

## سنتز نانوذرات مغناطیسی با پوشش سیلیکاتی جهت تثبیت مایعات یونی و استفاده از آن به عنوان ماده‌ی گوگردزدا

طاهره پورصابری<sup>۱</sup>، مصطفی حسینی سعدی<sup>۱</sup>، علی اکبر میران بیگی<sup>۱\*</sup> و الهام کریمی زند<sup>۲</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران

۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۱، بازنگری: شهریور ۱۳۹۱، پذیرش: شهریور ۱۳۹۱

**چکیده:** در سال‌های اخیر با وضع قانون‌های زیست محیطی، حذف گوگرد از سوخت‌ها توجه پژوهش‌گران را به خود جلب کرده است. به دلیل داشتن ویژگی‌های بی‌همتا، از نانوذرات به‌طور گسترده‌ای به عنوان جاذب استفاده می‌شود و در این میان جداسازی مغناطیسی راه‌حل امید بخشی را در مباحث جداسازی ایجاد کرده است. در این پژوهش با تثبیت مایع یونی بر سطح نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، نانوجاذب مغناطیسی جدیدی برای حذف استخراجی ترکیب‌های گوگردی بنزین تهیه شد. ساختار نانوجاذب با روش‌های متفاوتی مانند XRD، TEM و FTIR بررسی شد. عامل‌های مؤثر بر عملکرد نانوجاذب بهینه شد و تحت شرایط بهینه ۵۶/۹٪ گوگرد نفت الگو طی یک مرحله و ۹۲/۲۷٪ طی پنج مرحله استخراج کاهش یافت. عملکرد نانوجاذب برای گوگردزایی از نمونه بنزین واقعی نیز بررسی شد. امکان بازیافت و استفاده‌ی دوباره از این نانوجاذب برای چندین دوره‌ی پی‌درپی وجود دارد.

**واژه‌های کلیدی:** مایع یونی، مگنتایت، بنزین، گوگردزایی

### مقدمه

با آلاینده‌گی بالا را غیر ممکن می‌سازد. از این رو یکی از مباحث اساسی در مقابله با آلودگی‌های زیست محیطی بحث گوگرد زدایی است. روش گوگردزایی با هیدروژن<sup>۱</sup> متداول‌ترین روشی است که به دلیل برخی محدودیت‌ها [۱] باعث ظهور فناوری‌های نوین گوگردزایی از جمله استخراج، رسوب دهی، گوگردزایی اکسایشی، جذب سطحی، گوگردزایی زیستی و ... شده است [۲ تا ۷]. اساس روش گوگردزایی استخراجی این است که در یک حلال مناسب ترکیب‌های گوگردی حلالیت بهتری نسبت به

ترکیب‌های گوگرددار یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های مواد نفتی بوده و حذف آن‌ها یکی از هدف‌های مهم پالایش به‌شمار می‌رود. ترکیب‌های گوگرددار موجود در مشتقات نفتی باعث تولید آلاینده‌های هوا، تشکیل باران‌های اسیدی، ایجاد خوردگی در تجهیزات فلزی و مسموم شدن کاتالیست‌های پالایشگاهی می‌شوند. از سوی دیگر وجود استانداردهای جدید که هر ساله در کشورها وضع می‌شوند، امکان صادرات فرآورده‌های سوختی

1. Hydrodesulfurization (HDS)

چهار آبه ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، دی کلرومتان (DCM)، متانول و آمونیاک از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. تتراتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، سدیم هگزاfluئوروفسفات ( $\text{NaPF}_6$ ) -N- اکتیل ایمیدازول و ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری شدند. طیف XRD نانوکامپوزیت در محدوده  $2\theta$  از  $5-80^\circ$  با استفاده از پراش سنج PW-1840 ساخت شرکت فیلیپس<sup>۲</sup> با تابش Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) گرفته شد. ساختار نانوکامپوزیت با دستگاه TEM مدل EM 900 از شرکت زیس<sup>۳</sup> بررسی شد. طیف FTIR با طیف سنج مدل ورتکس<sup>۴</sup> ۷۰ ساخت شرکت بروکر<sup>۵</sup> گرفته شدند. تعداد گوگرد با دستگاه تجزیه گر گوگردی مدل Vario trace انجام شد.

