



ارائه شده توسط :

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معابر

سولفورزدایی با جذب سطحی سوختهای جت و دیزلی با استفاده از ماده های

جادب سطحی $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ و $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$

نکات مهم مقاله:

- مواد سطحی $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ و $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ در سولفورزدایی سوختهای جت و دیزلی موثر واقع شدند.

- مواد پشتیبان باعث تقویت ظرفیت و دامنه سولفورزدایی در شرایط محیطی شده است.
- اکسیدهای مخلوط با پراکنش TiO_x مساحت سطح را افزایش دادند و اکسیدهای نقره بیشتری را میزبانی کردند.

- گروه های متیل متصل به تیوفن ها از جذب سطحی روی سطح جاذب سطحی ممانعت به عمل می آورند.
- بزرگترین میل ترکیبی به سمت BT بوده در حالیکه کمترین میل به سمت TMBT و DMDBT بوده است.

کلیدواژه ها: سولفورزدایی، ماده جاذب سطحی، تیتانیا، آلومینات، سیلیکات
چکیده

هدف این کار بررسی عملکرد $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ و $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ برای سولفورزدایی با جذب سطحی JP5 و JP8 ، دیزل برای سفرهای بیابانی (ORD)، دیزل با سولفور فوق العاده کم (ULSD) در شرایط محیطی می باشد. مشاهده گردید که این ماده جاذب سطحی برای سولفورزدایی سوختهای هیدروکربن مایع موثر بوده است که از 7.5-1172 ppmw S می باشد و متشکل از ترکیبات سولفور گوناگون است. در تست های جذب سطحی پیوسته با بستر ثابت، 4wt\% $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ نشان دهنده ظرفیت های اشباع برابر با 10.11 و 6.11 mg S/g و 7.4 mg S/g باشد. در آزمایشات اشباع تعادل، ماده جاذب سطحی قادر به سولفورزدایی ULSD به میزان پایین کمتر از 75 ppbw S می باشد و این امر حتی زمانی که غلظت ORD (452 ppmw S) و JP8 (630 ppmw S) می باشد. در آزمایشات اشباع تعادل، ماده جاذب سطحی اولیه آورماتیک های غیرسولفوری بیش از 25 هزار برابر بالاتر بوده، قابل حصول بوده است. پراکنش TiO_x روی

سوپستراهای آلومینات و سیلیکات با مساحت سطح بالا باعث افزایش ظرفیت جذب سطحی سولفور در هر دو شده است. این تقویت در ظرفیت جذب سطحی همچنان با افزودن نقره بیشتر افزایش یافته است. بارگذاری Ag بالاتر (تا تقریبا 12 wt%Ag روی $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) بنا به اثبات برای ظرفیت جذب سطحی سولفور در مقایسه با TiO_2 (تا تقریبا 4wt%Ag) مفید بوده است که نشان می دهد پشتیبان های اکسید مخلوط قادر به میزانی اکسیدهای نقره فعالتری بوده اند. انتخاب پذیری جذب سطحی نسبت به ترکیبات سولفور مختلف که در سوختها موجود است طی تست های جذب سطحی با بستر ثابت متغیر است. ماده جاذب سطحی دارای بالاترین میل ترکیبی برای BT و دارای پایین ترین میل ترکیبی برای TMBT و DMDBT بوده است (ترتیب انتخاب $\text{BT} > \text{MBT} > \text{DMBT} > \text{DBT} \approx \text{MDBT}$). $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ به طور حرارتی در هوا برای چرخه های متعدد در درجه حرارت های از 110 تا 450 درجه سانتیگراد قابل تجدید بوده است. اثرات بارگذاری تیتانیوم، بارگذاری نقره، پیش ساز تیتانیوم روی ظرفیت جذب سطحی سولفور نیز ارائه گردیده است.

