

تأثیر افزودن زیرکونیا در خصوصیات و عملکرد نانوکاتالیست $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ تهیه شده به روش تلقیح جهت استفاده در گوگردزدایی از سوخته‌های هیدروکربنی

پریسا جبارنژاد^۱، محمد حقیقی^{۲*}

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

(^{*} نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir)

چکیده

در این تحقیق، از پایه هیبریدی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ با هدف بهبود فعالیت کاتالیست هیدرودی‌سولفوریزاسیون (HDS) در گوگردزدایی از سوخته‌ها استفاده شده است. به همین منظور $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ با مقادیر ۰ و ۱۵ درصد وزنی زیرکونیا به روش رسوبی سنتز شد و به عنوان پایه در تهیه کاتالیست NiMo به روش تلقیح، مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات ساختاری نمونه‌های تهیه شده توسط آنالیزهای XRD، FE-SEM و BET مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از الگوی XRD نمونه‌ها نشان داد که فازهای فعال کاتالیستی در الگوی XRD کاتالیست با پایه هیبریدی پیک‌های شاخص‌تری نسبت به کاتالیست با پایه آلومینا نشان می‌دهند. با وارد کردن زیرکونیا به ترکیب سطح ویژه BET کاهش یافت. نتایج حاصل از آنالیز FE-SEM نیز نانو بودن ذرات کاتالیستی را تأیید کرد. در نهایت عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در هیدرودی‌سولفوریزاسیون تیوفن به عنوان مدل ترکیبات گوگرددار موجود در سوخته‌ها، در یک راکتور شیشه‌ای و تحت فشار اتمسفری ارزیابی شد. نتایج تست راکتوری نشان داد استفاده از زیرکونیا در ترکیب پایه توانسته است فعالیت HDS کاتالیست را به میزان ۱۲ برابر نسبت به کاتالیست با پایه آلومینا افزایش دهد و میزان گوگرد واکنش نداده را به ۴۱ ppm در محصول برساند که این مقدار به استانداردهای جهانی نزدیک است.

واژه‌های کلیدی: $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ، هیدرودی‌سولفوریزاسیون، خواص ساختاری.

۱- مقدمه

از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی می‌توان به ترکیبات گوگرددار و از مهم‌ترین مبادی ورود این آلاینده‌ها به هوا، می‌توان به انواع سوخت، به ویژه بنزین و سوخته‌های دیزلی اشاره کرد که روزانه میلیون‌ها لیتر آن سوزانده شده و باعث آلودگی محیط زیست می‌گردد. انتشار گاز SO_2 به اتمسفر در حین سوختن سوخته‌های هیدروکربنی، مهم‌ترین خطر زیست محیطی ناشی از وجود گوگرد در سوخت است که منجر به ایجاد باران‌های اسیدی شده و به سلامتی انسان‌ها، حیوانات و گیاهان آسیب می‌رساند. علاوه بر آن خوردگی لوله‌ها و تجهیزات پالایشگاهی و مسمومیت کاتالیست‌های پایین دستی گرانیقیمت مانند کاتالیست‌های ریفرمینگ از دیگر مزاحمت‌های این ترکیبات آلاینده است که لزوم گوگردزدایی از مشتقات نفتی را آشکار می‌سازد [۱]. از این رو در سال‌های اخیر قوانین زیست محیطی برای مقدار مجاز گوگرد موجود در سوخته‌های حمل و نقل بسیار سخت گیرانه شده است. دستیابی به این استانداردها نیاز به توسعه فناوری‌های جدید در پالایشگاه‌ها، از جمله توسعه کاتالیست‌ها، فرایندها و راکتورها دارد. در این میان، توسعه و به کارگیری کاتالیست‌های فعال‌تر، به دلیل افزایش بهره‌وری با هزینه کمتر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲].

