

بهینه‌سازی گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) از مدل نفتی و نمونه واقعی با استفاده از کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با روش باکس بنکن

فاطمه بی‌باک و غلامرضا مرادی*

مرکز تحقیقات کاتالیست، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۱۸

چکیده

در این پژوهش فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) از مدل نفتی ۱۰۰۰ ppm دی‌بنزوتیوفن (DBT) با استفاده از کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ مورد مطالعه قرار گرفت. H_2O_2 و استونیتریل به ترتیب به‌عنوان اکسیدکننده و استخراج‌کننده مورد استفاده قرار گرفتند. اثر بارگذاری فلز مولیبدن بر روی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و سپس شرایط عملیاتی مربوط به فرآیند ODS شامل دما، مقدار کاتالیست، نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$ و زمان واکنش با استفاده از طراحی آزمایشات به روش باکس بنکن (BBD) بررسی شد و بیش‌ترین میزان حذف DBT ۹۷/۷٪ به‌دست آمد که در شرایط بهینه دمای ۷۰ °C، مقدار کاتالیست ۰/۰۴ g، نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT} = 44.8$ و مدت زمان ۵۵ min حاصل گردید. همچنین قابلیت بازیابی کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ارزیابی گردید که پس از ۴ مرحله بازیابی کاهش حدوداً ۶٪ در میزان بازدهی آن مشاهده شد. در شرایط عملیاتی بهینه، نمونه‌های نفتی واقعی شامل بنزین و گازوئیل تهیه شده از مرکز پخش فرآورده‌های نفتی جهت بررسی مقدار حذف گوگرد مورد آزمایش قرار گرفتند و به ترتیب بازدهی ۵۸/۳۴٪ و ۴۱٪ به‌دست آمد. به منظور مشخصه‌سازی و شناخت دقیق‌تر ساختار کاتالیست سنتز شده، آزمون‌های مشخصه‌سازی XRD، FTIR، EDX، FE-SEM و BET بر روی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ انجام شد.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی اکسیداسیونی، کاتالیست، $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، دی‌بنزوتیوفن، باکس بنکن

مقدمه

از مهم‌ترین ترکیبات گوگردی حلقوی می‌توان به تیوفن^۱ (Th)، دی‌بنزوتیوفن^۲ (DBT)، ۴ و ۶ دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن^۳ (4,6-DMDBT) اشاره کرد که وجود آن‌ها سبب ایجاد آلاینده‌های گازی SO_x به هنگام احتراق شده و از این رو سبب ایجاد آلودگی محیط زیست می‌شوند.

ترکیبات گوگردی موجود در برش‌های نفتی از مهم‌ترین آلاینده‌های نفتی هستند که از میان آن‌ها، ترکیبات گوگردی حلقوی مقاومت بیشتری در فرآیندهای گوگردزدایی از خود نشان می‌دهند.

1. Thiophene
2. Dibenzothiophene
3. 4,6 Dimethyl Dibenzothiophene

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: Gmoradi@razi.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3351.2538)

از این ترکیب در سال‌های اخیر جهت پایه برای انواع فلزات فعال در فرآیندهای کاتالیستی استفاده شده است. این ماده سطح ویژه‌ای معادل $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ دارد که در ترکیب با اکسیدهای فلزی سطح بیش‌تری حاصل می‌شود [۱۱]. وانگ و همکارانش [۱۲] از ترکیب $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ به‌عنوان فتوکاتالیست برای حذف فتواکسیداسیونی DBT، بنزوتیوفن^۱ (BT) و آلکیل مرکاپتان^۲ (RSH) از مدل نفتی استفاده کردند. در این فرآیند از H_2O_2 به‌عنوان اکسید کننده استفاده شد و در شرایط بهینه یعنی دمای اتاق مدت زمان ۲ hr به حذف ۹۸٪ DBT دست یافتند. پس از آن ژئو و همکارانش [۱۳] با مزوحفره کردن ترکیب $\text{g-C}_3\text{N}_4$ سطح آن را از ۱۵ به $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ افزایش داده و از این ترکیب در فرآیند فتواکسیداسیونی حذف گوگرد استفاده کردند. آن‌ها از مولکول‌های فعال O_2 به‌عنوان اکسیدکننده استفاده کردند تا DBT موجود در مدل نفتی را به DBTO_2 تبدیل کنند. ژائو و لی [۹] از ترکیب $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۳۶٪ به‌عنوان کاتالیست در فرآیند گوگردزایی اکسیداسیونی جهت حذف BT، DBT و Th از مدل نفتی استفاده کردند. نتایج آنالیز BET این کاتالیست نشان داد که سطح ویژه به‌دست آمده برای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۳۶٪ به‌ترتیب $18/2056$ و $31/5564 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد که افزایش سطح ویژه در اثر ترکیب شدن $\text{g-C}_3\text{N}_4$ با اکسیدهای فلزی را تایید می‌کند. در این فرآیند، در شرایط عملیاتی 60°C و مدت زمان ۱۸۰ min، میزان حذف ۹۱٪ گوگرد به‌دست آمد. در پژوهش پیش‌رو ابتدا پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ سنتز شد و بارگذاری اکسید فلزی MoO_3 روی آن بهینه گردید. همچنین تاثیر شرایط عملیاتی شامل دما، مقدار کاتالیست، نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$ و زمان انجام واکنش بر حذف DBT از مدل نفتی با استفاده از باکس بنکن^۳ (BBD) که یکی از روش‌های سطح پاسخ^۴ (RSM) است، مورد مطالعه قرار گرفت.

1. Benzothiophene

2. Alkyl Mercaptans

3. Box-behken Design

4. Response Surface Methodology

بنابراین، حذف گوگرد موجود در نفت و برش‌های نفتی یک مساله مهم در صنعت نفت و صنایع وابسته به آن است [۱]. روش گوگردزدایی اکسیداسیونی یکی از روش‌های موثر و در دست بررسی در زمینه حذف و تبدیل ترکیبات گوگردی از ترکیبات نفتی است [۳ و ۲]. گوگردزدایی اکسایشی شامل واکنش شیمیایی بین ماده اکسیدکننده و گوگرد است. به‌طور کلی این روش شامل دو مرحله است، مرحله اول اکسایش گوگرد که در آن ماهیت ترکیبات گوگردار تغییر می‌کند و مرحله دوم حذف گوگرد است [۴-۶]. در گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات گوگردی به سولفوکساید و سولفون (بدون شکسته شدن پیوند کربن-گوگرد) اکسید می‌شوند. سپس این ترکیبات اکسید شده به‌دلیل افزایش نسبی قطبیت از نفت سبک استخراج می‌شوند [۸-۶]. در این فرآیند پس از تبدیل ترکیبات گوگردار به سولفون‌های معادل آن‌ها عملیات جداسازی مانند استخراج، تقطیر و جذب بر روی آن‌ها صورت می‌گیرد. اکسایش مشتقات تیوفنی به سولفون، قطبیت و وزن مولکولی آن‌ها را افزایش می‌دهد که سبب تسهیل در جداسازی از طریق استخراج، تقطیر و جذب می‌شود.

بررسی عملکرد کاتالیست‌های ناهمگن مختلف در فرآیند گوگردزدایی نشان می‌دهد که کاتالیست‌هایی که به صورت ترکیب پایه و جزء فعال هستند عملکرد بهتری در این فرآیند دارند [۹]؛ همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهد که از بین فلزاتی که به‌عنوان جزء فعال به‌کار گرفته شده‌اند، اغلب فلزات انتقالی مانند W، Mo، V و Ti (مولیبدین، تنگستن، وانادیوم و تیتانیوم) به‌ترتیب بهترین عملکرد را در این فرآیند داشته‌اند [۱۰]. گرافن کربن نیتريد ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) یک پلیمر شناخته شده است که مزایایی از جمله دانسیته کم، پایداری شیمیایی بالا، مقاومت بالا در مقابل سایش، زیست‌سازگاری و همچنین ساختار دو بعدی را دارا است.

