

گوگردزدایی اکسایشی - جذبی سوخت مدل به وسیله کاتالیست شکل دهی شده وانادیم /زئولیت در راکتور پیوسته

محمد رضا زاده، گلشن مظلوم⁺*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

فرهاد بنی شریف

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: هدف از این پژوهش، بررسی کارایی کاتالیست شکل دهی شده وانادیم بر پایه زئولیت Y در گوگرد زدایی تلفیقی اکسایشی-جذبی سوخت مدل دارای ppm 1000 از دی‌بنزوتیوفن (DBT) در یک فرایند پیوسته بستر ثابت است. فرایند شکل دهی با روش اکستروژن و به کمک ۵۰ درصد وزنی پیوند دهنده بوهمیت صورت گرفت. وانادیم به دو صورت: پیش (کاتالیست VZB(50) و پس از شکل دهی (کاتالیست V/ZB(50) بر روی پایه تلفیح شد. کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از آنالیزهای گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که سطح ویژه و حجم تخلخل‌های زئولیت پس از شکل دهی کاهش یافت. ولی استفاده از بوهمیت به عنوان پیوند دهنده باعث افزایش چشم‌گیر حجم تخلخل‌های مزو شد. فعالیت اولیه کاتالیست VZB(50) در حذف DBT از سوخت مدل به دلیل سطح ویژه، حجم مزوروزنه و خاصیت اسیدی بالاتر، بیش‌تر از کاتالیست V/ZB(50) بود. اما به دلیل پراکندگی یکنواخت‌تر وانادیم در نمونه V/ZB(50)، فعالیت آن در طول ۵ ساعت واکنش به تقریب پایدار بود. در حالی که فعالیت کاتالیست VZB(50) به دلیل لیچینگ فاز فعال وانادیم افت پیدا کرد. مقایسه کارایی کاتالیست‌ها با شکل‌های هندسی گوناگون نیز نشان داد که استفاده از اکسترودهایی با سطح مقطع غیردایره‌ای به دلیل فراهم کردن سطح بیش‌تر در واحد حجم یکسان پیشنهاد مناسبی است. در آزمایش‌های صورت گرفته میزان حذف ۸۲٪ از DBT در شرایط ملایم مورد استفاده در فرایند تلفیقی اکسایشی-جذبی به دست آمد.

واژگان کلیدی: جریان پیوسته، بستر ثابت، کاتالیست شکل دهی شده، گوگرد زدایی اکسایشی، گوگرد زدایی جذبی، زئولیت Y

KEYWORDS: Continuous flow, Fixed bed, Shaped catalyst, Oxidative desulfurization, Adsorptive desulfurization, Y zeolite

مقدمه

سوخت، مشکل‌های فراوانی تولید می‌کند: از جمله تولید SO_x پس از احتراق، مسمومیت مبدل‌های کاتالیستی، مشکل‌های تنفسی،

گوگرد به صورت ترکیب‌های گوناگون از جمله سولفیدها و تیوفن‌ها در سوخت‌های موجود یافت می‌شود. گوگرد موجود در

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: g.mazloom@umz.ac.ir

از دیدگاه راکتوری، استفاده از راکتور ناپیوسته در فرایند ODS بارها گزارش شده است [۹-۳]. درحالی که از نظر تجاری، فرایندهای پیوسته مناسبتر هستند. راکتورهای پیوسته در فرایند ODS بسیار کم مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳-۱۰]. از طرف دیگر، استفاده از کاتالیست‌های هتروژن به صورت پودری در راکتورهای بستر ثابت پیوسته می‌تواند منجر به افت فشار زیاد و درنهایت بسته شدن راکتور شود. درحالی که، کاتالیست‌های هتروژن، با توجه به نوع راکتور، نوع واکنش، شرایط عملیاتی، نوع خوراک و فرآورده بایستی اندازه و شکل خاصی داشته باشند. تا از یک طرف دارای فعالیت بالا بوده و از طرف دیگر مقاومت کمتری در مسیر انجام واکنش ایجاد نمایند. همچنین لازم است مقاومت مکانیکی بالایی نیز داشته باشند، به نحوی که در حین عملیات بسته‌بندی، حمل و نقل، بارگذاری درون راکتور و نیز در حین انجام واکنش شکل اولیه خود را حفظ کرده، دچار شکستگی و خردایش نشوند. در کنار فاز فعال (که عامل اصلی فعالیت کاتالیست است)، فرمولاسیون کاتالیست‌های شکل‌دهی شده، به صورت کلی شامل مواد افزودنی بسیار به منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی است [۱۴]. این مواد افزودنی به منظور تسهیل فرایند شکل‌دهی و یا بهبود ویژگی‌های فناوری کاتالیست به آن اضافه می‌شوند که باعث تغییر در ترکیب، ساختار، تخلخل و در نتیجه تغییر کارایی آن در مقایسه با کاتالیست‌های پژوهشی می‌شود [۱۵]. یکی از انواع افزودنی‌ها که عموماً برای بهبود استحکام مکانیکی کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد، انواع پیوند دهنده‌ها^۴ هستند. پیوند دهنده‌ها معمولاً اکسیدهای فلزی مانند آلومینا، سیلیکا، فسفات آلومینیوم، سیلیکا-آلومینا، خاک رس طبیعی، بنتونیت، کائولین، تیتانیا و زیرکونیا هستند که با تشکیل پل یا یک بستر، باعث استحکام پیوند بین ذره‌های اولیه می‌شوند. مطالعه‌ها نشان می‌دهند که این بستر، تعیین کننده ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست، همچون حجم روزه‌ها، استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی و ویژگی‌های اسیدی/بازی است [۱۶].

یک نکته منفی در استفاده از زئولیت‌ها به عنوان کاتالیست در فرایند ODS، اندازه کوچک تخلخل‌های میکرو آن‌ها است که محدودیت انتقال جرم برای مولکول‌های حجیم DBT ایجاد می‌کند. راه حل مرسوم در مقاله‌ها، سنتز زئولیت‌های مرتبه‌ای^۵ است. معمولاً از دو روش برای ساخت زئولیت مرتبه‌ای استفاده می‌شود. ۱- حذف

باران اسیدی، کاهش عدد اکتان بنزین، خوردگی در طول عملیات پالایش، حمل و نقل و هنگام استفاده توسط دستگاه‌های مصرف کننده [۱]. راه حل مرسوم برای حذف گوگرد، روش گوگردزدایی هیدروژنی^۱ (HDS) است ولی این روش از نظر عملیاتی به دما و فشار بالا (۳۰۰-۴۰۰ °C و ۱۳۰-۲۰ atm) نیاز دارد. همچنین تنها قادر به حذف ترکیب‌های خطی گوگرد است و حذف ترکیب‌های مقاوم گوگرد از جمله بنزوتیوفن‌ها به کمک این روش به تقریب ناممکن است. مصرف گاز گران قیمت هیدروژن از دیگر معایب HDS است [۱]. در مقابل گوگردزدایی اکسایشی^۲ (ODS) نیاز به دما و فشار ملایم (دمای کمتر از ۸۰ °C و فشار اتمسفر) دارد و حذف ترکیب‌های بزرگ و مقاوم گوگرد مانند دی‌بنزوتیوفن^۳ (DBT)، بهتر و آسان‌تر و بدون استفاده از هیدروژن صورت می‌گیرد [۲]. در فرایند ODS، نخست ترکیب‌های گوگردی توسط یک اکسنده در حضور کاتالیست به ترکیب‌های اکسیژن‌دار (سولفون‌ها) تبدیل می‌شوند. سپس این ترکیب‌های اکسیژن‌دار که قطبی‌تر و بزرگ‌تر شده‌اند، به وسیله استخراج یا جذب سطحی جدا می‌گردند. در فرایند ODS به منظور افزایش بازده گوگردزدایی و همچنین افزایش توانایی عامل اکسنده از کاتالیست‌های گوناگونی بهره گرفته شده است. فلزهای واسطه چون Fe، Ti، V، Mo در بالاترین درجه اکسایش و بیش‌ترین خاصیت اسیدی، کاتالیست‌های فعالی در فرایند ODS هستند [۳-۶]. کارایی آن‌ها بر روی پایه‌های گوناگون مانند کربن فعال، مواد مزوروزنه و زئولیت و ... در مقاله‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است. در این میان، زئولیت‌ها به دلیل خاصیت اسیدی مناسب و به این دلیل که قابلیت اصلاح شدن برای ترکیب‌های گوگردی با اندازه‌های گوناگون را دارا می‌باشد، در فرایند ODS بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷-۹]. د/د/شی و همکاران [۷] کارایی کاتالیست مولیبدن بر پایه زئولیت HY را در گوگردزدایی اکسایشی سوخت مدل دارای ۱۰۰۰ ppm از DBT بررسی کرده‌اند. بر اساس گزارش آن‌ها میزان حذف ۱۰۰٪ از DBT با بارگذاری ۳ wt.% مولیبدن به دست آمده شده است. ناصری و همکاران [۸] کارایی کاتالیست MoCo، MoZn، MoNi را بر پایه زئولیت HY اصلاح شده در گوگردزدایی اکسایشی سوخت مدل دارای ۱۰۰۰ ppm از DBT بررسی کرده‌اند. میزان حذف ۱۰۰٪ توسط کاتالیست MoZn به دست آمده شده است.

(۱) Hydro desulfurization

(۳) Dibenzothiophene

(۵) Hierarchical

(۲) Oxidative desulfurization

(۴) Binders

و همکاران [۱۹] اشکال هندسی گوناگونی از کاتالیست $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ را تهیه کرده و کارایی هر کدام از آن‌ها را در واکنش HDS ترکیب‌های نفتی مقایسه کرده‌اند. آن‌ها گزارش کرده‌اند که فعالیت کاتالیست‌های استوانه‌ای با سطح مقطع غیر دایره‌ای نسبت به کاتالیست‌های استوانه‌ای با حجم یکسان بیش‌تر است. این ویژگی می‌تواند به دلیل محدودیت نفوذ کم‌تر کاتالیست‌های استوانه‌ای با سطح مقطع غیر دایره‌ای باشد. پاشچنکو^۵ [۲۰] اشکال هندسی گوناگونی همچون کروی، استوانه‌ای، استوانه‌ای چند سوراخه و استوانه‌ای تک‌سوراخه از کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ را تهیه کرده و کارایی آن‌ها را در واکنش ریفرمینگ مرطوب متان مورد بررسی قرار داده است. آن‌ها گزارش کرده‌اند که فعالیت کاتالیست‌های با اشکال هندسی گوناگون، در زمان ماند یکسان، کاملاً متفاوت است.

عامل مهم دیگری که بر کارایی کاتالیست شکل‌دهی شده اثرگذار است روش بارگذاری فاز فعال می‌باشد. واجلو^۶ و همکاران [۲۱] کارایی کاتالیست شکل‌دهی شده Pt/Beta zeolite-Bentonite را در هیدروایزومریزاسیون نرمال هگزان بررسی کردند. آن‌ها پلاتین را به ۴ شیوه گوناگون (پیش از شکل‌دهی، پس از شکل‌دهی، تنها بر روی زئولیت و تنها بر روی پیوند دهنده) بارگذاری کرده و اثر آن را بر عملکرد نهایی کاتالیست مطالعه کرده‌اند. نتیجه‌های آن‌ها نشان می‌دهد عملکرد ۴ کاتالیست به‌دست آمده کاملاً با یکدیگر متفاوت است. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست به عنوان یکی از پارامترهای مهم برای انتخاب و به کارگیری آن در صنعت می‌باشد. به طور معمول، کاتالیست‌ها دارای یک طول عمر معین می‌باشند و پس از آن مسموم می‌شوند. به بیان دیگر فعالیت و کارایی آن‌ها کاهش می‌یابد. هر چند برای بهبود عمر کاتالیست، می‌توان آن را بازیابی کرد. در فرایند ODS، عامل‌های بسیاری می‌توانند باعث کاهش فعالیت کاتالیست شوند. از جمله جذب سولفون‌های تولید شده بر سطح کاتالیست، می‌توانند دسترسی به سایت‌های فعال کاتالیست را کاهش دهند. در این صورت استفاده از حلال‌های گوناگون همانند متانول، استونیتریل و همچنین استفاده از عملیات گرمایی در دمای بالا می‌تواند باعث بازیابی کاتالیست شود.

