

بررسی گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی با کاتالیست پلی اکسومولیبدات

زهرة طاهرخانی^{۱*}، محمدحسن قطمیر^۲ و محمود انداچه^۳

۱. استادیار گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی، جهاد دانشگاهی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. کارشناس شیمی دانشکده شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران.

۳. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، پردیس البرز، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: مهر ۹۹ بازنگری: دی ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹



10.30495/JACR.2022.687730



20.1001.1.17359937.1400.15.4.2.3

چکیده

وجود ترکیب‌های گوگردی در میعانات گازی یکی از معضله‌های موجود در زمینه سوخت است. در این پژوهش فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) میعانات گازی با کاتالیست پلی اکسومولیبدات به‌طور کامل مطالعه شد. کاتالیست با روشی ساده تهیه و با روش‌های FTIR و BET شناسایی شد. فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه‌شده در بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) میعانات گازی با گوگرد اولیه ۳۷۸۰ ppm در حضور اکسیدکننده آب اکسیژنه بررسی و تأثیر مقدار کاتالیست، عامل اکسیدکننده و عامل‌های عملیاتی شامل دما، زمان و نوع حلال استخراجی و نیز عامل اثربخشی مطالعه شد. بیشترین مقدار حذف برابر با ۹۷/۴٪ و عامل اثربخشی ۸/۱۱ در شرایط بهینه مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی نسبت به میعانات، مقدار عامل اکسیدکننده آب اکسیژنه (۵۰٪) ۶/۶۴ درصد وزنی نسبت به میعانات، دمای ۷۰°C و زمان ۳ ساعت و استخراج با حلال دی‌متیل فرمامید به‌دست آمده و مقدار گوگرد نهایی از ۳۷۸۰ ppm به ۱۰۰ ppm کاهش یافت. نتیجه‌ها نشان داد با افزایش دما و مقدار کاتالیست، بازده جداسازی گوگرد ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در حالی که تأثیر زمان بر بازده جداسازی روند افزایشی دارد. همچنین، سینتیک و سازوکار واکنش مورد بحث قرار گرفت و میانگین ثابت سرعت گوگردزدایی ODS برابر با 0.022 min^{-1} به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی، میعانات گازی، کاتالیست، پلی اکسومتالات

مقدمه

اگرچه در حال حاضر در داخل کشور نیز طرح‌های توسعه‌ای شرکت نفت به منظور تولید سوخت با استانداردهای جهانی در حال بهره‌برداری است [۹]. امروزه روش‌های متفاوتی به‌منظور گوگردزدایی از میعانات گازی استفاده می‌شود. روش‌های گوگردزدایی هیدروژنی (HDS^1)، گوگردزدایی استخراجی (EDS^2)، گوگردزدایی اکسایشی (ODS^3) و گوگردزدایی زیستی (BDS^4) از شناخته شده‌ترین روش‌ها در این زمینه هستند [۱۰]. در حال حاضر، گوگردزدایی هیدروژنی یکی از متداول‌ترین روش‌های کاربردی در دنیا است. این روش کارایی بالایی در حذف تیول‌ها، سولفیدها و مرکاپتان‌ها در بنزین و گازوئیل در مقیاس صنعتی از خود نشان داده است. درحالی‌که بازده کمتری در حذف ترکیب‌های گوگردی سنگین‌تر مانند دی‌بنزوتیوفن‌ها در فرایند گوگردزدایی عمیق از برش‌های سنگین نفتی به دلیل ممانعت فضایی برای رسیدن به سطح فعال کاتالیست‌ها، دارد. در نتیجه برای حذف ترکیب‌های گوگردی سخت در فرایند گوگردزدایی عمیق با روش هیدروژنی، نیاز به کاتالیست‌هایی با فعالیت بیشتر، فشار و دمای عملیاتی بالاتر (فشار تا ۳۴ اتمسفر و دمای حدود $350^\circ C$) و نیز مصرف هیدروژن بیشتر است [۱۱]. شرایط سخت واکنش، ضرورت توجه ویژه به ایمنی واحد با توجه به انجام واکنش در حضور هیدروژن و عدم انعطاف‌پذیری واحدهای فعلی برای تطبیق با استانداردهای سخت گیرانه، موجب شده است که پالایشگاه‌های نفتی به فکر روش‌های جایگزین یا مکمل برای فرایند HDS در فرایند گوگردزدایی عمیق از برش‌های سنگین نفتی باشند [۱۲ تا ۱۴]. در میان رویکردهای دیگر توسعه‌یافته فرایند گوگردزدایی، گوگردزدایی اکسایشی می‌تواند ترکیب‌های گوگردی را تحت شرایط واکنشی متوسط (در دمای زیر $100^\circ C$ و فشار محیط) و بدون مصرف هیدروژن به سولفوکسیدها و سولفون‌ها تبدیل کند. این روش، تنها روشی

گوگرد یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های موجود در ترکیب‌های نفتی و سوخت‌های حمل و نقل است که حتی مقادیر کم آن نیز به دلیل ایجاد خوردگی سبب آسیب‌های فراوان به ماشین‌آلات و خودروها می‌شود. همچنین، ترکیب‌های آلی حاوی گوگرد در سوخت‌های وسایل نقلیه، گازهای سمی گوگرد اکسید را پس از احتراق تولید می‌کنند که اثرات سوء و جبران‌ناپذیری بر محیط‌زیست و افراد ایجاد می‌کند [۱ تا ۳]. در کشورهای پیشرفته استانداردهای سخت‌گیرانه‌تری بر محدودیت حضور ترکیب‌های گوگردی در سوخت‌ها و ترکیب‌های نفتی وضع می‌شود [۴ و ۵]. در ایران با وجود طرح‌های توسعه‌ای شرکت نفت، متأسفانه مقدار مجاز گوگرد در ترکیب‌های سوختی بسیار بالاتر از حد مجاز استانداردهای جهانی است. استاندارد آلایندگی یورو یکی از مهم‌ترین الزامات بین‌المللی تعیین مقدار مجاز انتشار گازهای آلاینده خودروها است. این استاندارد با یورو ۱ شروع شد و هم‌اکنون استاندارد یورو ۶ در سطح دنیا به‌عنوان یکی از الزامات در زمینه تولید سوخت خودروهای بنزینی و دیزلی موردتوجه است. مقدار ترکیب‌های موجود در سوخت‌ها برپایه شماره استاندارد یورو متفاوت است. برای مثال، در بنزین یورو ۲، بیشینه مجاز گوگرد 50 ppm است. این در حالی است که در بنزین یورو ۴ مقدار گوگرد به‌عنوان یکی از عوامل اصلی انتشار گازهای آلاینده به 30 ppm کاهش می‌یابد. در بنزین یورو ۵ و یورو ۶، مقدار گوگرد در بنزین نباید بیشتر از 10 ppm باشد. در رابطه با سوخت دیزل نیز برپایه استاندارد یورو ۱، مقدار گوگرد مجاز برابر با 50 ppm بوده و در یورو ۴ و یورو ۵ این مقدار به ترتیب به 50 ppm و 10 ppm رسیده است [۶ تا ۸]. در ایران، استاندارد ملی شماره ۹۴۰۴ در رابطه با «فرآورده‌های نفتی - سوخت - بنزین موتورهای درون سوز ویژگی‌ها»، مقدار مجاز گوگرد در سوخت را برابر با 50 ppm تعیین کرده است که بالاتر از حد مجاز استاندارد یورو ۶ است.

