



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

جاذب های نیکلی با پشتیبانی الک مولکولی متخلخل برای سولفورزدایی با جذب سطحی

در سوخت دیزل تجاری دارای سولفور فوق العاده پایین

چکیده:

یک جاذب با عملکرد عالی با پایه نیکل از طریق بارگذاری نیکل روی یک الک مولکولی متخلخل یعنی MCM-48 برای سولفورزدایی با جذب سطحی یا ADS (adsorptive desulfurization) سوخت دیزل تجاری دارای سولفور فوق العاده پایین یا ULSD (ultra low sulfur diesel) برای کاربردهای سلول سوخت ابداع گردید. مشخصات مواد جاذب تهیه شده عبارت بود از جذب-دفع سطحی N_2 ، پراکنش اشعه ایکس (XRD) (ray diffraction)، جذب شیمیایی H_2 ، و میکروسکوپ انتقال الکترونی یا TEM (transmission electron microscope)، و عملکرد ADS در یک سیستم جذب جریان با بستر ثابت در درجه حرارت 220 درجه سانتیگراد با استفاده از یک ULSD تجاری دارای محتوای سولفوری برابر با 14.5 ppmw ارزیابی گردید. اثرات وسیله کمکی فراصوتی در تکنیک آغشته سازی مرطوب تکوینی یا (incipient wetness IWI) (impregnation) مقدار بارگذاری نیکل و مواد پشتیبان روی عملکرد ماده جاذب بررسی گردید. مشخص گردید که تکنیک آغشته سازی مرطوب تکوینی به همراه وسیله کمکی فراصوتی به طور معنی داری باعث بهبود ADS ماده جاذب با افزایش پراکنش نیکل روی سطح گردیده است. استفاده از ماده MCM-48 به عنوان یک پشتیبان همراه با بارگذاری نیکل 20wt% یا همان Ni20/MCM-48 می تواند منجر به یک ماده جاذب عالی با پایه نیکل همراه با ظرفیت نفوذی 2.1 mg-S/g-sorb برای ماده ADS در ULSD با میزان سولفور رخنه 1 ppmw گردد. الکیل دی بنزوتیوفن ها احتمالاً روی سطح ماده جاذب مستقیماً از طریق واکنش متقابل میان اتم سولفور و اتم های نیکل دم دست دچار جذب سطحی می شوند و بخشی (تقریباً 6 درصد) از الکیل دی بنزوتیوفن های دچار جذب سطحی شده واکنش بیشتری با نیکل سطحی می دهند و هیدورکربن های مربوطه را رها می سازند. واکنش سولفورزدایی الکیل دی بنزوتیوفن ها نه تنها به تعداد بلکه به اندازه جانشین های الکیل در موقعیت های 4 و 6 الکیل دی بنزوتیوفن ها بستگی دارد.

کلیدواژه ها: سولفورزدایی، جذب سطحی، دیزل، دی بنزوتیوفن، سیلیکات متخلخل، نیکل

1-مقدمه

سولفورزدایی فوق العاده عمیق سوخت های حمل و نقل نظیر دیزل، بنزین، و سوخت جت، مقدار زیادی توجه را نه تنها به دلیل مشخصات سوخت سختگیرانه برای سوخت های حمل و نقل، بلکه به دلیل الزامات شدید سوخت های مایع هیدروکربنی با محتوای سولفور کمتر از 1 ppmw برای کاربردهای سلول سوخت به خود جلب کرده است. سوخت دیزل تجاری کنونی با محتوای سولفور فوق العاده پایین یا ULSD با محتوای سولفور کمتر از 15 ppmw به یک سوخت ترجیحی برای کاربردهای سلول سوخت در محل و به شکل آن بورد (درون کار) به دلیل چگالی انرژی بالا، قابلیت دسترسی، ایمنی و سهولت تولید، تحویل و ذخیره سازی آن با استفاده از فراساختارهای موجود تبدیل شده است. ولی، حتی در ULSD، که در آن محتوای سولفور معمولاً بیش از 10 ppmw می باشد، محتوای سولفور همچنان آنقدر بالا است که نمی تواند مستقیماً به پردازشگر سوخت تغذیه شود تا برای کاربردهای سلول سوخت تولید هیدروژن، بویژه برای سلول سوخت غشای تبادل پروتونی یا (proton PEMFC exchange membrane fuel cell) بنماید، چرا که ترکیبات سولفور و H₂S تولید شده از آنها در پردازشگر سوخت باعث سمی شدن کاتالیزورهای اصلاح کننده و شیفت آب-گاز و نیز مجموعه انبوه سلولهای سوختی می شود.

در حال حاضر، حذف سولفور از جریانات مختلف هیدروکربنی مایع توسط فرایند هیدروسولفورزدایی کاتالیزوری یا HDS (hydrodesulfurization) در درجه حرارت های 300 الی 400 درجه سانتیگراد و فشار هیدروژنی 3-6 MPa با مصرف هیدروژن بالا در پالایشگاه ها اجرا می شود. طبق مطالعه قبلی ما، اگر کاهش محتوای سولفور در ULSD تجاری کنونی از 15 ppmw به کمتر از 1 ppmw با استفاده از تکنولوژی فراوری هیدروژنی کنونی صورت گیرد، حجم بستر کاتالیزور یا فعالیت کاتالیزوری باید حدود 68 درصد بالاتر از آنی باشد که در حال حاضر در پالایشگاه ها استفاده می شود، چرا که باقیمانده ترکیبات سولفوری در ULSD تجاری اغلب ترکیبات سولفوری پالایشگاهی را تشکیل می دهد. همانگونه که به خوبی می دانیم، افزایش هم در حجم راکتور تحت درجه حرارت بالا و فشار قوی و هم مقدار کاتالیزور خیلی هزینه بر می باشد. کار تحت درجه حرارت بالا و فشار قوی نیز باعث محدودیت استفاده از فرایند HDS هم در سولفورزدایی در محل و هم آن بورد (درون کار) به دلیل

پیچیدگی و ایمنی این عملیات مرحله ای شده است. از اینرو، ابداع یک تکنولوژی نوین برای سولفورزدایی فوق عمیق ULSD برای کاربردهای سلول سوختی مطلوب می باشد.

بسیاری رویکردهای تازه برای سولفورزدایی فوق عمیق سوخت های هیدروکربنی مایع در متون علمی گزارش گردیده است. در میان اینها جذب سطحی روی ماده جاذب سطحی با پایه نیکلی نویدبخش بوده است و مقدار زیادی توجه را به دلیل ظرفیت و انتخاب پذیری بالا با استفاده از گاز هیدروژن به خود جلب کرده است. ماده جاذب سطحی با پایه نیکلی، نظیر Raney-Nickel برای سولفورزدایی در سنتز آلی برای مدتی مدید استفاده می شده است. Ma و همکارانش گزارش کرده اند که ماده جاذب با پایه نیکلی در حذف انتخابی برخی ترکیبات سولفوری نظیر تیوفن، بنزوتیوفن، و مشتقات جانشین شده الکیلی آنها از گازوئیل خیلی کارآمد بوده است. Velu و همکارانش به مطالعه سولفورزدایی نور JP-8 با 380 ppmw سولفور در درجه حرارت 220°C روی یک ماده جاذب سطحی $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ با بارگذاری نیکلی 55 wt% پرداخته اند و یک ظرفیت شگفت انگیز برابر با 13.5 mg-S/g-sorbent را در یک میزان شگفت انگیز سولفور به اندازه 30 ppmw کسب کرده اند. Kim و همکارانش انتخابگری جذب پایین تر ماده جاذب سطحی Ni/SiO_2-AlO_2 را برای 4,6-DMDBT نسبت به DBT پیدا کرده اند و خاطرنشان کردند که گروه های الکیلی در موقعیت های 4 و 6 دارای بازدارندگی فضایی قوی نسبت به عمل جذب می باشند. یک مطالعه که بعدا توسط Hernandez و همکارانش در زمینه سولفورزدایی یک سوخت مدل نسبت به ماده جاذب سطحی $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ گزارش گردیده بود، نیز از یافته مطالعه Kim و همکارانش حمایت کرده است. برای بهبود عملکرد جذب مواد جاذب سطحی با پایه نیکلی، Ko و همکارانش و بعدها Park و همکارانش استفاده از ماده جاذب سطحی نیکل با حایل SBA-15 را با بارگذاری های مختلف نیکلی برای سولفورزدایی یک سوخت دیزلی تجاری با 240 ppmw سولفور گزارش نمودند. آنها دریافتند که ماده جاذب سطحی نیکلی با حایل SBA-15 دارای 30wt% بارگذاری نیکلی بهترین ظرفیت شگفت انگیز به اندازه 1.7 mg-S/g-sorbent را در یک سطح سولفور 10 ppmw بدست داده است. ولی، هنگام استفاده از همان ماده جاذب سطحی نیکل با حایل SBA-15 برای سولفورزدایی یک ULSD تجاری با 11.7 ppmw سولفور، دریافتند که ظرفیت شگفت انگیز

تنها $0.47 \text{ mg-S/g-sorbent}$ بوده است. با اینحساب، ظرفیت ماده جاذب سطحی با پایه نیکلی باید برای کاربرد عملی در سولفورزدایی درون کار و در محل ULSD برای سیستم های سوخت سلولی بهبود یابد.

هدف از مطالعه حاضر بهبود عملکرد ADS ماده های جاذب سطحی با پایه نیکلی برای ULSD با افزایش پراکنش نیکل در ماده جاذب با پایه نیکلی و کسب بینش بهتر نسبت به مکانیسم ADS ترکیبات سولفور پالایشگاهی روی ماده جاذب سطحی می باشد. الگ های مولکولی متخلخل مختلف (SBA-15, MCM-48) و تکنیک وسیله کمکی فراصوتی برای افزایش پراکنش نیکل استفاده گردیده است. عملکرد ADS ماده های جاذب سطحی تهیه شده در یک سیستم جذب جریان با بستر ثابت در درجه حرارت 220 درجه سانتیگراد با استفاده از یک ULSD تجاری با محتوای سولفور به اندازه 14.5 ppmw بررسی گردید. اثرات وسیله کمکی در تکنیک آغشته سازی مرطوب تکوینی یا (incipient wetness impregnation) IWI، محتوای بارگذاری نیکلی و مواد حایل روی عملکرد ADS ماده های جاذب سطحی بررسی گردید. مواد جاذب سطحی تهیه شده توسط روش جذب سطحی-عدم جذب N_2 در درجه حرارت 196- درجه سانتیگراد، پراکنش اشعه ایکس یا XRD، جذب شیمیایی هیدروژن، و میکروسکوپ انتقال الکترونی یا TEM تعیین مشخصات گردید، و همبستگی این نتایج با عملکرد ADS آنها بدست آمد. انتخابگری ADS و مکانیسم آن برای ترکیبات سولفوری روی ماده جاذب سطحی با پایه نیکلی نیز برپایه تحلیل مفصل ترکیبات سولفوری و هیدروکربن های تشکیل شده در سوخت های فراوری شده بحث گردیده است.

