

شیمی سبز و فناوری های پایدار



تأثیر مشخصات بستر بر کارایی کاتالیست های ناهمگن فسفومولیبدیک اسید تثبیت شده روی نانوکاربید بور و سیلیکای متخلخل SBA-15 در اکسایش دی بنزوتیوفن

الهام پیله فروشان قزوینی^۱، اعظم اکبری^{*۲}، محمدرضا امیدخواه^۳ ^۱ گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران ^۲ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران ^۳ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران Email: ^{*} a.akbari@ccerci.ac.ir (A. Akbari)

چکیدہ

ویژگی های ساختاری بستر کاتالیستی نقش مهمی در عملکرد کاتالیزوری فسفومولیبدیک اسید (H₃PM0₁₂O₄₀) به عنوان یک کاتالیست فعال شناخته شده در واکنش گوگردزدایی اکسایشی دارد. در این مقاله از دو بستر کاتالیستی مختلف (نانو کاربید بور و سیلیکای متخلخل سنتزی SBA-15) جهت تثبیت فسفومولیبدیک اسید استفاده شده و میزان کارایی کاتالیستهای سنتزی در SBA-15 یوگردزدایی اکسایشی سوخت مدل مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه ویژگیهای ساختاری دو بستر، سیلیکای SBA-15 سنتز شده مساحت سطح ویژه بالا و منحصر به فردی (R²g) ۲۸۱ م²g) نسبت به بستر کاتالیستی نانوکاربیدبور (²g) m²/g)، داشته است. ویژگیهای ساختاری مناسب SBA-15، منجر به افزایش چشمگیر کارایی کاتالیست معرفی و ساختار آن با استفاده از آزمونهای ساختاری مناسب SBA-15، منجر به افزایش چشمگیر کارایی کاتالیست معرفی و ساختار آن با استفاده از آزمونهای SEM، FT-IR، RAC و ایزوترمهای جذب و دفع نیتروژن شناسایی شد. تأثیر عوامل ارگذار بر میزان بازده فرآیند (شامل نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد، دما و زمان واکنش) مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد. برابر با ۸، با استفاده از آزمونهای ۶۵-SBA و ایزوترمهای جذب و دفع نیتروژن شناسایی شد. تأثیر عوامل بازده حذف دی بنزوتیوفن در شرایط بهینه دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، مدت زمان ۲۰۱ دقیقه و نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد ایر گذار بر میزان بازده فرآیند (شامل نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد، دما و زمان واکنش) مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد. میرفی و ساختار آن با استفاده از آنالیستهای ۲۰۱۵ درجه سانتیگراد، مدت زمان ۲۰۱۰ دقیقه و نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد برابر با ۸، با استفاده از کاتالیستهای در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی میباشد. بعلاوه کاتالیست به بالیست موان کارآیی کاتالیست-رسبد. بر اساس نتایج به دست آمده ویژگیهای ساختاری بسترهای کاتالیستی یک عامل اساسی اثرگذار بر میزان کارآیی کاتالیست-های ناهمگن پلی اکسومتالاتی در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی میباشد. بعلاوه کاتالیست پیشنهادی دار بر میزان کارآیی کاتالیست-برون کاهش فعالیت در چهار واکنش متوالی بازیابی و استفاده شد.

واژگان كليدى: كاربيد بور؛ SBA-15؛ گوگردزدايى اكسايشى؛ كاتاليست ناهمگن؛ فسفوموليبديك اسيد؛

مقدمه

ترکیبات گوگردی موجود در سوختهای هیدروکربنی علاوه بر ایجاد مشکلاتی چون خوردگی تجهیزات پالایشگاهی و مسمومیت مبدلهای کاتالیستی، در حین احتراق در موتور خودروها به SO_X تبدیل شده که یکی از مهم ترین عوامل آلاینده محیط زیست محسوب می شود. بنابراین، در دو دهه اخیر قوانین بسیار سختگیرانهای توسط بسیاری از کشورها برای کاهش میزان گوگرد موجود در سوختهای حمل و نقل وضع شده است [٦٩]. از این رو، تحقیقات بسیاری بر روی کاهش میزان ترکیبات گوگردی موجود در سوختهای هیدروکربنی متمرکز شده اند. گوگردزدایی هیدروژنی^۱ متداول ترین فرآیند گوگردزدایی مورد استفاده در پالایشگاهها و تنها فرآیند صنعتی است که به طور گسترده برای حذف و یا کاهش میزان ترکیبات گوگردی موجود در سوختهای هیدروکربنی مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. مهم ترین مشکل این فرآیند عدم توانایی آن در حذف کامل ترکیبات گوگردی مقاوم در شرایط عملیاتی معمول میباشد. از این رو، دستیابی به گوگردزدایی عمیق از سوختهای هیدروکربنی با استفاده از فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی مستلزم شرایط عملیاتی سخت شامل دما و فشار بسیار بالا و مصرف زیاد گاز هیدروژن میباشد؛ که این فرآیند را از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی سازد [۴]. در نتیجه، فرآیندهای گوگردزدایی غیرهیدروژنی به عنوان فرآیندی جایگزین و یا مکمل برای فرآيند گوگردزدايي هيدروژني مورد بررسي قرار گرفته و توسعه يافته اند [۹–۵]. در ميان اين فرآيندها، گوگردزدايي به روش اکسایش^۲ به دلیل داشتن مزایای متعدد از قبیل راندمان بالا، شرایط عملیاتی ملایم (دمای پایین، فشار اتمسفری و…) و واکنش پذیری بالای ترکیبات گوگردی مقاوم در این فرآیند مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۱۰]. در این فرآيند مقاوم ترين تركيبات گوگردي به راحتي اكسيد شده و محصولات اکسایش که عمدتاً سولفون و یا سولفوکسیدهای

