

# بررسی گوگردزدایی اکسایشی کاتالیستی سوخت دیزل با کاتالیست مولیبدن بر پایه گاما آلومینا

بیبا مختاری<sup>۱</sup>، اعظم اکبری\*<sup>۲</sup> و محمدرضا امیدخواه<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه علوم و فنون مازندران، ایران

۲- پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

۳- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۲۱

## چکیده

با توجه به اهمیت گوگردزدایی کامل سوخت دیزل مطابق با استانداردهای جهانی، در این پژوهش گوگردزدایی اکسایشی سوخت دیزل پالایشگاه تهران با استفاده از کاتالیست  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به‌طور کامل مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیست مورد نظر سنتز شده و به‌وسیله آنالیزهای XRD، FT-IR، BET، SEM و EDS شناسایی شده است. اثر درصد بارگذاری فلز و متغیرهای فرآیند (دما، مقدار کاتالیست، نسبت مولی اکسنده به گوگرد، زمان واکنش و نوع حلال استخراجی) روی بازده فرآیند بررسی شده است. حلال استونیتریل به‌عنوان بهترین حلال استخراج محصولات واکنش شناسایی و در این فرآیند به‌کار رفته است. بررسی پایداری کاتالیست نشان داده که علاوه‌بر تجمع ناخالصی‌های آب و سولفون روی سطح کاتالیست، حضور سایر ترکیبات هیدروکربنی موجود در سوخت دیزل بیشترین تأثیر را در غیرفعال شدن کاتالیست داشته‌اند. در شرایط بهینه به‌دست آمده در این تحقیق (دمای  $45^\circ\text{C}$ ، نسبت اکسنده به گوگرد ۱۲، نسبت کاتالیست به سوخت  $0.2 \text{ g/mL}$  و زمان ۹۰ min)، کاتالیست سنتز شده با ۱۰٪ وزنی مولیبدن ترکیبات گوگردی سوخت دیزل تجاری را با بازده حدود ۹۰٪ از  $590 \text{ ppmw}$  گوگرد به کمتر از  $60 \text{ ppmw}$  کاهش داده و از یک مرحله استخراج سولفون با حلال استونیتریل استفاده شده است.

**کلمات کلیدی:** گوگردزدایی اکسایشی کاتالیستی، سوخت دیزل، کاتالیست ناهمگن، ترکیبات تیوفنی و

$\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

## مقدمه

ترکیبات آلی گوگرددار (OSCs) در این سوخت‌ها علاوه‌بر خوردگی تجهیزات و مسمومیت مبدل‌های کاتالیستی، مشکلات آلودگی محیط زیست و تولید باران‌های اسیدی را در پی دارد.

امروزه با پیشرفت تکنولوژی و افزایش جمعیت جهان، مصرف سوخت‌های فسیلی از جمله سوخت دیزل در جهان افزایش یافته است. وجود

وجود داشته که باید مورد توجه بیشتر قرار گیرد؛ (۱) در بسیاری از تحقیقات، عملکرد کاتالیست توسعه یافته تنها در گوگردزدایی اکسایشی مدل ترکیبات هیدروکربنی مقاوم بررسی شده و روی سوخت دیزل تجاری ارزیابی نشده است. (۲) در بسیاری از موارد کاتالیست توسعه یافته ساختاری بسیار پیچیده داشته و با قیمت بالا و یا روش ساخت مشکل مواجه است. (۳) گزینش پذیری کاتالیست پیشنهاد شده برای حذف ترکیبات تیوفنی در مقابل سایر ترکیبات هیدروکربنی آروماتیکی به ندرت بررسی شده است. یکی از کاتالیست‌هایی که عملکرد خوبی در فرآیند ODS داشته، کاتالیست اکسید مولیبدن بر پایه آلومیناست که یک کاتالیست تجاری با روش سنتز آسان و جداسازی راحت از محیط واکنش بوده و تحقیقاتی روی آن انجام شده است. به عنوان مثال ونگ و همکاران [۱۷]، سیستم گوگردزدایی اکسایشی مدل دیزل با کاتالیست  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  و اکسنده تی بوتیل هیدروپروکسید را بررسی کرده و عملکرد بالای این کاتالیست در مقایسه با سایر پایه‌ها (تیتانیا و سیلیکا-آلومینا) و یا اکسید سایر فلزات روی پایه گاما آلومینا را گزارش کرده‌اند. گارسیا گوتیرز و همکاران [۱۸]، گوگردزدایی اکسایشی مدل دیزل را در سیستم  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  بررسی کرده و در شرایط بهینه، ترکیبات گوگردی موجود در سوخت از  $320 \text{ ppmw}$  به کمتر از  $10 \text{ ppmw}$  در دمای  $333 \text{ K}$  و فشار اتمسفریک کاهش یافته است. همچنین اکبری و همکاران [۱۹ و ۲۰]، گوگردزدایی اکسایشی مدل سوخت دیزل به کمک کاتالیست  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  و اکسنده هیدروژن پراکسید تحت تابش امواج فراصوت را بررسی کرده‌اند و در شرایط بهینه بازده بیش از ۹۸٪ گوگردزدایی مدل دیزل در مدت زمان  $30 \text{ min}$  تابش فراصوت حاصل شده است.

از این رو قوانین زیست محیطی سخت گیرانه‌ای به منظور کاهش میزان ترکیبات گوگردی موجود در سوخت و بهبود کیفیت سوخت مصرفی وضع شده است [۱]. برای رسیدن به این هدف، محققان روش‌های گوناگون گوگردزدایی را بررسی کرده‌اند. روش گوگردزدایی هیدروژنی<sup>۱</sup> (HDS) یک روش تجاری و مرسوم با کاربرد وسیع بوده که در آن ترکیبات گوگردی در حضور کاتالیست‌های کبالت، نیکل و / یا مولیبدن و گاز هیدروژن در فشار  $100\text{-}200 \text{ atm}$  و در دمای  $340\text{-}300^\circ \text{C}$ ، به  $\text{H}_2\text{S}$  تبدیل شده و سپس از سوخت جدا می‌گردند. اما این روش به دلیل ممانعت فضایی<sup>۲</sup> ترکیبات حجیم کارایی کمی در حذف کامل ترکیبات گوگردی تیوفنی مانند دی‌بنزوتیوفن و مشتقات آن داشته و نیازمند استفاده از دماها و فشارهای بالا، کاتالیزورهای فعال‌تر، راکتورهای بزرگ‌تر و زمان اقامت بیشتر بوده که نهایتاً منجر به صرف هزینه‌های اقتصادی چشم‌گیری می‌شود [۲ و ۳]. به همین دلیل روش‌های جایگزین یا مکمل گوگردزدایی هیدروژنی بررسی شده که از میان آنها گوگردزدایی اکسایشی<sup>۳</sup> (ODS) از توجه بیشتری برخوردار بوده و نسبت به سایر روش‌ها به مرحله تجاری شدن نزدیک است [۴]. فرآیند ODS در دو مرحله اکسیداسیون ترکیبات گوگردی و تبدیل آن به سولفوکسید و سولفون‌های نظیرشان و پس از آن استخراج ترکیبات گوگردی صورت می‌گیرد [۵ و ۶]. امروزه مطالعات بسیاری بر روی فرآیند گوگردزدایی اکسایشی-کاتالیستی صورت گرفته و کاتالیست‌های متعددی از جمله اسیدهای آلی [۷ و ۸]، مایعات یونی [۹-۱۱]، پلی اکسو متالات‌ها [۱۲ و ۱۳] و کاتالیست‌های جامد [۱۴-۱۶] برای این فرآیند توسعه یافته‌اند. با وجود آنکه در بسیاری از تحقیقات اخیر نتایج بسیار جالب توجهی برای حذف ترکیبات آلی مقاوم از سوخت توسط کاتالیست‌های مختلف مانند مایعات یونی، پلی اکسو متالات‌ها، چارچوب‌های آلی فلزی و غیره در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی حاصل شده، چند چالش مهم

1. Hydro Desulfurization

2. Steric Hindrance

3. Oxidative Desulfurization

مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین حلال نرمال اکتان و دی‌بنزوتیوفن با خلوص بالای ۹۹٪ و محصول شرکت مرک آلمان به‌منظور تهیه سوخت مدل مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استونیتریل و متانول با خلوص بالای ۹۹٪ به‌ترتیب به‌عنوان حلال استخراجی و حلال شستشو خریداری شده‌اند. هیدروژن پراکسید ۳۰٪ وزنی نیز به‌عنوان عامل اکسنده مورد استفاده قرار گرفته است. به‌منظور انجام گوگردزدایی اکسایشی بر روی سوخت دیزل تجاری، سوخت دیزلی با مقدار غلظت گوگرد ۵۹۰ ppmw از پالایشگاه تهران تهیه شده است.

