

گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات تیوفنی با کاتالیست پایه دار پلی اگزومتال دووسون

مصیب نادری خماری تاجی، محمدرضا دهقانی* و فرهاد بنی شریف دهکردی

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

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۱۴

چکیده

در این تحقیق به منظور حذف ترکیبات گوگردی مقاوم، با استفاده از روش اکسیداسیونی، کاتالیزوری جدید بر پایه نمک دووسون ($H_9P_2W_{15}V_3O_{62}$) و با استفاده از روش سل ژل سنتز گردید. کاتالیزور پیشنهادی دارای ترکیب $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}/TiO_2$ است. ساختار کاتالیزور و نمک با استفاده از روش‌های تشخیصی FT-IR، XRD و UV مورد ارزیابی قرار گرفت و عملکرد آن در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات آروماتیکی بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن (از مقاوم‌ترین ترکیبات گوگردی در برابر اکسایش) مخلوط با نرمال اکتان، تحت شرایط عملیاتی متوسط (فشار اتمسفر و دمای زیر $70^\circ C$) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های راکتوری نشان می‌دهد که کاتالیست سنتز شده دارای عملکرد مناسب (دستیابی به درصد تبدیل ۱۰۰٪ برای دی‌بنزوتیوفن و بیش از ۷۸٪ برای بنزوتیوفن در مدت زمان ۲۰ hr) در گوگردزدایی اکسایشی است. شرایط فرآیندی (دما، مقدار کاتالیست و نسبت مولی اکسیژن به گوگرد) با استفاده از روش طراحی آزمایشات تاگوجی بهینه گردید. شرایط بهینه به صورت، دما $50^\circ C$ نسبت اکسیژن به گوگرد برابر ۶ و مقدار کاتالیست ۷/۵ g/L به دست آمد.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی، ترکیبات تیوفنی، پلی اگزومتال دووسون، تیتانیا، طرحی آزمایش

تاگوجی

مقدمه

به هوا وارد و آلودگی افزایش می‌یابد. به منظور کاستن از میزان انتشار ذرات معلق و اکسیدهای گوگردی سازمان‌های بین‌المللی، مقرراتی به منظور محدود نمودن میزان گوگرد موجود در سوخت‌ها وضع نمودند. در اوایل ژوئن سال ۲۰۰۶ سازمان‌های بین‌المللی، پالایشگاه‌ها را موظف نمودند تا میزان گوگرد سوخت وسایل نقلیه موتوری را تا حد ۱۵ ppmw^۱ کاهش دهند که به‌عنوان سوخت دیزل با گوگرد بسیار پایین^۲ شناخته می‌شود [۱-۴].

مصرف روزافزون فرآورده‌های نفتی جهت تولید انرژی نگرانی‌های گوناگونی را در پی داشته است. از جمله این نگرانی‌ها، آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از انتشار ذرات آلاینده و گازهای آلاینده‌ای چون SO_x و NO_x (عامل باران‌های اسیدی) است. ترکیبات SO_x به نوبه خود باعث مسمومیت کاتالیست موجود در اگزوزهای ماشین می‌شوند. بنابراین دوده بیشتری

1. ppm by Weight
2. Ultra-Low Sulfur Diesel (ULSD)

برای گوگردزدایی از گازوئیل استفاده شد. از آن پس به‌عنوان یکی از کارآمدترین روش‌های واکنشی جهت اکسیداسیون ترکیبات گوگردی مورد استفاده وسیع قرار گرفته است [۱۶]. استفاده از اکسیدکننده آلی (تترا بوتیل هیدروپروکسید)^۷ توسط شرکت شیمیایی لیوندل^۸ که در فرآیندی با کاتالیست بستر ثابت انجام می‌گرفت. به مدت ۵ ماه اجرا و سوختی کمتر از ۱۰ ppmw تولید می‌کرد، اما بنا به دلیل گرانی اکسیدکننده آلی متوقف شد [۱۷]. بر این اساس در این مقاله، به بررسی ساختاری و عملکرد کاتالیست دووسون بر پایه تیتانیا ($H_9P_2W_{15}V_3O_{62}/TiO_2$) و ساخته شده به روش سل ژل در گوگردزدایی اکسایشی از سوخت مدل (انحلال ترکیبات تیوفنی، بنزوتیوفن^۹ و دی بنزوتیوفن^{۱۰} (از مقاوم‌ترین ترکیبات گوگردی در برابر اکسایش)، در حلال نرمال اکتان) پرداخته خواهد شد.