هدف از این پژوهش، بررسی کارایی کاتالیست شکل‌دهی شده وانادیم بر پایه زئولیت Y در گوگرد زدایی تلفیقی اکسایشی-جذب

انتخابی Al یا Si، ۲- استفاده از قالب^۱. این دو روش محدودیت‌هایی دارند. از جمله از بین رفتن ساختار زئولیت، از دست دادن سایت‌های اسیدی، محدودیت کاربرد در مقاصد صنعتی و افزایش هزینه ساخت. همچنین بسیاری از قالب‌ها به صورت تجاری در دسترس نمی‌باشند. درحالی‌که پیوند دهنده مورد استفاده در شکل‌دهی زئولیت، علاوه بر افزایش مقاومت مکانیکی کاتالیست، می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های زئولیت از نقطه نظر تخلخل و/یا سایت‌های اسیدی شده و در نتیجه فعالیت، گزینش پذیری و پایداری کاتالیست را بهبود بخشد. پیوند دهنده‌های سیلیکا و آلومینا در شکل‌دهی زئولیت به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. زیرا هم بسیار ارزان قیمت هستند و هم ویژگی‌های مناسبی را در ساختار نهایی کاتالیست القا می‌کنند. میشلز^۲ و همکاران [۱۷] تأثیر پیوند دهنده‌های گوناگون مانند بوهمیت، سیلیکا، کائولین و آتاپولجایت را بر روی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زئولیت MFI مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کرده‌اند که حجم تخلخل‌های مزو و ماکرو با افزودن پیوند دهنده‌ها به زئولیت افزایش پیدا کرده است. استفاده از پیوند دهنده‌های کائولین و آتاپولجایت، باعث افزایش چشم‌گیر تخلخل‌های ماکرو شده است. تأثیر پیوند دهنده‌ها بر روی تعداد و نوع سایت‌های اسیدی زئولیت نیز مطالعه شده است. کونگ^۳ و همکاران [۱۸] تأثیر مقدارهای گوناگونی از پیوند دهنده آلومینا را بر روی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و فعالیت زئولیت Ni/HZSM-5 بررسی کردند. آن‌ها گزارش کردند که حجم تخلخل‌ها، تعداد و توزیع سایت‌های اسیدی بسیار تحت تأثیر مقدار پیوند دهنده آلومینا است. با افزایش مقدار آلومینا، سطح ویژه کاهش، ولی حجم تخلخل‌های مزو افزایش پیدا می‌کند. از طرف دیگر آلومینا باعث کاهش تعداد سایت‌های اسیدی (هم اسید ضعیف و هم اسید قوی) می‌شود. کاتالیست Ni/HZSM-5 پیوند داده شده با ۳۰ wt.% پیوند دهنده آلومینا بهترین فعالیت کاتالیستی را به دلیل پراکندگی مناسب Ni، حجم مزوروزنه و خاصیت اسیدی مناسب نشان می‌دهد.

علاوه بر نوع و مقدار پیوند دهنده مورد استفاده، شکل هندسی کاتالیست شکل‌دهی شده نیز بر عملکرد آن بسیار اثرگذار است. استفاده از کاتالیست‌های شکل‌دهی شده در واکنش گوگردزدایی اکسایشی تاکنون در مقاله‌ها گزارش نشده است. به همین دلیل، در این قسمت به پژوهش‌های مشابهی اشاره شده است. دی‌بروجین^۴

(۱) Template

(۳) Kong

(۵) Pashchenko

(۲) Michels

(۴) De Bruijn

(۶) Vajglová

جدول ۱ - فرمولاسیون مورد استفاده برای شکل‌دهی پایه

زئولیت	بوهمیت ^۱	کربوکسی متیل سلولز ^۱	هیدروکسی اتیل سلولز ^۲	عامل پیوند دهنده ^۳	آب ^۳
Y	۵۰٪	۵٪	۵٪	هیدروسل آلومینا ۱۰٪	۱۰۰٪

^۱ بر حسب وزن زئولیت، ^۲ بر حسب وزن بوهمیت، ^۳ بر حسب وزن کل پودر جامد



شکل ۱ - تصویرهای کاتالیست‌های شکل‌دهی شده. الف) کاتالیست نوع A، ب) کاتالیست نوع B، پ) کاتالیست نوع C، ت) کاتالیست نوع D

روش ساخت کاتالیست

شکل‌دهی پایه

برای شکل‌دهی زئولیت Y، از پیوند دهنده بوهمیت به میزان ۵۰ wt.% نسبت به وزن زئولیت استفاده شد. فرمولاسیون مورد استفاده در فرایند شکل‌دهی با حدس و خطای بسیار به دست آمد به گونه‌ای که کاتالیست نهایی مقاومت مکانیکی لازم را داشته باشد. فرمولاسیون در جدول ۱ آورده شده است.

در این پژوهش از دستگاه اکسترودر ساخت پژوهشگاه توسعه صنایع شیمیایی ایران استفاده شده است. در همه نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش از فشار ثابت دستگاه اکسترودر استفاده شده است. در جدول ۲ اندازه‌های هندسی پایه‌های شکل‌دهی شده آورده شده است. قطر و طول شکل‌های هندسی کاتالیست به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که همه پایه‌های ساخته شده، حجم یکسانی داشته باشند. در شکل ۱ نیز تصویرهای آن‌ها آورده شده است.

برای بارگذاری و انادیم بر روی پایه‌های ساخته شده از روش تلقیح استفاده شد. و انادیم به دو صورت بر روی پایه بارگذاری شده است.

سوخت مدل دارای ۱۰۰۰ ppm از DBT در یک فرایند پیوسته بستر ثابت است. کاتالیست‌های مورد استفاده به وسیله پیوند دهنده بوهمیت به میزان ۵۰ wt.% و با روش اکسترودر شکل‌دهی شدند. و انادیم به دو روش (پیش و پس از شکل‌دهی) بر روی کاتالیست‌های سنتز شده بارگذاری شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌ها، با آنالیزهای گوناگون بررسی شد. تأثیر روش بارگذاری و انادیم و همچنین اندازه و شکل هندسی کاتالیست بر میزان گوگرد زدایی ارزیابی شد.

بخش تجربی

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: آمونیوم مونووانادات (مرک)، ایزواکتان (مرک)، DBT (مرک)، هگزادکان (مرک)، اتیل استات (مرک)، ترتوتیل هیدروپراکسید^۱ (TBHP) (سیگما)، زئولیت NaY (چین)، بوهمیت (ایران)، تولوئن (ایران) و کربن فعال (ایران).

(۱) Tertr butyl hydro peroxide

شد. در آزمایش فشار، نمونه مورد نظر در قسمت مرکزی فک یا صفحه‌های فشاری دستگاه قرار گرفته و با سرعت ۳ میلی‌متر بر دقیقه بارگذاری می‌شوند. میزان نیروی اعمالی و تغییرهای جابه‌جایی از روی نشان‌گر دستگاه ثبت می‌شود. شکست مکانیکی کاتالیست در نتیجه رسیدن تنش اعمال شده به تنش تسلیم رخ می‌دهد.

به منظور شناسایی ساختار بلوری کاتالیست و شناسایی کیفی گونه‌های شیمیایی، از آزمایش پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) با استفاده از دستگاه PHILIPS مدل PW1730 ساخت کشور هلند و فلز هدف مس و زاویه 2θ بین ۱۰ تا ۷۰ درجه استفاده شده است. مساحت سطح ویژه، قطر و حجم کلی روزنه‌ها بر اساس آنالیز BET و با استفاده از دستگاه BEL مدل ELSORP MINI ساخت کشور ژاپن انجام شده است. همچنین توزیع اندازه روزنه‌ها از روش BJH و نوع روزنه‌ها با استفاده از ایزوترم‌های جذب-واحد جذب گاز نیتروژن تعیین شده است. پیش از انجام آزمایش‌های BET، عملیات گاز زدایی به مدت ۲ h تحت جریانی از آرگون در دمای ۳۰۰ °C و با نرخ افزایش دمای ۱۰ °C/min صورت گرفت. پس از گاززدایی، عملیات جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۱۹۶ °C- انجام شد.

ریخت‌شناسی کاتالیست‌های سنتز شده به‌وسیله آنالیز میکروسکوپ MIRA III ساخت کشور جمهوری چک ارزیابی شده است. همچنین ترکیب عناصر سطح کاتالیست به‌وسیله آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس^۳ (EDX) با استفاده از دستگاه MIRA II و شناساگر SAMX ساخت کشور جمهوری چک شناسایی شده است. سایت‌های اسیدی کاتالیست با استفاده از آنالیز واجذب گرمایی برنامه‌ریزی شده گاز آمونیاک^۴ (NH₃-TPD) ارزیابی شده است. در این پژوهش از دستگاه NanoSORD NS91 ساخت شرکت Sensiran (ایران) استفاده شده است. روش اندازه‌گیری به این صورت بود که ۰/۱ گرم از نمونه کاتالیست در جریان گاز هلیوم با شدت جریان ۵۰ mL/min و دمای ۵۰۰ °C به مدت ۱ h قرار گرفت. سپس تا دمای ۱۵۰ °C در مجاورت گاز هلیوم سرد شد و به مدت ۳۰ min در معرض جریان آمونیاک با شدت جریان ۲۰ mL/min قرار گرفت. در ادامه کار، در همان دمای ۱۵۰ °C، جریان هلیوم به مدت ۲ h از روی نمونه‌ها عبور داده شد تا آمونیاکی که به‌صورت فیزیکی جذب شده است، واجذب شود. پس از این مرحله، دمای بستر در حضور هلیوم با نرخ افزایش دمای ۱۰ °C/min از

جدول ۲ - اندازه‌های هندسی پایه‌های شکل‌دهی شده

نوع D	نوع C	نوع B	نوع A	شکل هندسی
استوانه	استوانه	استوانه چهارپر	استوانه چهارپر	قطر (mm)
۴	۳	۴	۳	طول (mm)
۲/۸	۴/۹	۳/۴	۶	سطح جانبی (mm ²)
۳۴/۷	۴۶/۳	۴۲/۴	۵۶/۵	حجم (mm ³)
۳۴/۷	۳۴/۷	۳۴/۷	۳۴/۷	

بارگذاری و انادیم بر روی پایه شکل‌دهی شده

به این ترتیب که نخست مقدار مناسبی از نمک آمونیوم مونوانادات، در دمای ۶۰ °C به آب اضافه شد، تا محلول ۰/۰۶ M و انادیم تهیه شود. سپس ۲ گرم از پایه‌های ساخته شده در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول به صورت معلق نگه داشته شد، درحالی‌که محلول به صورت پیوسته در دمای ۶۰ °C به‌وسیله همزن مغناطیسی در حال هم‌زدن بود. پس از گذشت ۲۴ ساعت، کاتالیست‌ها از محلول خارج شده، به مدت ۱ ساعت به وسیله ۵۰ میلی‌لیتر آب خالص درون شیکر شستشو داده شد. جامد اولیه به‌دست آمده در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد. سپس کلسیناسیون در مدت ۳ ساعت در مجاورت هوا و دمای ۵۵۰ °C صورت گرفت. کوره با سرعت $\frac{4}{\text{min}}^{\circ\text{C}}$ گرم شد. نمونه‌های سنتز شده به صورت V/ZB(50) نام‌گذاری شدند.

بارگذاری و انادیم بر روی پودر زئولیت و بوهیمیت

همانند روش پیش است با این تفاوت که به جای پایه شکل‌دهی شده از پودر مواد اولیه استفاده شده است و به‌وسیله همزن مغناطیسی اختلاط صورت گرفته است. پس از بارگذاری و انادیم بر روی پودر، خشک کردن و کلسیناسیون، با همان روش پیش و سپس عملیات شکل‌دهی با همان فرمولاسیون جدول ۱ صورت گرفته است. این نوع کاتالیست تنها به شکل استوانه چهارپر به قطر ۳ mm و طول ۶ mm شکل‌دهی شده است. این کاتالیست به صورت VZB(50) نام‌گذاری شده است.

