

بررسی تأثیر اصلاح پسا-تهیه زئولیت‌های فوجاسیت (X, Y) بر عملکرد کاتالیست فرایند گوگردزدایی هیدروژنی گازوئیل

حمید کریمی^۱، محمد کاظمینی^۲، سعید سلطانی^{۳*} و مهدی رشیدزاده^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۲. استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۳. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۴. دانشیار شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۰ بازنگری: خرداد ۱۴۰۰ پذیرش: تیر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.688740



20.1001.1.17359937.1400.15.4.9.0

چکیده

برای دستیابی به اسیدینگی و حجم مزوحفره‌های بیشتر در زئولیت‌های فوجاسیت که نقشی مهم در کاتالیست‌های فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) دارند، روش اصلاح پسا-تهیه (آلومینیم‌زدایی) با روش‌های اسیدشویی (با H₄EDTA) و گرمادهی به‌کارگرفته‌شد. نمونه‌های اصلاح‌شده در تهیه کاتالیست HDS برپایه آلومینا استفاده شدند. برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها، روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM)، واجذب برنامه‌ریزی‌شده دمایی آمونیاک (NH₃-TPD) به‌کارگرفته شدند. جذب اتمی، افزایش نسبت سیلیکون به آلومینیم در نمونه‌های اصلاح‌شده را نشان داد. در زئولیت‌های Na-Y و Na-X نسبت Si/Al به‌ترتیب از مقادیر اولیه ۲/۲۷ و ۱/۲ پس از آلومینیم‌زدایی به ۷/۸ و ۲/۲ افزایش پیدا کرد. فرایند آلومینیم‌زدایی منجر به خروج آلومینیم‌های ساختاری زئولیت‌ها و افزایش اسیدینگی شد. در طی فرایند آلومینیم‌زدایی، اسیدینگی زئولیت Na-Y از ۰/۷۲ به ۰/۹۶ mmol NH₃/g و در زئولیت Na-X اسیدینگی از ۰/۳۲ به ۰/۹۵ mmol NH₃/g افزایش پیدا کرد. مساحت سطح و حجم حفره‌های نمونه‌ها با روش‌های BET و BJH تعیین شدند. پس از آلومینیم‌زدایی، مساحت سطح نمونه‌ها کاهش و حجم مزوحفره‌های آن‌ها افزایش یافت. نتیجه‌های به‌کارگیری کاتالیست‌ها در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی نشان داد که کاتالیست‌های تهیه‌شده عملکرد بهتری در حذف ترکیب‌های گوگردی داشتند و با افزایش اسیدینگی حذف ترکیب‌های گوگردی افزایش پیدا کرد، به‌طوری‌که در حضور کاتالیست Cat-De-Y که بیشترین اسیدینگی را داشت، مقدار حذف گوگرد (تبدیل ۸۹٪) بود.

واژه‌های کلیدی: گوگردزدایی هیدروژنی، زئولیت فوجاسیت، آلومینیم‌زدایی، پسا تهیه.

واکنش گوگردزدایی هیدروژنی نیست و پیش از آنکه به عنوان پایه کاتالیست HDS به کار رود، نیاز به اصلاح دارد. ترکیب چارچوب زئولیت‌ها بازتابی از نسبت Si/Al است که تا حد زیادی به پایداری گرمایی و شیمیایی، قدرت اسیدی و فعالیت کاتالیستی مربوط می‌شود. از این رو، یافتن روش‌هایی که بتواند نسبت Si/Al را با تغییر ترکیب شیمیایی ساختار زئولیت افزایش دهد، اهمیت زیادی دارد. در حال حاضر، روش‌های متفاوتی از رویکردهای بالا به پایین و پایین به بالا برای اصلاح و تهیه زئولیت‌های سلسله مراتبی^۲ در دسترس است [۱۱ و ۱۲]. ظرافت و پیچیدگی روش‌های پایین به بالا شانس کمی برای صنعتی‌سازی به وجود آورده، زیرا به طور عمده نیازمند واکنش‌دهنده‌های کمیاب تجاری و گران‌قیمت مانند عامل‌های القاء مزوحفره است [۱۳]. از سوی دیگر، رویکردهای بالا به پایین مانند آلومینیم‌زدایی بسیار مؤثر و مقیاس‌پذیر با هزینه‌ای منطقی هستند. آلومینیم‌زدایی به عنوان یکی از روش‌های اصلاح پسا تهیه زئولیت‌ها نقش مهمی در کاهش آلومینیم‌های شبکه‌ای و خارج‌سازی آن‌ها از جایگاه‌های چهاروجهی دارد. به طور کلی، روش‌های آلومینیم‌زدایی شامل سه گروه گرمادهی/آب‌گرمایی، اسید شویی با اسیدهای متفاوت و ترکیب گرمادهی/آب‌گرمایی و شیمیایی است [۱۴]. به کارگیری عامل‌های کی‌لیت‌ساز مانند اتیلن‌دی‌آمین تتراسنتیک اسید (EDTA) در روش آلومینیم‌زدایی شیمیایی، موجب می‌شود آلومینیم غیرچارچوبی با EDTA یک کی‌لیت حل‌پذیر را تشکیل دهد و از ساختار خارج شود [۱۵ و ۱۶]. مقدار حذف آلومینیم شبکه‌ای با افزایش دما و مدت عملیات آلومینیم‌زدایی افزایش پیدا می‌کند که در نتیجه آن اسیدینگی افزایش پیدا می‌کند. در یک دوره زمانی ثابت، درجه بلورینگی با افزایش زیاد دما با شیب بیشتری کاهش می‌یابد [۱۷]. در این پژوهش، زئولیت‌های Na-X و Na-Y با روش‌های