بسیار قطبی هستند، به راحتی با روش استخراج توسط حلال-های قطبی و یا جذب توسط جاذبهای جامد، جدا می شوند [۱۰]. مطالعات اخیر در زمینه یافتن کاتالیستهای مناسب برای فرآیند گوگردزدایی اکسایشی، منجر به توسعه کاتالیستهای متعددی برای این فرآیند شده و نتایج حاصل نشان داده است که ترکیبات پلی اکسومتالاتی^۳ (POMs) یکی از کارآمدترین کاتالیستها در این فرآیند بوده است [۱۲-۱۱]. با این حال، مساحت سطح ویژه اندک و حلالیت بالا در بسیاری از حلالهای آبی و آلی به عنوان مهم ترین موانع استفاده از این ترکیبات به عنوان کاتالیست در نظر گرفته می شوند [۱۳]. از این رو، در سال های اخیر تثبیت انواع مختلف این ترکیبات بر روی بسترهای مختلف و استفاده از آنها به عنوان کاتالیستهای ناهمگن در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی مورد توجه قرار گرفته است [۱۴–۱۷]. در میان بسترهای کاتالیستی متخلخل، سیلیکای SBA-15 به دلیل دارا بودن ویژگیهای ساختاری مناسب مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۱۸]. علاوه بر این، در دهه گذشته استفاده از ترکیباتی مانند نیترید کربن، گرافن، نیترید بور و کاربید بور که در ساختار خود دارای عناصر کربن و بور هستند به طور گسترده در زمینه کاربردهای کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفته است. با این وجود، تا کنون تنها گزارشهای معدودی در زمینه کاربردهای کاتالیستی کاربید بور گزارش شده که در زمینههایی غیر از گوگردزدایی اکسایشی بوده است. کاربید بور دارای ویژگیهای منحصر به فردی مانند مقاومت بالا در برابر اکسایش، پایداری شیمیایی در محیطهای اسیدی و بی اثر بودن در محیط واکنش میباشد. از این رو، در صورت استفاده از این ترکیب به عنوان بستر کاتالیستی، این ویژگی می تواند منجر به افزایش طول عمر و کاهش میزان مصرف کاتالیست گردد [۲۰–۱۹]. در این تحقیق، برای اولین بار نانوكاربيد بور به عنوان بستر براى تثبيت پلى اكسومتالات جهت سنتز كاتاليست ناهمگن برای فرآيند گوگردزدايی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین بستر

³ polyoxometalates

¹ Hydrodesulfurization

² Oxidative desulfurization

کاتالیستی متفاوت سیلیکای SBA-15 نیز سنتز شده و تثبیت پلی اکسومتالات روی این بستر نیز انجام شده است. اثر ویژگیهای ساختاری بسترها بر میزان کارایی کاتالیست-های ناهمگن سنتز شده در فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. بستر کاتالیستی بهینه برای تثبیت جزء فعال بستر کاتالیستی بهینه برای تثبیت جزء فعال استفاده از آزمونهای مختلف مورد بررسی بیشتر قرار گرفت. علاوه بر این، شرایط عملیاتی فرآیند شامل دمای واکنش، زمان واکنش و میزان عامل اکسنده مصرفی مورد مطالعه قرار گرفت و بهینه شد.

بخش تجربى

مواد شيميايي

ماده فعال سطحی کوپلیمر سه بلوکه غیر یونی پلورونیک P123 [(پلی(اتیلن گلیکول)-بلوک-پلی(پروپیلن گلیکول)-بلوک-پلی(اتیلن گلیکول)، بلوک-پلی(پروپیلن گلیکول)-(EO₂₀PO₇₀EO₂₀, average و نانو کاربید بور از $M_a=5800$] از شرکت سیگما-آلدریچ و نانو کاربید بور از شرکت یو اس-ریسرچ (۸۹۰، ۹۹۲)، هیدروکلریک اسید شرکت یو اس-ریسرچ (۸۹۰، ۲EOS)، هیدروکلریک اسید تترا اتیل ارتوسیلیکات (۸۹۰، ۹۹۲)، هیدروکلریک اسید (۲۷٪، HCl)، اتانول (۸۹۰، ۹۹۲)، هیدروکلریک اسید اسید هیدرات (۸۹۰، ۹۹۲)، هیدروژن پراکسید (۲۹۵% Wt)، دی (۲۹۵٪، ۹۹٪)، هیدروژن پراکسید (CH₃CH₂O₁O₁O₁O)، و اتیل (۸۹٪)، هگزادکان (۸۹۰، ۹۹۲)، از شرکت شیمیایی مرک نخریداری شد و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

روشهای تعیین مشخصات کاتالیست

به منظور بررسی ساختار کریستالی و شناسایی کیفی فازهای بلوری گونههای شیمیایی موجود در بستر کاتالیستی و کاتالیست ناهمگن سنتز شده، از آزمونهای پراش پرتو ایکس

با زاویه کوچک (S-XRD) در محدوده زاویه θ بین ۵-۵/۰ استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه Bruker با فلز هدف مس و اشعه با ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، ۳۰ میلی امپر و طول موج متوسط $\lambda=1/3^{\mu}$ آنگستروم انجام شد. برای شناسایی پیوندهای شیمیایی وگروههای عاملی موجود در بستر کاتالیستی و کاتالیست ناهمگن سنتز شده، از آزمون طيف سنجى مادون قرمز با تبديل فوريه $(FT-IR)^{r}$ و دستگاه Perkin Elmer استفاده شد که قادر است با cm^{-1} استفاده از قرص KBr در دمای محیط و در ناحیه ۴۰۰۰-۴۰۰۰ طیف عبور و جذب نمونهها را اندازه گیری کند. به منظور بررسی مورفولوژی بستر کاتالیستی و کاتالیست ناهمگن سنتز شده، اندازه تقریبی ذرات و تجمع احتمالی آنها از آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی ^۳(SEM) و دستگاه TESCAN Vega3، با ولتاژ ۲۰ kV استفاده شد. به منظور تعیین مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه حفرات و حجم کلی حفرات بستر کاتالیستی و کاتالیست ناهمگن سنتز شده، از آزمون ^۴ BELSORP-mini II و دستگاه BELSORP-mini II استفاده شد. همچنین برای شناسایی شکل حفرات و تعیین توزیع اندازه آنها به ترتیب ایزوترمهای جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ K و روش ^۵ BJH مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز كاتاليست

