

مطالعه اثر روش تهیه کاتالیست در کاهش بنزن موجود در پلاتفرمیت پالایشگاهی با استفاده از هیدروژناسیون رقابتی

تقی رستمی کیا^(2,1)، محمدحسن پیروی⁽¹⁾، هدی فرج‌الهی⁽²⁾

¹ دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم شیمی و نفت، گروه شیمی فیزیک، تهران

² شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران

دریافت: 97/2/9 پذیرش: 97/10/20

چکیده

کاتالیست‌های نیکل با روش‌های مختلفی تهیه و برای هیدروژناسیون بنزن موجود در پلاتفرمیت پالایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. ارزیابی کاتالیست‌ها در راکتور پیوسته بستر ثابت در فشار اتمسفر و محدوده دمایی 423-473 K صورت گرفت. شناسایی خصوصیات فیزیکوشیمیایی کاتالیست‌ها توسط روش‌های XRD، EDS-map، FESEM، XRF، جذب شیمیایی H₂ و جذب-وا جذب نیتروژن انجام شد. اثر نسبت مولی هیدروژن به بنزن و سرعت فضایی در فعالیت کاتالیست‌ها مطالعه گردید. درصد پراکندگی ذرات نیکل به روش تهیه، میزان نیکل نشانده شده و برهم‌کنش بین پایه و نیکل وابسته است. کاتالیست‌های تهیه شده با روش ترسیب-رسوب‌گیری و سل-ژل، بنزن موجود در پلاتفرمیت را 4-6 برابر بیش‌تر از تولوئن هیدروژنه می‌کنند. بالاترین میزان تبدیل بنزن در دمای 448 K توسط کاتالیست تهیه شده با روش ترسیب-رسوب‌گیری به‌دست آمد. این کاتالیست به دلیل پراکندگی بیش‌تر مکان‌های فعال و همگن بودن ذرات نیکل عملکرد بهتری در هیدروژناسیون بنزن دارد.

کلمات کلیدی: هیدروژناسیون رقابتی، پلاتفرمیت، اندازه و توزیع ذرات، کاهش بنزن، مکان‌های فعال.

مقدمه

رشد روزافزون نیاز به سوخت‌های پاک با توجه به مقررات زیست‌محیطی و نیز مشخصات فرموله شده جدید بنزین موتور، مشکلات جدی برای پالایشگاه‌ها ایجاد نموده است. یکی از چالش‌های مهم در این زمینه کاهش غلظت بنزن بدون کاهش عدد اکتان تحقیقی بنزین موتور است.

مطابق با مقررات زیست‌محیطی پالایشگاه‌ها باید غلظت بنزن و ترکیبات آروماتیک موجود در بنزین موتور را به ترتیب به 1 و 35 درصد حجمی برسانند [1 و 2]. غلظت بنزن در محصولات حاصل از واحدهای کاتالیستی براساس منبع خوراک در محدوده 1 تا 7 درصد قرار دارد [3]. برای رسیدن به مشخصات مورد نظر بنزین موتور چند استراتژی برای پالایشگاه‌ها وجود دارد. یکی از این استراتژی‌ها هیدروژناسیون بنزن و تبدیل آن به سیکلوهگزان با استفاده از کاتالیست مناسب است. به دلیل احتمال هیدروژناسیون سایر ترکیبات آروماتیک موجود در پلانفرمیت، خصوصیات کاتالیست مورد استفاده نقش مهمی در هیدروژناسیون‌پذیری بنزن دارد.

براساس بررسی‌های انجام شده [4]، هیدروژناسیون بنزن در دماهای پایین، واکنشی حساس به ساختار است. زمان تماس بین گونه‌های واکنش‌دهنده و کاتالیست نقش مهمی در هیدروژناسیون بازی می‌کند و تعادل ترمودینامیکی، محدود کننده سرعت واکنش نمی‌باشد. علاوه بر این فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های نیکل در هیدروژناسیون بنزن به عواملی همچون طبیعت پایه، ساختار و موفولوژی سطح، شرایط آماده‌سازی اولیه، شرایط احیا، اندازه ذرات فعال فلزی، توزیع مکان‌های فعال بر روی سطح کاتالیست، قابلیت احیاء فازهای فعال و برهم‌کنش مکان‌های فعال فلزی با پایه کاتالیست‌ها بستگی دارد [5]. از طرف دیگر کاهش فعالیت کاتالیست‌های نیکل در اثر کلوخه شدن و کاهش سطح نیز مشاهده شده و اندازه ذرات نیکل در تشکیل کک مؤثر است [6].

اکثر کاتالیست‌های صنعتی به روش هم‌رسوبی تهیه می‌شوند. به خصوص زمانی که لازم است فاز فعال و پایه کاتالیست به صورت هم‌زمان تهیه شوند. در سایر موارد، با استفاده از روش تلقیح، فاز فعال بر روی سطح کاتالیست‌ها نشاندن می‌شود. فرایند مورد استفاده در تهیه کاتالیست‌ها به پارامترهایی مانند شیمی اجزاء تشکیل‌دهنده کاتالیست، غلظت اجزاء مورد نیاز، قدرت فیزیکی و شرایط واکنش مورد نیاز برای کاتالیست بستگی دارد. در صورتی که فاز فعال با غلظت بالا بر روی سطح کاتالیست مورد نیاز باشد با استفاده از روش هم‌رسوبی راحت‌تر از روش تلقیح می‌توان کاتالیست مورد نظر را تهیه کرد. از محدودیت‌های روش تلقیح، می‌توان به پایین بودن غلظت فاز فعال مورد استفاده در تهیه کاتالیست‌ها اشاره کرد [7]. توجه به جزئیات تهیه کاتالیست‌ها بسیار حائز اهمیت است چون تغییرات هر چند کوچک در روش تهیه آنها می‌تواند اثرت زیادی بر عملکرد آنها داشته باشد.

خصوصیات مورد نیاز از قبیل پایداری حرارتی، مقاومت در برابر غیرفعال شدن، انعطاف در کنترل اندازه ذرات، امکان اصلاح سطح ذرات، توزیع مناسب فاز فعال در ابعاد کوچک‌تر و به‌دست آوردن کاتالیست‌هایی با فعالیت بالا به توسعه روش‌های مختلفی منتهی شده است [5 و 8]. روش سل-ژل، هم‌رسوبی، رسوب‌گیری -

ژل و ترسیب از جمله روش‌هایی برای تهیه کاتالیست‌های نیکل بر روی پایه‌هایی با سطح ویژه بالا هستند [9 و 10].

روش‌های ذکر شده جزو روش‌های کلاسیک برای تهیه کاتالیست‌ها می‌باشد که از گاز هیدروژن در دمای بالا به منظور احیاء فازهای فعال استفاده می‌گردد. برای به دست آوردن ذرات فلزی احیا شده با پراکندگی و توزیع مناسب، روش‌های غیر کلاسیکی نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این روش‌ها از سدیم بروهیدرید [11]، هیدرازین [12] و فرمالدئید [13]، به عنوان عامل احیاکننده استفاده شده است. هدف از کاربرد این مواد افزایش سرعت احیاء ذرات فلزی است.

عملکرد مناسب، پایداری به همراه قیمت پایین نیکل سبب کاربرد گسترده آن در ساخت کاتالیست‌های صنعتی شده است. کارهای پژوهشی زیادی در زمینه هیدروژناسیون بنزن خالص و تبدیل آن به سیکلوهگزان توسط کاتالیست‌های مختلف تهیه شده از نیکل، صورت گرفته است [4، 6، 14-16]. ولی در هیدروژناسیون بنزن در مخلوط آروماتیک‌ها و بخصوص مخلوط‌های واقعی مانند پلاتفرمیت، به دلیل غلظت بالا بودن غلظت تولوئن و هیدروژناسیون بیش تر آن نسبت به بنزن کارهای پژوهشی بسیار کمی گزارش شده‌اند [17 و 18]. لذا یافتن کاتالیستی که به طور انتخابی بتواند بنزن را در مقایسه با تولوئن و سایر ترکیبات آروماتیک بیش تر هیدروژنه نماید بسیار حائز اهمیت خواهد بود و هزینه کاهش غلظت بنزن در پلاتفرمیت را پایین خواهد آورد.