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- استادیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

روش مرسوم برای حذف ترکیبات آلی گوگرددار، استفاده از کاتالیست‌ها در فرایندی شیمیایی با عنوان هیدرودی سولفوریزاسیون (HDS) می باشد که از دو واکنش گوگردزایی و هیدروژناسیون به عنوان واکنش‌های اصلی استفاده می شود. به طور عمومی کاتالیست‌های این فرایند، شامل پوشش تک لایه و توزیع یکنواختی از اکسید یکی از فلزات گروه VIB مانند مولیبدن و اکسید یکی از فلزات گروه VIII مانند کبالت یا نیکل روی پایه کاتالیستی گاما-آلومینا است. کاتالیست‌های CoMo و NiMo از جمله کاتالیست‌های فعال در فرایند HDS به شمار می روند [۳]. اما این کاتالیست‌ها برای حذف ترکیبات گوگردی مقاوم تیوفنی از سوخت‌ها مناسب نیستند و برای رسیدن به مقدار مجاز گوگرد، با توجه به استانداردهای جهانی، لازم است فعالیت آنها به چهار یا پنج برابر میزان کنونی آن برسد [۴]. از این رو راهکارهای مختلفی برای بهبود فعالیت و انتخاب پذیری این کاتالیست‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. به کارگیری پایه‌های کاتالیستی جدید، استفاده از فازهای فعال (فلزات نجیب، فسفید فلزات واسطه و ...) مختلف، تقویت کننده‌های ثانویه و تغییر در روش سنتز از جمله‌ی این راهکارهاست که هر یک از این روش‌ها به صورت گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. از میان این راهکارها، گسترش پایه‌های کاتالیستی جدید به دلیل نقش مهم ماهیت پایه در فعالیت کاتالیستی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. بررسی‌های محققین نشان می‌دهند پایه کاتالیست کاهش پذیری، سولفیدی شدن، ساختار و پراکندگی اکسیدهای فلزی روی پایه و همچنین مورفولوژی فازهای فعال سولفیدی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵].

یک پایه کاتالیستی خوب، به عنوان جزء مهمی از آن باید یک ساختار مناسب و خواص فیزیکی شیمیایی مطلوبی را ایجاد نماید. از آنجایی که یک مخلوط مناسب می تواند ترکیبی از خواص مطلوب هر یک از مؤلفه‌ها باشد، پایه‌های مخلوط اکسیدی می‌توانند یک گزینه مناسب برای پایه کاتالیست‌های HDS باشند [۶]. به عنوان مثال با اینکه اکسیدهای فلزی ZrO_2 و TiO_2 خواص ردوکس مطلوب و فعالیت HDS بسیار بالایی از خود نشان می دهند، اما پایداری حرارتی کم و سطح ویژه پایین آن‌ها مانع از استفاده تجاری از این مواد به عنوان پایه کاتالیست‌های HDS شده است. برای غلبه بر این مشکل، از مخلوط این اکسیدها با آلومینا استفاده می شود [۷-۹].

به علت خواص منحصر به فرد زیرکونیا از جمله دارا بودن سایت‌های اسیدی و بازی و خواص ردوکس مطلوب، اخیراً کشش بسیار بالایی برای استفاده از ترکیب $Al_2O_3-ZrO_2$ به عنوان پایه کاتالیست‌های HDS ایجاد شده است. از این ترکیب، در بررسی عملکرد کاتالیست کبالت مولیبدن برای گوگردزایی عمیق از دی‌بنزوتیوفن استفاده شده و نتایج نشان داده اند که کاتالیست‌هایی که با پایه $Al_2O_3-ZrO_2$ تهیه شده‌اند نسبت به کاتالیست‌های با پایه آلومینا فعالیت HDS بسیار بالاتری نشان می دهند [۱۰]. مشابه همین نتیجه برای کاتالیست‌های $Mo/Al_2O_3-ZrO_2$ در مقایسه با کاتالیست‌های Mo/Al_2O_3 ، در گوگردزایی از تیوفن به دست آمده است [۱۱]. بر خلاف سیستم $Al_2O_3-TiO_2$ که به صورت گستره‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است، سنتز و بررسی خصوصیات $Al_2O_3-ZrO_2$ در عملکرد کاتالیست‌های هیدرودی سولفوریزاسیون تنها در تعداد کمی از مطالعات به چشم می‌خورد.

در این تحقیق، به منظور بررسی تأثیر افزودن زیرکونیا در عملکرد کاتالیست‌های فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون، ترکیب $Al_2O_3-ZrO_2$ با مقادیر ۰ و ۱۵ درصد وزنی از زیرکونیا با مواد اولیه بوهمیت و کلرید زیرکونیوم به روش رسوبی سنتز شده و در ادامه کاتالیست‌های NiMo آنها با روش تلقیح تهیه گردیده‌اند. خصوصیات نمونه‌ها از قبیل مساحت سطح، مورفولوژی و ساختار کریستالی مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن به عنوان شاخصی از ترکیبات گوگرددار موجود در گازوئیل ارزیابی شده است.

