

ارایه‌ی یک مدل سینتیکی و مدل‌سازی واکنش‌های تصفیه هیدروژنی گازوییل برج تقطیر خلا

مریم بزرگ‌نیا*⁺

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش، صندوق پستی ۱۳۷ - ۱۴۶۶۵

جعفر توفیقی داریان

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳ - ۱۴۱۱۵

چکیده: در این مقاله اثر متقابل ترکیب‌های گوگردی و نیتروژنی بر روی واکنش‌های گوگرد زدایی هیدروژنی و نیتروژن زدایی هیدروژنی برش نفتی گازوییل برج تقطیر خلا بررسی شده و با توجه به تأثیر متقابل این دو واکنش بر یکدیگر، یک مدل سینتیکی برای واکنش گوگرد زدایی هیدروژنی پیشنهاد شده که اثر بازدارنده ترکیب‌های نیتروژنی در آن لحاظ شده و همچنین از یک رابطه سینتیکی برای واکنش نیتروژن زدایی هیدروژنی استفاده شده که تأثیر مثبت ترکیب‌های گوگردی در آن آورده شده است. راکتور سه فاز برای این فرایند با روابط سینتیکی پیشنهادی و روابط موجود در یک مرجع مدل‌سازی شده و اثر پارامتر دما، غلظت ترکیب‌های نیتروژنی و گوگردی بررسی شده است. نتیجه‌های این مدل‌سازی با داده‌های تجربی موجود در مرجع مقایسه شده است. مقدار خطا در این کار کمتر از ۱/۵٪ می‌باشد در حالی که در مقاله مرجع کمتر از ۲٪ درصد اعلام شده است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، گوگرد زدایی هیدروژنی، نیتروژن زدایی هیدروژنی، راکتور سه فاز.

KEY WORDS: Kinetics, Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation, Three phase reactor.

مقدمه

به ویژه گازوییل از سوی سازمان‌ها و نهادهای حامی محیط زیست، اعمال می‌شود. از مهمترین استانداردها در مورد میزان کل گوگرد موجود در گازوییل، استاندارد یورو ۵ می‌باشد که بر اساس آن بیشینه میزان کل گوگرد موجود در گازوییل نباید بیش از ۱۰ ppm باشد [۲].

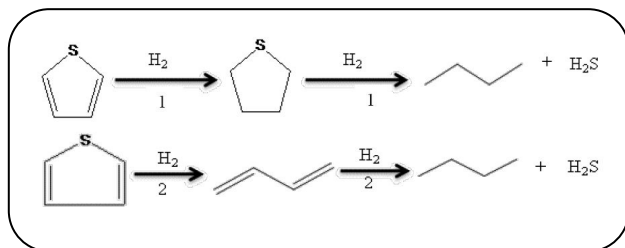
با توجه به این استانداردها، بهبود واحدهای تصفیه هیدروژنی در پالایشگاه‌ها بسیار مورد توجه است [۳]. کاتالیست‌های فرایند گوگرد زدایی هیدروژنی به طور عمومی

گوگردزدایی هیدروژنی^(۱) یک فرایند کاتالیستی می‌باشد که ترکیب‌های گوگردی را در حضور کاتالیست و هیدروژن در دما و فشار بالا به هیدروژن سولفید تبدیل نموده و از گازوییل جدا می‌نماید. بیشتر ترکیب‌های گوگردی موجود در گازوییل بسیار خورنده‌اند و بعد از سوختن، گاز سمی و خطرناک گوگرد دی اکسید تولید می‌کنند که این گاز تأثیرهای بسیار بدی بر روی سلامتی انسان‌ها و محیط زیست دارد [۱]. بنابراین همه ساله قانون‌های محدود کننده در مورد حضور این ترکیب‌ها در انواع گوناگون سوخت‌ها،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: m_bozorgnia2010@yahoo.com

(۱) HydroDeSulfurization (HDS)



شکل ۱- مکانیسم گوگردزدایی تیوفن [۲۰].

