

سنتز نانوکاتالیست $NiMo/F-Al_2O_3$ به روش تلقیح و اصلاح شده با فلوتور جهت استفاده در گوگردزدایی از سوخت های هیدروکربنی

میترا ابراهیمی نژاد^{۱*} و محمد حقیقی^{۱**}

۱- دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

۲- دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست

(دریافت: ۱۳۹۱/۵/۱۴، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۱/۱۰/۱۲، پذیرش: ۹۱/۱۱/۱۷)

در این تحقیق، نانوکاتالیست $NiMo/F-Al_2O_3$ به روش تلقیح و با غلظت های متفاوت فلوتور برای حذف تیوفن از سوخت های هیدروکربنی سنتز شد. خواص فیزیکی- شیمیایی نانوکاتالیست های سنتزی توسط روش های آنالیز دستگاهی $FTIR$ و BET ، $FESEM$ و XRD مورد بررسی قرار گرفت. نانوکاتالیست حاوی مقدار بهینه فلوتور (۱ درصد وزنی) خواص ساختاری و سطحی مطلوب تری نسبت به نانوکاتالیست بدون فلوتور از خود نشان داد. افزایش فلوتور باعث افزایش سطح ویژه نانوکاتالیست و کاهش اندازه ذرات نانوکاتالیست شد. ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست های سنتزی نشان دهنده قابلیت کاهش تیوفن از سوخت های هیدروکربنی به کمتر از $100 ppm$ است. این امر به دلیل سطح مخصوص و خواص منحصر به فرد ساختاری این نانوکاتالیست است.

کلیدواژگان: $NiMo/Al_2O_3$ ، گوگردزدایی، فلوتور، خواص ساختاری

مقدمه

در صنعت پالایش نفت، گوگرد به شکل ترکیبات آلی وجود دارد که طی فرایندی موسوم به گوگردزدایی با استفاده از هیدروژن حذف می شود. برای این منظور، ترکیبات گوگرددار در حضور کاتالیست با هیدروژن واکنش داده و به سولفید هیدروژن و هیدروکربن تبدیل می شوند. سولفید هیدروژن به دست آمده گازی شکل بوده و به آسانی از محصولات دیگر جدا می شود [۱]. با توجه به اینکه ترکیبات گوگرددار موجود در مشتقات نفتی باعث تولید آلاینده های هوا، ایجاد خوردگی در تجهیزات فلزی و مسموم شدن کاتالیست های پالایشگاهی می شوند، قوانین سخت گیرانه زیست محیطی زیادی برای کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت های حمل و نقل، به ویژه در کشورهای در حال توسعه، وضع شده است؛ در نتیجه امروزه یک بخش بزرگ از تحقیقات در زمینه کاتالیست های ناهمگن به کاتالیست های فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون برش های نفتی، برای تولید سوخت تمیز، اختصاص یافته است. همچنین، وجود استانداردهای سخت گیرانه ای که هر ساله به دلیل مشکلات زیست محیطی در کشورها وضع می شوند، امکان صادرات فرآورده های سوختی با آلاینده گی بالا را غیرممکن می سازد. بنابراین کشورهای صادرکننده نفت همواره در صدد حذف ترکیبات گوگرددار بوده اند. با توجه به دلایل ذکر شده، برای کاهش میزان گوگرد موجود در بنزین و دیگر برش های نفتی ضرورت استفاده از کاتالیست های فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون کاملاً آشکار است [۲-۴]. یکی از بزرگ ترین چالش ها در کاهش میزان گوگرد سوخت ها، وجود ترکیبات گوگرداری است که در برابر فرایند گوگردزدایی مقاوم اند. این گونه های مقاوم، گروه های حلقوی آروماتیکی هستند که به عنوان مشتقات دی بنزوتیوفن شناخته

* کارشناس ارشد (m_ebrahimi_n@yahoo.com)

** استادیار - نویسنده مخاطب (haghighi@sut.ac.ir)

می‌شوند (مثل 4,6-DMDBT). واکنش‌پذیری پایین مشتقات دی‌بنزوتیوفن در سوخت‌ها 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 گوگردزدایی شوند، ابتدا به یک ترکیب حد واسط تبدیل می‌شوند و سپس گوگردزدایی می‌شوند. بنابراین، برای گوگردزدایی از گونه‌های مقاوم و رسیدن به مقادیر پایین گوگرد در سوخت‌ها، نیاز به کاتالیست‌های با فعالیت بالا وجود دارد [۷-۵،۲]. در فرایندهای گوگردزدای هیدروژنی اغلب از کاتالیست‌های CoMo و NiMo استفاده می‌شود، ولی این کاتالیست‌ها برای گوگردزدایی عمیق گونه‌های گوگرددار مقاوم موجود در برش‌های نفتی زیاد موثر نیستند. در نتیجه برای کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت‌ها و رساندن آن به سطح استانداردهای بین‌المللی، باید فعالیت کاتالیست‌های متداول در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون را بهبود بخشید. برای رسیدن به این هدف، پالایشگاه‌ها نیاز به کاتالیست‌های با فاز فعال بیشتر و مؤثرتر دارند [۲]. با اضافه کردن عناصر مختلف به پایه یا فاز فعال، می‌توان نقاط فعال بیشتری را ایجاد کرد [۸]. اضافه کردن تقویت‌کننده ثانویه به سیستم کاتالیستی به‌عنوان یک روش موثر برای بهبود فعالیت و انتخاب‌پذیری کاتالیست به‌اثبات رسیده است. تاثیر تقویت‌کننده ثانویه روی کاتالیست‌ها و سازوکار کاتالیستی به‌عنوان یک موضوع روز به‌شمار می‌رود. در میان همه تقویت‌کننده‌هایی که برای بهبود عملکرد کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد، اصلاح پایه گاما آلومینا به‌وسیله فلئوئر یکی از موثرترین راه‌هاست. اضافه کردن فلئوئر یکی از روش‌های بهبود فعالیت کاتالیست‌ها برای فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون عمیق است. فلئوئر قدرت اسیدی آلومینا را که به‌طور معمول به‌عنوان پایه برای کاتالیست‌های هیدرودی‌سولفوریزاسیون استفاده می‌شود، افزایش می‌دهد. تأثیر فلئوئر روی فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون بستگی به ترکیب کاتالیست‌ها و واکنش‌دهنده مورد نظر و روش اضافه کردن فلئوئر دارد. در هر صورت فلئوئر اساساً روی توزیع و پراکندگی فاز فعال و قدرت اسیدی کاتالیست تأثیر دارد [۹،۷،۶-۱۳].

