

سنتر کامپوزیت هتروپلی اکسومتالات دوسون/کربن فعال و بررسی کاربرد کاتالیستی آن در حذف اکسایشی دی بنزوتیوفن

علی مجاوریان کرمانی^۱، علی احمدپور^۱، طاهره روحانی بسطامی^{۲*}

^۱گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
^۲گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۲۷ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۱۹

چکیده

در پژوهش حاضر، پس از سنتز کامپوزیت هتروپلی اکسومتالات دوسون/کربن فعال، عملکرد آن به عنوان کاتالیستی نوین در سولفورزدایی اکسایشی از یک سوخت مدل حاوی دی بنزوتیوفن مورد بررسی قرار گرفت. از آنالیزهای FTIR، XRD و SEM به منظور تعیین مشخصات کامپوزیت Dawson/AC استفاده شد. تحقیق در زمینه سه پارامتر عملیاتی دما، مقدار کاتالیست و میزان اکسند مورد نیاز به منظور تعیین شرایط بهینه در سولفورزدایی اکسایشی انجام شد. بررسی اثر میزان بارگذاری هتروپلی اکسومتالات دوسون بر روی کربن فعال نشان می‌دهد که با افزایش میزان بارگذاری دوسون، عملکرد کاتالیستی کامپوزیت افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج حاصل از پژوهش، کامپوزیت Dawson/AC قادر است در شرایط بهینه یعنی در شرایط دمایی ۴۵°C، نسبت مولی O/S برابر با ۱۰ و مقدار کاتالیست برابر با ۰/۰۰۵ g cat/g F و در مدت زمان ۶۰ دقیقه، بازدهی برابر با ۹۹/۳٪ و یا بیشتر در سولفورزدایی اکسایشی داشته باشد.

کلمات کلیدی: سولفورزدایی اکسایشی، کربن فعال، پلی اکسومتالات، دوسون، دی بنزوتیوفن.

۱- مقدمه

در جهان امروز، گسترش و پیشرفت روزافزون صنایع و تکنولوژی، صدمات فراوان و جبران ناپذیری را بر سلامت و زندگی انسان و به طور کلی موجودات زنده تحمیل کرده است [۱-۳]. آلودگی محیط زیست بالاخص آلودگی هوا، یکی از مهمترین مشکلاتی است که در سال‌های اخیر در سطح ملی و بین‌المللی مطرح شده و بشر همواره در صدد رفع آن تلاش کرده است [۱-۳]. بیش از دوسوم آلودگی هوا ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی اعم از زغال سنگ، گاز طبیعی، نفت، بنزین و گازوئیل می‌باشد. حضور ترکیبات سولفوردار در سوخت‌های فسیلی به عنوان یک منبع اصلی از انتشار اکسیدهای سولفور در اتمسفر شناخته شده است و این ماده یکی از عوامل اصلی آلودگی هوا، بارش‌های اسیدی و تخریب تجهیزات تصفیه ثانویه می‌باشد. لذا به دلیل اثرات تخریبی اکسیدهای سولفور موجود در گازهای خروجی از خودروها و همچنین صنایع، مشخصات و غلظت ترکیبات سولفوردار در سوخت‌های فسیلی مانند بنزین و گازوئیل، روزبه‌روز در سراسر دنیا سخت‌گیرانه‌تر می‌شود [۳، ۴].

به عنوان مثال، بر اساس قوانین در ژاپن و اروپا در سال ۲۰۰۵، مقدار سولفور در سوخت دیزل به حداکثر ۵۰ ppm و پس از آن در سال ۲۰۰۷ به حداکثر ۱۰ ppm کاهش یافت. با افزایش مداوم قوانین و آیین‌نامه‌های محدودکننده در این زمینه، تحقیق در مورد سوخت‌های پاک که شامل سولفورزدایی از بنزین، گازوئیل و سایر سوخت‌های فسیلی است، به عنوان یک موضوع چالش‌برانگیز، مورد علاقه محققان قرار گرفته است [۱-۳].

فرآیند عادی و مرسوم برای حذف و یا کاهش ترکیبات آلی سولفوردار در نفت و یا برش‌های نفتی، سولفورزدایی هیدروژنی^۱ (HDS) نام دارد. در طی فرآیند HDS، اتم سولفور موجود در ترکیبات آلی سولفوردار به هیدروژن سولفاید (H₂S) تبدیل می‌گردد [۵-۷]. HDS در حذف تیول، سولفايدها و دی‌سولفايدها بسیار کارآمد است ولی در حذف دی‌بنزوتیوفین و مشتقات آن که ممانعت فضایی دارند، کارآمد نیست. شرایط عملیاتی دشوار همچون دما و فشار بالا و مصرف هیدروژن بالا به همراه استفاده زیاد از کاتالیست‌های فعال یا زمان اقامت زیاد به ناچار برای سولفورزدایی در فرآیند HDS مورد نیاز می‌باشد. بنابراین، طراحی و توسعه فرآیندهای جایگزین و کارآمد برای سولفورزدایی عمیق از سوخت‌های فسیلی ضروری است. در حقیقت، فرآیندهای جدید با قابلیت بالایی در سولفورزدایی مورد نیاز می‌باشد تا سوختی با درصد گوگرد پایینی تولید گردد [۶، ۷]. فرآیندهای سولفورزدایی عمیق و کاربردی به غیر از روش سولفورزدایی هیدروژنی شامل جذب سطحی، استخراج با حلال، اکسیداسیون و فرآیندهای زیستی می‌باشد ولی به این تعداد محدود نمی‌شود [۴، ۸]. فرآیند سولفورزدایی اکسایشی^۲ (ODS) به عنوان یک فرآیند امیدبخش در بحث سولفورزدایی در نظر گرفته می‌شود؛ از آن جهت که می‌تواند در دماهای پایین و فشار اتمسفری بکار رود و همچنین به مصرف هیدروژن نیازی ندارد. نکته جالب در مورد ODS، توانایی آن در حذف آسان ترکیبات آلی سولفوردار پایدار همچون بنزوتیوفن و یا دی‌بنزوتیوفن^۳ (DBT)، به دلیل وجود دانسیته الکترون بالا بر روی اتم سولفور می‌باشد. با توجه به این حقیقت که فرآیند ODS می‌تواند درجه واکنش‌پذیری ترکیبات سولفوری پایداری مانند مشتقات DBT در فرآیند HDS را معکوس کند، به عنوان یک انتخاب ایده‌آل در نظر گرفته می‌شود [۹، ۱۰].

در سالهای اخیر، پلی‌اکسومتالاتها^۴ (POM) به عنوان کاتالیست‌های سبز در بسیاری از فرآیندها به کار رفته و توجهات جهانی را به دلیل بازده بالا در فرآیند سولفورزدایی اکسایشی به سمت خود جذب کرده‌اند. پلی‌اکسومتالاتها متعلق به دسته بزرگی از آنیون‌های خوشه‌ای فلز-اکسیژن در ابعاد نانو هستند که از طریق یک فرآیند خودسامان^۵ در یک محیط آبی اسیدی تشکیل می‌شوند. در میان کاربردهای بی‌شمار پلی‌اکسومتالاتها، کاتالیزکردن واکنش‌های شیمیایی، مهمترین و پراهمیت‌ترین کاربرد آنها

