیدروکربنی مایع

الناز عسکری، امین بازیاری\*، سید مهدی علوی

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

**چکیده:** در این پژوهش، عملکرد کاتالیست‌های تنگستن بر پایه‌ی آلومینا با درصد‌های وزنی گوناگون تنگستن که به روش تلقیح خشک سنتز شده بودند، در فرایند گوگردزدایی اکسایشی مورد بررسی قرار گرفت. در میان کاتالیست‌های سنتز شده، کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن بیش‌ترین میزان تبدیل دی‌بنزوتیوفن را از خود نشان داد و این کاتالیست در شرایط دمایی ۸۰ درجه سلسیوس، با نسبت جرمی سوخت مدل به کاتالیست برابر ۱۰۰ و نسبت مولی  $O/S=5$ ، در مدت زمان ۶۰ دقیقه توانست به میزان تبدیل ۱۰۰٪ دست یابد. سپس تأثیر سریم بر عملکرد کاتالیست در این فرایند بررسی شد و میزان تبدیل در مدت زمان ۶۰ دقیقه به ۶۷٪ رسید. در پایان نیز تأثیر حضور ترکیب‌های رقابت‌کننده در کنار کاتالیست بهینه تنگستن بر پایه آلومینا و همچنین اثر اکسیدکننده‌های ترشیری بوتیل‌هیدروپروکسید و هیدروژن‌پروکسید بر عملکرد گوگردزدایی مورد بررسی قرار گرفت. از فناوری‌های تبدیل فوریه فرورسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و دفع نیتروژن ( $N_2$  adsorption-desorption) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) برای تعیین مشخصه و جستجوی رابطه ساختار- عملکرد این نانو ساختارها استفاده شد.

**واژه‌های کلیدی:** کاتالیست؛ گوگردزدایی؛ اکسایشی؛ تنگستن؛ سریم؛ آلومینا.

**KEYWORDS:** Catalyst; Desulfurization; Oxidative; Tungsten; Cerium; Alumina.

## مقدمه

این سوخت‌ها برای سلامت انسان است. در حال حاضر سوخت‌های فسیلی منبع اصلی انرژی در صنعت حمل و نقل می‌باشند و مشکل‌های محیط زیستی که در اثر استفاده از این سوخت‌ها به وجود می‌آید بسیار جدی است. ترکیب‌های گوگرددار موجود در سوخت از منابع اصلی آلودگی هوا به شمار می‌روند و از این رو هدف صنعت پالایش، تولید سوخت‌هایی با مقدار گوگرد کم یا حتی بدون گوگرد می‌باشد [۱].

مطابق استانداردهای بین‌المللی، گوگرد موجود در سوخت‌های مورد استفاده در صنعت حمل و نقل به عنوان یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده‌گی، باید به حدود ۱۰ ppmw تا سال ۲۰۱۰ میلادی کاهش می‌یافت. علت اصلی نیاز به تولید سوخت با مقدارهای گوگرد بسیار کم در پالایشگاه‌های نفت، مشکل‌های زیست محیطی مانند آلودگی هوا، بارش باران‌های اسیدی و مضرات به دست آمده از آلاینده‌گی

\*عده دار مکاتبات

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

دی‌بنزوتیوفن در مدت زمان ۴ ساعت با اکسیدکننده هیدروژن پروکسید در دمای  $22^{\circ}\text{C}$  دست یابند [۹]. Marco A. Alvarez-Amparán و همکاران به مطالعه و بررسی کاتالیست  $\text{Mo}_5\text{V}_{15}/\text{Al}_2\text{O}_3$  پرداختند و به تبدیل ۹۹٪ دی‌بنزوتیوفن در مدت زمان ۹۰ دقیقه با نسبت اکسیژن به گوگرد ۶، دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و اکسیدکننده هیدروژن پروکسید رسیدند [۱۰]. Zhenghua Li و همکاران به بررسی کاتالیست برمبنای  $\text{WO}_3$  پرداختند و پس از ۱۲۰ دقیقه به میزان تبدیل کامل DBT از ۱۴ mL نفت مدل دارای ۲۰۰۰ ppmw گوگرد با نسبت مولی اکسیدکننده‌ی هیدروژن پروکسید به گوگرد پنج در حضور  $0.1$  گرم کاتالیست  $\text{WO}_3$  رسیدند [۱۱]. در پژوهش Zhiyong Long و همکاران از کاتالیست W/D152 برای گوگردزایی از سوخت مدل با اکسیدکننده کیومن‌هیدروپروکسید، نسبت مولی اکسند به دی‌بنزوتیوفن  $2/5$  و دمای  $100^{\circ}\text{C}$  استفاده شد و توانستند در مدت زمان ۴۰ دقیقه به میزان تبدیل ۹۹/۱٪ از دی‌بنزوتیوفن دست‌یابند [۱۲]. در مطالعه‌ای دیگر Yawei Shi و همکاران کاتالیست Ce-Mo را برای گوگردزایی اکسایشی ترکیب‌های گوگردی مقاوم از سوخت مدل دارای ۵۰۰ ppmw گوگرد مورد بررسی قرار دادند، سپس واکنش به همراه  $0.1$  گرم کاتالیست و  $20$  گرم سوخت مدل در دما  $100^{\circ}\text{C}$  انجام شد و توانستند به میزان تبدیل ۹۷٪ از بنزوتیوفن دست‌یابند [۱۳].

