

گوگرد زدایی از سوخته‌های هیدروکربنی با استفاده از نانوکاتالیست $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش تلقیح و اصلاح شده با فلوئور

میترا ابراهیمی نژاد^۱، محمد حقیقی^{۲*}

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

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

چکیده

کاتالیست‌های معمول فرایند هیدرو دی‌سولفوریزاسیون مانند NiMo و CoMo برای گوگرد زدایی عمیق گونه‌های گوگرددار مقاوم موجود در بنزین زیاد موثر نیستند و باید فعالیت کاتالیست بهبود یابد. یکی از راه‌های بهبود فعالیت کاتالیست ایجاد سایت‌های فعال بیشتر است. در این راستا با اضافه کردن عناصر مختلف به پایه یا فاز فعال می‌توان سایت‌های فعال بیشتری را ایجاد کرد. فلوئور یکی از مهم‌ترین افزودنی‌هایی است که به عنوان تقویت کننده در این کاتالیست‌ها به کار می‌رود. در این تحقیق نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح و با غلظت‌های متفاوت فلوئور برای حذف تیوفن از خوراک سنتز شد. خواص این کاتالیست‌ها توسط روش‌های آنالیز دستگاهی XRD ، FESEM ، BET و FTIR مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکاتالیست حاوی مقدار بهینه فلوئور خواص ساختاری و سطحی مطلوب‌تری نسبت به نانوکاتالیست بدون فلوئور از خود نشان داد. نتایج بررسی‌ها نشان دهنده این است که افزایش فلوئور باعث افزایش سطح ویژه نانوکاتالیست و کاهش اندازه ذرات کاتالیست می‌شود. ارزیابی عملکرد این کاتالیست نشان دهنده قابلیت کاهش تیوفن از خوراک به کمتر از 10 ppm می‌باشد که این امر به دلیل سطح مخصوص و خواص منحصر به فرد ساختاری این کاتالیست می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ - هیدرو دی‌سولفوریزاسیون - فلوئور - خواص ساختاری.

۱- مقدمه

به دلیل قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی که برای کاهش میزان گوگرد موجود در سوخته‌های حمل و نقل، به خصوص در کشورهای در حال توسعه وضع می‌شود امروزه یک بخش بزرگ از تحقیقات در زمینه کاتالیست‌های هترژن به کاتالیست‌های فرایند هیدرو دی‌سولفوریزاسیون برش‌های نفتی برای تولید سوخت تمیزتر اختصاص یافته است. به این دلایل برای کاهش میزان گوگرد موجود در بنزین و دیگر برش‌های نفتی ضرورت استفاده از کاتالیست‌های فرایند هیدرو دی‌سولفوریزاسیون کاملاً آشکار است [۱-۱۰].

یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های رودرو در کاهش میزان گوگرد سوخته‌ها به سطح خیلی پایین وجود مولکول‌های گوگردداری است که در برابر گوگرد زدایی مقاومت می‌کنند. این گونه‌های مقاوم از گروه‌های آلکیلی تشکیل شده‌اند که حلقه‌های آروماتیکی اتم گوگرد را محصور کرده‌اند و به عنوان مشتقات دی بنزوتیوفن شناخته می‌شوند (مثل 4,6-DMDBT). واکنش پذیری پایین مشتقات دی بنزوتیوفن در سوخته‌ها عموماً به ممانعت فضایی گروه‌های آلکیل نزدیک اتم گوگرد نسبت داده می‌شود. که از دسترسی پیوند C-S-C با سطح کاتالیست جلوگیری می‌کنند بر این اساس گونه‌های مقاوم قبل از این که تجزیه شوند ابتدا به یک حد واسط تبدیل می‌شوند و سپس گوگرد زدایی می‌شوند. بنابراین برای گوگرد زدایی از گونه‌های مقاوم

۱- 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

FCCI2012-6026

و رسیدن به سطح پایین گوگرد در سوخت‌ها نیاز به کاتالیست‌های با فعالیت بالا وجود دارد [۱۲، ۱۱، ۹، ۷]. اغلب کاتالیست‌هایی که برای فرایند گوگرد زدایی هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از CoMo و NiMo. ولی این کاتالیست‌ها برای گوگرد زدایی عمیق گونه‌های گوگرد دار مقاوم موجود در بنزین زیاد موثر نیستند و باید فعالیت کاتالیست بهبود یابد. اضافه کردن فلئور یکی از روش‌های بهبود فعالیت کاتالیست‌ها برای گوگرد زدایی عمیق است. محققان نشان داده‌اند فلئور اگر به مقدار بهینه اضافه شود باعث افزایش توزیع فاز فعال روی پایه و افزایش اسیدیته کاتالیست می‌شود. البته میزان بهینه فلئور در عملکرد کاتالیست‌های فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون با توجه به نوع تقویت کننده، واکنش دهنده مورد نظر و روش اضافه کردن فلئور متفاوت است [۱۳، ۱۱، ۱۵].

