

گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین با استفاده از نانوکامپوزیت آلی-معدنی جدید (TBA)₄PW₁₁Fe@PVA به عنوان یک نانوکاتالیزور کارآمد و تکرارپذیر

محمد علی رضوانی*، مریم شاطریان، معصومه اقمشه

دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۱/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۷/۰۸

چکیده

در این تحقیق به منظور تهیه سوخت پاک، نانوکامپوزیت هیبریدی آلی-معدنی جدید (TBA)₄PW₁₁Fe@PVA به روش سل-ژل ساخته شد و به عنوان یک نانوکاتالیزور کارآمد در فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین مورد استفاده قرار گرفت. این نانوکامپوزیت از واکنش پلی اکسومتالات کگینی استخلاف دار $[N(CH_3)_4]_4PW_{11}FeO_{39}$ با پلی وینیل الکل (PVA) بدست می آید. ساختار این نانوکامپوزیت با استفاده از روشهای تشخیصی FT-IR، SEM و UV-Vis، XRD مورد ارزیابی قرار گرفت و فعالیت کاتالیزوری آن در فرایند گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین مورد بررسی قرار گرفت. در این فرایند از CH_3COOH/H_2O_2 به عنوان اکسیدکننده استفاده شد. نتایج بدست آمده از گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین در شرایط کاملاً یکسان، با نتایج فرایند اکسیداسیونی مدل سوختی مقایسه گردید. نتایج بدست آمده نشان می دهند که کاتالیزور ساخته شده توانایی بسیار موثری در حذف ترکیبات گوگردی از بنزین با بازدهی بالا را دارد. میزان درصد حذف ترکیبات گوگردی به ترتیب برای دی بنزوتیوفن (DBT)، بنزوتیوفن (BT) و تیوفن (Th) و بنزین ۹۷،۹۷،۹۶٪ و ۹۶٪ بوده است. همچنین این نانوکاتالیزور توانایی جداسازی و بازیافت برای ۵ مرتبه را دارد. از مزایای این روش غیر سمی بودن، شرایط خفیف واکنش و دوستدار محیط زیست بودن می باشد.

کلمات کلیدی: بنزین، پلی اکسومتالات، گوگردزدایی اکسیداسیونی، نانوکامپوزیت.

۱- مقدمه

حذف ترکیبات گوگردی از مشتق های نفتی در صنعت پالایش از اهمیت زیادی برخوردار است. گوگرد موجود در سوخت هایی مانند بنزین و گازوئیل باعث نشر ترکیبات SO_x در هوا می گردد که دلیل اصلی بارش باران اسیدی است و مسبب خسارت های زیستی و اقتصادی فراوانی می گردد. ترکیبات گوگرددار باعث خوردگی تجهیزات کارخانه های صنایع مربوطه می شود. مسمومیت کاتالیزور های مبدلی که در مجاورت با گوگرد قرار می گیرند، باعث کم شدن بازدهی عملکرد آنها شده و عمر کاتالیزور را کم می کند [۱]. مشکلات ناشی از این خسارت ها، انگیزه ای بزرگ برای انجام تحقیقات در راستای کمتر کردن میزان گوگرد در مشتق های نفتی بوده است. علیرغم اینکه راهکارهای متعددی در زمینه گوگردزدایی ارائه شد ولی به علت اهمیت موضوع، تحقیقات برای رسیدن به روشی مفیدتر همچنان ادامه دارد [۲]. تلاش محققان در راستای رسیدن به روشی می باشد که نسبت به روش

ها و فناوری های قبلی ساده تر، اقتصادی تر و با محیط زیست سازگار باشد. با پیشرفت علم بشر میزان مجاز گوگرد همه ساله کمتر از میزان مجاز قبلی اعلام می گردد. آلودگی نفتی پدیده ای نامطلوب با تأثیرات جدی و مخرب بر روی سلامتی انسان و محیط زیست می باشد. از آنجاییکه ترکیبات گوگرددار موجود در برش های نفتی از مهمترین آلاینده های نفتی می باشند حذف این ترکیبات از برش های نفتی بسیار مهم است. به همین دلیل استانداردهایی از طرف کشورهای مختلف برای تعیین میزان گوگرد در سوخت ها تصویب شد که باعث تحقیق و پژوهش در راستای رسیدن به این استانداردها و توسعه روش های جدید برای کاهش میزان گوگرد گردیده است [۳]. به دلیل نگرانی های زیست محیطی، گوگردزدایی از سوخت های هیدروکربنی به موضوع تحقیقاتی مهمی در سراسر جهان تبدیل شد. مصرف بسیار زیاد و روزافزون سوخت های نفتی و مشتق های آن جهت تولید انرژی نگرانی های فراوانی را در پی داشته است [۱-۴]. از جمله این نگرانی ها، آلودگی های محیط زیستی ناشی از انتشار ذرات و گازهای آلاینده ای چون SO_x و NO_x (عامل باران های اسیدی) می باشد [۲]. سوخت های مایع حاوی مقادیر زیادی از انواع مختلف ترکیبات گوگرددار آلی هستند. حضور مولکول هایی نظیر تیول ها، سولفیدها و تیوفن ها در بنزین و سوخت های دیزلی طی فرایند سوختن در واکنش با اکسیژن موجب تولید گاز های سمی SO_x می گردد که یکی از منابع عمده آلودگی هوا و باران های اسیدی است. مرکاپتان ها به عنوان دسته ی دیگری از ترکیبات گوگرددار به دلیل وزن مولکولی پایین دارای فراریت بالایی هستند. علاوه بر آن، سمیت بالا و بوی نامطبوع این ترکیبات مسائل زیست محیطی فراوانی را هنگام ذخیره سازی و انتقال سوخت به همراه دارد. با توجه به مشکلات آلودگی زیست محیطی ناشی از سوزاندن سوخت های دارای گوگرد زیاد از قبیل نفت کوره و اعمال محدودیت هایی در این مورد، تقریباً تمام برش های نفت خام گوگردزدایی می شوند، بنابراین ایده گوگردزدایی از نفت خام مطرح می شود. ولی گوگردزدایی از نفت خام نیز دارای مشکلات عملیاتی شبیه گوگردزدایی از نفت کوره به دلیل وجود مقدار زیاد ترکیبات آسفالتیک و آلوده کننده های فلزی می باشد در نتیجه گوگردزدایی از بنزین مناسب تر خواهد بود. تاکنون روشهای شیمیایی توسعه یافته مناسب برای حل مشکل مرکاپتان ها، قابل کاربرد برای نفت خام و برش های نفتی مانند بنزین نبوده اند، با وجود این، تلاش های فراوانی برای ارائه روشهای جدید حذف ترکیبات گوگردی از نفت خام، گازوییل و بنزین صورت گرفته است [۲-۶]. یکی از روشهای متعارف برای کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت در پالایشگاه ها، گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) می باشد اما بنا به دلایلی این روند به یک چالش عمده عملیاتی و اقتصادی تبدیل شد [۴، ۵]. بنظر می رسد گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) به علت بهره‌وری بالا، هزینه پایین و همچنین حذف ترکیبات حلقوی-گوگردی نسوز در حضور اکسیدکننده هیدروژن پراکسید روش مناسبی باشد [۶-۸]. اخیراً تحقیقات وسیعی برای اکسیداسیون مرکاپتان ها توسط پلی اکسومتالات ها صورت می گیرد تا بهترین شرایط را برای از بین بردن مرکاپتان نفت خام و مشتق های آن بدست آورند. فرآیند اکسیداسیون امکان مرکاپتان زدایی از برش های مختلف نفتی و حتی نفت خام را میسر می سازد [۹-۱۱]. با توجه به اهمیت اقتصادی و

