

اکسیداسیون دی بنزوتیوفن توسط زئولیت TS-1 بهبود یافته در حضور پلی وینیل الکل

مظفر شاکری*، علی شیرزاده زرنق، اعظم اکبری و صفورا باخدای دهقانپور

پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۱۰

چکیده

یکی از کاتالیست‌های اکسایشی فعال و مؤثر در گوگردزدایی کامل سوخت‌های مایع، زئولیت TS-1 است. در این مقاله برای اولین بار بهبود اندازه ذرات و میزان تیتانیوم چهاروجهی به‌عنوان دو عامل مهم مؤثر در عملکرد کاتالیستی این زئولیت با استفاده از پلیمر پلی‌وینیل‌الکل مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیزهای XRD، FTIR، FE-SEM و جذب-دفع نیتروژن برای شناسایی کاتالیست‌ها و تحلیل نتایج به‌دست آمده استفاده شده است. نتایج حاصل از آنالیز FE-SEM نشان داد که متوسط اندازه ذرات کاتالیست TS-1 سنتز شده در حضور پلی وینیل‌الکل در حدود ۱۰۰ nm بود و این در حالی است که متوسط اندازه ذرات کاتالیست سنتز شده در غیاب پلیمر در حدود ۲۱۰ nm بوده است. به‌علاوه، نتایج FTIR نشان داد که میزان تیتانیوم ساختاری کاتالیست TS-1 سنتز شده در حضور پلی وینیل‌الکل با میزان تیتانیوم چهاروجهی بدون حضور پلیمر تقریباً برابر است. عملکرد این کاتالیست برای اکسایش ترکیب دی بنزوتیوفن به‌عنوان مدل ترکیبات تیوفنی مقاوم موجود در سوخت‌های مایع بررسی شده است. نتایج نشان داد که میزان اکسایش دی بنزوتیوفن توسط کاتالیست‌های TS-1 سنتز شده در حضور پلی وینیل‌الکل و بدون حضور پلیمر به‌ترتیب ۱۰۰٪ و ۲۶٪ است. با توجه به تحلیل نتایج، بهبود فعالیت این کاتالیست در حضور پلیمر پلی وینیل‌الکل در حین سنتز، مربوط به کاهش قابل توجه اندازه ذرات و افزایش سطح فعال کاتالیست در اثر استفاده از پلیمر در حین سنتز بود که اثر قابل توجهی در اکسایش دی بنزوتیوفن با اندازه ذرات درشت در مقابل قطر کم حفرات این زئولیت داشته است. بنابراین، کاربرد پلیمر پلی وینیل‌الکل می‌تواند از راه کارهای مؤثر برای بهبود خواص این کاتالیست با کنترل خواص فیزیکی-شیمیایی و درنهایت، بهبود عملکرد کاتالیستی آن در فرآیند باشد.

کلمات کلیدی: زئولیت TS-1، پلی وینیل‌الکل، اندازه ذرات، تیتانیوم چهاروجهی در ساختار، دی بنزوتیوفن

مقدمه

گوگرددار توسط یک کاتالیست همگن و یا ناهمگن و یک ماده اکسیدکننده مانند پراکسی‌های آلی و غیرآلی، هیدروپراکسیدها، نمک‌های پراکسی، NO_2 و ازن انجام شده است. در این میان، کاتالیست‌های ناهمگن به دلیل قابلیت بازیابی و استفاده مجدد و نیز امکان کنترل فعالیت و انتخاب‌پذیری، دارای جذابیت بیشتری در واکنش‌های اکسیداسیون ترکیبات آلی گوگرددار هستند. کاتالیست‌های متعددی مانند کاتالیست زئولیتی Fe-ZSM-5، TS-1 و همچنین پلی اکسومتالات ها و مایعات یونی به تنهایی یا تثبیت شده روی یک ماده حامل برای گوگردزایی اکسایشی سوخت‌ها بررسی شده‌اند [۴-۷]. یکی از کاتالیست‌های اسیدی ناهمگن و مناسب برای فعالیت‌های اکسایش، کاتالیست زئولیتی TS-1 بوده که به دلیل خواص اکسندگی مناسب دارای جذابیت لازم برای گوگردزایی سوخت‌های مایع است. این خانواده از زئولیت‌ها دارای ساختار هندسی MFI بوده که در آن اتم سیلیکون با اتم Ti جایگزین شده است [۸]. اندازه حفره‌های کاتالیست TS-1 در حدود nm ۵۶/۰ بوده [۹] و به دلیل وجود تیتانیوم چهاروجهی در ساختار آن دارای مکان‌های فعال اسید لوئیس بوده و بنابراین، توانایی اکسیداسیون ترکیبات آلی مختلفی از جمله اولفین‌ها، آروماتیک‌ها، آلکین‌ها، کتون‌ها و ترکیبات تیوفنی هتروسیکل را با استفاده از اکسیدکننده‌های اورگانوهیدروپراکسی و هیدروژن پراکسید تحت شرایط عملیاتی ملایم را دارد [۱۰]. تاکنون روش‌های مختلفی برای سنتز زئولیت TS-1 به منظور بهبود و کنترل عملکرد کاتالیستی آن در واکنش‌های اکسیداسیون ارائه شده که عمدتاً بر روی کنترل شرایط برای کاهش اندازه ذرات، ایجاد میان حفره‌های داخل ذرات و همچنین افزایش میزان Ti چهاروجهی بر روی زئولیت متمرکز شده که این خواص برای اکسایش مولکول‌ها با اندازه‌های بزرگتر مناسب بوده است [۱۱].

