

اصلاح خواص ساختاری نانوکاتالیزور $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با فسفر با به کارگیری روش تلقیح برای استفاده در فرایند گوگردزدایی تیوفن

میترا ابراهیمی نژاد^۱ و محمد حقیقی^۲

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند (m_ebrahimi_n@yahoo.com)

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، نویسنده مخاطب (haghighi@sut.ac.ir)

(دریافت: ۱۳۹۲/۹/۷، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۳/۳/۵، پذیرش: ۹۳/۳/۱۷)

در صنعت پالایش، گوگرد موجود در برش‌های نفتی طی فرآیندی موسوم به هیدرودی سولفوریزاسیون حذف می‌شود. کاتالیزورهای مرسوم در این فرایند، $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ هستند که نسبت به دیگر کاتالیزورها متداول‌ترند. به‌منظور افزایش فعالیت این کاتالیزورها و در نتیجه تولید سوخت با میزان گوگرد کمتر، تقویت‌کننده‌های ثانویه از جمله فسفر به کاتالیزور افزوده می‌شود. برای نیل به این هدف، در این تحقیق، نانوکاتالیزور $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح و با غلظت‌های متفاوتی از تقویت‌کننده فسفر برای حذف تیوفن (ترکیب گوگرددار) از خوراک حاوی دکان در فشار اتمسفری تهیه شد. نانوکاتالیزورهای تهیه‌شده توسط آنالیزهای XRD، SEM، FTIR و BET تعیین مشخصات شدند. نتایج حاصل از انجام این آنالیزها، بیانگر توزیع یکنواخت ذرات روی سطح پایه، تخریب آگلومرها، افزایش توزیع و پراکندگی فاز فعال و کاهش تشکیل اسپینل نیکل در اثر افزودن میزان بهینه فسفر به کاتالیزور است. ارزیابی عملکرد این نانوکاتالیست نشان‌دهنده کاهش تیوفن از خوراک به مقدار کمتر از ۱۰۰ ppm است که در صورت افزودن فسفر به میزان ۱ درصد وزنی حاصل می‌شود. این نتایج به‌دلیل قدرت اسیدی و خواص منحصر به‌فرد ساختاری نانوکاتالیزور حاوی تقویت‌کننده فسفر در مقابل کاتالیزور بدون فسفر است.

کلیدواژگان: $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، نانوکاتالیزور، تقویت‌کننده، فسفر، خواص ساختاری، گوگردزدایی

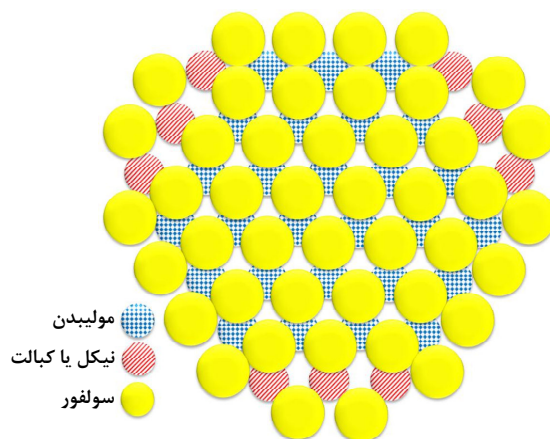
مقدمه

به‌دلیل وجود ناخالصی‌های فراوان در نفت خام پس از استخراج از چاه، ارزش این طلای گرانبها به میزان زیادی کاهش پیدا می‌کند؛ یکی از این مواد زاید، گوگرد است [۱-۳]. هیدرودی سولفوریزاسیون^۱ یکی از روش‌های مطرح برای حذف ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام است. در این فرایند ترکیبات گوگرددار در حضور کاتالیزور با هیدروژن واکنش داده و به سولفید هیدروژن و هیدروکربن تبدیل می‌شوند. سولفید هیدروژن به‌دست آمده گازی شکل بوده و به‌آسانی از محصولات دیگر جدا می‌شود [۴، ۵].

به‌علت رشد سریع فناوری و به‌همراه آن بی‌توجهی به مسایل زیست‌محیطی و استفاده بی‌رویه از سوخت‌ها، آلودگی هوا در حال تبدیل به یک بحران جهانی است. اسیدهای گوگرد از مهم‌ترین آلاینده‌های هوایند که عامل ایجاد باران‌های اسیدی نیز هستند. علاوه بر اینکه ترکیب‌های گوگرددار موجود در مشتقات نفتی باعث تولید آلاینده‌های هوا می‌شوند، باعث ایجاد خوردگی در تجهیزات فلزی و مسموم‌شدن کاتالیست‌های پالایشگاهی نیز می‌شوند [۶]. همچنین، وجود استانداردهای سخت‌گیرانه‌ای که هر ساله به‌دلیل مشکلات زیست‌محیطی در کشورها وضع می‌شوند امکان صادرات فرآورده‌های سوختی با آلاینده‌گی بالا را

غیرممکن می‌سازد. بنابراین، کشورهای صادرکننده نفت همواره در صدد حذف این ناخالصی بوده‌اند [۷-۱۰]. در نتیجه، هم از نظر اقتصادی و هم برای تأمین سلامت افراد جامعه، تولید سوخت‌های استاندارد امری اجتناب‌ناپذیر است. کاتالیزورهای متداول فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون تشکیل شده‌اند از یک فلز اصلی که به‌عنوان فاز فعال شناخته می‌شود و یک تقویت‌کننده که روی پایه با سطح ویژه بالا قرار می‌گیرند و معمولاً از آلومینا به‌عنوان پایه، مولیبدن و یا تنگستن به‌عنوان فاز فعال و کبالت یا نیکل به‌عنوان تقویت‌کننده در این کاتالیزورها استفاده می‌شود. در میان کاتالیزورهای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون، کاتالیزورهای $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ و $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ نسبت به دیگر کاتالیزورها متداول‌ترند [۱۱-۱۳]

کاتالیزورهای متداول در حالت سولفیدی فعال‌اند و باید قبل از استفاده در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون سولفیده شوند. مدل‌های متفاوتی برای توضیح ساختار این کاتالیزورها پیشنهاد شده است. در این میان، مدل Co-Mo-S/Ni-Mo-S بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. در این مدل کاتالیزورهای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون به‌صورت صفحاتی شامل گونه‌های MoS_2 نمایش داده می‌شوند. در این صفحات هر اتم مولیبدن توسط ۶ اتم گوگرد محاصره می‌شود و تشکیل یک منشور را می‌دهد. با توجه به مدل ارائه‌شده اتم‌های کبالت یا نیکل در گوشه‌های شش وجهی صفحات MoS_2 قرار می‌گیرند. به طور کلی فرض بر این است که ناحیه سطح صفحات MoS_2 نقشی در فعالیت کاتالیست بازی نمی‌کنند، بلکه لبه‌های این صفحات نقش اساسی را در انجام فرآیند گوگردزایی دارند [۱۳-۱۵]. در شکل ۱ تصویری از این مدل نشان داده شده است.



شکل ۱- نحوه قرار گرفتن مولیبدن، نیکل یا کبالت و سولفور در کاتالیزورهای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون [۱۴]

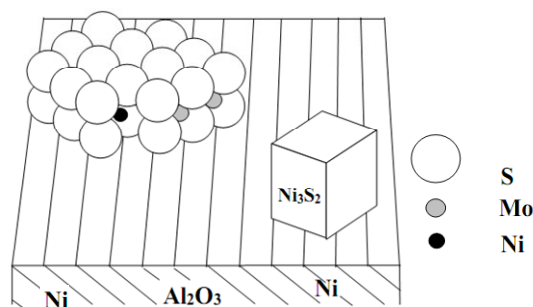
به‌علاوه تحقیقات انجام‌گرفته موید این مطلب است که در طول آماده‌سازی کاتالیست گونه‌های متفاوتی به‌وجود می‌آیند و تقویت‌کننده‌های کبالت یا نیکل در موقعیت‌های مختلفی قرار می‌گیرند که عبارت‌اند از:

الف) متصل شده به طور مستقیم به پایه آلومینا

ب) تشکیل گونه Co_9S_8 یا Ni_3S_2

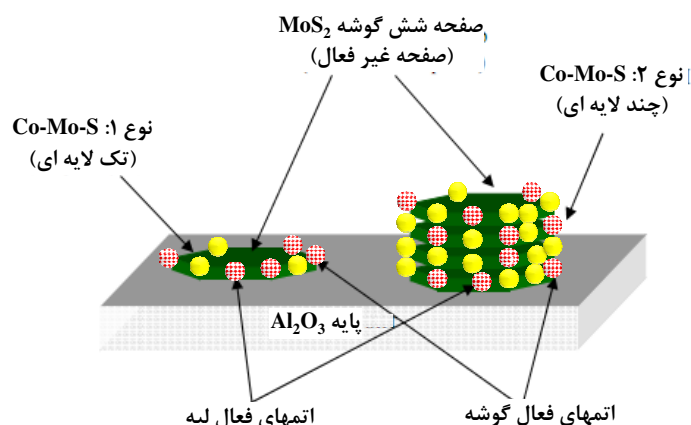
ج) تشکیل ساختار Co-Mo-S یا Ni-Mo-S

در میان گونه‌های شکل‌گرفته از کبالت یا نیکل تنها گونه‌های Co-Mo-S یا Ni-Mo-S در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون فعال‌اند و این حالت ساختار اصلی و مطلوب برای فرآیند مورد نظر است. ساختار Co_9S_8 یا Ni_3S_2 و اتم‌هایی که مستقیم به پایه متصل شده‌اند تأثیر اندک روی واکنش‌های انجام‌شده دارد. بنابراین، در مراحل آماده‌سازی کاتالیست سعی بر این است که با تشکیل لایه‌ای روی سطح از برهم‌کنش اتم‌های نیکل و یا کبالت با سطح پایه جلوگیری به‌عمل آید. در این‌صورت اتم‌های ذکرشده در لبه صفحات MoS_2 قرار می‌گیرند؛ در نتیجه غلظت گونه فعال Co-Mo-S یا Ni-Mo-S در ساختار کاتالیست افزایش می‌یابد [۱۳]. ساختار گونه‌های شکل‌گرفته در کاتالیست $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ در شکل ۲ نشان داده شده است.



