اولین همایش ملی نوآوری در صنایع سبز
کداختصاصی: ۰۲۲۳۰-۶۵۳۴۷
دانشگاه مازندران
صنایع سبز

به کارگیری فوتوکاتالیست سه‌تایی BiOI/CeO_2/NaY zeolite در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی برای حذف ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن و تولید سوخت پاک

امیرحسین چیتگر، سید رضا شعبانیان[۱]، قاسم دشت‌پیما، مریم نیکزاد

[۱] گروه طراحی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران (Shabanian@nit.ac.ir)

چکیده. در این مطالعه، به منظور کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی از کامپوزیت سه‌تایی BiOI/CeO_2/NaY zeolite طی فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی جهت حذف ترکیبات گوگردی موجود در مدل سوخت بنزینی استفاده شد. به منظور افزایش عملکرد کاتالیست در فرآیند گوگردزدایی یون سریم بر روی نمونه BiOI/NaY zeolite تلقیح شد. هم‌چنین، به منظور شناخت ساختار و تعیین عملکرد نمونه‌های سنتز شده از آنالیزهای XRD، FT-IR، BET و UV-Spectrophotometry استفاده شد. در نهایت، نمونه سه‌تایی سنتز شده توانست بعد از ۳۰ دقیقه با تولید گونه‌های فعال سوپراکسید و هیدروکسیل در فرآیند، ۹۳٫۳٪ از ترکیب گوگردی موجود در سوخت را حذف کند.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، گوگردزدایی اکسایشی، BiOI/CeO_2/NaY zeolite، مدل سوخت بنزینی، نور مرئی.

۱. مقدمه

با توجه به توسعه سریع صنعت، کیفیت زندگی مردم به طور مداوم در حال بهبود است و نیاز به وسایل نقلیه به طور چشمگیری افزایش یافته است و هم‌چنین، نیاز به مصرف سوخت به ویژه بنزین روند صعودی دارد. با این حال، احتراق ناقص بنزین در موتور اتومبیل‌ها مواد مضر زیادی مانند اکسیدهای گوگرد (SO_x) را منتشر می‌کند که می‌تواند باعث آلودگی هوا، گرمایش هوای کره زمین، باران اسیدی و مشکلات دیگری که هم به محیط‌زیست آسیب می‌رساند و هم سلامت انسان را تهدید می‌کند. بنابراین، برای کاهش مشکلات ناشی از احتراق سوخت و دستیابی به حذف کارآمد گوگرد از سوخت، استانداردهای کیفیت سوخت در سراسر جهان به امید دستیابی واقعی به تولید سبز سوخت با گوگرد کم یا حتی بدون گوگرد تعیین شده است. در حال حاضر، گوگردزدایی هیدروژنی یکی از روش‌های پیشرو گوگردزدایی در صنعت پالایش است. اما این فناوری باید در شرایط دمای بالا و فشار بالا محقق شود. بنابراین هزینه عملیاتی نسبتاً بالایی دارد. به همین منظور، محققان شروع به تمرکز بر روی برخی از استراتژی‌های گوگردزدایی غیرهیدروژنی کرده‌اند، مانند گوگردزدایی جذبی، گوگردزدایی زیستی، گوگردزدایی استخراجی و گوگردزدایی اکسایشی [۱]. در این میان، گوگردزدایی اکسایشی به دلیل شرایط عملیاتی ملایم از قبیل دما و فشار نسبتاً پایین، عدم مصرف هیدروژن و قابلیت حذف تمامی ترکیبات گوگردی موجود در سوخت نسبت به سایر روش‌های گوگردزدایی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در میان فناوری‌های مختلف گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی توجه زیادی را از سوی محققان به خود جلب کرده است، زیرا به عنوان روشی شناخته می‌شود که تحت نور مرئی انجام می‌شود و با استفاده از قابلیت فوتوکاتالیست الکترون-حفره تولید می‌کند تا با به وجود آوردن گونه‌ی فعال در واکنش با ترکیب گوگردی بتواند پیوندهای موجود در ترکیب گوگردی را شکسته و به مواد کم‌خطرتر تبدیل کند [۲]. به همین دلیل

گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی به عنوان روشی سبز و ایمن شناخته می‌شود که می‌تواند به طور مؤثر گوگرد موجود در سوخت را حذف کند.