آنالیزهای تعیین مشخصه‌های کاتالیست

استحکام مکانیکی کاتالیست‌های سنتز شده به‌وسیله آزمایش فشار ذره منفرد ارزیابی شده است. برای انجام آزمایش فشار از دستگاه کشش و فشار INSTRON با قدرت ۳۰۰ نیوتون استفاده

(۱) X-ray diffraction

(۳) Energy-dispersive X-ray spectroscopy

(۲) Filed emission scanning electron microscopy

(۴) NH₃- temperature programmed desorption

شدت جریان مشخص به سمت راکتور پمپ می‌شود. در حالی که، پمپ پرپستالتیک مربوط به جریان آب گرم روشن شده و ژاکت اطراف راکتور پر از آب گرم می‌شود. سوخت از روی بستر شیشه‌ای و سپس بستر کاتالیستی عبور کرده و سرانجام از راکتور خارج می‌شود. پس از گذشت نیم ساعت از خروج محصول‌ها از دهانه راکتور نمونه‌گیری آغاز می‌شود. واکنش به مدت ۵ ساعت ادامه پیدا کرده و در بازه‌های زمانی مشخص از خروجی راکتور نمونه‌گیری می‌شود. ب- گوگرد زدایی تلفیقی اکسایشی-جذب: این فرایند از دو راکتور لوله‌ای تشکیل شده است. در راکتور اول، فرایند گوگردزدایی اکسایشی انجام می‌شود که درباره آن در قسمت الف توضیح داده شد. راکتور دوم مخصوص عملیات گوگردزدایی جذبی است. این راکتور، لوله‌ای به طول ۲۰ cm و قطر درونی ۹ mm از جنس پیرکس است که به صورت عمودی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در قسمت بالایی و پایینی این لوله، یک لایه نازک از سینتر گلاس تعبیه شده است. سینتر گلاس تعبیه شده در قسمت بالایی به عنوان یک پخش کننده، برای توزیع مناسب سوخت و لایه پایینی هم به عنوان نگه‌دارنده جاذب استفاده می‌شود. عملیات جذب در دمای محیط صورت می‌گیرد. در گوگردزدایی تلفیقی سوخت مدل پس از گوگردزدایی اکسایشی که در مرحله الف انجام شد از راکتور اکسایشی خارج شده و از بالا وارد راکتور دوم می‌شود. در اثر نیروی گرانش با عبور از بستری پر شده با مقدارهای گوناگونی از کربن فعال از پایین راکتور خارج می‌شود. مجدداً پس از گذشت نیم ساعت از خروج محصول‌ها از دهانه راکتور دوم نمونه‌گیری آغاز می‌شود. واکنش به مدت ۵ ساعت ادامه پیدا کرده و در بازه‌های زمانی مشخص از خروجی راکتور نمونه‌گیری می‌شود. برای آنالیز میزان DBT موجود در خروجی راکتور از روش کروماتوگرافی گازی^۵ (GC) استفاده شده است. دستگاه GC مورد استفاده مدل Varian CP-3800 مجهز به ستون کیپلاری VF با طول ۱۵ متر و آشکارساز از نوع یونیده شعله^۶ (FID) می‌باشد. محلول هگزادکان در اتیل استات به عنوان استاندارد درونی مورد استفاده قرار گرفته است. میزان حذف DBT از معادله (۱) محاسبه می‌شود.

$$DBT \text{ Conversion } (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در معادله (۱)، C_0 غلظت اولیه DBT و C_t غلظت DBT در زمان

دمای °C ۱۵۰ تا °C ۵۵۰ افزایش داده و میزان واجذب آمونیاک به کمک شناساگر هدایت گرمایی^۱ (TCD) اندازه‌گیری شد.

برای شناسایی گونه‌های وانادیوم در کاتالیست از آنالیز طیف‌سنجی نور فرابنفش-مرئی^۲ (UV-vis) استفاده شده است. دستگاه UV-vis مورد استفاده در این پژوهش از نوع Perkin Elmer مدل Lambda-35 ساخت کشور آمریکا می‌باشد.

برای شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده کاتالیست، از آنالیز طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی^۳ (ICP) استفاده شده است. دستگاه ICP مورد استفاده مدل ICP-OES Varian ساخت کشور آمریکا می‌باشد.

برای شناسایی چارچوب ساختاری کاتالیست و نوع گروه‌های عاملی از طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR)^۴ استفاده شده است. در این پژوهش از دستگاه FT-IR، شرکت TENSOR مدل Bruker ساخت کشور آلمان استفاده شده است.

آزمون راکتوری

ترکیبی از ایزواکتان و تولوئن با نسبت حجمی ۹ به ۱ و DBT به مقدار ۱۰۰۰ ppm به عنوان سوخت مدل در نظر گرفته شد.

فرایند گوگردزدایی به دو صورت انجام شده است:

الف- گوگردزدایی اکسایشی: راکتور مورد استفاده در این پژوهش، یک راکتور بستر ثابت لوله‌ای از جنس پیرکس است که به صورت عمودی مورد استفاده قرار می‌گیرد. طول راکتور ۲۵ cm و قطر درونی آن ۹ mm می‌باشد. یک لایه نازک از سینتر گلاس به عنوان نگه‌دارنده کاتالیست در قسمت پایینی راکتور اتصال داده شده است. برای جلوگیری از تبخیر و خروج مایع‌ها، بر روی دهانه بالایی راکتور، یک کندانسور متصل به آب سرد به صورت عمودی تعبیه شده است. برای افزایش درجه حرارت راکتور از یک ژاکت در اطراف لوله راکتور استفاده شده است. آب گرم با شدت جریان مشخص به وسیله پمپ پرپستالتیک (ساخت شرکت رایمند زیست فناوری، ایران) به درون ژاکت فرستاده شده و به این ترتیب خوراک درون راکتور گرم می‌شود. در هر آزمایش، به اندازه ۵ cm از طول راکتور اول با دانه‌های شیشه‌ای که یک ماده بی‌اثر هستند، پر شده، سپس مقدار مناسبی از کاتالیست به آن اضافه می‌شود. سوخت مدل دارای ۱۰۰۰ ppm از DBT با مقدار مشخصی از TBHP ترکیب شده و با

(۱) Thermal conductivity detector

(۳) Inductively coupled mass spectroscopy

(۵) Gas chromatograph

(۲) UV-visible spectroscopy

(۴) Fourier transform infrared spectroscopy

(۶) Flame ionization detector

جدول ۲ - مقدارهای مقاومت ظاهری پایه به‌دست آمده از آزمایش فشرده سازی پایه به صورت تکی برای کاتالیست‌های سنتز شده

مدول ویبول	مقاومت ظاهری اندازه‌گیری شده (MPa)				کاتالیست
	انحراف استاندارد	بیشینه	متوسط	کمینه	
۴/۸۸۰	۱/۷۵۸	۱۱/۳۳۶	۸/۱۵۳	۴/۹۳۰	V/ZB(50)
۴/۲۸۱	۱/۲۱۱	۱۰/۲۰۴	۷/۶۲	۴/۳۶۴	VZB(50)

متخلخل هستند. همچنین در ساختارشان، نقص‌ها، ناپوستگی‌ها و میکروترک‌های بسیار زیادی وجود دارد. این میکروترک‌ها در بافت کاتالیست منجر به ایجاد تمرکز تنش و تسریع در شکست کاتالیست می‌شود. تفاوت در شکل، اندازه و مکان این میکروترک‌ها، باعث توزیع گسترده داده‌های استحکام کاتالیست می‌شود. فاصله زیاد بین بیشینه و کمینه باعث می‌شود که مقدار متوسط ظاهری افزایش پیدا کند، درحالی‌که ممکن است شکست کاتالیستی در بارهایی بسیار کم‌تر از مقدار متوسط به وقوع بپیوندد. در نتیجه در کنار متوسط مقاومت ظاهری، پارامتر دیگری برای ارزیابی ظرفیت مقاومتی کاتالیست لازم است. یکی از بهترین پارامترها مدول ویبول است [۲۲]. معادله توزیع ویبول (معادله (۳)) نسبت به معادله توزیع نرمال بهتر می‌تواند، خاصیت پراکندگی داده‌های استحکام کاتالیست جامد را توصیف نماید.

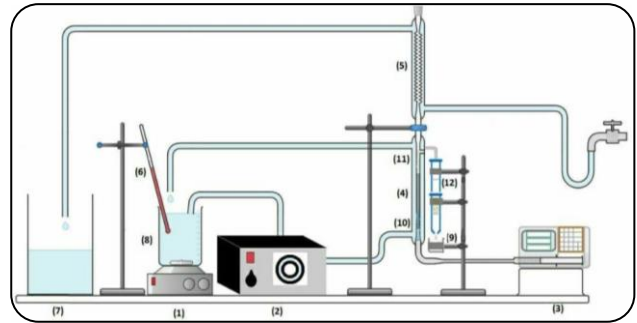
$$P(F) = 1 - \exp(-\beta F^m) \quad (3)$$

در معادله (۳)، F بیشینه بار منجر به شکست کاتالیست، m مدول ویبول و β پارامتر اندازه توزیع ویبول است. $P(F)$ نیز احتمال شکست کاتالیست است که به‌وسیله معادله (۴) محاسبه می‌شود.

$$P_i(F) = \frac{i - 0/5}{n} \quad (4)$$

در معادله (۴)، i عدد ترتیب داده‌های استحکام خرد شدن، وقتی از کوچک به بزرگ مرتب شده‌اند، می‌باشد و n تعداد کل کاتالیست‌های آزمایش شده است.

مدول ویبول برای یک ماده ایده‌آل با ساختار یکپارچه، بدون هیچ نقص و ترکی، نسبتاً بزرگ است. مدول ویبول بزرگ بدان معنی است که توزیع داده‌های مقاومت چنین ماده‌ای بسیار باریک است. از آن جا که هر چه توزیع داده‌های مقاومت ظاهری یک کاتالیست باریک‌تر باشد، آن کاتالیست مناسب‌تر است. در نتیجه یک کاتالیست قابل اطمینان از دیدگاه صنعتی، باید در کنار متوسط مقاومت ظاهری بزرگ، مدول ویبول بزرگی نیز داشته باشد. در شکل ۳ تابع توزیع ویبول هر دو دسته کاتالیست شکل‌دهی شده



شکل ۲ - شمایی ست‌آپ مورد استفاده. ۱- هیتر برای تولید آب گرم ۲- پمپ پرستالتیک ۳- پمپ سرنگی ۴- راکتور لوله‌ای ۵- کندانسور ۶- دماسنج ۷- مخزن آب ۸- مخزن آب گرم ۹- ظرف نمونه‌گیری ۱۰- اجسام بی اثر (شیشه) ۱۱- بستر کاتالیستی ۱۲- لوله دارای کرین فعال

مورد نظر است. هر آزمایش سه بار تکرار شده و میانگین آن‌ها به صورت error bar بر روی نمودارها نشان داده شده است.

برای شناسایی گونه‌های تشکیل شده در حین واکنش از آنالیز کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی^۱ (GC-MS) استفاده شده است. دستگاه GC-MS مورد استفاده مدل GC AGILENT-5975C ساخت کشور آمریکا می‌باشد. ست‌آپ راکتور مورد استفاده به صورت شمایی در شکل ۲ نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین مشخصه‌های کاتالیست‌های سنتز شده

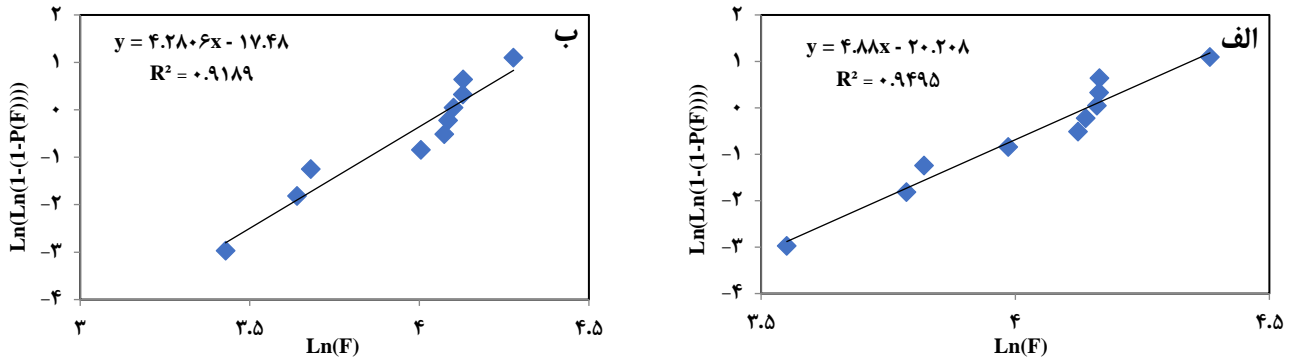
برای اندازه‌گیری مقاومت مکانیکی، ۱۰ عدد از هر کدام از کاتالیست‌های V/ZB(50) و VZB(50) به طور جداگانه بین دو صفحه صلب دستگاه قرار داده شد و نقطه شکست آن‌ها محاسبه شده است. مقاومت ظاهری هر پایه (σ_{0s})، از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\sigma_{0s} = \frac{F}{\pi d^2/4} \quad (2)$$