حذف ترکیب‌های گوگردی از برش‌های نفتی به‌ویژه گازوئیل به عنوان یک مشکل زیست‌محیطی جهانی مطرح است [۱ و ۲]. گوگردزدایی هیدروژنی (HDS^۱) از مؤثرترین و پرکاربردترین روش‌های حذف کامل ترکیب‌های گوگردی مقاوم از سوخت حمل و نقل به دلیل قابلیت حذف بالای ترکیب‌های ناخالص، ثبات و تکرارپذیری است [۳]. با توجه به سنگین‌تر و ترش‌تر شدن منابع نفت و افزایش مقدار گوگرد، نیتروژن و فلزهای سنگین و سیر صعودی مقدار این ترکیب‌ها در همه برش‌های نفتی مانند گازوئیل، لازم است کاتالیست‌ها و فناوری‌های موجود بازنگری و بهینه شوند تا بتوانند پایه‌های قوانین جدید و سخت‌گیرانه زیست‌محیطی پیش بروند [۴]. در این میان تهیه و ارتقاء پایه‌های اسیدی یکی از راهکارهای جالب توجه برای بهبود فرایند و حذف ترکیب‌های مقاوم گوگردی است [۵ تا ۷]. به طور معمول اسیدینگی پایه را با افزودن موادی مانند بور، فلورفور، فسفر، سیلیکون و زئولیت به آلومینا واپایش می‌کنند [۸]. اسیدینگی و ساختار حفره‌های پایه مهم‌ترین ویژگی‌هایی هستند که بر ویژگی و عملکرد کاتالیست‌های HDS تأثیر می‌گذارند. راهکارهای زیادی برای اصلاح پایه کاتالیست وجود دارد که در این میان پایه‌های اصلاح‌شده با زئولیت به دلیل قوی بودن مکان‌های اسیدی، مساحت سطح ویژه و ثبات آب‌گرمایی و شیمیایی بالا توجه زیادی را به خود اختصاص داده‌اند [۹]. افزودن زئولیت به کاتالیست یکی از راه‌های مؤثر کاهش ممانعت فضایی و افزایش عملکرد فرایند است [۱۰]. زئولیت فوجاسیت مناسب‌ترین زئولیتی است که در پژوهش‌ها برای ترکیب‌های مقاوم گوگردی مانند 4,6-DMDBT به کاررفته است، زیرا اندازه میکروحفره‌های آن (با ابعاد به طور تقریبی $0.73 \times 0.73 \text{ nm}^2$) به تقریب برابر اندازه مولکول‌های 4,6-DMDBT است. ویژگی اسیدی زئولیت فوجاسیت مناسب

ساخت پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد. موادی که در تهیه و فرورش زئولیت و کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفتند از نوع آزمایشگاهی و با درجه خلوص بالا بودند. این مواد شامل اتیلن‌دی‌آمین تتراستیک اسید (آلدریج)، آمونیم نیترات (مرک)، هیدروکسی‌اتیل سلولز (آلدریج)، نیتریک اسید (مرک)، نیکل نیترات ۶ آبه (مرک)، آمونیم هپتامولیدات (مرک)، پودر سودوبوهمیت (ساسل) و پودر آلومینا (آذر شهر) بودند.

اصلاح و آلومینیم‌زدایی زئولیت‌ها

زئولیت‌های فوجاسیت (X,Y) از ترکیب روش‌های متوالی اسید شویی و گرمایی برپایه شکل ۱ مورد فرورش و آلومینیم‌زدایی قرار گرفت. در روش اسیدشویی از H_4EDTA و در روش گرمایی از روش کلسینه‌کردن استفاده شده است.

متفاوت، آلومینیم‌زدایی و اصلاح شدند و در تهیه کاتالیست‌های فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (Ni-Mo/FAU+ γ Al₂O₃) مورد ارزیابی قرار گرفتند. در ادامه، اثرات روش‌های اصلاحی بر ویژگی‌های اسیدی و بافتی زئولیت‌ها با روش‌های XRD، FTIR، AAS، FESEM، BET و NH₃-TPD بررسی شدند. در پایان، عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده در فرایند HDS با گازوئیل یکی از پالایشگاه‌ها و تأثیر روش اصلاح زئولیت‌های متفاوت بر فرایند مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

زئولیت Na-Y با نسبت Si/Al برابر ۲/۲۷ و اندازه ذره ۸۰۰nm و زئولیت Na-X نیز با نسبت Si/Al برابر ۱/۲



شکل ۱ مراحل اصلاح و آلومینیم‌زدایی زئولیت‌ها

ابتدا برای تهیه زئولیت NH₄FAU و حذف سدیم، محلول آمونیم نیترات ۲ مولار به زئولیت Na-Y (با نسبت یک گرم زئولیت به ۱۵ میلی‌لیتر آمونیم نیترات) افزوده شد. عملیات تبادل یونی در دمای ۸۵ °C و به مدت ۲ ساعت انجام شد. پس از آن مخلوط صاف و با آب یون‌زدوده شسته شد. سپس، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ °C خشک شد. زئولیت طی دو مرحله دیگر همانند مرحله اول مورد تبادل یونی قرار گرفت. پس از تبادل یونی، زئولیت به دست آمده آلومینیم‌زدایی شد. در روش عملیات اسیدی ابتدا زئولیت NH₄FAU با محلول ۳٪ وزنی EDTA مخلوط و تحت شرایط بازروانی در دمای ۱۰۰ °C، ۳ ساعت هم‌زده شد. سپس، نمونه صاف با آب مقطر داغ شسته و به مدت ۱۲

ساعت در دمای ۱۲۰ °C در داخل اُون خشک شد. در آلومینیم‌زدایی به روش گرمایی نمونه‌های به دست آمده از مراحل پیشین در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. شرایط عملیاتی مانند دما و مدت زمان گرمادهی با توجه به مقادیر بهینه پژوهش‌های پیشین تنظیم شدند [۱۸ تا ۲۰].