محیط زیستی بسیار بالای فرایند گوگرد زدایی بنزین، دانشمندان در این زمینه (گوگرد زدایی بنزین) تحقیقات زیادی انجام داده اند [۶-۱۲]. متأسفانه با توجه به تلاشهای بسیار زیاد و نیز سرمایه گذاری کلانی که در این زمینه صورت می گیرد جواب هایی که از این تلاش های فراوان بدست آمده راضی کننده نبوده است. راندمان و شرایط واکنش بگونه ای بوده که در حال حاضر توجه تمام دانشمندان برای حل این مشکل به این زمینه معطوف شد. با توجه به مقالات اخیر معلوم می شود، یافتن کاتالیزور مناسب برای این واکنش (بصورت همگن و ناهمگن) به یک چالش عمده عملیاتی و اقتصادی تبدیل شده است [۱۰-۱۴]. در این پروژه که در ادامه کارهای تحقیقاتی گروه ما صورت گرفته است (۱۵-۱۸) نانوکاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ که نوعی نانوکامپوزیت بر پایه پلی اکسومتالات تک استخلافی آهن دار از نوع کگینی می باشد به کمک روش سل-ژل و برای اولین بار ساخته شد و به منظور تهیه سوخت پاک و وسعت بخشیدن به دامنه کاربرد کاتالیزوری پلی اکسومتالات ها، از آن در حذف مواد گوگردی بنزین استفاده شد. تأثیر شرایط مختلف، مانند مقدار کاتالیزور، دما و زمان و نیز بهره واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تهیه کاتالیزور

۲-۱-۱- تهیه پلی اکسومتالات تک استخلافی آهن دار $[N(CH_3)_4]_4PW_{11}FeO_{39}$:

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

۲-۱-۲- تثبیت $(TBA)_4PW_{11}Fe$ بر روی پلیمر PVA به روش سل-ژل $((TBA)_4PW_{11}Fe@PVA)$:

کاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ به روش سل ژل تهیه شد. ابتدا ۰/۱ گرم پلی وینیل الکل (PVA) در ۲۵ میلی لیتر آب جوش حل شد و زمانیکه دما در ۶۵ درجه سانتی گراد ثابت گردید، ۰/۱ گرم از $(TBA)_4PW_{11}Fe$ به محلول که بشدت در حال هم زدن مغناطیسی است، اضافه شد که نتیجهی آن محلولی زرد رنگ بود. عمل هم زدن برای مدت دو ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد ادامه یافت. بعد از این مدت ژل زرد رنگی حاصل شد. این ژل در آون برای مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت.

۲-۲- فرایند کاتالیزوری

۲-۲-۱- گوگردزدایی بنزین واقعی به کمک ((TBA)₄PW₁₁Fe@PVA):

۵۰ میلی لیتر بنزین واقعی به یک بالن شناور در حمام آب گرم افزوده شد. ۱/۰ گرم کاتالیزور (TBA)₄PW₁₁Fe@PVA، به محلول فوق اضافه و به منظور همگن شدن به شدت هم زده شد. ۳ میلی لیتر از امتزاج استیک اسید و هیدروژن پراکسید در نسبت حجمی ۲:۱، قطره قطره به محلول اضافه گردید. فرآیند گوگرد زدایی، به مدت یک ساعت و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد به طول انجامید و سپس تا دمای اتاق سرد شد. محلول داخل بالن به دکانتور انتقال یافته و سولفون های موجود در بنزین اکسید شده به وسیله ۱۰ میلی لیتر استونیتریل جداسازی گردید. بعد از افزودن ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و تکان دادن شدید، دو فاز تشکیل می گردد که فاز آلی بر روی فاز آبی قرار می گیرد. فاز آبی را جدا نموده و این عمل ۲ بار تکرار می شود. مقدار کل گوگرد و مرکاپتان بنزین قبل و بعد واکنش، به روش تستهای استاندارد (ASTM D-4294) و (ASTM D-3227) مشخص شده اند.

۲-۲-۲- گوگردزدایی اکسیداسیونی سوخت مدل به کمک ((TBA)₄PW₁₁Fe@PVA):

