



بررسی تأثیر زئولیت‌ها در عملکرد کاتالیست‌های فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی گازوئیل

حمید کرمی¹، محمد کاظمینی²، سعید سلطانعلی^{3*}، مهدی رشیدزاده⁴

¹ دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

² دکترا، استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

³ دکترا، استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

⁴ دکترا، دانشیار شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 1397/3/10 پذیرش: 1398/2/5

چکیده

حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های نفتی به‌ویژه گازوئیل به دلیل اثرات منفی ناشی از احتراق که بر سلامت انسان و اتمسفر می‌گذارد؛ به‌عنوان یک مشکل زیست‌محیطی جهانی مطرح می‌شود. گوگردزدایی هیدروژنی¹ یکی از روش‌های مؤثر برای حذف کامل ترکیبات حاوی گوگرد از سوخت‌های حمل‌ونقل است. با این حال، برای پاسخگویی به مقررات زیست‌محیطی سخت‌گیرانه‌تر و جلوگیری از مسمومیت کاتالیست‌های گران‌قیمت دیگر واحدها، توسعه یک نسل جدید از کاتالیزورهای HDS بسیار کارآمد، مورد توجه بوده است. در این میان کاتالیست‌های زئولیتی از اهمیت برجسته‌ای در واکنش‌های شیمیایی مرتبط با صنایع شیمیایی، پتروشیمی و صنایع پالایشی نفت برخوردار می‌باشد. در این مقاله، خلاصه‌ای از پیشرفت‌ها و دستاوردهای اخیر در مورد پایه کاتالیست‌های آمیخته‌شده با زئولیت در فرآیند HDS که ناشی از ظرفیت بالا در حذف ترکیبات گوگردی مقاوم مانند: 4,6 DMDBT² و بهبود عملکرد کاتالیست‌های فرآیند HDS بیان می‌شود.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی هیدروژنی، زئولیت، پایه کاتالیستی

¹ Hydrodesulfurization (HDS)

² 4,6-dimethyldibenzothiophene

مقدمه

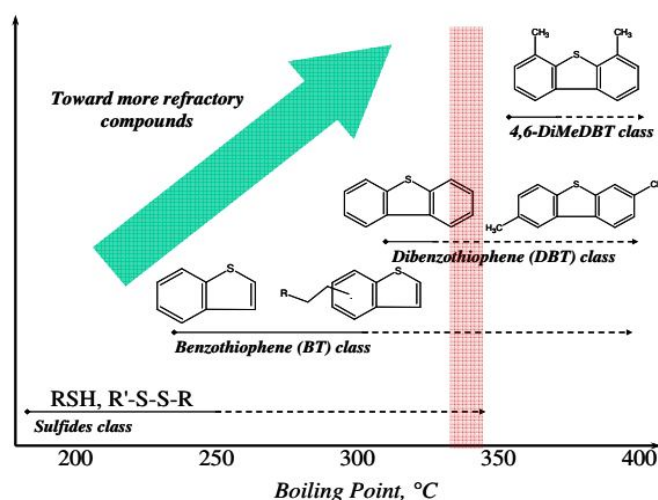
مقررات سخت گیرانه زیست محیطی بر پالایش نفت ایجاب می کند تا کیفیت سوخت های مورد استفاده بهبود یابد. از این رو ارتقا کیفیت سوخت، نیازمند توسعه و بهبود فرآیند و معرفی کاتالیست های جدید و فعال تر است. در این میان گوگردزدایی از برش های نفتی، فرایندی مهم برای رعایت مقررات زیست محیطی در صنعت پالایش می باشد [1, 2].

به طور کلی نفت خام حاوی سه نوع ترکیب گوگردی است:

ترکیبات گوگردی معدنی مانند گوگرد و گوگردی اکسید که توسط محلول سدیم هیدروکسید حذف می شود. تیولها³ (مرکاپتانها) که به راحتی از طریق شستشو یا فرآیندهای کاتالیستی جدا می شوند.

تیوفنها⁴ و مشتقات آن که ترکیبات گوگردی مقاوم در برابر حذف شدن هستند.

در شکل (1) ترکیبات حاوی گوگرد از نظر شرایط واکنش مورد بررسی قرار گرفته اند. با توجه به شکل (1) ترکیبات حاوی 4,6 DMBT شرایط سخت تری را برای انجام واکنش دارند.



شکل (1) مقایسه ترکیبات حاوی گوگرد بر حسب دمای جوش [3]

حتی وجود مقادیر بسیار کم گوگرد علاوه بر مشکلات محیط زیستی، موجب مسمومیت کاتالیست های گران قیمت دیگر واحدهای پالایش و خوردگی تجهیزات می شود بنابراین گوگردزدایی برش های نفتی شامل ترکیبات گوگردی تیوفنها و مشتقات آن به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [4,5].

³ thiol

⁴ thiophene



در حال حاضر چندین راه حل متداول از جمله: گوگردزدایی اکسایشی⁵ (ODS)، گوگردزدایی جذبی⁶ (ADS) و گوگردزدایی هیدروژنی⁷ (HDS) برای فرآیند گوگردزدایی مورد استفاده قرار می گیرند. در میان این گزینه ها روش HDS، بیشترین استفاده را در صنعت پالایش به علت قابلیت حذف بالای گوگرد، فعالیت بالا، ثبات، قابلیت بازیابی و تکرارپذیری دارد؛ علاوه بر این، خواص چندمنظوره کاتالیست های HDS در تصفیه هیدروژنی (HT) موجب واکنش های ثانویه مانند هیدروژناسیون⁸ (HYD)، هیدروآروماتاسیون⁹ (HDA)، نیتروژن زدایی هیدروژنی¹⁰ (HDN)، فلز زدایی هیدروژنی¹¹ (HDM) و هیدروکراکینگ¹² (HCK) در طول انجام فرآیند می شود [6, 7]. به طور کلی، کاتالیست های HDS شامل پایه و فاز فعال می باشد. فازهای فعال مختلفی شامل فلزهای واسطه مانند: Ni, Mo, W, Co, Fe, Ce، فلزات نجیب (Pt, Pd, Ru)، سولفید فلزی و چندفلزی و... فعالیت آن ها به طور گسترده در این فرآیند مورد بررسی قرار گرفته است، در این میان کاتالیست های Ni(or Co)Mo(or W)/ γ -Al₂O₃ پتانسیل بالایی در مقیاس صنعتی دارند [9, 10]. از سوی دیگر پایه، نقش کلیدی در عملکرد کاتالیست ایفا می کند. اولاً پایه، مساحت سطح بالایی را برای به حداکثر رساندن پراکندگی فاز فعال فراهم می نماید، دوماً پایه می تواند علاوه بر واکنش پذیری بیشتر سایت های اسیدی پایه، اثر هم افزایی¹³ بین پایه و اجزای فعال را فراهم کند. با توجه به سبکی و سنگینی برش های هیدروکربنی، اصلاح پایه کاتالیست Ni(or Co)Mo(or W)/ γ -Al₂O₃ جهت گوگردزدایی عمیق امری اجتناب ناپذیر است [11, 12]. تا اکنون پایه های شامل اکسید فلز، سیلیکا آلومینا آمورف¹⁴ (ASA)، کربن فعال، گرافن اکسید، آلومینوسیلیکات مزوپور و مواد مبتنی بر زئولیت برای فرآیند کاتالیزوری HDS گزارش شده است. از میان پایه های معرفی شده، پایه های مبتنی بر زئولیت به دلیل قوی بودن سایت های اسیدی، مساحت سطح ویژه و ثبات هیدروترمال و شیمیایی بالا توجه زیادی را به خود اختصاص داده اند [13-16]. در این مقاله بیشتر توسعه پایه کاتالیست های مبتنی بر زئولیت، روش های بهبود عملکرد کاتالیستی فرآیند و چالش های اصلی در فرآیند HDS مورد بررسی قرار گرفته است.