2-آزمایشی

2-1-تهیه ماده های جاذب نیکلی با حایل الکل مولکولی متخلخل

ماده SBA-15 طبق عملیات گزارش شده توسط Wang و همکارانش براساس روشی که ابتدا توسط Zhao و همکارانش در 1998 گزارش گردیده است، سنتز گردید. به طور معمول، مخلوط همگنی که مرکب از کوپلیمر سه بلوکی Pluronic P123 (EO20PO70EO20, MW = 5800, Aldrich) و تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) در هیدروکلریک اسید، در درجه حرارت 40 درجه سانتیگراد برای مدت 20 ساعت هم زده شد، و سپس در درجه حرارت 100 درجه سانتیگراد برای مدت 24 ساعت مورد فراوری بیشتر قرار گرفت. محصول جامد از صافی عبور داده شده و بعد با مقدار زیادی آب شستشو گردیده، و در یک اجاق در درجه

حرارت 100 درجه سانتیگراد خشک گردیده و متعاقبا در درجه حرارت 550 درجه سانتیگراد برای مدت 6 ساعت تحت یک جریان هوای (100 ml/min) آهکی گردید.

MCM-48 از یک مخلوط با ترکیب ژل ذیل $1.0 \text{ SiO}_2:0.5 \text{ NaOH}:0.65 \text{ CTAB}:62 \text{ H}_2\text{O}:0.1 \text{ NH}_4\text{F}$ با استفاده

از یک روش مشابه بنا به شرح متون علمی تهیه گردید. مخلوط نتیجه به اتوکلاو فولاددزدنگ با آستر تفلونی

منتقل گردید و در درجه حرارت 120 درجه سانتیگراد برای مدت 1 روز کریستالیزه گردید. محصول جامد با

فیلتراسیون بازبایی گردیده، شستشو گردید و در 120 درجه سانتیگراد طی شب خشکسازی شده و متعاقبا در

550 درجه سانتیگراد برای مدت 6 ساعت تحت یک جریان هوای (60 ml/min) آهکی گردید. ماده های

جاذب نیکی با حایل الک مولکولی متخلخل با استفاده از یک روش آغشته سازی مرطوب تکوینی یا IWI تهیه

گردید. تتراهیدروفوران یا THF به شکل یک حلال برای آماده سازی محلول $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ بنا به گزارش Ko و

همکارانش استفاده گردیده است. مقدار دلخواه $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در THF حل گردید، و محلول به

آهستگی به ماده حایل در درجه حرارت اتاق تحت همزدن مکانیکی یا با وسیله کمکی فراصوتی در یک حمام

فراصوتی VWR-Model 75T اضافه گردید. برای مورد وسیله کمکی فراصوتی، بعد از افزودن محلول، این

مخلوط در یک حمام فراصوتی برای مدت 3 ساعت در درجه حرارت اتاق نگهداری گردید. این مخلوط سپس در

یک اجاقی با درجه حرارت 100 درجه سانتیگراد طی شب خشک سازی گردید. نمونه های خشک سازی شده

سپس در محل در یک راکتور با بستر ثابت تحت یک جریان گاز هیدروژن خالص در درجه حرارت 550 درجه

سانتیگراد برای مدت 4 ساعت قبل از استفاده غلیظ گردید. نمونه های حاصله به شکل **Nix/SBA-15** و

Nix/MCM-48 نامگذاری گردید که در آن X یعنی مقدار بارگذاری نیکل به شکل فلز با درصد وزنی (wt%)

کلیه مواد شیمیایی که در تهیه مواد جاذب سطحی استفاده گردیده بود، از جمله (Mn: Pluronic (P123)

5800) و TEOS با درجه خلوص 98 درصد، THF با درجه خلوص 99 درصد، محلول هیدروکلریک اسید

(HCl) با خلوص 37 درصد، Cab-O-SilM5، تترا متیل آمونیوم سیلیکات (TMAS)، سدیم سیلیکات (SS)

با خلوص 14 درصد NaOH، 27 درصد SiO_2 ، ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)، NH_4F با خلوص

99.99 درصد، و هگزا هیدرات نیترات نیکلی ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) از شرکت Sigma-Aldrich (شهر Allentown ایالت PA) خریداری گردیده بود و بدون تخلیص بیشتری استفاده گردید.

2-2- مشخصات ماده های جاذب سطحی

جذب سطحی-عدم جذب در درجه حرارت 196- درجه سانتیگراد با استفاده از یک وسیله میکرومتریکی ASAP2020 انجام گردید. نمونه ها برای مدت 3 ساعت در درجه حرارت 400 درجه سانتیگراد تحت خلا ($P < 10^{-2}$ Pa) گاززدایی گردیده و متعاقباً آنالیز گردید. مساحت های سطح مخصوص BET از روی جذب

سطحی N_2 در فشارهای نسبی $0.05 < P/P_0 < 0.3$ تعیین گردید. توزیع اندازه منفذ یا PSD (pore size distribution) از روی شاخه جذب سطحی ایزوترم های جذب فیزیکی N_2 با بکارگیری

فرمولهای BJH یا (Barret-Joyner-Halenda) محاسبه گردید. حجم های کل منفذ (V_{Total}) از روی حجم نیتروژن N_2 (به شکل مایع) که در فشار نسبی (P/P_0) به اندازه 0.98 نگهداری شده بود، برآورد گردید.

برخی مواد جاذب سطحی تهیه شده باز توسط پراکنش اشعه ایکس یا (X-ray diffraction) XRD تعیین مشخصات شدند تا اطلاعات ساختاری بیشتری بدست آید. الگوهای XRD با استفاده از یک Pad V (مشخصات

شرکت Scintag, Inc., Cupertino, CA در حال حاضر شرکت Thermo Scientific) با تابش

$\text{CuK}\alpha 1$ ثبت گردید ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). الگوهای پراکنش اشعه ایکس در یک حالت پیوسته طی دو دامنه

جداگانه $2-\theta$ با استفاده از سرعتهای پیمایش مختلف جمع آوری گردید. در دامنه پایین زاویه یعنی

$0.5-6^\circ$ ، اسکن $2-\theta$ در یک سرعت اسکن $1^\circ/\text{min}$ جمع آوری گردید، و در یک دامنه بالای زاویه

یعنی $20-70^\circ$ ، اسکن $2-\theta$ در یک سرعت اسکن برابر با $2^\circ/\text{min}$ جمع آوری گردید. اندازه کریستال

Ni روی ماده های جاذب با معادله Scherrer تخمین زده شد.

میکروسکوپ انتقال الکترونی یا TEM با استفاده از یک دستگاه JEOL EM-2010F دارای EDS از EDAX که

با ولتاژ شتاب دهنده 200kV کار می کند، بدست آمد. نمونه ها با پراکنش پودر ماده جاذب به شکل لجن در

استون تهیه گردید، که آنگاه ته نشین گردیده و روی یک ورقه کربن توری روی یک مشبک از جنس مس

خشکسازی گردید.

جذب شیمیایی هیدروژن با استفاده از دستگاه Micromeritics AutoChem II 2910 انجام گردید. حدود 40 mg از نمونه ابتدا در یک راکتور کوارتز تحت یک جریان هیدروژنی خالص در 550°C برای 2 ساعت از قبل عمل آوری گردید و بعد از آن با گاز آرگون دارای خلوص بالا پاکسازی گردید. بعد از آنکه نمونه تا درجه حرارت 50°C خنکسازی گردید، یک مخلوط $\text{H}_2\text{-Ar}$ با هیدروژن 5 vol\% H_2 به داخل راکتور وارد گردید. مصرف هیدروژن بوسیله یک وسیله شناساگر هدایت پذیری حرارتی TCD مانیتورینگ گردید. متوسط اندازه ذره نیکل پشتیبانی شده نیز براساس داده های جذب شیمیایی هیدروژن طبق متون علمی (فرانس 28) تخمین زده شد.

جدول 1- ترکیب و خصوصیات سوخت دیزلی با سولفور فوق العاده پایین یا ULSD

0.8374	جاذبه مخصوص
	تقطیر ($^{\circ}\text{C}$)
166	IBT
260	T50
346	FBP
49.7	عدد ستان (درجه بندی متور)
63.9	نقطه اشتعال یا نقطه فلاش ($^{\circ}\text{C}$)
2.5	ویسکوزیته در 40°C سانتیگراد (cSt)
-18	نقطه ریزش ($^{\circ}\text{C}$)
-12	نقطه ابری شدن ($^{\circ}\text{C}$)
6.9	هیدروکربن آروماتیک پلی سیکلیک (GC-SFC, wt%)
86.8	آنالیز عنصری
12.9	C (wt%)
12	H (wt%)
	N (wt%)
14.5	S (wt%)

2.3 ارزیابی عملکرد ADS در مواد جاذب سطحی

ارزیابی عملکرد ADS مواد جاذب سطحی در یک سیستم جذب سطحی جریان با بستر ثابت داری یک ستون فولاد ضدزنگ (به قطر 4.6mm و طول 150mm) اجرا گردید. حدود 0.8-1.1 g (بسته به تراکم بسته بندی ماده جاذب) از ماده جاذب خشک (قبل از احیا) به شکل یک ستون فولاد ضدزنگ بسته بندی گردید و بعد در

محل خود تحت جریان هیدروژن خالص در درجه حرارت 550 درجه سانتیگراد برای مدت 4 ساعت احیا گردید. وقتی درجه حرارت ستون به اندازه درجه حرارت اتاق تحت جریان هیدروژن کاهش یافت، ستون از سیستم جدا شده و به سرعت در آن بسته شده و درزگیری گردید. بعد از وزن کردن ستون در بسته برای تخمین وزن ماده جاذب رطوبتی مبتنی بر نیکل احیا شده از طریق تفاضل، این ستون مجدداً به سیستم متصل گردید تا تست ADS بعدی صورت گیرد. یک ULSD تجاری (با یک سوخت مدل) به داخل ستون از ته آن بوسیله یک پمپ HPLC وارد گردید. درجه حرارت جذب برای ارزیابی مواد جاذب به اندازه 220 درجه سانتیگراد تنظیم گردید، چون بهترین درجه حرارت برای ADS روی ماده های جاذب سطحی مبتنی بر نیکل حدود 200 تا 220 درجه سانتیگراد طبق مطالعات قبلی ما بوده است. سرعت ساعتی مایع یا LHSV به اندازه 4.8 h^{-1} در این تست استفاده گردید. سوخت برون ریز از بالای ستون به طور دوره ای در حواصل 15 تا 20 دقیقه برای آنالیز نمونه گیری گردید.