¹ Hydrodesulfurization

² Oxidative desulfurization

³ Dibenzothiophene

⁴ Polyoxometalate

⁵ Self-assembly

به شمار می‌آید [۱۱-۱۴]. سولفورزدایی اکسایشی از ترکیبات سولفوردار پایدار مانند بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن با استفاده از ترکیبات پلی‌اکسومتالات به عنوان کاتالیستی همگن به همراه H_2O_2 در بسیاری از مطالعات بررسی شده است. یازو^۶ و همکاران در سال ۲۰۰۱ از فسفوتنگستواسید^۷ ($H_3PW_{12}O_{40}$) به عنوان کاتالیست در اکسیداسیون دی‌بنزوتیوفن و ۶،۴-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در اکتان نرمال و در دمای $60^\circ C$ به همراه H_2O_2 به عنوان اکسنده، استفاده کردند. استونیتریل نیز به عنوان حلال استخراج‌کننده استفاده شد. میزان حذف سولفور در این روش برای دی‌بنزوتیوفن و ۶،۴-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن به ترتیب ۹۹ درصد و ۹۶ درصد بود. با بکاربردن شرایط یکسان همانند قبل اما این بار در نفت سبک^۸ با غلظت سولفور اولیه ppm ۳۳۰، تا ۹۹ درصد حذف سولفور بعد از دو مرحله استخراج بدست آمد [۱۵]. همچنین، تی^۹ و همکاران مطالعات فشرده‌ای را در زمینه واکنش‌پذیری دی‌بنزوتیوفن‌ها با استفاده از سیستم POM/H_2O_2 و مقایسه آن با سیستم H_2O_2 /فرمیک اسید انجام دادند. آنها وجود یون‌های کگین در محیط را اثبات کرده و این یون‌ها را به عنوان جزء فعال کاتالیست در نظر گرفتند [۱۶]. وانگ^{۱۰} و همکاران در سال ۲۰۱۰ ترکیبات پلی‌اکسومتالات فلز مخلوط مبتنی بر مولیبدن و تنگستن به صورت $H_3PW_xMo_{12-x}O_{40}$ را به منظور سولفورزدایی از سوخت دیزل به همراه H_2O_2 بکار گرفتند. جایگزینی تنگستن به جای مولیبدن در فسفومولیبدیک اسید $H_3PMo_{12}O_{40}$ سبب افزایش خاصیت اسیدی و نیز افزایش ظرفیت اکسیداسیون می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده، ترکیب $H_3PW_6Mo_6O_{40}$ با بازده ۹۹/۷۹ درصد و حتی بیشتر به عنوان بهترین نمونه برگزیده شد. عملکرد فوق‌العاده این ترکیب را می‌توان به قدرت اسیدی بالا و ظرفیت اکسیداسیونی بالای آن نسبت داد [۳].

پلی‌اکسومتالات‌های نه‌ش‌یافته بر پایه‌های مختلف از جمله پایه‌های کربنی به عنوان کاتالیست‌هایی کارآمد در سولفورزدایی اکسایشی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۹]. یان و همکاران نشان دادند که فسفوتنگستو اسید می‌تواند در یک محیط مزومتخلخل^{۱۱} به خوبی توزیع شود به طوری که ساختار کگین آن در حالت کامپوزیت حفظ گردد. این سیستم‌ها معمولاً فعالیت کاتالیستی بالا و گزینش‌پذیری مناسبی در مقابل دی‌بنزوتیوفن در سوخت مدل دارند. به عنوان مثال، با استفاده از $[Bmim]_3PW_{12}O_{40}$ نه‌ش یافته بر سیلیکای مزومتخلخل شش‌ضلعی، میزان تبدیل سولفور برابر با ۹۸/۳ درصد در ۶۰ دقیقه برای دی‌بنزوتیوفن بدست آمد [۱۲]. همچنین، هیبریدهای POM شامل فسفوتنگستواسید با پایه سریا ($HPW-CeO_2$) به روش سل-ژل^{۱۲} سنتز و نتایج قابل قبولی از بکاربردن آنها به همراه H_2O_2 و مایع یونی به عنوان حلال استخراج‌کننده در سولفورزدایی اکسایشی حاصل شده است. میزان سولفورزدایی در این روش به مقدار ۹۹/۴ درصد می‌رسد. علاوه بر این، قابلیت سیستم مذکور

⁶ Yazu

⁷ Phosphotungstic acid (HPW)

⁸ Light oil

⁹ Te

¹⁰ Wang

¹¹ Mesoporous

¹² Sol-gel

با بکاربردن مجدد کاتالیست آن برای ۱۰ مرتبه بدون کاهش مهمی در فعالیت آن، قابل توجه است. بهترین میزان فسفوتنگستواسید برای قرارگیری بر روی هیبرید HPW-CeO_2 ، ۳۰ درصد و دمای بهینه کلسینه شدن 400°C برای این هیبرید انتخاب شد [۲۰].

با بارگذاری نمک سزیم پلی اکسومتالات کگین $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ بر روی نانولوله کربنی چند دیواره^{۱۳}، نوع جدیدی از کاتالیست به صورت $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MWNT}$ سنتز و مورد مطالعه قرار گرفت. در ارزیابی‌های انجام گرفته، $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MWNT}$ به عنوان کاتالیستی موثر در فرآیند اکسیداسیون و حذف دی‌بنزوتیوفن با بازده نزدیک به ۱۰۰ درصد، شناخته شده است. ذرات $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ به شکل توده‌های نامنظم و به صورت ناهمگنی در سراسر MWNT پخش شده است. به عنوان یک نتیجه، $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MWNT}$ دارای عملکرد بهتری نسبت به $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ به صورت کاتالیستی همگن بوده است. هیبرید $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MWNT}$ (با ۳۰ درصد وزنی از POM) دارای بازدهی به میزان ۱۰۰ درصد بوده، که این میزان به طور قابل توجهی بیشتر از بازده $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ به مقدار ۹۰ درصد می‌باشد [۳]. فسفوتنگستواسید/کربن فعال (HPW/AC) کامپوزیت دیگری بود که توسط لیو^{۱۴} و همکاران در مقادیر مختلف HPW و اندازه‌های مختلف کربن فعال سنتز و در سولفورزدایی اکسایشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تبدیل دی‌بنزوتیوفن به طور قابل توجهی با کاهش اندازه ذرات کربن فعال و افزایش محتوای HPW افزایش می‌یابد. همچنین، با استفاده از امواج مافوق صوت^{۱۵} به مدت ۱۰ دقیقه، تبدیل دی‌بنزوتیوفن به مقدار ۳۸/۹ درصد افزایش می‌یابد [۲۱]. نقش پایه کربنی از جمله کربن فعال در فعالیت کاتالیستی، افزایش انتقال ترکیبات سولفوردار بر روی سطح کاتالیست به وسیله جذب سطحی است که در این صورت اکسیداسیون این ترکیبات ساده‌تر خواهد شد.

بر اساس مطالعات انجام شده، تحقیقات اندکی در زمینه بکارگیری کلاستر هتروپلی اکسومتالات داسون در فرآیند سولفورزدایی اکسایشی انجام شده است. همچنین، از آنجایی که کربن فعال سبب افزایش جذب سطحی ترکیبات سولفوردار بر روی سطح کاتالیست می‌شود، به عنوان پایه ای منحصر به فرد برای ترکیبات پلی اکسومتالات در نظر گرفته می‌شود. در پژوهش حاضر، پس از سنتز کامپوزیت هتروپلی اکسومتالات داسون/کربن فعال، عملکرد آن به عنوان کاتالیستی نوین در سولفورزدایی اکسایشی از یک سوخت مدل حاوی دی‌بنزوتیوفن مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، از آنالیزهای FTIR، XRD و SEM به منظور تعیین مشخصات کامپوزیت داسون/کربن فعال استفاده شد. همچنین، مطالعه در مورد سه پارامتر عملیاتی یعنی دما، مقدار کاتالیست

¹³ Multi-walled Carbon nanotube

¹⁴ Liu

¹⁵ Ultrasound

و میزان اکسنده مورد نیاز به منظور تعیین شرایط بهینه در سولفورزدایی اکسایشی در حضور کاتالیست داسون/کربن فعال و نیز قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست انجام گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

سوخت مدل جهت بکارگیری در سولفورزدایی اکسایشی، به صورت محلولی از اکتان نرمال (خلوص ۹۹٪، مرک آلمان) و دی‌بنزوتیوفن (۹۸٪، مرک آلمان) به عنوان یک ترکیب سولفوردار با غلظت ۵۰۰ ppm تهیه شد. در مراحل مختلف سنتز مواد و کامپوزیت مورد نظر از آب دی‌یونیزه و گاز نیتروژن به ترتیب با خلوص ۹۹٪ و ۹۹/۹٪ استفاده گردید. مواد مورد نیاز جهت سنتز پلی‌اکسومتالات داسون شامل تنگستات سدیم دوآبه ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، اسید اورتوفسفریک ۸۵٪ وزنی (H_3PO_4) و پتاسیم کلراید (KCl) از شرکت مرک آلمان با خلوص آزمایشگاهی خریداری شد. کربن فعال جهت سنتز کامپوزیت مورد نظر، از شرکت شیمی پژوهان تهیه شد. سایر ترکیبات نیز از جمله اتانول خالص، هیدروژن پراکساید (خلوص ۳۰٪)، استونیتریل (۹۹/۹٪)، اسیدنیتریک (خلوص ۶۵٪) و غیره، همگی از شرکت مرک آلمان تهیه و بکار برده شدند.

