

## key words

Ammonium Fluoride

Post-Synthesis

Hydrodesulfurization

Hierarchical Zeolite

Dealumination

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

Hamid Karami<sup>1</sup>, Mohammad Kazemeini<sup>1</sup>, Saeed Soltanali<sup>2\*</sup>, Mehdi Rashidzadeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> 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  $\text{NH}_4\text{F}$  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  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio in hierarchical zeolites has increased  $0.073 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $783.36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , and 5.2, respectively (initial values are  $0.032 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $567.18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 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  $\text{NiMo}/\text{Zeolite}+\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

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

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

حمید کرمی<sup>۱</sup>، محمد کاظمینی<sup>۱</sup>، سعید سلطانعلی<sup>۲</sup>، مهدی رشیدزاده<sup>۲</sup>

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

### چکیده

**موضوع تحقیق:** 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 به دلیل 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 تحقیق:** در این پژوهش ابتدا زئولیت سلسله‌مراتبی Y با به‌کارگیری روش پسا-سنتز (آلمینیوم‌زدایی) و با استفاده از فرم آمونیومی زئولیت و محلول  $\text{NH}_4\text{F}$  (۰/۷۵ مولار) در دمای  $90^\circ\text{C}$  به مدت 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.

**نتایج اصلی:** نتایج نشان می‌دهد که حجم مزوپورها، مساحت سطح ویژه و نسبت  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  در زئولیت سلسله‌مراتبی به‌ترتیب به  $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ،  $0.73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و  $5/2$  (مقادیر اولیه به ترتیب  $0.32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ،  $0.73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و  $5/2$ ) افزایش یافته 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  $\text{NiMo}/\text{Zeolite}+\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

### کلمات کلیدی

آمونیم‌فلورید

پسا-سنتز

گوگردزدایی هیدروژنی

زئولیت سلسله‌مراتبی

آلمینیوم‌زدایی

\*مسئول مکاتبات:

soltanalis@ripi.ir

## 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 قرار گرفته‌اند. 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 [۴-۱].

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 مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵،۶]. افزودن زئولیت‌ها به کاتالیزورهای  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 میکرو حفره‌های 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 سلسله‌مراتبی 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 سلسله‌مراتبی 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 دما بالا و عملیات قلیایی/اسیدی مناسب‌ترین روش برای کاربرد در مقیاس صنعتی هستند [۱۵،۱۶]. در زئولیت‌های Y با نسبت مولی  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  پایین، عملیات اسیدی (آلومینیوم‌زدایی) متداول‌ترین روش پس‌سنتز برای افزایش نسبت سیلیسیم به آلومینیوم و همچنین ایجاد مزو حفره 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 ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 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  $\text{NH}_4\text{F}$  برای اصلاح 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 قرار گرفت شامل: زئولیت Na-Y (با نسبت  $\text{Si}/\text{Al}$  برابر ۲/۲۷ ساخت پژوهشگاه صنعت نفت)، آمونیوم‌نیتترات ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Merck)، نیتریک‌اسید ( $\text{HNO}_3$ , Merck)، هیدروکسی‌اتیل سلولز ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), نیکل‌نیتترات ۶ آبه ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ALDRICH)، آمونیم هپتامولیبدات ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , Merck)، پودر سودوبوهیمیت ( $\text{AlOOH}$ , Condea (Sasol)) و پودر آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 نیتترات ۲ مولار به زئولیت Na-Y افزوده شد. مخلوط حاصل داخل راکتور شیشه‌ای دوجداره تحت شرایط رفلکس در دمای  $85^\circ\text{C}$  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  $120^\circ\text{C}$  خشک شد. این فرایند دو مرتبه دیگر تکرار شد. پس از حذف سدیم و تهیه‌ی فرم آمونیومی زئولیت، ۳۰ گرم از نمونه  $\text{NH}_4\text{Y}$  با آب یون‌زدوده (۳۰ میلی‌لیتر) مخلوط شد سپس محلول ۰/۷۵ مولار  $\text{NH}_4\text{F}$  به‌صورت

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.

