

سنتز نانوکاتالیست سه فلزی Ni-Mo-W روی پایه آلومینا به روش اولتراسوند -

همرسوبی جهت هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن

داریوش مقدم نژاد، سمیه اللهیاری*، نادر راحمی

مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۱/۰۹ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۹

چکیده

در این مطالعه نانوکاتالیست های سه فلزی نیکل-مولیبدن-تنگستن بر پایه آلومینا به روش اولتراسوند-همرسوبی با درصدهای مختلف تنگستن سنتز شد. خواص کاتالیستهای تهیه شده توسط آنالیزهای *FESEM*, *FTIR*, *BET*, *XRD* و *EDX* بررسی شد و در ادامه این کاتالیستها در فرایند هیدرودی-سولفوریزاسیون برای حذف تیوفن مورد ارزیابی قرار گرفتند. مقدار حذف تیوفن در کاتالیستهای سه فلزی حاوی تنگستن به $89/23\%$ رسید درحالی که این مقدار برای کاتالیست های دو فلزی بدون تنگستن تنها $66/72\%$ بود. در بین درصدهای مختلف تنگستن بیشترین مقدار حذف تیوفن و گزینش پذیری در کاتالیست های سه فلزی مربوط به کاتالیست حاوی 6% وزنی تنگستن مشاهده شد. کاتالیست سه فلزی نیکل-مولیبدن-تنگستن با 6% وزنی تنگستن دارای کریستال های بسیار کوچک اکسید فلزات و مورفولوژی همگنی از ذرات با اندازه بسیار کوچک با متوسط اندازه 13 نانومتر بود. مقایسه آنالیزها قبل و بعد از انجام فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون، وجود گوگرد بر روی سطح کاتالیست ها و تغییرات گروههای عاملی را اثبات کرد اما حالت بلوری کاتالیست سه فلزی کاملاً بدون تغییر ماند. فعالیت کاتالیست سه فلزی نیکل-مولیبدن-تنگستن با 6% وزنی تنگستن در زمانها و نسبت تیوفنهای مختلف بررسی شد و نتایج نشان داد با افزایش زمان واکنش و کاهش نسبت تیوفن مقدار حذف آلاینده گوگردی افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: هیدرودی سولفوریزاسیون، آلومینا، Ni-Mo-W، نانوکاتالیست، همرسوبی-اولتراسوند.

۱- مقدمه

وجود ترکیبات گوگردی در سوختها به ویژه سوختهای دیزل موجب مشکلات محیط زیستی فراوانی می شود. در حال حاضر روشهای مختلفی برای گوگردزدایی از سوخت دیزلی انجام میشود که میتوان به گوگردزدایی زیستی، گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی جذبی، گوگردزدایی استخراجی و گوگردزدایی آلکیلاسیون اشاره کرد. افزون بر روشهای ذکر شده هیدرودی-سولفوریزاسیون که یک فرایند کاتالیستی برای حذف ترکیبات گوگردی در حضور هیدروژن است نیز یکی از فرایندهای موفق پالایشگاهی در کاهش گوگرد می باشد. این فرایند برخلاف اغلب روشهای نام برده شده تک مرحله ای بوده و قادر به حذف گستره وسیعی از ترکیبات گوگردی میباشد. در تعیین میزان بازدهی فرایند هیدرودی سولفوریزاسیون، نوع کاتالیست، نوع ترکیب گوگردی، غلظت آلاینده گوگردی و متغیرهای عملیاتی مانند دما و فشار تاثیر قابل توجهی دارند. فاز فعال این فرایند

غالبا سولفید مولیبدن یا تنگستن به همراه تقویت کننده ای مانند سولفید نیکل یا کبالت است که بر روی پایه گاما آلومینا قرار دارند [۱، ۲]. پایه گاما آلومینا به دلیل خاصیت اسیدی، مقاومت حرارتی بالا، امکان توزیع مناسب فلزات فعال و سطح ویژه زیاد یکی از پایه های مناسب برای کاتالیستهای هیدرودی سولفوریزاسیون است [۳، ۴]. تحقیقات دهه های اخیر نشان داده است علاوه بر کاتالیستهای مرسوم دو فلزی که در آن یک فلز نقش فاز فعال و دیگری نقش تقویت کننده را دارد کاتالیست های پایه دار سه فلزی نه تنها عملکرد خوبی در هیدرودی سولفوریزاسیون دارند بلکه در مقایسه با کاتالیست دو فلزی با فلزات مشابه قادر به حذف مقدار بیشتری از ترکیبات گوگردی هستند [۵، ۶]. گرچه کاتالیستهای سه فلزی عملکرد خوبی از خود نشان داده اند اما از نظر پایداری در محیط واکنش دچار مشکلاتی هستند که بیشتر این مشکلات به دلیل عدم توزیع مناسب اجزاء تشکیل دهنده کاتالیست است. در این مقاله به کمک یک روش هیبریدی (روش همرسوبی در حضور امواج اولتراسوند)، کاتالیست سولفید شده نیکل-مولیبدن-تنگستن بر پایه آلومینا جهت فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون سنتز شد. در مواردی که تعداد اجزاء سازنده کاتالیست زیاد است حضور امواج پراثری از تجمع ذرات مشابه کنار هم جلوگیری کرده و توزیع مناسبی از اجزاء برقرار میکند. کاتالیست سه فلزی نیکل-مولیبدن-تنگستن با مقادیر مختلف تنگستن تهیه شد و با استفاده از آنالیزهای مختلف نظیر پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM)، جذب و باز جذب نیتروژن (BET) و تعیین گروههای عاملی (FTIR) مورد ارزیابی قرار گرفتند. تاثیر نسبت تیوفن در خوراک و زمان ماند واکنش نیز بر روی مقدار حذف تیوفن و انتخاب پذیری (نسبت بوتان به بوتن) مورد بررسی قرار گرفت. در پایان نیز کاتالیست مستعمل از نظر تغییرات ساختار بلوری، گروههای عاملی و تغییرات مورفولوژیک مورد آنالیز قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

گاما-آلومینا، آمونیوم هپتا مولیبدات چهار آبه، نیترات نیکل شش آبه و آمونیوم متا تنگستات چهار آبه، هیدروکسید آمونیوم، تیوفن و دکان از شرکت مرک تهیه شدند. هیدروژن به عنوان گاز همراه خوراک و سولفید هیدروژن و آرگون نیز جهت سولفیدی کردن کاتالیست ها از شرکت فنی اجمن^۱ امارات تهیه گردید.