#### سنتز کاتالیست

کاتالیست  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به روش تلقیح خشک<sup>۲</sup> سنتز شده است. بدین منظور و با توجه به درصد وزنی فلز مولیبدن در کاتالیست، مقدار مورد نیاز از نمک آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات محاسبه شده و در حجم معینی از آب مقطر حل گردیده و محلول به‌دست آمده به آرامی و به‌صورت قطره قطره به حجم پایه افزوده و در دمای  $90^\circ\text{C}$  و تحت خلأ به‌وسیله دستگاه تبخیرکننده دوار<sup>۳</sup> آب آن گرفته شده است و در نهایت درون کوره الکتریکی در دمای  $500^\circ\text{C}$  به‌مدت ۸ hr تکلیس<sup>۴</sup> شده است.

#### تعیین مشخصات کاتالیست

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با فلز هدف مس و اشعه با ولتاژ ۴۰ kw و ۴۰ mA و طول موج متوسط  $1/\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  در محدوده زاویه  $2\theta$  بین ۹۰-۳ به‌منظور بررسی ساختار کریستالی پایه و کاتالیست سنتز شده و شناسایی کیفی فازهای بلوری گونه‌های شیمیایی موجود در کاتالیست به‌کار برده شده است. همچنین آنالیز طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) به‌منظور شناسایی پیوندها و اجزای شیمیایی روی سطح کاتالیست و با استفاده از قرص KBr در دمای محیط و در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  صورت گرفته است.

1. Merck

2. Dry Impregnation

3. Rotary Evaporator

4. Calcination

آنها همچنین دریافتند که واکنش‌پذیری ترکیبات تیوفنی مدل از روند  $\text{DBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT}$  پیروی می‌کند. از آنجایی که در سوخت دیزل تجاری علاوه‌بر ترکیبات گوگرددار مقاوم، تعداد بسیار زیادی ترکیبات آروماتیکی دیگر بدون گوگرد نیز وجود داشته که بر بازده فرآیند و عملکرد کاتالیست مؤثرند، بررسی عملکرد کاتالیست برای گوگردزدایی سوخت دیزل واقعی بسیار با اهمیت است. به‌علاوه نوع ترکیبات تیوفنی موجود در خوراک‌های تجاری مختلف نیز می‌تواند روی عملکرد کاتالیست مؤثر باشد. در این مقاله، برای اولین بار گوگردزدایی کامل اکسایشی-کاتالیستی سوخت دیزل تجاری تهیه شده از پالایشگاه تهران با مقدار گوگرد ۵۹۰ ppmw با استفاده از کاتالیست  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و اکسنده  $\text{H}_2\text{O}_2$  به‌منظور دستیابی به سوخت دیزل با سطح گوگرد بسیار پایین با جزئیات بررسی شده است. همچنین تاکنون اثر پارامترهای مؤثر در بازده فرآیند (مانند درصد بارگذاری فلز، دما، مقدار کاتالیست و اکسنده) برای گوگردزدایی سوخت دیزل بررسی و بهینه‌سازی نشده که در این مقاله به آن پرداخته شده است. برای این منظور کاتالیست تجاری اکسید مولیبدن روی پایه گاما آلومینا با روش مرسوم تلقیح خشک تهیه و با آنالیزهای مختلف شناسایی شده است. اثر پارامترهای مختلف مؤثر در فرآیند برای دستیابی به بالاترین راندمان گوگردزدایی، بررسی و بهینه شده‌اند. برای شناسایی ترکیبات گوگرددار مختلف موجود در سوخت دیزل از آنالیز GC-PFPD (مخصوص شناسایی ترکیبات گوگردی) استفاده شده است. برای استخراج سولفون‌های تشکیل شده از واکنش‌های اکسایش نیز حلال‌های مختلفی بررسی شده‌اند.

#### بخش تجربی

##### مواد شیمیایی

آمونیم هپتامولیبدات تتراهیدرات به‌عنوان پیش ماده مولیبدن و گاما آلومینا به‌عنوان پایه کاتالیست ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان خریداری شده و

$$Y_m = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $Y_m$  مقدار بازده گوگردزدایی،  $C_0$  غلظت اولیه گوگرد و  $C_t$  غلظت نهایی گوگرد پس از واکنش در مدت زمان معین است.

به منظور بررسی مکانیسم فرآیند گوگردزدایی اکسایشی - کاتالیستی و برهم کنش های صورت گرفته، از آنالیز کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC-MS) استفاده شده است. اندازه گیری کمی مقدار کل گوگرد سوخت تجاری به وسیله آنالیز Total Sulfur با استفاده از دستگاه multi EA 5000 ساخت شرکت Analytik jena آلمان انجام شده است.

## نتایج و بحث

### تحلیل مشخصات کاتالیست

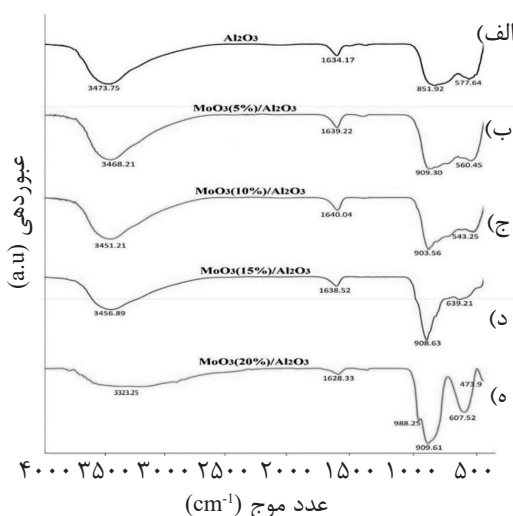
شکل ۱ نشان دهنده نتایج آنالیز FT-IR پایه گاما آلومینا و نمونه های کاتالیستی با غلظت های مولیبدن ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی است. همان طور که مشاهده می گردد، پیک های پهن به طول موج های ۵۷۷ و  $851 \text{ cm}^{-1}$  در طیف پایه گاما آلومینا مربوط به ارتعاشات خمشی<sup>۸</sup> و کششی<sup>۹</sup> Al-O-Al هستند. در غلظت ۵٪ وزنی مولیبدن، پیوند میان اتم های مولیبدن با سطح تشکیل شده که بر روی انرژی پیوند Al-O-Al تأثیرگذار بوده است. به علاوه، پیک هایی مرتبط به ارتعاشات کششی پیوند Mo=O در طول موج های محدوده ۵۶۰ تا  $1000 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده بوده که به پیوند تشکیل شده بین Mo و سطح نسبت داده می شوند.

به منظور ریخت شناسی سطح کاتالیست، اندازه تقریبی ذرات و تجمع احتمالی آنها آنالیز میکروسکوپ الکترون روبشی<sup>۱</sup> (SEM) و برای شناسایی کیفی و کمی عناصر موجود در کاتالیست آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی<sup>۲</sup> (EDS) با استفاده از دستگاه Tescan-VEGA ساخت کشور جمهوری چک انجام شده است. آزمون BET<sup>۳</sup> به منظور تعیین سطح ویژه، قطر و حجم کلی حفرات و روش BJH<sup>۴</sup> جهت توزیع اندازه حفرات به کار برده شده است. برای تعیین شکل حفرات نیز از ایزوترم جذب و دفع گاز نیتروژن استفاده شده است.

### روش آزمایش های گوگردزدایی اکسایشی و تعیین بازده

جهت انجام آزمایشات گوگردزدایی اکسایشی مقدار معینی از کاتالیست به همراه سوخت مدل ۵۰۰ ppmw DBT حل شده در نرمال اکتان) و یا سوخت دیزل تجاری در یک راکتور ناپیوسته<sup>۵</sup> شیشه ای دو دهانه با حجم ۱۰۰ cc مجهز به یک چگالنده ماریپیچی (به منظور میعان بخارهای احتمالی ناشی از فراریت حلال ها) وارد شده و توسط همزن مغناطیسی ترکیب می گردند. هنگامی که مخلوط به دمای مورد نظر رسید حجم معینی از اکسنده هیدروژن پرکسید به ظرف واکنش افزوده شده و فرآیند آغاز می گردد. در آزمایش های مربوط به سوخت دیزل تجاری، حلال استونیتریل به محلول واکنش برای استخراج سولفون های تشکیل شده افزوده شده است. پس از مدت زمان مورد نظر برای انجام واکنش نمونه سوخت به همراه استاندارد داخلی به وسیله آنالیز کروماتوگرافی گازی<sup>۶</sup> مورد بررسی قرار گرفته شده است. برای سوخت دیزل مدل از آنالیز کروماتوگرافی گازی با آشکارساز نوع یونیزاسیون شعله (FID) و برای سوخت دیزل واقعی از آنالیز کروماتوگرافی به همراه آشکارساز نوع فوتومتری شعله<sup>۷</sup> (PFPD) مورد استفاده قرار گرفته است. برای تعیین درصد حذف گوگرد از رابطه (۱) استفاده شده است.

