

برهمکنش های مولکولی بین ترکیبات گوگرددار مطلوب با مایعات یونی جهت گوگردزدایی در صنایع پالایش نفتی: مطالعه DFT

ژیلا فرج زاده^۱، محسن افتاده^{۲*}، نسرين سهرابی^۳

۱. دانشجوی دکتری، رشته شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور اصفهان، farajzadehjila@gmail.com

۲. استاد، شیمی کوانتومی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور اصفهان، M_oftadeh@pnu.ac.ir

۳. دانشیار، بیوشیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور اصفهان، nsahrabi99@pnu.ac.ir

واژگان کلیدی: مایعات یونی، نفت خام، ترکیبات گوگردی، حالت گذار، پیوندهای بین مولکولی، پیوند هیدروژنی

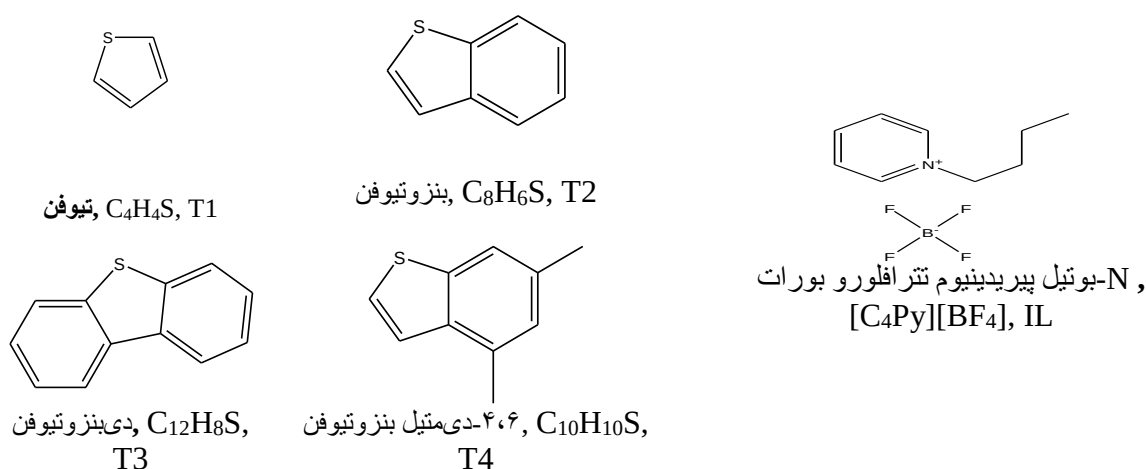
۱-مقدمه:

ترکیب های گوگرد موجود در ذخایر خوراک پتروشیمی و سوخت های مایع یکی از مهمترین منابع آلاینده های گوگرد هستند. اکسی اسیدهای گوگرد، بسیاری از اثرهای محیطی نامطلوب در هنگام احتراق سوخت تولید می کنند. به طوری که این نگرانی ها در سراسر جهان ایجاد شده است. [۱] علاوه بر این، ترکیبات گوگرد در مورد خوردگی قسمتهایی از موتورهای احتراق داخلی و پالایشگاهها و همچنین کاتالیزورهای سمی و غیرفعال شده مورد استفاده در پالایشگاه های نفت خام، اتومبیل و سلول های سوختی اهمیت دارند. [۲] چشم انداز گوگردزدایی از سوخت از نکات محیطی و صنعتی ضروری است. [۳، ۴، ۵] نمک زدایی استخراجی (EDS) یکی از امیدوارکننده ترین روش ها برای داشتن محتوای گوگرد استاندارد است. از بین اکثر استخراج کنندگان، مایعات یونی (ILs) به دلیل داشتن خواص مطلوب و سازگار با محیط مناسب تر هستند. بنابراین، حذف ترکیب های گوگردی در صنعت و از دیدگاه های زیست محیطی لازم است. [۶، ۷، ۸] مقررات جدی برای کاهش میزان گوگرد در قانون در اکثر نقاط جهان وضع شده است. از سال 2010 به بعد، در بسیاری از کشورها به حدود 10 ppm درسوخت می رسد. [۴، ۸] اگرچه فرآیند هیدرودولفوریزاسیون (HDS)، که توسط پالایشگاه ها به کار می رود، خوب و مناسب است. فن آوری معمولی، برای ترکیبات بنزوتیوفنیک موثر نیست [۹، ۱۰] و نیاز به شرایط با کاتالیزور فعال تر برای غلبه بر این مشکل دارد. این امر منجر به افزایش هزینه ها می شود [۹، ۱۱] ترکیب های گوگردی در سوخت، مانند بنزین و سوخت دیزل باعث انتشار SO_x در طول احتراق، افت راندمان احتراق، غیرفعال کردن کاتالیزور و افزایش انتشار CO و ذرات می شود. بنابراین، تحقیقات جدی برای ارتقاء کیفیت گوگردزدایی موجود انجام شده است. فن آوری هایی مانند استخراج، اکسیداسیون، جذب و استخراج - کاهش، به عنوان یک روش خوب، ارزان، فناوری سریع و کارآمد، روش هایی بالقوه برای تولید سوخت مایع با گوگرد استاندارد بدون تغییر کیفیت محتوای سوخت هستند. [۷، ۸] روش HDS برای از بین بردن گوگرد آلیفاتیک مانند تیول، تیواترو... موثر است اما برای از بین بردن ترکیبات گوگردی هتروسیکلیک مانند تیوفن، بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و مشتقات آنها به دلیل عدم جذب در سطح کاتالیزور موثر نیست. برای کاهش محتوای گوگرد به مقدار کمتر با استفاده از HDS شرایط