کاتالیست و پایه

پایه چندسازه FAU+ γ Al₂O₃ از مخلوط کردن سودوبوهمیت با پودرهای آلومینا و زئولیت به دست آمد. مقدار زئولیت افزوده شده به هر کاتالیست بر مبنای ۱۰٪ وزنی زئولیت در کاتالیست نهایی است. شکل‌دهی پایه کاتالیست با

۴/۵ درصد NiO و ۲۱ درصد MoO₃ ساخته شد. پس از انجام تلقیح پایه، عملیات خشک کردن کاتالیست‌ها در دمای ۱۲۰°C انجام شد. پس از آن کاتالیست در ۵۵۰°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. همه مراحل شامل تلقیح، خشک کردن و کلسینه کردن کاتالیست برای همه کاتالیست‌ها به صورت مشابه انجام شد. ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتزی در جدول ۱ ارایه شده‌اند.

روش اکستروژن خمیر انجام شد. رشته‌های به دست آمده به آون منتقل و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰°C قرار داده شد. در آخر پایه شکل دهی شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۴ ساعت گرمادهی شد. برای بارگذاری Mo و Ni از روش تلقیح خشک استفاده شد. مقدارهای استوکیومتری مورد نظر از نمک‌های فلزی مربوط (نیکل نیترات و آمونیم هپتامولیدات) در آب یون زدوده حل و سپس با روش تلقیح خشک به پایه افزوده شدند. محلول تلقیح برای کاتالیستی با

جدول ۱ ویژگی‌های کاتالیست‌های تهیه شده

کاتالیست	درصد نمونه آلومینیم زدایی شده در پایه کاتالیست	نسبت Si/Al ژئولیت	درصد کل فاز فعال بارگذاری شده (Ni+Mo)	مساحت سطح BET (m ² g ⁻¹)	میانگین اندازه حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها (cm ³ g ⁻¹)
Cat-De-Y	۱۰٪ (De-Y)	۷٫۸	۲۵٫۵	۱۶۵٫۵	۱۰٫۹۱	۰٫۴۵
Cat-De-X	۱۰٪ (De-X)	۲٫۲	۲۵٫۵	۱۷۲٫۳	۱۱٫۳۷	۰٫۴۹

تعیین ویژگی‌ها

برای تایید تبادل یونی و آلومینیم زدایی نمونه‌های تهیه شده، روش FTIR با دستگاه IR مدل Spectrum Two ساخت شرکت PerkinElmer آلمان در گستره ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ به کار گرفته شد. آزمایش‌های NH₃-TPD برای ارزیابی چگالی و قدرت مکان‌های اسیدی با دستگاه ChemBET-3000 مجهز به TCD انجام گرفت. فرآورده مایع تولید شده در طول آزمون‌های کاتالیستی برای اندازه‌گیری مقدار کل گوگرد، نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. تعیین گوگرد نمونه‌ها با طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس و به کارگیری دستگاه X-ray fluorescence SLFA 2800 Horiba- ساخت ژاپن و برپایه استاندارد (ASTM-D-4294) انجام شد.

ارزیابی عملکرد کاتالیست

سولفیده کردن و ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده در سامانه ریزواکنشگاهی انجام گرفت. خوراک مورد استفاده برش گازوئیل به دست آمده از واحد آیزوماکس

ساختار ژئولیت با دستگاه پراش پرتو X مدل X² Pert Pro شرکت Panalytical در گستره 2θ برابر با ۵ تا ۸۰ بررسی شد. برای ریخت‌شناسی ژئولیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی (FESEM) شرکت ZEISS آلمان مدل Sigma VP و برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، محاسبه میانگین اندازه حفره‌ها و حجم حفره‌های ژئولیت‌ها از دستگاه BET مدل Belsorp-mini II استفاده شد. پیش از آزمون‌های جذب و واجذب نیتروژن، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰°C گاز زدایی شدند تا حفره‌ها بدون رطوبت و هرگونه گازی باشند. پس از آن آزمون در دمای ۱۹۶°C- انجام شد. حجم مزوحفره‌ها با روش BJH به دست آمد و برای حجم و مساحت میکرو حفره‌ها روش t-plot به کار گرفته شد. تجزیه عنصری با دستگاه جذب اتمی ساخت شرکت Spectro Genesis مدل انجام شد.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

۳۰۰ و LHSV برابر با 0.35 h^{-1} انجام شد. پیش از آزمون کاتالیست، سولفیده کردن با خوراک حاوی ۲٪ وزنی DMDS در دمای 350°C انجام گرفت.

یکی از پالایشگاه‌ها است که ویژگی فیزیکی آن در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ ویژگی خوراک استفاده شده

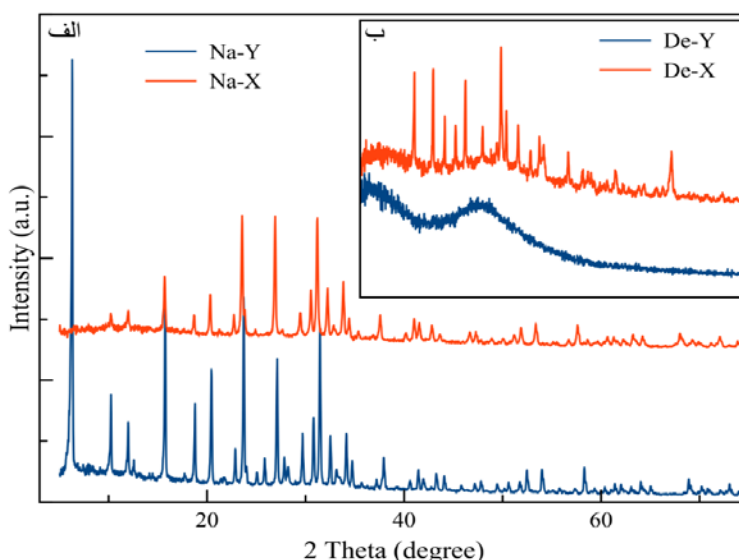
مقدار	واحد	ویژگی
۰٫۸۵۵۰	g/ml	وزن مخصوص در دمای 156°C
۵۲٫۲	-	شاخص ستان
۱٫۲۱ (۱۲۱۰۰)	Mass (ppm)	مقدار گوگرد
۰٫۰۵۵ (۵۵۰)	Mass (ppm)	مقدار نیتروژن

نتیجه‌ها و بحث

الگوهای XRD

الگوهای XRD زئولیت‌های اولیه Na-X و Na-Y و نمونه‌های آلومینیم‌زدایی شده متناظر De-X و De-Y در شکل ۲ نمایش داده شده‌اند.