سهم سوخت‌های فسیلی در تولید مواد شیمیایی و انرژی مورد نیاز بشر قابل ملاحظه بوده و در حدود ۸۲٪ است [۱]. گوگرد موجود در سوخت‌های فسیلی مشکلات زیادی مانند ایجاد خوردگی در لوله‌ها، پمپ‌ها و تجهیزات تصفیه پالایشگاه‌ها و همچنین، غیرفعال شدن کاتالیست‌های پایین دست ایجاد می‌کنند. به علاوه براساس قوانین جدید برای حذف آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از سوختن سوخت‌های هیدروکربنی، لازم است که مقدار گوگرد سوخت‌های مایع تا حد بسیار پایین (کمتر از ۱۰ ppmw برای سوخت دیزل) کاهش یابد. بنابراین، گوگردزایی کامل سوخت با روش مناسب امری ضروری است. در حال حاضر، معمول‌ترین روش گوگردزایی از سوخت‌ها روش HDS^۱ است که در راکتورهای سه فاز^۲ در دمای حدود $350-400^\circ\text{C}$ ، فشار ۳۰-۵۰ bar گاز هیدروژن و معمولاً توسط کاتالیست‌های $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ یا $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ انجام می‌شود [۲]. از معایب روش HDS در گوگردزایی کامل سوخت، مصرف بالای هیدروژن و اشباع شدن ترکیبات اولفینی است که می‌تواند منجر به پایین آمدن عدد اکتان شود. به علاوه در روش HDS برای حذف کامل ترکیبات تیوفنی مقاوم مانند دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل دار آن، نیاز به شرایط عملیاتی سختی است که با هزینه‌های زیادی همراه است. روش گوگردزایی اکسیداسیونی (ODS)^۳ به دلیل انجام واکنش در دمای پایین حدود 50°C و فشار محیط، یک روش قابل اعتماد برای حذف کامل ترکیبات گوگردی سوخت محسوب می‌شود [۳]. در این روش یک یا دو تا اکسیژن اتمی از یک ماده اکسند در مجاورت کاتالیست مناسب به اتم گوگرد مولکول‌های تیوفنی اضافه شده و منجر به تولید ترکیبات سولفیدی یا سولفونی می‌گردد. این ترکیبات اکسید شده سپس توسط استخراج با حلال یا جاذب‌ها از سوخت جدا می‌شوند. در تحقیقات انجام شده در این زمینه اکسیداسیون ترکیبات هتروسیکل آلی

1. Hydrodesulfurization

2. Trickle-Bed Reactors

3. Oxidative Desulfurization

باعث بهبود عملکرد آن در واکنش‌های اکسیداسیون می‌شود [۲۰]. در این تحقیق، برای اولین بار سنتز زئولیت TS-1 در حضور پلیمر پلی وینیل الکل با هدف کاهش اندازه ذرات و کنترل تیانتیوم ساختاری مورد بررسی قرار گرفته است. از آنالیزهای مختلف برای شناسایی کاتالیست و بررسی اثر پلیمر به کار رفته در سنتز استفاده شده است. سپس زئولیت سنتز شده در حضور پلی وینیل الکل و همچنین نمونه سنتز شده بدون پلیمر، در واکنش اکسایش دی بنزوتیوفن (DBT) به عنوان مدل ترکیب گوگردی مقاوم باقی‌مانده در سوخت‌های هیدروکربنی مایع، به کار رفته و مقایسه شده‌اند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

تتراپروپیل آمونیوم (۰/۴۰٪، شرکت سیگما-آلد ریچ)، تترااتیل اورتوسیلیکات (۰/۹۹٪، شرکت سیگما-آلد ریچ)، ترشیو تترا بوتیل اورتوتیتانیم (۰/۹۹٪، شرکت سیگما-آلد ریچ)، دی بنزوتیوفن (۰/۹۹٪، شرکت سیگما-آلد ریچ)، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۷۰٪، شرکت سیگما-آلد ریچ)، پلی وینیل الکل (شرکت کوراری ژاپن) خریداری و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند.

سنتز زئولیت TS-1

سنتز زئولیت‌های TS-1 با روش هیدروترمال انجام شد. برای این منظور، ابتدا مخلوطی از ۹/۳ g و تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید (۰/۲۵٪ محلول در آب) و ۲/۵ cc آب تهیه و سپس ۷/۵ g تترااتیل اورتوسیلیکات به این محلول اضافه و هم زده شد. سپس به محلول بالا، ۰/۳۲ g ترشیو تترا بوتیل تیتانیم در ۱/۳ cc ایزوپروپانول اضافه و برای مدت زمان ۲۰ min در دمای ۴°C هم‌زده شد تا از هیدرولیز سریع ترشیو تترا بوتیل تیتانیم جلوگیری شود.

به‌عنوان مثال، روش‌هایی مانند دمای پایین، کنترل میزان قلیائیت و غلظت مخلوط اولیه سنتز می‌تواند منجر به تهیه ذرات TS-1 کلوئیدی با اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ nm و مقدار کم (حدود ۰/۸۴٪ مولی) تیتانیم ساختاری شود [۱۲]. شو و همکارانش با استفاده از تتراپروپیل آمونیوم برمید به‌عنوان ماده الگوساز و روش جوانه زنی و با بهینه‌سازی زمان متبلورسازی، اندازه بلورهای زئولیت TS-1 را در محدوده ۱۲۰۰-۲۰۰ کنترل کردند [۱۳]. تاتسومی و همکارانش با تغییر میزان آب، دما و به‌کارگیری آمینواسیدها، اندازه نانو ذرات TS-1 سنتزی را در محدوده ۳۵۰-۱۰۰ کنترل کردند [۱۴ و ۱۵]. علاوه بر کنترل شرایط سنتز، به کار بردن پلیمرها یکی از راه‌های مهم دیگر برای کنترل اندازه، شکل و ایجاد میان حفره‌ها در داخل کاتالیست‌های زئولیتی بوده است [۱۵ و ۱۶]. استفاده از پلیمرها در حین سنتز زئولیت نیز به دلیل ساختار شبکه‌ای آنها فضاهایی با اندازه نانو برای جاگیری مواد اولیه و پیش روی فرآیند هسته‌زایی و رشد بلور ایجاد می‌کند. برای مثال، استفاده از کیتوسان شبکه‌ای^۱ در حین سنتز زئولیت منجر به تشکیل زئولیت NaA با متوسط اندازه ذرات ۱۴۸ nm و زئولیت NaY با متوسط اندازه ۱۹۲ nm شده است [۱۷]. اخیراً شاکری و همکارانش نیز موفق به کاهش اندازه نانو ذرات کاتالیست TS-1 در حضور پلیمر پلی اتیلین گلاکول از ۲۹۰ به ۲۳۰ nm شدند و این کاهش اندازه ذرات باعث افزایش ۳۰٪ در بازده عملکرد این کاتالیست در حذف ترکیب دی بنزوتیوفن از مدل سوخت هیدروکربنی شد [۱۸]. براساس مطالعات انجام شده، به دلیل اینکه بیشتر مولکول‌های واکنشگر از جمله ترکیبات تیوفنی مقاوم باقی‌مانده در سوخت‌های هیدروکربنی، دارای اندازه مولکولی بزرگتری نسبت به اندازه قطر حفرات این زئولیت هستند، کاهش اندازه ذرات از اهمیت قابل ملاحظه‌ای در بهبود عملکرد این کاتالیست برخوردار است [۱۹]. به علاوه، افزایش میزان تیتانیم چهاروجهی در ساختار این زئولیت