۲- مواد و روش سنتز نانوکاتالیست

۱-۲ سنتز پایه $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

مشخصات مواد به کار رفته برای سنتز پایه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. ابتدا ماده اولیه بوهمیت از کلسیناسیون هیدروکسید آلومینیوم در دمای 400°C به دست آمد. سپس پایه آلومینا (۰ درصد زیرکونیا) از کلسیناسیون بوهمیت در دمای 550°C تهیه شد. برای سنتز پایه $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (۱۵ درصد وزنی زیرکونیا) از روش رسوبی استفاده شده است. به این ترتیب که مقادیر مورد نیاز از بوهمیت و کلرید زیرکونیوم ۶ آبه به طور مجزا در آب یون زدایی شده حل شده و به مدت ۴ ساعت با هم مخلوط شدند. سپس محلول یک مولار آمونیاک به عنوان راسب به صورت قطره قطره و تحت اختلاط شدید، به محلول اضافه شد و افزودن آمونیاک تا زمانی که pH محلول به ۸ برسد ادامه یافت. اختلاط رسوب تهیه شده به مدت ۲ ساعت ادامه یافت. سپس رسوب بدست آمده ۳ بار فیلتر شده و با آب یون زدایی شده شستشو داده شد و در ادامه در دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. نهایتاً جامد بدست آمده تحت جریان هوا، در دمای 550°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

جدول ۱- خصوصیات مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ به روش رسوبی

ماده مورد استفاده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
هیدروکسید آلومینیوم	$\text{Al}(\text{OH})_3$	مرک
کلرید زیرکونیوم ۶ آبه	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	آلد ریچ
آمونیاک	NH_3	مرک

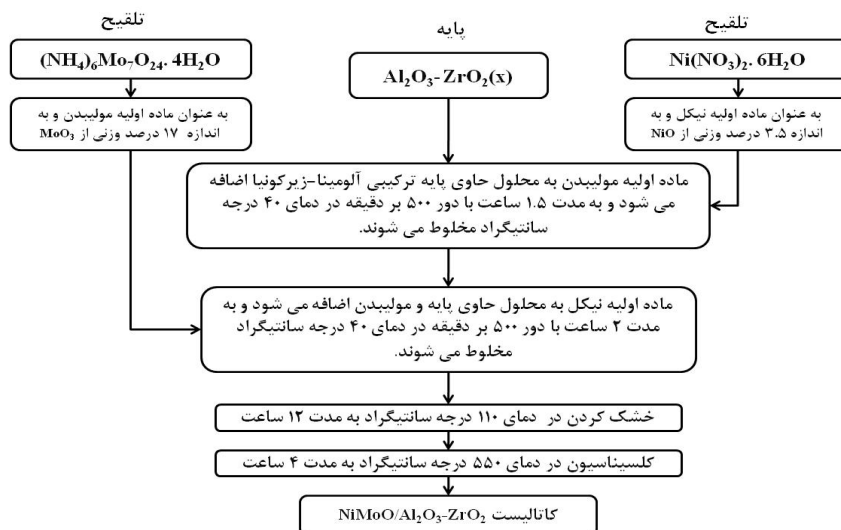
۲-۲ سنتز کاتالیست $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

مشخصات مواد به کار رفته در سنتز کاتالیست‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. برای سنتز کاتالیست‌ها از روش تلقیح استفاده شد که نمودار جریان مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۲- خصوصیات مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ به روش تلقیح

ماده مورد استفاده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
آمونیم هپتا مولیبدات ۴ آبه	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	مرک
نیتрат نیکل ۶ آبه	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	مرک

جهت بررسی تأثیر پایه، این کاتالیست‌ها با درصد ثابت فاز فعال (MoO_3 ۱۷٪) و تقویت کننده (NiO ۳٫۵٪) روی پایه‌های تهیه شده سنتز شده‌اند. مرحله اول شامل نشان دادن مولیبدن روی پایه است که در آن مقادیر لازم از پایه و محلول آبی نمک مولیبدن طی ۱/۵ ساعت اختلاط، محلول یکنواختی را تشکیل می‌دهند. در مرحله دوم محلول آبی نیترات نیکل اضافه می‌شود. پس از ۲ ساعت اختلاط، محلول به دست آمده در 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و نهایتاً در جریان هوا به مدت ۴ ساعت در دمای 550°C کلسینه شد.