سنتز بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15 با استفاده از فرآیند سل-ژل⁶ و سنتز سیلیکای SBA-15 با استفاده از فرآیند سل-ژل⁶ و مطابق با روش سیاری و همکارانش [۲۱] (شکل ۱) انجام شد. در روش معمول سنتز، ۲ گرم از ماده فعال سطحی پلورونیک P123 به مخلوطی متشکل از ۶۰ گرم محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار و ۱۵ گرم آب مقطر افزوده شد و به مدت یک شب در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد همزده شد تا محلولی کاملاً یکنواخت و شفاف به دست آمد. سپس، ۴/۲۵ گرم تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به صورت قطره قطره و تحت

¹ Small-Angle X-Ray Diffraction

² Fourier-transform infrared spectroscopy

³ Scanning electron microscope

⁴ Bruauer-Emett-Teller

⁵ Barrett-Joyner-Halenda

⁶ Sol-gel method

همزدن شدید به محلول افزوده شد. پس از مدت زمان ۵ دقیقه همزدن محلول واکنش متوقف شد. در مرحله بعد، محلول واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجهی سانتیگراد در حالت ایستا باقی ماند. پس از آن، محلول واکنش به ظرفی از جنس پلی پروپیلن منتقل شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. در نهایت، رسوب سفید رنگ به دست آمده با استفاده از فیلتراسیون تحت خلاء جمع آوری و با آب مقطر شسته شد، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۸ درجه سانتیگراد خشک شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۵۰ درجهی سانتیگراد در اتمسفر هوا کلسینه شد.



تحت همزدن در دمای محیط در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد. سپس، ۲/۳ گرم از بستر کاتالیستی (سیلیکای -SBA 15 یا نانو کاربید بور) به محلول فسفومولیبدیک اسید افزوده شد و سوسپانسون حاصل، به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد. در نهایت، رسوب به دست آمده با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا شد، سه مرتبه با اتانول شسته شد و به صافی از محلول جدا شد، سه مرتبه با اتانول شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شد. مدت ۲۱ ساعت در دمای ۱۹ درجه سانتیگراد خشک شد. H3PM012O40/Nano B4C نامگذاری شدند که میزان بارگذاری جزء فعال کاتالیستی فسفومولیبدیک اسید در هر یک از آن ها برابر با 20 سر ۲۰ wt.

۲۲]. در روش معمول سنتز، ۰/۰۶۶ گرم فسفومولیبدیک اسید



شکل ۱. مراحل سنتز بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15 سنتز کاتالیستهای ناهمگن پلی اکسومتالاتی تثبیت جزء فعال کاتالیستی فسفومولیبدیک اسید بر روی بسترهای نانو کاربید بور و سیلیکای SBA-15 با روش تثبیت فیزیکی تلقیح مرطوب (شکل ۲) انجام گرفت [۲۳-

شکل ۲. مراحل سنتز کاتالیست های ناهمگن پلی اکسومتالاتی روش انجام واکنشهای گوگردزدایی اکسایشی و تعیین میزان بازده فرآیند

طیفهای XRD با زاویه کوچک مربوط به نمونه های بستر BA-15 سنتزى و كاتاليست -BA-15 سنتزى و 15 در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف مربوط به بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15، سه پیک مجزا از بازتاب صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) را نشان می دهد. وجود این پیکها در مکان معین خود در الگو، تشکیل ساختار دو-بعدی منظم شش وجهی سیلیکای SBA-15 با گروه فضایی p6mm را تأیید مینمایند. همانطور که در شکل مشاهده مى شود، طيف كاتاليست H3PMO12O40/SBA-15 نيز مشابه با بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15 میباشد که حفظ ساختار دو- بعدی منظم شش وجهی سیلیکای -SBA 15 را یس از تثبیت جزء فعال کاتالیستی H₃PMo₁₂O₄₀ تأييد مىنمايد. با اين حال، تثبيت جزء فعال كاتاليستى فسفوموليبديک اسيد بر روى بستر كاتاليستى SBA-15، منجر به کاهش تدریجی شدت پیکهای مشخصه سیلیکای SBA-15 و تغییر مکان جزئی این پیکها به سمت زوایای بزرگتر می شود. این تغییرات به اتصال موفقیت آمیز جزء فعال كاتاليستى H₃PMo₁₂O₄₀ در كانالهاى بستر كاتاليستى SBA-15 نسبت داده می شود و با نتایج به دست آمده در ساير تحقيقها در توافق است [۲۵-۱۸،۲۴].



SBA- شكل ۳. طيف XRD با زاويه كوچک بستر کاتاليستی سيليکای -SBA H3PM012O40/SBA-15 و کاتاليست H3PM012O40/SBA-15 به منظور تعيين مساحت سطح ويژه، اندازه و حجم كلی حفرات بستر سيليكای SBA-15 و کاتاليست

سوخت مدل از انحلال مقدار مشخصی از دی بنزوتیوفن (DBT) در حلال نرمال هپتان (با غلظت ۵۰۰ppmws) تهیه گردید. به منظور انجام واکنشهای گوگردزدایی اکسایشی، ۵/۰۵ گرم کاتالیست به همراه ۵ میلی لیتر سوخت مدل به یک راکتور ناپیوسته شیشه ای دو دهانه با حجم ۵۰ میلے، لیتر، که برای میعان بخارهای احتمالی ناشی از فراریت حلالها به یک کندانسور مجهز شده بود، وارد شد و با استفاده از یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۵۰۰ rpm همزده شد. پس از رسیدن مخلوط واکنش به دمای مورد نظر، حجم مشخصی از اکسنده هیدروژن پراکسید به راکتور افزوده و واکنش آغاز شد. در پایان زمان واکنش و پس از جداسازی فاز مایع (سوخت مدل گوگردزدایی شده) از فاز جامد (کاتالیست)، میزان گوگرد موجود در سوخت مدل با تزریق یک میکرولیتر از آن به دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شد. شناسایی و تعیین غلظت ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مدل، قبل و بعد از انجام واکنشهای گوگردزدایی اکسایشی، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی^۱(GC) مدل Asilent ساخت شرکت Agilent مجهز به آشکارساز از نوع یونیزاسیون شعله^۲(FID) و ستون HP-5 با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۳۲ میلی متر انجام شد. هگزادکان رقیق شده در اتیل استات به عنوان استاندارد داخلی مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین میزان درصد حذف ترکیبات گوگردی نمونه سوخت مدل، از معادله (۱) استفاده شده است:

 $Y_{m} = \frac{C_{0} - C_{t}}{C_{0}} \times 100$

که در این معادله Y_m میزان بازده فرآیند گوگردزدایی اکسایشی، C₀ غلظت اولیه گوگرد موجود در سوخت مدل و C_t غلظت نهایی گوگرد پس از اتمام زمان واکنش میباشد.