روش کار

مواد

استون با خلوص بالای ۹۹٪، دی اتیل اتر ۹۹/۷٪، آمونیوم مونووانادات ۹۹٪، سدیم فسفات ۹۹٪، سولفوریک اسید ۹۵-۹۸٪، آب اکسیژنه ۳۰٪، تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات ۹۸٪، استیک اسید ۹۹/۸٪، نرمال اکتان ۹۹٪، بنزوتیوفن خالص، دی بنزوتیوفن همگی ساخت شرکت مرک آلمان و سدیم تنگستات دو آبه خالص ساخت شرکت ای سی اسپانیا جهت سنتز کاتالیست و هتروپولی اسید مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز هتروپولی اسید دووسون $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}$

هتروپولی اسید $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}$ به روش اتریت^{۱۱} ساخته شد [۱۸ و ۱۹].

گوگردزدایی هیدروژنی^۱، متداول‌ترین روش گوگردزدایی در پالایشگاه‌های سراسر جهان برای تحقق دستیابی به سوخت با گوگرد بسیار پایین است که در شرایط عملیاتی معمولش (دما $380^\circ C$ و فشار بالاتر از ۵۰ atm) و به گونه‌ای اقتصادی، توانایی حذف ترکیبات مقاوم آروماتیکی (ترکیبات تیوفنی) را تا حد استانداردهای بین‌المللی ندارد. در مقابل گوگردزدایی اکسایشی^۲ به عنوان یک روش جایگزین مناسب، توانایی حذف این دسته از ترکیبات گوگردی در شرایط متعادل‌تر، دمای زیر $100^\circ C$ و فشار اتمسفری، دارا است [۵]. مطالعات نشان داده است، در فرآیندهای اکسایشی کاتالیست مهم‌ترین نقش را به عهده دارد. از میان کاتالیست‌های به کار برده شده تاکنون، پلی‌اگزومتال‌ها^۳ عملکرد بهتری نسبت به سایر کاتالیست‌ها داشته است [۶]. بررسی‌های انجام گرفته بر روی پلی‌اگزومتال‌ها با ساختار دووسون^۴ حاکی از قدرت اکسندگی بالای این دسته از پلی‌اگزومتال‌ها در فرآیند اکسایشی است [۷]. از معایب پلی‌اگزومتال با ساختار دووسون این است که اتم‌های فلزی در موقعیت قطبی فعالیت کمتری دارند اما این نقص به وسیله انعطاف‌پذیری ساختاری پلی‌اگزومتال به راحتی قابل حل است. در این راستا می‌توان اتم‌های موقعیت قطبی را با اتم‌های فعال‌تر جایگزین کرد. در این راستا با توجه به مطالعات قبلی [۹ و ۸] در این کار در موقعیت‌های قطبی، اتم وانادیوم با اتم‌های تنگستات در ساختار پلی‌اگزومتال دووسونی فسفوتنگستات جایگزین گردید. از سوی دیگر، پایه‌دار کردن کاتالیست پلی‌اگزومتال بر روی جامداتی چون تیتانیا عملکرد آن‌ها را در واکنش‌های ناهمگن بهبود می‌بخشد [۱۱ و ۱۰]. تیتانیا^۵ به عنوان یک کاتالیست موثر به خاطر ویژگی‌های عالی آن از جمله ارزان بودن، پایداری حرارتی بالا و غیر سمی بودن آن در فرآیندهای اکسایشی به‌طور گسترده مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفته است [۱۲-۱۵]. روش گوگردزدایی اکسایشی اولین بار در سال ۱۹۹۶ و توسط شرکت پترو استار^۶

1. Hydrodesulfurization (HDS)
2. Oxidative Desulfurization (ODS)
3. Polyoxometalate (POMs)
4. Dawson
5. Titania
6. Petro Star Inc
7. Tert-Butyl Hydroperoxide
8. Lyondell Chemical
9. Benzothiophene (BT)
10. Dibenzothiophene (DBT)
11. Etherate

ساختارشناسی کاتالیست

الگو پراش XRD توسط دستگاه PW1800 با لامپ مس ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) انجام گرفت. الگو پراش در محدوده زاویه تابش (2θ) ۲۰ تا ۷۰ به دست آمد. طیف الکترونیکی فرابنفش - مرئی کاتالیست، به وسیله دستگاه شیمادزو^۱ (UV-2550) اندازه گیری شد. طیف سنجی مادون قرمز کاتالیست با قرص های پتاسیم برمید و به وسیله دستگاه پریکن المر^۲ (Spectrum rx1) انجام شد.

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی از سوخت مدل

در این کار سوخت مدل با استفاده از وزن کردن (با استفاده از ترازو و با دقت 0.0001 g) و حل کردن ترکیبات گوگردی بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن (مقاوم ترین ترکیبات گوگردی)، در نرمال اکتان به دست آمده است. غلظت هر کدام از ترکیبات گوگردی در سوخت مدل 500 ppmw قرار داده شد. در هر آزمایش مقدار 10 cc سوخت مدل برداشته شده و به دمای مورد نظر رسانده می شود، سپس کاتالیست و هیدروژن پراکسید به مقدار مشخص شده، به آن اضافه و بعد از اتمام واکنش در مدت زمان معین، برای تعیین میزان هریک از ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مدل گوگردزدایی شده، از دستگاه کروماتوگرافی گازی شیمیدرزو ۲۰۱۰ که دارای ستون 60 m مدل DB-1 و آشکارساز FID است، استفاده می شود.