بیسموت اکسی یدید (BiOI) نوع جدیدی از مواد نیمه هادی است و متعلق به خانواده ترکیبات بیسموت می‌باشد. هم‌چنین BiOI، به دلیل ساختار لایه‌ای خاص و شکاف باند باریک (۱٫۶-۱٫۹ eV)، غیرسمی بودن، ارزان بودن، میزان پایین بازترکیبی الکترون-حفره، قابلیت بالا در حفظ الکترون در نوار رسانش و توانایی بالا در جداسازی حامل‌های بار برای انتقال عملکرد فوتوکاتالیستی فوق‌العاده‌ای از خود نشان داده است [۳]. زئولیت‌ها کانی‌هایی هستند که عمدتاً از آلومینوسیلیکات‌ها تشکیل شده‌اند. آنها شبکه‌های کریستالی هستند که حاوی اکسیژن و آلومینیوم یا سیلیس در یک ساختار سه بعدی هستند. از آنجایی که زئولیت‌ها دارای ریز منافذ منظم و خواص منحصربه فرد هستند، کاربردهای زیادی در گوگردزدایی و فرآیندهای کاتالیزوری دارند. در میان انواع مختلف زئولیت‌ها، زئولیت NaY برای گوگردزدایی از جذابیت خاصی برخوردار است، زیرا دارای منافذ سه بعدی فاجازیتی مانند داشتن سطح BET بالا و سایت‌های اسیدی فراوان در آن است [۴]. زئولیت‌های تبادل یونی به دلیل افزایش گزینش‌پذیری و ظرفیت جذب در شرایط محیطی به طور گسترده برای جذب ترکیبات مختلف گوگرد مورد مطالعه قرار گرفته اند. استفاده از یون فلزی سریم برای تلقیح به جاذب برای افزایش عملکرد گوگردزدایی استفاده شد. به طور کلی، هدف از تبادل یونی و اشباع، افزایش ظرفیت جذب ترکیبات گوگردی است که با تلقیح یون سریم به جاذب پیوندهایی مانند کمپلکس یا مستقیم بین آنها، تقویت می‌شوند [۵].

در این مطالعه، فوتوکاتالیست دوتایی BiOI/NaY zeolite با استفاده از روش هیدروترمال با موفقیت سنتز شد و طی فرآیندی یون فلزی سریم بر روی آن تلقیح شد تا فوتوکاتالیست سه‌تایی $BiOI/CeO_2/NaY$ zeolite حاصل شود و خصوصیات آن برای اولین بار بررسی شود. با استفاده از نور مرئی و طی فرآیند فوتوکاتالیستی عملکرد ترکیب سه‌تایی سنتز شده به منظور حذف ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن از مدل سوخت مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. هم‌چنین، ساختار ناهمگون سه‌تایی یادشده با افزایش مکان فعال، جذب فوتون بیشتر و تولید الکترون-حفره توانست با تولید میزان مناسبی از گونه‌های فعال پیوندهای موجود در ترکیبات گوگردی شکسته شد تا در نهایت، مدل سوخت اولیه حاوی میزان بالای ترکیبات گوگردی با استفاده از فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی به یک سوخت پاک تبدیل شود [۶].

۲. مواد و روش

۱.۲. مواد

بیسموت نیترات ۵ آبه (۹۹٪)، سریم نیترات ۶ آبه (۹۹٪)، زئولیت NaY (۹۹٪)، اکتان نرمال (۹۹٫۵٪)، دی‌بنزوتیوفن (۹۹٪)، پتاسیم یدید (۹۹٫۹٪)، اتانول (۹۹٪) و استونیتریل (۹۹٫۹٪) که همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