آنالیز FE-SEM توسط دستگاه TESCAN مدل MIRA III ساخت جمهوری چک بررسی شده است.

روش گوگردزدایی دی بنزوتیوفن از مدل نفتی

برای بررسی فعالیت کاتالیست‌های TS-1 در گوگردزدایی شکل ۱، ۱۰ g محلول نرمال اکتان حاوی ۱۰۰۰ ppmw ترکیب مدل دی بنزوتیوفن به یک بالن سه دهنه با حجم ۵۰ cc اضافه شد. سپس، ۵۰ mg کاتالیست به محلول نرمال اکتان اضافه شد و دمای محلول در ۶۰ °C ثابت نگهداشته شد. در ادامه، ترشیو بوتیل هیدروپراکسید به‌عنوان عامل اکسنده برای اکسیداسیون دی بنزوتیوفن به محلول بالا اضافه شد (نسبت مازاد اکسنده به دی بنزوتیوفن برابر با ۲/۸ به ۱ به‌کار رفته است). واکنش برای مدت ۶ h در دمای ۶۰ °C انجام گرفت. در نهایت، نمونه محلول برای تعیین میزان تبدیل دی بنزوتیوفن به سولفون مربوطه توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی GC-FID مدل Varian مجهز به ستون موئینه VF-5 با ابعاد ۰/۲۵ × ۰/۲۵ mm تزریق شد. از نرمال دودکان به‌عنوان استاندارد داخلی استفاده شد.

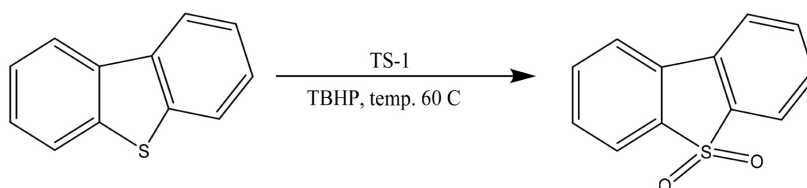
بحث و نتایج

الگوهای آنالیز XRD کاتالیست‌های سنتز شده TS-1 و TS-1-PVA در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل در الگوهای XRD مربوط به هر دو نمونه پیک‌های نسبتاً قوی در زوایای θ برابر با ۷/۸، ۸/۸، ۲۳/۲، ۲۳/۹ و ۲۴/۳ مشاهده شده که نشان‌دهنده شکل‌گیری کریستال‌های زئولیت TS-1 با ساختار هندسی MFI است [۲۵]. بنابراین زئولیت‌های هدف در این مطالعه به‌درستی سنتز شده‌اند.

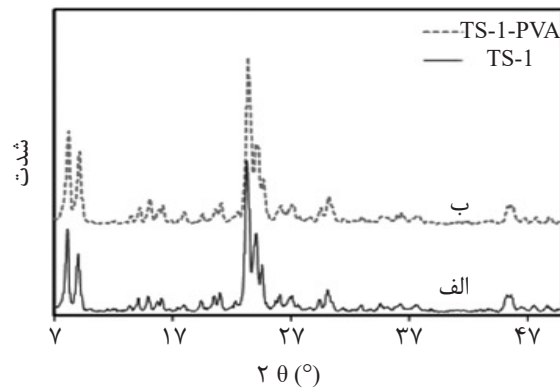
سپس، دمای محلول به ۷۰ °C افزایش و ۲۶ g آب حاوی ۱/۵ g پلیمر پلی وینیل الکل به محلول بالا اضافه شد و برای مدت ۲ h در دمای ۷۰ °C هم‌زده شد. در ادامه، محلول حاصل به داخل اتوکلاو منتقل و عمل پیرسازی به‌مدت ۳ روز در دماهای ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ °C به‌ترتیب در روز اول، دوم و سوم انجام گرفت. در نمونه سنتز شده بدون پلیمر، از همین مقدار آب بدون اضافه کردن پلیمر استفاده شد و هم‌چنین، عمل پیرسازی به‌مدت سه روز در دمای ۱۶۰ °C انجام شد. مواد جامد به‌دست آمده توسط سانتریفوژ از آب جداسازی و سپس دوبار با آب مقطر و یک بار با اتانول شسته شدند. مواد جامد به‌دست آمده ابتدا در دمای محیط خشک و سپس در دمای ۵۵۰ °C برای مدت زمان ۶ h کلسینه شدند. کاتالیست‌های ساخته شده در حضور پلیمر پلی وینیل الکل و بدون حضور پلیمر به‌ترتیب TS-1-PVA و TS-1 نام‌گذاری شدند.