سخت‌تری مانند درجه حرارت بالاتر، فشار بالاتر نیاز است. گوگردزایی با EDS یک روش مطلوب است. این روش در شرایط ساده عمل می‌کند، [۱۲، ۱۳] ساختار شیمیایی ترکیبات موجود در سوخت‌ها و روغنهای سوختی و ترکیبات گوگردی استخراج شده به عنوان مواد اولیه قابل استفاده مجدد نیستند. حلالهای حلقوی، مانند ایمیدازولیدینون، پیرایمیدینون و دی‌متیل سولفوکساید برای EDS آزمایش شده‌اند. ماهیت فرار چنین حلالهای مولکولی همراه با تعداد محدودی از عصاره‌گیری مناسب همراه است، پس از کاربرد طبیعی EDS در صنایع به دلیل از بین رفتن خواص حلال و استخراج دشوار خودداری می‌شود. [۱۴] در سال‌های اخیر، مایعهای یونی (ILs) توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند زیرا می‌توان از آنها به عنوان جایگزینهای مناسب برای حلالهای آلی، قابل اشتعال و سمی در فرآیندهای مختلف [۱۵، ۱۶] از جمله سم‌زدایی استخراج (EDS) استفاده کرد. مایع یونی N-بوتیل پیریدینیوم تترافلوروبورات در اینجا در نظر گرفته شده است. ترکیب‌های گوگردی تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و 4-6-دی‌بنزوتیوفن مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲. روش

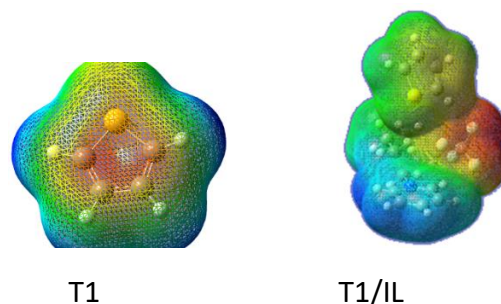
محاسبات تابع چگال با استفاده از برنامه گوسین 09 انجام شد. در اینجا ابتدا ساختار کلیه ترکیبات گوگردی و مایعات یونی در برنامه گوسین 09 با سطح تئوری DFT و تابع پایه 6-311++G بهینه شد. بهینه‌سازی ساختار ترکیبات گوگردی و مخلوط آنها با مایعات یونی هم در فاز گاز و هم در فاز محلول انجام شده است. این سطح از تئوری برای تخمین داده‌های ترموشیمیایی توصیه می‌شود. تمام مواد در سطح حداقل انرژی و در حالت فرکانس‌های مثبت قرار داشتند. برای بدست آوردن نوع و تعداد پیوندها در هر ترکیب و مخلوط مایع یونی و ترکیب گوگردی از بسته نرم‌افزاری AIM2000 استفاده شده است. برای بدست آوردن حالت گذار در هر مخلوط از ترکیب گوگردی و مایع یونی از روش QST2 استفاده شده است و فرکانس‌های ارتعاشی هارمونیک، انرژی‌های نقطه صفر و انرژی آزاد گیبس از محاسبات فرکانس بدست آمد. ترکیبات مورد بحث در این مقاله در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱. ساختار ترکیبهای گوگردی حلقوی و مایع یونی