۲-۲- تهیه کامپوزیت هتروپلی‌اکسومتالات داسون/کربن فعال

هتروپلی‌اکسومتالات داسون تنگستن با فرمول شیمیایی $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ بر اساس آنچه در منابع گزارش شده، سنتز شد [۳]. همچنین، کامپوزیت داسون/کربن فعال با استفاده از روش اشباع‌سازی^{۱۶}، تهیه و سنتز گردید [۲۲، ۲۳]. در ابتدا محلولی متشکل از آب و اتانول تهیه شد. سپس مقدار مشخصی از ترکیب داسون تنگستن به ۲۰ میلی‌لیتر از محلول بالا اضافه شد. محلول نهایی به صورت قطره‌قطره و در دمای ۲۰°C به کربن فعال (اسیدشویی شده با اسیدنیتریک) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۸۰ دقیقه هم زده شده و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰°C نگهداری شد. در مرحله بعد، این مخلوط در دمای ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت در آون نگهداری شده تا کاملاً خشک شود. رسوب باقی‌مانده، به منظور انجام فرآیند کلسینه‌شدن به مدت ۱۸۰ دقیقه در کوره لوله‌ای و تحت جریان گاز نیتروژن قرار داده شد تا از تثبیت کلاسترهای داسون بر روی سطح کربن فعال اطمینان حاصل شود. پس از خنک‌شدن، کامپوزیت مورد نظر با استفاده از آب مقطر دی‌یونیزه شسته شده و در انتها در دمای ۶۰°C در آون خشک شد. همچنین، کامپوزیت داسون/کربن فعال با نسبت‌های بارگذاری مختلف از هتروپلی‌اکسومتالات داسون (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰٪) تهیه گردید.

¹⁶ Impregnation

۳-۲- آنالیز و تعیین مشخصات نمونه‌ها

به منظور آنالیز میزان سولفور (دی‌بنزوتیوفن) در سوخت مدل طی فرایند سولفورزدایی از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مدل SPEKOL1300 استفاده شد. برای تهیه طیف FTIR کربن‌فعال عامل‌دار شده و نیز کامپوزیت داسون/کربن فعال سنتز شده از دستگاه Thermo Nicolet AVATAR 370 در محدوده عدد موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس با مدل D8-Advance Bruker Cu Ka1 ($\lambda=0.15406\text{ nm}$) با هدف بررسی قرارگیری کلاسترهای داسون بر روی کربن فعال استفاده گردید. همچنین به منظور بررسی نحوه توزیع ذرات پلی‌اکسومتالات بر روی سطح کربن فعال از میکروسکوپ الکترونی روبشی با مدل VP1450 ساخت شرکت آلمانی LEO استفاده شد.

۴-۲- روش انجام آزمایش

سولفورزدایی اکسایشی استخراجی به منظور حذف دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل، در یک بالون دوده‌مانه غوطه‌ور در حمام آب انجام شد. دهانه بزرگ به یک لوله مبرد و دهانه کوچک به یک دماسنج به منظور اندازه‌گیری دما متصل گردید. مخلوطی از ۵ میلی‌لیتر استونیتریل به عنوان حلال استخراج‌کننده، کامپوزیت داسون/کربن‌فعال به عنوان کاتالیست و مقدار مشخصی از هیدروژن پراکساید درون راکتور قرار داده شد. فرآیند مورد نظر با اضافه کردن ۵ میلی‌لیتر سوخت مدل به داخل راکتور آغاز شد. مخلوط واکنش درون راکتور به صورت مداوم و در سرعت ثابت هم زده می‌شد. پس از اتمام فرآیند در مدت زمان مورد نظر، فاز سوخت به وسیله قیف جداکننده^{۱۷} یا دکانتور از فاز حلال استخراج‌کننده (استونیتریل) جدا می‌گردید. در انتها، مقدار دی‌بنزوتیوفن سوخت مدل، با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

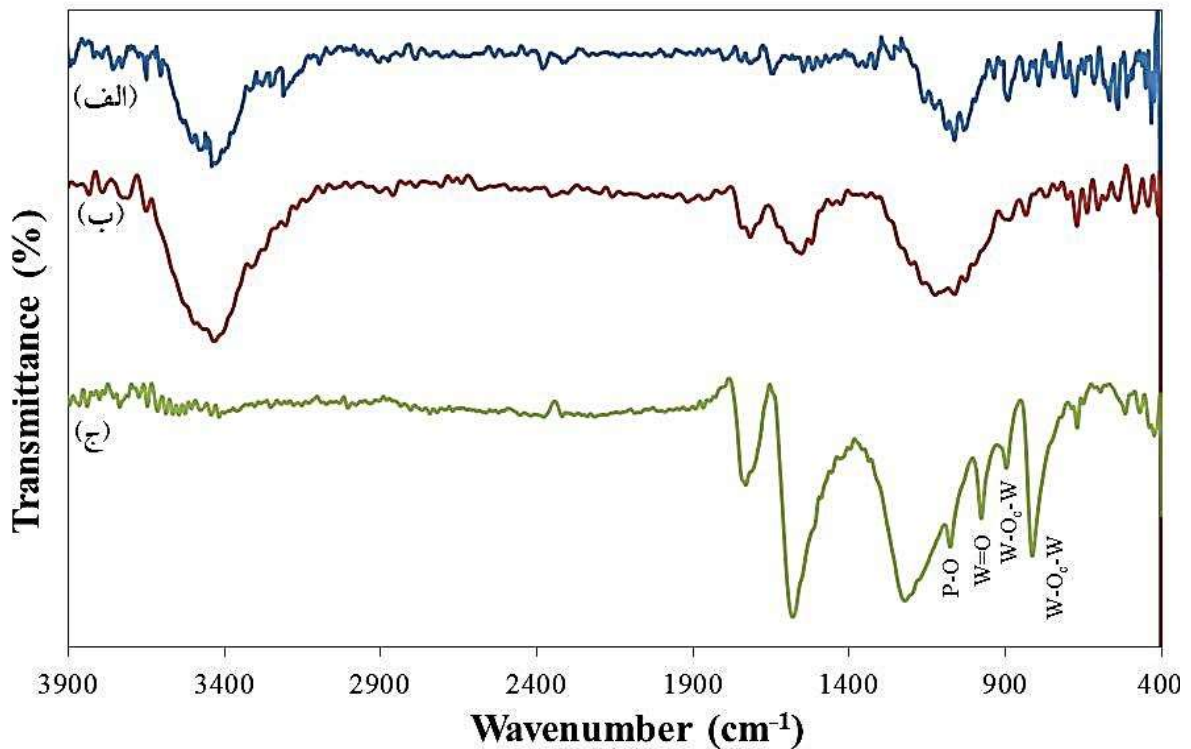
در این بخش، پس از ارائه نتایج حاصل از آنالیزهای تعیین مشخصات در مورد کامپوزیت هتروپلی‌اکسومتالات داسون ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$) و کربن فعال، عملکرد این کامپوزیت به عنوان کاتالیست در سولفورزدایی اکسایشی مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس مقایسه‌ای در مورد عملکرد کاتالیست‌های داسون/کربن فعال با میزان بارگذاری‌های مختلف از پلی‌اکسومتالات داسون با هدف تعیین میزان بارگذاری بهینه در حذف اکسایشی دی‌بنزوتیوفن انجام می‌گیرد. در ادامه، به بررسی سه پارامتر عملیاتی و تاثیرگذار در واکنش یعنی دما، مقدار کاتالیست و مقدار اکسنده جهت تعیین مقادیر بهینه فرآیند پرداخته می‌شود.

۱-۳- آنالیز مادون قرمز (FTIR)

شکل ۱، طیف مادون قرمز کربن فعال خام، کربن فعال اسیدشویی شده و نیز کامپوزیت هتروپلی‌اکسومتالات داسون/کربن فعال با میزان بارگذاری ۱۵ درصد از داسون را نشان می‌دهد. طیف مادون قرمز مربوط به کربن فعال اسیدشویی شده، دارای پیک

¹⁷ Separatory funnel

پهن‌تری در محدوده 3300 و 3600 cm^{-1} نسبت به طیف کربن فعال خام می‌باشد. پیک موجود در این محدوده که بیشترین مقدار آن در حدود 3440 cm^{-1} قرار دارد، به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H) مربوط می‌شود. همچنین، این پیک‌ها می‌تواند به وجود آب جذب‌شده در نمونه و یا هیدروکسیل موجود در گروه‌های کربوکسیل نسبت داده شود [۲۴، ۲۵].