1. Hydrodesulfurization (HDS)

2. Extractive desulfurization (EDS)

3. Oxidative desulfurization (ODS)

4. Biocatalytic desulfurization (BDS)

(HPOM^۲) به دلیل بازده متوسط تا بالا، کاربردهای فراوانی به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش ترکیب‌های حاوی گوگرد پیدا کرده‌اند. زیرا از ویژگی‌های بی‌همتایی مانند ثبات گرمایی بالا، اسیدینگی بسیار و پتانسیل اکسایش ردوکس قابل تنظیم برخوردار هستند [۲۲ و ۲۳]. طراحی و تهیه کاتالیست‌های HPOM با فعالیت بالا، پایداری بالا و قابلیت بازیافت اهدافی است که پژوهشگران برای دستیابی به آن تلاش می‌کنند. بیشتر پژوهش‌های انجام شده، کاتالیست‌های بر پایه تنگستن را برای واکنش‌های اکسایشی گزارش می‌دهند [۲۴]، ولی امروزه بررسی پژوهشگران نشان داده است که کاتالیست‌های پلی اکسومتالات بر پایه مولیبدن یک سامانه فعال برای گوگردزدایی سوخت و ترکیب‌های نفتی هستند [۲۵]. هدف از این پژوهش، بررسی کارکرد کاتالیست‌های پلی اکسومولیدات در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی واقعی پالایشگاه ایلام و تلاش برای دستیابی به فرایند صنعتی آن است. از این رو، در ابتدا، کاتالیست پلی اکسومولیدات تهیه و کارایی آن در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی پالایشگاه ایلام بررسی شد. عوامل مؤثر بر بازده این فرایند شامل مقدار کاتالیست و عامل اکسنده در محیط واکنش، دما و زمان واکنش و نوع حلال استخراج بر بازده نهایی فرایند گوگردزدایی با اندازه‌گیری گوگرد نهایی نیز بررسی و عوامل فرایندی بهینه برای دستیابی به بالاترین مقدار بازده معرفی شد. همچنین، سازوکار احتمالی واکنش گوگردزدایی ارائه و ثابت سرعت واکنش محاسبه شد.

بخش تجربی

مواد

مواد به کاررفته در تهیه کاتالیست شامل مولیبدن اکسید (MoO₃) ساخت شرکت مرک و فسفریک اسید ۸۵٪

است که به ساخت واحدهای صنعتی منجر شده است و شرکت‌های معتبری مانند Eni ایتالیا و شرکت کاتالیست‌سازی UOP به شدت بر آن متمرکز شده‌اند [۱۵]. عدم نیاز به هیدروژن و کارکرد در دما و فشار عملیاتی پایین، تفاوت اصلی این روش با روش HDS است که موجب کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. همچنین، در فرایند HDS، گوگرد موجود به هیدروژن سولفید تبدیل می‌شود، درحالی‌که در فرایند ODS ترکیب گوگردی از فرآورده اولیه جدا می‌شود. در این روش ابتدا ترکیب‌های گوگرددار برپایه واکنش ۱ با عوامل اکسیدکننده در حضور کاتالیست اکسید می‌شوند. سپس، فرآورده‌های اکسیدشده با قطبیت بالاتری نسبت به گوگرد، با یک حلال با قطبیت مناسب مانند دی‌متیل‌فرمامید (DMF^۱)، استونیتریل (CH₃CN)، متانول و... استخراج و حذف می‌شوند. در واقع دو مرحله اصلی فرایند گوگردزدایی اکسایشی شامل اکسایش ترکیب‌های گوگردی و استخراج گونه‌های اکسیدشده است. بازده فرایند نیز به‌طورمستقیم به بازده دو مرحله اکسایش و استخراج بستگی دارد [۱۶ تا ۱۷].



در سال‌های اخیر، استفاده از عامل اکسیدکننده آب اکسیژنه (H₂O₂) به دلیل ارزان بودن، عدم آلایندگی، عدم ایجاد خوردگی شدید و در دسترس بودن موردتوجه بسیاری قرار گرفته است [۱۸ و ۱۹]. ولی H₂O₂ در غیاب کاتالیست در فرایند ODS، اکسیدکننده کندی است و برای دستیابی به بازده بالای گوگردزدایی به مقدار مولی بالایی از عامل اکسیدکننده نسبت به ترکیب‌های گوگردی نیاز است. به همین دلیل استفاده از کاتالیست در کنار عامل اکسیدکننده H₂O₂ لازم است [۲۰ و ۲۱]. با کاتالیست‌های مناسب این مشکل برطرف شده است و مقدار ماده اکسیدکننده در واکنش کاهش می‌یابد. امروزه هتروپلی اکسومتالات‌ها

1. Dimethylformamide (DMF)

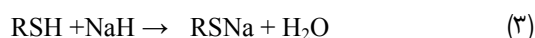
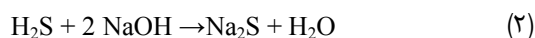
2. Heteropolyoxometalates (HPOM)

جدول ۱ ویژگی‌های میعانات گازی پالایشگاه ایلام

| ویژگی‌ها | مقدار | واحد | استاندارد |
|---------------------------|--------|-----------------------|-------------|
| چگالی | ۰٫۷۱۷۷ | (Kg.m ⁻³) | ASTM D 4052 |
| API | ۶۵٫۷ | - | ASTM D 1298 |
| محتوای گوگرد کل | ۳۷۸۰ | ppm | ASTM D4294 |
| محتوای مرکاپتان | ۱۲۰۰ | ppm | UOP 163 |
| محتوای H ₂ S | ۴۶ | ppm | UOP 163 |
| محتوای آب | ۱۱۰ | ppm | ASTM D 4928 |
| محتوای نیتروژن | <۱۰ | ppm | ASTM D |
| محتوای الفینی | ۲٫۰ | (vol. %) | - |
| محتوای آروماتیک | ۷٫۸ | (vol. %) | - |
| گران‌روی کینماتیک (۰ C°) | ۰٫۸۸۲۵ | mm ² /s | ASTM D 445 |
| گران‌روی کینماتیک (۱۰ C°) | ۰٫۷۴۲۰ | mm ² /s | ASTM D 445 |
| گران‌روی کینماتیک (۲۰ C°) | ۰٫۶۷۴۲ | mm ² /s | ASTM D 445 |
| R.V.P | ۹٫۲ | PSI | ASTM D 323 |
| محتوای وکس | ۰٫۳ | wt. % | BP 237 |
| خوردگی در مس | ۳B | - | ASTM D 130 |
| اسیدیته | ۰٫۰۲ | mg KOH/g | ASTM D664 |
| دمای آنیل | ۸۵/۵ | °C | ASTM D 611 |
| وزن مولکولی | ۱۳۵ | g.mol ⁻¹ | Osmomat |
| سرب | <۱ | ppm | ASTM D 5863 |

فرایند گوگردزدایی میعانات گازی با سود

در سال‌های اخیر، استفاده از محلول سود برای گوگردزدایی به‌عنوان یک روش صنعتی برای شیرین‌سازی توسعه یافته است [۲۶]. در این فرایند هیدروژن سولفید و ترکیب‌های سبک گوگرد (C1-C3) با واکنش‌های ۲ و ۳ از سامانه جدا می‌شوند.