با توجه به اهمیت حذف ترکیبات گوگرددار که مهم‌ترین و مضرترین آلاینده‌های موجود در نفت خام‌اند، در این تحقیق، نانوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است که بتوان توسط آن میزان این آلاینده را به حداقل ممکن رساند. لذا در این پژوهش به بررسی مشخصات و عملکرد نانوکاتالیست $\text{NiMo}/\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش تلقیح، که با درصدهای مختلفی از فلئوئر اصلاح شده، در حذف تیوفن پرداخته شده است. روش‌های مختلفی از جمله آنالیزهای XRD^۱، FESEM^۲، FTIR^۳ و BET^۴ برای تعیین مشخصات نانوکاتالیست تهیه‌شده مورد استفاده قرار گرفته است. عملکرد این کاتالیست در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون کاتالیستی روی آلاینده شاخص تیوفن بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

مشخصات مواد به‌کار رفته در سنتز و ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo}/\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ تقویت‌شده با درصدهای متفاوت فلئوئر در جدول ۱ ارائه شده است. مواد اولیه خریداری‌شده بدون فراوری اضافی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

روش سنتز نانوکاتالیست‌ها

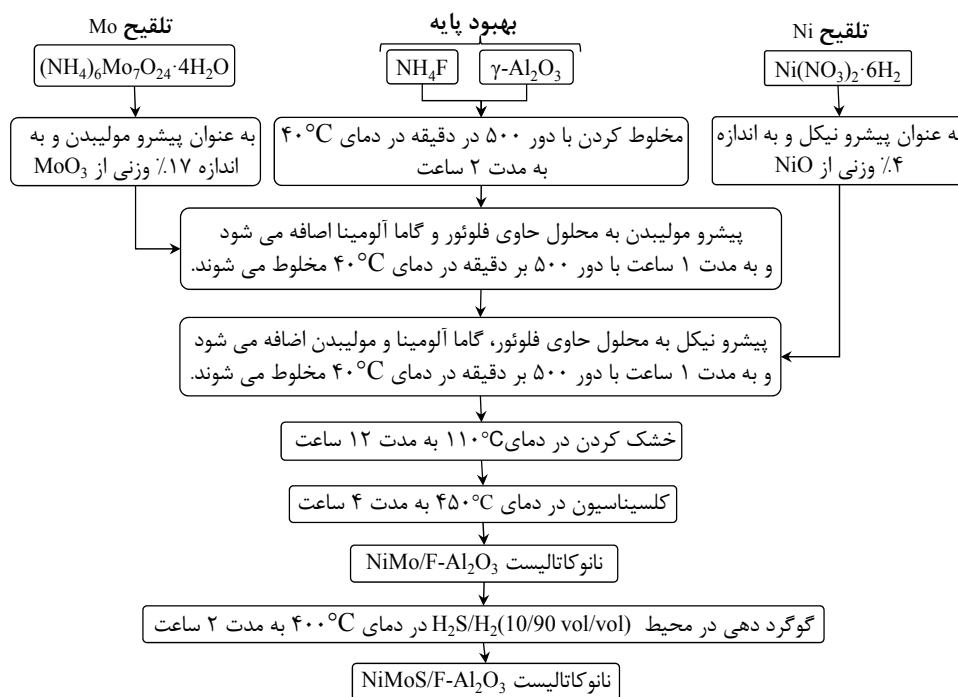
سنتز نانوکاتالیست‌ها با استفاده از روش تلقیح و طی چند مرحله انجام شد که نمودار جریان مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوکاتالیست‌های سنتز شده در این تحقیق حاوی ۱۷ درصد وزنی MoO_3 ، ۴ درصد وزنی NiO و درصدهای

1. X-Ray Diffraction
2. Field Emission Scanning Electron Microscopy
3. Fourier Transform Infrared
4. Brunauer-Emmett-Teller

متفاوتی از تقویت کننده ثانویه فلئورند. در تهیه نانوکاتالیست $\text{NiMo}/\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ، گاما-آلومینا به عنوان پایه استفاده شده است که با استفاده از روش تلقیح، به ترتیب محلول های 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 می گیرند، روی سطح آن قرار داده شد. 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 شد.

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

ردیف	ماده مورد استفاده	فرمول شیمیایی	نقش در نانوکاتالیست	شکل ظاهری	خلوص	شرکت سازنده
۱	گاما- آلومینا	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	پایه نانوکاتالیست	پودر سفیدرنگ	بیش از ۹۹٪ وزنی	مرک (Merck)
۲	آمونیم هپتا مولیبدات ۴ آبه	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	فاز فعال مولیبدن	پودر سفیدرنگ	۹۹٪ وزنی	مرک
۳	نیترات نیکل ۶ آبه	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	فاز فعال نیکل	پودر ارغوانی رنگ	بیش از ۹۷٪ وزنی	مرک
۴	آمونیم فلوراید	NH_4F	اصلاح پایه	پودر سفیدرنگ	بیش از ۹۸٪ وزنی	مرک
۵	گوگرد	S	فعال سازی	پودر زردرنگ	بیش از ۹۸٪ وزنی	پالایشگاه تبریز
۶	آب مقطر	H_2O	محیط سنتز	مایع بی رنگ	خالص	کسری (Kasra)
۷	تیوفن	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	مدل ترکیب گوگرددار	مایع بی رنگ	بیش از ۹۹٪ وزنی	مرک
۸	نرمال دکان	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	شاخصی از هیدرو کربن های سنگین	مایع بی رنگ	بیش از ۹۴٪ وزنی	مرک



