

سنتز نانوکاتالیست NiMo بر پایه گل قرمز و تقویت شده با زیرکونیا به روش تلقیح برای استفاده در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون برش های نفتی

میترا ابراهیمی نژاد^۱ و رامین کریم زاده^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، Mitra.ebrahimi@modares.ac.ir

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

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۱۶، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۸/۴، پذیرش: ۹۷/۹/۲)

چکیده: در سال های اخیر، تحقیقات متعددی بر روی استفاده مجدد از مواد زائد مانند گل قرمز انجام گرفته است، زیرا حاوی اجزاء با ارزش مانند آلومینا، سیلیکا و اکسید آهن است و می تواند به عنوان پایه کاتالیست های فرایند هیدرودی-سولفوریزاسیون به کار گرفته شود. کاتالیست های متداول این فرایند، $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ هستند که به منظور افزایش فعالیت آن ها و در نتیجه تولید سوخت تمیزتر، تقویت کننده هایی مانند زیرکونیا به کاتالیست افزوده می شود. برای نیل به این هدف، در این مقاله کاتالیست NiMo بر پایه گل قرمز با درصد های متفاوت زیرکونیا، به روش تلقیح سنتز شده است. برای بررسی خواص فیزیکی و ساختاری آن ها از آنالیزهای XRD، FESEM، BET و FTIR استفاده شده است. نتایج حاصله، حاکی از این است که افزودن تقویت کننده زیرکونیا باعث توزیع یکنواخت ذرات روی سطح پایه، افزایش فاز فعال و کاهش تشکیل اسپینل نیکل در کاتالیست می شود. ارزیابی عملکرد این نانوکاتالیست نشان دهنده کاهش قابل توجه ترکیبات گوگرد دار موجود در دو خوراک ایزودیزل و دیزل سبک، در نتیجه افزودن مقدار بهینه زیرکونیا به کاتالیست های NiMo بر پایه گل قرمز فعال شده است.

کلیدواژگان: گل قرمز، نانوکاتالیست NiMo/ARM، تقویت کننده، زیرکونیا، هیدرودی سولفوریزاسیون

مقدمه

در سال های اخیر، به علت اعمال قوانین سخت گیرانه زیست محیطی، پالایشگاه ها و شرکت های نفتی در تلاش اند تا کیفیت سوخت های تولیدی را بهبود بخشند و کاهش ترکیبات گوگرد دار یکی از مهم ترین اولویت های آن هاست. میزان گوگرد موجود در سوخت ها تأثیر مستقیم روی انتشار گاز SO_2 هنگام احتراق موتور ها دارد [۱-۳]. طبق قوانین تصویب شده، انتظار می رود میزان گوگرد در سوخت های حمل و نقل به کمتر از ۱۰ ppm در سال های آینده برسد. فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون در طول سال های متمادی به طور گسترده مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته است و این فرایند در حال حاضر یکی از مهم ترین فناوری ها برای حذف ترکیبات گوگرد دار در پالایشگاه ها به شمار می رود [۴-۵].

سولفید مولیبدن و یا تنگستن همراه با تقویت کننده های کبالت و یا نیکل به عنوان شناخته ترین کاتالیست فرایند هیدرودی-سولفوریزاسیون شناخته می شود و به اختصار به صورت Ni(Co)Mo(W) نشان داده می شود. کاتالیست های این فرایند به طور معمول بر پایه گاما-آلومینا هستند [۶، ۷]. همان گونه که بیان شد، با توجه به مشکلات روز افزونی که آلاینده های موجود در سوخت ها از جمله گوگرد ایجاد می کنند، قوانین زیست محیطی شدیدی برای میزان مجاز این آلاینده ها اعمال شده است. از سوی دیگر، کاتالیست های متداول فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون توانایی حذف گوگرد و کاهش آن تا حد مجاز تعیین شده توسط

1. Hydrodesulfurization (HDS)

قوانین زیست محیطی را ندارند. بنابراین، نیاز به راه‌حل‌های کارآمد به منظور تولید سوخت تمیز داریم [۸-۱۰]. کاتالیست‌ها و شرایط فرایند، از جمله بیشترین میزان فشار و دمایی که راکتور می‌تواند تحمل کند، دو پارامتر اساسی هستند که راندمان فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به منظور دستیابی به سوخت با میزان گوگرد اندک، راه‌حل‌های متفاوتی از سوی محققان ارائه شده است از جمله اصلاح فرایند موجود و یا سرمایه‌گذاری برای ایجاد واحدهای جدید همراه با استفاده از کاتالیست‌های با راندمان بالا [۱۱-۱۳].

تولید کاتالیست‌های با فعالیت بالا یکی از گزینه‌های کاربردی برای تولید سوخت تمیز است. افزودن تقویت‌کننده‌هایی از قبیل زیرکونیا، فسفر، فلوتور و بور یکی از روش‌های افزایش فعالیت کاتالیست‌های فرایند HDS است [۱۴]. در این بین، زیرکونیا یکی از پرکاربردترین تقویت‌کننده‌هایی است که به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. تحقیقات انجام‌گرفته نشان‌دهنده این امر است که افزودن مقدار مناسب زیرکونیا به پایه آلومینا، باعث می‌شود که کاتالیست‌های فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون فعالیت قابل توجهی در این فرایند از خود نشان دهند. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، افزودن تقویت‌کننده زیرکونیا به پایه کاتالیست‌ها، باعث بهبود توزیع و پراکندگی فاز فعال می‌شود. به علاوه، در حال حاضر یکی از ویژگی‌هایی که در رابطه با نقش تقویت‌کننده‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است، تأثیر آن‌ها روی برهمکنش پایه و فاز فعال است. زمانی که تقویت‌کننده زیرکونیا به پایه افزوده می‌شود، یک لایه روی سطح پایه تشکیل می‌دهد که از ورود اتم‌های تقویت‌کننده (کبالت و نیکل) به درون ساختار پایه جلوگیری می‌کند و در نتیجه اتم‌های نیکل و یا کبالت بیشتری امکان حضور در ساختار فاز فعال کاتالیست $(\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}(\text{W})\text{O}_4)$ را پیدا می‌کنند. بنابراین، با افزایش تعداد فاز فعال، فعالیت کاتالیست در فرایند گوگردزدایی بهبود می‌یابد [۱۵]. علاوه بر موارد ذکر شده، زمانی که از تقویت‌کننده زیرکونیا در تهیه کاتالیست استفاده می‌شود، با توجه به اینکه یک لایه روی سطح پایه تشکیل می‌شود، باعث تضعیف برهمکنش بین پایه و لایه‌های اکسید مولیبدن (MoO_3) می‌شود و در نتیجه این امر، دو نتیجه مثبت حاصل می‌شود [۱۶، ۱۷]. اولین نتیجه را می‌توان این‌گونه شرح داد که با توجه به اینکه کاتالیست‌های فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون قبل از استفاده در فرایند مورد نظر می‌بایست سولفیده شوند و تضعیف برهمکنش بین فاز فعال و پایه بر اثر افزودن تقویت‌کننده، باعث بهبود فرایند سولفیده شدن کاتالیست می‌شود [۲۱-۱۸]. نتیجه مثبت دیگر، نقش تقویت‌کننده زیرکونیا در تشکیل فاز فعال نوع دوم (ساختار چندلایه‌ای فاز فعال) است. همان‌گونه که در تحقیقات مختلف به اثبات رسیده است، ساختار فاز فعال چندلایه‌ای (فاز فعال نوع دوم) فعالیت بالاتری در فرایند هیدرو دی سولفوریزاسیون از خود نشان می‌دهد. در نتیجه، تمامی تأثیرات بیان‌شده باعث ایجاد سایت‌های فعال بیشتر می‌شوند و در ادامه فعالیت هیدرودی سولفوریزاسیون کاتالیست‌ها به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. علاوه بر موارد ذکر شده، تقویت‌کننده زیرکونیا به‌طور قابل توجهی تعداد کل سایت‌های اسیدی به خصوص سایت‌های اسیدی لوئیس را افزایش می‌دهد که این نوع سایت‌های اسیدی برای فرایند هیدروژناسیون مفیدند [۲۵-۲۲، ۱۴، ۱۳، ۲].