در این مقاله نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ با درصدهای مختلف از فلئور با استفاده از روش تلقیح سنتز شده‌اند که در نتیجه آن بر اثر اضافه کردن فلئور کاتالیست‌هایی با سطح فعال بالا و همچنین توزیع و پراکندگی بیشتر تولید می‌شوند که در نهایت محصولات حاصل از فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون دارای مقدار گوگرد کمتری هستند. همچنین در این مقاله کاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از تکنیک‌های مختلفی از جمله آنالیزهای XRD, BET, SEM, FTIR تعیین خصوصیت شده‌اند.

۲- مواد و روش سنتز نانوکاتالیست

مشخصات مواد به کار رفته در سنتز نانوکاتالیست $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با درصدهای متفاوت فلئور در جدول ۱ ارائه شده است. در سنتز این کاتالیست‌ها از روش تلقیح استفاده شده است و طی چند مرحله انجام می‌شود که نمودار جریان مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است. کاتالیست‌های سنتز شده در این تحقیق حاوی ۱۷٪ وزنی MoO_3 ، ۴٪ وزنی NiO و درصدهای متفاوتی از فلئور هستند.

در تهیه کاتالیست $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ گاما-آلومینا به عنوان پایه مورد استفاده قرار گرفته است که با استفاده از روش تلقیح، به ترتیب محلول‌های آبی شامل NH_4F ، $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ که به عنوان پیش سازهای فلئور، مولیبدن و نیکل مورد استفاده قرار می‌گیرند، روی سطح آن قرار داده می‌شوند. محلول آبی آماده شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای 110°C خشک شده و در انتها به مدت ۴ ساعت در دمای 450°C کلسینه می‌شود.

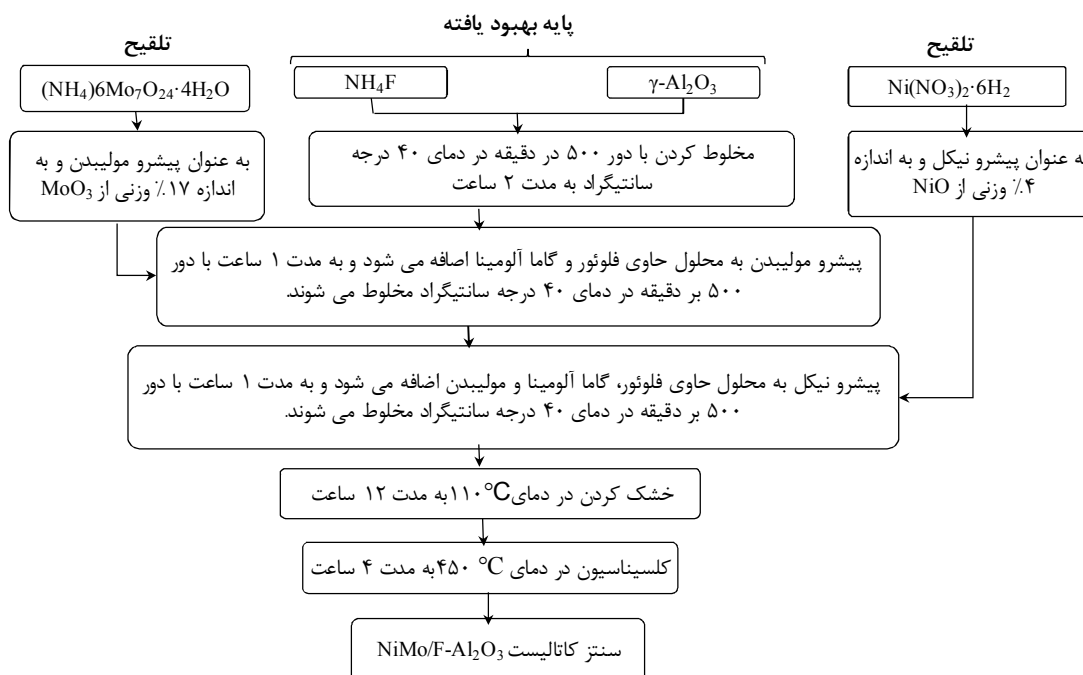
از سوی دیگر کاتالیست‌های فرآیند هیدرودی‌سولفوریزاسیون در حالت سولفیدی فعال هستند و باید قبل از استفاده در فرآیند هیدرودی‌سولفوریزاسیون، از حالت اکسیدی به حالت سولفیدی تبدیل شوند. برای این کار کاتالیست‌های تهیه شده در یک لوله U شکل قرار داده می‌شوند. دمای کاتالیست‌ها، از دمای محیط با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به دمای 400°C رسانده می‌شود. سپس جریان گازی حاوی مخلوط ۱۰٪ درصد حجمی گاز سولفید هیدروژن و ۹۰٪ درصد حجمی هیدروژن با دبی حجمی ۴۰ ml/min به مدت ۲ ساعت از روی آن‌ها عبور داده می‌شود.