پایه کاتالیست های HDS مبتنی بر زئولیت

زئولیت ها مواد بلورین با ساختار سه بعدی، که از اتم های T(Si و A متصل به اکسیژن به صورت چهاروجهی [SiO₄]⁴⁻ و [AlO₄]⁵⁻) تشکیل شده اند و دارای بار کلی منفی هستند که این بار منفی توسط کاتیون های موجود در ساختار خنثی می شود (شکل (2)). امروزه از زئولیت ها در زمینه های مختلفی استفاده می شود؛ از خاصیت

⁵ oxidation desulfurization

⁶ adsorptive desulfurization

⁷ hydrodesulfurization

⁸ hydrogenation

⁹ hydrodearomatation

¹⁰ hydro denitrogenation

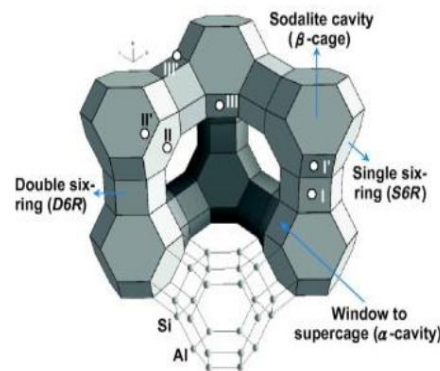
¹¹ hydrodemetallization

¹² hydrocracking

¹³ Synergetic effect

¹⁴ Amorphous-silica-alumina

کاتالیستی زئولیت‌ها در آلکیلاسیون، ایزومراسیون، هیدروکراکینگ، هیدروژناسیون و دهیدروژناسیون و بسیاری از فرآیندهای دیگر نیز استفاده می‌شوند. از ویژگی‌های برجسته زئولیت‌ها می‌توان کریستالی بودن، سیستم حفره‌های منظم و هم‌شکل، سطح تماس داخلی وسیع، قدرت اسیدی، پایداری بالا، ظرفیت تبادل یونی بالا و غیر سمی بودن را ذکر کرد [16, 17].

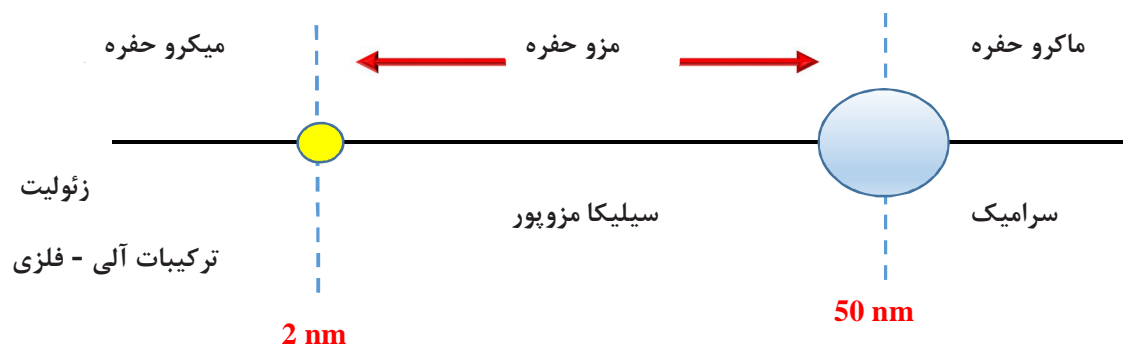


شکل (2). ساختار 3D زئولیت فوجاسیت [19] (X,Y)

پایه ترکیب‌شده آلومینا با زئولیت

مواد متخلخل بر اساس قطر منافذ مطابق شکل (3) به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- ماکرو حفره
- مزو حفره
- میکرو حفره



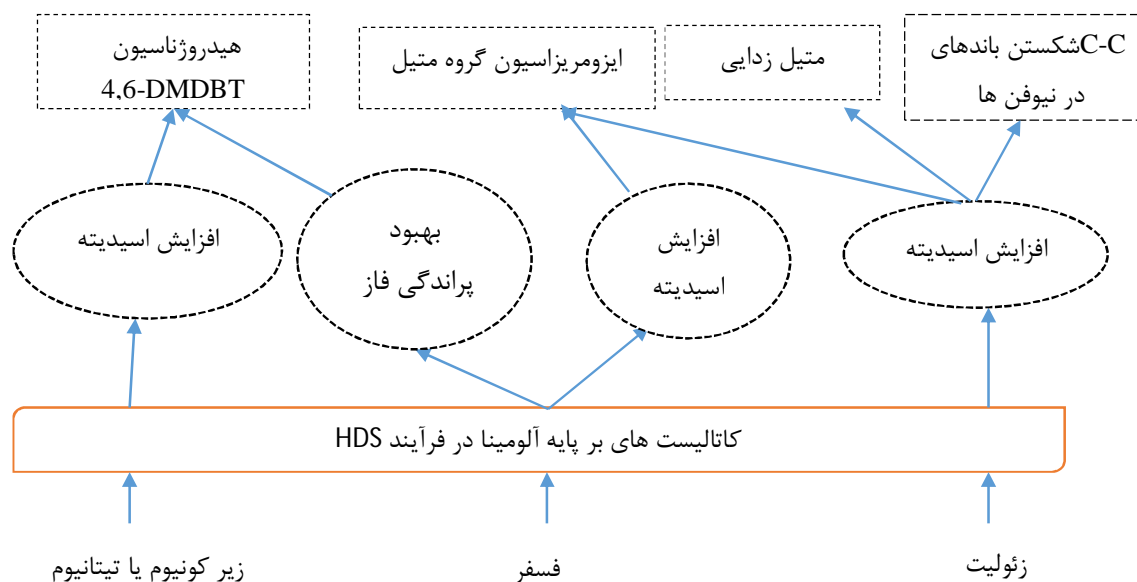
شکل (3) دسته‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره [20]

که معروف‌ترین دسته میکرو حفره‌ها، زئولیت‌ها می‌باشند.