۲.۲. روش سنتز BiOI/NaY zeolite

سنتز کامپوزیت BiOI/NaY zeolite به روش هیدروترمال انجام شد که ابتدا محلول A با ترکیب بیسموت نیترات و ۳۰ میلی‌لیتر اتانول آماده شد. سپس، محلول B با ترکیب حاوی مقدار مشخصی از پتاسیم یدید را با ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و تدریجاً محلول B به محلول A اضافه می‌شود. سپس ۱٫۵ گرم از زئولیت در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به مخلوط A و B اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه محلول بدست آمده، تحت اولتراسونیک یکنواخت شد. در نهایت، محلول به اتوکلاو تفلونی منتقل شد تا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰درجه سانتی‌گراد عملیات خشک‌شدن انجام شود. بعد از رسیدن دمای محلول به دمای محیط، عملیات فیلتراسیون انجام شد و با آب مقطر و اتانول چندین بار شست‌وشو داده شد و دو مرتبه دوغاب بدست آمده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۲].

۳.۲. تلقیح یون سریم

به منظور انجام فرآیند تلقیح یون سریم بر روی کامپوزیت دوتایی BiOI/NaY zeolite، ابتدا ۱/۵ گرم از کامپوزیت دوتایی در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی مقدار مشخصی از یون سریم به مدت ۳۰ دقیقه حل شد. سپس، محلول به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ دجه سانتی‌گراد در حمام روغن قرار داده شد. درنهایت، ۱۲ ساعت در ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک و به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با جریان هوا کلسینه شد [۱].

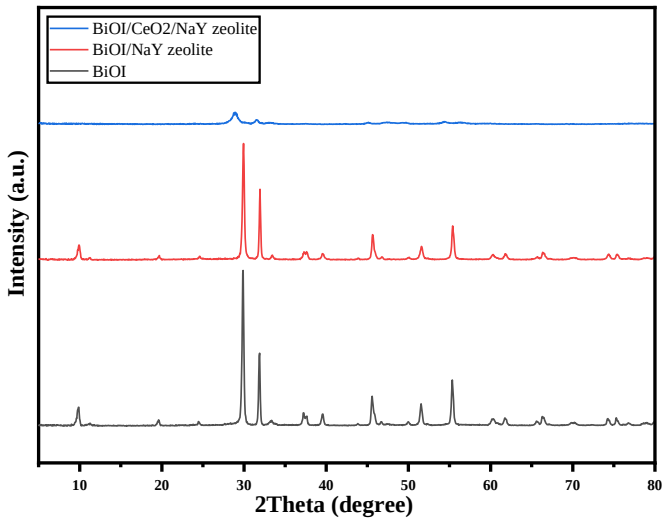
۴.۲. عملکرد گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی

عملکرد فوتوکاتالیستی کامپوزیت سنتز شده بر پایه بیسموت در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی با آماده‌سازی محلول ۵۰ میلی‌لیتر از سوخت اکتان نرمال که حاوی مقادیر مشخص از ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن می‌باشد، شروع می‌شود. ابتدا، مقدار ۵۰ میلی‌گرم از کامپوزیت سنتز شده به محلول اضافه می‌شود و حین هم خوردن روی استیرر فضای تاریک جهت رسیدن به تعادل جذب و دفع فراهم می‌شود. بعد از ۳۰ دقیقه، هوا به داخل بشر تزریق می‌شود و لامپ Osram ۴۰۰ وات به عنوان منبع نور مورد استفاده قرار گرفت. سپس، در فاصله‌ی زمانی مشخص ۵ میلی‌لیتر از محلول را بعد از سانتریفیوژ کردن و برای انجام عملیات استخراج از استونیتریل به عنوان استخراج‌کننده استفاده می‌شود. در نهایت، غلظت ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن در محلول بدست آمده بعد از عملیات استخراج با استفاده از دستگاه UV-Spectrophotometry مورد سنجش قرار می‌گیرد.