شکل ۱- نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست های $\text{NiMo}/\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح و تقویت شده با غلظت های مختلفی از فلئور

در سنتز نانوکاتالیست ها، فاز فعال و دیگر اجزای تشکیل دهنده آن ها در حالت اکسیدی قرار دارند، در حالی که کاتالیست های فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون در حالت سولفیدی فعال هستند. بنابراین، برای فعالیت بهتر نانوکاتالیست ها و

در نتیجه تولید سوخت با میزان گوگرد پایین تر، قبل از استفاده این نانوکاتالیست‌ها در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون، با استفاده از ترکیبات مناسب، آن‌ها از حالت اکسیدی به حالت سولفیدی تبدیل شدند. برای این کار، نانوکاتالیست‌های تهیه شده در یک لوله U شکل قرار داده شده و سپس دمای آن‌ها از دمای محیط با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای 400°C رسانده شد. بعد از رسیدن به دمای مورد نظر، جریان گازی حاوی مخلوط ۱۰ درصد حجمی سولفید هیدروژن و ۹۰ درصد حجمی هیدروژن با دبی حجمی $40\text{ ml}/\text{min}$ به مدت ۲ ساعت از روی آن‌ها عبور داده شد.

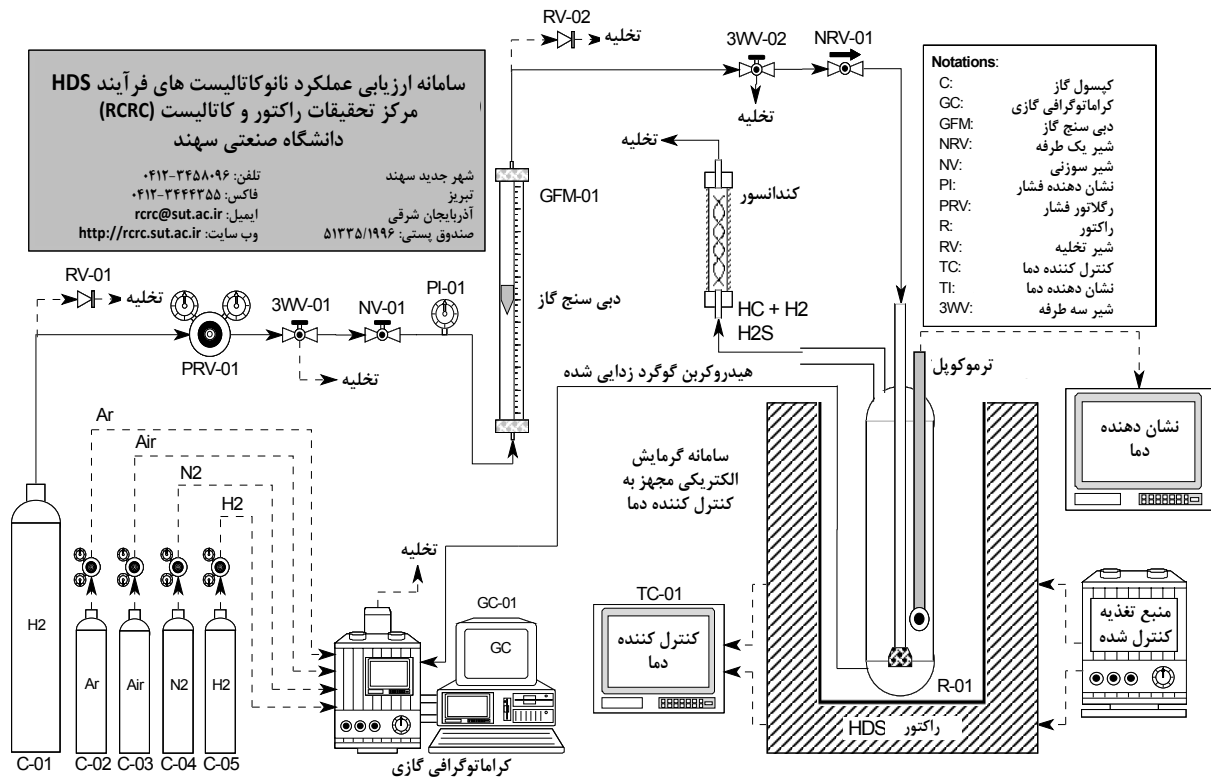
روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌ها

برای تعیین مشخصات و خصوصیات نانوکاتالیست‌های تهیه شده، از آنالیزهای مختلف و مرسوم در حیطه تکنولوژی نانو کمک گرفته می‌شود. برای تعیین ساختار کریستالی نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیز پراش اشعه ایکس توسط دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس کشور آلمان در محدوده $2\theta=10-90^{\circ}$ استفاده شده است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی FESEM با استفاده از دستگاه هیتاچی مدل S-4160 ساخت کشور ژاپن، با حد تفکیک 3 nm ، برای بررسی اندازه نمونه‌ها و تعیین مورفولوژی آن‌ها، استفاده شد. برای به دست آوردن سطح ویژه از روش BET، به وسیله دستگاه کوانتاکروم^۱ (ChemBET 3000) ساخت کشور آمریکا کمک گرفته شده است. در این روش، با استفاده از منحنی‌های ایزوترم جذب و دفع، سطح ویژه نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. آنالیز FTIR نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکترومتر UNICAM 4600 برای شناسایی ساختاری آن‌ها در محدوده 400 تا 4000 cm^{-1} انجام گرفت. در انتها، به منظور بررسی فعالیت نانوکاتالیست‌های تهیه شده، عملکرد آن‌ها در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون تیوفن در فشار اتمسفری ارزیابی شد.

سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها

به منظور بررسی تاثیر تقویت کننده ثانویه فلئوئر روی عملکرد نانوکاتالیست‌ها، فعالیت آن‌ها در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون تیوفن بررسی شده است. برای این منظور فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون تیوفن روی نانوذرات کاتالیستی تهیه شده انجام شده و از دستگاه کراماتوگرافی گازی (GC) (ساخت شرکت طیف گستر ایران) برای اندازه‌گیری غلظت تیوفن محلول در حلال دکان استفاده شد. در هر یک از این آزمایش‌ها، غلظت اولیه تیوفن و غلظت آن پس از فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون اندازه‌گیری شد. نمودار جریان سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون به منظور بررسی میزان حذف کاتالیستی تیوفن موجود در حلال دکان در شکل ۲ نشان داده شده است.

راکتور مورد استفاده در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون تیوفن، یک بالن شیشه‌ای سه دهانه با حجم 50 میلی‌لیتر بود که تحت فشار اتمسفری کار می‌کرد. گاز هیدروژن بعد از عبور از یک دبی‌سنج، که دبی گاز را در مقدار $40\text{ ml}/\text{min}$ ثابت نگه می‌داشت، وارد یکی از دهانه‌های بالن شده و در داخل محلول پخش می‌شد. سولفید هیدروژن، هیدروکربن‌های شامل 4 اتم کربن و سایر محصولات جانبی که حاصل انجام فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون هستند و همچنین گاز هیدروژن واکنش نداده از دهانه دیگر به بیرون از راکتور هدایت شد. برای کنترل دمای محلول واکنش نیز یک دماسنج در یکی دیگر از دهانه‌های بالن تعبیه شده بود. به منظور ایجاد اختلاط مناسب و یکنواخت، از همزن مغناطیسی استفاده شد. به علاوه یک سیستم گرمایی مناسب برای کنترل و ثابت نگه داشتن دما در محدوده 160°C به کار گرفته شد. زمان آزمایش 2 ساعت بود که از لحظه ورود هیدروژن به سیستم آغاز می‌شد. خوراک واکنش شامل 30 میلی‌لیتر حلال دکان با غلظت 1 درصد وزنی تیوفن (10000 ppm) به درون راکتور اضافه شد. در انتها نیز مقدار 0.2 گرم نانوکاتالیست به درون راکتور افزوده می‌شد. نمونه‌برداری قبل و بعد از انجام هر آزمایش انجام می‌شد و توسط تجهیزات کروماتوگرافی مورد آنالیز قرار می‌گرفت.



شکل ۲- نمودار جریان سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست های $NiMo/F-Al_2O_3$ سنتزی به روش تلقیح و تقویت شده با غلظت های مختلفی از فلئور

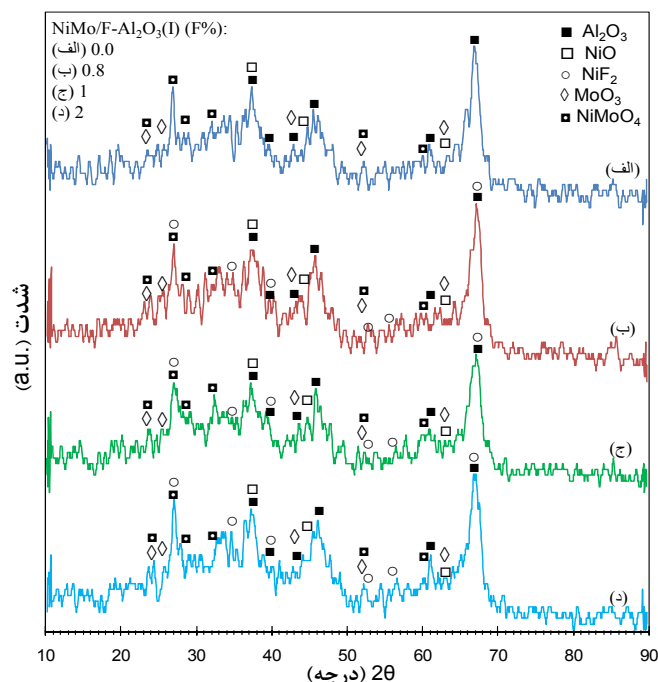
نتایج و بحث

تعیین خصوصیات نانوکاتالیست های سنتزی

آنالیز کریستالوگرافی XRD

به منظور بررسی ساختار کریستالی نمونه های مورد نظر، از آنالیز XRD استفاده شد. الگوی XRD نانوکاتالیست های $NiMo/F-Al_2O_3$ تهیه شده به روش تلقیح در محدوده $2\theta = 90^\circ - 10^\circ$ ، در شکل ۳ نشان داده شده است. انتظار می رود برای نانوکاتالیست مورد نظر گونه های Al_2O_3 (JCPDS : 00-004-0880)، NiO (JCPDS : 01-073-1519)، $NiMoO_4$ (JCPDS : 00-045-0142) و MoO_3 (JCPDS : 00-047-1081)، NiF_2 (JCPDS : 01-081-2270) بیان شد استفاده از تقویت کننده ثانویه فلئور در تهیه نانوکاتالیست باعث افزایش توزیع و پراکندگی ذرات و ریزتر شدن آن ها می شود؛ در نتیجه پیک های مربوط به گونه MoO_3 با استفاده از این آنالیز شناسایی نشدند. این پدیده را می توان به توزیع و پراکندگی بالای این گونه روی سطح پایه ارتباط داد.