مطالعات زیادی به اثر افزودنی‌های مختلف بر روی خواص کاتالیست‌های HDS بر پایه آلومینا انجام شده است. گروهی از محققان فعالیت کاتالیست‌های CoMo و NiMo بر پایه آلومینا تقویت شده با اکسیدهایی مانند: $ZrO_2 - Al_2O_3$ و $B_2O_3 - Al_2O_3$ و $Ga_2O_3 - Al_2O_3$ در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی 4,6-DMDBT مورد بررسی قرار دادند؛ نتایج حاکی از فعالیت بیشتر پایه کاتالیست‌های ترکیبی آلومینا با ZrO_2 و B_2O_3 (به ترتیب 5 و 2 درصد وزنی) نسبت به گاما-آلومینا دارد.

انواع مختلفی از زئولیت‌ها به آلومینا برای افزایش اسیدیته اضافه شد. انتظار می‌رود که افزایش اسیدیته فعالیت ایزومراسیون¹⁵ و دی‌آلکیلاسیون¹⁶ گروه‌های آلکیل در 4,6 DMBT را افزایش دهد؛ و همچنین اضافه شدن فسفر و فلوتور به بهبود توزیع و نیز افزایش اسیدیته تکیه‌گاه آلومینا منجر می‌شود.

بر اساس اطلاعات جمع‌آوری شده شکل (6) اثرات افزودنی‌های مختلف را بر روی خواص کاتالیست HDS با پایه آلومینا نشان می‌دهد [21].



شکل (4) اثر افزودنی‌های مختلف بر روی خواص کاتالیست‌های HDS بر پایه آلومینا [19]

علاوه بر این ترکیب زئولیت و آلومینا امکان تشکیل حفره‌های انشعابی مزو/ میکرو را در پایه فراهم می‌کند که به دلیل ایجاد تعداد زیادی منافذ مزو/میکرو حفره در کاتالیست، نفوذ واکنش‌دهنده و توزیع فاز فعال را بهبود می‌بخشد [17, 18].

بیشتر مطالعات نشان می‌دهد که کاتالیست بر پایه زئولیت-آلومینا فعال‌تر از کاتالیزور بر پایه آلومینا است [19, 21]. دینگ و همکارانش عملکرد کاتالیست آلومینا-زئولیت بتا و آلومینا-زئولیت Y در فرآیند تصفیه

¹⁵ isomerization

¹⁶ dealkylation

هیدروژنی مورد مطالعه قراردادند. نتایج تحقیقات حاکی از حذف مقدار کم گوگرد در پایه کاتالیست آلومینا-زئولیت بتا نسبت به آلومینا-زئولیت Y در واکنش HDS برش‌های سبک نفت¹⁷ است. علاوه بر این اثر مقدار زئولیت بتا در عملکرد پایه کاتالیستی نیز مورد بررسی قراردادند. نتایج نشان داد که کاتالیست با 10 درصد وزنی بتا دارای فعالیت بالاتر در فرآیند HDS و HDA بود [23]. بدیهی است که مقدار بهینه می‌تواند به دلیل تفاوت در کاربرد و سنتز زئولیت مورد استفاده متفاوت باشد. به‌عنوان مثال، وان و همکاران دریافتند که کاتالیست آلومینا-زئولیت بتا با 32 درصد وزنی بتا که به روش کریستالیزاسیون هیدروترمال در محل¹⁸ سنتز شده بود بیشترین اثر را بر واکنش HDS دارد. همین تأثیر نیز توسط یاو و همکاران مشاهده شد؛ از سوی دیگر روش آماده‌سازی کاتالیست تأثیری زیادی بر عملکرد کاتالیست دارد که جدول (1) خلاصه‌ای از مقادیر بهینه، زئولیت‌های مختلف را نشان می‌دهد [24].

جدول (1) مقدار بهینه زئولیت در پایه کاتالیست آلومینا-زئولیت

مقدار بهینه (%)	مقدار بارگذاری (%)	کاتالیست
10	20-0	NiMo/Al ₂ O ₃ -Beta
32	46-0	NiMo/Al ₂ O ₃ -nano Beta
15	15 و 7,5	NiMo/Al ₂ O ₃ -nano Beta
5	20-0	NiMo/Al ₂ O ₃ -HNaY
10	40-0	NiMo/Al ₂ O ₃ -USY

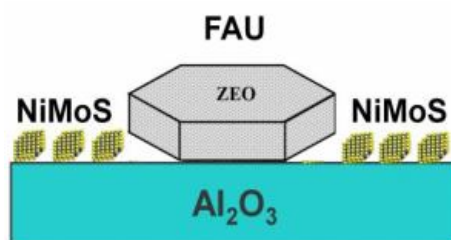
دوان و همکاران پایه کاتالیست‌های آلومینا-USL را به روش ترکیبی مستقیم و روش مصنوعی در محل سنتز کردند. نتایج نشان داد که کاتالیست‌های به‌دست‌آمده از طریق روش مصنوعی در محل فعالیت HDS و HDN بالاتری نسبت به روش مستقیم مخلوط دارد [25]. علاوه بر این کنیسادا و همکاران پایه آلومینا-USY با روش پوشش دهی¹⁹ سنتز کردند، دریافتند که در کاتالیست‌های سنتز شده با روش پوشش‌دهی نسبت به کاتالیست‌های که با ترکیب مستقیم زئولیت‌ها به دست می‌آیند کراکینگ هیدروکربن²⁰ کمتری می‌دهد. ناکانو و همکاران در ادامه تحقیقات پیشین پیشنهاد کردند که فعالیت کاتالیست‌های HDS را می‌توان با تغییر نسبت پوشش قابل کنترل کرد و مقدار گوگرد سوخت دیزل را از 15400 ppm به 4.8 ppm کاهش داد.

¹⁷ light cycle oil (LCO)

¹⁸ *situ* hydrothermal crystallization method

¹⁹ coating technique

²⁰ Cracking of hydrocarbons



شکل (5) کاتالیست NiMo/FAU-Al₂O₃

سایر ترکیبات آمیخته شده با زئولیت به عنوان پایه

علاوه بر زئولیت ترکیب شده با آلومینا به عنوان پایه، سایر مواد متخلخل از جمله سیلیکا آلومینا آمورف، کربن فعال و سیلیکا مزوپور نیز برای پایه های حاوی زئولیت مورد بررسی قرار گرفته اند. کاتالیست بر پایه آلومینا-زئولیت نسبت به کاتالیست های بر پایه سیلیکا آلومینا آمورف -زئولیت عملکرد کاتالیستی بهتری را نشان داد [27,28].

علاوه بر این، کربن نیز یک پایه ترکیبی ارزشمند است که در این مورد مایمی و همکاران نشان دادند که عملکرد کاتالیستی زمانی که 10 درصد کربن به گاما آلومینا به عنوان پایه و فاز فعال NiW اضافه می شود بازده فرآیند بسیار بهبود می یابد [25,24].

