

## مروری بر فرایند گوگردزدایی هیدروژنی با استفاده از کاتالیزورهای کبالت و مولیبدن بر پایه آلومینا

منصوره زارعزاده مهریزی<sup>1\*</sup>، اعظم رحیمی<sup>2</sup>

<sup>1</sup>دکتری شیمی معدنی، محقق دوره پسادکتری، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

<sup>2</sup>دکتری شیمی معدنی، استاد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: 95/9/12 پذیرش: 96/4/19

### چکیده

کاتالیزورهای تجاری گوگردزدایی هیدروژنی، از آلومینا به عنوان پایه و سولفیدهای مولیبدن به عنوان جزء فعال و کبالت (نیکل) به عنوان پیش‌برنده تشکیل می‌شوند. خواص فیزیکی پایه (مساحت سطح، حجم و قطر حفرات)، برهم‌کنش فلز-پایه و قدرت اسیدی پایه از عوامل مؤثر روی کارایی کاتالیزورند. پایه‌هایی با حفرات بزرگ‌تر در گوگردزدایی خوراک‌های سنگین کارایی و طول عمر کاتالیزور را افزایش می‌دهد. در فاز فعال کاتالیزور، فلزات برهم‌کنش کمی با سطح دارند. استفاده از عوامل کی‌لیت‌ساز یکی از راه‌هایی است که از تشکیل فاز غیرفعال فلزات روی پایه آلومینا جلوگیری کرده و کارایی کاتالیزور را افزایش می‌دهد. افزودنی‌هایی مانند فسفر و بور در مجاورت آلومینا می‌توانند به بهبود قدرت اسیدی کاتالیزور، کاهش برهم‌کنش فلزات فعال با پایه و در نتیجه افزایش کارایی کاتالیزور منجر شوند. در این مقاله مروری، ضمن بحث درباره اهمیت فرایند گوگرد زدایی هیدروژنی، انواع فازهای کاتالیزوری و همچنین پارامترهای مؤثر بر فعالیت کاتالیزور بررسی می‌شوند.

**کلمات کلیدی:** گوگردزدایی هیدروژنی، آلومینا، مولیبدن، کبالت، نیکل

### مقدمه‌ای بر فرایند گوگردزدایی

ترکیبات گوگرددار موجود در سوخت وسایل حمل و نقل، سبب آلودگی شدید جوی می‌شوند [1]. با سوختن این ترکیبات گوگرددار گاز  $SO_x$  تولید شده که منجر به تولید باران اسیدی و تخریب محیط‌زیست می‌گردد. علاوه بر این،  $SO_x$  کاتالیزورهای تعبیه شده در آگروز وسایل نقلیه را که برای بهبود خروجی آگروزها منظور شده‌اند مسموم می‌کند. براین اساس، استفاده از سوخت‌هایی با حداقل مقدار گوگرد به دلیل قوانین زیست

\*M.Zarezadeh@ippi.ac.ir

محیطی در سال‌های اخیر اجباری شده است. حداکثر میزان گوگرد در سوخت دیزلی در امریکا از سال 2006، به مقدار  $15 \text{ppm}^1$  [2] کاهش یافته است و این میزان از سال 2009 در اروپا به  $10 \text{ppm}$  [3] رسیده است. برای تولید سوخت‌هایی متناسب با استانداردهای وضع شده، گوگردزدایی هیدروژنی عمیق ترکیبات نفتی یک موضوع بسیار مهم در فرایندهای پالایشگاهی نفت است [4].

با توجه به وضع استانداردهای سخت‌گیرانه در گازهای خروجی از وسایل نقلیه موتوری، لازم است ویژگی‌های جدیدی نیز برای سوخت‌های موتوری در نظر گرفته شود. تولید سوخت بر اساس مقررات وضع شده، نیازمند کاتالیزورهای مؤثر در فرایند تصفیه هیدروژنی (HDT)<sup>2</sup> است [5].