> بحث و نتیجه گیری تعیین مشخصات کاتالیست ها

¹ Gas chromatography

² Flame ionization detector



شکل ۴. (الف) ایزوترم های جذب و دفع نیتروژن؛ (ب) نمودار توزیع H3PM012O40/SBA-15 و کاتالیست BA-15/SBA-15

تصاویر SEM مربوط به SBA-15 و کاتالیست H3PMO₁₂O₄₀/SBA-15 با بزرگنمایی ۲ میکرومتر در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده میشود، بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15 سنتز شده دارای مورفولوژی به شکل ذرات میلهای لوبیا مانند به طول کمتر از یک میکرومتر میباشد. علاوه بر این، مشاهده میشود کمتر از یک میکرومتر میباشد. علاوه بر این، مشاهده میشود کمتر از یک میکرومتر میباشد. علاوه بر این، مشاهده میشود کمتر از یک میکرومتر میباشد. علاوه بر این، مشاهده میشود کریستالی نمونوژی سطحی بستر با تثبیت جزء فعال کریستالی نمونه حفظ میشود. این امر پراکندگی یکنواخت میدهد که مشابه نتایج به دست آمده در تحقیقات میرانته^۱ و همکاران میباشد [۲۲]. H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 از آزمون BET استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده میشود، بعد از تثبیت جزء فعال H₃PMo₁₂O₄₀ بر روی بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15 مساحت سطح ویژه، اندازه و حجم کلی حفرات سیلیکای SBA-15 کاهش مییابد، که تثبیت جزء فعال کاتالیستی فسفومولیبدیک اسید در کانالهای بستر کاتالیستی SBA-15 را تأیید مینماید

جدول ۱. ویژگیهای ساختاری بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15 و

 $H_3PMo_{12}O_{40}/SBA-15$ كاتاليست

قطر	حجم	مساحت	
حفرات	حفرات	سطح ويژه	نمونه
(nm)	(cm^3/g)	(m^2/g)	
۷/۰۵	• /AY	۲۸۱	SBA-15
۶/۱۸	۶۳/	۶۳۸	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SBA-15

ایزوترمهای جذب و دفع نیتروژن در دمای K و نمودار اندازه حفرات تهیه شده با استفاده از روش BJH. برای بستر SBA-15 و کاتالیست BA-15/SBA و کاتالیست BA-15/SBA به ترتیب در شکلهای ۴ الف و ۴ ب نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده میشود، ایزوترم جذب و دفع نیتروژن کاتالیست H3PM012O40/SBA نیز مشابه با بستر SBA-15 میباشد. هر دو نمونه منحنیهایی از نوع بستر SBA-15 میباشد. هر دو نمونه منحنیهایی از نوع IV با حلقههای پسماند H1 را نشان میدهند که مربوط به علاوه بر این، با تثبیت جز فعال H3PM012O40 بنیز مخابه با نوع حلقه پسماند به وجود نیامده است، که نشان دهنده حفظ ساختار سیلیکای SBA-15 میباشد. با این وجود، ارتفاع دهنده تثبیت موفق جزء فعال H3PM012O40 در کانالهای دهنده تثبیت موفق جزء فعال H3PM012O40 در کانالهای

¹ Mirante



و SBA-15 (الف) بستر كاتاليستى سيليكاى SEM شكل ۵. تصاوير الف) بستر كاتاليستى اليكاى H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15

طیفهای FT-IR مربوط به جزء فعال فسفومولیبدیک اسید، SBA-15 و كاتاليست H3PMO12O40/SBA-15 در شکل ۶ نشان داده شده است. یک پیک پهن در محدوده ⁻cm و یک پیک دیگر در محدوده $^{-1}$ ۳۴۰۰ و یک پیک دیگر در محدوده $^{-1}$ همه نمونهها مشاهده می شود که به ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی O-H مولکول آب جذب شده بر روی سطح نمونهها مربوط می شود. ساختار مرسوم کگین cm^{-} دارای چهار پیوند مشخصه در محدوده $H_3PMo_{12}O_{40}$ ۱۰۶۴ cm⁻¹ می باشد. ییک موجود در ناحیه ۱۰۶۴ $^{-1}$ به ارتعاش کششی نامتقارن P-O و پیکهای موجود در نواحی ¹-۸۷۰ ، ۹۶۵ cm و ۷۸۴ به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند Mo-O-Mo، Mo=O به اشتراک گذاشته در لبههای ساختار کگین و Mo-O-Mo به اشتراک گذاشته شده در گوشههای ساختار کگین نسبت داده می-شوند. در طیف FT-IR نمونه SBA-15 پیکهای مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si به ترتیب در محدوده ۲۰۸۰ cm⁻¹ و ۸۰۰ و پیک مربوط به ارتعاش خمشی Si-O-Si در طول موج ۴۶۲ cm⁻¹ مشاهده می-شوند. همانطور که در شکل دیده می شود، طیف FT-IR كاتاليست H₃PMO₁₂O₄₀/SBA-15 نيز مشابه بستر کاتالیستی SBA-15 میباشد. در این طیف، پیکهای مربوط به جزء فعال فسفوموليبديك اسيد به دليل ادغام با ییک یهن بستر SBA-15 در ناحیهی¹-۱۰۰۰ در (پیکهای مربوط به پیوندهای Si-O-Si و Si-OH) دیده

نمی شوند. با این حال، یک پیک جدید در محدوده ^{1- ۹}۶۵ cm در طیف کاتالیست پلی اکسومتالات سنتز شده، ظاهر می شود که به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Mo=O در جزء فعال کاتالیستی نسبت داده می شود. این مشاهده تثبیت صحیح فسفومولیبدیک اسید بر روی بستر SBA-15 را تأیید می-کند [۲۷].