1. Scanning Electron Microscopy (SEM)
2. Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)
3. Bruauer-Emmett-Teller
4. Barrett-Joyner-Halenda
5. Batch
6. Gas Chromatography (GC)
7. Pulsed Flame Photometer Detector
8. Bending Vibration
9. Stretching Vibration



شکل ۱ نتایج آنالیز FT-IR، الف) پایه گاما آلومینا، ب) کاتالیست wt ۵٪، ج) wt ۱۰٪، د) wt ۱۵٪ و ه) wt ۲۰٪ مولیبدن

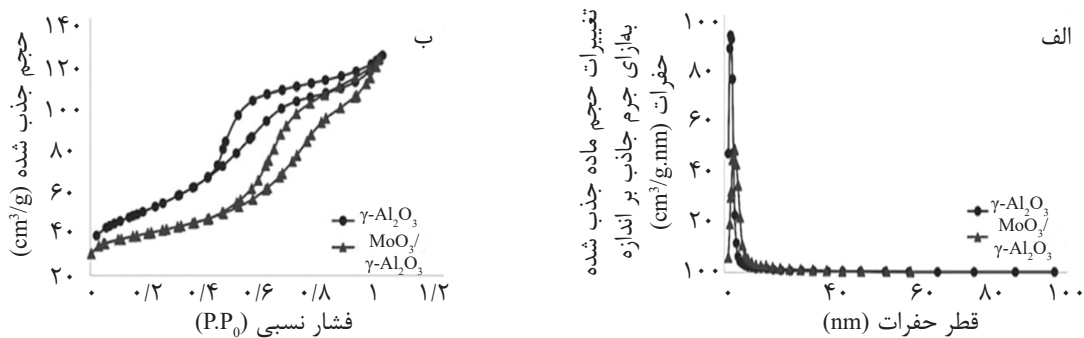
حفرات کوچک‌تر و افزایش سهم حفرات بزرگ‌تر متوسط قطر حفرات پس از بارگذاری فلز افزایش یافته است. شکل ۲ نشان‌دهنده توزیع اندازه قطر حفرات با استفاده از روش BJH و ایزوترم‌های جذب و دفع گاز نیتروژن است. آنالیز BJH نشان‌دهنده توزیع یکنواخت حفرات و کاهش اندازه قطر حفرات پس از تثبیت مولیبدن بر روی پایه و پراکندگی قطر حفرات در محدوده کمتر از ۱۰ nm است. همچنین با توجه به ایزوترم‌های جذب و دفع گاز نیتروژن می‌توان دریافت که هر دو نمونه از ایزوترم‌های مدل IV مربوط به مواد مزوحفره پیروی نموده‌اند و حلقه‌های پسماند مدل هیدروژن بیانگر حفراتی با ساختار جوهردان هستند [۲۳]. شکل ۳ نتایج آنالیز XRD پایه و کاتالیست‌های سنتز شده با مقادیر مختلف درصد وزنی فلز مولیبدن نشان داده است. با توجه به شکل ۳، در بارگذاری ۵ و ۱۰٪ وزنی مولیبدن روی پایه، پیک‌های جدیدی که مربوط به تشکیل بلورهای اکسید مولیبدن باشد مشاهده نشده که نشان‌دهنده آمورف بودن فاز فعال اکسید مولیبدن در کاتالیست است. اما با افزایش غلظت مولیبدن به ۱۵٪ وزنی پیک ضعیفی در زاویه  $2\theta$  برابر  $23/91$  و در ۲۰٪ وزنی در زوایای  $2\theta$  برابر  $23/56$ ،  $25/32$ ،  $27/87$  و  $49/71$  مشاهده شده که مربوط به کریستال‌های اکسید مولیبدن است [۱۹ و ۲۲].

در ۱۰٪ وزنی مولیبدن شاهد پیک مشخصی در طول موج  $903\text{ cm}^{-1}$  بوده‌ایم که ناشی از قوی‌تر شدن ارتعاشات کششی پیوند Mo=O بوده و ارتعاشات کششی Al-O-Al را نیز پوشش داده است [۲۱]. با افزایش درصد وزنی مولیبدن به ۱۵٪ پیک واضحی در طول موج  $639\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است که مربوط به تشکیل پیوند Mo-O-Mo بوده و نشان‌دهنده گونه‌های تتراهدرال تجمع یافته و اکتاهدرال پلی‌مولیبدات تشکیل شده است. همچنین پیک مشخصی در طول موج  $908\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ریزبلورهای  $\text{MoO}_3$  مشاهده می‌گردد. در غلظت ۲۰٪ وزنی از مولیبدن در طول موج‌های  $607\text{ cm}^{-1}$  و  $988\text{ cm}^{-1}$  پیک‌های واضحی مربوط به بلورهای  $\text{MoO}_3$  ملاحظه شده است. این نتایج مطابقت خوبی با تحقیقات گذشته داشته است [۲۰ و ۲۱].

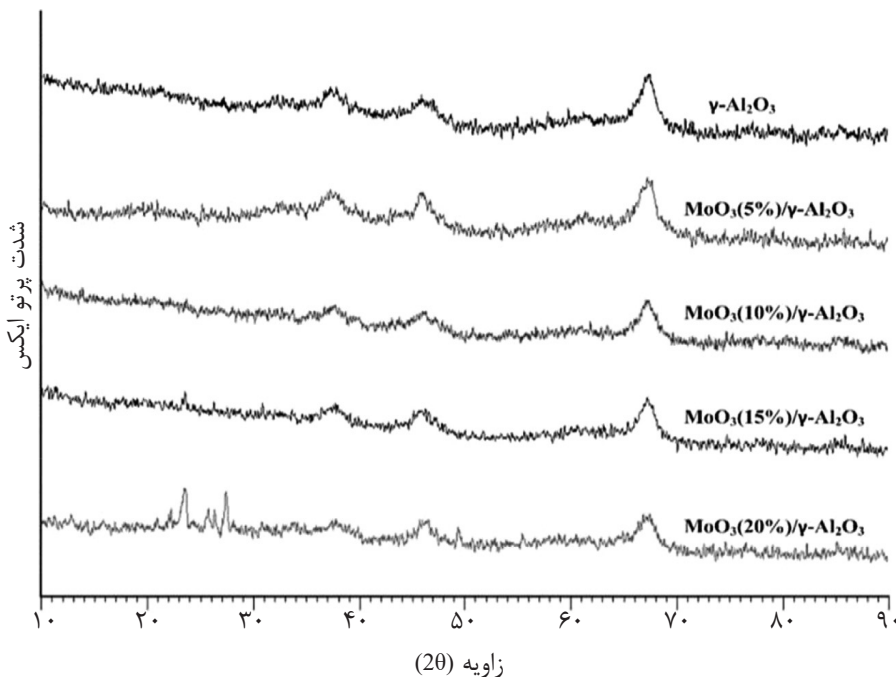
آزمون BET جهت تعیین سطح ویژه، قطر و حجم کلی حفرات و اطمینان از صحت تثبیت کاتالیست بر روی پایه صورت گرفته است. نتایج آنالیز BET از پایه گاما آلومینا و کاتالیست سنتز شده در جدول ۱ نشان‌دهنده کاهش سطح ویژه و حجم حفرات پس از نشان دادن کاتالیست بر روی پایه است که با توجه به پوشیده شدن سطح پایه به وسیله فلز مولیبدن و قرارگیری کاتالیست در داخل آن قابل توجیه است [۲۲]. همچنین به علت پر شدن

جدول ۱ نتایج آنالیز BET پایه گاما آلومینا و کاتالیست سنتز شده

نمونه	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفرات (cm <sup>3</sup> /g)	متوسط قطر حفرات (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۱۲۱/۸	۰/۲۱	۷/۹
MoO <sub>3</sub> / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	۱۰۹/۴	۰/۱۹	۸/۸۳



شکل ۲ الف) منحنی تعیین توزیع اندازه حفرات و ب) منحنی ایزوترم‌های جذب و دفع گاز نیتروژن پایه و کاتالیست جامد