روش‌های شناسایی کاتالیست

برای شناسایی فازهای کریستالی در زئولیت‌های TS-1 سنتز شده، آنالیز XRD در محدوده زاویه θ از ۵ تا ۵۰° با استفاده از دستگاه مدل PW 1730 ساخت کشور هلند به‌کار رفته است [۲۱]. میزان تخلخل، سطح و اندازه تخلخل توسط تکنیک جذب و دفع نیتروژن با روش BET و با دستگاه BELSOEP Mini II بررسی و آنالیز شد [۲۲]. سطح خارجی ذرات زئولیتی با روش t-plot محاسبه شد [۲۳]. برای تعیین میزان نسبی تیتانیم چهاروجهی ساختاری موجود در زئولیت‌های سنتز شده آنالیز FTIR استفاده از دستگاه مدل Jasco FP-6500 به‌کار رفته است [۲۴]. شکل هندسی و اندازه ذرات کاتالیست با



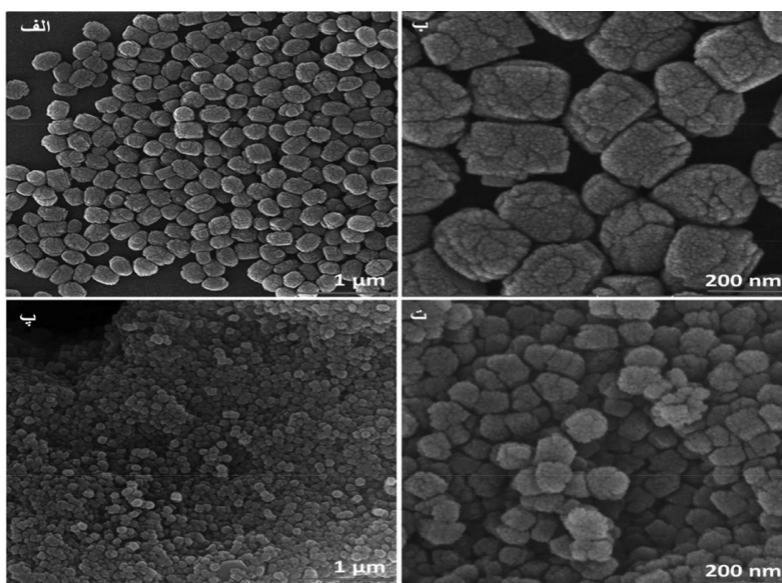
شکل ۱ اکسیداسیون کاتالیستی دی بنزوتیوفن به سولفون توسط کاتالیست TS-1



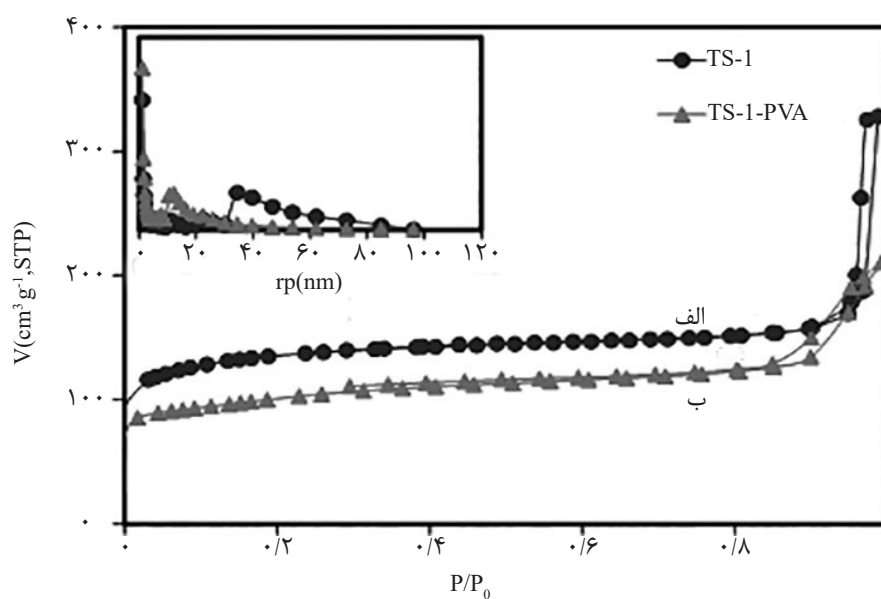
شکل ۲ الگوهای XRD کاتالیست‌های (الف) TS-1 و (ب) TS-1-PVA

ذرات کاتالیستی آزمایش جذب-دفع نیتروژن انجام شد و نتایج آن در شکل ۴ آمده است. براساس نتایج حاصل از تکنیک جذب و دفع نیتروژن، میزان سطح خارجی کاتالیست TS-1-PVA برابر با $126 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده در حالی که سطح خارجی کاتالیست TS-1 در حدود $55 \text{ m}^2/\text{g}$ است (شکل ۴). این در حالی است که میزان سطح کل کاتالیست TS-1 $508 \text{ m}^2/\text{g}$ و میزان سطح کل کاتالیست TS-1-PVA در حدود $374 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده است. بنابراین براساس نتایج آنالیز جذب و دفع نیتروژن نیز کاهش قابل توجه اندازه ذرات کاتالیست در حضور پلیمر که منجر به افزایش قابل ملاحظه مقدار سطح خارجی کاتالیست TS-1-PVA شده است، تأیید می‌شود. آنالیز FTIR، روشی معمول و قابل اعتماد برای شناسایی و بررسی شکل‌گیری کاتالیست TS-1 و میزان نسبی تیتانیوم چهاروجهی در کاتالیست TS-1 است [۲۷]. آنالیز FTIR کاتالیست TS-1 به‌طور معمول در طول موج‌های 550 ، 800 و 960 cm^{-1} جذب نشان می‌دهد [۲۸]. جذب در طول موج 960 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن پیوند Si-O-Ti بوده که به‌عنوان تصدیقی برای جایگزینی تیتانیوم به‌جای اتم‌های سیلیکون در شکل تیتانیوم چهاروجهی ساختاری به آن استناد می‌شود [۲۹]. نسبت شدت جذب در طول موج 960 cm^{-1} به‌شدت جذب در طول موج 800 cm^{-1} (I_{960}/I_{800})، نشان‌دهنده میزان نسبی تیتانیوم‌های چهاروجهی ساختاری است. در شکل ۵ نتایج طیف FTIR کاتالیست‌های ساخته شده در این مطالعه نشان داده شده است.