ULSD با میزان سولفور کل 14.5 ppmw که در این مطالعه استفاده گردید، از شرکت British Petroleum یا BP بوده است. ترکیب و خصوصیات ULSD در جدول 1 فهرست بندی شده است. یک سوخت مدل با 9.12 mmol/L از ماده 4,6 DMDBT (طبق 400 ppmw سولفور) و 9.12 mmol/L از ماده ان-تترادکان به شکل یک استاندارد داخلی در ان-دکان تهیه گردید و در این مطالعه برای تست استفاده شد تا محصولات هیدروکربنی حاصله از سولفورزدایی 4,6-DMDBT روی ماده جاذب سطحی با پایه نیکل تعیین گردد. مواد ان-دکان (به شکل بدون آب، $\geq 99\%$) 4,6-DMDBT با درجه خلوص 97 درصد و ان-تترادکان ($\geq 99\%$) از شرکت Sigma-Aldrich (شهر Allentown فیلادلفیای امریکا) خریداری شدند و بدون خلوص بیشتر همانطوری که دریافت گردیدند، استفاده شدند.

2.4 آنالیز ماده ULSD تصفیه شده و سوخت مدل

غلظت سولفور کل در نمونه های سوخت تصفیه شده با استفاده از دستگاه آنالیزر سولفور سری 9 هزار ANTEK آنالیز گردید. ترکیبات سولفور در سوخت های تصفیه شده و تصفیه نشده با استفاده از یک دستگاه کروماتوگراف گازی شرکت Hewlett-Packard مجهز به یک دستگاه شناساگر فتومتریک شعله پالس دار انتخابی سولفور یا

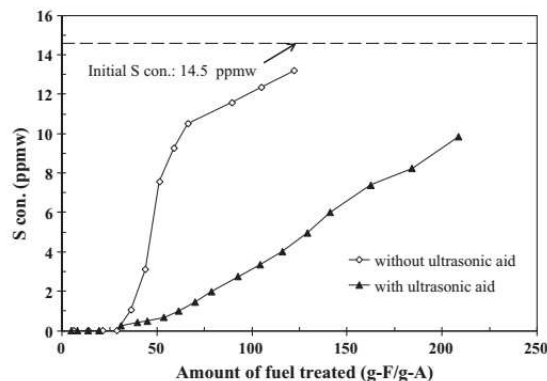
GC-PFPD آنالیز گردیدند. یک دستگاه کروماتوگراف گازی سری دوم 5890 شرکت Hewlett-Packard با یک ستون مویرگی (Restek, XTI-5)، با 5 درصد باند، به ابعاد 30 متر در قطر 0.25mm و ضخامت ورقه 0.25 μ m) و یک تزریق کننده حالت جداگانه (نسبت 100 به 1) با یک هلیوم با خلوص فوق العاده بالا به شکل یک گاز حامل استفاده گردید. درجه حرارت اجاق در ابتدا به اندازه 120 درجه سانتیگراد تنظیم گردید و فوراً در درجه حرارت 6 درجه سانتیگراد در دقیقه تا 170 درجه سانتیگراد صعود کرد و بعد از آن یک صعود به اندازه 20 درجه سانتیگراد در دقیقه از 170 تا 290 درجه سانتیگراد صورت گرفت و در 290 درجه سانتیگراد برای 5 دقیقه باقی ماند. حجم نمونه تزریق برابر با 1 μ L بود. درجه حرارت هردو دستگاه تزریق کننده و شناساگر در آنالیز GC-PFPD به اندازه 290 درجه سانتیگراد نگه داشته شد. شناسایی ترکیبات سولفور با مقایسه زمانهای احتباس نسبی با زمانهای گزارش شده در متون (رفرانس 29 و 30)، انجام شد.

شناسایی محصولات هیدروکربنی از سولفورزدایی سوخت مدل روی ماده جاذب سطحی با پایه نیکلی بوسیله ترکیب آنالیزهای طیف سنجی جرم-کروماتوگرافی گازی (GC-MS) و مقایسه زمانهای احتباس با برخی زمانهای نمونه های هیدروکربن استاندارد نظیر 3-متیل بی فنیل (3-MBP)، 3,3'-دی متیل بی فنیل (3,3'-DMBP) و 3,4'-دی متیل بی فنیل (3,4'-DMBP) صورت گرفته است. دستگاه آنالیزور GC-MS شامل یک دستگاه کروماتوگراف گازی GC-17A از شرکت Shimadzu بود که با یک طیف سنج جرمی مدل Shimadzu QP-5000 همراه بود. دستگاه کروماتوگراف گازی با یک ستون مویرگی سیلیکاتی جوش خورده (Rxi-5ms)، به ابعاد 30 متر در قطر 0.25 mm و ضخامت ورقه 0.25 μ m) که از شرکت Restek خریداری شده بود، سوار گردید. گاز هلیوم با خلوص فوق العاده بالا به عنوان یک گاز حامل با سرعت جریانی برابر با 1 ml/min استفاده گردید. کمیت سنجی محصولات هیدروکربنی با استفاده از کروماتوگرافی گازی شرکت Hewlett-Packard مجهز به یک دستگاه شناساگر یونیزاسیون شعله یا FID و با همان ستون مویرگی با آن-تترادکان به عنوان یک استاندارد داخلی اجرا گردید.

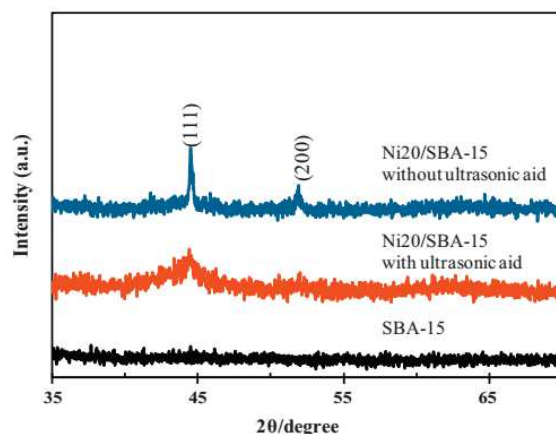
3-نتایج و بحث

3.1 اثر وسیله فراصوتی روی تهیه ماده جاذب سطحی

ماده های جاذب سطحی با نیکل 20wt% روی (Ni20/SBA-15) با روش IWI با و بدون وسیله فراصوتی تهیه گردیدند. عملکردهای جذب سطحی دو ماده جاذب سطحی تهیه شده Ni20/SBA-15 برای سولفورزدایی ULSD در درجه حرارت 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} ی LHSV در سیستم با جریان بستر ثابت ارزیابی گردیدند. منحنی های نفوذی ULSD روی دو ماده جاذب سطحی Ni20/SBA-15 در شکل 1 نشان داده شده است. ظرفیت نفوذی Ni20/SBA-15 که با روش IWI بدون وسیله اولتراسونیک تهیه گردیده است تنها برابر با 0.43 mg-S/g-sorb در یک سطح سولفور نفوذی به اندازه 1 ppmw بوده است. این ظرفیت اندازه گیری شده مشابه با مال (بهترین ماده جاذب سطحی 0.47 mg-S/g-sorb) Ni/SBA-15 بوده که در مقاله Park و همکارانش برای سولفورزدایی یک ULSD دارای 11.7 ppmw سولفور گزارش داده شده است. شکل های دو منحنی نفوذی نیز مشابه بوده اند. ظرفیت نفوذی Ni20/SBA-15 که با روش IWI و با وسیله فراصوتی تهیه گردیده است به میزان 0.98 mg-S/g-sorb افزایش یافت، که حدود دو برابر بالاتر از مال Ni20/SBA-15 بدون وسیله فراصوتی و مال Ni/SBA-15 تهیه شده توسط مقاله Park و همکارانش (رفرانس 16) بوده است. برای درک اینکه چرا روش تهیه با وسیله فراصوتی عملکرد سولفورزدایی Ni20/SBA-15 را بهبود داده است، دو ماده جاذب سطحی Ni20/SBA-15 تهیه شده با و بدون وسیله فراصوتی بوسیله اشعه XRD تعیین مشخصات گردیدند. الگوهای XRD در دو نمونه در شکل 2 در مقایسه با مال SBA-15 نشان داده شده است.



شکل 1- منحنی های نفوذی ULSD با ماده های جاذب سطحی Ni20/SBA-15 که با و بدون وسیله فراصوتی تهیه شده است. شرایط جذب: 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} ی LHSV.

