

# ساخت و کاربرد کاتالیست‌های امولسیون پلی‌اگزوتنگستنی وانادیمی دووسونی برای گوگردزدایی اکسایشی

فرهاد بنی‌شریف و محمدرضا دهقانی\*

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

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۳

## چکیده

آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی باعث گردید که وضع قوانین سخت‌گیرانه، را برای حذف ترکیبات گوگردی و دست‌یابی به روش‌های نوین برای برآورده ساختن این قوانین مدنظر قرار گیرد. در همین راستا برای اولین بار، کاتالیست‌های امولسیون پلی‌اگزوتنگستنی وانادیمی دووسونی  $[TBA]_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$  (X = ۰، ۱، ۳ و ۵) برای گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگردی با موفقیت سنتز و با استفاده از روش آنالیز عنصری، FTIR،  $^{31}P$  MAS NMR و UV-vis DRS ساختارشناسی شد. این کاتالیست‌ها برای اکسایش ترکیبات گوگردی، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن با استفاده از هیدروژن پراکسید تحت شرایط متعادل (دمای کمتر از  $100^{\circ}C$  و فشار اتمسفریک) مورد استفاده قرار گرفت. فعالیت کاتالیست با افزایش مقدار وانادیم در ساختار هتروپولی‌انیون افزایش یافت. واکنش‌پذیری اکسایشی ترکیب گوگردی بنزوتیوفن بیشتر از بنزوتیوفن بوده است. کاتالیست امولسیونی با بالاترین مقدار وانادیم،  $[TBA]_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$ ، قادر است ۸۵٪ دی‌بنزوتیوفن و ۵۰٪ بنزوتیوفن را در مدت ۷۵ min و دمای  $60^{\circ}C$  با استفاده از هیدروژن پراکسید ۳۰٪ حجمی با نسبت مولی اکسیژن به گوگرد ۴ اکسید نماید.

**کلمات کلیدی:** گوگردزدایی کاتالیستی - اکسایشی، پلی‌اگزومتال دووسون، کاتالیست امولسیونی، وانادیم، تترابوتیل‌آمونیم

## مقدمه

سطح کاتالیست با مشکلات فراوانی روبرو است؛ روش گوگردزدایی هیدروژنی<sup>۱</sup> یک روش متداول برای حذف ترکیبات گوگردی به‌شمار می‌آید [۱-۳]. برای دستیابی به گوگردزدایی عمیق سوخت روش HDS به شرایط سخت‌تری مانند فشار هیدروژن بالاتر، دماهای بالاتر و کاتالیست‌های با قدرت بیشتر نیازمند است.

به خاطر وضع قوانین سخت‌گیرانه زیست محیطی در سراسر جهان، حذف گوگرد در سوخت‌های فسیلی یه یکی از چالش‌های بزرگ تبدیل شده است. در پالایشگاه‌های جهان، با وجود آنکه حذف ترکیبات دی‌بنزوتیوفنی به دلیل ممانعت فضایی<sup>۱</sup> در

1. Steric Hindrance  
2. Hydrodesulfurization (HDS)

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی  
m\_dehrghrani@iust.ac.ir  
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2018.2771.2283)

جهت برای اولین بار کاتالیست‌های امولسیون‌ی  $[TBA]_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$  (X = ۰، ۱، ۳ و ۵) ساخته شد و برای گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات بنزوتیوفونی و دی‌بنزوتیوفنی مورد استفاده قرار گرفت.

## روش کار

### مواد

دی اتیل اتر ۹۹/۷٪، آمونیوم مونوانادات ۹۹٪، سدیم فسفات ۹۹٪، سولفوریک اسید ۹۵ تا ۹۸٪، آب‌اکسیژنه ۳۰٪، ایزواکتان ۹۹٪، بنزوتیوفن<sup>۱</sup> خالص، دی‌بنزوتیوفن<sup>۲</sup> و سدیم تنگستات دو آب خالص همگی ساخت شرکت سیگما آلد ریچ جهت سنتز کاتالیست و فرآیند گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفت.

### ساخت کاتالیست‌های امولسیون‌ی

ساختارهای  $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]$  و  $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$  براساس روش ارائه شده در مقالات [۲۳] و ساختارهای هتروپولی‌اسید  $HR_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$  (X = ۱، ۳ و ۵) با استفاده از روش اتر اصلاح شده [۲۴] ساخته شد. به‌عنوان مثال، برای ساخت نمک  $HR_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$ ، ۰/۰۵ مول آمونیوم مونوانادات و ۰/۰۲ مول سدیم‌فسفات در ۱۰۰ mL آب دوبار تقطیر در دمای ۴۰ °C حل شدند. سپس، ۰/۱۳ مول نمک سدیم‌تنگستات به آن اضافه شد و مقدار pH محلول با استفاده از اضافه نمودن مقدار مشخصی از سولفوریک اسید (۱ mol/L) برابر با ۴/۴ تنظیم شد. آنگاه، محلول به مدت ۸ hr تحت رفلکس کامل در دمای ۴۰ °C حرارت داده شد. پس از ۸ hr، محلول به آرامی سرد و به دمای محیط رسانده شد.

این عوامل، فرآیند را به سمت هزینه‌های بالاتر عملیاتی سوق می‌دهد. گوگردزدایی اکسایشی<sup>۱</sup> به دلیل گوگردزدایی در شرایط متعادل تر نسبت به روش HDS و عدم نیاز به گاز هیدروژن، به‌عنوان یک جانشین مناسب برای روش HDS در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۴].

در طی فرآیند گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگردی سوخت به‌راحتی در تماس با یک اکسیدکننده مناسب به ترکیبات سولفونی<sup>۲</sup> و سولفوکسیدی<sup>۳</sup> تبدیل می‌شوند. این ترکیبات در طی فرآیند استخراج از سوخت خارج می‌شوند [۵]. مطالعات گوناگونی درباره فرآیند ODS با استفاده از کاتالیست‌های مختلفی چون زئولیتی [۶-۸]، کاتالیست‌های اکسید فلزی [۹] و پلی‌اگزومتال‌ها<sup>۴</sup> [۱۰-۱۳] صورت پذیرفته است. مطالعات پیشین نشان می‌دهد که در مقایسه با بسیاری از کاتالیست‌های دیگر، ساختارهای پلی‌اگزومتالی‌امولسیون‌ی کواترنری آمونیومی<sup>۵</sup> از قدرت بیشتر نسبت به سایر کاتالیست برخوردار بوده است [۱۴-۱۶]. علاوه بر این، این دسته از کاتالیست‌ها، با تشکیل امولسیون و افزایش سطح ویژه انتقال جرم واکنش بین ترکیبات گوگردی و اکسیدکننده‌ای چون هیدروژن پراکسید را افزایش می‌دهند [۱۷]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که ساختارهای لاکوناری<sup>۶</sup> کگین و همچنین ساختارهای وانادیمی کگین قدرت بالایی را در اکسایش ترکیبات گوگردی نشان می‌دهد [۱۶ و ۱۷].