#### روش کار

##### سنتز نانوجاذب

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی از روش هم‌رسوبی شیمیایی بهبود یافته طبق روش مایتی<sup>۶</sup> و همکارانش استفاده شد [۲۱]. مطابق این روش  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (۱:۲) در آب مقطر حل شدند. مخلوط به دست آمده تحت نیتروژن و دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت هم‌زده شد. سپس محلول آمونیاک قطره‌قطره افزوده شد، به مدت یک ساعت دیگر هم‌زدن ادامه یافت و سپس تا دمای اتاق خنک شد. در نهایت ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  رسوب کرده با آب داغ شسته و به وسیله آهنربا جدا و خشک شدند. برای تهیه مایع یونی ایمیدازولیومی، -N- اکتیل ایمیدازول (۵۰ میلی‌مول) و ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان (۵۰ میلی‌مول) در دمای  $95^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شدند. محصول با اتر شسته شد و تحت خلأ در دمای اتاق خشک شد [۲۲]. مایع یونی با آنیون هگزاfluئوروفسفات از طریق واکنش تبادل آنیونی با نمک مورد نظر طبق روش مهنرت<sup>۷</sup> و همکارانش تهیه شد [۲۳]. به منظور عامل‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی مگنتایت به وسیله مایع یونی، ۱۰۰ mg مگنتایت به کمک اولتراسونیک در تولوئن پخش شد و g از مایع یونی به آن افزوده و در دمای  $95^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت

هیدروکربن‌ها خواهند داشت و در این رویکرد مایعات یونی توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند [۳ و ۸ تا ۱۴].

قابلیت‌های منحصر به فرد مایعات یونی - که به عنوان حلال‌های سبز نامیده می‌شوند - مانند فشار بخار جزئی، رسانایی الکتریکی بالا، مایع بودن در گستره‌ی وسیع دمایی و حلالیت مناسب [۱۵ و ۱۶] این ترکیب‌ها را جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی فاقد چنین ویژگی‌هایی می‌کند. اگرچه از مایعات یونی در زمینه‌های متفاوتی استفاده شده است اما کاربرد عملیاتی آن‌ها تحت تأثیر عواملی مانند جداسازی و بازیابی مجدد و همچنین استفاده از مقدارهای به نسبت بالا و جنبه‌ی اقتصادی مسأله محدود می‌شود. برای حل این مشکل در سال‌های اخیر بحث "مایعات یونی نگهداری شده"<sup>۸</sup> مطرح شده است [۱۷].

تحلیل گران بر این باورند که فناوری نانو یکی از قلمروهای علمی هستند که انقلاب سوم صنعتی را شکل می‌دهند. در این میان جداسازی مغناطیسی توسط نانوذرات اکسید آهن مانند مگنتایت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) راه حل امید بخشی را ارائه می‌دهد؛ زیرا با استفاده از یک آهنربا نانوذرات به سادگی از محلول جدا می‌شوند. از سوی دیگر امکان اصلاح و عامل‌دار کردن این نانوذرات با ترکیب‌های که به طور انتخابی گونه‌ی مورد نظر را از محیط جذب می‌کنند، ابزار توانمندی را جهت جداسازی آلاینده‌ها فراهم آورده است [۱۸ تا ۲۰]. در این پژوهش قدرت استخراج مایع یونی با توانایی جداسازی نانوذرات مغناطیسی به وسیله آهنربا ترکیب شده و نانوجاذب جدیدی سنتز شد که متشکل از هسته‌ی مغناطیسی مگنتایت و پوسته‌ی مایع یونی است. از این نانوجاذب برای حذف ترکیب‌های گوگردی از بنزین استفاده شد. در ابتدا یک بنزین الگو تهیه و عوامل تأثیرگذار بهینه شدند؛ سپس عملکرد نانوجاذب در یک نمونه بنزین واقعی آزمایش شد.