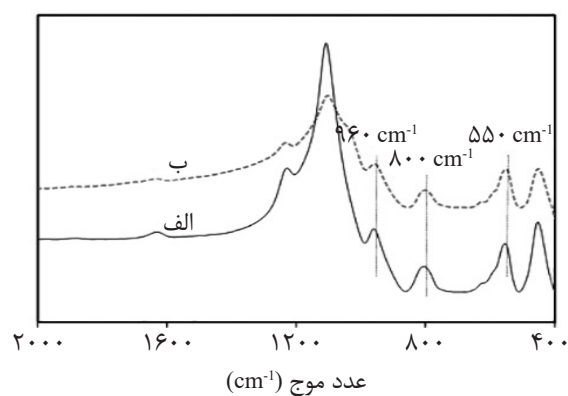
همچنین، نتایج XRD کاتالیست TS-1-PVA دارای پیک‌هایی با پهنای بیشتری نسبت به کاتالیست TS-1 است که ممکن است نشان‌دهنده ذرات کوچک‌تر کاتالیست TS-1-PVA باشد. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) برای بررسی شکل و اندازه ذرات کاتالیست‌های TS-1 و TS-1-PVA در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، حضور پلیمر پلی وینیل الکل تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی شکل و اندازه ذرات کریستالی زئولیت داشته است. کاتالیست TS-1 بدون حضور پلی وینیل الکل یعنی کاتالیست مرجع در این مطالعه دارای شکل بیضوی با توزیع اندازه ذرات (220 nm - 190) و متوسط اندازه ذرات در حدود 210 nm است. کاتالیست TS-1-PVA دارای شکل کروی یکسان و با توزیع اندازه باریک‌تر (110 - 85) و متوسط اندازه ذرات کوچک‌تر در حدود 100 nm است که با نتایج به‌دست آمده از آنالیز کیفی XRD مطابقت می‌کند. اندازه کوچک‌تر کاتالیست TS-1-PVA نسبت به کاتالیست استاندارد TS-1 که بدون حضور پلیمر پلی وینیل الکل سنتز شده، ممکن است به‌دلیل سرعت هسته‌زایی بیشتر در حضور این پلیمر به‌دلیل pH بالاتر مخلوط سنتز ($\text{pH}=13/5$) نسبت به مخلوط سنتز بدون حضور پلی وینیل الکل ($\text{pH}=11/3$) ایجاد شده باشد زیرا افزایش pH باعث افزایش سرعت هسته‌زایی، شکل‌گیری هسته‌های بیشتر و بنابراین، کاهش اندازه ذرات می‌شود. [۲۶] برای بررسی تخلخل، سطح مخصوص و سطح خارجی



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیست‌های (الف) و (ب) TS-1 و (پ) و (ت) TS-1-PVA در مقیاس‌های مختلف



شکل ۴ نمودار جذب-دفع نیتروژن و توزیع اندازه ذرات (نمودار داخلی) برای نمونه‌های (الف) TS-1 و (ب) TS-1-PVA

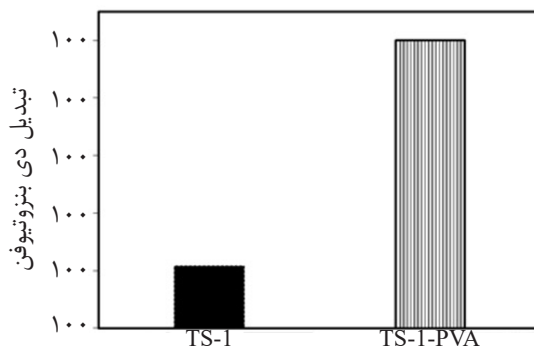


شکل ۵ طیف FTIR کاتالیست‌های (الف) TS-1 و (ب) TS-1-PVA

بنزوتیوفن (۱۰۰٪) شده است. این در حالی است که کاتالیست TS-1 در شرایط عملیاتی مشابه فقط ۲۶٪ دی بنزوتیوفن را حذف کرده است. از آنجایی که اندازه دینامیکی مولکول دی بنزوتیوفن (۰/۹ nm) از اندازه حفره‌های کاتالیست TS-1 (۰/۵۶ nm) بزرگتر است، بنابراین انتظار می‌رود که اکسیداسیون دی بنزوتیوفن بیشتر بر روی سطح خارجی و یا در دهنه حفره‌ها صورت گیرد. در چنین شرایطی که اندازه دینامیکی مولکول از اندازه قطر حفره بزرگتر است، اندازه ذرات کاتالیستی و میزان تیتانیوم ساختاری در میزان فعالیت کاتالیست بسیار تعیین‌کننده‌اند [۳۰]. بر این اساس، عملکرد بهتر کاتالیست سنتز شده در حضور پلیمر پلی وینیل الکل ناشی از اندازه بسیار کوچک‌تر ذرات (۱۰۰ nm) در برابر ۲۱۰ nm (بدون حضور پلیمر) بوده که منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی برای انجام واکنش اکسایش دی بنزوتیوفن شده است. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست آمده، کاتالیست TS-1-PVA دارای خواص اسیدی و اندازه ذرات مناسب برای اکسایش ترکیبات تیوفنی بوده و می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست مناسب و امیدبخش برای گوگردزدایی کامل از برش‌های نفتی سبک در نظر گرفته شود.