آزمون ارزیابی HDS در ریزواکنشگاه بستر ثابت در دمای 350°C ، فشار کل ۴۰ bar، نسبت H_2/HC برابر با



شکل ۲ الگوهای XRD زئولیت‌های Na-Y و Na-X پیش (الف) و پس (ب) از آلومینیم‌زدایی

کاهش یافته و در نتیجه، برخی از پیک‌ها ناپدید و یا شدت آن‌ها کاهش یافته است که نشان‌دهنده فروپاشی ساختاری است، به‌ویژه در نمونه De-Y که شدت پیک‌های اصلی به شدت کاهش پیدا کرده و به تقریب زئولیت ساختار بلوری خود را از دست داده است. در نمونه De-Y شدت

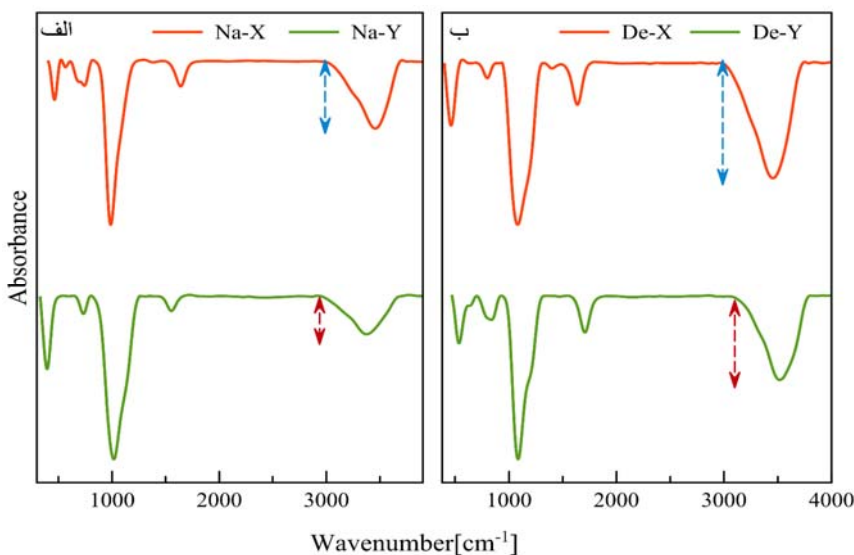
این الگوها نشان می‌دهند که زئولیت‌های X و Y اولیه با توجه به عرض میانه کم و تیز بودن پیک‌های اصلی بلورینگی بالایی دارند و به ترتیب با الگوهای مراجع JCPDS No.: 00-043-0168 و 38-0237 همخوانی دارند [۲۱]. پس از عملیات آلومینیم‌زدایی زئولیت، بلورینگی شبکه

می‌شوند. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن (1023cm^{-1})، ارتعاش‌های کششی متقارن (719cm^{-1})، ارتعاش‌های دو حلقه‌ای D6R (581cm^{-1}) و ارتعاش‌های خمشی (485cm^{-1}) در این طیف‌ها مشاهده می‌شوند. با افزایش نسبت Si/Al، به‌طور کلی موقعیت پیک OH اسیدی، ارتعاش‌های کششی چارچوب و ارتعاش‌های D6R به اعداد موج بالاتر منتقل می‌شوند (شکل ۳-ب). تغییر در موقعیت این نوارها، افزایش نسبت Si/Al چارچوب را تأیید می‌کند. در فرایند آلومینیم‌زدایی، حذف آلومینیم از چارچوب‌های زئولیت با اسیدها منجر به نقص شبکه حاوی لانه‌های هیدروکسیل شده است. بنابراین، گروه هیدروکسیل (Si - OH) در طیف FTIR موجب می‌شود شدت پیک در 3425cm^{-1} (Si - OH) در نقص شبکه‌ای) برای نمونه‌های فراورش‌شده تا حدی افزایش یابد که حاکی از افزایش گروه‌های Si - OH به دلیل تشکیل حفره‌های ناشی از حذف آلومینیم است [۲۰ و ۲۲].

آلومینیم‌زدایی بیشتر و برپایه نتیجه‌های جذب اتمی نسبت Si/Al از مقدار اولیه ۲/۲ (در زئولیت Na-Y) به ۷/۸ افزایش پیدا کرده است. این در حالی است که نسبت Si/Al در نمونه آلومینیم‌زدایی De-X از مقدار اولیه ۱/۲ (در زئولیت Na-X) به ۲/۲ افزایش پیدا کرده است. در اثر آلومینیم‌زدایی شدید، مزوحفره‌های بزرگ در طی فرایند ایجاد و از به هم پیوستن این حفره‌ها، همچنین، به علت ایجاد آلومینیم‌های غیر چارچوبی بیشتر، ساختار دچار فروپاشی می‌شود. افزون‌براین، طول پیوند Al-O بزرگ‌تر از طول پیوند Si-O است و با کاهش Al (چارچوبی) ثابت شبکه کاهش می‌یابد [۱۶ و ۱۹].