استفاده از فرایند گوگردزایی اکسایشی-کاتالیستی در حضور کاتالیست‌های ناهمگن از موضوع‌های مورد توجه در سال‌های اخیر بوده است، که نقش کاتالیست از پارامترهای کلیدی در این فرایند محسوب می‌شود. در همین راستا در این مطالعه به بررسی بیش‌تر کاتالیست تنگستن و کاتالیست دو فلزی تنگستن-سربیم بر پایه آلومینا، به دلیل ویژگی یگانه سربیم که در تغییر بین دو حالت اکسایشی  $\text{Ce}^{+3}$  و  $\text{Ce}^{+4}$  قرار دارد و همچنین توجه کم‌تر پژوهشگران به این کاتالیست‌ها، پرداخته شده است. سرانجام نیز اثر نوع اکسند و حضور ترکیب‌های رقابتی بر عملکرد کاتالیست مورد نظر، بررسی می‌شود.

### بخش تجربی مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش آلومینیوم اکسید به عنوان پایه‌ی کاتالیست از شرکت ساسول با درصد خلوص ۹۹/۹۵٪، نمک‌های آمونیوم متانتگستیت و سدیم تنگستات به عنوان پیش‌ماده تنگستن

ترکیب‌های گوگردی موجود در سوخت بنزین به طور عمده شامل سولفیدها، دی سولفیدها، مرکاپتان‌ها، تیوفن‌ها<sup>(۱)</sup>، آلکیل بنزوتیوفن‌ها و دی‌بنزوتیوفن<sup>(۲)</sup> است [۲]. رایج‌ترین روش برای گوگردزایی سوخت‌ها، گوگردزایی با هیدروژن (HDS) می‌باشد. در این روش گاز هیدروژن برای تخریب مولکول گوگردار مورد استفاده قرار گرفته و گوگرد را از جریان هیدروکربنی خارج می‌نماید. در این روش خوراک ورودی در دمایی بین  $300^{\circ}\text{C}$ – $400^{\circ}\text{C}$  و فشار هیدروژن بین ۲۰–۱۰۰ اتمسفر در مجاورت کاتالیست قرار می‌گیرد [۳–۵]. ترکیب‌های گوگردی به صورت شیمیایی روی سایت‌های کاتالیستی جذب و پیوند کربن-گوگرد شکسته شده و هیدروکربن‌های آلیفاتیکی و گاز  $\text{H}_2\text{S}$  تولید می‌شود [۶].

با توجه به این‌که روش گوگردزایی هیدروژنی رایج‌ترین روش بوده و می‌تواند میزان گوگرد بالای خوراک اولیه را تا حدود ۵۰۰ ppmw کاهش دهد ولی برای انجام گوگردزایی عمیق مقدار زیادی هیدروژن و همچنین هزینه‌های عملیاتی بالا مورد نیاز است [۱]. به همین دلیل روش گوگردزایی اکسایشی (ODS) به عنوان مکملی برای روش گوگردزایی هیدروژنی مطرح می‌شود، که در این روش ترکیب‌هایی که به سختی گوگردزایی می‌شدند را می‌توان در شرایط عملیاتی ساده‌تری (دما و فشار پایین) گوگردزایی نمود. فرایندهای فاز مایع ODS شامل اکسایش انتخابی ترکیب‌های گوگردی حلقوی دیزل در حضور اکسیدکننده به سولفوآکسید و سولفون و پس از آن حذف این فراورده‌ها به وسیله استخراج با حلال‌های قطبی، جذب، تقطیر و یا تجزیه گرمایی به گوگرد دی‌اکسید می‌باشد. شرایط واکنش زمانی که دیزل به حالت مایع وجود دارد، به طور معمول در فشار اتمسفریک و دمای کم‌تر از  $120^{\circ}\text{C}$  است [۷]. به دلیل این‌که پتانسیل اکسایش ترکیب‌های گوگردی به طور چشمگیری بیش‌تر از هیدروکربن‌های بدون گوگرد است روش ODS به عنوان یک روش نویدبخش برای گوگردزایی از سوخت‌های هیدروکربنی مایع به کار برده می‌شود [۸، ۷].

در فرایند گوگردزایی اکسایشی فعالیت‌های زیادی انجام شده است، در همین راستا می‌توان به کار Hua Zhao و همکاران اشاره کرد، آن‌ها از کاتالیست اکسید وانادیوم در فرایند گوگردزایی اکسایشی استفاده کردند و توانستند به میزان تبدیل ۹۹/۸٪

(۱) Thiophenes

(۲) Benzothiophenes

## نتیجه‌ها و بحث

### آزمون‌های تعیین ویژگی‌ها

طیف‌های پراش پرتو ایکس حاضر در این پژوهش با استفاده از دستگاه دیفرکتومتر پرتو ایکس چند منظوره مدل DRON-8 در بازه‌ی زاویه‌ی ۵-۸۰ درجه به دست آمده‌اند. پرتوی تابیده شده از نوع Cu K $\alpha$  با طول موج  $\lambda=1/54^\circ \text{A}$  و ولتاژ اعمال شده برای تولید پرتو ۴۰ کیلوولت و جریان ۲۰ mA می‌باشد. طیف‌های به دست آمده با گام زاویه‌ای ۰/۰۴ درجه و زمان هر گام ۰/۵ ثانیه به دست آمده‌اند. اندازه‌گیری‌های کمی و کیفی پراش به دست آمده، با استفاده از نرم‌افزار HighScore Plus و روش مقایسه‌ی الگوی پراش اندازه‌گیری شده با الگوی پراش مرجع، انجام شده است.

طیف‌های فرسرخ، اطلاعات زیادی درباره‌ی ساختار ترکیب‌های سنتز شده در اختیار ما قرار می‌دهند. طیف FT-IR<sup>(۱)</sup> حاضر در این پژوهش با استفاده از دستگاه Perkin Elmer Spectrometer و تهیه قرص از مخلوط نمونه موردنظر و پودر KBr به دست آمد. بازه‌ی عدد موج طیف‌ها  $450-4000 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد، که با دقت  $2 \text{ cm}^{-1}$  به دست آمدند.