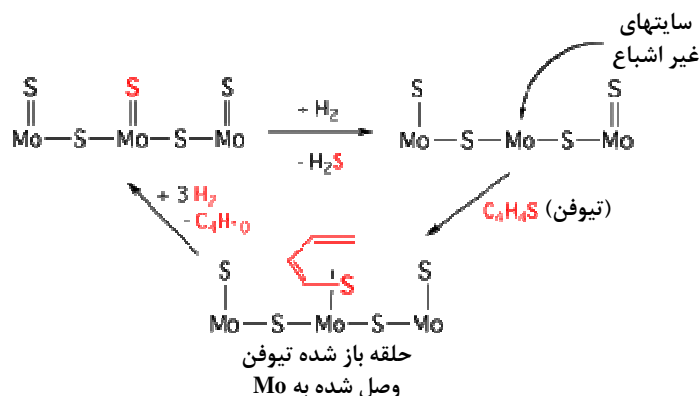
شکل ۲- ساختار گونه های شکل گرفته در کاتالیست سولفیدی $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۱۳]

براساس تحقیقات انجام گرفته دو نوع سایت فعال متفاوت برای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون ارائه شده است که با نام سایت های نوع اول و نوع دوم نام گذاری شده اند. شکل ۳ بیان کننده انواع سایت های فعال در کاتالیست های این فرایند است. نوع اول سایت های فعال ساختار تک لایه ای دارد و به سختی سولفیده می شود و در طرف مقابل نوع دوم سایت های فعال ساختار چند لایه ای دارند که از نوع اول فعال ترند و برخلاف آن به آسانی سولفیده می شوند. وجود این دو نوع ساختار متفاوت، با برهمکنش بین مولیبدن و گروه های هیدروکسیل روی سطح آلومینا در طول آماده سازی مرتبط است. همان طور که بیان شد، در صورت به وجود آمدن ساختار تک لایه ای، این ساختار به سختی سولفیده می شود. به علاوه برهمکنش ضعیف با پایه برای ایجاد سایت های نوع دوم مورد نیاز است که این امر با اضافه کردن افزودنی های دیگر مانند فسفر امکان پذیر است [۱۱، ۱۶-۱۸].



شکل ۳- سایت های نوع اول و دوم کاتالیست $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۱۱]

گاز هیدروژن مورد استفاده در این فرایند باعث به وجود آمدن مراکز پایدار خالی (غیراشباع) در لبه های کریستال های MoS_2 می شود که به عنوان سایت خالی آنیون شناخته می شود و واکنش دهنده هایی مانند تیوفن با این سایت های خالی پیوند برقرار می کنند و در ادامه واکنش هایی صورت می پذیرد که در نتیجه آن ها هر دو پیوند $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{S}$ هیدروژنه می شوند. بنابراین، هیدروژن در این فرآیند ایفاگر چند نقش است: ایجاد سایت خالی آنیون به وسیله حذف سولفور، هیدروژن دهی و هیدروژن کافت [۱۹]. شمای ساده مکانیزم انجام واکنش هیدرودی سولفوریزاسیون برای واکنش دهنده تیوفن در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- سینتیک انجام واکنش هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن [۱۹]

استفاده از کاتالیزورهای متداول Ni-Mo و Co-Mo برای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون در شرایط معمول مؤثر است، ولی برای هیدرودی سولفوریزاسیون عمیق گونه‌های مقاوم، این کاتالیزورها چندان مؤثر نیستند و باید فعالیت آن‌ها بهبود یابد. یکی از روش‌های بهبود فعالیت کاتالیزور ایجاد نقاط فعال بیشتر است [۲۰-۲۴]. همان‌طور که بیان شد، به‌منظور کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت‌ها و رساندن آن به سطح استانداردهای بین‌المللی، باید فعالیت کاتالیزورهای متداول در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون بهبود یابد و برای رسیدن به این هدف، پالایشگاه‌ها نیاز به کاتالیزورهای با فاز فعال بیشتر و مؤثرتر دارند [۲۵-۲۹]. با افزودن عناصر مختلف به پایه و یا فاز فعال می‌توان نقاط فعال بیشتری را در کاتالیزور ایجاد کرد. از میان همه تقویت‌کننده‌هایی که به‌منظور بهبود عملکرد کاتالیزور استفاده می‌شوند، فسفر یکی از موثرترین تقویت‌کننده‌های ثانویه‌ای است که برای افزایش فعالیت کاتالیزورهای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵، ۲۴].

همان‌گونه که بیان شد، عموماً فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون به‌وسیله کاتالیزورهای Ni-Mo و Co-Mo برپایه آلومینا کاتالیزور می‌شود. کاتالیزورهای برپایه آلومینا دارای قدرت اسیدی متوسط‌اند و یک روش معمول برای افزایش قدرت اسیدی آن‌ها استفاده از تقویت‌کننده فسفر است. تقویت‌کننده فسفر حلالیت مولیبدات را از طریق شکل‌گیری فسفر مولیبدات افزایش می‌دهد که در نتیجه آماده‌سازی کاتالیزورها آسان‌تر می‌شود و همان‌طور که بیان شد، اضافه‌کردن فسفر باعث می‌شود که تشکیل گونه‌های سولفیدی آسان‌تر شود. یکی دیگر از تأثیرات مثبتی که فسفر روی کاتالیزورهای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون دارد این است که کاتالیزورها کمتر دچار کک‌گرفتگی می‌شوند. راندمان فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن با استفاده از کاتالیزورهای فسفردار، از طریق افزایش توزیع و پراکندگی فاز فعال روی سطح پایه و افزایش قدرت اسیدی برونستد^۱ افزایش می‌یابد [۳۰-۳۲]. از سوی دیگر، با توجه به مطالعات انجام‌گرفته، در نتیجه اضافه‌کردن فسفر به کاتالیزورهای مولیبدن‌دار فعالیت کاتالیزورها افزایش می‌یابد. افزایش فعالیت این کاتالیزورها به چندین دلیل نسبت داده می‌شود که عبارت‌اند از: حلالیت بهتر مولیبدن در محلول تلقیح، افزایش توزیع و پراکندگی جزء فعال روی سطح پایه، تنظیم ساختار حفرات، افزایش قدرت اسیدی برونستد کاتالیزور و تشکیل یک لایه فسفیت روی سطح پایه. ایجاد لایه فسفیدی روی سطح پایه، باعث کاهش تشکیل اسپینل^۲ نیکل (کبالت) روی سطح می‌شود و در نتیجه غلظت بالایی از کبالت یا نیکل را در فاز فعال ایجاد می‌کند. از طرفی تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن فسفر به کاتالیزورهای برپایه آلومینا، تأثیر غیرخطی روی فعالیت کاتالیزور داشته و اضافه‌کردن فسفر بیش از میزان بهینه، باعث تضعیف برهمکنش بین فاز مولیبدن و پایه اصلاح‌شده می‌شود و در نتیجه، کاهش

1. Bronsted
2. Spinel

توزیع و پراکندگی فاز مولیبدن را به دنبال دارد که این امر منجر به کاهش فعالیت کاتالیزورهای اصلاح شده برای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون می‌شود [۳۳-۳۶].