کاتالیزورهای تصفیه هیدروژنی از نظر کاربردی و بنیادی در چند دهه اخیر به دلیل کاربرد بسیار مهم آنها در بهبود کیفیت برش‌های نفت خام نیز اهمیت جهانی یافته‌اند. فناوری‌های پیشرفته برای فرایندهای هیدروژنی ته‌ماندها<sup>3</sup> امروزه بسیار ضروری‌اند [6]. بخش سنگین نفت، دارای مقادیر زیادی گوگرد و آلودگی‌های دیگری است که باید تا حدی قبل از فرایندهای بعدی حذف گردند. تبدیل هیدروژنی نفت سنگین به ترکیبات ارزشمند یک فرایند بسیار مهم در صنعت نفت است که به کاتالیزورهای تصفیه هیدروژنی خاصی برای گوگردزدایی خوراک و حذف آلاینده‌ها نیاز دارد [7]. فرایند هیدروژنی کاتالیزوری شامل واکنش‌های متفاوت مانند فلززدایی هیدروژنی (HDM)<sup>4</sup>، گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)<sup>5</sup>، آسفالتن‌زدایی هیدروژنی (HDAs)<sup>6</sup> [8]، نیتروژن‌زدایی هیدروژنی (HDN)<sup>7</sup> و شکست هیدروژنی (HC)<sup>8</sup> [9] است که در این واکنش‌ها، مولکول‌های با وزن مولکولی بالا با کاتالیزور واکنش می‌دهند. از این دیدگاه، فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور در تبدیل برش‌های سنگین و خیلی سنگین نفتی به شدت توسط ساختار حفرات کاتالیزور معین می‌گردند [10]. افزایش در اندازه میانگین میان-حفره‌ها<sup>9</sup> از 3 به 20 نانومتر در پایه‌های آلومینا ظرفیت کاتالیزورها را برای حذف فلزات و گوگرد افزایش می‌دهد [8]. درشت-حفرگی<sup>10</sup> کاتالیزور همچنین طول عمر کاتالیزور را به ویژه در تبدیل نفت‌هایی با میزان بالایی از فلزات افزایش می‌دهد [11].

کاتالیزورهای صنعتی تصفیه هیدروژنی به طور معمول، ترکیبی از سولفید مولیبدن (تنگستن) به عنوان ترکیبات فعال و پیش‌برنده‌های کبالت (نیکل) اند که روی پایه آلومینا قرار گرفته‌اند. تنظیم قدرت اسیدی پایه به طور معمول، با وارد کردن یک افزودنی به گاما آلومینا مانند بور، فلئور، فسفر، سیلیس و زئولیت انجام می‌گیرد [12-13]. به طور معمول مشخص شده است که حضور گونه‌های اسیدی در آلومینا اثر مطلوبی روی خواص کاتالیزوری کاتالیزور دارد [14]. بنابراین، کنترل همزمان خواص اسیدی پایه و مکان‌های فعال فاز سولفید در بهینه‌سازی طراحی کاتالیزور بسیار مهم است. اثر ایجاد شده از طریق اصلاح

<sup>1</sup> Part per million

<sup>2</sup> Hydrotreatment

<sup>3</sup> Residue

<sup>4</sup> Hydrodemetallization

<sup>5</sup> Hydrodesulfurization

<sup>6</sup> Hydrodeasphaltenization

<sup>7</sup> Hydrodenitrogenation

<sup>8</sup> Hydrocracking

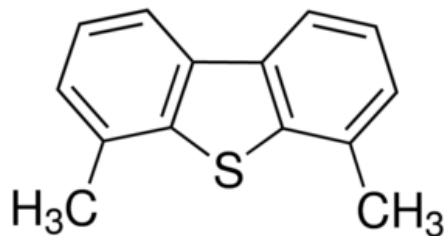
<sup>9</sup> Mesopore

<sup>10</sup> Macroporosity

مکان‌های اسیدی پایه می‌تواند ناشی از عواملی نظیر تغییر در توزیع و مورفولوژی فاز سولفید، تعدیل بر هم-کنش‌های پایه-سولفید، اصلاح عوامل کاتالیزوری به کمک اثر هم‌افزایی بین گونه‌های اسیدی و پیش-برنده‌های فعال کاتالیزور و یا درگیری مستقیم مکان اسیدی پایه باشد [15-18].

ترکیب فعال کاتالیزورهای تصفیه هیدروژنی متشکل از نانوذرات  $\text{MoS}_2$  است که اتم‌های نیکل و کبالت در گوشه‌ها و لبه‌های آنها قرار گرفته‌اند. این ذرات به اصطلاح فاز  $\text{Co(Ni)-Mo-S}$  را تشکیل می‌دهند [5].