شکل ۱- طیف مادون قرمز الف) کربن فعال خام و ب) کربن فعال اسیدشویی شده و ج) کامپوزیت هتروپولی‌اکسومتالات داسون/کربن فعال

طیف FTIR کربن فعال اسیدشویی شده، پیک کوچکی در عدد موج 1715 cm^{-1} را نشان می‌دهد که معمولاً به ارتعاشات کششی کربونیل (C=O) در گروه‌های کتون، آلدهید و نیز گروه‌های کربوکسیل نسبت داده می‌شود و ظاهر شدن آن بعد از اسیدشویی قابل ملاحظه است. پیک نسبتاً پهنی که در محدوده 1000 تا 1300 cm^{-1} با مقدار بیشینه آن در حدود 1120 cm^{-1} قرار دارد، معمولاً در اکسیدهای کربن مشاهده شده و به فرم ارتعاشی C-O در اسیدها، الکل‌ها، فنول‌ها و گروه‌های اتر و یا استرها نسبت داده می‌شود و نشان‌دهنده وجود گروه‌های عاملی ذکر شده بر روی سطح کربن فعال می‌باشد. بنابراین بر اساس مطالب ذکر شده، عامل‌دار شدن کربن فعال با استفاده از اسیدنیتریک و وجود گروه‌های عاملی آبدوست بر سطح کربن فعال تایید می‌گردد [۲۴، ۲۶].

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، پلی‌اکسومتالات داسون ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$) نوارهای جذبی را در عدد موج‌های 1080 cm^{-1} مربوط به فرم کششی P-O، در 985 cm^{-1} مربوط به فرم کششی پیوند تنگستن و اکسیژن‌های انتهایی W=O، در 889 cm^{-1} مربوط به فرم کششی W-O_c-W در مورد اکسیژن‌های مشترک در گوشه‌ها بین گروه‌های WO₆ و نوار جذبی 810 cm^{-1}

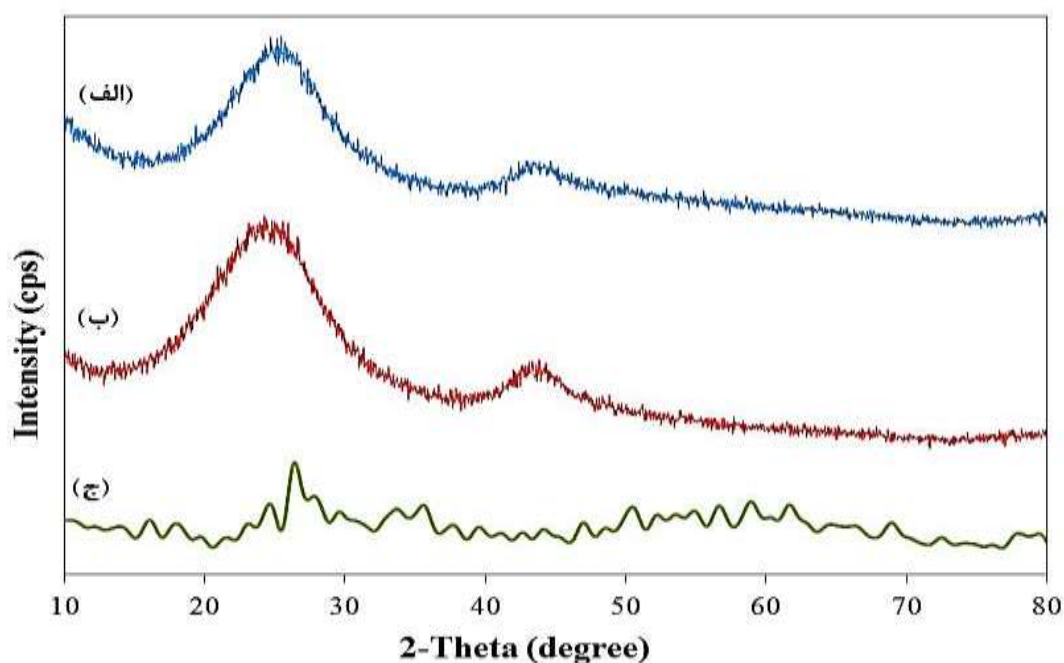
که بیانگر فرم کششی W-O_e-W در مورد اکسیژن‌های مشترک در لبه‌ها بین گروه‌های WO₆، را نشان می‌دهد. بررسی طیف FTIR کامپوزیت داسون/کربن فعال وجود نوارهای جذبی هتروپلی اکسومتالات داسون را با اندکی تغییر اثبات می‌کند؛ این موضوع نشان‌دهنده آن است که ساختار و شکل هندسی داسون بر روی کربن فعال حفظ شده است [۲۷].

جدول ۱- نوارهای جذبی طیف FTIR هتروپلی اکسومتالات داسون و نیز کامپوزیت آن با کربن فعال [۲۷].

نمونه	$\nu_{as} (P-O)$	$\nu_{as} (W=O)$	$\nu_{as} (W-O_c-W)$	$\nu_{as} (W-O_e-W)_{Edge}$
هتروپلی اکسومتالات داسون	۱۰۸۰	۹۸۵	۸۸۹	۸۱۰
کامپوزیت داسون/کربن فعال	۱۰۷۵	۹۷۶	۸۹۳	۸۱۲

۳-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۲، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) کامپوزیت هتروپلی اکسومتالات داسون/کربن فعال، کربن فعال اسیدشویی شده و همچنین هتروپلی اکسومتالات داسون را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌گردد، الگوی پراش پرتو ایکس داسون قرار گرفته بر پایه کربن فعال مشابه با الگوی XRD کربن فعال به عنوان یک ماده بی‌شکل می‌باشد. هیچ پیک آشکاری از پیک‌های فاز کریستالی داسون در این طیف دیده نمی‌شود. بر اساس این نتایج، می‌توان عنوان کرد که کلاسترهای هتروپلی اکسومتالات داسون به میزان گسترده‌ای بر روی سطح کربن فعال (تشکیل یک حالت غیر کریستالی) و یا درون میکروکانال‌های کربن فعال پخش شده‌اند. این موضوع برهم‌کنش بسیار قوی میان کلاسترهای داسون و پایه کربن فعال را نشان می‌دهد.



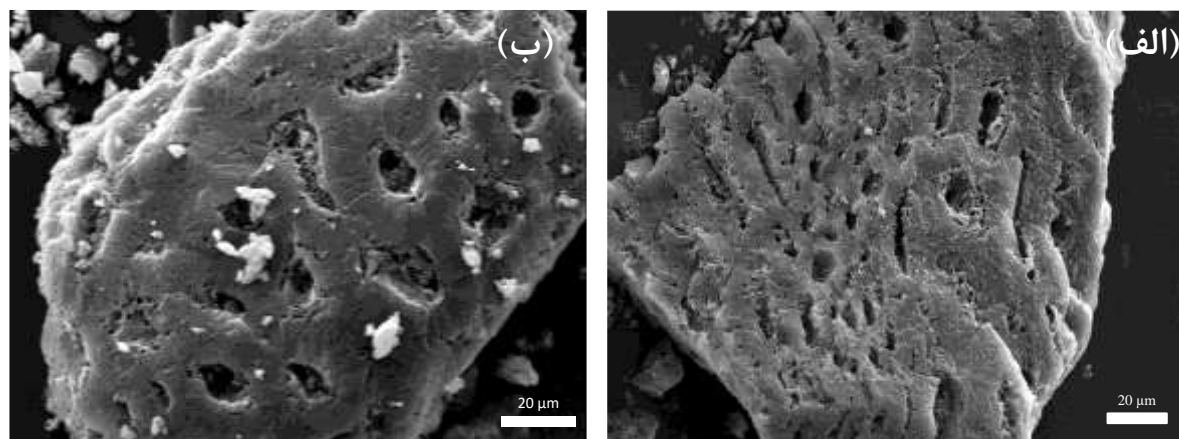
شکل ۲- آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به (الف) کامپوزیت هتروپلی اکسومتالات داسون/کربن فعال و (ب) کربن فعال اسیدشویی شده و (ج) هتروپلی اکسومتالات داسون

۳-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی حضور و قرارگیری کلاسترهای هتروپلی اکسومتالات داوسون بر روی پایه کربن فعال و نیز نحوه پراکندگی این کلاسترها بر روی کربن فعال از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۳ الف تصویر کربن فعال و شکل ۳ ب تصویر قرارگیری کلاسترهای داوسون بر روی کربن فعال در کامپوزیت Dawson/AC با بزرگنمایی ۲۰۰۰ را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل دیده می‌شود، ذرات پلی اکسومتالات داوسون به شکل توده‌های سفیدرنگ در اندازه‌های مختلف از چند میکرومتر تا مقادیری در مقیاس نانومتر، به شکل ناهمگنی بر روی پایه کربنی پخش شده‌اند.