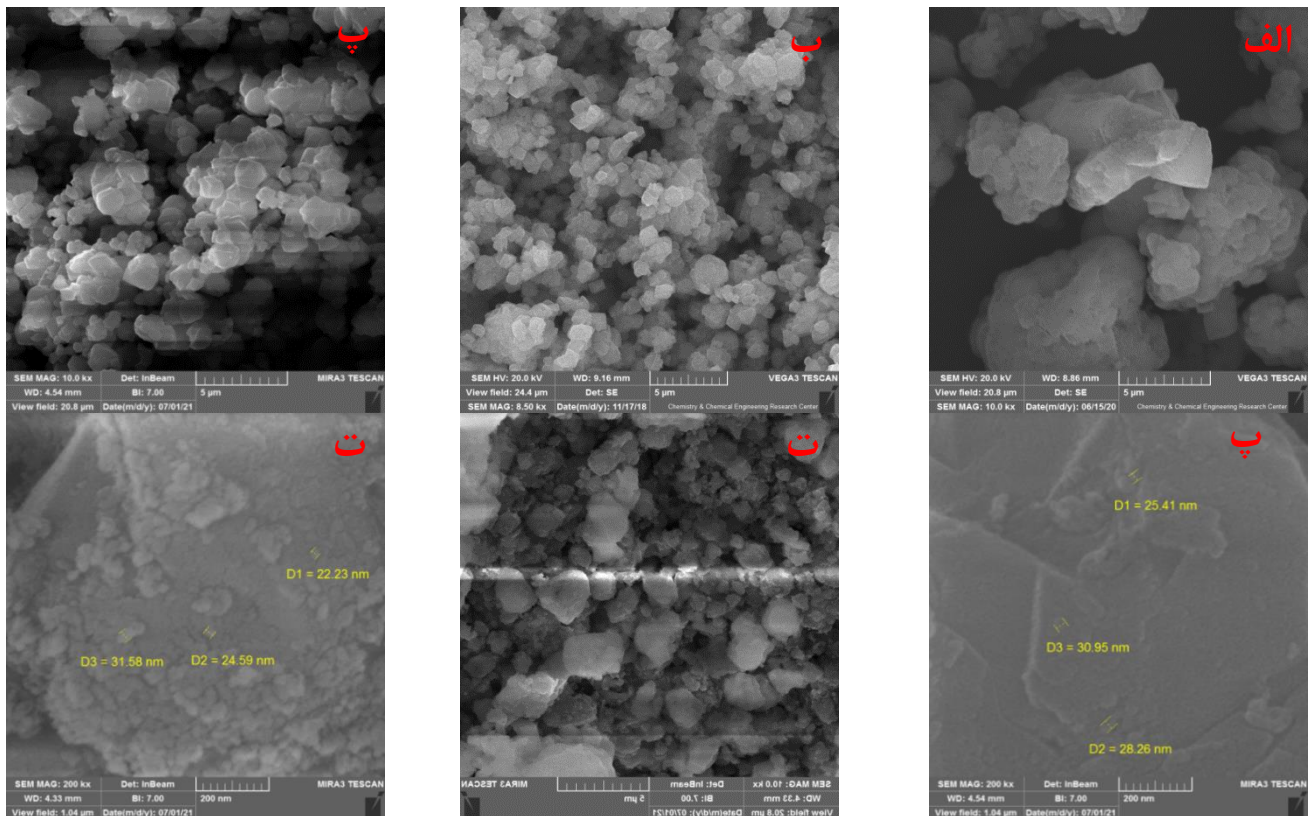
در معادله (۲)، d قطر پایه‌های مورد آزمایش و F نیروی شکست پایه می‌باشد. برای هر ذره به طور جداگانه مقدار مقاومت ظاهری اندازه‌گیری شده است. سپس میانگین مقاومت همه پایه‌ها در هر نمونه و انحراف استاندارد آن‌ها محاسبه و به عنوان مقاومت ظاهری ذره منفرد هر نمونه در جدول (۲) گزارش شده است.

مقدار متوسط مقاومت ظاهری به تنهایی برای ارزیابی ظرفیت مقاومت مکانیکی کاتالیست کافی نیست. می‌توان دید که بازه بین بیشینه و کمینه هر دو نمونه زیاد است. کاتالیست‌های جامد بسیار

(۱) Gas chromatograph-Mass spectroscopy



شکل ۳- نمودار ویبول داده‌های استحکام برای الف) V/ZB(50) و ب) VZB(50)



شکل ۴ - تصویرهای FESEM کاتالیست‌های گوناگون الف) آلومینا ب) زئولیت پ) V/ZB(50) ت) VZB(50)

شکل‌دهی صورت گیرد، مقاومت مکانیکی و مدول ویبول عبارت است از: $۸/۱۵۳$ و $۴/۸۸۰$ MPa.

تصویرهای FESEM زئولیت Y، V/ZB(50) و VZB(50) به همراه گاما-آلومینا به دست آمده از کلسیناسیون بوهمیت در شکل ۴ آورده شده است. بر اساس شکل ۴ الف، گاما-آلومینا متشکل از ذره‌هایی با شکل‌های نامنظم است که به یکدیگر چسبیده‌اند. در مقابل، زئولیت Y از بلورهای مشخص با اندازه و شکل به تقریب یکسان تشکیل شده است. با مقایسه شکل‌های پ و ت می‌توان دید

رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، داده‌های مقاومت برای هر دو کاتالیست شکل‌دهی شده به خوبی توسط تابع ویبول ارایه شده‌اند. برای هر دو دسته، مدول ویبول محاسبه شده و در جدول ۲ ارایه شده است. به نظر می‌رسد که وجود وانادیم اثر منفی بر مقاومت مکانیکی کاتالیست شکل‌دهی شده دارد. اگر نخست وانادیم بر پودر پایه بارگذاری شود، سپس فرایند شکل‌دهی صورت گیرد، مقاومت مکانیکی و مدول ویبول کاتالیست به ترتیب $۷/۶۲$ و $۴/۲۸۱$ MPa است. در حالی که اگر بدون حضور وانادیم عملیات

جدول ۴ - نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز ICP

مقدار وانادیم (wt.%)		کاتالیست پیش از استفاده شدن		کاتالیست استفاده شده ^a
VZB(50)	V/ZB(50)	VZB(50)	V/ZB(50)	VZB(50)
۱/۷۲	۲/۹۴	۱/۶۴	۲/۴۰	۲/۴۰

^a شرایط واکنش: دما = ۶۰۰ °C، مقدار کاتالیست: ۲ g، شدت جریان: ۱۰ mL/h و $\frac{V_{TBBP}}{V_{feed}} = \frac{6}{50}$

بارگذاری وانادیم در هر دو کاتالیست یکسان بود. این مسئله می‌تواند به دلیل سطح ویژه بیش‌تر مواد پودری نسبت به پایه شکل‌دهی شده باشد. از آن جا که سطح ویژه پودرهای زئولیت و بوهمیت نسبت به کاتالیست شکل‌دهی شده (ZB(50) بیش‌تر است (در قسمت‌های بعد جزئیات بیش‌تری آورده شده است)، وانادیم سطح بیش‌تری برای جای‌گیری دارد. به همین دلیل مقدار وانادیم نمونه VZB(50) از نمونه V/ZB(50) بیش‌تر است.

مقدار وانادیم توده کاتالیست‌های VZB(50) و V/ZB(50) پیش از استفاده در جدول ۴ آورده شده است. مقایسه جدول‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهد که مقدار وانادیم پراکنده شده بر روی سطح و توده کاتالیست به تقریب یکسان است.

نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز XRD در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک‌های ضعیف و شدید در زوایای $2\theta = 32^\circ$ ، 34° ، 38° ، 24° ، 21° ، 19° ، 16° در طیف کاتالیست‌های گوناگون، نشان‌دهنده ساختار FAU پایه مورد استفاده است [۲۳]. در شکل ۶ می‌توان دید که شدت پیک‌های XRD کاتالیست‌های V/ZB(50) و VZB(50) در مقایسه با نمونه زئولیت کاهش پیدا کرده است. این مسئله نشان می‌دهد که درجه تبلور زئولیت پس از شکل‌دهی کم شده است. در فرایند شکل‌دهی، بین گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح زئولیت و Al^{3+} بوهمیت در حین فرایند اکستروژن در فشار بالا و کلسیناسیون در دمای بالا پیوند برقرار می‌شود [۲۳، ۲۴]. H^+ از گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار زئولیت جدا شده و ذره‌های Al غیر شبکه‌ای تولید می‌شود [۲۵]. به عبارت دیگر با ایجاد پیوند بین زئولیت و پیوند دهنده بلورهای با نظم کم‌تر تولید می‌شوند. این مسئله با کاهش شدت پیک‌های XRD نمود پیدا کرده است. بر اساس شکل ۶، با بارگذاری وانادیم، پیک‌های مربوط به زئولیت همچنان قابل دیدن است، که عدم تخریب ساختار پایه را تایید می‌کند. اما، طیف XRD دو نمونه VZB(50) و V/ZB(50) کاملاً متفاوت از یکدیگر است. در طیف نمونه VZB(50)، در کنار پیک‌های مشخصه زئولیت Y، پیک‌های پهن مربوط به آلومینا در زوایای 67° و 47° ، $38^\circ = 2\theta$ دیده می‌شود. درحالی‌که در طیف نمونه V/ZB(50)، پیک‌های مربوط به آلومینا بسیار کوچک شده است.

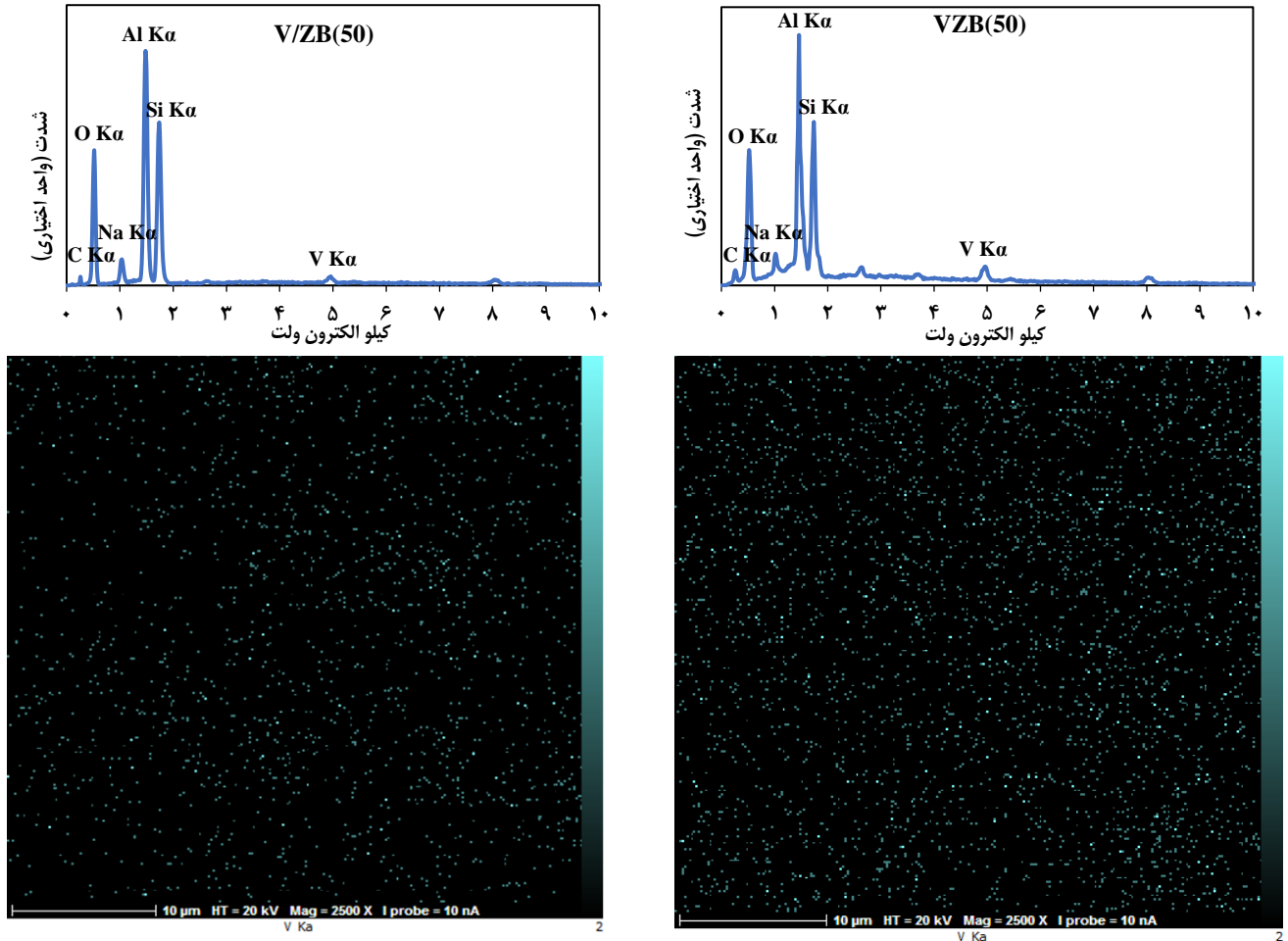
جدول ۳ - درصد وزنی عناصر موجود بر روی سطح کاتالیست، به‌دست آمده به‌وسیله آنالیز EDX

عناصر	VZB(50)	V/ZB(50)
C	۷/۰۲	۸/۲۵
O	۳۲/۱۲	۳۴/۲۱
Na	۵/۶۲	۵/۷۳
Al	۲۹/۱۶	۲۷/۲۳
Si	۲۳/۱۷	۲۲/۷۱
V	۲/۹۱	۱/۸۷
Si/Al	۰/۷۹	۰/۸۳