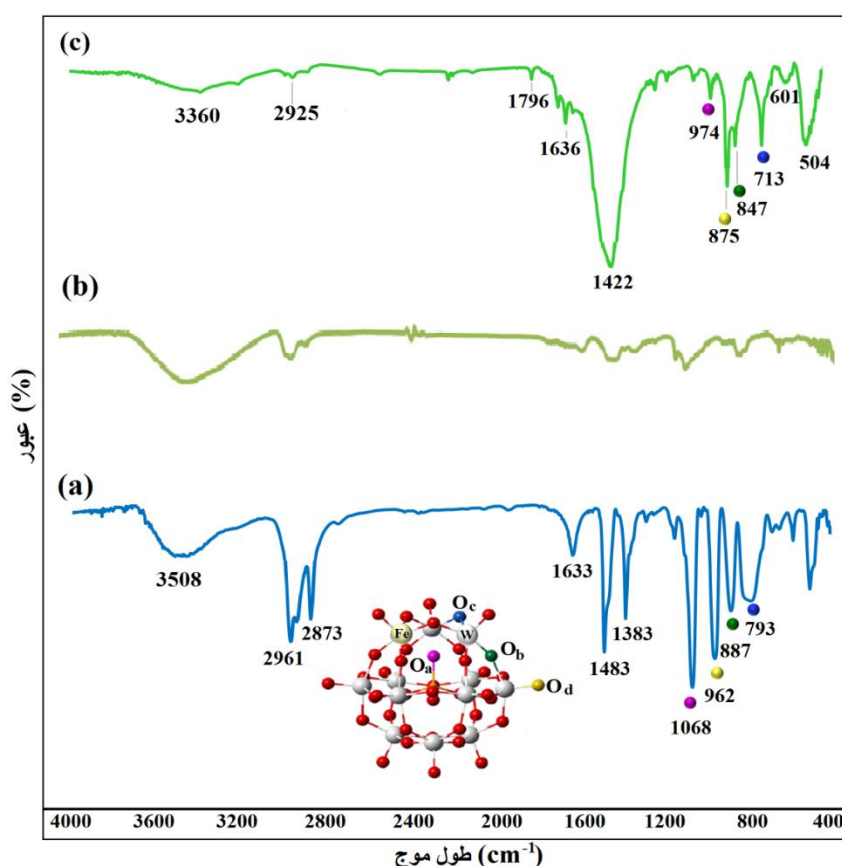
سوخت مدل با استفاده از حل کردن ترکیبات گوگردی بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن (مقاوم ترین ترکیبات گوگردی) در حلال هپتان نرمال به دست آمد. غلظت هر کدام از ترکیبات گوگردی در سوخت مدل ۵۰۰ ppmw می باشد. برای هر آزمایش مقدار ۵۰ میلی لیتر سوخت مدل برداشته و به آن، کاتالیزور و هیدروژن پراکسید به مقدار مشخص اضافه گردید. فرآیند گوگردزدایی، به مدت یک ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد به طول انجامید و سپس تا دمای اتاق سرد شد. محلول داخل بالن به دکانتور انتقال یافت و سولفون های موجود در بنزین اکسید شده به وسیله ۱۰ میلی لیتر استونیتریل (حلال استخراجی قطبی) جداسازی شد. بعد از افزودن ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و تکان دادن شدید، دو فاز تشکیل می شود که فاز آلی بر روی فاز آبی قرار می گیرد. فاز آبی را جدا نموده و این عمل ۲ بار تکرار می شود. برای تعیین میزان هر یک از ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مدل گوگردزدایی شده، از دستگاه کروماتوگرافی گازی شیمیادرزو ۲۰۱۰ که دارای ستون m ۶۰ DB-1 و آشکارساز FID است، استفاده می شود.

۳- نتیجه ها و بحث

FT-IR -۱-۳

طیف زیر قرمز ساختار پلی اکسومتالات (TBA)₄PW₁₁Fe در شکل ۱a دیده می شود. همانطور که در شکل مشاهده می شود، پیک های مربوط به (TBA)₄PW₁₁Fe در ۱۱۲۵، ۹۵۰، ۸۷۵ و ۸۰۰ cm⁻¹ که الگوی مشخصه ساختار پلی اکسومتالات کگین می باشد، نمایش داده شد [۱۶]. پیک ۱۱۲۵ cm⁻¹ به ارتعاش کششی P-O_a از چهاروجهی PO₄ اختصاص داده شد. پیک های ۹۵۰، ۸۷۵ و ۸۰۰ cm⁻¹ به ترتیب برای ارتعاش کششی W-O_d و W-O_b-W (پیوندهای اکسیژن پل بین اکسیژن های گوشه به

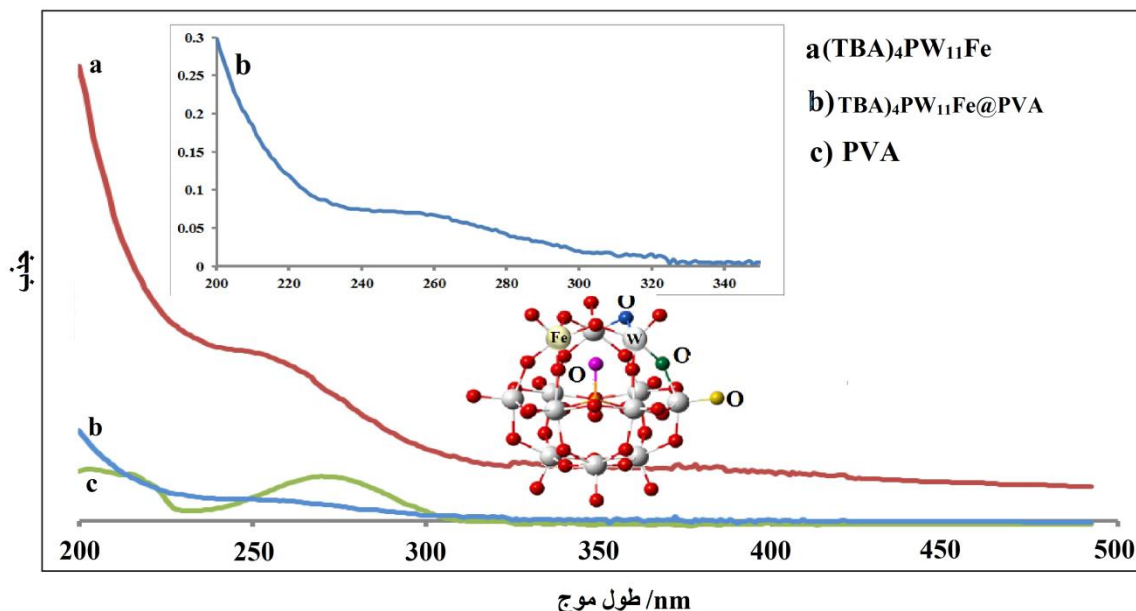
اشتراک گذاشته می باشد) و W-Oc-W (پیوندهای اکسیژن پل بین اکسیژن‌های لبه به اشتراک گذاشته می باشد) در WO_6 هشت‌وجهی نسبت داده شدند. علاوه بر این پیک‌هایی در ۱۴۸۴ و cm^{-1} ۱۳۸۴ مربوط به ارتعاشات قیچی وار N^+-CH_3 ، ۲۹۶۱ و cm^{-1} ۲۸۷۴ ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن CH_2 از کاتیون تترا متیل آمونیوم نسبت داده می‌شود [۱۶]. همچنین، طیف PVA در شکل ۱b دیده می‌شود. ارتعاشات خمشی و کششی O-H مولکول آب در ۳۳۸۵ و cm^{-1} ۱۴۱۷ مشاهده می‌شود. پیک پهنی که در محدوده cm^{-1} ۳۳۸۵ قرار دارد مربوط به ارتعاش کششی پیوند OH است و ارتعاش کششی نزدیک cm^{-1} ۱۷۳۲ به مدل ارتعاش H-O-H اختصاص داده شد. شکل ۱c طیف مربوط به نانوکاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ می باشد که پیک های موجود در منطقه cm^{-1} ۷۰۰-۱۱۰۰ نشان می دهد که کاتالیزور با موفقیت ساخته شد. البته قله های اشاره شده که ۴ پیک شاخص پلی اکسومتالات کگینی می باشند با PVA همپوشانی نموده و باعث کاهش شدت پیکها در شکل ۱c می شود در اینجا نیز پیک پهن cm^{-1} ۳۴۱۵ مربوط به مولکول آب موجود در ساختار نانو کاتالیزور می باشد که توسط ارتعاشات کششی گروه عاملی $NH-$ پوشیده شد [۱۶]. تغییراتی که در محل پیک ها نسبت به مواد اولیه دیده می شود به دلیل ایجاد پیوند ها و برهم کنش های جدید در ضمن واکنش می باشد. پیک‌های موجود در پلی‌اکسومتالات در محصول با مقداری جابجایی مشخص شد که نشان دهنده تأیید ساخت موفق نانوکامپوزیت می‌باشد.