۳-۴- بررسی عملکرد کاتالیستی داوسون/کربن فعال

آزمایش‌های لازم به منظور بررسی عملکرد کاتالیستی، در شرایط دمایی 250°C به مدت ۱۲۰ دقیقه و با استفاده از سیستم دوفازی سوخت‌مدل-استونیتریل با مقدار اولیه دی‌بنزوتیوفن ۵۰۰ ppm و نسبت مولی اکسیژن به سولفور (O/S) برابر با ۱۰، انجام شد. مقدار کاتالیست نیز برابر با ۰/۵ درصد وزنی (wt%) از سوخت مدل یا به عبارت دیگر 0.5 g cat/ g F انتخاب شد.



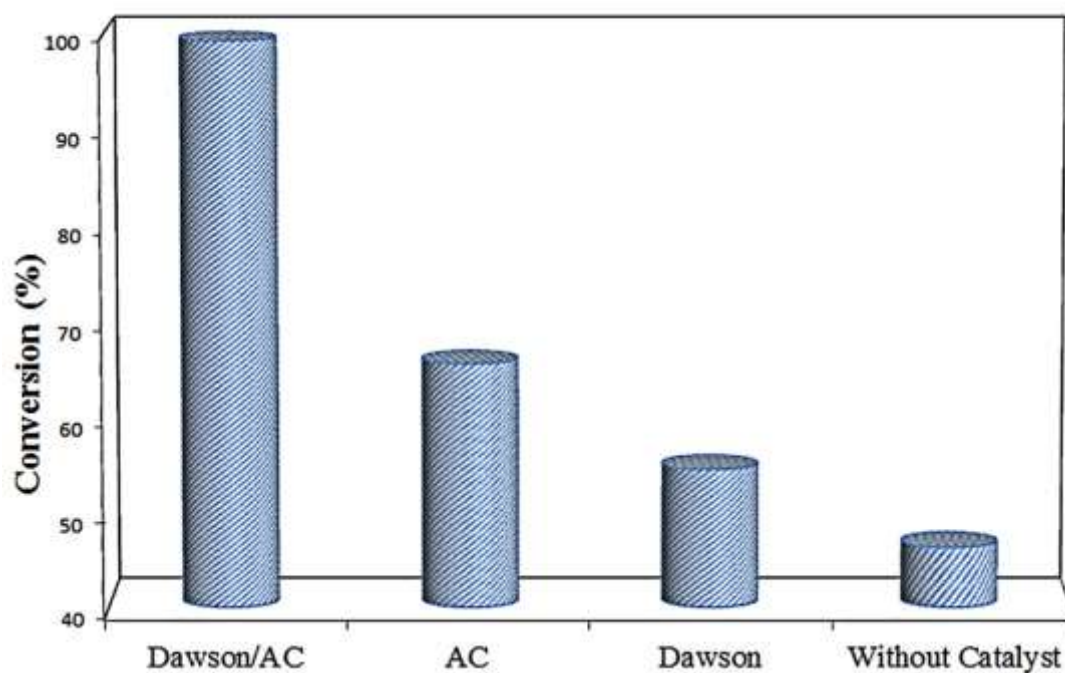
شکل ۳ - تصویر SEM از الف) کربن فعال و ب) کاتالیست Dawson/AC

با توجه به شکل ۴، در ابتدا آنالیزی به منظور بررسی اثر بارگذاری هتروپلی اکسومتالات داوسون بر روی کربن فعال به عنوان کاتالیست در حذف اکسایشی دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل انجام گرفت. همان گونه که مشخص است کاتالیست داوسون/کربن فعال به عنوان کاتالیستی ناهمگن در سولفورزدایی اکسایشی، دارای عملکردی در حدود ۵۰ درصد بهتر از هتروپلی اکسومتالات اسیدی به عنوان کاتالیستی همگن و در حدود ۳۵ درصد بهتر از کربن فعال می‌باشد. علاوه بر این، کاتالیست داوسون/کربن فعال دارای قابلیت حذف دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل، به مقداری در حدود ۹۹٪ در دمای محیط و در مدت ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. بنابراین، ترکیب هتروپلی اکسومتالات داوسون و کربن فعال دارای اثری همکاری‌کننده^{۱۸} در فرآیند سولفورزدایی

¹⁸ Synergistic effect

اکسایشی می‌باشد. بکارگیری کربن فعال به عنوان پایه برای دوسون دارای دو نقش در فرآیند سولفورزدایی اکسایشی می‌باشد. اولاً، سطح فعال گسترده‌ی کربن فعال سبب افزایش جذب دی‌بنزوتیوفن بر روی کاتالیست شده، در نتیجه احتمال برخورد واکنش‌گرها در هنگام واکنش افزایش خواهد یافت. ثانیاً، از آنجایی که بازپس‌گیری کاتالیست همگن از محیط واکنش سخت و مشکل‌ساز است، قرار گرفتن دوسون بر روی کربن فعال سبب کاهش حلالیت آن در محیط واکنش شده و بازپس‌گیری آن به عنوان یک کاتالیست ناهمگن آسان می‌باشد. لذا، کربن فعال به عنوان یک پایه منحصربه‌فرد برای این ذرات در نظر گرفته می‌شود.

همچنین بر اساس شکل ۴ واضح است که فرآیند سولفورزدایی اکسایشی بدون کاتالیست عملکرد مناسبی ندارد و میزان حذف دی‌بنزوتیوفن در نهایت پس از ۱۲۰ دقیقه به مقدار ۴۶/۳ درصد خواهد رسید. لذا برای حذف کامل ترکیبات سولفوردار، وجود کاتالیست در بهبود سرعت و عملکرد فرآیند سولفورزدایی اکسایشی الزامی است.



شکل ۴- بررسی اثر بارگذاری دوسون بر روی کربن فعال در سولفورزدایی اکسایشی.

شرایط فرآیند: $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، محتوای سولفور اولیه 500 ppm، $O/S=10$ ، مقدار کاتالیست 0.005 g cat/g F

شکل ۵ اثر میزان بارگذاری هتروپلی اکسومتالات دوسون بر روی کربن فعال را نشان می‌دهد. بر این اساس، با افزایش میزان بارگذاری دوسون، عملکرد کاتالیستی کامپوزیت دوسون/کربن فعال افزایش می‌یابد. با افزایش میزان بارگذاری از مقدار ۱۵ درصد به ۲۰ درصد، افزایش عملکرد کاتالیست دوسون/کربن فعال ناچیز است. همچنین کاتالیست دوسون/کربن فعال با میزان بارگذاری ۱۵ درصد از هتروپلی اکسومتالات دوسون دارای قابلیت کاهش دی‌بنزوتیوفن به کمتر از ۱۰ ppm پس از مدت زمان