مطالعات اندکی به استفاده از ترکیبات پلی‌اگزومتالی با ساختار دووسون و حضور وانادیم در آن برای گوگردزدایی اکسایشی پرداخته است. مطالعات گذشته نشان داد که ساختار  $[PW_{18}O_{62}]^{6-}$  دارای قدرت بالایی در گوگردزدایی اکسایشی از سوخت دیزل دارد [۱۸]. همچنین ساختار وانادیمی مولیبدنی دووسونی  $HR_9P_2Mo_{15}V_3O_{62}$  دارای قدرت بالایی در گوگردزدایی از گاز طبیعی برخوردار است [۱۹-۲۲]. به همین

1. Oxidative Desulfurization (ODS)
2. Sulphone
3. Sulfoxide
4. Polyoxometalate (POM)
5. Quaternary Ammonium
6. Lacunary
7. Hydrogen Peroxide ( $H_2O_2$ )
8. Benzothiophene (BT)
9. Dibenzothiophene (DBT)

سامانه انعکاس - نفوذ جهت شناسایی ویژگی‌های الکترونیکی یون‌های فلزی مرکزی اندازگی‌گیری شد. از استاندارد داخلی  $\text{BaSO}_4$  استفاده شد. الگوها در فاصله بین ۱۹۰ الی ۸۰۰ nm با بازه تقسیم‌بندی ۲ nm سنجیده شد. الگوهای  $^3\text{P}$  MAS NMR با استفاده از دستگاه BRUKER مدل (AVANCE II-9,4, Tesla) magnet (400 MHRz) (عملکرد در 162 MHRz به همراه سر MAS و به‌کارگیری اسپن‌های چرخشی  $\text{ZrO}_2$  کار کننده در ۱۰ KHRz جهت بررسی رفتار عنصر فسفر مرکزی سنجیده شد. پارامترهای ذخیره‌سازی اطلاعات برابر با پالس ۲  $\mu\text{s}$  و زمان تکرار ۲ s و تعداد اسکن ۲۰۴۸ است. جابه‌جایی  $^3\text{P}$  با استفاده از محلول آبی  $\text{HR}_3\text{PO}_4$  ۰.۸۵٪ حجمی نرمال گردید.

#### گوگردزدایی کاتالیستی - اکسایشی

سوخت مدل حاوی ۵۰۰ ppmw بنزوتیوفن و ۵۰۰ ppmw دی‌بنزوتیوفن در ایزواکتان برای بررسی رفتار این کاتالیست‌ها در گوگردزدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفت. براساس مطالعات پیشین و شرایط عمومی که در مقالات گذشته مطرح شده است [۱۸-۲۹]، فعالیت گوگردزدایی اکسایشی تمام کاتالیست‌ها در دمای ۶۰°C با مقدار ۱۰ g کاتالیست در هر لیتر سوخت مدل مورد سنجش قرار گرفت. با توجه به مطالعات پیشین [۱۸-۲۹]، نسبت مولی اکسیدکننده به مقدار کل گوگرد موجود در سوخت مدل برابر با ۴ پایین‌تر مقدار اضافی برای اکسیدکننده هیدروژن پراکسید می‌باشد. در مطالعات پیشین بیان شده است که با افزایش مقدار اکسیدکننده هیدروژن پراکسید سبب بهبود و افزایش راندمان فرآیند خواهد است. بنابراین در این مطالعه جهت انتخاب بهترین کاتالیست و بررسی اثر تعداد وانادیم بدترین شرایط از نظر حضور هیدروژن پراکسید در نظر گرفته شد تا اثر بهبود فرآیند در کمترین مقدار اکسیدکننده به‌خوبی دیده شود.

پس از اضافه نمودن ۱۵۰ mL دی‌اتیل‌اتر به محلول، برای ۵ min به خوبی محلول همزده می‌شود. در ادامه به محلول مدت ۱ hr استراحت داده می‌شود تا به‌خوبی فاز روغنی و فاز آبی از هم جدا شوند. محلول به سه فاز تقسیم می‌شود؛ فاز قرمز رنگ پایین ظرف حاوی دی‌اتیل‌اتر و هتروپلی‌اسید است. با تبخیر نمودن دی‌اتیل‌اتر و خشک کردن آن در دمای ۲۰۰°C پودر هتروپلی‌اسید  $\text{HR}_{6+x}\text{P}_2\text{W}_{18-x}\text{V}_x\text{O}_{62}$  (X=۱، ۳، ۵) حاصل می‌شود.

حال برای ساخت کاتالیست امولسیون حاوی یون کواترنری آمونیوم، تتراپتیل‌آمونیوم<sup>۱</sup>، هر کدام از اسیدها (۰/۲ الی ۰/۲۲ مول) در مقدار ۱۵ الی ۳۰ mL آب مقطر حل می‌گردد. مقدار pH محلول با استفاده از اسید هیدروکلریدریک ۴ مولار بین ۳ الی ۴ تنظیم می‌شود. سپس به محلول حاوی هتروپلی‌آنیون، محلول آبی حاوی ۲ الی ۲/۲ مول از نمک TBA به‌تدریج اضافه می‌شود. رسوب حاصل شده بعد از ۲ hr همزدن تشکیل گشته و سپس با استفاده از فیلتراسیون از محلول جدا می‌گردد. این رسوب به مدت ۱۲ hr در دمایی در حدود ۷۰°C در آون خلاء خشک می‌گردد.

#### ساختارشناسی کاتالیست

طیف‌های FT-IR با استفاده از قرص‌های حاوی ۳٪ وزنی پتاسیم برماید و دستگاه اسپکتروسکوپی FT-IR Shrimadzu-8400S سنجیده شد. تحلیل عنصری کربن، نیتروژن و هیدروژن (CHRN) با استفاده از دستگاه ایتالیایی ECS 4010 CHRNS-O elemental Analyzer صورت پذیرفت. Costechr Analytical Technologies Inc. هر یک از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Inductively Coupled Plasma Spectroscopy ICP (ICPS S7000, Shrimadzu) سنجیده شد. اسپکتروسکوپی فرابنفش انتشار یافته انعکاسی با استفاده از دستگاه Shrimadzu UV-2101 PC مجهز به

1. Tetrabutyl Ammonium (TBA)

تشکیل‌دهنده کاتالیست‌های امولسیون شبيه به مقادير محاسباتي است. اين بدان معنا است که کاتالیست امولسیونی شبيه به آنچه انتظارش بود؛ تشکیل شده است (جدول ۱).

در شکل ۱ الگوهای FT-IR، کاتالیست‌های امولسیونی نشان داده شده است. پیوند P=O بين  $1080\text{ cm}^{-1}$  تا  $1090\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حفظ ساختار دووسون در ساختار است. علاوه بر این، باند  $1468\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند C-HR ترکیبات  $\text{CHR}_3$  و  $\text{CHR}_2$  است. ارتعاش کششی مقارن C-HR در ناحیه  $2958\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ساختارهای  $\text{CHR}_3$  و  $\text{CHR}_2$  دیده می‌شود. اسپکتروسکوپی FT-IR نشان می‌دهد که کاتیون‌های کواترنری آمونیومی از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی به آنیون دووسون به خوبی متصل شده‌اند [۲۵]. پیوندهای حول  $3420$  مربوط به ارتعاشات O-HR برای ساختارهای کاتالیست‌های امولسیونی است [۲۵]. این موضوع نشان‌دهنده وجود پیوندهای هیدروژنی بین کاتیون امولسیون‌کننده و آنیون پلی‌اگزومتال است. الگوهای پرتوی فرابنفش کاتالیست‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوها دارای یک‌سری پیک در  $278$ ،  $214$ ،  $198$  nm و  $378$  هستند. این پیک‌ها مرتبط با ساختار دووسون بوده و با نتایج ارائه شده در مقالات پیشین همخوانی دارد [۲۶].