#### ۴-۲ تعیین مشخصات

برای شناسایی ساختار و درجه بلورینگی از آزمون XRD استفاده شد. الگوهای پراش پرتوی X (XRD) توسط دستگاه پراش سنج پودری پرتو X مدل X' Pert Pro شرکت Panalytical تهیه شدند. این الگوها با استفاده از خط طیفی  $\text{CuK}\alpha$  (طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) در محدوده پیمایشی  $5^\circ - 80^\circ = 2\theta$  حاصل شد. نسبت Si/Al و Na توسط آنالیز جذب اتمی (Atomic absorption spectroscopy) با استفاده از دستگاه ساخت شرکت

قطره‌قطره به آن اضافه شد. محلول حاصل در دمای  $90^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت با دور ۳۰۰ rpm تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت و در پایان در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت یک شب خشک شد. زئولیت اصلاح‌شده با نماد F-DY نام‌گذاری شد.

#### ۳-۲ کاتالیزور و پایه

پایه کامپوزیت  $\text{FAU}+\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  از روش پیتایز کردن (Peptization) سودبوهیمیت 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  $110^\circ\text{C}$  قرار داده شد. در آخر

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 [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] | Average pore size [nm] | Pore volume [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ] |
|------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------|
| 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                                       |

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 شرکت PerkinElmer استفاده شد، آزمون در محدوده‌ی عدد موجی  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. جهت محاسبه اندازه متوسط حفرات، حجم حفرات و مساحت

پایه شکل‌دهی شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  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 هپتامولیدات) 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  $\text{MoO}_3$  ساخته شد. پس از انجام تلقیح بر روی پایه، عملیات خشک شدن کاتالیزورها انجام شد. پس از آن کاتالیست در  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. شایان گفتن

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 | $\text{kg/m}^3$ | 857   |
| Total sulfur   | ppm             | 12150 |
| Total Nitrogen | ppm             | 550   |
| Total Aromatic | ppm             | 23900 |
| Cetane index   | -               | 52.3  |

شاخص در ناحیه  $2\theta = 6/28^\circ$  است. قله‌های شاخص زئولیت Y عبارتند از:

$2\theta = 6.28^\circ$ ;  $15.74^\circ$ ;  $20.44^\circ$ ;  $23.71^\circ$ ;  $27.11^\circ$ ;  $31.45^\circ$  با الگوی استاندارد به شماره (JCPDS = 00-043-0168) مطابق 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  $2\theta = 6/28^\circ$  به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کرده 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.  $\text{NH}_4\text{F}$  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 پیوند Si-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  $400-1400\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. طبق شکل ۲ طیف FTIR نمونه اولیه (Na-Y) ارتعاشات کششی نامتقارن در  $1023\text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی متقارن  $(719\text{ cm}^{-1})$  ارتعاشات دو حلقه‌ای D6R  $(581\text{ cm}^{-1})$  ارتعاشات خمشی  $(485\text{ cm}^{-1})$  را نشان می‌دهد.

سطح ویژه زئولیت‌های مورد استفاده 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 مورد استفاده برش گازوئیل حاصل از واحد آیزوماکس پالایشگاه هدف است که خواص فیزیکی آن در جدول ۲ ارائه شده است.