۳. بحث

پس از بهینه‌سازی کاتیون و آنیون در مایع یونی، بهینه‌سازی مخلوط ترکیب گوگردی و مایع یونی هم در فاز گاز و مایع بررسی شد. نتایج این بهینه‌سازی در جدول ۱ آورده شده است. شکل بدست آمده برای پتانسیل الکترواستاتیکی ترکیبات مشخص شده است. شکل ۲ این پتانسیل الکتریکی را در تیوفن و مایع یونی نشان می‌دهد.



شکل ۲. پتانسیل الکترواستاتیکی بدست آمده برای تیوفن و مخلوط تیوفن و مایع یونی

جدول ۱. داده‌های بدست آمده برای بهینه‌سازی ترکیبهای گوگردی با استفاده از روش DFT/B3LYP/6-31G++(d,p)			
Compound	Energy (a.u.)	μ (D)	RMS
T1	-553.0733	0.5187	0.00019437
T2	-706.7577	0.6425	0.00001348
T3	-860.4444	0.7803	0.00000706
T4	-785.4129	1.0403	0.00000450

ارزیابی انرژی متقابل $[C4Py][BF4]$ با هر ترکیب گوگردی می‌تواند به ارتباط مجموعه‌ها کمک کند. به توضیح کارایی‌های مختلف استخراج برای ترکیبات گوگردی حلقوی کمک می‌کند. جدول ۲ این انرژی‌ها را نشان می‌دهد.

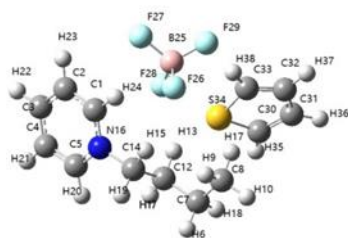
جدول ۲. انرژی برهمکنش بین مایع یونی و ترکیبهای گوگردی				
Compound	$E_{IL+sulfur\ compound}$	$E_{compound}$	$E_{IL-sulfur\ compound}$	ΔE
T1	-1383.910	-553.0732	-1383.9051	0.0049
T2	-1537.5968	-706.7577	-1537.5896	0.0079
T3	-1691.2825	-860.4443	-1691.2762	0.0063
T4	-1616.2531	-785.4129	-1616.2448	0.0083

IL	-	-830.8319	-	-
----	---	-----------	---	---

با توجه به داده‌های بدست آمده از محاسبات AMI2000، تجزیه و تحلیل پتانسیل الکتروستاتیک انجام شد که کاتیون پتانسیل الکتروستاتیک به شدت مثبت و آنیون پتانسیل الکتروستاتیک به شدت منفی دارد.

تجزیه و تحلیل اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM) برای بررسی خواص توپولوژیکی برهمکنش‌ها انجام شد. چگالی الکترونی کل $\rho(r)$ و لاپلاسیان در نقطه بحرانی پیوند (BCP) برای نشان دادن ویژگی‌های پیوندهای شیمیایی مفید هستند. نتایج نشان می‌دهد که $C_{12}H_8S$ ، C_8H_6S با ترکیبات $[C_4Py][BF_4]$ است در حالیکه (BCP) دارای 9 نقطه بحرانی پیوند است. پس در اینجا هم هرچه تعداد شاخه‌های روی حلقه بیشتر باشد $C_{10}H_{10}S$ به ترتیب دارای 8، 8، 9 نقطه بحرانی پیوند است. احتمال برهمکنش حلقه با اجزاء IL بیشتر می‌شود. (جدول ۳)