نانوزئولیت ها به عنوان پایه

بهره گیری از علوم نانو سبب به کارگیری زئولیت ها به عنوان نانوکاتالیست در صنعت پالایش می شود. بدیهی است که کاهش اندازه ذرات می تواند مواد را با مساحت سطح بزرگ تولید کند [28]. نانوزئولیت ها در مقایسه با میکرو زئولیت ها علاوه بر مساحت سطح بیرونی بیشتر دارای قدرت کاتالیستی و جذب بالاتر می باشد. یکی کارکردهای مهم نانوزئولیت ها در مقایسه با زئولیت های متداول کاهش وزن مورد نیاز زئولیت برای یک فرآیند خاص است [29]. زئولیت های X, Y و USY که شکل اصلاح شده و آلومینیوم زدایی شده زئولیت Y است، زیرمجموعه زئولیت های فوجاسیت هستند کاربردی فراوانی در صنعت نفت به ویژه واحد FCC و گوگردزدایی دارند، که با سنتز در مقیاس نانو (اندازه بلور کمتر از 100 نانومتر) می توان بازده واکنش های این واحدها را افزایش داد. [31, 32].

اندازه نانوزئولیت می تواند با تغییر نسبت مولی الگوی 21 زئولیت /SiO₂ به دست آید. کوچک تر بودن اندازه ذرات زئولیت باعث بالاتر بودن فعالیت کاتالیستی و گزینش پذیری نسبت به برش های میانی در واکنش HDS نفت گاز خلأ می شود. آقای سلطانعلی و همکاران تاثیر اندازه ذرات ZSM-5 روی گزینش پذیری کاتالیست فرآیند تبدیل متانول به بنزین بررسی کردند مشاهده کردند، کاتالیست با اندازه ذرات ZSM-5 در محدوده

²¹ template

نانو بهتر عمل می‌کند [33], [32]. دینگ و همکارانش برهم‌کنش بین پایه نانوزئولیتی با فازهای فعال مختلف را بررسی کردند و بیان داشتند که کاتالیست NiMo تقویت شده روی پایه آلومینا با نانوزئولیت بتا، فعالیت HDS مشابهی را با کاتالیست‌های بر پایه آلومینا با میکرو زئولیت‌های بتا برای چرخه سبک نفت 22 (LCO) دارد. باین حال، کاتالیست NiW روی پایه آلومینا و زئولیت‌های نانو سایز بتا، فعالیت کاتالیستی بالاتری نسبت به پایه آلومینا و زئولیت میکرو سایز بتا دارد [34].

زئولیت‌های انشعابی به‌عنوان پایه

در پاسخ نیاز به فرآیندهای کاتالیستی بهبودیافته، زئولیت‌های انشعابی (مزومتخلخل) پیشنهاد می‌شود. در زئولیت‌های اصلاح شده، میکرو تخلخل‌های ذاتی با سطح کم ادغام شده و مساحت سطح خارجی را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد؛ این امر سبب افزایش دسترس پذیری ناشی از افزایش تعداد دهانه‌های حفره و طول مسیر نفوذ متوسط کوتاه در میکرو حفره می‌گردد [16,18]. عملکرد برجسته زئولیت‌های سلسله مراتبی 23 در مقایسه با هم‌تایان متداول در مقیاس آزمایشگاهی در محدوده گسترده‌ای از واکنش‌های کاتالیستی غیرقابل انکار است.

زئولیت‌های سلسله مراتبی به روش مستقیم یا غیرمستقیم، مطابق شکل (6) که شامل روش‌های مختلفی از رویکردهای پیش فرآوری 24 و یا پس‌فرآوری 25 است، سنتز می‌شوند [31,32] و... ظرافت و پیچیدگی روش‌های پیش فرآوری شانس کمی برای صنعتی سازی به وجود آورده، زیرا عمدتاً نیازمند استفاده از واکنش‌دهنده‌های کمیاب تجاری و گران قیمت نظیر عامل‌های القاء مزوحفره بوده، و یا سبب تشکیل محصولات با جداسازی دشوار از محلول مادر نظیر نانو کریستال‌ها یا نانورقه‌ها می‌گردد. از سوی دیگر، رویکردهای پس‌فرآوری از قبیل فلززدایی 26 بسیار مؤثر و مقیاس پذیر با هزینه‌ای منطقی هستند. در واقع، اصلاح‌های پس از سنتز موجب دستیابی به کاتالیست‌های برجسته‌ای از نظر پایداری، ترکیب درصد، و تشکیل سایت اسیدی قوی می‌گردد [37].