شرایط عملیاتی بهینه توسط طراحی آزمایش ها تاگوچی مشخص شد. سطوح محدوده دمایی، مقدار کاتالیست و نسبت های مختلف هیدروژن پراکسید به گوگرد در جدول ۱ به اختصار نشان داده شده است. طراحی آزمایش ها به روش تاگوچی جدول L16 را برای این عوامل و سطوح پیشنهاد نمود، که شرح بیشتر در جدول ۲ به همراه نتایج قرار داده شده است.

ابتدا $1/326 \text{ g}$ از آمونیوم مونووانادات و $1/072 \text{ g}$ از سدیم فسفات را به ترتیب در 100 و 14 cc آب مقطر به طور جداگانه حل می گردد. بعد از انحلال کامل، هر دو محلول با هم مخلوط و سپس 5 cc سولفوریک اسید یک مولار به آن اضافه شد. به مدت 30 hr مخلوط به خوبی هم زده می شود، سپس محلول سدیم تنگستات (شامل $18/7$ گرم سدیم تنگستات در 25 cc آب مقطر) به تدریج به آن اضافه می گردد. پس از اضافه نمودن کامل محلول سدیم تنگستات، محلول به دست آمده تا 30 hr دیگر در دمای اتاق هم زده می شود. در ادامه محلول را به دمای 96°C رسانده، تا بجوشد (محلول قرمز رنگ به دست می آید). به آهستگی با افزایش اسید سولفوریک، pH مخلوط تنظیم می گردد. در ادامه مخلوط در همان دما به حالت رفلاکس قرار داده می شود. بعد از اتمام رفلاکس محلول را سرد و 100 cc دی اتیل اتر به مخلوط اضافه گردیده و کاملاً هم زده شده و به کمک دکانتور جداسازی صورت می گیرد. لایه قرمز رنگ زیرین شامل نمک مورد نظر است.

ساخت کاتالیست $\text{H}_9\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}/\text{TiO}_2$

کاتالیست از بارگذاری نمک پلی اگزومتال به روش سل ژل بر روی پایه تیتانیا ساخته شد. بر اساس مطالعات گذشته [۲۰]، بارگذاری بین 20 تا 30% بهترین عملکرد را خواهد داشت، بنابراین در این کار بارگذاری 25% انتخاب شده است. برای ساخت یک گرم کاتالیست، 0.25 g از نمک پلی اگزومتال $\text{H}_9\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$ در 10 cc آب مقطر حل می شود. سپس این محلول به محلول حاوی $2/8 \text{ cc}$ از تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات در 6 cc از استیک اسید اضافه می گردد. محلول حاصله در دمای اتاق به مدت 30 hr همزده و سپس محلول به دست آمده تا دمای 100°C حرارت داده شده تا ژل تشکیل شود. بعد از تشکیل ژل به مدت 48 hr و تحت دمای 50°C ژل به آرامی خشک و به کاتالیست $\text{H}_9\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}/\text{TiO}_2$ تبدیل می شود.

1. Shimadzu
2. Perkin Elmer

جدول ۱ پارامترها و سطوح بررسی شده در واکنش

ردیف	فاکتور	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
۱	دما (°C)	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
۲	مقدار کاتالیست (g/L)	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
۳	نسبت مولی مختلف هیدورژن پراکسید به گوگرد (O/S)	۲	۴	۶	۸

