

بررسی تأثیر تقویت کننده بور روی خواص ساختاری نانوکاتالیست NiMo بر پایه گل قرمز سنتزی به روش تلقیح جهت استفاده در فرایند هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون برش های نفتی

میترا ابراهیمی نژاد^۱ و رامین کریمزاده^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، m_brahimy_n@yahoo.com

۲- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ramini@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۲۵، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۸/۱۲، پذیرش: ۹۷/۸/۲۴)

چکیده: در این مقاله نانوکاتالیست NiMo بر پایه ماده زائد گل قرمز با درصدهای متفاوتی از تقویت کننده بور، با استفاده از روش تلقیح سنتز شده است. برای بررسی خواص فیزیکی و ساختاری این نانوکاتالیست ها از آنالیزهای XRF، XRD، BET، FESEM و FTIR استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان دهنده حذف بخش اعظم سدیم و کلسیم موجود در گل قرمز، که باعث مستعد شدن آن به کلوخه شدن می شوند، افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه ذرات آن و رسیدن به مقیاس نانو در نتیجه انجام فرایند فعال سازی است. همچنین تقویت کننده بور باعث توزیع یکنواخت ذرات روی سطح پایه، افزایش فاز فعال و کاهش تشکیل اسپینل نیکل در کاتالیست می شود. نتایج حاصل از بررسی فعالیت نانوکاتالیست های تهیه شده در فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون نشان دهنده این است که خاصیت اسیدی ایجاد شده توسط تقویت کننده بور باعث می شود که محصول حاصل از فرایند هیدروکراکینگ حاوی مقدار بالاتری برش کروسین و بنزین باشد و در مقابل مقدار برش های سنگین کاهش می یابد. به علاوه، نانوکاتالیست حاوی مقدار بهینه بور (۸٪ وزنی) می تواند میزان ترکیبات گوگردار در محصول نهایی را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد.

کلیدواژگان: نانوکاتالیست NiMo، گل قرمز، بور، هیدروکراکینگ، هیدرودی سولفوریزاسیون

مقدمه

در سال های اخیر پالایشگاه ها و دیگر صنایع پالایش نفتی دستخوش تغییرات و نوآوری های بسیاری شده اند که این تغییرات به منظور مقابله با خالی شدن مخازن و کاهش کیفیت نفت خام است. این امر در حالی است که بازار تقاضا در جهت تولید سوخت هایی است که ترکیب آن ها کاملاً مطابق با قوانین سخت گیرانه زیست محیطی است. همچنین، در طول سال های گذشته تقاضا برای تولید محصولات میان تقطیر افزایش یافته است. در این میان، واحدهای هیدروکراکینگ در ارتقاء نفت خام سنگین، پس ماندها و جریان هایی که نمی توانند به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرند، نقش حیاتی دارند. به منظور نیل به این هدف، کاتالیست های فرایند هیدروکراکینگ نقش غیر قابل انکاری را ایفا می کنند [۱-۴]. به عبارت دیگر، به مرور زمان، هیدروکربن های سنگین از ارزش ویژه ای برخوردار شده اند، که این امر به دلیل کاهش سهم هیدروکربن ها و روغن های متداول در مخازن نفتی است، همچنین بسیاری از فناوری های نوین، برای استخراج و فراوری خوراک های سنگین توسعه یافته اند. بنابراین، انتظار می رود که تولید هیدروکربن های سنگین به میزان بیشینه ۱۲/۳ میلیون بشکه در روز در سال ۲۰۲۰ برسد. فرایند هیدروکراکینگ معمولاً به عنوان یکی از مؤثرترین فناوری ها برای تبدیل برش پایینی (کف) یک بشکه نفت خام به محصولات

سبک تر و بارزش بالاتر شناخته می شود. این فرایند شامل استفاده از کاتالیست های دو عاملی در دمای حدود 370°C - 450°C و در حضور فشار هیدروژن نسبتاً بالای هیدروژن است. بنابراین در سال های اخیر، توسعه کاتالیست های فعال با ویژگی هایی از قبیل مقاومت بالا در برابر کک و ناخالصی های موجود در خوراک از قبیل ترکیبات فلزی، موضوع تحقیقات فراوانی بوده است [۶،۵]. بنابراین می بایست کاتالیست هایی با فاز فعال بیشتر و همچنین خاصیت اسیدی مناسب تولید کرد به گونه ای که انتخاب پذیری برای تولید محصولات مدنظر افزایش یابد [۷-۱۰].

در حال حاضر توسعه یک فرایند برای پالایش خوراک های سنگین و پس مانده های برج تقطیر، بدون استفاده از کاتالیست با فعالیت بالا بسیار مشکل است. فرایند هیدروکراکینگ نیز از این قاعده مستثنی نیست. درواقع توسعه این فرایند وابسته به توسعه کاتالیست های با فعالیت و انتخاب پذیری قابل قبول است [۱۱-۱۴]. کاتالیست های فرایند هیدروکراکینگ شامل کاتالیست های دو عاملی اند که عبارتند از: عامل کراکینگ و عامل هیدروژناسیون-دی هیدروژناسیون. عامل اولیه توسط پایه های اسیدی تأمین می شود درحالی که عامل ثانویه توسط فلزاتی که روی سطح پایه نشاند می شوند، انجام می گیرد. سایت های اسیدی (زئولیت کریستالی، سیلیکا آلومینا امورف، مخلوط زئولیت کریستالی و اکسیدهای آمورف) مسئولیت فرایند کراکینگ را برعهده می گیرند. فلزات نجیب (Pd, Pt) یا سولفید فلزات غیرنجیب (Mo, W, Co, Ni) عامل قسمت هیدروژناسیون-دی هیدروژناسیون هستند. این فلزات، فرایند هیدروژناسیون خوراک ها را پیش می برند و درنتیجه باعث واکنش پذیرتر شدن ماده اولیه در فرایند کراکینگ و همچنین بهبود حذف هترو اتم ها می شوند [۱۵]. کاتالیست های شامل مولیبدن و تنگستن که به وسیله کبالت و یا نیکل تقویت شده اند و به صورت $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}(\text{W})$ شناخته می شوند به طور گسترده در این صنعت مورد استفاده قرار می گیرند. فاز فعال کاتالیست های نامبرده غالباً به صورت $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ نمایش داده می شود و یکی از اهداف، تولید هر چه بیشتر فاز فعال، طی فرایند آماده سازی کاتالیست است. به منظور بیشینه کردن تولید محصولات با ارزش، تنظیم قدرت اسیدی و همچنین تنظیم نسبت فعالیت هیدروژناسیون به فعالیت سایت های اسیدی ضروری است [۱۶،۲].

علاوه بر موارد ذکر شده، توسعه مدل های سینتیکی قدرتمند برای فرایند هیدروکراکینگ هیدروکربن های سنگین کار دشواری است که این امر به دلیل پیچیدگی های این خوراک ها است. تجزیه و تحلیل ترکیبات موجود در این گونه خوراک ها و همچنین شبکه واکنشی پیچیده آن ها، دشوار است. فرایند هیدروکراکینگ ترکیبات سنگین دربرگیرنده تعداد زیادی گونه های هیدروکربنی است که در طول واکنش های متعدد تولید می شوند. ترکیبات آسفالتینی پیچیده ترین ساختار را در بین هیدروکربن های سنگین داراست و دربرگیرنده طیف وسیعی از ترکیبات است. مولکول های بزرگ آسفالتین عموماً غنی از هیدروکربن های پلی آروماتیکی هستند. به علاوه گونه های متعدد دیگری نیز در هیدروکربن های سنگین قابل شناسایی اند. روش های مختلفی برای مدل سازی سینتیکی هیدروکربن های سنگین گزارش شده است که از میان آن ها روش لامپ یکی از متداول ترین تکنیک ها است. به علت طبیعت پیچیده خوراک های سنگین، در نظر گرفتن هر ترکیب به صورت مستقل در مدل سینتیکی امکان پذیر نیست. روش لامپ شامل دسته بندی گونه های حاضر در فرایند براساس ویژگی های مشترک مانند نقطه جوش، گروه های عاملی، طول زنجیره هیدروکربنی، وزن مولکولی و قطبیت است. روش لامپ گسسته یک روش سنتی است که گونه ها براساس نقطه جوش دسته بندی می شوند، به گونه ای که تمامی سیستم واکنش تحت پوشش قرار می گیرد، گونه های دسته بندی شده سپس توسط مسیرهای واکنش به یکدیگر متصل می شوند. از جمله مزیت های این روش، محدود کردن تعداد واکنش ها و کاهش تعداد پارامترهای تخمین زده شده، در پژوهش مورد نظر است. این روش به طور گسترده برای واکنش های فراوری با هیدروژن و هیدروکراکینگ مورد استفاده قرار می گیرد [۱۷،۶،۵].

امروزه تولید مواد پسماند در صنایع مختلف به مقدار قابل توجهی در حال افزایش است. گل قرمز^۱ از جمله این مواد است که به مقدار زیادی در صنایع آلومینیوم، تولید می شود و تخلیه آن، با توجه به اینکه دارای خاصیت بازی بالایی است، در

1. Red Mud

محیط زیست مشکلات عدیده‌ای را به وجود آورده است. بیش از پانزده نوع گونه معدنی مختلف، درون پسماند جامد گل قرمز موجود است که می‌توانند آلودگی‌های قابل توجهی را برای منابع آب‌های زیرزمینی ایجاد کند [۱۸، ۲۰]. این پسماند، حاوی اکسید فلزات باارزشی از جمله اکسید تیتانیوم، سیلیکا، آلومینا و اکسید آهن است. تحقیقات بسیاری در جهت پتانسیل نهفته در این پسماند برای استفاده دوباره به عنوان یک ماده ثانویه صورت گرفته است [۲۱-۲۳]. در تحقیقات مختلف صورت گرفته، نقش قابل توجهی که هر یک از این اجزا در کاتالیست‌های فرایند هیدروکراکینگ دارند، به اثبات رسیده است. بنابراین، می‌توان از این پسماند جامد به عنوان پایه کاتالیست‌ها بهره برد. به علاوه، به کارگیری گل قرمز، از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است [۲۴-۲۷]. یکی از نکاتی که در مورد استفاده از گل قرمز باید مدنظر قرار گیرد، خاصیت اسیدی آن است، زیرا همان گونه که بیان شد، قدرت اسیدی از ویژگی‌های مهم پایه کاتالیست‌های فرایند هیدروکراکینگ است. با توجه به اینکه خاصیت اسیدی گل قرمز ضعیف است، یکی از اقدامات مهم در جهت به کارگیری آن بهبود خاصیت اسیدی آن است [۲۸-۳۰].

روش‌های متفاوتی برای بهبود خاصیت اسیدی کاتالیست‌های فرایند هیدروکراکینگ و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیست‌های پیشنهاد شده است که می‌توان به استفاده از تقویت کننده‌های ثانویه از قبیل بور و زیرکونیا اشاره کرد؛ و در این میان، استفاده از تقویت کننده بور در کاتالیست‌های هیدروکراکینگ ترکیبات سنگین، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. یون‌های بورات به عنوان یکی از بهترین اصلاح کننده‌ها شناخته می‌شوند که به طور مؤثری علاوه بر اینکه فعالیت کاتالیست را در واکنش هیدروکراکینگ افزایش می‌دهند، فعالیت کاتالیست‌های فرایندهای هیدروتزیتینگ را نیز ارتقاء می‌دهند. طبق مطالعات صورت گرفته، به عنوان مثال زمانی که تقویت کننده بور به پایه آلومینا اضافه می‌شود این تقویت کننده با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح پایه پیوند برقرار می‌کند و تشکیل یک تک لایه رو سطح آلومینا می‌دهد [۳۱-۳۳]. با توجه به اینکه که قدرت الکترون‌گاتیوی اتم بور از اتم آلومینیوم بیشتر است؛ بنابراین قدرت اسیدی گروه‌های هیدروکسیل در حضور بور بیشتر از زمانی است که پایه فاقد تقویت کننده بور است. به علاوه زمانی که تقویت کننده بور روی سطح پایه را می‌پوشاند از ورود اتم‌های نیکل و یا کبالت به درون ساختار پایه ممانعت می‌کند در نتیجه اتم‌های نیکل (کبالت) بیشتری وارد لایه‌های MoS_2 و یا WS_2 می‌شوند بنابراین احتمال تشکیل فاز فعال $NiMoS$ و یا $NiWS$ (فاز فعال کاتالیستی در فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدروتزیتینگ) بر روی سطح پایه افزوده می‌شود [۳۴-۳۷].