از سوی دیگر، در سال‌های اخیر تحقیقات متعددی بر روی استفاده مجدد از مواد زائد متمرکز شده است. یکی از مواد زائد که به‌طور گسترده در صنعت تولید آلومینیوم تولید می‌شود، گِل قرمز است و به‌طور متوسط، به ازای تولید هر تن آلومینا، بین ۱ تا ۱/۵ تن گِل قرمز تولید می‌شود. فراوری و استفاده از حجم بالای گِل قرمز تولیدشده، به‌عنوان یک چالش بزرگ برای صنعت آلومینیوم در سرتاسر جهان مطرح است. عموماً ماده پس‌ماند گِل قرمز به داخل دریا تخلیه می‌شود و یا به محل دفن زباله‌ها منتقل می‌شود. همچنین استفاده از سدهای غیرقابل استفاده از دیگر گزینه‌ها برای دفن پسماندهای صنایع آلومینیوم است. با توجه به اینکه گِل قرمز معمولاً دارای خاصیت بازی بالایی است، بنابراین منهدم کردن آن باعث مشکلات زیست محیطی عدیده‌ای می‌شود [۲۶، ۲۷]. بیش از پانزده نوع گونه معدنی درون پسماند جامد گِل قرمز موجود است که می‌توانند آلودگی‌های قابل توجهی را برای جوامع حاضر در اطراف محل دفن زباله‌ها ایجاد کنند. هنگامی که این ماده زائد در محیط زیست رها می‌شود، محلول با خاصیت بازی به داخل آب‌های جاری بر روی زمین و منابع آب‌های زیرزمینی نفوذ می‌کند و پدیدآورنده مشکلات بسیاری می‌شود [۲۸-۲۶]. از سوی دیگر، پسماند گِل قرمز حاوی اکسید فلزات باارزشی از جمله اکسید تیتانیوم، سیلیکا، آلومینا و اکسید آهن است و تأثیر مثبت هر کدام از این اجزاء و یا ترکیبی از این اجزاء به‌عنوان پایه کاتالیست، در مراجع مختلف به کرات

بیان شده است. بنابراین می‌توان از گل قرمز به‌عنوان یک گزینه مناسب برای استفاده در کاتالیست‌های فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون یاد کرد [۳۱-۲۹].

با توجه به اینکه ترکیبات گوگرددار موجود در برش‌های نفتی خطرات بسیاری برای سلامتی و محیط‌زیست دارند، در این تحقیق، توسعه نانوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است که بتوان، توسط آن میزان ترکیبات گوگرددار موجود در برش‌های هیدروکربنی را به پایین‌ترین میزان ممکن رساند. بنابراین، در این پژوهش نانوکاتالیست NiMo برپایه گل قرمز تقویت‌شده با زیرکونیا، 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^۱XRD،^۲FESEM،^۳FTIR و^۴BET بررسی شده است. در نهایت، عملکرد نانو کاتالیست تهیه‌شده، در واکنش حذف گوگرد از دو خوراک ایزودیزل و دیزل سبک مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

مشخصات مواد به‌کاررفته در سنتز کاتالیست NiMo بر پایه گل قرمز در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، کلیه مواد، به‌غیر از گل قرمز، از شرکت مرک تهیه شده است.

جدول ۱- مواد شیمیایی استفاده شده در سنتز نانوکاتالیست NiMo بر پایه گل قرمز تقویت‌شده با زیرکونیا به روش تلقیح

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

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
Zirconium nitrate (ZrO(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O)	Zirconium precursor	Merck

روش سنتز NiMo/ZrO₂-ARM

تهیه کاتالیست‌های NiMo/ARM به روش تلقیح و تقویت‌شده با زیرکونیا طی چند مرحله انجام می‌شود. کاتالیست‌های تهیه شده NiMo/ARM حاوی درصدهای متفاوتی از زیرکونیا هستند. در تهیه کاتالیست NiMo/ARM از گل قرمز فعال شده به‌عنوان پایه کاتالیست بهره گرفته می‌شود. روند فعال‌سازی گل قرمز در مقاله دیگر ما به تفصیل بیان شده است [۳۲]. تهیه کاتالیست برپایه گل قرمز فعال شده طی دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول می‌بایست پایه تقویت‌شده تهیه شود. بنابراین، ابتدا، با استفاده از روش تلقیح، محلول آبی شامل نترات زیرکونیوم، که به‌عنوان پیش‌ساز تقویت‌کننده زیرکونیوم مورد استفاده قرار می‌گیرد، روی سطح نشانده می‌شود. هم‌زدن در این مرحله تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که قسمت اعظم آب موجود در ظرف تبخیر شود و یک حالت خمیری شکل حاصل شود. در ادامه مخلوط حاوی گل قرمز فعال شده و زیرکونیوم به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک شده و در انتها به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰°C کلسینه می‌شود. مرحله دوم شامل تهیه کاتالیست موردنظر است. در این قسمت به روش تلقیح به ترتیب محلول‌های آبی شامل (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O و Ni(NO₃)₂·6H₂O، که به‌عنوان پیش‌سازهای مولیبدن و نیکل مورد استفاده قرار می‌گیرند، روی سطح پایه تهیه‌شده در مرحله قبل، نشانده می‌شوند. محلول آبی آماده شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک شده و در انتها به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰°C کلسینه می‌شود. نمودار جریان مراحل تهیه کاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM در شکل ۱ نشان داده شده است.

1. X-ray Diffraction
2. Field Emission Scanning Electron Microscopy
3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy
4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