به این منظور در ابتدا، ۲۵۰ میلی‌لیتر میعانات گازی با ۳۷۸۰ ppm گوگرد با محلول سود (محلول ۵۰ گرم سود در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب) به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از

ساخت شرکت اسکارلو (Scharlau) هستند. در بخش گوگردزدایی اکسایشی نیز هیدروژن پراکسید (H₂O₂) ۵۰٪ ساخت شرکت دکتر مجلی، سدیم هیدروکسید (NaOH) و پتاسیم هیدروکسید (KOH) ساخت شرکت رانکم (Rankem)، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برماید (CTAB)، دی‌متیل فرمامید (DMF) و استونیتریل ساخت شرکت مرک استفاده شدند. تمام مواد و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش بدون هیچ‌گونه عمل خالص‌سازی استفاده شدند. فرایند گوگردزدایی اکسایشی نیز بر نمونه واقعی از میعانات گازی پالایشگاه گاز ایلام با مقدار گوگرد ۳۷۸۰ ppm انجام شد. ویژگی‌های نمونه استفاده شده در جدول ۱ ارایه شده است.

روش تهیه کاتالیست

برای تهیه کاتالیست پلی‌اکسومولیدات، ۷۲ گرم مولیبدن اکسید (MoO₃) به یک واکنشگاه مجهز به همزن و سامانه بازروانی منتقل و سپس ۷۰۰ میلی‌لیتر آب و ۴٫۷۹ گرم فسفریک اسید به آن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت تحت اختلاط شدید جوشانده شد. در پایان واکنش، محلول زرد رنگ خنک شد و اجزای سفید نامحلول با کاغذ صافی جدا شدند. سپس، محلول به‌دست آمده تحت فرایند تبخیر به مدت ۲ تا ۳ ساعت تغلیظ شد و حجم آن به ۵۰ میلی‌لیتر رسید. در نهایت نیز بلورهای زرد رنگ کاتالیست در حین خنک‌شدن محلول غلیظ، تشکیل و در هوا خشک شدند.

برای خالص‌سازی بیشتر کاتالیست تهیه شده، فراورده به‌دست آمده دوباره در ۵۰ میلی‌لیتر آب حل شد و ناخالصی‌های موجود با کاغذ صافی جدا شدند. سپس، به محلول زرد شفاف اجازه داده شد تا در هوا متبلور و کاتالیست خالص تشکیل شود. کاتالیست تهیه‌شده در مراحل بعدی برای فرایند گوگردزدایی اکسایشی به‌کار گرفته شد.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی

ابتدا، ۲۵۰ میلی لیتر از فراورده به دست آمده از مرحله پیش به بالن شیشه‌ای مجهز به دماسنج انتقال یافت و واکنشگاه در حمام آب گرم با دمای ثابت قرار داده شد. سپس مقادیر مشخصی از کاتالیست و آب اکسیژنه به این محلول افزوده و مخلوط با سرعت ۳۰۰rpm در دماهای مورد نظر به طور پیوسته هم‌زده شد تا فرایند گوگردزدایی در بازه زمانی ۲ تا ۳ ساعت انجام شود.

در این مرحله ترکیب‌های گوگردی برپایه واکنش ۱ اکسید و سپس با حلال استخراج شدند. شرایط متفاوت فرایندی در جدول ۲ نشان داده شده است.

اختلاط کامل دو جزء، به آن‌ها حدود ۱۰ دقیقه زمان داده شد تا جدایی فاز اتفاق بیفتد. سپس فاز حاوی میعانات گازی با قیف جداکننده برای مراحل بعدی جدا شد. در ادامه، فراورده مرحله پیش با محلول KOH (۵۰ گرم KOH در ۲۰۰ میلی لیتر آب به همراه ۰/۱ گرم CTAB) به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شده و دوباره به مخلوط دو جزء حدود ۱ ساعت زمان داده شد تا دو جزء به طور کامل جدا شوند. در مرحله بعد، فراورده به دست آمده با محلول سود (۲۵ گرم سود در ۲۵۰ میلی لیتر آب اکسیژنه به همراه ۰/۱ گرم CTAB) به مدت ۶۰ دقیقه همراه با هوادهی هم‌زده شد و دوباره جداسازی انجام شد. پس از این دو مرحله بخشی از H_2S و ترکیب‌های سبک گوگرد با واکنش‌های ۲ و ۳ از میعانات گازی جدا شدند.

جدول ۲ شرایط آزمایش‌های انجام شده

| آزمایش | درصد وزنی کاتالیست نسبت به میعانات گازی | درصد وزنی اکسیدکننده نسبت به میعانات گازی | دما (°C) | زمان (min) | حلال استخراج |
|--------|---|---|----------|------------|--------------------|
| ۱ | ۰/۰۰۵ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۲ | ۰/۰۱ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۳ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۴ | ۰/۰۳ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۵ | ۰/۰۲ | ۳۹ | ۷۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۶ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۷ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۵۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۸ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۶۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۹ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۸۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۱۰ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۲۰ | DMF |
| ۱۱ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۷۰ | ۶۰ | DMF |
| ۱۲ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۵۰ | DMF |
| ۱۳ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۸۰ | DMF |
| ۱۴ | ۰/۰۲ | ۶۶ | ۷۰ | ۱۸۰ | CH ₃ CN |
| ۱۵ | ۰/۰۱ | ۶۶ | ۸۰ | ۱۸۰ | DMF |

مقدار بازیابی سوخت و عدم اتلاف آن پس از فرایند استخراج عامل دیگری است که در فرایند گوگردزدایی اکسایشی اهمیت دارد. برای بررسی کمی و همزمان مقدار بازیابی سوخت و بازده گوگردزدایی، عامل اثربخشی (E) تعریف می‌شود که مقدار کارایی فرایند را در جداسازی ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده نشان می‌دهد (معادله ۵) [۲۸].

$$E = D / (100 - R) \quad (5)$$

که در آن، D و R به ترتیب مقدار گوگردزدایی و بازیابی سوخت هستند.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی کاتالیست

برای شناسایی کاتالیست تهیه‌شده از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. طیف FTIR کاتالیست تهیه‌شده در شکل ۱ نشان داده شده است که حضور ساختار کگین کاتالیست را تایید می‌کند. ساختار آنیون کگین $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ به خوبی شناخته شده است. این ساختار دارای گروه‌های چهاروجهی PO_4 که با چهار گروه Mo_3O_{13} احاطه شده‌اند [۲۹].