شکل ۳ طیف XRD پایه گاما آلومینا و کاتالیست MoO<sub>3</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  در درصدهای وزنی متفاوت مولیبدن

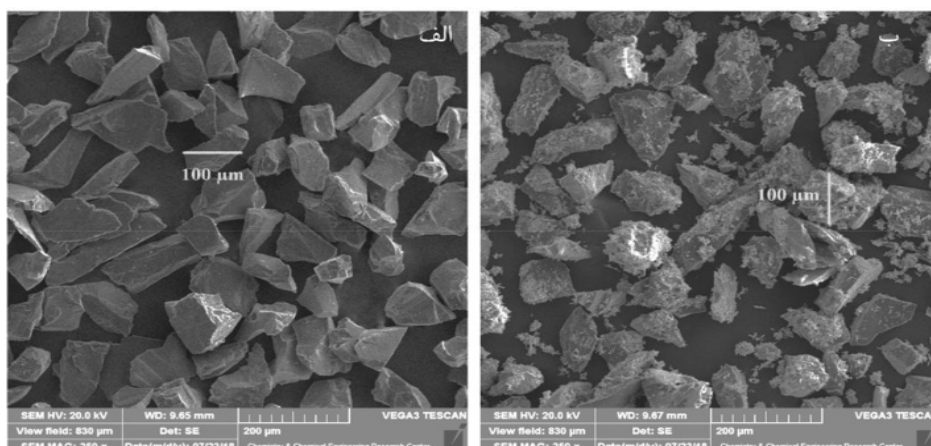
نزدیک است.

#### بررسی اثر درصد بارگذاری فلز روی پایه

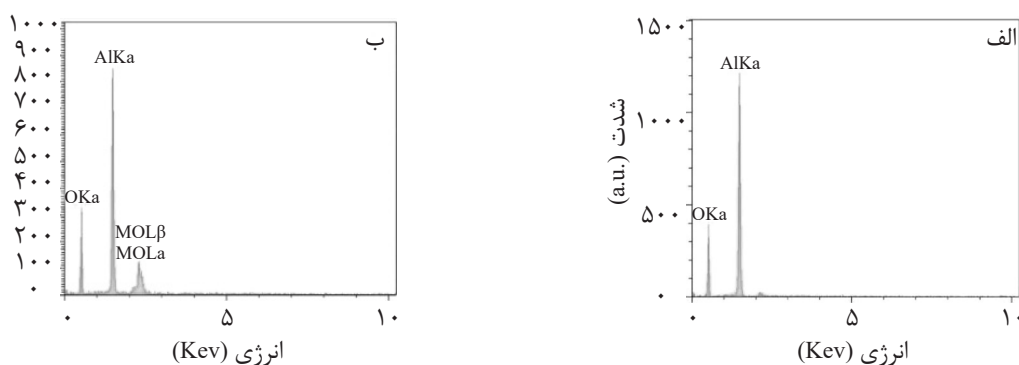
به‌منظور بهینه‌سازی درصد فلز مولیبدن بر روی پایه گاما آلومینا نمونه‌های کاتالیستی با مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۲۰ و ۳۰٪ وزنی مولیبدن تهیه شده و مورد آزمایش گوگردزایی اکسایشی دیزل تجاری قرار گرفته‌اند.

در شکل ۴ تصاویر SEM پایه گاما آلومینا و کاتالیست داده شده است. نتایج نشان‌دهنده عدم تغییر در شکل و اندازه ذرات پایه در حین بارگذاری فلز بوده است. همچنین با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDS نشان داده شده در شکل ۵ متوسط درصد فلز مولیبدن برابر ۹/۴٪ بوده که به مقدار تئوری ۱۰٪





شکل ۴ نتایج SEM. الف) مربوط به پایه گاما آلومینا و ب) مربوط به کاتالیست  $\text{MoO}_3(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



شکل ۵ نتایج آنالیز EDS پایه گاما آلومینا و کاتالیست  $\text{MoO}_3(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

#### انتخاب حلال استخراج مناسب

همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، فرآیند گوگردزدایی اکسایشی شامل دو مرحله اکسایش ترکیبات گوگردی و سپس استخراج ترکیبات اکسید شده است. از آنجایی که در این پژوهش به دلیل حضور تعداد زیاد ترکیبات آروماتیک گوگردی و غیرگوگردی در سوخت دیزل تجاری، بازده گوگردزدایی نسبت به سوخت مدل کاهش یافته است (جدول ۲)، استفاده از یک حلال استخراجی مناسب برای حذف بیشتر ترکیبات گوگردی ضروری است. بدین منظور آزمایشات گوگردزدایی اکسایشی سوخت دیزل تجاری در حضور سه حلال تتراکلرومتان ( $\text{CCl}_4$ )، استون ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) و استونیتریل ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) در دمای  $45^\circ\text{C}$ ، نسبت اکسنده به گوگرد ۱۰، نسبت مقدار کاتالیست به حجم سوخت  $0.5\text{ g/mL}$  و در مدت زمان ۹۰ min صورت گرفته است.

در جدول ۲ نتایج حاصل از این بررسی در شرایط عملیاتی معین گزارش شده است. به علاوه برای مقایسه، این آزمایش‌ها بر روی سوخت مدل DBT در نرمال اکتان نیز انجام شده و نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به جدول، با افزایش درصد بارگذاری فلز مولیبدن تا ۱۰٪ میزان بازده گوگردزدایی اکسایشی دیزل تجاری و سوخت مدل افزایش یافته است. این مسئله نشان می‌دهد که افزایش اکسید مولیبدن به عنوان یک فاز فعال سبب افزایش فعالیت کاتالیست شده است. با افزایش بیشتر درصد مولیبدن از ۱۵ تا ۳۰٪ وزنی به علت تجمع و توزیع نامناسب اکسید مولیبدن بر روی سطح پایه و تشکیل بلورهای بزرگ  $\text{MoO}_3$  و پلیمریزاسیون آن روی سطح کاتالیست که با آنالیز FTIR و XRD تأیید شده، میزان حذف ترکیبات گوگردی کاهش چشم‌گیری داشته است.

جدول ۲ بررسی اثر درصد بارگذاری مولیبدن بر روی پایه

درصد وزنی فلز مولیبدن در کاتالیست	بازده گوگردزدایی سوخت دیزل تجاری در حضور کاتالیست $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%) <sup>a</sup>	بازده گوگردزدایی سوخت دیزل مدل در حضور کاتالیست $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%) <sup>b</sup>
۰	۳/۸۲	۲۱/۹
۵	۷۴/۲۴	۷۱/۳۵
۱۰	۸۴/۱۹	۹۹
۱۲	۸۲/۸	۹۶/۲۷
۱۵	۷۵/۹۴	۹۶/۱
۲۰	۷۰/۴۱	۸۰/۵
۳۰	۷۰/۰۱	۶۸/۹

a شرایط عملیاتی  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}=0/2$ ،  $O/S=10$ ،  $t=90$  min،  $T=45$  °C

b شرایط عملیاتی  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}=0/2$ ،  $O/S=10$ ،  $t=30$  min،  $T=45$  °C

نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد که بازده گوگردزدایی از روند استونیتریل <استون> تتراکلرومتان پیروی می‌کند. این روند به دلیل قطبیت بالای استونیتریل در مقایسه با دو حلال دیگر قابل توجه است. همچنین برای حصول اطمینان بیشتر از عملکرد صحیح این حلال، آنالیز GC-MS نمونه حلال استونیتریل قبل و بعد از واکنش گوگردزدایی اکسایشی یک نمونه سوخت مدل تهیه و نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان‌دهنده عملکرد مناسب حلال در استخراج سولفون‌های تولید شده از سوخت دیزل است. همچنین با توجه به شکل، بخشی از DBT قبل از شرکت در واکنش اکسایش نیز توسط حلال، استخراج شده و در آنالیز GC-MS شناسایی شده است. بنابراین حلال استونیتریل عمدتاً نقش استخراج ترکیبات قطبی اکسید شده گوگردی سوخت دیزل تجاری در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی را داشته، ضمن اینکه بخشی از ترکیبات گوگردی اکسید نشده نیز توسط حلال استخراج شده‌اند.