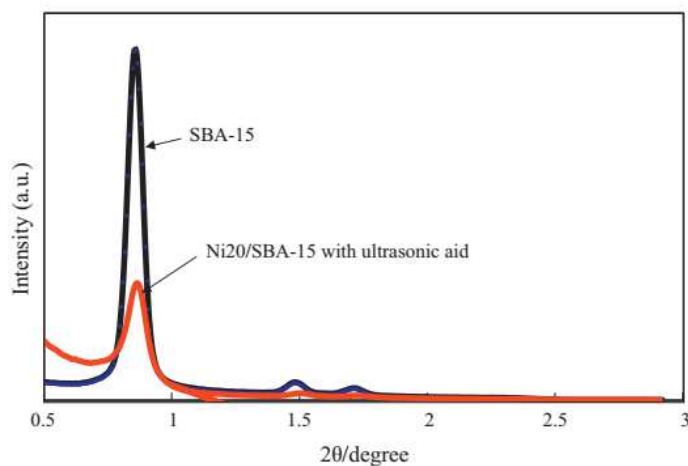


شکل 2- الگوهای XRD ی SBA-15 و ماده های جاذب سطحی احیا شده Ni₂O₃/SBA-15 که با روش IWI با و بدون وسیله فراصوتی تهیه شده است.

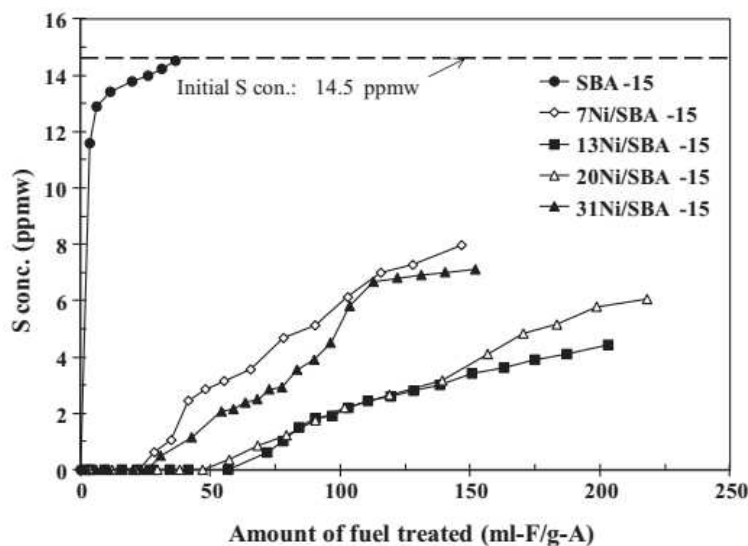
پیک های XRD برای نیکل متالیک در Ni₂O₃/SBA-15 که با وسیله فراصوتی تهیه شدند، خیلی عریضتر از مال Ni₂O₃/SBA-15 بدون وسیله فراصوتی بودند، هر چند این دو نمونه بارگذاری نیکل یکسانی داشتند. اندازه ذره کریستالیت های نیکل که طبق الگوهای XRD تخمین زده شده است برابر با 3.3nm برای نمونه با وسیله اولتراسونیک و 96nm برای نمونه بدون وسیله اولتراسونیک بوده است. دو نمونه Ni₂O₃/SBA-15 باز بوسیله جذب شیمیایی هیدروژن تعیین مشخصات گردید. نتایج نشان داده است که نیکل سطحی در Ni₂O₃/SBA-15 بدون وسیله فراصوتی تنها برابر با 0.0155mmol/g بوده است، ولی در Ni₂O₃/SBA-15 با وسیله فراصوتی برابر با 0.0305 mmol/g بوده است. هم نتایج XRD و هم نتایج جذب شیمیایی H₂ نشان می دهد که روش IWI با وسیله فراصوتی می تواند تا حد معنی داری پراکنش نیکل را روی سطح متخلخل SBA-15 بهبود دهد. در نتیجه، عملکرد سولفورزدایی Ni₂O₃/SBA-15 تا حد قابل توجهی بهبود یافت. در نتیجه، کلیه ماده های جاذب سطحی نیکل با حایل الک مولکولی متخلخل که در ذیل گزارش شده بود، بوسیله روش IWI با وسیله فراصوتی تهیه گردید.

بعلاوه، الگوهای XRD در SBA-15 سنتز شده و Ni₂O₃/SBA-15 با وسیله فراصوتی در ناحیه با زاویه پایین نیز بنا به شکل 3 اندازه گیری گردید. الگوهای XRD تایید می کند که نمونه سنتز شده واقعا SBA-15 می باشد. در مقایسه الگوهای XRD ی SBA-15 و Ni₂O₃/SBA-15 با وسیله فراصوتی، شدت سیگنال SBA-15 در Ni₂O₃/SBA-15 ضعیف تر از مال نمونه SBA-15 سنتز شده می باشد که مبین آن است که نیکل بارگذاری

شده داخل کانالهای SBA-15 بوده است که هماهنگ با اندازه ذره تخمین زده شده (3.3 nm) کریستالیت نیکل در Ni20/SBA-15 می باشد.



شکل 3-الگوهای XRD ی مواد SBA-15 سنتز شده و Ni20/SBA-15 سنتز شده و Ni20/SBA-15 احیا شده تهیه شده با وسیله فراصوتی در ناحیه ای دارای زاویه کم



شکل 4-منحنی های نفوذی ULSD با ماده های جاذب سطحی Ni/SBA-15 با بارگذاری مختلف نیکل. شرایط جذب: 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} ی LHSV. 3.2 اثر مقدار بارگذاری نیکل روی عملکرد سولفورزدایی

برای بررسی اثر مقدار بارگذاری نیکل روی عملکرد سولفورزدایی، چهار ماده جاذب سطحی Ni/SBA-15 با مقادیر بارگذاری نیکل مختلف به اندازه 7 و 13 و 20 و 31 wt% با استفاده از روش IWI با وسیله فراصوتی تهیه گردیدند. عملکرد ADS در چهار ماده جاذب Ni/SBA-15 و نیز SBA-15 برای ULSD در سیستم جذب جریان در درجه حرارت 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} ی LHSV ارزیابی گردید. منحنی های نفوذی در شکل 4 نشان داده شده است. SBA-15 تقریباً هیچ گونه ظرفیتی را برای سولفور در مقایسه با ماده های جاذب سطحی Ni/SBA-15 نشان نمی دهد، که نشان دهنده آن است که نیکل یک مولفه کلیدی است که مستقیماً با ترکیبات سولفور تعامل دارد. همانگونه که می توان از شکل 4 مشاهده نمود، ظرفیتهای جذب ماده های جاذب سطحی Ni7/SBA-15 و Ni31/SBA-15 خیلی کمتر از مال ماده های جاذب سطحی Ni20/SBA-15 و Ni13/SBA-15 در سطح سولفور نفوذی به اندازه 1 ppmw بوده است.

ظرفیت ADS برای ماده های جاذب سطحی به ترتیب ذیل افزایش یافته است:

$$\text{SBA-15} \ll \text{Ni7/SBA-15} < \text{Ni31/SBA-15} < \text{Ni13/SBA-15} \approx \text{Ni20/SBA-15}$$

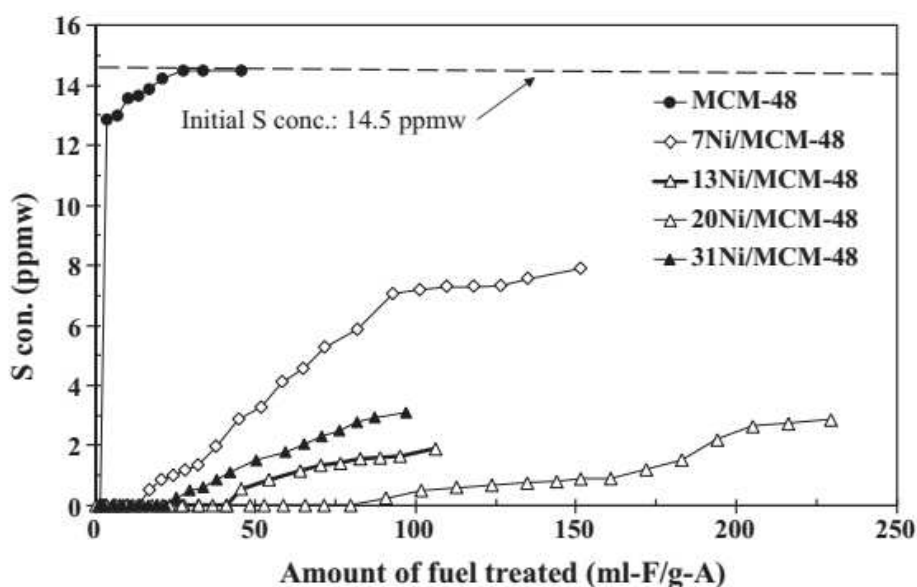
ظرفیتهای نفوذی چهار Ni/SBA-15 و نیز SBA-15 تخمین زده شده و مقادیر آن در جدول 2 به فهرست درآمده است. ظرفیت ADS در Ni20/SBA-15 و Ni13/SBA-15 برابر با 1.00 و 0.98 mg-S/g- sorb بوده است که به طور معنی داری بالاتر از بقیه می باشد.

ماده های جاذب نیکل با حایل MCM-48 با مقدار بارگذاری نیکل به اندازه 7 و 13 و 20 و 31 wt% با استفاده از روش IWI با وسیله فراصوتی تهیه گردید. عملکردهای جذب سطحی آنها برای سولفورزدایی ULSD در سیستم جذب سطحی جریانی در درجه حرارت 220 درجه سانتیگراد و با 4.8 h^{-1} ی LHSV ارزیابی گردیدند. منحنی های نفوذی برای چهار ماده جاذب Ni/MCM-48 در شکل 5 نشان داده شده است. ظرفیتهای نفوذی مربوطه برای چهار ماده جاذب Ni/MCM-48 در یک سطح سولفور نفوذی به اندازه 1 ppmw نیز در جدول 2 به فهرست درآمده است.

جدول 2- ظرفیتهای نفوذی اندازه گیری شده ماده جاذب سطحی در 220 درجه سانتیگراد و یک سطح سولفور

نفوذی به اندازه 1 ppmw

ماده جاذب سطحی	ظرفیتهای نفوذی	
	Mg-S/g-sorb	Mg-S/ml-sorb
SBA-15	0.01	0.001
Ni7/SBA-15	0.47	0.056
Ni13/SBA-15	1.00	0.120
Ni20/SBA-15	0.98	0.118
Ni31/SBA-15	0.60	0.072
MCM-48	0.02	0.004
Ni7/MCM-48	0.32	0.106
Ni13/MCM-48	0.82	0.271
Ni20/MCM-48	2.10	0.693
Ni31/MCM-48	0.55	0.182
Raney Nickel	0.19	0.352
Ni55/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.41	0.314



شکل 5- منحنی های نفوذی ULSD با ماده های جاذب سطحی Ni/MCM-48 با بارگذاری مختلف نیکل.