در ساختار هتروپلی اسیدهای کگین، چهار نوع اتم اکسیژن وجود دارد که از طریق طیف‌سنجی FTIR در گستره 700 تا 1200 cm^{-1} قابل تشخیص هستند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه مرتبط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای P-O در 1080 و 753 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین، پیک‌های موجود در 907 cm^{-1} و 856 نیز به ترتیب به پیوندهای انتهایی Mo-O- و Mo-O مرتبط می‌شود که ساختار کگین کاتالیست را تایید می‌کنند [۳۰]. حضور ساختار کگین در کاتالیست در مقایسه با

برای استخراج ترکیب‌های گوگردی، محلول داخل بالن به قیف جداکننده منتقل و سپس با مقادیر مناسبی از حلال‌ها (دی‌متیل فرمامید و استونیتریل) فرایند استخراج انجام شد. مواد و حلال به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شدند، سپس به آن‌ها فرصت داده شد تا جدایی فازها انجام شود. پس از آن، فاز آبی که در زیر فاز آلی قرار گرفته بود، جدا و سپس مراحل بالا ۲ بار دیگر تکرار شدند. در نهایت میعانات گازی به دست آمده برای اندازه‌گیری مقدار گوگرد مورد استفاده قرار گرفت. تعیین ویژگی‌ها

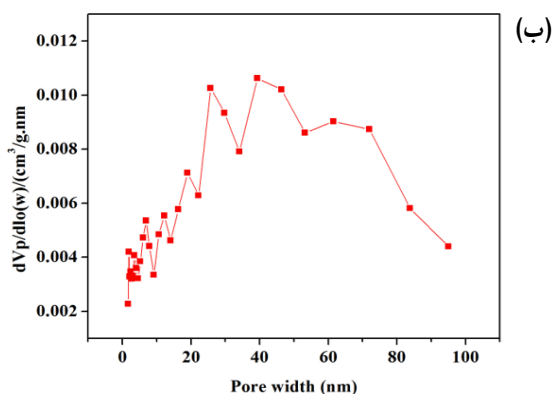
طیف‌سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (Bruker) برای شناسایی اجزای شیمیایی و تایید تشکیل پیوندها در کاتالیست با ساختن قرص KBr و نمونه، انجام شد. سطح ویژه، قطر و حجم کلی حفره‌ها با انجام آزمون BET (Micromeritics tristar 3020) تعیین و برای بررسی شکل حفره‌ها نیز از هم‌دمای جذب و دفع گاز نیتروژن استفاده شد.

مقدار کل گوگرد میعانات گازی، پیش و پس واکنش گوگردزدایی اکسایشی، به‌وسیله دستگاه تجزیه گوگرد با تابش پرتو ایکس فلورسانس (Rigaku) و بپایه استاندارد ASTM D 4294 اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری مقدار گوگرد، برپایه اکسایش کامل ترکیب‌های موجود در میعانات در دمای 1050°C و با استفاده از اکسیژن است، به‌طوری‌که گازهای به‌دست آمده از احتراق پس از حذف رطوبت به سمت شناساگرهای اندازه‌گیری مقدار گوگرد هدایت و اندازه‌گیری می‌شوند. بازده فرایند گوگردزدایی به صورت درصد حذف گوگرد موجود در نمونه میعانات گازی سوخت با معادله ۴ گزارش می‌شود [۲۷].

$$\text{درصد حذف گوگرد} = \frac{(S_0 - S_R)}{S_0} \times 100 \quad (4)$$

که در آن، S_0 گوگرد اولیه و S_R مقدار گوگرد پس از اکسایش در مدت زمان مشخص است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



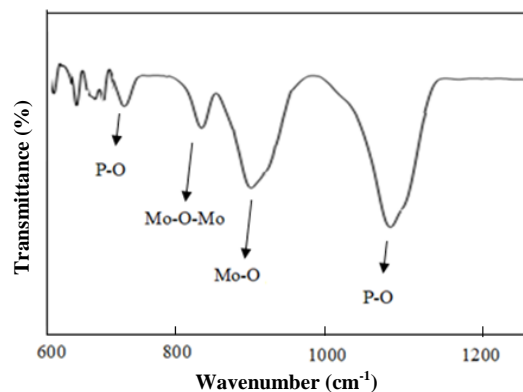
ادامه شکل ۲ هم‌دم جذب و دفع (الف) و توزیع اندازه حفره‌ها کاتالیست تهیه‌شده (ب)

همان‌طور که مشاهده می‌شود توزیع اندازه قطر حفره‌ها در گستره کمتر از ۱۰۰ nm است و بیشتر به سمت ماکروحفره (بیش از ۵۰ نانومتر) تمایل دارد. همچنین، هم‌دم جذب و دفع گاز نیتروژن نشان می‌دهد که کاتالیست از هم‌دم نوع V مرتبط به مواد ماکروحفره پیروی می‌کند.

بررسی تأثیر مقدار کاتالیست و عامل اکسیدکننده بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی

مقدار کاتالیست در واکنش گوگردزدایی اکسایشی یک عامل مهم و حیاتی برای افزایش مقیاس فرایند و صنعتی‌شدن کاتالیست‌ها است. شکل ۳ تأثیر مقدار کاتالیست بر گوگردزدایی میعانات پالایشگاه ایلام در شرایط آزمایشی ذکر شده را نشان می‌دهد (شکل ۳). همچنین، تأثیر مقدار کاتالیست بر عامل E نیز در شکل نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت مولی کاتالیست/میعانات گازی از ۰/۰۰۵ وزنی به ۰/۰۲ وزنی، در دمای ۷۰°C و زمان ۲ ساعت و در حضور ۶/۶ درصد وزنی آب اکسیژنه، مقدار گوگرد کل از ۴۱۰ به ۱۸۱ کاهش یافته و بازده حذف گوگرد نیز از ۸۹/۲ به ۹۵/۲ بهبود یافته است. با توجه به نمودار، با افزایش نسبت مولی کاتالیست تا ۰/۰۳

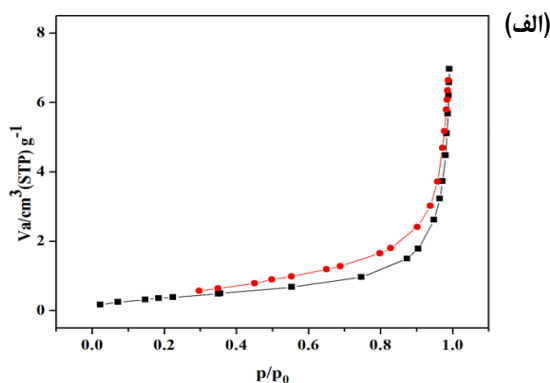
سایر ساختارها بر بازده واکنش گوگردزدایی اکسایشی تأثیر مثبت دارد که در بخش‌های بعدی بررسی می‌شود.



شکل ۱ طیف FTIR کاتالیست تهیه‌شده

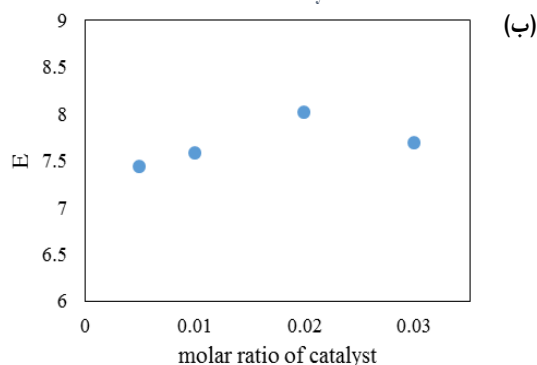
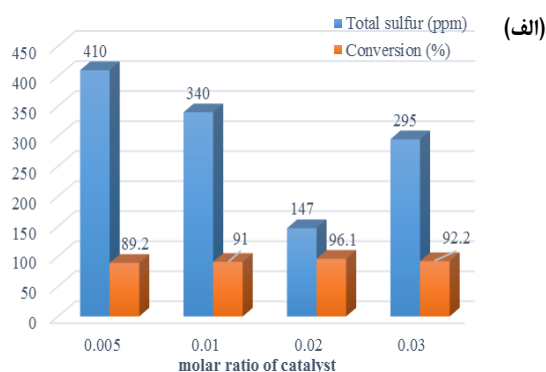
مساحت سطح و حجم حفره‌های کاتالیست