۲-۲- تهیه کاتالیست

محلول نیکل-مولیبدن-تنگستن از حل کردن آمونیوم هپتا مولیبدات، نیترات نیکل و آمونیوم متا تنگستات (۱۲٪ وزنی مولیبدن و ۴٪ وزنی نیکل و مقادیر ۰، ۳، ۶ و ۹٪ وزنی تنگستن) در آب مقطر تهیه شد. سپس این محلول و محلول رقیق هیدروکسید آمونیوم به دوغاب از پیش تهیه شده گاما-آلومینا اضافه گردید. این عمل در محدوده pH بین ۷ تا ۸ و دمای بین ۷۰ تا ۹۰ °C

^۱ Ajman

۸۰ تحت امواج اولتراسوند با توان ۹۰ وات در دستگاه SONOPULS HD 3200 انجام شد. محلول ته نشین شده پس از فیلتراسیون و شستشو به مدت ۱۲ ساعت در دمای 110°C خشک و سپس در دمای 550°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. برای افزایش فعالیت و گزینش پذیری، کاتالیست ها باید سولفیدی شوند. برای این کار کاتالیستهای اکسیدی تحت جریان گاز هیدروژن و سولفید هیدروژن با درصد حجمی ۱۰/۹۰ در فشار اتمسفر قرار گرفته و دمای آنها از دمای اتاق تا دمای 400°C با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه افزایش یافته و به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداری شد.

۲-۳- خصوصیت سنجی کاتالیستها

ویژگیهای بلوری نانوکاتالیست ها با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس بوسیله دستگاه Siemens D5000 مورد بررسی قرار گرفت. سطح ویژه نانوکاتالیست ها با استفاده از جذب و دفع همدمای نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین با استفاده از دستگاه ChemBET3000 اندازه گیری شد. مورفولوژی، اندازه ذرات و ساختار آنها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل HITACHI مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین گروه های عاملی روی سطح ذرات از دستگاه اسپکترومتر UNICAM استفاده شد.

۲-۴- آزمون راکتوری کاتالیست

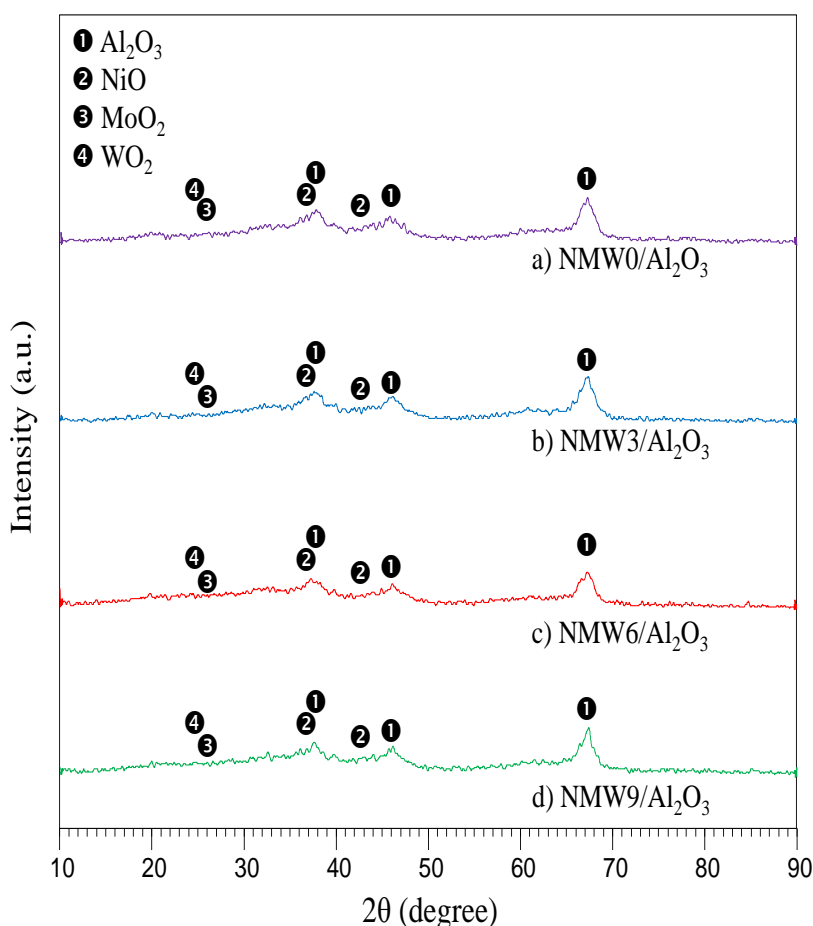
در راکتور همزن دار مورد استفاده برای فرآیند که یک بالن سه دهانه ساخته شده از جنس پیرکس بود، ۰/۲ گرم نانوکاتالیست به 30 cm^3 حلال دکان حاوی تیوفن با ۱٪ وزنی به عنوان مدل ترکیبات گوگردی ریخته شد. هیدروژن از میان راکتور با دبی $20\text{ cm}^3/\text{min}$ عبور داده شد. واکنش تحت فشار اتمسفری و در دمای 160°C به مدت ۲ ساعت انجام شد. ترکیب درصد و گزینش پذیری خوراک و محصولات توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی مدل GC-Mass thermo finnigan مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. فعالیت به معنای درصد حذف تیوفن نسبت به مقدار اولیه و انتخاب پذیری به معنای نسبت بوتان به بوتن تولید شده میباشد.

۳-۱- بررسی خواص کاتالیست

۳-۱-۲- آنالیز XRD

در شکل ۱ الگوهای XRD نانوکاتالیست های NiMoW بر پایه آلومینا با درصدهای مختلف تنگستن (قبل از سولفیدی شدن) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود پیک های موجود در $45/7$ ، $37/6$ و $2\theta=66/7$ نشان دهنده حضور گاما-آلومینا (00-004-0875) میباشد. گاما آلومینا مشاهده شده حالت بلوری شدیدی ندارد و در هر چهار کاتالیست مشابه است. در نمونه XRD مشاهده شده پیک هایی که بیانگر وجود MoO_2 (01-078-1070)، WO_2 (00-002-0414) یا NiO (01-075-0269)