روش تحقیق

در این کار پژوهشی به منظور به دست آوردن کاتالیستی با فعالیت بالاتر، توزیع ذرات فلزی بیش تر، مقرون به صرفه تر و روش تهیه تکرارپذیرتر، روش‌های مختلفی برای تهیه کاتالیست‌های نیکل مورد مطالعه قرار گرفته و با تغییر پارامترهای مختلف از جمله نسبت هیدروژن به بنزن و سرعت فضایی، هیدروژناسیون گزینشی بنزن موجود در مخلوط پلاتفرمیت پالایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تهیه کاتالیست‌ها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده، بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سدیم هیدروکسید، آمونیم هیدروکسید 30 درصد، تترا اتیل اورتو سیلیکات 99 درصد، اوره، هیدروکلریک اسید 35 درصد، سدیم سیترات، سدیم بورهیدرید، نیترات نیکل 6 آب، منیزیم نیترات 6 آب، اتانل 99/5 درصد، هیدروکلریک اسید 36 درصد، سولفوریک اسید 98 درصد، کلرید پتاسیم 99 درصد از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفته است.

روش رسوب‌گیری ژل: در این روش برای تهیه کاتالیست، ابتدا سدیم هیدروکسید 4 مولار به صورت قطره قطره به محلول نیترات نیکل 0/5 مولار اضافه و با سرعت ثابت هم زده شد تا رسوب تشکیل شود. سپس 6/32 گرم اورتو سیلیکات با نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2/3$ به محلول اول اضافه شد تا ژل تشکیل گردد. جهت



تکمیل واکنش‌ها، ژل به دست آمده در دمای 100-90 درجه سلسیوس به مدت 3 ساعت نگهداری گردید. در نهایت، ژل به دست آمده در آن با دمای 373 K به مدت 24 ساعت خشک شد. در پایان در دمای K 733 به مدت 3 ساعت کلسینه گردید. کاتالیست به دست آمده به صورت PG نشان داده خواهد شد.

روش سل-ژل: در این روش کاتالیست Ni/SiO₂ با نسبت مولی 0/1: 1: 2 از آب مقطر، تترا اتیل اورتو سیلیکات و هیدروکریک اسید تهیه گردید. ابتدا محلول حاوی اورتوسیلیکات سدیم آماده و به محلول هیدروکریک اسید حاوی آب مقطر اضافه گردید. این دو محلول به طور جداگانه در دمای اتاق هم زده شدند و سپس محلول اسیدی به محلول اول به صورت قطره قطره اضافه شد تا محلول هم‌گن سوم به دست آید. محلول به دست آمده در دمای 323 K به مدت 90 دقیقه هم‌زده شد. سپس در دمای اتاق خشک گردید. محلول چهارم شامل نیترات نیکل 6 آب محلول در اتانل و محلول پنجم حاوی آمونیوم هیدروکسید محلول در اتانل با نسبت مولی 6:1 است. در مرحله پایانی مخلوط شدن محلول‌های سوم، چهارم و پنجم منجر به تشکیل ژل شفاف شد. ژل به دست آمده به مدت 5 روز در دمای اتاق خشک و در دمای K 873 در اتمسفر هوا به مدت 5 ساعت کلسینه گردید. کاتالیست به دست آمده به صورت SG نشان داده خواهد شد.

روش رسوب‌گیری-ترسیب A: برای تهیه کاتالیست، 1/2 گرم پایه سیلیکا به 30 میلی‌لیتر آب مقطر و 8 میلی‌لیتر اتانل اضافه و به سرعت هم زده شد. سپس در دمای K 353 با گاز هلیوم محلول هوازدایی گردید. در ادامه 22/4 گرم نیترات نیکل 6 آب به سوسپانسیون فوق اضافه و به مدت 30 دقیقه هم زده شد. سپس 82 میلی‌لیتر محلول 0/2 NaBH₄ مولار به آن افزوده و اجازه داده شد تا واکنش به مدت 30 دقیقه انجام شود. در ادامه پودر به دست آمده فیلتر و با آب مقطر شسته شد. در پایان در دمای K 373 به مدت 15 ساعت در آن خشک گردید. کاتالیست به دست آمده به صورت DP-A نشان داده خواهد شد.

روش رسوب‌گیری-ترسیب B: این روش تهیه شامل دو مرحله هیدرولیز و پلیمریزاسیون تترا اتیل اورتو سیلیکات تحت شرایط قلیایی است. برای تهیه پایه SiO₂، 9 میلی‌لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات به 93 میلی‌لیتر اتانل و 18 میلی‌لیتر آمونیاک اضافه و به مدت یک ساعت هم زده شد. پودر به دست آمده با آب مقطر شسته، فیلتر و به مدت 15 ساعت در دمای K 373 خشک گردید. در ادامه 1/2 گرم از پایه سیلیکای تهیه شده به 100 میلی‌لیتر محلول شامل 0/54 گرم نیترات نیکل 6 آب و 0/9 گرم اوره اضافه شد و با همزن مغناطیسی هم‌وزن گردید. مخلوط به دست آمده به مدت 4 ساعت با سرعت متوسط هم‌زده شد تا رسوب‌گیری کامل انجام شود. مرحله نشانیدن نیکل بر روی پایه با استفاده از محلول نیترات نیکل و اوره و با تجزیه اوره انجام می‌شود. در پایان واکنش pH محلول 8 اندازه‌گیری شد. به منظور حل نمودن هسته پودرها و ایجاد ذرات کروی توخالی سیلیکاتی، پودرهای به دست آمده در 200 میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم 0/5 مول بر لیتر غوطه ور گردید. در پایان پودرهای به دست آمده با آب مقطر تا رسیدن pH محلول به 7 شسته شده و خشک گردید. کاتالیست به دست آمده به صورت DP-B نشان داده خواهد شد.

روش هم‌رسوبی: برای تهیه کاتالیست Ni/SiO_2 ، 7/2 گرم نیترات نیکل 6 آب و 28/7 گرم نیترات منیزیم 6 آب به‌طور جداگانه در 100 میلی‌لیتر آب حل گردید. سپس محلول اول به محلول دوم اضافه شد. در مرحله بعدی 3/5 گرم سیترات سدیم و 100 میلی‌لیتر آب مقطر به محلول حاصل از مرحله قبل اضافه و به‌مدت 2/5 ساعت در دمای 363 K حرارت داده شد. در دمای 363 K، 3/5 گرم اوره به محلول افزوده شد و 10 ساعت در همان دما حرارت داده شد. رسوب سبز رنگ به‌دست آمده فیلتر و با آب مقطر گرم شسته شد و در نهایت در دمای 373 K به‌مدت 24 ساعت خشک گردید. کاتالیست به‌دست آمده به‌صورت DP-C نشان داده خواهد شد.