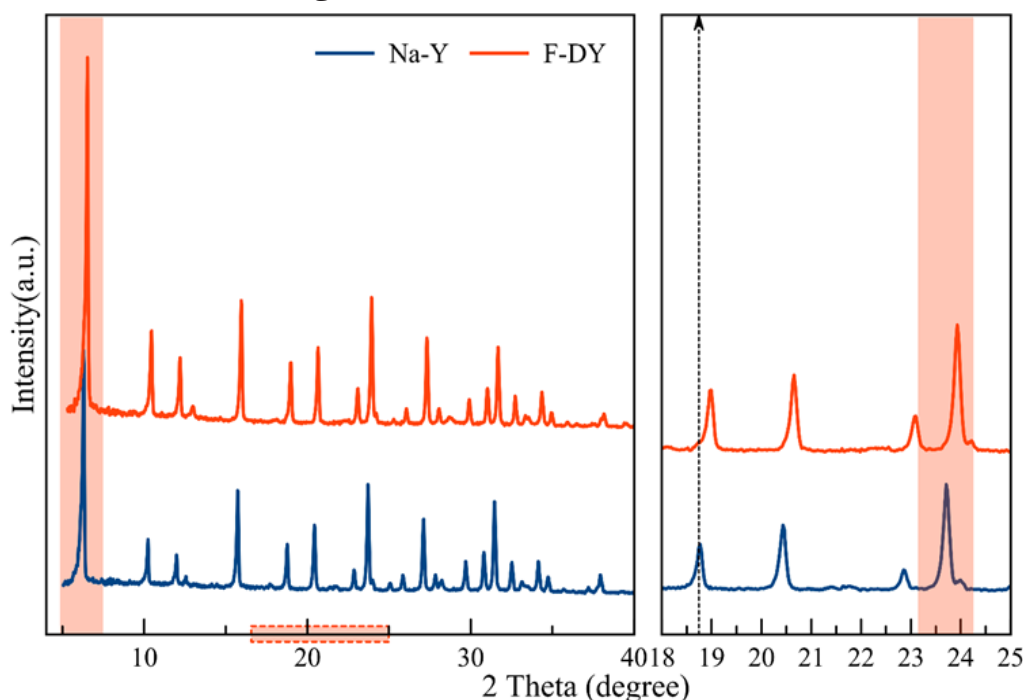
آزمون ارزیابی HDS در میکروراکتور بستر ثابت با شرایط دمایی  $350^\circ\text{C}$ ، فشار کل ۴۰ bar،  $\text{H}_2/\text{HC} = 3.0$  و  $\text{LHSV} = 0.35\text{ h}^{-1}$  انجام شد. قبل از آزمون کاتالیزور، سولفیداسیون با خوراک حاوی ۲٪ وزنی DMDS در دمای نهایی  $350^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت انجام گرفت.

### ۳ بحث و نتایج

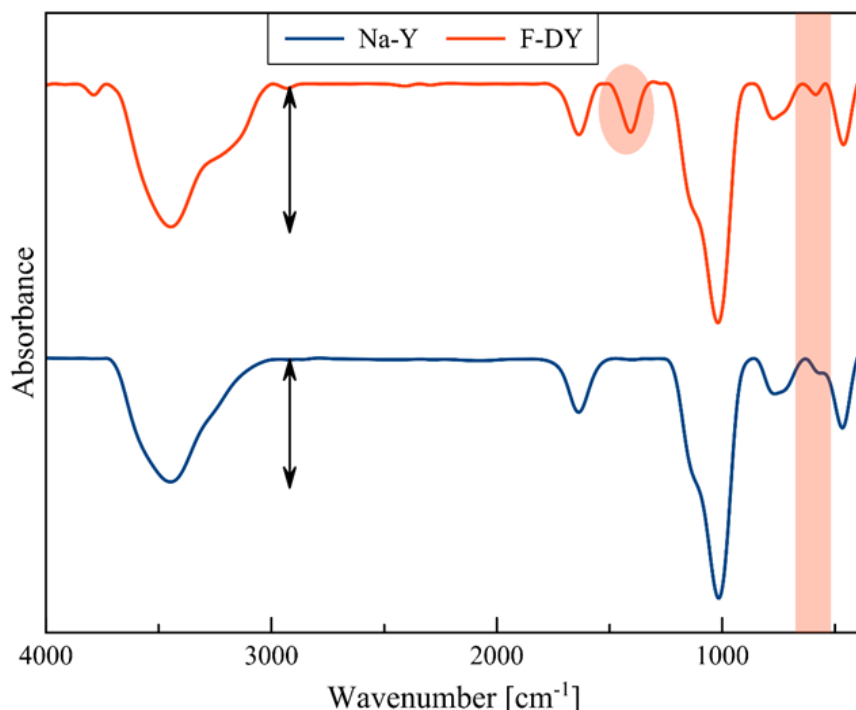
#### ۳-۱ تعیین مشخصات زئولیت

##### ۳-۱-۱ آزمون XRD

طیف XRD زئولیت Na-Y و نمونه‌های اصلاح‌شده F-DY در شکل ۱ نمایش داده شده است. زئولیت Y دارای قله