جدول ۲ نتایج بررسی شرایط عملیاتی با طراحی آزمایش تاگوچی

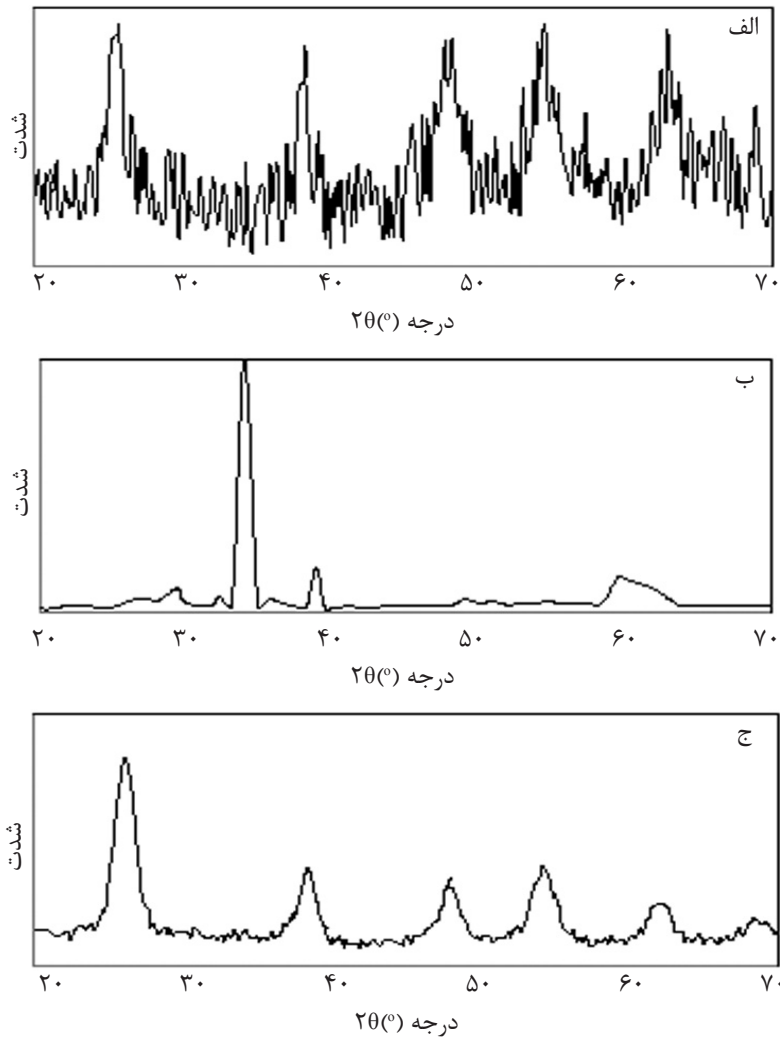
آزمایش	دما (°C)	نسبت مولی مختلف هیدورژن پراکسید به گوگرد	مقدار کاتالیست (g/L)	درصد دی بنزوتیوفن باقی مانده در نمونه	درصد بنزوتیوفن باقی مانده در نمونه
۱	۵۰	۲	۲/۵	۳/۶۸۷	۳۷/۳۷۵
۲	۵۰	۴	۵	۹/۳۷۵	۳۷/۵
۳	۵۰	۶	۷/۵	۰	۲۱/۲۱
۴	۵۰	۸	۱۰	۱۶/۸۷۵	۲۳/۷۵
۵	۶۰	۲	۵	۳۰	۲۶/۲۵
۶	۶۰	۴	۲/۵	۴۳/۷۵	۵۶/۲۵
۷	۶۰	۶	۱۰	۱۶/۸۷۵	۵۶/۲۵
۸	۶۰	۸	۷/۵	۲۴/۱۸	۴۶/۷۵
۹	۷۰	۲	۷/۵	۲۶/۵	۳۷/۸۱
۱۰	۷۰	۴	۱۰	۶۲/۵	۶۳/۶۲۵
۱۱	۷۰	۶	۲/۵	۲۶/۵	۵۰
۱۲	۷۰	۸	۵	۳۷/۵	۵۰
۱۳	۴۰	۲	۱۰	۷۰/۶۲۵	۶۵/۶۲۵
۱۴	۴۰	۴	۷/۵	۴۶/۸۷۵	۶۲/۵
۱۵	۴۰	۶	۵	۳۱/۲۵	۵۹/۳۷۵
۱۶	۴۰	۸	۲/۵	۱۵/۶۲۵	۵۹/۳۷۵