با توجه شکل ۵، جذب‌های نسبتاً قوی در طول موج‌های 550 ، 800 ، و 960 cm⁻¹ در هر دو نمونه کاتالیست TS-1 و TS-1-PVA ملاحظه شده که نشانگر سنتز و شکل‌گیری صحیح کاتالیست‌های TS-1 با ساختار هندسی MFI است. همچنین، نسبت شدت جذب I_{960}/I_{800} که مقدار تیتانیوم‌های چهاروجهی ساختاری را نشان می‌دهد، به‌ترتیب برای کاتالیست‌های TS-1 و TS-1-PVA برابر ۱/۸۸ و ۱/۷۸ است. بنابراین، نتایج آنالیز FTIR میزان تیتانیوم چهاروجهی مشابهی را برای این دو کاتالیست نشان داده است.

به منظور بررسی اثر استفاده از پلیمر پلی وینیل الکل در عملکرد کاتالیست برای اکسایش دی بنزوتیوفن، آزمایش گوگردزدایی این مدل تیوفنی با غلظت ۱۰۰۰ ppmw در حلال نرمال اکتان توسط هر دو کاتالیست انجام شده است. نتایج حاصل از اکسیداسیون دی بنزوتیوفن در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، کاتالیست TS-1-PVA که در حضور پلیمر سنتز شده به مقدار چشم‌گیری فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیست TS-1 که بدون حضور پلیمر سنتز شده دارد. کاتالیست TS-1-PVA منجر به حذف کامل دی



شکل ۶ اکسیداسیون دی بنزوتیوفن توسط کاتالیست‌های TS-1 و TS-1-PVA. شرایط واکنش: ۱۰۰۰ ppmw دی بنزوتیوفن، ۱۰ نرمال اکتان، اکسیدکننده ترشیوبوتیل هیدروپراکسید، دمای ۶۰ °C و مدت زمان ۶ h

نتیجه گیری

داده شد. کاتالیست ساخته شده در حضور پلیمر پلی وینیل الکل دارای اندازه در حدود ۱۰۰ nm و میزان قابل توجهی تیتانیوم ساختاری می باشند. این کاتالیست به میزان بسیار قابل توجهی دارای فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیست TS-1 ساخته شده بدون حضور پلی وینیل الکل برای اکسایش دی بنزوتیوفن در فرآیند گوگردزایی اکسایشی است. نتایج نشان دادند که استفاده از پلیمر پلی وینیل الکل می تواند یک روش قابل اطمینان برای کنترل خواص فیزیکی- شیمیایی این دسته از کاتالیست ها و بنابراین، کنترل عملکرد آنها باشد.

ژئولیت TS-1 از پتانسیل بالایی به عنوان کاتالیست در اکسیداسیون ترکیبات آلی از جمله ترکیبات گوگرددار مثل دی بنزوتیوفن برخوردار است. میزان تیتانیوم ساختاری و اندازه ذرات کاتالیست TS-1 از جمله پارامتری های مؤثر در میزان فعالیت این کاتالیست ها هستند به خصوص در مواردی که اندازه دینامیکی مولکول های واکنشی بزرگتر از اندازه قطر حفرات این ژئولیت باشند. در این تحقیق، خواص کاتالیست TS-1 در حضور پلیمر پلی وینیل الکل برای اکسایش دی بنزوتیوفن بهبود

مراجع

- [1]. Srivastava V. C., "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels," RSC Advances, Vol. 2, No. 3, pp. 759-783, 2012.
- [2]. Shafi R. and Hutchings G. J., "Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview," Catalysis Today, Vol. 59, No. 3-4, pp. 423-442, 2000.
- [3]. Ali M. F., Al-Malki A El-Ali B., Martinie G. and Siddiqui M. N., "Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques," Fuel, Vol. 85, No. 10-11, pp. 1354-1363, 2006.
- [4]. Jiang W., Dong L., Li H., Jia H., Zhu L., Zhu W. and Li H., "Magnetic supported ionic liquid catalysts with tunable pore volume for enhanced deep oxidative desulfurization," Journal of Molecular Liquids, Vol. 274, pp. 293-299, 2019.
- [5]. Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E. F., Blanc F., Steiner A. and Kozhevnikov I. V., "Oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by polyoxometalate immobilized on phosphazene-functionalized silica," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 231, pp. 82-91, 2018.
- [6]. Shen C., Wang Y. J., Xu J. H. and Luo G. S., "Synthesis of TS-1 on porous glass beads for catalytic oxidative desulfurization," Chemical Engineering Journal, Vol. 259, pp. 552-561, 2015.
- [7]. Ahmad W., Ahmad I. and Yaseen M., "Desulfurization of liquid fuels by air assisted peracid oxidation system in the presence of Fe-ZSM-5 catalyst," Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 33, No. 9, pp. 2530-2537, 2016.
- [8]. Taramasso M., Perego G. and Notari B., "Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides," U.S. Patent: 4410501, 1983.
- [10]. Bellussi G., Millini R., Pollesel P. and Perego C., "Zeolite science and technology at Eni," New Journal of Chemistry, Vol. 40, No. 5, pp. 4061-4077, 2016.
- [11]. Xu H. and Wu P., "Recent progresses in titanosilicates," Chinese Journal of Chemistry, Vol. 35, No. 6, pp. 836-844, 2017.