۳. نتایج اصلی

۱.۳. XRD

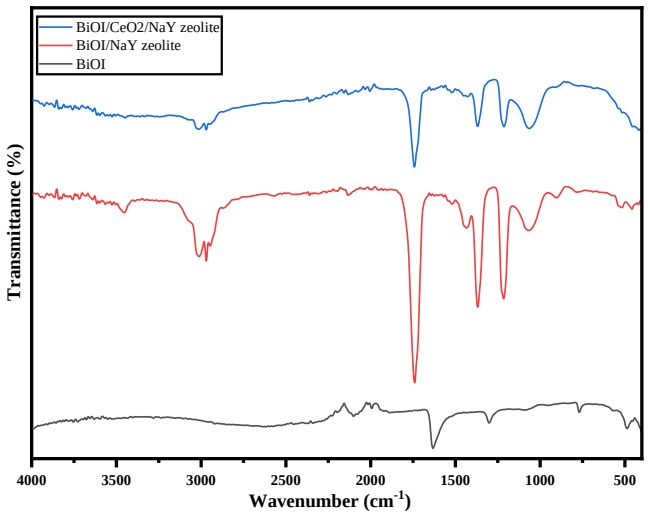
به منظور بررسی پراش اشعه ایکس و ایجاد ساختار کریستالی ماده خالص و ترکیبات سنتز شده از آنالیز XRD استفاده شد. مطابق شکل ۱، پیک‌های با شدت بالا در الگوی پراش اشعه ایکس برای ماده خالص BiOI نشان می‌دهد که حالت کریستالی در این ماده وجود دارد که بعد از ایجاد ساختار دوتایی با ژئولیت شدت پیک‌های اصلی حفظ شده است که نشان‌دهنده استقرار حالت کریستالی ترکیب دوتایی می‌باشد. هم‌چنین، وجود تمامی پیک‌های یادشده در الگوی ترکیب ناهمگون سه‌تایی $BiOI/CeO_2/NaY$ zeolite بعد از تلقیح یون سریم اما با شدت کمتر نشان‌دهنده‌ی سنتز موفقیت‌آمیز این ترکیب می‌باشد [۷].



شکل ۱. الگوهای XRD ماده خالص BiOI و ترکیبات سنتز شده.

FT-IR .۳.۲

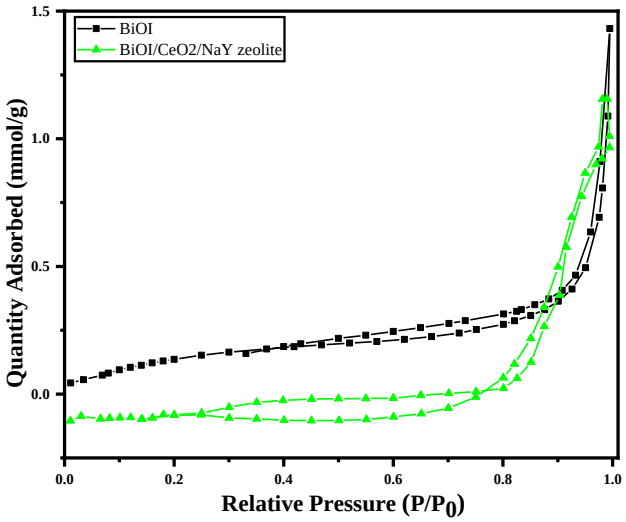
به جهت شناخت ساختار و پیوندهای موجود در ماده خالص BiOI و ترکیبات سنتز شده از آنالیز FT-IR استفاده شد. مطابق شکل ۲، انطباق پیک‌های موجود در ماده خالص BiOI با ترکیب دوتایی BiOI/NaY zeolite نشان می‌دهد که پیوندهای اصلی موجود در ساختار BiOI، اساس ساختار ناهمگون دوتایی یاد شده را تشکیل می‌دهند. هم‌چنین، بعد از تلقیح یون سریم و ایجاد ساختار ناهمگون سه‌تایی BiOI/CeO_2/NaY zeolite تمامی پیک‌های دیده شده در ماده خالص BiOI در ساختار سه‌تایی قرار دارد که این موضوع به شباهت خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ساختار سه‌تایی سنتز شده با نمونه خالص دلالت دارد. در نهایت، وجود پیوندهای اصلی ماده خالص در نمونه سه‌تایی سنتز شده نشان‌دهنده‌ی سنتز ساختار سه‌تایی مؤثر و کارآمد با خواص مشابه ماده خالص می‌باشد [۸].



شکل ۲. الگوهای FT-IR ماده خالص BiOI و ترکیبات سنتز شده.