برای تعیین میزان هر یک از ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مدل گوگردزدایی شده، از دستگاه کروماتوگرافی گازی (Agilent، 7890A) مجهز به ستون  $\text{HRP-5}$ ،  $30\text{m}\times 32/0\text{mm}\times 25/0\mu\text{m}$  آشکارساز FID استفاده شد.

خطاهایی که در این کار می‌توان ذکر شود عبارتند از، خطای انسانی که ناشی از اجرا کننده آزمایشات است. در این کار با اجرای آزمایشات توسط یک نفر به کم‌ترین میزان خود رسیده است؛ در مورد تست راکتوری، واکنش‌ها سه بار تکرار صورت پذیرفت که میانگین سه بار بیان شد. توجه شود که فاصله عددی نتایج در هر بار تکرار بسیار به هم نزدیک بوده است (کمتر از ۲٪ فاصله در هر بار تکرار). و خطای دستگاهی که با کالیبره نمودن دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایشات شامل پلیت حرارتی، ترازو، کروماتوگرافی و آون این موضوع به کمترین میزان خود رسانده شده است. دستگاه‌های تشخیصی توسط اپراتور دستگاه در بازه مورد نظر کالیبره شده‌اند.

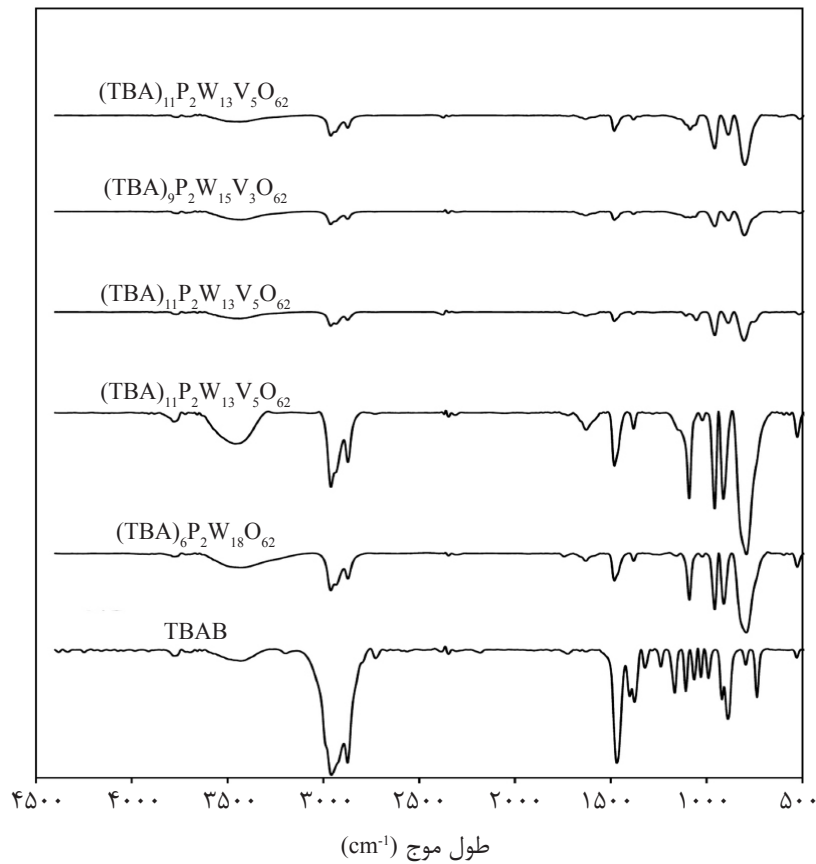
## نتایج و بحث

### آنالیزهای تشخیصی

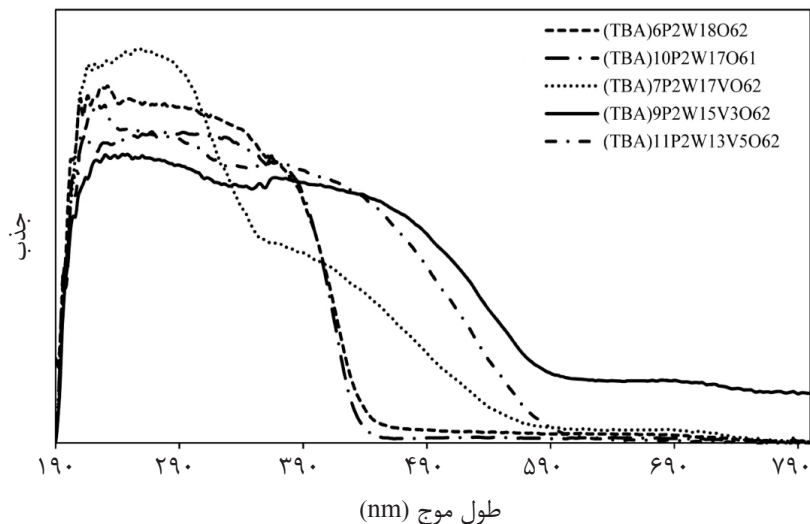
نتایج نشان می‌دهد که ترکیب درصد عناصر

جدول ۱ نتایج بررسی عنصری کاتالیست‌ها

کاتالیست	نوع نتایج	کربن (C)	هیدروژن (HR)	نیتروژن (N)	فسفر (P)	تنگستن (W)	وانادیم (V)
$[\text{TBA}]_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	محاسبه شده	۲۳/۸۴	۴/۴۷	۱/۷۴	۱/۲۸	۶۸/۵۴	-
	آزمایشگاهی	۲۳/۶۵	۴/۲۷	۱/۶۳	۱/۲۴	۶۹/۴۳	-
$[\text{TBA}]_{10}\text{P}_2\text{W}_{1706}\text{I}$	محاسبه شده	۳۴/۱۴	۶/۴۱	۲/۴۹	۱/۱۰	۵۵/۶۶	-
	آزمایشگاهی	۳۴/۴۶	۶/۱۲	۲/۲۴	۱/۰۶	۵۶/۳۲	-
$[\text{TBA}]_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}$	محاسبه شده	۲۲/۶۵	۴/۲۵	۱/۶۰	۱/۰۴	۵۲/۷۱	۰/۸۶
	آزمایشگاهی	۲۲/۵۲	۴/۰۶	۱/۵۵	۱/۰۱	۵۱/۵۵	۰/۸۳
$[\text{TBA}]_9\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}$	محاسبه شده	۲۸/۰۸	۵/۲۶	۱/۹۲	۱/۰۱	۴۴/۸۵	۲/۴۹
	آزمایشگاهی	۲۸/۶۸	۵/۰۳	۲/۰۵	۰/۹۷	۴۵/۱۶	۲/۴۱
$[\text{TBA}]_{11}\text{P}_2\text{W}_{13}\text{V}_5\text{O}_{62}$	محاسبه شده	۳۳/۱۳	۵/۹۳	۲/۴۲	۰/۹۷	۳۷/۵۳	۳/۸۸
	آزمایشگاهی	۳۱/۴۸	۶/۲۱	۲/۲۷	۰/۹۴	۳۷/۲۶	۴