شرایط جذب: 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} ی LHSV.

Ni7/MCM-48، Ni13/MCM-48 و Ni31/MCM-48 ظرفیت نفوذی مشابه با Ni/SBA-15 را با همان

بارگذاری نیکل نشان داده اند. جالب اینست که، مشخص گردید Ni20/MCM-48 بالاترین ظرفیت نفوذی را

به اندازه 2.1 mg-S/g-sorb در میان مواد جاذب سطحی تهیه شده در این مطالعه ارائه داده است، که بالاتر از

Ni13/SBA-15 می باشد که بهترین ماده جاذب سطحی Ni/SBA-15 بوده که در این مطالعه با یک فاکتور 2

بدست آمده است. این روند هماهنگ با یافته مقاله Park و همکارانش برای Ni/SBA-15 و Ni/KIT-6 می

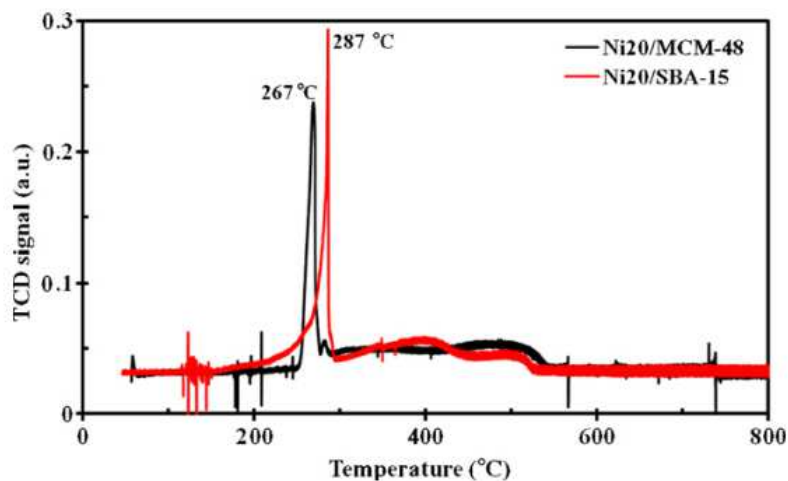
باشد. به نظر می رسد که افزایش مداوم در بارگذاری نیکل می تواند باعث تجمع ذرات نیکل کنار هم و افزایش

اندازه کریستالیت نیکل شود و با اینحساب منجر به کاهش اتم های نیکل سطحی فعال گردد. باید خاطر نشان کرد که بهترین مقدار بارگذاری نیکل در این مطالعه برابر با 13-20wt% برای SBA-15 و 20wt% برای MCM-48 می باشد، در حالیکه بهترین مقدار بارگذاری نیکل در این مطالعه توسط Park و همکارانش برابر 30wt% برای هم SBA-15 و هم KIT-6 بوده است. مطالعه کنونی که از سوخت دیزلی متفاوت و روش متفاوت تهیه ماده جاذب سطحی استفاده کرده است، می تواند دلایل احتمالی باشد. تحقیق بیشتری برای روشن نمودن این مسئله لازم می باشد.

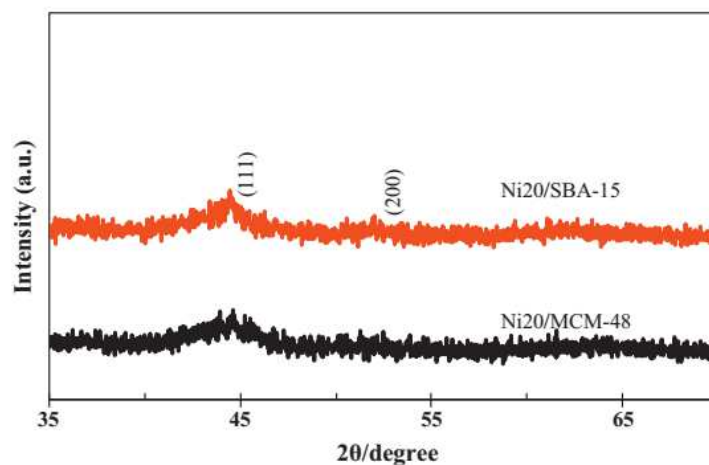
3.3 اثر مواد حایل

در مقایسه عملکرد سولفورزدایی Ni20/MCM-48 و Ni20/SBA-15 که در این مطالعه آماده گردیده است، ظرفیت نفوذی اولی حدود 2 برابر بیشتر از مال دومی است، هر چند هر دو ماده جاذب دارای بارگذاری نیکل یکسانی بوده اند. این امر نشان می دهد که حایل ها دارای اثری قوی روی عملکرد ADS ماده های جاذب با پایه نیکل می باشند. برای روشن سازی اینکه آیا شرایط احیای 550 درجه سانتیگراد برای 4 ساعت در یک جریان هیدروژنی خالص به قدر کافی خوب هست که همه نیکل ماده های جاذب سطحی را احیا کند یا خیر، TPR نمونه های خشک Ni20/MCM-48 و Ni20/SBA-15 اجرا گردید، نمایه های بدست آمده TPR در شکل 6 نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که هر دو Ni20/MCM-48 و Ni20/SBA-15 می تواند کاملا در 550 درجه سانتیگراد احیا شود. درجه حرارت پیک نمونه Ni20/MCM-48 برای احیای اکثریت نیکل در آن پایین تر از Ni20/SBA-15 تا حدود 20 درجه سانتیگراد می باشد که نشان می دهد اولی احیای آسانتری نسبت به دومی دارد و احتمالا به اندازه ذره کوچکتری منجر می شود.

الگوی XRD ی Ni20/MCM-48 در شکل 7 در مقایسه با مال Ni20/SBA-15 نشان داده شده است. پیک برای نیکل (1 1 1) در Ni20/MCM-48 وسیعتر از Ni20/SBA-15 می باشد. طبق الگوهای XRD، اندازه کریستال نیکل تخمین زده شده برای اولی برابر با 2.4nm و برای دومی برابر با 3.3nm می باشد (جدول 3). روشن است که اندازه ذره کریستالیت های نیکل در Ni20/MCM-48 به طور معنی داری کمتر از مال Ni20/SBA-15 می باشد.



شکل 6-نمایه های TPR در نمونه های Ni20/SBA-15 و Ni20/SBA-48 قبل از احیا



شکل 7-الگوهای XRD ی Ni20/SBA-15 احیا شده و ماده جاذب سطحی Ni20/MCM-48 احیا شده که با IWI و وسیله فراصوتی تهیه شده است.

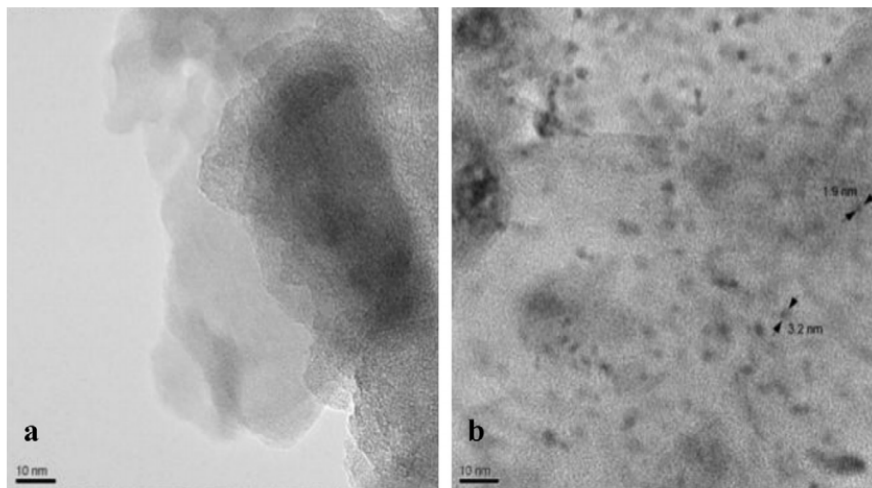
تعیین مشخصات بیشتر این دو نمونه با جذب شیمیایی هیدروژن نشان می دهد که پراکنش نیکل در Ni20/MCM-48 حدود 35 درصد می باشد، که به طور معنی داری بالاتر از 21 درصد در Ni20/SBA-15 می باشد. اندازه ذره نیکل نیز براساس داده های جذب شیمیایی هیدروژن تخمین زده شده است. اندازه ذره نیکل تخمین زده شده برابر با 2.7 و 4.7 nm برای به ترتیب Ni20/MCM-48 و Ni20/SBA-15 بوده است که هماهنگ با نتایج حاصله از الگوهای XRD و نمایه های TPR می باشد. نتایج حاصله از XRD و جذب شیمیایی هیدروژن نشان می دهد که MCM-48 پراکنش بهتری از نیکل را نسبت به SBA-15 دارد، هر چند مقادیر تخمین زده شده از جذب شیمیایی هیدروژن اندکی بالاتر از مال XRD است (جدول 3). مقایسه

Ni20/SBA-15 و Ni20/MCM-48 نشان می دهد که ساختار ماده حایل یک نقش مهمی را در تعیین عملکرد ADS در ماده های جاذب سطحی براساس نیکل ایفا می کند.

MCM-48 و Ni20/MCM-48 نیز با دستگاه TEM تعیین مشخصات گردیدند. تصاویر TEM در شکل 8 نشان داده شده است. شکل 8a تایید کننده ساختار شبکه منشعب سه بعدی MCM-48 سنتز شده می باشد. شکل 8b نشان دهنده توزیع یکنواخت ذرات نیکل با یک اندازه ذره متوسط حدود 2.5nm در Ni20/MCM-48 می باشد که هماهنگ با اندازه کریستال (2.4 nm) براساس آنالیز XRD می باشد. چون اندازه منفذ متوسط MCM-48 حول 2.7 nm بوده است (جدول 4)، اکثریت ذرات نیکلی باید در کانالهای MCM-48 باشد که منجر به پراکنش بالای نیکل روی سطح MCM-48 می گردد.