BET .۳.۳

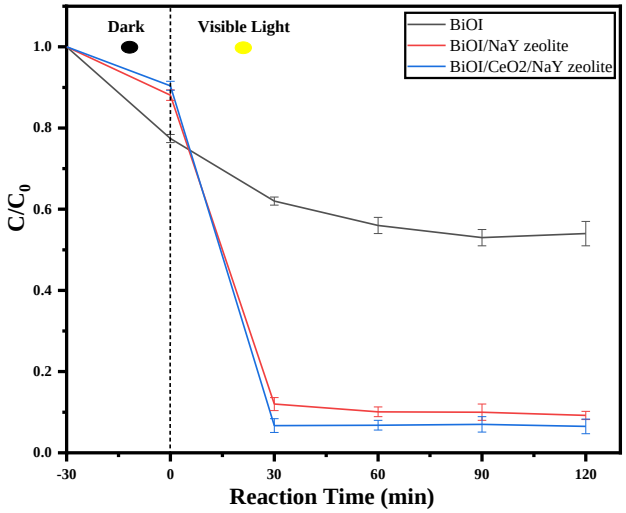
ایزوترم جذب و دفع نیتروژن در شکل ۳، برای ماده خالص BiOI و BiOI/CeO_2/NaY zeolite نشان داده شد. افزایش شدید اولیه در منحنی به جذب گاز نیتروژن در سطح ماده اشاره می‌کند و به دنبال آن یک ناحیه فلات که پر شدن مزوحفره‌ها را نشان می‌دهد. وجود منافذ بزرگ و بیشتر در ساختار سه‌تایی به علت وجود زئولیت NaY باعث شده که حلقه هیسترزیس موجود در نمونه زودتر از ماده خالص BiOI تشکیل شود که این موضوع به خوبی می‌تواند نشان دهد که ساختار متخلخل زئولیت در تشکیل حلقه هیسترزیس و به طور کلی افزایش مکان‌های فعال مؤثر بوده است [۹].



شکل ۳. ایزوترم جذب و دفع نیتروژن ماده خالص BiOI و ترکیبات سنتز شده.

۴.۳. عملکرد گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی

عملکرد ماده خالص BiOI و ترکیبات سنتز شده BiOI/NaY zeolite و $BiOI/CeO_2/NaY$ zeolite در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۴، عملکرد گوگردزدایی ماده خالص BiOI بعد از اضافه کردن ساختار زئولیت NaY و تلقیح یون سریم به طور چشمگیری افزایش داشت. همانطور که در شکل ۴، نشان داده شد بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی، نمونه سه‌تایی $BiOI/CeO_2/NaY$ zeolite توانست ۹۳٫۳٪ از ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن را از ساختار حذف کند که این موضوع می‌تواند به افزودن جاذب زئولیت NaY به ترکیب سه‌تایی به منظور افزایش مکان‌های فعال و تلقیح یون فلزی سریم برای نگه داشتن الکترون در نوار رسانش و هموارسازی روند انتقال حامل‌های بار در ترکیب سه‌تایی تحلیل شود. به طور کلی، استفاده از ساختار متخلخل زئولیت و یون فلزی سریم در کنار ماده خالص BiOI روند تولید گونه‌های فعال هیدروکسیل و سوپراکسید را در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی بهبود بخشیده است که همین امر باعث می‌شود تا ترکیبات گوگردی بیشتری در معرض حذف از سوخت قرار بگیرند [۱۰].



شکل ۴. عملکرد ماده خالص BiOI و ترکیبات سنتز شده در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، عملکرد فوتوکاتالیست سه‌تایی BiOI/CeO_2/NaY zeolite در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی، با استفاده از هوا به عنوان اکسیدکننده برای حذف ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن موجود در مدل سوخت تجزیه و تحلیل شد. ترکیب مورد نظر با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. روش گوگردزدایی اکسایشی فوتوکاتالیستی به عنوان یک روش پیشرو برای حذف ترکیبات گوگردی از مدل سوخت بنزینی در نظر گرفته شد. ساختار ناهمگون سه‌تایی یاد شده توانست ۹۳٫۳٪ از ترکیب گوگردی موجود در مدل سوخت را با غلظت ppm ۵۰۰ در مدت زمان ۳۰ دقیقه حذف کند. در واقع، این فوتوکاتالیست سه‌تایی می‌تواند به عنوان یک دارایی با ارزش در توسعه فناوری‌های پاک در صنعت نفت شناخته شود.