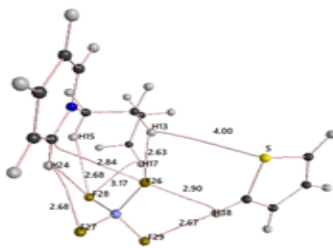
جدول ۳. لاپلاسیان و دانسیته الکترونی بدست آمده از AIM2000 از مجموعه مایع یونی و نیوفن



Bond	V	H	T	L	CD	λ_1	λ_2	λ_3
S-H ₁₃	0.00090	-0.00047	0.00138	-0.00186	0.00232	-0.00142	-0.00133	0.01020
F ₂₈ -H ₂₄	0.01320	-0.00186	0.01571	-0.01757	0.01865	-0.02158	-0.02015	0.11205
F ₂₈ -H ₁₅	0.00666	-0.00011	0.00783	-0.00900	0.00983	-0.00952	-0.00862	0.05416
F ₂₈ -H ₁₇	0.00164	-0.00074	0.00239	-0.00313	0.00293	-0.00215	-0.00157	0.01628
F ₂₉ -H ₃₈	0.00626	-0.00129	0.00755	-0.00885	0.00975	-0.01040	-0.01019	0.05600
F ₂₇ -H ₂₄	0.00833	-0.00192	0.01026	-0.01219	0.01124	-0.00901	-0.00196	0.05974
F ₂₆ -H ₃₈	0.00376	-0.00105	0.00481	-0.00586	0.00566	-0.00500	-0.00287	0.03136
F ₂₆ -H ₁₃	0.00741	-0.00110	0.00852	-0.00962	0.00110	-0.00882	-0.00451	0.05647
F ₂₆ -C ₁	0.00777	-0.00150	0.00928	-0.01078	0.01067	-0.00802	-0.00373	-0.05242

تشکیل کمپلکس بینمایع یونی و ترکیب گوگردی، توزیع مجدد چگالی الکترون را ایجاد می‌کند. برای درک توزیع مجدد الکترون ناشی از برهمکنش بین مایعیونی و ترکیبات گوگردی، نقشه‌های توزیع چگالی الکترون را داریم. تفاوت چگالی الکترون در ناحیه برهمکنش بین IL و ترکیب گوگردی قرار دارد. نتایج نشان می‌دهد که چگالی الکترونی اتم S افزایش یافته است که آن به

دلیل انتقال الکترون از اتم های کربن متصل به S، به ان است. در آنیون موجود در IL چگالی الکترون بر روی B کاهش یافته است. به این دلیل که الکترون به اتم های F منتقل شده است. برای بدست آوردن فعل و انفعالات دهنده – پذیرنده بین $[C4Py][BF_4]$



L1-T1

شکل ۳. طول پیوند در برهمکنش مایع یونی با تیوفن

با ترکیبات گوگردی مورد مطالعه، تجزیه و تحلیل NBO انجام شد. بیشترین انرژی های بین الکترونها مربوط به پیوند B-F است. همپوشانی اوربیتالها در نوع پیوندی حدود 99/1 است اما در ضد پیوندی ها بسیار کوچک است.

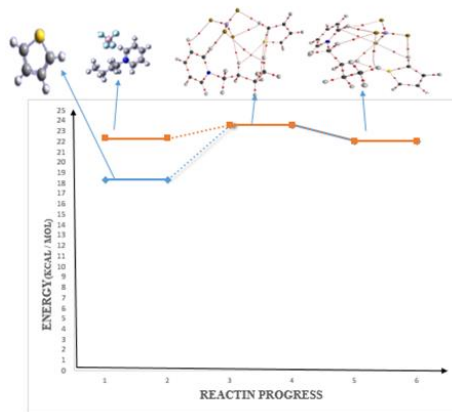
جدول ۵. نتایج NBO برای برهمکنش تیوفن و مایع یونی