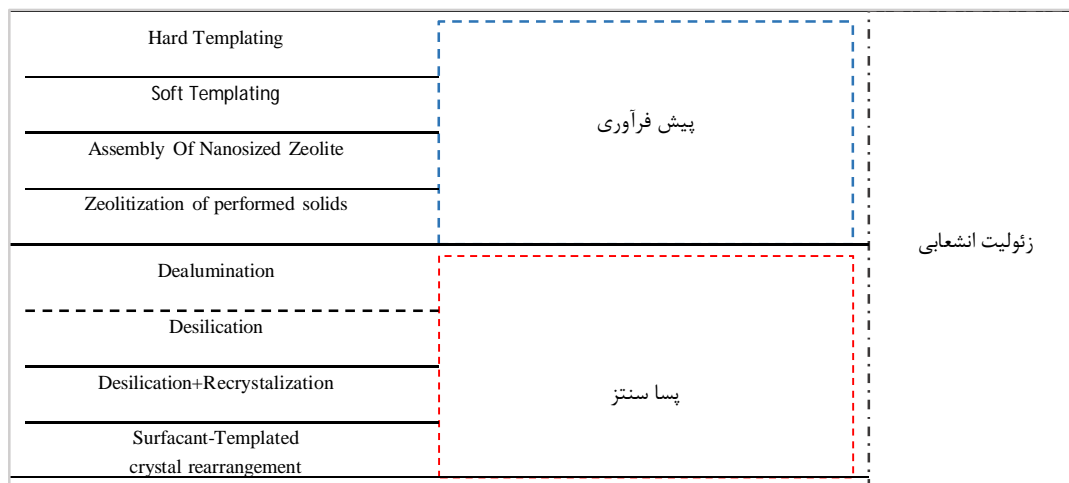
²² light cycle oil

²³ hierarchical

²⁴ bottom-up

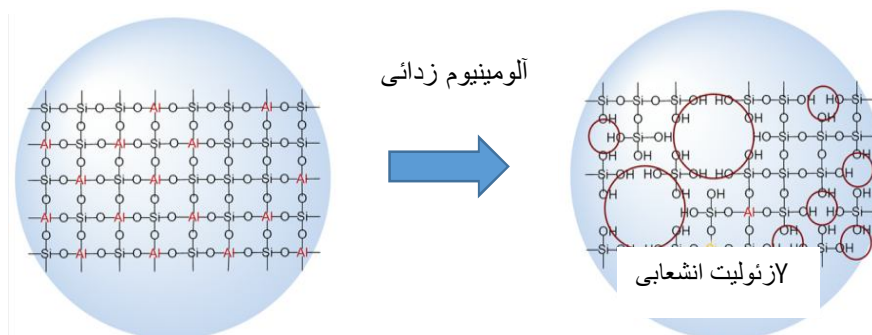
²⁵ Top-down

²⁶ demetalation



شکل (6) روش‌های اصلاح زئولیت‌ها

بهترین نمونه زئولیت Y دهه 1960 مورد استفاده در صنعت، پایداری به‌وسیله اصلاح بخار بوده، در حالی که تیمار اسیدی عموماً توسط تولیدکننده‌های زئولیت به‌منظور حذف آلومینیوم خارج از شبکه بکار می‌رود در شکل (7) تأثیر روش آلومینیوم زدایی از زئولیت Y به‌عنوان یکی از روش‌های پسا-سنتز نشان داده شده است [37,39].



شکل (7) اصلاح پسا سنتز زئولیت Y

در برخی از تحقیقات از زئولیت‌های انشعابی به‌عنوان پایه کاتالیست HDS استفاده شده است. پیرینس و همکاران، ابتدا عملکرد کاتالیستی فلزات نجیب بر پایه زئولیت انشعابی ZSM-5 را در فرآیند HDS، برای حذف DMDBT مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد گوگردزدایی با این کاتالیست‌ها بسیار مؤثرتر از کاتالیست‌های بر پایه گاما آلومینا و میکرو زئولیت‌ها می‌باشد [39]. گوگردزدایی با استفاده از Pd/MNZ-5، 29، مرتبه بالاتر از Pd/NZ-5 و 4 مرتبه بالاتر از کاتالیست‌های Pd/-Al₂O₃ است. علاوه بر این تانگ و همکارانش

عملکرد کاتالیستی Pd بر پایه مزوپو بتا و مزوپور Y را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که Pd بر پایه مزو-حفره Y فعالیت HDS بالاتری نسبت به کاتالیست میکرو-حفره Y, مزو-حفره بتا و ZSM-5 دارد [40]. اخیراً Tojholt و همکاران عملکرد کاتالیستی انشعابی ZSM-5 ها در واکنش HDS بررسی کردند؛ آن‌ها از یک روش جدید برای آماده‌سازی کاتالیزگر برای کنترل موقعیت فاز فعال استفاده کردند. زئولیت سیلیکا زدایی شده بیشتر Si - OH را در موقعیت مزوپور ایجاد شده قرار می‌دهند، که می‌تواند خاصیت سطحی متفاوتی داشته باشد [41].

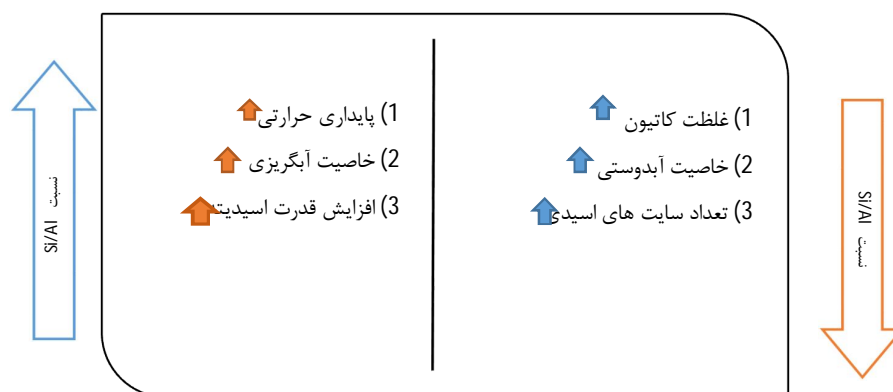
بحث و نتیجه‌گیری

اثر نسبت Si/Al بر فعالیت فرآیند HDS

با تغییر نسبت سیلیسیم به آلومینیم در شبکه زئولیتی، خواص آن نیز دچار تغییر می‌شود، که به طور خلاصه در شکل (9) بیان شده است [16, 17]. زئولیت‌ها را از این نظر به چهار دسته مطابق شکل (8) تقسیم می‌کنند:



شکل (8) تقسیم‌بندی زئولیت‌ها بر اساس نسبت Si/Al [20]



شکل (9) تأثیر نسبت Si/Al بر خواص زئولیت‌ها [42]

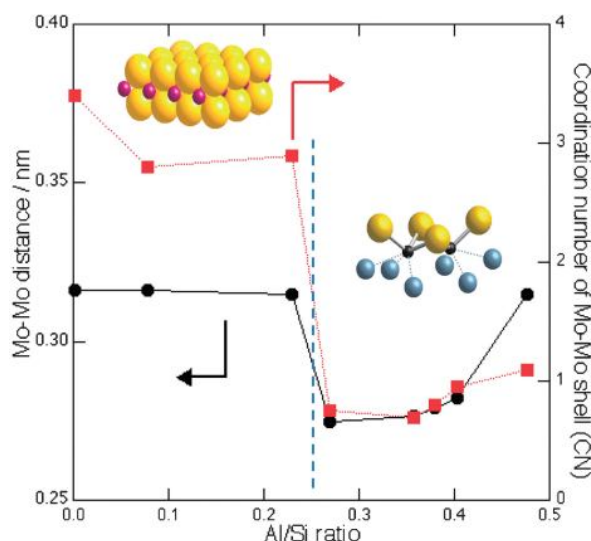
عملکرد کاتالیست‌های بر پایه زئولیت در فرآیند HDS وابسته به نسبت Si / Al است، نسبت Si / Al بالا که می‌تواند تا حدود زیادی به مزوپورهای ایجاد شده توسط آلومینیوم‌زدایی نسبت داده شود موجب عملکرد بهتر کاتالیست در فرآیند حذف گوگرد می‌شود.

اسماگیلوف و همکاران ZSM-5 و مونولیت را به‌عنوان پایه سنتز کردند، آن‌ها متوجه شدند که رابطه بسیار شدیدی بین نسبت Si/Al (17-35) و فعالیت HDS می‌باشد [22,46,47].

لارا و همکارانش نیز عملکرد کاتالیست‌های CoMoP بر روی پایه USY (با نسبت‌های متفاوت Si/Al) مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها بیان کردند که کاتالیست‌های با نسبت بالا Si/Al دارای فعالیت HDS بالاتری هستند. همین نتایج نیز توسط مارین اثبات شد [43].

تأثیر نسبت Si/Al بر روی عملکرد فرایند HDS می‌تواند توسط چند دلیل زیر توجیه شود:

(1) فاصله بین کلاسترهای فاز فعال تحت تأثیر نسبت Si/Al قرار می‌گیرد. کادونو و همکاران Mo فلزی را بر روی پایه‌های حاوی NaY و USY (با نسبت Si/Al، 2,4 تا 3,5) بارگذاری کردند. آن‌ها دریافتند که اتم‌های Mo به خوشه‌های دیمری سولفید مولیبدن در نسبت $Si / Al < 4$ تغییر یافته‌اند و فاصله Mo - Mo با نسبت Si / Al دستخوش تغییر می‌شود (0.31 nm for Si/Al = 2 and 0.28 nm for $2 < Si/Al < 4$). علاوه بر این، عدد کئوردیناسیون پوسته MO-MO نیز با نسبت Si / Al ارتباط دارد [44] که در نمودار شکل (10) بیان شده است.



شکل (10) تأثیر نسبت Si/Al بر عدد کئوردیناسیون پوسته MO-MO (مربع) و فاصله Mo – Mo (دایره) [45]

2) نسبت بالای Si/Al زئولیت برای تشکیل فاز فلز-سیلیس که می‌تواند فعالیت HDS را به علت اینکه فلز ناقص الکترون بهبود دهد، مفید است. به‌عنوان مثال، کاتالیست حاوی نسبت بالاتر Si / Al دارای فعالیت HDS بیشتر و قابلیت جذب بالاتر گوگرد برای کاتالیست NiMo / NiMo (W) بود [46].

مقایسه فازهای فعال

ناوارو و همکاران عملکرد کاتالیستی فلزات نجیب و شبه نجیب با پایه HUSY مورد ارزیابی قرار دادند [47]. نتایج نشان داد که ترتیب فعالیت کاتالیستی به‌صورت $Ir > Pt > Pd > Ru > Ni$ است. مقایسه بین NiMo و CoMo بر پایه زئولیت به دمای واکنش بستگی دارد. عزیزی و همکاران مشاهده کردند که CoMo بر پایه زئولیت -آلمونیا در دمای بالا (360 درجه سانتی‌گراد) فعال‌ترند اما در 340 درجه سانتی‌گراد نسبت به کاتالیست NiMo بر پایه مذکور دارای فعالیت کم‌تری هستند [48]. محققان دیگر نیز مشاهده کردند که کاتالیزور CoMo بر پایه بتا نسبت به کاتالیست NiMo در دمای 400 درجه سانتی‌گراد، فعالیت بالاتری دارد. مقایسه بین فاز فعال W و Mo دشوار است، زیرا مقدار بهینه دو فلز در پایه می‌تواند متفاوت باشد؛ برای مثال مقدار 6 درصد وزنی بارگذاری برای مولیبدن و 17 درصد وزنی برای تنگستن روی زئولیت بتا است [49]. اگرچه کاتالیست‌های مولیبدن ممکن است فعالیت بالاتری نسبت به کاتالیست تنگستن در مقدار بارگذاری پایین نشان دهند، کاتالیست حاوی 17 درصد تنگستن فعالیت بالاتری نسبت به کاتالیست‌های حاوی 6 درصد مولیبدن تحت شرایط یکسان واکنش دارد.

مقایسه بین فازهای فعال NiW و NiMo در گوگردزدایی گازی در شرایط خلا²⁷ (2890 ppmw) با محتوی 4 درصد NiO و 15 درصد MoO_3/WO_3 بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که NiW نشانده شده بر

²⁷ vacuum gasoil



روی Alumina-ASA-USY/Beta در دمای بین 380 تا 410 درجه سانتی‌گراد فعالیت کاتالیستی زیادی دارد. برای مثال میکرو سائزهای NiW /Beta از NiMo فعالیت کاتالیستی بهتری دارد؛ اما نانوذره‌های /Beta NiW فعالیت بالاتری نسبت به بقیه کاتالیست‌ها دارد [50].

مقایسه بین زئولیت‌های مختلف به‌عنوان پایه

تاتسومی و همکاران عملکرد کاتالیست‌های با پایه‌های زئولیت مختلف را مورد بررسی قرار دادند. $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ را روی پایه‌های مختلف زئولیتی (NaMOR, NaY, HUSY, NaHBeta, KL) مورد بررسی قرار دادند. در Mo, HUSY, NaHBeta, KL و NaMOR بین 2 تا 2,2 درصد وزنی بارگذاری شد. آن‌ها دریافتند که KL و NaMOR فعالیت نسبتاً بالایی را برای HDS بنزوتیوفن دارد، در حالی که HUSY فعالیت مشابهی را به NaHBeta نشان داد [51]. اکثر مطالعات بر روی زئولیت بتا و Y، عمدتاً به خاطر اندازه منفذ بزرگ، متمرکز شده است. با این حال فعالیت کاتالیستی به شدت وابسته به دمای واکنش است. نتایج نشان می‌دهد که کاتالیست با پایه زئولیت Y دارای فعالیت بسیار بالاتری نسبت به کاتالیست با پایه بتا در واکنش HDS گازوئیل خلأ هستند [15,47].

اصلاح زئولیت‌ها

زئولیت‌ها اغلب برای آنکه عملکرد کاتالیستی مطلوب داشته باشند با فلزات قلیایی، قلیایی خاکی یا فلزات واسطه تبادل یونی انجام می‌دهند. یکی از راه‌های رایج و معمول در جهت بهبود و اصلاح پایداری ساختار و فعالیت کاتالیست که توسط نویسندگان زیادی مورد بررسی قرار گرفته است، استفاده از عناصر خاکی کمیاب می‌باشد. استفاده از عناصر خاکی کمیاب به‌طور کلی با دو هدف:

- بهبود و ارتقاء فعالیت کاتالیست
- کنترل واکنش‌های انتقال هیدروژن توسط کاتالیست، همراه است

ویژگی‌های کاتالیستی و خواص جذبی زئولیت Y (از زئولیت‌های خانواده فوجاسیت FAU) عمدتاً به گونه‌های موجود در چارچوب ساختاری این زئولیت و به‌خصوص کاتیون‌ها بستگی دارد. تبادل کاتیون در کانال‌های زئولیت می‌تواند خواص سطح آن را تغییر دهد. مطالعات نشان داد که افزودن زئولیت‌های حاوی مقدر کمی Cr^{3+} , La^{3+} یا Ca^{2+} فعالیت‌های کاتالیست HDS را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. به‌عنوان مثال، ویلان و همکارانش Na^+ و Cs^+ را در زئولیت بتا مورد تبادل قرار دادند و زئولیت بتا را به‌عنوان پایه کاتالیست Ru استفاده کردند. مشاهده شد که فعالیت کاتالیزوری به ترتیب:

$Ru/HBeta > Ru/CsHBeta > Ru/NaHBeta$ است، همچنین ویژگی‌های سطح زئولیت‌ها را می‌توان توسط روش رطوبت آغازین 28 با محلول آب‌نمک‌های آمونیاک شامل آن‌هایی مانند F^- , Cl^- , SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و BO_3^- اصلاح کرد. تمام این آنیون‌ها الکترون‌گاتیو قوی دارند که موجب تغییر الکترون‌ها و باعث افزایش قدرت سایت

²⁸ incipient wetness method

اسید لوئیس در ساختار زئولیت می شود علاوه بر این، اکسید فلزی مانند TiO_2 به زئولیت می تواند عملکرد کاتالیزوری را بهبود بخشد عمدتاً به این دلیل که افزودنی فلزی بر روی پراکندگی فاز فعال $Mo(W)$ تأثیر مثبت می گذارد [48, 49].

نتیجه گیری

زئولیت‌ها، موجب تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی پایه می شوند در نتیجه عملکرد کاتالیست را دستخوش تغییر قرار می دهد. پیشرفت‌های اخیر در مورد گوگردزدایی هیدروژنی برش‌های نفتی، بر پایه کاتالیست‌های مبتنی بر زئولیت به طور خلاصه بررسی شدند. اسیدیته و تخلخل پایه تأثیر زیادی بر عملکرد فرآیند کاتالیزوری HDS دارد. به طور کلی، اسیدیته ملایم جهت حذف گوگرد سوخت مفید است چنانچه که اسیدیته پایه بیش از حد قوی باشد ممکن است هیدروکراکینگ رخ دهد؛ بنابراین تنظیم اسیدیته پایه یک راه بهبود و افزایش عملکرد کاتالیست‌های HDS می باشد. علاوه بر این، ایجاد مزوحفره یا میکروحفره پایه زئولیتی یکی دیگر از راه‌های قابل توجه برای بهبود انتقال جرم و دسترسی به ترکیبات گوگردی است. به طور کلی حضور گونه‌های اسیدی در پایه، تأثیر زیادی بر خواص کاتالیست دارد؛ بنابراین کنترل هر دو خاصیت اسیدی پایه و محل فاز فعال، یک نقطه کلیدی برای طراحی کاتالیست بهینه است.



منابع

1. Zhou W, Wei Q, Zhou Y, Liu M, Ding S, Yang Q. Applied Catalysis B : Environmental Hydrodesulfurization of 4 , 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo sul fi de catalysts supported on meso-microporous Y zeolite with di ff erent mesopore sizes. Appl Catal B Environ. 2018;238(February):212-224. doi:10.1016/j.apcatb.2018.07.042
2. Rangarajan S, Mavrikakis M. On the preferred active sites of promoted MoS₂ for hydrodesulfurization with minimal organonitrogen inhibition. ACS Catal. 2016;7(1):501-509.
3. Plant H. Plant-Wide Modeling , Optimization and Control of an Industrial Diesel Plant-Wide Modeling , Optimization and Control of an Industrial Diesel Hydroprocessing Plant. 2017;(February). doi:10.13140/RG.2.2.23698.86725
4. Kazakov MO, Nadeina KA, Danilova IG, Dik PP, Klimov OV, Pereyma VY, Gerasimov EY, Dobryakova IV, Knyazeva EE, Ivanova II, Noskov AS. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/Y-Al₂O₃: Effect of mesoporosity introduced by zeolite Y recrystallization. Catalysis Today. 2018 May 1;305:117-25.
5. Bellussi G, Rispoli G, Molinari D, Landoni A, Pollesel P, Panariti N, Millini R, Montanari E. The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates. Catalysis Science & Technology. 2013;3(1):176-82.
6. Dik PP, Danilova IG, Golubev IS, Kazakov MO, Nadeina KA, Budukva SV, Pereyma VY, Klimov OV, Prosvirin IP, Gerasimov EY, Bok TO. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al₂O₃: Influence of zeolite properties. Fuel. 2019 Feb 1;237:178-90.
7. Wu, L., Miao, G., Dai, X., Dong, L., Li, Z. and Xiao, J., 2019. Ultra-deep desulfurization of real diesel using two-layer silica gels under mild conditions. Energy & Fuels, 33(8), pp.7287-7296.
8. Kasztelan S. Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts : transformation of dibenzothiophene and 4 , 6-dimethyldibenzothiophene. 2001;220:191-205.
9. Pawelec B, Navarro R, Fierro JLG, Cambra JF, Zugazaga F, Arias PL. Hydrodesulfurization over P d M o / H Y zeolite catalysts. 1997;76(1):61-71.
10. Welters WJJ, De Beer VHJ, Van Santen RA. Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity. Appl Catal A Gen. 1994;119(2):253-269.
11. Bataille F, Lemberon JL, Pérot G, Leyrit P, Cseri T, Marchal N, Kasztelan S. Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene. Applied Catalysis A: General. 2001 Oct 25;220(1-2):191-205.
12. Hajjar Z, Kazemeini M, Rashidi A, Soltanali S, Bahadoran F. Naphtha HDS over Co-Mo/Graphene catalyst synthesized through the spray pyrolysis technique. Journal of

- Analytical and Applied Pyrolysis. 2017 Jan 1;123:144-51.
13. Hajjar Z, Kazemeini M, Rashidi A, Soltanali S. Optimizing parameters affecting synthesis of a novel Co–Mo/GO catalyst in a Naphtha HDS reaction utilizing D-optimal experimental design method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017 Sep 1;78:566-75.
 14. Hensen EJM, Poduval DG, van Veen JAR. Promotion of Thiophene Hydrodesulfurization by Ammonia over Amorphous-Silica– Alumina-Supported CoMo and NiMo Sulfides. *Ind Eng Chem Res*. 2007;46(12):4202-4211.
 15. Marín C, Escobar J, Galván E, Murrieta F, Zárate R, Cortés V. NiMo Supported on Faujasite-modified Al₂O₃ as Catalysts for the Hydrotreatment of a Light Cycle Oil / Straight Run Gas Oil Mixture. 2002;80(October):903-910.
 16. Nakano K, Ali SA, Kim HJ, Kim T, Alhooshani K, Park JI, Mochida I. Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysts supported on alumina coated USY-zeolite. *Fuel processing technology*. 2013 Dec 1;116:44-51.
 17. Kulprathipanja S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. John Wiley & Sons; 2010.
 18. Weitkamp J. Zeolites and catalysis. *Solid state ionics*. 2000 Jun 1;131(1-2):175-88.
 19. Han L, Zhou Z, Bollas GM. Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part 1: Reactor model. *Chem Eng Sci*. 2013;104:233-249.
 20. Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK. *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press; 2003 Jul 31.
 21. Bej SK, Maity SK, Turaga UT. Search for an efficient 4, 6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: a review of recent studies. *Energy & Fuels*. 2004 Sep 15;18(5):1227-37.
 22. Verboekend D, Vilé G, Pérez-ramírez J. Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post- Synthetic Strategies. 2012:916-928. doi:10.1002/adfm.201102411
 23. Ding L, Zheng Y, Zhang Z, Ring Z, Chen J. Hydrotreating of light cycled oil using WNi/Al₂O₃ catalysts containing zeolite beta and/or chemically treated zeolite Y. *J Catal*. 2006;241(2):435-445.
 24. Duan A, Wan G, Zhang Y, Zhao Z, Jiang G, Liu J. Optimal synthesis of micro/mesoporous beta zeolite from kaolin clay and catalytic performance for hydrodesulfurization of diesel. *Catal today*. 2011;175(1):485-493.
 25. Duan A, Gao Z, Huo Q, Wang C, Zhang D, Jin M, Jiang G, Zhao Z, Pan H, Chung K. Preparation and evaluation of the composite containing USL zeolite-supported NiW catalysts for hydrotreating of FCC diesel. *Energy & fuels*. 2010 Feb 18;24(2):796-803.
 26. Soghrati E, Kazemeini M, Rashidi AM, Jozani KJ. Development of a structured monolithic support with a CNT washcoat for the naphtha HDS process. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2014;45(3):887-895.
 27. Maity SK, Ancheyta J. Carbon modified Y zeolite used as support material for