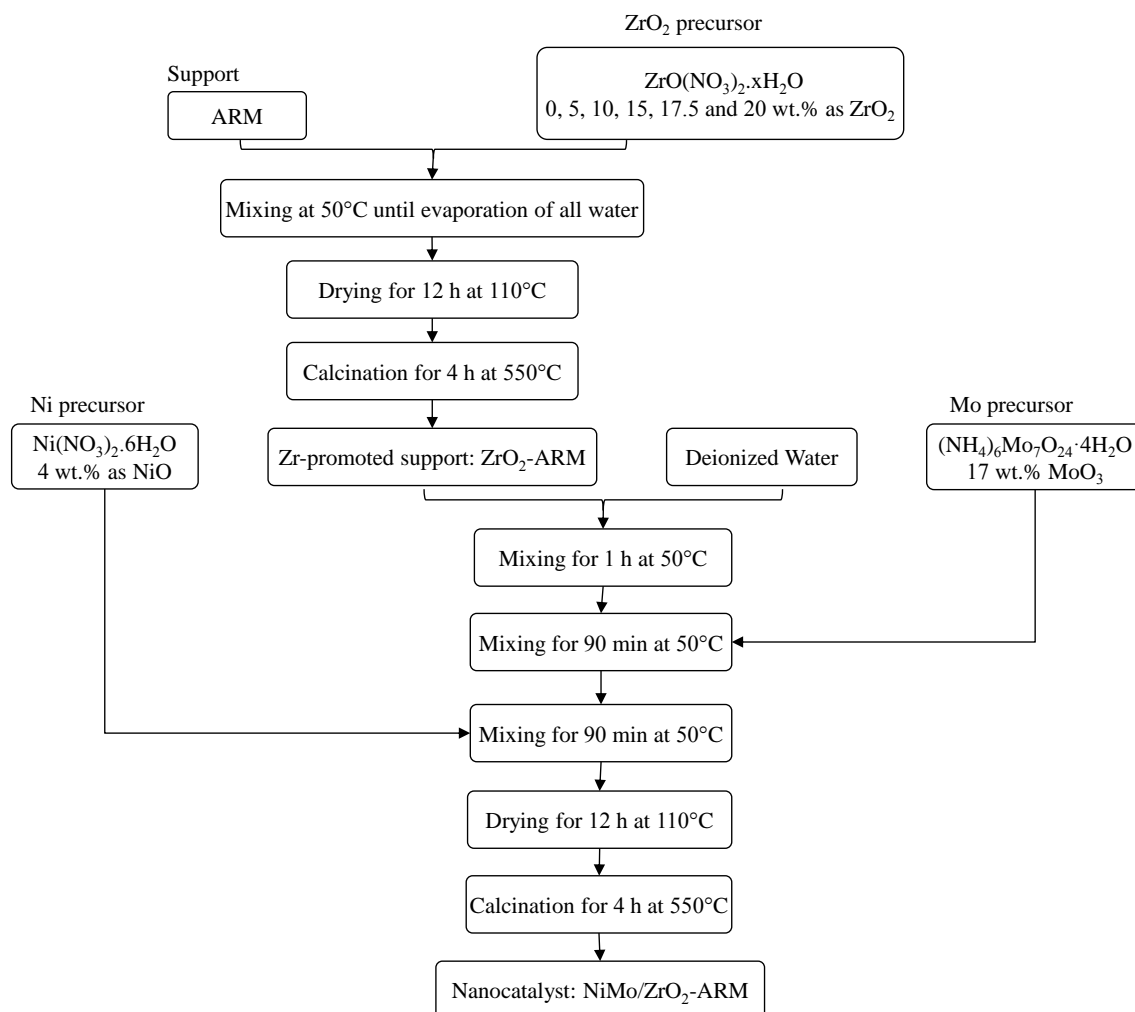


Figure 1. Preparation steps of synthesis NiMo/ZrO₂-ARM nanocatalysts for hydrodesulfurization process
 شکل ۱- نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM جهت استفاده در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون

روش‌های تعیین خصوصیات

به منظور بررسی و تعیین خصوصیات ساختاری نانوکاتالیست‌های سنتز شده و اطمینان از ایجاد ساختارهای مورد نظر، از آنالیزهای مرسوم در حیطه فناوری نانو استفاده می‌شود. برای تعیین ساختار بلوری نانوکاتالیست‌های تهیه شده از آنالیز پراکنش 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 محدوده $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ ، در طول موج 0.154 و با سرعت روبشی 0.4° بر ثانیه انجام شده است. مورفولوژی کاتالیست‌ها، توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه هیتاچی مدل S-4160 (کشور ژاپن) در دانشگاه تهران مورد بررسی قرار گرفت که تصاویری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر و قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر تهیه شد. به منظور اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها به کمک روش BET، از دستگاه کوانتوکروم^۳ (ChemBET3000) (کشور آمریکا) در دانشگاه صنعتی سهند استفاده شده است. اساس این روش اندازه‌گیری مقدار حجم گازی است که جذب سطوح داخلی و

1. Siemens
 2. HITACHI
 3. Quantachrome

خارجی قابل دسترس در حفرات می شود. رایج ترین گاز مورد استفاده در این آنالیز نیتروژن است که در خلل و فرج کاتالیست جذب می شود و در صورت کاهش بسیار جزئی فشار در دمای ثابت، این گاز دفع می شود. در این تحقیق داده های جذب نیتروژن در فشار نسبی ۶۲۵ mmHg تعیین شده است. آنالیز FTIR نمونه ها توسط دستگاه اسپکترومتر UNICAM 4600 در دانشگاه صنعتی سهند، به منظور شناسایی ساختاری در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد و در نهایت، به منظور ارزیابی فعالیت نانو کاتالیست های سنتز شده، عملکرد آن ها در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون در فشار اتمسفریک مورد بررسی قرار گرفت.

روش ارزیابی عملکرد کاتالیست ها

نمودار جریان سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون به منظور بررسی میزان فعالیت نانو کاتالیست ها در حذف کاتالیستی گوگرد موجود در خوراک و راندمان فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون در شکل ۲ نشان داده شده است.

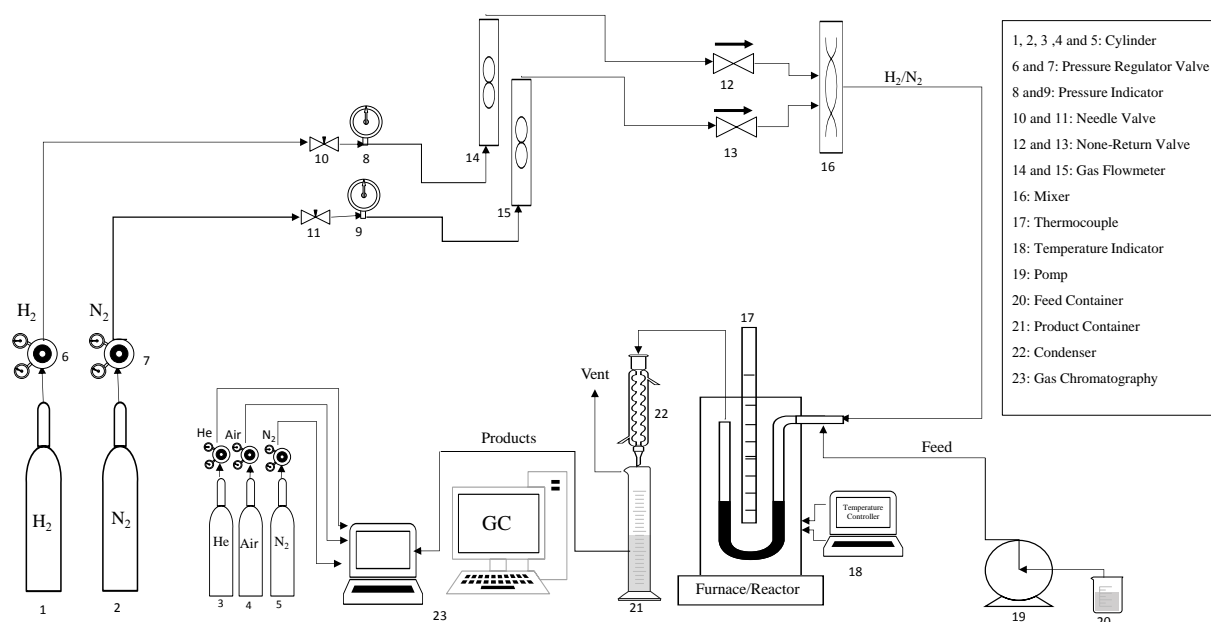


Figure 2- Experimental setup for catalytic activity test of NiMo/ZrO₂-ARM nanocatalysts toward hydrodesulfurization of iso diesel and light diesel

شکل ۲- نمودار جریان سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM جهت استفاده در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون

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 ۴۲۰°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 دبی سنج، که دبی گازها را به ترتیب در مقدار ۱۰۰ ml/min و ۵۰ 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 ۰/۳ gr/min از یکی دیگر از ورودی های راکتور وارد سیستم واکنش می شود. محصولات حاصل از واکنش 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