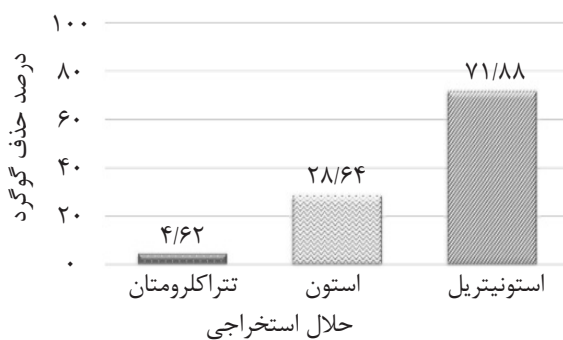
نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد که بازده گوگردزدایی از روند استونیتریل <استون> تتراکلرومتان پیروی می‌کند. این روند به دلیل قطبیت بالای استونیتریل در مقایسه با دو حلال دیگر قابل توجه است. همچنین برای حصول اطمینان بیشتر از عملکرد صحیح این حلال، آنالیز GC-MS نمونه حلال استونیتریل قبل و بعد از واکنش گوگردزدایی اکسایشی یک نمونه سوخت مدل تهیه و نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان‌دهنده عملکرد مناسب حلال در استخراج سولفون‌های تولید شده از سوخت دیزل است. همچنین با توجه به شکل، بخشی از DBT قبل از شرکت در واکنش اکسایش نیز توسط حلال، استخراج شده و در آنالیز GC-MS شناسایی شده است. بنابراین حلال استونیتریل عمدتاً نقش استخراج ترکیبات قطبی اکسید شده گوگردی سوخت دیزل تجاری در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی را داشته، ضمن اینکه بخشی از ترکیبات گوگردی اکسید نشده نیز توسط حلال استخراج شده‌اند.

بررسی اثر متغیرها و تعیین محدوده تغییرات برای بررسی اثر زمان واکنش، آزمایشات گوگردزدایی اکسایشی سوخت دیزل تجاری در زمان‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min در حضور کاتالیست

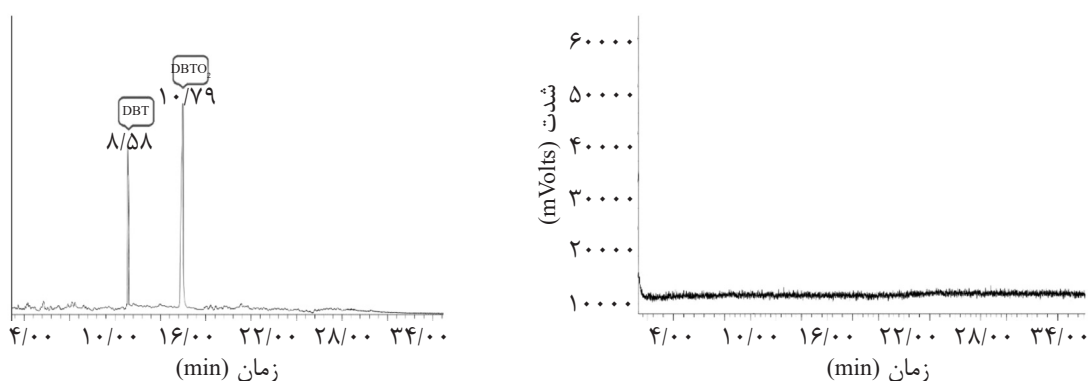
#### بررسی اثر متغیرها و تعیین محدوده تغییرات

برای بررسی اثر زمان واکنش، آزمایشات گوگردزدایی اکسایشی سوخت دیزل تجاری در زمان‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min در حضور کاتالیست

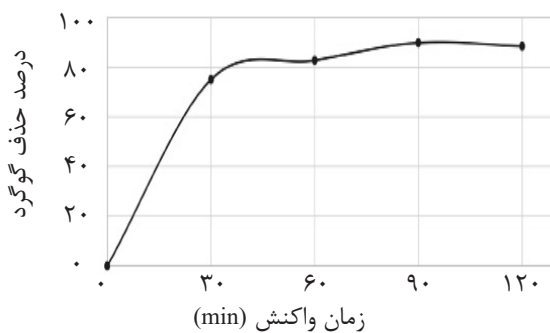




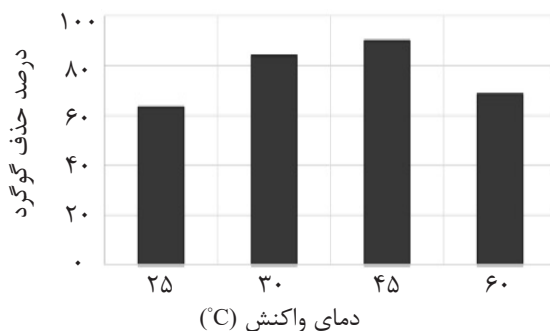
شکل ۶ بررسی حلال استخراجی مناسب در گوگردزدایی سوخت دیزل تجاری



شکل ۷ آنالیز GC-MS حلال استونیتریل الف) قبل از واکنش و ب) بعد از واکنش گوگردزدایی اکسایشی دیزل تجاری



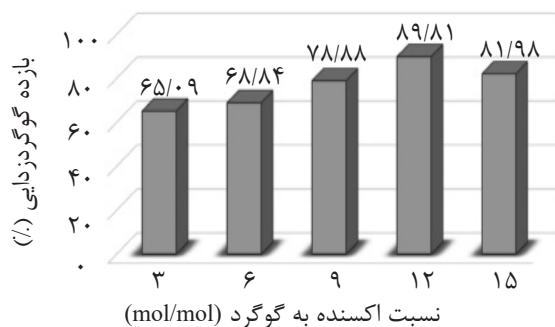
شکل ۸ بررسی اثر زمان واکنش بر بازده گوگردزدایی دیزل تجاری (شرایط واکنش:  $T=45^{\circ}\text{C}$ ,  $O/S=12$ ,  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}=0.2 \text{ g/mL}$ )



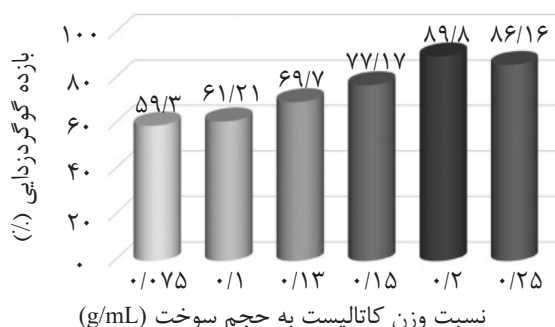
شکل ۹ بررسی اثر دمای واکنش بر بازده گوگردزدایی دیزل تجاری (شرایط واکنش:  $t=90 \text{ min}$ ,  $O/S=12$ ,  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}=0.2 \text{ g/mL}$ )

عامل اکسنده، بازده فرآیند کاهش یافته است؛ این کاهش بازده مربوط به اثرات منفی افزایش مقدار آب همراه با ماده اکسنده (محلول آبی ۳۰٪ هیدروژن پراکسید) و جذب آنها بر روی سطح کاتالیست بوده که منجر به کاهش انتقال جرم ترکیبات گوگردی در فاز آلی و عدم دسترسی مؤثر آنها به فازهای فعال کاتالیست شده است. به علاوه افزایش زیاد آب در محیط واکنش منجر به تجمع ذرات آب دوست کاتالیست شده که اثر منفی در بازده فرآیند دارد. با توجه به نتایج به دست آمده نسبت مولی اکسنده به گوگرد بهینه در این تحقیق برابر ۱۲ در نظر گرفته شده که معادل با ۰/۰۲۵ g محلول اکسنده به ازای گرم سوخت بوده است. اثر مقدار کاتالیست به حجم دیزل مصرفی در شرایط دمایی ۴۵ °C و نسبت مولی اکسنده به گوگرد ۱۲ و در مدت زمان ۹۰ min واکنش بررسی و نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

به منظور دستیابی به میزان نسبت اکسنده به گوگرد بهینه، آزمایشات گوگردزدایی سوخت دیزل تجاری در دمایی ۴۵ °C، زمان ۹۰ min و نسبت کاتالیست به سوخت ۰/۲ g/mL و با نسبت‌های مختلف اکسنده به گوگرد صورت گرفته و نتایج حاصل در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مقدار استوکیومتری هیدروژن پراکسید لازم برای واکنش اکسایش هر مول ترکیب گوگردار به سولفون مربوطه، ۲ مول است. اما به دلیل احتمال ایجاد واکنش‌های جانبی و به منظور اطمینان از اکسایش کامل ترکیبات گوگردی، مقدار اکسنده مصرفی بیش از این میزان در نظر گرفته می‌شود [۲۰]. با توجه به شکل ۱۰، با افزایش نسبت مولی اکسنده به گوگرد از ۳ تا ۱۲، بازده گوگردزدایی افزایش یافته که دلیل آن دسترسی بیشتر ماده اکسنده به ترکیبات گوگردی و در نتیجه پیشرفت بهتر واکنش‌های اکسایش بوده است. با افزایش بیشتر