نتایج و بحث

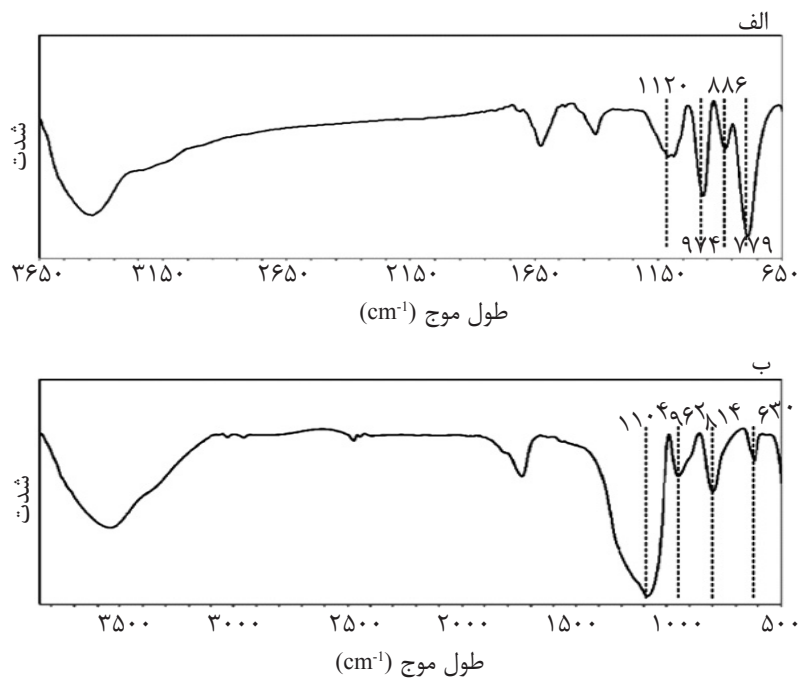
آنالیزهای تشخیصی

الگوی XRD مربوط به تیتانیا، پلی‌اگزومتال و کاتالیست نهایی به ترتیب در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود یک پیک بسیار تیز در الگو هتروپلی‌اسید در $2\theta = 34^\circ$ وجود دارد که بیانگر کریستالیزاسیون بالای نمک پلی‌اگزومتال است. همچنین از شکل ۱ قسمت (ب) می‌توان دریافت که پلی‌اگزومتال از ناخالصی بسیار پایین برخوردار بوده و این بیانگر ساخت خوب پلی‌اگزومتال است. از طرفی

شکل ۱ قسمت (الف) مربوط به تیتانیای خالص و فاز یکدست آنتاز است [۲۱]. از مقایسه هر سه قسمت شکل ۱ می‌توان دریافت که تنها یک لایه نازک از پلی‌اگزومتال بر روی کاتالیست قرار دارد و عمده پیک‌های مشاهده شده از در کاتالیست نهایی (قسمت ج) مربوط به تیتانیا است. نتایج حاصل شده به کارهای انجام شده قبلی مانند [۲۲] بسیار نزدیک است. شکل ۲ مربوط به نتایج آزمایش FT-IR است، که کنش و واکنش بین مولکولی در قفسه نمک پلی‌اگزومتال را نشان می‌دهد.

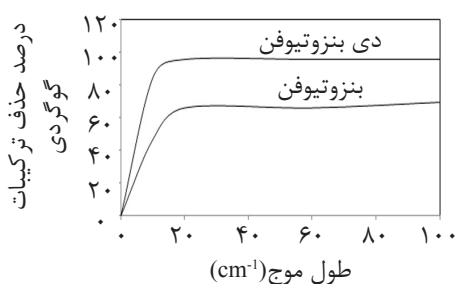


شکل ۱ الگوی XRD مربوط به (الف) تیتانیا، (ب) $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}$ و (ج) $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}/TiO_2$



شکل ۲ تصویر FT-IR (الف) $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}$ و (ب) $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}/TiO_2$

فلزی وانادیوم و تنگستن باعث تشکیل گونه‌های پراگزومتال^۱ می‌شود. فعالیت کاتالیست به تشکیل پایدار این گونه‌های و همچنین به تعداد گونه‌های پراگزومتال بستگی دارد. کاتالیست بعد از دریافت اکسیژن بلافاصله آن را به ترکیبات گوگردی داده و آن‌ها را به ترکیبات اکسیدی معادل تبدیل می‌کند. مطابق با شکل ۴ واکنش بعد از گذشت ۲۰ hr به تعادل می‌رسد. بنابراین در ادامه برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی از زمان واکنشی ۲۰ hr استفاده شد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۱ نشان می‌دهد، کاتالیست مورد استفاده در اکسایش گوگرد بسیار موثر عمل کرده و توانسته تا ۱۰۰٪ دی‌بنزوتیوفن را حذف کند. همچنین در مدت زمانی واکنشی بسیار پایین (۲۰ hr) با توجه به مقایسه با سایر مطالعات [۶]، توانسته بنزوتیوفن را تا ۷۸/۷۸٪ تبدیل کند که حاکی از توانایی بالا و منحصر به فرد کاتالیست در گوگردزایی از سوخت مدل است. با توجه به نتایج طراحی آزمایش‌ها دمایی عملیاتی بهینه ۵۰°C است و دلیل ضعیف‌تر شدن نتایج در دمای بالاتر می‌تواند نتیجه تبدیل آب اکسیژنه به آب باشد که در آن اکسیژن بدون شرکت مؤثر در واکنش از شرایط عملیاتی خارج می‌شود. بنابراین اکسیژن به درستی به کاتالیست انتقال پیدا نمی‌کند. همچنین مقدار بهینه کاتالیست که از تجزیه و تحلیل نرم‌افزار Mini Tab (شکل ۴) به‌دست آمده برابر ۷/۵ g/L و نسبت مولی اکسیژن به گوگرد برابر با ۶ تعیین گردید.