آمده به مدت ۲ hr تحت دمای 400°C در کوره قرار داده شد تا پیوند بین فلز و پایه برقرار شود [۱۴].

آزمون‌های شناسایی کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

در این پژوهش از آزمون‌های شناسایی XRD (فیلیپس - ساخت کشور هلند - مدل PW1730)، FTIR (Thermo) - ساخت کشور آمریکا - مدل Nico-BET BEL SORP، (let Avatar - FTIR - FTIR ATR - TESCAN MIRAII) FE-SEM و EDX (miniIII - ساخت کشور چک) استفاده شده است.

روش انجام گوگردزایی اکسیداسیونی از مدل نفتی

تهیه مدل نفتی

در این مطالعه، محلول ppm ۱۰۰۰ از DBT در نرمال هگزان به عنوان مدل نفتی استفاده شد. بدین منظور، مقدار mg ۵ از DBT در مقدار cc ۵۰ نرمال هگزان حل شد و به مدت ۱ hr تحت همزدن شدید قرار گرفت تا محلولی یکنواخت و شفاف به دست آمد.

سامانه آزمایش

سامانه آزمایش متشکل از یک بالن ml ۵۰ به عنوان راکتور بود که در یک حمام آب گرم قرار داشت. حمام آب، گرمای خود را از دستگاه گرم‌کننده و همزن مغناطیسی که زیر ظرف شیشه‌ای قرار داده شد دریافت می‌کرد و یک دماسنج به‌طور پیوسته در حمام آب گرم برای کنترل دما قرار داشت. به‌منظور جمع‌آوری بخارات ناشی از تبخیر مدل نفتی، بالن به یک کندانسور متصل شد تا پس از سرد شدن بخارات مجدداً به بالن بازگردانده شود. مقدار cc ۵ از مدل نفتی به همراه مقدار مشابه از استونیتریل به عنوان استخراج‌کننده و مقدار معینی کاتالیست درون بالن قرار داده شد و مقدار معینی H_2O_2 نیز به آن اضافه شد. سپس بالن در حمام آب گرمی که پیش‌تر دمای آن ثابت شده بود قرار گرفت.

بعلاوه روش BBD برای یافتن نقطه بهینه حذف DBT از مدل نفتی و همچنین بیان رابطه میان حذف DBT و چهار پارامتر عملیاتی ذکر شده به کار گرفته شد. در ادامه، میزان حذف ترکیبات گوگردی مختلف از نمونه‌های نفت واقعی در نقطه بهینه به دست آمده نیز مورد بررسی قرار گرفت. در آخر، امکان بازیابی کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ارزیابی گردید.

مواد و روش‌ها

مواد

مواد به کار رفته شامل پودر ملامین ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) با ۹۹٪ خلوص، آمونیوم هپتا مولیبدات ($\text{H}_{24}\text{Mo}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$) با ۹۹٪ خلوص ساخت شرکت سیگما آلدریج آمریکا و نرمال هگزان (C_6H_{14}) با بیش از ۹۹٪ خلوص، دی‌بنزوتیوفن (DBT) ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) با ۹۸٪ خلوص، هیدروژن پروکساید (H_2O_2) با ۳۶٪ خلوص، استونیتریل ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) از نوع UPLC grade که همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند، می‌باشد.

سنتز کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

برای سنتز پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، پودر ملامین به عنوان پیش‌ماده در بوتله آلومینیومی ریخته شد و به مدت ۴ hr در دمای 520°C و با شیب دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت حرارت‌دهی قرار گرفت. پس از سرد شدن تا دمای اتاق پودر زرد رنگی حاصل گردید که همان ترکیب $\text{g-C}_3\text{N}_4$ است. برای سنتز MoO_3 خالص، نمک آمونیوم هپتا مولیبدات ($\text{H}_{24}\text{Mo}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$) به مدت ۴ hr تحت عملیات کلسینه شدن در دمای 500°C با شیب دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در کوره قرار داده شد. محصول به دست آمده یک پودر سبز رنگ بود که همان اکسید فلزی MoO_3 است. برای بارگذاری MoO_3 روی پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به روش مکانیکی، مقدار مطلوب از MoO_3 و پایه در هاون ریخته شد و به مدت ۲۰ min به خوبی ساییده شد تا پودری یکنواخت به دست آمد. سپس پودر به دست

تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) مورد ارزیابی قرار گرفتند. رگرسیون برای جملات خطی، درجه دوم و برهم‌کنش‌ها تخمین زده شد. در این پژوهش، از نرم‌افزار طراحی آزمایشات نسخه ۷ استفاده شده است.

نتایج و بحث

آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی XRD پایه $g-C_3N_4$ و ترکیب $MoO_3/g-C_3N_4$ در شکل ۱ آمده است. دو قله ظاهر شده در 2θ برابر با $27/5^\circ$ و $13/1^\circ$ به ترتیب با الگوهای شکست (۰۰۲) و (۱۰۰) لایه‌های $g-C_3N_4$ مرتبط هستند. قله بلند در $27/5^\circ$ حاصل انبساط میان لایه‌ای ترکیب آروماتیک است. قله $13/1^\circ$ به ساختار ترکیبات به کار رفته در $g-C_3N_4$ مرتبط است (JCPDS No: 87-1526). قله‌های مشاهده شده در $2\theta = 23/4^\circ, 25/7^\circ, 27/3^\circ, 31/61^\circ, 38/25^\circ$ به ترتیب به (۱۱۰)، (۰۴۰)، (۰۲۱)، (۱۱۱) و (۰۶۰) مرتبط بوده و نشان‌دهنده ساختار کریستال ارتورومبیک MoO_3 هستند (JCPDS No: 05-0508).

آزمون طیف‌سنج مادون قرمز - تبدیل فوریه (FTIR)

نتایج آزمون شناسایی FT-IR برای کاتالیست $MoO_3/g-C_3N_4$ در شکل ۲ نشان داده شده است. قله‌های $1242, 1324, 1411, 1566$ و 1641 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند کربن و نیتروژن در گونه CN نسبت داده می‌شود. همچنین قله 808 cm^{-1} مربوط به ارتعاش حلقه تریازین^۴ ترکیب $g-C_3N_4$ است [۱۴].

در انتها محتویات درون بالن در یک لوله آزمایش تخلیه شده و فاز بالا که یک مایع بی‌رنگ و شفاف بود جدا شده و با استفاده از آزمون گوگرد کل^۱ (Antek MODEL 9000 Fluoride Analyzer، ساخت کشور امریکا)، میزان محتوای گوگرد آن اندازه‌گیری شد.

طراحی آزمایشات و تحلیل آماری

طراحی آزمایشات^۲ مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی است که برای تجزیه و تحلیل نتایج تجربی، تخمین برهم‌کنش‌ها و در نهایت یافتن بهترین پاسخ ممکن است. در این مطالعه، چهار متغیر اصلی دما (X_1)، مقدار کاتالیست (X_2)، نسبت مولی H_2O_2/DBT (X_3) و زمان (X_4) با مجموعاً ۲۷ آزمایش در مقادیر حداکثر و حداقل مورد ارزیابی قرار گرفتند. نقطه مرکزی طراحی برای تخمین خطا سه بار تکرار شد. در جدول ۱ متغیرهای مستقل و مقادیر مربوط به سه سطح هر یک از آن‌ها نشان داده شده است. رابطه خطی میان پاسخ و متغیرهای مستقل و برهم‌کنش میان آن‌ها به صورت رابطه (۱) تنظیم شده است، که در آن Y پاسخ پیش‌بینی شده، b_0 عدد ثابت، X_1 و X_j متغیرهای مستقل، b_{ij} و b_{ii} به ترتیب ضرایب جملات خطی، درجه دو و برهم‌کنش هستند. همچنین، X_i متغیر بی‌بعد کد شده X_i براساس یک تبدیل خطی است.