جدول 3-اندازه ذره فلزی تخمین زده شده براساس XRD، جذب شیمیایی هیدروژن و آنالیزهای TEM.

	اندازه ذره فلزی XRD (نانومتر)	اندازه ذره فلزی جذب شیمیایی هیدروژن (نانومتر)	اندازه ذره فلزی TEM (نانومتر)
Ni20/SBA-15	3.3	4.7	2.5
Ni20/MCM-48	2.4	2.7	



شکل 8-تصاویر TEM ی MCM-48 (a) و Ni20/MCM-48 (b).

ساختار منفذ سه بعدی ، اندازه منفذ کمتر و مساحت سطح بیشتر MCM-48 بنا به جدول 4، می تواند دلایلی باشد در این باره که چرا عملکرد Ni20/MCM-48 خیلی بهتر از مال Ni20/SBA-15 می باشد، که در آن SBA-15 دارای ساختار منفذ تک بعدی می باشد.

3.4 مقایسه عملکرد ADS ماده های جاذب سطحی با پایه نیکل مختلف

برای مقایسه، عملکرد ADS یک نیکل Raney تجاری (Raney 2800 از شرکت Aldrich) و یک

$\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ با بارگذاری نیکل به اندازه 55wt% ($\text{Ni55/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) نیز در همان شرایط

ارزیابی گردید. منحنی های نفوذی نیکل Raney و $\text{Ni55/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ در مقایسه با مال

Ni20/SBA-15 و Ni20/MCM-48 در شکل 9 نشان داده شده است. ظرفیتهای نفوذی اندازه گیری

شده نیکل Raney و $\text{Ni55/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ نیز در جدول 2 فهرست گردیده است. ظرفیت نفوذی براساس

وزن ماده جاذب سطحی به ترتیب ذیل افزایش می یابد.

$\text{Raney Nickel (0.19 mg-S/g-sorb)} < \text{Ni55/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ (0.41 mg-S/g-sorb)} < \text{Ni20/SBA-15 (0.98 mg-S/g)} < \text{Ni20/MCM-48 (2.1 mg-S/g)}$

Ni20/MCM-48 بالاترین ظرفیت نفوذی را بدست می دهد. اگر نتایج براساس حجم ماده جاذب مقایسه

می شد، ترتیب ظرفیت نفوذی به ترتیب ذیل تغییر می کند،

$\text{Ni20/SBA-15 (0.12 mg-S/ml-sorb)} < \text{Ni55/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ (0.32 mg-S/ml-sorb)} < \text{Raney Nickel (0.35 mg-S/ml-sorb)} < \text{Ni20/MCM-48 (0.69 mg-S/ml-sorb)}$

چون تراکم بسته بندی ماده های جاذب کاملاً متفاوت است. براساس حجم ماده جاذب عملکرد سولفورزدایی

Ni20/MCM-48 همچنان در میان آنها بهترین جذب سطحی را دارد. طبق مطالعه کنونی، هر کیلوگرم از

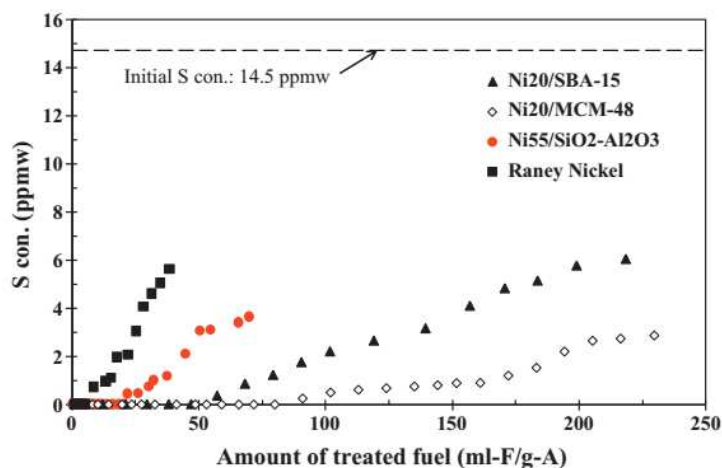
Ni20/MCM-48 قادر به عمل آوری 170L از ULSD تجاری با محتوای سولفور 14.5ppmw به کمتر

از 1 ppmw در خروجی می باشد. ظرفیت مبتنی بر وزن Ni20/MCM-48 که در این مطالعه بوجود

آمده است بالاتر از ماده جاذب با پایه نیکل پیشرفته می باشد که در مقاله Park و همکارانش در فرانس 16 با

فاکتور بیش از 4 گزارش شده است، که به طور معنی داری عملکرد ماده های جاذب نیکل با حایل الک مولکولی

متخلخل را برای ADSی ULSD بهبود داده است.



شکل 9-منحنی های نفوذی ULSD روی Ni55/SiO₂-Al₂O₃، Ni20/MCM-48، Ni20/SBA-15 و

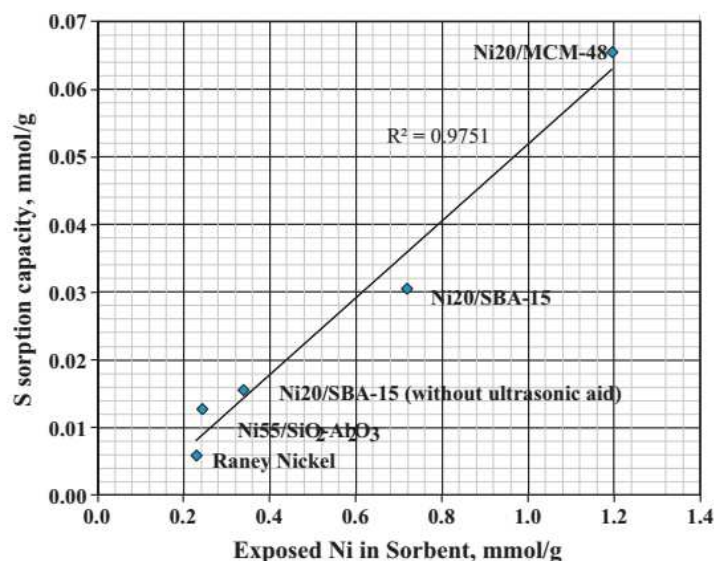
نیکل Raney. شرایط جذب: 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} LHSV.

برای روشن سازی بیشتر این مسئله که چرا Ni20/MCM-48 عملکرد بسیار بهتر ADS را نسبت به سایرین نشان داده است، جذب شیمیایی هیدروژن روی ماده های جاذب برای اندازه گیری اتم های نیکل در معرض در ماده های جاذب اجرا گردیده است. با این فرض که هر اتم نیکل در معرض باعث جذب شیمیایی یک اتم هیدروژن می شود، با اینحساب تعداد کل اتم های نیکل در معرض با جذب شیمیایی هیدروژن تخمین زده شده است. ظرفیت نفوذی ADS ماده های جاذب به عنوان تابعی از کل تعداد اتم های نیکل در معرض در ماده های جاذب در شکل 10 نشان داده شده است. این شکل به وضوح نشان می دهد که ظرفیت نفوذی ADS با افزایش تعداد کل اتم های نیکل در معرض افزایش می یابد.

جدول 4-خصوصیت متخلخل ماده های جاذب سطحی با پایه نیکل و مواد حایل اولیه براساس جذب-دفع

سطحی نیتروژن در درجه حرارت 196- درجه سانتیگراد

Sample	Surface area (m ² /g)	Total pore vol. (cm ³ /g)	Micro-pore vol. (cm ³ /g)	Meso-pore vol. (cm ³ /g)	Pore size (nm)
MCM-48	1308	0.91	0.39	0.52	2.7
Ni20/MCM-48	503	0.32	0.16	0.16	2.6
SBA-15	889	1.24	0.36	0.88	6.4
Ni20/SBA-15	260	0.36	0.10	0.26	5.5
Raney Nickel	33	0.12	0.01	0.11	14.4
Ni55/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	157	-	-	-	-



شکل 10- ظرفیت نفوذی ADS ماده های جاذب سطحی به عنوان تابع یک تعداد کل اتم های نیکل در معرض در ماده های جاذب سطحی

نتایج نشان داده است که تعداد زیادی از اتم های نیکل در معرض در Ni20/MCM-48 به دلیل پراکنش بالای نیکل روی MCM-48 منجر به ظرفیت نفوذی بالای Ni20/MCM-48 می شوند. داده های همبستگی نیز حاکی از آنست که هر مولکول حاوی سولفور تقریباً روی بیست اتم نیکل در معرض جذب سطحی می شود. این مقدار خیلی پایین تر از استیوکیومتری (از 0.48 تا 1.09 برای وجوه کریستالی مختلف نیکل می باشد) اتم های S به ازای هر اتم نیکل در معرض می باشد وقتی که سطح نیکل اشباع از سولفور شود، که نشان میدهد که اکثریات اتم های نیکل در معرض بعد از نفوذ بدون واکنش برجای می مانند که باز در بخش ذیل مورد بحث بیشتر قرار خواهد گرفت.