طیف‌های FTIR

در شکل ۳-الف طیف‌های FTIR نمونه‌های اولیه Na-Y و X نشان‌دهنده شده‌اند. ارتعاش‌های چارچوب زئولیت فوجاسیت در ناحیه طیفی ۴۰۰ تا 1400cm^{-1} مشاهده

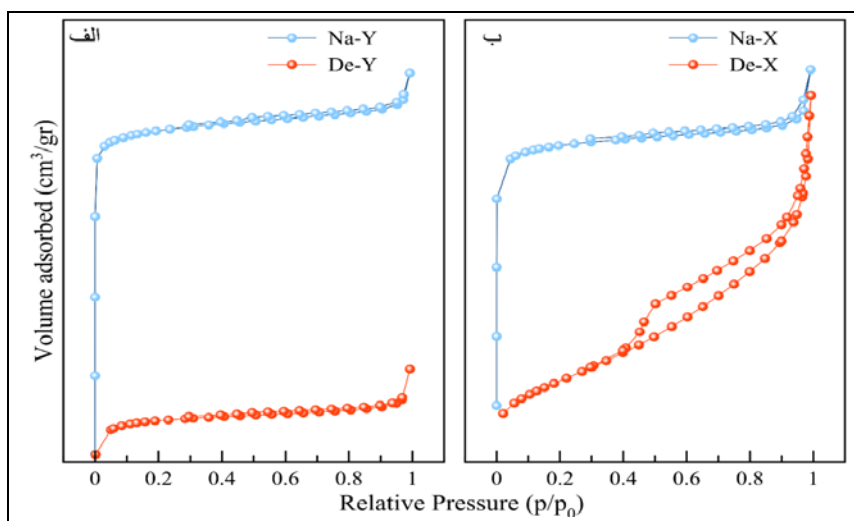


شکل ۳ طیف‌های FTIR زئولیت‌ها پیش (الف) و پس از آلومینیم‌زدایی (ب)

موئین دارند. مساحت سطح BET، میانگین اندازه حفره‌ها، حجم حفره‌ها و حجم مزوحفره‌های محاسبه شده به روش BJH با داده‌های جذب هم‌دما در جدول ۳ خلاصه شده است.

بررسی آزمایش‌های جذب و واجذب

هم‌دماهای جذب و واجذب گاز نیتروژن در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. برپایه شکل ۴، همه نمونه‌ها حفره‌های میکرو و مزو و جذب چندلایه N_2 و به دنبال آن چگالش



شکل ۴ هم‌دماهای جذب و واجذب گاز نیتروژن نمونه‌های Na-Y و De-Y (الف)، Na-X و De-X (ب)

جدول ۳ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون BET

نمونه	مساحت سطح BET ($m^2 g^{-1}$)	میانگین اندازه حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها ($cm^3 g^{-1}$)	حجم مزوحفره‌ها ($cm^3 g^{-1}$)
Na-X	۵۱۴	۱٫۹۱	۰٫۱۵	۰٫۰۵
De-X	۱۲۱	۷٫۲۶	۰٫۲۲	۰٫۲۱
Na-Y	۵۶۷	۱٫۷۴	۰٫۲۵	۰٫۰۳
De-Y	۱۳۳	۲٫۴۵	۰٫۰۸	۰٫۰۳

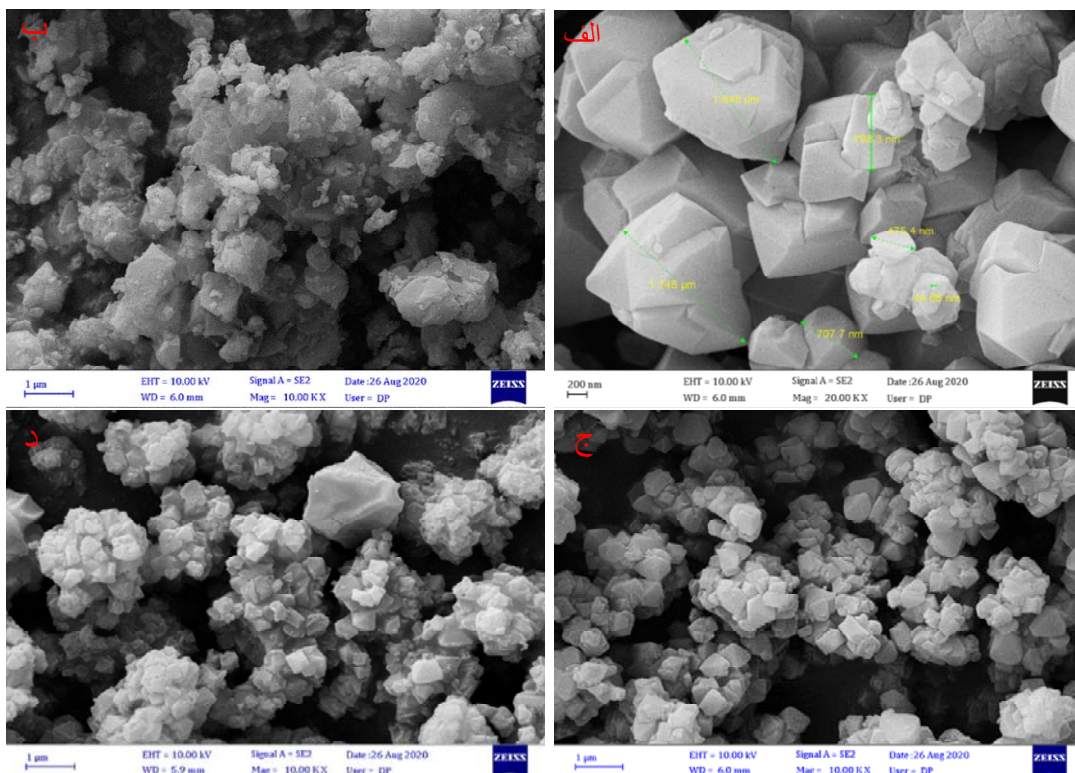
De-X شاهد افزایش چشمگیر حجم مزوحفره‌ها هستیم که به تشکیل حفره‌های باز و به‌هم‌پیوستن میکرو حفره‌ها در خلال فرایند آلومینیزدایی نسبت داده می‌شود. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس و این نتیجه‌ها می‌توان بیان کرد نظم ساختاری زئولیت‌ها در اثر عملیات آلومینیزدایی کاهش یافته است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مساحت سطح و حجم حفره‌ها نمونه‌ها پس از آلومینیزدایی کاهش یافته است. این روند می‌تواند مربوط به تخریب بخش‌هایی از ساختار و یا برخی حفره‌ها باشد که ممکن است در هر مرحله از فرایند آلومینیزدایی رخ داده باشد. افزون‌برآن، وجود آلومینیم‌های غیرچارچوبی موجب تشکیل مزوحفره‌های بسته و درون شبکه‌ای که به بیرون راهی ندارد می‌شود [۱۶ و ۲۳]. در نمونه