بررسی خصوصیات کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های تهیه شده قبل از انجام تست‌های راکتوری با استفاده از گاز هیدروژن در دمای 723 K با فلوی 40 میلی‌لیتر بر دقیقه به‌مدت 6 ساعت احیا شدند. ساختار بلوری نمونه‌ها و همچنین تأثیر تلقیح فلز بر روی ساختار مزوحفره‌ای کاتالیست‌های مورد نظر با استفاده از روش پراش اشعه‌ی X مورد بررسی قرار گرفت. مواد میکرو/مزوحفره‌ی تهیه شده با دستگاه XRD مجهز به دیفراکتومتر X-PERT به‌وسیله‌ی پرتوی $\text{Cu K}\alpha$ فیلتر شده توسط نیکل در 45 kV و 50 mA با گام 2° تا معادل $0/06^\circ$ و 1s بر هر گام مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌ها در محدوده‌ی 6° تا 80° از 2 تا تهیه شدند.

اندازه‌گیری پراکندگی ذرات نیکل بر روی پایه‌های مورد استفاده با استفاده از جذب سطحی گاز هیدروژن با دستگاه TPD/TPR مدل 2900 میکرومریتیکز¹ انجام شد. بدین منظور ابتدا به‌مدت 1 ساعت در دمای 773 K گاززدایی از کاتالیست‌ها صورت گرفت و سپس 1 ساعت دیگر کاتالیست‌ها توسط گاز هیدروژن در دمای 723 K احیا شدند. در ادامه پس از تخلیه کامل گاز هیدرون جذب سطحی با استفاده از گاز هیدرون انجام شد. اندازه متوسط ذرات فلزی با استفاده از رابطه $d = 97.1/D$ و فرض کروی بودن ذرات فلزی تعیین شد. در این رابطه D توزیع² فلز به‌دست آمده توسط جذب سطحی هیدروژن است [20].

روش جذب-واجذب نیتروژن برای تعیین مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه‌ی منافذ، قطر و حجم آنها با اندازه‌گیری حجم نیتروژن جذب شده در مقادیر مختلف P/P₀ و با به‌کارگیری روش‌های مختلف (متناسب با پارامتر مورد نظر) محاسبه شد. ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن با استفاده از نمونه‌هایی که تحت خلأ در دمای 623 K و به‌مدت 3 ساعت قبل از اندازه‌گیری از مولکول‌های گاز جذب سطحی شده زوده شدند، توسط دستگاه BET بلزورب مدل مینی II³ ثبت گردیدند.

برای تهیه تصاویر میکروسکوپی با بزرگنمایی و قدرت تفکیک بالا و به‌منظور تعیین ساختار و مورفولوژی کاتالیست‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی اسکن مدل میرا II⁴ به همراه یک شتاب‌دهنده

¹ Micromeritics

² dispersion

³ Belsorp BET analyzer-model Mini II

⁴ Escan-Model MIRA II



استفاده شد. از نقشه برداری طیفسنجی اشعه ایکس انرژی پراکنده (EDS-map) نیز برای تعیین توزیع عناصر بر روی سطح کاتالیست‌ها به صورت کیفی استفاده گردید. مراحل آماده سازی کاتالیست‌ها شامل تهیه روکش طلا و پراکنده نمودن نمونه‌ها در اتانل با همزن التراسونیک به منظور تهیه تصاویر مناسب بود. اندازه گیری میزان اسیدیتته کاتالیست‌ها با استفاده از دستگاه NH₃-TPD مدل میکرومتریتیکز⁵ 2900 به همراه آشکارساز رسانایی گرمایی انجام شد. برای آنالیز ابتدا 0/2 گرم از کاتالیست با استفاده از گاز هلیم خالص در دمای 873 K به مدت 1 ساعت با فلوی 40 ml/min پیش گرم شده، سپس قبل از انجام جذب سطحی توسط گاز آمونیاک در دمای اتاق خنک گردید. و جذب گاز آمونیاک توسط NH₃-TPD در محدوده دمایی 298-773 K با سرعت گرمایی 1 K/min صورت گرفت. مقدار و نوع مکان‌های اسیدی سطح با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر فوریه مدل نیکولت⁶ 170SX با قدرت تفکیک 1 cm⁻¹ تعیین گردید. برای این کار ابتدا نمونه در دمای 523 K به مدت 5 ساعت تحت فشار 10⁻² پاسکال آبزدایی شده، سپس با جذب بخار پیریدین در دمای اتاق به مدت 30 دقیقه این آنالیز انجام شد. پس از تخلیه گازهای جذب سطحی شده طیف IR نمونه‌ها ثبت شدند. برای اندازه گیری مقدار فلز نشانده شده بر روی کاتالیست‌ها از دستگاه پرتوی X فلورسانس مدل فیلیپس⁷ PW140 استفاده شد.

تست راکتوری

هیدروژناسیون پلاتفرمیت بر روی کاتالیست‌های تهیه شده در گستره‌ی دمایی 150-200 °C و فشار یک اتمسفر در میکرو راکتور پیوسته بستر ثابت با استفاده از 1 گرم کاتالیست و تزریق خوراک مایع با فلوی 4 میلی لیتر در ساعت انجام گردید. هیدروژن با نسبت استوکیومتری متفاوت به منظور به دست آوردن شرایط بهینه و مطلوب در تست‌های راکتوری مورد استفاده قرار گرفت. فرآیند کاتالیستی تمام نمونه‌ها با جمع‌آوری محصولات حاصل از هیدروژناسیون جهت آنالیز پس از یک ساعت تحت جریان بودن در محدوده‌ی دمایی مورد نظر برای هر آزمایش صورت گرفت.

برای آنالیز محصولات واکنش هیدروژناسیون از دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به آشکارساز شعله‌ای (FID) مدل 7890 محصول شرکت اجیلنت (آمریکا) با ستون کاپیلاری از نوع CP-Sil PONA CB به طول 100 متر، قطر 2/5 میلی متر، ضخامت فاز ساکن 0/5 میکرومتر استفاده شد.

جدول 1. آنالیز پلاتفرمیت بر اساس گروه‌های کربنی و تعداد کربن.

نامشخص	آروماتیک	نفتن	اولفین	ایزوپارافین	پارافین	% w/w
C ₄	0	0	0	0/4	1/5	
C ₅	0	0	0/5	3/5	2/4	
C ₆	3/6	0/4	0	5/7	2/8	

⁵ Micromeritics

⁶ Nicolet

⁷ Philips

C ₇	2/9	10/2	0/1	0/6	21/2	0
C ₈	0/9	2/4	0	1/2	19/4	0
C ₉	0/1	0	0	5/8	10/1	0
C ₁₀	0	0	0	1/3	2/1	0
C ₁₁	0	0/1	0	0/2	0/4	0/2
مجموع	10/6	22/3	0/6	9/5	56/8	0/2

از پلاتفرمیت (محصول نهایی واحد ریفرمینگ پالایشگاه)، به عنوان خوراک در تمام آنالیزها استفاده شد. آنالیز صورت گرفته بر روی این خوراک در جدول 1 نشان داده شده است. با استفاده از روابط زیر، درصد تبدیل بنزن و تولوئن، گزینش پذیری، فرکانس چرخش، سرعت ویژه و سرعت فضایی محاسبه شدند:

$$\text{درصد تبدیل} = \left(\frac{B_f - B_p}{B_f} \times 100 \right) \quad (1)$$

$$\text{TOF} = \left(\frac{\frac{Q \cdot \rho}{M} \times N_A \times \text{تبدیل}}{m_{\text{cata}} \times \% \text{metal} \times N_A \times \text{حجم کاتالیست}} \right) \quad (2)$$

$$\text{سرعت ویژه} = \left(\frac{\frac{Q \cdot \rho}{M} \times \text{Conversion}}{m_{\text{cata}} \times \% \text{metal}} \right) \quad (3)$$

$$\text{سرعت فضایی} = \left(\frac{\text{سرعت جریان حجمی واکنش دهنده}}{\text{حجم بستار کاتالیست}} \right) \quad (4)$$

$$\text{VVH} = \left(\frac{\text{سرعت جریان حجمی خوراک}}{\text{حجم کاتالیست}} \right) \quad (5)$$