به‌طور کلی واکنش گوگردزدایی هیدروژنی در دو مرحله هیدروژناسیون و هیدروژنولیز صورت می‌گیرد (شکل ۱). مرحله هیدروژناسیون سریعتر از مرحله هیدروژنولیز می‌باشد و فقط در مولکول‌های بزرگتر مانند بنزوتیوفن این دو مرحله سرعت به تقریب یکسانی دارند. ترکیب‌های نیتروژنی بر روی مکان‌های فعال جذب و کاتالیست را مسموم می‌کنند. نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهد که با افزایش قلیابیت ترکیب‌های نیتروژنی مسمومیت نیز افزایش می‌یابد. اثر مسمومیت ترکیب‌های نیتروژنی بر روی واکنش گوگردزدایی تیوفن به‌ترتیب زیر گزارش شده است [۲۱]:

کینولین < پیریدین < آنیلین < آمونیاک

مکانیسم واکنش نیتروژن زدایی

امروزه با افزایش استفاده از نفت خام سنگین تر و فرایندهای ارتقای کیفیت آنها، فرایند نیتروژن زدایی نیز اهمیت بیشتری پیدا کرده است. بررسی‌ها و تجزیه‌های انجام شده بر روی نفت خام نشان می‌دهد که نیتروژن به دو صورت در نفت خام یافت می‌شود، مولکول‌های غیر بازی^(۲) که شامل پیرول‌ها و ایندول‌ها می‌باشند و مولکول‌های بازی^(۳) که شامل پیریدین و کینولین می‌باشند. در واکنش نیتروژن زدایی هیدروژنی ابتدا ترکیب‌های نیتروژنی غیر بازی هیدروژنه شده و به ترکیب‌های نیتروژنی بازی تبدیل سپس این ترکیب‌ها به فراورده‌ها تبدیل می‌شوند [۲۲].

آمونیاک + هیدروکربن → نیتروژن بازی → نیتروژن غیربازی

مدل‌سازی راکتور

راکتور سه فازی با استفاده از معادله‌های انتقال جرم مدل‌سازی می‌شود. برای تعیین پارامترهای مورد نیاز در این مدل از روابط موجود در منابع [۲۳، ۱۵] استفاده شده است.

شامل پوشش تک لایه و توزیع یکنواختی از اکسید یکی از فلزهای گروه VIB مانند مولیبدن و اکسید یکی از فلزهای گروه VIII مانند کبالت روی پایه کاتالیستی گاما-آلومینا هستند [۴]. در فرایند گوگرد زدایی هیدروژنی بسیار عمیق^(۱) افزون بر انجام گوگردزدایی، نیتروژن زدایی از خوراک نیز انجام می‌شود و مقدار ترکیب‌های گوگرد و نیتروژن به زیر ۱۰ ppm کاهش می‌یابد [۵، ۶]. برای بهبود کاتالیست در این فرایند پایه‌های گوناگونی مانند کربن، سلیکا، زئولیت، تیتانیا برای افزایش فعالیت واکنش‌های گوگردزدایی هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷].

یکی از تازه‌ترین کاتالیست‌های این فرایند، کاتالیست C-606A می‌باشد که توسط یک شرکت ژاپنی ساخته شده است و می‌تواند مقدار گوگرد را در سوخت‌های دیزلی به کمتر از ۱۰ ppm برساند [۸]. در مدل‌سازی فرایندهای تصفیه هیدروژنی به طور معمول از رابطه‌های سینتیکی مستقلی برای واکنش‌های گوگردزدایی و نیتروژن زدایی استفاده می‌شود و از اثرهای متقابل مواضع فعال کاتالیستی بر یکدیگر چشم‌پوشی می‌شود [۹ - ۱۱]. ولی در عمل این مواضع فعال با هم تداخل دارند و تأثیر این بر هم کنش باید در معادله‌های سینتیکی لحاظ شود [۱۲ - ۱۴].

با توجه به اینکه وجود ترکیب‌های نیتروژنی در خوراک بر سرعت واکنش گوگردزدایی، به ویژه در مقدارهای کم گوگرد، تأثیر می‌گذارد [۱۶]، در این مقاله، معادله سینتیکی تازه‌ای برای واکنش‌های گوگرد زدایی هیدروژنی پیشنهاد می‌شود که این تأثیر در آن دیده شده و همچنین از یک رابطه سینتیکی برای واکنش‌های نیتروژن زدایی هیدروژنی استفاده می‌شود که در آن تأثیر مثبت ترکیب‌های گوگردی لحاظ شده است. راکتور با استفاده از این رابطه‌ها، مدل‌سازی و نتیجه‌های آن با یکدیگر و مقدارهای تجربی موجود در مرجع [۱۵] مقایسه می‌شوند.