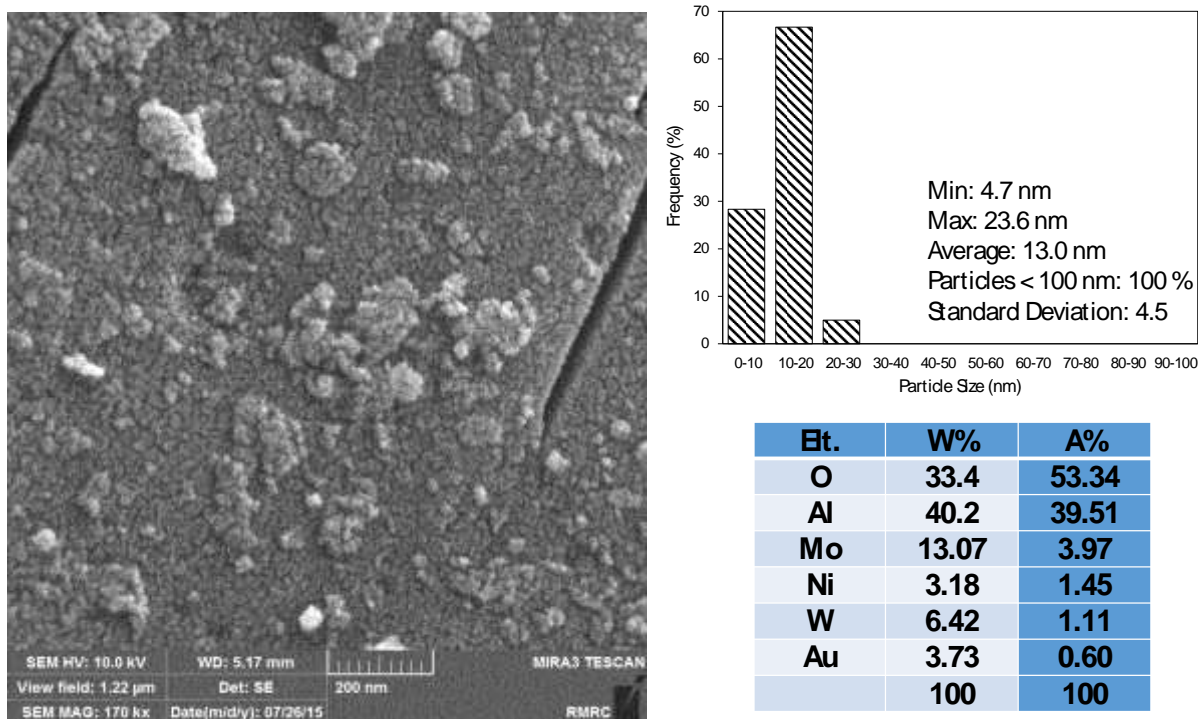
باشد مشاهده نشد. این موضوع بیانگر حالت آمورف و پخش گسترده یا اندازه های بسیار کوچک این بلورها میباشد که در هر حالت نمایانگر تقابل خوب آنها با پایه و زیاد بودن تعداد سایتهای فعال در واحد سطح میباشد. حتی با افزایش مقدار تنگستن به ۹٪ وزنی تغییری در پیکهای مشاهده شده بویژه پیکهای مربوط به اکسید تنگستن مشاهده نشد که نشان دهنده این مطلب است که حتی در مقادیر نسبتا زیاد تنگستن رشد بلور یا کلوخه شدن بلورهای اکسید تنگستن مشاهده نمیشود و ذرات فاز فعال همچنان توزیع زیادی دارند. به نظر میرسد حضور نیکل و مولیبدن به عنوان یک فاصله دهنده مانع از رشد بلور یا جمع شدن ذرات تنگستن شده است. به علاوه آلومینا تقابل خوبی با ذرات فاز فعال برقرار میکند بدین ترتیب که ذرات تنگستن را در بر گرفته و مانع از حرکت آنها به سمت هم میشود. ایجاد کلوخه یا رشد بلورهای تنگستن سطح ویژه این ذرات را کاهش داده و میزان مشارکت آنها را در فرایند کاتالیستی کاهش میدهد.



شکل ۱ الگوهای XRD نانوکاتالیست های Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با درصد های مختلف تنگستن

۳-۱-۲ آنالیز FESEM/EDX

تصویر FESEM کاتالیست NiMoW بر پایه آلومینا با ۶ درصد وزنی در شکل ۲ آمده است. توزیع ذرات بر روی سطح این نانوکاتالیست نسبتاً یکنواخت بوده، بطوریکه ذرات به صورت همگن در اندازه های کمتر از ۳۰ نانومتر بر روی سطح پخش شده اند که این امر می تواند به دلیل استفاده از اولتراسوند حین رسوب ذرات فلزی باشد. در کنار ذرات پراکنده کلوخه های منظمی نیز از ذرات در تصویر FESEM مشاهده میشود. توزیع اندازه ذرات که در شکل ۲ نشان داده شده است نشان میدهد متوسط اندازه ذرات ۱۳ نانومتر میباشد. در شکل ۲ جدول درصد جرمی و اتمی عناصر بدست آمده از آنالیز EDX نمونه کاتالیست NiMoW بر پایه آلومینا با ۶٪ وزنی نیز نمایش داده شده است. این اطلاعات وجود همه عناصر در سنتز نانوکاتالیست ها را تایید می کند. نمونه مورد مطالعه هنوز سولفیده نشده و عدم مشاهده گوگرد در آنالیز عنصری به این دلیل است. اعداد گزارش شده تطابق خوبی با استوکیومتری در نظر گرفته شده حین سنتز دارند.



شکل ۲ تصاویر FESEM و طیف EDAX نانوکاتالیست Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با ۶ درصد وزنی تنگستن

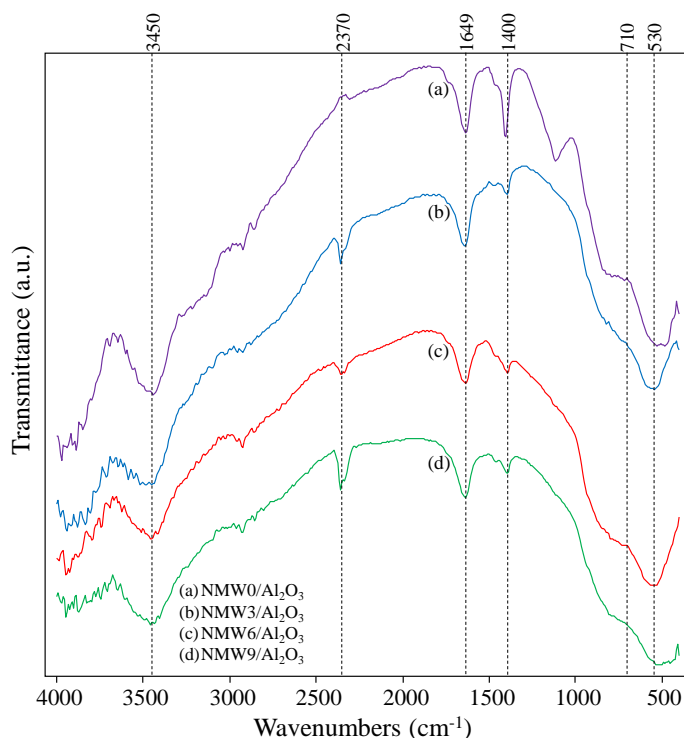
۳-۱-۳ آنالیز BET

سطح ویژه محاسبه شده برای کاتالیست های NiMoW بر پایه گاما-آلومینا با درصدهای مختلف تنگستن به ترتیب ۱۴۱، ۱۳۸، ۱۳۵ و $131 \text{ m}^2/\text{g}$ برای کاتالیستهای با ۰٪، ۳٪، ۶٪ و ۹٪ تنگستن به دست آمد. نتایج حاکی از کاهش سطح ویژه کاتالیست ها با افزایش یافتن مقدار تنگستن بر روی پایه کاتالیست می باشد. اما در مقایسه با موارد مشابه که مقدار کاهش سطح در اثر ورود ماده جدید بسیار محسوس میباشد، این کاهش سطح شدید نیست که این امر به دلیل استفاده از امواج

اولتراسوند در سنتر کاتالیست ها می باشد. کاهش سطح در نانوکاتالیست ها با تلقیح فلز جدید به دلیل ورود فلز به داخل حفرات پایه و از دسترس خارج شدن برخی حفرات آن میباشد. هر چه ذرات رسوب یافته بزرگتر باشند انسداد حفرات پایه شدیدتر شده و سطح ویژه نهایی کم میشود. استفاده از امواج اولتراسوند در تهیه نانوکاتالیست ها موجب تشکیل ذرات کوچکتر با پراکندگی زیاد درون حفرات پایه میشود که کاهش سطح ملایمتری را ایجاد میکند.

۳-۱-۲ آنالیز FTIR

طیف مربوط به نتایج FTIR نانوکاتالیست های NiMoW بر پایه گاما-آلومینا با مقادیر مختلف تنگستن در محدوده cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ در شکل ۳ نشان داده شده است. باندهای IR در 1640 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} بیانگر پیوند کششی گروه هیدروکسیل بوده که وجود آب سطحی جذب شده در سطح کاتالیست را تایید می کند [۷-۱۱]. پیک های اصلی کاتالیست ها با اضافه شدن تنگستن بدون تغییر باقی می ماندند. باند مربوط به 1100 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات Al-O [۱۲] در پایه نانوکاتالیست دو فلزی است که با افزوده شدن تنگستن این پیک ناپدید شده است. پیکهای ناحیه کمتر از 1000 cm^{-1} مربوط به اکسیدهای فلزی هستند [۱۳] که تفاوت آشکاری بین آنها با افزایش مقدار تنگستن مشاهده نمیشود. این نتیجه با آنچه در XRD این نمونه ها مشاهده شد مطابقت دارد. پیک در محدوده 2370 cm^{-1} مربوط به دی اکسید کربن سطحی است که در همه نمونه ها مشاهده میشود. پیک ناحیه 1400 cm^{-1} نیز مربوط به پیوند C-C و C=O است [۱۴] که با افزوده شدن مقدار تنگستن کاهش مییابد.

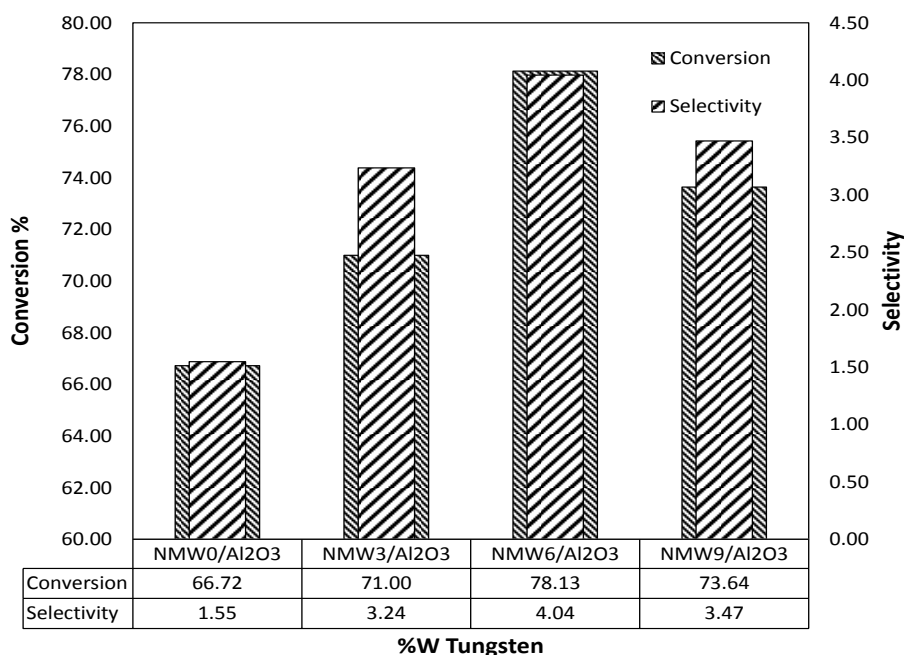


شکل ۳ طیف FTIR نانوکاتالیست های Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با درصدهای مختلف تنگستن

۳-۲- بررسی عملکرد نانوکاتالیست ها در هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن

۳-۲-۱- بررسی تاثیر مقدار تنگستن

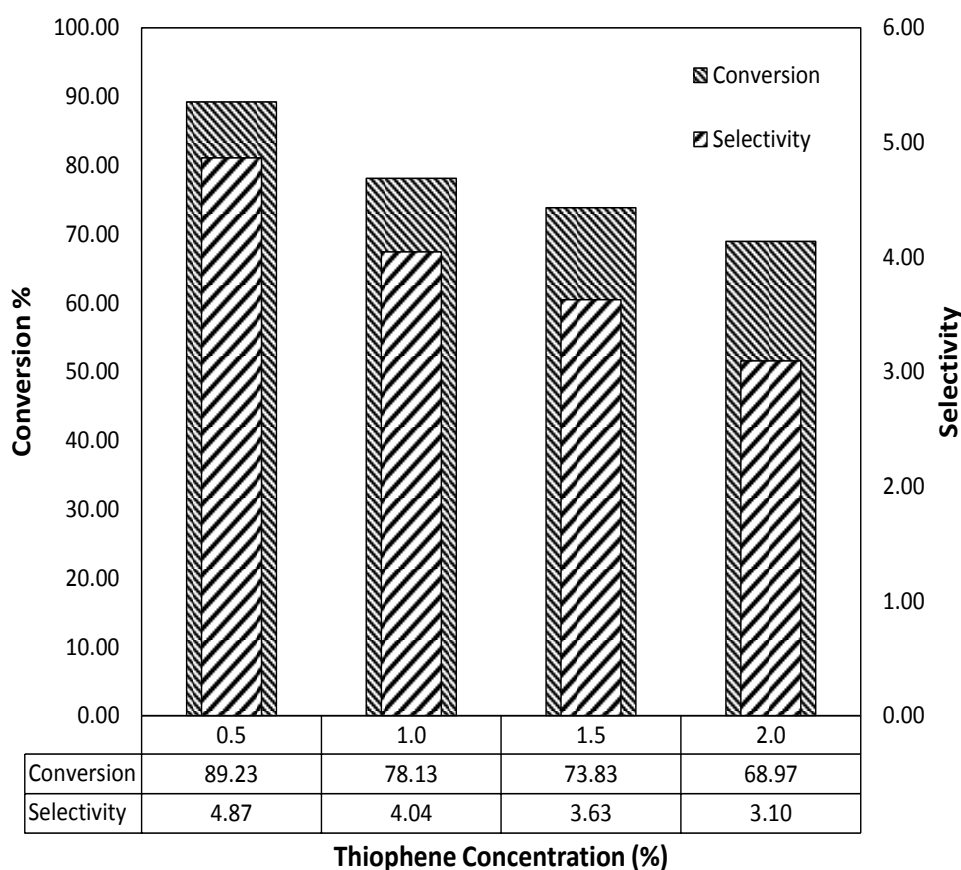
در شکل ۴ تاثیر افزودن تنگستن بر عملکرد نانوکاتالیست های NiMoW بر پایه گاما-آلومینا برای فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون نشان داده شده است. فعالیت و گزینش پذیری نانوکاتالیست های حاوی تنگستن بیشتر از نانوکاتالیست های بدون تنگستن می باشد. با اضافه شدن مقدار تنگستن از ۳٪ تا ۶٪ وزنی، درصد تبدیل تیوفن و گزینش پذیری کاتالیست ها افزایش می یابد اما زمانی که مقدار تنگستن در کاتالیست از ۶٪ وزنی بیشتر می شود (۹٪) فعالیت و گزینش پذیری کاهش می یابد. طبق محاسبات انرژی واکنش هیدرودی سولفوریزاسیون برای ذرات تنگستن و مولیبدن، ذرات تنگستن تمایل بیشتری به تشکیل ساختار نوع اول در مقایسه با ذرات مولیبدن دارند [۱۵]. لذا می توان دریافت پیوند اکسید تنگستن با آلومینا قوی تر از اکسید مولیبدن با آلومینا می باشد. پیوند قوی فلز و پایه از تجمع ذرات و از دست رفتن سطح چنان که در آنالیز BET مشاهده شد جلوگیری میکند. از طرفی مولیبدن به دلیل عدم تقابل قوی زودتر و بیشتر سولفیدی میشود. بنابراین وجود مولیبدن و تنگستن با هم این برهمکنش ها را تنظیم نموده و ساختار کاتالیست نهایی را بهبود می بخشد. از طرفی میزان این فلزات بسیار مهم بوده و می تواند بر قطبی بودن ترکیب تاثیر بگذارد. تیوفن ماده غیر قطبی است و روی یک کاتالیست غیر قطبی جذب بهتری خواهد داشت. عملکرد کاتالیست نشان می دهد نانوکاتالیست حاوی ۶ درصد وزنی تنگستن بهترین برهمکنش را در میان کاتالیست های مورد مطالعه داشته و گزینش پذیری و فعالیت آن بیشتر است. اضافه کردن مقدار بیشتر تنگستن برهمکنش و قطبیت را افزایش داده و در نتیجه عملکرد کاتالیستی کاهش یابد.



شکل ۴) عملکرد نانوکاتالیست های Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با درصد های مختلف تنگستن در هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن

۳-۲-۲ بررسی تاثیر نسبت تیوفن در سوخت

تاثیر غلظت تیوفن در خوراک در فرآیند هیدرو دی سولفوریزاسیون بررسی شد و در شکل ۵ درصد تبدیل تیوفن و گزینش پذیری نشان داده شد. بهترین درصد تبدیل و گزینش پذیری مربوط به غلظت تیوفن ۰/۵ درصد وزنی بوده که به ترتیب برابر ۸۹٪ و ۴/۸ می باشد. این موضوع بیانگر این است که در غلظتهای کم توانایی کاتالیست در جذب تیوفن و در نتیجه حذف آن به میزان قابل توجهی زیاد است که احتمالاً به دلیل فراهم بودن یک فضای باز و در دسترس روی سطح کاتالیست برای جذب تیوفن است. با افزایش غلظت احتمال مسدود شدن حفرات کاتالیست، ممانعت فضایی یا عدم جذب به دلیل دافعه بین مولکولهای تیوفن چسبیده به سطح با تیوفنهای موجود در فاز مایع مطرح است. با افزایش غلظت تیوفن، درصد تبدیل و گزینش پذیری کاهش می یابد.