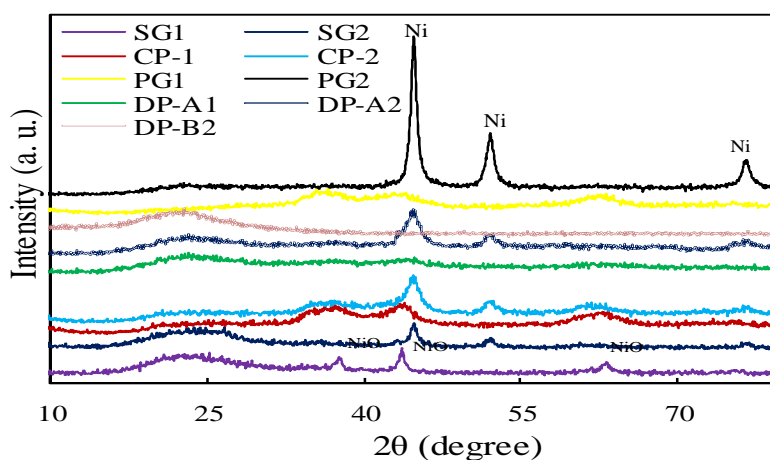
در این روابط B_p و B_f غلظت بنزن در خوراک و محصول، Q سرعت جریان حجمی پلاتفرمیت ($4 \frac{\text{cc}}{\text{h}}$)، ρ دانسیته پلاتفرمیت (0.775 g/ml)، M وزن مولکولی بنزن ($78/11 \text{ g/mol}$)، m_{cata} جرم کاتالیست (1 g)، $\% \text{ metal}$ پراکندگی فلز ($\%$) و N_A ثابت آووگادرو می‌باشند.

بحث و نتایج

ارزیابی کاتالیست‌ها

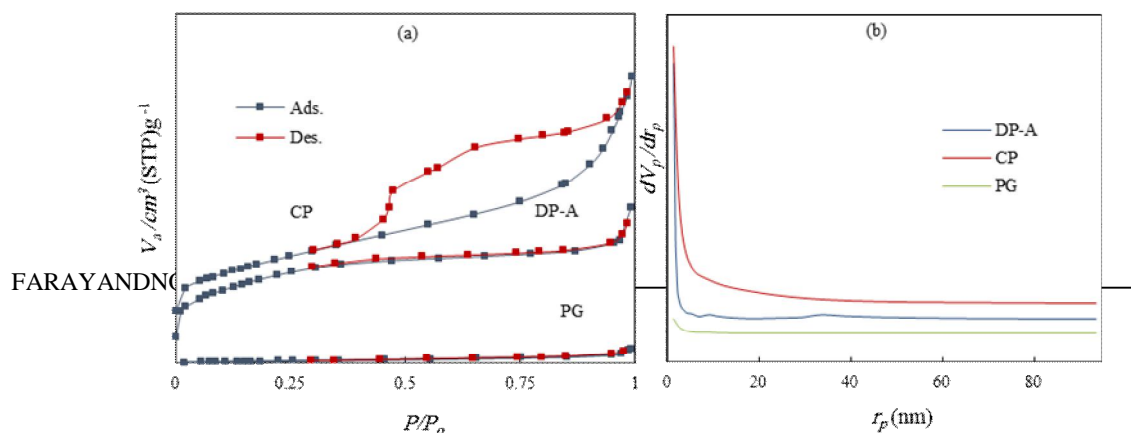
الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست‌های CP، DP-A، DP-B، SG و PG قبل و بعد از مراحل کلسیناسیون و احیا در محدوده 6 تا 80 °C در شکل 1 آورده شده است. پیک‌های پهن مشاهده شده در محدوده 22 °C نشان‌دهنده سیلیکای بی‌شکل و پایین بودن درجه بلورپایه می‌باشد. به همین دلیل نمونه‌ها سطح ویژه تقریباً بالایی دارند. پیک‌های مشاهده شده در 52.44/5 و 75 °C نشان‌دهنده فاز گونه‌های نیکل فلزی و

پیک‌های مشاهده شده در 37، 44 و 63 °C نیز مربوط به فاز گونه‌های اکسید نیکل است [19]. به دلیل کم بودن درصد فلز به کار رفته در تهیه کاتالیست‌های DP-B، پیک‌های مربوط به فاز گونه‌های نیکل فلزی و اکسید نیکل توسط دستگاه آشکارنگردید. پیک‌های باریک و تیز در محدوده 44/5 °C نشان می‌دهد که فاز نیکل فلزی با درجه بلوری بالا به صورت برجسته‌ای در این کاتالیست‌ها تشکیل شده است [14 و 16].



شکل 1. الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست‌های تهیه شده.

همان طوری که مشاهده می‌شود پس از انجام مراحل احیاء کاتالیست‌ها پیک‌های مربوط به فاز گونه‌های اکسید نیکل، حذف و پیک‌های فاز نیکل فلزی در 44/5، 52 و 75 °C ظاهر گردیده است. این مورد نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن مراحل احیاء کاتالیست‌ها پس از انجام مرحله کلسیناسیون است. ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن و توزیع قطر منافذ کاتالیست‌های PG، DP-A و CP در شکل 2 نشان داده شده است. ایزوترم نوع II با منحنی پسماند H4 کاتالیست DP-A نشان‌دهنده ساختار میکرو حفره با کانال‌های استوانه‌ای است. کاتالیست PG، ایزوترم نوع III را با تخلخل پایین نشان می‌دهد. ایزوترم‌های نوع IV با منحنی پسماند H4 به دست آمده برای کاتالیست‌های SG، DP-B و CP براساس دسته‌بندی آیوپاک نیز نشان‌دهنده ساختار مزو حفره با کانال‌های استوانه‌ای است [18]. با توجه به توزیع حفرات به دست آمده، کاتالیست‌های تهیه شده اکثراً ساختار مزو حفره با اندازه حفرات 2 تا 10 نانومتر دارند و قسمت کوچکی از آنها در محدوده میکرو حفره قرار می‌گیرند.