بخش تجربی

مکانیسم واکنش گوگرد زدایی

این واکنش یکی از مهمترین فرایندهای پالایش نفت می‌باشد و مطالعه‌های بسیاری در این زمینه انجام شده است [۱۹ - ۱۷]. سرعت واکنش گوگردزدایی هیدروژنی به اندازه و ساختار مولکول گوگردی بستگی دارد. هرچه این ساختار پیچیده تر باشد از سرعت واکنش کاسته خواهد شد [۷]:

تیوفن < بنزوتیوفن < دی بنزوتیوفن

(۱) Ultra Deep HydroSulfurization (UDHDS)

(۳) Basic

(۲) Non-Basic

اتفاق می‌افتد نزدیک تر باشد. بنابراین مدل سینتیکی زیر در این گزارش پیشنهاد شده و در مدل‌سازی راکتور استفاده شده است.

$$r_{HDS} = K_{HDS} \frac{(C_s^s)^{m_1} \cdot (C_{H_2}^s)^{m_2}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^s + r_{HDN_{nb}} + r_{HDN_b})^n} \quad (12)$$

همچنین پژوهش‌ها در زمینه واکنش‌های نیتروژن‌زدایی هیدروژنی نشان می‌دهند که حضور تیوفن باعث کاهش سرعت هیدروژناسیون پیریدین و افزایش سرعت هیدروژنولیز می‌شود، نتیجه پایانی این تأثیرها سرانجام منجر به افزایش سرعت واکنش‌های حذف نیتروژن می‌شود [۲۱]. بنابراین مدلی که بتواند این تأثیرها را نشان دهد به مدل رایج، دلخواه‌تر است. بنابراین در این مقاله استفاده از معادله زیر برتری داده می‌شود [۱۴]:

$$r_{HDN} = \frac{k_A (1-x)}{[1 + K_A P_A (1-x)]^n} f_s \quad (13)$$

$$f_s = 1 + b_A P_s^m \quad (14)$$

فشار جزئی P_s : H_2S

$$b \text{ (Pa}^{-1}\text{)} = 0.64, n = 1, m = 2$$

در این معادله پارامتر f_s تاثیر مثبت H_2S بر روی واکنش نیتروژن‌زدایی هیدروژنی را تخمین می‌زند، x میزان تبدیل ترکیب‌های نیتروژنی و P_A فشار جزئی اولیه ترکیب‌های نیتروژنی می‌باشد.

اطلاعات سینتیکی با برازش غیر خطی Levenburgh-Marquardt در نرم‌افزار Matlab به دست آمده و در جدول‌های ۱ و ۲ گردآوری شده است.

نتیجه‌ها و بحث

معادله‌های (۱) تا (۴) به طور همزمان و با استفاده از روابط سینتیکی واکنش‌های گوگردزدایی هیدروژنی و نیتروژن‌زدایی هیدروژنی، با روش حل عددی Rung Kutta در نرم‌افزار Matlab حل و بهینه شده‌اند. با استفاده از این مدل نمودارهای پروفیل غلظت ترکیب‌های گوگردی و نیتروژنی در طول راکتور و همچنین اثر تغییرهای ترکیب‌های نیتروژنی بر واکنش گوگردزدایی هیدروژنی و اثر تغییرهای ترکیب‌های گوگردی بر واکنش نیتروژن‌زدایی هیدروژنی و همچنین اثر دما بر روی این ترکیب‌ها رسم شده و در شکل‌های ۲ تا ۸ نشان داده شده است.