در فرایند HDS به عنوان یک فرایند پالایشی، گوگرد موجود در ترکیبات آلی نفت به  $\text{H}_2\text{S}$  تبدیل می‌شود و سپس با استفاده از روش‌های دیگر مانند جداسازی با نیتروژن<sup>1</sup> از محصولات جدا می‌شود. گوگردزدایی هیدروژنی عمیق سوخت‌های دیزلی به منظور حذف ترکیبات گوگرددار که شامل مشتقات متراکم شده آلکیل دی بنزوتیوفن مانند 4-متیل دی بنزوتیوفن و به ویژه ۴،۶-دی متیل دی بنزوتیوفن (شکل 1) است، فرایندی بسیار سخت و چالش‌برانگیز است. واکنش‌پذیری گوگردزدایی بسیار پایین این ترکیبات ناشی از ممانعت‌های فضایی و عوامل الکترونی آنها در مقایسه با مشتقات آلکیل بنزوتیوفن و تیوفن است [19].



شکل 1. ساختار ۴،۶ دی متیل دی بنزوتیوفن

در صنعت پالایش نفت و از دیدگاه تجاری، تهیه و توسعه کاتالیزورهایی با فعالیت و پایداری بالاتر به منظور بهبود کارایی فرایند گوگردزدایی بسیار مورد توجه است. اثر پایدارکنندگی (توزیع اصلاح شده کبالت و مولیبدن با برهم‌کنش ضعیف بین فلز و سطح آلومینا) و همچنین فعالیت و گزینش‌پذیری مکان‌های فعال در کاتالیزورهای  $\text{CoMoS}$  یا  $\text{NiMoS}$  می‌تواند با تغییر خواص پایه مانند خواص فیزیکی (مساحت سطح و تخلخل) و شیمیایی (قدرت اسیدی) کنترل شود. همچنین از دیدگاه صنعتی، کاتالیزورهای  $\text{CoMo}$  یا  $\text{NiMo}$  با پایه آلومینا به لحاظ تشکیل آسان ناخوشه‌های پایدار  $\text{MoS}_2$ ، توزیع مناسب و نیز افزایش مکان-های فعال  $\text{CoMoS}$  ( $\text{NiMoS}$ ) بسیار مهم‌اند.

کارایی و فعالیت کاتالیزورهای گوگردزدایی هیدروژنی به شدت به خواص فیزیکی (مساحت سطح، حجم حفره، اندازه حفره) پایه‌شان وابسته‌اند [20].

استفاده از عوامل کی‌لیت‌ساز یا افزودنی‌هایی مانند فسفر و بور در مجاورت آلومینا می‌تواند به بهبود قدرت اسیدی کاتالیزور، کاهش برهم‌کنش فلزات فعال با پایه و نیز ایجاد یک ساختار چندلایه (Slab) بسیار فعال از  $\text{CoMoS}$  و یا  $\text{NiMoS}$  نوع دوم منجر شود و از این رو کارایی کاتالیزور را افزایش دهد [19]. در ادامه به بررسی اثر این پارامترها روی کارایی کاتالیزورهای گوگردزدایی هیدروژنی می‌پردازیم.

<sup>1</sup> Nitrogen stripping

## انواع فاز Co(Ni)-Mo-S

دو نوع فاز Co(Ni)-Mo-S در مقالات گزارش شده است [21]. فاز Co(Ni)-Mo-S نوع I که برهم کنش قوی بین پایه (ناشی از تشکیل پیوندهای Mo-Al-O) داشته و نیز به میزان ناچیز سولفید می‌شود. در نوع II از فاز Co(Ni)-Mo-S، ذرات کامل سولفید شده و فقط نیروهای وان دروالس آنها را روی سطح پایه نگه می‌دارند. فعالیت ویژه (تعداد اتم‌های Co در فاز Co-Mo-S) فاز نوع دوم به میزان قابل توجهی بیش تر از فعالیت فاز یک است. کاتالیزورهای پیشرفته فرایند تصفیه هیدروژنی سوخت دیزل، به دلیل غلظت بالای اجزای فعال (یک فاز پراکنده Co(Ni)-Mo-S نوع II) روی سطح آلومینا، بسیار مناسب‌اند. در روش‌هایی که ترکیب فعال از محلول حاوی گونه کی‌لیت حاصل می‌شود، ترجیحاً فاز فعال Co(Ni)-Mo-S نوع II، روی سطح پایه تشکیل می‌شود.