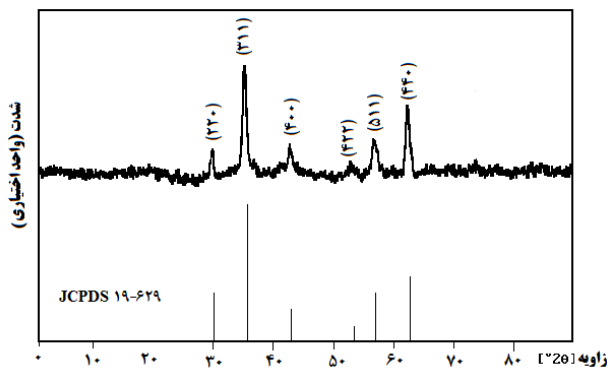
#### بخش تجربی

##### مواد شیمیایی و تجهیزات

کلرید فریک شش آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، کلرید فروس

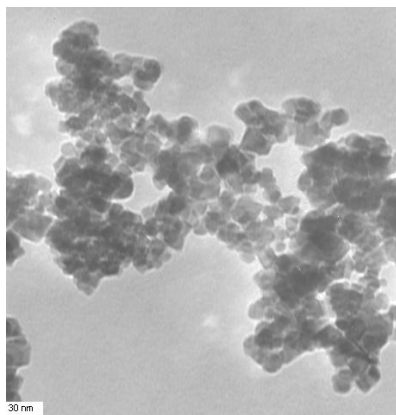
1. Supported ionic liquid      2. Philips      3. Zeiss      4. Vertex      5. Bruker      6. Maity      7. Mehnert

پراش پودری (JCPDS)<sup>۱</sup> مقایسه شد (شکل ۲). همان گونه که مشاهده می شود پیک های شاخص مگنتایت در زوایای ۳۰٫۰، ۳۵٫۳، ۴۲٫۹، ۵۳٫۴، ۵۶٫۹ و ۶۲٫۵ مشاهده می شوند که منطبق بر صفحه های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مگنتایت هستند.



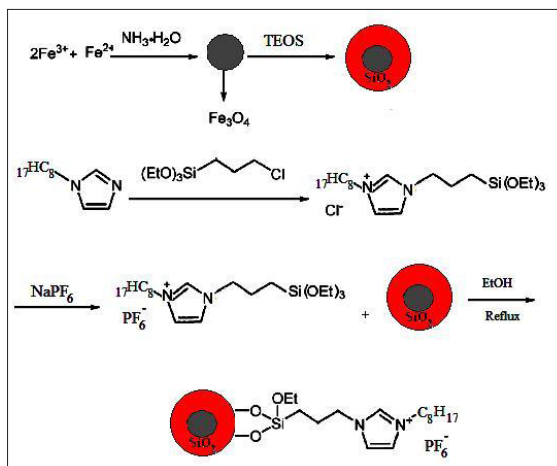
شکل ۲ الگوی XRD نانوجاذب سنتز شده

ساختار نانوجاذب سنتز شده به وسیله TEM بررسی شد (شکل ۳). همان گونه که مشاهده می شود هسته های سیاه رنگ مگنتایت در میان پوسته ی شفاف سیلیکا و مایع یونی به روشنی دیده می شوند که طبق محاسبات نرم افزار دستگاه، میانگین اندازه ی میانگین ذرات ۴۳ nm هستند.



شکل ۳ تصویر TEM نانوجاذب سنتز شده

هم زده شدند. در انتهای واکنش فراورده ی جامد با آهنربا جدا شده و پس از شست و شو با حلال در خلأ خشک شد [۲۲ و ۲۳]. شمای از فرایند اصلاح سطح در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱ سنتز نانوذره مغناطیسی با پوشش سیلیکاتی و عامل دار شده با مایع یونی

### فرایند جذب

برای تهیه ی الگو، از محلول تیوفن در هپتان استفاده شد که مقدار گوگرد این محلول ۱۲۳ ppm بود. با مخلوط کردن نانوجاذب با این محلول بررسی ها انجام شد. در یک ظرف دردار ۱۰ mL از نفت الگو و ۱۰۰ mg پودر نانوجاذب افزوده شدند. ظرف در دمای اتاق و با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۱۵ min تکان داده شد. قبل از اندازه گیری، جاذب با آهنربا جدا شد. بازده حذف

گوگرد براساس معادله ی ۱ محاسبه می شود:

$$\text{بازده حذف گوگرد (\%)} = \left[ \frac{C_0 - C_R}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

که  $C_0$  و  $C_R$  به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی گوگرد قبل و بعد از جداسازی هستند.