۲-۱- روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست

برای تعیین ساختار کریستالی نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیز پراش اشعه ایکس توسط دستگاه XRD در محدوده $2\theta=10-90^\circ$ استفاده شده است. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM با حد تفکیک ۳ nm برای بررسی اندازه نمونه‌ها و تعیین مورفولوژی آن‌ها استفاده شد. برای بدست آوردن سطح ویژه از روش BET به وسیله دستگاه Quantasorb کمک گرفته شده است. در این روش با استفاده از منحنی‌های ایزوترم جذب و واجذب سطح ویژه نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است، و در نهایت آنالیز FTIR برای شناسایی ساختاری در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت.

جدول ۱- مواد شیمیایی استفاده شده در سنتز نانوکاتالیست $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با فلوتور به روش تلقیح.

ماده مورد استفاده	شرکت سازنده
گاما- آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	مرک
آمونیم هپتا مولیبدات. ۴ آبه ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	مرک
نیتрат کبالت. ۶ آبه ($(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$)	مرک
آمونیم فلوراید (NH_4F)	مرک



شکل ۱ - مراحل سنتز نانوکاتالیست $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با فلوتور به روش تلقیح.

۲-۲- روش ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست ها

ارزیابی عملکرد کاتالیست سنتزی در راکتور مورد استفاده در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن، یک بالن شیشه ای سه دهانه با حجم کلی ۵۰ میلی لیتر می باشد که تحت فشار اتمسفری کار می کند. گاز هیدروژن بعد از عبور از یک دبی سنج، که دبی گاز را در مقدار ۴۰ ml/min ثابت نگه می دارد، وارد یکی از دهانه های بالن شده و در داخل محلول پخش می شود. گاز هیدروژن سولفید، هیدروکربن های شامل ۴ اتم کربن و سایر محصولات جانبی که حاصل انجام فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون هستند و همچنین گاز هیدروژن واکنش نداده از دهانه دیگر به بیرون از راکتور هدایت می شوند. برای کنترل دمای محلول واکنش نیز یک دماسنج در یکی دیگر از دهانه های بالن تعبیه شده است. به منظور ایجاد اختلاط مناسب، از همزن مغناطیسی استفاده می شود. همچنین یک سیستم گرمایی برای کنترل و ثابت نگه داشتن دما در محدوده 160°C بکار گرفته شده است. زمان آزمایش ۲ ساعت است که از لحظه ورود هیدروژن به سیستم آغاز می شود. خوراک واکنش شامل ۳۰ میلی لیتر حلال دکان با غلظت ۱٪ وزنی تیوفن (۱۰۰۰۰ ppm) به درون راکتور اضافه می شود، در نهایت هم مقدار ۰/۲ گرم کاتالیست به درون راکتور افزوده می شود. نمونه برداری قبل و بعد از انجام هر آزمایش انجام می شود و توسط تجهیزات کروماتوگرافی مورد آنالیز قرار می گیرد.

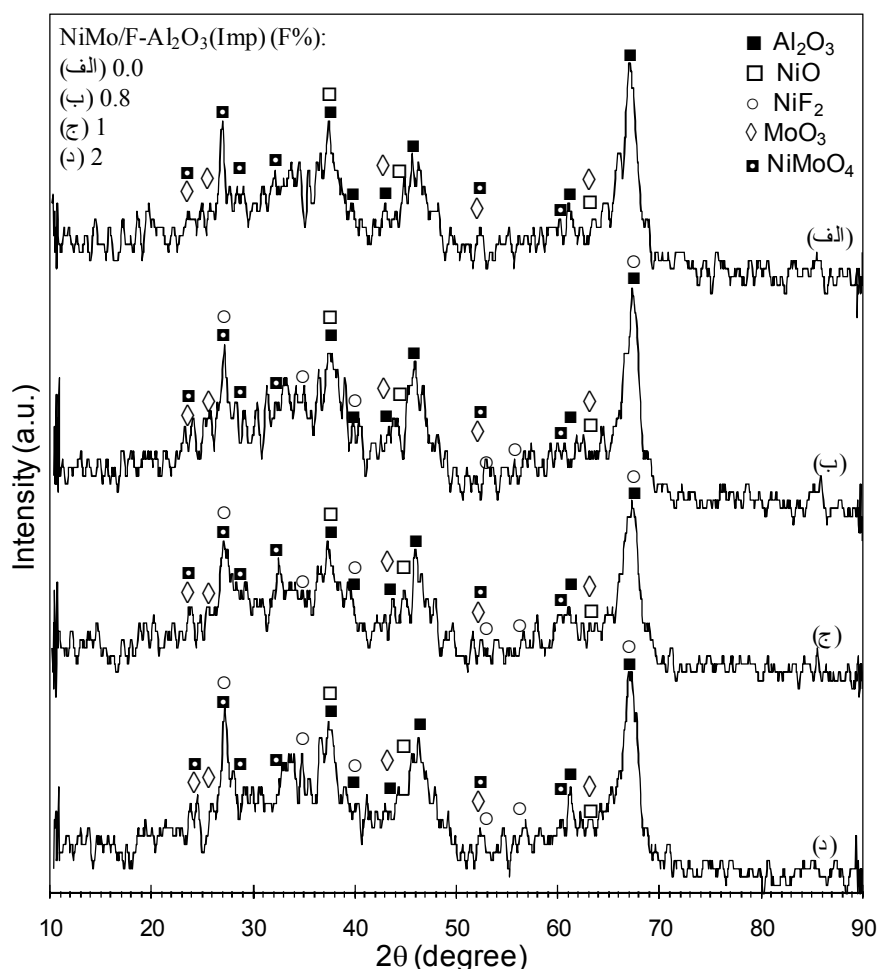
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات کاتالیست