## اثر لیگاند کی‌لیت ساز در تعیین نوع فاز Co(Ni)-Mo-S

مطالعات بسیاری روی بهبود فعالیت کاتالیزورهای سولفیدی Co(Ni)Mo با استفاده از لیگاندهای کی‌لیت دهنده مانند: نیتربلوتری استیک، اتیلن دی آمین تترا استیک و سیکلوهگزادی آمین تترا استیک اسید، سیتریک و تیوگیلکولیک اسید انجام شده است. بر اساس نظر برخی محققان [22-23]، افزودنی‌های کی‌لیت دهنده به توزیع گونه‌های فعال روی پایه کمک می‌کنند و برهم کنش جزء فعال (Mo) و پیش برنده (Co) با پایه را کاهش می‌دهند تا فاز فعال سولفیدی نوع دوم تشکیل گردد. علاوه بر این، در حضور لیگاند کی‌لیت دهنده، سولفیددار کردن Co(Ni) در دمای بالاتر به طور هم‌زمان یا بعد از تشکیل سولفید مولیبدن آغاز می‌گردد. چنین فرایندی، احتمال نشست کبالت روی وجوه کناری سولفید مولیبدن را جهت تشکیل فاز فعال Co-Mo-S افزایش می‌دهد و احتمال جدانشینی Co به صورت فاز مجزا کاهش می‌یابد [5].

## اثر دمای تهیه کاتالیزورهای به دست آمده با استفاده از عوامل کی‌لیت ساز روی فعالیت کاتالیزور

گزارش شده است [23] که فعالیت بالاتر برای فرایند گوگردزایی هیدروژنی زمانی حاصل می‌شود که کاتالیزور تهیه شده با استفاده از لیگاندهای کی‌لیت‌ساز قبل از فرایند سولفید شدن، کلسینه نشده باشند. داده‌هایی خلاف این نیز در برخی مقالات در دسترس‌اند. کاتالیزور Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که با استفاده از CyDTA<sup>1</sup> به عنوان عامل کی‌لیت ساز تهیه شده بعد از کلسینه شدن، فعالیت بیش تری برای گوگردزایی هیدروژنی تیوفن دارد. از دی آمونیوم اتیلن دی آمین تترا استات (diA-EDTA) به عنوان عامل کی‌لیت ساز برای آماده سازی کاتالیزورهای تجاری HDT شامل کبالت و مولیبدن بر پایه آلومینا استفاده می‌شود. زمانی که از کاتالیزور به دست آمده در مراحل تهیه، بدون خشک کردن و کلسینه کردن استفاده شود، فعالیت بیش تری در هیدروژن‌دار کردن تترالین دارد. به منظور شفاف نمودن بیش تر اثر شرایط عمل‌آوری حرارتی روی فعالیت گوگردزایی هیدروژنی، پاشیگراوا<sup>2</sup> و همکارانش رفتار سولفید شدن کاتالیزور Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را

<sup>1</sup> trans-1,2-Diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid

<sup>2</sup> Pashigreva

بررسی کرده‌اند که در این پژوهش، کاتالیزور با استفاده از سیتریک اسید به عنوان لیگاند کی‌لیت دهنده تهیه و به دنبال آن در دماهای مختلف:  $110, 220, 300, 400^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که کاتالیزورهایی که در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  و  $220^{\circ}\text{C}$  خشک شده‌اند، فعالیت بالاتری در گوگردزدایی نمونه داشته‌اند [5].

### اثر افزودنی‌ها روی خواص کاتالیزوری کاتالیزورهای HDS

#### اثر افزودن فسفر

از میان عناصر بسیاری که به عنوان افزودنی برای کاتالیزورهای تصفیه هیدروژنی مصرف می‌شوند، فسفر اغلب به عنوان عنصر سوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. در گذشته، برای تصفیه هیدروژنی خوراک‌ها، کاتالیزورهای تجاری  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  اغلب با فسفر اصلاح می‌شدند. هرچند، زمانی که ترکیبات مدل مانند: تیوفن، دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل آنها بکار گرفته شد، اثر افزودن فسفر به کاتالیزور  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  متناقض بود. با توجه به ساختار کاتالیزور، گزارش شده است که:

- 1) فسفر به عنوان پیش برنده دوم عمل می‌کند.
- 2) فسفر برهم‌کنش فلز-پایه را کاهش می‌دهد.
- 3) حلالیت مولیبدات در طی آماده سازی کاتالیزور با تشکیل کمپلکس‌های فسفومولیبدات افزایش می‌یابد.
- 4) فسفر نه تنها قدرت اسیدی بلکه خواص فیزیکی آلومینا را بهبود می‌بخشد.
- 5) توزیع فاز فعال بهبود می‌یابد.
- 6) از تشکیل گونه‌های  $\text{Co}/\text{Ni}$  غیر فعال ممانعت می‌شود.
- 7) لایه‌های انباشته تشکیل می‌شوند که راحت تر سولفید می‌گردند.
- 8) غیرفعال شدن کاتالیزور در طی عملیات به حداقل می‌رسد.
- 9) فاز  $\text{AlPO}_4$  روی سطح آلومینا تشکیل می‌شود [24].