با توجه به این که ترکیبات گوگردار موجود در برش‌های نفتی خطرات بسیاری برای سلامتی و محیط زیست دارند، در این تحقیق، توسعه نانوکاتالیزوری بررسی شده است که بتوان، توسط آن میزان ترکیبات گوگردار موجود در برش‌های هیدروکربنی را به پایین‌ترین میزان ممکن رساند. در مطالعات قبلی انجام شده در این زمینه، به منظور بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون، اکثراً واکنش مورد نظر در فاز گاز و در فشار و دمای بالا انجام گرفته است که در شرایط آزمایشگاهی کنترل آن دشوار است. به علاوه واکنش‌های انجام شده در فاز مایع با استفاده از حلال‌هایی صورت گرفته‌اند که نقطه جوش بالایی دارند و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند و حذف ترکیبات گوگردار در فاز مایع، فشار اتمسفری و دماهای نه‌چندان بالا گزارش نشده است. لذا، در این تحقیق، سعی بر این است که با افزودن تقویت‌کننده ثانویه فسفر غلظت و پراکندگی فاز فعال در کاتالیست افزایش یابد و در نتیجه فعالیت کاتالیست نیز افزوده شود که در نتیجه این عوامل نیاز به انجام فرآیند در فشار بالا نیست. در این پژوهش، نانوکاتالیزور $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش تلقیح تولید شده و خصوصیات ساختاری آن، از قبیل ساختار کریستالی، مورفولوژی، سطح ویژه و دیگر خواص فیزیکی-شیمیایی به کمک آنالیزهای دستگاهی ^1XRD ، $^2\text{FESEM}$ ، $^3\text{FTIR}$ و ^4BET بررسی شده است. در نهایت عملکرد نانوکاتالیست تهیه شده، در واکنش هیدرودی سولفوریزاسیون آلاینده شاخص (تیوفن)، به منظور تعیین میزان بهینه تقویت‌کننده فسفر، ارزیابی شده است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

جدول ۱ خصوصیات مواد به کار رفته در سنتز نانوکاتالیزور $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با درصد‌های متفاوت فسفر را نشان می‌دهد. گاما آلومینا به عنوان پایه و $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و H_3PO_4 به ترتیب به عنوان ماده اولیه نیکل، مولیبدن و فسفر استفاده شدند. مواد اولیه خریداری شده بدون فرآوری اضافی مورد استفاده قرار گرفتند.

روش سنتز نانوکاتالیزورها

سنتز این نانوکاتالیست با استفاده از روش متداول تلقیح، طی چند مرحله انجام شد که نمودار جریان مراحل سنتز در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است، به منظور تولید کاتالیزوری حاوی ۱۷ درصد وزنی MoO_3 ، ۴ درصد وزنی CoO و درصد‌های متفاوتی از تقویت‌کننده ثانویه فسفر، ابتدا مقدارهای متناظر $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در آب بدون یون حل شد. سپس محلول فوق به مدت ۲ ساعت در دمای 40°C همزده شد. بعد از گذشت مدت زمان ذکر شده اسید فسفریک به محلول اضافه شد و در ادامه محلول حاصل در دمای 95°C تحت جریان برگشتی^۵ و همزدن، به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. سپس، به منظور تلقیح محلول حاوی فاز فعال و تقویت‌کننده بر روی پایه، به مدت ۱ ساعت در مجاورت مقدار متناظر گاما آلومینا همزده شد. در نهایت محلول آبی تهیه شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای 110°C خشک و به مدت ۴ ساعت در دمای 500°C در کوره کلسینه شد. پس از کلسینه شدن در شرایط بیان شده، پودر کاتالیزور حاصل (فاز فعال و دیگر اجزای تشکیل دهنده) در حالت اکسیدی قرار دارند، در حالی که کاتالیزورهای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون در حالت سولفیدی فعال‌اند. بنابراین، برای فعالیت بهتر نانوکاتالیزورها و در نتیجه تولید سوخت با میزان گوگرد پایین‌تر، قبل از

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

استفاده این نانوکاتالیزورها در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون، با استفاده از ترکیبات مناسب، آن‌ها از حالت اکسیدی به حالت سولفیدی تبدیل می‌شوند. برای این کار نانوکاتالیزورهای تهیه‌شده در یک لوله U شکل قرار داده شدند 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 درصد حجمی گاز 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. در نهایت، برای بررسی عملکرد نانوکاتالیزورها در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون، حذف تیوفن مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیزورها

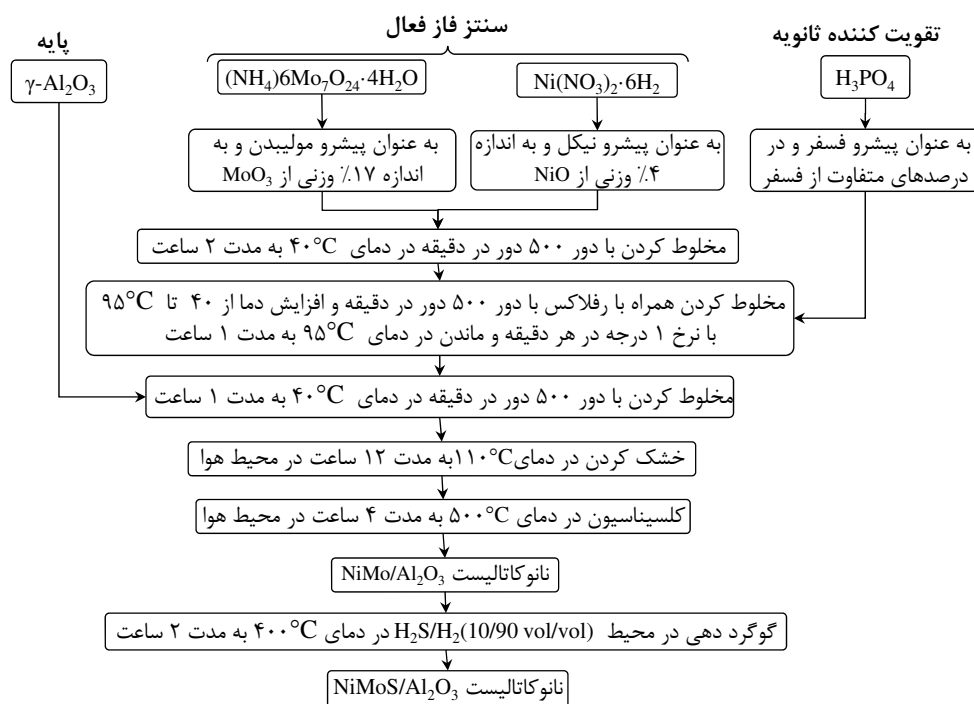
به‌منظور بررسی و تعیین خصوصیات ساختاری نانوکاتالیزورهای سنتز شده و اطمینان از ایجاد ساختارهای مورد نظر، از آنالیزهای مرسوم در حیطه فناوری نانو استفاده می‌شود. برای تعیین ساختار بلوری نانوکاتالیزورهای تهیه‌شده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده می‌شود. بدین صورت که با استفاده از پراش اشعه ایکس و اثر برخورد آن‌ها با ماده می‌توان ابعاد کریستالی مواد را اندازه‌گیری کرد. پراش اشعه ایکس به وسیله دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس (کشور آلمان) در دانشگاه صنعتی سهند در محدوده $10-90^{\circ}$ ، در طول موج 0.154 و با سرعت روبشی 0.4 بر ثانیه انجام شده است. مورفولوژی کاتالیزورها توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی FESEM با استفاده از دستگاه هیتاچی مدل S-4160 (کشور ژاپن) در دانشگاه تهران بررسی شد، که تصاویری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا 100000 برابر و قدرت تفکیک در حد ۳ تا 100 تهیه شد.

به‌منظور اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها به کمک روش BET، از دستگاه کوانتوکرم^۱ (ChemBET3000) (کشور آمریکا) در دانشگاه صنعتی سهند استفاده شده است. اساس این روش، اندازه‌گیری مقدار حجم گازی است که جذب سطوح داخلی و خارجی قابل دسترس در حفره‌ها می‌شود. رایج‌ترین گاز مورد استفاده در این آنالیز، نیتروژن است که در خلل و فرج کاتالیزور جذب می‌شود و در صورت کاهش بسیار جزئی فشار در دمای ثابت، این گاز دفع می‌شود. در این تحقیق، داده‌های جذب نیتروژن در فشار نسبی 625 mmHg تعیین شده است. آنالیز FTIR نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکترومتر UNICAM 4600 در دانشگاه صنعتی سهند، به‌منظور شناسایی ساختاری در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت و در نهایت، به‌منظور ارزیابی فعالیت نانوکاتالیزورهای سنتز شده، عملکرد آن‌ها در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن در فشار اتمسفریک بررسی شد.