شكل ۶ طيف FT-IR مربوط به H₃PMo₁₂O₄₀ بستر SBA-15 و H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 كاتاليست

ویژگیهای ساختاری بستر کاتالیستی نانو کاربید بور، با استناد به سایت us-nano.com مورد شناسایی قرار گرفت که در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول۲. ویژگیهای ساختاری نانوکاربید بور									
	مساحت سطح	اندازه ذرات	دانسيته	فاز	روش				
	ویژہ (m²/g)	(nm)	(g/cm ³)	كريستالي	سنتز				
	\approx 1	۴۵–۵۵	• / ١	هگزاگونال	پلاسما				
					فاز بخار				

به منظور تعیین درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده نانو کاربید بور از آزمون آنالیز عنصری استفاده شد و نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. همانطور که در جدول مشاهده میشود، عناصر بور (٪۲۷/۴۸) و کربن (٪۲۱/۵۲) با بالاترین درصد وزنی، اجزا اصلی تشکیل دهنده نانو کاربید بور میباشند. همچنین، درصد وزنی کربن (٪۲۱/۵۲) موجود در ساختار نانوکاربید بور نشانگر فرمول ساختاری B4C در این ماده است.

جدول ۳. درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده نانو کاربید بور

شیمی سبز و فناوری های پایدار - شماره ۸ زمستان ۱۴۰۰ صفحات۳۳ الی ۴۶

Si	Ν	0	С	В	عنصر
$\leq \cdot / N'/_{\!\!\!\!2}$	$\leq \cdot / \cdot \lambda' / .$	$\leq \cdot / 1'/.$	۲۱/۵۲٪.	٧٧/۴۸٪.	./وزنی

تصویر TEM نانو کاربید بور با بزرگنمایی ۱۰۰ نانومتر در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده میشود، سطح مقطع شش وجهی ذرات نانو کاربید بور به خوبی مشهود میباشد.



شکل ۲. تصویر TEM نانو کاربید بور

(از آنجایی که براساس نتایج ارائه شده در بخش بعد، عملکرد کاتالیستی H₃PMo₁₂O₄₀/Nano-B₄C در حذف DBT در مقایسه با کارایی H₃PMo₁₂O₄₀/SBA در شرایط عملیاتی مختلف ضعیف بوده است، از انجام تست های شناسایی بیشتر آن صرفنظر شده و -H₃PMo₁₂O₄₀/SBA 15 به عنوان کاتالیست بهینه معرفی و مورد شناسایی کامل قرار گرفت.)

کارایی کاتالیستهای ناهمگن پلی اکسومتالاتی در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی

کارایی کاتالیستهای H3PM012O40/SBA-15-80 و H3PM012O40/Nano-B4C در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی سوخت مدل دی بنزوتیوفن (۵۰۰ ppmw_s) به همراه تأثیر عوامل مؤثر در فرآیند از قبیل زمان واکنش، دمای واکنش و نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر دما و زمان واکنش بر میزان بازده فرآیند گوگردزدایی اکسایشی و دستیابی به مقادیر بهینه

این عوامل، واکنشهای مختلفی با استفاده از هر دو کاتالیست ناهمگن پلی اکسومتالاتی در دماهای متفاوت (۴۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد) و بازههای زمانی از پیش تعیین شده (از ۳۰ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه) با نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد برابر با ۸ انجام گرفت و نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان میدهد که، با افزایش دما از ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد میزان بازده فرآیند گوگردزدایی اکسایشی در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه برای هر یک از کاتالیست , H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15-80 های H₃PMo₁₂O₄₀/Nano-B₄C افزایش یافت و به ترتیب به ۲۰۰٪ و ۲۸/۷٪ رسید. پس از آن، با افزایش بیشتر دما به ۷۰ درجه سانتیگراد، میزان بازده فرآیند در مدت زمان مشابه، برای هر دو کاتالیست کاهش یافت و به ترتیب به ۸۵/۴٪ و ./۳۶/۳۲ سید. علت این پدیده را می توان به افزایش سرعت تجزیه هیدروژن پراکسید در دماهای بالا و افزایش تولید آب به عنوان محصول جانبی در فرآیند نسبت داد که سبب غیرفعال شدن کاتالیست و در نتیجه کاهش میزان بازده

علاوه بر این، مشاهده نتایج ارائه شده در شکل ۹ نشان می-دهد که با افزایش زمان واکنش، میزان بازده فرآیند گوگردزدایی اکسایشی برای هر دو کاتالیست ناهمگن پلی اکسومتالاتی سنتز شده افزایش یافت و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، با افزایش زمان واکنش از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه، این سانتیگراد، با افزایش زمان واکنش از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه، این میزان برای هر یک از کاتالیستهای میزان برای هر یک از کاتالیستهای و میزان برای هر یک از کاتالیستهای و ۸۲/۷/ و ۲۵/۸۹ به ترتیب به ۲۰۱ و ۲۵/۷۶ رسید. از این رو در این تحقیق، دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان مقادیر بهینه این عوامل انتخاب شدند و مورد استفاده قرار گرفتند.

فرآيندگوگردزدايي اکسايشي گرديد [۲۸].



شكل ٨. تأثير دماى واكنش بر ميزان حذف دى بنزوتيوفن؛ شرايط واكنش : t = 120 min; n(O)/n(S) =8; V(oil) =5ml; M_{catalyst}=0.05 g.



شکل ۹. بررسی تأثیر زمان واکنش بر میزان حذف دی بنزوتیوفن ؛ شرایط واکنش : $T = 60^{\circ}$ C; n(O)/n(S) =8; V(oil) =5ml; شرایط واکنش : M_{catalyst}=0.05 g.

به منظور بررسی تأثیر نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد بر میزان بازده فرآیند گوگردزدایی اکسایشی و دستیابی به مقدار بهینه این عامل، واکنشهای مختلفی با استفاده از هر یک از کاتالیستهای ناهمگن پلی اکسومتالاتی در نسبتهای متفاوت عامل اکسنده به گوگرد شامل ۴، ۶ و ۸ و در دمای ۰۶ درجه سانتیگراد، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت و نتایج به دست آمده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان میدهد که، با افزایش نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد، از ۴ تا ۸، میزان بازده فرآیند گوگردزدایی اکسایشی برای هر دو کاتالیست H3PM012O40/SBA-15-80 و برای هر دو کاتالیست این این به ترتیب به ٪۰۰۱ و ٪۴۸/۲ افزایش یافت و در نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد برابر با ۸ به بالاترین میزان خود رسید. از این رو در این تحقیق،

نسبت مولی عامل اکسنده به گوگرد برابر با ۸ به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد و مورد استفاده قرار گرفت.