فسفر همچنین می‌تواند قدرت اسیدی برونسند کاتالیزور را افزایش دهد و همچنین مهاجرت گروه‌های متیل را در  $6,4$  دی متیل دی بنزوتیوفن (ایزومر شدن) برای کاهش ممانعت فضایی در هنگام جذب فراهم کند [19].

#### اثر افزودن بور

افزودن بور به پایه آلومینا قدرت اسیدی آلومینا را بهبود می‌دهد و شکست، ایزومر شدن و واکنش‌های هیدروژن کافت (HDS/HYD(hydrogenolysis) را جهت غلبه بر سخت جذب شدن مولکول‌های 4-دی متیل بنزوتیوفن و 6، 4 دی متیل دی بنزوتیوفن در نفت ته ماند افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، بور می‌تواند توزیع مولیبدن و کبالت را نیکل را روی سطح آلومینا از طریق کاهش برهم‌کنش بین مولیبدن و پایه آلومینا که منجر به تشکیل آسان گونه‌های سولفیدی  $\text{Mo}^{4+}$  می‌شود، اصلاح نماید [25].

### اثر اندازه ذرات کاتالیزور روی کارایی کاتالیزورهای HDS

نانوساختار اکسیدهای فلزی اثر مهمی روی خواص کاتالیزور دارند. برای مثال، ذرات نانوالومینا با خواص فیزیکی مشخص (مساحت سطح زیاد، حجم حفره بالا و اندازه حفرات بزرگ) به عنوان پایه برای کاتالیزورهای فرایند HDS در مقایسه با ذرات آلومینای متداول با اندازه‌های میکرو با مساحت سطح، حجم و اندازه حفره پایین، بسیار مؤثرترند. علت این امر، توزیع مناسب مقادیر بالای فلزات (Mo, Ni, Co) جهت گوگردزدایی عمیق سوخت‌ها است [19].

### اثر اندازه حفرات (خواص فیزیکی شیمیایی کاتالیزور) روی کارایی کاتالیزورهای سولفورزدایی

تلاش‌های زیادی به منظور طراحی کاتالیزورهای تصفیه هیدروژنی با فعالیت و انتخاب‌پذیری بیش‌تر برای گوگردزدایی هیدروژنی ترکیبات چندحلقه‌ای بسیار مقاوم به خصوص دی بنزوتیوفن‌های آلکیل‌دار انجام گرفته است [26]. همان‌طور که در قبل نیز اشاره شده است کاتالیزورهای HDS متداول از نانوبلورهای  $MoS_2$  حاوی پیش‌برنده‌های اکسید کبالت یا نیکل روی پایه آلومینا تشکیل شده‌اند. از روش‌های مختلفی مانند تنظیم فاز فعال، کنترل پیش‌برنده‌ها و تنظیم ساختار پایه به منظور افزایش کارایی کاتالیزور HDS استفاده شده است. با توجه به اینکه کارایی این دسته از کاتالیزورها به شدت به ماهیت فیزیکی شیمیایی پایه وابسته است، توسعه پایه‌های جدید به تازگی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. تاکنون، گونه‌های زیادی از این مواد مانند گاما آلومینا، سیلیکون دی اکسید، زیرکونیوم دی اکسید، تیتانیوم دی اکسید و مواد میان-حفره به عنوان پایه برای کاتالیزورهای HDS استفاده شده‌اند [4].

آلومینا به طور گسترده‌ای به عنوان پایه کاتالیزورهای تصفیه هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرد و علت این امر، خواص مکانیکی، مشخصه‌های اسیدی-بازی ذاتی، و خواص قابل تنظیم فیزیکی شیمیایی سطح است. هرچند، آلومیناهای متداول فقط تخلخل ساختاری با مساحت سطح پایین (کم‌تر از  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و توزیع اندازه حفرات پهن داشته که به میزان قابل توجهی فعالیت کاتالیزوری آن را محدود می‌کند. ساختار دوقله‌ای حفرات آلومینا یک ویژگی کلیدی برای توسعه کاتالیزورهای بسیار فعال برای واکنش‌های HDS بوده که در آن‌ها حفرات کوچک‌تر، مساحت سطح بالا برای نشستن گونه‌های فعال برای واکنش‌های HDS و حفرات بزرگ‌تر فضاهای مناسب برای نفوذ راحت‌تر مولکول‌های درشت واکنشگر و محصولات را فراهم می‌کنند. با الهام از سنتز موفقیت‌آمیز آلومینای میان-حفره با قالب‌های مواد فعال سطحی، کنترل سنتز آلومینای متخلخل دوقله‌ای در حضور قالب‌های مختلف از طریق هیدرولیز آلکیل‌های آلومینیوم بسیار تلاش شده است [27]. در این سنتزها از پیش‌ماده‌های گران‌قیمت آلومینیوم آلی استفاده شده که واکنش‌های پیچیده‌تری دارند. بنابراین، یک مسیر آسان و زیست‌سازگار برای آماده‌سازی گاما آلومینای میان-حفره دوقله‌ای با قیمت ارزان‌تر برای توسعه کاتالیزورهای بسیار فعال HDS لازم و ضروری است.