جدول ۱- مواد شیمیایی استفاده‌شده در سنتز نانوکاتالیزور $\text{NiMo}/\text{F-Al}_2\text{O}_3$ تقویت‌شده با فسفر به روش تلقیح

ردیف	ماده مورد استفاده	فرمول شیمیایی	نقش در نانوکاتالیزور	شکل ظاهری	خلوص	شرکت سازنده
۱	گاما- آلومینا	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	پایه نانوکاتالیزور	پودر سفیدرنگ	بیش از ۹۹٪ وزنی	مرک
۲	آمونیم هپتا مولبیدات ۴ آبه	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	فاز فعال مولبیدن	پودر سفیدرنگ	۹۹٪ وزنی	مرک
۳	نترات نیکل ۶ آبه	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	فاز فعال نیکل	پودر ارغوانی‌رنگ	بیش از ۹۷٪ وزنی	مرک
۴	اسیدفسفریک	H_3PO_4	اصلاح پایه	مایع بی‌رنگ	۸۵٪ وزنی	مرک
۵	گوگرد	S	فعال‌سازی	پودر زردرنگ	بیش از ۹۸٪ وزنی	پالایشگاه تبریز
۶	آب مقطر	H_2O	محیط سنتز	مایع بی‌رنگ	خالص	کسری
۷	تیوفن	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	مدل ترکیب گوگرددار	مایع بی‌رنگ	بیش از ۹۹٪ وزنی	مرک
۸	نرمال دکان	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	شاخصی از هیدرو کربن‌های سنگین	مایع بی‌رنگ	بیش از ۹۴٪ وزنی	مرک

1. Reflux

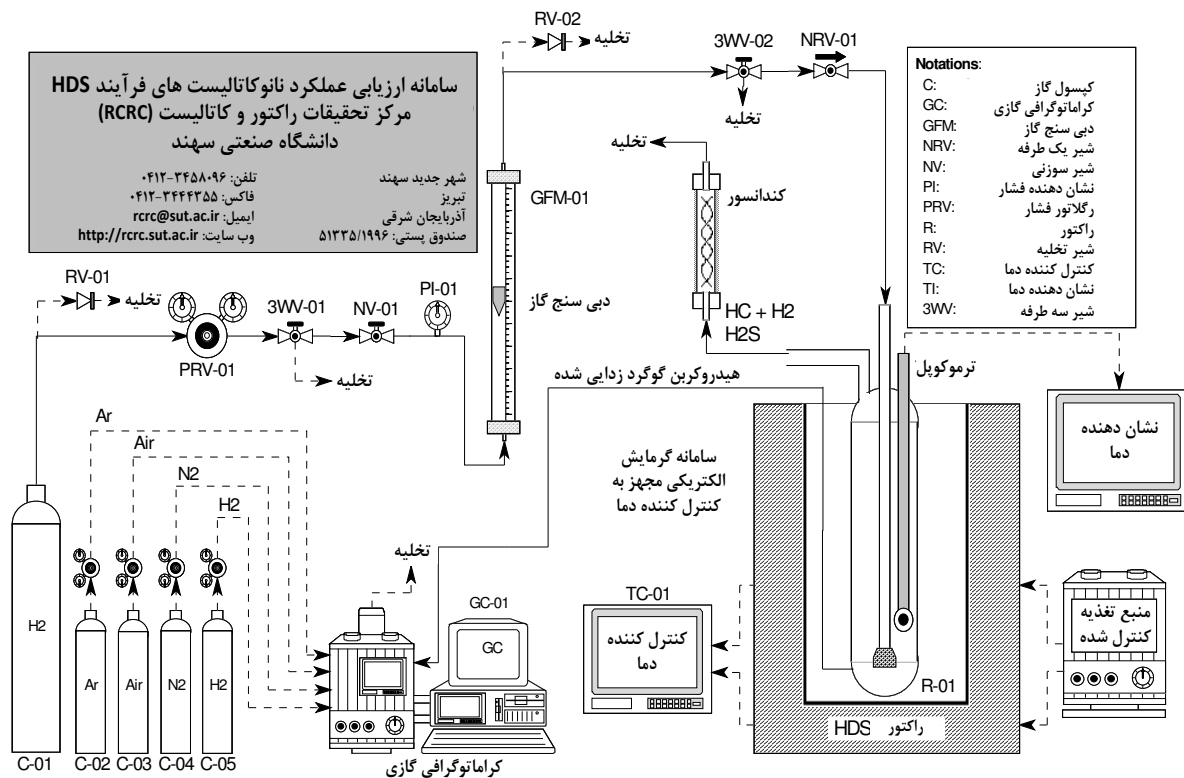


شکل ۵- نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیزور NiMo/Al₂O₃ تقویت شده با فسفر به روش تلقیح

سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیزورها

به منظور بررسی تأثیر افزودن مقادیرهای متفاوت تقویت کننده فسفر روی عملکرد کاتالیزورهای فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون، فعالیت آن‌ها در فرآیند گوگردزدایی تیوفن بررسی شد. برای رسیدن به این هدف فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن روی ذرات کاتالیزوری 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. به این صورت، با استفاده از سطح زیر منحنی حاصل از دستگاه GC می‌توان غلظت تیوفن را برای هر آزمایش به دست آورد. در هر یک از این آزمایش‌ها، نمونه‌برداری قبل و بعد از انجام هر آزمایش انجام گرفت و غلظت اولیه تیوفن و غلظت آن پس از انجام فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون اندازه‌گیری شد. نمودار جریان سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون به منظور بررسی میزان حذف کاتالیزوری تیوفن موجود در حلال دکان در شکل ۶ نشان داده شده است. راکتور مورد استفاده در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن، یک بالن شیشه‌ای سه‌دهانه با حجم ۵۰ میلی‌لیتر بود که تحت فشار اتمسفری کار می‌کرد. گاز هیدروژن بعد از عبور از یک دبی‌سنج، که دبی گاز را در مقدار ۴۰ ml/min ثابت نگه می‌داشت، وارد یکی از دهانه‌های بالن شده و در داخل محلول پخش می‌شد. سولفید هیدروژن، هیدروکربن‌های شامل ۴ اتم کربن و سایر محصولات جانبی که حاصل انجام فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون‌اند و همچنین گاز هیدروژن واکنش‌ن داده 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 ۱۶۰°C به کار گرفته شد. زمان آزمایش ۲ ساعت بود که از لحظه ورود هیدروژن به سیستم آغاز می‌شد. خوراک واکنش شامل ۳۰ میلی‌لیتر حلال دکان با غلظت ۱ درصد وزنی تیوفن (۱۰۰۰۰ ppm) به درون راکتور اضافه شد. در انتها نیز مقدار ۰/۲ 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 [۵].



شکل ۶- نمودار جریان سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد نانوکاتالیزورهای $\text{NiMo/F-Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش تلقیح و تقویت شده با غلظت‌های مختلفی از فسفر

نتایج و بحث

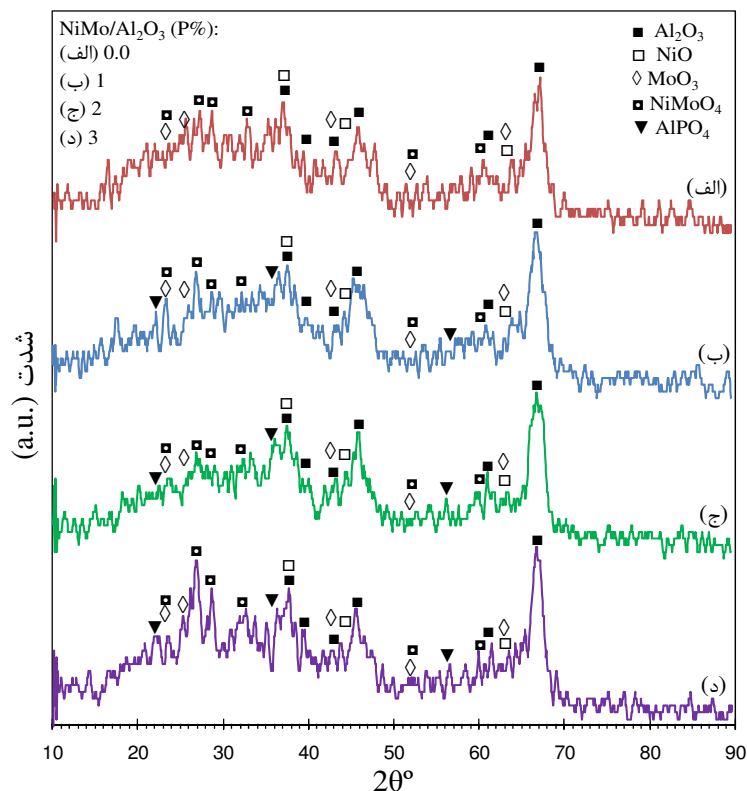
تعیین خصوصیات نانوکاتالیزورهای سنتزی

آنالیز کریستالوگرافی XRD

نمودارهای مربوط به آنالیز XRD کاتالیزورهای سنتز شده $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ با درصدهای مختلف فسفر در شکل ۷ نشان داده شده است. انتظار می‌رود گونه‌های Al_2O_3 ، NiO ، AlPO_4 ، MoO_3 و NiMoO_4 برای این نانوکاتالیزورها شناسایی شوند. اما همان‌طور که بیان شد، استفاده از تقویت‌کننده ثانویه در تهیه کاتالیزور، باعث افزایش توزیع و پراکندگی ذرات و ریزتر شدن آن‌ها می‌شود. با توجه به تصاویر، پیک‌های مربوط به گونه‌های NiO و AlPO_4 مشاهده نشدند که این موضوع را می‌توان به توزیع و پراکندگی بالای این گونه‌ها روی سطح پایه و یا وجود میزان کم فسفر نسبت داد [۳۳، ۳۷، ۳۸].