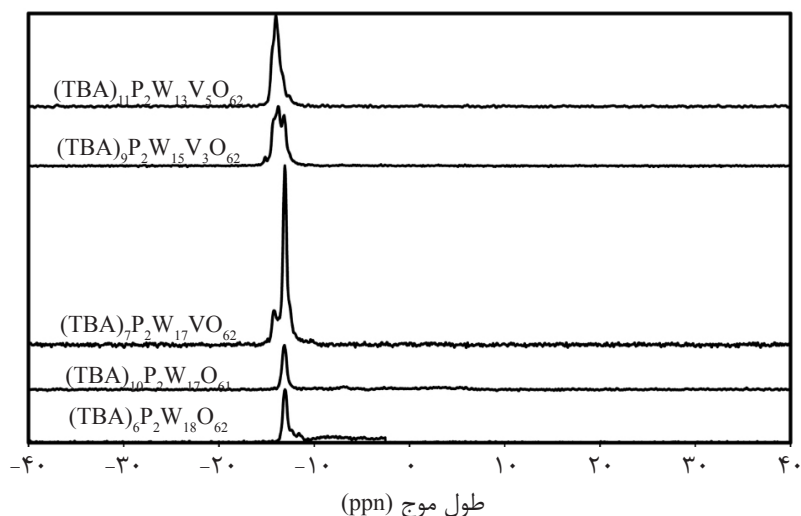
شکل ۱ الگوی FT-IR کاتالیست‌های امولسیون



شکل ۲ الگوی UV-vis DRS کاتالیست‌های امولسیون

وانادیم در ساختار به نواحی کمتر سوق می‌یابند. این بدان معناست که افزایش وانادیم سبب افزایش قدرت اکسایشی کاتالیست‌ها می‌شود. شکل ۳ الگوهای  $^{31}\text{P}$  MAS NMR کاتالیست‌های امولسیونی در حالت جامد را نشان می‌دهد.

باندهای موجود در ۱۹۸ و ۲۱۴ nm به ترتیب مرتبط با انتقال الکترون از اکسیژن به فسفر و از اکسیژن به تنگستن است؛ در حالی که باندهای ظاهر شده در ۲۷۸ و ۳۷۸ nm تقریباً مرتبط با حضور وانادیم در ساختار دووسون است. این باندها با افزایش مقدار



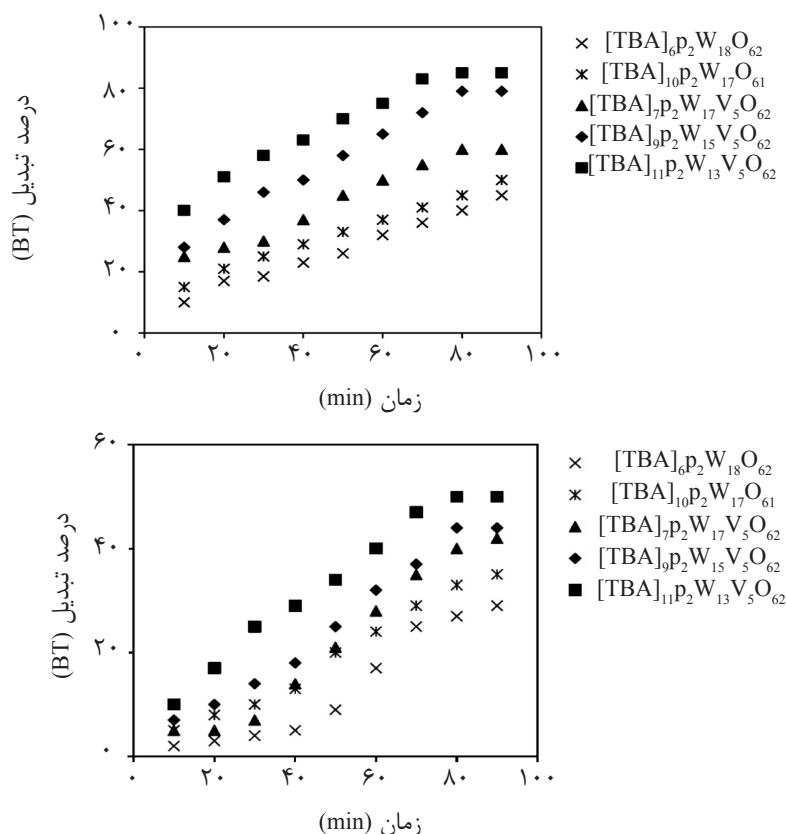
شکل ۳ الگوی  $^{31}\text{P}$  MAS NMR کاتالیست‌های امولسیونی

۸۳٪ بهبود پیدا می‌کند؛ و در دمای  $60^\circ\text{C}$ ، درصد تبدیل DBT در مدت ۷۵ min برای بهترین کاتالیست با تعداد ۵ اتم وانادیم در ساختار هتروپلی اسید به مقدار ۸۵٪ رسید. این موضوع با نتایجی که برای افزایش وانادیم در ساختار کگین در اکسایش ترکیب گوگردی DBT به دست آمده تطابق دارد [۱۷]. مقایسه این کار با کار پیشین [۱۷] نشان می‌دهد که کاتالیست  $[\text{TBA}]_{11}\text{P}_2\text{W}_{13}\text{V}_3\text{O}_{62}$  از قدرت بیشتری نسبت به ساختار کگین  $[\text{TBA}]\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  برخوردار بوده است. این کاتالیست می‌تواند در مدت ۷۵ min و دمای  $60^\circ\text{C}$  به درصد تبدیل حدود ۸۰٪ برای DBT دست یابد. درحالی‌که کاتالیست کگین با تعداد اتم وانادیم مشابه در این مدت به درصد تبدیل ۷۵٪ برای DBT در دمای  $90^\circ\text{C}$  دست می‌یابد [۱۷]. با افزایش وانادیم از ۳ به ۵ قدرت کاتالیست به مقدار حدودی ۸۵٪ برای تبدیل DBT بهبود پیدا می‌کند. فعالیت کاتالیست با بالاترین حد مقدار وانادیم برای BT به مراتب کمتر از DBT خواهد بود (در حدود ۵۰٪ در مقایسه با ۸۵٪ برای DBT). این امر می‌تواند ناشی از ممانعت بالای فضایی BT نسبت به DBT بر سطح کاتالیست باشد [۲۸] و [۲۹]. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌کنید، درصد تبدیل ساختار لاکاندیری  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  بیشتر از ساختار معمول بدون وانادیم  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  است.

پیک با رزونانس  $13/75$  ppm معرف پلی فسفات و پیک اصلی ساختار دووسون است. پیک نزدیک  $10/42$  ppm مربوط به جانشینی تنگستن با وانادیم با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار پلی‌اگزومتال ناپدید می‌شود. پیک با رزونانس  $13/75$  ppm با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار پلی‌اگزومتال افزایش می‌یابد [۲۷]. بر این اساس تشکیل کاتالیست‌های امولسیونی دووسون با استفاده از اسپکتروسکوپی FT-IR، آنالیز عنصری و  $^{31}\text{P}$  MAS NMR قابل تأیید است. با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار پلی‌اگزومتال، پیک‌های دووسون به نواحی پایین‌تر سوق پیدا می‌کند. این موضوع نشان‌دهنده افزایش قدرت اکسایندهی کاتالیست‌ها با افزایش وانادیم و قدرت انتقال الکترون از اکسیژن به فلز واسطه و وانادیم است [۲۷].