(FAU) است. سطح تخت و صاف با لبه‌های تیز در زئولیت‌ها قابل مشاهده است. بر نمونه‌های آلومینیم‌زدایی شده آثاری از تخریب به‌وجود آمده نمایان است که منجر به تشکیل قطعه‌های کوچک‌تر شده است.

تصویرهای FESEM

تصویرهای FESEM نمونه‌ها در شکل ۵ نشان‌داده شده‌اند. دانه‌های بلوری زئولیت‌های X و Y به‌صورت هشت‌وجهی هستند که ویژه زئولیت‌های گروه فوجاسیت

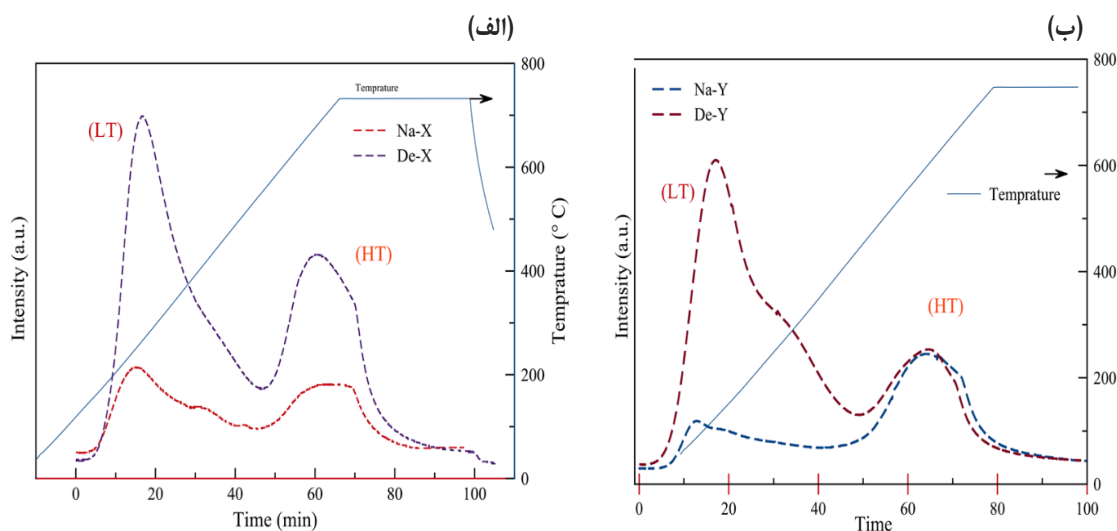


شکل ۵ تصویرهای FESEM نمونه‌های Na-Y (الف)، De-Y (ب)، Na-X (ج) و De-X (د)

240°C ظاهر می‌شود (LT) که بیشتر مربوط به مکان‌های لوویس ضعیف و مکان‌های سیلانول سطحی (Si-OH) هستند که شاخص مکان‌هایی با قدرت اسیدی ضعیف هستند. پیک واجذب دوم بالاتر از 350°C (در گستره 640 تا 680°C) مشاهده می‌شود که به‌طور معمول به جایگاه‌های اسید قوی نسبت داده می‌شود. با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده، مقدار مکان‌های اسیدی ضعیف و قوی محاسبه و در جدول ۴ خلاصه شده‌اند.

آزمون $\text{NH}_3\text{-TPD}$

شکل ۶ نمودارهای مربوط به آزمون واجذب برنامه‌ریزی شده آمونیاک ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) نمونه‌های آلومینیم‌زدایی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است نمودار همه نمونه‌ها دو ناحیه اصلی دما بالا (HT) و دما پایین (LT) دارند که نشان می‌دهد دو نوع جایگاه اسیدی با قدرت اسیدی متفاوت برای زئولیت‌ها وجود دارد. در همه نمونه‌ها نخستین پیک واجذب در گستره 200 تا



شکل ۶ نمودارهای NH₃-TPD نمونه‌های Na-X و De-X (الف) و Na-Y و De-Y (ب)

جدول ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون NH₃-TPD

نمونه	مکان‌های اسیدی ضعیف (mmol/g)	مکان‌های اسیدی قوی (mmol/g)	اسیدینگی کل (mmol/g)
Na-Y	۰٫۳۲ (۲۲۵ °C)	۰٫۴ (۶۸۰ °C)	۰٫۷۲
De-Y	۱٫۴۲ (۲۲۴ °C)	۰٫۵۴ (۶۶۲ °C)	۱٫۹۶
Na-X	۰٫۱۸ (۲۰۳ °C)	۰٫۱۴ (۶۴۲ °C)	۰٫۳۲
De-X	۰٫۵۰ (۲۲۶ °C)	۰٫۴۵ (۶۶۰ °C)	۰٫۹۵

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اسیدینگی در نمونه‌های آلومینیم‌زدایی‌شده، افزایش یافته است. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به‌دست آمده توسط سایر پژوهشگران همخوانی دارد [۲۴ تا ۲۶].