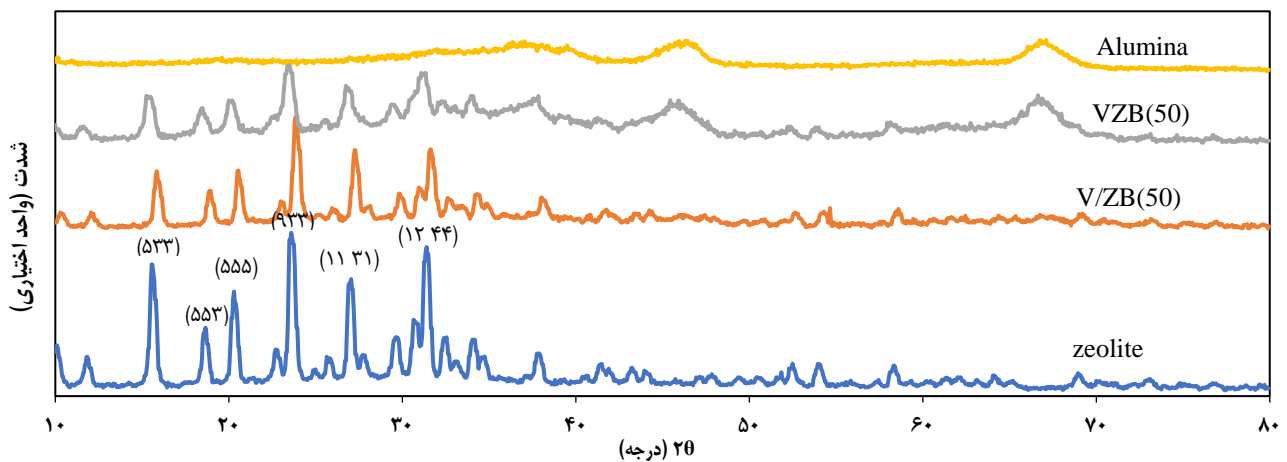
که ریخت‌شناسی کاتالیست‌های VZB(50) و V/ZB(50) با یکدیگر متفاوت است. در نمونه V/ZB(50)، بلورهای کاملاً یکنواختی دیده می‌شوند. این مسئله تایید می‌کند که پیوند بین زئولیت و پیوند دهنده به خوبی برقرار شده و زئولیت درون ساختار پیوند دهنده به خوبی تعبیه شده است. در حالی که در تصویر نمونه VZB(50)، به دلیل عدم ایجاد ارتباط مناسب بین زئولیت و پیوند دهنده، ذره‌های کلوخه‌ای مشاهده شده و بلورها یکنواختی کمی دارند. یکی از دلایل‌های آن می‌تواند وجود وانادیم در پودر اولیه پیش از شکل‌دهی کاتالیست VZB(50) باشد. به عبارت دیگر، وانادیم می‌تواند مانع از ایجاد پیوند مناسب شده و در نتیجه مقاومت مکانیکی کاتالیست شکل‌دهی شده، همان‌گونه که آزمایش فشرده‌سازی تک‌ذره‌ای نشان داد، کاهش یابد.

نتیجه‌های آنالیز EDX کاتالیست‌های VZB(50) و V/ZB(50) در شکل ۵ آورده شده است. درصد وزنی عناصر گوناگون بر سطح کاتالیست، اندازه‌گیری شده و در جدول ۳ گزارش شده است. می‌توان دید که سطح کاتالیست از عناصر گوناگونی چون Al، Si، O، Na، V و ... تشکیل شده است. کسر وزنی عناصر گوناگون موجود بر سطح هر دو کاتالیست به تقریب یکسان است، زیرا از فرمولاسیون یکسانی برای شکل‌دهی هر دو استفاده شده است.

بر اساس شکل ۵، وانادیم در هر دو نمونه به صورت یکنواخت پراکنده شده است. این مسئله در مورد کاتالیست VZB(50) بسیار دارای اهمیت است. از آن جا که در مورد کاتالیست VZB(50)، نخست وانادیم بر پودر زئولیت و بوهمیت بارگذاری شده، سپس عملیات شکل‌دهی صورت گرفته است، پراکندگی یکنواخت وانادیم نشان می‌دهد که فرق چندانی بین میزان بارگذاری وانادیم بر پودر زئولیت و آلومینا وجود ندارد. همان‌گونه که جدول ۳ نشان می‌دهد، مقدار وانادیم پراکنده شده بر روی سطح کاتالیست VZB(50) به تقریب ۱/۵ برابر کاتالیست V/ZB(50) است. اگر چه شرایط



شکل ۵ - نتیجه‌های آنالیز EDX



شکل ۶ - طیف XRD نمونه‌های گوناگون

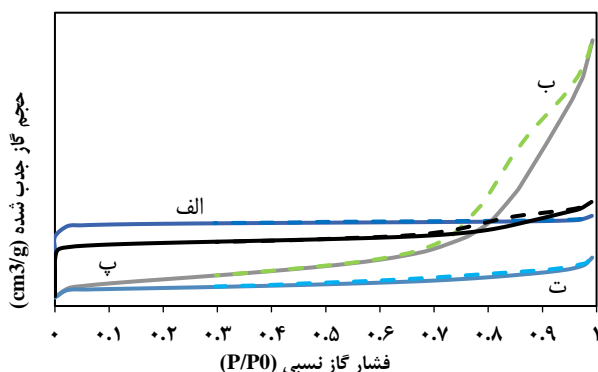
زئولیت درون ساختار آلومینا، درون روزنه‌ها و بر سطح آن تعبیه شده و در نتیجه شدت پیک‌های XRD مربوط به آلومینا بسیار کم شده

این مسئله می‌تواند نشان‌دهنده این موضوع باشد که در نمونه V/ZB(50)، پیوند بهتری بین زئولیت و آلومینا ایجاد شده است.

جدول ۵ - نتیجه‌های آنالیز BET نمونه‌های گوناگون

d_p (nm)	$V_{p,meso}$ (cm ³ /g)	$V_{p,micro}$ (cm ³ /g)	V_p (cm ³ /g)	a_{micro} (m ² /g) ^(d)	a_{meso} (m ² /g) ^(c)	a_i (m ² /g) ^(b)	$A_{s,BET}$ (m ² /g) ^(a)	کاتالیست
۱/۶	۰/۰۳	۰/۳۰	۰/۳۳	۸۳۰/۱	۲۰/۱	۸۵۰/۲	۸۱۰/۳۵	Zeolite
۱۶/۲	۰/۹۶	۰	۰/۹۶	---	---	۲۴۲/۸	۲۳۱/۳	Alumina
۷/۳	۰/۳۲	۰/۲۰	۰/۵۲	۲۱۲/۲	۱۸۲/۵	۳۹۴/۷	۲۸۷/۶	VZB(50)
۷/۸	۰/۲۱	۰/۰۸	۰/۲۹	۹۵/۲	۱۱۵/۳	۲۱۰/۵	۱۹۷/۲	V/ZB(50)

^a سطح ویژه کل محاسبه شده به روش BET. ^b سطح ویژه کل محاسبه شده به روش t-plot. ^c سطح تخلخل‌های مزو محاسبه شده به وسیله t-plot. ^d سطح تخلخل‌های میکرو ($a_i - a_{meso}$)



شکل ۷ - نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن. الف) زئولیت ب) آلومینا پ) VZB(50) ت) V/ZB(50)

ایزوترم به دست آمده برای آلومینا، از نوع ایزوترم IV بر حسب طبقه‌بندی IUPAC می‌باشد. این ایزوترم مشخصه مواد با روزنه‌های مزو است [۲۸،۲۷]. علاوه بر آن بر روی ایزوترم آلومینا، یک حلقه هیستریزس از نوع H2 مشاهده می‌شود که بیانگر وجود تخلخل‌هایی با اندازه یکنواخت است.

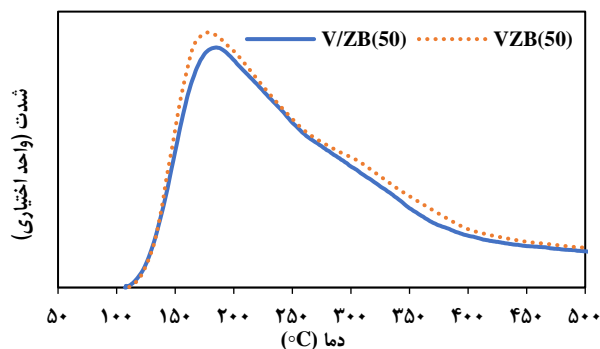
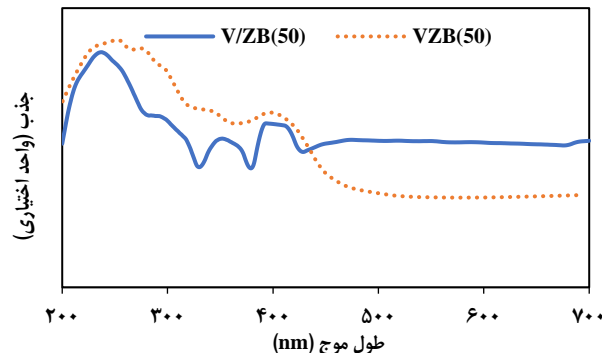
نمودارهای به دست آمده برای نمونه‌های VZB(50) و V/ZB(50) به خوبی نشان‌دهنده وجود دو نوع ایزوترم است. نوع I مختص مواد میکروروزرنه به علت وجود زئولیت در ساختار و نوع IV مختص مواد مزوروزنه به علت وجود آلومینا در ساختار است. حلقه هیستریزس موجود بر روی ایزوترم‌های هر دو نمونه VZB(50) و V/ZB(50) از حلقه هیستریزس زئولیت بزرگ‌تر است. می‌توان نتیجه گرفت که تعداد تخلخل‌های مزو پس از فرایند شکل‌دهی افزایش پیدا کرده است. این مسئله از نقطه نظر بهبود انتشار مولکول‌های بزرگ DBT و غلبه بر محدودیت انتقال جرم بسیار دارای اهمیت است. نکته دیگری که وجود دارد این است که حلقه هیستریزس موجود بر روی نمونه VZB(50) بزرگ‌تر از کاتالیست V/ZB(50) است.

ویژگی‌های بافتی کاتالیست‌های سنتز شده به همراه پودر زئولیت و بوهیمیت اولیه در جدول ۵ لیست شده است. می‌توان دید که کاتالیست‌های شکل‌دهی شده نسبت به زئولیت اولیه سطح ویژه

است (زئولیت همانند صافی عمل کرده و میزان سیگنال XRD منتشر شده از آلومینا را کاهش می‌دهد). درحالی‌که در نمونه VZB50 پیوند خوبی بین آن‌ها برقرار نشده است. زئولیت و آلومینا به صورت ساختارهای جزیره مانند، جدا از یکدیگر قرار گرفته و به این ترتیب پیک‌های مشخصه آلومینا نیز در طیف XRD نمونه VZB50 مشاهده می‌شود. نتیجه‌های آنالیز FESEM نیز نشان داد که بین زئولیت و بوهیمیت در نمونه V/ZB(50) پیوند بهتری برقرار شده و فرایند شکل‌دهی بهتر صورت گرفته است. می‌توان نتیجه گرفت، وانادیم و روش بارگذاری آن بر فرایند شکل‌دهی کاتالیست اثرگذار است. پژوهشگران گوناگونی که بارگذاری وانادیم بر روی پایه‌های زئولیتی و آلومینایی را مطالعه کرده‌اند، نشان داده‌اند که وانادیم بر روی گروه‌های هیدروکسیل پایه پراکنده می‌شود [۲۶]. از طرف دیگر، همان‌گونه که توضیح داده شد، ایجاد پیوند بین زئولیت و پیوند دهنده نیز به روش واکنش بین Al^{3+} و گروه‌های هیدروکسیل است. در نتیجه اگر نخست وانادیم بر روی پودر زئولیت و بوهیمیت پراکنده شده، سپس فرایند شکل‌دهی انجام شود، ایجاد پیوند بین زئولیت و پیوند دهنده تحت‌الشعاع قرار می‌گیرد.

با این حال هیچ پیکی مربوط به اکسیدهای وانادیم بر روی کاتالیست‌های شکل‌دهی شده مشاهده نمی‌شود. این مسئله به این نکته اشاره دارد که گونه‌های گوناگون وانادیم درون ساختار شبکه پایه قرار گرفته‌اند و یا ذره‌های بلوری اکسید وانادیوم به صورت نانوذره‌ها به خوبی بر روی سطح پایه پراکنده شده‌اند [۲۷].

در شکل ۷ نمودارهای ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای کاتالیست‌های گوناگون نشان داده شده است. ایزوترم به دست آمده برای زئولیت، میزان جذب بالای نیتروژن را در P/P_0 نسبتاً پایین نشان می‌دهند که این مسئله مشخصه ایزوترم نوع I برحسب طبقه‌بندی IUPAC می‌باشد. ایزوترم نوع I مربوط به مواد میکروروزرنه است. اگرچه یک حلقه هیستریزس بسیار کوچک بر روی ایزوترم به دست آمده از زئولیت مشاهده می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده وجود مقدار کمی از تخلخل‌های مزو باشد [۲۷،۲۶].