شکل ۱۰ بررسی اثر نسبت مولی اکسنده به گوگرد خوراک روی بازده گوگردزدایی دیزل تجاری (شرایط واکنش:  $t=90 \text{ min}$ ,  $T=45^\circ\text{C}$ ,  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}=0.2 \text{ g/mL}$ )



شکل ۱۱ بررسی اثر میزان کاتالیست به حجم سوخت مصرفی روی بازده گوگردزدایی دیزل تجاری

شده، به دست آمده است. ایشیه‌ها را و همکارانش [۲۹] نیز گوگردزدایی کامل نفت سبک با مقدار گوگرد اولیه بسیار کم ۳۹ ppmw با کاتالیست مشابه و اکسنده آلی ترشی بوتیل هیدروپراکسید را بررسی کرده و در مدت زمان طولانی‌تر ۱۸۰ min و دمای °C ۱۰۰، بازده مشابه این تحقیق به دست آورده‌اند، ضمن اینکه مقدار گوگرد اولیه خوراک در تحقیق حاضر بسیار بیشتر بوده است. بنابراین این کاتالیست همراه با اکسنده پراکسید هیدروژن فعالیت بیشتری نسبت به حالتی که از اکسنده‌های آلی استفاده شده، داشته است.

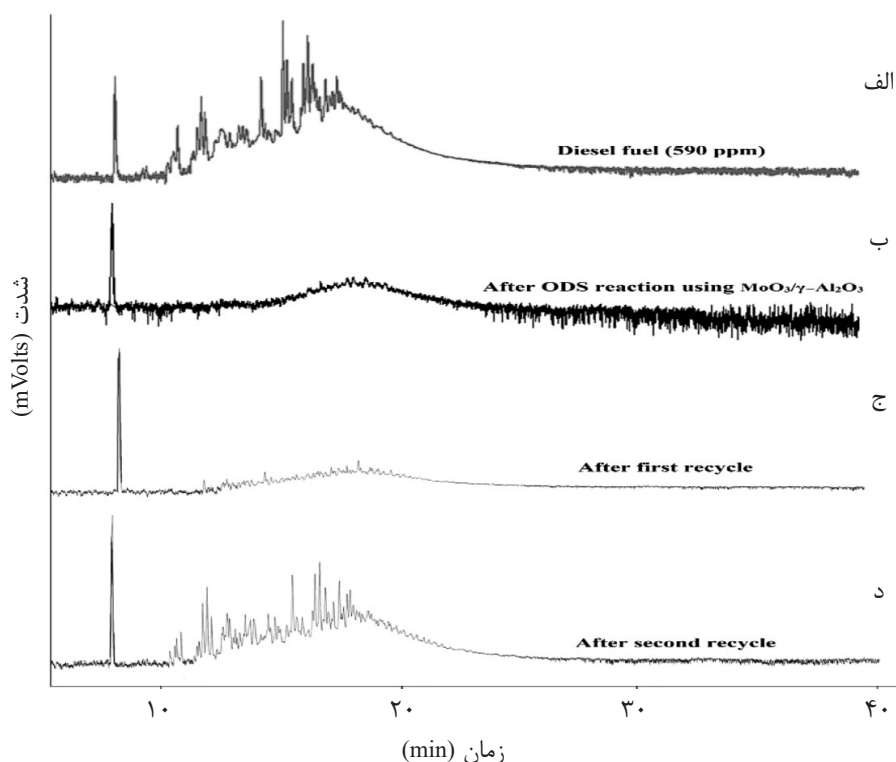
#### بررسی پایداری کاتالیست

بازیابی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست‌ها در این فرآیند یکی از پارامترهای تأثیرگذار در زمینه صنعتی شدن کاتالیست است. در آزمایش‌های بررسی پایداری کاتالیست  $\text{MoO}_3(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  در گوگردزدایی اکسایشی سوخت مدل و دیزل تجاری، کاتالیست پس از هر مرحله واکنش بازیابی و توسط حلال متانول و با نسبت  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{solvent}}$  برابر  $1/2 \text{ g/mL}$  به مدت ۶۰ min با همزدن شدید شستشو داده شده تا سولفون‌ها، آب و سایر ناخالصی‌های جذب شده روی سطح کاتالیست استخراج شوند؛ در نهایت کاتالیست به مدت ۲۴ hr در آن خلا به‌طور کامل خشک شده است. پس از اتمام مراحل بازیابی، واکنش گوگردزدایی دیزل تجاری به‌وسیله کاتالیست احیا شده، در شرایط دمای °C ۴۵، نسبت مولی اکسنده به گوگرد ۱۲، نسبت مقدار کاتالیست به حجم سوخت  $0/2 \text{ gr/cc}$  و مدت زمان ۹۰ min انجام شده و نتایج آنالیز GC-PFPD سوخت به‌صورت کیفی در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان داده که در گوگردزدایی اکسایشی دیزل تجاری در مرحله اول بازیابی کاتالیست حدود ۱۵٪ بازده فرآیند افت پیدا کرده و از میزان ۸۹/۸ به ۷۴٪ رسیده است.

با توجه به شکل با افزایش نسبت کاتالیست به حجم سوخت دیزل از ۰/۰۷۵ تا  $0/2 \text{ g/mL}$ ، میزان حذف گوگرد افزایش یافته و به بیش از ۸۹٪ رسیده که دلیل آن افزایش سطوح فعال کاتالیستی و افزایش تولید گونه‌های اکسنده فعال در اثر واکنش بین کاتالیست و اکسنده بوده است. با افزایش بیش از حد نسبت کاتالیست به سوخت، بخش زیادی از ماده اکسنده به سرعت در سطح و داخل حفرات کاتالیست آب‌دوست گیرافتاده و دسترسی ترکیبات گوگردی به آنها کاهش یافته و در نهایت سبب کاهش نسبی بازده گوگردزدایی شده است. از این‌رو نسبت بهینه وزن کاتالیست به حجم سوخت مصرفی برابر  $0/2 \text{ g/mL}$  در نظر گرفته شده است.

#### مقایسه با نتایج تحقیقات گذشته

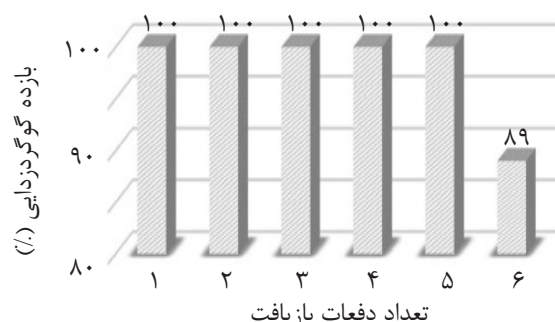
براساس نتایج حاصل از بهینه‌سازی شرایط عملیاتی در این مقاله، حداکثر بازده ۸۹/۸٪ برای گوگردزدایی سوخت دیزل با مقدار گوگرد اولیه ۹۰ ppmw در شرایط بهینه شامل دمای °C ۴۵ و زمان ۹۰ min در سیستم کاتالیستی  $\text{MoO}_3/\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{CN}$  به دست آمده است. در برخی تحقیقات گذشته [۲۷، ۲۰، ۱۹] بازده ۱۰۰٪ برای حذف ترکیبات مدل DBT، BT و 4,6-DMDBT با استفاده از کاتالیست‌های مشابهی از اکسید مولیبدن روی پایه گاما آلومینا حاصل شده است. بنابراین با توجه به نتایج این تحقیق حضور سایر ترکیبات هیدروکربنی مختلف در سوخت واقعی بر روی بازده گوگردزدایی مؤثر بوده است. به‌علاوه ونگ و همکارانش [۱۷] و همچنین باکار و همکارانش [۲۸] گوگردزدایی مدل ترکیبات تیوفنی با کاتالیست‌های مشابه و اکسنده آلی ترشی بوتیل هیدروپراکسید را بررسی کرده و در شرایط بهینه بازده کمتری نسبت به این مقاله که حتی برای سوخت واقعی بررسی



شکل ۱۲ آنالیز GC-PPFD سوخت دیزل تجاری قبل و بعد از یک و دو مرحله واکنش گوگردزدایی با کاتالیست بازیافت شده (شرایط واکنش:  $t=90$  min,  $T=45^{\circ}\text{C}$ ,  $O/S=12$ ,  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}=0.2$  g/mL)

تجاری روی پایداری کاتالیست، فرآیند گوگردزدایی با سوخت مدل توسط کاتالیست بازیافت شده تا ۶ مرحله انجام و نتایج در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، کاتالیست در ۵ مرحله واکنش سوخت مدل هیچ افت بازده محسوسی نداشته و پس از آن در مرحله ششم بازیافت، افت بازده کاتالیست باعث کاهش بازده گوگردزدایی تا ۸۹٪ شده است. با مقایسه نتایج حاصل از بازیابی کاتالیست در فرآیند سوخت تجاری با سوخت مدل (شکل‌های ۱۲ و ۱۳)، نتیجه شده که وجود سایر ترکیبات هیدروکربنی آروماتیکی و یا غیرآروماتیکی موجود در سوخت دیزل تجاری سهم مهمتری در کاهش بازده کاتالیست داشته‌اند که می‌تواند یکی از مشکلات عملیاتی در این فرآیند باشد. لذا باید روش مناسبی برای بازیافت مؤثر کاتالیست، مورد مطالعه قرار گیرد.