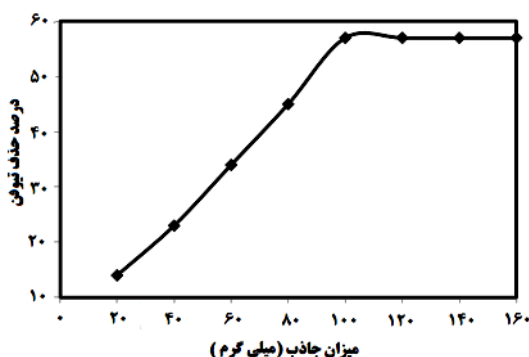
### نتیجه ها و بحث

#### بررسی ویژگی های نانوجاذب

به منظور بررسی ساختار فازی ماده، الگوی XRD نانو جاذب گرفته شد و با الگوهای مرجع از کمیته ی مشترک استانداردهای

1. Joint committee on powder diffraction standards

اثر مقدار جاذب (۲۰-۱۶۰ mg) بر حذف گوگرد بررسی شد. همان گونه که در شکل ۶ دیده می شود افزایش مقدار جاذب درصد حذف گوگرد را افزایش می دهد و این مقدار در ۱۰۰ mg جاذب به بیشترین مقدار خود می رسد.



شکل ۶ اثر میزان نانوجاذب بر حذف گوگرد

#### امکان استفاده مجدد از نانوجاذب

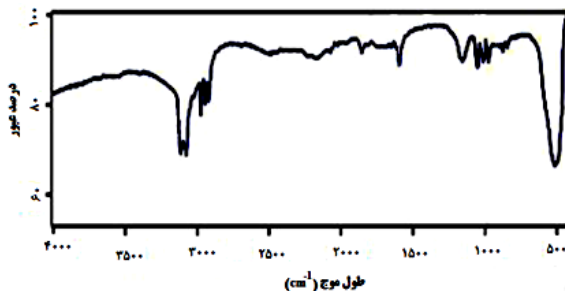
برای استفاده مکرر از نانوجاذب پیشنهادی لازم است تیوفن های جذب شده تحت شرایط مناسب واجذب شوند. در این کار واجذب تیوفن با حلال های آلی متفاوت به عنوان شوینده انجام شد و بیشترین بازیافت تیوفن با کربن تتراکلرید به دست آمد (جدول ۱).

جدول ۱ داده های واجذب تیوفن با استفاده از حلال های آلی متفاوت به عنوان شوینده

حلال های آلی	درصد بازیافت تیوفن
تولون	۹۳٫۵
کلروفرم	۹۴٫۰
متانول	۸۸٫۲
کربن تتراکلرید	۹۸٫۴

پس از نخستین احیا و تکرار جذب، نانوجاذب دوباره بازیابی و مطالعه ای جذب تکرار شد. این کار تا زمانی که کاهش ۵ درصدی در بازده حذف مشاهده شود ادامه یافت و مشاهده شد که تا چهار تکرار متوالی میزان حذف تیوفن در گستره ای تعریف شده بود اما در تکرار پنجم ۹٪ کاهش در عملکرد نانوجاذب مشاهده شد.

به منظور بررسی بیشتر ساختار نانوجاذب از طیف FTIR استفاده شد (شکل ۴). نوار جذبی قوی در  $580 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Fe-O مگنتایت است. نوار جذبی در  $1100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Si-O و پیک ضعیف در  $800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به Si-O-Fe است که نشان می دهد لایه سیلیکاتی به مگنتایت چسبیده است. در نتیجه ای اتصال مایع یونی، طیف زیر قرمز پیک هایی را در  $3170 \text{ cm}^{-1}$  و  $3121 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی C-H حلقه ایمیدازولیوم)،  $2980 \text{ cm}^{-1}$  و  $2936 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی  $-\text{CH}_2$  و  $-\text{CH}_3$ )،  $2815 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی  $\text{N-CH}_2$ )،  $1572 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی C-N و C-C حلقه ایمیدازولیوم) و  $844 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی P-F) نشان می دهد.

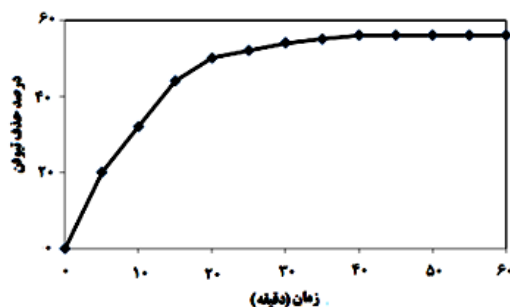


شکل ۴ طیف FTIR نانوجاذب سنتز شده

#### مطالعه گوگردزدایی

##### بهینه سازی عوامل مؤثر

وابستگی زمانی حذف گوگرد از نفت الگو به مدت ۶۰ دقیقه بررسی و نتیجه ها در شکل ۵ نشان داده شده اند. همان طور که مشاهده می شود زمان تماس بهینه ۲۰ min است.