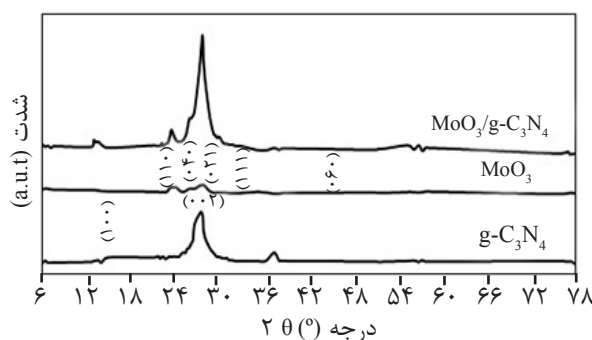
$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j>i}^k b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

مدل‌های ارائه شده برای پاسخ‌ها با استفاده از

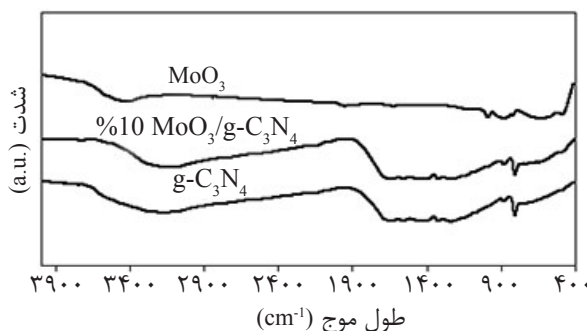
جدول ۱ تعریف سطوح متغیرها برای کاتالیست $MoO_3/g-C_3N_4$ ۱۰٪

متغیر	نماد	سطح -۱	سطح ۰	سطح +۱
دما ($^\circ\text{C}$)	X_1	۴۰	۵۵	۷۰
مقدار کاتالیست (g)	X_2	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۵
نسبت مولی H_2O_2/DBT	X_3	۱	۸	۱۵
زمان (min)	X_4	۲۰	۴۵	۷۰

1. Total Sulfur
2. Design of Experiments
3. Orthorhombic
4. Triazin



شکل ۱ آزمون شناسایی XRD کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$



شکل ۲ آزمون شناسایی FT-IR کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

در ترکیب با اکسید فلزی افزایش سطح داشته است. همچنین میانگین قطر حفرات در نمونه $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪، ۲۹/۰۶۴ nm تعیین گردید که نشان‌دهنده مزوحفره بودن آن است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

ریخت‌شناسی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با استفاده از آزمون FE-SEM انجام شد (شکل ۴). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، از آن‌جا که میزان بارگذاری فلز کم بوده (۱۰٪) تاثیری بر ریخت‌شناسی ترکیب نداشته اما در ادامه با بررسی آزمون‌های راکتوری مشخص شده که همین میزان کم عملکرد پایه را به شدت تحت تاثیر قرار داده است. تصاویر نشان می‌دهند که ترکیب سنتز شده متخلخل، دارای سطح ناصاف، زبر و پرچین است که این امر سبب بهبود عملکرد کاتالیست شده است. همچنین، اندازه ذرات در محدوده ۱۶ تا ۳۰ nm رشد کرده‌اند که از مزایای این کاتالیست به حساب می‌آید.

در نمودار MoO_3 قله 991 cm^{-1} به کشش پیوند Mo=O مرتبط است و قله‌های 618 و 885 cm^{-1} به ترتیب به کشش پیوند اکسیژن با سه اتم فلزی و Mo-O-Mo نسبت داده می‌شود [۱۵].

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

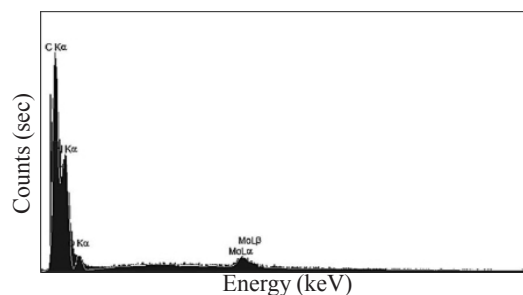
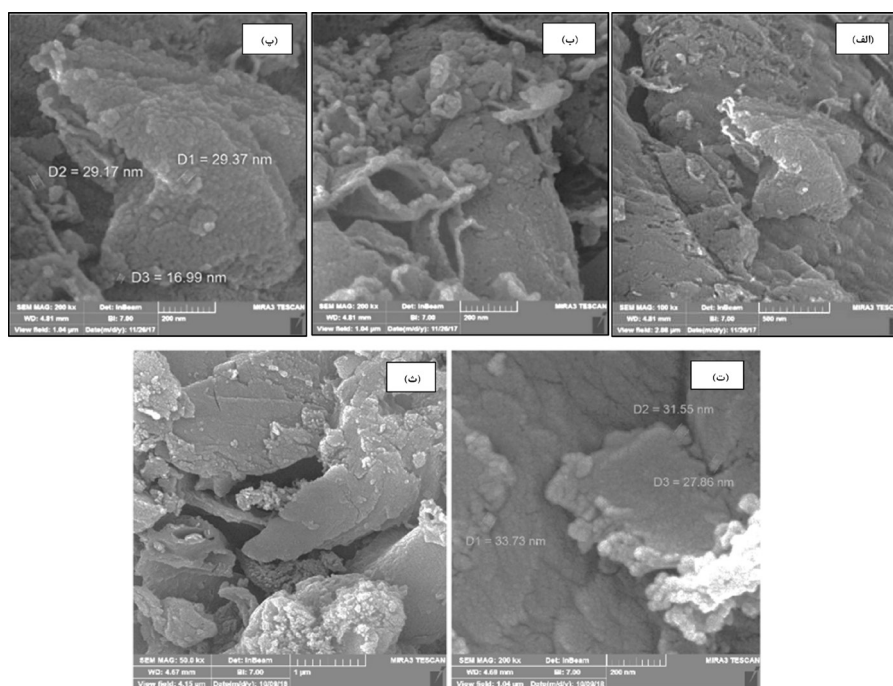
آزمون شناسایی EDX با هدف تعیین عناصر موجود در کاتالیست انجام گرفت و نتایج حاصل از آن در شکل ۳ و جدول ۲ آمده است. قله‌های مشاهده شده مربوط به عناصر O ، Mo ، N ، C و هستند که بیانگر عدم وجود ناخالصی در کاتالیست است. همچنین میزان MoO_3 گزارش شده در جدول ۲، ۱۱/۰۲٪ وزنی است که به مقدار استوکیومتری (۱۰٪) نزدیک است و به یکنواخت بودن ترکیب سنتز شده اشاره دارد.

آزمون BET

نتایج حاصل از آزمون BET برای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪ نشان داد که سطح حاصل برای پایه و کاتالیست به ترتیب معادل $16/782 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و $22/365 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ است که نشان می‌دهد $\text{g-C}_3\text{N}_4$

جدول ۲ نتیجه آزمون شناسایی EDX کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
C	۴۰/۷۸	۴۵/۷۲
N	۴۷/۶۴	۴۵/۸۰
Mo	۱/۸۰	۰/۲۵
O	۹/۷۷	۸/۲۳

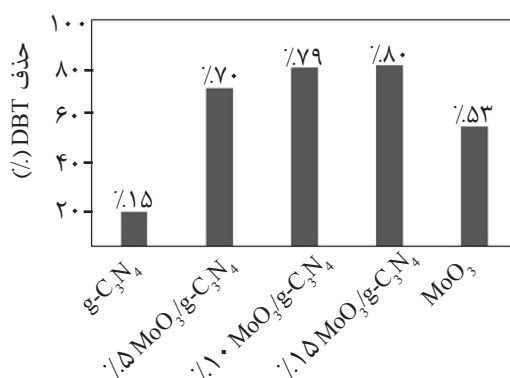
شکل ۳ نتیجه آزمون شناسایی EDX کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪شکل ۴ تصاویر FE-SEM الف، ب و پ) کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪، ت و ث) پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$