با ادامه مراحل بازیافت کاتالیست و استفاده مجدد از آن در واکنش بعدی، مقدار بازده فرآیند به ۵۵٪ کاهش یافته است. براساس نتایج مطالعات پیشین [۱۹، ۲۴، ۲۵ و ۲۶] و نتایج به‌دست آمده در این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که ناخالصی‌های آب و سولفون‌های حاصل از واکنش‌های اکسایش، به‌وسیله پیوندهای فیزیکی نسبتاً قوی بر روی سطح کاتالیست جذب شده که در مرحله شستشو با حلال، به‌طور کامل حذف نشده و باعث غیرفعال شدن نسبی کاتالیست شده است. همچنین افت بازده گوگردزدایی پس از چند مرحله بازیابی می‌تواند به جدایش احتمالی فلز مولیبدن از پایه گاما آلومینا در هر مرحله واکنش و مرحله شستشو توسط حلال نیز مربوط شود. برای روشن شدن این اثرات و نیز مشخص شدن اثر سایر ترکیبات هیدروکربنی موجود در دیزل



شکل ۱۳ بررسی پایداری کاتالیست سنتز شده در گوگردزایی اکسایشی سوخت مدل (شرایط واکنش:  $t=30 \text{ min}$ ,  $T=45^\circ\text{C}$ ,  $O/S=12$ ,  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}=0.2 \text{ g/mL}$ )

به نتایج به‌دست آمده، کاتالیست مذکور قادر به حذف ترکیبات گوگردی سوخت دیزل تجاری تا میزان ۸/۸۹٪ در شرایط بهینه دمای  $45^\circ\text{C}$ ، نسبت اکسنده ۱۲ و مدت زمان ۹۰ min و به کمک حلال استخراجی استونیتریل بوده است. نتایج تست‌های پایداری بیانگر تاثیر زیاد ترکیبات هیدروکربنی غیر گوگردی موجود در دیزل تجاری روی غیرفعال شدن کاتالیست بوده است. بنابراین در کنار بازدهی بالا، یکی از مشکلات عملیاتی این تحقیق غیرفعال شدن کاتالیست پس از چند بار بازیابی بوده و لازم است در تحقیقات آتی راهکار مناسبی برای بازیافت مؤثر کاتالیست در این فرآیند بررسی و پیشنهاد شود.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق کاتالیست  $\text{MoO}_3(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به روش تلقیح خشک سنتز شده و با آنالیزهای XRD، BET، TF-IR، SEM و EDS شناسایی شده است. گوگردزایی اکسایشی کاتالیستی سوخت دیزل تجاری در حضور کاتالیست تجاری  $\text{MoO}_3(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  مورد بررسی قرار گرفته و نتایج بسیار جالب توجه و کاربردی حاصل شده است. با بررسی نتایج آزمایشات مشخص شده که افزایش بیش از حد دما و عامل اکسنده به دلیل تولید محصول جانبی آب و غیر فعال شدن کاتالیست سبب افت راندمان گوگردزایی می‌گردد. با توجه

### مراجع

- [1]. Ervin Sy Choi A., Roces S., Dugos N. and Wan M. W., "Mixing-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using polyoxometalate/ $\text{H}_2\text{O}_2$  catalytic system," Sustainable Environment Research, Vol. 26, No. 4, pp. 184-190, 2016.
- [2]. Bhutto A. W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X. and Yu G., "Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review," J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 62, pp. 84-97, 2016.
- [3]. Ito E. and Veen J. A. R. V., "On novel processes for removing sulfur from refinery streams," Catal. Today, Vol. 116, pp. 446-460, 2006.
- [4]. Stanislaus A., Marafi A. and Rana M.S., "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," Catalysis Today, Vol. 153, pp. 1-68, 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. of Chem. Technology and Biotechnology, Vol. 85, pp. 879-890, 2010.
- [6]. Safa M. A., Al-Majren R., Al-Shamary T., Park J. I. and Ma X., "Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate," Fuel, Vol. 194, pp. 123-128, 2017.

- [7]. Molaei Dehkordi A., Sobati M. A. and Nazem M. A., "Oxidative desulfurization of nonhydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid," Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 17, pp. 869-874, 2009.
- [8]. Toghyani M. and Rahimi A., "UV-irradiation effect on desulfurization of hydrocarbon fuels through an advanced oxidation-extraction process in presence of acid catalyst," Chem. Eng. Processing-Process Intensification, Vol. 133, pp. 303-311, 2018.
- [9]. 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," J. of Molecular Liquids, Vol. 274, pp. 293-299, 2019.
- [10]. Xun S., Jiang W., Guo T., He M., Ma R., Zhang M., Zhu W. and Li H., "Magnetic mesoporous nanospheres supported phosphomolybdate-based ionic liquid for aerobic oxidative desulfurization of fuel," J. of Colloid and Interface Science, Vol. 534, pp. 239-247, 2019.
- [11]. Wang J., Zhang L., Sun Y., Jiang B., Chen Y., Gao X. and Yang H., "Deep catalytic oxidative desulfurization of fuels by novel Lewis acidic ionic liquids," Fuel Processing Technology, Vol. 177, pp. 81-88, 2018.
- [12]. 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.
- [13]. Banisharif F., Dehghani M. R., Capel-Sanchez M. C. and Campos-Martin J. M., "Highly catalytic oxidative desulfurization and denitrogenation of diesel using anchored-silica-gel vanadium-substituted Dawson-type polyoxometalate," Catalysis Today, Vol. 333, pp. 219-225, 2018.
- [14]. Sikarwar P., Kumar U. K. A., Gosu V. and Subbaramaiah V., "Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash," J. of Environmental Chem. Eng., Vol. 6, pp. 1736-1744, 2018.
- [15]. Teimouri A., Mahmoudsalehi M. and Salavati H., "Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene utilizing molybdenum and vanadium oxides supported on MCM-41," International J. of Hydrogen Energy, Vol. 43, pp. 14816-14833, 2018.
- [16]. Subhan S., Rahman A. U., Yaseen M., Rashid H. U., Ishaq M., Sahibzada M. and Tong Z., "Ultra-fast and highly efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene at ambient temperature over low Mn loaded Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using NaClO as oxidant," Fuel, Vol. 237, pp. 793-805, 2019.
- [17]. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T., "Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide," Applied Catal. A: General, Vol. 253, pp. 91-99, 2003.
- [18]. Garcia-Gutierrez J. L., Fuentes G. A. and Hernandez-Teran M. E., "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," Applied Catal. A: General, Vol. 305, pp. 15-20, 2006.
- [19]. Akbari A., Omidkhah M. R. and Towfighi Darian J., "Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," Ultrason. desulfurization of middle distillate," Fuel, Vol. 194, pp. 123-128, 2017.
- [20]. Akbari A., Omidkhah M. R. and Towfighi Darian J., "Facilitated and selective oxidation of thiophenic sulfur