- [12]. Zhang G., Sterte J. and Schoeman B. J., "Preparation of colloidal suspensions of discrete TS-1 crystals," *Chemistry of Materials*, Vol. 9, No. 1, pp. 210-217, 1997.
- [13]. Zuo Y., Liu M., Zhang T., Meng C., Guo X. and Song C., "Enhanced catalytic performance of titanium silicalite-1 in tuning the crystal size in the range 1200–200 nm in a tetrapropylammonium bromide system," *Chem-CatChem*, Vol. 7, No. 17, pp. 2660-2668, 2015.
- [14]. Watanabe R., Yokoi T. and Tatsumi T., "Synthesis and application of colloidal nanocrystals of the MFI-type zeolites," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 356, No. 2, pp. 434-441, 2011.
- [15]. Du Q., Guo Y., Duan H., Li H., Chen Y. and Liu H., "Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite via a novel three-step crystallization method and its excellent catalytic performance in oxidative desulfurization," *Fuel*, Vol. 188, pp. 232-238, 2017.
- [16]. Yao J., Huang Y. and Wang H., "Controlling zeolite structures and morphologies using polymer networks," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, No. 44, pp. 9827-9831, 2010.
- [17]. Li D., Huang Y., Ratinac K. R., Ringer S. P. and Wang H., "Zeolite crystallization in crosslinked chitosan hydrogels: Crystal size control and chitosan removal," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 116, No. 1-3, pp. 416-423, 2008.
- [18]. Shakeri M. and Dehghanpour S. B., "Preparation of Efficient TS-1 with small particle size and enhanced framework Ti," *ChemistrySelect*, Vol. 4, No. 16, pp. 4771-4774, 2019.
- [19]. Du S., Chen X., Sun Q., Wang N., Jia M., Valtchev V. and Yu J., "A non-chemically selective top-down approach towards the preparation of hierarchical TS-1 zeolites with improved oxidative desulfurization catalytic performance," *Chemical Communications*, Vol. 52, No. 17, pp. 3580-3583, 2016.
- [20]. Fan W., Duan R. G., Yokoi T., Wu P., Kubota Y. and Tatsumi T., "Synthesis, crystallization mechanism, and catalytic properties of titanium-rich TS-1 free of extraframework titanium species," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 31, pp. 10150-10164, 2008.
- [21]. Thangaraj A., Eapen M. J., Sivasanker S. and Ratnasamy P., "Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1," *Zeolites*, Vol. 12, No. 8, pp. 943-950, 1992.
- [22]. Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E., "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, No. 2, pp. 309-319, 1938.
- [23]. Galarneau A., Villemot F., Rodriguez J., Fajula F. and Coasne B., "Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials," *Langmuir*, Vol. 30, No. 44, pp. 13266-13274, 2014.
- [24]. Astorino E., Peri J.B., Willey R. J. and Busca G., "Spectroscopic characterization of silicalite-1 and titanium silicalite-1," *Journal of Catalysis*, Vol. 157, No. 2, pp. 482-500, 1995.
- [25]. Treacy M. M. and Higgins J. B., "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition," Elsevier Science, p. 485 2007.
- [26]. Derouane E. G. and Gabelica Z., "Role of selected synthesis variables in nucleation and growth of zeolite ZSM-5," *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 64, No. 3, pp. 296-304, 1986.
- [27]. Boccuti M. R., Rao K. M., Zecchina A., Leofanti G. and Petrini G., "Spectroscopic characterization of silicalite

and titanium-silicalite," In Studies in surface science and catalysis, Elsevier, Vol. 48, pp. 133-144, 1989.

[28]. Qiu F., Wang X., Zhang X., Liu H., Liu S. and Yeung K.L., "Preparation and properties of TS-1 zeolite and film using Sil-1 nanoparticles as seeds," Chemical Engineering Journal, Vol. 147, No. 2-3, pp. 316-322, 2009.

[29]. Ricchiardi G., Damin A., Bordiga S., Lamberti C., Spano G., Rivetti F. and Zecchina A., "Vibrational structure of titanium silicate catalysts. A spectroscopic and theoretical study," Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, No. 46, pp. 11409-11419, 2001.

[30]. Kim W., Kim J. C., Kim J., Seo Y. and Ryou R., "External surface catalytic sites of surfactant-tailored nanomorphous zeolites for benzene isopropylation to cumene," ACS Catalysis, Vol. 3, No. 2, pp. 192-195, 2013.



Oxidation of Dibenzothiophene by the Use of TS-1 Zeolite Prepared in the Presence of Polyvinyl Alcohol

Mozaffar Shakeri*, Ali Shirzadeh Zarnagh, Azam Akbari and Safoura Bakhodaye Dehghanpour

Chemistry and Chemical Engineering Research Center, Tehran, Iran

m.shakeri@ccerci.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3800.2732

Received: May/30/2019

Accepted: December/31/2019

Introduction

Fossil fuels contribution in energy and chemicals so far is about 82% .[1]. Crude oil often contains 0.1-5 wt.% sulfur compounds which may cause serious problems such as catalyst deactivation and corrosion of refinery equipment's, and air pollution .[1]. The most common industrial approach to remove sulfur from fuels is hydrodesulfurization (HDS) which is conducted under high pressure of hydrogen and temperatures .[2]. However, the HDS processes suffer from consumption of high amounts of hydrogen and saturation of alkene compounds, leading to decrease in octane number. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) is an alternative for the HDS processed due to the milder operational conditions in liquid phase and the use of safe oxidants such as H_2O_2 .[3]. Heterogeneous catalysts, among the catalysts are better alternative due to the possibility of reusing the catalysts and tuning their physicochemical properties to enhance catalytic performances .[4]. The titaniosilicalite (TS-1) zeolite which has been prepared by substitution of Si with Ti is an efficient heterogeneous catalyst for oxidation of many organic compounds including dibenzothiophene (DBT) .[5]. The TS-1 possess MFI topology with Lewis acid feature. In this study, we investigated the impact of polyvinyl alcohol (PVA) on the framework Ti and particle size of TS-1 was investigated. The obtained TS-1 catalysts were used in oxidation of DBT into DBT sulfone.

Experimental Procedure

Catalyst preparation

The TS-1 catalysts were synthesized through the hydrothermal process. Initially, a mixture of tetrapropylammonium hydroxide (9.5 g) and deionized water (2.5 g) was prepared, and then tetraethyl orthosilicate (7.5 g) was added to the mixture. Then, tetra-tert-butyl orthotitanate (0.32 g) in isopropanol (1.3 ml) was added to the synthesis mixture and stirred for 20 min. Water (26 ml) containing PVA (1.5 g) was added and the temperature raised to 70 °C and stirred for 2 h. The synthesis mixtures were aged at 160 °C for 3 days. The obtained TS-1 catalysts were washed, dried, and calcined at 550 °C for 6 h. The calcined TS-1 catalysts then were characterized by various techniques of FT-IR, N_2 adsorption-desorption, SEM, and XRD. The TS-1 synthesized in the presence of PVA, and the reference catalyst, synthesized in the absence of PVA, were called TS-1-VA and TS-1, respectively.