برای محاسبه مساحت سطح، حجم و قطر روزه‌های نمونه‌های کاتالیستی مورد استفاده در این پژوهش، از روش BET با کمک دستگاه Belsorp mini ژاپن استفاده شد.

از رایج‌ترین روش‌هایی که برای تعیین ریخت و اندازه‌های نانو ساختارها مورد استفاده قرار می‌گیرند، روش‌های عکس‌برداری SEM<sup>(۲)</sup> و FESEM<sup>(۳)</sup> می‌باشد. در این پژوهش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) مدل Sigma VP ساخت شرکت ZEISS آلمان استفاده شد.

### آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

آنالیز XRD پایه‌ی آلومینا و کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه‌ی آلومینا در شکل ۱ نشان داده شده است. در آنالیز XRD پایه‌ی آلومینا پیک‌های شدیدی در  $2\theta$  های  $37/68$ ،  $45/89$  و  $66/89$  و پیک‌های دیگری نیز در  $2\theta$  های  $32/28$ ،  $39/32$  و  $61/16$  دیده شده است که نشان دهنده فاز آلومینا می‌باشد [۱۴، ۱۵]. با بارگذاری ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه‌ی آلومینا پیک‌های

با درصد خلوص ۹۹٪، نمک سریم نیترات با درصد خلوص ۹۹٪، هیدروژن پروکسید wt٪ ۳۰، ترشیری بوتیل هیدروپروکسید wt٪ ۷۰، نرمال هگزادکان با درصد خلوص ۹۹٪ و دی‌بنزوتیوفن با درصد خلوص ۹۸٪ همگی از فراورده‌های شرکت مرک آلمان استفاده شد.

### روش سنتز کاتالیست

برای سنتز کاتالیست تنگستن بر پایه آلومینا و تنگستن - سریم بر پایه آلومینا از روش تلقیح خشک استفاده شد. چهار نمونه کاتالیستی با فلز فعال تنگستن با درصد زنی‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد وزنی تنگستن و سه کاتالیست ۱، ۲، ۵٪ وزنی سریم در کنار تنگستن سنتز شد. برای ساخت کاتالیست با میزان بارگذاری‌های گوناگون اکسید تنگستن بر پایه‌ی آلومینا، نخست حجم روزه‌های پایه محاسبه شده سپس مقدار مشخص پیش‌ماده‌ی تنگستن در مقدار معینی (معادل حجم حفره‌های پایه) از آب دوبار تقطیر حل شد و سپس پایه به محلول افزوده شد. سنتز کاتالیست‌های تنگستن - سریم نیز همانند کاتالیست‌های تنگستن انجام شده با این تفاوت که دو پیش‌ماده تنگستن و سریم همزمان در آب دوبار تقطیر حل شد. سپس کاتالیست به منظور خشک کردن در آون با دمای  $90^\circ \text{C}$  به مدت ۱۵ ساعت قرار داده شد و سرانجام کاتالیست برای کلسینه شدن به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای  $550^\circ \text{C}$  قرار داده شد. از کاتالیست کلسینه شده به منظور گوگردزدایی در فرایند ODS استفاده می‌شود.

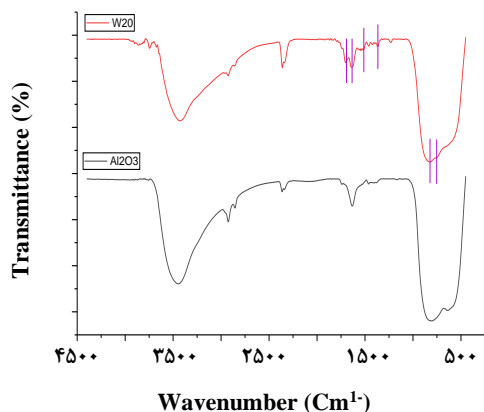
### آزمون‌های راکتوری

سوخت مدل انتخابی در این پژوهش، محلول (S ppmw ۵۰۰) دی‌بنزوتیوفن در نرمال هگزادکان می‌باشد. روش انجام کار به این صورت است که ۳ گرم از سوخت مدل، ۰/۰۳ گرم کاتالیست به همراه مقدار مشخصی از اکسیدکننده درون بالن سه دهانه در دمای  $80^\circ \text{C}$  قرار می‌گیرد و توسط مگنت با دور ۵۰۰ rpm هم‌زده می‌شود. سپس در زمان‌های گوناگون نمونه‌گیری انجام شده و پس از پایان مدت زمان در نظر گرفته شده، نمونه‌ها که هر کدام حدود ۰/۱ mL می‌باشد به منظور تعیین میزان گوگرد با استفاده از کروماتوگرافی گازی مجهز به شناساگر PFPD مورد آنالیز قرار می‌گیرد. در میان کاتالیست‌ها، در فرایند گوگردزدایی اکسایشی نشان می‌دهد.

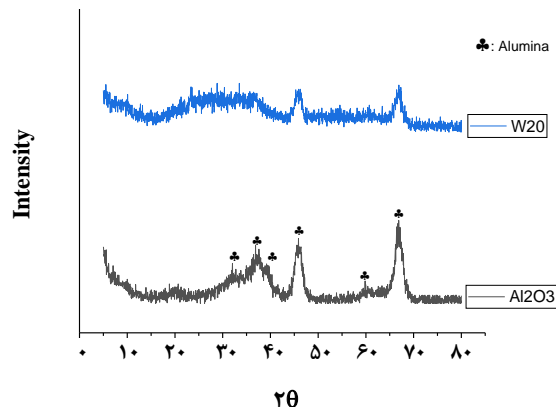
(۱) Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

(۲) Scanning Electron Microscope

(۳) Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۲- طیف فرورسرخ پایه‌ی آلومینا و کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا.