بررسی گوگردزدایی اکسیداسیونی

تاثیر میزان بارگذاری اکسید فلزی MoO_3 بر گوگردزدایی

حذف از ۷۰٪ به ۷۹٪ افزایش یافت اما با افزایش بیشتر بارگذاری تا ۱۵٪ تغییر چشم‌گیری در بازده مشاهده نشد. از این رو کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪ به‌عنوان بهینه بارگذاری اکسید فلزی تعیین گردید. در یک مطالعه مشابه که در آن از کاتالیست WO_3 بر پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ برای حذف ترکیبات گوگردی از مدل نفتی (500ppm DBT) استفاده شد [۱۴]، مقدار بهینه بارگذاری کاتالیست ۳۶٪ به‌دست آمد که در مقایسه با پژوهش فعلی این مقدار بسیار قابل توجه است. در اینجا می‌توان گفت با توجه به مقدار کمتر بارگذاری کاتالیست و شرایط عملیاتی ملایم‌تر، میزان حذف DBT بسیار بیشتر است که نشان‌دهنده عملکرد بهتر این کاتالیست است.

جهت بررسی میزان بارگذاری اکسید فلزی MoO_3 بر حذف DBT، ابتدا مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی MoO_3 بر روی پایه بارگذاری شد و در شرایط عملیاتی یکسان ($T=55^\circ\text{C}$ ، مقدار کاتالیست $\text{g}/0.2$ ، $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}=8$ و $t=45\text{ min}$) مورد ارزیابی قرار گرفت. در شرایط عملیاتی ذکر شده، از MoO_3 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ نیز آزمون اندازه‌گیری گوگرد کل گرفته شد (شکل ۵). براساس نتایج، پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ فقط ۱۵٪ از DBT را حذف کرد، حال آن که با بارگذاری اکسید فلزی MoO_3 ، میزان حذف DBT تغییر چشم‌گیری داشت. با افزایش میزان بارگذاری MoO_3 از ۵٪ به ۱۰٪ میزان



شکل ۵ تاثیر میزان بارگذاری MoO₃ بر روی پایه‌ی g-C₃N₄ در مدل نفتی 1000 DBT ppm

از بررسی جدول ANOVA و معادله پیشنهادی می‌توان فهمید که ترتیب اثرگذاری پارامترها به صورت نسبت مولی H₂O₂/DBT > زمان > دما > مقدار کاتالیست است. همچنین ترتیب اثرگذاری برهم‌کنش‌ها نیز به صورت دما- نسبت مولی H₂O₂/DB > مقدار کاتالیست- زمان > مقدار کاتالیست- دما > مقدار کاتالیست- نسبت مولی H₂O₂/DBT است.

علاوه بر اطلاعات جدول آنالیز واریانس، مقادیر مربوط ضرایب R²، Adj R² و Adeq Precision نیز به بررسی صحت مدل پیشنهادی کمک می‌کند. مقدار R² برای مدل برابر با ۰/۹۵۶۲ است که نشان می‌دهد که ۹۵/۶۲٪ از تغییرات داده‌ها می‌تواند توسط مدل بیان شود. همچنین مقدار Adj R² ۰/۹۲۴۰ برای نشان‌دهنده میزان همبستگی و سازگاری بالای بین مقادیر پاسخ واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده است. به علاوه بالاتر از ۴ بودن، مقدار به دست آمده برای Adeq Precision (Adeq Precision=۱۸/۹۱۲) به رضایت‌بخش بودن مدل اشاره دارد. در شرایط عملیاتی بهینه پیشنهادی توسط باکس بنکن شامل دمای ۷۰ °C، مقدار کاتالیست ۰/۰۴ g، نسبت مولی H₂O₂/DBT = ۸/۴۴ و مدت زمان ۵۵ min، مقدار حداکثری ۹۷/۷٪ حذف DBT پیش‌بینی شد.

نتایج طراحی آزمایشات به روش باکس-بنکن و آزمون آماری

ماتریس متغیرهای طراحی شده توسط BBD به همراه مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده جهت یافتن شرایط بهینه عملیاتی با استفاده از نمونه MoO₃/g-C₃N₄ ۱۰٪ در جدول ۳ آمده است. نتایج به دست آمده از طراحی آزمایشات با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در جدول ۴ نشان داده شده است. اهمیت هر متغیر یا برهم‌کنش براساس مقادیر P-value و F-value مشخص می‌شود، بدین صورت که اگر P-value > ۰/۰۵ یا F-value > ۴-۵ باشد، آن متغیر تاثیرگذار است و اگر P-value > ۰/۰۱ یا F-value ≤ ۱ باشد، آن متغیر عملیاتی اثر است. از میان مدل‌های مختلف، نرم‌افزار طراحی آزمایشات مدل معادله درجه دوم^۱ را به دلیل تطابق بیشتر با داده‌ها پیشنهاد داده است که براساس جدول ۴ مقدار F-value مدل ۲۹/۷۴ است که نشان‌دهنده قابل قبول بودن مدل است. در این مدل علاوه بر اثر تک متغیرها، اثر برهم‌کنش‌های بین متغیرهای مختلف نیز وجود دارد. در نهایت معادله ۳ به عنوان معادله درجه دوم کد شده بیان شد. همچنین مقدار P-value برای نقص برآزش^۲ بدین معناست که مدل، داده‌های تجربی را به خوبی برآزش کرده و متغیرهای مستقل تاثیر قابل توجهی بر پاسخ دارند.

1. Quadratic
2. Lack of Fit

جدول ۳ آزمایشات طراحی شده برای یافتن بهینه شرایط عملیاتی حذف DBT از مدل نفتی برای کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

پاسخ		مقادیر کد شده				مقادیر متغیرها				آزمایش
Actual	Predict	X_4	X_3	X_2	X_1	X_4	X_3	X_2	X_1	Run
۱۸	۲۴/۳۲	۰	+۱	-۱	۰	۴۵	۱۵	۰/۰.۱	۵۵	۱
۵۱	۵۳/۶۵	+۱	۰	۰	۰	۷۰	۱	۰/۰.۳	۵۵	۲
۵۵	۵۰/۱۵	۰	-۱	+۱	۰	۴۵	۱	۰/۰.۵	۵۵	۳
۷۳	۶۶/۱۵	+۱	+۱	۰	+۱	۷۰	۱۵	۰/۰.۳	۵۵	۴
۳۴	۳۱/۹۴	۰	-۱	۰	-۱	۴۵	۱	۰/۰.۳	۴۰	۵
۸۴	۷۶/۴۴	۰	۰	۰	۰	۴۵	۸	۰/۰.۳	۵۵	۶
۸۱	۸۲/۶۵	۰	+۱	+۱	۰	۴۵	۱۵	۰/۰.۵	۵۵	۷
۷۸	۷۶/۱۱	۰	-۱	۰	+۱	۴۵	۱	۰/۰.۳	۷۰	۸
۳۲	۳۱/۸۲	۰	-۱	-۱	۰	۴۵	۱	۰/۰.۱	۵۵	۹
۷۲	۶۶/۸۲	-۱	۰	۰	+۱	۲۰	۸	۰/۰.۳	۷۰	۱۰
۷۸	۷۸/۲۴	۰	۰	+۱	-۱	۴۵	۸	۰/۰.۵	۴۰	۱۱
۶۱	۶۵/۶۱	-۱	۰	+۱	۰	۲۰	۸	۰/۰.۵	۵۵	۱۲
۳۲	۳۶/۶۵	-۱	۰	۰	-۱	۲۰	۸	۰/۰.۳	۴۰	۱۳
۵۴	۵۸/۴۴	۰	+۱	۰	-۱	۴۵	۱۵	۰/۰.۳	۴۰	۱۴
۸۲	۷۸/۴۴	۰	۰	۰	۰	۴۵	۸	۰/۰.۳	۵۵	۱۵
۶۱	۵۳/۶۱	+۱	۰	-۱	۰	۷۰	۸	۰/۰.۱	۵۵	۱۶
۶۰	۶۲/۹۹	+۱	۰	۰	-۱	۷۰	۸	۰/۰.۳	۴۰	۱۷
۲۲	۲۲/۴۰	۰	۰	-۱	-۱	۴۵	۸	۰/۰.۱	۴۰	۱۸
۱۲	۱۹/۷۸	-۱	۰	-۱	۰	۲۰	۸	۰/۰.۱	۵۵	۱۹
۷۰	۷۴/۶۱	۰	+۱	۰	+۱	۴۵	۱۵	۰/۰.۳	۷۰	۲۰
۸۲	۹۳/۱۵	+۱	۰	۰	+۱	۷۰	۸	۰/۰.۳	۷۰	۲۱
۵۰	۳۹/۸۲	۰	+۱	۰	۰	۲۰	۱۵	۰/۰.۳	۵۵	۲۲
۶۹	۷۰/۰.۷	۰	۰	-۱	+۱	۴۵	۸	۰/۰.۱	۷۰	۲۳
۹۰	۹۰/۹۰	۰	۰	+۱	+۱	۴۵	۸	۰/۰.۵	۷۰	۲۴
۸۰	۷۸/۴۴	۰	۰	۰	۰	۴۵	۸	۰/۰.۳	۵۵	۲۵
۲۱	۲۷/۳۲	-۱	-۱	۰	۰	۲۰	۱	۰/۰.۳	۵۵	۲۶
۷۹	۷۶/۴۴	+۱	۰	+۱	۰	۷۰	۸	۰/۰.۵	۵۵	۲۷