تحقیقات بسیاری در زمینه تأثیر تقویت کننده بور روی کاتالیست‌های فرایندهای هیدروژنی صورت گرفته است. به عنوان مثال، چن و همکارانش دریافتند که فعالیت هیدرودی‌سولفوریزاسیون کاتالیست $CoMo/B-\gamma-Al_2O_3$ در حضور خوراک‌هایی مانند پسماندهای برج تقطیر و گازوییل اتمسفریک^۱، در مقایسه با کاتالیست عاری از تقویت کننده بور (کاتالیست‌های مرسوم $CoMo/\gamma-Al_2O_3$) به مراتب بالاتر است. طبق نتایج حاصل شده در این تحقیق، هنگامی که نسبت Al/B برابر با ۳/۵ باشد، کاتالیست مورد مطالعه حداکثر فعالیت را در فرایند HDS ^۲ داراست و یا به عبارت دیگر، این مقدار بهینه بور افزوده شده به کاتالیست است [۳۸]. علاوه بر موارد ذکر شده، طبق مطالعات صورت گرفته توسط رامیرز و همکارانش، فعالیت کاتالیست $CoMo/B-\gamma-Al_2O_3$ که به روش تلقیح آماده شده، در واکنش هیدرودی‌سولفوریزاسیون تیوفن، هنگامی که بور به میزان ۰/۸ درصد وزنی افزوده شود، بیشترین مقدار است [۳۹].

با توجه به اینکه پسماند گل قرمز پیش از فعال سازی از خاصیت اسیدی و ساختاری مناسبی برخوردار نیست، در این تحقیق، توسعه کاتالیستی بر پایه گل قرمز بررسی شده است که بتواند شرایط لازم برای کاربرد در فرایند هیدروکراکینگ و هیدرودی‌سولفوریزاسیون را دارا باشد. در این تحقیق به بررسی مشخصات کاتالیست $NiMo$ بر پایه گل قرمز تهیه شده به روش

1. Atmospheric Gas Oil (AGO)
2. Hydrodesulfurization (HDS)

تلقیح و تقویت شده با بور پرداخته شده است. تکنیک‌های مختلفی از جمله XRD^۱، XRF^۲، FESE^۳، FTIR^۴ و BET^۵ برای تعیین مشخصات کاتالیست سنتز شده مورد استفاده قرار گرفته است. عملکرد این کاتالیست در فرایند هیدروکراکینگ و هیدرودی‌سولفوریزاسیون کاتالیستی روی خوراک کروسین مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

مشخصات مواد به کاررفته در سنتز نانوکاتالیست‌های NiMo بر پایه گِل قرمز و تقویت شده با درصد‌های متفاوت بور در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود کلیه مواد به‌غیر از گِل قرمز، از شرکت مرک تهیه شده است.

Table 1- Materials used for synthesis of boron-containing NiMo nanocatalysts supported on red mud by impregnation method

جدول ۱- مواد شیمیایی استفاده شده در سنتز نانوکاتالیست NiMo بر پایه گِل قرمز تقویت شده با بور به روش تلقیح

Materials		Company
Red mud	Catalyst support	Jajarm alumina plant (Iran)
Ammonium heptamolybdate ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O)	molybdenum precursor	Merck
nickel (II) nitrate hexahydrate (Ni(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₆)	nickel precursor	Merck
Boric acid (H ₃ BO ₃)	Boron precursor	Merck

روش سنتز

همان‌گونه که در قسمت‌های قبل بیان شد، گِل قرمز دارای pH بالا (خاصیت بازی بالا) و سطح ویژه پایینی است. همچنین به دلیل وجود سدیم و کلسیم در بین اجزاء تشکیل دهنده آن، مستعد کلوخه شدن در طول فرایند کاتالیستی موردنظر است؛ بنابراین قبل از به کارگیری آن به عنوان پایه کاتالیست، می‌بایست طی فرایندی که به فرایند فعال سازی گِل قرمز معروف است، میزان سدیم و کلسیم موجود در گِل قرمز کاهش یابد. روش فعال سازی کاتالیست که با نام روش پرت و کریستوفرسون^۶ شناخته می‌شود اولین بار توسط دو محقق با این اسامی به کار گرفته شد.

نمودار جریان مراحل فعال سازی گِل قرمز در شکل ۱ نشان داده شده است. فعال سازی گِل قرمز به روش پرت و کریستوفرسون طی چند مرحله انجام می‌شود. ابتدا ۱۰ گرم از گِل قرمز به همراه ۱۹۰ گرم آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه همزده می‌شوند تا مخلوط دوغابی حاصل شود. در ادامه ۱۸ گرم محلول HCl، ۳۱٪ وزنی به آرامی به مخلوط دوغابی اضافه می‌شود و مخلوط حاصل به مدت ۴۵ دقیقه همراه با همزدن می‌جوشد. بعد از اتمام زمان جوشیدن، حجم مخلوط به ۸۰۰ cc رسانده می‌شود و با افزودن تدریجی محلول آمونیاک، pH محلول به ۸ رسانده می‌شود. در ادامه محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ °C همزده می‌شود. محلول نهایی به دست آمده به وسیله کاغذ صافی فیلتر می‌شود و سه مرتبه با آب مقطر شسته می‌شود تا اطمینان حاصل شود که یون‌های کلر کاملاً حذف شده‌اند. رسوب باقی مانده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ °C خشک شده و در انتها به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C کلسینه^۷ می‌شود. محصول به دست آمده به عنوان گِل قرمز فعال شده و یا تعدیل شده شناخته می‌شود و به صورت ARM^۸ نمایش داده می‌شود.

1. X-Ray Diffraction (XRD)
2. X-ray Fluorescence Spectrometers
3. Field Emmision Scanning Electron Microscopy (FESEM)
4. Fourier Transform Infrared (FTIR)
5. Brunauer, Emmett, and Teller (BET)
6. Pratt and Christoverson
7. Calcination
8. Activated Red Mud (ARM)

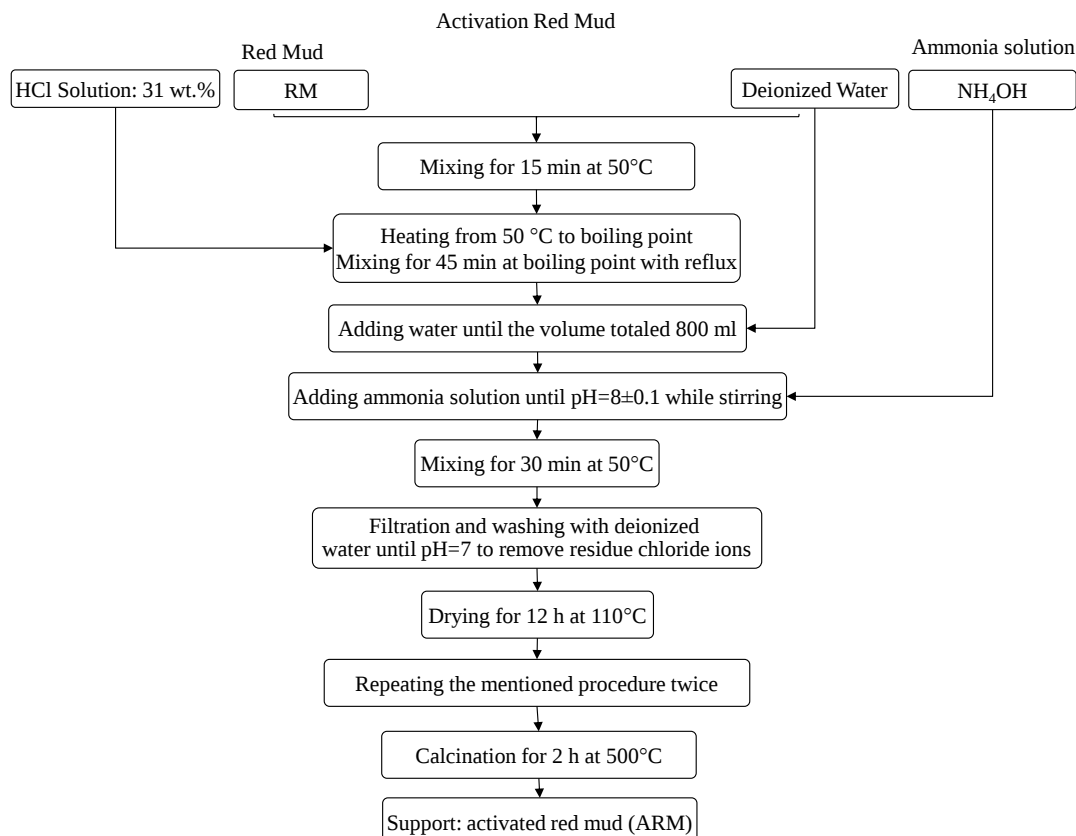


Figure 1- Preparation steps of synthesis activated red mud (ARM)

شکل ۱- نمودار جریان مراحل فعال سازی گل قرمز

بعد از فعال سازی گل قرمز، نوبت به تهیه کاتالیست بر پایه آن می رسد. تهیه کاتالیست های NiMo/ARM به روش تلقیح و تقویت شده با بور طی چند مرحله انجام می شود. کاتالیست های تهیه شده NiMo/ARM حاوی درصد های متفاوتی از بور است. تهیه کاتالیست بر پایه گل قرمز فعال شده طی دو مرحله انجام می گیرد. در مرحله اول می بایست پایه تقویت شده تهیه شود؛ بنابراین، ابتدا با استفاده از روش تلقیح، محلول آبی شامل اسید بوریک که به عنوان پیش ساز تقویت کننده بور مورد استفاده قرار می گیرد، روی سطح ARM نشاند می شود. در ادامه محلول حاوی گل قرمز فعال شده و بور به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک شده و در انتها به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰°C کلسینه می شود. مرحله دوم شامل تهیه کاتالیست مورد نظر است. در این قسمت به روش تلقیح به ترتیب محلول های آبی شامل $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ که به عنوان پیش ساز های مولیبدن و نیکل مورد استفاده قرار می گیرند، روی سطح پایه تهیه شده در مرحله قبل، نشاند می شوند. محلول آبی آماده شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک شده و در انتها به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰°C کلسینه می شود. نمودار جریان مراحل تهیه کاتالیست NiMo/B-ARM در شکل ۲ نشان داده شده است.

روش های تعیین خصوصیات

به منظور بررسی و تعیین خصوصیات ساختاری نانوکاتالیست های سنتز شده و اطمینان از ایجاد ساختار های مورد نظر، از آنالیز های مرسوم در حیطه فناوری نانو استفاده می شود. برای تعیین عناصر موجود در پایه کاتالیست، از آنالیز XRF در دانشگاه تربیت مدرس استفاده می شود. برای تعیین ساختار کریستالی کاتالیست های سنتزی از آنالیز پراش اشعه ایکس توسط دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت Siemens در محدوده $2\theta = 10-90^\circ$ استفاده شده است. برای به دست آوردن سطح ویژه از

روش BET به وسیله دستگاه Gemini VII ساخت کشور آمریکا کمک گرفته شده است. در این روش با استفاده از منحنی های ایزوترم جذب و واجذب سطح ویژه نمونه ها اندازه گیری شده است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی FESEM با استفاده از دستگاه HITACHI مدل S-4160 ساخت کشور ژاپن، با حد تفکیک ۳ nm برای بررسی اندازه نمونه ها و تعیین مورفولوژی آن ها استفاده شد؛ و در نهایت آنالیز FTIR از نمونه ها توسط دستگاه UNICAM 4600 برای شناسایی ساختاری در محدوده $4000-600\text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت. در انتها به منظور بررسی فعالیت نانوکاتالیست های تهیه شده، عملکرد آن ها در فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون کروسین در فشار اتمسفریک مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخصات محصولات حاصل از فرایند مانند نقطه اشتعال، گرانروی، میزان گوگرد و شناسایی برش های مختلف از قبیل نفتا، کروسین و بنزین توسط دستگاه های مربوطه اندازه گیری شد.