۳-۱-۱- آنالیز XRD کاتالیست

الگوی XRD کاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش تلقیح در محدوده $2\theta = 90^\circ - 10^\circ$ ، در شکل ۲ نشان داده شده است. انتظار می‌رود گونه‌های Al_2O_3 ، NiO ، NiF_2 ، MoO_3 و NiMoO_4 شناسایی شوند اما با توجه به این که تقویت کننده فلوئور باعث افزایش توزیع و پراکندگی ذرات و ریز شدن آن‌ها می‌شود، پیک‌های مربوط به گونه‌ی MoO_3 در شکل دیده نمی‌شوند.

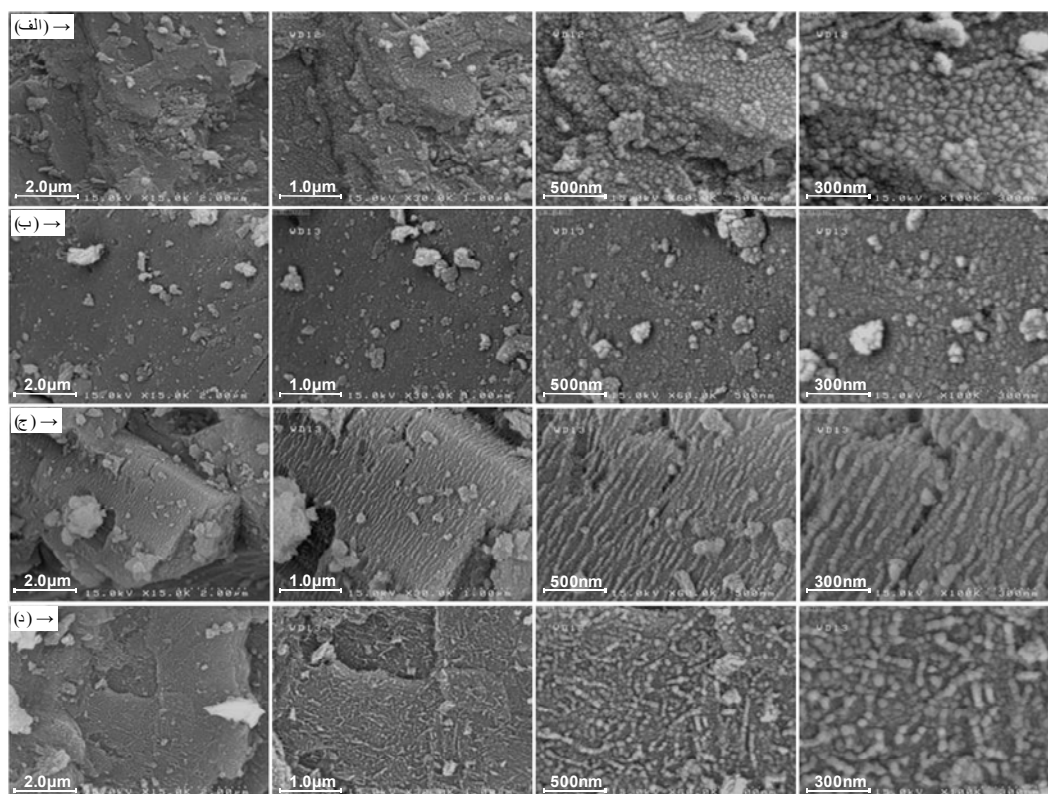
با توجه به شکل افزودن فلوئور به کاتالیست، با تشکیل گونه‌های NiF_2 نشان داده شده است، پیک‌های مربوط به این گونه در زوایای $2\theta = 27.35, 27.46, 53.40^\circ$ مشاهده شده است. همچنین با توجه به این تصاویر با افزودن فلوئور به کاتالیست شدت پیک‌ها در زوایای $2\theta = 27.33, 24^\circ$ به مقدار اندکی افزایش پیدا می‌کند که می‌تواند در اثر تشکیل گونه‌های NiMoO_4 که فاز فعال که فاز فعال کاتالیست است، باشد. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که اضافه کردن فلوئور باعث افزایش فعالیت کاتالیست و در پی آن افزایش راندمان فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون شود.