جدول ۴ جدول آنالیز واریانس برای کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

P-value	F-value	MS	SS	DF	Source
<0/0001	۲۹/۷۴	۱۲۳۸/۸۹	۱۲۳۸/۸۳	۱۱	Model
<0/0001	۶۵/۵۴	۲۷۳۰/۰۸	۲۷۳۰/۰۸	۱	X_1 -T
<0/0001	۱۰۵/۸۳	۴۴۰۸/۳۳	۴۴۰۸/۳۳	۱	X_2 -cat
0/00۴۳	۱۱/۲۵	۴۶۸/۷۵	۴۶۸/۷۵	۱	X_3 - H_2O_2 /DBT
<0/0001	۴۹/۹۴	۲۰۸۰/۳۳	۲۰۸۰/۳۳	۱	X_4 -t
0/0۱۶۱	۷/۳۵	۳۰۶/۲۵	۳۰۶/۲۵	۱	$X_1 X_2$
0/0۴۶۶	۴/۷۱	۱۹۶/۰۰	۱۹۶/۰۰	۱	$X_1 X_3$
0/0۰۷۳	۹/۶۰	۴۰۰/۰۰	۴۰۰/۰۰	۱	$X_2 X_3$
0/۰۲۹۷	۵/۷۷	۲۴۰/۲۵	۲۴۰/۲۵	۱	$X_2 X_4$
0/000۲	۲۴/۵۰	۱۰۲۰/۵۱	۱۰۲۰/۵۱	۱	X_2^2
<0/0001	۴۷/۵۴	۱۹۸۰/۱۷	۱۹۸۰/۱۷	۱	X_3^2
0/0001	۲۶/۴۱	۱۱۰۰/۲۶	۱۱۰۰/۲۶	۱	X_4^2
—	—	۴۱/۶۶	۶۲۴/۸۳	۱۵	Residual
0/0۸۰۳	۱۱/۸۶	۴۷/۴۵	۶۱۶/۸۳	۱۳	Lack of Fit
—	—	۴/۰۰	۸/۰۰	۲	Pure Error
—	—	—	۱۴۲۵۲/۶۷	۲۶	Total

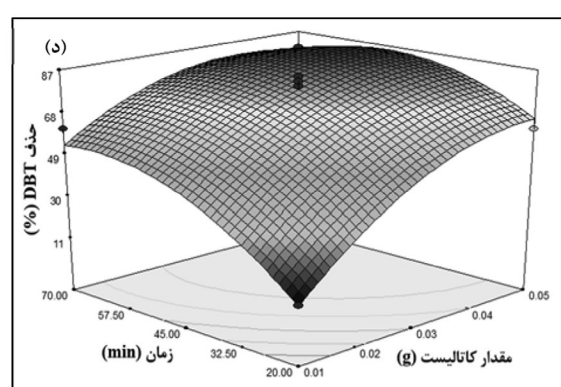
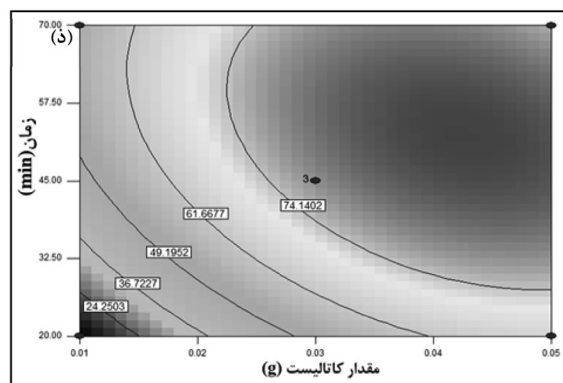
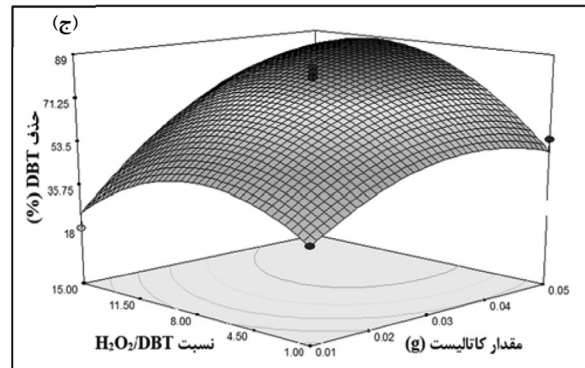
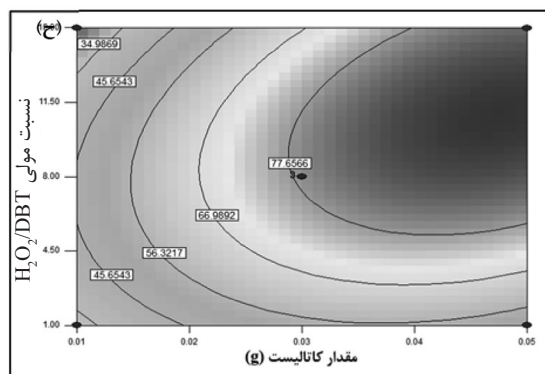
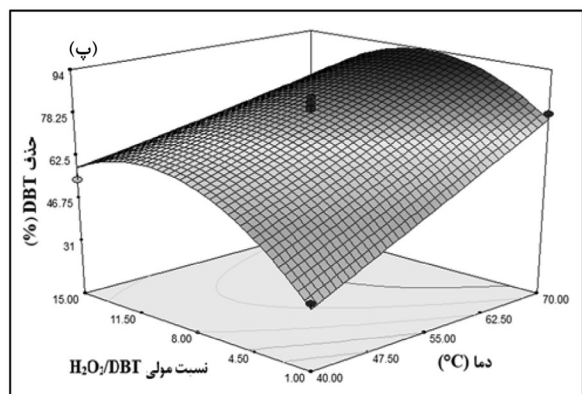
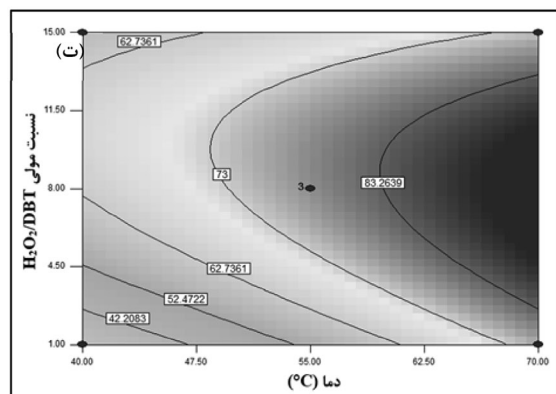
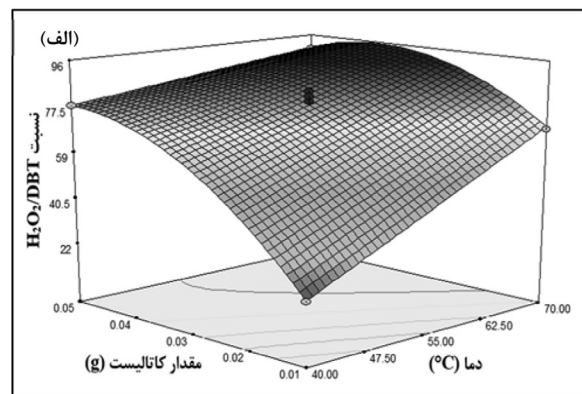
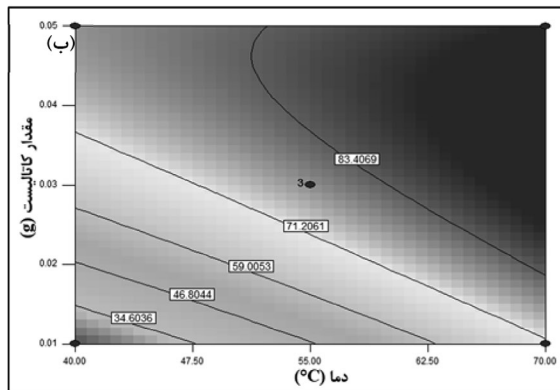
حذف DBT از ۰/۴۶٪ تا ۰/۸۷٪ افزایش می‌یابد، حال آن‌که با افزایش مقدار کاتالیست به ۰/۰۵ g بازدهی تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین در مقدار ثابت کاتالیست ۰/۰۴ g با افزایش دما، به دلیل گرماگیر بودن فرآیند گوگردزایی اکسیداسیونی، سرعت واکنش افزایش یافته و میزان حذف DBT افزایش می‌یابد. شکل‌های ۶-پ و ۶-ت اثرات برهم‌کنش دما و نسبت مولی H_2O_2 /DBT در مقادیر ثابت مقدار کاتالیست و زمان را نشان می‌دهد. در محدوده دمایی ۶۰ تا ۷۰ °C و نسبت مولی H_2O_2 /DBT بین ۴ تا ۱۳ بیش‌ترین راندمان حاصل شده است. با بررسی نمودار 3D می‌توان دریافت که در مقدار ثابت نسبت مولی H_2O_2 /DBT=۹ با افزایش دما بازدهی افزایش می‌یابد. همچنین در مقدار ثابت دمای ۷۰ °C با افزایش نسبت H_2O_2 /DBT از ۱ به ۸ میزان حذف DBT از ۵۴٪ به ۷۸٪ افزایش می‌یابد.