۱- مقدمه

سولفور و مشتقات آن آلاینده های اصلی سوخت های هیدروکربنی می باشند. سولفورزدایی سوخت ها به دلیل مسائل محیط زیست از اهمیتی برخوردار شده و بسیاری کشورها قوانینی برای محدودیت صدورات سولفور حداکثر وضع کرده اند. برای مثال، حداکثر غلظت سولفور در سوخت دیزل مخصوص بزرگراه ها در امریکا از سال 2006 به 15 ppmw محدود شده است که از 500 ppmw تنزل کرده است. سوخت های حمل و نقل دیگر نیز تحت مقررات محتوای سولفور خود را کاهش داده اند. سولفورزدایی نیز یک اثر بر جسته ای بر کاربرد موفقیت آمیز تکنولوژی های سلول سوخت دارد. سوخت های حمل و نقل نظیر بنزین، دیزل، و سوخت جت برای سیستم های سلول سوخت درون کار به دلیل چگالی انرژی بالایشان، قابلیت دسترسی، و عوامل ایمنی عملیاتی ایده آل می باشند. ولی، تکامل و پیشرفت سیستم های سلول سوخت به دلیل تقاضای سوخت با سولفور فوق العاده پایین در سیستم های اصلاحشان محدود می باشد. سولفور باعث مسمومیت الکترودهای فلزی گرانبهای در سلولهای سوخت و کاتالیزورهای اصلاح کننده می شود و از اینرو تنها سوخت های با کمتر از 100 ppb محتوای سولفور

در سیستم های سلول سوختی نظیر سلولهای سوخت غشای تبادل پروتونی یا PEM مجاز می باشند. سلولهای سوخت اکسید جامد با درجه حرارت بالا یا SOFC معمولاً به کمتر از ۳۰ ppm S در سوخت قبل از اصلاح نیاز دارند.

اغلب ترکیبات سولفور آلی عموماً از سوخت های هیدروکربن با عملیات معمول هیدروسولفورزدايی یا HDS در پالایشگاه ها حذف می گردد. این یک فرایند کاتالیزوری می باشد که نیاز به درجه حرارت بالا (300 تا 400 درجه سانتیگراد) و فشار (3 تا 6 MPa) در حضور هیدروژن دارد. در سالهای اخیر، پالایشگاه ها با مقدار بالاتر نفت خام گوگرددار به عنوان ماده خام به دلیل ذخایر نفت خام در حال کاهش و تولید مقدار بالاتر محصولات از فراکسیونهای نفت سنگین با سولفور بالا مواجه بوده اند. این امر، همگام با تقاضا برای سوخت فوق العاده تمیز، هزینه سولفورزدايی را افزایش داده است. بویژه برای حصول غلظت سولفور قابل تحمل برای سلولهای سوخت، فرایند HDS باید حجم راکتور خود و مصرف هیدروژن را افزایش بدهد. همچنین HDS عملکردی با رضایت بخشی کمتری در حذف هتروسیکلهای سولفور پلی آروماتیک (PASH) دارد. با اینحساب، لازم است فرایندی دیگر یا فرایندی مکمل برای HDS جهت سوخت سولفورزدايی عمیق ابداع شود. در میان فرایندهای دیگر متعددی که قبلاً گزارش گردیده (در مقالات شماره ۱ و ۸ و ۱۱ تا ۱۷)، سولفورزدايی با جذب سطحی مستقیم گونه های سولفور آلی در شرایط محیطی توجه زیادی را به خود جلب نموده است. سولفورزدايی با جذب سطحی قابلیت کاربرد زیادی را ارائه کرده است و دارای مزیت های متعددی نظیر انتخاب پذیری آن نسبت به PASH، قابلیت مقیاس پذیری و توانایی سولفورزدايی سوخت های هیدروکربن به محتوای سولفور تقریباً صفر بوده است. سولفورزدايی با جذب سطحی می تواند مکمل فرایند HDS به عنوان یک مرحله اصلاحی باشد و یک راه حل دیگری را برای هزینه بالای تولید سوخت های فوق العاده تمیز ارائه می دهد.