شکل ۱- آزمون پراش اشعه ایکس پایه‌ی آلومینا و کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا.

آزمون جذب و دفع نیتروژن ( $N_2$  adsorption-desorption) نتیجه‌های به دست آمده از آزمون جذب و دفع نیتروژن پایه آلومینا، کاتالیست بهینه ۲۰٪ وزنی تنگستن و کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن-۲٪ وزنی سریم در جدول ۱ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با تلقیح پیش‌ماده کاتالیستی تنگستن بر روی پایه آلومینا، سطح ویژه کاتالیست نسبت به پایه کاهش می‌یابد. سپس با افزودن سریم در کنار تنگستن سطح ویژه آلومینا کاهش بیش‌تری یافته و به میزان  $121 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌رسد.

در شکل ۳ اهم‌دهماهای جذب و دفع نیتروژن پایه آلومینا و کاتالیست بهینه ۲۰٪ وزنی تنگستن نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود طبق طبقه‌بندی IUPAC<sup>(۹)</sup> دارای ایزترم<sup>(۲)</sup> نوع IV و حلقه‌ی پسماند<sup>(۳)</sup> نوع H1 می‌باشند؛ که نشان می‌دهد کاتالیست دارای حفره‌هاست استوانه‌ای شکل می‌باشد. در شکل ۴ نیز توزیع اندازه روزنه‌های پایه آلومینا و کاتالیست ۲۰ درصد وزنی تنگستن نشان داده شده است، که دیده می‌شود میانگین شعاع روزنه‌ها  $4/63 \text{ nm}$  می‌باشد.

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) مطالعه‌های ساختارشناسی پایه آلومینا و کاتالیست بهینه ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا با استفاده از آزمون FESEM انجام شد، که تصویر آن در شکل‌های ۵ و ۶ آمده است؛ با مقایسه تصویرها می‌توان دید که اندازه ذره‌ها در اندازه‌های نانومتری بین  $20-30 \text{ nm}$

مربوط به اکسید تنگستن همان‌گونه که در پژوهش‌های انجام شده گزارش شده است تا بارگذاری‌های ۲۰ درصد به دلیل پراکندگی بالا روی سطح پایه و کوچک بودن بلورهای اکسید تنگستن دیده نمی‌شوند [۱۶].

#### آزمون طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

شکل ۲ طیف FT-IR پایه‌ی آلومینا و کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا را نشان می‌دهد. در این طیف، پیک‌هایی در  $3445$  و  $1634$  و  $826$  و  $650 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که مربوط به پایه آلومینا می‌باشند. پیک  $3445 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند OH [۱۷ و ۱۸]، پیک  $1634 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوند H-O-H [۱۹، ۲۰]، پیک  $826 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند  $\text{AlO}_4$  [۲۱]، و پیک  $650 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند Al-O می‌باشد [۲۲]. با بارگذاری تنگستن بر روی پایه پیک‌های جدیدی در  $780$ ،  $714$ ،  $1400$ ،  $1526$ ،  $1646$  و  $1704 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند، که پیک  $780 \text{ cm}^{-1}$  و  $814 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند W-O-W [۲۷، ۲۳]، پیک  $1400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی W-OH [۲۴، ۲۵]، پیک  $1526 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H [۲۴]، پیک  $1646 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوند OH در W-OH [۲۵] و پیک  $1704 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به گروه‌های OH آب جذب شده روی سطح نمونه‌ها می‌باشد [۲۶].

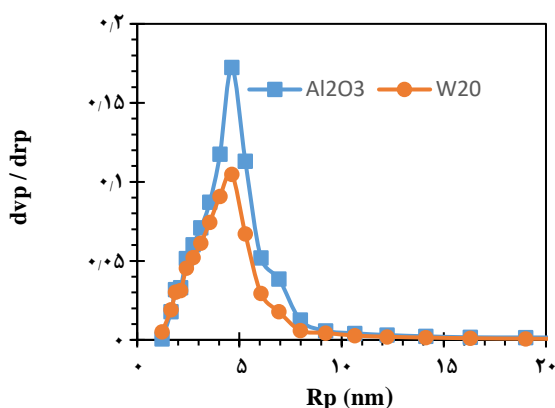
(۱) International Union of Pure and Applied Chemistry

(۲) Isotherm

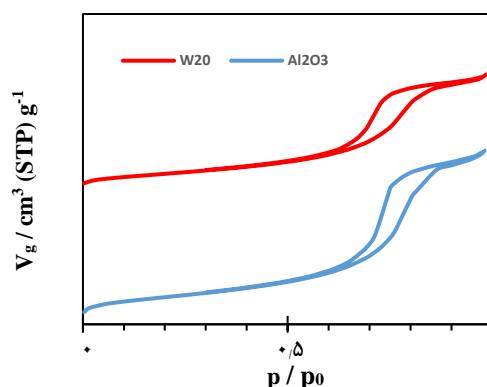
(۳) Hysteresis

جدول ۱- نتیجه‌های آنالیز جذب و دفع نیتروژن.

شماره	کاتالیست	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	قطر حفره (nm)
۱	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۸۶	۱۱/۱
۲	W20	۱۴۶	۹/۸
۳	W20-Ce2	۱۲۱	۹/۱



شکل ۴- توزیع اندازه روزه‌های پایه آلومینا و کاتالیست بهینه ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا.



شکل ۳- ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن پایه آلومینا و کاتالیست بهینه ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا.