در ادامه برای سنجش صحت مدل معادله درجه دوم، شرایط بهینه پیشنهادی چندین بار مورد آزمایش قرار گرفت که مقدار به‌دست آمده برای نقطه بهینه ۰/۹۵٪ بود که تطابق مطلوبی با پیش‌بینی BBD داشت.

شرح تصویری برهم‌کنش‌ها

نتایج حاصل از اثرات دو به دو متغیرهای مستقل و برهم‌کنش میان آن‌ها در شکل ۶ و در قالب نمودارهای سه بعدی^۱ (3D) و مقطع عرضی تصویر سه بعدی^۲ نشان داده شده است. تاثیر هم‌زمان دما و مقدار کاتالیست در مقادیر ثابت نسبت مولی H_2O_2 /DBT=۸ و زمان ۴۵ min در شکل ۶ (الف و ب) نشان داده شده است. در این تصاویر، در محدوده دمایی ۵۰ تا ۷۰ °C و مقدار کاتالیست ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ بیش‌ترین میزان حذف DBT مشاهده می‌شود. در نمودار 3D مشاهده می‌شود که در دمای ثابت ۷۰ °C با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۰۱ تا ۰/۰۴ g میزان

1. Three Dimension
2. Contour



شکل ۶ نمودار سه بعدی و مقاطع عرضی آن برای برهم کنشها (الف و ب) دما و مقدار کاتالیست، (پ و ت) دما و نسبت مولی H_2O_2/DBT ، (ج و ح) مقدار کاتالیست و H_2O_2/DBT ، (د و ذ) مقدار کاتالیست و زمان

کاتالیست دارای تخلخل‌هایی با قطر نسبتاً یکنواخت بوده که به بهبود عملکرد ترکیب در فرآیند کمک کرده است. به‌علاوه، براساس نتایج حاصل از BET حفرات $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪ در محدوده مزو قرار دارند که براساس نتایج گزارش شده در مقالات برای گوگردزدایی اکسیداسیونی بسیار مناسب است.

قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪

برای ارزیابی قابلیت بازیابی کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ پس از پایان فرآیند گوگردزدایی از مدل نفتی ppm DBT ۱۰۰۰، کاتالیست با استفاده از سانتریفیوژ از محلول واکنش جدا شده و سپس به حلال استونیتریل اضافه شد. مخلوط ایجاد شده به مدت ۳۰ min در دمای محیط تحت اختلاط قرار گرفت. سپس، مخلوط از کاغذ صافی عبور داده شد و سه بار با حلال استونیتریل شست و شو داده شد. در انتها کاتالیست جدا شده در دمای 80°C به مدت ۵ hr خشک شد و مجدداً در فرآیند گوگردزدایی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از بازیابی کاتالیست نشان می‌دهد که پس از ۴ بار استفاده از کاتالیست و بازیابی آن بازدهی حذف BET به مقدار ۶٪ کاهش یافته که علت آن از دست رفتن اندکی از کاتالیست در طی مراحل بازیابی و عدم حذف مقادیری از ترکیب گوگردی است که طی شست و شو به خوبی از سطح کاتالیست جدا نشده‌اند. این گونه‌های گوگردی باقی‌مانده همان سولفون‌ها هستند که در نقاط فعال کاتالیست باقی مانده‌اند.

گوگردزدایی از برش‌های نفتی واقعی

به منظور بررسی عملکرد کاتالیست $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در گوگردزدایی از نمونه‌های واقعی شامل بنزین و گازوئیل تهیه شده از مرکز پخش فرآورده‌های نفتی که محتوای گوگرد آن‌ها به ترتیب ۵۱۲ و ۸۵۵۰ ppm بود، در شرایط عملیاتی بهینه به‌دست آمده از BBD آزمایش حذف گوگرد به عمل آمد. بازدهی حذف گوگرد از نمونه‌های واقعی با استفاده از کاتالیست سنتز شده برای بنزین و گازوئیل به ترتیب ۵۸/۳۴٪ و ۴۱٪ مشاهده شد. همان‌طور