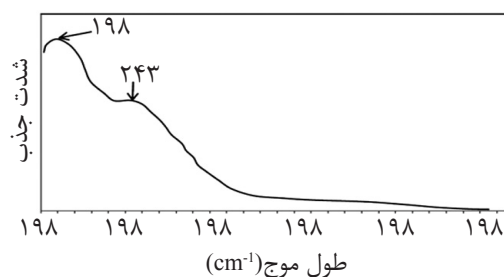


شکل ۴ بررسی زمان تعادلی واکنش در دمای ۶۰°C، مقدار کاتالیست ۱۰ g/L و نسبت مولی گوگرد به اکسیژن ۴.

چهار باند تشخیصی برای ساختار دووسون در ۷۹۲، ۸۸۶، ۹۷۴ و 1120 cm^{-1} وجود دارد، به ترتیب مربوط به پیوندهای $M-O_c$ ، $M-O_e$ ، $M-O_f$ ، $M-O_g$ و $P-O$ است. که در آن M بیانگر تنگستن یا وانادیوم است. $M-O_c$ - M پیوند بین لبه‌های MO_6 و MO_6 پیوند $M-O_f$ - M پیوند انتهایی بین گوشه‌های MO_6 و همچنین $M-O_e$ پیوند انتهایی فلز و اکسیژن است [۲۳ و ۲۴]. از مقایسه دو قسمت شکل ۲ می‌توان دریافت که بعد از بارگذاری، ساختار پلی‌اگزومتال به هم نخورده است. شکل ۳ طیف بینی حاصل از پودر پلی‌اگزومتال، شامل باندهای جذب طیف UV را نشان می‌دهد، انتقال بار بین اتم اکسیژن و اتم فلزات وانادیوم و تنگستن به صورت دو پیک جذب با شدت متوسط در ۱۹۵ و 258 nm وجود دارد. پیک 243 nm مربوط به انتقال بار $(O^{2-} \rightarrow W^{6+})$ جایی که اتم تنگستن در پیوند $M-O_c$ - M قرار دارد و پیک 198 nm به خاطر انتقال از اکسیژن به فسفر $(O \rightarrow P)$ است [۲۵].

نتایج راکتوری

شرایط بهینه عملیاتی با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی تعیین شد. در جدول ۱ تعداد آزمایش‌ها و همچنین شرایط عملیاتی و درصد حذف ترکیبات گوگردی قابل مشاهده است. هر آزمایش سه بار تکرار شد، که میانگین نتایج برای هر آزمایش در این جدول گزارش شده است. به دلیل انتخاب آب اکسیژنه به‌عنوان عامل اکسنده، محصولات حاصل از واکنش شامل آب، سولفون و سولفو اکسید است. آب اکسیژنه با دادن اکسیژن به اتم‌های

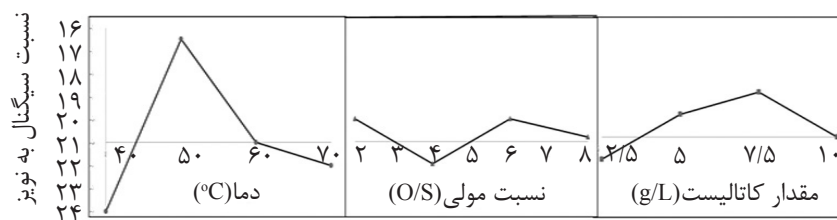


شکل ۳ تصویر UV از $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}$

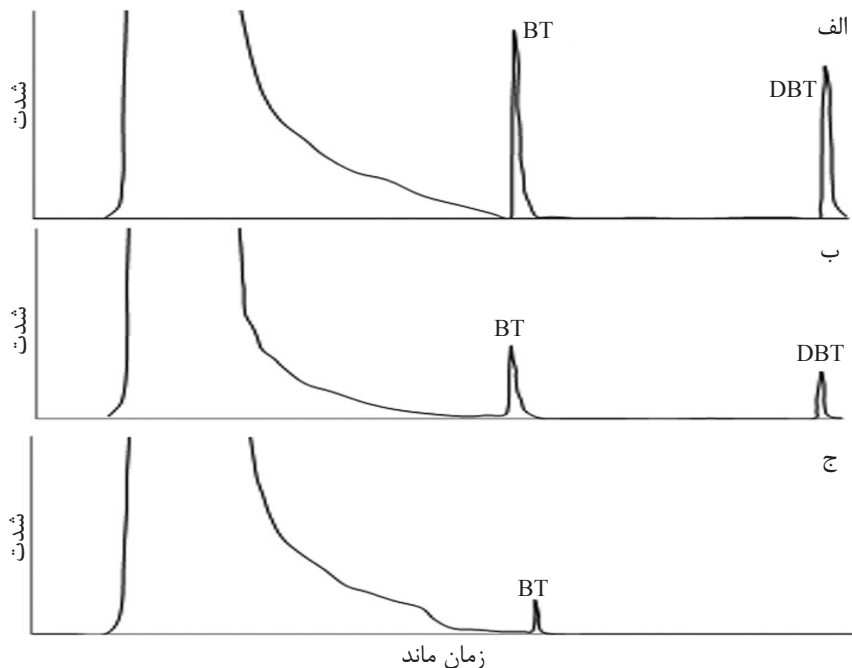
کاتالیست را ۱۰ g/L گزارش کردند، مقایسه شرایط مذکور نشان می‌دهد فعالیت کاتالیست مورد استفاده در این مطالعه در مقایسه بسیار بالاتر است. کاتالیست یان و همکاران، نوع کگین^۲ است، بنابراین در این کار نشان داده می‌شود، که پلی‌اکزومتال نوع دووسون در صورت اصلاح، برتری چشم‌گیری نسبت به نوع کگین دارد. با توجه به اینکه زمان واکنش در کار یان و همکاران، برابر ۲ hr اعلام شده است، که با زمان مورد استفاده در این مطالعه قابل قیاس نیست. برتری ساختار دووسون بر نوع کگین بیش از پیش آشکار می‌گردد. همچنین در شکل ۶ روند تغییرات غلظت در دستگاه کروماتوگرافی گازی مشاهده می‌شود.