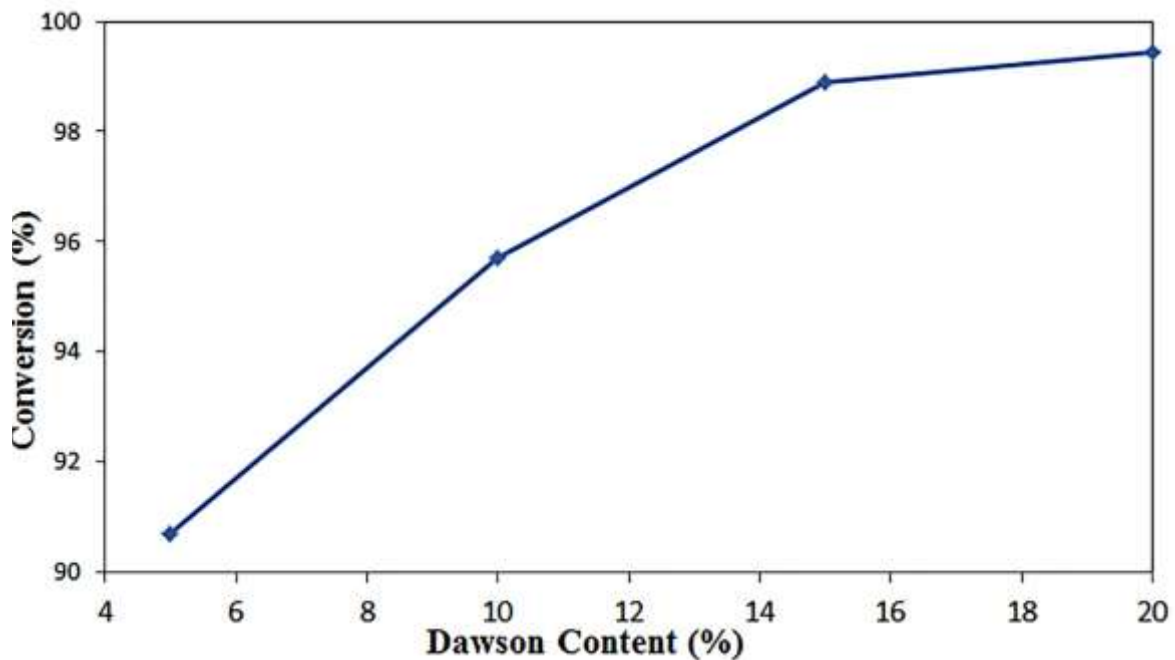
۱۲۰ دقیقه می‌باشد. لذا افزایش بارگذاری داسون بر روی کربن فعال پس از میزان ۱۵ درصد اقتصادی نیست و این میزان به عنوان مقدار بارگذاری مناسب از هتروپلی‌اکسومتالات داسون بر روی کربن فعال در نظر گرفته می‌شود.

۳-۵- بررسی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی

در این بخش به بررسی و بهینه‌سازی سه پارامتر عملیاتی در سولفورزدایی اکسایشی، یعنی دمای واکنش، مقدار کاتالیست مورد نیاز در فرآیند و نیز مقدار اکسند مورد نیاز یا نسبت مولی اکسیژن به سولفور (O/S) در واکنش پرداخته خواهد شد.

۳-۵-۱- اثر دما در فرآیند

شکل ۶ اثر افزایش دما بر فرآیند سولفورزدایی اکسایشی از سوخت مدل برای حذف دی‌بنزوتیوفن را نشان می‌دهد. هرچند کاتالیست داسون/کربن فعال به همراه هیدروژن پراکساید در مدت ۱۲۰ دقیقه، قادر به کاهش دی‌بنزوتیوفن به کمتر از ppm ۱۰ می‌باشد، اما با افزایش دمای واکنش از دمای محیطی (۲۵°C) به ۴۵°C، حذف تقریباً کامل دی‌بنزوتیوفن به مدت ۶۰ دقیقه کاهش می‌یابد. لذا افزایش دما سبب بهبود قابل توجهی در میزان سولفورزدایی از سوخت مدل می‌گردد.



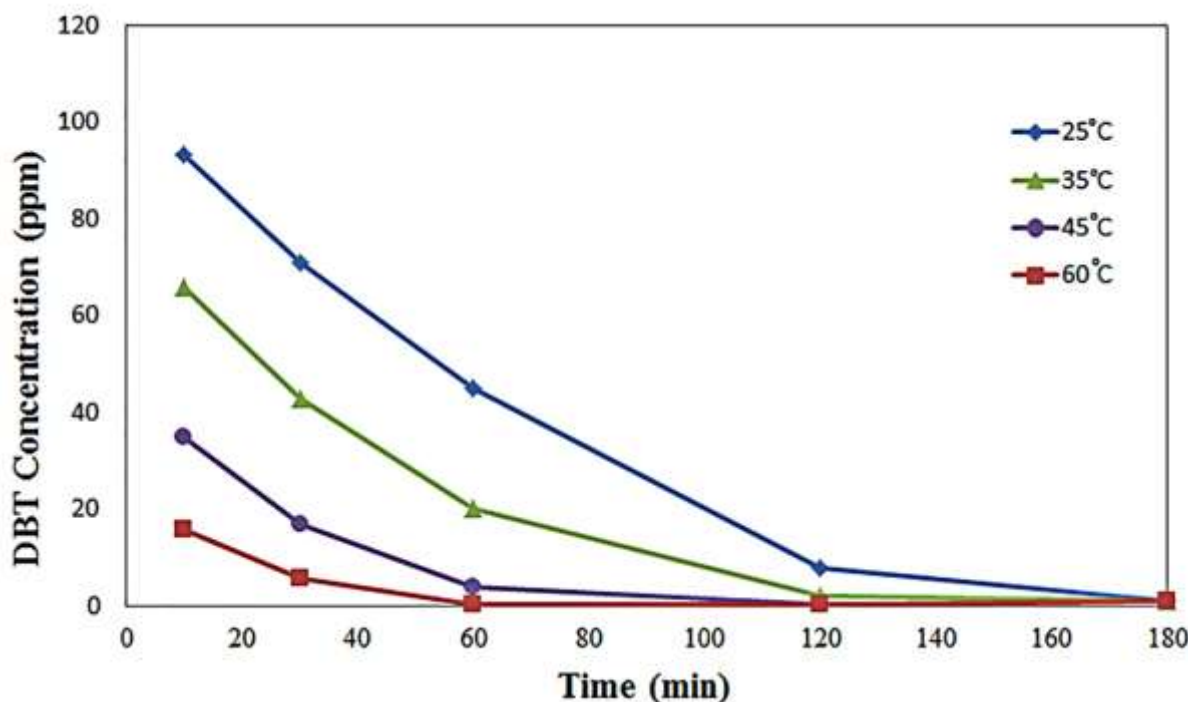
شکل ۵- مقایسه میزان بارگذاری‌های مختلف از کلاستر داسون بر روی کربن فعال.
شرایط فرآیند: T=25C، محتوای سولفور اولیه 500 ppm، O/S= 10، مقدار کاتالیست 0.005 g cat/g F

از طرف دیگر با افزایش دمای واکنش از ۴۵ به ۶۰°C، افزایش قابل توجهی در میزان سولفورزدایی پس از ۶۰ دقیقه مشاهده نمی‌گردد. ضمن اینکه فرآیند سولفورزدایی اکسایشی با استفاده از کاتالیست داسون/کربن فعال در دمای ۴۵°C قادر به کاهش دی‌بنزوتیوفن به کمتر از ۵ ppm در مدت ۶۰ دقیقه می‌باشد. لذا با توجه به مطالب ذکر شده، دمای ۴۵°C به عنوان دمای بهینه

برای انجام سولفورزدایی با استفاده از کاتالیست داسون/کربن فعال انتخاب می‌گردد که این مقدار کمتر از مقدار بهینه دمای فرآیند برای تحقیقات با کاتالیست های مشابه می باشد [۳، ۱۷، ۲۸].