معادله‌های مدل‌سازی راکتور سه فازی تصفیه هیدروژنی [۱۵]

$$\frac{dp_i^G}{dz} = -\frac{K_i^G \cdot a_L}{u_G} R.T \left(\frac{P_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad (1)$$

$$\frac{dC_i^L}{dz} = \frac{k_i^L \cdot a_L}{u_L} \left(\frac{P_i^G}{H_i} - C_i^L \right) - \frac{k_i^s \cdot a_s}{u_L} (C_i^L - C_i^s) \quad (2)$$

$$\frac{dc_i^L}{dz} = -\frac{k_i^s \cdot a_s}{u_L} (C_i^L - C_i^s) \quad (3)$$

$$K_i^s \cdot a_s (C_i^L - C_i^s) = -v_i \cdot \rho_b \cdot \eta \cdot \zeta \cdot \mu \cdot r_c \quad (4)$$

مدل‌های سینتیکی رایج برای واکنش‌های تصفیه هیدروژنی [۱۵]

رایج‌ترین مدل سینتیکی برای واکنش گوگرد زدایی هیدروژنی به صورت زیر می‌باشد [۱۵].

$$r_{HDS} = K_{HDS} \frac{(C_s^s)^{m_1} \cdot (C_{H_2}^s)^{m_2}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^s)} \quad (5)$$

$$K_{HDS} = k \cdot \exp\left(\frac{-E_{aHDS}}{RT}\right) \quad (6)$$

$$K_{adsH_2S} = k_{ads} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

$$m_1 = 1, m_2 = 0.45$$

همچنین مدل سینتیکی رایج برای واکنش نیتروژن‌زدایی هیدروژنی به صورت زیر می‌باشد [۱۵].

$$r_{HDN_{nb}} = K_{app_{nb}} (C_{nb}^{\Delta}) \quad (8)$$

$$r_{HDN_b} = K_{app_{nb}} (C_{nb}^{\Delta}) - K_{app_b} (C_b^{\Delta}) \quad (9)$$

$$K_{app_{nb}} = k_{nb} \cdot \exp\left(\frac{-E_{nb}}{RT}\right) \quad (10)$$

$$K_{app_b} = k_b \cdot \exp\left(\frac{-E_b}{RT}\right) \quad (11)$$

مدل‌های سینتیکی پیشنهادی در این مقاله

مطالعه‌ها نشان داده است که واکنش‌های گوگردزدایی هیدروژنی و نیتروژن‌زدایی هیدروژنی به روش‌های پیچیده‌ای با هم برهم‌کنش دارند [۲۱]. بنابراین در این مقاله سعی شده است که از یک مدل سینتیکی برای واکنش‌های گوگرد زدایی هیدروژنی استفاده شود که این تأثیر در آن لحاظ شده و به آنچه در عمل

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی به دست آمده برای معادله‌های (۵)، (۸) و (۹).

Reaction	E_A (kJ/mol)	K.
HDS	۱۳۱۹۹۰	$۴,۲۶۶ e^9 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1/45})$
HDN_{nb}	۸۰۵۴۱۰,۵۷۸	$۴,۵۳ e^6 \text{h}^{-1} (\text{wt})^{-1/5}$
HDN_b	۷۵۰۰۱,۲۴۱۲۲	$۴,۱۲۰۷ e^6 \text{h}^{-1} (\text{wt})^{-1/5}$

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی به دست آمده برای واکنش‌های سولفورزدایی و نیتروژن‌زدایی در معادله‌های (۱۲) و (۱۳).

Reaction	E_A (kJ/mol)	K.	K_{ads}
HDS	۱۳۱۹۰۰	$۱,۶۱۶ e^9 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1/45})$	$۰,۴۱۸ e^{-3}$
HDN_{nb}	۱۶۵۰۰	$۶۹ e^{10} (\text{h}^{-1})$	$۴,۹ e^{-4}$
HDN_b	۲۰۴۳۰	$۷ e^{11} (\text{h}^{-1})$	$۱,۲ e^{-4}$

هیدروژناسیون کاهش در نتیجه واکنش هیدروژنولیز و آزاد شدن اتم نیتروژن افزایش می‌یابد در نتیجه سرعت واکنش نیتروژن‌زدایی هیدروژنی افزایش و از غلظت ترکیب‌های نیتروژنی در فرآورده کاسته می‌شود.