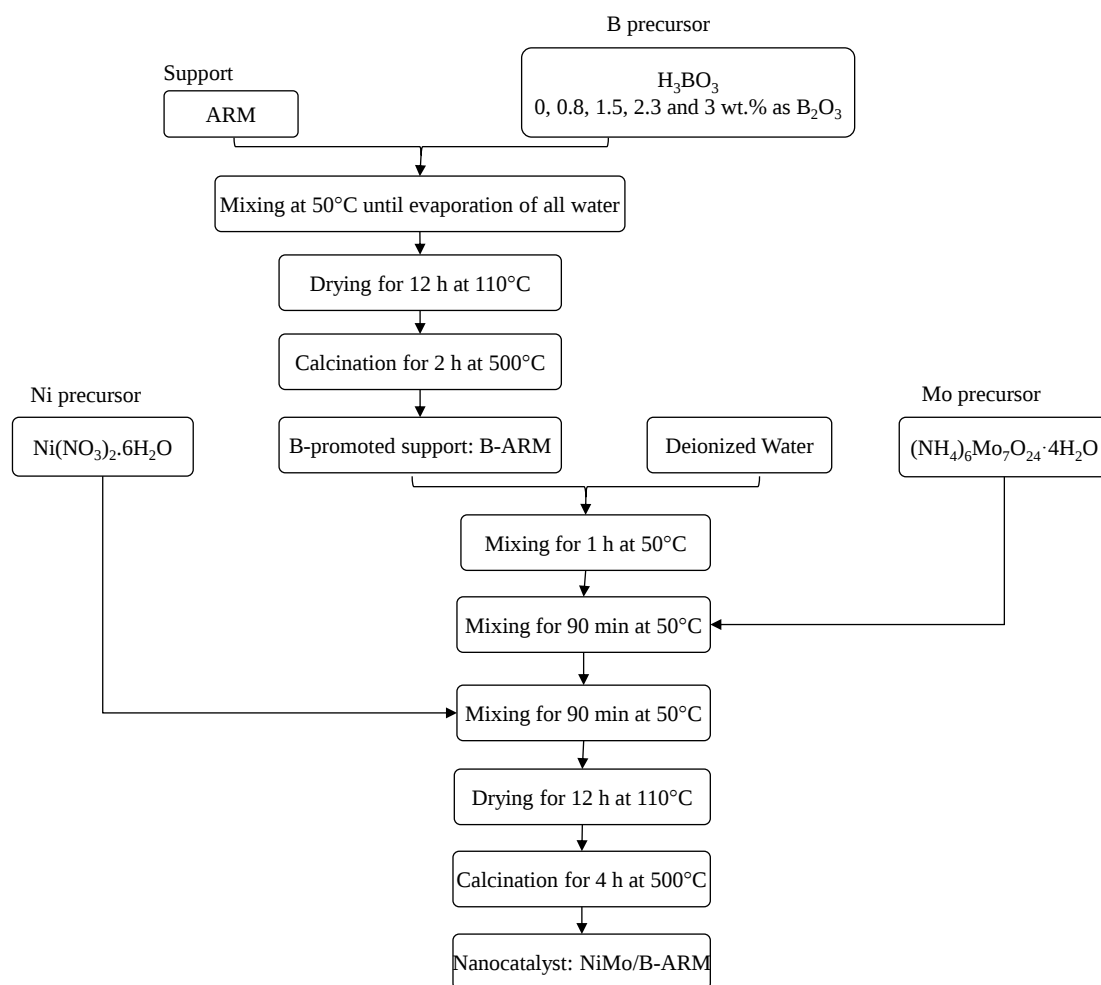


Figure 2- Preparation steps of synthesis NiMo/B-ARM nanocatalysts for hydrodesulfurization process

شکل ۲- نمودار جریان مراحل سنتز کاتالیست NiMo/B-ARM جهت استفاده در فرایند هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون

روش ارزیابی عملکرد کاتالیست ها

نمودار جریان سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون به منظور بررسی میزان فعالیت هیدروکراکینگ و حذف کاتالیستی گوگرد موجود در خوراک و بازده فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون در شکل ۳ نشان داده شده است.

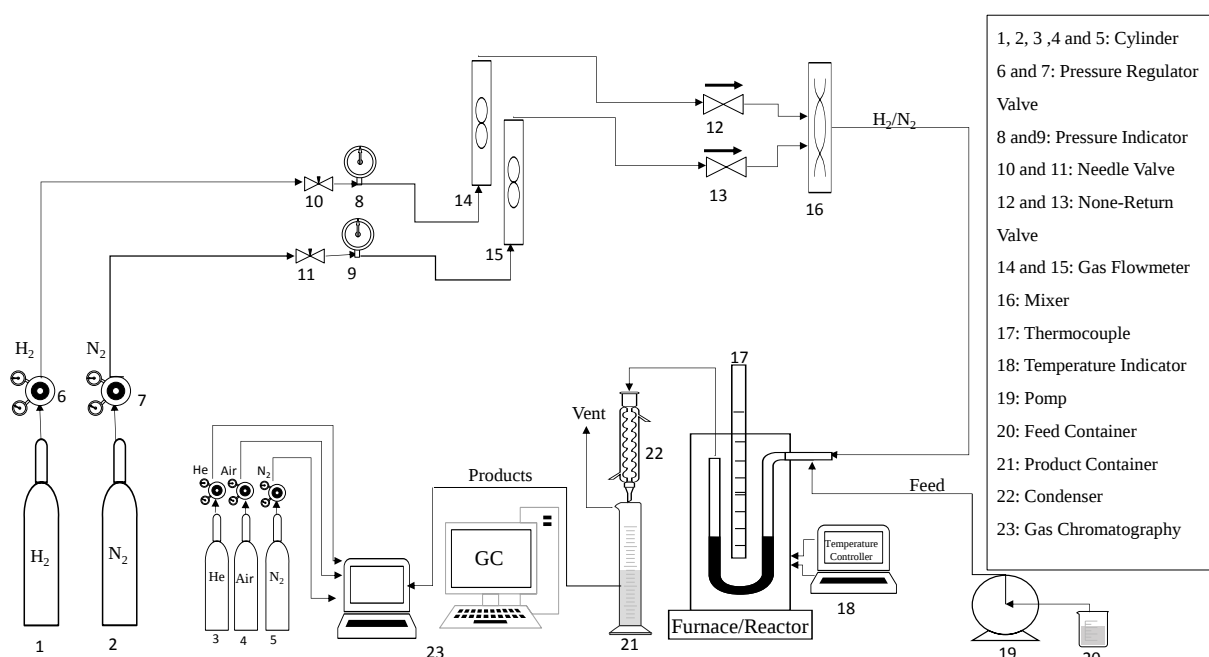


Figure 3- Experimental setup for catalytic activity test of NiMo/B-ARM nanocatalysts toward hydrosulfurization and hydrocracking

شکل ۳- نمودار جریان سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست NiMo/B-ARM در فرایندهای هیدرودی سولفوریزاسیون و هیدروکراکینگ خوراک نفتی

راکتور مورد استفاده در این فرایند، یک لوله U شکل از جنس کوارتز است که تحت فشار اتمسفری کار می کند. ۰/۶ گرم از کاتالیست سولفیدی تهیه شده درون راکتور قرار داده می شود. قبل و بعد از بستر کاتالیستی نیز از گلوله های شیشه ای به منظور توزیع مناسب خوراک و گازهای ورودی به بستر کاتالیستی کمک گرفته می شود. راکتور مورد استفاده درون یک کوره قرار داده می شود که یک سیستم گرمایی مناسب برای کنترل و ثابت نگه داشتن دما در محدوده 420°C است. زمان آزمایش ۲ ساعت است که از لحظه ورود هیدروژن، نیتروژن و خوراک به سیستم آغاز می شود. گاز هیدروژن و گاز نیتروژن بعد از عبور از یک دی سنج، که دبی گازها را به ترتیب در مقدار 100 ml/min و 50 ml/min ثابت نگه می دارند، وارد یکی از ورودی های لوله U شکل شده و از روی بستر کاتالیستی عبور می کنند. همچنین خوراک واکنش توسط یک میکروپمپ با دبی 0.3 gr/min از یکی دیگر از ورودی های راکتور وارد سیستم واکنش می شود. محصولات واکنش هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون که شامل گاز هیدروژن سولفید، هیدروکربن های شامل ۴ اتم کربن و کمتر (هیدروکربن های گازی)، هیدروکربن های شامل بیش از ۴ اتم کربن (هیدروکربن های مایع) و سایر محصولات جانبی اند و همچنین گاز هیدروژن واکنش نداده و گاز نیتروژن از دهانه دیگر به بیرون از راکتور هدایت می شوند. محصولات واکنش بعد از عبور از یک کندانسور درون یک ظرف جمع آوری می شوند. خوراک واکنش کروسین است. نمونه برداری قبل و بعد از انجام هر آزمایش انجام می شود و توسط تجهیزات کروماتوگرافی (SIMDIS GC, Agilent) که مجهز به ستون DB-2887 و آشکارساز FID^۱ است، مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین خصوصیات محصولات واکنش مانند نقطه اشتعال، گرانی و مقدار گوگرد به ترتیب توسط دستگاه های آنالیز Eralytics (D93)، Anton Paar (D445) که هر دو ساخت کشور اتریش اند و X-ray sulfur analyser ساخت کشور کره، مورد آنالیز قرار می گیرد و بازده نانوکاتالیست های تولیدی در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون خوراک های نفتی مطابق فرمول (۱) محاسبه می شود:

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{(\text{sulfur in feed}) - (\text{sulfur in product})}{(\text{sulfur in feed})} \times 100 \quad (1)$$

1. Flame Ionization Detector (FID)

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات پایه نانوکاتالیست

آنالیز XRF پایه نانوکاتالیست‌ها

جدول ۲ اجزای تشکیل‌دهنده گِل قرمز را قبل و بعد از انجام فرایند فعال‌سازی نشان می‌دهد که به‌وسیله آنالیز XRF حاصل شده است. همان‌گونه که در قسمت‌های قبل بیان شد، هدف از فرایند فعال‌سازی گِل قرمز، حذف عناصری از قبیل سدیم و کلسیم است، زیرا وجود چنین اجزائی، به‌خصوص سدیم، باعث مستعدشدن پایه کاتالیست به کلوخه‌شدن می‌شود. همان‌گونه که اطلاعات این جدول نشان می‌دهند، میزان سدیم و کلسیم در گِل قرمز طی فرایند فعال‌سازی به‌میزان چشم‌گیری کاهش یافته است، این نتایج تأییدکننده این واقعیت است که فرایند فعال‌سازی با موفقیت انجام شده است [۴۱،۴۰].

Table 2- Composition of red mud and activated red mud

جدول ۲- اجزاء تشکیل‌دهنده گِل قرمز قبل و بعد از فرایند فعال‌سازی

Composition	RM (wt.%)	ARM (wt.%)
SiO ₂	13.17	13.97
Al ₂ O ₃	11.64	20.48
Fe ₂ O ₃	32.69	42.69
TiO ₂	4.92	10.61
CaO	20.09	6.68
Na ₂ O	3.90	0.23
MgO	1.0	0.91
K ₂ O	0.80	0.20
MnO	0.06	0.09
P ₂ O ₅	0.10	0.13

آنالیز XRD پایه نانوکاتالیست‌ها

به‌منظور بررسی ساختار کریستالی نمونه‌های موردنظر از آنالیز XRD استفاده می‌شود. الگوی XRD قبل و بعد از فرایند فعال‌سازی، در محدوده ۸۰°-۲۰°، در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص شده است، گونه‌های هماتیت (Fe₂O₃ JCPDS: 01-085-0599)، گوتیت (FeO(OH), JCPDS: 01-081-0462)، لپیدوکروست (FeO(OH), JCPDS: 01-076-2301)، هیدروکسید آهن (Fe(OH)₃, JCPDS: 00-038-0032)، دیاسپور (AlO(OH), JCPDS: 00-005-0355)، گیبسیت (CaCO₃, JCPDS: 01-070-2038)، روتیل (TiO₂, JCPDS: 01-082-0514)، کلسیم کربنات (CaCO₃, JCPDS: 01-070-0095)، کلسیم سیلیکات (Ca₂SiO₄, JCPDS: 00-031-0297)، گرومانتیت (Na (Si₂O₄ (OH)) H₂O, JCPDS: 01-077-0983)، پاراسپوریت (Ca₅(SiO₄)₂CO₃, JCPDS: 00-029-0307)، پروسکایت (CaTiO₃, JCPDS: 00-001-1055) با کمک این آنالیز برای گِل قرمز پیش از فرایند فعال‌سازی شناسایی شده‌اند؛ اما پس از انجام مرحله فعال‌سازی و تهیه گِل قرمز فعال شده، تنها گونه‌های هماتیت، روتیل و کلسیم سیلیکات بر روی آن شناسایی شده‌اند.