مراجع

1. Dashtpeyma, G. and S.R. Shabanian, Efficient photocatalytic oxidative desulfurization of liquid petroleum fuels under visible-light irradiation using a novel ternary heterogeneous BiVO4-CuO/modified natural clinoptilolite zeolite. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023: p. 115024.

2. Chitgar, A., et al., Optimizing photocatalytic oxidative desulfurization using novel BiOI/B4C heterojunction in the presence of air and visible-light irradiation through response surface methodology (RSM). Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023.

3. Lv, Y., et al., Bisphenol S degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on BiOI/B4C photocatalysts with Z-scheme heterojunction. Chemical Engineering Journal, 2021. 417: p. 129188.

4. Dashtpeyma, G., et al., Effect of desilication of NaY zeolite on sulfur content reduction of gasoline model in presence of toluene and cyclohexene. Chemical Engineering Research and Design, 2022. 178: p. 523-539.

5. Dashtpeyma, G., et al., The investigation of adsorption desulphurization performance using bimetallic CuCe and NiCe mesoporous Y zeolites: Modification of Y zeolite by H4EDTA-NaOH sequential treatment. Fuel Processing Technology, 2022. 235: p. 107379.

6. Maghsoudi, Z., et al., Enhanced adsorption desulfurization performance over modified zeolite clinoptilolite for a model fuel in a competitive process. Research on Chemical Intermediates, 2023: p. 1-37.

7. Jiang, X., et al., Thorny hydrangea-like SnIn4S8/Mn0. 3Cd0. 7S as novel type-II heterojunction photocatalyst to enhance the efficient degradation of imidacloprid. Applied Surface Science, 2023. 617: p. 156632.

8. Baghery, R., et al., Investigation of Various Factors on Iodide Depletion Efficiency in Photocatalytic Water Splitting in Optofluidic Microreactors. Arabian Journal for Science and Engineering, 2022: p. 1-12.

9. Fazaeli, R. and N.E. Fard, Desulfurization of Gasoline Fuel via Photocatalytic Oxidation/Adsorption Using NaX Zeolite-Based under Mild Conditions: Process Optimization by Central Composite Design. Russian Journal of Applied Chemistry, 2020. 93: p. 973 - 982.

10. Hasannia, S., et al., The oxidative desulfurization process performed upon a model fuel utilizing modified molybdenum based nanocatalysts: Experimental and density functional theory investigations under optimally prepared and operated conditions. Applied Surface Science, 2020. 527: p. 146798.

الزامات اخلاقی نگارش مقاله

نویسنده/ ارسال کننده مقاله آقای امیرحسین چیتگر متعهد می‌شود:

– مقاله ارسالی حاصل کار پژوهشی ایشان (و همکاران) بوده و در مواردی که از دستاوردهای تحقیقاتی دیگران استفاده شده، مطابق ضوابط و رویه معمول، مشخصات منابع مورد استفاده درج شده است.

– مقاله ارسالی (یا ترجمه آن) و مقاله‌ای با همپوشانی قابل توجه با این مقاله قبلاً در هیچ مجله و یا کنفرانسی ارائه نشده و به طور همزمان نیز در حال ارزیابی در مجله یا کنفرانس دیگری نیست.

– همه نویسندگان مقاله از کلیه محتویات علمی و نیز ترتیب قرارگیری نام و مشخصات و وابستگی شغلی خود در مقاله آگاهی و رضایت کامل دارند.

– چنانچه هر زمان خلاف موارد فوق و یا بروز هرگونه تقلب یا تخلف پژوهشی در رابطه با این مقاله اثبات شود، عواقب ناشی از آن متوجه نویسنده مقاله است و دبیرخانه کنفرانس مجاز است با ایشان (و همکاران) مطابق با ضوابط و مقررات رفتار نموده و هیچ‌گونه ادعایی قابل قبول نخواهد بود.

محل امضا