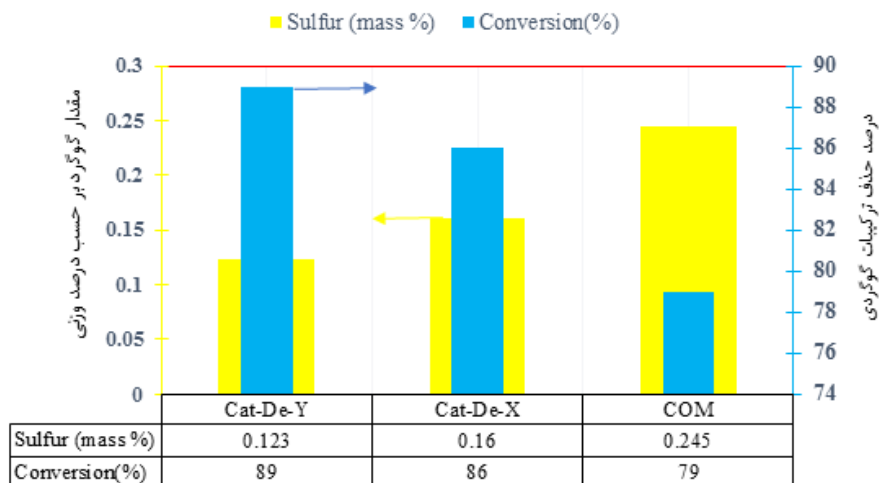
از آنجایی که مکان‌های اسیدی از جابه‌جایی کاتیون‌های مبادله شونده در زئولیت‌ها به‌وجود می‌آیند و مقدار این کاتیون‌ها وابسته به تعداد آلومینیم‌های موجود در شبکه است، پس تعداد مکان‌های اسیدی و به پیروی از آن ویژگی کاتالیستی زئولیت‌ها تابع آلومینیم شبکه است. بنابراین، می‌توان گفت هر عاملی که

با توجه به جدول ۴، مقدار مکان‌های قوی‌تر (بالتر از ۳۵۰ °C) De-Y بیشتر از نمونه دیگر است. این افزایش اسیدینگی از قرار گرفتن مکان‌های اسیدی برون‌سند ناشی می‌شوند. مقدار مکان‌های اسیدی قوی با افزایش نسبت Si به Al، افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به کاهش تعداد اتم‌های آلومینیم و ایزوله‌تر شدن آلومینیم‌های شبکه دانست. پیک‌های مربوط به دمای پایین تغییرهای جزئی داشته و تنها مساحت سطح زیر نمودارها تفاوت چشمگیری از خود نشان می‌دهند. افزایش پهنای پیک در دمای پایین می‌تواند مربوط به آلومینیم غیر ساختاری با اسید لوویس ضعیف باشد.

گوگردزدایی به دست آمده در حضور کاتالیست‌های متفاوت در شکل ۷ ارایه شده‌اند. برای بررسی عملکرد کاتالیست‌ها، کاتالیست‌های اصلاح‌شده با کاتالیست تجاری (مساحت سطح $163.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ، متوسط حجم حفره‌ها: $0.434 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، اسیدینگی: $2.35 \text{ mmol NH}_3/\text{g}$) مقایسه شده‌اند.

نسبت سیلیکون به آلومینیم را در زئولیت‌ها تغییر دهد، ویژگی کاتالیستی زئولیت را تحت تأثیر قرار خواهد داد [۲۷ تا ۲۹].
ارزیابی عملکرد کاتالیست

کاتالیست‌های تهیه‌شده برای فرایند HDS به صورت Cat-De-X و Cat-De-Y کدگذاری شده‌اند. نتیجه‌های



شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از عملکرد کاتالیست‌های متفاوت در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی

افزون‌ترین، بالاترین مساحت سطح ویژه ($132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) که در این نمونه مشاهده شده، عامل بعدی برتری کاتالیست تهیه شده است. همچنین، مقایسه درصد تبدیل واکنش میان کاتالیست‌های اصلاح شده نشان داد کاتالیست‌های اصلاح - شده حذف گوگرد بیشتری نسبت به کاتالیست تجاری دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش گوگردزدایی هیدروژنی از برش گازوئیل مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست مورد استفاده $\text{NiMo}/\text{FAU}+\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ که در آن زئولیت X و Y با روش‌های متناوب و متوالی شیمیایی (EDTA) - گرمادهی اصلاح و آلومینیم‌زدایی شد. بررسی‌ها نشان داد در طی فرایند

همان‌طور که در شکل مشخص است کاتالیست Cat-DeY بهترین نتیجه گوگردزدایی با درصد تبدیل حدود ۹۰٪ را دارد. این مشاهده‌ها با ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی نمونه‌ها که پیش‌تر بحث شد، همخوانی کامل دارد. به بیان- دیگر، کاتالیستی که بیشترین اسیدینگی را داشته (De-Y)، بهترین عملکرد را از نظر حذف ترکیب‌های گوگردی از خود نشان داده است. اسیدینگی و ساختار حفره‌های پایه کاتالیست مهم‌ترین ویژگی‌هایی هستند که بر عملکرد کاتالیست‌های HDS تأثیر می‌گذارند. با تغییر نسبت سیلیکون به آلومینیم در شبکه زئولیتی، ویژگی‌های آن نیز دچار تغییر و موجب افزایش اسیدینگی می‌شود. به‌طور کلی حضور گونه‌های اسیدی در آلومینا، تأثیر مفیدی بر ویژگی‌های کاتالیستی دارد.

و در نتیجه مساحت سطح ویژه کاهش پیدا کرده است. اسیدینگی در نمونه Na-Y از ۰/۹۵ به ۱/۹۵ mmole NH₃/g در نمونه De-Y و اسیدینگی نمونه Na-X از ۰/۳۲ به ۰/۹۵ mmole NH₃/g در نمونه De-X افزایش یافت. بررسی عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده در فرایند HDS و مقایسه آن‌ها با کاتالیست تجاری نشان داد که بازده واکنش در حذف ترکیب-های گوگردی در حضور Cat-De-Y بیشترین مقدار را داشت (۸۹٪).

آلومینیم‌زدایی، آلومینیم‌های ساختاری زئولیت از چارچوب خارج و نسبت سیلیکون به آلومینیم بیشتر شد که در نمونه‌های De-Y و De-X نسبت Si/Al به ترتیب از ۲/۲۷ و ۱/۲ به ۷/۸ و ۲/۲ افزایش پیدا کرد. مساحت سطح ویژه نمونه‌های اصلاح‌شده کاهش پیدا کرد. این روند می‌تواند مربوط به تخریب بخش‌هایی از ساختار و یا برخی حفره‌ها باشد که در هر مرحله از فرایند آلومینیم‌زدایی رخ داده است که در نتیجه آن بعضی از میکروحفره‌ها به حفره‌هایی با اندازه بزرگ‌تر و مزوحفره‌ها تبدیل

مراجع

- Adv. Funct. Mater. 916–928, 2012.
- [14] Verboekend, D.; Nuttens, N.; Locus, R.; Van Aelst, J.; Verolme, P.; Groen, J.C.; Pérez-Ramírez, J.; Sels, B.F.; Chem. Soc. Rev. 45, 3331–3352, 2016.
- [15] Karge, H.G.; Beyer, H.K.; Solid-State Ion Exchange in Microporous and Mesoporous Materials (Chp. 2) in: "Molecular Sieves (Science and Technology)", Vol. 3, Springer, Berlin, 2002.
- [16] Asadi, A.A.; Alavi, S.M.; Royaei, S.J.; Bazmi, M.; Microporous Mesoporous Mater. 259, 142–154, 2018.
- [17] Lutz, W.; Adv. Mater. Sci. Eng. 22, 102–120, 2014.
- [18] Gola, A.; Rebours, B.; Milazzo, E.; Lynch, J.; Benazzi, E.; Lacombe, S.; Delevoye, L.; Fernandez, C.; Microporous Mesoporous Mater. 40, 73–83, 2000.
- [19] Asadi, A.A.; Royaei, S.J.; Alavi, S.M.; Bazmi, M.; Fuel Process Technol. 187, 36–51, 2019.
- [20] Wang, W.; Zhang, W.; Chen, Y.; Wen, X.; Li, H.; Yuan, D.; Guo, Q.; Ren, S.; Pang, X.; Shen, B.; J. Catal. 362, 94–105, 2018.
- [21] Baerlocher, C.; McCusker, L.B.; Olson, D.H.; Atlas of zeolite framework types. Elsevier, USA, 2007.
- [22] Yue, M.B.; Xue, T.; Jiao, W.Q.; Wang, Y.M.; He, M.-Y.; Microporous Mesoporous Mater. 159, 50–56, 2012.
- [1] Zhou, W.; Wei, Q.; Zhou, Y.; Liu, M.; Ding, S.; Yang, Q.; Appl. Catal. B 238, 212–24, 2018.
- [2] Rangarajan, S.; Mavrikakis, M.; ACS Catal. 7, 501–9, 2017.
- [3] van Haandel, L.; Bremmer, M.; Kooyman, P.J.; Van Veen, J.; Weber, T.; Hensen, E.; ACS Catal. 5, 7276–7287, 2015.
- [4] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S.; Catal. Today. 153, 1–68, 2010.
- [5] Tao, X.; Zhou, Y.; Wei, Q.; Yu, G.; Cui, Q.; Liu, J.; Liu, T.; Fuel Process. Technol. 118, 200–207, 2014.
- [6] López-Benítez, A.; Berhault, G.; Guevara-Lara, A.; Appl. Catal. B 213, 28–41, 2017.
- [7] Hajjar, Z.; Soltanali, S.; Tayyebi, S.; Masoumi, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(3), 71–78, 1397.
- [8] Bej, S.K.; Maity, S.K.; Turaga, U.T.; Energy Fuels 18, 1227–1237, 2004.
- [9] Shi, Y.; Wang, G.; Mei, J.; Xiao, C.; Hu, D.; Wang, A.; Song, Y.; Ni, Y.; Jiang, G.; Duan, A.; ACS Omega. 5, 15576–15585, 2020.
- [10] Okamoto, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 87, 20–58, 2014.
- [11] Verboekend, D.; Keller, T.C.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; Adv. Funct. Mater. 23, 1923–1934, 2013.
- [12] Zhang, D.; Jin, C.; Zou, M.; Huang, S.; Chem. Eur. J. 25, 2675–2683, 2019.
- [13] Verboekend, D.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J.;

- [23] Li, K.; Valla, J.; Garcia-Martinez, J.; ChemCatChem 6, 46–66, 2014.
- [24] Chen, X.; Liu, X.; Wang, L.; Li, M.; Williams, C.T.; Liang, C.H.; RSC Adv. 3, 1728-1731, 2013.
- [25] Marín, C.; Escobar, J.; Galván, E.; Murrieta, F.; Zárate, R.; Vaca, H.; Fuel Process Technol. 86, 391–405, 2005.
- [26] Kunisada, N.; Choi, K.-H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K.; Appl. Catal. A 276, 51–59, 2004.
- [27] Dědeček, J.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B.; Catal. Rev. 54, 135–223, 2012.
- [28] Chen, W.; Maugé, F.; van Gestel, J.; Nie, H.; Li, D.; Long, X.; J. Catal. 304, 47–62, 2013.
- [29] Han, W.; Nie, H.; Long, X.; Li, M.; Yang, Q.; Li, D.; Catal. Today 292, 58–66, 2017.