شکل ۱- طیف FT-IR ترکیبات (a) PVA (b) $(TBA)_4PW_{11}Fe$ (c) $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$

UV-vis - ۲-۳

طیف‌های UV-vis برای حالت انتقال بار به کمک کوارتز ساخته شده (طول مسیر نوری cm^{-1}) برای نمونه‌ها در آب مقطر به عنوان حلال و دمای اتاق ثبت شده اند. غالب پیک‌های مشخصه کگین در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر می‌باشند [۱۷]. شکل ۲ باندهای جذب طیف UV-vis ترکیبات $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe} \cdot \text{PVA}$ و $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}@\text{PVA}$ را نشان می‌دهد. در طیف UV-vis پلی اکسومتالات، انتقال بار بین اتم اکسیژن و اتم فلزهای آهن و تنگستن به صورت دو پیک جذبی با شدت متوسط در ۱۹۸ و ۲۷۸ nm وجود دارد. پیک ۲۷۸ nm مربوط به انتقال بار $(\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+})$ جایی که اتم تنگستن در پیوند $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ قرار دارد و پیک ۱۹۸ nm به خاطر انتقال بار از اکسیژن به فسفر $(\text{O} \rightarrow \text{P})$ است [۱۶]. باندهای جذبی ۲۸۴ nm مربوط به PVA می‌شود [۱۷]. در شکل ۲b پیک جذبی مربوط به نانوکامپوزیت ساخته شده، مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد شدت پیک کاهش پیدا کرده است و بلو شیفت داشته است که اشاره به برهمکنش بین PVA و $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}$ دارد.



شکل ۲- طیف UV-vis ترکیبات (a) $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}$ (b) $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}@\text{PVA}$ (c) PVA

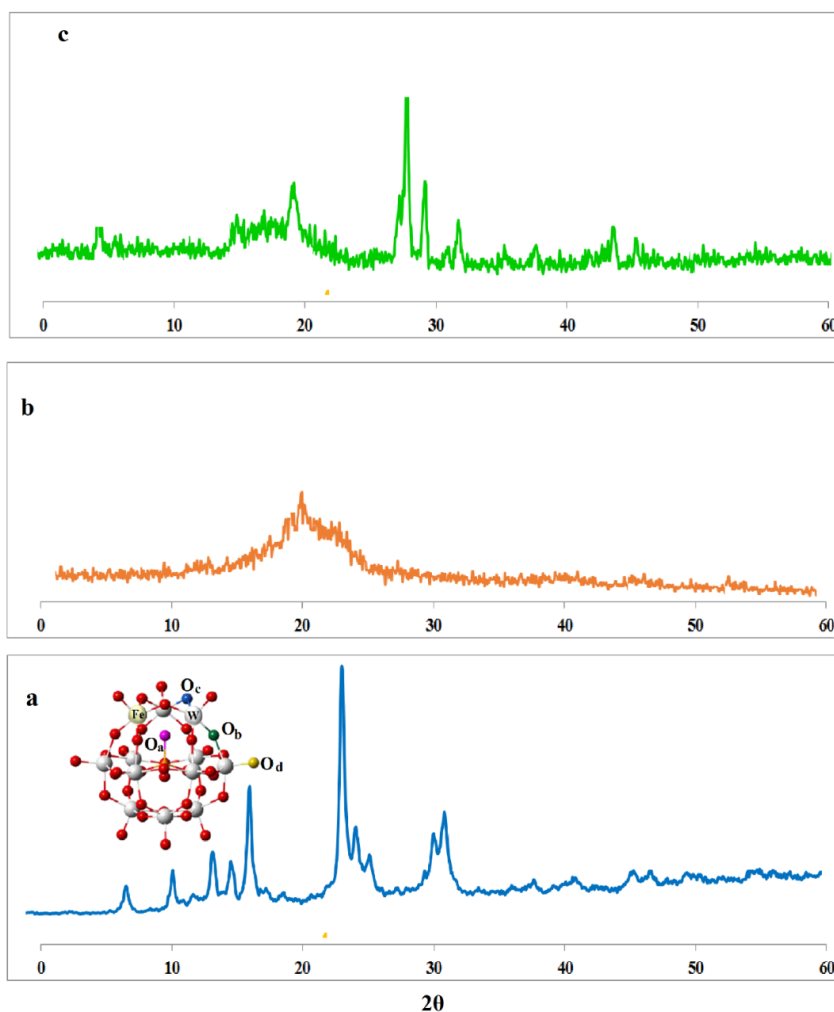
XRD - ۳-۳

این روش تکنیکی قدیمی و پر کاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها می‌باشد. در این روش از پراش اشعه ایکس نمونه جهت بررسی ویژگی‌های نمونه از جمله آنالیز فازی و بررسی اندازه ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. اساس کار XRD، پراکندگی رایلی (بدون تغییر فرکانس) از صفحات کریستال می‌باشد. الگوی XRD در شکل ۳ نشان داده شد. شکل ۳ الگوهای XRD را در زاویه $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ نشان می‌دهد. پیک تیزی برای PVA در 20° مشاهده می‌شود [۱۱]. بر اساس نتایج به دست آمده برای $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe}$ خالص (شکل ۳a) مقادیر 2θ خوانده شده برابر است با: 16° ، 19° ، $21/5^\circ$ ، $22/7^\circ$ ، $23/8^\circ$ ، $29/7^\circ$ ، $30/5^\circ$