از شکل ۵ که مربوط به آنالیزنسبت سیگنال به نویز (S/N Ratio) است مقادیر بهینه در اعداد مطروح برای هر عامل نشان داده شده است. برای تعیین میزان نسبت S/N "بزرگ‌تر بهتر"^۱ هدف بوده است. همچنین می‌توان دریافت که پارامتر دما به دلیل نوسانات بالاتر، بیشترین اثر را بر فرآیند گوگردزدایی می‌گذارد. شرایط بهینه جهت بررسی تکرارپذیری آزمایش‌ها سه بار تکرار گردید که میانگین خطا بین هر بار تکرار در حدود ۰.۶٪ است و تبدیل کامل دی‌بنزوتیوفن در هر بار تکرار مشاهده شد.

یان و همکاران [۲۰] شرایط بهینه را دمای ۶۰ °C، نسبت مولی اکسیژن به گوگرد ۱۲ و مقدار



شکل ۵ آنالیز نسبت سیگنال به نویز.



شکل ۶ روند تغییرات غلظت در دستگاه کروماتوگرافی گازی الف- تزریق اولیه، ب- در میان تزریق و ج- انتهای واکنش

1. Bigger is better.
2. Keggin

نتیجه‌گیری

فشار پایین به خوبی قادر به حذف ترکیبات تیوفنی بود. با توجه به عملکرد مناسب کاتالیست پیشنهاد می‌شود شرایط بهینه عملیاتی در یک راکتور پیوسته به‌عنوان گام بعدی به‌دست آید و هزینه‌های عملیاتی آن با روش گوگردزدایی متداول یعنی گوگردزدایی هیدروژنی انجام گیرد.

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 کاتالیست $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}/TiO_2$ با استفاده از روش اتریت جهت ساخت هتروپلی اسید دووسون $H_9P_2W_{15}V_3O_{62}$ و سل ژل ساخته شد. نتایج ساختار شناسی بیانگر سنتز خوب و یکنواخت کاتالیست بود. نتایج راکتوری نشان داد کاتالیست در تحت شرایط بهینه (دما $50^\circ C$ نسبت اکسیژن به گوگرد برابر ۶ و مقدار کاتالیست $7/5 g/L$) و مدت زمان پایین (۲۰ hr) توانسته بود دی‌بنزوتیوفن را به‌طور کامل حذف و همچنین بنزوتیوفن را نیز تا بالای ۷۸٪ حذف کند. این نتایج موثر بودن عملکرد کاتالیست برای فرآیند گوگردزدایی اکسایشی را نشان می‌دهد. همچنین شرایط عملیاتی نشان داد که کاتالیست در دما و