۳-۵-۲- اثر مقدار اکسنده یا نسبت مولی O/S

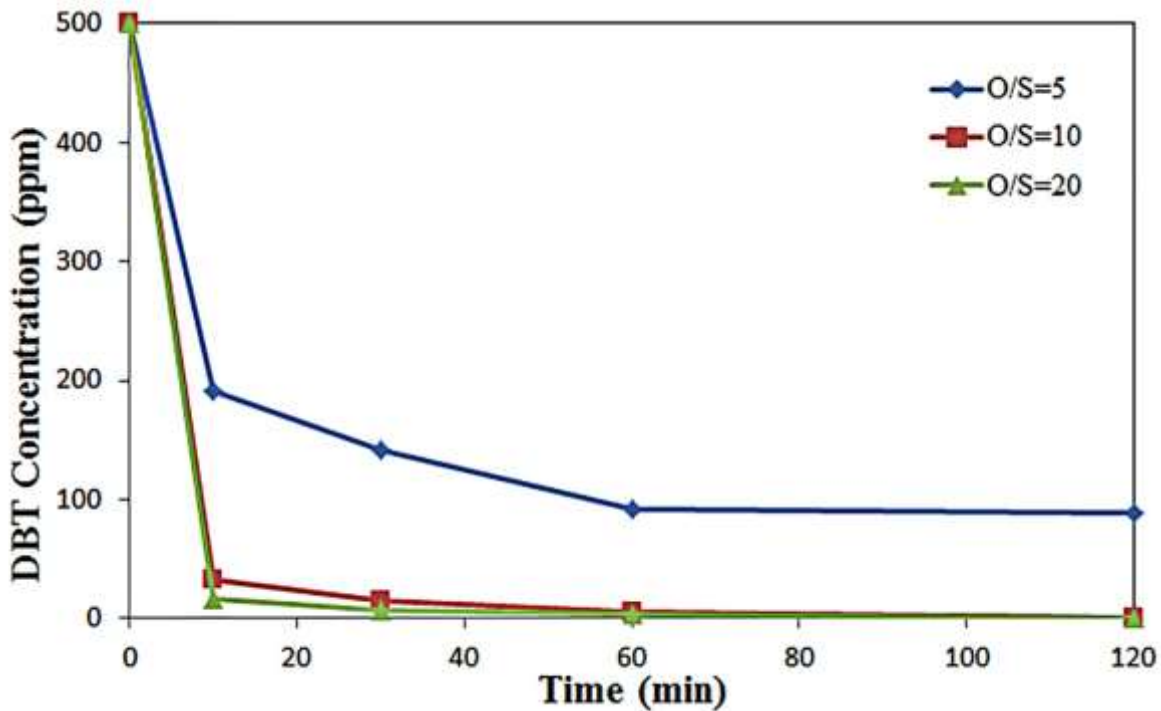
یکی از فاکتورهای اصلی در سولفورزدایی اکسایشی، میزان اکسنده (H_2O_2) استفاده شده در فرآیند است. به عنوان یک قاعده کلی در مورد یک واکنش شیمیایی با واکنش گرهای چندگانه، افزایش غلظت هر کدام از واکنش گرها منجر به افزایش تبدیل سایر واکنش گرها به همراه افزایش سرعت واکنش خواهد شد. بر اساس استوکیومتری واکنش، هر یک مول دی‌بنزوتیوفن، با مصرف ۲ مول هیدروژن پراکساید به محصول واکنش یعنی دی‌بنزوتیوفن سولفون ($DBTO_2$) تبدیل می‌گردد. شکل ۷ اثر مقادیر مختلف هیدروژن پراکساید یا نسبت‌های مختلف O/S را در سولفورزدایی اکسایشی از سوخت مدل در حضور کاتالیست داسون/کربن فعال را نشان می‌دهد.



شکل ۶- بررسی اثر دما در فرآیند. شرایط فرآیند: محتوای سولفور اولیه 500 ppm، O/S= 10، مقدار کاتالیست برابر با 0.005 g cat/g F

با توجه به شکل ۷، میزان سولفورزدایی اکسایشی با افزایش میزان اکسنده یا نسبت مولی O/S افزایش یافته است. میزان سولفورزدایی زمانی که نسبت O/S برابر با ۵ می‌باشد، به مقداری در حدود ۸۸ درصد خواهد رسید و این مقدار پس از ۱۲۰ دقیقه تغییر چندانی نخواهد داشت. زمانی که نسبت مولی O/S برابر با ۱۰ می‌باشد، میزان سولفورزدایی پس از ۶۰ دقیقه به مقداری بیشتر از ۹۹٪ خواهد رسید. با توجه به شکل ۶، افزایش بیشتر در میزان هیدروژن پراکساید مصرفی، سبب تغییر قابل توجهی در میزان سولفورزدایی نخواهد شد. در سیستم اکسیداسیون، دو واکنش رقابتی یعنی اکسیداسیون دی‌بنزوتیوفن به

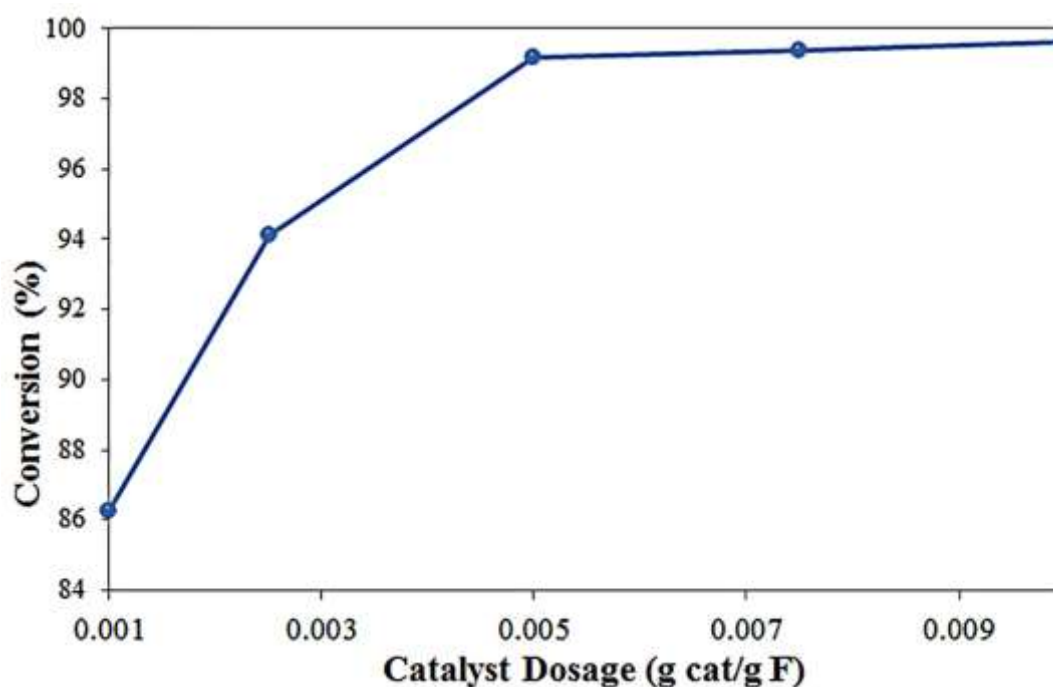
وسیله H_2O_2 و تجزیه خودبه‌خودی و بی‌فایده‌ی هیدروژن‌پراکساید وجود دارد. زمانی که نسبت مولی O/S از مقدار ۱۰ فراتر می‌رود، آب تولید شده از طریق فرآیند ODS و نیز تجزیه‌دمایی که سبب ممانعت از انجام واکنش ODS می‌گردد، از افزایش میزان سولفورزدایی جلوگیری خواهد کرد. بنابراین نسبت مولی O/S برابر با ۱۰ به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. این در حالی است که مقدار بهینه نسبت مولی O/S برای کاتالیست $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/AC$ و برای بازدهی ۷۰/۵٪ در دمای $60^\circ C$ به مقدار ۲۰ گزارش شده است [۳].



شکل ۷- بررسی اثر مقدار اکسنده در فرآیند. شرایط فرآیند: $T=45^\circ C$ ، محتوای سولفور اولیه 500 ppm، مقدار کاتالیست 0.005 g cat/g F

۳-۵-۳- اثر مقدار کاتالیست

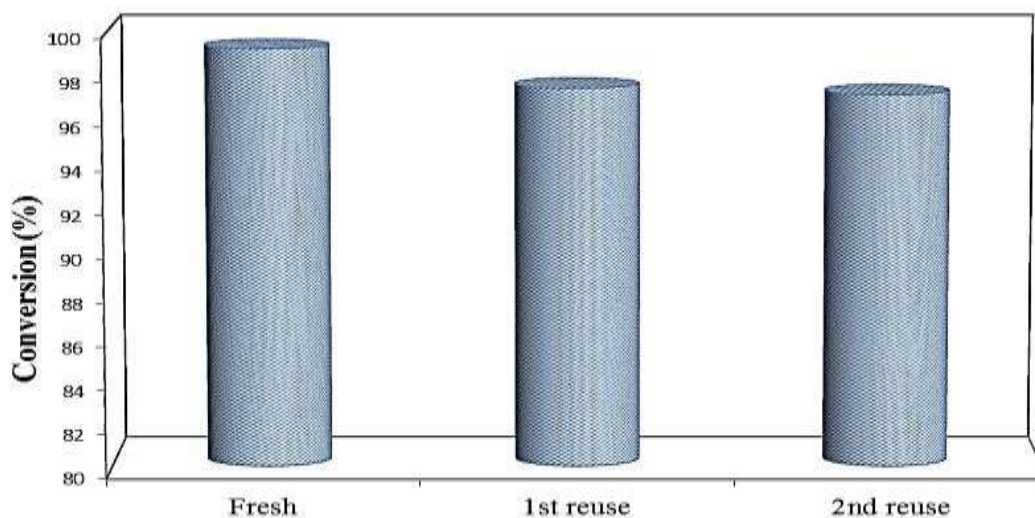
به طور کلی، مقدار کاتالیست استفاده‌شده در یک فرآیند، فاکتوری مهم به منظور ارزیابی اقتصادی یک کاتالیست جدید محسوب می‌گردد. در این بخش اثر مقدار کاتالیست در اکسیداسیون دی‌بنزوتیوفن با استفاده از کامپوزیت Dawson/AC و در دمای $45^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۵ g cat/g F، افزایش قابل توجهی در میزان تبدیل دی‌بنزوتیوفن مشاهده می‌گردد. افزایش مقدار کاتالیست بیش از این مقدار سبب افزایش چشم‌گیری در میزان سولفورزدایی نمی‌گردد. بنابراین بکاربردن مقداری بیش از ۰/۰۰۵ g cat/g F به لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نبوده و این مقدار به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. این در حالی است که مقدار بهینه کاتالیست برای حصول بازده‌ای مشابه برای کاتالیست $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/MWNT$ و نیز حصول بازده‌ای کمتر برای کاتالیست $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/AC$ در دمای $60^\circ C$ در حدود ۰/۰۱ g cat/g F گزارش شده است [۳].