- compounds using  $MoOx/Al_2O_3-H_2O_2$  system under ultrasonic irradiation," *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 23, pp. 231-237, 2015.
- [21]. Imamura S., Sasaki H., Shono M. and Kanai H., "Structure of molybdenum supported on  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, and  $\chi$ -*Aluminas in relation to its epoxidation activity*," *J. of Catalysis*, Vol. 177, pp. 72-81, 1998.
- [22]. Akbari A., Omidkhah M. R. and Toufighi Darian J., "Preparation and characterization of  $MoO_3/Al_2O_3$  catalyst for oxidative desulfurization of diesel using  $H_2O_2$ : effect of drying method and Mo loading," *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, Vol. 6, No. 7, 2012.
- [23]. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B., "Surface area and pore texture of catalysts," *Catalysis Today*, Vol. 41, pp. 207-219, 1998.
- [24]. Garcia-Gutierrez J. L., Fuentes G. A., Hernandez- Teran M. E., Garcia P., Murrieta-Guevara F. and Jimenez-Cruz F., "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," *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 334, pp. 366-373, 2008.
- [25]. Zhang J., Wang A., Wang Y., Wang H. and Gui J., "Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide: catalysis of an amphipathic hybrid material supported on  $SiO_2$ ," *Chem. Eng. J.*, Vol. 245, pp. 65-70, 2014.
- [26]. Li L., Zhang J., Shen C., Wang Y. and Luo G., "Oxidative desulfurization of model fuels with pure nano- $TiO_2$  as catalyst directly without UV irradiation," *Fuel*, Vol. 167, pp. 9-16, 2016.
- [27]. Jia Y., Li G. and Ning G., "Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with  $H_2O_2$  catalyzed by  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  under mild and solvent free conditions," *Fuel Processing Tech.*, Vol. 92, pp. 106-111, 2011.
- [28]. Bakar W. A. W. A., Ali R., Abdul Kadir A. A. and Mokhtar W. N. A. W., "Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel," *Fuel processing Tech.*, Vol. 101, pp. 78-84, 2012.
- [29]. Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E. W. and Kabe T., "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process," *App. Catal. A:General*, Vol. 279, pp.279-287, 2005.



## Petroleum Research

Petroleum Research 2019(October–November), Vol. 29, No. 107, 5-7

DOI: 10.22078/pr.2019.3648.2664

# Investigation of Catalytic Oxidative Desulfurization of a Commercial Diesel Using Mo Catalyst Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Bita Mokhtari<sup>1</sup>, Azam Akbari<sup>2\*</sup> and Mohammadreza Omidkhah<sup>3</sup>

1. Mazandaran University of Science and Technology, Mazandaran, Iran
2. Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran
3. Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

a.akbari@ccerci.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3648.2664

Received: February/16/2019

Accepted: June/11/2019

## INTRODUCTION

The presence of organic sulfur compounds in fossil fuels such as diesel and gasoline leads to corrosion of equipment, environmental pollution and production of acid rains. Hence, severe environmental regulations have been put in place to reduce sulfur compounds and improve fuel quality [1]. The researchers have been studied various methods having low cost for deep desulfurization. Among all, the known catalytic oxidative desulfurization (ODS) has attracted more attention. Today, many catalysts have been developed for this process. The supported molybdenum catalysts show a good performance in ODS. For example, ODS of simulated diesel using  $\text{MoO}_3$  on different supports using TBHP oxidant [2] and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [3] were evaluated, and the results showed a high

performance. Moreover, deep ODS of model diesel using  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst and hydrogen peroxide oxidant under ultrasound irradiation was stated by Akbari et al [4], and the result indicated over 98% efficiency at the optimal condition. In this work, catalytic oxidative desulfurization of commercial diesel from Tehran oil refinery with sulfur amount of 590 ppmw has been evaluated with  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for the first time. Also, the effect of various parameters (Loading of Mo, temperature, amount of catalyst and oxidant) have been investigated in oxidative desulfurization of commercial diesel.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE CATALYST PREPARATION

The  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst were prepared from Ammonium heptamolybdate tetrahydrate

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) as Mo sources and Aluminiumoxide anhydrous as the catalyst support. First of all, a specific amount of Ammonium heptamolybdate was dissolved in a specific volume of distilled water and then slowly added to an appropriate amount of support. Then, the obtained mixture was laid into the vacuum rotary evaporator and dried, after that, calcined at 500°C for 8 h in air. The synthesized catalyst was characterized using FT-IR, SEM, EDS, BET and XRD analyses.

#### CATALYTIC OXIDATIVE DESULFURIZATION METHOD

Catalytic oxidative experiments were carried out in a 100 ml glass batch reactor with a condenser and a recirculation water bath for temperature control. In a typical run, the diesel and the catalysts were added to the reactor. After reaching the temperature to 45°C, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  was added as an oxidant and the reaction was started. Acetonitrile was used as a solvent to extract sulfones from commercial diesel. After a desired reaction time, the oil sample was

extracted and the desulfurization efficiency was determined by gas chromatography.

## RESULTS AND DISCUSSION

Different characterization analyses confirmed the well immobilization of Mo on the support. Moreover, in Table 1, it is indicated that the highest sulfur removal in both commercial and simulated diesel was obtained at 10 wt.% of Mo loading.

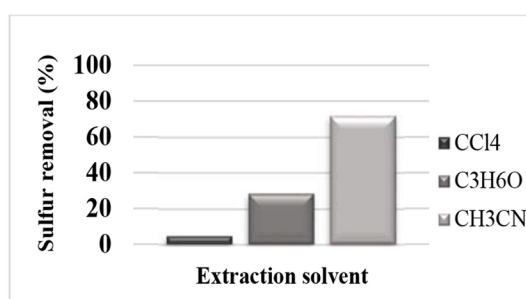
Due to the presence of many aromatic sulfur and non-sulfur compounds in commercial diesel, an extraction solvent was necessary to extract sulfones from diesel. Fig 1. showed the effect of solvent type on the ODS yield.

Also, the influence of different reaction parameter (Temperature, amount of catalyst, reaction time and  $\text{H}_2\text{O}_2$ /sulfur molar ratio) have been evaluated.

The results showed that the maximum sulfur removal of 89.8% was reached in the optimal condition of 45°C,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Sulfur molar ratio of 12,  $M_{\text{catalyst}}/V_{\text{oil}}$  of 0.2 g/mL and reaction time of 90 min.

**Table 1:** influence of molybdenum loading on the catalyst.

Mo loading on the catalyst	Desulfurization efficiency of commercial diesel using $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%) <sup>a</sup>	Desulfurization efficiency of model diesel using $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%) <sup>b</sup>
0	3.82	21.9
5	74.24	71.35
10	84.19	99
12	82.8	96.27
15	75.94	96.1
20	70.41	80.5
30	70.01	68.9



**Figure 1:** Investigation of extraction solvent in ODS of commercial diesel.

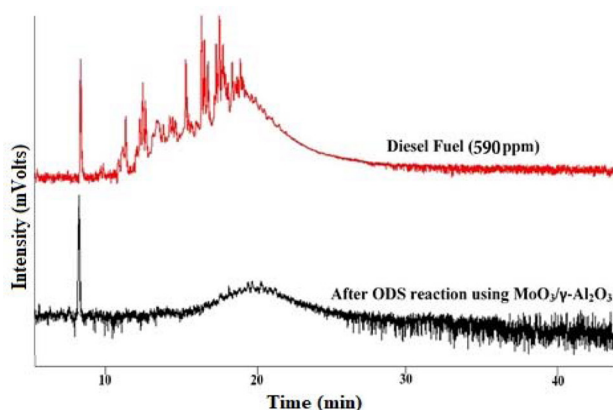


Figure 2: GC-PFPD analysis of commercial diesel.

## CONCLUSIONS

In this work,  $\text{MoO}_3(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst was synthesized with dry impregnation and then characterized by FT-IR, BET, SEM, EDS and XRD analysis. In addition, catalytic ODS of a diesel fuel was evaluated using  $\text{MoO}_3(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst. The effect of different reaction parameters were evaluated and discussed in detail. The high water production and  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition at some conditions, reduced process efficiency. Finally, according to the obtained results, the catalyst showed the best performance of 89.8% efficiency in ODS of the diesel at reaction condition of  $45^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sulfur}$  molar ratio of 12, reaction time of 90 min and using acetonitrile as a solvent.

## REFERENCES

- [1]. Ervin Sy Choi A., Roces S., Dugos N. and Wan M. W., "Mixing-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using polyoxometalate/ $\text{H}_2\text{O}_2$  catalytic system," Sustainable Environment Research, Vol. 26, No. 4, pp. 184-190, 2016.
- [2]. Wang J., Zhang L., Sun Y., Jiang B., Chen Y., Gao X. and Yang H., "Deep catalytic oxidative desulfurization of fuels by novel Lewis acidic ionic liquids," Fuel Processing Technology, Vol.

177, pp. 81-88, 2018.

- [3]. Garcia-Gutierrez J. L., Fuentes G. A. and Hernandez-Teran M. E., "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," Applied Catal A: General, Vol. 305, pp. 15-20, 2006.
- [4]. Akbari A., Omidkhah M. R. and Towfighi Darian J., "Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst," Ultrason. desulfurization of middle distillate," Fuel, Vol. 194, pp. 123-128, 2017.