شکل ۲- آنالیز XRD کاتالیست‌های تهیه شده $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح و تقویت شده با فلوئور.

۲-۱-۳- آنالیز FESEM کاتالیست

برای بررسی و شناسایی شکل، اندازه و توزیع ذرات تشکیل دهنده مواد از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شده است. تصاویر FESEM کاتالیست‌های تهیه شده $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین متوسط اندازه ذرات تشکیل دهنده این کاتالیست‌ها که با استفاده از نرم‌افزار Image-J محاسبه شده، در جدول‌های ۲ ارائه شده است. مشاهده می‌شود، که با اضافه کردن فلئور اندازه ذرات کاتالیست‌های تهیه شده کوچکتر می‌شود. این روند کاهش اندازه ذره تا مقدار فلئور ۱٪ وزنی ادامه دارد و برای درصدهای بالاتر فلئور میانگین اندازه ذرات افزایش می‌یابد، همچنین با افزایش مقدار فلئور کلوخه شدن ذرات تشکیل دهنده کاتالیست کاهش می‌یابد و ذرات یکنواخت‌تر و با اندازه‌های یکسان‌تری روی سطح پایه توزیع می‌شوند. اما دو نکته به این تصاویر واضح است که اولاً ذرات فاز فعال قطری در حد نانومتر دارند و ثانیاً این که با افزایش فلئور فاز فعال یکنواخت‌تر و با اندازه دانه‌های یکسان‌تر روی سطح پایه توزیع می‌شود که این عوامل می‌تواند باعث افزایش فعالیت کاتالیست و در نتیجه تولید سوخت تمیزتر در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون شود.



شکل ۳- تصاویر FESEM نانوکاتالیست‌های سنتزی $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح و تقویت شده با فلئور.

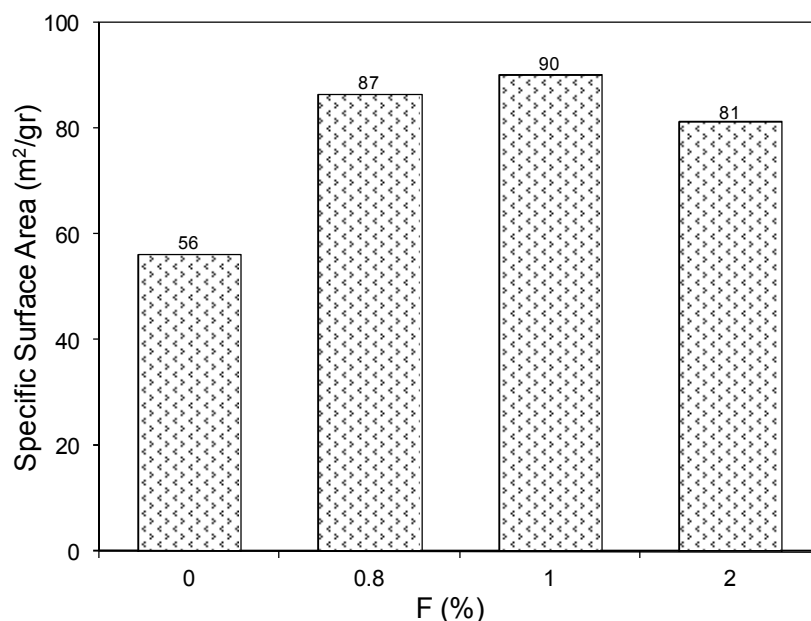
جدول ۲- روند تغییر متوسط اندازه دانه‌های نانو کاتالیست‌های سنتز شده $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با فلئور به روش تلقیح.