3.5 انتخاب پذیری جذب سطحی و مکانیسم آن

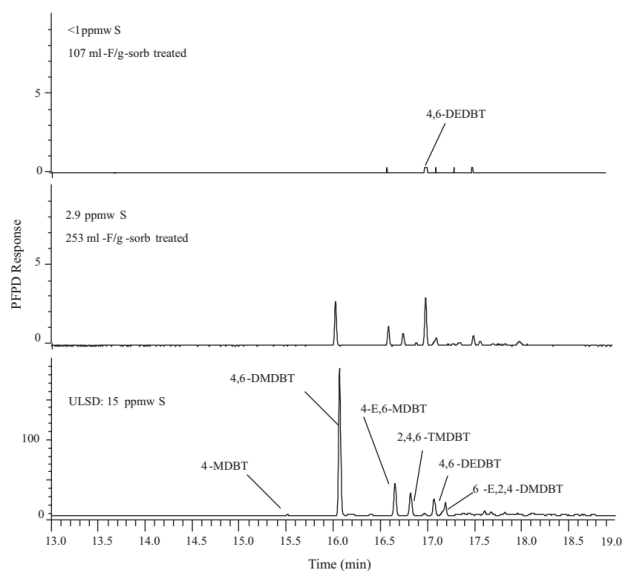
اطلاعات نسبتاً اندکی راجع به انتخاب پذیری جذب سطحی و مکانیسم آن روی مواد جاذب سطحی با پایه نیکلی وجود دارد، هر چند مواد جاذب سطحی با پایه نیکلی برای ADS سوخت های هیدروکربنی مایع گزارش شده اند. برای روشن سازی انتخاب پذیری سولفورزایی در Ni20/MCM-48 برای انواع ترکیبات سولفور در ULSD، اولیه و ULSD تصفیه شده روی Ni20/MCM-48 بوسیله دستگاه GC-PFPD آنالیز گردید، و ترکیبات سولفور در آنها با مقایسه زمانهای احتباس نسبی با زمانهایی که در متون (رفرانس های 29 و 30)

گزارش گردیده است، شناسایی گردید. کروماتوگرام های GC-PFPD ی ULSD اولیه و ULSD عمل آوری شده با پیک های تخصیص یافته در شکل 11 نشان داده شده است. ترکیبات سولفور عمده در ULSD با سولفور به میزان 14.5 ppmw عبارت است از DBT های الکیل با دو جانشین الکیل به ترتیب در موقعیت های 4 و 6، نظیر 4,6-DMDBT ، 4-اتیل، 6-متیل دی بنزوتیوفن (4-E,6-MDBT)، 2و4و6-تری متیل دی بنزوتیوفن (2,4,6-TMDBT)، 4و6-دی اتیل دی بنزوتیوفن (4,6-DEDBT) و 6-اتیل، 2و4-متیل دی بنزوتیوفن (6-E,2,4-DMDBT). این نوع ترکیبات سولفور بنا به گزارش ترکیبات سولفور عمده سرسخت در گازوئیل می باشند و با این حساب، در ULSD تجاری باقی مانده است.

این امر را می توان از روی کروماتوگراف GC-PFPD (شکل 11) در سوخت تصفیه شده مربوط به نمونه جمع آوری شده در 107 ml-fuel/g-sorb مشاهده کرد، اولین ترکیب سولفور نفوذی عبارت بود از 4,6-DEDBT با مقایسه مساحت پیک GC-PFPD در ترکیبات سولفور در سوخت های تصفیه شده و اولیه، به نظر می رسد که انتخاب پذیری سولفورزدایی Ni20/MCM-48 به ترتیب ذیل کاهش می یابد:

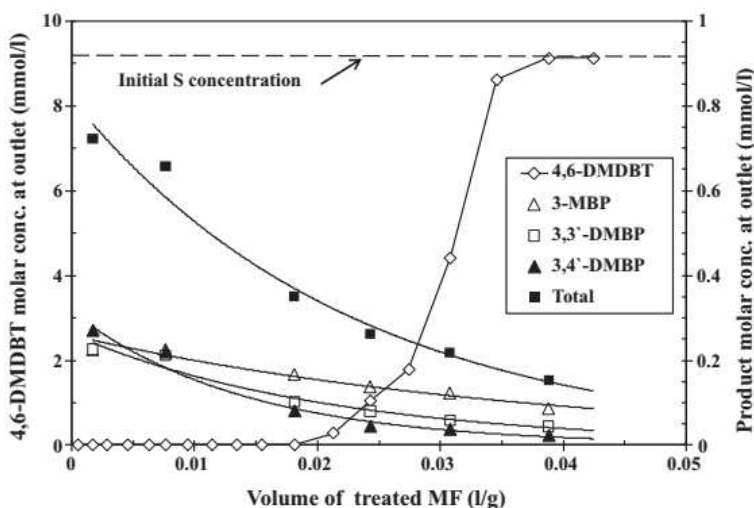


این امر نشان می دهد که انتخاب پذیری سولفورزدایی نه تنها به عدد جانشین های الکیل در موقعیت های 4 و 6 بستگی دارد بلکه به اندازه جانشین های الکیل در موقعیت های 4 و 6 هم بستگی دارد.



شکل 11- کروماتوگراف های GC-PFPD در ULSD اولیه و نمونه های ULSD سولفورزدایی شده روی

Ni20/MCM-48 در 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} LHSV



شکل 12- غلظت‌های مولار محصولات تشکیل شده و ماده واکنشی 4,6-DMDBT به عنوان تابع حجم جریان

خروجی
پایین ترین انتخاب پذیری برای 4,6-DEDDBT در میان کلیه ترکیبات سولفور در ULSD می تواند به دو تا از بزرگترین جانشین های الکیل (گروه های اتیل) در موقعیت های به ترتیب 4 و 6 نسبت داده شود. این یافته قویا حاکی از آنست که جذب سطحی ترکیبات سولفور روی ماده های جاذب سطحی میتنی بر نیکل مستقیما از طریق تعامل بین اتم سولفور در DBT های الکیل و اتم نیکل در معرض می باشد و هم عدد و هم اندازه جانشین های الکیل در موقعیت های 4 و 6 یک ممانعت فضایی قوی نسبت به چنین تعاملی دارند. این ممانعت فضایی باعث افزایش فاصله واکنش میان اتم گوگرد و جایگاه های نیکل می شود و منجر به واکنش ضعیف تری می گردد. در نتیجه، تنها اتم های نیکل در معرض بیشتری، مانند آنهایی که در لبه ها و گوشه ها می باشند، می تواند قادر به تعامل با سولفور شود که منجر به انتخاب پذیری پایین تر ماده های جاذب سطحی با پایه نیکل برای DBT ها با ممانعت فضایی الکیل قوی تری می شود.

برای درک بیشتر اینکه چگونه DBT های الکیل با دو جانشین الکیل در موقعیت های 4 و 6 از ULSD حذف می شوند، ADS یک سوخت مدل با 9.12 mmol/l در 4,6-DMDBT در آن-دکان روی

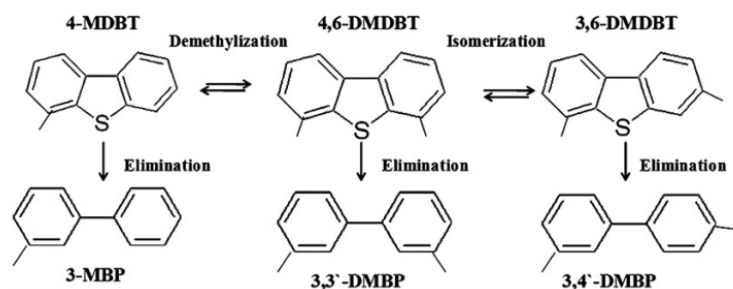
در Ni20/MCM-48 در 220 درجه سانتیگراد و 4.8 h^{-1} LHSV در سیستم جریان با بستر ثابت اجرا

گردید. محصولات تشکیل شده با ترکیب آنالیزهای GC-MS و مقایسه با نمونه های استاندارد شناسایی گردید، و با آنالیز GC-FID کمیت سنجی شد. محصولات عمده شناسایی شده در جریان خروجی عبارت بودند از 3-MBP و 3,3'-DMBP و 3,4'-DMBP. غلظت های مولار محصولات تشکیل شده و ماده واکنشی 4,6-DMDBT به عنوان تابعی از حجم جریان خروجی در شکل 12 نشان داده شده است. هیچ ترکیبات سولفوری شناسایی نگردید وقتی که حجم جریان خروجی کمتر از 0.0195 l/g-sorb بوده است. ظرفیت نفوذی برای 4,6-DMDBT حدود 0.18 mmol-S/g-sorb (یا 5.8 mg-S/g-sorb) بود، و ظرفیت اشباع حدود 0.28 mmol-S/g-sorb (یا 9.0 mg-S/g-sorb) بوده است. غلظت مولار کل بی فنیل های الکیل کمتر از 0.8 mmol/l بوده است، که خیلی پایین تر از غلظت مولار 4,6-DMDBT در سوخت اولیه می باشد (9.12 mmol/l). در مقایسه عدد مولار کل بی فنیل های الکیل در جریان خروجی و عدد مولار سولفور جذب شده کل، مشخص گردیده که عدد مولار کل بی فنیل های الکیل در جریان خروجی تنها 5.9 درصد عدد مولار سولفور جذب سطحی شده کل می باشد که نشان می دهد حدود 94 درصد از مولکولهای حذف شده 4,6-DMDBT یا حدواسطهای هیدروکربنی تشکیل شده از آنها همچنان روی سطح نیکل باقی مانده است. این مقدار بالاتر از مال ADS (33 درصد) بنزوتیوفن روی ماده جاذب سطحی با پایه نیکل حتی در 25 درجه سانتیگراد می باشد که قبلا توسط Ma و همکارانش گزارش شده بود. نیز متفاوت از نتایج مشاهده شده توسط Hu و همکارانش می باشد که دریافتند که مولکولهای تیوفن قویا با نیکل فلزی روی سطح نیکل Raney در منهای 100 درجه سانتیگراد واکنش داده بودند و تشکیل سولفیدهای نیکل سطحی داده و همه بخش هیدروکربنی را در 220 درجه سانتیگراد آزاد کرده بودند. یک دلیل احتمالی می تواند این باشد که هیچ ممانعت فضایی جانشین های الکیلی در تیوفن و بنزوتیوفن باعث واکنش شیمیایی قوی بین سولفور و نیکل در معرض نمی شود که این کار باعث تسهیل قطع پیوند S-C و بعد رهایی هیدروکربن مربوطه می گردد. نتایج مبین آنست که دو جانشین متیل در موقعیت های 4 و 6 باعث ضعیف شدن قابل توجه تعامل میان اتم سولفور و اتم های نیکل در معرض می شود، که منجر به تقلیل معنی دار قطع پیوند S-C می گردد. در نتیجه، مولکولهای 4,6-DMDBT و یا حدواسطهای هیدروکربنی با جذب سطحی روی سطح نیکل در معرض، باعث پوشش سطح نیکل و مسدودسازی

راه تماس مولکولهای نتیجه شده 4,6-DMDBT با سطح نیکل می شود که منجر به نسبت مولار پایین سولفور به نیکل در معرض می شود یعنی همانطور که در بخش قبلی اشاره گردید.