مطابق نتایج به دست آمده از آنالیز NMR^۱، هنگامی که تقویت‌کننده فسفر به کاتالیزور افزوده شود یک لایه ناهمگن و آمورف از گونه AlPO_4 روی سطح پایه را می‌پوشاند. در نتیجه پیک‌های مربوط به این گونه در آنالیز XRD مشاهده نمی‌شود [۳۶]. از سوی دیگر، با افزودن فسفر به کاتالیزورها، شدت پیک مربوط به گونه NiMoO_4 ، که فاز فعال کاتالیزور در

انجام واکنش گوگردزایی است، در زاویه $2\theta = 27^\circ$ افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که اضافه کردن فسفر، به‌عنوان تقویت‌کننده ثانویه، باعث افزایش فعالیت کاتالیزور در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون شود.

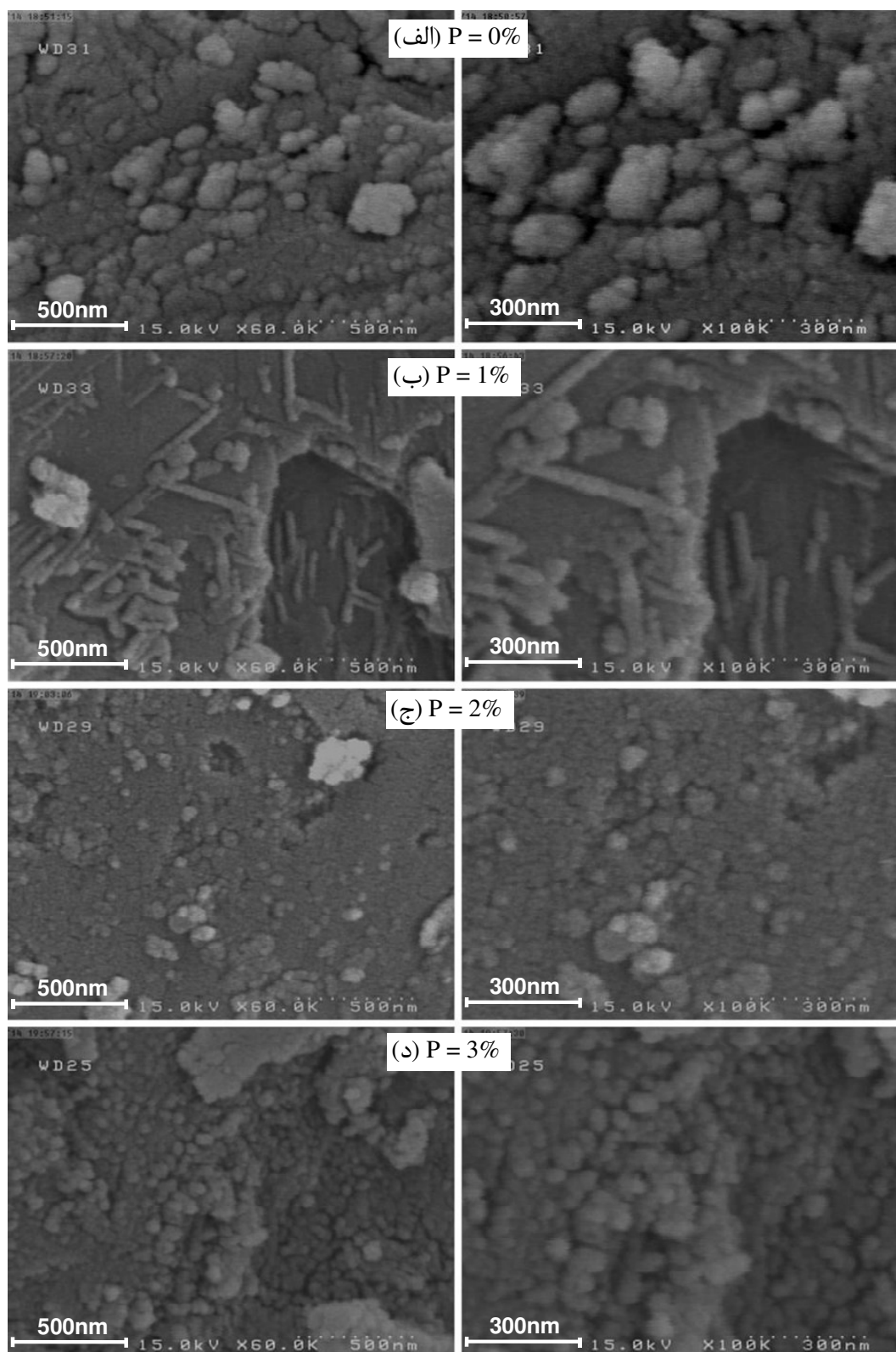


شکل ۷- آنالیز XRD نانوکاتالیزور $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تقویت‌شده با فسفر به روش تلقیح: (الف) ۰ درصد فسفر، (ب) ۱ درصد فسفر، (ج) ۲ درصد فسفر، (د) ۳ درصد فسفر

آنالیز مورفولوژی FESEM

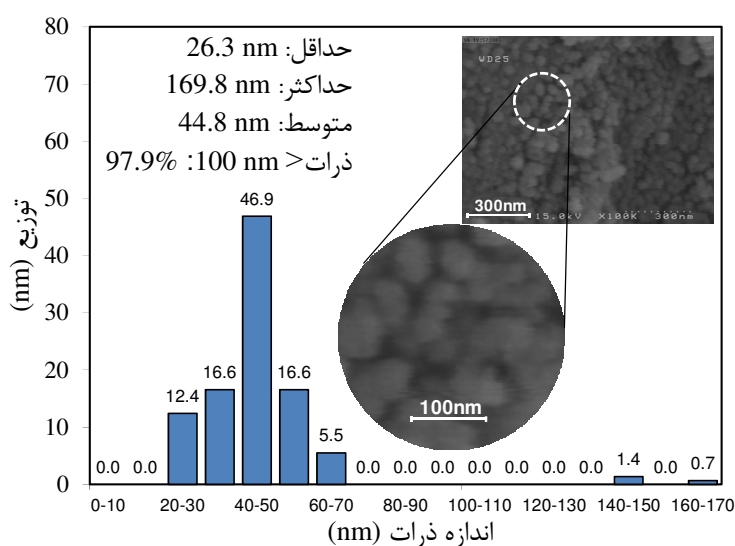
به‌منظور بررسی و شناسایی شکل، اندازه و توزیع ذرات تشکیل‌دهنده مواد از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FESEM) کمک گرفته می‌شود. تصاویر FESEM کاتالیزورهای $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در شکل ۸ ارائه شده است. به‌علاوه، برای بررسی دقیق‌تر تصاویر به‌دست آمده از آنالیز FESEM و مشخص کردن جنبه دیگری از تاثیر تقویت‌کننده ثانویه فسفر روی خواص ساختاری نانوکاتالیزورهای تهیه‌شده، توزیع اندازه ذرات نانوکاتالیزور حاوی بیشترین میزان فسفر، به کمک نرم‌افزار Image-J محاسبه شد که نتایج به‌دست آمده در شکل ۹ مشاهده می‌شود.

همان‌گونه که تصاویر FESEM گویای آن است که با اضافه کردن تقویت‌کننده فسفر به کاتالیزور، تمایل به کلوخه‌شدن ذرات کاهش می‌یابد و ذرات به‌صورت یکنواخت‌تری روی سطح پایه پخش می‌شوند. در نتیجه نانوکاتالیزورهای تهیه‌شده ساختار همگون‌تری دارند. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که افزایش اسیدفسفریک به‌عنوان ماده اولیه فسفر باعث اسیدی‌شدن محلول آماده‌سازی کاتالیزور می‌شود و در نتیجه، خاصیت اسیدی ایجادشده می‌تواند باعث تخریب کلوخه‌های حاصل از تجمع ذرات شود.



شکل ۸- آنالیز FESEM نانوکاتالیزور NiMo/Al₂O₃ تقویت شده با فسفر به روش تلقیح: الف) ۰ درصد فسفر، ب) ۱ درصد فسفر، ج) ۲ درصد فسفر، د) ۳ درصد فسفر

از طرفی در نمونه (الف)، که نانوکاتالیزور بدون فسفر را نمایش می‌دهد، ذرات بسیار ریزند و همان‌طور که می‌دانیم، هرچه اندازه دانه‌ها ریزتر باشد، سطح ویژه آن‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه تمایل به کلوخه‌شدن^۱ بیشتر می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از نرم‌افزار Image-J مشاهده می‌شود که در نانوکاتالیزور حاوی ۳ درصد وزنی فسفر، بیش از ۹۷ درصد ذرات دارای ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومترند و متوسط اندازه ذرات برابر با ۴۴/۸ نانومتر است. در نهایت بیان دو نکته با توجه به این تصاویر واضح است که اولاً ذرات فاز فعال قطری در حد نانومتر دارند و ثانیاً این‌که با افزودن فسفر فاز فعال یکنواخت‌تر و با اندازه دانه‌های یکسان‌تر روی سطح پایه توزیع می‌شود. تمامی عوامل ذکر شده می‌تواند باعث افزایش فعالیت کاتالیزور و در نتیجه افزایش راندمان فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون شوند.