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



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

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  $N_p$  و به دنبال آن چگالش موئین هستند. در روش فلئورزنی و با توجه به شکل ۴ به دلیل الکترون‌کشانی بالای فلئور 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 ارائه شده‌است. 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].

با افزایش نسبت Si/Al، موقعیت قله OH اسیدی، ارتعاشات کششی چارچوب و ارتعاشات D<sub>6R</sub> به اعداد موجی بالاتر سوق پیدا می‌کند. قله‌های D<sub>6R</sub> 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  $3425\text{ cm}^{-1}$  برای زئولیت‌های اصلاح‌شده می‌شود [۱۷،۲۵،۲۶]. همچنین در زئولیت‌های فلئورزنی‌شده شاهد ایجاد قله‌های جدیدی هستیم ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ) که نشان از قرارگیری فلئور در ساختار زئولیت است.

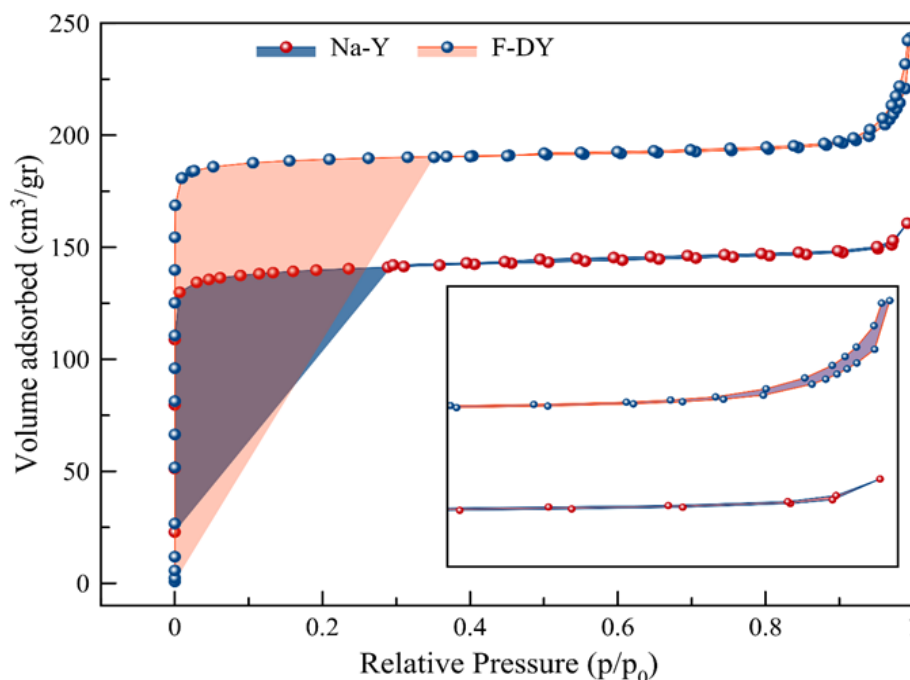
### ۳-۱-۳ آزمون BET

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

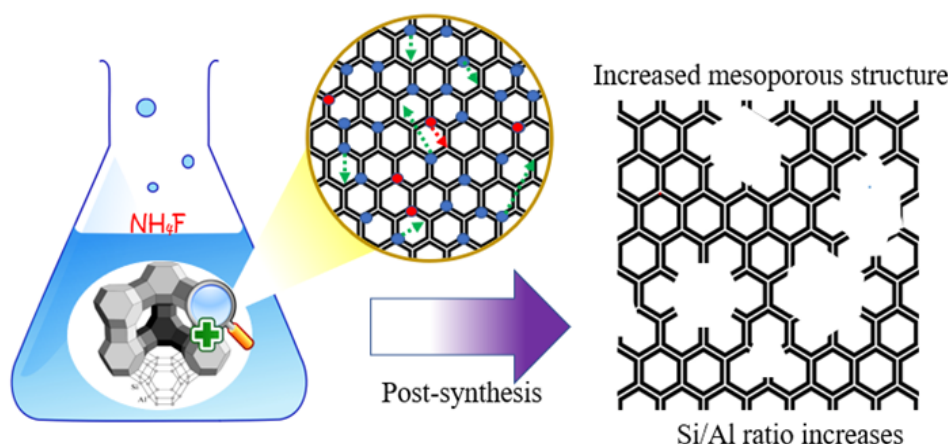
هم‌دمای جذب و دفع گاز نیتروژن در شکل ۳ نشان

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

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



شکل ۳ هم دماهای جذب و دفع گاز نیتروژن  
Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms



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

COM مقایسه شده است. نتایج حاصل از آزمون راکتوری در شکل ۷ ارائه شده است.

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

### ۳-۲-۱ تأثیر زئولیت‌ها بر عملکرد کاتالیزور

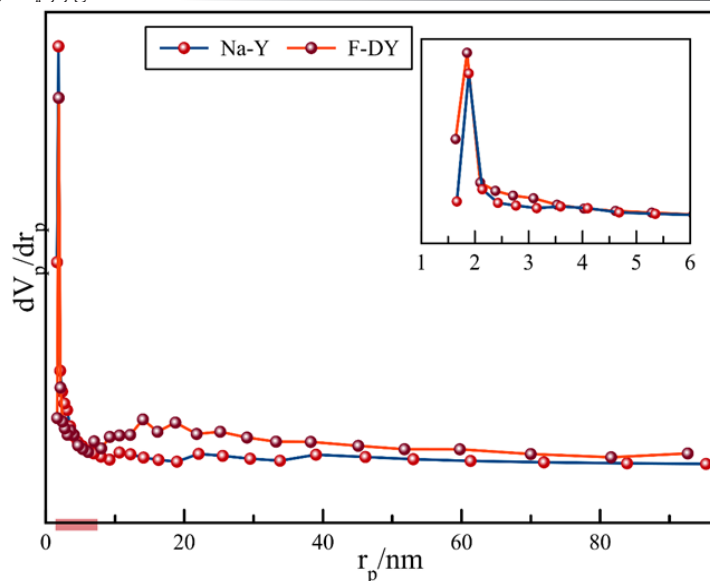
اسیدینگی و ساختار حفرات پایه کاتالیزور مهم‌ترین خواصی هستند که بر عملکرد کاتالیزورهای HDS تأثیر می‌گذارند. اندازه و حجم مزوحفرات پایه نقش مهمی در جذب لایه پیش‌ساز Mo دارد که منجر به

### ۳-۱-۴ آزمون FESEM

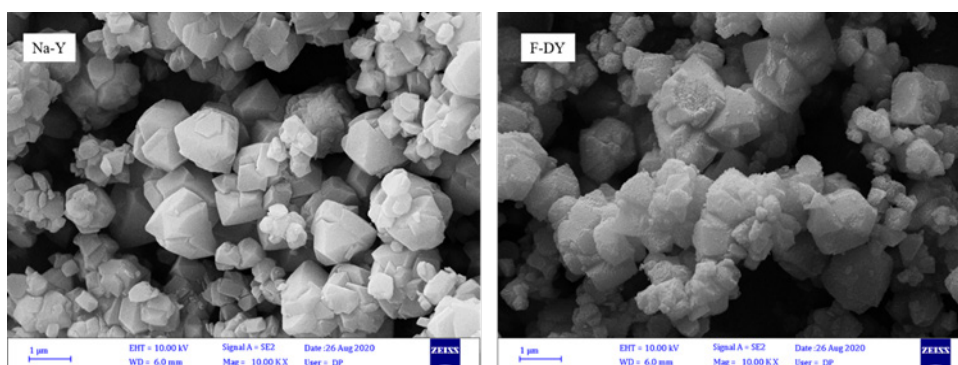
زئولیت Y دارای ریختار هشت‌وجهی است که مخصوص زئولیت‌هایی از خانواده فوجاسیت (FAU) است. سطح تخت و صاف با لبه‌های تیز در زئولیت Na-Y در شکل ۶ قابل مشاهده است. در نمونه‌ی اصلاح‌شده حجم حفرات بیشتر و بزرگ‌تری مشاهده می‌شود.