Donor NBO(i)	Acceptor NBO(j)	$E^{(2)}$	E_j-E_i	$F(j,i)$
		(kcal/mol)		
LP*B25	RY*B25	21.57	12.03	1.028
LP(4) F26	LP*(2)B25	97.88	0.85	0.263
LP(4) F26	LP*(3)B25	137.10	0.85	0.311
LP(4) F26	LP*(4)B25	90.71	0.90	0.260
LP(4) F27	LP*(1)B25	85.83	0.86	0.249
LP(4) F27	LP*(2)B25	161.50	0.86	0.338
LP F27	LP*(4)B25	133.32	0.9	0.315
LP(4) F 28	LP*(3)B25	155.56	0.84	0.330
LP(4) F 28	LP*(4)B25	106.53	0.89	0.280
LP(4) F 29	LP*(1)B25	213.56	0.88	0.394
LP(4) F 29	LP*(4)B25	196.77	0.92	0.384

با توجه به محاسبات انجام شده در گوسین 09 در سطح DFT با تابع پایه 6311-G++(d,p) برای مایع یونی با ترکیبات گوگردی یک حالت TS بدست آمد. در جدول ۴ انرژی های بدست آمده آورده شده است. با توجه به مقادیر انرژی بدست آمده تفاوت انرژی حالت گذار و محصول بسیار کم است. در نمودار ۱ قابل مشاهده است. همچنین شکل های بدست آمده از نرم افزار AIM2000، هم شبیه بودن ساختار حالت گذار به محصول را نشان می دهد.

جدول ۴. انرژی الکترون، انرژی نقطه صفر، انرژی آزاد گیبس (هائتری) در دمای صفر درجه سانتیگراد

Compound	E _{ele}	E _{ele} ^{ZPE}	G	ΔE ^{ZPE} _{ele}	ΔG
T1	-553.0732	-553.0068	-553.0241	--	--
T2	-706.7577	-706.6441	-706.6652	--	--
T3	-860.4443	-860.2838	-860.3185	--	--
T4	-785.4129	-785.2448	-785.2804	--	--
IL	-830.8319	-830.6017	-830.6484	--	--
IL/T1	-1383.9109	-1383.6138	-1383.6750	-3.3258	-1.5687
IL/T2	-1537.5968	-1537.2524	-1537.3152	-4.1415	-1.0040
IL/T3	-1690.2825	-1690.8912	-1690.9673	-3.5768	-0.2510
IL/T4	-1615.2531	-1615.8537	-1615.9294	-4.5180	-0.3765



نمودار ۱. بررسی انرژی تیوفن با مایع یونی قبل و بعد از برهمکنش با مایع یونی

۳. نتیجه گیری

در این مطالعه از روش DFT برای بررسی مکانیسم استخراج ترکیبات گوگردی حلقوی با مایع یونی استفاده شد. داده ها نشان می دهند که ترکیبات گوگردی با تشکیل پیوند هیدروژنی و واندروالسی برای استخراج با این مایع یونی تمایل دارند. بخش آنیونی مایع یونی در این استخراج نقش بیشتری دارد. به این دلیل که بخش آنیونی پیوندهای هیدروژنی قویتری با ترکیب گوگردی ایجاد می کند. تجزیه و تحلیل TS با استفاده از AIM2000 انجام شد. نوع برهمکنشها مشخص شد. با توجه به انرژی های بدست آمده TS بیشتر به فراورده شباهت دارد. برای ترکیب های حلقوی گوگردی بدون شاخه مکانیسم استخراج بر اساس تشکیل پیوند هیدروژنی است. اما در ترکیب گوگردی حلقوی شاخه دار مکانیسم اصلی استخراج بر مبنای تشکیل پیوند واندروالسی و پیوند هیدروژنی است. ویژگی های پیوند و اوربیتال های هومو و لومو برای مایع های یونی با ترکیبات گوگردی متفاوت است. برهمکنش های LP-π بین آنیون و کاتیون مایع یونی با جذب ترکیب گوگردی از بین نمی رود. در حالی که چگالی الکترونی در اطراف آنیون مایع یونی و S ترکیب

گوگردی با تشکیل کمپلکس تغییر می‌کند. مطالعه بر روی فعل و انفعالات مایع یونی و ترکیب‌های گوگردی درک جامعی از مکانیسم استخراج توسط مایع یونی می‌دهد و برای طراحی مایع‌های یونی مفید خواهد بود.