(هیدروکربن‌های مایع) و سایر محصولات جانبی اند و همچنین گاز هیدروژن واکنش نداده و گاز نیتروژن از دهانه دیگر به بیرون از راکتور هدایت می‌شوند. محصولات واکنش بعد از عبور از یک کندانسور دورن یک ظرف جمع‌آوری می‌شوند. خوراک واکنش، ایزودیزل و دیزل سبک تولیدی در پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند است. نمونه‌برداری قبل و بعد از انجام هر آزمایش انجام می‌شود و توسط دستگاه اندازه‌گیری گوگرد^۱ ساخت کشور کره مورد آنالیز قرار می‌گیرد و راندمان نانوکاتالیست‌های تولیدی در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون مطابق فرمول (۱) محاسبه می‌شود.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{(\text{Sulfur Content in Feed}) - (\text{Sulfur Content in Liquid Product})}{(\text{Sulfur Content in Feed})} \times 100 \quad (1)$$

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های NiMo/ZrO₂-ARM سنتزی

آنالیز XRD نانوکاتالیست‌های سنتزی

الگوی XRD کاتالیست‌های NiMo/ARM تقویت‌شده با مقادیر متفاوت از زیرکونیا و تهیه‌شده به روش تلقیح، در محدوده $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، در تمامی کاتالیست‌ها گونه‌های هماتیت (Fe₂O₃, JCPDS: 01-085-0599) و روتیل (TiO₂, JCPDS: 01-082-0514)، که در گِل قرمز فعال شده نیز موجود بودند، مشخص شده‌اند [۳۲]. انتظار می‌رود با افزودن پیش‌سازهای مولیبدن و نیکل به گِل قرمز فعال‌شده، گونه‌های NiO، MoO₃ و NiMoO₄ روی سطح پایه شکل بگیرند، اما تنها گونه NiMoO₄ که فاز فعال اصلی در فرایندهای هیدروژنی است، در زوایای $2\theta = 27^\circ, 28/5^\circ$ مشاهده می‌شود و دو گونه باقی‌مانده در هیچ‌کدام از کاتالیست‌ها تهیه‌شده مشاهده نشده‌اند. این امر می‌تواند به چند دلیل باشد: الف) این گونه‌ها با توزیع و پراکندگی بالایی روی سطح پخش شده‌اند، ب) اندازه این گونه‌ها روی سطح پایه کمتر از مقدار معینی است که می‌تواند توسط این آنالیز شناسایی شود، د) مقدار اضافه شده از پیش‌ساز نیکل اندک است. علاوه بر گونه‌های ذکر شده، در اثر افزودن تقویت‌کننده زیرکونیا به کاتالیست هیچ پیک مشخصه‌ای مربوط به این گونه، توسط آنالیز XRD شناسایی نشده است. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه بیان کرد که گونه‌ها ZrO₂ به صورت آمورف روی سطح پایه شکل گرفته‌اند و این واقعیت به کرات در مطالعات بسیار به اثبات رسیده است. با توجه مطالب به اثبات رسیده در تحقیقات متعدد، زمانی که نیکل به پایه عاری از تقویت‌کننده زیرکونیا افزوده می‌شود، قسمتی از نیکل وارد ساختار پایه می‌شود و تشکیل گونه‌هایی مانند NiO را می‌دهد که هیچ نقشی در فعالیت کاتالیست ندارند. در اثر افزودن زیرکونیا به پایه کاتالیست لایه‌ای از گونه‌های ZrO₂ روی سطح پایه شکل می‌گیرد و از ورود نیکل به درون ساختار پایه جلوگیری می‌کند. بنابراین، اتم نیکل بیشتری وارد لایه‌های MoO₃ می‌شود و در نتیجه شانس تشکیل گونه NiMoO₄، که فاز فعال در واکنش‌های هیدروژناسیون و هیدرودی‌سولفوریزاسیون است، افزایش می‌یابد [۳۳، ۳۴]. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که در اثر افزودن تقویت‌کننده زیرکونیا فاز فعال بیشتری تشکیل می‌شود و در ادامه فعالیت کاتالیست‌های مزبور در فرایندهای هیدروژناسیون و هیدروتريتینگ نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر مطالب ذکر شده، با توجه به شکل ۳ این امر آشکار است که با افزودن بیش از ۱۰٪ زیرکونیا به کاتالیست پیک در زاویه $2\theta = 28/5^\circ$ که مربوط به گونه NiMoO₄ است، حذف شده است. دلیل این امر می‌تواند افزایش توزیع و پراکندگی این گونه روی سطح پایه باشد. به علاوه بعد از افزودن پیش‌سازهای مولیبدن، نیکل و زیرکونیا به پایه کاتالیست، شدت پیک‌های مربوط به پایه کاتالیست به مرور کاهش می‌یابد. دلیل این امر پوشش مناسب سطح پایه توسط گونه‌های ذکر شده است.

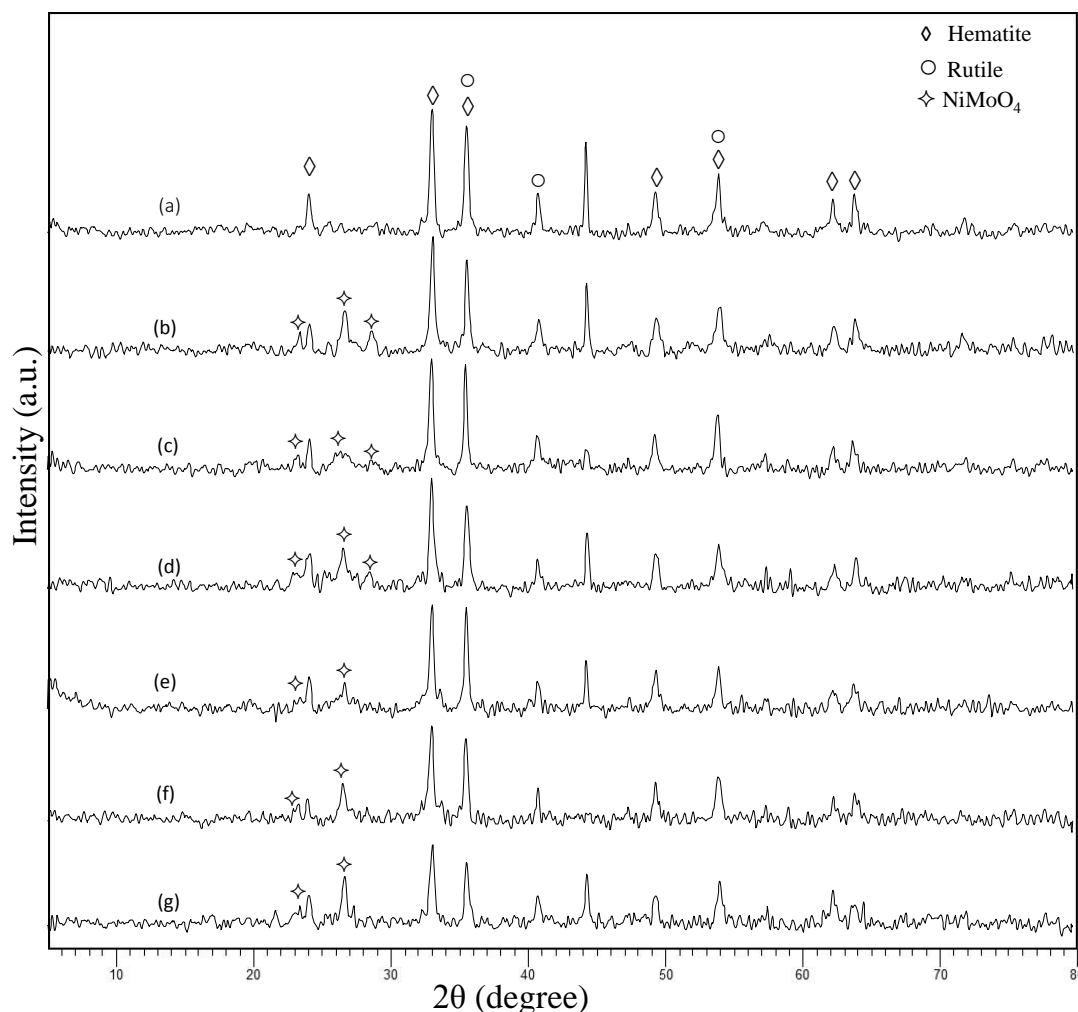


Figure 3- XRD patterns of (a) activated red mud and NiMo/ZrO₂-ARM with ZrO₂ loadings of (b) 0 wt.%, (c) 5 wt.%, (d) 10 wt.%, (e) 15 wt.%, (f) 17.5 wt.% and (g) 20 wt.%