و $31/4^\circ$ است. الگوی XRD مربوط به نانوکاتالیزور در حالت کلی شبیه الگوی XRD پلی اکسومتالات است که پیک PVA در آن بخوبی دیده می شود که این بیانگر پراکندگی بالای $(TBA)_4PW_{11}Fe$ در سطح PVA می باشد. با استفاده از اطلاعات داده شده در الگوی XRD و معادله شرر می توان اندازه نانو ذرات را محاسبه نمود. در نهایت اندازه کریستال های نانو با استفاده از معادله شرر و به کمک نرم افزار X'pert مورد محاسبه قرار گرفته شد و برابر ۲۶ نانومتر می باشد. فرمول شرر، اندازه دانه کریستالی را بر حسب پهنای پیک تفرق اشعه ایکس در نصف ارتفاع می دهد.

$$D = (0.9 \lambda) / B_p \quad (1)$$

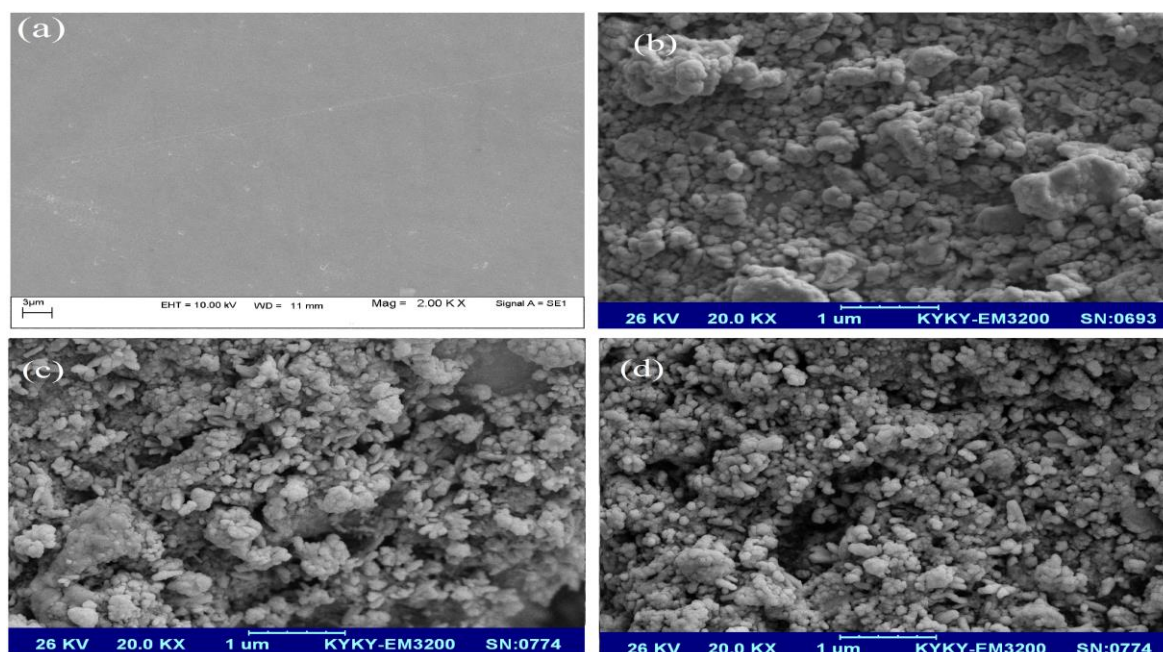
در رابطه بالا D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج اشعه ایکس و B_p پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن است. در روش پراش پرتو ایکس با استفاده از معادله شرر می توان اندازه ذرات را تعیین کرد. اندازه تقریبی ذرات محاسبه شده برای $(TBA)_4PW_{11}Fe$ و $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ به ترتیب برابر $48/3$ و $26/4$ نانومتر می باشد.



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه ایکس (a) $(TBA)_4PW_{11}Fe$ (b) PVA (c) $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$

SEM - ۴-۳

با استفاده از این عکس برداری روبشی الکترونی می توان با دقت بیشتری به نانو ذره بودن کاتالیزور و نحوه تشکیل پیوند آن ها پی برد. یکی از موارد مهمی که در ساخته کاتالیزورهای نوع پلی اکسومتالات مطرح است نوع مورفولوژی آن ها پس از بستر نشانی می باشد که در واقع بیانگر نحوه قرار گرفتن پلی اکسومتالات بر روی بستر پلیمری و نانو ذره بودن آن می باشد. برای بررسی این مورد یکی از راه های پیش رو استفاده از آنالیز SEM می باشد. نوع قرارگیری گونه های پلی اکسومتالات بر روی بسترها می تواند متفاوت باشد که این امر وابسته به عواملی مانند دما، شدت هم زدن، زمان، اسیدی یا خنثی بودن محیط و سایر عوامل فیزیکی است. عکس برداری از مورفولوژی سطح PVA و $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ با استفاده از SEM انجام شد. همان گونه که در (شکل ۴) مشاهده می شود، تصاویر SEM حاصل از PVA سطح صاف را نشان می دهد. پس از انجام واکنش و تشکیل $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ ، همچنان مورفولوژی یکنواخت مشاهده می شود که به یک سطح ناهموار با تعداد زیادی حفره های کوچک و بزرگ تغییر شکل داده است (شکل ۴c و d). ذرات کروی یکنواخت که موید افزایش مکان های فعال کاتالیزور می باشد که یک مکان مناسب برای مهار ترکیب های گوگردی و تبدیل آن ها به سولفون است.

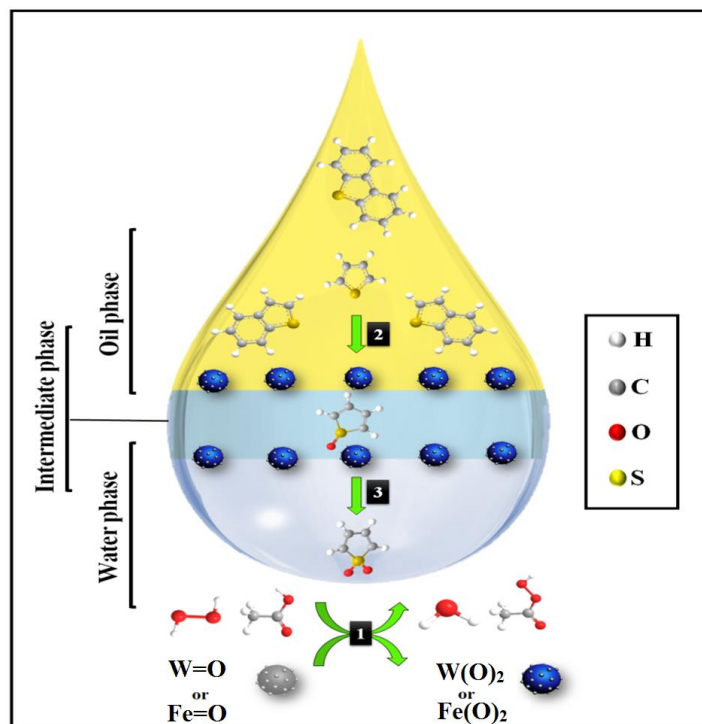


شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به (a) PVA (b) $(TBA)_4PW_{11}Fe$ (c) $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$