شکل ۹ - نتیجه‌های آنالیز $\text{NH}_3\text{-TPD}$ کاتالیست‌های گوناگون

شکل ۸ - نتیجه‌های آنالیز UV-vis کاتالیست‌های گوناگون

نمونه V/ZB(50) افزایش بیش‌تری داشته است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که وانادیم بر روی کاتالیست VZB(50) بیش‌تر به صورت ذره‌های اکتاهدرال و بلورهای V_2O_5 پراکنده شده است. این مسئله می‌تواند به این دلیل باشد که حجم تخلخل‌های مزو کاتالیست VZB(50) به مراتب از کاتالیست دیگر بیش‌تر است. امکان به هم پیوستن ذره‌های وانادیم و بزرگ شدن آن‌ها بر روی تخلخل‌های مزو فراهم است.

نتیجه‌های آنالیز $\text{NH}_3\text{-TPD}$ دو نمونه V/ZB(50) و VZB(50) در شکل ۹ آورده شده است. می‌توان دید که هر دو نمونه، یک پیک بزرگ در دمای 200°C دارند که مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف (لوئیس) است [۳۲]. همچنین در هر دو نمودار یک شانه پهن در بازه دمایی $250\text{--}450^\circ\text{C}$ مشاهده می‌شود که مربوط به سایت‌های اسیدی قوی (برونستد) است [۳۲]. می‌توان دید که شدت هر دو پیک در کاتالیست VZB(50) تا حدی از کاتالیست V/ZB(50) بیش‌تر است. به عبارت دیگر خاصیت اسیدی کاتالیست VZB(50) از کاتالیست V/ZB(50) بیش‌تر است.

گوگردزایی اکسایشی

در شروع کار، به منظور بررسی نقش کاتالیست و اکسیدان، آزمایش‌های نخستین صورت گرفته است که شرایط و نتیجه‌های آن‌ها در جدول ۶ آورده شده است. می‌توان دید که بدون حضور کاتالیست و اکسیدان (آزمایش الف)، میزان حذف DBT صفر است. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که دانه‌های شیشه‌ای کاملاً بی‌اثر هستند. افزودن اکسیدان به سوخت بدون حضور کاتالیست (آزمایش ب) نیز هیچ تأثیری در حذف DBT ندارد. در آزمایش (پ) هم که در حضور کاتالیست و سوخت صورت گرفته است، میزان ۱۱٪ حذف DBT مشاهده می‌شود که این مقدار مربوط به جذب DBT بر سطح

بسیار کم‌تری دارند. با این وجود حجم تخلخل‌های مزو پس از شکل‌دهی به کمک پیوند دهنده چند برابر شده است. نکته دیگر این که، سطح ویژه و حجم تخلخل‌های مزو کاتالیست V/ZB(50) از کاتالیست VZB(50) کم‌تر است که دلیل آن می‌تواند پوشانده شدن تخلخل‌های آلمینا به وسیله ذره‌های زئولیت و بالعکس باشد. همه مشاهده‌ها مربوط به کاهش حلقه هیستریزس، کاهش سطح ویژه و حجم تخلخل‌های مزو نمونه‌ای که نخست شکل‌دهی شده و سپس عملیات بارگذاری وانادیم بر روی آن صورت گرفته است بر این نکته دلالت دارد که ارتباط قوی‌تری بین پیوند دهنده و زئولیت در نمونه V/ZB(50) برقرار است.

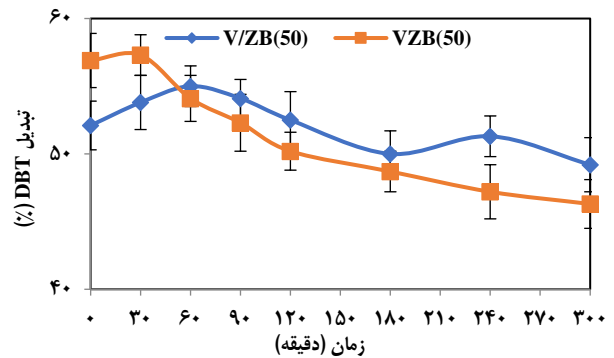
به منظور شناسایی گونه‌های وانادیم پراکنده شده بر سطح کاتالیست، دو نمونه V/ZB(50) و VZB(50) مورد آنالیز UV-vis قرار گرفته و نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۸ آورده شده است. شکل ۸ نشان می‌دهد که گونه‌های گوناگونی از وانادیم بر سطح هر دو نوع کاتالیست وجود دارد. پیک‌هایی که در بازه $200\text{--}280\text{ nm}$ قرار دارند مربوط به ذره‌های وانادیوم تتراهدرال هستند که به صورت ایزوله در ساختار شبکه‌ای پایه پراکنده شده‌اند. پیک‌هایی که در بازه $280\text{--}330\text{ nm}$ قرار دارند مربوط به ذره‌های وانادیوم پلیمری تتراهدرال هستند [۳۰]. پیک موجود در بازه $330\text{--}380\text{ nm}$ به دلیل وجود ذره‌های وانادیم اکتاهدرال است و پیک موجود در بازه $380\text{--}430\text{ nm}$ نیز به حضور ذره‌های بلوری V_2O_5 اشاره دارد [۳۰، ۲۹]. نمودار UV-vis دو کاتالیست تفاوت‌هایی نیز با یکدیگر دارند. تفاوت اول این که سطح زیر پیک نمودار VZB(50) به مراتب از کاتالیست دیگر بزرگ‌تر است. زیرا همان‌گونه که آزمایش ICP و EDX نشان دادند، مقدار وانادیم کاتالیست VZB(50) از کاتالیست V/ZB(50) بیش‌تر است. تفاوت دیگر این که شدت پیک‌های موجود در طول موج $330\text{--}430\text{ nm}$ در نمونه VZB(50) نسبت به

جدول ۶ - نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های اولیه راکتوری

ردیف	آزمایش	شرایط آزمایش	درصد حذف DBT
الف	سوخت	دما = ۶۰ °C	۰
ب	سوخت + TBHP	$\frac{V_{TBHP}}{V_{feed}} = \frac{6}{50}$	۰
پ	سوخت + کاتالیست	مقدار کاتالیست = ۲ g	۱۱
ت	سوخت + TBHP + کاتالیست V/ZB(50)	شدت جریان = ۱۰ mL/h	۵۲

علاوه بر آن، خاصیت اسیدی کاتالیست VZB(50) از کاتالیست دوم بیش‌تر است. این عامل‌ها در کنار مقدار بیش‌تر فاز فعال وانادیم باعث شده است که کاتالیست VZB(50) فعالیت بیش‌تری نسبت به کاتالیست V/ZB(50) ارایه دهد. هر چند می‌توان دید که با گذشت زمان واکنش، فعالیت آن کاهش پیدا می‌کند. به طوری که پس از ۵ ساعت میزان حذف به ۴۶/۳٪ می‌رسد. در حالی که کاتالیست V/ZB(50) فعالیت به تقریب پایداری را از خود نشان داده است.

عامل‌های بسیاری می‌توانند باعث کاهش فعالیت کاتالیست در فرایند ODS شوند. جذب سولفون‌های تولید شده در حین فرایند ODS بر سطح کاتالیست می‌تواند دسترسی به سایت‌های فعال و در نتیجه فعالیت کاتالیست را کاهش دهند (درباره تشکیل سولفون‌ها در ادامه شواهد بیش‌تری ارایه شده است). لیچینگ فاز فعال در حین واکنش عامل مهم دیگری است که می‌تواند بر پایداری کاتالیست اثرگذار باشد. به همین منظور مقدار وانادیم کاتالیست‌های استفاده شده توسط آنالیز ICP اندازه‌گیری شد. به این ترتیب که پس از ۵ ساعت واکنش، کاتالیست‌ها جمع‌آوری شده و به مدت ۱ ساعت در استونیتریل شستشو داده شدند. سپس در آن در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و مورد آنالیز قرار گرفتند. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۴ آورده شده است. پیداست، مقدار وانادیم در هر دو نوع کاتالیست، پس از واکنش کاهش پیدا کرده است. اگرچه در کاتالیست VZB(50)، میزان کاهش وانادیم بسیار بیش‌تر است. اکسیدان TBHP در حضور وانادیم تبدیل به گونه‌های فعال metal-peroxide شده و فرایند ODS را تقویت می‌کند. در نتیجه لیچینگ وانادیم می‌تواند باعث غیرفعال شدن کاتالیست شود. لیچینگ وانادیم مستقیماً تحت تأثیر روش پراکندگی آن بر سطح پایه کاتالیست است [۳۳]. از آن جا که کاتالیست VZB(50) حجم مزوروزنه بیش‌تری دارد، ذره‌های وانادیم بیش‌تر به صورت پلیمری، اکتاهدرال و بلوری بر سطح کاتالیست پراکنده شده‌اند. در نتیجه ارتباط ضعیف‌تری بین ذره‌های وانادیم و پایه برقرار است که منجر به لیچینگ ذره‌های وانادیم در حین واکنش می‌شود. به این ترتیب کاتالیست V/ZB(50) با فعالیت و پایداری قابل قبول



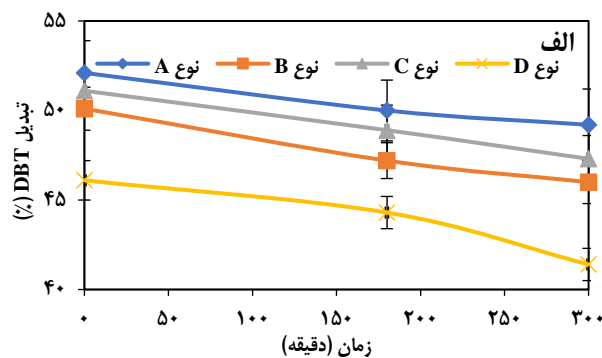
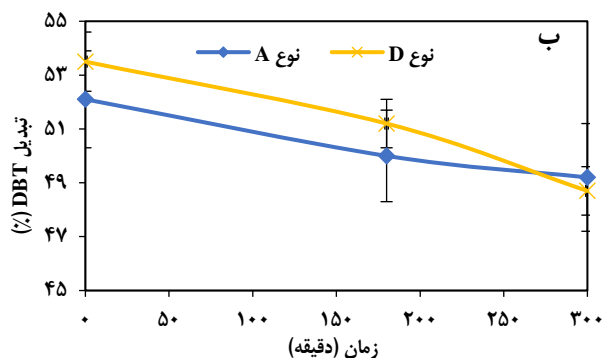
شکل ۱۰ - بررسی اثر بارگذاری وانادیم بر کارایی آن در گوگردزدایی اکسایشی. شرایط واکنش: $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، مقدار کاتالیست: ۲ g، شدت جریان: $\frac{V_{TBHP}}{V_{feed}} = \frac{6}{50}$ و ۱۰ mL/h

کاتالیست است. درحالی‌که حضور همزمان اکسیدان و کاتالیست (آزمایش ت) منجر به حذف ۵۲٪ از DBT شده است. آزمایش‌های صورت گرفته تبیین می‌کند که حضور همزمان کاتالیست و اکسیدان برای انجام واکنش ODS ضروری است.

تأثیر روش بارگذاری وانادیم بر کارایی کاتالیست

کارایی کاتالیست V/ZB(50) و VZB(50) در شرایط عملیاتی $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، مقدار کاتالیست: ۲ g، شدت جریان خوراک: ۱۰ mL/h و $\frac{V_{TBHP}}{V_{feed}} = \frac{6}{50}$ در فرایند گوگردزدایی از سوخت مدل در طول زمان ۵ ساعت واکنش بررسی شده و نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۱۰ رسم شده است.

می‌توان دید که فعالیت اولیه کاتالیست VZB(50) از کاتالیست V/ZB(50) بیش‌تر است. در شروع واکنش میزان ۵۶/۹٪ از DBT به‌وسیله کاتالیست VZB(50) حذف شده است. در حالی که در همان زمان، کاتالیست V/ZB(50) قادر به حذف ۵۲/۱٪ از DBT است. دلیل‌های بسیاری را می‌توان برای این مشاهده بیان کرد. سطح ویژه و به ویژه حجم مزوروزنه کاتالیست VZB(50) بیش‌تر از کاتالیست دوم است که این موضوع با کاهش محدودیت انتقال جرم برای مولکول‌های حجیم DBT، فعالیت کاتالیست را بهبود می‌بخشد.