شکل ۹- آنالیز اندازه ذرات نانوکاتالیزور NiMo/Al₂O₃ تقویت‌شده با ۳ درصد فسفر به روش تلقیح

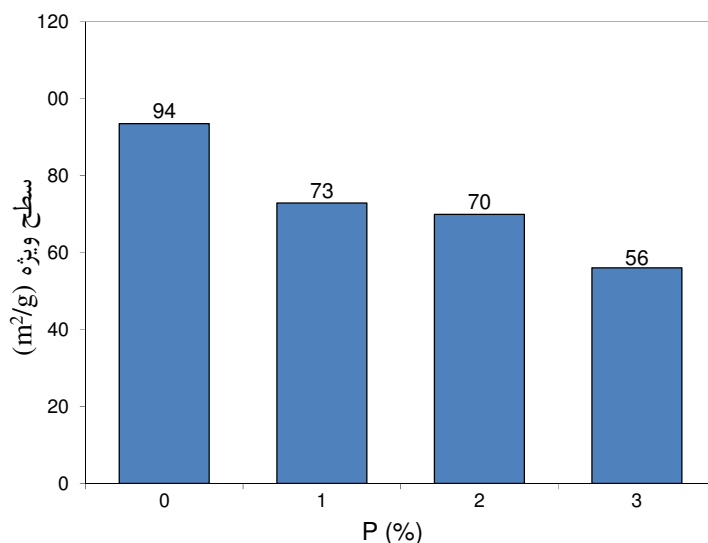
آنالیز سطح مخصوص BET

یکی از مهم‌ترین خصوصیات نانوکاتالیزورها، سطح ویژه آن‌ها است که می‌تواند خواص کاربردی آن‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. سطح ویژه نانوکاتالیزور NiMoP/Al₂O₃ محاسبه‌شده با استفاده از آنالیز BET در شکل ۱۰ ارائه شده است. همان‌گونه که نتایج گویای آن است، افزایش فسفر به نانو کاتالیزورهای NiMoP/Al₂O₃ باعث کاهش سطح ویژه آن‌ها می‌شود.

توجیحی که برای این نتایج می‌توان بیان کرد این است که افزایش اسیدفسفریک به محلول آماده‌سازی کاتالیزور کاهش ناگهانی PH محلول و اسیدی‌شدن آن را در پی دارد (با توجه به این‌که خلوص اسیدفسفریک بالاست) و با نفوذ محلول اسیدی به داخل حفره‌ها، دیواره‌های نازک حفره‌های متخلخل مزو^۲ پایه گاما-آلومینا تخریب می‌شوند و در نتیجه سطح مخصوص کاتالیزور کاهش می‌یابد.

همچنین، با اضافه کردن اسیدفسفریک به کاتالیزور گونه‌های P₂O₅ به‌طور فزاینده‌ای تشکیل می‌شوند و سطح کاتالیزور را می‌پوشانند به‌طوری که این گونه‌ها در دهانه حفره‌ها با قطر کمتر از ۲۰۰ آنگستروم قرار می‌گیرند و باعث کاهش سطح ویژه کاتالیزور می‌شوند [۳۹].

1. Agglomeration
2. Mesoporous



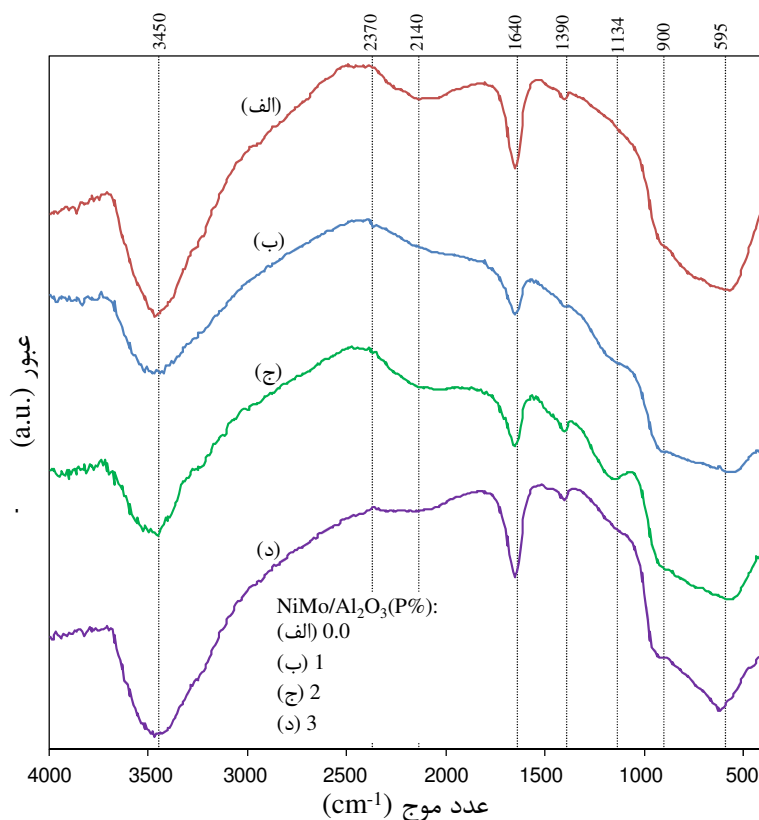
شکل ۱۰- آنالیز سطح مخصوص نانوکاتالیزور NiMoP/Al₂O₃ تقویت شده با فسفر به روش تلقیح

آنالیز طیفسنجی FTIR

نمودار FTIR کاتالیزور NiMoP/Al₂O₃ در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ در شکل ۱۱ به تصویر کشیده شده است. در این طیفها، گروههای عاملی در محدوده عدد موجی ۳۲۰۰-۳۵۷۰ cm⁻¹ و ۱۷۰۰-۱۳۰۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانسهای ارتعاشی گروههای هیدروکسیل (O-H) بوده و در ناحیه ۱۰۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ مربوط به گروههای آلومینات (Al-O) است [۴۰-۴۴]. گروههای عاملی در محدوده ۱۱۴۰-۹۰۰ cm⁻¹ و ۱۰۱۰-۸۵۰ cm⁻¹ نیز به ترتیب مربوط به گروه فسفات و اکسید فلزات است [۴۵-۴۹]. با توجه به تحقیقات انجام شده در این زمینه، افزودن فسفر با ماده اولیه اسیدفسفریک به محلول آماده سازی کاتالیزور باعث می شود که این تقویت کننده با پیوندهای بسیار قوی جذب سطح آلومینا شود و جایگزین گروههای عاملی هیدروکسیل شود و در نتیجه باعث کاهش غلظت این گروهها در سطح پایه، که خاصیت اسیدی یا بازی به کاتالیزور می بخشد، می شود [۳۶].

نمودارهای آنالیز FTIR این نانوکاتالیزورها نمایانگر این مطلب اند که با افزودن فسفر تا میزان ۲ درصد وزنی، شدت پیکهای مربوط به گروههای هیدروکسیل در طول موج ۱۶۴۰ cm⁻¹ کاهش می یابد و در مقابل شدت پیک مربوط به گونه AlPO₄ در طول موج ۱۱۳۴ cm⁻¹ افزایش و شدت پیک مربوط به اسپینل نیکل (NiAl₂O₄) در طول موج ۹۰۰ cm⁻¹ نیز کاهش می یابد. این نتایج گویای این واقعیت است که با افزودن فسفر، گونه فسفات تشکیل شده جایگزین گروههای هیدروکسیل سطح آلومینا می شود و در اثر تشکیل لایه فسفات، سطح پایه از دسترسی اتمهای نیکل در امان می ماند. در نتیجه غلظت این عنصر (نیکل) در فاز فعال افزایش می یابد و از شدت تولید اسپینل نیکل (طول موج ۹۰۰ cm⁻¹)، که هیچ نقشی در فعالیت کاتالیزور ندارد، می کاهد. با اضافه کردن فسفر بیش از مقدار ۲ درصد وزنی، شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل سیر صعودی به خود می گیرد. همراه با این افزایش، شدت پیک گروه فسفات (AlPO₄) نیز کاهش و شدت پیک گروه NiAl₂O₄ در طول موج ۹۰۰ cm⁻¹ افزایش می یابد. توجیح این امر را می توان این گونه بیان کرد که فسفر زمانی که با غلظت های پایین (کمتر از ۲ درصد وزنی) به کاتالیزور افزوده می شود هر اتم فسفر با سه گروه هیدروکسیل پیوند برقرار می کند و تشکیل لایه ناهمگن و آمورف AlPO₄ را می دهد و در نتیجه سطح از دسترس اتمهای نیکل در امان می ماند. ولی در غلظت های بالاتر امکان تشکیل این لایه کاهش می یابد و فسفر افزوده شده تنها با یک گروه هیدروکسیل پیوند ایجاد می کند و تشکیل گونه های پلی فسفات را می دهد [۳۶]. در نتیجه، از یک سو، غلظت گروههای هیدروکسیل سطح دوباره سیر صعودی به خود می گیرد و از

سوی دیگر، سایت‌های خالی روی سطح پایه پدید می‌آیند که امکان برهمکنش اتم‌های نیکل با سطح را فراهم می‌کنند. در نتیجه این برهمکنش قسمتهایی از سطح پایه در دسترس اتم نیکل قرار می‌گیرند و گونه اسپینل نیکل (NiAl_2O_4)، طول موج 900 cm^{-1} روی سطح پایه تشکیل می‌شود. به علاوه، در این کاتالیزور، با افزودن فسفر تا مقدار ۲ درصد وزنی شدت پیک با طول موج 595 cm^{-1} کاهش می‌یابد و در مقادیر بالاتر شدت آن دوباره افزایش می‌یابد. این امر بدین معنی است که با افزایش فسفر به میزان ۲ درصد وزنی، فاز فعال و دیگر گونه‌های تشکیل شده به طور کامل روی سطح پایه پخش می‌شوند. در نتیجه پیک مربوط به گونه آلومینات در این طیف‌ها مشاهده نمی‌شود.