آزمایشگاه جذب سطحی در مرکز ساخت مواد میکروفیبری دانشگاه Auburn یا CM3 یک ماده جاذب سطحی با پایه نقره را برای سولفورزدايی سوخت های پالایش شده با سولفور بالا در درجه حرارت اتاق ساخته است. این ماده یکی از معدهود مواد جاذب سطحی است که در متون گزارش شده و می تواند باعث کاهش سولفور تا سطح ppmw به شکل اکسید شده بدون نیاز به سولفیداسیون یا فعالسازی شود. بعد از تعیین مشخصات ماده جاذب سطحی از طریق اسپکتروفوتومتری فتوالکترون اشعه ایکس یا XPS و رزونانس اسپین الکترون (ESR)، مشاهده

گردید که اکسیدنقره با ظرفیت یک فاز فعالی برای جذب سطحی سولفور بوده است. پشتیبان های اکسید فلزی،

TiO_2 نقش مهمی در ظرفیت جذب سطحی سولفور کلی علاوه بر جایگاه های فعال نقره داشتند. جایگاه های فعال روی پشتیبان ها بنا به باور جایگاه های اسید سطحی بودند که طی کلسینه شدن در هوا در درجه حرارت های بالاتر ایجاد شده بودند. تیتانیوم اکسید نشان داده شده که یک پشتیبان بهتری برای نقره نسبت به پشتیبانهای اکسیدفلزی متدائل دیگر نه تنها برای حضور بلکه برای تراکم جایگاه های اسید سطحی می باشد.

جایگاه های فعال روی تیتانیا نیز باعث پراکنش فلزی بهتر نسبت به سطوح دیگر می شود. علی رغم این

TiO_2 در مساحت سطحی بالا در مقایسه با اکثر پشتیبانهای اکسیدفلزی تجاری دیگر در دسترس نیست که برایشان ظرفیت جذب سطحی سولفور کلی پایین می باشد. علاوه، بارگذاری نقره روی تیتانیا به تنها 4 wt% محدود می باشد که بالای آن باعث تجمع ذره ای و احیای فراسیون اکسید نقره شده که به موجب آن ظرفیت جذب سطحی سولفور را کاهش می دهد. با ارزیابی این مسائل، ما سعی داریم مساحت سطح تیتانیوم اکسید فعال را افزایش بدھیم.

یک راه ممکن برای افزایش مساحت سطح تیتانیوم اکسید همان پراکنش روی پشتیبانهای دارای مساحت سطح

بالا مانند Al_2O_3 ، SiO_2 ، کربن فعال و زئولیت ها می باشد. پشتیبان های اکسیدفلزی مختلط حاوی تیتانیوم اکسید به طور وسیعی در متون علمی (از رفانس 30 تا 36) گزارش داده شده اند. پشتیبان های اصلاح کننده تیتانیوم اکسید دارای غلظت بالاتر محلهای اشباع نشده و متناسب سازنده می باشند. افزودن تیتانیوم اکسید روی آلومینات ها منجر به تعداد بیشتر و استقامت بیشتر جایگاه های اسید سطحی می شود. نقره به طور موفقیت آمیزی روی این پشتیبانهای اکسید مختلط برای سایر کاربردهایی مانند دهیدروژناسیون متابول بکار بسته شده است. اگر پشتیبانهای مساحت سطح بالا با گروه های کاربردی اکسید تیتانیوم پوشانده شوند، ممکن است مساحت فعال برای جذب سطحی سولفور افزایش یابد. افزایش مساحت سطح کلی می تواند نیز باعث تسهیل بارگیری مقدار بالاتر نقره اکسید شده گردد. همه این تغییرات می تواند منجر به ظرفیت جذب سطحی سولفور بالاتر شود.

کارهای قبلی که در آزمایشگاه جذب سطحی CM3 اجرا گردیده است، اساساً از سولفورزدایی سوخت های جت سولفور بالا (JP5 و JP8) تبعیت کرده است. مشخص گردیده است که ترکیبات سولفور در سوخت های هیدروکربن به طور وسیعی از لحاظ برشهای فرار آن متفاوت است. غلظت سولفور و نوع ترکیبات سولفور موجود مشهوداً بر ظرفیت و انتخاب پذیری ماده جاذب سطحی اثر می گذارد. از اینرو لازم است که روی اثر انواع مختلف ترکیبات سولفور آلی روی جذب سطحی سولفور مطالعه انجام گیرد.

هدف از این کار همان مطالعه عملکرد ماده های جاذب سطحی نقره روی اکسیدتیتانیوم با پراکنش اکسیدهای مختلف برای سولفورزدایی سوخت های چالش برانگیز و متشكل از ترکیبات سولفور مختلف می باشد.