افزودن فلئور به نانوکاتالیست های سنتزی، با تشکیل گونه های NiF_2 در زوایای 27° ، 35° ، 40° ، 53° ، 66° و $2\theta = 20^\circ$ مشاهده شده است. همچنین، با توجه به الگوهای XRD، مشاهده می شود با افزودن فلئور به نانوکاتالیست ها، شدت پیک ها در زوایای 27° ، 33° ، 27° ، $24^\circ = 2\theta$ به مقدار اندکی افزایش پیدا می کند که این موضوع می تواند در اثر تشکیل گونه های $NiMoO_4$ ، که فاز فعال نانوکاتالیست در انجام واکنش های هیدرودی سولفوریزاسیون است، باشد. در نتیجه می توان انتظار داشت که اضافه کردن فلئور باعث افزایش فعالیت نانوکاتالیست و در پی آن افزایش راندمان فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون شود.



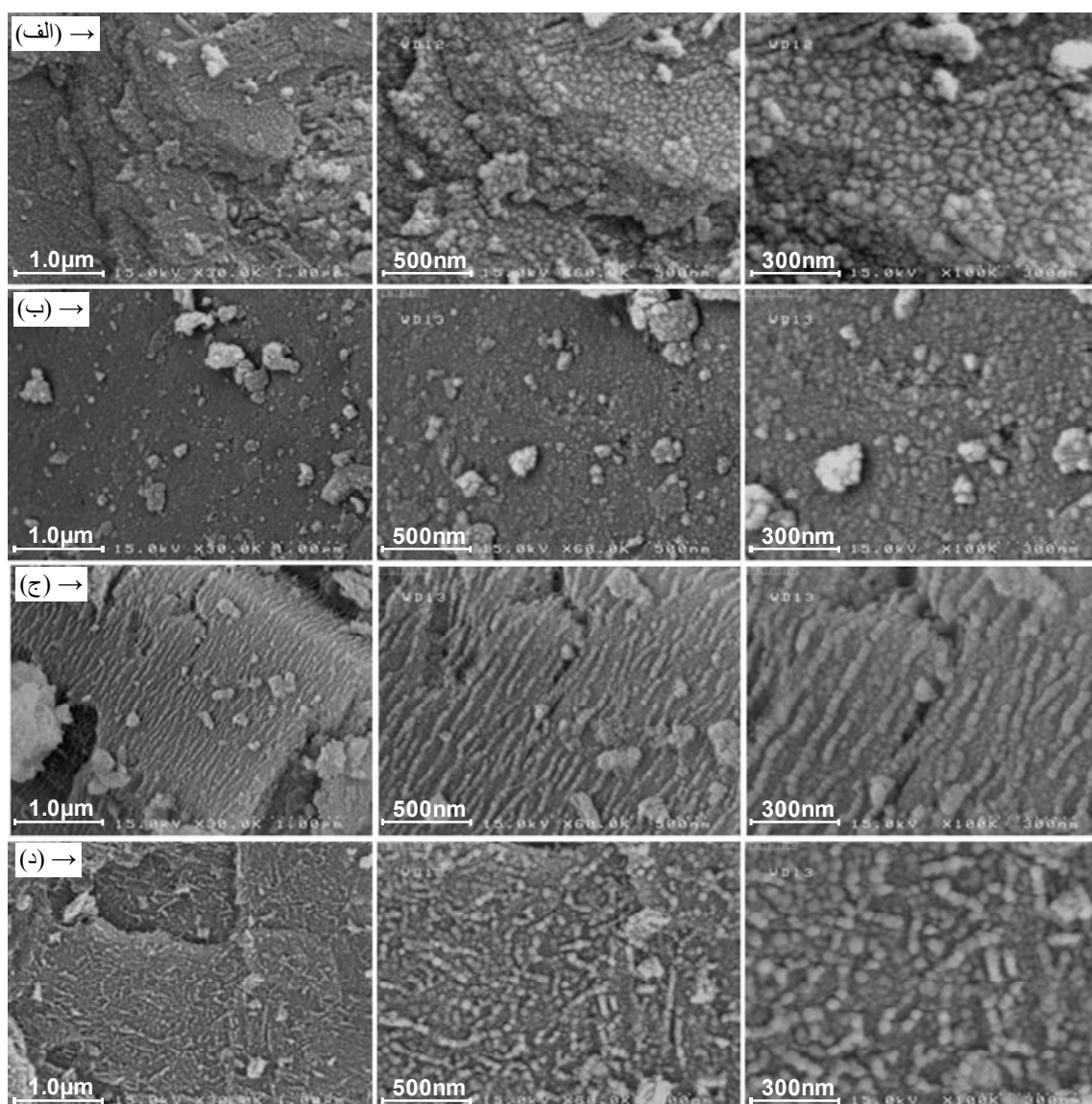
شکل ۳- آنالیز XRD نانوکاتالیست‌های NiMo/F-Al₂O₃ سنتزی به روش تلقیح و تقویت شده با غلظت‌های مختلفی از فلئور

آنالیز مورفولوژی FESEM

برای بررسی اندازه ذرات نمونه‌ها و تعیین مورفولوژی آن‌ها، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شده است. تصاویر FESEM نانوکاتالیست‌های NiMo/F-Al₂O₃ در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین، متوسط اندازه ذرات تشکیل‌دهنده این نانوکاتالیست‌ها، که با استفاده از نرم‌افزار Image-J محاسبه شده، در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به این تصاویر، مشاهده می‌شود که با اضافه کردن فلئور، اندازه ذرات نانوکاتالیست‌های تهیه شده کوچک‌تر می‌شود و این روند کاهش اندازه ذره تا مقدار فلئور ۱ درصد وزنی ادامه دارد و در صورت افزودن میزان بیشتر فلئور، میانگین اندازه ذرات افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش میزان فلئور، کلوخه شدن ذرات تشکیل‌دهنده نانوکاتالیست کاهش می‌یابد و ذرات یکنواخت‌تر و با اندازه‌های یکسان‌تری روی سطح پایه توزیع می‌شوند. از آنجایی که افزایش قدرت اسیدی نانوکاتالیست منجر به توزیع و پخش بیشتر فاز فعال روی پایه می‌شود، لذا روند تغییر اندازه ذرات را می‌توان به روند افزایشی قدرت اسیدی محلول آماده‌سازی نانوکاتالیست با افزودن فلئور و در نهایت افزایش قدرت اسیدی نانوکاتالیست تهیه شده مرتبط دانست [۷]. دو نکته با توجه به این تصاویر واضح است: اولاً ذرات فاز فعال قطری در حد نانومتر دارند و ثانياً اینک، با افزایش فلئور، فاز فعال یکنواخت‌تر و با اندازه دانه‌های یکسان‌تر روی سطح پایه توزیع می‌شود. این عوامل می‌تواند باعث افزایش فعالیت نانوکاتالیست و در نتیجه تولید سوخت پاک در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون شود.