فعال کاتالیست را پوشانده و فعالیت کاتالیست را کاهش می‌دهد، ولی آمونیوم تبدیل به آمونیاک می‌شود و اثر مخربی ایجاد نمی‌کند. در پژوهشی که *Liu Yang* و همکاران انجام دادند اثر منفی فلز سدیم بر کاتالیست منگنز- سریم بر پایه تیتانیا بررسی شد. فلز سدیم در حفره‌های پایه نفوذ کرده، جزء فعال کاتالیست را می‌پوشاند و عملکرد کاتالیست افت پیدا می‌کند [۲۷].

#### تأثیر میزان بارگذاری تنگستن

به منظور بررسی تأثیر میزان بارگذاری‌های گوناگون تنگستن بر پایه آلومینا در فرایند ODS و یافتن بهترین میزان بارگذاری، کاتالیست‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵٪ وزنی تنگستن سنتز شد. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا بهترین عملکرد را دارد و توانسته است در شرایط دمایی ۸۰ °C، اکسند ترشیری بوتیل‌هیدروپروکسید با نسبت مولی ۵=O/S و مقدار ۰/۰۳ گرم کاتالیست به ازای ۳ گرم سوخت مدل S ۵۰۰ ppmw در نرمال هگزادکان، در مدت زمان ۲۰ دقیقه به میزان تبدیل ۸۳٪ دست یابد که این امر به دلیل سطح ویژه بالای فاز فعال، پراکندگی مناسب و در عین حال بارگذاری مناسب آن می‌باشد.

می‌باشد و می‌توان متوجه شد که ذره‌های تنگستن بر روی پایه کاتالیست با پراکندگی خوبی بارگذاری شده است.

#### تأثیر نوع پیش‌ماده تنگستن

به منظور بررسی تأثیر نوع پیش‌ماده تنگستن بر عملکرد کاتالیست در فرایند ODS، همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نخست از دو پیش‌ماده‌ی گوناگون آمونیوم متاتنگستیت (نمک شماره ۱) و سدیم تنگستات (نمک شماره ۲) برای سنتز کاتالیست ۱۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا استفاده شد. این دو کاتالیست در فرایند گوگردزدایی اکسایشی در دمای واکنش ۸۰ °C با اکسند ترشیری بوتیل‌هیدروپروکسید با حضور ۰/۰۳ گرم کاتالیست به ازای ۳ گرم سوخت مدل ۵۰۰ ppmw گوگرد با نسبت مولی ۵=O/S شرکت کردند و در این واکنش کاتالیست با پیش‌ماده‌ی نمک آمونیوم متاتنگستیت توانست پس از ۱۲۰ دقیقه به میزان تبدیل گوگرد ۹۸٪ برسد، ولی در همین مدت زمان کاتالیست سنتز شده با نمک سدیم تنگستات به میزان تبدیل ۳۹٪ دست یافت. در نتیجه نمک آمونیوم متاتنگستیت به عنوان پیش‌ماده‌ی تنگستن انتخاب شد و دلیل آن این است که فلز سدیم برای کاتالیست مانند سم عمل کرده، جزء

کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن به عنوان بهترین کاتالیست در شرایط گفته شده انتخاب می‌شود.

### تأثیر نوع اکسیدکننده

در این بخش تأثیر اکسیدکننده‌های ترشیری بوتیل-هیدروپروکسید و هیدروژن پروکسید بر عملکرد گوگردزایی هکاتالیست ۲۰٪ تنگستن بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود میزان تبدیل دی‌بنزوتیوفن با اکسیدکننده هیدروژن پروکسید نخست کمی بیش‌تر از ترشیری بوتیل هیدروپروکسید است ولی از یک زمانی به بعد به دلیل تجزیه گرمایی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به تقریب ثابت می‌ماند.

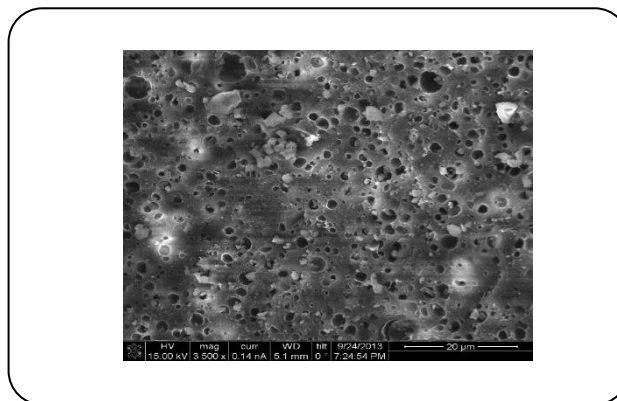
### تأثیر حضور ارتقادهنده سریم در کاتالیست تنگستن/آلومینا

به منظور بررسی تأثیر مقدار ارتقادهنده سریم در کاتالیست تنگستن / آلومینا نیز چهار کاتالیست با مقدارهای ۱، ۲ و ۵٪ وزنی سریم در کنار تنگستن بر پایه آلومینا مورد ارزیابی قرار گرفتند. در شکل ۱۰، نتیجه‌های به دست آمده از عملکرد این کاتالیست‌ها در فرایند گوگردزایی اکسایشی از خوراک مدل (S ۵۰۰ppmw) دی‌بنزوتیوفن در نرمال‌هگزادکان تحت شرایط دمایی  $80^{\circ}\text{C}$ ، نسبت مولی اکسیدکننده به گوگرد ۵ گزارش شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان گوگردزایی بدون حضور سریم بهتر می‌باشد.