حضور 3-MBP و 3,3'-DMBP و 3,4'-DMBP در محصولات مبین آنست که اتم سولفور در 4,6-DMDBT می تواند با سه مسیر حذف شود (شکل 13): حذف S مستقیم (DE) از 4,6-DMDBT ایزومریزاسیون 4,6-DMDBT برای تشکیل 3,6-DMDBT که بعد از آن حذف S از 3,6-DMDBT یا IFE در پی است و دمتیلاسیون 4,6-DMDBT برای تشکیل 4-MDBT که بعد از آن حذف S از 4-MDBT یا DFE در پی می باشد. غلظت مشابه 3-MBP و 3,3'-DMBP و 3,4'-DMBP که در جریان برون ریز شناسایی گردیده است، هنگامی که حجم عمل آوری شده سوخت مدل کمتر از 0.01 l/g باشد نشان می دهد که میزان واکنش برای سه مسیر در این فاصله زمانی مشابه بوده است. بعد از عبور دادن 0.01 l/g حجم عمل آوری شده، غلظت 3-MDBT به طور معنی داری بالاتر از سایرین می باشد که حاکی از آنست که واکنش سطحی از طریق DFE غلبه می یابد.

با ترکیب نتایج حاصل از انتخاب پذیری ADS در Ni20/MCM-48 برای ترکیبات سولفور مختلف در ULSD و ADS در 4,6-DMDBT روی Ni20/MCM-48، روشن است که ترکیبات سولفور ابتدا روی سطح ماده جاذب سطحی به طور مستقیم از طریق واکنش اتم سولفور در ترکیبات با نیکل در معرض، دچار جذب سطحی شده و بعد تنها بخش کوچکی از ترکیبات سولفور جذب سطحی شده (تقریباً 6 درصد) با نیکل سطحی از طریق مسیره های DE، IFE و DFE بیشتر واکنش می دهد تا اتم سولفور از طریق هیدروژنولیز حذف گردد و سولفید نیکل سطحی تشکیل شود و بخش هیدروکربنی مربوطه از روی سطح به دلیل ممانعت فضایی گروه های الکیل در موقعیت های 4 و 6 رها گردد.



شکل 13- مسیره های سولفورزدایی 4,6-DMDBT روی Ni20/MCM-48.

باید خاطرنشان کرد که ADS در فقدان گاز هیدروژن اجرا گردید، هیدروژن لازم برای تشکیل هیدروکربن ها می تواند از سطح نیکل یا سایر هیدروکربن های موجود در سوخت بیاید. نتایج حاکی از آنست که ورود هیدروژن به سطح نیکل باید باعث شتاب عمل هیدروژنولیز ترکیبات سولفور جذب سطحی و رهایی بخش هیدروکربنی مربوطه بشود و با این حساب اتم های نیکل قابل دسترس تری را برای واکنش با ترکیبات سولفور دیگر بنا به گزارش Landau و همکارانش فراهم می سازد.

در مقایسه ADS در ULSD و سوخت مدل روی Ni20/MCM-48، ظرفیت نفوذی ADS در Ni20/MCM-48 برای سوخت مدل حدود 5.8 mg-S/g-sorb می باشد، که حدود 3 برابر بالاتر از مال ULSD می باشد. علاوه بر غلظت بالاتر سولفور در سوخت مدل، دو دلیل دیگر هم می تواند وجود داشته باشد: (1) ULSD حاوی ترکیبات سولفور مقاوم تری نسبت به 4,6-DMDBT در سوخت مدل می باشد مانند 4-E,6-MDBT و 6-E,2,4-DMDBT و 4,6-DEDBT که اندازه بزرگتری از گروه های الکیل را در موقعیت های 4 و 6 دارند. (2) ULSD حاوی 12 ppmw ترکیبات نیتروژنی می باشد، که همان بزرگی ترکیبات سولفور را دارد، و ماده های جاذب با پایه نیکل معمولاً انتخاب پذیری بالاتری برای ترکیبات نیتروژنی نسبت به ترکیبات سولفوری بنا به گزارش مطالعه قبلی مان دارد.

4- نتیجه گیری ها

یک ماده جاذب سطحی با پایه نیکلی تازه برای سولفورزدایی جذب سطحی واکنشی در ULSD تجاری با اشباع سازی پیش ساز نیکلی روی یک سیلیکات متخلخل MCM-48 ایجاد گردید. تهیه ماده جاذب سطحی توسط تکنیک آغشته سازی مرطوب تکوینی با وسیله فراصوتی باعث عملکرد معنی داری ADS گردید، چرا که وسیله فراصوتی پراکنش نیکل را تا حد زیادی روی سطح حایل افزایش داده است. استفاده از MCM-48 به عنوان یک حایل با بارگذاری نیکل 20 درصدی (Ni20/MCM-48) می تواند منجر به یک ماده جاذب سطحی عالی با یک ظرفیت نفوذی 2.1 mg-S/g-sorb در یک سطح سولفور نفوذی به اندازه 1 ppmw برای حذف سولفور از ULSD تجاری با 14.5 ppmw سولفور گردد. همبستگی ساختار و عملکرد ماده های جاذب مبتنی بر نیکل نشان می دهد که اتم های نیکل در معرض یک نقش مهمی را در تعیین ظرفیت جذب سطحی شان ایفا می کند. مطالعه روی مکانیسم ADS نشان می دهد که DBT های الکیل روی سطح ماده جاذب به طور مستقیم از

طریق واکنشی میان اتم سولفور در ترکیبات سولفور و اتم های نیکل در معرض روی سطح، و بخشی از DBT های الکیل جذب سطحی شده (تقریباً 6 درصد) با نیکل فلزی از طریق مسیره های DE و IFE یا DFE برای تشکیل سولفیدهای نیکل سطحی واکنش بیشتری می دهد و بخش هیدروکربنی مربوطه را از سطح آزاد می سازد. واکنش سولفورزدایی DBT های الکیل روی مواد جاذب مبتنی بر نیکل نه تنها به تعداد بلکه به اندازه جانشین های الکیل در موقعیت های 4 و 6 ی DBT بستگی دارد. در میان کلیه ترکیبات سولفور در ULS، 4-6، DEDBT دارای پایین ترین واکنش می باشد، که می تواند به بزرگترین بازدارندگی فضایی دو گروه اتیل در موقعیت های 4 و 6 نسبت داده شود.

References

- [1] C.S. Song, Catal. Today 86 (1-4) (2003) 211-263.
- [2] C.S. Song, X.L. Ma, Appl. Catal. B: Environ. 41 (1-2) (2003) 207-238.
- [3] E. Ito, J.A.R. van Veen, Catal. Today 116 (2006) 446-460.
- [4] C.S. Song, Catal. Today 77 (2002) 17-49.
- [5] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 1-27.
- [6] Fuel Cell Handbook, 5th ed., EG&G Services, Parsons Inc. and Science Applications International Corporation, October 2000.
- [7] D.C. Dayton, M. Ratcliff, R. Bain, Milestone Completion Report, NREL/MP-510-30298, June 2001.
- [8] M. Haberbauer, in: P. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer, A. Moreno (Eds.), Biofuels for Fuel Cells, IWA, London, 2005, pp. 403-412.
- [9] X.L. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Ind. Eng. Chem. 33 (1994) 218-222.
- [10] M. Nagai, H. Urimot, K. Uetake, N. Sakikawa, R.D. Goonzales, Polynuclear Aromatic Compounds, American Chemical Society, 1988.
- [11] X.L. Ma, M. Sprague, C.S. Song, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5768-5775.
- [12] S. Velu, X.L. Ma, C.S. Song, M. Namazian, S. Sethuraman, G. Venkataraman, Energy and Fuels 19 (3) (2005) 1116-1125.
- [13] X.L. Ma, S. Velu, J.H. Kim, C.S. Song, Appl. Catal. B: Environ. 56 (1-2) (2005) 137-147.
- [14] J.H. Kim, X.L. Ma, A. Zhou, C.S. Song, Catal. Today 111 (1-2) (2006) 74-83.
- [15] C.H. Ko, J.G. Park, J.C. Park, H. Song, S. Han, S. Cho, J. Kim, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5864-5867.
- [16] J.G. Park, C.H. Ko, K.B. Yi, J. Park, S. Han, S. Cho, J. Kim, Appl. Catal. B: Environ. 81 (2008) 244-250.
- [17] O. van Rheinberg, K. Lucka, H. Köhne, T. Schade, J.T. Andersson, Fuel 87 (2008) 2988-2996.
- [18] S. Hernández, L. Solarino, G. Orsellob, N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 3209-3214.
- [19] M.V. Landau, M. Herskowitz, R. Agnihotri, J.E. Kegerreis, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 6904-6916.
- [20] W.B. Whalley, E.L. Anderson, F. Dugan, J.W. Wilson, G.E. Ulliyot, J. Am. Chem. Soc. 77 (3) (1955) 745-749.
- [21] M.T. Perlestei, M.Z. Atassi, S.H. Cheng, Biochim. Biophys. Acta 236 (1) (1971) 174.
- [22] X.X. Wang, X.L. Ma, L. Sun, C.S. Song, Green Chem. 9 (2007) 695-702.
- [23] X.X. Wang, Q.H. Zhang, S.F. Yang, Y. Wang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 23500-23508.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science 279 (1998) 548-552.
- [25] Y. Shao, L. Wang, J. Zhang, M. Anpo, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 20835-20841.
- [26] C.H. Ko, J.G. Park, S.-S. Han, J.-H. Park, S.-H. Cho, J.-N. Kim, Stud. Surf. Sci. Catal. 165 (2007) 881-884.
- [27] E.P. Barrett, L.J. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [28] W.B. Innes, in: R.B. Anderson, P.T. Dawson (Eds.), Experimental Methods in Catalytic Research, Academic Press, New York, 1968, pp. 44-46.
- [29] T. Schade, J.T. Andersson, Energy Fuels 20 (2006) 1614-1620.
- [30] T. Schade, J.T. Andersson, J. Chromatogr. A 1117 (2006) 206-213.
- [31] C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weieze (Eds.), Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1982.
- [32] H. Hu, M. Qiao, F. Xie, K. Fan, H. Lei, D. Tan, X. Bao, H. Lin, B. Zong, X. Zhang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 5186-5192.

neFa.Com

برای خرید فرمت ورد این ترجمه، بدون واتر مارک، اینجا کلیک نمایید.

این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی