Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.3
page 27-37 ,fall 2021

The role of hierarchical Y zeolites on the catalyst performance of diesel hydrodesulfurization process

Hamid Karami[1], Mohammad Kazemeini[1], Saeed Soltanali[2*], Mehdi Rashidzadeh[2]

1 Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
2 Catalysis Technologies Development Division, RIPI, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: Hydrodesulfurization is one of the effective methods to remove sulfur compounds from oil fractions and improve fuel quality. One of the major challenges in this process is to find the proper catalyst support that performs best. In the meantime, modified supports with zeolite have allocated a lot of attention due to their strong acidic sites, specific surface area and high hydrothermal and chemical stability; But the acidity and volume of zeolite mesopores need to be corrected.
Research approach: In this study, first, hierarchical Y zeolite was prepared using post-synthesis (Dealumination) and using ammonium form of zeolite and NH_4F solution (0.75 M) at 90˚C for 3h under reflux conditions. Physicochemical properties of zeolite were investigated by BET, FESEM, FTIR, AAS and XRD analyzes. Modified zeolites were used in the support synthesis of the HDS process catalyst. The sulfidation and performance evaluation of the prepared catalysts were carried out in the fixed-bed microreactor were performed with diesel cutting feed from the Isomax unit of the target refinery.
Main results: The results show that the volume of mesopores, specific surface area, and SiO_2/Al_2O_3 ratio in hierarchical zeolites has increased 0.073 $cm^3\ g^{-1}$, 783.36 $m^2\ g^{-1}$, and 5.2, respectively (initial values are 0.032 $cm^3\ g^{-1}$, 567.18 $m^2\ g^{-1}$, and 4.5). The results of zeolite analysis show the preservation of the structure and crystallinity during the zeolite modification process. The effect of zeolite modification, especially the Si/Al ratio variations, mesopores and specific surface area, was investigated on the activity of NiMo/Zeolite+Al_2O_3 catalysts. Increasing the acidity and improving the physicochemical properties of the modified zeolites has increased the catalyst performance in the process of diesel hydrodesulfurization (Conversion= 90%). Improving the activity of catalysts can be attributed to the positive effect of zeolites on the dispersion of the metallic site, surface area, acidity, optimal size of pores and volume of catalyst mesopores.

key words

Ammonium Fluoride

Post-Synthesis

Hydrodesulfurization

Hierarchical Zeolite

Dealumination

*To whom correspondence should be addressed:
soltanalis@ripi.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی- پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۴۰۰ ، صفحه ۳۷-۲۷

نقش زئولیت‌های سلسله مراتبی Y بر عملکرد کاتالیزور فرایند گوگردزدایی هیدروژنی گازوئیل

حمید کرمی[۱]، محمد کاظمینی[۱]، سعید سلطانعلی[۲*]، مهدی رشیدزاده[۲]

۱دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
۲پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست،پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیـــده

موضـوع تحقیـق: گوگردزدایی هیدروژنی یکی از روش‌های مؤثر برای حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های نفتی و ارتقای کیفیت سوخت است. یکی از چالش‌های عمده در این فرایند دستیابی به پایه کاتالیزور مناسب است که بهترین عملکرد را داشته باشد. در این میان پایه‌های اصلاح‌شده با زئولیت به‌دلیل قوی بودن محل‌های اسیدی، مساحت سطح ویژه و ثبات هیدروترمال و شیمیایی بالا توجه زیادی را به خود اختصاص داده‌اند؛ اما اسیدینگی و حجم مزوحفرات زئولیت‌ها نیازمند اصلاح است.

روش تحقیـق: در این پژوهش ابتدا زئولیت سلسله‌مراتبی Y با به‌کارگیری روش پسا-سنتز (آلومینیوم‌زدایی) و با استفاده از فرم آمونیومی زئولیت و محلول NH_4F (۰/۷۵ مولار) در دمای ۹۰ ºC به‌مدت ۳ ساعت تحت شرایط رفلاکس تهیه شد. خصوصیات فیزیکی- شیمیایی زئولیت با آزمون‌های BET, FESEM, FTIR AAS, XRD بررسی شد. زئولیت‌های اصلاح‌شده در سنتز پایه کاتالیزور فرایند HDS به‌کار گرفته شد. سولفیداسیون و ارزیابی عملکرد کاتالیزورهای تهیه‌شده در سامانه میکرو-راکتوری با خوراک گازوئیل حاصل از واحد آیزوماکس پالایشگاه هدف انجام گرفت.

نتایـج اصلـی: نتایج نشان می‌دهد که حجم مزوپورها، مساحت سطح ویژه و نسبت SiO_2 / Al_2O_3 در زئولیت سلسله‌مراتبی به‌ترتیب به $cm^3\ g^{-1}$ ۰/۰۷۳، $m^2\ g^{-1}$ ۷۸۳/۳۶ و ۵/۲ (مقادیر اولیه به ترتیب $cm^3\ g^{-1}$ ۰/۰۳۲، $m^2\ g^{-1}$ ۵۶۷/۱۸ و ۴/۵) افزایش‌یافته است. همچنین نتایج حاصل از تحلیل زئولیت، حفظ ساختار و میزان بلورینگی طی فرایند اصلاح زئولیت را اثبات می‌کند. اثر اصلاح زئولیت به ویژه تغییرات اسیدینگی، مساحت سطح ویژه و حجم مزوحفرات بر فعالیت کاتالیزورهای $NiMo/Zeolite+Al_2O_3$ مورد ارزیابی قرار گرفت. افزایش اسیدینگی و بهبود ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی زئولیت اصلاح‌شده، موجب افزایش عملکرد کاتالیزور در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی گازوئیل(Conversion =۹۰٪) شده است. بهبود فعالیت کاتالیزورها را می‌توان به اثر مثبت زئولیت‌ها بر توزیع محل‌های فلزی، مساحت سطح ویژه، اسیدینگی و اندازه‌ی مطلوب حفرات کاتالیزور نسبت داد.

کلمـات کلیـدی

آمونیوم‌فلورید

پسا-سنتز

گوگردزدایی هیدروژنی

زئولیت سلسله‌مراتبی

آلومینیوم‌زدایی

*مسئول مکاتبات:
soltanalis@ripi.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]

۱ مقدمه

محدودیت‌های سخت‌گیرانه زیست‌محیطی در کنار تأثیرات منفی ترکیبات گوگردی بر کاهش کیفیت محصولات، خوردگی تجهیزات و مسمومیت کاتالیزورهای گران‌قیمت، موجب الزام پالایشگاه‌ها به ارتقای کیفیت برش‌های نفتی شده است. کاتالیزورهای فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (Hydrodesulfurization, HDS) به دلیل نقش مهمی که در ارتقای کیفیت محصولات نفتی دارند از نظر کاربردی و بنیادی بسیار مورد توجه قرارگرفته‌اند. برای رعایت استانداردهای زیست‌محیطی سخت‌گیرانه که در آینده نزدیک افزایش مستمر خواهند داشت، باید خواص کاتالیزوری فرایند HDS ارتقا یابد. افزودن زئولیت‌ها به پایه کاتالیزور، یکی از روش‌های مؤثر بهبود عملکرد کاتالیزورهای فرایند HDS است [۱-۴].

زئولیت‌ها به دلیل خواص منحصر به فردشان ازجمله: ساختار سه‌بعدی منظم، محل‌های اسیدی قوی، مساحت سطح ویژه مناسب، پایداری هیدروترمال و شیمیایی بالا در کاتالیزورهای تصفیه هیدروژنی به‌صورت گسترده‌ای مورداستفاده قرار می‌گیرد [۵,۶]. افزودن زئولیت‌ها به کاتالیزورهای $NiMo/Al_2O_3$ موجب کاهش ممانعت فضایی ترکیبات گوگردی و افزایش عملکرد فرایند HDS می‌شود [۲,۷,۸]. ابعاد میکرو تخلخل‌ها در زئولیت‌ها معمولاً بین ۰/۲۵ تا ۱ نانومتر است که نفوذ واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را با مشکل مواجه می‌کند و موجب کاهش خواص کاتالیزوری و جذبی زئولیت‌ها می‌شود. برای رفع محدودیت‌های نفوذ ناشی از میکروحفره‌های زئولیت‌های فوجاسیت Y که همه دارای ابعاد تقریبی ۰/۷۳ نانومتر هستند، اقدامات بسیاری صورت گرفته است که در این میان زئولیت‌های سلسله‌مراتبی (Hierarchical) توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۹,۱۰]. زئولیت‌های سلسله مراتبی از طریق ایجاد کردن مزوتخلخل‌ها در داخل ساختار زئولیت میکرومتخلخل به‌دست می‌آیند؛ به‌این‌ترتیب انتقال واکنش‌گرها و محصولات در حفره و کانال‌های باریک تسهیل می‌شود [۱۱-۱۳]. برای سنتز زئولیت‌های سلسله مراتبی از روش‌های مختلفی مانند روش الگوسازی (templating technique)، سیلیس‌زدایی(desilication) و آلومینیوم‌زدایی(dealumination) استفاده می‌شود [۱۲,۱۴] که در این میان فرایند آلومینیوم‌زدایی با عملیات بخارزنی دمابالا و عملیات قلیایی/ اسیدی مناسب‌ترین روش برای کاربرد در مقیاس صنعتی هستند [۱۵,۱۶]. در زئولیت‌های Y با نسبت مولی SiO_2/Al_2O_3 پایین، عملیات اسیدی (آلومینیوم‌زدایی) متداول‌ترین روش پسا-سنتز برای افزایش نسبت سیلیسیم به آلومینیوم و همچنین ایجاد مزوحفره است [۱۷,۱۸]. اسیدهای معدنی مانند اسیدنیتریک و هیدروکلریک‌اسید به‌دلیل اسیدینگی بسیار بالا تأثیر زیادی بر فرایند آلومینیوم‌زدایی دارند و معمولاً با تخریب ساختار زئولیت و کاهش بلورینگی همراه می‌شوند [۱۹,۲۰]. اسیدینگی اسیدهای آلی مانند اگزالیک اسید به‌اندازه‌ی اسیدهای معدنی بالا نیست، اما یون‌های اسیدی آن قابلیت کمپلکس‌سازی قوی با آلومینیوم دارند. آمونیوم‌فلورید (NH_4F) ماده متداول دیگری برای آلومینیوم‌زدایی است که علاوه بر تأمین سیلیسیم در حین آلومینیوم‌زدایی، باعث تبلور زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده نیز می‌شود. محققان ثابت کرده‌اند که یون‌های هیدروژن و فلوئورید باعث تقویت و ترغیب واکنش آلومینیوم‌زدایی می‌شود [۲۱].

در این مقاله، ابتدا محلول NH_4F برای اصلاح و آلومینیوم‌زدایی زئولیت استفاده شد. خصوصیات فیزیکی- شیمیایی زئولیت با آزمون‌های BET, FESEM, FTIR, AAS, XRD بررسی شد. زئولیت‌های سلسله‌مراتبی Y در سنتز پایه کاتالیزور فرایند HDS به‌کار گرفته شد. در پایان بازده حذف ترکیبات گوگردی با به‌کارگیری کاتالیزورهای مبتنی بر زئولیت Y اصلاح‌شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

موادی که در سنتز و اصلاح زئولیت و کاتالیزورها مورد استفاده قرارگرفت شامل: زئولیت Na-Y (با نسبت Si/Al برابر ۲/۲۷ ساخت پژوهشگاه صنعت نفت)، آمونیوم‌نیترات (NH_4NO_3,Merck)، نیتریک‌اسید (HNO_3, Merck)، هیدروکسی‌اتیل سلولز (CH_2CH_2OH, ALDRICH)، نیکل‌نیترات ۶ آبه ($Ni(NO_3)_2.6\ H_2O$, Merck) ، آمونیم هپتامولیبدات ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, Merck)، پودر سودوبوهمیت (AlOOH, Condea (Sasol)) و پودر آلومینا (Al_2O_3 , Azar shahr) بود.