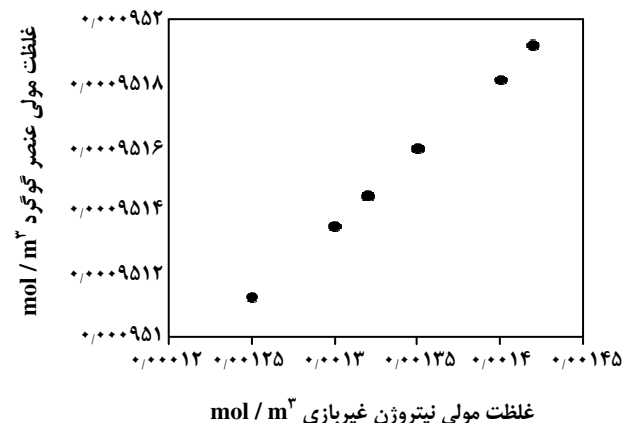
در شکل ۶ روند تغییرهای ترکیب‌های نیتروژنی غیر بازی با معادله (۱۳) نشانگر آن است که در ابتدای راکتور این ترکیب‌ها بی‌درنگ به ترکیب‌های نیتروژنی بازی تبدیل و مقدارهای آنها کاهش می‌یابند.

در شکل ۷ روند تغییرهای ترکیب‌های نیتروژنی بازی در طول راکتور نشانگر آن است که غلظت این ترکیب‌ها در ابتدا کاهش و سپس با تبدیل ترکیب‌های نیتروژنی غیر بازی به بازی کمی افزایش و سرانجام با تبدیل به فرآورده‌ها کاهش می‌یابند.

شکل ۸ نشان می‌دهد هر دو مدل روند تغییرهای همانندی را طی می‌کنند. ولی در مدل پیشنهادی در ابتدای راکتور به دلیل زیاد بودن غلظت ترکیب‌های نیتروژنی از سرعت واکنش گوگردزدایی هیدروژنی کمی کاسته شده در نتیجه در این ناحیه غلظت گوگرد در فرآورده کمی بیشتر از مدل موجود در مرجع است. مقدار نهایی در خروجی از بستر کاتالیستی در هر دو حالت به مقدار تجربی نزدیک است.

نتیجه‌گیری

در این گزارش مدل سینتیکی جدیدی برای تخمین سرعت واکنش گوگرد زدایی هیدروژنی پیشنهاد شده که اثر بازدارنده

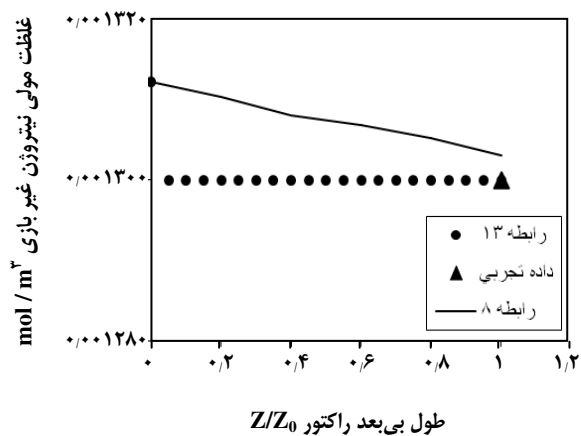


شکل ۲- تأثیر افزایش غلظت ترکیب‌های نیتروژنی بر واکنش گوگردزدایی هیدروژنی.

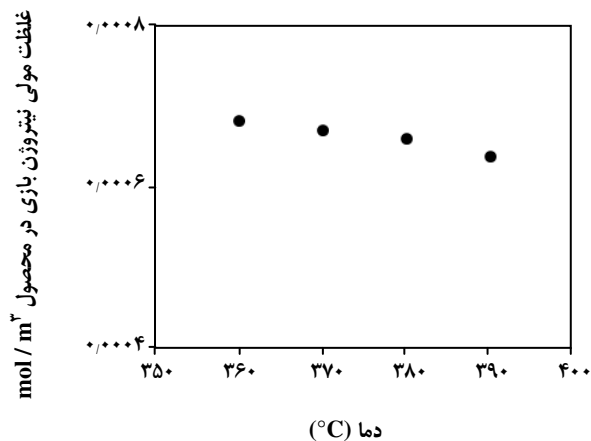
با توجه به شکل ۲ افزایش غلظت ترکیب‌های نیتروژنی کاتالیست را مسموم کرده و سرعت واکنش گوگردزدایی را کاهش می‌دهد در نتیجه غلظت ترکیب‌های گوگردی در فرآورده‌ی خروجی از راکتور افزایش می‌یابد.