شکل ۳- آنالیز XRD (الف) پایه و نانوکاتالیست NiMo/ARM تقویت شده با زیرکونیا به روش تلقیح: (ب) ۰٪ زیرکونیا، (ج) ۵٪ زیرکونیا، (د) ۱۰٪ زیرکونیا، (ر) ۱۵٪ زیرکونیا، (ز) ۱۷/۵٪ زیرکونیا و (ه) ۲۰٪ زیرکونیا

آنالیز FESEM نانوکاتالیست های سنتزی

برای بررسی اندازه ذرات نانوکاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM تهیه شده به روش تلقیح از آنالیز FESEM کمک گرفته شد. تصاویر FESEM مربوط به این نانوکاتالیست با مقدار زیرکونیا ۰٪ و ۱۰٪ وزنی در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به تصاویر ارائه شده، به وضوح دیده می شود که اضافه کردن زیرکونیا به نانوکاتالیست به میزان ۱۰٪ وزنی، باعث ریز شدن ذرات می شود. اما از سوی دیگر، همان گونه که در مراجع ذکر شده است، کاهش اندازه ذرات باعث افزایش احتمال آگلومره شده کاتالیست ها می شود و این امر در مورد کاتالیست حاوی ۱۰٪ وزنی زیرکونیا مشاهده می شود. همان طور که اشاره شد، استفاده از تقویت کننده منجر به ریز شدن ذرات کاتالیست می شوند. با کوچک تر شدن اندازه ذرات، سطح خارجی و چسبندگی آن ها افزایش می یابد و در نتیجه انباشتگی ذرات نیز افزایش می یابد. در نتیجه اضافه کردن آن باعث مستعد شدن کاتالیست به آگلومره شدن می شود [۳۵،۳۶].

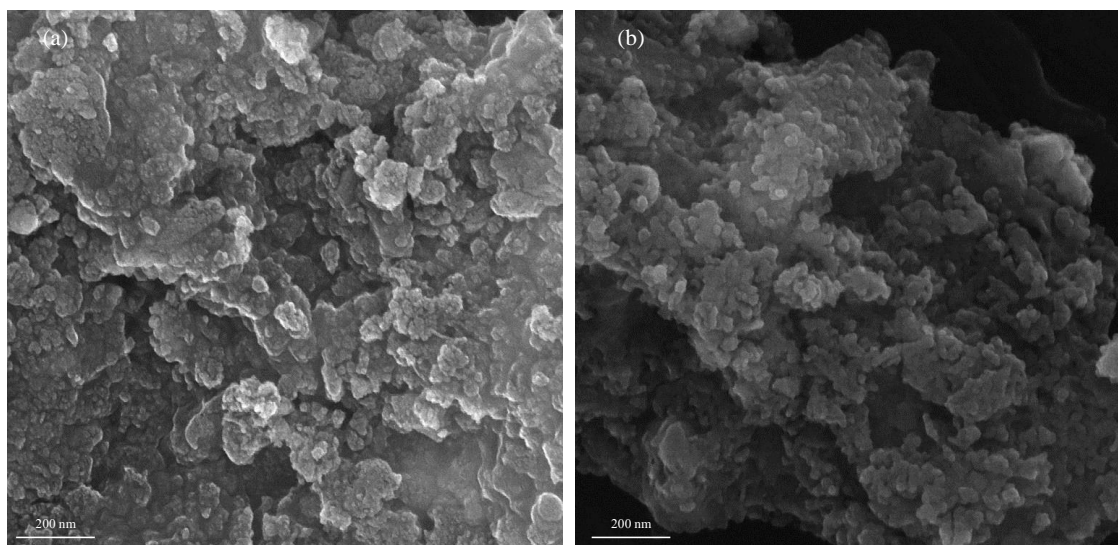


Figure 4- FESEM images of NiMo/ZrO₂-Al₂O₃ nanocatalysts with different ZrO₂-loadings of (a) 0 wt.% and (b) 10 wt.%
 شکل ۴- آنالیز اندازه ذرات نانو کاتالیست‌های تهیه شده نانو کاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM به روش تلقیح و تقویت شده با زیرکونیا،
 الف) ۰٪ زیرکونیا و ب) ۱۰٪ زیرکونیا

آنالیز BET نانو کاتالیست‌های سنتزی

سطح ویژه کاتالیست‌های NiMo/ZrO₂-ARM تهیه شده به روش تلقیح و با درصدهای متفاوت زیرکونیا در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- آنالیز BET نانو کاتالیست‌های تهیه شده NiMo/ARM به روش تلقیح و تقویت شده با زیرکونیا

Table 2- BET surface area of NiMo/ ARM nanocatalysts with different ZrO₂ loadings

Catalyst	Surface area (m ² /gr)
NiMo/ZrO ₂ (0%)-ARM	96
NiMo/ ZrO ₂ (5%)-ARM	71
NiMo/ ZrO ₂ (10%)-ARM	59
NiMo/ ZrO ₂ (15%)-ARM	55
NiMo/ ZrO ₂ (17.5%)-ARM	53
NiMo/ ZrO ₂ (17.5%)-ARM	53

همان‌طور که نتایج گویای آن است افزایش زیرکونیا به این کاتالیست‌ها باعث کاهش سطح ویژه آن‌ها می‌شود، دلایل مختلفی برای توجیه این امر در مراجع مختلف بیان شده است که به اختصار در ادامه توضیح داده می‌شود. در اثر افزودن زیرکونیا، ذرات این تقویت‌کننده با ورود به حفرات پایه، باعث انسداد آن‌ها می‌شوند و در نتیجه سطح در دسترس کاتالیست کاهش می‌یابد. همچنین، افزودن تقویت‌کننده زیرکونیا باعث ایجاد سایت‌های اسیدی جدید روی سطح پایه می‌شود و قدرت اسیدی کاتالیست افزایش می‌یابد، به عبارت دیگر، محیط اسیدی تشدید می‌شود و حفرات پایه در محیط اسیدی دچار تخریب و یا تبدیل به حفرات با قطر بزرگ‌تر می‌شوند. در نتیجه سطح کاتالیست کاهش می‌یابد [۳۸،۳۷].

آنالیز FTIR نانو کاتالیست‌های سنتزی

نتایج حاصل از آنالیز FTIR کاتالیست‌های سنتزی در شکل ۵ نشان داده شده است. در این طیف گروه‌های عاملی در محدوده عدد موجی ۴۶۶، ۵۳۵، ۱۰۹۰، ۱۶۴۰ و ۳۴۲۰ cm⁻¹ مربوط به پایه گل قرمز فعال شده است که در مقاله پیشین به تفصیل در مورد آن توضیح داده شد [۳۲]. پیک در محدوده عدد موجی ۴۶۶، ۵۳۵ و ۱۶۴۰ cm⁻¹ مربوط به گونه هماتیت (پیوند Fe-O) موجود در گل قرمز است [۳۹]. همچنین، پیک‌های در محدوده عدد موجی ۱۰۹۰ cm⁻¹ در گل قرمز فعال شده، مربوط به پیوندهای

Si-O و یا به عبارت دیگر گونه‌های سیلیکا موجود در نمونه است [۴۰-۴۲]. علاوه بر موارد ذکر شده، فرکانس‌های ارتعاشی در محدوده عدد موجی 800 و 906 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی نیترات و آمونیوم است. همان گونه که در قسمت تهیه کاتالیست شرح داده شد، از پیش‌سازهای مورد استفاده در سنتز کاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM دارای گروه‌های نیترات و آمونیوم هستند و ممکن است طی فرایند کلسینه‌شدن به‌طور کامل حذف نشده باشند؛ در نتیجه پیک‌های مربوط به این گروه‌ها در آنالیز FTIR آشکار شده است [۴۳، ۲۶].