جدول ۲- روند تغییر متوسط اندازه دانه‌های نانوکاتالیست‌های سنتز شده NiMo/F-Al₂O₃ تقویت شده با فلئور به روش تلقیح

متوسط اندازه دانه‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی (nm)	درصد وزنی فلئور موجود در نانوکاتالیست
۴۸/۲	۰
۴۳/۳	۰/۸
۳۲/۰	۱
۴۳/۹	۲

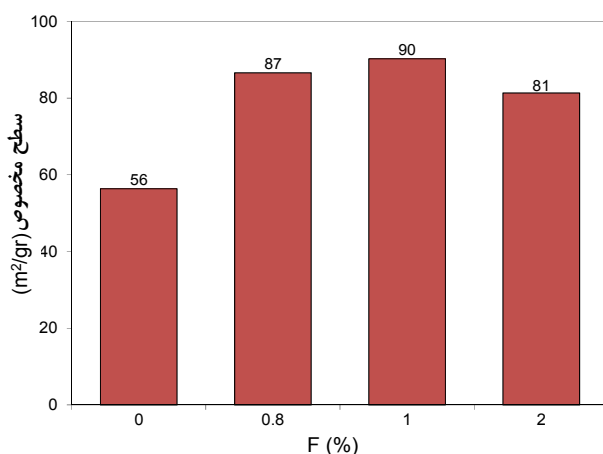


شکل ۴- تصاویر FESEM نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش تلقیح و تقویت‌شده با غلظت‌های مختلفی از فلئور

آنالیز سطح مخصوص BET

یکی از آنالیزهای مهم در تعیین مشخصات نانوکاتالیست‌ها، اندازه‌گیری سطح ویژه آن‌هاست. سطح ویژه نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ تهیه‌شده به روش تلقیح، با استفاده از آنالیز BET تعیین و در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش فلئور به نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون، باعث افزایش سطح ویژه آن‌ها تا مقدار ۱ درصد وزنی فلئور می‌شود و با اضافه کردن بیشتر فلئور سطح نانوکاتالیست 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 اسیدی‌شدن محلول آماده‌سازی نانوکاتالیست می‌شود. اما افزایش بیش از مقدار بهینه فلئور باعث نفوذ محلول اسیدی به داخل حفره‌ها و تخریب دیواره‌های نازک مزوحفره^۱ پایه گاما-آلومینا می‌شود و در نتیجه سطح ویژه نانوکاتالیست کاهش می‌یابد [۱۲].

1. Mesoporous

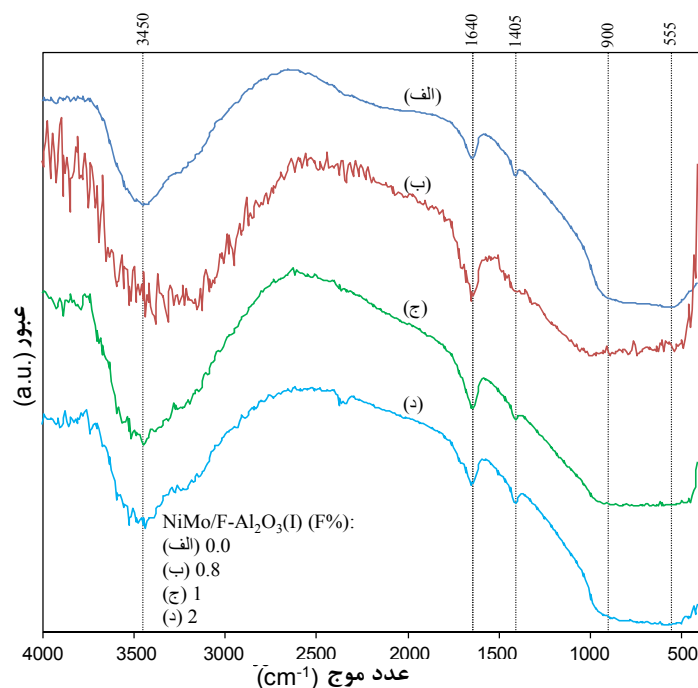


شکل ۵- آنالیز BET نانوکاتالیست‌های NiMo/F-Al₂O₃ سنتزی به روش تلقیح و تقویت‌شده با غلظت‌های مختلفی از فلئوئور

با توجه به افزایش سطح ویژه نانوکاتالیست‌های سنتزی و در نتیجه سطح در دسترس واکنش‌دهنده‌ها برای انجام فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون انتظار می‌رود افزایش سطح باعث افزایش کارایی نانوکاتالیست‌های فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون شود.

آنالیز طیف‌سنجی FTIR

نمودار FTIR نانوکاتالیست‌های NiMo/F-Al₂O₃ تقویت‌شده با مقادیر متفاوت از فلئوئور و تهیه‌شده به روش تلقیح در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ در شکل ۶ نشان داده شده است. در طیف ارائه‌شده، گروه‌های عاملی در محدوده عدد موجی ۳۰۰۰ تا ۳۶۰۰ cm⁻¹ و ۱۳۰۰ تا ۱۷۰۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس‌های ارتعاشی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) بوده و در ناحیه ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به گروه‌های عاملی آلومینات (Al-O) است [۱۴-۱۸].