شکل ۱ - نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ به روش تلقیح.

کاتالیست‌های تهیه شده به شکل اکسیدهای فلزی هستند. اما برای استفاده از این کاتالیست‌ها در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون فرم سولفیدی آنها مورد نیاز است. برای سولفیدی کردن کاتالیست‌ها، پس از قرار دادن آنها در یک راکتور U شکل، دما به تدریج از دمای محیط تا دمای ۴۰۰°C افزایش داده شد. سپس در این دما مخلوط گازی (۱۰٪ H₂S و ۹۰٪ H₂) به مدت ۲ ساعت با دبی ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از روی کاتالیست‌ها عبور داده شد. در این مرحله کاتالیست‌های سولفیدی تهیه شدند.

۳-۲ روش‌های تعیین خصوصیات پایه‌ها و کاتالیست‌ها

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌ها برای تعیین ساختار کریستالی، توسط دستگاه XRD مدل D5000 ساخت کشور آلمان در محدوده‌ی زاویه پرتودهی (2θ) ۱۰-۹۰° انجام شده است. میکروسکوپ الکترونی روبشی برای تعیین مورفولوژی نمونه‌ها به کمک دستگاه HITACHI مدل S-4160 ساخت کشور ژاپن انجام گردیده و به منظور اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها نیز از دستگاه Quantachrom (ChemBET3000) ساخت کشور آمریکا استفاده شده است.

۴-۲ روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها

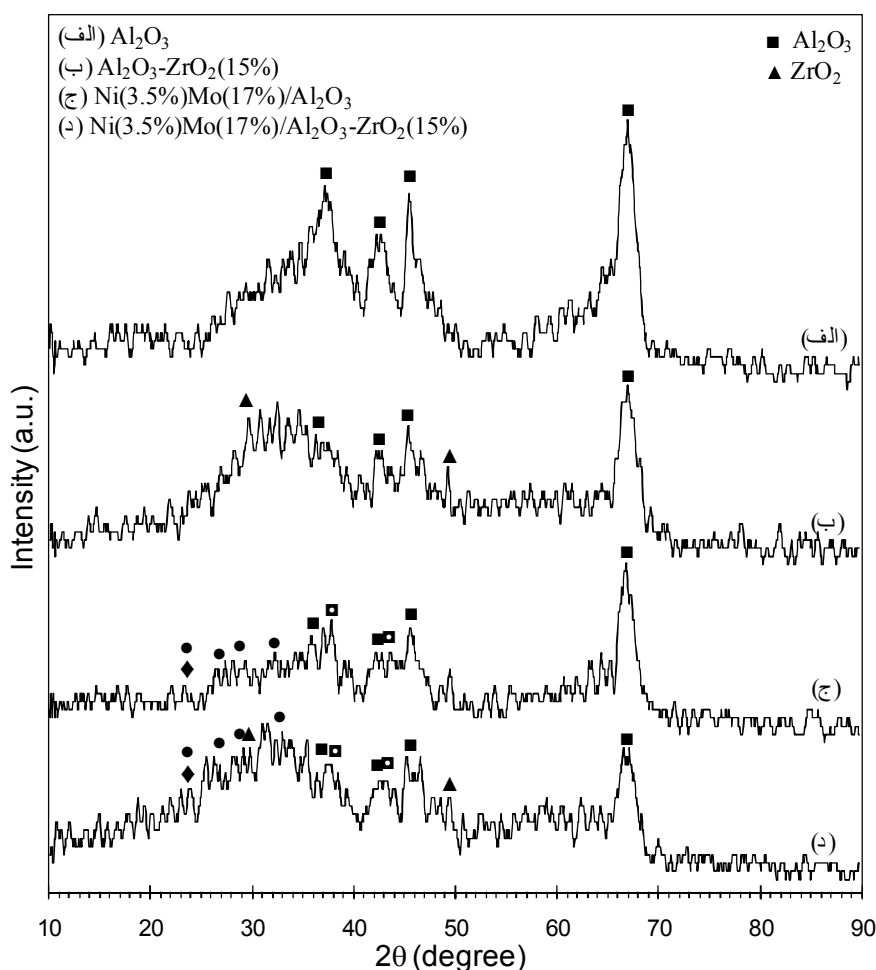
مطالعه‌ی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتز شده با هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن (شاخصی از ترکیبات گوگردار موجود در گازوئیل)، در فشار اتمسفری و در یک بالن شیشه‌ای سه دهانه انجام گرفت. خوراک مورد استفاده حاوی ۱٪ وزنی (۱۰۰۰۰ppm) تیوفن در ۳۰ میلی‌لیتر حلال دکان (شاخصی از هیدروکربن‌های سنگین موجود در گازوئیل) بود و در هر آزمایش ۰/۲ گرم کاتالیست سولفیدی به صورت پودر به داخل راکتور ریخته شد. فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون با عبور جریان هیدروژن از روی خوراک و کاتالیست تحت فشار اتمسفری و در دمای ۱۶۰°C به مدت ۲ ساعت انجام شد. میزان تیوفن محصول و خوراک ورودی با استفاده از دستگاه آنالیز GC اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌ها

۳-۱-۱- آنالیز XRD

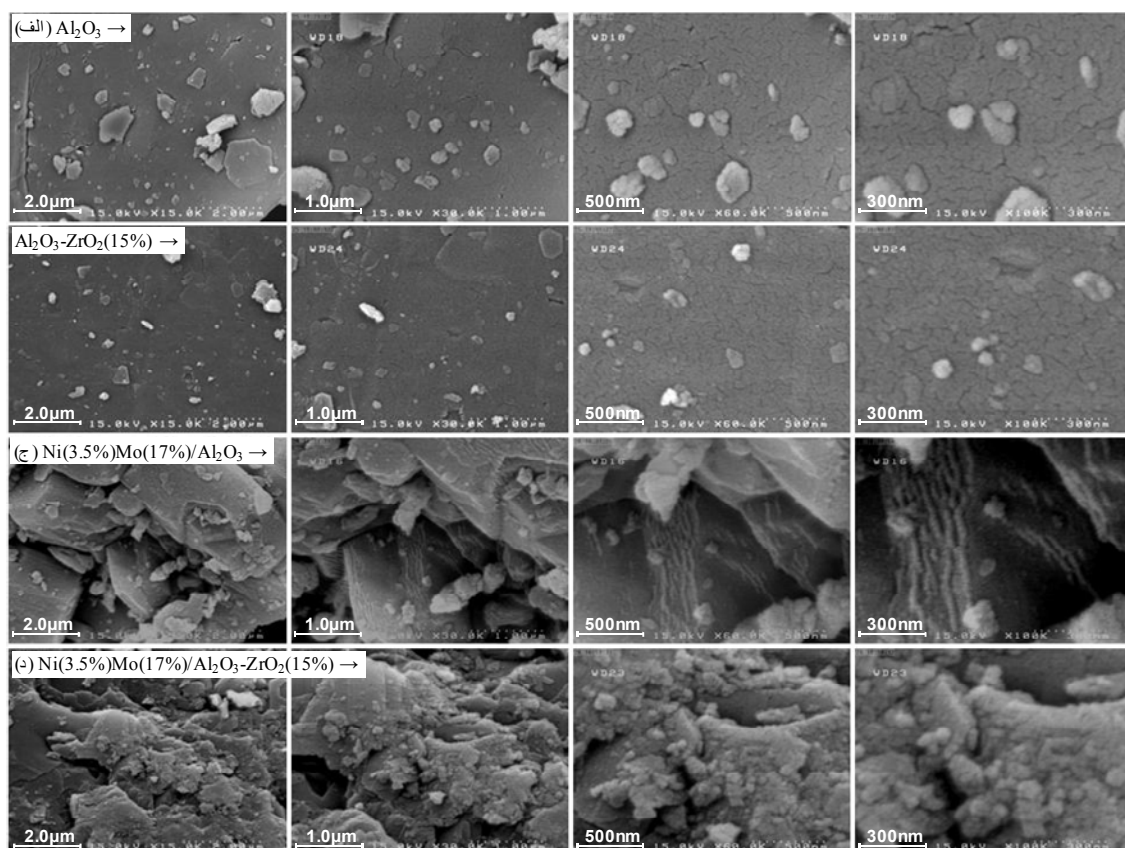
الگوی XRD پایه‌ها و کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۴ آورده شده است. در نمودار (۴-الف) پیک‌های مشاهده شده در $2\theta = 37/4^\circ$ ، $42/8^\circ$ ، $45/7^\circ$ و $67/3^\circ$ حاکی از آن است که آلومینای به دست آمده از کلسیناسیون بوهمیت در دمای 550°C در فاز گاما-آلومینا قرار دارد. نمودار (۴-ب) الگوی XRD پایه ترکیبی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ با ۱۵ درصد وزنی زیرکونیا را نشان می‌دهد. در این نمودار، در مقایسه با نمودار الف، یک پیک پهن در $2\theta = 29/8^\circ$ مشاهده می‌شود که مربوط به ZrO_2 با ساختار فازی تتراگونال می‌باشد [۸]. نمودار (۴-ج) و (۴-د) به ترتیب مربوط به کاتالیست‌های $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ می‌باشد. پیک‌های مشخص شده برای MoO_3 ($2\theta = 23^\circ$) و NiO ($2\theta = 37/3^\circ$ ، $43/3^\circ$) و NiMoO_4 ($2\theta = 23/3^\circ$ ، $27/1^\circ$ ، $29/1^\circ$ ، $32/1^\circ$) که فازهای فعال کاتالیستی می‌باشد در نمودار (۴-د) نسبت به نمودار پراش $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ شاخص‌تر شده‌اند که این افزایش در کریستالیتی فازهای فعال می‌تواند به اضافه شدن زیرکونیا نسبت داده شود.