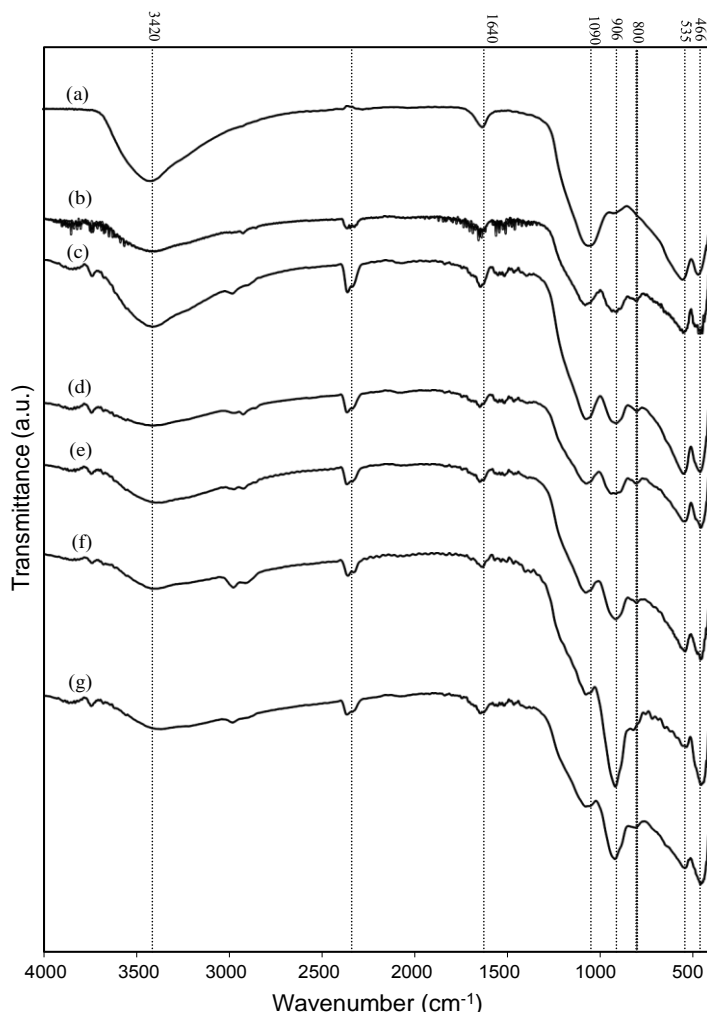


Figure 5 FTIR spectra of (a) activated red mud and NiMo/ZrO₂-ARM with ZrO₂ loadings of (b) 0 wt.%, (c) 5 wt.%, (d) 10 wt.%, (e) 15 wt.%, (f) 17.5 wt.% and (g) 20 wt.%

شکل ۵- آنالیز XRD (الف) پایه و نانوکاتالیست NiMo/ARM تقویت‌شده با زیرکونیا به روش تلقیح: (ب) ۰٪ زیرکونیا، (ج) ۵٪ زیرکونیا، (د) ۱۰٪ زیرکونیا، (ر) ۱۵٪ زیرکونیا، (ز) ۱۷/۵٪ زیرکونیا و (ه) ۲۰٪ زیرکونیا

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها

ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده در فرایند هیدرودی‌سولفوریزاسیون

شکل‌های ۶ و ۷ تأثیر افزایش زیرکونیا روی فعالیت نانوکاتالیست‌های تهیه‌شده را در حذف گوگرد از خوراک‌های ایزودیزل و دیزل سبک نشان می‌دهند. نتایج مربوط به فعالیت کاتالیست‌ها نشان‌دهنده این است که با افزایش میزان زیرکونیا به مقدار ۱۰٪ وزنی برای خوراک ایزودیزل و ۱۵٪ وزنی برای لایت دیزل، میزان گوگرد در محصول نهایی کاهش می‌یابد و سپس افزایش می‌یابد.

افزایش فعالیت کاتالیست را هم می توان به ریزتر شدن اندازه ذرات تشکیل دهنده کاتالیست نسبت داد و هم به افزایش قدرت اسیدی کاتالیست در اثر افزودن زیرکونیا. افزایش قدرت اسیدی باعث مستعد شدن کاتالیست به غیرفعال شدن می شود و همچنین ریزتر شدن اندازه ذرات باعث کلوخه شدن ذرات می شود. در نتیجه می بایست زیرکونیا به یک میزان بهینه به کاتالیست اضافه شود.

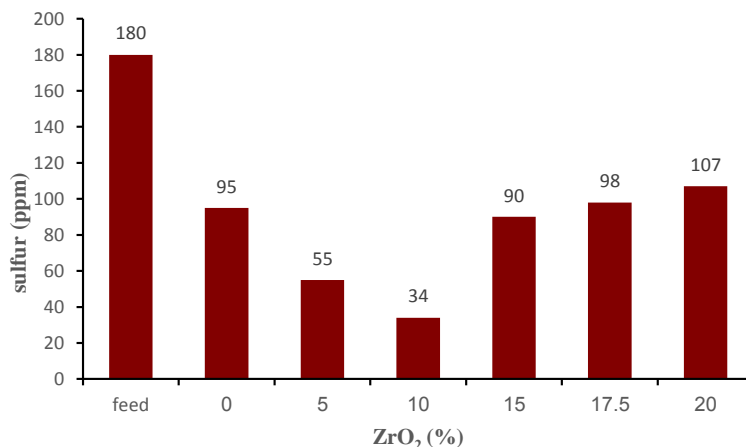


Figure 6- Effect of ZrO₂ loading on catalytic performance of NiMo/ZrO₂-ARM toward hydrodesulfurization of Iso Diesel
 شکل ۶- عملکرد نانوکاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM در حذف گوگرد از خوراک ایزو دیزل در درصدهای متفاوت زیرکونیا

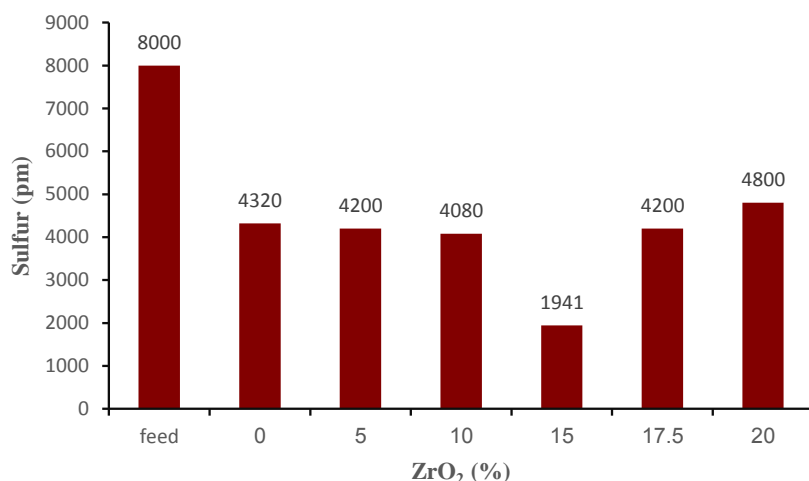


Figure 7- Effect of phosphorus loading on catalytic performance of NiMo/ZrO₂-ARM toward hydrodesulfurization of Light Diesel
 شکل ۷- عملکرد نانوکاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM در حذف گوگرد از خوراک دیزل سبک در درصدهای متفاوت زیرکونیا