شکل ۱۱ - بررسی اثر شکل هندسی کاتالیست V/ZB(50) بر کارایی آن در فرایند گوگردزایی اکسایشی. الف): $\tau_w = \frac{2}{10} (g \cdot \frac{h}{mL})$ و $\tau_s = \frac{2825}{10} mm^2 h/mL$. شرایط واکنش: $T=60^\circ C$ ، مقدار کاتالیست: ۲ g، مقدار جاذب ۱ g، شدت جریان: $10 mL/h$ و $\frac{V_{TBHP}}{V_{feed}} = \frac{6}{50}$

جدول ۸ - تعداد و سطح جانبی فراهم شده به وسیله کاتالیست V/ZB(50) در اشکال گوناگون

کاتالیست	جرم (g)	تعداد	سطح جانبی کل (mm ²)
نوع A	۲	۵۰	۲۸۲۵
نوع D	۳/۲۴	۸۱	۲۸۲۵

جدول ۷ - تعداد و سطح جانبی فراهم شده به وسیله کاتالیست V/ZB(50) در اشکال گوناگون

کاتالیست	جرم (g)	تعداد	سطح جانبی کل (mm ²)
نوع A	۲	۵۰	۲۸۲۵
نوع B	۲	۴۹	۲۱۲۰
نوع C	۲	۵۱	۲۳۱۵
نوع D	۲	۵۰	۱۷۳۵

به منظور مطالعه تأثیر شکل هندسی کاتالیست بر عملکرد آن در گوگردزایی اکسایشی دو دسته واکنش طراحی شدند:

دسته اول: در این آزمایش‌ها، کارایی کاتالیست‌های با اشکال هندسی گوناگون در τ_w یکسان و برابر با $\tau_w = \frac{2}{10} (g \cdot \frac{h}{mL})$ بررسی شده‌اند. نتیجه‌های به دست آمده در طول ۵ ساعت واکنش در شکل ۱۱ الف رسم شده است. سطح تماسی که ۲ گرم از هر نوع کاتالیست در اختیار واکنش‌دهنده قرار می‌دهند، در جدول ۷ لیست شده است. مقایسه جدول ۶ و شکل ۱۱ الف نشان می‌دهد که کاتالیست نوع A با بزرگ‌ترین سطح جانبی به ازای هر دانه کاتالیست، بهترین عملکرد را در حذف DBT نشان داده است. در مقابل کاتالیست D با کم‌ترین سطح جانبی به ازای هر دانه کاتالیست، کم‌ترین کارایی را در حذف DBT دارد. سطوح جانبی کاتالیست‌های A، B و C به یکدیگر بسیار نزدیک است و بین عملکرد آن‌ها نیز تفاوت معناداری وجود ندارد.

دسته دوم: در این آزمایش‌ها، کارایی کاتالیست‌هایی با اشکال هندسی گوناگون در τ_s یکسان برابر با $\tau_s = \frac{2825}{10} mm^2 h/mL$ بررسی شده‌اند. در این دسته از آزمایش‌ها، تعداد کاتالیست‌های A و D به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که سطح فراهم شده به وسیله بستر پر شده یکسان باشد. جزئیات بیشتر از تعداد، وزن و سطح کاتالیست‌های مورد استفاده در این قسمت در جدول ۸ آورده

به عنوان کاتالیست بهینه انتخاب شده و بررسی‌های بیش‌تر بر روی آن صورت گرفته است.

تأثیر شکل هندسی کاتالیست

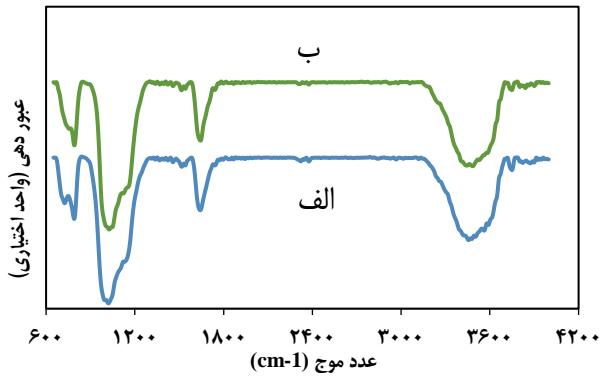
یکی از پارامترهای تأثیر گذار بر عملکرد بسترهای آکنده، شکل هندسی کاتالیست‌های مورد استفاده است. کاتالیست‌ها با اشکال هندسی گوناگون، عملکرد متفاوتی در انتقال جرم و همچنین افت فشار بستر دارند [۲۰].

به منظور مطالعه اثر شکل هندسی کاتالیست بر عملکرد بستر، کاتالیست V/ZB(50) با ۴ شکل هندسی گوناگون ساخته شد (جدول ۲). به منظور بررسی بیش‌تر، دو پارامتر معرفی می‌شوند: زمان ماند وزنی (τ_w) و زمان ماند سطحی (τ_s) که به ترتیب به وسیله معادله‌های (۵) و (۶) تعریف شده‌اند:

$$\tau_w = \frac{W}{\theta} (g \cdot h/mL) \quad (5)$$

$$\tau_s = \frac{S}{\theta} \left(\frac{mm^2 h}{mL} \right) \quad (6)$$

که W وزن کاتالیست بر حسب گرم، θ شدت جریان خوراک بر حسب mL/h و S سطح دانه‌های کاتالیست بر حسب mm² است.

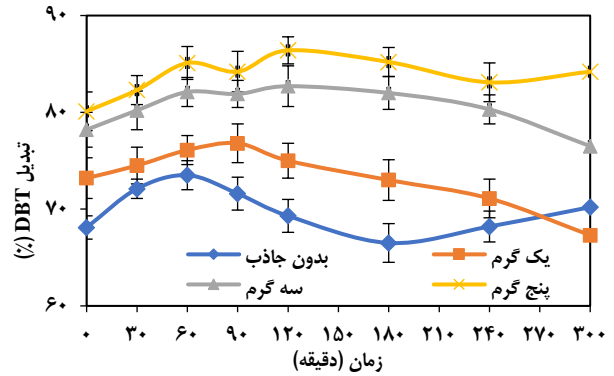


شکل ۱۳ - طیف FT-IR کاتالیست (50) V/ZB(الف) کاتالیست تازه (ب) کاتالیست استفاده شده. شرایط واکنش ODS: $T=80^{\circ}\text{C}$ ، مقدار کاتالیست: 3 g، شدت جریان: 10 mL/h و $\frac{V_{\text{TBHP}}}{V_{\text{feed}}} = \frac{10}{50}$

نتیجه‌های به‌دست آمده در طول ۵ ساعت واکنش برای مقدارهای گوناگونی از کربن فعال در شکل ۱۲ آورده شده است. می‌توان دید که با افزایش مقدار جاذب از یک گرم به ۵ گرم، به دلیل افزایش سایت‌های فعال، میزان حذف گوگرد افزایش یافته و از ۷۶٪ به ۸۵٪ می‌رسد. در شروع واکنش با گذشت زمان، میزان حذف DBT مقدار کمی افزایش می‌یابد. با گذشت زمان بیش‌تر به دلیل اشباع شدن جاذب روند نزولی برای حذف DBT مشاهده می‌شود. هر چند با افزایش مقدار جاذب روند نزولی حذف DBT دیرتر و کندتر شده، به طوری که وقتی مقدار جاذب ۵ گرم است، میزان حذف DBT در طول ۵ ساعت واکنش به تقریب ثابت است. به منظور ارزیابی پایداری، کاتالیست (50) V/ZB از محیط واکنش جدا شده و با استفاده از استونیتریل شستشو داده شد. کاتالیست احیا شده مورد آنالیز FT-IR قرار گرفت. طیف FT-IR به‌دست آمده برای کاتالیست احیا شده، به همراه طیف FT-IR کاتالیست تازه در شکل ۱۳ آورده شده است. می‌توان دید که تفاوت چندانی بین طیف کاتالیست تازه و بازیافت شده وجود ندارد.

آنالیز GC-MS

به منظور بررسی گونه‌های تشکیل شده در محیط واکنش، فرآورده‌های به‌دست آمده از فرایند، مورد آنالیز GC-MS قرار گرفت. کاتالیست استفاده شده از محیط واکنش جدا شده و با استفاده از استونیتریل تازه شستشو داده شد. استونیتریل مورد استفاده برای شستشو نیز تحت آنالیز GC-MS قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۱۴ الف نشان داده شده است. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده هر دو پیک (DBT ($m/z=184$) و دی‌بنزوتیوفن سولفون



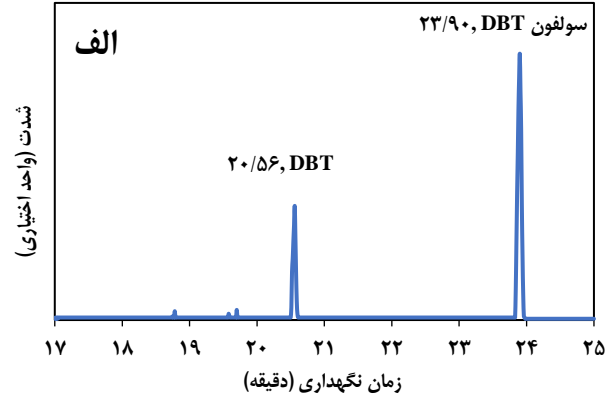
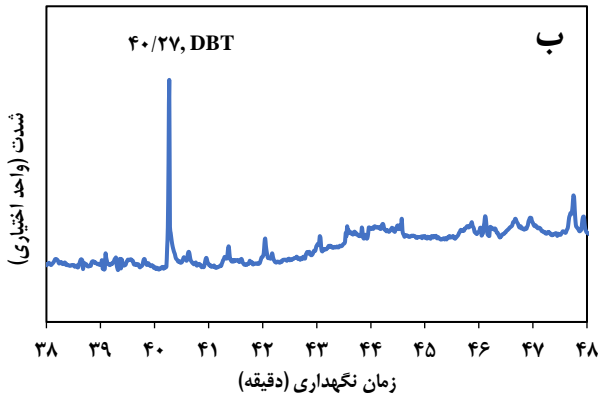
شکل ۱۲ - بررسی اثر مقدار کربن فعال بر گوگردزدایی در فرایند تلفیقی اکسایشی-جذبی. شرایط واکنش ODS: $T=80^{\circ}\text{C}$ ، مقدار کاتالیست: 3 g، شدت جریان: 10 mL/h و $\frac{V_{\text{TBHP}}}{V_{\text{feed}}} = \frac{10}{50}$ شرایط جذب: دمای محیط، شدت جریان: 10 mL/h

شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده در طول ۵ ساعت واکنش در شکل ۱۱ ب نمایش داده شده است. می‌توان دید که در این دسته از واکنش‌ها، تفاوت معناداری بین نتیجه‌های به‌دست آمده در حذف DBT به‌وسیله کاتالیست‌های A و D وجود ندارد.

محدودیت نفوذ در کاتالیست‌های شکل‌دهی شده پارامتر بسیار مهمی است که عملکرد بسترهای پر شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همین مسئله باعث می‌شود که قسمت اعظم واکنش بر روی سطح بیرونی کاتالیست‌های شکل‌دهی شده روی دهد [۲۰]. در نتیجه شکل و اندازه ذره‌های کاتالیستی پارامترهایی اثرگذار بر کارایی بسترهای آکنده هستند و توسط پژوهشگران گوناگون بررسی شده‌اند [۳۳، ۳۴]. با استفاده از نتیجه‌های به‌دست آمده به نظر می‌رسد که استفاده از اکسترودهایی با سطح مقطع غیردایره‌ای به دلیل فراهم کردن سطح بیش‌تر در واحد حجم یکسان پیشنهاد مناسبی است.

فرایند گوگردزدایی اکسایشی-جذبی

به منظور بهبود میزان حذف گوگرد، از فرایند تلفیقی گوگردزدایی اکسایشی-جذبی استفاده شده است. به این ترتیب که سوخت مدل پس از عبور از بستر آکنده اول پر شده از کاتالیست (50) V/ZB(50) از نوع A، به منظور عملیات گوگردزدایی جذبی وارد ستون دوم پر شده از کربن فعال می‌شود. کربن فعال بسیار ارزان قیمت است. علاوه بر آن، به دلیل ویژگی‌های سطحی یگانه و تخلخل‌هایی با قطر مناسب برای مولکول‌های بزرگ DBT، عملکرد خوبی در جذب ترکیب‌های گوناگون گوگردی دارد و توسط پژوهشگران گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است [۳۵].



شکل ۱۴ - آنالیز GC-MS از الف) استونیتریل مورد استفاده برای تستشوی کاتالیست مورد استفاده در گوگردزایی اکسایشی. ب) سوخت مدل پس از واکنش گوگردزایی تلفیقی اکسایشی-جذبی

نتیجه‌های به دست آمده عبارتند از:

- استفاده از بوهمیت به عنوان پیوند دهنده باعث افزایش تخلخل‌های مزو پایه می‌شود.
 - بارگذاری وانادیم پیش از شکل‌دهی، مانع از ایجاد پیوند مناسب بین زئولیت و پیوند دهنده بوهمیت می‌شود.
 - افزایش تخلخل‌های مزو بر پراکندگی وانادیم تأثیر منفی دارد.
 - لیچینگ وانادیم مهم‌ترین عامل در غیرفعال شدن کاتالیست در این پژوهش است.
 - روش بارگذاری وانادیم بر فعالیت و پایداری کاتالیست در فرایند ODS اثرگذار است.
 - شکل و اندازه ذره‌های کاتالیستی پارامترهایی اثرگذار بر کارایی بسترهای آکنده هستند.
 - استفاده از اکسترودهایی با سطح مقطع غیردایره‌ای به دلیل فراهم کردن سطح بیش‌تر در واحد حجم یکسان پیشنهاد می‌شود.
 - در آزمایش‌های صورت گرفته، میزان حذف ۸۲٪ از DBT در شرایط گوگردزایی اکسایشی $T = 60^{\circ}\text{C}$ ، ۳ گرم کاتالیست V/ZB(50)، شدت جریان: ۱۰ mL/h و $\frac{V_{\text{TBHP}}}{V_{\text{feed}}} = \frac{10}{50}$ ، شرایط جذب: دمای محیط، شدت جریان: ۱۰ mL/h و ۵ گرم کربن فعال به دست آمد.
- می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از کاتالیست‌های شکل‌دهی شده زئولیتی در فرایند پیوسته بستر ثابت یک فرایند امیدوار کننده در زمینه گوگردزایی اکسایشی است. هر چند جنبه‌های گوناگون این فرایند نیازمند مطالعه‌های فراوانی است. به عنوان نمونه استفاده از پیوند دهنده‌های دیگر مانند بنتونیت و کاتولین و همچنین استفاده از اکسندهای ارزان قیمت دیگر همچون هوا، مواردی است که می‌تواند در آینده بررسی شود.

DBTO₂ ($m/z=216$) بر سطح کاتالیست مشاهده می‌شود. وجود پیک سولفون، وقوع واکنش اکسایش را تایید می‌کند. شکل ۱۴ الف نشان می‌دهد که سولفون‌های تولید شده از اکسایش DBT بر سطح کاتالیست جذب سطحی شده است. سوخت به دست آمده از فرایند تلفیقی اکسایشی-جذبی نیز مورد آنالیز GC-MS قرار گرفت. نتیجه به دست آمده در شکل ۱۴ ب نشان داده شده است. می‌توان دید که تنها پیک مربوط به DBT در سوخت وجود دارد و پیک مربوط به سولفون به صورت کامل حذف شده است.

با بررسی مطالعه‌های گذشته و نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش، سازوکار زیر برای سامانه گوگردزایی تلفیقی اکسایشی-جذبی مورد استفاده پیشنهاد می‌شود: مولکول‌های DBT بر سطح کاتالیست جذب می‌شوند. اکسید کننده در کنار کاتالیست باعث به وجود آمدن حد واسطه‌های فعال (متال-پراکسو) شده که سرعت واکنش ODS را بهبود می‌بخشد. سرانجام DBT به سولفید و سپس سولفون تبدیل می‌شود. سولفون‌های تولید شده بر سطح کاتالیست جذب شده و به این ترتیب از سوخت حذف می‌گردند. سایت‌های فعال کربن نیز موجب حذف بیش‌تر DBT و سولفون می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کارایی یک فرایند پیوسته بر اساس راکتور بستر ثابت برای گوگردزایی از سوخت مدل به کمک کاتالیست‌های شکل‌دهی شده وانادیم/زئولیت Y ارزیابی شد. کاتالیست مورد استفاده به کمک پیوند دهنده بوهمیت و به روش اکستروژن شکل‌دهی شد. تأثیر روش بارگذاری وانادیم و همچنین نوع شکل هندسی کاتالیست بر کارایی آن در حذف گوگرد مطالعه شد.

قدردانی

n	تعداد کل کاتالیست‌ها	بدینوسیله نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران به دلیل
P(F)	احتمال شکست کاتالیست	حمایت مالی از این پژوهش (شماره پروژه: ۹۸۰۰۱۷۹۲) مراتب
S	سطح دانه‌های کاتالیست (mm ²)	تشکر و قدردانی خود را ابراز می‌نمایند.
v	حجم (mL)	
W	وزن کاتالیست (g)	

نمادها

σ_{os}	مقاومت ظاهری (MPa)	C _o	غلظت اولیه (ppm)
β	پارامتر اندازه توزیع ویبول	C _t	غلظت در زمان نهایی (ppm)
τ_w	زمان ماند وزنی (g h/mL)	d	قطر پایه (mm)
τ_s	زمان ماند سطحی (mm ² h/mL)	F	نیروی شکست پایه (N)
θ	شدت جریان خوراک (mL/h)	i	عدد ترتیب داده‌های استحکام
		m	مدول ویبول

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

مراجع

- [1] Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A., [The Role of Ionic Liquids in Desulfurization of Fuels: A Review](#), *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **76**: 1534-1549 (2017).
- [۲] رضوانی م.ع.، شاطریان م.، اقمشه م.، گوگردزدایی اکسایشی بنزین با استفاده از نانوکامپوزیت نوین TBA-FePOM@NiO به عنوان یک کاتالیست مؤثر و تکرارپذیر، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **(۴) ۳۷**: ۷۷ تا ۸۸ (۱۳۹۷).
- [3] Beshkoofeh S., Ghalami-Choobar B., Shahidian Z., Khosharay S., [Preparation, Characterization, and Kinetics Model of MoCo/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Catalysts for Oxidative Desulfurization of Light Naphtha](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **40(6)**: 1777-1792 (2021).
- [4] Sheibani S., Zare K., Mousavi-Safavi M., [Investigation of Oxidative Desulfurization of Light Naphtha by NiMo/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Catalyst](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **40(2)**: 417-427 (2021).
- [5] Akbari A., Fakhri H., [Three Novel Sets of Cs₂H \[PW₄Mo₈O₄₀\] based on Various Supports: Insight into Comparative Evaluation in Oxidative Desulfurization](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **39(6)**: 149-161 (2020).
- [6] Akbari A., Haji Andevary H., [Catalytic Oxidative-Extractive Deep Desulfurization of Diesel Fuel by n-Methyl-2-Pyrrolidone-based Protic Acidic Ionic Liquids \(PAILs\)](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **39(3)**: 81-92 (2020).
- [7] Dadashi M., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F., [The Performance of Micro-Meso-Pore HY Zeolite for Supporting Mo Toward Oxidation of Dibenzothiophene](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **27**: 30600-30614 (2020).
- [8] Naseri H., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F., [Investigation of Ni, Co, and Zn Promoters on Mo/HY Modified Zeolite for Developing an Efficient Bimetallic Catalyst for Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene](#), *Micropor. Mesopor. Mat.*, **325**: 111341 (2021).

- [9] Naghavi M., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F., [Deep Oxidative Desulfurization by Sulfated Alumina Catalyst using Ferrate \(Fe \(VI\)\) Oxidant Derived from Scrap Iron](#), *Chem. Eng. Res. Des.*, **174**: 454-462 (2021).
- [10] Chica A., Corma A., Dómine M.E., [Catalytic Oxidative Desulfurization \(ODS\) of Diesel Fuel on a Continuous Fixed-Bed Reactor](#), *J. Catal.*, **242(2)**: 299-308 (2006).
- [11] de Luna M.D., Futralan C.M., Dayrit R.A., Choi A.E., Wan M.W., [Evaluation of Continuously Mixed Reactor Configurations in the Oxidative-Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel: Optimization and Parametric Studies](#), *J. Clean. Prod.*, **203**: 664-673 (2018)
- [12] Dana M., Sobati M.A., Shahhosseini S., Ansari A., [Optimization of a Continuous Ultrasound Assisted Oxidative Desulfurization \(UAOD\) Process of Diesel using Response Surface Methodology \(RSM\) Considering Operating Cost](#), *Chin. J. Chem. Eng.*, **28(5)**: 1384-1396 (2020).
- [13] Khodaei B., Rahimi M., Sobati M.A., Shahhosseini S., Jalali M.R., [Effect of Operating Pressure on the Performance of Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization \(UAOD\) using a Horn Type Sonicator: Experimental Investigation and CFD Simulation](#), *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, **132**: 75-88 (2018).
- [14] Knözinger H., Kochloefl K., [Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts](#), *Ullmann's encycl. ind. chem.*, 1-117 (2000).
- [15] Stiles A.B., Koch T.A., "Catalyst Manufacture" CRC Press, New York (2019).
- [16] Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X., Yu G., [Oxidative Desulfurization of Fuel Oils using Ionic Liquids: A Review](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **62**: 84-97 (2016)
- [17] Michels N.L., Mitchell S., Perez-Ramirez J., [Effects of Binders on the Performance of Shaped Hierarchical MFI Zeolites in Methanol-to-Hydrocarbons](#). *ACS Catal.*, **4(8)**: 2409-2417 (2014).
- [18] Kong X., Liu J., [Influence of Alumina Binder Content on Catalytic Performance of Ni/HZSM-5 for Hydrodeoxygenation of Cyclohexanone](#), *PloS one.*, **9(7)**: 101744 (2014).
- [19] De Bruijn A., Naka I., Sonnemans J.W., [Effect of the Noncylindrical Shape of Extrudates on the Hydrodesulfurization of Oil Fractions](#), *Ind. Eng. Chem. Process.*, **20(1)**: 40-45 (1981).
- [20] Pashchenko D., [Experimental Investigation of Reforming and Flow Characteristics of a Steam Methane Reformer Filled with Nickel Catalyst of Various Shapes](#), *Energy Convers. Manag.*, **185**: 465-472 (2019).
- [21] Vajglová Z., Kumar N., Peurla M., Hupa L., Semikin K., Sladkovskiy D.A., Murzin D.Y., [Effect of the Preparation of Pt-Modified Zeolite Beta-Bentonite Extrudates on their Catalytic Behavior in n-Hexane Hydroisomerization](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58(25)**: 10875-10885 (2019).
- [22] Samimi A., Zakeri M., Maleki B., Mohebbi-Kalhari D., [Experimental and Statistical Assessments of the Mechanical Strength Reliability of Gamma Alumina Catalyst Supports](#), *Particuology*, **21**: 74-81 (2015).
- [23] Karmakar S., Greene H.L., [Characterization of HY and Cr-Y Zeolite Catalysts during the Oxidative Destruction of CFC11 and CFC12](#), *J. Catal.*, **148(2)**: 524-533 (1994).

- [24] Cheng J., Zhang Z., Zhang X., Liu J., Zhou J., Cen K., [Sulfonated Mesoporous Y Zeolite with Nickel to Catalyze Hydrocracking of Microalgae Biodiesel into Jet Fuel Range Hydrocarbons](#), *Int. J. Hydrog. Energy*, **44(3)**:1650-1658 (2019).
- [25] Etim U.J., Bai P., Wang Y., Subhan F., Liu Y., Yan Z., [Mechanistic Insights into Structural and Surface Variations in Y-Type Zeolites upon Interaction with Binders](#), *Appl. Catal. A-Gen.*, **571**: 137-149 (2019).
- [26] Wang W., Gao X., Yang Q., Wang X., Song F., Zhang Q., Han Y., Tan Y., [Vanadium Oxide Modified H-Beta Zeolite for the Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl ethers from Dimethyl ether Direct Oxidation](#), *Fuel*, **238**: 289-297 (2019).
- [27] Sriningsih W., Saerodji M.G., Trisunaryanti W., Armunanto R., Falah I.I., [Fuel Production from LDPE Plastic Waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Metals](#), *Procedia Environ. Sci.*, **20**: 215-24 (2014).
- [28] Thommes M., [Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials](#), *Chemie. Ing. Tech.*, **82(7)**: 1059-1073 (2010).
- [29] Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M., ["Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density"](#), Springer Science+Business Media LLC, NewYork (2004).
- [30] Fournier M., Louis C., Che M., Chaquin P., Masure D., [Polyoxometallates as Models for Oxide Catalysts: Part I. An UV-Visible Reflectance Study of Polyoxomolybdates: Influence of Polyhedra Arrangement on the Electronic Transitions and Comparison with Supported Molybdenum Catalysts](#), *J. Catal.*, **119(2)**: 400-414 (1989).
- [31] Baran R., Millot Y., Onfroy T., Averseng F., Krafft J.M., Dzwigaj S., [Influence of the Preparation Procedure on the Nature and Environment of Vanadium in VSiBEA zeolite: XRD, DR UV-vis, NMR, EPR and TPR Studies](#). *Micropor. Mesopor. Mat.*, **161**: 179-186 (2012).
- [32] Mhamdi M., Ghorbel A., Delahay G., [Influence of the V+ Mo/Al Ratio on Vanadium and Molybdenum Speciation and Catalytic Properties of V-Mo-ZSM-5 Prepared by Solid-State Reaction](#), *Catal. Today*. **142(3-4)**: 239-244 (2009).
- [33] Teimouri A., Mahmoudsalehi M., Salavati H., [Catalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Utilizing Molybdenum and Vanadium Oxides Supported on MCM-41](#), *Int. J. Hydrog. Energy.*, **43(31)**: 14816-14833 (2018).
- [34] Martin A., Berndt H., Lohse U., Wolf U., [Effect of Si: Al Ratio and Type of Binder on the Catalytic Properties of HZSM-5 Catalysts](#), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89(8)**: 1277-1282 (1993).
- [35] Triantafyllidis K.S., Deliyanni E.A., [Desulfurization of Diesel Fuels: Adsorption of 4, 6-DMDBT on Different Origin and Surface Chemistry Nanoporous Activated Carbons](#), *Chem. Eng. Sci.*, **236**: 406-414 (2014).