شکل ۲- آنالیز XRD کاتالیست‌های تهیه شده $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ به روش تلقیح.

۳-۱-۲- آنالیز FE-SEM کاتالیست

تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ آورده شده است. در شکل (۳-الف) و (۳-ب) تصاویر مربوط به پایه‌ها و در شکل (۳-ج) و (۳-د) تصاویر FE-SEM کاتالیست‌ها نشان داده شده است. با توجه به تصاویر ذرات پودرهای سنتز شده تقریباً کروی شکل بوده و اندازه نانومتری ذرات از تصاویر قابل تشخیص می‌باشد. با مقایسه تصاویر مشخص می‌شود که نمونه‌های $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ و $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ دارای ذراتی با اندازه کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تر در مقایسه با نمونه‌های Al_2O_3 و $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ می‌باشند.



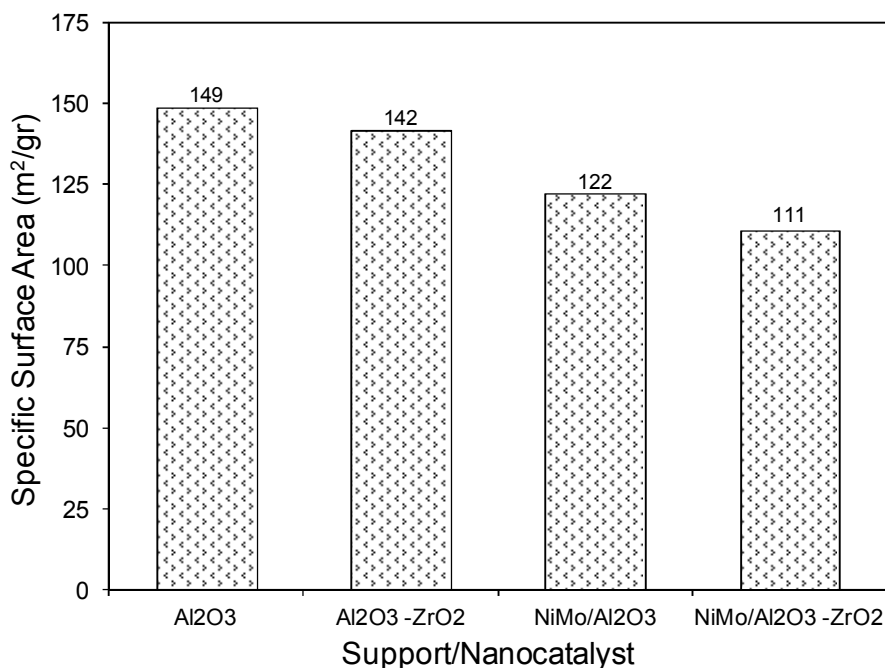
شکل ۳- تصاویر FESEM نانوکاتالیستهای $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ تهیه شده به روش تلقیح.