همان گونه که در قسمت های قبل بیان شد، برای انجام واکنش های تصفیه هیدروژنی مانند هیدرودی سولفوریزاسیون، سه عامل بنیادی سطح ویژه، اسیدیته و نوع فاز فعال تعیین کننده راندمان فرایند هستند. همان گونه که در قسمت های قبل بیان شد، با افزایش میزان تقویت کننده زیرکونیا سطح ویژه کاهش می یابد. از سوی دیگر، زمانی که زیرکونیا به سطح پایه اضافه می شود، یک لایه محافظ روی سطح تشکیل می شود که از ورود اتم های نیکل به درون ساختار پایه جلوگیری می کند و در نتیجه اتم های نیکل بیشتری در تشکیل فاز فعال Ni-Mo-O شرکت می کنند و در نهایت باعث افزایش میزان فاز فعال و افزایش راندمان فرایند می شود [۴۴].

همچنین، با به وجود آمدن لایه حاوی گونه های زیرکونیا روی سطح پایه، برهمکنش بین اتم های مولیبدن و پایه کاهش می یابد و در نتیجه احتمال تشکیل فاز فعال نوع دوم که فعالیت هیدروتريتینگ بیشتری دارد افزایش می یابد که سولفیداسیون

کاتالیست با سهولت بیشتری انجام می‌شود [۳۷،۴۴،۳۸]. بنابراین، همان‌گونه که نتایج تاییدکننده این ادعاهاست، با افزایش زیرکونیا فعالیت گوگردزایی کاتالیست افزایش می‌یابد. اما با افزایش کاتالیست بیش از مقادیر بهینه فعالیت کاتالیست کاهش می‌یابد که این امر به این دلیل است که کاهش سطح فعال، به‌عنوان یک عامل منفی، بر تأثیرات مثبت اضافه کردن تقویت‌کننده غلبه کرده است.

شکل ۸ راندمان کاتالیست‌های سنتزی در فرایند حذف گوگرد از خوراک‌های موردنظر را برای دو خوراک مورد مقایسه قرار داده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، فعالیت کاتالیست برای خوراک ایزودیزل بیش از خوراک دیزل سبک است. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه تشریح کرد که وجود ناخالصی‌های دیگر مانند ترکیبان نیتروژن دار و فلزات موجود در دیزل سبک باعث مسموم شدن کاتالیست و در نتیجه کاهش فعالیت آن می‌شوند.

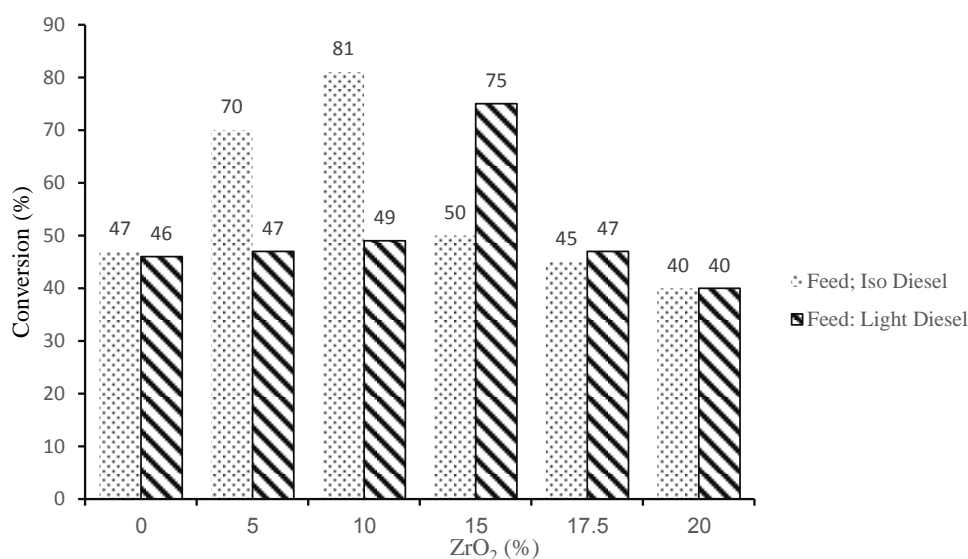


Figure 8- Comparison of catalytic performance of NiMo/ZrO₂-ARM toward hydrodesulfurization of Light Diesel with Iso Diesel
شکل ۸- مقایسه عملکرد نانو کاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM در حذف گوگرد از خوراک‌های ایزو دیزل و دیزل سبک در درصدهای متفاوت زیرکونیا

نتیجه گیری

در این تحقیق، کاتالیست‌های NiMo/ZrO₂-ARM با استفاده از روش تلقیح و با درصدهای متفاوتی از تقویت‌کننده زیرکونیا، با موفقیت تهیه شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای مختلف حاکی از این واقعیت است که در نتیجه به‌کارگیری تقویت‌کننده زیرکونیا در کاتالیست NiMo/ZrO₂-ARM، یک لایه روی سطح پایه کاتالیست شکل می‌گیرد که از ورود اتم‌های نیکل به درون ساختار پایه ممانعت می‌کند و در نتیجه احتمال تشکیل فاز فعال NiMoS (فاز فعال در فرایندهای تصفیه هیدروژنی مانند هیدرودی سولفوریزاسیون) افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که فعالیت کاتالیست‌های موردنظر در فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون افزایش یابد. همچنین، با استفاده از آنالیز BET که برای اندازه‌گیری سطح ویژه نانو کاتالیست‌ها سنتزی استفاده شد به این نتیجه رسیدیم که اضافه کردن زیرکونیا باعث کاهش سطح کاتالیست می‌شود که این نتیجه می‌تواند به‌علت کاهش اندازه دانه‌ها باشد (آنالیز FESEM) و با ریزتر شدن دانه‌ها احتمال آگلومره شدن افزایش می‌یابد و در نتیجه سطح کاهش می‌یابد. توسط این نانو کاتالیست‌ها، ترکیبات گوگرددار موجود در دو خوراک ایزودیزل و دیزل سبک به مقدار زیادی کاهش یافتند. افزایش توزیع و پراکندگی فاز فعال و اسیدیته کاتالیست منجر به افزایش جذب سطحی و نیز افزایش فعالیت کاتالیستی شده است. آنچه

که به عنوان یک نتیجه گیری کلی از آنالیزهای انجام گرفته روی نانوکاتالیست های سنتزی NiMo/ZrO₂-ARM می توان استنباط کرد این است که اگر زیرکونیا به مقدار بهینه ۱۰٪ وزنی برای خوراک های کم گوگرد و ۱۵٪ وزنی برای خوراک های آلوده، به کاتالیست های سنتزی فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون افزوده شود، باعث بهبود خواص ساختاری و سطحی آن ها می شود و در نتیجه فعالیت کاتالیست های مورد نظر در فرایند گوگردزدایی با هیدروژن افزایش یافت و در پی آن به درصد ترکیبات گوگرددار حذف شده از خوراک افزوده شد.