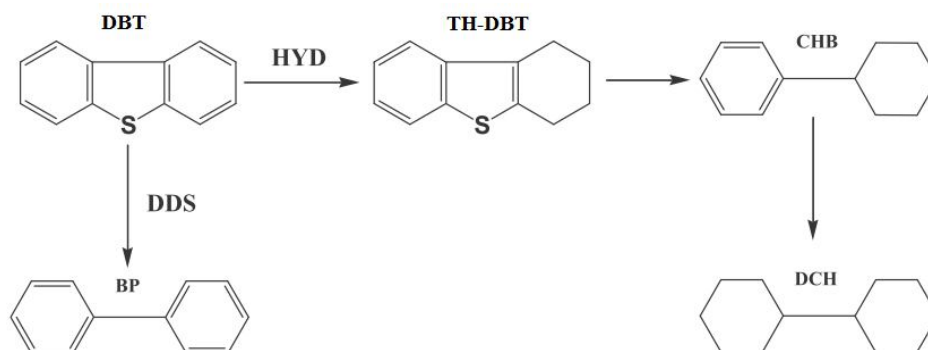
با تهیه آلومینایی با دو نوع توزیع اندازه حفره در حضور پلی‌اتیلن‌گلیکول به عنوان قالب و آلومینیوم نیترات به عنوان منبع آلومینیوم، میزان گوگردزدایی به طور چشمگیری افزایش یافته است. استفاده از آلومینایی با دو نوع اندازه مزو-حفره در کاتالیزورهای HDS، برهم‌کنش فلز-پایه، دمای کاهش اکسید مولیبدن و مقاومت

در برابر نفوذ را کاهش می‌دهد. علت این پدیده‌ها مربوط به توزیع بیش‌تر فاز فعال و مکان‌های فعال‌تر در کاتالیزور است. بنابراین، این کاتالیزورهای کبالت و مولیبدن تهیه شده با دو نوع اندازه میان-حفره فعالیت گوگردزدایی بیش‌تری برای 6، 4 دی متیل دی بنزوفیوفن در مقایسه با کاتالیزور تهیه شده با یک نوع اندازه حفره دارند زیرا اثر ممانعت فضایی 6، 4 دی متیل دی بنزوفیوفن که در گوگردزدایی مستقیم وجود دارد در مسیر گوگردزدایی هیدروژنی با این نوع پایه از بین می‌رود [4].

### اثر پیش‌برنده‌ها

به منظور روشن نمودن اثر پیش‌برنده بر مسیر واکنش در گوگردزدایی هیدروژنی دی بنزوتیوفن، توزیع محصولات در تبدیل دی بنزوتیوفن مورد بررسی قرار گرفته است [20]. برای کاتالیزورهای مورد مطالعه، تتراهیدرو دی بنزوتیوفن (THDBT)<sup>1</sup>، سیکلوهگزیل بنزن (CHB)<sup>2</sup>، بای فنیل (BP)<sup>3</sup> و دی سیکلوهگزیل (DCH)<sup>4</sup> محصولات به دست آمده اند. محصولات ناشی از فرایند شکست مانند بنزن و سیکلوهگزان حاصل نشده است. بر اساس مقالات، فرایند گوگردزدایی دی بنزوتیوفن با استفاده از کاتالیزورهای مطالعه شده از دو مسیر واکنش موازی پیش می‌رود (شکل 2):

1. هیدروژناسیون (HYD) یک یا دو حلقه آروماتیک دی بنزوتیوفن که منجر به تشکیل حدواسط‌های THDBT و CHB به ترتیب می‌گردد.
2. مسیر گوگردزدایی مستقیم<sup>5</sup> (DDS) که شامل شکافت هیدروژنی پیوند C-S بوده و هیچ یک از حلقه‌های آروماتیک هیدروژنه نمی‌شوند (تشکیل بای فنیل). برای هر دو نوع کاتالیزوری که پیش‌برنده آن کبالت است (Al-HMS, Al-SBA-16) بای فنیل محصول اصلی است که نشان می‌دهد مسیر DDS برای تبدیل دی بنزوتیوفن برای این کاتالیزورها برتری دارد. برخلاف این کاتالیزورها، کاتالیزوری که پیش‌برنده آن نیکل است، به طور عمده محصولات CHB و DCH را تولید می‌کند که نشان می‌دهد این نمونه در مقایسه با دو نمونه قبلی خاصیت هیدروژن دار کردن بیش‌تری دارد [20].