۲-۲ اصلاح و آلومینیوم‌زدایی زئولیت

در حالت کلی سدیم موجب کاهش پایداری حرارتی، کاهش فعالیت کاتالیزوری و بلورینگی می‌شود؛ به‌منظور کاهش یون‌های سدیم از ساختار زئولیت فرایند تبادل یونی انجام گرفت. ابتدا محلول آمونیوم نیترات ۲ مولار به زئولیت Na-Y افزوده شد. مخلوط حاصل داخل راکتور شیشه‌ای دوجداره تحت شرایط رفلاکس در دمای ۸۵ ºC و به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از اتمام فرایند مخلوط صاف و به‌وسیله‌ی آب یون‌زدوده شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ ºC خشک شد. این فرایند دو مرتبه دیگر تکرار شد. پس از حذف سدیم و تهیه‌ی فرم آمونیومی زئولیت، ۳۰ گرم از نمونه NH_4Y با آب یون‌زدوده (۳۰ میلی‌لیتر) مخلوط شد سپس محلول ۰/۷۵ مولار NH_4F به‌صورت

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]

قطره‌قطره به آن اضافه شد. محلول حاصل در دمای ۹۰ ºC به مدت ۳ ساعت با دور ۳۰۰ rpm تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت و در پایان در دمای ۱۲۰ ºC به مدت یک شب خشک شد. زئولیت اصلاح‌شده با نماد F-DY نام‌گذاری شد.

۲-۳ کاتالیزور و پایه

پایه کامپوزیت $FAU+\gamma Al_2O_3$ از روش پپتایز کردن(Peptization) سودوبوهمیت و پودرهای آلومینا و زئولیت حاصل شد. میزان زئولیت افزوده شده به هر کاتالیزور ۱۰٪ وزنی کاتالیزور نهایی است. شکل‌دهی پایه کاتالیزور از روش اکستروژن خمیر انجام شد. رشته‌های به‌دست‌آمده به تاون (oven) منتقل و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰ ºC قرار داده شد. در آخر پایه شکل‌دهی شده در دمای ۵۰۰ ºC به مدت ۴ ساعت گرما داده شد. برای بارگذاری فلزات NiMo از روش تلقیح خشک استفاده شد. مقدارهای استوکیومتری موردنظر از نمک‌های فلزی مربوط (نیکل نیترات و آمونیم هپتامولیبدات) در آب یون‌زدایی شده حل و سپس با روش تلقیح خشک به پایه افزوده شد. محلول تلقیح برای کاتالیزوری با ۴/۵ درصد NiO و ۲۱ درصد MoO_3 ساخته شد. پس از انجام تلقیح بر روی پایه، عملیات خشک شدن کاتالیزورها انجام شد. پس از آن کاتالیست در ۵۵۰ ºC به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. شایان گفتن است کاتالیزورهای سنتز و ارزیابی شده با پیشوند Cat نام‌گذاری شده‌اند و نماد بعد از Cat نشان‌دهنده‌ی نوع زئولیت است. مشخصات کاتالیزورهای استفاده شده در آزمون راکتوری در جدول ۱ جدول بیان شده است.

۲-۴ تعیین مشخصات

برای شناسایی ساختار و درجه بلورینگی از آزمون XRD استفاده شد. الگوهای پراش پرتوی X (XRD) توسط دستگاه پراش‌سنج پودری پرتو X مدل X' Pert Pro شرکت Panalytical تهیه شدند. این الگوها با استفاده از خط طیفی CuKα (طول‌موج ۱/۵۴ آنگستروم) در محدوده پیمایشی ۲θ = ۵°-۸۰° حاصل شد. نسبت Si/Al و Na توسط آنالیز جذب اتمی (Atomic absorption spectroscopy) با استفاده از دستگاه ساخت شرکت Spectro مدل Genesis انجام شد. اندازه و ریختار ذرات نمونه‌های زئولیت، با استفاده از آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) شرکت ZEISS مدل Sigma VP بررسی شد. به‌منظور شناسایی اصلاح ساختاری در اثر تعویض یونی، اصلاح و آلومینیوم‌زدایی نمونه‌های تهیه‌شده از دستگاه IR مدل Spectrum Two ساخت شرکت PerkinElmer استفاده شد، آزمون در محدوده‌ی عدد موجی ۴۰۰۰ cm^{-1} -۴۰۰ cm^{-1} انجام شد. جهت محاسبه اندازه متوسط حفرات، حجم حفرات و مساحت

جدول ۱ مشخصات کاتالیزور استفاده شده

Table 1 Feed specifications for the catalytic activity test in the pilot

Sample ID	Zeolite Loading (٪)	Si / Al Ratio of zeolite	(Ni + Mo) Loading	BET surface area [$m^2 g^{-1}$]	Average pore size [nm]	Pore volume [$cm^3 g^{-1}$]
Cat-NaY	10 %	2.2	25.5	172.3	11.37	0.49
Cat-F-DY	10 %	1.7	25.5	165.2	11.41	0.46
COM (Commercial)	-	-	25.5	163.6	11.40	0.434

جدول ۲ ویژگی خوراک استفاده شده در آزمون راکتوری

Table 2 Feed specifications for the catalytic activity test in the pilot

Specification	unit	Value
Density@15.6°C	kg/m^3	857
Total sulfur	ppm	12150
Total Nitrogen	ppm	550
Total Aromatic	ppm	23900
Cetane index	-	52.3

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]

سطح ویژه زئولیت‌های مورداستفاده در این تحقیق، از دستگاه BELSORP مدل MINI استفاده شد. برای محاسبه‌ی مساحت سطح ویژه، آزمون BET استفاده شد. روش BJH برای تخمین حجم و توزیع اندازه‌ی مزوحفره و روش t-plot برای یافتن حجم و مساحت میکرو حفرات استفاده شد. همچنین مقدار گوگرد خوراک محصول توسط آزمون Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) و بر اساس استاندارد (ASTM-D-4294) محاسبه شد.

۲-۵ ارزیابی عملکرد کاتالیزور

سولفیداسیون و ارزیابی عملکرد کاتالیزورهای تهیه‌شده در سامانه میکروراکتوری انجام گرفت. خوراک مورداستفاده برش گازوئیل حاصل از واحد آیزوماکس پالایشگاه هدف است که خواص فیزیکی آن در جدول ۲ ارائه شده است.

آزمون ارزیابی HDS در میکروراکتور بستر ثابت با شرایط دمایی ۳۵۰ °C، فشار کل ۴۰ bar، H_2/HC =۳۰۰ و $LHSV=0/35\ h^{-1}$ انجام شد. قبل از آزمون کاتالیزور، سولفیداسیون با خوراک حاوی ۲٪ وزنی DMDS در دمای نهایی ۳۵۰°C به مدت ۶ ساعت انجام گرفت.