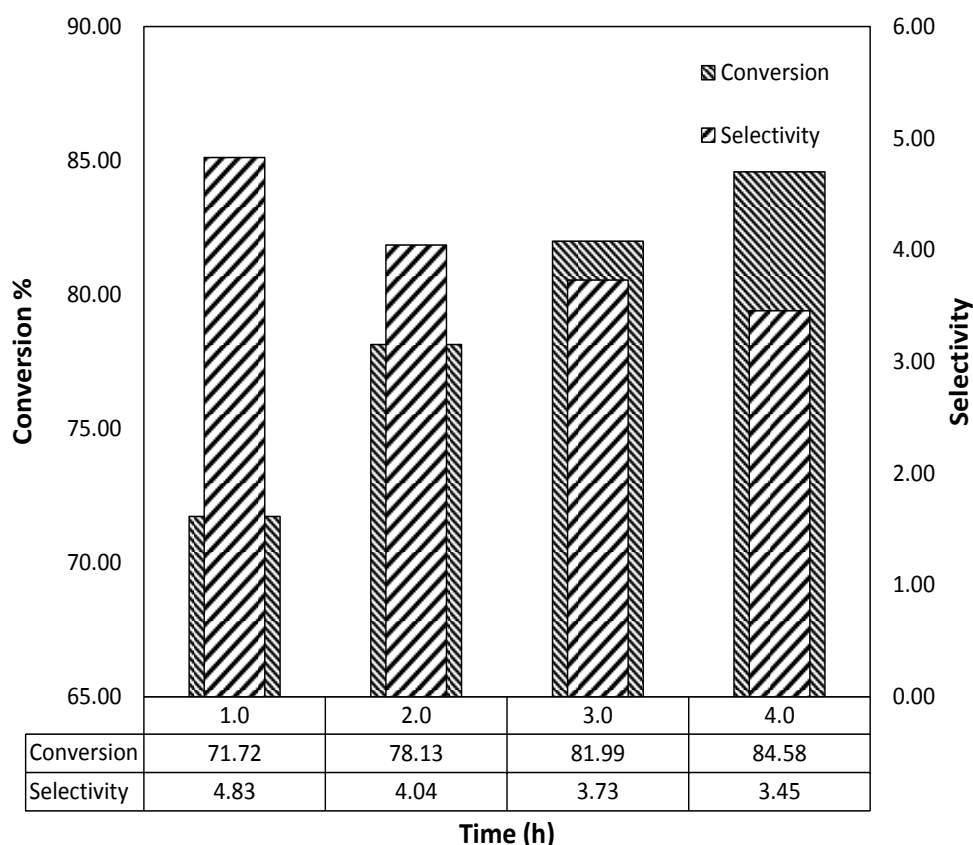


شکل ۵) عملکرد نانوکاتالیست های Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با ۶٪ وزنی تنگستن در غلظت های مختلف تیوفن

۳-۲-۳ بررسی فعالیت و انتخاب پذیری کاتالیست در گذر زمان

فعالیت و گزینش پذیری نمونه های NiMoW با ۶٪ وزنی تنگستن بر پایه گاما-آلومینا در زمان های واکنش ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت بررسی شد. همان طور که در شکل ۶ مشخص است بهترین عملکرد کاتالیستی و درصد تبدیل مربوط به زمان واکنش

۴ ساعت می باشد که نشان می دهد فعالیت کاتالیست با بیشتر شدن زمان واکنش افزایش می یابد. این بدان معناست که با طولانی شدن زمان واکنش تیوفن فرصت کافی برای واکنش با هیدروژن یافته است. گزینش پذیری محصولات بر خلاف درصد تبدیل با بیشتر شدن زمان واکنش کاهش می یابد. احتمالاً محصولات مطلوبی که گزینش پذیری کاتالیست بر مبنای آنها تعریف شده است با افزایش زمان ماند شروع به واکنش با هم کرده و در نتیجه گزینش پذیری کاهش می یابد.

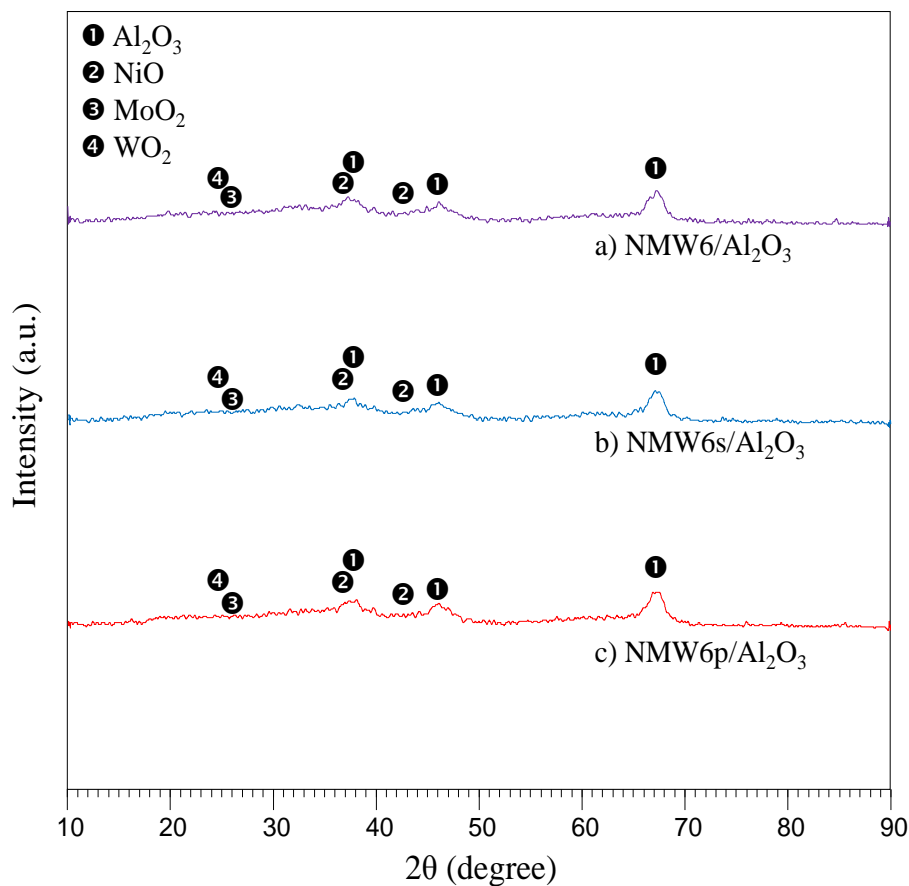


شکل ۷) عملکرد ناتوکاتالیست Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با ۶٪ درصد وزنی تنگستن در زمانهای مختلف