درصد وزنی فلئور موجود در کاتالیست	متوسط اندازه دانه‌های نانو کاتالیست‌های سنتزی (nm)
۰٪	۴۸/۱۷
۰/۸٪	۴۳/۳۲
۱٪	۳۲/۰۰
۲٪	۴۳/۹۱

۳-۱-۳- آنالیز BET کاتالیست

سطح ویژه کاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش تلقیح، با استفاده از آنالیز BET در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود افزایش فلئور به کاتالیست‌های $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون، باعث افزایش سطح ویژه آن‌ها تا مقدار ۱٪ وزنی فلئور می‌شود و با اضافه کردن بیشتر فلئور سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. توضیحی که برای این نتایج می‌توان بیان کرد این است که افزایش فلئور باعث ریزتر شدن ذرات و افزایش توزیع و پراکندگی آن‌ها همچنین اسیدی شدن محلول آماده سازی کاتالیست می‌شود. اما افزایش بیش از مقدار بهینه فلئور باعث نفوذ محلول اسیدی به داخل حفرات و تخریب دیواره‌های نازک مزوپروس^۱ پایه گاما-آلومینا می‌شود و در نتیجه سطح کاهش می‌یابد [۱۶].

با توجه به این‌که هر چه سطح ویژه کاتالیست زیادتر باشد در نتیجه سطح در دسترس واکنش دهنده برای انجام فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون نیز بیشتر است بنابراین انتظار می‌رود افزایش سطح باعث افزایش کارایی فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون شود.



شکل ۴- آنالیز BET نانوکاتالیست‌های سنتزی $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح و تقویت شده با فلئور.

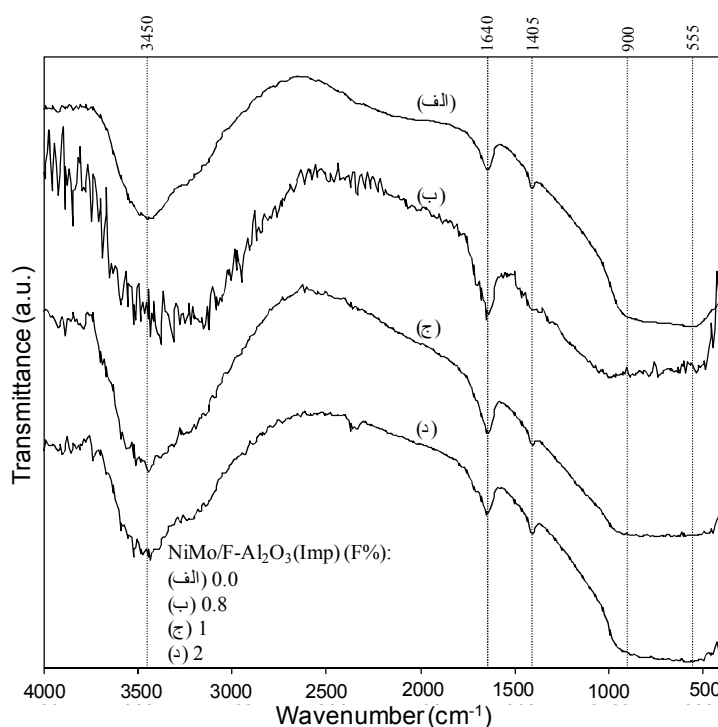
۳-۱-۴- آنالیز FTIR کاتالیست

شکل ۵ مربوط به نمودار FTIR کاتالیست $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با فلئور و تهیه شده به روش تلقیح است. در این طیف گروه‌های عاملی در محدوده عدد موجی $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ و $1700-1300\text{ cm}^{-1}$ مربوط به فرکانس‌های ارتعاشی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) بوده و در ناحیه $1430-1350\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی نیترات (NO_3^-) است. همچنین فرکانس‌های ارتعاشی در محدوده $3030-3000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی آمونیوم (NH_4^+) و در ناحیه $1000-300\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های آلومینات (Al-O) است [۱۷-۲۱].

¹ Mesoporous

FCCI2012-6026

با توجه به این شکل با افزودن بیش از ۸٪ وزنی فلئوئور به کاتالیست، شدت پیک در محدوده 1640 cm^{-1} کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به جایگزینی فلئوئور بر گروه‌های هیدروکسیل سطح آلومینا مرتبط دانست. به طور کلی اکثر گروه‌های هیدروکسیل سطح آلومینا دارای خاصیت اسیدی هستند و تنها ۱۵٪ از کل این گروه‌ها دارای خاصیت بازی می‌باشند. تحقیقات نشان می‌دهد که فلئوئور عمدتاً جایگزین گروه‌های هیدروکسیل با خاصیت بازی می‌شود. با توجه به مطالب گفته شده، کاهش شدت پیک در 1640 cm^{-1} بیان‌گر این نکته است که فلئوئور باعث کاهش خاصیت بازی پایه آلومینا می‌شود و در نتیجه خاصیت اسیدی کاتالیست افزایش می‌یابد. از طرف دیگر فلئوئور باعث افزایش الکترون‌گاتیوی سطح می‌شود و به دنبال آن باعث افزایش قدرت اسیدی گروه‌های هیدروکسیل باقی مانده می‌شود [۱۶ و ۲۲].