T=60°C; t = 120 min; : حذف دى بنزوتيوفن؛ شرايط واکنش $V(oil) = 5ml; M_{catalyst} = 0.05 \ g.$

تأثير نوع بستر و تثبيت جز فعال بر كارايي كاتاليست میزان حذف گوگرد در حضور هر یک از دو بستر استفاده شده برای تثبیت جزء فعال در شرایط یکسان و بدون بارگذاری جزء فعال مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده در شکل ۱۱، هنگام استفاده از بسترهای کاتالیستی سیلیکای SBA-15 و نانو کاربید بور به تنهایی، به ترتیب ۵٪/۵۱ و ٪۱۱ از دی بنزوتیوفن از مدل سوخت حذف شده است. این میزان گوگردزدایی به توانایی بسترهای متخلخل بکار رفته در جذب ترکیبات تیوفنی مربوط می شود؛ با بارگذاری ۲۰ درصد فسفومولیبدیک اسید روی بسترها و تهیه H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 كاتاليستهاي 9 ۴۸/۷/ و /۲۰۱۶ H3PMo12O40/Nano-B4C دی بنزوتیوفن در شرایط عملیاتی مشابه حذف شده است. افزایش بازده گوگردزدایی با تثبیت فسفومولیبدیک اسید نشان می دهد که این جزء طی فرآیند گوگردزدایی اکسایشی به عنوان یک جزء فعال کاتالیستی عمل نموده و سبب افزایش قابل توجه كارايي كاتاليست شده است. علاوه بر اين، كارايي بالاتر H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 با میزان بارگذاری wt.% ۲۰ در مقایسه با کاتالیست H₃PMo₁₂O₄₀/Nano-B₄C با درصد بارگذاری مشابه، مربوط به ساختار متخلخل و ویژگیهای منحصر به فرد بستر سیلیکای SBA-15

(مساحت سطح ویژه بالا، حجم حفرات بالا و اندازه مناسب حفرات) بوده است. اندازه بزرگ حفرات بستر SBA-15 مى تواند منجر به غلبه بر محدوديت هايى مانند انتقال جرم، دسترسی و انتشار در واکنشهای فاز مایع باشد. علاوه بر این، اندازه بزرگ حفرات سیلیکای SBA-15 میتواند حرکت مولکولهای تیوفنیک حجیم را از طریق کانالها در واکنش-های کاتالیزوری تسهیل کند.. از این رو، میتوان گفت که اندازه حفرات کانالهای بستر سیلیکای SBA-15 عامل کلیدی برای تعیین میزان کارایی کاتالیستهای سنتز شده بوده است. علاوه بر این، مساحت سطح ویژه بالا در بستر SBA-15 مىتواند باعث افزايش قابل توجه تماس بين كاتاليست، عامل اكسنده و فاز سوخت گردد. بنابراین می توان نتیجه گرفت ویژگیهای ساختاری بسترهای کاتالیستی به کار برده شده جهت سنتز كاتاليستهاى ناهمگن مىتواند تأثير زیادی بر کارایی این کاتالیستها در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی داشته باشد.



 $T=60^{\circ C}$; شکل ۱۱. تأثیر نوع بستر و تثبیت فاز فعال؛ شرایط واکنش: t=120 min; n(O)/n(S) =8; V_{oil} =5mL; M_{solid}=0.05 g)

مكانیسم فرآیند گوگردزدایی اکسایشی با کاتالیست H3PM012O40/SBA-15

مکانیزم پیشنهادی ارائه شده برای فرآیند گوگردزدایی اکسایشی با کاتالیست H₃PMO₁₂O₄₀/SBA-15 در شکل ۱۲ نشان داده شده است. فرآیند گوگردزدایی اکسایشی با جذب دی بنزوتیوفن و عامل اکسنده روی سطح کاتالیست

آغاز می شود. در مرحله بعدی، هیدروژن پراکسید جذب شده روی سطح با فسفومولیبدیک اسید موجود در ساختار كاتاليست، واكنش مىدهد. در اين واكنش، اتم الحاقى (موليبدن) فسفوموليبديک اسيد با دريافت يک اکسيژن از عامل اکسنده منجر به تشکیل گونه بسیار فعال و واکنش پذیر پراكسو-موليبدات با خاصيت الكترون دوستى بسيار بالا مى-شود. سپس گونه فعال پراکسو-مولیبدات با مولکول دی بنزوتیوفن مجاور در سطح کاتالیست، واکنش داده که طی آن، انتقال اتم اكسيژن از گونه فعال پراكسو-موليبدات به اتم گوگرد دی بنزوتیوفن منجر به اکسید شدن DBT و تشکیل ترکیب ناپایدار سولفوکسید DBTO می گردد. در گام نهایی، واکنشی مشابه مرحله قبل انجام گرفته و طی آن سولفوکسید (DBTO) توليد شده در حضور گونه فعال پراکسو-موليبدات مجدداً اكسيد و به سولفون (DBTO₂) تبديل مى گردد. سرانجام، محصول واكنش (DBTO₂) جذب سايتهاى جذبی موجود در سطح کاتالیست شده و همراه با آن از سوخت خارج می شود [۱۸،۲۴].



مدل با استفاده از کاتالیست H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15.