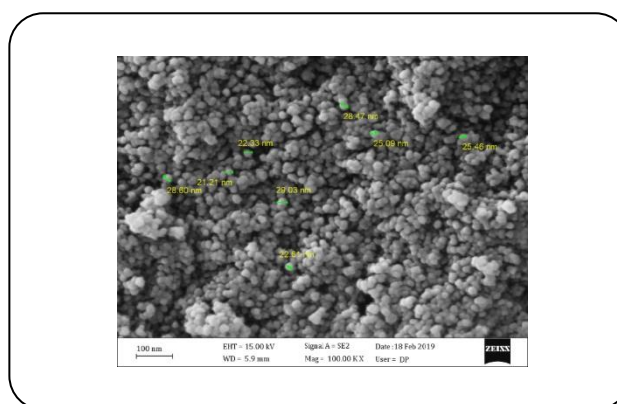
### تأثیر حضور ترکیب‌های رقابت کننده در سوخت مدل

سوخت‌های مایع شامل ۵-۳۵ wt٪ ترکیب‌های آروماتیکی هستند که ویژگی‌های الکترونی و ساختار مولکولی همانند ترکیب‌های بنزوتیوفنی دارند. به همین دلیل برای جذب روی سایت‌های فعال کاتالیستی، می‌توانند به صورت رقابتی با ترکیب‌های گوگردی عمل کنند [۲۸ و ۲۹].

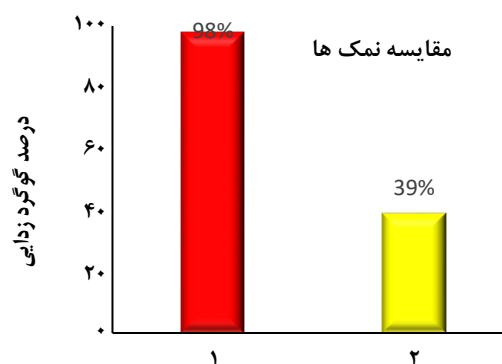
به منظور بررسی گزینش‌پذیری کاتالیست‌های سنتز شده در این پژوهش نسبت به ترکیب‌های گوگردی و بررسی مکانیزم گوگردزایی آن‌ها، از ترکیب آروماتیکی پارازیلین و ترکیب الفینی سیکلوهگزن استفاده شده است. تأثیر این ترکیب‌ها را بر کاتالیست ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۱۱ دیده می‌شود سیکلوهگزن اثر چشمگیری بر میزان تبدیل ترکیب گوگردی دارد و می‌توان پس از گذشت ۹۰ دقیقه به میزان تبدیل ۵۷/۱٪ در شرایط دمایی  $80^{\circ}\text{C}$  با اکسیدکننده



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی پایه آلومینا.



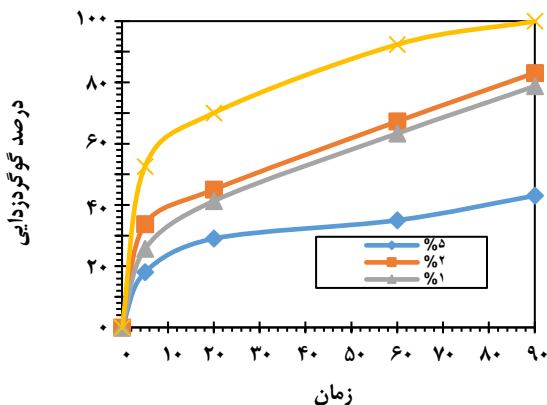
شکل ۶ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی کاتالیست بهینه ۲۰٪ وزنی تنگستن بر پایه آلومینا.



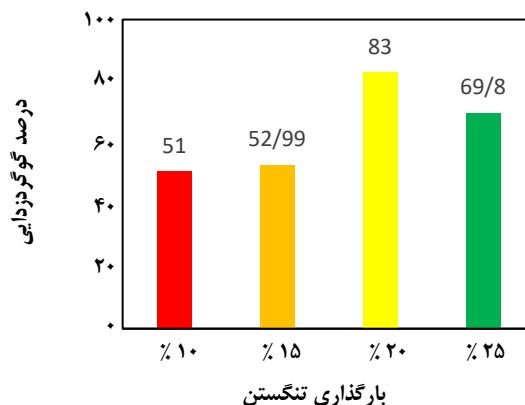
شکل ۷ - تأثیر دو پیش‌ماده آمونیوم متانتگستیت و سدیم تنگستات بر میزان گوگردزایی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$ .

در درصدوزنی‌های بیش‌تر به دلیل کلوخه شدن و مسدود کردن حفره‌ها توسط جزء فعال میزان تبدیل کاهش می‌یابد، در نتیجه

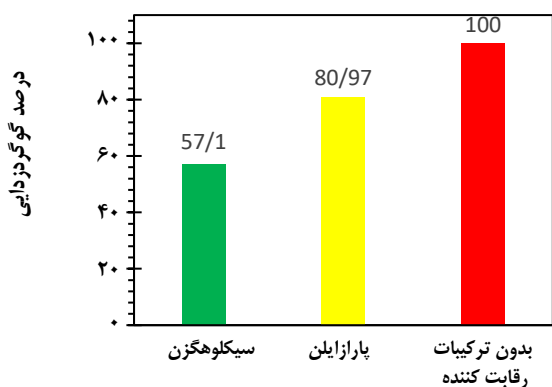




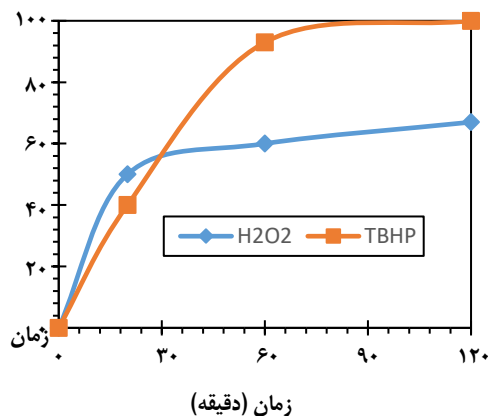
شکل ۱۰- تأثیر میزان بارگذاری‌های گوناگون سریم در کنار تنگستن بر میزان تبدیل دی بنزوتیوفن در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  از سوخت مدل  $500\text{ ppmw}$  گوگرد با اکسندۀ ترشیری بوتیل هیدروپروکسید و نسبت مولی  $\text{O/S}=5$ .