با توجه به نتایج حاصل شده می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که در اثر انجام فرایند فعال‌سازی، هیچ‌کدام از گونه‌های حاوی آلومینیوم و همچنین گونه‌های حاوی سیلیکا (به‌استثنای کلسیم سیلیکات) و آهن (به‌استثنای هماتیت)، در آنالیز XRD مربوط به گِل قرمز فعال شده مشاهده نشدند. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه بیان کرد که در نتیجه انجام فرایند فعال‌سازی و کلسینه کردن، گونه‌های ذکرشده به‌طور کامل روی سطح توزیع‌شده‌اند و یا ساختار آمورف به‌خود گرفته‌اند [۴۲]. با توجه به اینکه طی فرایند فعال‌سازی مقدار زیادی از سدیم و کلسیم موجود در نمونه حذف‌شده‌اند، بنابراین گونه حاوی سدیم، گرومانتیت، در گِل قرمز فعال شده مشاهده نمی‌شود. همچنین از میان گونه‌های حاوی کلسیم، تنها گونه کلسیم سیلیکات در گِل قرمز فعال شده مشاهده می‌شوند و گونه‌های دیگر حاوی کلسیم مانند کلسیم کربنات، پاراسپوریت و پروسکایت، طی فرایند فعال‌سازی حذف شده‌اند که این مشاهدات کاملاً موافق با نتایج حاصل شده از آنالیز XRF است [۴۳،۴۰،۲۵].

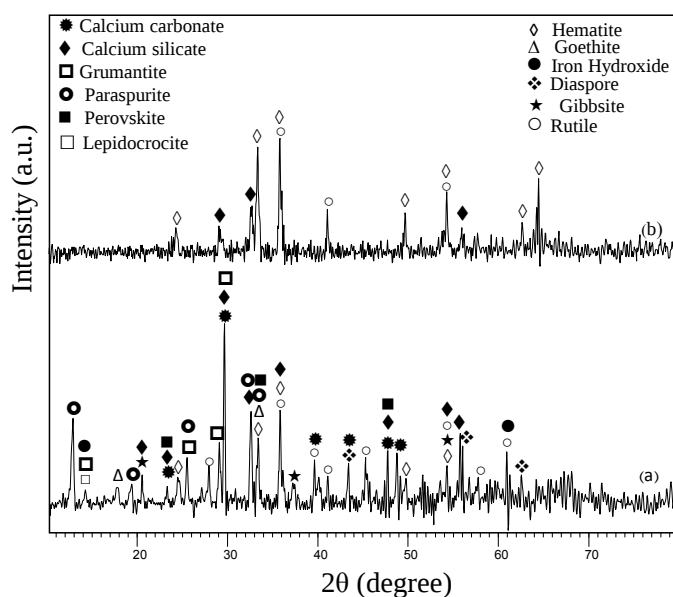


Figure 3- XRD patterns of (a) red mud, (b) activated red mud

شکل ۴- آنالیز XRD گل قرمز، الف) قبل از فرایند فعال سازی، ب) بعد از انجام فرایند فعال سازی

آنالیز FESEM پایه نانوکاتالیست‌ها

به منظور بررسی و شناسایی شکل، اندازه و توزیع ذرات تشکیل دهنده مواد از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FESEM) کمک گرفته می‌شود. تصاویر FESEM پایه گل قرمز قبل و بعد از فعال سازی در شکل ۵ نشان داده شده است. به علاوه برای بررسی دقیق تر تصاویر به دست آمده از آنالیز FESEM و مشخص کردن جنبه دیگری از تأثیر فرایند فعال سازی روی خواص ساختاری پایه تهیه شده، توزیع اندازه ذرات گل قرمز، به کمک نرم افزار Image-J محاسبه شد و نتایج حاصل شده در شکل ۶ مشاهده می‌شد.

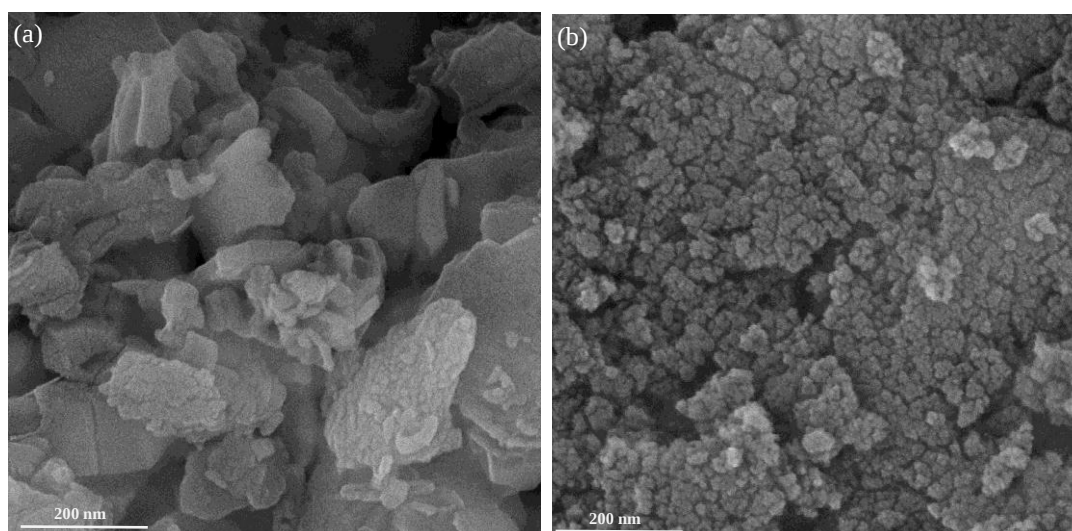


Figure 4- FESEM images of (a) red mud and (b) activated red mud.

شکل ۵- آنالیز FESEM گل قرمز: الف) قبل انجام فرایند فعال سازی و ب) بعد از انجام فرایند فعال سازی

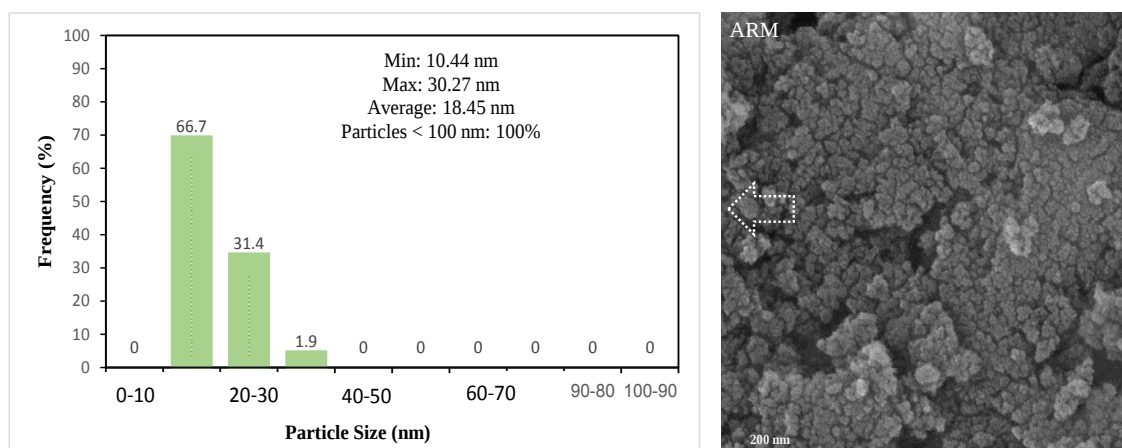


Figure 5- Particles size histogram of activated red mud

شکل ۶- آنالیز اندازه ذرات گِل قرمز فعال شده ARM

همان گونه که تصاویر FESEM گویای آن است، با انجام فرایند فعال سازی، ذرات به صورت یکنواخت تری پخش می شوند در نتیجه نانوکاتالیست های تهیه شده ساختار همگون تری دارند. دلیل این امر را می تواند این گونه تفسیر کرد که استفاده از اسید کلریدریک طی فرایند فعال سازی، باعث اسیدی شدن محلول آماده سازی می شود و در نتیجه، خاصیت اسیدی ایجاد شده می تواند باعث تخریب کلوخه های حاصل از تجمع ذرات شد [۴۴،۴۳،۴۰]. نتایج حاصل از نرم افزار Image-J بیانگر این امر است که ذرات نانومتری در نتیجه انجام فرایند فعال سازی در ساختار گِل قرمز ایجاد شده است به گونه ای که متوسط اندازه ذرات تشکیل شده در گِل قرمز فعال شده برابر ۱۸/۴۵ nm است.

آنالیز سطح ویژه پایه نانوکاتالیست ها

سطح ویژه گِل قرمز قبل و بعد از انجام فرایند فعال سازی، با استفاده از آنالیز BET در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج بیانگر این است که در نتیجه انجام مرحله فعال سازی سطح ویژه گِل قرمز به طور چشمگیری افزایش می یابد و از مقدار $11 \text{ m}^2/\text{gr}$ به $105 \text{ m}^2/\text{gr}$ می رسد. لذا، همان گونه که در قسمت های قبل بیان شد، یکی از اهداف فرایند فعال سازی به روش پرت و کریستوفرسون افزایش سطح ویژه گِل قرمز است که با توجه به نتایج حاصل می توان اذعان کرد که به یکی از اهداف مطلوب رسیده ایم.

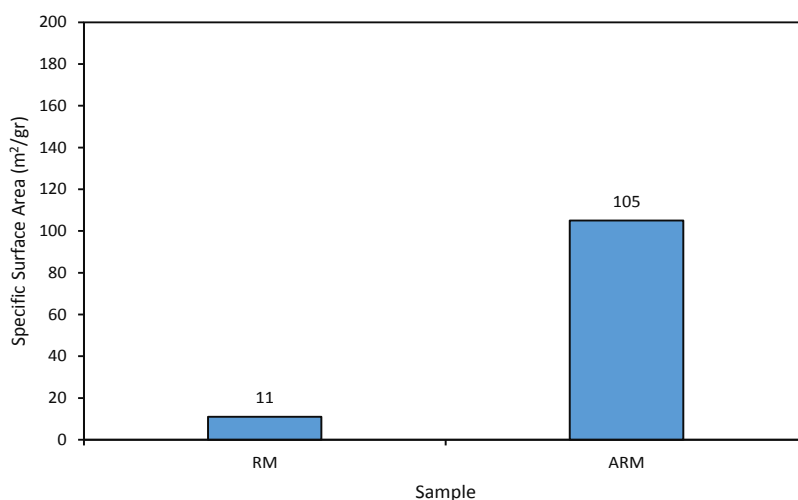


Figure 6- BET surface area of RM, ARM

شکل ۷- آنالیز سطح ویژه گِل قرمز قبل و بعد از انجام فرایند فعال سازی

با توجه به اینکه هر چه سطح ویژه پایه کاتالیست بیشتر باشد، در نتیجه سطح در دسترس برای قرارگیری فاز فعال بر روی سطح بیشتر است، در نتیجه فاز فعال به خوبی روی سطح پایه توزیع می شود و احتمال تجمع و کلوخه شدن آن کاهش می یابد. بنابراین، انتظار می رود افزایش سطح باعث افزایش کارایی کاتالیست های فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرو دی سولفور یاسیون شود [۴۴].

آنالیز FTIR پایه نانوکاتالیست ها

نمودار FTIR گِل قرمز، قبل و بعد از انجام فرایند فعال سازی، در شکل ۸ و در محدوده $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ارائه شده است. در این طیف، پیک های در محدوده عدد موجی $2916, 2850, 1437, 1063, 820, 750, 679 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گونه کلسیم کربنات است [۴۵، ۴۳]. با توجه به اینکه این گونه، طی فرایند فعال سازی و شستشو با اسید حذف می شود، این پیک ها تنها در طیف FTIR گِل قرمز پیش از فعال سازی مشاهده شده اند و در گِل قرمز فعال شده دیده نمی شوند. این نتایج کاملاً موافق با نتایج حاصل شده در آنالیز XRD هستند.