### نتایج راکتوری

فعالیت کاتالیست‌های امولسیونی برای اکسایش ترکیبات گوگردی BT و DBT تحت شرایط متعادل مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل‌های ۴ (الف) و (ب) نشان دادند که وجود وانادیم در ساختار سبب بهبود رفتار کاتالیست‌های پلی‌اگزوتنگستنی دووسونی می‌شود. همچنین شکل‌های ۴-الف و ۴-ب با افزایش تعداد اتم‌های وانادیم در ساختار کاتالیست درصد تبدیل ترکیب گوگردی به اندازه



شکل ۴ الف) درصد تبدیل دی بنزو تیوفن (DBT)، ب) درصد تبدیل بنزو تیوفن (BT)

امولسیون در سامانه می‌شود. بنابراین تنها به مقایسه کار حاضر با حالتی که در سامانه گوگردزایی فقط از کاتالیست امولسیون به همراه اکسیدکننده هیدروژن پراکسید استفاده شده است؛ پرداخته شده است. باید توجه داشته باشید که حضور همزمانی BT در سامانه گوگردزدا در کنار DBT سبب کاهش بازده سامانه می‌شود [۱۶، ۱۷، ۳۰، ۳۱]. بنابراین با توجه به جدول ۲ سامانه حاضر از قدرت قابل قبولی نسبت به کارهای پیشین برخوردار است.

دلیل این امر می‌تواند ناشی از آن باشد که ساختار لاکاندردی  $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$  راحت‌تر می‌تواند در سامانه حاوی هیدروژن پراکسید به پلی‌پراگزومتال تبدیل شده و فعالیت بالاتری نشان دهد [۱۶]. همچنین در جدول ۲ مقایسه بین کار حاضر و کارهای قبلی ارائه شده است. در بسیاری از کارهای گذشته از حلالی چون مایع یونی و استونیتریل برای استخراج ترکیبات گوگردی اکسید شده استفاده شده که سبب افزایش بازده سامانه نسبت به حالت نهایی کاتالیست

جدول ۲ مقایسه کار حاضر با کارهای قبلی مشابه

ردیف	کاتالیست	ترکیب گوگردی	غلظت (ppm)	زمان (min)	دما (°C)	نسبت مولی O/S	میزان حذف (%)	مرجع
۱	$[(C_4HR_9)_4N]_4 [PW_{11}Fe(HR_2O)O_{39}]$	دی بنزو تیوفن	۱۰۰۰	۳۰	۷۰	۳	۹۸	[۳۰]
۲	$[(C_4HR_9)_4N]_5 [PW_{11}Zn(HR_2O)O_{39}]$	دی بنزو تیوفن	۱۰۰۰	۱۸۰	۵۰	۴	۹۹	[۳۱]
۳	$[(C_4HR_9)_4N][W(O)(O)_2(C_5HR_4NCO_2)]$	دی بنزو تیوفن	۱۰۰۰	۹۰	۵۰	۴	۱۰	[۳۲]
۴	$[(C_4HR_9)_4N]_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$	بنزو تیوفن و دی بنزو تیوفن	۵۰۰	۷۵	۶۰	۴	۸۵٪ از DBT و ۵۰٪ از BT	کار حاضر



### نتیجه‌گیری

قدرت در مقایسه با سایر ساختارها بوده است. بهترین کاتالیست توانست در مدت ۷۵، ۸۵٪ و در کمترین نسبت مولی هیدروژن پراکسید به ترکیبات گوگردی برابر با ۴ و دمای ۶۰°C ترکیب دی‌بنزوتیوفن را به ترکیبات اکسیدشده سولفوکسید و سولفونی تبدیل نماید.

### تشکر و قدردانی

این مقاله با حمایت و پشتیبانی شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران اجرا شده است. لذا نویسندگان این مقاله از شرکت نام برده کمال تشکر و سپاس را دارند.

در این کار، برای اولین بار کاتالیست‌های امولسیون پل‌آگزوتنگستنی وانادیمی دووسون با استفاده از امولسیون‌کننده تترابوتیل‌آمونوم جهت گوگردزدایی اکسایشی از ترکیبات گوگردی آروماتیکی BT و DBT ساخته شد. نتایج بررسی ساختار نشان داد که وانادیم به‌خوبی در ساختار هتروپلی آنیون فسفوتنگستنی قرار گرفته است. همچنین نتیجه گرفتیم که افزایش وانادیم باعث افزایش قدرت اکسیدکنندگی کاتالیست می‌شود. این نتیجه با استفاده از آزمایش راکتوری اثبات شد و نشان داده شد که کاتالیست با ساختار  $[TBA]_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$  دارای بالاترین

### مراجع

- [1]. Mohrammed M. I., Abdul Razak A. A., Shrehab M. A., "Synthesis of nanocatalyst for hydrodesulfurization of gasoil using laboratory hydrothermal rig," Arab. J. Sci. Eng., Vol. 42, No. 4, pp. 1381-1387, 2017.
- [2]. Zhrang J., HRe K., Ge Y. Shri X., "Influence of fuel sulfur on the characterization of PM 10 from a diesel engine," Fuel, Vol. 88, No. 3, pp.504-510, 2009.
- [3]. Perathroner S., Gross S., HRensen E. J., Wessel H. R., Chrraye H. R. and Centi, G., "Looking at the future of chemical production through the european roadmap on science and technology of catalysis the EU effort for a long-term vision," ChremCatChrem., Vol. 9, No. 6, pp. 904-909, 2017.
- [4]. Capel-Sanchez M. C. and Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G., "Removal of Refractory Organosulfur Compounds via Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> Catalysts," Energy Environ. Sci., Vol. 3, pp. 328-333, 2010.
- [5]. Campos Martin J. M., Capel Sanchez M. C., Perez Presas P. and Fierro J. L. G., "Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels," J. Chrem. Technol. Biotechnol., Vol. 85, pp. 879-890, 2010.
- [6]. Jin C., Gang L., Wang X., Wang Y., Zhrao L. and Sun D., "A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization," Micropor. Mesopor. Mat., Vol. 111, No. 1, pp. 236-242, 2008.
- [7]. Chrica A., Corma A. and Dómine M. E., "Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor," J. Catal., Vol. 242, No. 2, pp.299-308, 2006.
- [8]. Sengupta A., Kamble P. D., Basu J. K. and Sengupta S., "Kinetic study and optimization of oxidative desulfurization of benzothriophrene using mesoporous titanium silicate-1 catalyst." Ind. Eng. Chrem. Res., Vol. 51, No. 1, pp.147-157, 2011.
- [9]. Sampanthar J. T., Xiao H. R., Dou J., Nahr T. Y., Rong X. and Kwan W. P., "A novel oxidative desulfurization