در شکل‌های ۳ و ۴ سرعت واکنش نیتروژن‌زدایی و گوگردزدایی هیدروژنی با افزایش دما افزایش و در نتیجه مقدار ترکیب‌های نیتروژن و گوگرد در فرآورده کاهش می‌یابند.

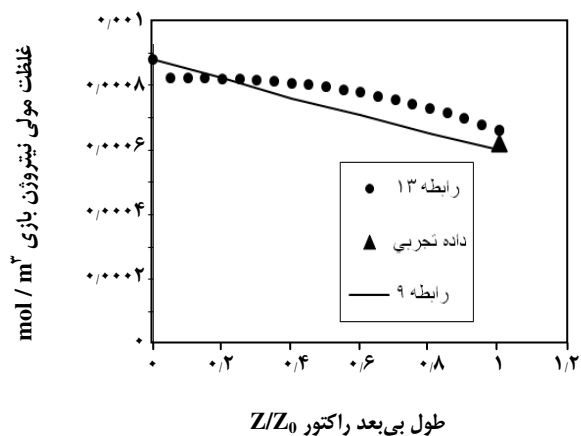
شکل ۵ اثر تغییر ترکیب‌های گوگردی بر روی سرعت واکنش نیتروژن زدایی هیدروژنی را نشان می‌دهد. مکانیسم تأثیر H_2S بر روی این واکنش به‌خوبی مشخص نمی‌باشد لیکن نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهند که در غلظت‌های اندک H_2S سرعت واکنش



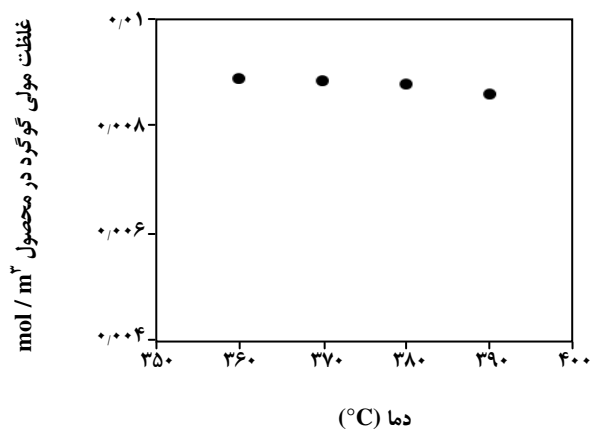
شکل ۶ - پروفیل غلظت ترکیبات غیر بازی.



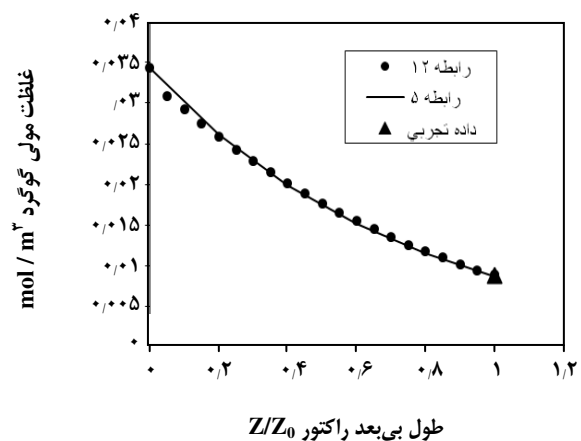
شکل ۳- تأثیر دمای واکنش بر غلظت ترکیب‌های نیتروژنی.