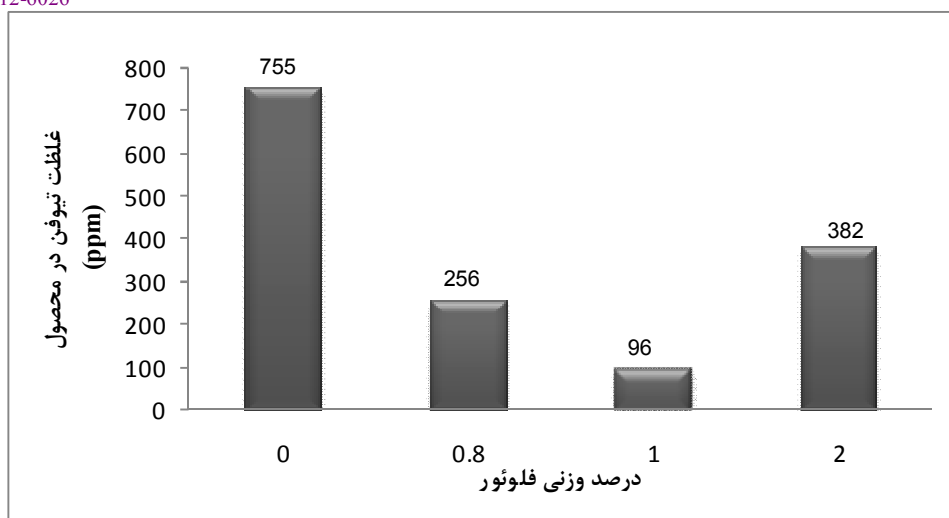


شکل ۵- آنالیز FTIR نانوکاتالیست‌های سنتزی $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح و تقویت شده با فلئوئور.

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

در این قسمت تأثیر میزان فلئوئور روی فعالیت کاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش تلقیح مورد بررسی قرار می‌گیرد. شکل ۶ میزان تیوفن موجود در محصول را نسبت به مقادیر فلئوئور موجود در کاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ نشان می‌دهند.

نتایج مربوط به این کاتالیست نشان دهنده این است با افزایش میزان فلئوئور به مقدار ۱٪ وزنی غلظت تیوفن واکنش نداده در محصول نهایی کاهش می‌یابد و سپس افزایش می‌یابد. همان‌طوریکه در قسمت آنالیز سطح ویژه و FESEM این کاتالیست نشان داده شد افزودن فلئوئور تا میزان ۱٪ وزنی باعث افزایش سطح کاتالیست و توزیع و پراکندگی ذرات می‌شود همچنین متوسط اندازه ذرات کاهش می‌یابد. با توجه به این‌که افزایش فلئوئور باعث افزایش قدرت اسیدی کاتالیست می‌شود، بنابراین در نتیجه این تأثیرات مثبت فلئوئور، فعالیت کاتالیست در حذف تیوفن افزایش یافته است. اما با افزایش میزان قدرت اسیدی، احتمال غیر فعال شدن کاتالیست افزایش می‌یابد. بنابراین یافتن میزان بهینه فلئوئور در کاتالیست، ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به آنالیزهای انجام شده، در کاتالیست $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ این میزان ۱٪ وزنی است.



شکل ۵- تأثیر مقدار تقویت کننده فلوئور روی فعالیت کاتالیست های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش تلقیح در دمای 160°C و فشار اتمسفری

۴- نتیجه گیری

آنالیز XRD نشان دهنده این است افزایش فلوئور به مقدار بهینه به کاتالیست باعث افزایش میزان فاز فعال روی سطح کاتالیست می شود. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز FESEM می توان این نتیجه را گرفت که اضافه کردن فلوئور تا ۱٪ وزنی به کاتالیست $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ باعث کاهش اندازه دانه ها و یکنواخت شدن توزیع ذرات پایه می شود. همچنین با استفاده از آنالیز BET نتیجه گیری شد که اضافه کردن فلوئور تا ۱٪ وزنی باعث افزایش سطح کاتالیست می شود که این نتیجه می تواند به علت کاهش اندازه دانه ها باشد. توسط این کاتالیست تیوفن به عنوان شاخص ترکیبات گوگرددار به کمتر از ۱۰۰ ppm کاهش یافت. سطح ویژه بالای کاتالیست سنتزی و سایر خصوصیات منجر به افزایش جذب سطحی و نیز افزایش فعالیت کاتالیستی گردیده است. آنچه که به عنوان یک نتیجه گیری کلی از آنالیزهای انجام گرفته روی نانوکاتالیست های سنتزی $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ می توان استنباط کرد این است که اگر فلوئور به مقدار بهینه ۱٪ وزنی به کاتالیست های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون افزوده شود، باعث بهبود خواص ساختاری و سطحی آن ها می شود و در نتیجه فعالیت کاتالیست های موردنظر در فرایند گوگردزدایی با هیدروژن افزایش می یابد و در پی آن به درصد ترکیبات گوگرددار حذف شده از خوراک افزوده می شود.