شکل 2. مسیر گوگردزدایی هیدروژنی و مستقیم دی بنزوتیوفن

<sup>1</sup> Tetrahydrodibenzothiophene

<sup>2</sup> cyclohexylbenzene

<sup>3</sup> biphenyl

<sup>4</sup> dicyclohexyl

<sup>5</sup> Direct desulfurization

## آلومینا و پارامترهای مؤثر بر تخلخل آن

با توجه به اینکه کارایی کاتالیزور ناهمگن از روی فعالیت، گزینش پذیری و عمر آن مورد ارزیابی قرار می‌گیرد، انتخاب موادی که بتوانند خواص کاتالیزوری مطلوب را فراهم کنند و همچنین استحکام، بافت و ساختار<sup>1</sup> مناسب را نیز داشته باشد بسیار حائز اهمیت است.

برای کنترل ساختار و استحکام کاتالیزور لازم است پایه‌ای مناسب انتخاب شده و تهیه آن نیز از مسیری درست انجام شود. از میان موادی که به عنوان پایه استفاده می‌شوند، آلومینا به دلیل قیمت ارزان، پایداری قابل قبول، قابلیت تبدیل شدن به فازهای مختلف، داشتن محدوده وسیعی از مساحت سطح و تخلخل مناسب برای بسیاری از کاربردهای کاتالیزوری، کاربرد گسترده‌ای دارد. آلومینا خود دارای فعالیت کاتالیزوری ناچیزی است و اهمیت آن در واکنش‌های کاتالیزوری به دلیل موادی است که در فرایند تلقیح روی آلومینا می‌نشینند [28].

برای دستیابی به تخلخل مناسب در پایه آلومینا روش‌های متفاوتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از این روش‌ها شامل عمل‌آوری حرارتی، عمل‌آوری اسیدی یا بازی، استفاده از مواد فعال در سطح به عنوان قالب یا 1، 3، 5 تری متیل بنزن به عنوان عامل تورم‌زا، افزودنی‌ها و عامل ایجاد پاشیدگی و کلوئیدی هستند [29-30].

## نتیجه‌گیری

حذف گوگرد از خوراک پالایشگاه‌ها و همچنین محصولات نفتی مانند سوخت‌ها به دلیل وضع قوانین زیست محیطی مبنی بر به حداقل رساندن میزان گاز  $SO_x$  نشر شده در محیط، یکی از چالش‌هایی است که صنعت نفت با آن روبرو است. کاتالیزورهای متداول برای تصفیه هیدروژنی گوگرد، ترکیبات آلومینای تلقیح شده با مولیبدن به عنوان جزء فعال و کبالت (نیکل) به عنوان پیش‌برنده هستند. خواص فیزیکی شیمیایی پایه، استفاده از افزودنی‌هایی مانند فسفر و بور و عوامل کی‌لیت دهنده روی کارایی کاتالیزور بسیار مؤثرند. بنابر این لازم است پایه‌هایی از آلومینا با اندازه حفرات بزرگ‌تر با استفاده از افزودنی‌های متفاوت جهت افزایش کارایی و طول عمر کاتالیزور تهیه شوند. بررسی تأثیر افزودن ترکیباتی مانند زئولیت‌ها، مواد متخلخل سیلیسی روی قدرت اسیدی پایه آلومینا و خاصیت کاتالیزوری آن در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی از جمله موضوعاتی است که می‌توان در ادامه به بررسی آنها پرداخت.

## منابع

1. Babich I.V. , Moulijn J.A., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel, Vol.82, 2003, pp 607-631.
2. Agency E.P., Federal Register, Vol.66, 2001, pp 5101-5150.