حال آن‌که با افزایش این نسبت به ۱۵ شاهد کاهش بازدهی به ۶۶/۵٪ هستیم، زیرا با افزایش میزان اکسیدکننده به گوگرد گونه‌های فعال هیدروپروکسومولیبدات بیش‌تری تولید می‌گردد، اما افزایش بیشتر H_2O_2 نسبت به مقدار بهینه سبب ایجاد رقابت میان گونه‌های فعال تولید شده در اثر برهم‌کنش میان کاتالیست با عامل اکسنده (هیدروپروکسومولیبدات) و H_2O_2 اضافی می‌شود [۱۶]. همان‌گونه که در شکل ۶ (ج و ح) مشاهده می‌شود نمودار نیم‌کره مانند، حاصل برهم‌کنش میان مقدار کاتالیست و نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$ است که بیش‌ترین میزان بازدهی در این دو برهم‌کنش ۸۹٪ است. مقدار پاسخ با افزایش مقدار کاتالیزور و نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$ به حداکثر مقدار رسیده و با افزایش بیشتر مقادیر این دو پارامتر کاهش می‌یابد. یک دلیل دیگر برای اثر مخرب حضور بیش از حد H_2O_2 ، کاهش انتقال جرم و نفوذ دشوار ترکیبات گوگردی به سطح کاتالیزور است. نتایج حاصل از شکل‌های ۶-د و ۶-ذ که برهم‌کنش بین دو فاکتور مقدار کاتالیست و زمان را به تصویر کشیده، نشان می‌دهد که با گذشت زمان و رسیدن به مدت زمان ۶۰ min، ابتدا میزان حذف DBT از مدل نفتی افزایش می‌یابد حال آن‌که با رسیدن به مدت زمان ۷۰ min بازدهی از ۸۱٪ به ۷۸٪ کاهش می‌یابد که علت این امر را می‌توان غیرفعال شدن کاتالیست به واسطه رسوب ایجاد شده در مراکز فعال کاتالیزوری و حتی واکنش‌های برگشتی محتمل نسبت داد.

با توجه به تمام تحلیل‌هایی که در قسمت آزمون‌های شناسایی و راکتوری انجام شد می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ۱۰٪ عملکرد خوبی در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی از خود نشان داده است زیرا پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ دارای سطح موثر مناسب است که در ترکیب با اکسید فلزی MoO_3 حتی مقداری افزایش پیدا کرده است. همچنین

مورد نظر به درستی سنتز شده است و میانگین قطر حفرات آن در محدوده مزو با اندازه ۲۹/۰۶۴ nm است که فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی را تسهیل می‌بخشد. در ادامه، تاثیر شرایط عملیاتی بر میزان بازدهی فرآیند ODS بررسی و با استفاده از روش BBD بهینه نقطه عملکرد شناسایی شد که مدل پیشنهادی توسط BBD انطباق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت و در دمای ۷۰ °C، مقدار کاتالیست ۰/۰۴ g، نسبت مولی $H_2O_2/DBT=8/44$ و مدت زمان ۵۵ min راندمان ۹۷/۷٪ حذف DBT از مدل نفتی حاصل گردید. در ادامه قابلیت بازیابی کاتالیست ارزیابی شد که پس از ۴ بار بازیابی، راندمان حذف DBT کاهش اندکی داشت و از ۹۵٪ به ۸۹٪ کاهش یافت. در نقطه بهینه به دست آمده از BBD با استفاده از $MoO_3/g-C_3N_4$ ۱۰٪، از نمونه‌های واقعی بنزین و گازوئیل گوگردزدایی شد که در نهایت محتوای گوگرد آن‌ها به ترتیب به مقدار ۵۸/۳۴٪ و ۴۱٪ کاهش یافت.

که مشاهده می‌شود میزان گوگرد حذف شده در نمونه‌های واقعی به میزان چشم‌گیری کم‌تر از مدل نفتی است که علت این مساله را می‌توان پیچیدگی این نمونه‌ها و اثرگذاری ترکیبات مختلف از جمله نیتروژن بر روی عملکرد کاتالیست دانست. همچنین مشاهده می‌شود که میزان بازدهی فرآیند گوگردزدایی از گازوئیل به مراتب کم‌تر از نمونه بنزین است که دلیل آن را می‌توان پیچیده‌تر بودن این نمونه و نیز بالاتر بودن محتوای گوگرد آن دانست.

نتیجه‌گیری

در این مقاله عملکرد کاتالیست $MoO_3/g-C_3N_4$ در فرآیند گوگردزدایی اکسیداسیونی مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور درصدهای مختلف بارگذاری اکسید فلزی MoO_3 (۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪) بر روی پایه $g-C_3N_4$ بررسی گردید. نتایج حاصل از آزمون‌های شناسایی ترکیب سنتز شده نشان داد که کاتالیست

مراجع

- [1]. Zhou A., MaX. and SongC., "Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel," Applied Catalysis B: Environmental., Vol. 87, No. 3, pp. 190-199, 2009.
- [2]. Audeh C. A., "Washington, DC: U.S. patent and trademark office," U.S. Patent: 5, 1994.
- [3]. Srivastava V. C., "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels," Rsc Advances., Vol. 2, No. 3, pp. 759-783, 2012.
- [4]. Babichl V. and Moulijn J. A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review," Fuel., Vol. 82, No. 6, pp. 607-631, 2003.
- [5]. Bourane A., Koseoglu O. R., Kressmann S. C., "Washington, DC: U.S. patent and trademark office," U.S. Patent: 9, 2017.
- [6]. Qian E. W., "Development of novel nonhydrogenation desulfurization process-oxidative desulfurization of distillate," Journal of the Japan Petroleum Institute., Vol. 51, No. 1, pp. 14-31, 2008.
- [7]. Nehlsen J. P., "Developing clean fuels: novel techniques for desulfurization," Princeton, NJ: Princeton University, 2006.
- [8]. García-GutiérrezJ. L., Fuentes G. A., Hernández-Terán M. E., Garcia P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-CruzF., "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the $Mo/Al_2O_3-H_2O_2$ system: the effect of system parameters on catalytic activity," Applied Catalysis A: General, Vol. 334, No. 1, pp. 366-373, 2008.

- [9]. Zhao R., Li X., Su J. and Gao X., "Preparation of WO_3/gC_3N_4 composites and their application in oxidative desulfurization," Applied Surface Science, Vol. 392, pp. 810-816, 2017.
- [10]. Nemeth L., Oroskar A., BusscheK. V., Nowak F. M. and Schmidt M., "Patent cooperation treaty (PCT) information," U.S. Patent Application: 11, 2006.
- [11]. Zhao R., Li X., Su J. and Gao X., "Preparation of WO_3/gC_3N_4 composites and their application in oxidative desulfurization," Applied Surface Science., Vol. 392, pp. 810-816, 2017.
- [12]. Wang C., Zhu W., Xu Y., Xu H., Zhang M., Chao Y. and Wang J., "Preparation of TiO_2/gC_3N_4 composites and their application in photocatalytic oxidative desulfurization," Ceramics International, Vol. 40, No. 8, pp. 11627-11635, 2014.
- [13]. Zhu Y., Li X. and Zhu M., "Mesoporous graphitic carbon nitride as photo-catalyst for oxidative desulfurization with oxygen," Catalysis Communications., Vol. 85, pp. 5-8, 2016.
- [14]. Li X., Zhang J., Shen L., Ma Y., Lei W., Cui Q. and Zou G., "Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine," Applied Physics A, Vol. 94, No. 2, pp. 387-392, 2009.
- [15]. He Y., Zhang L., Wang X., Wu Y., Lin H., Zhao L. and Fan M., "Enhanced photodegradation activity of methyl orange over Z-scheme type $MoO_3-gC_3N_4$ composite under visible light irradiation," RSC Advances, Vol. 4, No. 26, pp. 13610-13619, 2014.
- [16]. Zhao H., Xia S. and Ma P., "Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions," Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 80, No.10, pp.1089-1096, 2005.



Oxidative Desulfurisation of Model Oil and Real Sample Using $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Catalyst and Optimization of Operating Conditions by Box-Benken Method

Fatemeh Bibak and Gholamreza Moradi*

Catalyst Research Center, Faculty of Petroleum and Petrochemical, Razi University, Kermanshah, Iran

Gmoradi@razi.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3351.2538

Received: June/08/2018

Accepted: November/14/2018

INTRODUCTION

Oil pollution is an undesirable phenomenon with serious and destructive effects on human health and environment. As sulfur compounds are one of the most important pollutants in the Oil cuts, the removal of these compounds from them is very important due to the production of SO_x gases in the course of combustion, and subsequently, air pollution, acid rain production, and corrosion of metals [1].