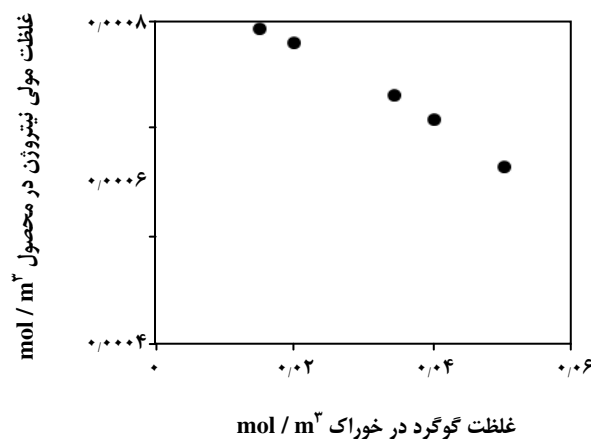
شکل ۷- پروفیل غلظت ترکیب‌های نیتروژنی بازی.



شکل ۴- تأثیر دمای واکنش بر غلظت ترکیب‌های گوگردی.



شکل ۸ - پروفیل غلظت ترکیبات گوگردی.



شکل ۵- تأثیر افزایش غلظت گوگرد بر ترکیب‌های نیتروژنی بازی.

جدول ۳- نتیجه‌های مدل‌سازی راکتور با معادله‌های سینتیکی (۱۲) و (۱۳).

ترکیبات ناخالص	مقدارهای تجربی در فرآورده‌ی خروجی از راکتور (mol/m ^۳)	نتیجه‌های مدل‌سازی (mol/m ^۳)	میزان خطا/%
گوگرد	۰/۰۰۸۷۳	۰/۰۰۰۸۸	۰/۸
نیترژن بازی	۰/۰۰۰۶۰۸	۰/۰۰۰۶۰	۱/۳
نیترژن غیر بازی	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۱۲۸	۱/۵

بنابراین وجود اثر متقابل بین واکنش‌های گوگردزدایی هیدروژنی و نیترژن زدایی هیدروژنی به خوبی تأیید می‌شود. برای ادامه کار پیشنهاد می‌شود که پارامترهای فرایند مانند فشار و نسبت هیدروژن به خوراک نیز بررسی و تعیین شوند همچنین می‌توان واکنش آروماتیک زدایی هیدروژنی را نیز در نظر گرفت و به بررسی همزمان ترکیب‌های آروماتیک، ترکیب‌های گوگردی و نیترژنی در فرایند تصفیه هیدروژنی پرداخت.

ترکیب‌های نیترژنی در آن لحاظ شده، همچنین از یک رابطه سینتیکی برای واکنش نیترژن زدایی هیدروژنی استفاده شده که اثر تقویت کننده غلظت H_۲S در آن در نظر گرفته شده است. مقایسه نتیجه‌های مدل‌سازی راکتور با استفاده از روابط سینتیکی پیشنهادی و مرجع و همچنین داده‌های تجربی، نشان می‌دهد که این نتیجه‌ها به خوبی با یکدیگر منطبق هستند. در ضمن روند تغییرها در نمودارها نشان می‌دهد که با به‌کارگیری مدل‌های سینتیکی پیشنهاد شده در این مقاله، افزون بر اینکه نتیجه‌ها به داده‌های تجربی نزدیک ترند، بلکه روند واقعی‌تری از تغییرهای غلظت ترکیب‌های گوگردی و نیترژنی در طول بستر راکتور نیز دیده می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۲/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۸/۶

مراجع

- [1] Torrisi S., Remans T., Swain J., The Challenging Chemistry of Ultra Low Sulfur Diesel, *World Refining*, **12**(12), (2002)
- [2] "Official Journal of the European Union, Regulations (EC)", No. 715/2007 of the European Parliament, (20th June 2007)
- [3] Alain P Lamourelle and Douglas E Nelson, Ultra Low Sulfur-low Aromatic Diesel, www.digitalrefining.com/article/1000158, PTQ, Q3, (2001), 1.
- [۴] عابدی محمد، وحدانی غلامرضا، مقدم خورشید، بررسی اثر روش ساخت بر عملکرد کاتالیست گوگردزدایی از نفتا، *شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۲۶، ص. ۲۱، (۱۳۸۶).
- [5] Yoshimura Yuji, Catalysts for Ultra Deep Hydrodesulfurization and/or Aromatics Saturation of Middle distillates, 17th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia, 11-12, November (2007).
- [6] Naoyuki Kunisada, Zeoletic Support of HDS Catalysts for Deep Hydrodesulfurization to Achieve 10 ppm Sulfur Level, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. **48**(2), p. 502, (2003).
- [7] Marina Egorova, "Study of Aspects of Deep Hydrodesulfurization by Means of Model Reaction", Doctoral Thesis, Novosibirsk State University, Zurich, (2003).