شکل ۵ اثر زمان تماس بر حذف گوگرد

یافت. بدیهی است که بازده حذف گوگرد از نمونه واقعی کمتر از نمونه‌ی آزمایشگاهی است زیرا بنزین حاوی ترکیب‌های گوگردی غیرآروماتیکی است که با این نانوجاذب قابل استخراج نیستند. لازم به ذکر است که براساس گزارش‌های ارائه شده، مکانیسم استخراج ترکیب‌های گوگردی آروماتیک با مایعات یونی ایمیدازولیومی به دلیل برهم کنش  $\pi-\pi$  پیوندهای غیراشباع ترکیب گوگردی و حلقه‌ی ایمیدازولیومی مایع یونی است [۲۴ و ۲۵].

### نتیجه‌گیری

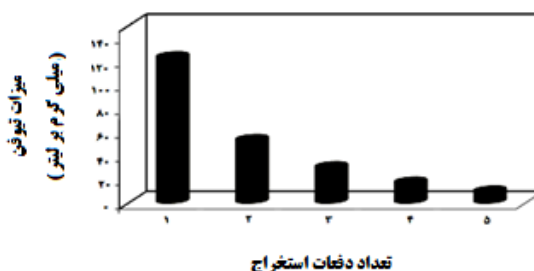
در این مطالعه تهیه نانوجاذب مغناطیسی جدید برای حذف مؤثر ترکیب‌های گوگردی از بنزین گزارش شد. نانوجاذب سنتز شده حاوی گروه‌های مایع یونی ایمیدازولیومی بوده که تمایل خوبی نسبت به ترکیب‌های گوگردی از خود نشان می‌دهند. ویژگی مغناطیسی نانوجاذب باعث سهولت در جداسازی با استفاده از یک آهنربا می‌شد و برهمکنش مایع یونی آن با ترکیب‌های گوگردی باعث جداسازی می‌شد. نتیجه‌ها نشان داد که تحت شرایط بهینه ۵۶٪ تیوفن طی ۲۰ min حذف شد و با تکرار مراحل حذف تا پنج مرتبه می‌توان به گوگردزدایی عمیق رسید به طوری که ۹۲٫۲۷٪ تیوفن نفت الگو حذف شود. نانوجاذب پیشنهادی تا چهار مرحله قابل بازیابی با حلال کربن تتراکلرید و استفاده مجدد است. مزایای این نانوجاذب انجام گوگردزدایی در زمان اندک، امکان جداسازی ساده‌ی آن با آهنربا از محیط، امکان احیا و استفاده دوباره از جاذب استفاده شده و امکان گوگردزدایی عمیق است.

بنابراین، امکان بازیافت و استفاده‌ی مکرر این نانوجاذب تا چهار مرتبه وجود دارد.

### بررسی حذف

#### گوگردزدایی از نفت الگو

به منظور بررسی کارکرد نانوجاذب پیشنهادی، تحت شرایط بهینه حذف تیوفن از نفت الگو بررسی و مشخص شد که مقدار تیوفن آن از ۱۲۳ mg/l به ۵۳ کاهش یافت (۵۶/۹٪). نتیجه‌های گوگردزدایی چند مرحله‌ای نشان داد که مقدار گوگرد بعد از پنج استخراج به ۹٫۵ mg/l کاهش یافت (شکل ۷)؛ در نتیجه می‌توان از این نانوجاذب در گوگردزدایی عمیق بنزین استفاده کرد.



شکل ۷ گوگردزدایی چند مرحله‌ای از نفت الگو با استفاده از نانوجاذب

#### گوگردزدایی از بنزین

به منظور بررسی عملکرد نانوجاذب پیشنهادی در نمونه‌های واقعی یک نمونه‌ی بنزین با میزان گوگرد ۹۶ mg/l از پالایشگاه نفت شهید تندگویان دریافت شد. این نمونه پس از تماس با نانوجاذب در شرایط بهینه میزان گوگرد آن ۴۷/۶٪ کاهش