To enhance deep desulfurization, the $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ was selected as catalyst and H_2O_2 as an oxidant. The study was carried out on the removal of DBT from model oil. The effects of MoO_3 loading, temperature, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$ ratio, catalyst weight, and reaction time were investigated using the Box-Behnken Design (BBD) method in experimental design. Also, the performance of the catalysts was evaluated in the removal of

sulfur compounds of gasoline and gas oil at the optimum conditions. The $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst was characterized by XRD, EDX, FE-SEM, and BET analyses.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

CATALYST PREPARATION

$\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ was prepared according to the reported procedure [2]. Pure MoO_3 was prepared by directly calcining at 500°C for 4 h. Pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$ powder was prepared by directly calcining melamine powder at 520°C for 4 h with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. After cooling to room temperature, yellow $\text{g-C}_3\text{N}_4$ was obtained in a powder form. The $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites were prepared by mixing MoO_3 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and grinding in an agate mortar for 20 min. Then, the mixtures were calcined at 400°C for 2 h to obtain $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalysts.

CATALYTIC ACTIVITY TEST

MODEL OIL PREPARATION

Model oil was prepared by dissolving DBT in n-hexane with corresponding S-content of 1000 ppm.

OXIDATION DESULFURIZATION

5 ml the model oil with similar amount of acetonitrile as an extractant and a certain amount of catalyst was poured in a balloon. This balloon was placed in a water bath at a specific temperature while it was connected to the condensation system. At the end of the reaction time, the content of the balloon was poured into the test tube, and the top phase, which was a transparent liquid, was discarded for determining the total sulfur. The amount of sulfur in the model oil was detected by Antek instruments Model 9000F Sulfur Analyzer.

EFFECT OF MoO_3 LOADING

In the synthesis of the catalyst, different quantities of metal loading were investigated. Results are shown in Fig. 1.

in addition, all reactions were carried out under operating conditions of $T=55\text{ }^\circ\text{C}$, $t=45\text{ min}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}=8$, and catalyst amount of 0.02 g. As shown in Fig. 1, the efficiency of DBT removal first increased up to 79% at 10% MoO_3 loading, but when metal loading was increased to 15%, no significant difference of DBT removal efficiency was observed. As a result, 10% of metal loading was used for following experiments.

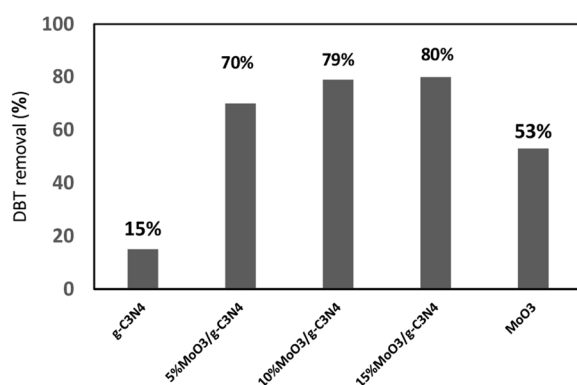


Figure 1: effect of MoO_3 loading.

RESULTS AND DISCUSSION PHASE COMPOSITION ANALYSIS

The typical XRD pattern of the $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite is shown in Fig.2. Two prominent peaks at $2\theta = 27.5^\circ$ and 13.1° match with the (002) and (100) diffraction planes of the layered $\text{g-C}_3\text{N}_4$, respectively. The most intense peak at 27.5° corresponds to the interlayer stacking of the aromatic compound. The other peak observed at 13.1° refers to an in-plane structural packing motif (JCPDS No: 87-1526). The diffraction peaks of pure MoO_3 at $2\theta = 2.8^\circ, 23.4^\circ, 25.7^\circ, 27.3^\circ, 33.6^\circ$ and 39.0° can be indexed as the (020), (110), (040), (021), (111) and (060) planes of the orthorhombic crystal of MoO_3 , respectively (JCPDS No: 05-0508).

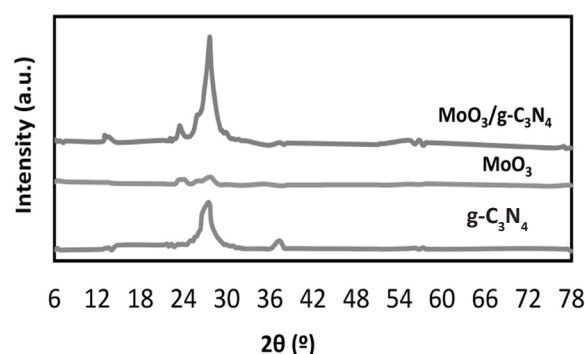


Figure 2: XRD patterns of $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

CATALYTIC PERFORMANCES

GRAPHICAL DESCRIPTION

In Fig. 3 (a), the effect of interaction between temperature and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$ molar ratio in the fixed amounts of catalyst and time is shown. As can be seen at the temperature range of $60\text{ }^\circ\text{C}$ to $70\text{ }^\circ\text{C}$ and a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$ molar ratio between 4 and 13, the highest efficiency is achieved. Moreover, the simultaneous effect of the temperature and amount of catalyst in the fixed values of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}=8$ molar ratio and 45 minutes is shown in Fig. 3 (b).

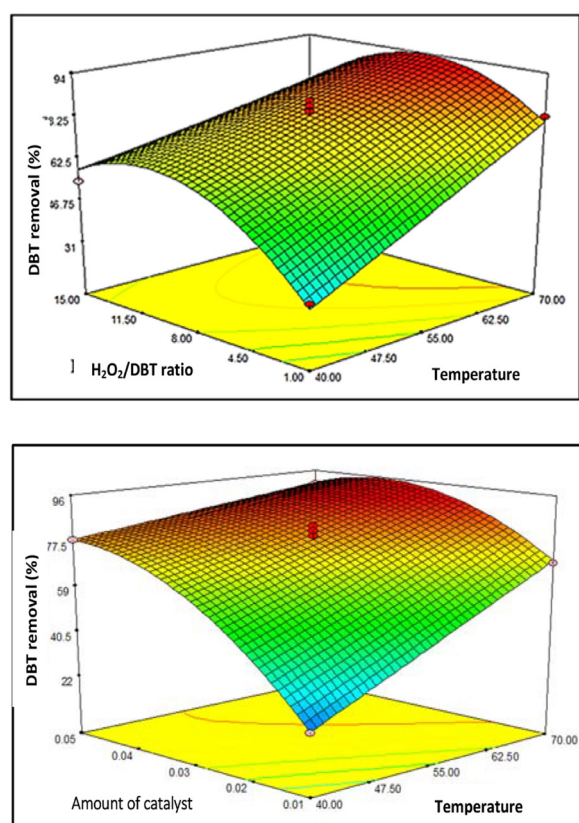


Figure 3: The 3D surface plots (a) the interaction between temperature and H₂O₂/DBT ratio, (b) the interaction between amount of catalyst and temperature.

CONCLUSIONS

In this paper, the performance of the MoO₃/g-C₃N₄ composites in ODS process has been studied. The results of characterization analysis showed that the catalysts were synthesized correctly. Then, the effect of operating conditions on the ODS process efficiency was investigated and by using the BBD method the optimal operation point was identified. Finally, at the optimum point, at 70 °C, the catalyst amount of 0.04 g, H₂O₂/DBT=8.44 molar ratio, and the duration of 55 min, 97.7% DBT removal from the model oil was obtained.

REFERENCES

- [1]. Zhou A., Ma X. and Song C., "Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel", Applied Catalysis B: Environmental., Vol. 87, No. 3, pp. 190-199, 2009.

- [2]. Li X., Zhang J., Shen L., Ma Y., Lei W., Cui Q. and Zou G., "Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine", Applied Physics A, Vol. 94, No. 2, pp. 387-392, 2009.