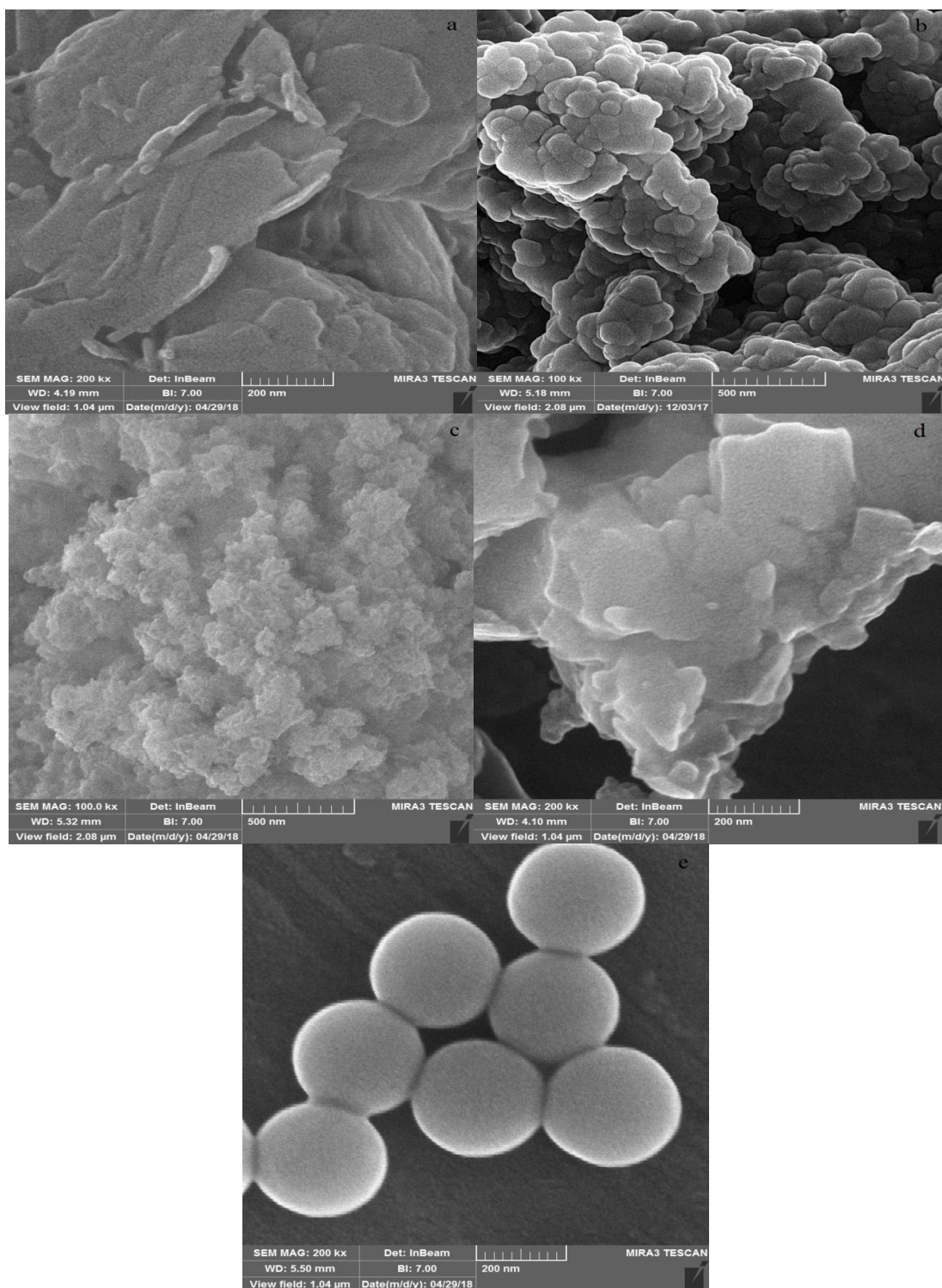


شکل 2. ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن و توزیع قطر منافذ کاتالیست‌های PG، DP-A و CP.

جدول 2. سطح ویژه، درصد فلز، درصد توزیع و اندازه متوسط ذرات فلزی کاتالیست‌ها.

از	آمده						نتایج به دست
ویژه	سطح	کاتالیست	مساحت سطح (m ² /g)	Ni ^a (% wt.)	D (%)	S _p ^b (nm)	اندازه گیری
جدول 2 آورده		PG	3	26/2	3/9	25/0	کاتالیست‌ها در شده است.
		SG	337	1/9	9/8	9/9	
		DP-A	258	7/3	6/0	16/2	
جدول نشان		CP	241	8/2	5/7	17/0	بررسی این
کاتالیست PG		DP-B	280	1/0	18/0	5/4	می‌دهد بجز

بقیه کاتالیست‌ها سطح ویژه نسبتاً بالایی دارند. بیشترین سطح ویژه به دست آمده مربوط به کاتالیست SG و کمترین سطح ویژه مربوط به کاتالیست PG است. نتایج به دست آمده برای درصد توزیع ذرات نیکل به همراه اندازه متوسط ذرات که توسط روش جذب شیمیایی هیدروژن تعیین شده‌اند در جدول 2 نشان داده شده است.

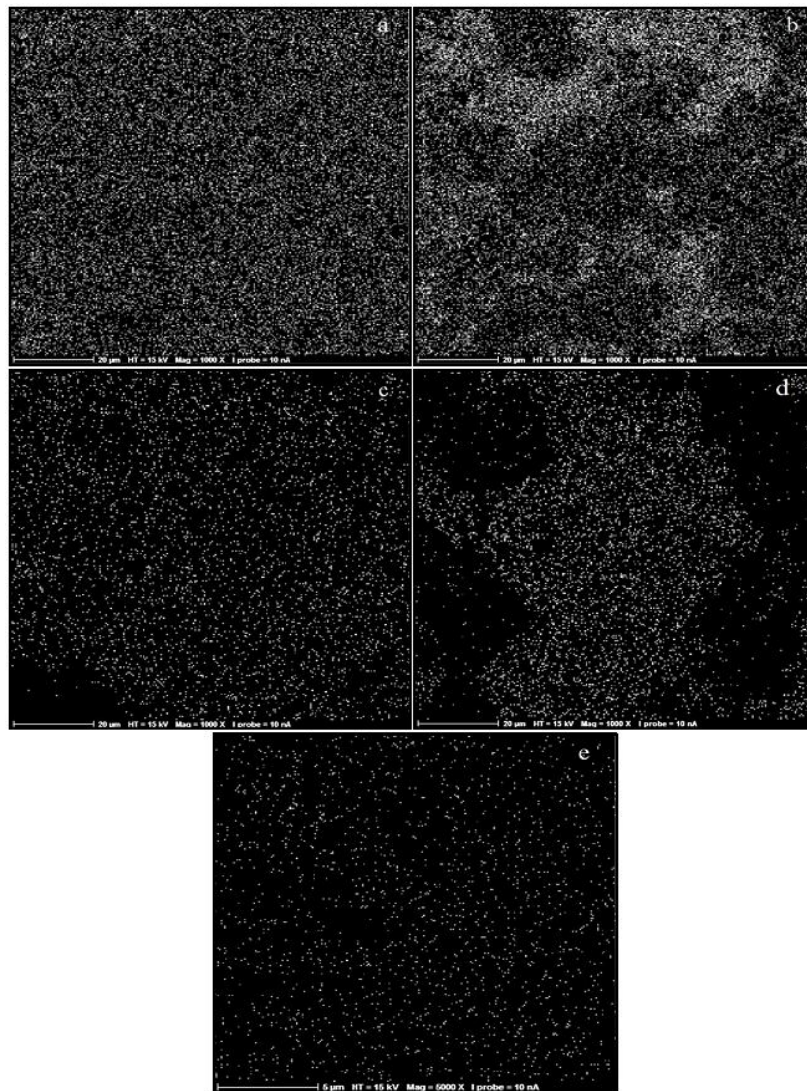


شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی کاتالیستها (a) PG، (b) SG، (c) DP-A، (d) CP و (e) DP-B.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد توزیع ذرات نیکل بر روی سطح کاتالیست‌ها به پارامترهای مختلفی مانند برهم‌کنش فلز با پایه، میزان فلز به کار رفته و روش تهیه کاتالیست‌ها بستگی دارد. همانطور که مشاهده می‌شود میزان فلز بارگذاری شده در کاتالیست‌ها به واسطه روش‌های مورد استفاده در تهیه آنها، متفاوت هستند.

نتایج نشان می‌دهند که ذرات نیکل در کاتالیست DP-B به دلیل کم بودن میزان فلز بارگذاری شده توزیع بالایی دارد. بالا بودن میزان فلز نشاندهنده شده در کاتالیست PG احتمالاً به دلیل انباشته شدن ذرات نیکل فلزی بر روی هم، باعث کم‌تر شدن توزیع ذرات فلزی نیکل در این کاتالیست می‌گردد. بالا بودن اندازه متوسط ذرات فلزی این کاتالیست نسبت به سایر کاتالیست‌ها موارد ذکر شده را تأیید می‌کند. اگرچه مقدار فلز بارگذاری شده در کاتالیست SG تقریباً مشابه با فلز بارگذاری شده بر روی کاتالیست DP-B است ولی درصد توزیع ذرات فلزی نیکل بسیار کم‌تر می‌باشد. این کاهش درصد توزیع می‌تواند به دلیل جذب ذرات نیکل در پایه و مسدود شدن آنها در زمان تهیه کاتالیست باشد. اندازه متوسط ذرات فلزی کاتالیست‌ها در جدول 2 نشان داده شده است. طبق این نتایج، کاتالیست PG با اندازه متوسط 25 نانومتر و کاتالیست DP-B با اندازه متوسط 5/4 نانومتر به ترتیب بالاترین و پایین‌ترین اندازه ذرات نیکل را دارند. این کاتالیست DP-B با اندازه ذرات کوچک‌تر و درصد توزیع بالاتر بهترین عملکرد را در هیدروژناسیون بنزن و کاهش غلظت آن به 0/5 در صد حجمی دارد.