شکل ۸- تأثیر میزان بارگذاری گوناگون تنگستن بر میزان گوگردزدایی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  از سوخت مدل  $500\text{ ppmw}$  گوگرد با اکسندۀ ترشیری بوتیل هیدروپروکسید و نسبت مولی  $\text{O/S}=5$ .



شکل ۱۱- تأثیر حضور ترکیب‌های رقابت کننده بر کاتالیست تنگستن بر پایه آلومینا در شرایط دمایی  $80^{\circ}\text{C}$  با اکسیدکننده ترشیری بوتیل هیدروپروکسید با نسبت مولی  $\text{O/S}=5$  و مقدار  $3\text{ گرم}$  سوخت مدل  $500\text{ ppmw S}$ .



شکل ۹- تأثیر دو اکسندۀ ترشیری بوتیل هیدروپروکسید و آب اکسیژنه بر عملکرد گوگردزدایی کاتالیست  $20\%$  تنگستن در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  از سوخت مدل  $500\text{ ppmw}$  گوگرد با نسبت مولی  $\text{O/S}=5$ .

است. روش ساخت کاتالیست‌ها در این پژوهش تلقیح خشک می‌باشد. فرایند گوگردزدایی اکسایشی در شرایط دمایی  $80^{\circ}\text{C}$  با اکسندۀ ترشیری بوتیل هیدروپروکسید، نسبت مولی  $\text{O/S}=5$ ، مقدار  $0.3\text{ گرم}$  کاتالیست و  $3\text{ گرم}$  سوخت مدل  $500\text{ ppmw S}$  در نرمال‌هگزادکان انجام می‌شود.

در بخش اول این پژوهش برای فرایند گوگردزدایی اکسایشی در شرایط عملیاتی ذکر شده از کاتالیست‌های تنگستن بر پایه آلومینا با میزان بارگذاری‌های گوناگون تنگستن از  $10\%$  تا  $25\%$  وزنی تنگستن استفاده شد. از میان این کاتالیست‌ها، کاتالیست  $20\%$  وزنی تنگستن به عنوان بهترین نمونه در این شرایط آزمایشی انتخاب شد.

ترشیری بوتیل هیدروپروکسید با نسبت مولی  $\text{O/S}=5$  و مقدار  $3\text{ گرم}$  سوخت مدل  $500\text{ ppmw S}$  در نرمال‌هگزادکان دست یافت. سیکلوهگزن به دلیل داشتن جفت الکترون پای و ناپایدار بودن، در گرفتن اکسیژن آزاد از اکسندۀ با ترکیب گوگردی رقابت کرده و سبب کاهش میزان تبدیل ترکیب گوگردی می‌شود [۳۰].

## نتیجه‌گیری

هدف اصلی در این پژوهش ساخت و ارزیابی کاتالیست‌های تنگستن و تنگستن-سریم بر پایه آلومینا در فرایند گوگردزدایی اکسایشی از سوخت‌های هیدروکربنی مایع دارای ترکیب‌های مقاوم گوگردی در شرایط عملیاتی ملایم و بدون نیاز به هیدروژن بوده

بین‌المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری انجام شده است. همچنین نویسندگان مقاله تمایل دارند از صندوق حمایت از پژوهشگران معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری، ستاد توسعه فناوری نانو و شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده نفتی ایران تشکر نمایند.

در بخش دوم پژوهش، به بررسی تأثیر فلز دوم سریم در کنار تنگستن پرداخته شد و کاتالیست‌های ۱، ۲ و ۵٪ وزنی سریم تهیه شد. با افزودن سریم به کاتالیست فعالیت آن به شدت افت پیدا کرد. در بخش آخر نیز اثر ترکیب‌های رقابت‌کننده آروماتیکی بر کاتالیست بهینه ۲۰٪ وزنی تنگستن بررسی شد.

## قدردانی

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۴

## مراجع

- [1] Xun S., Zhu W., Zhu F., Chang Y., Zheng D., Qin Y., Zhang M., Jiang W., Li H., [Design and Synthesis of W-Containing Mesoporous Material with Excellent Catalytic Activity for the Oxidation of 4, 6-DMDBT in Fuels](#), *Chemical Engineering Journal*, **280**: 256-264 (2015).
- [2] Long Z., Yang C., Zeng G., Peng L., Dai C., He H., [Catalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using Catalyst of Tungsten Supported on Resin D152](#), *Fuel*, **130**: 19-24 (2014).
- [3] Song C., [An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel](#), *Catalysis Today*, **86**: 211–263 (2003).
- [4] Schulz H., Bohringer W., Ousmanov F., Waller P., [Refractory Sulfur Compounds in Gas Oils](#), *Fuel Processing Technology*, **61**: 5-41 (1999).
- [5] Velu S., Ma X., Song C., [Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Base Adsorbents](#), *Industrial and Engineering Chemistry*, **42**: 5293-5304 (2003).
- [6] Kim J. H., Ma X., Zhou A., Song C., [Ultra-Deep Desulfurization and Denitrogenation of Diesel Fuel by Selective Adsorption over Three Different Adsorbents: A Study on Adsorptive Selectivity and Mechanism](#), *Catalysis Today*, **111**: 74–83 (2006).
- [7] Lukyanitsa V.G., Galpern G.D., [Oxidative Potential of Organic Sulfides](#). *Izvestia aN SSSR, Series, Khimicheskaya* **1**: 130-131 (1956) [in Russian].
- [8] Sharipov A.Kh., Nigmatulin V.R., [Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels \(Review\)](#), *Neftekhimia*, **45**: 403-410 (2005) [in Russian].
- [9] Zhao H., Baker G.A., Zhang Q., [Design Rules of Ionic Liquids Tasked for Highly Efficient Fuel Desulfurization by Mild Oxidative Extraction](#), *Fuel*, **189**: 334–339 (2017).
- [10] Alvarez-Amparán M. A. and Cedeño-Caero L., [MoOx-VOx based Catalysts for the Oxidative Desulfurization of Refractory Compounds: Influence of MoOx-VOx interaction on the Catalytic Performance](#), *Catal. Today*, **282**: 133–139 (2017).