Catalytic activity test

For catalytic test, 50 mg of each TS-1 was added to a three-way round bottle flask containing 10 g of n-octane and 1,000 ppm of DBT. The In addition, the temperature of the mixture increased to 60 °C and then the reaction started by addition tert-butyl hydroperoxide (TBHP:DBT: 2.8:1). The aliquots were taken periodically and analyzed by a gas chromatograph to measure conversion.

Results and Discussion

The obtained TS-1 catalysts were characterized by several techniques of XRD, N₂ adsorption-desorption, FT-IR and SEM techniques. The characterization results by XRD is given in Figure 1. The XRD patterns of TS-1 and TS-1-PVA showed diffraction peaks at 2θ of 7.8, 8.8, 23.3, 23, 9 and 24.3° confirming successful synthesis of the MFI topology. [6].

The obtained catalysts furthermore were investigated by the use of SEM technique. The TS-1 and TS-1-PVA showed average particle sizes of 210 and 100 nm, respectively indicating the importance of TS-1 in decrease of the particle sizes.

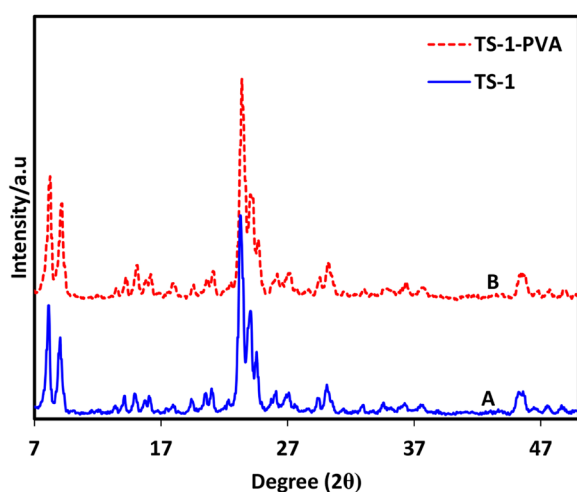


Fig 1: XRD patterns of (A) TS-1 and (B) TS-1-PVA.

The obtained materials then was characterized by N₂ adsorption-desorption techniques. The external surface area obtained from the *t*-plot showed the external surface area of 55 and 126 m²/g for the TS-1 and TS-1-PVA, respectively. The much higher external surface area of TS-1-PVA than that of TS-1 thus is in accordance with the average particle sizes obtained by SEM technique.

The FT-IR is used to determine the formation of the MFI topology and the relative amounts of framework Ti. [7]. The FT-IR results showed absorption peaks at 550, 800, and 960 cm⁻¹ suggesting successful synthesis of the MFI topology (data were not shown). The relative absorbance at 960 to that at 800 cm⁻¹, I₉₆₀/I₈₀₀ index of framework Ti, were 1.88 and 1.78 for TS-1 and TS-1-PVA, respectively presenting almost similar framework Ti for both samples.

The TS-1 and TS-1-PVA then were used in oxidation of DBT. The DBT conversion by TS-1 and TS-1-PVA were 26 and 100%, respectively. The reason behind much higher activity by TS-1-PVA is coming from its much higher external surface area by smaller particle sizes. This is because the size of DBT (0.9 nm) is bigger than the micropore size of TS-1 (0.56 nm) and thus most of the DBT oxidation occurs on the external surface areas of the TS-1 particles, as seen in Figure 2 (a and b).

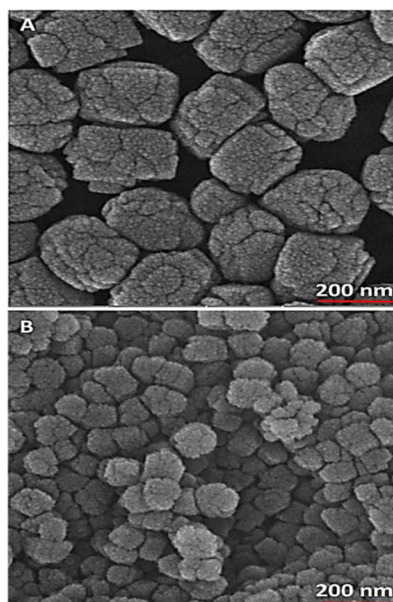


Fig 2: SEM images of (A) TS-1-PVA and (B) TS-1.

Conclusions

The TS-1 synthesized under the presence of PVA (TS-1-PVA) presented smaller particle sizes and increased external surface area, resulted in much higher DBT conversion (100%) than that of TS-1.

References

1. Srivastava V C (2012) An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels, RSC Advances, 2, 3: 759-783.
2. Campos-Martin J M, Capel-Sanchez M D C, Perez-Presas P, Fierro J L G (2010) Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 85, 7: 879-890.
3. Ali M F, Al-Malki A El-Ali B, Martinie G, Siddiqui M N (2006) Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques, Fuel, 85, 10-11: 1354-1363.
4. Craven M, Xiao D, Kunstmann-Olsen C, Kozhevnikova E F, Blanc F, Steiner A, Kozhevnikov I V (2018) Oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by polyoxometalate immobilized on phosphazene-functionalized silica, Applied Catalysis B: Environmental, 231, 82-91.
5. Taramasso M, Perego G, Notari B (1983) Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides, U.S. Patent: 4410501.
6. Treacy M M, Higgins J B (2007) Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition, Elsevier.
7. Boccuti M R, Rao K M, Zecchina A, Leofanti G, Petrini G (1989) Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite, In Studies in surface science and catalysis, Elsevier, 48, 133-144.