- process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel," *App. Catal. B: Environ.*, Vol. 63, No. 1, pp. 85-93, 2006.
- [10]. Tang L., Luo G., Kang L., Zhru M. and Dai B., "A novel [Bmim]PW/HRMS catalyst with high catalytic performance for the oxidative desulfurization process," *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 30, No. 2, pp. 314-320, 2013.
- [11]. HRaber J., Pamin K., Matachrowski L. and Muchra D., "Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 256, pp. 141-152, 2003.
- [12]. Shrojaei A. F., Rezvani M. A. and Loghrmani M. H. R., "Comparative study on oxidation desulphurization of actual gas oil and model sulfur compounds with hydrogen peroxide promoted by formic acid: Synthesis and characterization of vanadium containing polyoxometalate supported on anatase crushed nanoleaf," *Fuel Process. Technol.*, Vol. 118, pp. 1-6, 2014.
- [13]. HRuang W., Zhru W., Li H. R., Shri H. R., Zhru G., Liu H. R. and Chren G., "Heteropolyanion-based ionic liquid for deep desulfurization of fuels in ionic liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49, pp. 8998-9003, 2010.
- [14]. Lü H. R. Y., Gao J. B., Jiang Z. X., Jing F., Yang Y. X., Wang G. and Li C., "Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with  $[C_{18}HR_{37}N(CHR)_3]_4[HR_2NaPW_{10}O_{36}]$  catalyst assembled in emulsion droplets," *J. Catal.*, Vol. 239, pp. 369-375, 2006.
- [15]. Li C., Jiang Z. X., Gao J. B., Yang Y. X., Wang S. J., Tian F. P., Sun F. X., Sun X. P., Ying P. L. and HRan C. R., "Ultra-deep desulfurization of diesel: oxidation with a recoverable catalyst assembled in emulsion," *Chem. Eur. J.*, Vol. 10, No. 9, pp. 2277-2280, 2004.
- [16]. Zhurang Y. N., Lü H. R. Y., Wang L., Zhurang Y. L., Liu P., H. Ran H. R. X., Jiang Z. X. and Li C., "The oxidation of benzothriophrene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion," *J. Mol. Catal. A.*, Vol. 332, No. 1-2, pp. 59-64, 2010.
- [17]. Trakarnpruk W. and Rujiraworawut K., "Oxidative desulfurization of gas oil by polyoxometalates catalysts," *Fuel Process. Technol.*, Vol. 90, No. 3, pp. 411-414, 2009.
- [18]. Smith E. L., Abbott A. P. and Ryder K. S., "Deep eutectic solvents (DESs) and their applications," *Chem. Rev.*, Vol. 114, pp. 11060-11082, 2014.
- [19]. García Gutiérrez J. L., Laredo G. C., García Gutiérrez P. and Jiménez Cruz F., "Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide," *Fuel* Vol. 138, pp. 118-125, 2014.
- [20]. Zou C., Zhrao P., Gea J., Qin Y. and Luo P., "Oxidation/adsorption desulfurization of natural gas by bridged cyclodextrins dimer encapsulating polyoxometalate," *Fuel*, Vol. 104, pp. 635-640, 2013.
- [21]. Oble J., Riflade B., Noël A., Malacria M., Throrimbert S., HRasenknopf B. and Lacôte E., "Carbonyl-inserted organo-hybrids of a dawson-type phosphovanadotungstate: Scope and chemoselective oxidation catalysis," *Org. Lett.* Vol. 13, No. 22, pp. 5990-5993, 2011.
- [22]. Miao W. K., Yan Y. K., Wang X. L., Xiao Y., Ren L. J., Zhreng P., Wang C. H. R., Ren L. X. and Wang W., "Incorporation of polyoxometalates into polymers to create linear poly (polyoxometalate) s with catalytic function," *ACS Macro Lett.* Vol. 3, No. 2, pp. 211-215, 2014.

- bimetallic inorganic-porphyrin analog*  $KLi_{19}[O\{RuIVCl(\alpha\text{-}P_2W_{17}O_{61})\}_2]_2 \cdot KCl \cdot 60HR_2O$ ." *Inorg. Chem.*, Vol. 32, No. 7, pp.1068-1071, 1993.
- [24]. Ueda T., Yamashita K. and Onda A., "New extraction procedure for protonated polyoxometalates prepared in aqueous-organic solution and characterisation of their catalytic ability," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 485, pp. 181-187, 2014.
- [25]. Tong X., Zhru W., Wu Q., Qian X., Liu Z., Yan W., Gong, J., "Synthesis and conductivity of heptadecatungstovanadodiphosphoric heteropoly acid with Dawson structure," *J. Alloy. Compd.*, Vol. 509, No. 29, pp. 7768-7772, 2011.
- [26]. Uchida S., Kawamoto R., Akatsuka T., Hrikichri S., Mizuno N., "Structures and sorption properties of ionic crystals of macrocation-Dawson-type polyoxometalates with different charges," *Chem. Mater.*, Vol. 17, No. 6, pp. 1367-1375, 2005.
- [27]. Contant R., Abbessi M., Throuvenot R., Hervé G., "Dawson type heteropolyanions. 3. syntheses and  $^{31}P$ ,  $^{51}V$ , and  $^{183}W$  NMR structural investigation of octadeca (molybdo- tungsto- vanado) diphosphates related to the  $[HR_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$  anion," *Inorg. Chem.*, Vol. 43, No. 12, pp. 3597-3604, 2004.
- [28]. Zhrao D., Wang J., Zhrou E., "Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence of  $HR_2O_2$ ." *Green Chemistry*, Vol. 9, No.11, pp.1219-1222, 2007.
- [29]. Wang D., Qian E.W., Amano HR., Okata K., Ishrihara A., Kabe T., "Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide." *App. Catal. A: Gen.*, Vol. 253, No. 1, pp.91-99, 2003.
- [30]. Jin A. H R., Li B. S. Dai Z. J., "Oxidative desulfurization of fuel oil with hydrogen peroxide catalyzed by Keggin-type polyoxotungstate in a DC magnetic field." *Petrol. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 7, pp.700-711, 2010.
- [31]. Ribeiro S. O., Julião D., Cunhira-Silva L., Domingues V. F., Valença R., Ribeiro J. C., de Castro B., Balula, S.S., "Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates." *Fuel*, Vol. 166, pp.268-275, 2016.
- [32]. Chren J., Chren C., Zhurang R., Guo L., HRua L., Chren A., Xiu Y., Liu X. HRou, Z., "Deep oxidative desulfurization catalyzed by an ionic liquid-type peroxotungsten catalyst." *RSC Adv.*, Vol. 5, No. 33, pp.25904-25910, 2015.



## Petroleum Research

Petroleum Research 2018(July-September), Vol. 28, No. 100. 33-38

DOI: 10.22078/pr.2018.2771.2283

# Synthesis and Application of Dawson-Type Vanadium Polyoxotungstate Emulsion Catalyst for Oxidative Desulfurization

Farhad Banisharif and Mohammad Reza Dehghani\*

Chemical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

m\_dehghani@iust.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2771.2283

Received: June/28/2017

Accepted: January/03/2018

## Abstract

Environmental pollutions originated from fossil fuel cause to consider the development of rigorous rules to remove sulfur containing compounds and achievement of novel process to follow the mentioned rigorous rules. In this regard and for the first time, new Dawson-type vanadium polyoxotungstate emulsion catalysts,  $[TBA]_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$  ( $x= 0, 1, 3, 5$ ) have been synthesized successfully for oxidative desulfurization of sulfur compounds and characterized by using element analysis, FTIR, 31P MAS NMR and UV-vis DRS. These catalysts were used to oxidize sulfur-containing components, dibenzothiophene and benzothiophene by using hydrogen peroxide under mild conditions (temperature lower than 100 °C and atmospheric pressure). The activity of catalysts has been grown by an increase in the number of vanadium, in the structure of heteropoly anion. The reactivity of sulfur compound, dibenzothiophene was much more than benzothiophene. The emulsion catalyst with the highest number of vanadium,  $[TBA]_{11}P_2W_{13}V_5O_{62}$ , could oxidize 85% of dibenzothiophene and 50% benzothiophene after 75 minutes, under temperature 60 °C and by using hydrogen peroxide 30 v-% in oxygen to sulfur mole ratio 4.

**Keywords:** Catalytic-Oxidative Desulfurization, Dawson-type Polyoxometalate, Emulsion Catalyst, Vanadium, Tetrabutyl Ammonium.