آزمون BET برای تعیین سطح ویژه، قطر و حجم کلی حفره‌ها بر نمونه تهیه‌شده انجام شد. مساحت سطح کاتالیست تهیه‌شده برابر با $1/48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ است و نمودار هم‌دم جذب و واجذب کاتالیست و توزیع اندازه قطر حفره‌ها با روش BJH در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ هم‌دم جذب و دفع (الف) و توزیع اندازه حفره‌ها کاتالیست تهیه‌شده (ب)

ایجاد واکنش‌های جانبی، از نسبت مولی (O/S) بالاتر از ۲ در واکنش استفاده می‌شود. در سامانه حاضر نیز، با افزایش درصد وزنی هیدروژن پراکسید به گوگرد از ۳/۹ درصد به ۶/۶۴٪، بازده گوگردزایی از ۶۱/۳۶ به ۹۶/۱٪ افزایش می‌یابد. دلیل این نتیجه دسترسی بهتر ماده اکسیدکننده به ترکیب‌های گوگردی است که منجر به بهبود واکنش کاتالیستی اکسایش ترکیب‌های گوگرد می‌شود. از این‌رو درصد وزنی ۶/۶۴ در آزمایش‌های بعدی به‌عنوان مقدار بهینه استفاده می‌شود.



شکل ۳ تأثیر مقدار کاتالیست بر بازده گوگردزایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزایی اکسایشی (ب) (دما ۷۰°C، زمان ۲ ساعت، ۶/۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال (DMF)

وزنی، مقدار بازدهی فرایند گوگردزایی اکسایشی افزایش می‌یابد. دلیل این نتیجه، افزایش تولید گروه‌های اکسندۀ فعال مولیبدن پروکسید با افزایش مقدار کاتالیست در اثر واکنش کاتالیستی با H_2O_2 است. از آنجا که این گروه‌ها عامل انتقال اکسیژن به ترکیب‌های گوگردی هستند، با افزایش مقدار آن‌ها، بازده فرایند گوگردزایی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر نسبت مولی کاتالیست از ۰/۰۲ به ۰/۰۳ وزنی، به علت توزیع نامناسب و تجمع کاتالیست بازده فرایند گوگردزایی اکسایشی روند کاهشی نشان می‌دهد. همچنین، با افزایش بیشتر نسبت کاتالیست به میعانات گازی، بخش زیادی از ماده اکسیدکننده در داخل حفره‌های آب دوست کاتالیست محبوس و دسترسی آلاینده‌های گوگردی به آن‌ها محدود و در نتیجه منجر به کاهش بازده فرایند گوگردزایی اکسایشی می‌شود [۳۱].

تأثیر مقدار کاتالیست بر عامل E نیز روندی مشابه با بازده گوگردزایی نشان می‌دهد. دلیل این نتیجه عدم تغییر مقادیر بازیابی حلال (برابر با ۸۸٪) با تغییر در مقدار کاتالیست در واکنش است. بنابراین، نسبت بهینه مقدار کاتالیست به میعانات گازی مورد استفاده برابر با ۰/۰۲ در نظر گرفته می‌شود.

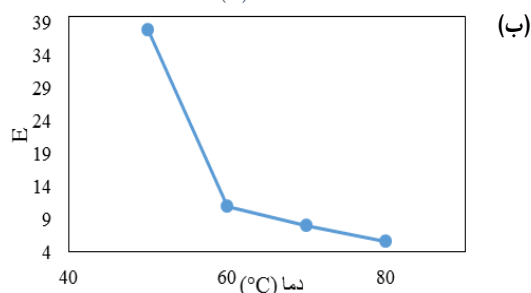
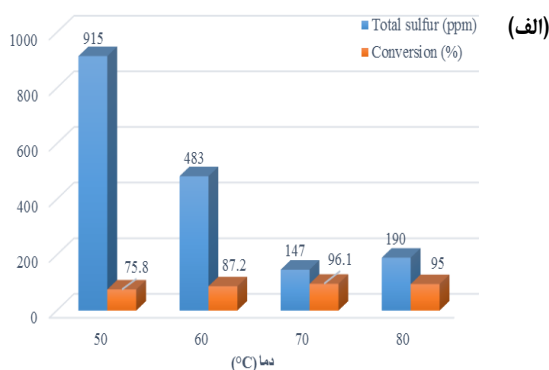
افزون بر مقدار کاتالیست، مقدار ماده اکسیدکننده نیز به دلیل تأثیر مستقیم آن بر عملکرد ODS و همچنین، مسائل ایمنی مواد اکسیدکننده اهمیت فراوانی دارد. از این‌رو، برای دستیابی به مقدار بهینه ماده اکسیدکننده، فرایند گوگردزایی اکسایشی در دمای ۷۰°C و زمان ۲ ساعت و با نسبت‌های متفاوت اکسیدکننده به گوگرد انجام شد.

به‌طور کلی، با توجه به استوکیومتری واکنش‌های گوگردزایی اکسایشی، دو مول هیدروژن پراکسید برای تبدیل ۱ مول ترکیب گوگردی به ترکیب سولفونی مربوط نیاز است، ولی در واقعیت برای دستیابی به بازده بالاتر، اطمینان از اکسایش کامل ترکیب‌های گوگردی و همچنین، احتمال

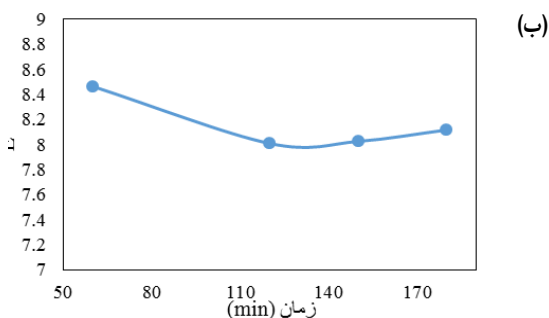
بررسی تأثیر دما بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی

برای بررسی تأثیر دما بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی و دستیابی به دمای بهینه، آزمایش‌ها در دماهای متفاوت انجام شد. تأثیر دما بر بازده فرایند گوگردزدایی و عامل E در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در زمان ثابت ۲ ساعت، افزایش دما از ۵۰ به ۷۰ °C باعث کاهش شدیدی در مقدار گوگرد نهایی می‌شود به طوری که در زمان ۲ ساعت در دماهای ۵۰، ۶۰ و ۷۰ °C بازده گوگردزدایی به ترتیب به ۷۵/۸، ۸۷/۲ و ۹۵/۲ تغییر یافته است. در واقع با افزایش دما، مقدار فشار بخار، فعالیت کاتالیست و سرعت واکنش افزایش و گرانروی میعانات گازی کاهش می‌یابد. مجموعه این عوامل منجر به آسانی انتقال جرم بین فازهای آبی و آلی و در نهایت افزایش بازده واکنش گوگردزدایی می‌شود. همچنین، با افزایش دمای واکنش، تشکیل گونه‌های پراکسید فلزی با هیدروژن پراکسید و مولیبدن افزایش یافته و منجر به بهبود بازده گوگردزدایی می‌شود. با افزایش بیشتر دما از ۷۰ به ۸۰ °C، بازده فرایند گوگردزدایی به ۹۵٪ کاهش می‌یابد. دلیل این نتیجه تجزیه عامل اکسیدکننده و سایر واکنش‌های رقابتی است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که کارایی ODS در دمای واکنش بالاتر از مقداری مشخص (۷۰ °C در این پژوهش) به دلیل از دست دادن H₂O₂ در اثر تجزیه گرمایی آن و تبدیل به H₂O و O₂ به نسبت کاهش می‌یابد. این دمای مطلوب نیز به طور مستقیم تحت تأثیر ماهیت کاتالیست است [۳۲]. این مسئله در مطالعه‌های پیشین انجام شده توسط پژوهشگران دیگر نیز تایید شده است. برای مثال، گارسی و همکارانش [۳۳]، دمای مطلوب ۸۰ °C را برای ODS سوخت دیزل مکزیکی تجاری با گوگرد ۳۲۰ ppm بر کاتالیست Mo / γ-Al₂O₃ گزارش کردند.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، عامل اثربخشی نیز به طور پیوسته کاهش می‌یابد. دلیل این رفتار آن است که با افزایش دما، مقدار گوگردزدایی افزایش ولی مقدار بازیابی حلال به دلیل تبخیر آن در دمای بالاتر به طور پیوسته کاهش می‌یابد، در نتیجه عامل اثربخشی نیز کاهش پیدا می‌کند. اگر چه در دمای ۵۰ و ۶۰ °C مقدار عامل اثربخشی بالا است، ولی به دلیل عملکرد بسیار ضعیف گوگردزدایی نمی‌تواند به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شود. از این رو، دمای ۷۰ °C با بازده گوگردزدایی ۹۵/۲٪ به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



شکل ۴ تأثیر دما بر بازده گوگردزدایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ب) (مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی، زمان ۲ ساعت، ۶۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال (DMF)



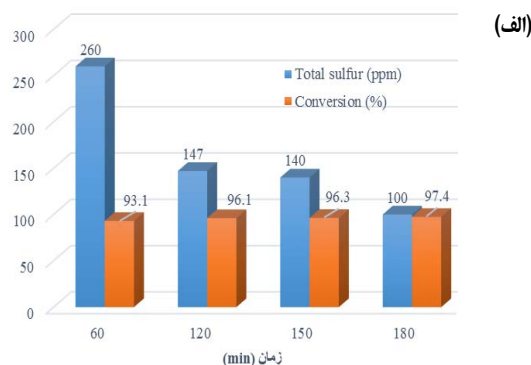
ادامه شکل ۵ تأثیر زمان بر بازده گوگردزدایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ب) (مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی، دما ۷۰°C، ۶۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال DMF)

بررسی تأثیر نوع حلال بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی همان‌طور که در بخش مقدمه اشاره شد، واکنش گوگردزدایی اکسایشی شامل دو مرحله اکسایش ترکیب‌های گوگردی و سپس استخراج ترکیب‌های سولفونی تشکیل شده است. از این رو انتخاب حلال مناسب برای دستیابی به بازده بالا در استخراج ترکیب‌های گوگردی به‌دست آمده در میعانات گازی، لازم است. الکترون‌کشانی کربن و گوگرد به یکدیگر نزدیک است و پیوند C-S به طور نسبی غیرقطبی است، ولی با اکسایش ترکیب‌های حاوی گوگرد، قطبیت و حلالیت این ترکیب‌ها در حلال‌های قطبی افزایش می‌یابد. افزایش قطبیت ترکیب‌های گوگردی اکسید شده، مبنای جداسازی آن‌ها با استفاده از حلال‌های متفاوت مانند دی‌متیل فرمامید، متانول، اتانول، و استونیتریل و ... است. یک حلال مناسب باید قطبیت بالا و نقطه جوش پایین داشته باشد و همچنین، حلالیت میعانات گازی اولیه در آن کم باشد تا از هدررفت آن‌ها جلوگیری شود و بازیابی بالاتری به‌دست آید افزون‌براین موارد، در کاربرد صنعتی قیمت آن نیز حائز اهمیت است.

دو حلال دی‌متیل فرمامید و استونیتریل در آزمایش‌های گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی با ۰/۰۲ وزنی کاتالیست در

بررسی تأثیر زمان بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی

تأثیر زمان واکنش بر مقدار گوگرد حذف‌شده و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی از میعانات گازی در دمای ۷۰°C و نسبت مولی کاتالیست/ میعانات گازی برابر با ۰/۰۲ در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در زمان ۲ ساعت مقدار گوگرد موجود در میعانات گازی از ۳۷۸۰ به ۱۴۷ ppm کاهش می‌یابد و در یک ساعت بعدی تنها ۴۷ ppm کاهش گوگرد کل مشاهده می‌شود. در واقع در دمای ۷۰°C، افزایش زمان از ۲ به ۳ ساعت، تأثیری کمتری بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی داشته و بیشترین مقدار گوگردزدایی در دو ساعت اول انجام می‌شود. با این حال دستیابی به بازده ۹۷/۴ و مقدار گوگرد نهایی ۱۰۰ ppm در مدت زمان ۳ ساعت بسیار ایده‌آل است و می‌تواند به‌عنوان زمان بهینه به‌کارگرفته‌شود. در زمان ۳ ساعت، عامل اثربخشی نیز مقدار بالاتری نسبت به زمان ۲ ساعت دارد. همچنین، با وجود اینکه عامل اثربخشی در زمان ۶۰ دقیقه مقدار بیشینه خود را دارد، ولی به دلیل بازده پایین گوگردزدایی نمی‌تواند در شرایط کاربردی استفاده شود.



شکل ۵ تأثیر زمان بر بازده گوگردزدایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ب) (مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی، دما ۷۰°C، ۶/۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال DMF)

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

به‌عنوان آزمایش و شرایط بهینه با ۰/۰۲ درصد وزنی کاتالیست، ۶/۶۴ درصد وزنی عامل اکسیدکننده، دمای ۷۰°C و مدت زمان ۳ ساعت در حضور حلال دی‌متیل فرمامید انتخاب شد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، کاتالیست تهیه‌شده ۹۷/۴٪ از ترکیب‌های گوگردی را با عامل اثربخشی ۸/۱۱ حذف کرده است و می‌تواند به‌عنوان روشی کارآمد در حذف ترکیب‌های گوگردی استفاده شود. لازم به ذکر است، برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده و در شرایط فشار اتمسفر، بازده گوگردزدایی در مقایسه با عامل اثر بخشی در انتخاب شرایط بهینه اهمیت بیشتری دارد.