بررسی پایداری و قابلیت بازیابی کاتالیست H3PM012O40/SBA-15

میزان پایداری و قابلیت بازیابی کاتالیست، از مهم ترین عوامل انتخاب و به کارگیری یک کاتالیست در صنعت می باشد. به منظور بررسی میزان پایداری و قابلیت بازیابی کاتالیست

H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15، بازده گوگردزدایی اکسایشی سوخت مدل با استفاده از کاتالیست سنتز شده در واکنشهای متوالى مورد بررسى قرار گرفت. پس از اتمام اولين واكنش، فاز سوخت و فاز کاتالیست با کاغذ صافی از یکدیگر جدا شدند و فاز سوخت از محیط واکنش خارج شد. سیس، کاتالیست بازیابی شده به منظور حذف سولفونها و سایر ناخالصیهای جذب شده روی سطح کاتالیست با استونیتریل شسته شد، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد و در واکنشهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت. واکنشهای گوگردزدایی اکسایشی بعدی، با افزودن سوخت مدل تازه و هیدروژن پراکسید به راکتور حاوی کاتالیست بازیابی شده، در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، نسبت مولی اکسنده به گوگرد برابر با ۸ انجام گرفتند. نتایج مربوط به میزان بازده فرآیند پس از ۴ دوره بازیابی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج-H₃PMo₁₂O₄₀/SBA 15 می تواند تا ۴ دوره بدون هیچ کاهشی در میزان فعالیت کاتالیستی، بازیابی شده و مورد استفاده مجدد قرار گیرد. این نتایج بیانگر کارایی عالی و پایداری قابل توجه کاتالیست سنتز شده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی بود.



شكل ١٣. بررسى پايدارى كاتاليست H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 در $T = 60^{\circ C}$; t = $0^{\circ C}$; t = $0^{\circ C}$; t = 0.05 g. 120 min; n(O)/n(S) =8; V_{oil} =5mL; M_{catalyst} =0.05 g. **نتيجه گيرى**

علارغم ویژگیهای منحصر به فرد بستر کاتالیستی نانو کاربید بور شامل مقاومت در برابر اکسایش، پایداری شیمیایی در محیطهای اسیدی و بی اثر بودن در محیط واکنش، ویژگی-های ساختاری ضعیف این بستر (مساحت سطح ویژه پایین:

، منجر SBA-15 در مقایسه با بستر سیلیکای $(\approx 1.0 \, {
m m^2/g})$ به کارایی پایین تر کاتالیست H₃PMo₁₂O₄₀/Nano-B₄C گردید. از این رو، کاتالیست H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 با کارایی بسیار بالا در گوگردزدایی اکسایشی، به عنوان کاتالیست بهینه در این تحقیق انتخاب و با استفاده از آزمون-های مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج این آزمونها تثبيت موفقيت آميز جزء فعال كاتاليستى فسفوموليبديك اسید در کانالهای بستر کاتالیستی SBA-15 را تأیید نمودند. ساختار متخلخل و ویژگیهای ساختاری مناسب بستر کاتالیستی سیلیکای SBA-15 سنتز شده (مساحت سطح ويژه بالا، حجم كلى حفرات بالا و اندازه مناسب حفرات) منجر به کارایی بسیار بالای کاتالیست ناهمگن یلی اکسومتالاتی سنتز شده با این بستر شده است. اندازه مناسب حفرات این بستر موجب غلبه بر محدودیتهای موجود در واکنشهای فاز مایع شده و حرکت مولکولهای تیوفنیک حجیم را از طریق کانالها در واکنشهای کاتالیزوری امکان پذیر می سازد. علاوه بر این، مساحت سطح ویژه بالا این بستر منجر به افزایش قابل توجه تماس بین کاتالیست، عامل اکسنده و فاز سوخت می شود. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان میدهند ویژگیهای ساختاری بسترهای کاتالیستی تأثیر به سزایی بر كارايي كاتاليستهاي فرآيند گوگردزدايي اكسايشي داشتند و میزان بازده فرآیند را تا حد قابل توجهی افزایش می دهند.

منابع

[1] Menzel. R., Iruretagoyena. D., Wang. Y., Bawaked. S.M., Mokhtar. M., Al-Thabaiti. Sh.A., Basahel. S.N., Shaffer. M.S.P., Graphene oxide/mixed metal oxide hybrid materials for enhanced adsorption desulfurization of liquid hydrocarbon fuels, Fuel, 2016, 181, 531-536.

[2] Zeng. X., Xiao. X., Li. Y., Chen. J., Wang. H., Deep Desulfurization of Liquid Fuels with Molecular Oxygen through Graphene Photocatalytic Oxidation, Appl. Catal., B, 2017, 209, 98-109.

[3] Yansheng. Ch., Changping. L., Qingzhu. J., Qingshan. L., Peifang. Y., Xiumei. L., Welz Biermann. U., Desulfurization by oxidation [13] Kooti. M., Nasiri. E., Phosphotungstic acid supported on silica-coated CoFe₂O₄ nanoparticles: An efficient and magneticallyrecoverable catalyst for N-formylation of amines under solvent-free conditions, J. Mol. Catal. A: Chem., 2015, 406, 168-177.

[14] Songsiri. N., Rempel. G.L., Prasassarakich.
P., Liquid-phase synthesis of isoprene from MTBE and formalin using cesium salts of silicotungstic acid, Mol. Catal., 2017, 439, 41-49.
[15] Qiu. J., Wang. G., Zhang. Y., Zeng. D., Chen. Y., Direct synthesis of mesoporous H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ and its catalytic performance in oxidative desulfurization of fuel oil, Fuel, 2015, 147, 195-202.

[16] Abdalla. Z.E.A., Li. B., Preparation of MCM-41 supported $(Bu_4N)_4H_3(PW_{11}O_{39})$ catalyst and its performance in oxidative desulfurization, Chem. Eng. J., 2012, 200–202, 113-121.

[17] Gu. Q., Zhu. W., Xun. S., Chang. Y., Xiong. J., Zhang. M., Jiang. W., Zhu. F., Li. H., Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization, Fuel, 2014, 117, 667-673.

[18] Chamack. M., Mahjoub. A.R., Aghayan. H., Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization, Chem. Eng. Res. Des., 2015, 94, 565-572.

[19] Singh. P., Kaur. G., Singh. K., Kaur. M., Kumar. M., Meena. R., Bala. R., Kumar. A., Nanostructured boron carbide (B4C): a biocompatible and recyclable photo-catalyst for effificient wastewater treatment, Materialia, 2018, 1, 258-264.

[20] Machado. B. F., Serp. P., Graphene-based materials for catalysis, Catal. Sci. Technol., 2012, 2, 54–75.

[21] Sayari. A., Han. B.H., Yang. Y., Simple Synthesis Route to Monodispersed SBA-15 Silica Rods, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 14348–14349.