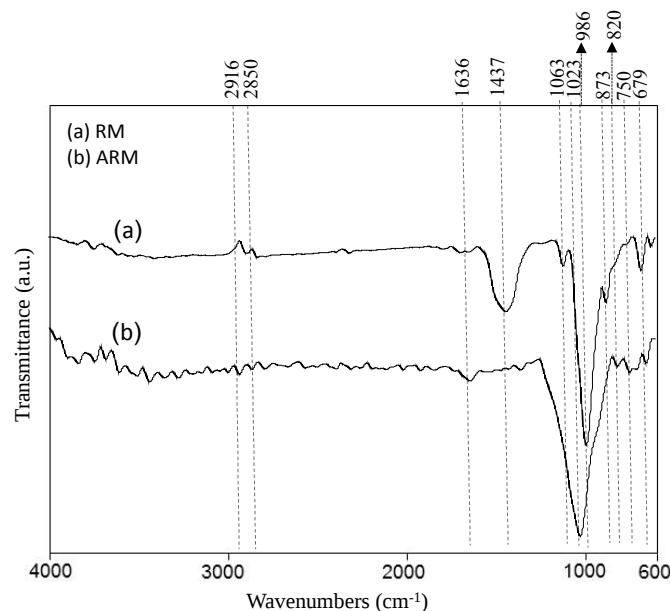


Figure 7- FTIR spectra of (a) red mud (RM) and (b) activated red mud (ARM)

شکل ۸- آنالیز FTIR گِل قرمز، الف) قبل از فرایند فعال سازی، ب) بعد از انجام فرایند فعال سازی

پیک در محدوده عدد موجی 1630 cm^{-1} مربوط به گونه هماتیت موجود در گِل قرمز است و شدت این پیک در گِل قرمز فعال شده، بیشتر است [۴۰]. همچنین، پیک های در محدوده عدد موجی $986, 820, 750, 679 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای Si-O و یا به عبارت دیگر گونه های سیلیکا موجود در دو نمونه است [۴۵، ۴۳، ۲۵]. همان گونه که در شکل مشاهده می شود، پیک در محدوده عدد موجی 1063 cm^{-1} که مربوط به گونه های سیلیکاست، تنها در گِل قرمز فعال نشده وجود دارد. بنابراین، می توان این گونه نتیجه گیری کرد که مقداری از سیلیکا موجود در گِل قرمز طی فرایند فعال سازی حذف شده است که این امر می تواند به دلیل شستشو با اسید کلریدریک و یا مرحله کلسینه کردن گِل قرمز باشد. به علاوه پیک های در محدوده عدد موجی 679 cm^{-1} و 820 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Al-O و پیک در محدوده عدد موجی 750 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Ti-O هستند [۴۶، ۳۰].

تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD نانوکاتالیست‌ها NiMo/B-ARM

الگوی XRD کاتالیست‌های NiMo/ARM تقویت‌شده با مقادیر متفاوت از بور و تهیه شده به روش تلقیح، در محدوده $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، در تمامی کاتالیست‌ها گونه‌های هماتیت (Fe_2O_3 , JCPDS: 01-085-0599)، روتیل (TiO_2 , JCPDS: 01-082-0514) و کلسیم سیلیکات-00 (Ca_2SiO_4 , JCPDS: 031-0297)، که در گِل قرمز فعال شده نیز موجود بودند، مشخص شده‌اند.

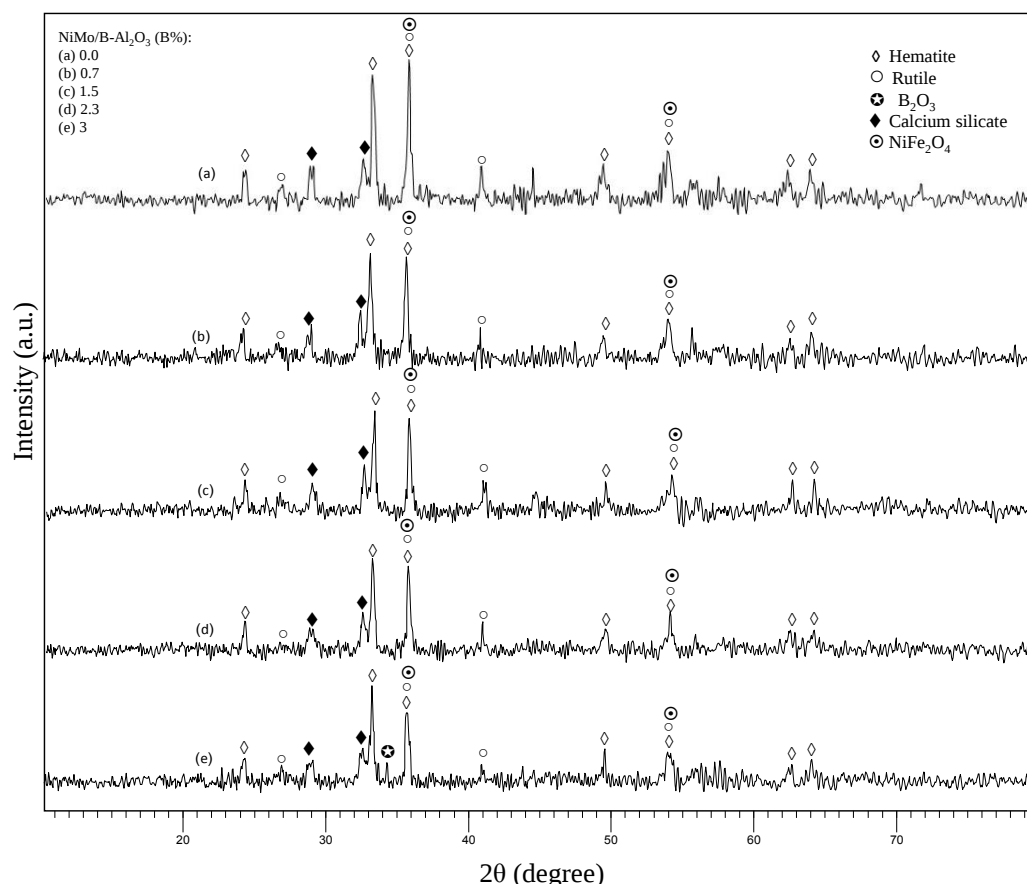


Figure 8- XRD patterns of (a) activated red mud and NiMo/B-ARM with B loadings of (b) 0 wt.%, (c) 0.7 wt.%, (d) 1.5 wt.%, (e) 2.3 wt.% and (f) 3 wt. %

شکل ۹- آنالیز XRD کاتالیست NiMo/ARM تهیه شده به روش تلقیح و تقویت‌شده با بور

انتظار می‌رود با افزودن پیش‌سازهای مولیبدن و نیکل به گِل قرمز فعال شده، گونه‌های MoO_3 ، NiO و NiMoO_4 روی سطح پایه شکل بگیرند، اما در هیچ‌کدام از کاتالیست‌ها تهیه شده این گونه‌ها مشاهده نشده‌اند. توجیه این امر را می‌توان به چند دلیل بیان کرد: الف) این گونه‌ها با توزیع و پراکندگی بالایی روی سطح پخش شده‌اند، ب) این گونه‌ها به‌صورت آمورف روی سطح پایه شکل گرفته‌اند، ج) اندازه این گونه‌ها روی سطح پایه، کمتر از مقدار معینی است که می‌تواند توسط این آنالیز شناسایی شود (۴ nm)، د) مقدار اضافه شده از پیش‌ساز نیکل اندک است، بنابراین از طریق آنالیز اشعه ایکس قابل‌شناسایی نیست [۴۷-۴۹]. علاوه بر گونه‌های ذکر شده، گونه NiFe_2O_4 (JCPDS: 00-003-0875) نیز در تمامی نمونه‌ها در زوایای 54° ، 36° مشاهده می‌شود و در اثر افزودن بور به کاتالیست، شدت این پیک‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این امر را این‌گونه می‌توان

توجیه کرد که زمانی که نیکل به پایه عاری از تقویت کننده بور افزوده می شود، قسمی از نیکل وارد ساختار پایه می شود و شکل گونه های NiFe_2O_4 را می دهد. در اثر افزودن بور به پایه کاتالیست لایه ای از گونه های B_2O_3 (JCPDS: 00-013-0570) روی سطح پایه شکل می گیرد و از ورود نیکل به درون ساختار پایه جلوگیری می کند. بنابراین، اتم نیکل بیشتری وارد لایه های MoO_3 می شود و در نتیجه شانس تشکیل گونه NiMoO_4 ، که فاز فعال در واکنش های هیدروژناسیون و هیدروتیرتینگ است، افزایش می یابد. در نتیجه می توان انتظار داشت که در اثر افزودن تقویت کننده بور، فاز فعال بیشتری تشکیل می شود و در ادامه فعالیت کاتالیست های مزبور در فرایندهای هیدروژناسیون و هیدروتیرتینگ نیز افزایش می یابد [۵۰، ۵۱]. نکته دیگری که با توجه به نتایج حاصل شده آشکار می شود، عدم مشاهده پیک مربوط به گونه B_2O_3 در کاتالیست هایی که حاوی کمتر از ۳٪ وزنی بور هستند، است و تنها در کاتالیست NiMo/ARM که محتوی ۳٪ وزنی بور است پیک مزبور در زاویه $2\theta = 34^\circ$ مشاهده می شود. دلیل این واقعیت را می توان این گونه بیان کرد که در نتیجه اضافه کردن مقدار اندک بور به کاتالیست، روی سطح پایه یک تک لایه از گونه های بور-اکسیژن به صورت پلیمری تشکیل می شود که به خوبی روی سطح پایه توزیع شده است، به دلیل مقدار اندک بور افزوده شده، توسط اشعه ایکس قابل شناسایی نیست. در مقابل زمانی که میزان بیشتری تقویت کننده بور اضافه می شود (۳٪ وزنی) باعث تشکیل یک چند لایه از گونه های بور می شود و در نتیجه پیک مربوط به این گونه توسط آنالیز XRD شناسایی می شود [۳۴].

آنالیز FESEM نانوکاتالیست ها $\text{NiMo}/\text{B-ARM}$

برای بررسی اندازه ذرات کاتالیست $\text{NiMo}/\text{B-ARM}$ تهیه شده به روش تلقیح، از آنالیز FESEM کمک گرفته شد. تصاویر FESEM مربوط به این نانوکاتالیست با مقدار بور ۰٪ و ۰/۸٪ وزنی در شکل ۱۰ ارائه شده است. با توجه به تصاویر ارائه شده، به وضوح دیده می شود که اضافه کردن بور به نانوکاتالیست به میزان ۰/۸٪ وزنی، باعث ریزش ذرات می شود اما از سوی دیگر، همان گونه که در مراجع ذکر شده است، کاهش اندازه ذرات باعث افزایش احتمال کلوخه شدن کاتالیست ها می شود و این امر در مورد کاتالیست حاوی ۰/۸٪ وزنی بور مشاهده می شود.

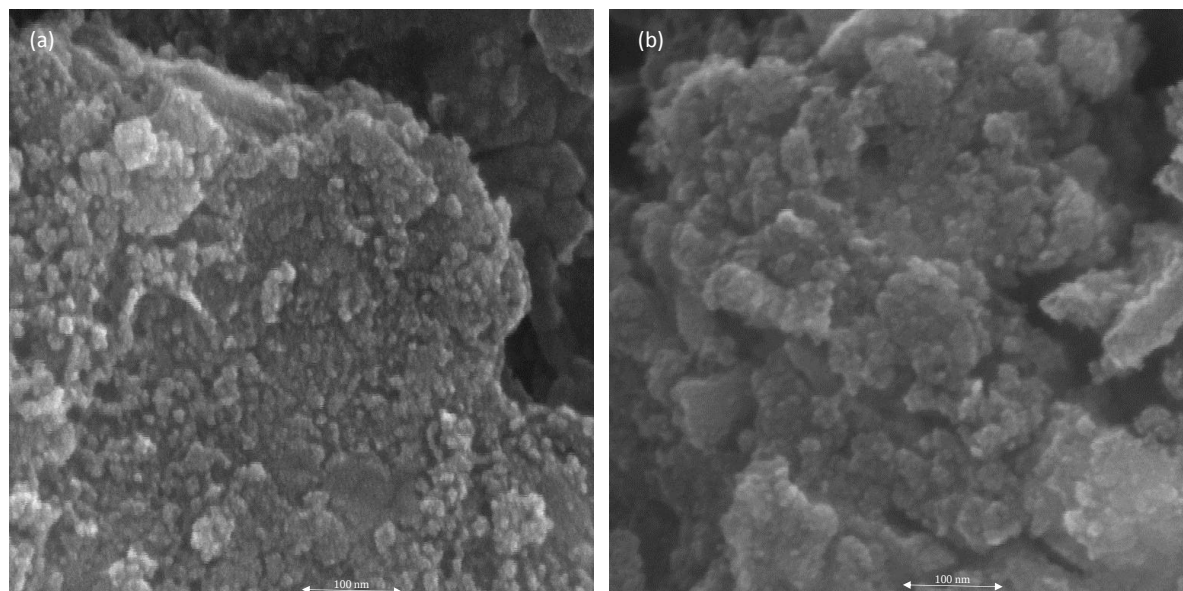


Figure 9- FESEM images of $\text{NiMo}/\text{B-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalysts with different B-loadings of (a) 0 wt.% and (b) 0.8 wt.%
 شکل ۱۰- آنالیز اندازه ذرات نانو کاتالیست های تهیه شده $\text{NiMo}/\text{B-ARM}$ به روش تلقیح و تقویت شده با بور، الف) ۰٪ وزنی بور و ب) ۰/۸٪ وزنی بور

همان طور که اشاره شد، استفاده از تقویت کننده منجر به ریزش ذرات کاتالیست می شود. با کوچک تر شدن اندازه ذرات، سطح خارجی و چسبندگی آن ها افزایش می یابد و در نتیجه انباشتگی ذرات نیز افزایش می یابد. از طرف دیگر تحقیقات نشان می دهد که افزودن ترکیباتی که منجر به تغییر pH محلول آماده سازی می شوند، به عنوان فعال کننده سطح کاتالیست خواهند بود و وجود این فعال کننده ها امکان کلوخه شدن ذرات تشکیل دهنده کاتالیست را افزایش می دهند. تقویت کننده بور نقش فعال کننده سطحی را دارد در نتیجه اضافه کردن آن باعث مستعد شدن کاتالیست به کلوخه شدن می شود [۷].