جدول ۳ مقایسه مقادیر گوگرد، بازده و عامل اثربخشی آزمایش‌های متفاوت

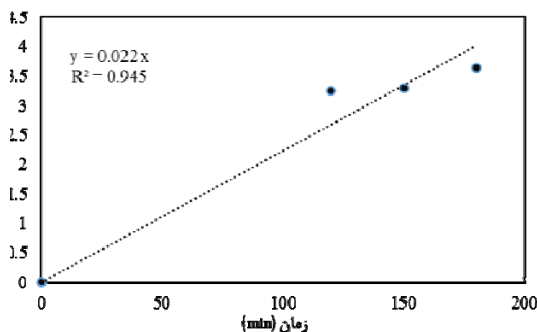
| آزمایش | گوگرد نهایی | بازده | عامل اثربخشی |
|--------|-------------|-------|--------------|
| ۱ | ۴۱۰ | ۸۹/۲ | ۷/۴۳ |
| ۲ | ۳۴۰ | ۹۱/۰ | ۷/۵۸ |
| ۳ | ۱۴۷ | ۹۶/۱ | ۸/۰۱ |
| ۴ | ۲۹۵ | ۹۲/۲ | ۷/۶۸ |
| ۵ | ۱۴۶۰ | ۶۱/۴ | ۵/۱۲ |
| ۶ | ۱۴۷ | ۹۶/۱ | ۸/۰۱ |
| ۷ | ۹۱۵ | ۷۵/۸ | ۳۷/۹ |
| ۸ | ۴۸۳ | ۸۷/۲ | ۱۰/۹ |
| ۹ | ۱۹۰ | ۹۵/۰ | ۵/۵۹ |
| ۱۰ | ۱۴۷ | ۹۶/۱ | ۸/۰۱ |
| ۱۳ | ۱۰۰ | ۹۷/۴ | ۸/۱۱ |
| ۱۴ | ۷۰ | ۹۸/۱ | ۸/۱۷ |
| ۱۵ | ۲۴۳ | ۹۳/۶ | ۷/۸۰ |

برای بررسی بیشتر تأثیر عامل‌های متفاوت بر بازده گوگردزدایی کاتالیست، آزمایش شماره ۱۵ با ۰/۰۱ درصد وزنی کاتالیست، ۶/۶۴ درصد وزنی عامل اکسیدکننده، دمای ۸۰°C و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در حضور حلال دی‌متیل فرمامید انجام شد. نتیجه‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که در

دمای ۷۰°C به مدت ۳ ساعت استفاده شدند. بیشترین بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی با حلال استونیتریل (۹۸/۱٪) در مقایسه با دی‌متیل فرمامید (۹۷/۶٪) به‌دست آمد که با مطالعه‌های پیشین نیز بیان شده است [۳۴ و ۳۵]. استونیتریل به دلیل قطبیت بالا، افزون بر استخراج ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده قادر به حذف برخی هیدروکربن‌های گوگردی غیراکسیدشده نیز از میعانات گازی است که بازده نهایی گوگردزدایی را به شدت بهبود می‌دهد. با این حال، احتمال حلالیت میعانات گازی در حلال استونیتریل و اتلاف آن در مرحله استخراج برای کاربردهای عملی مهم است. در نتیجه، استونیتریل به دلیل قابلیت استخراج و حل فراورده واکنش یک حلال مناسب است و همچنین، به دلیل کشش سطحی کم، انتقال فراورده را از فاز غیرقطبی به قطبی و انتقال جرم در فاز مشترک را تسهیل می‌کند. اما استفاده آن در کاربردهای صنعتی به دلیل قیمت بالا با محدودیت روبه‌رو است و DMF می‌تواند گزینه مناسب‌تری باشد.

مقادیر گوگرد نهایی، بازده و عامل اثربخشی آزمایش‌های متفاوت برای مقایسه در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، آزمایش شماره ۱۴ در حضور حلال استونیتریل، امکان دستیابی به بالاترین بازده گوگردزدایی ۹۸/۱٪ و کمترین گوگرد نهایی را فراهم می‌کند، ولی همان‌طور که در بخش پیشین بیان شد، حلال مورد استفاده در این روش برای کاربرد در مقیاس صنعتی مناسب نیست. همچنین، بالاترین عامل اثربخشی در آزمایش شماره ۵، با ۰/۰۲ درصد وزنی کاتالیست، ۳/۸ درصد وزنی عامل اکسیدکننده، دمای ۷۰°C و مدت زمان ۲ ساعت در حضور حلال دی‌متیل فرمامید به‌دست آمد. باوجود مقدار بالای عامل اثربخشی در این شرایط، بازده گوگردزدایی بسیار پایین است (۷۵/۸) و نمی‌تواند به‌عنوان روش بهینه انتخاب شود. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده و اهمیت دستیابی هم‌زمان به بازده و عامل اثربخشی مناسب، آزمایش شماره ۱۳

به دست آمده، (R^2) برابر با ۰٫۹۵، شبه درجه اول بودن واکنش گوگردزدایی اکسایشی از میعانات گازی را برای گوگرد کل تأیید می‌کند. براین پایه، میانگین ثابت سرعت گوگردزدایی ODS برابر با 0.022 min^{-1} است که می‌تواند مبنایی برای بررسی مقدار گوگردزدایی در شرایط دیگر فرایند بدون انجام واکنش تجربی باشد.



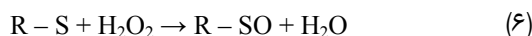
شکل ۶ نمودار C_s/C_{s_0} بر حسب زمان در واکنش گوگردزدایی اکسایشی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیست هتروپلی‌اکسومولیبیدات تهیه شد و در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی پالایشگاه ایلام با گوگرد کل 3780 ppm مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های FTIR، تشکیل پیوندهای موردنظر در کاتالیست را تأیید کرد و نتیجه‌های BET نشان داد که مساحت سطح کاتالیست $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و توزیع اندازه حفره‌ها در گستره زیر 100 nm قرار دارد. تأثیر عامل‌های متفاوت بر فعالیت کاتالیست در فرایند گوگردزدایی اکسایشی مطالعه شد. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که عامل‌های غلظت کاتالیست، غلظت عامل اکسیدکننده، دما، زمان و نوع حلال از عوامل موثر بر بازده واکنش گوگردزدایی و عامل اثربخشی هستند، به طوری که با افزایش دما و غلظت کاتالیست در ابتدا بازده افزایش می‌یابد و سپس روند نزولی می‌گیرد. این نتیجه‌ها بیانگر این موضوع کلیدی هستند که افزایش بیش از حد دما

این شرایط مقدار گوگرد نهایی و بازده گوگردزدایی به ترتیب برابر با ۲۴۳ و ۹۳/۶٪ است. مقایسه آزمایش شماره ۱۵ با سایر آزمایش‌ها بیانگر تأثیر بیشتر مقدار کاتالیست نسبت به دما و زمان واکنش است. سرعت واکنش گوگردزدایی اکسایشی

در طی فرایند ODS، ترکیب‌های گوگردی (R-S) در حضور کاتالیست با اکسیدکننده H_2O_2 واکنش داده و سولفوکسیدهای ناپایدار (R-SO) را تشکیل می‌دهند. این ترکیب‌های واسطه به سرعت تحت واکنش اکسایش به سولفون‌های متناظر (R-SO₂) اکسید می‌شوند.