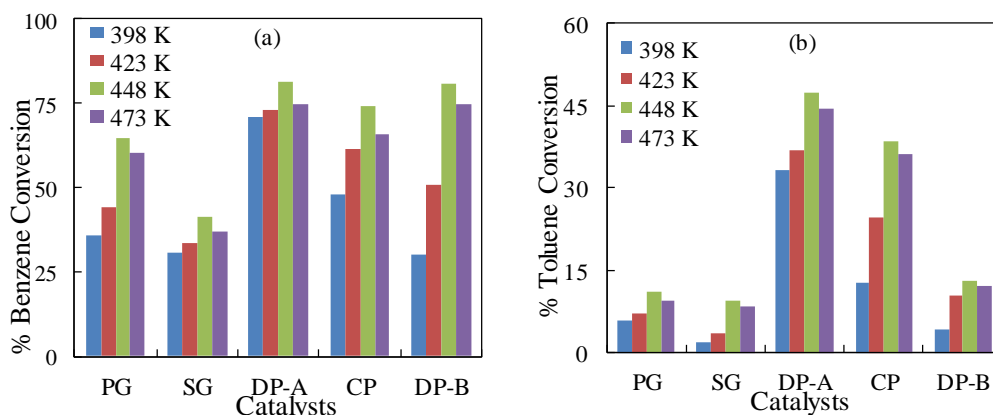
تصاویر میکروسکوپ الکترونی کاتالیست‌های PG، SG، DP-A، DP-B و CP در شکل 3 نمایش داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که کاتالیست‌های PG، SG، DP-A و CP دارای ساختار بی شکل بوده و کاتالیست DP-B به صورت ذرات کروی تو خالی با قطر نسبتاً یکنواخت حدود 280 نانومتر است. توزیع کیفی ذرات فلزی نیکل بر روی کاتالیست‌های PG، SG، DP-A، DP-B و CP در شکل 4 آورده شده است. این تصاویر نشان می‌دهند ذرات فلزی نیکل بر روی کاتالیست‌های DP-A و DP-B به صورت یکنواخت‌تری توزیع شده‌اند. توزیع غیر یکنواخت و انباشته‌گی ذرات نیکل در کاتالیست‌های PG و SG و CP می‌تواند به دلیل روش تهیه و میزان نیکل مورد استفاده باشد. این نتایج در توافق با توزیع به دست آمده از جذب شیمیایی هیدروژن برای کاتالیست‌های DP-A و DP-B است. ذرات بزرگ‌تر نیکل، احتمالاً در اثر انباشته شدن ذرات نیکل در طول فرآیند احیاء کاتالیست‌ها ایجاد می‌شوند.



شکل 4. توزیع کیفی ذرات نیکل بر روی کاتالیست‌های (a) PG, (b) SG, (c) DP-A, (d) CP و (e) DP-B.

عملکرد کاتالیستی

هیدروژناسیون بنزن (C_{Bz}) و تولوئن (C_{Tol}) موجود در پلاتفرمیت در شرایط فشار 1 اتمسفر، وزن کاتالیست 1 گرم، فلوی هیدروژن 600ml/h و فلوی خوراک 4 ml/h در محدوده دمایی 398 تا 473 K بر روی کاتالیست‌های تهیه شده به ترتیب در شکل 5 نشان داده شده‌اند. کاتالیست‌ها درصد متفاوتی از بنزن و تولوئن را هیدروژنه می‌کنند.



شکل 5. (a) تبدیل بنزن و (b) تبدیل تولوئن در محدوده دمایی 398 K تا 473 K.

(فشار 1 اتمسفر، وزن کاتالیست 1 گرم، فلوی هیدروژن 600ml/h و فلوی خوراک 4 ml/h)

لذا روش تهیه کاتالیست‌ها بر روی فعالیت آنها بسیار مؤثر است. کاتالیست‌های DP-A، DP-B و فعالیت بیش‌تری در هیدروژناسیون بنزن و تبدیل آن به سیکلوهگزان نشان می‌دهند. کاتالیست‌های DP-A، PG و فعالیت کم‌تری در هیدروژناسیون تولوئن در محدوده دمایی مورد بررسی دارند. بیش‌ترین تبدیل بنزن و تولوئن توسط کاتالیست DP-A در دمای هیدروژناسیون 448 K به‌دست آمد. درحالی‌که کاتالیست SG کم‌ترین میزان فعالیت را بین سایر کاتالیست‌ها در تبدیل تولوئن نشان می‌دهد. تبدیل بالای تولوئن کاتالیست DP-A در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که این کاتالیست هیدروژناسیون تولوئن را ترجیح می‌دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهند هیدروژناسیون ترکیبات آروماتیک به دمای واکنش بستگی دارد و در دماهای پایین هیدروژناسیون بنزن و تولوئن بهتر انجام می‌شود. از نظر سینتیکی گرمازا بودن واکنش هیدروژناسیون، اثر مثبتی در انجام واکنش در دمای پایین دارد و با افزایش دما احتمال انجام واکنش کم‌تر می‌شود [18، 22 و 23].

سرعت ویژه و آهنگ تبدیل کاتالیست در محدوده دمایی 403 K تا 473 K در هیدروژناسیون بنزن محاسبه و در جدول 3 نشان داده شده‌اند. کاتالیست DP-B بیش‌ترین سرعت ویژه و آهنگ تبدیل کاتالیست را در دماهای بررسی شده نشان داده است. این نتایج نشان می‌دهند درصد توزیع ذرات نیکل به‌کار رفته در تهیه کاتالیست‌ها نقش زیادی در فعالیت آنها دارد. حداکثر فعالیت در تبدیل بنزن در دمای 448 K توسط کاتالیست DP-B به‌دست آمده است. البته سرازیر شدن هیدروژن از سمت ذرات فلزی نیکل به طرف پایه فرآیند هیدروژناسیون ترکیبات آروماتیک را تسریع می‌نماید [21].

جدول 3. سرعت ویژه و آهنگ تبدیل کاتالیست کاتالیست‌ها در محدوده دمایی 403 تا 473 کلوین.