## Introduction

The desulfurization of fuel oil becomes more important because of the environmental concerns about the thoughtful consequences of pollution caused by burning of fossil fuel [1]. Among different desulfurization methods to achieve ultra-low sulfur content liquid fuel, oxidative desulfurization (ODS) can be an acceptable and promise sulfur-removal to remove aromatic sulfur-containing compound such as dibenzothiophene and benzothiophene [2, 3]. ODS can remove aromatic sulfur content by oxidation of them to sulfones and sulfoxides under mild conditions (temperature lower than 100 °C and atmospheric pressure) in the liquid phase by means of strong and environmental friendly oxidant such as  $H_2O_2$  [4, 5]. Among various catalysts, used together with  $H_2O_2$ , polyoxometalate (POM) has been more drawn attention due to its potential for desulfurization of satirically hindered sulfur compounds [6].

POM is an oxygenated polybasic acid which can be classified in the two significant types: Keggin-type ( $[XM_{12}O_{40}]p-$ , X=P or Si, M=Mo or W) and Dawson-type ( $[X_2M_{18}O_{62}]p-$ , X=P or Si, M=Mo or W) [7]. The most of previous works on desulfurization are restricted to Keggin-type catalyst, while the Dawson type POM has been studied in desulfurization less [8-10]. Dawson-type POM demonstrates more selectivity and activity in oxidation reaction than Keggin-type POM [10]. One of the most significant sub-groups of POM is the vanadium (V) substituted POMs. The presence of vanadium in POM cage shifts reactivity to redox-dominated, as demonstrated by the oxidation of some organic compounds [8-10]. In order to overcome to phase transfer resistance between aqueous phase and the

oil phase, POM catalyst has been modified by using phase transfer agent. It help to achieve POM-based hybrid catalysts with higher catalytic efficiency, recovery and reusability capacity [8-12].

Although Keggin-type hybrid POMs have progressively become widespread for ODS application [1-12]; few studies paid attention to ODS by Dawson-type POMs. So, in this study, a series of Dawson-type vanadium substituted phosphopolyoxotungstate emulsion catalysts,  $Q_6+xP_2W_{18-x}VxO_{62}$  (tetra-n-butyl ammonium (TBA) and  $x= 0, 1, 3, 5$ ) were prepared and characterized. They were used for oxidative desulfurization of model diesel.

## Methodology

All reagents were available commercially and were used without further purification. The model sulfur containing compounds including benzothiophene (BT) and dibenzothiophene (DBT) and all chemical agents such as solvent (iso-octane) and 30 wt. % hydrogen peroxide were obtained from Sigma-Aldrich.

The potassium salts,  $K_6[P_2W_{18}O_{62}]$  and  $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]$ , were synthesized using the Randall's method and heteropoly acid,  $H_6+x(P_2W_{18-x}VxO_{62})$ , ( $x=1, 2, 3$ ) were synthesized using etherate method [10, 11]. To synthesize of Emulsion catalyst  $TBA_{6+x}(P_2W_{18-x}VxO_{62})$ , ( $x=1, 2, 3$ ), one of heteropoly acid (0.2-0.22 mole) was dissolved in 15 to 30 mL deionized water. The pH of solution was set between 3 and 4 by means of 4-molar hydrochloric acid. Then, aqueous heteropoly acid solution was added to solution containing 2-2.2 mole of TBA salt slowly. The produced deposition was achieved after two hours. The deposition was separated by using

centrifuge and dried in 70 °C vacuum oven overnight.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were measured using a Shimadzu-8400S FT-IR spectrometer using 3 wt. % KBr pellets. Elementary analysis was determined using ECS 4010 CHNS-O elemental analyzer, Costech Analytical Technologies, Inc., Italy and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy ICP (ICPS S7000, Shimadzu). UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS) was determined on a Shimadzu UV-2101 PC spectrometer equipped with a diffuse-reflectance to distinguish the electronic properties of the center-metal ions. The BaSO<sub>4</sub> was used as the internal standard. The scanning patterns were recorded at 190-800 nm in a step-scan mode with a step of 2 nm. High-power proton decoupling <sup>31</sup>P MAS NMR spectra were performed on a NMR spectrometer BRUKER AVANCE II-9,4 Tesla magnet (400MHz) operating at 162 MHz with a MAS probe-head using 4-mm ZrO<sub>2</sub> rotors spun at 10 kHz. The recording parameters were 2.0 μs pulse, 2-second repetition time, and 2048 scans. The <sup>31</sup>P chemical shift was normalized with 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aqueous solution.

The ODS studies were performed on a model diesel containing representative refractory sulfur compounds in diesel: approximately 500 ppmw DBT and 500 ppmw BT in 2, 2, 4-trimethyl pentane. The solution was heated to 60 °C. The emulsion catalysts (10 g/L) and the oxidant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aqueous phase, 30 wt.%, mole ratio of Oxygen (O): Sulfur (S) =4) were added to the above sulfur-containing solution simultaneously at a magnetic stirring speed of 1000 r/min. The sample was taken after 60 min and put into an ice chamber to stop the reaction. The catalyst in the emulsion

sample was separated by centrifugation. The performance of reaction was analyzed by a gas chromatography (Agilent, 7890A) coupled with a FID detector using a capillary column (HP-5, 30m×0.32mm×0.25μm).

## Discussion and Results

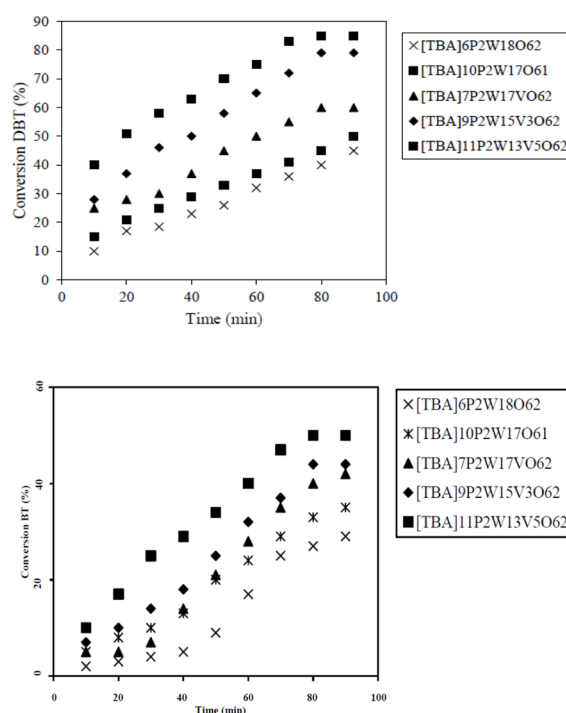
The elemental analyses of the emulsion catalysts and the vanadium-substituted heteropoly anion acids illustrated that the experimental values are approximately similar to the calculated values. These data suggest that the emulsion catalysts prepared are similar to expected ones.