### ۳-۲ ارزیابی عملکرد کاتالیزور

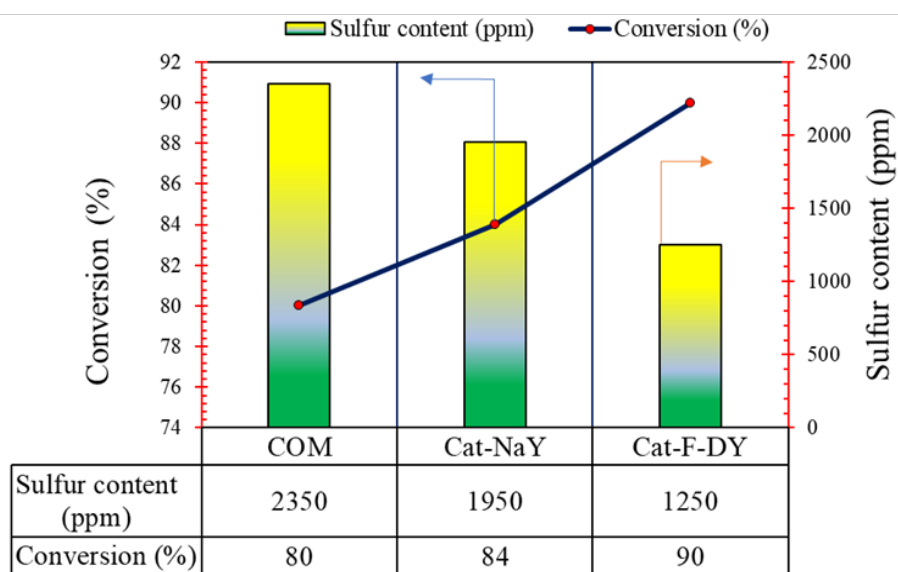
برای تأیید نقش زئولیت‌ها در عملکرد کاتالیزورها، کاتالیزورهای اصلاح‌شده با کاتالیزور تجاری با نماد



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



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

## 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 پسا سنتز 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  موجب افزایش و بهبود عملکرد کاتالیزور در حذف ترکیبات گوگردی شد. در زئولیت سلسله مراتبی حجم مزوپورها، مساحت سطح ویژه و نسبت  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  به ترتیب به  $0.73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ،  $0.73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و  $5/2$  (مقادیر اولیه به ترتیب  $0.32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ،  $0.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و  $567/18$  و  $4/5$ ) افزایش یافته 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.

تولید  $\text{MoO}_3$  با ضخامت متفاوت می‌شود. مزوپوره‌های بزرگ‌تر از اثرات قطبش (پلاریزاسیون)  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{MoS}_2$  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. به‌طور کلی 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 از نظر نسبت  $\text{Si}/\text{Al}$ ، حجم مزوحفرات و مساحت سطح ویژه دارد که موجب بهبود عملکرد کاتالیزور شده است.

## مراجع

- [1] Han W., Nie H., Long X., Li M., Yang Q., Li D. Effects of the Support Brønsted Acidity on the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Activity of Sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-Ramírez 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 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 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

- 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 [SiO<sub>2</sub>] and [AlO<sub>2</sub>] 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) S<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *ACS Catalysis* 2015 ,87-7276 ,5.
- [30] 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* ,304 2013 ,62-47.