کاتالیست	سرعت ویژه (mmol Bz g ⁻¹ Ni.h ⁻¹)				آهنگ تبدیل کاتالیست (molec. Bz h ⁻¹ site ⁻¹)			
	403 K	423 K	448 K	473 K	403 K	423 K	448 K	473 K
PG	1/4	1/8	2/6	2/4	2/2	3/6	5/3	4/9
SG	23	25/2	31	27/7	13/8	15/1	18/6	16/6
DP-A	13/8	14/2	15/8	14/6	13/5	14	15/5	14/3
CP	8/3	10/6	12/8	11/4	8/6	11	13/2	11/8
DP-B	42/5	72/3	113/9	106/6	13/9	23/6	37/1	34/8

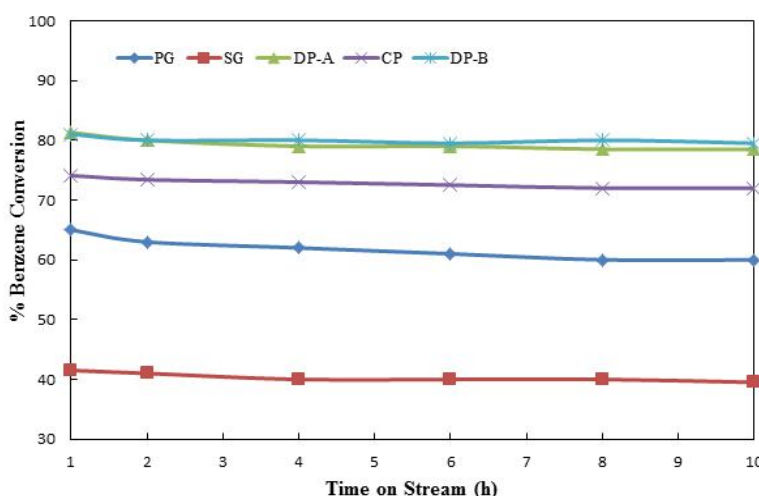
به منظور بررسی تعداد مولکول‌های واکنش‌دهنده در دسترس مکان‌های فعال کاتالیست و مدت زمان اقامت آنها در هیدروژناسیون ترکیبات موجود در خوراک، اثر سرعت فضایی، زمان اقامت و نسبت مولی هیدروژن به بنزن بر روی کاتالیست‌ها در دمای 448 K بررسی و نتایج در جدول 4 نمایش داده شده است.

جدول 4. اثر نسبت مولی هیدروژن به بنزن، سرعت فضایی و زمان اقامت روی فعالیت کاتالیست‌ها در دمای 448 K

کاتالیست	C _{Bz} . %	C _{Tol} . %	نسبت مولی (بنزن/H ₂)	S _v (h ⁻¹)	R _T (s)	VVH(h ⁻¹)
PG	65	31/8	1/4	1250	2/9	2/4
	50	22/3	2/1	2070	1/7	2/4
	40/4	18	3/4	2960	1/2	2/4
SG	41/5	9/4	1/3	1450	2/5	2/2
	35	7/1	2/3	2050	1/8	2/2
	27/8	5/3	3/4	2760	1/3	2/2
DP-A	81/3	47/4	0/9	1580	2/3	3/3
	62	33/5	1/6	2200	1/6	3/3
	50/4	28/1	2/4	2835	1/3	3/3
CP	74/1	47/7	0/6	1460	2/5	3/3
	63	38/6	1/0	1880	1/9	3/3
	61/5	25/7	1/7	2510	1/4	3/3
DP-B	80/1	13/1	0/7	1765	2/0	3/6
	64	12/0	1/4	2430	1/5	3/6
	59/2	10/2	1/7	2756	1/3	3/6

بررسی نتایج نشان می‌دهد با افزایش نسبت مولی هیدروژن به بنزن هیدروژناسیون بنزن و تولوئن کاهش می‌یابد. سرعت فضایی افزایش و مدت زمان اقامت واکنش‌دهنده‌ها بر روی سطح کاتالیست کاهش یافته و درصد تبدیل مولکول‌های بنزن و تولوئن کاهش می‌یابد [18]. نتایج نشان می‌دهند کاتالیست DP-B با اندازه ذرات نیکل کوچکتر در نسبت مولی هیدروژن به بنزن پایین، عملکرد بهتری دارد.

برای مطالعه پایداری کاتالیست‌ها و مقاومت آنها در برابر سموم موجود در پلاتفرمیت، مدت زمان هیدروژناسیون افزایش و فعالیت کاتالیست‌ها در تبدیل بنزن در شرایط فشار 1 اتمسفر، 1 گرم وزن کاتالیست، فلوی هیدروژن 600 ml/h و فلوی خوراک 4 ml/h در دمای 448 K مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات درصد تبدیل بنزن با مدت زمان هیدروژناسیون در شکل 6 نمایش داده شده است. با افزایش زمان واکنش میزان تبدیل بنزن کاهش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌گردد. این کاهش هیدروژناسیون در 1 تا 2 ساعت اول واکنش قابل توجه است.



شکل 7. تغییرات تبدیل بنزن با افزایش مدت زمان واکنش در دمای 448 K.

گزینش‌پذیری نسبت به سیکلوهگزان و متیل سیکلوهگزان، درصد حجمی بنزن و تولوئن، عدد اکتان پلاتفرمیت و محصولات حاصل از هیدروژناسیون گزینشی در جدول 5 نشان داده شده است. بالاترین گزینش‌پذیری در هیدروژناسیون بنزن و تولوئن به ترتیب توسط کاتالیست‌های DP-A و DP-B به دست آمده است. با توجه به اینکه جذب سطحی ترکیبات آروماتیک در اثر برهم‌کنش باند π با مکان‌های فعال کاتالیست‌ها صورت می‌گیرد و برهم‌کنش مولکول‌های تولوئن به دلیل وجود گروه متیل از بنزن بیش‌تر است احتمال هیدروژناسیون تولوئن بالاتر می‌باشد [24].

جدول 5. گزینش‌پذیری، درصد حجمی و عدد اکتان محصولات حاصل از هیدروژناسیون پلاتفرمیت.

کاتالیست	ریفرمیت	PG	SG	DP-A	CP	DP-B
بنزن %v/v	3/2	1/0	1/7	0/6	0/7	0/5
تولوئن %v/v	18/9	11/6	16/1	9/2	10/4	13/7
آروماتیک %v/v	50/9	41/4	45/7	38/8	39/9	43
گزینش‌پذیری سیکلوهگزان (%)	-	29/2	47/9	25/6	27/9	55/8
گزینش‌پذیری متیل سیکلوهگزان (%)	-	70/8	52/1	74/4	72/1	44/2



عدد اکتان تحقیقی	93/4	67/4	91	85	86/4	89/6
Δ RON	-	6/0	2/4	8/4	7/0	3/8

هیدروژناسیون گزینشی پلاتفرمیت در صورتی قابل قبول خواهد بود که کاهش کمی در عدد اکتان آن در اثر هیدروژناسیون بنزن ایجاد گردد. در صورت هیدروژناسیون تولوئن، به دلیل سهم بالای آن در عدد اکتان پلاتفرمیت، کاهش زیادی در عدد اکتان ایجاد خواهد شد. عدد اکتان تحقیقی بنزن، تولوئن، سیکلوهگزان و متیل سیکلوهگزان در حالت خالص به ترتیب 98، 124، 85 و 67 می‌باشد [25]. هیدروژناسیون بیش‌تر تولوئن توسط کاتالیست‌های DP-A و CP، عدد اکتان تحقیقی محصول نهایی حاصل از هیدروژناسیون پلاتفرمیت را به مقدار زیادی کاهش می‌دهد. در حالیکه هیدروژناسیون بنزن توسط کاتالیست‌های DP-B و SG حدود 4-6 برابر بیش‌تر از تولوئن است. به‌همین دلیل افت عدد اکتان محصول نهایی حاصل از هیدروژناسیون این دو کاتالیست کم‌تر است. با در نظر گرفتن کاهش غلظت بنزن به زیر 1 درصد حجمی در بنزین موتور، طبق مقررات محیط زیست، کاتالیست DP-B مقررات مورد نیاز را تأمین می‌نماید.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از عملکرد کاتالیست‌ها نشان داد روش رسوب‌گذاری-ترسیب، روش مناسبی برای تهیه کاتالیست DP-B بوده و هیدروژناسیون بنزن موجود در پلاتفرمیت به‌صورت گزینش‌پذیرتری با آن صورت می‌گیرد. سطح ویژه پایه‌ها نقش مؤثری در توزیع ذرات نیکل بر روی کاتالیست‌ها ندارد و با کاهش میزان فلز بارگذاری شده در کاتالیست‌ها توزیع آنها بر روی سطح بیش‌تر می‌گردد. توزیع ذرات نیکل فلزی بر روی سطح کاتالیست‌ها به عواملی چون روش تهیه کاتالیست، برهم‌کنش بین پایه و فلز و میزان فلز نشانده شده بر روی کاتالیست بستگی دارد. کاهش میزان فلز نشانده شده با اندازه ذرات کوچک در کاتالیست DP-B سبب توزیع بهتر ذرات نیکل و ایجاد مکان فعال در دسترس مورد نیاز برای کاهش بنزن می‌گردد. با افزایش درصد توزیع نیکل بر روی کاتالیست‌های PG، DP-A و CP، به‌دلیل جذب سطحی رقابتی گونه‌ها، هیدروژناسیون بیش‌تری برای تولوئن فراهم می‌گردد. با وجود اینکه غلظت تولوئن 6 برابر غلظت بنزن موجود در پلاتفرمیت است. هیدروژناسیون بنزن توسط کاتالیست‌های SG و DP-B حدود 4-6 برابر بیش‌تر از تولوئن است. سرعت فضایی و زمان اقامت واکنش‌دهنده‌ها بر روی سطح کاتالیست‌ها نقش مهمی در هیدروژناسیون ترکیبات آروماتیک دارد. مولکول‌های بنزن در نسبت مولی کم هیدروژن به بنزن و زمان اقامت بالا، شانس بیش‌تری در هیدروژناسیون گزینشی دارند. کاتالیست DP-B با کاهش غلظت بنزن موجود در پلاتفرمیت به زیر 1 درصد حجمی و کاهش کم در عدد اکتان تحقیقی پلاتفرمیت، کاتالیست مناسبی برای تهیه سوخت پاک خودروها می‌باشد.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه شهید بهشتی تهران و شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران به‌دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

1. EC, Regulation No 2232/96 of the European Parliament and of the Council of 28 October 1996, Official Journal of the European Communities, Vol. 50, 1996, pp 1-4.
2. De Leeuw F. A., A Set of Emission Indicators for Long-Range Transboundary Air Pollution, Environmental Science & Policy, Vol. 5, 2002, pp 135-145.
3. Palmer R., Engineers M., Constructors L., Shipman R., Kao S. H., Options for Reducing Benzene in the Refinery Gasoline Pool, 2008, pp 2.
4. Lewandowska A., Monteverdi S., Bettahar M., Ziolk M., MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves Supported Nickel-Physico-Chemical Properties and Catalytic Activity in Hydrogenation of Benzene, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 188, 2002, pp 85-95.
5. Wojcieszak R., Monteverdi S., Mercy M., Nowak I., Ziolk M., Bettahar M., Nickel Containing MCM-41 and AlMCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: Characteristics and Activity in the Hydrogenation of Benzene, Applied Catalysis A: General, Vol. 268, 2004, pp 241-253.
6. Gonçalves G., Lenzi M., Santos O., Jorge L., Preparation and Characterization of Nickel Based Catalysts on Silica, Alumina and Titania Obtained by Sol-Gel Method, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, 2006, pp 3697-3704.
7. Zhou S., Varughese B., Eichhorn B., Jackson G., McIlwrath K., Pt-Cu Core-Shell and Alloy Nanoparticles for Heterogeneous NO_x Reduction: Anomalous Stability and Reactivity of a Core-Shell Nanostructure, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 44, 2005, pp 4539-4543.
8. Escobar J., De Los Reyes J. D., Viveros T., Nickel on TiO₂ Modified Al₂O₃ Sol-Gel Oxides: Effect of Synthesis Parameters on the Supported Phase Properties, Applied Catalysis A: General, Vol. 253, 2003, pp 151-163.
9. Bakar N. A., Bettahar M. M., Bakar M. A., Monteverdi S., Ismail J., Alnot M., Silica Supported Pt/Ni Alloys Prepared Via Co-Precipitation Method, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 308, 2009, pp 87-95.
10. Huang Z., Cui F., Kang H., Chen J., Zhang X., Xia C., Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation-Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis, Chemistry of Materials, Vol. 20, 2008, pp 5090-5099.
11. Li Y., Lai G. H., Zhou R. X., Carbon Nanotubes Supported Pt-Ni Catalysts and Their Properties for the Liquid Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Hydrocinnamaldehyde, Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, pp 4978-4984.
12. Boudjahem A. G., Pietrowski M., Monteverdi S., Mercy M., Bettahar M. M., Structural and Surface Properties of Ni-Cu Nanoparticles Supported on SiO₂, Journal of Materials Science, Vol. 41, 2006, pp 2025-2030.
13. Telkar M., Nadgeri J., Rode C., Chaudhari R., Role of A Co-Metal in Bimetallic Ni-Pt Catalyst for Hydrogenation of m-Dinitrobenzene to m-Phenylenediamine, Applied Catalysis A: General, Vol. 25, 2005, pp 23-30.
14. Peyrovi M. H., Parsafard N., Hajiabadi M. A., Ni-W Catalysts Supported on HZSM-5/HMS for the Hydrogenation Reaction of Aromatic Compounds: Effect of Ni/W Ratio on Activity, Stability, and Kinetics, International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 49, 2017, pp 283-292.



15. Zhu L., Sun H., Fu H., Zheng J., Zhang N., Li Y., Chen B. H., Effect of Ruthenium Nickel Bimetallic Composition on the Catalytic Performance for Benzene Hydrogenation to Cyclohexane, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 499, 2015, pp 124-132.
16. Peyrovi M. H., Parsafard N., Mohammadian Z., Benzene Selective Hydrogenation Over Supported Ni (Nano-) Particles Catalysts: Catalytic and Kinetics Studies, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, 2018, pp 521-528.
17. Goundani K., Papadopoulou C., Kordulis C., Benzene Elimination from Reformate Gasoline by High Pressure Hydrogenation in A Fixed-Bed Reactor, *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*, Vol. 82, 2004, pp 149-155.
18. Peyrovi M. H., Rostamikia T., Parsafard N., Competitive Hydrogenation of Benzene in reformate gasoline over Ni supported on SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ and Al₂O₃ Catalysts: Influence of Support Nature, *Energy & Fuels*, Vol. 32, 2018, pp 11432-11439.
19. Wu C., Wang L., Williams P. T., Shi J., Huang J., Hydrogen Production from Biomass Gasification with Ni/MCM-41 Catalysts: Influence of Ni Content, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 108, 2011, pp 6-13.
20. Delmon B., Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Ertl, Knözinger, Weitkamp (Eds), VCH, Weinheim, 1997, pp 1387.
21. Peyrovi M. H., Toosi M. R., Study of Benzene Hydrogenation Catalyzed by Nickel Supported on Alumina in A Fixed Bed Reactor, *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*, Vol. 94, 2008, pp 115-119.
22. Zhang H., Zhang X. G., Wei J., Wang C., Chen S., Sun H. L., Wang Y. H., Chen B. H., Yang Z. L., Wu D. Y., Revealing the Role of Interfacial Properties on Catalytic Behaviors by in Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139, 2017, pp 10339-10346.
23. Prins R., Hydrogen Spillover: Facts and Fiction, *Chemical Reviews*, Vol. 112, 2012, pp 2714-2738.
24. Ali A. G. A., Ali L. I., Aboul-Fotouh S., Aboul-Gheit A. K., Hydrogenation of Aromatics on Modified Platinum-Alumina Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 170, 1998, pp 285-296.
25. Ghosh P., J. Hickey K. J., Jaffe S. B., Development of A Detailed Gasoline Composition Based Octane Model, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, 2006, pp 337-345.