۳-۱-۳- آنالیز BET کاتالیست

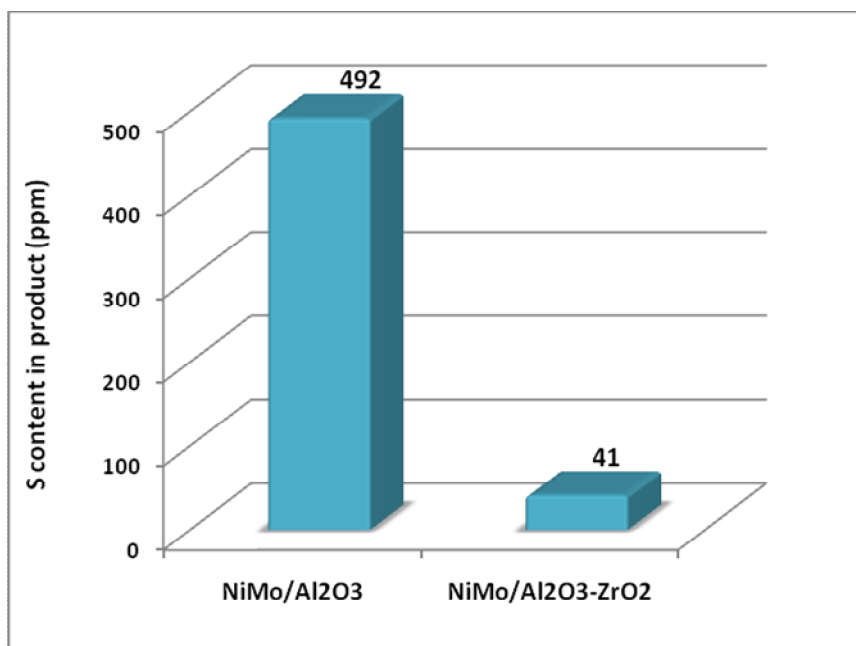
سطح ویژه نمونه‌ها، با استفاده از آنالیز BET اندازه‌گیری شده و در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج آنالیز سطح نشان می‌دهد که با افزودن زیرکونیا به ترکیب پایه سطح کاهش پیدا می‌کند که این امر می‌تواند به دلیل انسداد تعدادی از حفرات آلومینا در اثر ورود زیرکونیا می‌باشد. کاهش سطح به واسطه افزودن فاز فعال و تقویت‌کننده به پایه‌ها را نیز می‌توان به همین ترتیب توجیه کرد.

۳-۲- ارزیابی عملکرد کاتالیست تهیه شده در حذف تیوفن

در این تحقیق، عملکرد نانوکاتالیست‌های سولفیدی $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ در هیدرودی‌سولفوریزاسیون تیوفن ارزیابی شده و نتایج مربوط به تست راکتوری نانوکاتالیست‌ها در شکل ۵ آورده شده است. محور افقی نمودار مربوط به کاتالیست مورد نظر بوده و محور عمودی میزان گوگرد واکنش نداده را بر حسب ppm نشان می‌دهد. میزان گوگرد موجود در محصولات و خوراک ورودی با استفاده از دستگاه آنالیز GC اندازه‌گیری شده است. با توجه به این نمودار مشاهده می‌شود که فعالیت کاتالیست $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ در گوگردزدایی از تیوفن ۱۲ برابر بیشتر از فعالیت کاتالیست $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد. این افزایش فعالیت می‌تواند به این دلیل اتفاق بیفتد که افزودن زیرکونیا به آلومینا برهم کنش فاز فعال با پایه را تصحیح نموده و باعث شده تا احیاء و سولفیدی شدن کاتالیست راحت‌تر صورت بگیرد [۶]. همانگونه که در آنالیز XRD مشاهده شد شاخص‌تر شدن پیک‌های مربوط به فاز فعال کاتالیستی در کاتالیست $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ نیز می‌تواند دلیلی بر این افزایش فعالیت باشد. مشاهدات نتایج آنالیز FE-SEM مبنی بر توزیع بهتر و اندازه ریزتر ذرات در نمونه‌های دارای زیرکونیا نسبت به نمونه‌های بدون زیرکونیا دلیلی دیگر بر این مشاهده است. میزان تیوفن واکنش نداده با کاتالیست $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ به مقدار ۴۱ ppm کاهش یافته است که قابل مقایسه با استانداردهای جهانی [۲] برای مقدار مجاز گوگرد در سوخت‌ها می‌باشد.