[22] Mirante. F., Ribeiro. S.O., de Castro. B., Granadeiro. C.M., Balula. S.S., Sustainable Desulfurization Processes Catalyzed by combined with extraction using acidic roomtemperature ionic liquids, Green. Chem., 2011, 13, 1224-1229.

[4] Lewandowski. M., Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrodesulfurization 4,6dimethyldibenzothiophene, Appl. Catal., B, 2014, 160-161, 10-21.

[5] Xia. Y., Li. Y., Gu. Y., Jin. T., Yang. Q, Hu. J., Liu. H., Wang. H., Adsorption desulfurization by hierarchical porous organic polymer of polymethylbenzene with metal impregnation, Fuel, 2016, 170, 100-106.

[6] Jiang. W., Zhu. W., Li. H., Wang. X., Yin. Sh., Chang. Y., Li. H., Temperature-responsive ionic liquid extraction and separation of the aromatic sulfur compounds, Fuel, 2015, 140, 590-596.

[7] Wang. D., Liu. N., Zhang. J., Zhao. X., Zhang. W., Zhang. M., Oxidative desulfurization using ordered mesoporous silicas as Catalysts, J. Mol. Catal. A: Chem., 2014, 393, 47-55.

[8] Shi. Ch., 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, Chem. Commun., 2015, 51, 11500-11503.

[9] Granadeiro. C.M., Ribeiro. S.O., Karmaoui. M., Valença. R., Ribeiro. J.C., de Castro. B., Cunha-Silva. L., Balula. S.S., Production of ultradeep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66(Zr), Chem. Commun., 2015,51, 13818-13821.

[10] Ding. W., Zhu. W., Xiong. J., Yang. L., Wei. A., Zhang. M., Li. H., Novel heterogeneous ironbased redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels, Chem. Eng. J., 2015, 266, 213-221.

[11] Yu. F.L., Liu. Ch.Y., Yuan. B., Xie. C.X., Yu. Sh.T., Self-assembly heteropoly acid catalyzed oxidative desulfurization of fuel with oxygen, Catal. Commun., 2015, 68, 49-52.

[12] Yu. F.L., Wang. Q.Y., Yuan. B., Xie. C.X., Yu. S.T., Alkylation desulfurization of FCC gasoline over organic-inorganic heteropoly acid catalyst, Chem. Eng. J., 2017, 309, 298-304.

TitaniumPolyoxometalate@TM-SBA-15, Top Catal, 2017, 60, 1140-1150.

[23] Balula. S.S., Santos. I. C.M.S., Cunha-Silva. L., Carvalho. A.P., Pires. J., Freire. C., Cavaleiro. J.A.S., de Castro. B., Cavaleiro. A.M.V., Phosphotungstates as catalysts for monoterpenes oxidation: Homo- and heterogeneous performance, Catalysis Today, 2013, 203, 95-102.

[24] Song. X., Zhu. W., Li. K., Wang. J., Niu. H., Gao. H., Gao. W., Zhang. W., Yu. J., Jia. M., Epoxidation of olefins with oxygen / iso butyraldehyde over transition-metal-substituted phosphomolybdic acid on SBA-15, Catalysis Today, 2015, 259, 59-65.

[25] Chamack. M., Mahjoub. A.R., Aghayan. H., Cesium salts of tungsten-substituted molybdophosphoric acid immobilized onto platelet mesoporous silica: Efficient catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene, Chem. Eng. J., 2014, 255, 686-694.

[26] Xiong. J., Zhu. W., Ding. W., Yang. L., Chao. Y., Li. H., Zhu. F., Li. H., Phosphotungstic Acid Immobilized on Ionic Liquid-Modified SBA-15: Efficient Hydrophobic Heterogeneous Catalyst for Oxidative Desulfurization in Fuel, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53, 19895–19904.

[27] Wang. H., Wang. M., Shang. J., Ren. Y., Yue. B., He. H., H3PM012O40 Immobilized on Amine Functionalized SBA-15 as a Catalyst for Aldose Epimerization, Materials, 2020, 13, 507-519.

[28] Ji. H., Sun. J., Wu. P., Wu. Y., He. J., Chao. Y., Zhu. W., Li. H., Silicotungstic acid immobilized on lamellar hexagonal boron nitride for oxidative desulfurization of fuel components, Fuel, 2018, 213, 12-21.

Effects of the support properties on the performance of the heterogeneous phosphomolybdic acid supported catalysts on nano boron carbide and SBA-15 porous silica for the oxidation of Dibenzothiophene

Elham Pilehforoushan¹, Azam Akbari², Mohammadreza Omidkhah³*

¹ Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran,

Iran

² Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran

³ Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Email: omidkhah@modares.ac.ir (M. Omidkhah)

Abstract

The structural properties of the catalyst support can significantly affect the catalytic activity of Phosphomolybdic acid (H₃PMo₁₂O₄₀) as an known active catalyst for the oxidative desulfurization (ODS) process. In this work, two different catalyst supports (nano boron carbide and the synthesized SBA-15 porous silica) were used for immobilization of Phosphomolybdic acid and the performance of the synthesized catalysts was investigated for the oxidative desulfurization of model fuel. Comparing the structural properties of the supports, the synthesized SBA-15 had an attracted surface area (S_{BET} = 781 m²/g) than the nano boron carbide support (S_{BET} $\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$). Since the favorable textural properties of SBA-15 caused to improve the performance of H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 catalyst in the ODS of model fuel, this catalyst was found to be suitable and characterized using different methods such as XRD, FT-IR, SEM and N2 adsorption-desorption isotherms. The effects of different variables (including H₂O₂/sulfur ratio, reaction time and temperature) on the ODS process efficiency were investigated and optimized. The ODS process efficiency was reached 100% and 48.7% using H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 and H₃PMo₁₂O₄₀/Nano-B₄C respectively, at 60°C, H₂O₂/Sulfur molar ratio of 8, during 120 min. Based on the obtained results, the structural properties of the support is a key factor in the catalytic activity of the heterogeneous Polyoxometalate-based catalysts in the ODS process. Moreover, the introduced H₃PMo₁₂O₄₀/SBA-15 catalyst was recycled four times without an observable loss in the catalytic performance.

Keywords: Boron carbide; SBA-15; Oxidative desulfurization; Catalyst; Phosphomolybdic acid;