مراجع

- [1]. Mariq M. M., Chase R. E., Xu N. and Laing P. M., "The effects of the catalytic converter and fuel sulfur level on motor vehicle particulate matter emissions light duty diesel vehicles," Environ. Sci. Technol., Vol. 36, pp. 283-282, 2002.
- [2]. Shah S. D., Cocker D. R., Miller W. J. and Norbeck J. M., "Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines," Environ. Sci. Technol., Vol. 38, pp. 2544-2550, 2004.
- [3]. Zhang J., He K., Ge Y. and Shi X., "Influence of fuel sulfur on the characterization of PM10 from a diesel engine," Fuel., Vol. 88, pp. 504-510, 2009.
- [4]. Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J. D. and Lawson W. K., "Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles," J. Air Waste Manage. Assoc., Vol. 54, pp. 1138-1150, 2004.
- [5]. Wang D., Qian E. W., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T., "Oxidative desulfurization of fuel oil: part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide," Appl. Catal. A Gen., Vol. 253, pp. 91-99, 2003.
- [6]. Omwoma S. and Thouvenot R., "Environmentally benign polyoxometalate materials," Coordin. Chem. Rev., Vol. 286, pp. 17-29, 2015.
- [7]. Yongna Z., Lu W., Yuliang Z., Zongxuan J. and Can L., "Ultra-deep oxidative desulfurization of fuel oil catalyzed by dawson-type polyoxotungstate emulsion catalysts," Chinese J. Catal., Vol. 32, pp. 235-239, 2011.
- [8]. Zhao P., Leng Y., Wang J., "Heteropolyanion-paired cross-linked ionic copolymer: An efficient heterogeneous catalyst for hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide," Chem. Eng. J., Vol. 204-206, pp. 72-78, 2012.
- [9]. Yamaura T., Kamata K., Yamaguchi K. and Mizuno N., "Efficient sulfoxidation with hydrogen peroxide catalyzed by a divanadium-substituted phosphotungstate," Catal. Today, Vol. 203, pp. 76-80, 2013.
- [10] Costa V.V., Rocha K.A., Kozhevnikov I. and Gusevskaya E., "Isomerization of styrene oxide to phenylacetalde

- hyde over supported phosphotungstic heteropoly acid," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 383, pp. 217–220, 2010.
- [11]. Su K., Li Z., Cheng B., Zhang L., Zhang M. and Ming J., "The studies on the Friedel–Crafts acylation of toluene with acetic anhydride over HPW/TiO₂," *Fuel Process. Technol.*, Vol. 92, pp. 2011-2015, 2011
- [12]. Bando K.K., Sayama K., Kusama H. and Okabe K., "In-situ FT-IR study on CO₂ hydrogenation over Cu catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol.165, pp. 391-409, 1997.
- [13]. Sakulphaemaruehai S., Pavasupree S., Suzuki. Y. and Yoshikawa S., "Photocatalytic activity of titania nanocrystals prepared by surfactant-assisted templating method-Effect of calcination conditions," *Materials Letters.*, Vol. 59, pp. 2965-2968, 2005
- [14]. Sclafani A., Palmisano L. and Schiavello M., "Influence of the Preparation Methods of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion," *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, pp. 829-832, 1990.
- [15]. Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T., "Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 111, pp. 5259-5275, 2007.
- [16]. Ramírez-Verduzco L.F., Murrieta-Guevara F, García-Gutiérrez J. L., Martín-Castañón R. S., Martínez-Guerrero M. C., Montiel-Pacheco M. C., Mata-Díaz. R., "Desulfurization of middle distillates by oxidation and extraction process," *Petrol. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp. 129-139, 2004.
- [17]. Zou C., Zhao P., Ge J., Qin Y., Lou P., "Oxidation/adsorption desulfurization of natural gas by bridged cyclodextrins dimer encapsulating polyoxometalate," *Fuel*, Vol. 104, pp. 635-640, 2013.
- [18]. Cheng L., Dong S., "A novel potentiodynamic method of electrochemical growth for layer-by-layer film formation based on electrostatic interaction," *Electrochem. Commun.*, Vol. 1.5, pp. 159-162, 1999.
- [19]. Dai L.Y., Shan Y.K., He M.Y., "Synthesis and structure of tetrabasic tungstomolybdosilic complex with cobalt: K₄H₂ [SiW₇Mo₄Co (H₂O) O₃₉].22H₂O," *J. Mol. Struct.*, Vol. 644(1), pp. 165-170, 2003.
- [20]. Yan X.M., Mei P., Lei J., Mi Y., Xiong L., Guo L., "Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/TiO₂ nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst". *J. Molec. Catal. A Chem.*, 304(1), pp. 52-57, 2009.
- [21]. Shojaei A.F., Rezvani M.A., Loghmani M.H., "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.
- [22]. Tang L., Luo G., Kang L., Zhu M., Dai B., "A novel [Bmim]PW/HMS catalyst with high catalytic performance for the oxidative desulfurization process," *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 30 (2), pp. 314-320, 2013.
- [23]. Haber J., Pamin K., Matachowski L., Mucha D., "Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 256, pp. 141-152, 2003.
- [24]. Wu N., Li B., Ma W., Han Ch., "Synthesis of lacunary polyoxometalate encapsulated into hexagonal mesoporous silica and their catalytic performance in esterification," *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol.186, pp. 155-162, 2014.
- [25]. Huang W., Zhu W., Li H., Shi H., Zhu G., Liu H., Chen G., "Heteropolyanion-based ionic liquid for deep desulfurization of fuels in ionic liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.49, pp. 8998-9003, 2010.