۳ بحث و نتایج

۳-۱ تعیین مشخصات زئولیت

۳-۱-۱ آزمون XRD

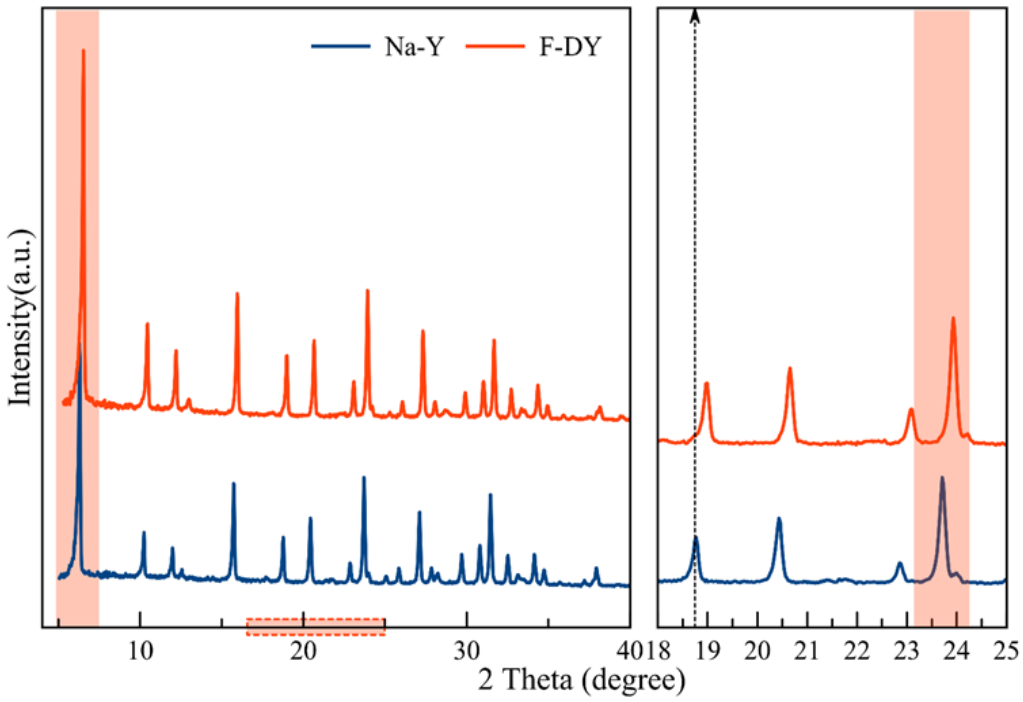
طیف XRD زئولیت Na-Y و نمونه‌های اصلاح‌شده F-DY در شکل ۱ نمایش داده‌شده است. زئولیتY دارای قله شاخص در ناحیه ۲θ=۶/۲۸° است. قله‌های شاخص زئولیت Y عبارتند از:

۳۱.۴۵ ;°۲۷.۱۱ ;°۲۳.۷۱ ;°۲۰.۴۴ ;°۱۵.۷۴ ;°۶.۲۸=۲θ° که با الگوی استاندارد به شماره (۰۱۶۸-۰۰۴۳-۰۰ = JCPDS) مطابقت دارد که حضور فاز بلورین و خالص Na-Y را در ساختار بلورین این نمونه نشان می‌دهد.

در نمونه فلوئورزنی‌شده (F-DY) شدت قله اول در ۲θ=۶/۲۸° به مقدار قابل‌توجهی افزایش پیداکرده است که نشان‌دهنده قرار گرفتن فلوئور در ساختار زئولیت است. همچنین با توجه به شدت و پهنای قله‌های شکل ۱ در نمونه اصلاح شده ساختار و میزان بلورینگی زئولیت دچار تغییر محسوسی نشده است. NH_4F حساسیت زئولیت را نسبت به عملیات اسیدی اتم Al افزایش می‌دهد و امکان استخراج کنترل‌شده اتم‌های آلومینیوم و سیلیسیم را فراهم می‌کند. مطابق شکل ۱ با حذف سدیم و آلومینیوم چارچوبی از ساختار زئولیت، ثابت شبکه کاهش می‌یابد (طول پیوند Al-O بزرگ‌تر از طول پیوندSi-O است) و موجب می‌شود موقعیت قله‌ها به زوایای بالاتر حرکت کند [۲۲-۲۴].

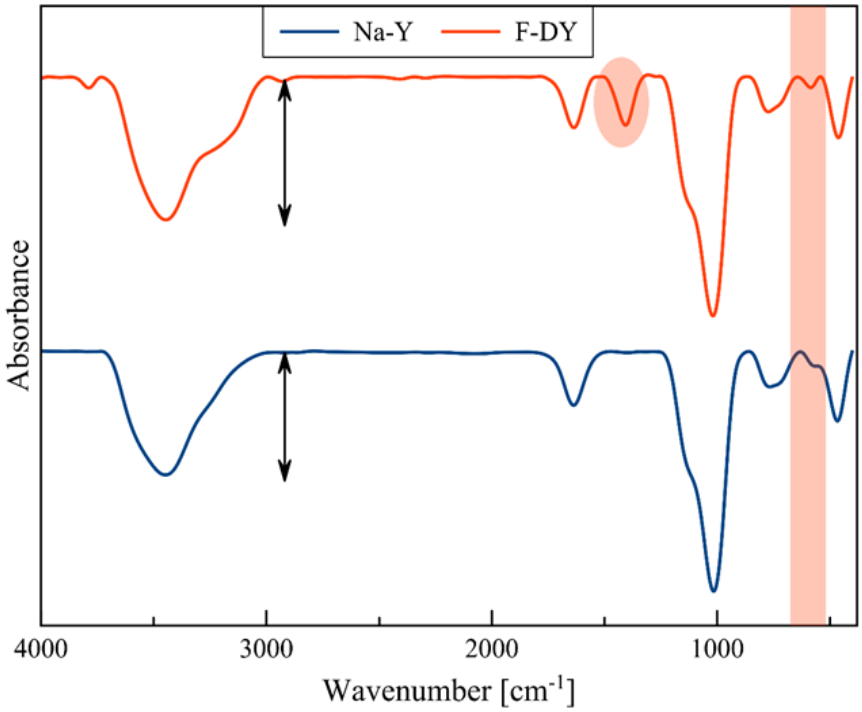
۳-۱-۲ آزمون FT-IR

ارتعاشات چارچوب زئولیت Na-Y در ناحیه طیفی cm^{-1} ۴۰۰-۱۴۰۰ مشاهده می‌شود. طبق شکل ۲ طیف FTIR نمونه اولیه (Na-Y) ارتعاشات کششی نامتقارن در (cm^{-1} ۱۰۲۳) ارتعاشات کششی متقارن (cm^{-1} ۷۱۹) ارتعاشات دو حلقه‌ای D6R (cm^{-1} ۵۸۱) ارتعاشات خمشی (cm^{-1} ۴۸۵) را نشان می‌دهد.