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- Yuying Shu, S. Ted Oyama, "Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides", Carbon, Vol. 43, pp. 1517-1532, 2005.
- 2- Usman, Takeshi Kubota, Yasuhiro Araki, Katsuaki Ishida, Yasuaki Okamoto, "The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts", Journal of Catalysis, Vol. 227, pp. 523-529, 2004.
- 3- Yong-Kul Lee, Yuying Shu, S. Ted Oyama, "Active phase of a nickel phosphide (Ni_2P) catalyst supported on KUSY zeolite for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT", Applied Catalysis A: General, Vol. 322, pp. 191-204, 2007.



FCCI2012-6026

- 4- Angela S. Rocha, Arnaldo C. Faro Jr, Laetitia Oliviero, Jacob Van Gestel, Françoise Maugé, "Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline", Journal of Catalysis, Vol. 252, pp. 321-334.
- 5- M.H. Pinzón, A. Centeno, S.A. Giraldo, "Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions", Applied Catalysis A: General, Vol. 302, pp. 118-126, 2006.
- 6- Yasuharu Kanda, Tomohiro Aizawa, Takao Kobayashi, Yoshio Uemichi, Seitaro Namba, Masatoshi Sugioka, "Preparation of highly active ALSBA-15-supported platinum catalyst for thiophene hydrodesulfurization", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 77, pp. 117-124, 2007.
- 7- I.R. Galindo, J.A. de los Reyes, "Effect of alumina-titania supports on the activity of Pd, Pt and bimetallic Pd-Pt catalysts for hydrorefining applications", Fuel Processing Technology, Vol. 88, pp.859-863, 2007.
- 8- V.G. Baldovino-Medrano, Sonia A. Giraldo, Aristobulo Centeno, "The functionalities of Pt-Mo catalysts in hydrotreatment reactions", Fuel, Vol. 89, pp. 1012-1018, 2010.
- 9- Youssef Saih, Kohichi Segawa, "Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", Applied Catalysis A: General, Vol. 353, pp.258-265, 2009.
- 10- Franck Dumeignil, Koichi Sato, Motoyasu Imamura, Nobuyuki Matsubayashi, Edmond Payen, Hiromichi Shimada, "Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron-doped sol-gel alumina", Applied Catalysis A: General, Vol. 315, pp. 18-28, 2006.
- 11- Heeyeon Kim, Jung Joon Lee, Sang Heup Moon, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al₂O₃ catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 44, pp.287-299, 2003.
- 12- Pablo Torres-Mancera, Jorge Ramírez, Rogelio Cuevas, Aída Gutiérrez-Alejandre, Florentino Murrieta, Rosario Luna, "Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B₂O₃-Al₂O₃", Catalysis Today, Vol. 107-108, pp. 551-558, 2005.
- 13- Jung Joon Lee, Heeyeon Kim, Jae Hyun Koh, Ara Jo, Sang Heup Moon, "Performance of fluorine-added CoMoS/Al₂O₃ prepared by sonochemical and chemical vapor deposition methods in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 61, pp. 274-280.
- 14- Lianhui Ding, Zisheng Zhang, Ying Zheng, Zbigniew Ring, "Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts", Applied Catalysis A: General, Vol. 301, pp. 241-250, 2006.
- 15- Mingyong Sun, Daniele Nicosia, Roel Prins, "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis", Catalysis Today, Vol. 86, pp.173-189, 2003.
- 16- M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis", Catalysis Today, Vol. 86, pp.173-189, 2003.
- 17- J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, 2000.
- 18- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wehr Professor of Chemistry Marquette University, 4th Edition, John Wiley & Sons.
- 19- A. S. Povarennykh, "The use of infrared spectra for the determination of minerals", American Mineralogist, Vol. 63, pp. 956-959, 1978.
- 20- B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, University of Technology, Sydney, Australia, John Wiley & Sons.
- 21- C.A. Contreras, S. Sugita, E. Ramos, "Preparation of Sodium Aluminate From Basic Aluminium Sulfate", Journal of Materials Online, Vol. 2, pp.1-13, 2006.
- 22- J. Lee, H. Kim, J.H. Koh, A. Jo, S.H. Moon, "Performance of fluorine-added CoMoS/Al₂O₃ prepared by sonochemical and chemical vapor deposition methods in the hydrodesulfurization of



چهارمین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

کاشان - دانشگاه کاشان - بهمن ماه ۱۳۹۰



FCCI2012-6026

dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 61, pp. 274–280, 2005.