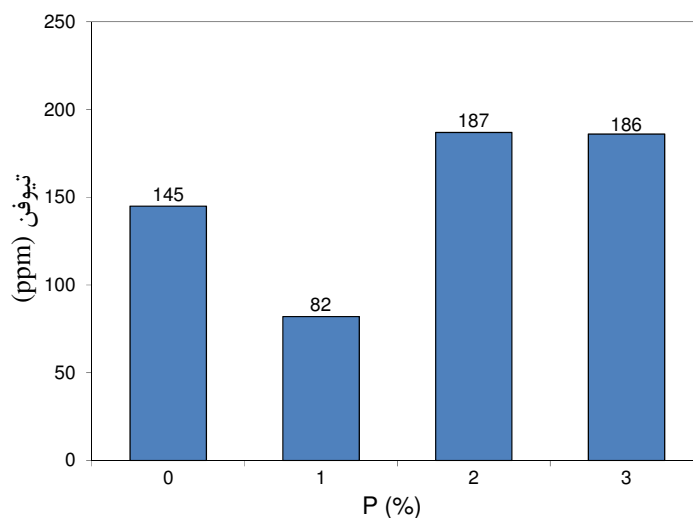


شکل ۱-۱) آنالیز FTIR نانوکاتالیزور $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ تقویت شده با فسفر به روش تلقیح: (الف) ۰ درصد فسفر، (ب) ۱ درصد فسفر، (ج) ۲ درصد فسفر، (د) ۳ درصد فسفر

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیزورهای سنتزی در حذف تیوفن

بعد از بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای XRD، BET، FESEM و FTIR، در این قسمت عملکرد راکتوری نانوکاتالیزورهای تهیه شده تجزیه و تحلیل شده و میزان بهینه تقویت کننده فسفر در کاتالیزور شناسایی می‌شود. برای بررسی فعالیت کاتالیزورهای تهیه شده، از تیوفن به عنوان مدلی از ترکیب گوگرددار محلول در حلال دکان استفاده شده است. خوراک مورد استفاده حاوی ۱ درصد وزنی (10000 ppm) تیوفن است و میزان تیوفن پس از اتمام زمان تعیین شده با استفاده از آنالیز GC اندازه گیری شد. شکل ۱۲ میزان تیوفن موجود در محلول نهایی را بعد از اتمام زمان آزمایش نسبت به مقادیر فسفر موجود در کاتالیزور $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه شده مشاهده می‌شود که با افزایش فسفر به میزان ۱ درصد وزنی به نانوکاتالیزور $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ ، غلظت تیوفن باقی مانده در محلول نهایی کاهش یافت و با افزایش بیشتر غلظت فسفر نتایج

برخلاف این روند حاصل شد. همان طوری که بیان شد استفاده از تقویت کننده فسفر باعث افزایش توزیع و پراکندگی فاز فعال و افزایش قدرت اسیدی کاتالیزور می شود، اما از سوی دیگر باعث کاهش سطح ویژه و مسدود شدن حفره های پایه نیز می شود. در نتیجه، در اثر تلفیق این اثرات مثبت و منفی، نتایج به دست آمده برای عملکرد این کاتالیزورها در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون در تصاویر مشاهده می شود.



شکل ۱۲- تأثیر مقدار تقویت کننده فسفر روی فعالیت نانو کاتالیزورهای NiMoP/Al₂O₃ سنتزی به روش تلفیق.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD می توان این نتیجه را گرفت که افزودن تقویت کننده ثانویه فسفر به نانو کاتالیزور NiMoP/Al₂O₃ باعث تشکیل فازهای فعال جدید می شود، زیرا همان گونه که توضیح داده شد، با توجه به نتایج آنالیز NMR، افزودن تقویت کننده فسفر باعث ایجاد لایه آمورف AIPO₄ روی سطح پایه می شود. تشکیل این لایه باعث حضور اتم های نیکل در فاز فعال Ni-Mo-S می شود. در نتیجه غلظت این گونه در کاتالیست افزایش می یابد. تصاویر حاصل از آنالیز FESEM حاکی از این واقعیت است که با اضافه کردن میزان بهینه تقویت کننده فسفر به کاتالیزور، تمایل به کلوخه شدن ذرات کاهش می یابد و ذرات به صورت یکنواخت تری روی سطح پایه پخش می شوند. در نتیجه، نانو کاتالیزورهای تهیه شده ساختار همگون تری دارند. همچنین، با استفاده از آنالیز BET، این نتیجه گیری حاصل شد که اضافه کردن فسفر باعث کاهش سطح ویژه نانو کاتالیزورها می شود که دلیل این کاهش تخریب دیواره های نازک حفره های پایه گاما-آلومینا است. نتایج حاصل از نمودارهای آنالیز FTIR بیانگر این نکته است که با افزودن فسفر به نانو کاتالیزورها و تشکیل لایه فسفات، سطح پایه از دسترسی اتم های نیکل در امان می ماند. در نتیجه غلظت این عنصر در فاز فعال افزایش می یابد. در نهایت فعالیت نانو کاتالیزورهای تهیه شده در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن بررسی شد و نتایج نشان دهنده این است که توسط این نانو کاتالیزورها می توان میزان تیوفن در محصول نهایی را به کمتر از مقدار ۱۰۰ ppm کاهش داد. افزایش توزیع و پراکندگی فاز فعال، ایجاد نقاط فعال جدید و افزایش اسیدیته کاتالیزور منجر به افزایش جذب سطحی و نیز افزایش فعالیت کاتالیزوری شده است. آنچه که به عنوان یک نتیجه گیری کلی از آنالیزهای انجام گرفته روی نانو کاتالیزورهای سنتزی NiMoP/Al₂O₃ می توان استنباط کرد این است که اگر فسفر به مقدار بهینه ۱ درصد وزنی به کاتالیزورهای سنتزی فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون افزوده شود، باعث بهبود خواص ساختاری و سطحی آن ها می شود. در نتیجه فعالیت کاتالیزورهای مورد نظر در فرآیند گوگردزایی با هیدروژن افزایش یافته و در پی آن درصد ترکیبات گوگرددار حذف شده از خوراک افزایش می یابد.