شکل ۱ طیف XRD زئولیت اولیه و سلسله مراتبی
Fig. 1 XRD pattern of parent and hierarchical zeolites

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]



شکل ۲ طیف FT-IR زئولیت اولیه و سلسله مراتبی
Fig. 2 FTIR spectra of parent and hierarchical zeolites

با افزایش نسبت Si/Al، موقعیت قله OH اسیدی، ارتعاشات کششی چارچوب و ارتعاشات D6R به اعداد موجی بالاتر سوق پیدا می‌کند. قله‌های D6R به ساختار حساس هستند به همین جهت می‌توان برای ارزیابی میزان بلورینگی زئولیت‌ها استفاده کرد که در نمونه اصلاح‌شده (F-DY) کاهش پیدا نکرده است. حذف آلومینیوم از چارچوب‌های زئولیت منجر به نقص شبکه حاوی لانه‌های هیدروکسیل می‌شود؛ بنابراین گروه هیدروکسیل (Si-OH) در طیف IR پدیدار می‌شود که موجب ایجاد شانه و افزایش شدت قله در $3425\ cm^{-1}$ برای زئولیت‌های اصلاح‌شده می‌شود [۱۷,۲۵,۲۶]. همچنین در زئولیت‌های فلوئورزنی‌شده شاهد ایجاد قله‌های جدیدی هستیم ($1400\ cm^{-1}$) که نشان از قرارگیری فلوئور در ساختار زئولیت است.

۳-۱-۳ آزمون BET

نتایج آزمایش‌های جذب و دفع N_2 شامل مساحت سطح BET، متوسط اندازه حفرات، حجم حفرات و حجم مزوحفرات محاسبه شده و در جدول ۳ خلاصه شده است.

هم‌دماهای جذب و دفع گاز نیتروژن در شکل ۳ نشان داده شده‌اند.

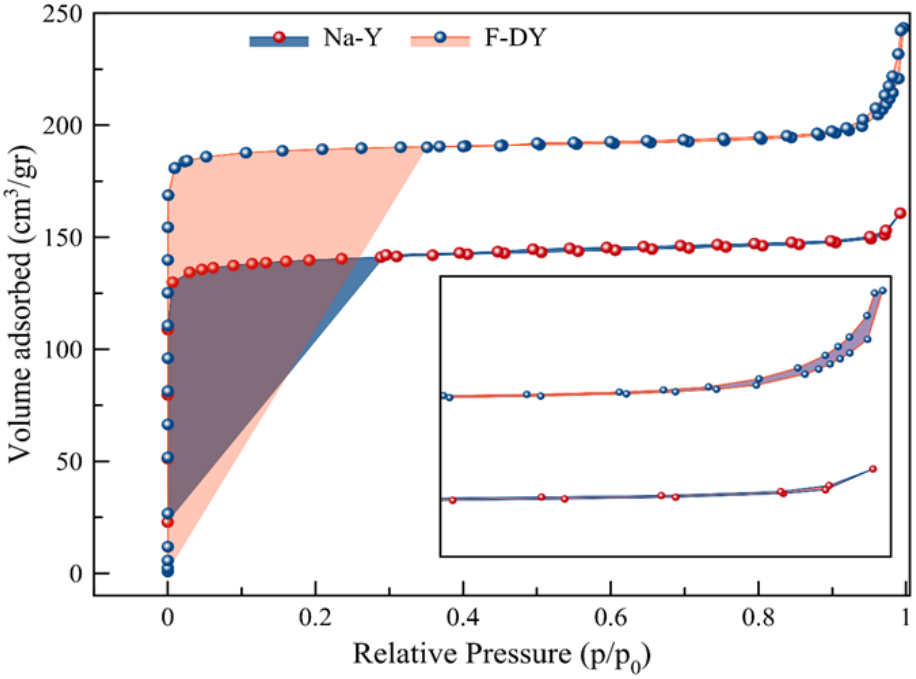
به‌وضوح منحنی‌های هم‌دمای نمونه‌های تهیه‌شده از نوع IV است که با استناد به منابع موجود قابل تأیید است [۲۲,۲۷]. بر اساس حلقه‌های پسماند، تمام نمونه‌ها مطابق شکل ۳ دارای ساختار حفرات میکرو و مزو و جذب چندلایه N_2 و به دنبال آن چگالش موئین هستند. در روش فلوئورزنی و با توجه به شکل ۴ به دلیل الکترون‌کشانی بالای فلوئور حساسیت به آلومینیوم‌زدایی افزایش می‌یابد و شاهد افزایش مساحت سطح ویژه و ایجاد مزوحفرات باز بر سطح زئولیت هستیم [۱۸,۲۸].

توزیع اندازه حفرات تمام نمونه‌ها با استفاده از روش BJH بر اساس شاخه واجذب برآورد شده و منحنی‌های به‌دست‌آمده در شکل ۵ ارائه‌شده‌است. مطابق شکل ۵ با توجه به تشکیل حفرات طی فرایند آلومینیوم‌زدایی و افزایش نسبت Si/Al، متوسط اندازه حفرات در زئولیت سلسله‌مراتبی بیشتر می‌شود. منحنی توزیع اندازه منافذ در زئولیت Na-Y قدری باریک‌تر است که بیانگر نظم و همگن‌تر بودن اندازه منافذ در زئولیت Na-Y و افزایش اندازه حفرات در زئولیت سلسله‌مراتبی F-DY است [۲۲].