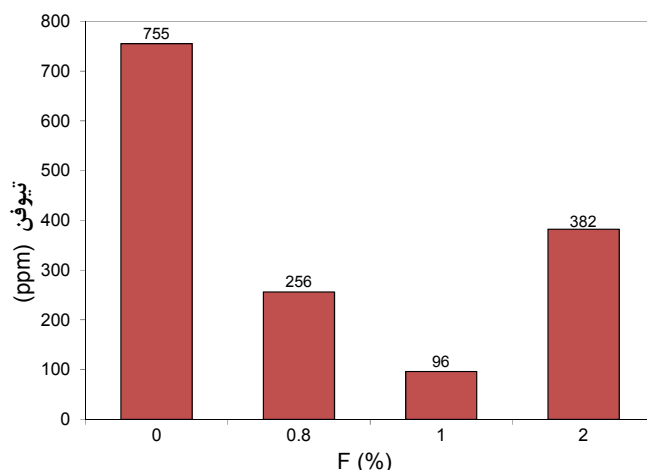


شکل ۶- آنالیز FTIR نانوکاتالیست‌های NiMo/F-Al₂O₃ سنتزی به روش تلقیح و تقویت‌شده با غلظت‌های مختلفی از فلئوئور

با توجه به شکل، با افزودن بیش از ۰/۸ درصد وزنی فلئوئر به نانوکاتالیست، شدت پیک در 1640 cm^{-1} کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به جایگزینی فلئوئر بر گروه‌های هیدروکسیل سطح آلومینا مرتبط دانست. به طور کلی اکثر گروه‌های هیدروکسیل سطح آلومینا خاصیت اسیدی دارند و تنها ۱۵ درصد از کل این گروه‌ها دارای خاصیت بازی‌اند. تحقیقات نشان می‌دهد که فلئوئر عمدتاً جایگزین گروه‌های هیدروکسیل با خاصیت بازی می‌شود. با توجه به مطالب گفته‌شده، کاهش شدت پیک در 1640 cm^{-1} بیان‌گر این نکته است که فلئوئر باعث کاهش خاصیت بازی پایه آلومینا می‌شود و در نتیجه خاصیت اسیدی نانوکاتالیست افزایش می‌یابد. از طرف دیگر فلئوئر باعث افزایش الکترونگاتیوی سطح و به دنبال آن باعث افزایش قدرت اسیدی گروه‌های هیدروکسیل باقی‌مانده می‌شود [۱۲، ۱۱].

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی در حذف تیوفن

در این قسمت، تأثیر میزان فلئوئر روی فعالیت نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ تهیه‌شده به روش تلقیح بررسی می‌شود. شکل ۷ میزان تیوفن موجود در محصول را نسبت به مقادیر فلئوئر موجود در نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان فلئوئر به مقدار ۱ درصد وزنی به نانوکاتالیست‌ها، فعالیت آن‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه غلظت تیوفن واکنش‌نداده در محصول نهایی کاهش می‌یابد. اما در مقادیر بیش‌تر فلئوئر، تقویت‌کننده ثانویه تأثیر منفی روی فعالیت نانوکاتالیست داشته و باعث می‌شود که غلظت تیوفن واکنش‌نداده در محلول نهایی افزایش یابد. همان‌طوری که در قسمت مربوط به آنالیزهای سطح ویژه و FESEM این نانوکاتالیست نشان داده شد، افزودن فلئوئر تا میزان ۱ درصد وزنی، باعث افزایش سطح ویژه نانوکاتالیست و توزیع و پراکندگی ذرات می‌شود و همچنین متوسط اندازه ذرات کاهش می‌یابد. به علاوه افزایش فلئوئر باعث افزایش قدرت اسیدی نانوکاتالیست می‌شود. بنابراین با تأثیرات مثبت افزودن فلئوئر بر روی خواص ساختاری، فعالیت نانوکاتالیست نیز در حذف تیوفن افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، با افزایش میزان قدرت اسیدی، احتمال غیرفعال شدن نانوکاتالیست افزایش می‌یابد. بنابراین، یافتن میزان بهینه فلئوئر در نانوکاتالیست امری ضروری به نظر می‌رسد و با توجه به آنالیزهای انجام‌شده، میزان بهینه فلئوئر برای این نانوکاتالیست ۱ درصد وزنی است.



شکل ۷- تأثیر مقدار تقویت‌کننده فلئوئر روی فعالیت نانوکاتالیست‌های $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش تلقیح

نتیجه‌گیری

افزایش فلئوئر به مقدار بهینه به نانوکاتالیست باعث افزایش میزان فاز فعال روی سطح نانوکاتالیست می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز FESEM، می‌توان این نتیجه را گرفت که اضافه کردن فلئوئر تا ۱ درصد وزنی به نانوکاتالیست $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$

باعث کاهش اندازه دانه‌ها و یکنواخت شدن توزیع ذرات روی سطح پایه می‌شود. همچنین، با استفاده از آنالیز BET، این نتیجه استنباط شد که اضافه کردن فلئور تا ۱ درصد وزنی باعث افزایش سطح نانوکاتالیست می‌شود که این نتیجه می‌تواند به علت کاهش اندازه دانه‌ها باشد که در قسمت آنالیز FESEM به اثبات رسید. نتایج حاصل از آنالیز FTIR بیانگر این نکته است که در اثر افزودن میزان بهینه تقویت کننده فلئور به نانوکاتالیست، قدرت اسیدی آن افزایش می‌یابد. در نهایت نتایج حاصل از بررسی فعالیت نانوکاتالیست‌های تهیه شده نشان دهنده این است که توسط این نانوکاتالیست می‌توان میزان تیوفن (شاخص ترکیبات گوگردار) در محصول نهایی را به کمتر از مقدار ۱۰۰ ppm کاهش داد. سطح ویژه بالا، افزایش توزیع و پراکندگی فاز فعال، ایجاد سایت‌های فعال جدید و افزایش اسیدیته نانوکاتالیست‌های سنتزی منجر به افزایش جذب سطحی و نیز افزایش فعالیت کاتالیستی شده است. آنچه که به عنوان یک نتیجه گیری کلی از آنالیزهای انجام گرفته روی نانوکاتالیست‌های سنتزی NiMo/F-Al₂O₃ می‌توان استنباط کرد این است که اگر فلئور به مقدار بهینه ۱ درصد وزنی به نانوکاتالیست‌های NiMo/F-Al₂O₃ فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون افزوده شود، باعث بهبود خواص ساختاری و سطحی آن‌ها می‌شود. در نتیجه فعالیت نانوکاتالیست‌های مورد نظر در فرایند گوگردزایی با هیدروژن افزایش می‌یابد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی پالایشگاه تبریز، دانشگاه صنعتی سهند و ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