۳-۲-۴ خصوصیت سنجی نانوکاتالیست های مستعمل

۳-۲-۴-۱ آنالیز XRD

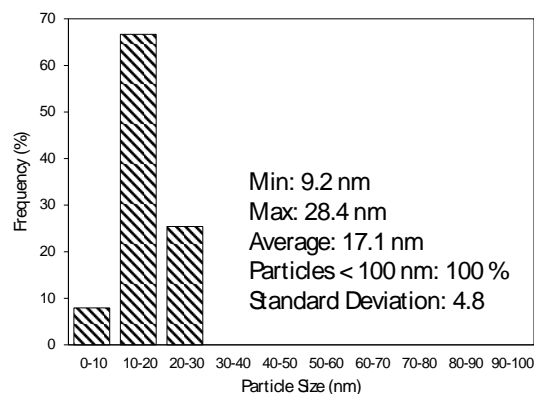
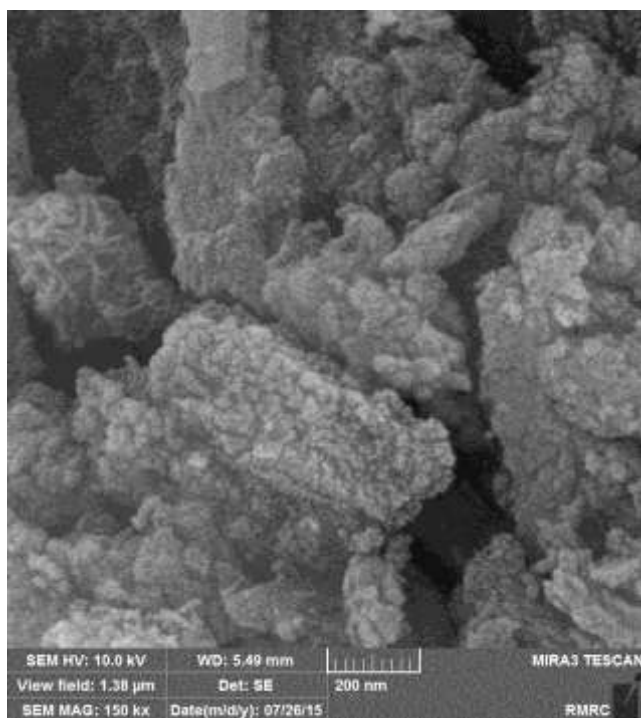
الگوی XRD کاتالیست های حاوی ۶ درصد وزنی تنگستن قبل و بعد از واکنش در شکل ۸ نشان دهنده عدم تغییر ساختار بلوری این کاتالیست بعد از سولفیده شدن و بعد از هیدرو دی سولفوریزاسیون است. هیچ فاز بلوری مربوط به گوگرد به ساختار کاتالیست اضافه نشده است که نشان دهنده حضور گوگرد به صورت آمورف در ساختار کاتالیست است.



شکل ۸) الگوی XRD نانوکاتالیست Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با ۶٪ وزنی تنگستن قبل از هیدرودی سولفوریزاسیون، بعد از گوگرد زنی و بعد از هیدرودی سولفوریزاسیون

۳-۲-۴-۲ آنالیز FESEM

شکل ۹ تصویر FESEM، توزیع اندازه ذرات و جدول EDAX نانوکاتالیست NiMoW بر پایه گاما-آلومینا با ۶ درصد وزنی تنگستن را بعد از سولفیداسیون و واکنش HDS نشان میدهد. پس از واکنش اندازه ذرات به طور محسوسی افزایش پیدا کرده و متوسط اندازه ذرات به ۱۷/۱ نانومتر افزایش یافته است. کلوخه های ذرات نیز در تصویر به صورت واضح مشاهده میشوند. این بدان معناست که ضعیف بودن تقابل بین فلز و آلومینا گرچه سولفیدی شدن کاتالیست را آسان میکند اما منجر به تشکیل کلوخه ذرات کاتالیستی میشود. آنالیز EDAX نیز حضور گوگرد را بر روی سطح کاتالیست پس از هیدرودی سولفوریزاسیون تایید میکند. درصد جرمی و اتمی عناصر مشاهده شده تطابق خوبی با استوکیومتری سنتز دارد.

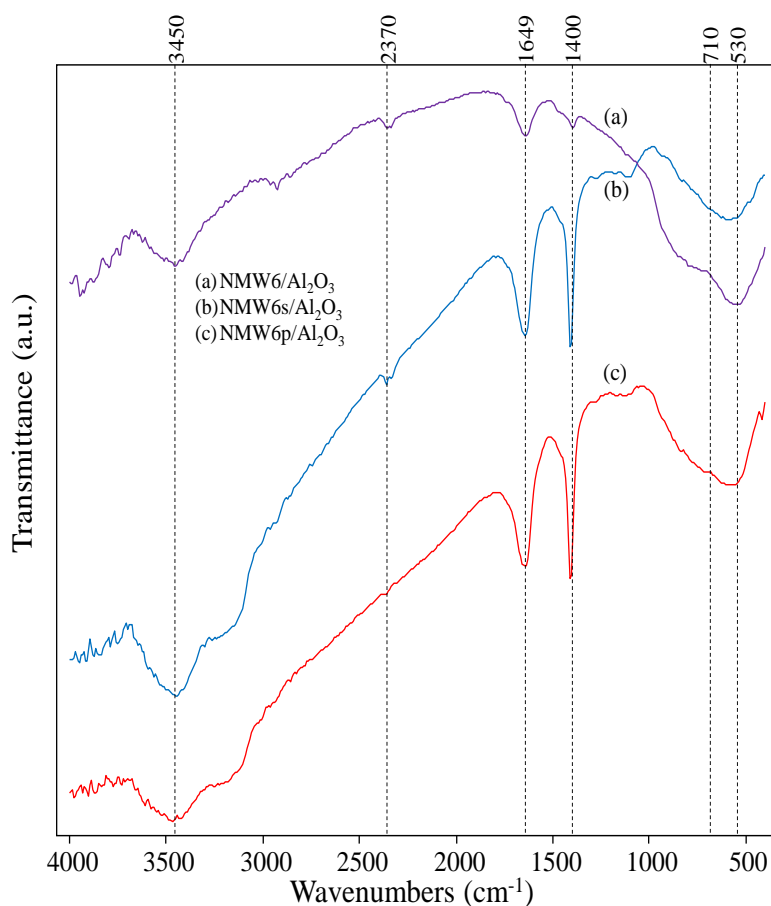


El.	W%	A%
O	34.9	54.95
Al	39.2	37.98
S	0.64	0.50
Mo	10.81	3.24
Ni	3.28	1.47
W	5.40	0.92
Au	5.77	0.92
	100	100

شکل ۹) تصاویر FESEM و نتیجه EDAX ناتوکاتالیست Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با ۶٪ وزنی تنگستن بعد از هیدرودی سولفوریزاسیون

۳-۲-۴-۳ آنالیز FTIR

در شکل ۱۰ آنالیز FTIR نانوکاتالیست NiMoW بر پایه گاما-آلومینا با ۶ درصد وزنی تنگستن بعد از سولفیداسیون و واکنش HDS نشان داده شده است. طبق شکل، شدت پیک های گروههای هیدروکسیل (۱۶۴۰ و ۳۴۵۰) بعد از انجام واکنش کاهش یافته است. گروههای هیدروکسیل به فلزات فاز فعال متصل بوده و آبهای روی سطح کاتالیست را تشکیل میدهند. با انجام واکنش و جذب تیوفن تجمع ذرات طبق آنچه در FESEM مشاهده میشود در کاتالیست رخ میدهد. پس سطح فلزات فعال کاهش یافته و در نتیجه مقدار گروههای هیدروکسیل رو به کاهش میگردد.