تشکر و قدردانی

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

منابع

1. M. A. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda, "Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports," *Applied Catalysis A: General* 233, 2002, pp. 77-90.
2. J. A. Juarez, M. S. Rana, E. Furimsky, "Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial," *Catalysis Today* 109, 2005, pp. 3-15.
3. R. L. C. Bonné, P. van Steenderen, J. A. Moulijn, "Hydrogenation of nickel and vanadyl tetraphenylporphyrin in absence of a catalyst: A kinetic study," *Applied Catalysis A: General* 206, 2001, pp. 171-181.
4. Y. V. Joshi, P. Ghosh, M. Daage, W. N. Delgass, "Support effects in HDS catalysts: DFT analysis of thiolysis and hydrolysis energies of metal-support linkages," *Journal of Catalysis* 257, 2008, pp. 71-80.
5. V. B. Kazansky, I. N. Senchenya, "Quantum chemical study of the electronic structure and geometry of surface alkoxy groups as probable active intermediates of heterogeneous acidic catalysts: What are the adsorbed carbenium ions," *Journal of Catalysis* 119, 1989, pp. 108-120.
6. Y. W. Li, X. Y. Pang, B. Delmon, "Role of hydrogen in HDS/HYD catalysis over MoS₂: an ab initio investigation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 169, 2001, pp. 259-268.
7. M. Mirzaie, A. Sarrafi, M. Tahmoresi, "Modeling and simulation of removal of sulfur component from oil in a fixed bed reactor in dynamic state," *Chemical Technology: An Indian Journal* 9, 2014, pp. 103-111.
8. J. Přeč, M. Kubů, J. Čejka, "Synthesis and catalytic properties of titanium containing extra-large pore zeolite CIT-5," *Catalysis Today* 227, 2014, pp. 80-86.
9. J. Přeč, D. Vítarová, L. Lupínková, M. Kubů, J. Čejka, "Titanium impregnated borosilicate zeolites for epoxidation catalysis," *Microporous and Mesoporous Materials* 212, 2015, pp. 28-34.
10. J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, "The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences," *Catalysis Today* 98, 2004, pp. 19-30.
11. M. S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Maity, P. Rayo, "Heavy crude oil hydroprocessing: A zeolite-based CoMo catalyst and its spent catalyst characterization" *Catalysis Today* 130, 2008, pp. 411-420.
12. J. Ren, A. Wang, X. Li, Y. Chen, H. Liu, Y. Hu, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite," *Applied Catalysis A: General* 344, 2008, pp. 175-182.
13. J. R. Restrepo-Garcia, V. G. Baldovino-Medrano, S. A. Giraldo, "Improving the selectivity in hydrocracking of phenanthrene over mesoporous Al-SBA-15 based Fe-W catalysts by enhancing mesoporosity and acidity," *Applied Catalysis A: General* 510, 2016, pp. 98-109.
14. J. G. Speight, "New approaches to hydroprocessing," *Catalysis Today* 98, 2004, pp. 55-60.
15. 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.
16. E. Kraveva, A. Spojakina, M. L. Saladino, E. Caponetti, G. Nasillo, K. Jiratova, "Nanoparticles of TiAlZr mixed oxides as supports of hydrodesulfurization catalysts: Synthesis and characterization," *Journal of Alloys and Compounds* 513, 2012, pp. 310-317.
17. J. M. Lewis, R. A. Kydd, "Adsorption mechanism of phosphoric acid on γ -alumina," *Journal of Catalysis* 132, 1991, pp. 465-471.
18. G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao, "Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous ZrO₂ nanoparticles combined with Al₂O₃," *Applied Catalysis A: General* 273, 2004, pp. 233-238.
19. 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.

20. D. Zhang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, Z. Gao, G. Jiang, K. Chi, K. H. Chuang, "Preparation, Characterization and hydrotreating performances of $ZrO_2-Al_2O_3$ -supported NiMo catalysts," *Catalysis Today* 149, 2010, pp. 62-68.
21. 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.
22. M. S. Rana, J. A. Juarez, S. K. Maity, P. Rayo, "Characteristics of Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts," *Catalysis Today* 104, 2005, pp. 86-93.
23. M. S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Maity, P. Rayo, "Hydrotreating of Maya Crude Oil: II. Generalized Relationship between Hydrogenolysis and HDAs," *Petroleum Science and Technology* 25, 2007, pp. 201-213.
24. M. S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Maity, P. Rayo, "A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27, 2015, pp. 12-24.
25. S. Sartipi, M. Makkee, F. Kapteijn, J. Gascon, "Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review," *Catalysis Science & Technology* 4, 2014, pp. 893-907.
26. 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.
27. R. X. Liu, C. S. Poon, "Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete," *Journal of Cleaner Production* 112, 2016, pp. 384-391.
28. 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.
29. C. N. 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.
30. 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.
31. 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.
32. M. Ebrahiminejad, R. Karimzadeh, "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," *Journal of Fuel and Combustion* 12, 2019, pp. 97-117.
33. S. Eijsbouts, "On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts," *Applied Catalysis A: General* 158, 1997, pp. 53-92.
34. 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.
35. P. Jabbarnezhad, M. Haghighi, P. Taghavinezhad, "Sonochemical synthesis of NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst: Effect of sonication and zirconia loading on catalytic properties and performance in hydrodesulfurization reaction," *Fuel Processing Technology* 126, 2014, pp. 392-401.
36. P. Jabbarnezhad, M. Haghighi, P. Taghavinezhad, "Synthesis and physicochemical characterization of ZrO₂-doped NiMo/Al₂O₃ nanocatalyst via precipitation and sequential impregnation methods used in hydrodesulfurization of thiophene," *Korean Journal of Chemical Engineering* 32, 2015, pp. 1258-1266.
37. M. Ebrahiminejad, 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.
38. M. Ebrahiminejad, M. Haghighi, N. Asgari, "Ultrasound assisted synthesis and physicochemical characterizations of fluorine-modified CoMo/Al₂O₃ nanocatalysts used for hydrodesulfurization of thiophene," *J Nanosci Nanotechnol* 14, 2014, pp. 6848-57.
39. 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.
40. 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.
41. H. Nath, P. Sahoo, A. Sahoo, "Characterization of Red Mud treated under high temperature fluidization," *Powder Technology* 269, 2015, pp. 233-239.
42. 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.
43. 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.
44. J. Joon, L. Heeyeon, K. Jae, 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.

English Abstract

Synthesize of Zirconia-Promoted NiMo Nanocatalyst supported on red mud via impregnation method used in Hydrodesulfurization of oil cuts

Mitra Ebrahimejad¹ and Ramin Karimzadeh^{2*}

1-Chemical Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, Mitra.ebrahimi@modares.ac.ir

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

*Corresponding author

(Received: 2018.11.02, Received in revised form: 2018.12.26, Accepted: 2019.01.13)

In recent years, many studies have been done on reusing waste materials like red mud, because it consists of various oxides like iron oxides, alumina and silica that can be used as support for hydrodesulfurization catalysts. The common hydrodesulfurization catalysts are CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃. Addition of secondary promoter such as zirconia is proposed as a useful solution for increasing catalyst activity and production of standard fuels. In this paper, NiMo nanocatalyst supported on activated red mud was prepared by impregnation method containing various amounts of Zr promoter and its catalytic performance was evaluated for hydrodesulfurization (HDS) process of iso diesel and light diesel in the atmospheric pressure. The red mud support along with synthesized nanocatalysts were characterized with XRF, XRD, FESEM, BET and FTIR techniques. Analytical techniques related to NiMo/ZrO₂-ARM nanocatalysts characterization revealed that zirconia addition resulted in uniform dispersion of particles on the support surface and destroying of agglomerate, an increase in the active phase and a decrease in the formation of Ni spineless. The catalytic activity of nanocatalysts in the hydrodesulfurization process showed that NiMo/ZrO₂-ARM with 10 wt.% zirconia had the best catalytic activity for iso diesel and 15 wt.% zirconia for light diesel.

Keywords: Red Mud, NiMo/ARM nanocatalyst, Promoter, Zirconia, Hydrodesulfurization.