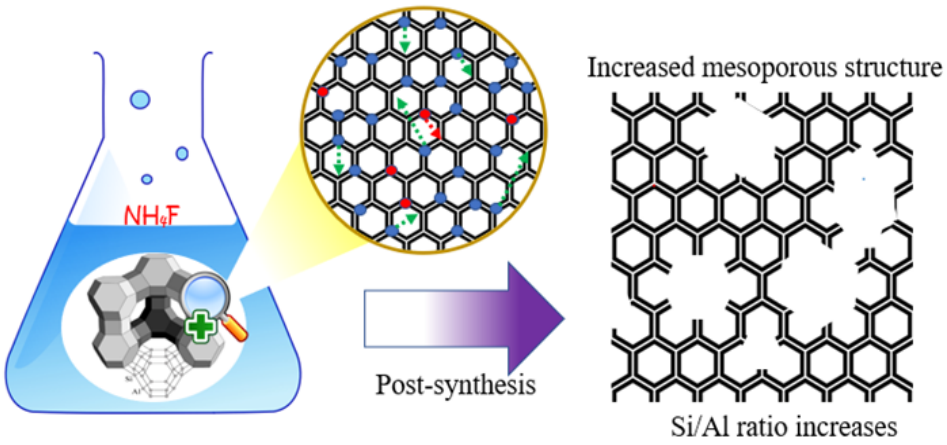
جدول ۳ اطلاعات حاصل از آزمون BET
Table 3 Results of BET analysis

Zeolite	SBET ($m^2\ g^{-1}$)	Vt ($cm^3\ g^{-1}$)	Vmeso. ($cm^3\ g^{-1}$)	D (nm)
Na-Y	568	0.24	0.033	1.75
F-DY	784	0.35	0.074	1.76

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]



شکل ۳ هم دماهای جذب و دفع گاز نیتروژن
Fig. 3 N_2 adsorption–desorption isotherms



شکل ۴ اثر اصلاح و آلومینیوم زدایی بر ساختار زئولیت
Fig. 4 Effect of modification and dealumination on the zeolite structure

۳-۱-۴ آزمون FESEM

زئولیت Yدارای ریختار هشت‌وجهی است که مخصوص زئولیت‌هایی از خانواده فوجاسیت (FAU) است. سطح تخت و صاف با لبه‌های تیز در زئولیت Na-Y در شکل ۶ قابل مشاهده است. در نمونه‌ی اصلاح‌شده حجم حفرات بیشتر و بزرگ‌تری مشاهده می‌شود.

۳-۲ ارزیابی عملکرد کاتالیزور

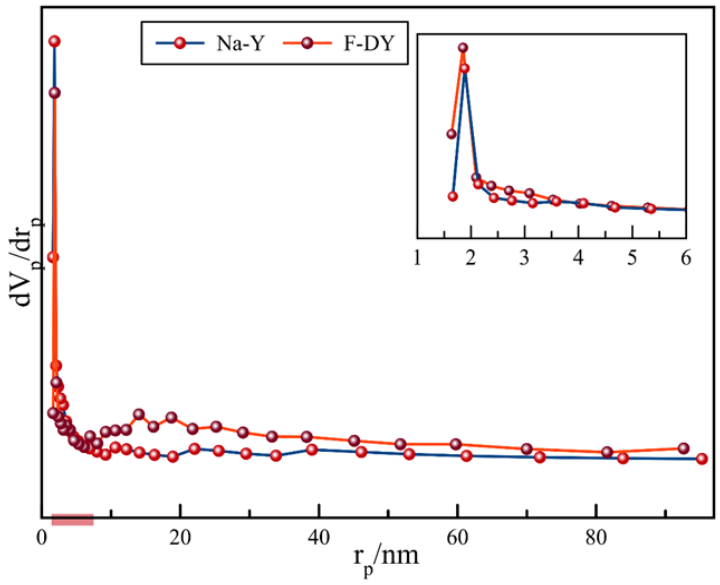
برای تأیید نقش زئولیت‌ها در عملکرد کاتالیزورها، کاتالیزورهای اصلاح‌شده با کاتالیزور تجاری با نماد COM مقایسه شده است. نتایج حاصل از آزمون راکتوری در شکل ۷ ارائه شده است.

طبق نتایجی که در پژوهش به‌دست‌آمده است، می‌توان نتیجه گرفت که زئولیت‌های سلسله‌مراتبی Y ظرفیت بیشتری در حذف ترکیبات گوگردی دارد.

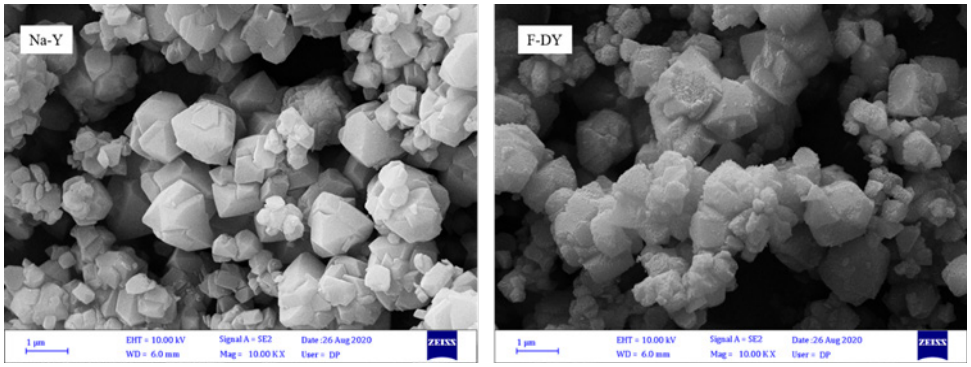
۳-۲-۱ تأثیر زئولیت‌ها بر عملکرد کاتالیزور

اسیدینگی و ساختار حفرات پایه کاتالیزور مهم‌ترین خواصی هستند که بر عملکرد کاتالیزورهای HDS تأثیر می‌گذارند. اندازه و حجم مزوحفرات پایه نقش مهمی در جذب لایه پیش‌ساز Mo دارد که منجر به

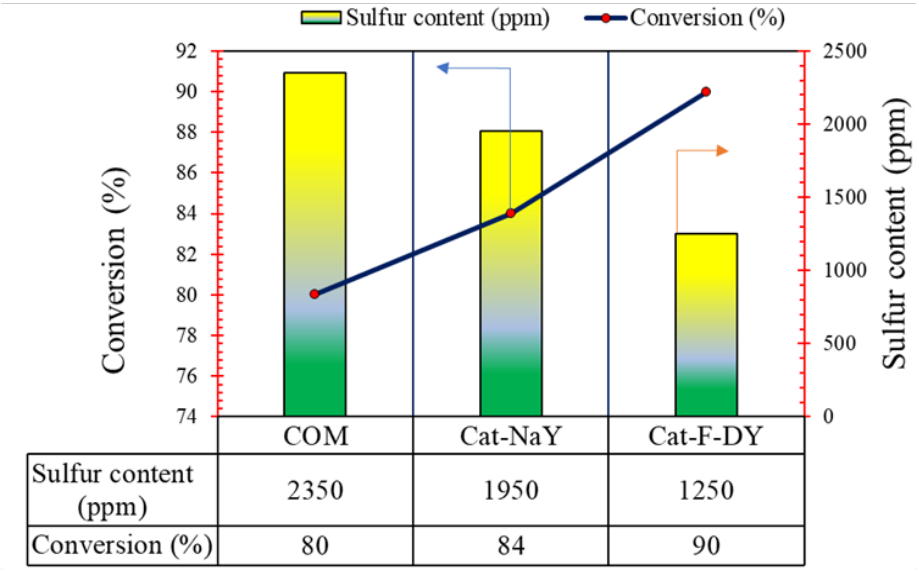
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]