از آنجا که واکنش تبدیل سولفوکسیدها به سولفون‌ها بسیار سریع است، واکنش اول، مرحله کنترل کننده سرعت واکنش است. همان‌طور که در بخش‌های پیشین بیان شد، مقدار H_2O_2 مورد استفاده در واکنش اکسایش به صورت مازاد است. با توجه به مقادیر مولی بالای H_2O_2 ، تغییرهای غلظت آن در مقایسه با سایر اجزا بسیار ناچیز است و از آن صرف نظر می‌شود. بنابراین، این واکنش، از لحاظ سینتیکی واکنش شبه درجه اول تصور شده و معادله سرعت واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$r_s = dC_s/dt = -k C_s \quad (8)$$

$$\ln(C_s/C_{s_0}) = -kt \quad (9)$$

که در آن‌ها، r_s سرعت واکنش و C_s و C_{s_0} به ترتیب غلظت گوگرد پیش و پس از واکنش در یک زمان معین هستند [۳۳]. k ثابت سرعت واکنش است که می‌تواند بر پایه شیب نمودار خطی $\ln(C_s/C_{s_0})$ در مقابل زمان واکنش (t) در دمای ثابت محاسبه شود. نمودار $\ln(C_s/C_{s_0})$ در مقابل زمان واکنش (t) در شکل ۶ رسم شده است. ضریب تعیین

گازی، دمای 70°C و مدت زمان ۳ ساعت در حضور حلال دی‌متیل فرمامید است. همچنین، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که عامل اثربخشی در مقایسه با بازده گوگردزدایی به دلیل انجام واکنش در فشار اتمسفر اهمیت کمتری دارد. این سامانه در حذف ترکیب‌های گوگردی از میعانات گازی بسیار کارآمد است و می‌تواند نویدبخش رویکرد حفاظت از محیط‌زیست برای تولید سوخت بنزین کم‌گوگرد باشد.

و غلظت کاتالیست سبب افت بازده گوگردزدایی می‌شود. اما تأثیر افزایش زمان بر بازده گوگردزدایی صعودی است، اگر چه در زمان‌های بالاتر از شدت آن کاسته می‌شود. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، کاتالیست تهیه‌شده قادر به حذف ۹۷٫۴٪ از ترکیب‌های گوگردی با عامل اثربخشی ۸٫۱۱ در شرایط بهینه ۰٫۰۲ درصد وزنی کاتالیست نسبت به میعانات گازی، ۶٫۶۴ درصد وزنی عامل اکسیدکننده نسبت به میعانات

مراجع

- [1] Lei, W.; Wenya, W.; Mominou, N.; Liu, L.; Li, S.; Appl. Catal. B 193, 180–188, 2016.
- [2] Campos-Martin, J.M.; Capel-Sanchez, M.C.; Fierro, J.L.G.; Green Chem. 6, 557–562, 2004.
- [3] Mondal, S.; Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Link, D.; Howard, B.; Zandhuis, P.; Catal. Today. 116, 554–561, 2016.
- [4] Triantafyllidis, S.K.; Deliyanni, E.A.; Chem. Eng. J. 236, 406–414, 2014.
- [5] Mei, H.; Mei, B.W.; Yen, T.F.; Fuel 82, 405–414, 2003.
- [6] Skof, E.R.; England, D.C.; Hydrocarb. Eng. 12, 5, 2007.
- [7] Song, C.; Ma, X.; Appl. Catal. B. 41, 207–238, 2003.
- [8] Huitema, E.M.; Schwietert, D.; Mandel, J.R.; Nagatsuka, S.; “Worldwide fuel charter: Gasoline and diesel fuel, 6th edition”, Worldwide Fuel Charter Committee, 2019.
- [9] “Atmospheric distillation petroleum products - Test method”, ISIRI 6261, 2003.
- [10] Li, F.; Liu, R.; Wen, J.; Zhao, D.; Sun, Z.; Liu, Y.; Green Chem. 11, 883–888, 2009.
- [11] Kong, L.; Li, G.; Wang, X.; Wu, B.; Energy Fuels 20, 896–902, 2006.
- [12] Mei, H.; Mei, B.W.; Yen, T.F.; Fuel 82, 405–414, 2003.
- [13] Dai, Y.; Yutai, Q.; Fuel Process. Technol. 89, 927–932, 2008.
- [14] Lü, H.; Ren, W.; Liao, W.; Chen, W.; Li, Y.; Suo, Z.; Appl. Catal. B 138–139, 79–83, 2013.
- [15] Gatan, R.; Barger, P.; Gembicki, V.; Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 49, 577–579, 2004.
- [16] Zhang, M.; Zhu, W.; Xun, S.; Li, H.; Gu, Q.; Zhao, Z.; Wang, Q.; Chem. Eng. J. 220, 328–336, 2013.
- [17] Zhang, L.; Wang, J.; Sun, Y.; Jiang, B.; Yang, H.; Chem. Eng. J. 328, 445–453, 2017.
- [18] Zhang, H.X.; Gao, J.J.; Meng, H.; Lu, Y.Z.; Li, C.X.; Ind. Eng. Chem. Res. 51, 4868–4874, 2012.
- [19] Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; Fuel Process. Technol. 92, 106–111, 2011.
- [20] Polikarpova, P.; Akopyan, A.; Shigapova, A.; Glotov, A.; Anisimov, A.; Karakhanov, E.; Energy Fuels 32, 10898–10903, 2018.
- [21] Andevary, H.H.; Akbari, M.; Omidkhah, M.R.; Fuel Process. Technol. 185, 8–17, 2019.
- [22] Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut, K.; Fuel Process. Technol. 90, 411–414, 2009.
- [23] Mirante, F.; Dias, L.; Silva, M.; Ribeiro, S.O.; Corvo, M.C.; de Castro, B.; Granadeiro, C.M.; Balula, S.S.; Catal Commun. 104, 1–8, 2018.
- [24] Ribeiro, S.O.; Granadeiro, C.M.; Almeida, P.L.; Pires, J.; Capel-Sanchez, M.C.; Campos-Martin, J.M.; Gago, S.; Castro, B.; Balula, S.S.; Catal. Today 333, 226–236, 2019.
- [25] Hossain, M.N.; Park, H.C.; Choi, H.S.; Catalysts 9, 229–241, 2019.

- [26] Meyers, R.A.; "Handbook of Petroleum Refining Processes", MC Graw-Hill, USA, 1996.
- [27] Rezvani, M.A.; Asli, M.A.; Khandan, S.; Mousavi, H.; Aghbolagh, Z.S.; Chem. Eng. J. 312, 243-251, 2017.
- [28] Sobati, M.A.; Dehkordi, A.M.; Shahrokhi, M.; Chem. Eng. Technol. 33, 1515-1524, 2010
- [29] Deltcheff, C.L.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R.; Inorg. Chem. 22, 207-216, 1983.
- [30] Silva, M.J.; Santos, L.F.; J. Appl. Chem. 147945, 1-7, 2013.
- [31] Mokhtari, B.; Akbari, A.; Omidkhah, M.; Energy Fuels 33, 7276-7286, 2019.
- [32] Zhu, W.; Wu, P.; Yang, L.; Chang, Y.; Chao, Y.; Li, H.; Jiang, Y.; Jiang, W.; Xun, S.; Chem. Eng. J. 229, 250-256, 2013.
- [33] García-Gutiérrez, J.L.; Fuentes, G.A.; Hernández-Terán, M.E.; García, P.; Murrieta-Guevara, F.; Jiménez-Cruz, F.; Appl. Catal. A 334, 366-373, 2008.
- [34] Liu, Y.Y.; Leus, K.; Sun, Z.; Li, X.; Depauw, H.; Wang, A.; Zhang, J.; Van Der Voort, P. Micropore Mesoporous Mater. 277, 245-252, 2019,
- [35] Teimouri, A.; Mahmoudsalehi, M.; Salavati, H.; Int. J. Hydrogen Energy 43, 14816-14833, 2018.