آنالیز BET نانوکاتالیست ها NiMo/B-ARM

سطح ویژه کاتالیست های NiMo/B-ARM تهیه شده به روش تلقیح و با درصدهای متفاوت بور در جدول ۳ نشان داده شده است. همان طور که نتایج گویای آن است افزایش بور به این کاتالیست ها باعث کاهش سطح ویژه آن ها می شود، دلایل مختلفی برای توجیه این امر در مراجع مختلف بیان شده است که به اختصار در ادامه توضیح داده می شود. در اثر افزودن بور، ذرات این تقویت کننده با ورود به حفرات پایه، باعث انسداد آن ها می شوند و در نتیجه سطح در دسترس کاتالیست کاهش می یابد. همچنین افزودن تقویت کننده بور باعث ایجاد سایت های اسیدی جدید روی سطح پایه می شود و قدرت اسیدی کاتالیست افزایش می یابد. به عبارت دیگر محیط اسیدی تشدید می شود و حفرات پایه در محیط اسیدی دچار تخریب و یا تبدیل به حفرات با قطر بزرگ تر می شوند. در نتیجه سطح کاتالیست کاهش می یابد [۵۲، ۴۸، ۴۷]. با توجه به اینکه سطح ویژه کاتالیست نقش کلیدی در عملکرد راکتوری کاتالیست بازی می کند، کاهش سطح ویژه کاتالیست های حاوی تقویت کننده بور از نقاط ضعف این کاتالیست ها به شمار می آید، که می بایست به وسیله بهبود خواص کاتالیستی دیگر، مانند خاصیت اسیدی، این نقطه ضعف پوشانده شود.

Table 3- BET surface area of NiMo/ ARM nanocatalysts with different B loadings
جدول ۳- آنالیز BET نانو کاتالیست های تهیه شده NiMo/ARM به روش تلقیح و تقویت شده با بور

Catalyst	Surface area (m ² /gr)
NiMo/B(0%)-ARM	72
NiMo/B(0.7%)-ARM	68
NiMo/B(1.5%)-ARM	63
NiMo/B(2.3%)-ARM	59
NiMo/B(3%)-ARM	56

آنالیز FTIR نانوکاتالیست ها NiMo/B-ARM

نمودار FTIR کاتالیست NiMo/ARM تقویت شده با بور و تهیه شده به روش تلقیح در شکل ۱۱ و در محدوده 4000 cm^{-1} تا 600 cm^{-1} ارائه شده است. در این طیف پیک های در محدوده عدد موجی 694 cm^{-1} و 857 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Al-O، پیک های در محدوده عدد موجی 1046 cm^{-1} و 1167 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-O، پیک در محدوده عدد موجی 753 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Ti-O و پیک در محدوده عدد موجی 1636 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Fe-O است [۴۵، ۴۳، ۲۵]. همچنین پیک در محدوده عدد موجی 925 cm^{-1} می تواند مربوط به پیوندهای Ni-O و Mo=O و پیک های در محدوده عدد موجی 1512 cm^{-1} و 1403 cm^{-1} مربوط به گونه های حاوی کربنات باشد. به علاوه، پیک در محدوده عدد موجی 2300 cm^{-1} مربوط به جذب دی اکسید کربن موجود در جو به وسیله نمونه هایی است که در هوا آماده می شوند، است [۴۶، ۳۰].

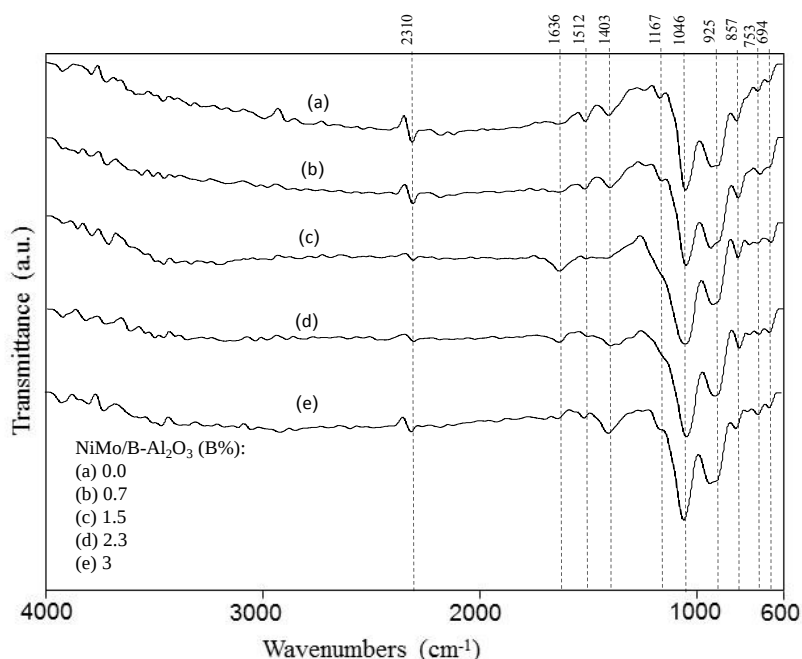


Figure 10- FTIR spectra of NiMo/B-ARM nanocatalysts with different B-loadings: (a) 0 wt.%, (b) 0.7 wt.% (c) 1.5 wt.%, (d) 2.3 wt.% and (e) 3 wt.%

شکل ۱۱- آنالیز FTIR کاتالیست‌های NiMo/ARM تهیه‌شده به روش تخلیج و تقویت‌شده با بور

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در فرایند هیدروکراکینگ

همان‌گونه که در قسمت‌های قبل بیان شد، افزایش خاصیت اسیدی کاتالیست، یکی از روش‌های افزایش فعالیت آن در فرایند هیدروکراکینگ است. طبق نتایج حاصل‌شده در مطالعات مختلف، این امر واضح است که با افزایش تقویت‌کننده بور، خاصیت اسیدی کاتالیست نیز افزایش می‌یابد. همچنین بور باعث افزایش فعالیت هیدروژناسیون کاتالیست می‌شود، زیرا هنگامی که این تقویت‌کننده به کاتالیست افزوده می‌شود، یک لایه محافظ روی سطح پایه تشکیل می‌دهد که از ورود اتم‌های نیکل به درون پایه ممانعت می‌کند. در نتیجه تعداد اتم‌های نیکل بیشتر در فاز فعال (NiMoS) شرکت می‌کند و در نهایت منجر به تشکیل بیشتر فاز فعال می‌شود. همچنین تشکیل این لایه محافظ روی سطح پایه باعث می‌شود که برهمکنش بین فاز فعال و پایه ضعیف شود که این امر خود نتایج مثبتی را در جهت بهبود فرایند هیدروژناسیون به همراه دارد. از یک‌سو، تضعیف برهمکنش بین فاز فعال، باعث بهبود سولفیداسیون نانوکاتالیست‌های سنتزی می‌شود و از سوی دیگر، افزودن تقویت‌کننده بور، باعث افزایش تشکیل فاز فعال نوع دوم (حالت چندلایه‌ای) نسبت به نوع اول (حالت تک‌لایه‌ای) می‌شود. فاز فعال نوع دوم در مقایسه با فاز فعال نوع اول، به مراتب فعالیت بیشتری در فرایندهای هیدروژنی از خود نشان می‌دهد [۵۰، ۴۸، ۴۷، ۳۴]. با توجه به مطالب بیان‌شده، تأثیر افزودن تقویت‌کننده بور، بر فعالیت هیدروکراکینگ نانوکاتالیست‌های NiMo/B-ARM در جدول ۴ و شکل ۱۲ نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های ارائه‌شده در جدول ۴، با افزایش تقویت‌کننده بور، گرانیوی محصولات تولیدشده در واکنش هیدروکراکینگ، به طرز محسوسی کاهش‌یافته است که این نتایج تأیید کننده افزایش خاصیت اسیدی کاتالیست در نتیجه افزودن تقویت‌کننده بور است. همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود، طی فرایند بدون کاتالیست (آزمایش مبنا)^۱، گرانیوی

1. Blank Test

محصول تولیدی کمتر از زمانی است که کاتالیست اضافه شده است. تفسیر این نتیجه این گونه بیان می شود که فرایند کراکینگ در دو مسیر حرارتی و کاتالیستی پیش می رود. طی فرایند عاری از کاتالیست، تنها کراکینگ حرارتی رخ می دهد اما زمانی که کاتالیست به فرایند اضافه می شود، با توجه به قدرت هیدروژناسیون کاتالیست که برخلاف کراکینگ عمل می کند و از شکستن پی در پی مولکول ها جلوگیری می کند، از کاهش گرانروی جلوگیری می کند و در نتیجه در مقایسه با فرایند عاری از کاتالیست، گرانروی افزایش می یابد. همچنین طبق داده های ارائه شده در جدول، با افزایش تقویت کننده بور، نقطه اشتعال^۱ افزایش می یابد. همان گونه که در مراجع مختلف به اثبات رسیده است، ترکیبات سیر شده مانند پارافین ها و نفتن ها از نقطه اشتعال بالاتری نسبت به ترکیبات دارای پیوندهای دوگانه و سه گانه مانند آروماتیک ها و اولفین ها، برخوردار هستند. همان گونه که بیان شد، افزایش تقویت کننده بور باعث بهبود قدرت هیدروژناسیون کاتالیست می شود که در نتیجه فعالیت هیدروژناسیون، سهم ترکیبات سیر نشده (اولفین ها و آروماتیک ها) در محصول نهایی کاهش می یابد، بنابراین نقطه اشتعال افزایش می یابد. به علاوه، همان گونه که در جدول مشاهده می شود با افزایش تقویت کننده بور به کاتالیست های سنتزی، مقدار گاز تولید شده به عنوان محصول، در مقایسه با فرایند عاری از کاتالیست و یا فرایند در حضور کاتالیست عاری از بور، کمتر است. با وجود افزایش خاصیت اسیدی کاتالیست در نتیجه افزودن تقویت کننده بور، انتظار می رود که مقدار گاز تولید شده نیز افزایش یابد، اما با توجه به پراکندگی مناسب فاز مربوط به فعالیت هیدروژناسیون (فلزات فعال NiMo) و قرار گرفتن در نزدیکی سایت های اسیدی، به محض شکستن مولکول خوراک توسط سایت های اسیدی و تولید رادیکال آزاد، از شکستن مجدد این رادیکال های آزاد جلوگیری می کند. در نتیجه از تولید ترکیبات گازی ممانعت می شود. به عبارت دیگر فعالیت هیدروژناسیون کاتالیست قابل رقابت با فعالیت کراکینگ آن است. مسلم است که هدف اصلی فرایند هیدروکراکینگ، تولید هر چه بیشتر محصولات سبک مطلوب مانند کروسین از خوراک های سنگین است. از سوی دیگر، تولید هر چه کمتر محصولات گازی از دیگر اهداف این فرایند است، زیرا با افزایش تولید میزان گاز، سهم محصولات مطلوبی از قبیل کروسین و بنزین، در محصول نهایی کاهش می یابد که این امر مغایر با اهداف فرایند هیدروکراکینگ است. با توجه به مطالب ذکر شده، افزودن تقویت کننده بور به کاتالیست ها، تکنیکی مفید در جهت تأمین اهداف فرایند هیدروکراکینگ است.

Table 4- Properties of obtained liquid products and amount of gas produced in hydrocracking process.