### مراجع

- [1] U.S. Energy Information Administration. The Transition to Ultra- Low-Sulfur Diesel Fuel: Effects on Prices and Supply, SR/OIAF/2001-01, 13–22, 2001.
- [2] Babich, I.V.; Moulijn, J.A.; Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel 82, 607–631, 2003.
- [3] Zhang, S.G.; Zhang, Z.C.; Green Chem. 4 (4), 376–379, 2002.
- [4] Zhang, S.G.; Zhang, Q.L.; Zhang, Z.C.; Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2), 614–622, 2004.
- [5] Su, B.; Zhang, S.; Zhang, C.; J. Phys. Chem. B 108, 19510–19517, 2004.
- [6] Carrado, K.A.; Kim, J.H.; Song, C.S.; Castagnola, N.; Marshall, C.L.; Schwartz, M.M.; Catal. Today 116, 478–484, 2006.
- [7] Ma, X.L.; Zhou, A.N.; Song, C.S.; Catal. Today

- 123 (1–4), 276–284, 2007.
- [8] Huang, C.; Chen, B.; Zhang, J.; Liu, Z.; Li, Y.; 18, 1862–1864, 2004.
- [9] Zhang, S.; Zhang, Q.; Zhang, Z.C.; Ind. Eng. Chem. Res. 43, 614–622, 2004.
- [10] Zhao, D.; Wang, J.; Zhou, E.; Green Chem. 9, 1219–1222, 2007.
- [11] Planeta, J.; Karasek, P.; Roth, M.; Green Chem. 8, 70–77, 2006.
- [12] Nie, Y.; Li, C.X.; Wang, Z.H.; Ind. Eng. Chem. Res. 46, 5108–5112, 2007.
- [13] Alonso, L.; Arce, A.; Rodríguez, O.; Francisco, M.; Soto, A.; J. AIChE 53, 3108–3115, 2007.
- [14] Ranu, B.C.; Jana, R.; J. Org. Chem. 70, 8621–8624, 2005.
- [15] Zhu, A.L.; Jiang, T.; Wang, D.; Han, B.; Liu, L.; Huang, J.; Zhang, J.; Sun, D.H.; Green Chem. 7, 514–517, 2005.
- [16] Zhao, D.; Liao, Y.; Zhang, Z.; Clean 35, 42–48, 2007.
- [17] Absalan, G.; Asadi, M.; Kamran, S.; Sheikhan, L.; Goltz, D.; Journal of Hazardous Materials, 192, 476–484, 2011.
- [18] Parham, H.; Zargar, B.; Shiralipour, R.; Journal of Hazardous Materials, 205, 94–100, 2012.
- [19] Kong, L.; Gan, X.; Ahmad, A.; Hamed, B.; Evarts, E.; Ooi, B.; Lim, J.; J. Chemical Engineering, 197, 350–358, 2012.
- [20] Ge, F.; Li, M.; Ye, H.; Zhao, B.; Journal of Hazardous Materials, 211, 366–372, 2012.
- [21] Maity, D.; Agrawal, D.C.; J. Magn. Magn. Mater., 308, 46–55, 2007.
- [22] Valkenberg, M.H.; deCastro, C.; Holderich, W.F.; Top. Catal. 14, 139–144, 2001.
- [23] Mehnert, C.P.; Cook, R.A.; Dispenziere, N.C.; Afeworki, M.; J. Am. Chem. Soc., 124, 12932–12933, 2002.
- [24] Gutowski, K.E.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; Dixon, D.A.; J. Chem. Phys. B 109, 23196–23208, 2005.
- [25] Rogers, R.D.; Seddon, K.R.; 302, 792–793, 2003.

## The synthesis of magnetic nanoparticles with silicate shell for the immobilization of ionic liquid and its application as sulfur removal material

T. Poursaberi<sup>1</sup>, M. Hassanisadi<sup>1</sup>, A.A. Miranbeigi<sup>1,\*</sup> and E. Karimizand<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

2. MSc in Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Received: May 2011, Revised: September 2012, Accepted: September 2012

**Abstract:** In the past few years sulfur removal from fuels has attracted much attention due to the strict environmental regulations. Nanoparticles are widely used as sorbent because of their unique properties. Application of the external magnetic fields has provided a promising solution in separation science. In this study through immobilization of ionic liquids onto the surface of iron oxide magnetic nanoparticles, a new nanosorbent for extractive removal of the gasoline sulfur compounds was prepared. Magnetic characteristic of the nanosorbents provide the ease of separation, and interaction of the ionic liquid with sulfur compounds makes the separation possible. Reusability of these nanosorbents for a couple of cycles was possible. Effective factors of nanosorbent performance have been optimized and successfully used for the desulfurization of a model gasoline and a real one.

**Keywords:** Ionic liquid, Magnetite, Gasoline, Desulfurization