۳-۵- مکانیسم واکنش

با بررسی مطالعات گذشته و نتایجی که در این تحقیق بدست آمد، مسیر احتمالی مکانیسم گوگردزدایی اکسیداسیونی مشتق های نفتی در این پروژه (بنزین)، به صورت زیر پیشنهاد می شود:

مکانیسم واکنش استخراج از نوع جانشینی نوکلئوفیلی و واکنش‌های انتقال فاز می‌باشد. از موادی که در این فرایند نقش مهمی دارد، اکسید کننده می‌باشد. در این پروژه از آب اکسیژنه / استیک اسید به عنوان اکسیدکننده استفاده شد. در حالتی که اکسیدکننده حضور نداشت نتایج آزمایش‌های بدست آمده نشان می‌دهد که کاتالیزور ساخته شده توانایی زیادی در حذف ترکیبات گوگردی دارد. این میزان درصد حذف ترکیبات گوگردی بدون حضور اکسند به ترتیب برای Th, BT, DBT و بنزین، ۴۳، ۴۵، ۴۷ و ۴۲٪ می‌باشد. اکسیدکننده با قرار گرفتن در کنار کاتالیزور باعث بوجود آمدن حدواسط و مواد رادیکالی و در نتیجه سبب افزایش سرعت واکنش و نهایتاً افزایش راندمان می‌شود. شکل ۵ نمایی کلی از روند گوگردزدایی را نشان می‌دهد. طبق تصویر، مواد گوگردداری همچون Th, DBT و BT انتخاب شده بودند که توسط کاتالیزور ساخته شده $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ و حلال استخراج کننده از فاز آلی خارج می‌شوند. هیدروژن پراکسید به عنوان اکسند، کاتالیزور (پلی‌اکسومتالات)، را به یک گونه فعال اکسو-پراکسو تبدیل می‌کند. وجود شاخه آلی به عنوان سر آلی و قسمت پلی‌اکسومتالات به عنوان سر آبی باعث بوجود آمدن ماده دوگانه دوست می‌شود که با ارتباط برقرار کردن بین دو فاز تشکیل شده، باعث افزایش میزان کارایی کاتالیزور می‌گردد. در نهایت گوگرد موجود (غیرقطبی) به سولفید و سپس سولفون (قطبی) تبدیل می‌شود. در نتیجه وارد فاز آبی (قطبی) می‌شود. در این مرحله به منظور جداسازی می‌توان از جذب، استخراج، تقطیر و تجزیه بهره گرفت. در این پروژه از حلال استونیتریل به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد. با استفاده از دکانتور، فاز آبی از فاز آلی جدا شده و فاز آلی (بنزین) به منظور بررسی تغییرات و میزان حذف گوگرد مورد بررسی قرار گرفت [۱۷].



شکل ۵- مکانیسم اکسیداسیون ترکیبات گوگردی

۳-۶- نتایج گوگردزدایی بنزین با استفاده از نانو کامپوزیت (TBA)₄PW₁₁Fe@PVA

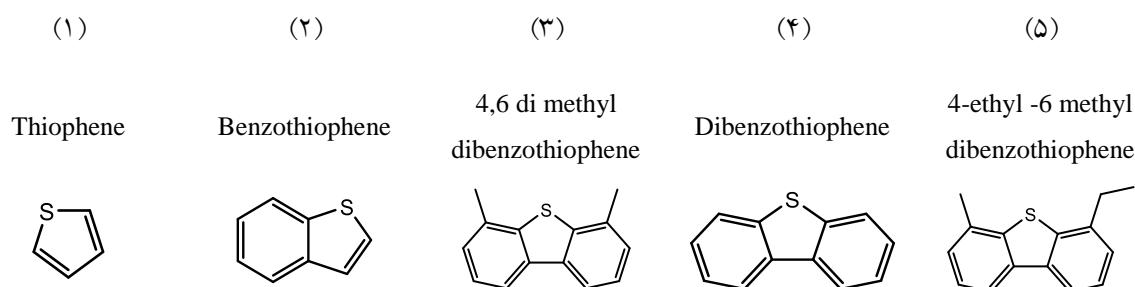
بررسی تأثیر کاتالیزور (TBA)₄PW₁₁Fe@PVA بر خصوصیات بنزین واقعی مورد ارزیابی قرار گرفت که داده‌های بدست آمده از این آنالیز قبل و بعد از گوگردزدایی، در جدول (۱) گزارش شده است. مشاهده شد که مقدار گوگرد کل از ۰/۴۹۵ به ۰/۰۱۵ wt.% و همچنین مقدار مرکاپتان از ۹۶ به ۵ ppm کاهش یافت و لذا راندمان حذف گوگرد و مرکاپتان به ترتیب ۹۷ و ۹۵٪ می‌باشد. این در حالی است که دیگر خواص بنزین تغییر چندانی نداشته در نتیجه کاتالیزور در جهت حذف ترکیبات گوگردی بسیار مؤثر عمل کرده و کیفیت بنزین بدست آمده ارتقا یافته است.

جدول ۱. گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین توسط کاتالیزور (TBA)₄PW₁₁Fe@PVA

شماره	مشخصات بنزین	واحد	روش	قبل از ODS	بعد از ODS
۱	گوگرد کل با X-Ray	wt. %	ASTM D 4294	۰/۴۹۵۱	۰/۰۱۵
۲	مرکاپتان	ppm	ASTM D 3227	۹۶	۵
۳	چگالی با هیدرومتر @ 15 °C	g/mL	ASTM D 1298	۰/۷۹۸۳	۰/۷۹۸۱
۴	نمک	PTB	ASTM D 3230	۱۳	۱۳
۵	میزان آب با دستگاه تقطیر	vol %	ASTM D 4006	ناچیز	ناچیز
	IBP	°C		۴۹/۱	۴۹/۰
	FBP	°C		۲۰۹/۴	۲۰۹/۳
	۱۰			۶۸/۹	۶۸/۷
۶	تقطیر	vol %	ASTM D 86	۱۱۹/۸	۱۱۹/۶
	۵۰			۱۸۷/۶	۱۸۷/۴
	۹۰			۲۰۷/۷	۲۰۷/۶
	۹۵				