شکل ۵ توزیع اندازه حفرات زئولیت Y
Fig. 5 Pore size distribution of parent and hierarchical zeolites



شکل ۶ تصاویر FESEM زئولیت اولیه و سلسله مراتبی
Fig. 6 FESEM images of parent and hierarchical zeolites



	COM	Cat-NaY	Cat-F-DY
Sulfur content (ppm)	2350	1950	1250
Conversion (%)	80	84	90

شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون راکتوری از نظر مقدار ترکیبات گوگردی محصولات
Fig. 7 Results of the reactor test in terms of the amount of sulfur compounds in the products

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]

تولید MoO_3 با ضخامت متفاوت می‌شود. مزوپورهای بزرگ‌تر از اثرات قطبش (پلاریزاسیون) Al_3+ جلوگیری کرده و مقدار برهم‌کنش بین فلزات و پایه(Metal-support interactions, MSI) کاتالیزور مربوطه را کاهش می‌دهند که موجب افزایش سولفیداسیون گونه‌های Ni و Mo، افزایش سطح انباشت(Increasing stacking level)، کاهش مسافت دال (Slab) صفحات MoS_2 و ایجاد نسبت‌های مختلف بین لبه فعال و محل‌های گوشه‌ای می‌شوند. همچنین با تغییر نسبت سیلیسیم به آلومینیم در شبکه زئولیتی، خواص آن نیز دچار تغییر می‌شود و موجب افزایش اسیدینگی می‌شود. به‌طورکلی حضور گونه‌های اسیدی در آلومینا، تأثیر مفیدی بر خواص کاتالیزوری دارد. اسیدینگی بالای پایه، انتقال ارتقادهنده را بر روی جایگاه‌های NiMo فعال را افزایش دهد و فعالیت هیدروژن‌دار کردن را بهبود می‌دهد [۱,۲,۲۹,۳۰]. عوامل اسیدی بر توزیع و پراکندگی گونه‌های فعال و تأثیر می‌گذارد. همان‌گونه که نتایج حاصل از تحلیل زئولیت‌ها نشان داد زئولیت سلسله‌مراتبی (F-DY) که مورد اصلاح و فراورش قرار گرفت ویژگی و خصوصیات بهتری ازنظر نسبت Si/Al، حجم مزوحفرات و مساحت سطح ویژه دارد که موجب بهبود عملکرد کاتالیزور شده است.

۴ نتیجه‌گیری

ریزحفره‌های زئولیت‌های Y بر رسوب‌دهی و انتشار فلزات فعال و نفوذ مولکول‌های واکنش‌دهنده تأثیر منفی می‌گذارند. برای رفع محدودیت‌های نفوذ ناشی از میکرو حفره‌هایی که دارای ابعاد تقریبی ۰/۷۳ نانومتر هستند، اقدامات بسیاری صورت گرفته است که اصلاح پساسنتز توجه زیادی را به خود جلب کرده است. میزان اسیدینگی و ساختار حفرات پایه کاتالیزور مهم‌ترین خواصی هستند که بر خواص و عملکرد کاتالیزورهای HDS تأثیر می‌گذارند. به‌کارگیری زئولیت‌های اصلاح‌شده و سلسله مراتبی در پایه کاتالیزور γ-Al_2O_3 موجب افزایش و بهبود عملکرد کاتالیزور در حذف ترکیبات گوگردی شد. در زئولیت سلسله مراتبی حجم مزوپورها، مساحت سطح ویژه و نسبت SiO_2 / Al_2O_3 به ترتیب به $m^2\ g^{-1}$ ،۰/۰۷۳ $cm^3\ g^{-1}$ ۷۸۳/۳۶ و ۵/۲ (مقادیر اولیه به ترتیب $m^2\ g^{-1}$ ۵۶۷/۱۸ و ۴/۵ ،۰/۰۳۲ $cm^3\ g^{-1}$) افزایش‌یافته است. به‌طوری که کاتالیزور Cat-F-DY (شامل زئولیت اصلاح شده) بیشترین میزان حذف ترکیبات گوگردی (Conversion ۹۰% =) را نشان می‌دهد. این نتایج را می‌توان حاصل برآیند پراکندگی بسیار خوب سایت فلزی، مساحت سطح، اسیدینگی، اندازه‌ی مطلوب حفرات و حجم مزو حفرات دانست.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]

مراجع

[1] Han W., Nie H., Long X., Li M., Yang Q., Li D. Effects of the Support Brønsted Acidity on the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogention Activity of Sulfided NiMo/Al2O3 Catalysts, Catalysis Today 2017 ,66–58 ,292.

[2] Zhou W., Wei Q., Zhou Y., Liu M., Ding S., Yang Q. Hydrodesulfurization of -4,6Dimethyldibenzothiophene over NiMo Sulfide Catalysts Supported on Meso-Microporous Y Zeolite with Different Mesopore Sizes. Applied Catalysis B, Environmental ,238 2018 ,24–212.

[3] Qin Z., Shen W., Zhou S., Shen Y., Li C., Zeng P., Shen B. Defect-Assisted Mesopore Formation during Y Zeolite Dealumination, The Types of Defect Matter. Microporous and Mesoporous Materials 2020 ,110248 ,303.

[4] Zhou W., Liu M., Zhou Y., Wei Q., Zhang Q., Ding S., Zhang Y., Yu T., You Q. -4,6Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization on Nickel-Modified USY-Supported NiMoS Catalysts, Effects of Modification Method. Energy & Fuels –31,7445 2017 ,55.

[5] Verboekend D., Nuttens N., Locus R., Van Aelst J., Verolme P., Groen J.C., Pérez-Ramírezc J., Sels B.F. Synthesis, Characterisation, and Catalytic Evaluation of Hierarchical Faujasite Zeolites, Milestones, Challenges, and Future Directions. Chemical Society Reviews –3331 ,45 2016 ,52.