منابع

- Lauritsen, J. V., "Atomic-Scale Study of a Hydrodesulfurization Model Catalyst," PhD Thesis, Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, 2002.
- Saih, Y. and Segawa, K., "Catalytic Activity of CoMo catalysts Supported on Boron-Modified Alumina for the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene," *Appl. Catal., A*, 353, pp. 258-265, 2009.
- Shu, Y. and Oyama, S. T., "Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Carbon-Supported Transition Metal Phosphides," *Carbon*, 43, pp. 1517-1532, 2005.
- Usman, Kubota, T., Araki, Y., Ishida, K., and Okamoto, Y., "The Effect of Boron Addition on the Hydrodesulfurization Activity of MoS₂/Al₂O₃ and Co-MoS₂/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, 227, pp. 523-529, 2004.
- Galindo, I. R. and de los Reyes, J. A., "Effect of alumina-Titania Supports on the Activity of Pd, Pt and Bimetallic Pd-Pt Catalysts for Hydrotreating Applications," *Fuel Process. Technol.*, 88, pp. 859-863, 2007.
- Kim, H., Lee, J. J., and Moon, S. H., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Compounds using Fluorinated NiMo/Al₂O₃ Catalysts," *Appl. Catal., B*, 44, pp. 287-299, 2003.
- Torres-Mancera, P., Ramirez, J., Cuevas, R., Gutiérrez-Alejandre, A., Murrieta, F., and Luna, R., "Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo Catalysts Supported on B₂O₃-Al₂O₃," *Catal. Today*, 107-108, pp. 551-558, 2005.
- Escalona, N., Ojeda, J., Palacios, J. M., Yates, M., Fierro, J. L. G., Agudo, A. L., and Gil-Llambias, F. J., "Promotion of Re/Al₂O₃ and Re/C Catalysts by Ni Sulfide in the HDS and HDN of Gas oil: Effects of Ni Loading and Support," *Appl. Catal., A*, 319, pp. 218-229, 2007.
- Ding, L., Zhang, Z., Zheng, Y., Ring, Z., and Chen, J., "Effect of Fluorine and Boron Modification on the HDS, HDN and HDA Activity of Hydrotreating Catalysts," *Appl. Catal., A*, 301, pp. 241-250, 2006.
- Guichard, B., Roy-Auberger, M., Devers, E., Legens, C., and Raybaud, P., "Aging of Co(Ni)MoP/Al₂O₃ Catalysts in Working State," *Catal. Today*, 130, pp. 97-108, 2008.
- Lee, J. J., Kim, H., Koh, J. H., Jo, A., and Moon, S. H., "Performance of Fluorine-Added CoMoS/Al₂O₃ Prepared by Sonochemical and Chemical Vapor Deposition Methods in the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene," *Appl. Catal., B*, 61, pp. 274-280, 2005.
- Sun, M., Nicosia, D., and Prins, R., "The Effects of Fluorine, Phosphate and Chelating agents on Hydrotreating Catalysts and Catalysis," *Catal. Today*, 86, pp. 173-189, 2003.
- Zhou, T. N., Yin, H. L., Liu, Y. Q., Han, S. N., Chai, Y. M., and Liu, C. G., "Effect of Phosphorus Content on the Active Phase Structure of NiMoP/Al₂O₃ Catalyst," *J. Fuel Chem. Tech.*, 38, pp. 69-74, 2010.
- Contreras, C. A., Sugita, S., and Ramos, E., "Preparation of Sodium Aluminate From Basic Aluminium Sulfate," *J. Mat.*, 2, pp. 1-13, 2006.
- Stuart, B. H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004.

16. Povarennykh, A. S., "The Use of Infrared Spectra for the Determination of Minerals," *Am. Mineral.*, 63, pp. 956-959, 1978.
17. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
18. Coates, J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.

English Abstract

Synthesize of NiMo/F-Al₂O₃ Nanocatalyst using Fluorine-Modified Impregnation Method for Desulfurization of Hydrocarbon Fuels

M. Ebrahimejad^{1,2} and M. Haghghi^{1,2}

1- Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2- Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

(Received: 2012.8.5, Received in revised form: 2013.1.2, Accepted: 2013.2.6)

In this research, NiMo/F-Al₂O₃ nanocatalysts were synthesized using impregnation method and modified with different fluorine contents. The synthesized nanocatalysts were examined toward hydrodesulfurization of thiophene. The physicochemical properties of nanocatalysts were assessed by XRD, FESEM, BET and FTIR analyses. Structural and surface properties of nanocatalyst with optimum fluorine contents (1 wt.%) were more favorable than of fluorine-free nanocatalyst. Results show that the surface area of the samples was increased with addition of fluorine, while the catalyst particle size was reduced. Activity of nanocatalysts in the conversion of thiophene showed that the amount of sulphur in final solution was reduced down to 100 ppm. The increasing in activity could be addressed by increasing surface area and excellent structural properties of these nanocatalysts.

Keywords: NiMo/Al₂O₃, Hydrodesulfurization, Fluorine, Structural properties.