شکل ۱۰) طیف FTIR نانوکاتالیست Ni-Mo-W روی پایه آلومینا با ۶ درصد وزنی تنگستن قبل از هیدرودی سولفوریزاسیون، بعد از گوگرد زنی و بعد از هیدرودی سولفوریزاسیون

۳-۲-۴ مقایسه با کارهای دیگر

مقایسه با کارهای مشابه انجام گرفته در جدول ۱ نشان میدهد همانطور که ادعا شد کاتالیست سنتز شده در این مقاله کارایی مطلوبی در حذف ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مایع داشته و فعالیت آن قابل مقایسه با کاتالیستهای گزارش شده در مراجع است.

جدول ۱ مقایسه کارایی کاتالیست سنتز شده با کاتالیستهای معرفی شده در مراجع

ردیف	نام کاتالیست	روش سنتز	درصد حذف	مرجع
۱	NiMoW/SiO ₂	همرسوبی	۸۰	[16]
۲	NiMoW/SBA-15	تلقیح	۸۸	[17]
۳	CoNiMo/Al ₂ O ₃	تلقیح	۹۸	[18]
۴	CoMo/CNT	تلقیح	۷۳/۵	[19]
۵	B-CoMo/Alumina	تلقیح	۹۸	[20]
۶	NiMo/MWCNT	پلاسم-همرسوبی	۱۰۰	[21]
۷	NiMoW/Al ₂ O ₃	اولتراسوند-همرسوبی	۸۹/۲۳	کار حاضر

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که اضافه کردن تنگستن به کاتالیست NiMo بر پایه آلومینا عملکرد نانوکاتالیست را بهبود بخشیده بطوریکه کاتالیست حاوی ۶٪ وزنی تنگستن بهترین فعالیت و گزینش پذیری را در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون داشت. در این کاتالیست ذرات فلزی به شکل آمورف توزیع یافته اند و متوسط اندازه ذرات ۱۳ نانومتر و توزیع آنها همگن است. افزایش مقدار تنگستن به بیش از ۶٪ وزنی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست را کاهش داد. با طولانی شدن زمان واکنش فعالیت کاتالیست NiMoW حاوی ۶٪ وزنی تنگستن بهبود یافت اما گزینش پذیری رو به کاهش نهاد. در غلظتهای زیاد تیوفن نیز به دلیل عدم موازنه (ثابت ماندن سایت های فعال اما افزایش مقدار واکنش دهنده ها) فعالیت کاتالیست کاهش یافت. بعد از انجام واکنش گرچه تغییری در حالت بلوری کاتالیست رخ نداد اما آشفستگی و بی نظمی همراه با کلوخه شدن ذرات در تصاویر FESEM مشهود بود. همچنین در اثر کلوخه شدن ذرات مقدار گروه های هیدروکسیل روی این ذرات فلزی نیز کاهش یافته است.

۵- مراجع

- [1] S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **291** (2008) 30.
- [2] E. Soghrati, M. Kazemeini, A.M. Rashidi, K.J. Jozani, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45** (2014) 887.
- [3] C. Li, B. Shi, M. Cui, H.-y. Shang, G.-h. Que, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **35** (2007) 407.
- [4] H. Topsøe, B.S. Clausen, *Applied Catalysis*, **25** (1986) 273.
- [5] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, K. Al-Dolama, Performance comparison of alumina-supported Ni-Mo, Ni-W and Ni-Mo-W catalysis in hydrotreating vacuum residue, *Fuel*, **77** (1998) 787.
- [6] H. Nava, F. Pedraza, G. Alonso, *Catalysis Letters*, **99** (2005) 65.
- [7] N. Rahemi, M. Haghghi, A.A. Babaluo, S. Allahyari, M.F. Jafari, *Energy Conversion and Management*, **84** (2014) 50.
- [8] N. Rahemi, M. Haghghi, A.A. Babaluo, M.F. Jafari, S. Allahyari, *Catalysis Science & Technology*, **3** (2013) 3183.
- [9] N. Rahemi, M. Haghghi, A.A. Babaluo, M.F. Jafari, S. Khorram, *Journal of Applied Physics*, **114** (2013) 094301.
- [10] M. Bahman, H. Mohammad, A. Erfan, *J. Of Applied Chemistry*, **39** (1395) 65, in Persian.
- [11] Kh. T. Saeed, H. Mohammad, A. Mozaffar, A. Hossein, *J. Of Applied Chemistry*, **30** (1393) 89, in Persian.

- [12] M. Morán-Pineda, S. Castillo, T. López, R. Gómez, B. Cordero, O. Novaro, *Applied Catalysis B: Environmental*, **21** (1999) 79.
- [13] N. Rahemi, M. Haghghi, A.A. Babaluo, M.F. Jafari, S. Khorram, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (2013) 16048.
- [14] S. Allahyari, M. Haghghi, A. Ebadi, S. Hosseinzadeh, H. Gavam Saeedi, *Reac Kinet Mech Cat*, **112** (2014) 101.
- [15] Y.V. Joshi, P. Ghosh, M. Daage, W.N. Delgass, *Journal of Catalysis*, **257** (2008) 71.
- [16] D. Liu, L. Liu, G. Li, C. Liu, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **19** (2010) 530.
- [17] J.A. Mendoza-Nieto, O. Vera-Vallejo, L. Escobar-Alarcón, D. Solís-Casados, T. Klimova, *Fuel*, **110** (2013) 268.
- [18] S. Badoga, A. Ganesan, A.K. Dalai, S. Chand, *Catalysis Today*, **291** (2017) 160.
- [19] M.I. Mohammed, A.A. Abdul Razak, M.A. Shehab, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **42** (2017) 1381.
- [20] T.A. Saleh, S.A. Al-Hammadi, A.M. Al-Amer, *Process Safety and Environmental Protection*, **121** (2019) 165.
- [21] S. Ashenaean, M. Haghghi, N. Rahemi, *Advanced Powder Technology*, **30** (2019) 502.