تشکر و قدردانی

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

منابع

1. M. E. Machado, L. P. Bregles, E. W. de Menezes, E. B. Caramão, E. V. Benvenutti, and C. A. Zini, "Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1274, pp. 165-172, 2013.
2. D. Li, "Crucial technologies supporting future development of petroleum refining industry", *Chinese Journal of Catalysis*, 34, pp. 48-60, 2013.
3. S.A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende and C. K. Yoo, "Deep Removal of Sulfur from Model Liquid Fuels using 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride", *Procedia Engineering*, 51, pp. 416-422, 2013.
4. J. V. Lauritsen, "Atomic-scale Study of a Hydrodesulfurization Model Catalyst", PhD degree Thesis, Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, 2002.
5. M. Ebrahimnejad and M. Hghighi, "Synthesize of NiMo/F-Al₂O₃ Nanocatalyst using Fluorine-Modified Impregnation Method for Desulfurization of Hydrocarbon Fuels", *Fuel and Combustion*, 5, pp. 47-57, 1391.
6. M. Abedi, G. Vahdani, and K. Moghadam, "Effect of manufacturing method on performance of oil desulfurization catalyst", *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering* 26, pp. 21-27, 1386.
7. X. Xu, C. Chen, A. Wang, W. Guo, X. Zhou, D. J. Lee, N. Ren and J. S. Chang, "Simultaneous removal of sulfide, nitrate and acetate under denitrifying sulfide removal condition: Modeling and experimental validation", *Journal of Hazardous Materials*, 264, pp. 16-24, 2014.
8. T. Kim, A. Al-Mutairi, A. M. J. Marafi, J. I. Park, H. Koyama, S. H. Yoon, J. Miyawaki and I. Mochida, "Hydrotreatment of two atmospheric residues from Kuwait Export and Lower Fars crude oils", *Fuel*, 117, Part A, pp. 191-197, 2014.
9. L. C. A. de Oliveira, N. T. Costa, J. R. Pliego Jr, A. C. Silva, P. P. de Souza, and P. S. de O. Patrício, "Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system", *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, pp. 43-48, 2014.
10. A. Akbari, M. Omidkhan, and J. T. Darian, "Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over MoO₃/Al₂O₃ catalyst", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, pp. 692-705, 2014.
11. S. K. Vishwakarma, "Sonochemical and Impregnated Co-W/ γ -Al₂O₃ Catalysts: Performances and Kinetic Studies on Hydrotreatment of Light Gas Oil", MSc. Thesis, Chemical Engineering, University of Saskatchewan, 2007.
12. I. V. Babich and J. A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review☆", *Fuel*, 82, pp. 607-631, 2003.
13. L. Coulier, "Hydrotreating Model Catalysts: From Characterization to Kinetics", PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2001.
14. B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, C. Legens and P. Raybaud, "Aging of Co(Ni)MoP/Al₂O₃ catalysts in working state", *Catalysis Today*, 130, pp. 97-108, 2008.
15. J. G. Kushmerick, S. A. Kandel, P. Han, J. A. Johnson, and P. S. Weiss, "Atomic-Scale Insights into Hydrodesulfurization", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, pp. 2980-2988, 2000.
16. M. A. V. Garcia, J. Lindner, A. Sachdev, and J. Schwank, "Solid state synthesis and characterization of model hydrodesulfurization catalysts", *Journal of Catalysis*, 119, pp. 388-399, 1989.
17. D. Ferdous, A. K. Dalai, and J. Adjaye, "Comparison of product selectivity during hydroprocessing of bitumen derived gas oil in the presence of NiMo/Al₂O₃ catalyst containing boron and phosphorus", *Fuel*, 85, pp. 1286-1297, 2006.
18. D. Ferdous, A. K. Dalai, J. Adjaye, and L. Kotlyar, "Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with boron and phosphorus: Experimental and simulation", *Applied Catalysis A: General*, 294, pp. 80-91, 2005.
19. M. Daage and R. R. Chianelli, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model", *Journal of Catalysis*, 149, pp. 414-427, 1994.
20. J. A. Mendoza-Nieto, I. Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, and T. Klimova, "Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica", *Fuel*, 100, pp. 100-109, 2012.
21. B. Liu, Y. Chai, Y. Liu, Y. Wang, Y. Liu, and C. Liu, "A simple method for preparation of presulfided eggshell CoMoS/ γ -Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Fuel*, 95, pp. 457-463, 2012.
22. H. Farag and I. Mochida, "A comparative kinetic study on ultra-deep hydrodesulfurization of pre-treated gas oil over nanosized MoS₂, CoMo-sulfide, and commercial CoMo/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Colloid and Interface Science*, 372, pp. 121-129, 2012.
23. S. A. Ali, S. Ahmed, K. W. Ahmed, and M. A. Al-Saleh, "Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al₂O₃ catalysts", *Fuel Processing Technology*, 98, pp. 39-44, 2012.

24. N. Escalona, J. Ojeda, J. M. Palacios, M. Yates, J. L. G. Fierro, A. L. Agudo, and F. J. Gil-Llambías, "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", *Applied Catalysis A: General*, 319, pp. 218-229, 2007.
25. M. Yaseen, M. Shakirullah, I. Ahmad, A. U. Rahman, F. U. Rahman, M. Usman, and R. Razzaq, "Simultaneous operation of dibenzothiophene hydrodesulfurization and methanol reforming reactions over Pd promoted alumina based catalysts", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40, pp. 714-720, 2012.
26. X. Liu, X. Li, and Z. Yan, "Facile route to prepare bimodal mesoporous γ -Al₂O₃ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 121-122, pp. 50-56, 2012.
27. V. M. Kogan, P. A. Nikulshin, and N. N. Rozhdestvenskaya, "Evolution and interlayer dynamics of active sites of promoted transition metal sulfide catalysts under hydrodesulfurization conditions", *Fuel*, 100, pp. 2-16, 2012.
28. D. Jiao, Y. Ma, and F. Cao, "Hydrodesulfurization catalyst prepared by urea-matrix combustion method", *Particuology*, 10, pp. 468-474, 2012.
29. Y. Saih, and K. Segawa, "Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Applied Catalysis A: General*, 353, pp. 258-265, 2009.
30. K. Hellgardt, A. Grutle, and D. Chadwick, "HDS activity of phosphorus promoted co-precipitated iron/alumina catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 226, pp. 79-86, 2002.
31. S. Oyama and S. Ted, "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides", *Journal of Catalysis*, 216, pp. 343-352, 2003.
32. T. n. Zhou, H. I. Yin, Y. q. Liu, S. n. Han, Y. m. Chai and C. g. Liu, "Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMoP/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38, pp. 69-74, 2010.
33. P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytel, and M. Kraus, "Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity", *Applied Catalysis*, 38, pp. 235-240, 1988.
34. D. Ferdous, A. K. Dalai, and J. Adjaye, "A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus: Part I. Synthesis and characterization", *Applied Catalysis A: General*, 260, pp. 137-151, 2004.
35. R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino and J. L. G. Fierro, "Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, pp. 168-184, 2009.
36. M. Sun, D. Nicosia and R. Prins, "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis", *Catalysis Today*, 86, pp. 173-189, 2003.
37. C. Kwak, M. Young Kim, K. Choi and S. Heup Moon, "Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Applied Catalysis A: General*, 185, pp. 19-27, 1999.
38. V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, and J. Adjaye, "The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/ γ -Al₂O₃ nitride catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 335, pp. 204-210, 2008.
39. S. K. Maity, G. A. Flores, J. Ancheyta, and M. S. Rana, "Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity", *Catalysis Today*, 130, pp. 374-381, 2008.
40. Y. Vafaeian, M. Haghghi, and S. Aghamohammadi, "Ultrasound Assisted Dispersion of Different Amount of Ni over ZSM-5 Used as Nanostructured Catalyst for Hydrogen Production via CO₂ Reforming of Methane", *Energy Conversion and Management*, 76, pp. 1093-1103, 2013.
41. S. M. Sajjadi, M. Haghghi, A. Alizadeh Eslami, and F. Rahmani, "Hydrogen Production via CO₂-Reforming of Methane over Cu and Co Doped Ni/Al₂O₃ Nanocatalyst: Impregnation vs. Sol-Gel Method and Effect of Process Conditions and Promoter", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 67, pp. 601-617, 2013.
42. N. Rahemi, M. Haghghi, A. A. Babaluo, M. Fallah Jafari and S. Khorram, "Conversion of CH₄/CO₂ to Syngas over Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalyst Synthesized via Plasma Assisted Co-impregnation Method: Surface Properties and Catalytic Performance", *Journal of Applied Physics*, 114, pp. 0943011-09430110, 2013.
43. R. Khoshbin, M. Haghghi and N. Asgari, "Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance", *Materials Research Bulletin*, 48, pp. 767-777, 2013.
44. Saedy, S., Haghghi, M., and Amirkhosrow, M., "Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ Nanopowder. Part I: Effect of Crystallization Time", *Particuology*, 10, pp. 729-736, 2012.
45. J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach", John Wiley & Sons Ltd, 2000.
46. C. A. Contreras, S. Sugita, and E. Ramos, "Preparation of Sodium Aluminate From Basic Aluminium Sulfate", *Journal of Materials Online*, 2, pp. 1-13, 2006.
47. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, 1986.
48. A. S. Povarennykh, "The use of infrared spectra for the determination of minerals", *American Mineralogist*, 63, pp. 956-959, 1978.
49. B. H. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Sydney, 2004.

English Abstract

Structural Modification of NiMo/Al₂O₃ Nanocatalyst by Phosphor via Impregnation Method Used in Desulfurization of Thiophene

Mitra Ebrahimejad^{1,2} and Mohammad 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: 2013.11.28, Received in revised form: 2014.5.26, Accepted: 2014.6.7)

In oil refining industries, sulfur in the petroleum derivatives is removed by a hydrodesulfurization process. In general, the traditional hydrodesulfurization catalysts are CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃. Addition of secondary promoter, phosphorus, is proposed as useful solution for increasing catalyst activity and production of standard fuels. In this research, a series of NiMoP/Al₂O₃ nanocatalysts with different loadings of phosphorus were synthesised with impregnation method and was evaluated for catalytic hydrodesulfurization (HDS) of thiophene (as a model sulfur component) in the atmospheric pressure. The synthesized nanocatalysts were characterized by XRD, FESEM, BET and FTIR techniques. The XRD results confirmed high dispersion of particles on the surface of γ -Al₂O₃ support. The FESEM images showed destroying of agglomerate and appropriate distribution of nanocatalyst particles due to application of optimal level of phosphorus. The specific surface area of the samples was decreased with increasing phosphorus content. The FTIR analysis revealed that the use of phosphorus promoter increased the distribution of the active phase, generated more active sites and decreased production of nickel spinel. The results of the catalytic activity for thiophene HDS reaction indicated that the synthesized nanocatalyst with phosphorus content of 0.8 wt% had the highest activity and was able to remove thiophene from the initial solution to less than 100 ppm. These results could be addressed by increasing acidity and excellent structural properties of the NiMoP/Al₂O₃ nanocatalyst with phosphorus loading.

Keywords: NiMo/Al₂O₃, Nanocatalyst, Promoter, Phosphor, Structural properties, Desulfurization