The FT-IR spectra of TBA<sub>6+x</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>62</sub> (x= 0, 1, 2, 3) and TBA<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub> shows strong evidence for the vanadium substituted Dawson-type emulsion catalyst (W, P). The P=O band between 1080-1090 cm<sup>-1</sup> indicates the retention of the basic Dawson-type framework compared with their corresponding potassium salts and heteropoly acids. Moreover, the band at 1468 cm<sup>-1</sup> is referred to deformation vibrations of the C-H which belongs to CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>. The asymmetric stretching vibrations of C-H are found 2958 cm<sup>-1</sup>. The symmetric stretching vibrations of C-H are at 2870 cm<sup>-1</sup> which result from the CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> in the TBA cations. FT-IR results have showed that the quaternary ammonium cations and polytungstophosphate anions effectively combine with each other by electrostatic interactions [12]. The strong and broad FT-IR bands around 3420-3442 cm<sup>-1</sup> are for O-H vibrations. It is indicative of the hydrogen bonding networks among polyoxometalate anion and quaternary ammonium counter cation [13]. The UV spectra of catalysts exhibits the absorption bands at 198, 214, 278 and 378 nm, attributed to the Dawson-type structure and in

the solid-state shows the line with resonance at -13.75 ppm was related to Dawson-type anion  $[P_2W_{18}]^{-6}$  while the peaks at -6.617 ppm and -14.28 ppm were due to the presence of Dawson-type anion  $[P_2W_{17}]^{-10}$ . The vanadium substituted Dawson-type heteropoly acids and vanadium substituted emulsion catalysts have showed a peak at -13.5 ppm which is typical of vanadium substituted Dawson-type POM. The peak around -10.42 ppm related to the substitution of tungstate by vanadium was omitted by the increase the number of vanadium in frame of POM. The peak with resonance -13.5 ppm becomes intense by increase the amount of vanadium in frame of POM. Summing up,  $^{31}P$  MAS NMR analysis also indicate that the Dawson structure was reserved in all samples, and indicates the introduction of vanadium in frame of POM [13].

The oxidation of DBT (500 ppmw) and BT (500 ppmw) was performed using hydrogen peroxide (30 wt.%) (Molar ratio Oxygen (O): Sulfur(S) =4) in the presence of Dawson-type vanadium-substituted emulsion catalysts under mild (60 °C and atmospheric pressure) and a two phase (aqueous-octane) reaction conditions, without any additional solvent. Sulfur compounds conversion increases with time and reaches a plateau after 75 minutes of reaction (Figures 1 (a) 4(b)), that corresponds to 90% for DBT and 76% for BT for the studied reaction. Reaction termination can be referred to the competition between the hydrogen peroxide decomposition side reaction and sulfur-containing compounds (DBT, BT) oxidation reaction [8-12]. A comparison of the reaction results shows that oxidation reactivity of the sulfur compounds was different and follow the order DBT> BT, indicating that DBT can be more easily oxidized than BT at the reaction conditions used in this work, in opposition the hydro treatment (HDS) reactivity [8-

12]. The higher reactivity of the DBT compared to BT can be explained by the electron densities on sulfur atoms, (5.758 for DBT and 5.739 for BT) [8-12]. Figure 1 shows that emulsion catalysts (with two kinds of coordination atoms V and W) is higher than that of emulsion catalysts with one coordination atoms W. Their catalytic activity is in the order of  $V_5 > V_3 > V_1$ . It is possible that the Dawson-type heteropoly anion is easily formed by self-assembly when two catalyst precursors are mixed. The catalytic performance corresponds to the reduction potential with respect to vanadium substitution. The substitution of  $W^{6+}$  with  $V^{5+}$  results in the generation of more reactive lattice oxygen associated to the W-O-V species [8-12]. It can be say that the oxidation-reduction of vanadium substituted Dawson-type mainly depends on V atom, and comes from the change between vanadium-V and vanadium-IV. agreement with the results reported previously [13].  $^{31}P$  MAS NMR spectra emulsion catalysts in



**Figure 1. Conversion of BT and DBT vs. Time (60 °C. The emulsion catalysts (10 g/L), the oxidant  $H_2O_2$  (aqueous phase, 30 wt.%, mole ratio of Oxygen (O): Sulfur (S) =4)**



## Conclusions

In summary, amphiphilic vanadium substituted Dawson-type phosphotungstate emulsion catalysts,  $TBA_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$  ( $x= 0, 1, 3, 5$ ), were successfully synthesized and characterized. The characterization showed that emulsion catalysts retain the Dawson-type structure of the tungstovanadophosphoric anion with quaternary ammonium cations. Different vanadium-substituted polyoxometalate hybrid catalysts,  $TBA_{6+x}P_2W_{18-x}V_xO_{62}$  ( $x= 0, 1, 3, 5$ ), was used in the oxidation of sulfur compounds in model diesel (approximately 500 ppmw DBT and 500 ppmw BT) in iso-octane. This is the first time that this kind of catalysts was prepared and used for this application. The results showed that the oxidative desulfurization of DBT and BT increases by increasing the number of vanadium substitution.

## Acknowledgement

This work was supported by National Iran Oil Refining and Distribution Company (NIORDC). Therefore, the authors thank NIORDC to support this work.

## References

- [1]. Mohrammed M. I., Abdul Razak A. A. and Shrehab M. A., "Synthesis of nanocatalyst for hydrodesulfurization of gasoil using laboratory hydrothermal rig," *Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol. 42, No. 4, pp. 1381-1387, 2017.
- [2]. Zhurang J., HRe K. and Ge Y. Shri X., "Influence of fuel sulfur on the characterization of PM 10 from a diesel engine," *Fuel*, Vol. 88, No. 3, pp.504-510, 2009.
- [3]. Perathroner S., Gross S., HRensen E. J. and Wessel H. R., Chrraye H. R. and Centi, G., "Looking at the future of chemical production through the European roadmap on science and technology of catalysis the EU effort for a long-term vision," *ChremCatChrem.*, Vol. 9, No. 6, pp. 904-909, 2017.
- [4]. Capel-Sanchez M. C. and Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G., "Removal of Refractory Organosulfur Compounds via Oxidation with Hydrogen Peroxide on Amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> Catalysts," *Energy and Environmental Science*, Vol. 3, pp. 328-333, 2010.
- [5]. Campos Martin J. M., Capel Sanchez M. C., Perez Presas P. and Fierro J. L. G., "Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 85, pp. 879-890, 2010.
- [6]. Jin C., Gang L., Wang X., Wang Y., Zhrao L. and Sun D., "A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization," *Journal of Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 111, No. 1, pp. 236-242, 2008.
- [7]. Chrica A., Corma A. and Dómine M. E., "Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor," *Journal of Catalyst*, Vol. 242, No. 2, pp.299-308, 2006.
- [8]. Sengupta A., Kamble P. D., Basu J. K. and Sengupta S., "Kinetic study and optimization of oxidative desulfurization of benzothiophene using mesoporous titanium silicate-1 catalyst." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 1, pp.147-157, 2011.
- [9]. Sampanthrar J. T., Xiao H. R., Dou J., Nahr T. Y., Rong X. and Kwan W. P., "A novel oxidative



*desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel,* App. Catal.

B: Environ., Vol. 63, No. 1, pp. 85-93, 2006.

[10]. Tang L., Luo G., Kang L., Zhru M. and Dai B., "A novel [Bmim]PW/HRMS catalyst with high catalytic performance for the oxidative desulfurization process," Korean Journal of Chemistry Engineering Journal, Vol. 30, No. 2, pp. 314-320, 2013.

[11]. HRaber J., Pamin K., Matachrowski L. and Muchra D., "Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports," Applied Catalysis A: Journal, Vol. 256, pp. 141-152, 2003.

[12]. Shrojaei A. F., Rezvani M. A. and Loghrmani M. H. R., "Comparative study on oxidation desulphurization of actual gas oil and model sulfur compounds with hydrogen peroxide promoted by formic acid: Synthesis and characterization of vanadium containing polyoxometalate supported on anatase crushed nanoleaf," Fuel Process. Technol., Vol. 118, pp. 1-6, 2014.

[14]. Lü H. R. Y., Gao J. B., Jiang Z. X., Jing F., Yang Y. X., Wang G. and Li C., "Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with [C18HR37N(C HR3)3]4[HR2NaPW10O36] catalyst assembled in emulsion droplets," J. Catal., Vol. 239, pp. 369-375, 2006.