۳-۷- واکنش پذیری ترکیبات گوگردی مختلف

طبق نتایج بدست آمده در مطالعات انجام شده در مورد واکنش پذیری ترکیبات گوگردی مختلف (شکل ۶)، واکنش پذیری اکسیداسیونی ترکیبات گوگردار تحت تأثیر چگالی الکترونی اتم گوگرد و ممانعت فضایی استخلاف‌های متیل می‌باشد. به این معنی که با افزایش چگالی الکترونی اتم گوگرد در ترکیب حمله الکترون دوستی اتم اکسیژن موجود در اکسنده فعال راحت‌تر انجام می‌گیرد در نتیجه اکسیداسیون آن بیشتر می‌شود [۱۸]. تیوفن بعلاوه دانسیته الکترونی کمتر اتم گوگرد به دلیل عدم وجود گروه‌های الکترون کشنده، نسبت به بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن واکنش پذیری بیشتری دارد، اما در ترکیب ۶و۴ دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن در مقایسه با دی‌بنزوتیوفن به دلیل وجود استخلاف الکترون دهنده گروه متیل در ترکیب واکنش پذیری آن نسبت به دی‌بنزوتیوفن بیشتر می‌باشد.



شکل ۶- میزان حذف در شرایط یکسان؛ ۱>۲>۳>۴>۵

۳-۸- بررسی تأثیر مقدار کاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ بر گوگردزدایی از بنزین و مدل سوخت

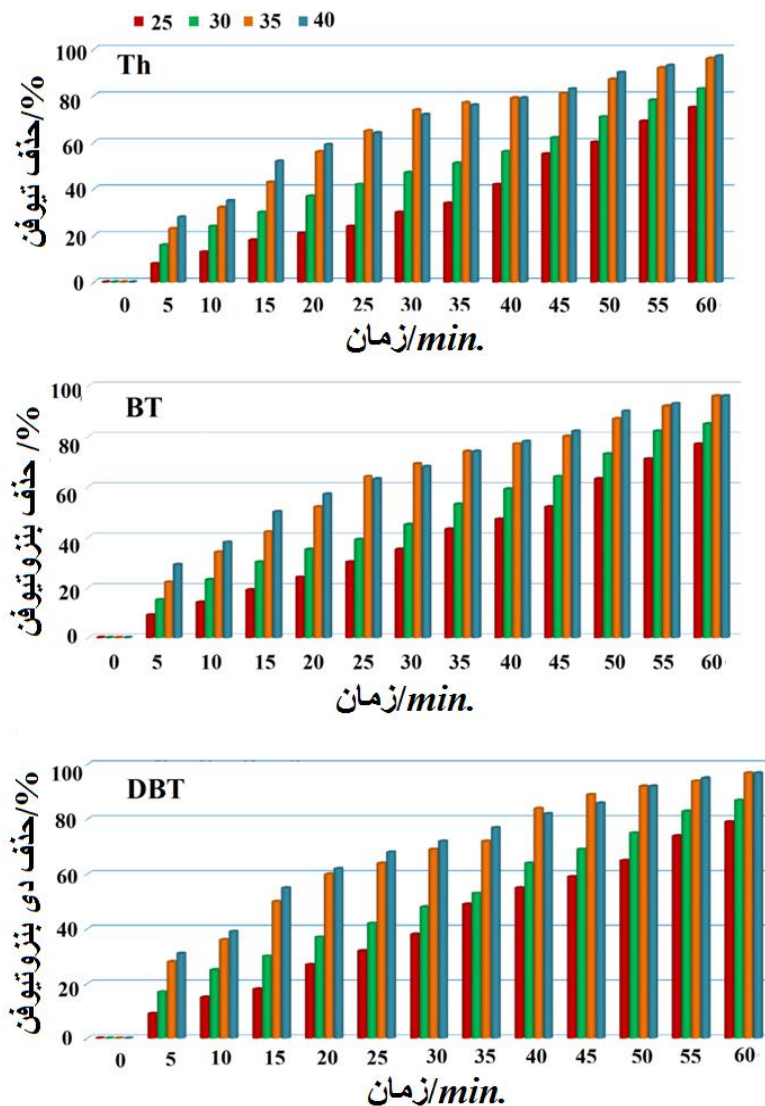
با توجه به نتایجی که در جدول (۲) گزارش شد، مقدار کاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ در گوگردزدایی اکسیداسیونی از عوامل تأثیرگذار بر راندمان حذف گوگرد از بنزین و مدل بنزینی می‌باشد. به منظور اندازه‌گیری غلظت ترکیب های گوگردی در مدل سوخت، محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مشخص (۵۰۰ ppmw) تهیه و مورد تجزیه و تحلیل قرار داده شد. بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده شد که بدون حضور کاتالیزور میزان حذف ترکیبات گوگرددار، دی‌بنزوتیوفن، بنزوتیوفن، تیوفن و بنزین به ترتیب ۱۶، ۱۵، ۱۴ و ۱۳ درصد می‌باشد. در صورتی که با افزایش میزان کاتالیزور تا مقدار ۰/۱ گرم درصد تغییرات گوگرد به ۹۷، ۹۷، ۹۶ درصد و برای بنزین به ۹۷ درصد افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. بدین ترتیب می‌توان میزان بهینه کاتالیزور را محاسبه کرد. در نتیجه مقدار کاتالیزور در میزان عملکرد گوگردزدایی مؤثر می‌باشد.

جدول ۲. اثر مقدار کاتالیزور بر گوگردزدایی اکسیداسیونی بنزین و مدل سوخت توسط کاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$

شماره	کاتالیزور (گرم)	تبادلات (درصد)			
		DBT	BT	Th	بنزین
۱	۰	۱۶	۱۵	۱۴	۱۳
۲	۰/۰۱	۲۷	۲۶	۲۵	۲۴
۳	۰/۰۲	۳۳	۳۲	۲۹	۲۹
۴	۰/۰۳	۳۷	۳۵	۳۵	۳۴
۵	۰/۰۴	۴۳	۴۲	۳۹	۳۹
۶	۰/۰۵	۵۵	۵۴	۵۳	۵۳
۷	۰/۰۶	۶۵	۶۴	۶۲	۶۳
۸	۰/۰۷	۷۹	۷۷	۷۵	۷۶
۹	۰/۰۸	۸۸	۸۷	۸۵	۸۴
۱۰	۰/۰۹	۹۴	۹۳	۹۲	۹۳
۱۱	۰/۱	۹۷	۹۷	۹۶	۹۷
۱۲	۰/۱۱	۹۷	۹۷	۹۶	۹۷
۱۳	۰/۱۲	۹۷	۹۷	۹۶	۹۷

۳-۹- تأثیر دما و زمان در میزان حذف گوگرد با استفاده از کاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$