شکل ۴- آنالیز BET نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ تهیه شده به روش تلقیح.



شکل ۵- تأثیر افزودن زیرکونیا روی فعالیت نانوکاتالیست های NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ تهیه شده به روش تلقیح.

۴- نتیجه گیری

پایه های Al₂O₃-ZrO₂ با مقادیر ۰ و ۱۵ درصد وزنی از زیرکونیا و نانوکاتالیست NiMo آنها با موفقیت سنتز شد. نتایج حاصل از الگوی XRD نمونه ها نشان داد که فازهای فعال کاتالیستی در الگوی XRD کاتالیست با پایه هیبریدی پیک های شاخص تری نسبت به کاتالیست با پایه آلومینا دارد. با وارد کردن زیرکونیا به ترکیب به دلیل پر شدن تعدادی از حفره های آلومینا سطح ویژه کاهش یافت. نانو بودن ذرات کاتالیستی نیز با آنالیز FE-SEM تایید شد. نتایج حاصل از تست راکتوری کاتالیست ها نشان داد که وارد کردن زیرکونیا به ترکیب پایه می تواند فعالیت هیدرودی سولفوریزاسیون کاتالیست را به میزان ۱۲ برابر نسبت به فعالیت کاتالیست با پایه آلومینا افزایش دهد. این مقدار افزایش در فعالیت کاتالیست هیدرودی سولفوریزاسیون با به کارگیری پایه هیبریدی Al₂O₃-ZrO₂ می تواند گام مؤثری در جهت رسیدن به تکنولوژی ساخت نانوکاتالیست های جدید با کیفیت بهتر و فعالیت بالاتر برای تولید سوخت پاک برای صنعت حمل و نقل و کاهش آلاینده های زیست محیطی باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی پالایشگاه تبریز و حمایت های تکمیلی دانشگاه صنعتی سهند و ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می نمایند.

مراجع

- [1] Y.S. Zeghayer, P. Sunderland, W. Masry, F. Mubaddel, A.A. Ibrahim, B.K. Bhartiya, B.Y. Jibril, " Activity of CoMo/g-Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition ", Applied Catalysis A: General 282 (2005) 163-171.
- [2] Y. Okamoto, M. Breyse, G. M. Dhar, C. Song, " Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels ", Catalysis Today 86 (2003) 1-3.

- [3] M. Achchar, C. Lamonier, A. Ezzamarty, M. Lakhdar, J. Leglise, E. Payen, " New apatite-based supports prepared by industrial phosphoric acid for HDS catalyst synthesis ", C. R. Chimie 12 (2009) 677-682.
- [4] G. Murali Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, Manoj Kumar, S.K. Maity, " Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review ", Catalysis Today 86 (2003) 45–60.
- [5] D. Valencia, T. Klimova, "Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization", Catalysis Today 166 (2011) 91–101.
- [6] D. Zhang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, Z. Gao, G. Jiang, K. Chi, Keng H. Chuang, "Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂–Al₂O₃-supported NiMo catalysts", Catalysis Today 149 (2010) 62–68.
- [7] G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao, " Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous ZrO₂ nanoparticles combined with Al₂O₃ ", Applied Catalysis A: General 273 (2004) 233–238.
- [8] M. S. Rana, M.L. Huidobro, J. Ancheyta, M.T. Gomez, "Effect of support composition on hydrogenolysis of thiophene and Maya crude", Catalysis Today 107–108 (2005) 346–354.
- [9] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, " Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides ", Applied Catalysis A: General 175 (1998) 237-243.
- [10] G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao, " Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides ZrO₂–Al₂O₃ ", Catalysis Today 93–95 (2004) 595–601.
- [11] S. Damyanova, L. Petrov, M.A. Centeno, P. Grange, " Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂ carriers ", Applied Catalysis A: General 224 (2002) 271–284.