<sup>1</sup> Texture





3. Yoshimura Y., Toba M., Farag H., Sakanishi K., Ultra Deep Hydrodesulfurization of Gas Oils Over Sulfide and/or Noble Metal Catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, Vol.8, 2004, pp 47-60.
4. Liu X., Li X., Yan Z., Facile route to prepare bimodal mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.121-122, 2012, pp 50-56.
5. Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S., Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions, *Catalysis Today*, Vol.149, 2010, pp 19-27.
6. Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I., A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, *Fuel*, Vol.86, 2007, pp 1216-1231.
7. Kressmann S., Morel F., Harlé V., Kasztelan S., Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading, *Catalysis Today*, Vol.43, 1998, pp 203-215.
8. Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Okunev A.G., Parunin P.D., Semeikina V.S., Ayupov A.B., Trunova V.A., Parmon V.N., Meso/Macroporous CoMo Alumina Pellets for Hydrotreating of Heavy Oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.52, 2013, pp 17117-17125.
9. Chen W., Mauge F., van Gestel J., Nie H., Li D., Long X „Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol.304, 2013, pp 47-62.
10. Marafi A., Hauser A., Stanislaus A., Atmospheric Residue Desulfurization Process for Residual Oil Upgrading: An Investigation of the Effect of Catalyst Type and Operating Severity on Product Oil Quality, *Energy & Fuels*, Vol.20, 2006, pp 1145-1149.
11. Galiasso R., Blanco R., Gonzalez C., Quinteros N., Deactivation of hydrodemetallization catalyst by pore plugging, *Fuel*, Vol.62, 1983, pp 817-822.
12. Breysse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M., Overview of support effects in hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, Vol.86, 2003, pp 5-16.
13. Iwamoto R. , Grimblot J., Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts, in *Advances in Catalysis*, Werner O. Haag, B.C.G. and Helmut, K., Editors. 1999, Academic Press. pp 417-503.
14. Breysse M., Geantet C., Afanasiev P., Blanchard J., Vrinat M., Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, Vol.130, 2008, pp 3-13.
15. Michaud P., Lemberon J.L., Pérot G., Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst, *Applied Catalysis A: General*, Vol.169, 1998, pp 343-353.
16. Bataille F., Lemberon J.L., Pérot G., Leyrit P., Cseri T., Marchal N., Kasztelan S., Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, Vol.220, 2001, pp 191-205.



17. Welters W.J.J., de Beer V.H.J., van Santen R.A., Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity, *Applied Catalysis A: General*, Vol.119, 1994, pp 253-269.
18. Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida I., HDS and HDN Catalysis for Super-Clean Fuels Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme, *Catalysis Today*, Vol.39, 1997, pp 13-20.
19. Rashidi F., Sasaki T., Rashidi A.M., Nemati Kharat A., Jozani K.J., Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity, *Journal of Catalysis*, Vol.299, 2013, pp 321-335.
20. Huirache-Acuña R., Pawelec B., Loricera C.V., Rivera-Muñoz E.M., Nava R., Torres B., Fierro J.L.G., Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.125, 2012, pp 473-485.
21. van Veen J.A.R., Colijn H.A., Hendriks P.A.J.M., van Welsenes A.J., Hydroprocesses On the formation of type I and type II NiMoS phases in NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts and its catalytic implications, *Fuel Processing Technology*, Vol.35, 1993, pp 137-157.
22. Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E., New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach, *Applied Catalysis A: General*, Vol.322, 2007, pp 33-45.
23. Al-Dalama K., Stanislaus A., A Comparative Study of the Influence of Chelating Agents on the Hydrodesulfurization (HDS) Activity of Alumina and Silica-Alumina-Supported CoMo Catalysts, *Energy & Fuels*, Vol.20, 2006, pp 1777-1783.
24. Nava R., Pawelec B., Morales J., Ortega R.A., Fierro J.L.G., Comparison of the morphology and reactivity in HDS of CoMo/HMS, CoMo/P/HMS and CoMo/SBA-15 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.118, 2009, pp 189-201.
25. Stranick M.A., Houalla M., Hercules D.M., The effect of boron on the state and dispersion of CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol.104, 1987, pp 396-412.
26. Sentorun-Shalaby C., Saha S.K., Ma X., Song C., Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.101, 2011, pp 718-726.
27. Bian S.-W., Zhang Y.-L., Li H.-L., Yu Y., Song Y.-L., Song W.-G.,  $\gamma$ -Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual templates, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.131, 2010, pp 289-293.
28. Trimm D.L., Stanislaus A., The control of pore size in alumina catalyst supports: A review, *Applied Catalysis*, Vol.21, 1986, pp 215-238.
29. Nampi P.P., Ghosh S., Warriar K.G., Calcination and associated structural modifications in boehmite and their influence on high temperature densification of alumina, *Ceramics International*, Vol.37, 2011, pp 3329-3334.
30. Na K., Choi M., Ryou R., Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.166, 2013, pp 3-19.