افزایش دما منجر به افزایش فشار بخار، فعالیت کاتالیزوری و همچنین کاهش ویسکوزیته مایع می گردد در نتیجه منجر به کاهش محدودیت انتقال جرم بین فاز آلی و آبی می شود که همه این عوامل سبب افزایش راندمان واکنش می گردند. ولی با افزایش دما از ۳۵ به ۴۰ درجه سانتیگراد حذف گوگرد کند می شود و این می تواند به دلیل به وجود آمدن واکنش رقابتی، اکسیداسیون و یا تجزیه برای اکسیدانت باشد. اثر دمای واکنش بر گوگردزایی در دمای $(25-40^{\circ}C)$ مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس (شکل ۷) کاهش غلظت دی بنزوتیوفن و گوگرد کل در سوخت مدل و بنزین واقعی ۹۷ و ۹۷٪ می باشد. افزایش دما تا ۴۰ درجه اثر معنی داری بر روند واکنش دارد در حالی که افزایش زمان واکنش تاثیر چندانی بر روند واکنش ندارد. بیشترین عملکرد گوگردزایی ۹۷٪ در ۱ ساعت و دمای ۳۵ درجه به دست آمده است.



شکل ۷- اثر دما و زمان بر گوگردزایی اکسیداسیونی با استفاده از کاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ از مدل های بنزینی تیوفن، بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و $40^{\circ}C$

۳-۱۰- بازیابی کاتالیزور

بطور معمول کاتالیزورها دارای یک طول عمر معین می‌باشند و پس از آن مسموم می‌شوند و به بیان دیگر فعالیت و کارایی آن‌ها کاهش می‌یابد. برای پی بردن به طول عمر هر کاتالیزور می‌توان کاتالیزور را بازیابی کرد و سپس مورد استفاده مجدد قرار داد و پس از انجام واکنش، عملکرد کاتالیزور بازیابی شده در واکنش مورد بررسی، قرار داده شد که نتایج بازیابی کاتالیزور $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ در جدول ۳ خلاصه شد. همانطور که نتایج بدست آمده نشان می‌دهند استفاده مجدد از کاتالیزور بازیابی شده تاثیر چندانی در عملکرد کاتالیزور در فرایند گوگردزایی اکسیداسیونی نداشته است.

جدول ۳. استفاده مجدد از کاتالیزور در گوگردزایی اکسیداسیونی از BT

ردیف	عملکرد جداگانه (درصد)
۱	۹۷
۲	۹۶
۳	۹۵
۴	۹۴
۵	۹۳

۴- نتیجه گیری

به صورت خلاصه نانو کامپوزیت $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ به روش ساده سل-ژل و در شرایط ملایم ساخته شد و پلی اکسومتالات کگینی تک استخلافی بر روی پلیمر PVA تثبیت شد. نتایج ساختارشناسی بیانگر ساخت خوب و یکنواخت کاتالیزور بود. تصاویر SEM از سطح این کاتالیزور نشان دهنده نانو ذره بودن و ساختار کروی یکنواخت کاتالیزور سنتز شده می‌باشد که باعث عملکرد بهتر و مؤثرتر کاتالیزور ساخته شده $(TBA)_4PW_{11}Fe@PVA$ نسبت به پلی اکسومتالات تثبیت نشده $(TBA)_4PW_{11}Fe$ می‌گردد. نتایج بدست آمده در این تحقیق، موثر بودن عملکرد کاتالیزور برای فرآیند گوگردزایی اکسیداسیونی را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج آزمایش‌های بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیزور ساخته شده توانایی زیادی در حذف ترکیبات گوگردی دارد که این میزان درصد حذف ترکیبات گوگردی به ترتیب برای Th, BT, DBT و بنزین، ۹۶، ۹۷، ۹۷ و ۹۶٪ است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که ترتیب حذف ترکیبات حلقوی سولفوردار به صورت زیر می‌باشد: $DBT > BT > Th$. استفاده از این کاتالیزور در گوگردزایی اکسیداسیونی بنزین با موفقیت در شرایط ملایمی صورت گرفته است و بازدهی خوبی در حذف ترکیبات گوگرد دار، دارا می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] X. Zeng, X. Xiao, Y. Li, J. Chen, H. Wang, *Appl. Catal. B: Environ.* **209** (2017) 98.
- [2] P. S. Kulkarni, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **12** (2010) 1139.
- [3] A. S. Ogunlaja, M. J. Coombes, N. Torto, Z. R. Tshentu, *React. Funct. Polym.* **81** (2014) 61.
- [4] W. Wang, S. Wang, H. Liu, Z. Wang, *Fuel* **86** (2007) 2747.
- [5] F. Emanuela, C. Claudia, C.A. Lina, P. Patrizia, C. Francesca, C.G. Anna, G. Giuseppe, C. Giuseppe, *Appl. Surf. Sci.* **331** (2015) 292.
- [6] M. Zhang, W. Zhu, S. Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, Q. Wang, *Chem. Eng. J.* **220** (2013) 328.
- [7] L. Zhang, J. Wang, Y. Sun, B. Jiang, H. Yang, *Chem. Eng. J.* **328** (2017) 445.
- [8] M. M. M. Abd El-Wahab, A. A. Said, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **240** (2005) 109.
- [9] Y. Tian, G. Wang, J. Long, J. Cui, W. Jin, D. Zeng, *Chin. J. Catal.* **37** (2016) 2098.
- [10] W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, Y. Chang, G. Chen, C. Han, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **347** (2011) 8.
- [11] A.F. Shojaei, M.A. Rezvani, M.H. Loghmani, *Fuel Process. Technol.* **118** (2014) 1.
- [12] M. A. Rezvani, F. M. Zonoz, *J. Ind. Eng. Chem.* **22** (2015) 83.
- [13] M. A. Rezvani, M. Oveisi, M. Ali Nia Asli, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **410** (2015) 121.
- [14] M. A. Rezvani, Z. S. Aghbolagh, H. H. Monfared, S. Khandan, *J. Ind. Eng. Chem.* **52** (2017) 42.
- [15] M. A. Rezvani, S. Khandan, N. Sabahi, *Energy Fuels*, **31** (2017) 5472.
- [16] M. A. Rezvani, M. Alinia Asli, M. Oveisi, R. babaei, K. Qasemi, S. Khandan, *RSC Adv.* **6** (2016) 53069.
- [17] M. A. Rezvani, M. Alinia Asli, S. Khandan, H. Mousavi, Z. Shokri Aghbolagh, *Chem. Eng. J.* **312** (2017) 243.
- [18] M. A. Rezvani, S. Khandan, M. Aghmasheh, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* **77** (2017) 321.