شکل ۸- بررسی اثر مقدار کاتالیست در فرآیند. شرایط فرآیند: $T=45^{\circ}\text{C}$ ، محتوای سولفور اولیه 500 ppm، $O/S=10$

۳-۶- پایداری و قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست

به منظور درک بهتر از ویژگی‌های کاتالیست دوسون/کربن فعال، لازم است تا پایداری و استفاده مجدد از این کاتالیست مورد مطالعه قرار گیرد. به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست دوسون/کربن فعال در سولفورزدایی اکسایشی، پس از انجام فرآیند تحت شرایط بهینه در مدت زمان ۶۰ دقیقه و جداسازی فازهای استونیتریل و اکتان نرمال، کاتالیست یکبار استفاده شده از فاز استونیتریل با استفاده از سانتریفوژ خارج می‌گردد. پس از شستشوی آن با استفاده از اتانول و فرارگرفتن تحت فرآیند کلسینه شدن به مدت ۱۸۰ دقیقه، کاتالیست دوسون/کربن فعال مجدداً در فرآیند سولفورزدایی اکسایشی مطابق با مرحله اول استفاده می‌شود. در ارزیابی کاتالیست دوسون/کربن فعال با ۲ بار استفاده مجدد از آن، کاتالیست بازیابی شده تنها با کاهش ناچیزی در میزان بازده سولفورزدایی در مقایسه با کاتالیست تازه، عملکرد کاتالیستی قابل قبولی ارائه کرد. این نتایج در شکل ۹ ارائه شده است.



شکل ۹- بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست داسون/کربن فعال

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، هتروپلی اکسومتالات داسون با استفاده از روش اشباع سازی بر روی پایه کربن فعال بارگذاری شده و کامپوزیت داسون/کربن فعال تهیه و سنتز شد. به منظور بررسی شکل گیری کامپوزیت داسون/کربن فعال از آنالیز طیف مادون قرمز، پراش اشعه ایکس و نیز میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد و وجود کلاسترهای هتروپلی اکسومتالات داسون بر روی کربن فعال بدون هیچ تغییری در ساختار آن تایید شد. پس از تهیه کامپوزیت داسون/کربن فعال، به منظور بررسی عملکرد کاتالیستی این کامپوزیت در حذف دی بنزوتیوفن از سوخت مدل، تست های سولفورزدایی اکسایشی با استفاده از هیدروژن پراکساید در حضور کامپوزیت داسون/کربن فعال انجام گرفت. نتایج نشان داد که بارگذاری هتروپلی اکسومتالات داسون بر روی کربن فعال به دلیل افزایش میزان جذب ترکیبات سولفوردار سبب بهبود عملکرد کاتالیستی آن تا حدود ۵۰ درصد خواهد شد. همچنین، میزان بارگذاری از هتروپلی اکسومتالات داسون بر پایه کربن فعال به مقدار ۱۵٪ در نظر گرفته شد. بررسی و بهینه سازی سه پارامتر عملیاتی در سولفورزدایی اکسایشی، یعنی مقدار کاتالیست مورد نیاز در فرآیند، دمای واکنش و نیز نسبت مولی اکسیژن به سولفور (O/S) در واکنش (مقدار اکسند مورد نیاز) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج، بازده سولفورزدایی از سوخت مدل حاوی ۵۰۰ ppm دی بنزوتیوفن به عنوان یک ترکیب سولفوردار پایدار و نیز با استفاده از کاتالیست Dawson/AC در شرایط بهینه یعنی در دمای ۴۵°C و با نسبت مولی O/S برابر با ۱۰، مقدار کاتالیست برابر با ۰/۰۰۵ g cat/g F و در مدت زمان ۶۰ دقیقه، به مقدار ۹۹/۲٪ تعیین شد. در بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست داسون/کربن فعال، نمونه بازیابی شده تنها با کاهش ناچیزی در بازده سولفورزدایی، عملکرد قابل قبولی ارائه کرد.

۵- تشکر و قدردانی

از شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده های نفتی ایران به خاطر حمایت مالی از این پروژه تشکر می گردد.

۵-مراجع

- [1] R. Abro, S. Gao, X. Chen, G. Yu, A.A. Abdeltawab, S.S. Al-Deyab, *J. Braz. Chem. Soc.* **27** (2016) 998.
- [2] T. Endo, H. Yagoh, K. Sato, K. Matsuda, K. Hayashi, I. Noguchi, K. Sawada, *Atmos. Environ.* **45** (2011) 1259.
- [3] R. Wang, F. Yu, G. Zhang, H. Zhao, *Catal. Today* **150** (2010) 37.
- [4] W. Trakarnpruk, K. Rujiraworawut, *Fuel Process. Technol.* **90** (2009) 411.
- [5] V. Berti, A. Iannibello, *Staz. Speriment. Combust*, Milan (1975).
- [6] S.G. McKinley, R.J. Angelici, *Chem. Commun.* (2003) 2620.
- [7] Y. Shiraishi, *Chem. Commun.* **14** (2001) 1256.
- [8] Z. Avakh, M. Shadman Lakmehsari, B. Farajmand, M.A. Rezvani, *J. Appl. Chem.* **16** (2020) 9. in Persian.
- [9] D. Liu, Louisiana State University, 2010.
- [10] Z. Feng, Y. Zhu, Q. Zhou, Y. Wu, T. Wu, *Mater. Sci. Eng. B* **240** (2019) 85.
- [11] R. Wang, G. Zhang, H. Zhao, *Catal. Today* **149** (2010) 117.
- [12] Q. Tang, S. Lin, Y. Cheng, S. Liu, J.-R. Xiong, *Ultrason. Sonochem.* **20** (2013) 1168.
- [13] R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka, *Appl. Surf. Sci.* **377** (2016) 30.
- [14] L. Qin, Y. Zheng, D. Li, Y. Zhou, L. Zhang, Z. Zuhra, *Fuel* **181** (2016) 827.
- [15] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, *Energy Fuels* **15** (2001) 1535.
- [16] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Appl. Catal., A* **219** (2001) 267.
- [17] Y. Zhu, M. Zhu, L. Kang, F. Yu, B. Dai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **54** (2015) 2040.
- [18] J. Qiu, G. Wang, Y. Zhang, D. Zeng, Y. Chen, *Fuel* **147** (2015) 195.
- [19] M.A. Rezvani, M. Shaterian, M. Aghmashe, *J. Appl. Chem.* **14** (2019) 167. in Persian.
- [20] M. Zhang, W. Zhu, S. Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, Q. Wang, *Chem. Eng. J.* **220** (2013) 328.
- [21] L. Liu, Y. Zhang, W. Tan, *Front. Chem. Sci. Eng.* **7** (2013) 422.
- [22] Z. Han, Y. Zhao, J. Peng, A. Tian, Y. Feng, Q. Liu, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1386.
- [23] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, S. Parres-Esclapez, J. Maciá-Agulló, *Micropor. Mesopor. Mat.* **44** (2008) 115.
- [24] R.H. Hesas, A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, J. Sahu, *BioResources* **8** (2013) 2950.
- [25] S. Yakout, G.S. El-Deen, *Arab. J. Chem.* **9** (2011) S1155.
- [26] S. Mopoung, P. Moonsri, W. Palas, S. Khumpai, *Sci. World J.* 2015 (2015).
- [27] L.E. Briand, H.J. Thomas, G.T. Baronetti, *Appl. Catal., A* **201** (2000) 191.
- [28] F. Banisharif, M. Dehghani, M.d.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, *Catal. Today* **333** (2019) 219.