۴. منابع

1. Hassan ERE., Bouroukba FM. (2015). Experimental and theoretical study of carbohydrate-ionic liquid interaction, *Carbohydrate Polymers* 127, 316-324, <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.042>.
2. Kianpour E, Azizian S, Yarie M, Zolfigol M. A, Bayat M. (2016). A task-specific phosphonium ionic liquid as an efficient extractant for green desulfurization of liquid fuel: An experimental and computational study. *Chemical Engineering Journal* 295, 500-508, <http://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.072>.
3. Rafiei Moghadam F, Azizian S, Bayat M, Yarie M, Kianpour E, Zolfigol M.A. (2017). Extractive desulfurization of liquid fuel by using a green, neutral and task specific phosphonium ionic liquid with glyceryl moiety: A joint, experimental and computational study. *Fuel* 208, 214-222, <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.025>.
4. V.C. Srivastava, (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels, *Rsc Advances* 2, 759-783, <http://doi.org/10.1039/C1RA00309G>.
5. J. Eßer, P. Wasserscheid, A. Jess, (2004). Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids, *Green Chem.* 6, 316-322, <http://doi.org/10.1039/B407028C>.
6. Xun S, Zhu W, Zheng D, Li H, Jiang W, Zhang M, et al. (2015). Supported ionic liquid [Bmim] FeCl₄/Am TiO₂ as an efficient catalyst for the catalytic oxidative desulfurization of fuels. *RSC Adv* 5, 43528–36, <http://doi.org/10.1039/C5RA00999E>.
7. Mjalli Farouq S, Ahmed Omar U, Al-Wahaibi T, Al-Wahaibi Y, AlNashef Inas M. (2014). Deep oxidative desulfurization of liquid fuels. *Rev. Chem. Eng.* 30, 330- 337, <http://doi.org/10.1515/revce-2014-0001>.
8. Abro R, Abdeltawab A A, Al-Deyab S S, Yu G, Qazi A. B., Gao S., Chen X. (2014). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *RSC Adv.* 67, 35302-35317, <http://doi.org/10.1039/C4RA03478C>.
9. Samokhvalov A, Tatarchuk B J. (2010). Review of Experimental Characterization of Active Sites and Determination of Molecular Mechanisms of Adsorption, Desorption and Regeneration of the Deep and Ultradeep Desulfurization Sorbents for Liquid Fuels. *Catal. Rev.* 52, 381-410, <http://doi.org/10.1080/01614940.2010.498749>.
10. Dharaskar SA, Wasewar KL, Varma MN, Shende DZ, Tadi KK, Yoo CK. (2014). Synthesis, characterization, and application of novel trihexyl tetradecyl phosphonium bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Fuel Process Technol* 123, 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.001>.
11. Wang L, Jin G, Xu Y. (2019). Desulfurization of coal using four ionic liquids with [HSO₄]⁻, *Fuel* 236, 1181-1190, <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.082>.
12. Li FT, Wu B, Liu RH, Wang XJ, Chen LJ, Zhao DS. (2015). An inexpensive N-methyl-2- pyrrolidone-based

ionic liquid as efficient extractant and catalyst for desulfurization of dibenzothiophene . *Chem Eng. J.* 274, 192–9, <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.027>.

13. Ding W, Zhu W, Xiong J, Yang L, Wei A, Zhang M, et al. (2015). Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels. *Chem. Eng. J.* 266, 213–221, <http://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.040>.

14 . Ahmed OU, Mjalli FS, Al Wahaibi T, Al-Waheibi YM, (2015) . AlNashef IM. Optimum Performance of Extractive Desulfurization of Liquid Fuels using Phosphonium and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids. *I&EC Reaserch*, 54 ,6540-6550, <http://oi.org/10.1021/acs.iecr.5b01187>.

15 . Abro R, Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Yu G, Qazi A.B., Gaoa S. , Chen X. A. (2019) . Review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *Royal Society of Chemistry* 4, 35302–35317, <http://doi.org/10.1039/C4RA03478C>.

16. Dharaskar S, Sillanpaa M, Wasewar K, Walvekar R. Feasibility Study Of Phosphonium Ionic Liquids As Efficient Solvent For Sulfur Extraction From Liquid Fuels, *AIP Conference Proceedings* 2137, 020002-2 - 020002-10, <http://doi.org/10.1063/1.5120978>.