[6] Verboekend D., Vilé G., Pérez-ramírez J. Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies. Advanced Functional Materials 2012 ,28–916 ,22.

[7] Shirvani S., Ghashghaee M., Kegnæs S. Dual Role of Ferric Chloride in Modification of USY Catalyst for Enhanced Olefin Production from Refinery Fuel Oil. Applied Catalysis A, General 2019 ,9–131 ,580.

[8] Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent Advances in the Science and Technology of Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) Production. Catalysis Today 2010 ,68–1 ,153.

[9] Li H., Wu H., Shi J. Competition Balance between Mesoporous Self-Assembly and Crystallization of Zeolite, A Key to the Formation of Mesoporous Zeolite. Journal of Alloys and Compounds 2013 ,8–71 ,556.

[10] Fu X., Sheng X., Zhou Y., Fu Z., Zhao S., Bu X., Zhang C. Design of Micro–Mesoporous Zeolite Catalysts for Alkylation. RSC Advances 2016 ,9–50630 ,6.

[11] Li K., Valla J., Garcia-Martinez J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites, New Opportunities in Catalytic Cracking. ChemCatChem 2014 ,66–46 ,6.

[12] Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C. Hierarchical Zeolites, Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design. Chemical Society Reviews 2008 ,42–2530 ,37.

[13] Fu W., Zhang L., Tang T., Ke Q., Wang S., Hu J., Fang G., Li J., Xiao F.S. Extraordinarily High Activity in the Hydrodesulfurization of -4,6Dimethyldibenzothiophene over Pd Supported on Mesoporous Zeolite Y. Journal of the American Chemical Society ,9–15346 ,133 2011.

[14] Tang T., Zhang L., Dong H., Fang Z., Fu W., Yu Q., Tang T. Organic Template-Free Synthesis of Zeolite Y Nanoparticle Assemblies and Their Application in the Catalysis of the Ritter Reaction. RSC Advances 2017 ,7–7711 ,7.

[15] Zhang Z., Wang Q., Chen H., Zhang X. Hydroconversion of Waste Cooking Oil into Green Biofuel over Hierarchical USY-Supported NiMo Catalyst, A Comparative Study of Desilication and Dealumination. Catalysts ,7 2017 ,281.

[16] Gackowski M., Tarach K., Kuterasiński Ł., Podobiński J., Jarczewski S., Kuśtrowski P., Datka J. Hierarchical Zeolites Y Obtained by Desilication, Porosity, Acidity and Catalytic Properties. Microporous and Mesoporous Materials 2018 ,8–282 ,263.

[17] Feng A., Yu Y., Mi L., Cao Y., Yu Y., Song L. Synthesis and Characterization of Hierarchical Y Zeolites Using NH4HF2 as Dealumination Agent. Microporous and Mesoporous Materials 2019 ,8–211 ,280.

[18] Qin Z., Shen B., Yu Z., Deng F., Zhao L., Zhou S., Yuan D, Gao X, Wang B., Zhao H., Liu H. A Defect-Based Strategy for the Preparation of Mesoporous Zeolite Y for High-Performance Catalytic Cracking. Journal of Catalysis ,298 2013 ,11–102.

[19] Silaghi M.C., Chizallet C., Sauer J., Raybaud P. Dealumination Mechanisms of Zeolites and Extra-Framework Aluminum Confinement. Journal of Catalysis ,55–242 ,339

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]

2016.
[20] Guefrachi Y., Sharma G., Xu D., Kumar G., Vinter K.P., Abdelrahman O.A., Li X., Alhassan S., Dauenhauer P.J., Navrotsky A., Zhang W., Tsapatsis M. Steam-Induced Coarsening of Single-Unit-Cell MFI Zeolite Nanosheets and Its Effect on External Surface Brønsted Acid Catalysis. Angewandte Chemie International Edition 2020 ,85–9579 ,59.
[21] Ren S., Meng B., Sui X., Duan H., Gao X., Zhang H., Zeng P., Guo Q., Shen B. Preparation of Mesoporous Zeolite Y by Fluorine–Alkaline Treatment for Hydrocracking Reaction of Naphthalene. Industrial & Engineering Chemistry Research 2019 ,91–7886 ,58.
[22] Asadi A.A., Alavi S.M., Royaee S.J., Bazmi M. Dependency of Acidic and Surficial Characteristics of Steamed Y Zeolite on Potentially Effective Synthesis Parameters, Screening, Prioritizing and Model Development. Microporous and Mesoporous Materials ,259 2018 ,54–142.
[23] Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier. Amsterdam, 2007.
[24] Chester A.W., Derouane E.G. Zeolite Characterization and Catalysis. vol. 360. Springer. Dordrecht, 2009.
[25] Asadi A.A., Royaee S.J., Alavi S.M., Bazmi M. Ultra-Deep Hydrodesulfurization of Cracked and Atmospheric Gasoil Blend, Direct and Interactive Impacts of Support Composition, Chelating Agent, Metal and Promoter Loadings. Fuel Processing Technology 2019 ,51–36 ,187.
[26] Lutz W., Rüscher C.H., Heidemann D. Determination of the Framework and Non-Framework [SiO2] and [AlO2] Species of Steamed and Leached Faujasite Type Zeolites, Calibration of IR, NMR, and XRD Data by Chemical Methods. Microporous and Mesoporous Materials 2002 ,202–193 ,55.
[27] Deng C., Zhang J., Dong L., Huang M., Li B., Jin G., Gao J., Zhang F., Fan M., Zhang L., Gong Y. The Effect of Positioning Cations on Acidity and Stability of the Framework Structure of Y Zeolite. Scientific Reports 2016 ,13–1 ,6.
[28] Zhang D., Jin C., Zou M., Huang S. Mesopore Engineering for Well-Defined Mesoporosity in Al-Rich Aluminosilicate Zeolites. Chemistry-A European Journal ,25 2019 ,83–2675.
[29] van Haandel L., Bremmer M., Kooyman P.J., Van Veen J.A.R., Weber T., Hensen E.J.M. Structure–Activity Correlations in Hydrodesulfurization Reactions over Ni-Promoted Mo x W (1–x) S2/Al2O3 Catalysts. ACS Catalysis 2015 ,87–7276 ,5.
[30] Chen W., Maugé 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 ,304 2013 ,62–47.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-10]