جدول ۴- خواص محصول مایع حاصل شده پس از فرایند هیدروکراکینگ خوراک کروسین و مقدار گاز تهیه شده در هر فرایند

Catalyst	Viscosity (mm ² /s, 40 °C)	Flash Point (°C)	Gas (wt. %)
Feed	2.01	49	-
Blank Test	1.7034	55	30
NiMo/B(0%)-ARM	1.9211	57	26
NiMo/B(0.8%)-ARM	1.6930	58	24.5
NiMo/B(1.5%)-ARM	1.5955	56	24
NiMo/B(2.3%)-ARM	1.5115	58	24 , 12
NiMo/B(3%)-ARM	1.4353	56	23

به منظور بررسی تأثیر افزودن تقویت کننده بور روی برش های تشکیل دهنده محصول مایع حاصل شده، این محصولات را به برش های مختلف تقسیم بندی می کنیم که عبارتند از: (۱) برش نفتا با نقطه جوش کمتر از ۱۵۰°C (C₃-C₉)، (۲) برش کروسین با نقطه جوش بین ۱۵۰°C تا ۲۵۰°C (C₉-C₁₅)، (۳) برش بنزین با نقطه جوش بین ۲۵۰°C تا ۳۵۰°C (C₁₅-C₂₂) و (۴) برش های سنگین با نقطه جوش بیش از ۳۵۰°C (C₂₂+). شکل ۱۲ نشان دهنده برش های موجود در محصول مایع حاصل شده بعد از اتمام واکنش است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش مقدار تقویت کننده بور، مقدار برش های سنگین (C₂₂⁺) به تدریج کاهش می یابد و در مقابل برش های مربوط به کروسین و بنزین افزایش می یابند که دلیل این امر را می توان به افزایش قدرت اسیدی

1. Flash Point

کاتالیست‌های سنتزی در نتیجه افزایش تقویت‌کننده بور نسبت داد [۵۴،۵۳،۴۹]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود برش مربوط به نفتا، در تمامی محصولات تقریباً ثابت باقی‌مانده است. همان‌گونه که بیان شد، خاصیت اسیدی کاتالیست نقش غیرقابل‌انکاری در فعالیت کاتالیست‌های فرایند هیدروکراکینگ دارد، زیرا این خاصیت مسئول پیشبرد فرایند کراکینگ مولکول‌های بزرگ و تولید ترکیبات سبک‌تر است. بنابراین، با افزایش تقویت‌کننده بور، گام مؤثری در جهت تأمین خاصیت اسیدی کاتالیست‌ها و فعالیت کراکینگ آن‌ها برداشته می‌شود.

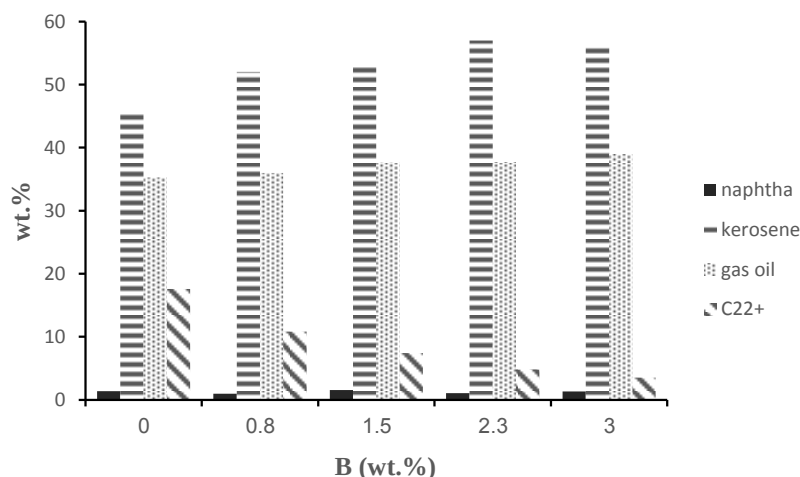


Figure 11- Effect of boron loading on catalytic performance of NiMo/B-ARM toward Hydrocracking process
 شکل ۱۲- تأثیر مقدار تقویت‌کننده بور روی فعالیت هیدروکراکینگ کاتالیست NiMo/B-ARM

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون

شکل ۱۳ تأثیر افزایش تقویت‌کننده بور روی فعالیت نانو کاتالیست‌های تهیه‌شده را در حذف گوگرد از خوراک نفتی می‌دهد. نتایج مربوط به فعالیت کاتالیست‌ها نشان‌دهنده این است که با افزایش میزان تقویت‌کننده بور به مقدار ۰/۸٪ وزنی، میزان گوگرد در محصول نهایی کاهش می‌یابد و سپس با افزایش مقدار بیشتر تقویت‌کننده بور، مقدار گوگرد نیز افزایش می‌یابد. افزایش فعالیت کاتالیست را هم می‌توان به افزایش قدرت هیدروژناسیون کاتالیست (تشکیل فاز فعال نوع دوم) نسبت داد و هم به افزایش قدرت اسیدی کاتالیست در اثر افزودن بور. همان‌گونه که تحقیقات به اثبات رسانده است، افزایش قدرت اسیدی باعث مستعد شدن کاتالیست به غیرفعال شدن می‌شود و همچنین ریزتر شدن اندازه ذرات باعث کلوخه شدن ذرات می‌شود. در نتیجه می‌بایست بور به یک میزان بهینه به کاتالیست اضافه شود.

همان‌گونه که در قسمت‌های قبل بیان شد، برای انجام واکنش‌های تصفیه هیدروژنی مانند هیدرودی سولفوریزاسیون، سه عامل بنیادی سطح ویژه، خاصیت اسیدی و نوع فاز فعال تعیین‌کننده بازده فرایند هستند. با افزایش میزان تقویت‌کننده بور سطح ویژه کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، زمانی که بور به سطح پایه اضافه می‌شود، یک لایه محافظ روی سطح تشکیل می‌شود که از ورود اتم‌های نیکل به درون ساختار پایه جلوگیری می‌کند و در نتیجه اتم‌های نیکل بیشتری در تشکیل فاز فعال Ni-Mo-O شرکت می‌کنند و در نهایت باعث افزایش میزان فاز فعال می‌شود. همچنین با به وجود آمدن این لایه محافظ بر روی سطح پایه کاتالیست، برهمکنش بین اتم‌های مولیبدن و پایه کاهش می‌یابد و در نتیجه احتمال تشکیل فاز فعال نوع دوم که از فعالیت هیدروتریتینگ بیشتری برخوردار است، افزایش می‌یابد، همچنین، سولفیداسیون کاتالیست با سهولت بیشتری انجام می‌شود. با افزایش میزان فاز فعال (Ni-Mo-O) فرایندهای هیدروژنی، انتظار می‌رود که فعالیت کاتالیست‌ها در فرایندهایی نظیر هیدرودی سولفوریزاسیون افزایش یابد. با افزایش بازده کاتالیست‌ها، محصول تولیدی طی فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون

حاوی میزان گوگرد پایین تری است. همان گونه که در قسمت مقدمه مقاله بیان شد، به دلیل آلودگی های گسترده در شهرهای توسعه یافته و یا در حال توسعه، تولید سوخت های تمیز و حاوی میزان گوگرد اندک، از مهم ترین اهداف وضع قوانین زیست محیطی است. بنابراین، با به کار بردن کاتالیست های با فعالیت بالاتر در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون، می توان گام مهمی در جهت رعایت این قوانین برداشت. بنابراین، همان گونه که نتایج تایید کننده این ادعاهاست، با افزایش بور، فعالیت گوگردزایی کاتالیست افزایش می یابد، اما با افزایش بور، بیش از مقادیر بهینه فعالیت کاتالیست کاهش می یابد. دلیل که این امر را می توان این گونه بیان کرد که کاهش سطح فعال، به عنوان یک عامل منفی، بر تأثیرات مثبت اضافه کردن تقویت کننده مانند بهبود خاصیت اسیدی و توزیع و پراکندگی فاز فعال، غلبه کرده است [۵۲، ۴۸، ۴۷].

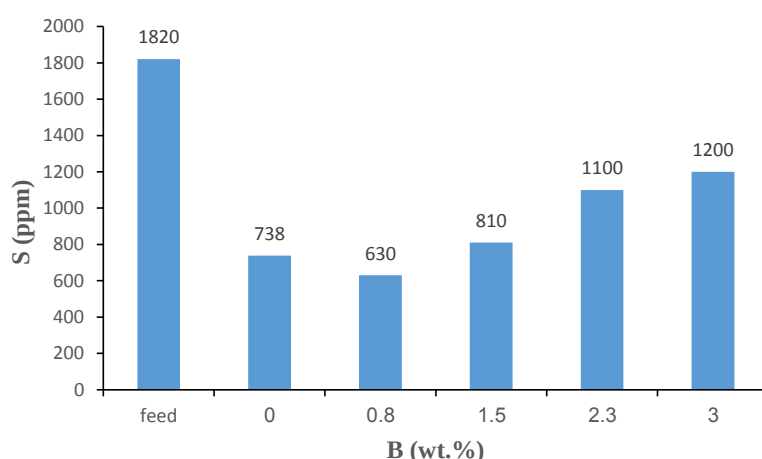


Figure 12- Effect of boron loading on catalytic performance of NiMo/B-ARM toward Hydrodesulfurization process
 شکل ۱۲- تأثیر مقدار تقویت کننده بور روی فعالیت هیدرودی سولفوریزاسیون کاتالیست NiMo/B-ARM

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکاتالیست های NiMo/B-ARM با استفاده از روش تلقیح و با مقادیر متفاوتی از تقویت کننده بور، با موفقیت تهیه شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای مختلف حاکی از این واقعیت است که در نتیجه انجام فرایند فعال سازی، بخش اعظم سدیم و کلسیم موجود در گل قرمز، که باعث مستعد شدن آن به کلوخه شدن می شود، حذف شدند. به علاوه سطح ویژه گل قرمز از $11 \text{ m}^2/\text{gr}$ به $105 \text{ m}^2/\text{gr}$ افزایش می یابد و باعث کاهش اندازه ذرات پایه و رسیدن به مقیاس نانو شد. همچنین در نتیجه به کارگیری تقویت کننده بور در کاتالیست NiMo/B-ARM، یک لایه روی سطح پایه کاتالیست شکل می گیرد که از ورود اتم های نیکل به درون ساختار پایه ممانعت می کند و در نتیجه احتمال تشکیل فاز فعال NiMoS (فاز فعال در فرایندهای تصفیه هیدروژنی مانند هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون) افزایش می یابد. بنابراین، می توان انتظار داشت که فعالیت کاتالیست های مورد نظر در فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون افزایش یابد. همچنین با توجه به نتایج حاصل از آنالیز FESEM می توان این نتیجه را گرفت که اضافه کردن بور به نانوکاتالیست باعث کاهش اندازه دانه ها و یکنواخت شدن توزیع ذرات روی سطح پایه می شود، اما از سوی دیگر اضافه کردن بور، باعث گردهمایی و کلوخه شدن ذرات کاتالیستی می شود که این موضوع از این جهت است که تقویت کننده بور نقش فعال کننده سطحی را دارد. همچنین با استفاده از آنالیز BET که برای اندازه گیری سطح ویژه نانوکاتالیست ها سنتزی استفاده شد به این نتیجه رسیدیم که اضافه کردن بور باعث کاهش سطح کاتالیست می شود که این نتیجه می تواند به علت مسدود شدن حفرات پایه کاتالیست در نتیجه اضافه کردن تقویت کننده بور است. در نهایت نتایج حاصل از بررسی فعالیت نانوکاتالیست های تهیه شده در فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون نشان دهنده این است که خاصیت اسیدی ایجاد شده توسط تقویت کننده بور باعث می شود که با

افزایش مقدار بور، محصول اصل از فرایند هیدروکراکینگ حاوی مقدار بالاتری برش کروسین و بنزین باشد و در مقابل مقدار برش‌های سنگین کاهش می‌یابد. به علاوه، این نانوکاتالیست می‌توان میزان ترکیبات گوگرددار در محصول نهایی را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد. آنچه که به عنوان یک نتیجه‌گیری کلی از آنالیزهای انجام گرفته روی نانوکاتالیست‌های سنتزی NiMo/ B-ARM می‌توان استنباط کرد این است که اگر بور به مقدار بهینه ۰/۸ درصد وزنی به نانوکاتالیست‌های فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون افزوده شود، باعث بهبود خواص ساختاری و سطحی آن‌ها می‌شود. در نتیجه فعالیت نانوکاتالیست‌های موردنظر در فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرودی‌سولفوریزاسیون افزایش می‌یابد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس و حمایت تکمیلی پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند اراک در اجرای پروژه قدردانی می‌کنند.