- hydroprocessing catalyts. *Catal Today*. 2010;150(3-4):231-236.
28. Cui Q, Zhou Y, Wei Q, Tao X, Yu G, Wang Y, Yang J. Role of the zeolite crystallite size on hydrocracking of vacuum gas oil over NiW/Y-ASA catalyts. *Energy & fuels*. 2012 Aug 16;26(8):4664-70.
 29. Taufiqurrahmi N, Mohamed AR, Bhatia S. Nanocrystalline zeolite Y: synthesis and characterization. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol 17. IOP Publishing; 2011:12030.
 30. Bo M, Xue T, Qian W, Meng Y, He M. Microporous and Mesoporous Materials Dealumination , silicon insertion and H-proton exchange of NaY in one step with acid ethanol solution. *Microporous Mesoporous Mater*. 2012;159:50-56. doi:10.1016/j.micromeso.2012.04.027
 31. Asadi AA, Alavi SM, Royaei SJ, 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*. 2018 Mar 15;259:142-54.
 32. Soltanali S, Halladj R, Rashidi A, Hajjar Z. The effect of HZSM-5 catalyst particle size on gasoline selectivity in methanol to gasoline conversion process. *Powder Technol*. 2017;320:696-702.
 33. Soltanali S, Halladj R, Rashidi A, Bazmi M, Bahadoran F. The effect of HZSM-5 catalyst particle size on kinetic models of methanol to gasoline conversion. *Chem Eng Res Des*. 2016;106:33-42.
 34. Ding L, Zheng Y, Yang H, Parviz R. LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano-and micro-sized zeolite beta. *Appl Catal A Gen*. 2009;353(1):17-23.
 35. Khandan N, Kazemeini M, Aghaziarati M. Synthesis of Dimethyl Ether over Modified H-Mordenite Zeolites and Bifunctional Catalyts Composed of Cu/ZnO/ZrO₂ and Modified H-Mordenite Zeolite in Slurry Phase. *Catal Letters*. 2009;129(1-2):111-118.
 36. Verboekend D, Nuttens N, Locus R, Van Aelst J, Verolme P, Groen JC, Pérez-Ramírez J, Sels BF. Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. *Chemical Society Reviews*. 2016 Jun 13;45(12):3331-52.
 37. Fotovat F, Kazemian H, Kazemeini M. Synthesis of Na-A and faujasitic zeolites from high silicon fly ash. *Mater Res Bull*. 2009;44(4):913-917.
 38. 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 Mesoporous Mater*. 2019;280:211-218.
 39. Sun Y, Prins R. Hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over noble metals supported on mesoporous zeolites. *Angew Chemie Int Ed*. 2008;47(44):8478-8481.
 40. Tang T, Yin C, Wang L, Ji Y, Xiao F-S. Good sulfur tolerance of a mesoporous Beta zeolite-supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics. *J Catal*.

- 2008;257(1):125-133.
41. Højholt KT, Vennestrøm PNR, Tiruvalam R, Beato P. Tight bifunctional hierarchical catalyst. *Chem Commun.* 2011;47(48):12864-12866.
 42. Flanigen EM, Jansen JC, van Bekkum H. *Introduction to Zeolite Science and Practice.* Elsevier; 1991.
 43. Lara G, Escobar J, De Los Reyes JA, Barrera MC, Colín JA, Murrieta FR. Dibenzothiophene HDS Over Sulphided CoMo on High-Silica USY Zeolites. *Can J Chem Eng.* 2005;83(4):685-694.
 44. Kadono T, Chatani H, Kubota T, Okamoto Y. Structure of molybdenum sulfide clusters encaged in zeolites: Effect of zeolite composition. *Microporous mesoporous Mater.* 2007;101(1-2):191-199.
 45. Rinaldi N, Yoshioka M, Kubota T, Okamoto Y. Hydrodesulfurization Activity of Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts Prepared with Citric Acid: Post-treatment of Calcined Catalysts with High Mo Loading. *J Japan Pet Inst.* 2010;53(5):292-302.
 46. Chen X, Liu X, Wang L, Li M, Williams CT, Liang C. High sulfur tolerance of Ni-Si intermetallics as hydrodesulfurization catalysts. *RSC Adv.* 2013;3(6):1728-1731.
 47. Navarro R, Pawelec B, Fierro JL, Vasudevan PT, Cambra JF, Guemez MB, Arias PL. Dibenzothiophene hydrodesulfurization on HY-zeolite-supported transition metal sulfide catalysts. *Fuel processing technology.* 1999 Sep 1;61(1-2):73-88.
 48. Azizi N, Ali SA, Alhooshani K, Kim T, Lee Y, Park JI, Miyawaki J, Yoon SH, Mochida I. Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports. *Fuel processing technology.* 2013 May 1;109:172-8.
 49. Kumaran GM, Garg S, Soni K, Prasad V, Sharma LD, Dhar GM. Catalytic functionalities of H-β-zeolite-supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Energy & fuels.* 2006;20(5):1784-1790.
 50. Sarbak Z. NiMo Catalysts supported on chromium modified zeolites of type X and Y—their structure and HDS activity. *Appl Catal A Gen.* 2001;207(1-2):309-314.
 51. Tatsumi T, Taniguchi M, Ishige H, Ishii Y, Murata T, Hidai M. Effectiveness of Mo-Ni sulfide clusters in the preparation of zeolite-supported hydrodesulfurization catalysts. *Appl Surf Sci.* 1997;121:500-504.
 52. Castillo-Villalón P, Ramírez J, Louis C, Massiani P. Characterization and catalytic performance of ruthenium sulfide catalysts supported on H-BEA, Na-and Cs-H-BEA zeolites. *Appl Catal A Gen.* 2008;343(1-2):1-9.
 53. Barros MASD, Zola AS, Arroyo PA, Tavares CRG. BINARY ION EXCHANGE OF METAL IONS IN Y AND X ZEOLITES. 2003;20(04):413-421.