- [8] Takashi Fujikawa, Hiroshi Kimura, Kazuyuki Kiriyama, Kazuhiko Hagiwara, Development of Ultra-Deep HDS Catalyst for Production of Clean Diesel Fuels, *Catalysis Today*, **111**, p. 188 (2006).
- [۹] شهره فاطمی و همکاران، بررسی سینتیکی و مقایسه فعالیت کاتالیست‌های هیدروتربیتینگ در فرایند گوگرد زدایی تیوفن در گازوئیل، نشریه دانشکده فنی دانشگاه تهران، (۲) ۳۵ (پیاپی ۷۲) (۱۳۸۰).
- [۱۰] شهره فاطمی و همکاران، مدل‌سازی سینتیکی واکنش گوگردزدایی دی بنزوتیوفن توسط الگوریتم ژنتیک، نشریه دانشکده فنی دانشگاه تهران، (۲) ۴۰ (پیاپی ۹۶)، ص. ۲۰۷ (۱۳۸۵).
- [۱۱] سعید شکری و همکاران، سینتیک واکنش گوگردزدایی عمیق هیدروژنی برای برش نفتی گازوئیل، شریف ویژه مهندسی مکانیک، ۲۵، ص. ۴۷ (۱۳۸۸).
- [12] Laredo G.C. et al, Inhibition Effects Observed between Dibenzothiophene and Carbazole During the Hydrotreating Process, *Applied Catalysis A: General*, **265**, p. 171 (2004)
- [13] Ajay Dalai, Stefan Sigurdson, John Adjaye, "Hydrotreating of Light Gas Oil Derived from Athabasca Bitumen Using Carbon Nanotube Supported NiMoS Catalysts: Influence of Pore Diameters", *Catalysis and Chemical Reaction Engineering*, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, (2009)
- [14] Massoth F.E. et al, Catalytic Functionalities of Supported Sulfides VI. The Effect of H₂S Promotion on the Kinetics of Indole Hydrogenolysis, *Journal of Catalysis*, **122**, p. 7 (1990).
- [15] Rodriguez M.A., Ancheyta J., Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and Hydrogenation of Aromatics (HAD) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater, *Energy & Fuels*, **18**, p. 769 (2004).
- [16] Murali C. et al, Trickle Bed Reactor Model to Simulate the Performance of Commercial Diesel Hydrotreating Unit, *Fuel*, **86**, p. 1176 (2007).
- [17] Hiroyuki Tominaga, Masatoshi Nagai, Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization on Clean/Sulfided β -Mo₂C(0 0 1) Based on Density Functional Theory-Cis- and Trans-2-Butene Formation at the Initial Stage, *Applied Catalysis A: General*, **343**(1-2), p. 95 (2008).
- [18] Huamin Wang, Enrique Iglesia, Mechanism and Site Requirements of Thiophene Hydrodesulfurization Catalyzed by Supported Pt Clusters, *Chem. Cat. Chem.*, **3**(7), p. 1166 (2011).
- [19] Hang Yu, Shuyuan Li, Guangzhou Jin, Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation of Diesel Distillate from Fushun Shale Oil, *Oil Shale*, **27**(2), p. 126 (2010).
- [20] Christian Botchwey, "Syntheses Characterization and Kinetics of Nickel-Tungsten Nitride Catalysts for Hydrotreating of Gas Oil", Doctoral Thesis, Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, Canada (2010).
- [21] Michela Medde, "Experimental Analysis and Modeling of Gasoil Hydrotreatment Process", Doctoral Thesis, University of Cagliari, Italy (2008).

- [22] Shyamal K.Bej, Ajay K.Dalai &John Adjaye., Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil, *Energy & Fuels*, **15**(2), p. 377 (2001).
- [23] Hans Korsten, Ulrich Hoffmann, Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors, *AIChE Journal*, **42**(5), p. 1350 (1996).