منابع

1. J. Mosio-Mosiewski, I. Morawski, "Study on single-stage hydrocracking of vacuum residue in the suspension of Ni-Mo catalyst," *Applied Catalysis A: General* 283, 2005, pp. 147-155.
2. Q. Cui, Y. Zhou, Q. Wei, G. Yu, L. Zhu, "Performance of Zr- and P-modified USY-based catalyst in hydrocracking of vacuum gas oil," *Fuel Processing Technology* 106, 2013, pp. 439-446.
3. S. Albersberger, J. Hein, M. W. Schreiber, S. Guerra, J. Han, O. Y. Gutiérrez, J. A. Lercher, "Simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization on unsupported Ni-Mo-W sulfides," *Catalysis Today* 297, 2017, pp. 344-355.
4. J. Álvarez, S. Ordóñez, R. Rosal, H. Sastre, F. V. Díez, "A new method for enhancing the performance of red mud as a hydrogenation catalyst," *Applied Catalysis A: General* 180, 1999, pp. 399-409.
5. J. Ancheyta, S. Sánchez, M.A. Rodríguez, "Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review," *Catalysis Today* 109, 2005, pp. 76-92.
6. H. Puron, P. Arcelus-Arrillaga, K.K. Chin, J. L. Pinilla, B. Fidalgo, M. Millan, "Kinetic analysis of vacuum residue hydrocracking in early reaction stages," *Fuel* 117, 2014, pp. 408-414.
7. A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, A. Barona, J. Bilbao, "Effect of space velocity on the hydrocracking of Light Cycle Oil over a Pt-Pd/HY zeolite catalyst," *Fuel Processing Technology* 95, 2012, pp. 8-15.
8. D. Zhang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, Z. Gao, G. Jiang, K. Chi, K. H. Chuang, "Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃-supported NiMo catalysts," *Catalysis Today* 149, 2010, pp. 62-68.
9. T. N. Zhou, H. L. Yin, S. N. Han, Y. M. Chai, Y. Q. Liu, C. G. Liu, "Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts," *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 37, 2009, pp. 330-334.
10. W. Zhou, Q. Zhang, Y. Zhou, Q. Wei, L. Du, S. Ding, S. Jiang, Y. Zhang, "Effects of Ga- and P-modified USY-based NiMoS catalysts on ultra-deep hydrodesulfurization for FCC diesels," *Catalysis Today* 305, 2018, pp. 171-181.
11. J. G. Speight, "New approaches to hydroprocessing," *Catalysis Today* 98, 2004, pp. 55-60.
12. J. Ancheyta, M. S. Rana, E. Furimsky, "Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial," *Catalysis Today* 109, 2005, pp. 3-15.
13. Y. Villasana, Y. Escalante, J. E. Rodríguez Nuñez, F. J. Méndez, S. Ramírez, M. Á. Luis-Luis, E. Cañizales, J. Ancheyta, J. L. Brito, "Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalysts," *Catalysis Today* 220-222, 2014, pp. 318-326.
14. D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, "Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 211, 2004, pp. 179-189.
15. I. D. Mall, *Petrochemical Process Technology*, Macmillan, India, 2006.
16. C. Manrique, A. Guzmán, J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Álvarez, A. Echavarría, "Vacuum gas-oil hydrocracking performance of Beta zeolite obtained by hydrothermal synthesis using carbon nanotubes as mesoporous template," *Fuel* 182, 2016, pp. 236-247.
17. M. Roussel, J. L. Lemberton, M. Guisnet, T. Cseri, E. Benazzi, "Mechanisms of n-decane hydrocracking on a sulfided NiW on silica-alumina catalyst," *Journal of Catalysis* 218, 2003, pp. 427-437.
18. R. X. Liu, C. S. Poon, "Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete," *Journal of Cleaner Production* 112, Part 1, 2016, pp. 384-391.
19. S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tadé, "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes," *Chemosphere* 72, 2008, pp. 1621-1635.

20. C. Nguyen-Huy, H. Kweon, H. Kim, D. K. Kim, D. W. Kim, S. H. Oh, E. W. Shin, "Slurry-phase hydrocracking of vacuum residue with a disposable red mud catalyst," *Applied Catalysis A: General* 447-448, 2012, pp. 186-192.
21. S. Cao, H. Ma, Y. Zhang, X. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, "The phase transition in Bayer red mud from China in high caustic sodium aluminate solutions," *Hydrometallurgy* 140, 2013, pp. 111-119.
22. S. Sushil, V.S. Batra, "Modification of red mud by acid treatment and its application for CO removal," *Journal of Hazardous Materials* 203-204, 2012, pp. 264-273.
23. H. Sutar, S. C. Mishra, S.K. Sahoo, A. P. Chakraverty, H. S. Maharana, "Progress of Red Mud Utilization: An Overview," *American Chemical Science Journal* 4, 2014, pp. 255-279.
24. N. Y. Topsøe, H. Topsøe, "Characterization of the structures and active sites in sulfided CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts by NO chemisorption," *Journal of Catalysis* 84, 1983, pp. 386-401.
25. B. Xu, F. Qi, J. Zhang, H. Li, D. Sun, D. Robert, Z. Chen, "Cobalt modified red mud catalytic ozonation for the degradation of bezafibrate in water: Catalyst surface properties characterization and reaction mechanism," *Chemical Engineering Journal* 284, 2016, pp. 942-952.
26. J. Yanik, M. A. Uddin, K. Ikeuchi, Y. Sakata, "The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil," *Polymer Degradation and Stability* 73, 2001, pp. 335-346.
27. X. Zhu, W. Li, X. Guan, "An active dealcalization of red mud with roasting and water leaching," *Journal of Hazardous Materials* 286, 2015, pp. 85-91.
28. A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adrados, A. Aranzabal, "Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud," *Applied Catalysis B: Environmental* 104, 2011, pp. 211-219.
29. J. Alvarez, R. Rosal, H. Sastre, F. V. Díez, "Characterization and deactivation studies of an activated sulfided red mud used as hydrogenation catalyst," *Applied Catalysis A: General* 167, 1998, pp. 215-223.
30. J. L. Cao, Z. L. Yan, Q.-F. Deng, Z. Y. Yuan, Y. Wang, G. Sun, X. D. Wang, B. Hari, Z. Y. Zhang, "Homogeneous precipitation method preparation of modified red mud supported Ni mesoporous catalysts for ammonia decomposition," *Catalysis Science & Technology* 4, 2014, pp. 361-368.
31. Y. Wang, B. Shen, J. Li, B. Feng, X. Li, S. Ren, Q. Guo, "Interaction of coupled titanium and phosphorous on USY to tune hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT and FCC LCO over NiW catalyst," *Fuel Processing Technology* 128, 2014, pp. 166-175.
32. C. E. Xiang, Y. M. Chai, J. Fan, C. G. Liu, "Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfided NiMo/Al₂O₃ catalyst," *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 39, 2011, pp. 355-360.
33. J. Ye, X. Cong, P. Zhang, E. Hoffmann, G. Zeng, Y. Liu, W. Fang, Y. Wu, H. Zhang, "Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process," *Applied Surface Science* 356, 2015, pp. 128-134.
34. M. Lewandowski, Z. Sarbak, "The effect of boron addition on texture and structure of NiMo/Al₂O₃ catalysts," *Crystal Research and Technology* 32, 1997, pp. 499-508.
35. S. Yao, Y. Zheng, L. Ding, S. Ng, H. Yang, "Co-promotion of fluorine and boron on NiMo/Al₂O₃ for hydrotreating light cycle oil," *Catalysis Science & Technology* 2, 2012, pp. 1925-1932.
36. M. L. Occelli, T. P. Debies, "Boron effects in a zeolite-based hydrotreating catalyst," *Journal of Catalysis* 97, 1986, pp. 357-365.
37. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima, "The effect of boron on HYD, HC and HDS activities of model compounds over Ni-Mo/γ-Al₂O₃-B₂O₃ catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental* 16, 1998, pp. 255-260.
38. C. Li, Y.W. Chen, S.J. Yang, J.C. Wu, "Hydrodesulfurization reactions of atmospheric gas oil over cobalt-molybdenum/alumina-aluminum borate catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32, 1993, pp. 1573-1578.
39. J. Ramírez, P. Castillo, L. Ceden˜o, R. Cuevas, M. Castillo, J. Palacios, A. López-Agudo, "Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts," *Applied Catalysis A: General* 132, 1995, pp. 317-334.
40. S. C. Kim, S. W. Nahm, Y. K. Park, "Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds," *Journal of Hazardous Materials* 300, 2015, pp. 104-113.
41. K. C. Pratt, V. Christoverson, "Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst," *Fuel* 61, 1982, pp. 460-462.
42. P. Estifae, M. Haghighi, N. Mohammadi, F. Rahmani, "CO oxidation over sonochemically synthesized Pd-Cu/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen purification: effect of Pd loading and ultrasound irradiation time," *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 2014, pp. 1155-1165.
43. H. Nath, P. Sahoo, A. Sahoo, "Characterization of Red Mud treated under high temperature fluidization," *Powder Technology* 269, 2015, pp. 233-239.
44. S. Jamalzadeh, M. Haghighi, N. Asgari, "Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pd/carbon-clinoptilolite-CeO₂ catalyst for abatement of xylene from waste gas streams at low temperature," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 2014, pp. 2735-2744.
45. A. Alp, M.S. Goral, "The influence of soda additive on the thermal properties of red mud," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 73, 2003, pp. 201-207.

46. J. L. Cao, Z. L. Yan, Q. F. Deng, Y. Wang, Z. Y. Yuan, G. Sun, T. K. Jia, X. D. Wang, H. Bala, Z. Y. Zhang, "Mesoporous modified-red-mud supported Ni catalysts for ammonia decomposition to hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 2014, pp. 5747-5755.
47. M. Ebrahimejad, M. Haghighi, "Nanocatalysts: Effect of Active-phase and Promoter on Catalytic Properties and Performance in the Hydrodesulfurization Reaction," *Petroleum Science and Technology* 32, 2014, pp. 2867-2877.
48. M. Ebrahimejad, M. Haghighi, N. Asgari, "Ultrasound Assisted Synthesis and Physicochemical Characterizations of Fluorine-Modified CoMo/Al₂O₃ Nanocatalysts Used for Hydrodesulfurization of Thiophene," *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14, 2014, pp. 6848-6857.
49. I. Hita, T. Cordero-Lanzac, A. Gallardo, J. M. Arandes, J. Rodríguez-Mirasol, J. Bilbao, T. Cordero, P. Castaño, "Phosphorus-containing activated carbon as acid support in a bifunctional Pt-Pd catalyst for tire oil hydrocracking," *Catalysis Communications* 78, 2016, pp. 48-51.
50. M. A. V. Garcia, J. Lindner, A. Sachdev, J. Schwank, "Solid state synthesis and characterization of model hydrodesulfurization catalysts," *Journal of Catalysis* 119, 1989, pp. 388-399.
51. S. Eijsbouts, "On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts," *Applied Catalysis A: General* 158, 1997, pp. 53-92.
52. J. 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 dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 2005, pp. 274-280.
53. C. Nguyen-Huy, V. H. Pham, D. K. Kim, D. W. Kim, S. H. Oh, J. S. Chung, W. J. Kim, E. W. Shin, "Role of macroporosity in macro-mesoporous red mud catalysts for slurry-phase hydrocracking of vacuum residue," *Applied Catalysis A: General* 468, 2013, pp. 305-312.
54. J. L. Agudelo, E. J. M. Hensen, S. A. Giraldo, L. J. Hoyos, "Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite," *Fuel Processing Technology* 133, 2015, pp. 89-96.

English Abstract

Investigation of the Effect of Boron Promoter on Structural Properties of NiMo Nanocatalyst supported on Red Mud synthesized by Impregnation Method for Hydrocracking and Hydrodesulfurization of Oil Cuts

Mitra Ebrahimejad¹ and Ramin Karimzadeh^{2*}

1- Chemical Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, m_ebrahimi_n@yahoo.com

2- Cracking and Catalyst Research Center, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, ramin@modares.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2018.09.16, Received in revised form: 2018.11.03, Accepted: 2018.11.15)

In this paper, NiMo nanocatalysts supported on waste material red mud with various amounts of boron promoter were synthesized via impregnation method and their catalytic activity were tested in hydrodesulfurization and hydrocracking processes. The prepared nanocatalysts were characterized using XRD, XRF, FESEM, BET and FTIR analysis. The results obtained by the analysis related to activation red mud confirmed that activation process significantly decreases amounts of Ca and Na in the red mud and increases its specific surface area. FESEM images confirmed the formation of nanoparticles with an average particle size of 18.45 nm. Techniques employed in NiMo/B-ARM nanocatalysts characterization revealed that boron addition resulted in uniform dispersion of particles on the support surface, an increase in active phase and a decrease in the formation of Ni spinels. Catalytic activity of nanocatalysts in the hydrocracking process showed that with addition of boron, liquid products obtained in the process contained higher amounts of kerosene and gasoline and lower amounts of heavy cuts. In addition, hydrodesulfurization performance measurements showed that NiMo/B-ARM with 0.8 wt.% boron had the best catalytic activity.

Keywords: NiMo nanocatalyst, Red Mud, Boron, Hydrocracking, Hydrodesulfurization