- [11] Li Z., H. Jeong J., Sivaranjani K., Song B. J., Park S. B., Li D., Lee C.W., Jin M., Kim J. M., [Highly Ordered Mesoporous WO<sub>3</sub> with Excellent Catalytic Performance and Reusability for Deep Oxidative Desulfurization](#), *Nano*, **10**: 1550075 (2015).
- [12] Long Z., Yang C., Zeng G., Peng L., Dai C., He H., [Catalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using Catalyst of Tungsten Supported On Resin D152](#), *Fuel*, **130**: 19-24 (2014).
- [13] Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X., [Oxidation of Refractory Sulfur Compounds with Molecular Oxygen over a Ce-Mo-O Catalyst](#), *Green Chemistry*, **18**: 5273-527 (2016).
- [14] Azimzadeh H., Akbari A., Omidkhan M. R., [Catalytic Oxidative Desulfurization Performance of Immobilized NMP. FeCl<sub>3</sub> Ionic Liquid on  \$\gamma\$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Support](#), *Chemical Engineering Journal*, **320**: 189-200 (2017).
- [15] Liu G., Zhao Z.-J., Wu T., Zeng L., Gong J., [Nature of the Active Sites of VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Propane Dehydrogenation](#), *ACS Catalysis*, **6**: 5207-5214 (2016).
- [16] Ascoop I., Galvita V. V., Alexopoulos K., Reyniers M.-F., Van Der Voort P., Bliznuk V., B. Marin G., [The role of CO<sub>2</sub> in the dehydrogenation of Propane over WO<sub>x</sub>-VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>](#), *Journal of Catalysis*, **335**: 1-10 (2016).
- [17] Putluru S. S. R., Schill L., Godiksen A., Poreddy R., Mossin S., Jensen A. D., Fehrmann R., [Promoted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts For Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> at Low Temperatures](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **183**: 282-290 (2016).
- [18] Akbari A., Omidkhan M., Darian J. T., [Investigation of Process Variables and Intensification Effects of Ultrasound Applied in Oxidative Desulfurization of Model Diesel over MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**: 692-705 (2014).
- [19] Liu C., Shih K., Y. Gao, Li F., Wei L., [Dechlorinating Transformation of Propachlor Through Nucleophilic Substitution by Dithionite on the Surface of Alumina](#), *Journal of Soils and Sediments*, **12**: 724-733 (2012).
- [20] Saikia B. J. Parthasarathy G., [Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India](#), *Journal of Modern Physics*, **206**: (2010).
- [21] Bazyari A., Mortazavi Y., Khodadadi A. A., Thompson L. T., Tafreshi R., Zaker A., T. Ajenifujah O., [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).
- [22] Djebaili K., Mekhalif Z., Boumaza A., Djelloul A., [XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Grown on PM2000 Alloy](#), *Journal of Spectroscopy*, 2015 (2015).
- [23] Said A. E.-A. A., El-Wahab M. M. A., El-Aal M. A., [The Role of Acid Sites in the Catalytic Performance of Tungsten Oxide During the Dehydration of Isopropyl and Methyl Alcohols](#), *Chemical and Materials Engineering*, **4**: 17-25 (2016).

- [24] Prabhu N., Agilan S., Muthukumarasamy N., and Senthilkumaran C., [Effect of Temperature on the Structural and Optical Properties of WO<sub>3</sub> Nanoparticles Prepared by Solvo Thermal Method](#), *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, **8** (2013).
- [25] Díaz-Reyes J., Dorantes-García V., Pérez-Benítez A., and Balderas-López J., [Obtaining of Films of Tungsten Trioxide \(WO<sub>3</sub>\) by Resistive Heating of a Tungsten Filament](#), *Superficies y Vacío*, **21**: 12-17 (2008).
- [26] Ta T.K.H., Tran T.N.H., Tran Q.M.N., Pham D.P., Pham K.N., Cao T.T., Kim Y.S., Tran D.L., Ju H., Phan B.T., [Surface Functionalization of WO<sub>3</sub> Thin Films with \(3-Aminopropyl\) triethoxysilane and Succinic Anhydride](#), *Journal of Electronic Materials*, **46**: 3345-3352 (2017).
- [27] Yang L., Tan Y., Sheng Z., Zhou A., [The Poisoning Effect of Na Doping over Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>](#), *Journal of Nanomaterials*, **2014** (2014).
- [28] Liu G., Zhao Z.-J., Wu T., Zeng L., Gong J., [Nature of the Active Sites of VOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Propane Dehydrogenation](#), *ACS Catalysis*, **6**: 5207-5214 (2016).
- [29] Zhao R., X. Li, J. Su, Gao X., [Preparation of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites and their Application in Oxidative Desulfurization](#), *Applied Surface Science*, **392**: 810-816 (2017).
- [30] 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](#), *Applied energy*, **113**: 78-85 (2014).
- Kiani D., Belletti G., Quaino P., Tielens F., Baltrusaitis J., [Structure and Vibrational Properties of Potassium-Promoted Tungsten Oxide Catalytic Monomeric Sites Supported on Alumina \(K<sub>2</sub>O/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\) Characterized Using Periodic Density Functional Theory](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **122(42)**: 24190-24201 (2018).