پشتیبانهای اکسیدی مختلف TiO_x-SiO_2 و $TiO_x-Al_2O_3$ تهیه گردیده و نقره روی این مواد پشتیبانی شدند. مواد جاذب سطحی در سولفورزدایی JP5 و JP8 و سوخت دیزل مخصوص نواحی بیابانی یا (Ultra Low Sulfur Diesel) ORD (Off-Road Diesel) و دیزل با سولفور فوق العاده پایین یا ULSD تست گردیدند. اثرات بارگذاری تیتانیوم و نقره نیز بوسیله آزمایشات سولفورزدایی مورد تحقیق قرار گرفت. اثر

پیش ساز تیتانیوم با تست پشتیبانهای $TiO_x-Al_2O_3$ که با سه پیش ساز تیتانیوم مختلف تهیه گردیده، مطالعه شد. جذب فیزیکی نیتروژن برای اندازه گیری مساحت سطح BET و حجم منفذ صورت گرفت. مشخصات نفوذی ماده جاذب سطحی برای سوخت های چالش برانگیز JP5 و JP8 و ORD و ULSD بررسی گردید تا انتخاب پذیری ماده جاذب سطحی را نسبت به ترکیبات سولفور مختلف حاضر در سوخت های تصفیه شده ارزیابی نماید. دلایل پشت انتخاب پذیری متغیر نیز مورد بحث قرار گرفت. قابلیت چندچرخه ای

$Ag/TiO_x-Al_2O_3$ با تولید مجدد ماده جاذب سطحی اشباع در هوا در درجه حرارت‌های بالارفته تست گردید. توپوگرافی سطحی ماده جاذب سطحی بعد از تولید مجدد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پیمایشی یا SEM مطالعه گردید.

2-آزمایشی

1-1-تهیه ماده جاذب سطحی

SiO_2 (درجه 21) و ST61120 (درجه 20) به ترتیب از شرکتهای Anatase-TiO₂، Gamma-Al₂O₃ خریداری گردیدند. همه پشتیبانها خریداری شده و با اندازه الک 850-1400 μm گردیدند و بعد از آن خشکسازی در یک اجاق همرفت در 110 درجه سانتیگراد برای دست کم 6 ساعت قبل از استفاده صورت گرفت. پیش سازهای تیتانیوم و نقره از شرکت Alfa Aesar خریداری گردید و همان طور که دریافت گردیده بود، مورد استفاده قرار گرفت. بنزوتیوفن (98 درصد مثبت) و ان-اوکтан (97 درصد مثبت) به ترتیب از شرکتهای Alfa Aesar و Acros Organics تهیه شدند، و برای تهیه سوخت مدل استفاده گردیدند.

پشتیبانهای خالی استفاده شده در سولفورزدایی و آزمایشات تعیین مشخصات در هوای در حال جریان در 450 درجه سانتیگراد برای مدت 2 ساعت قبل از استفاده کلسینه شدند. برای تهیه پشتیبانهای اکسید مخلوط با

پراکنش تیتانیوم اکسید، پیش سازهای تیتانیومی روی پشتیبانهای Al_2O_3 و SiO_2 خشک شده (در 110 درجه سانتیگراد برای مدت 6 ساعت) بوسیله روش مرطوب تکوینی (آغشته سازی خشک) پراکنش پیدا کردند. غلظت های محلولها به نحوی بوده که بارگذاری فلز تیتانیوم در زمان آغشته سازی 10wt% بوده است. به عبارت دیگر، نسبت های وزنی $\text{Ti:Al} = 4.4:1$ و $\text{Ti:Si} = 3.9:1$ بوده است (مگر اینکه جور دیگری ذکر شده باشد). سه نوع پیش ساز تیتانیوم استفاده گردید یعنی تیتانیوم کلرید (درجه 4) با 99% min TiOSO_4 ، ایزوپروپوکسید تیتانیوم +97% و هیدرات اسیدسولفوریک سولفات اکسید تیتانیل (درجه 4). برای تهیه محلول، تیتانیوم ایزوپروپوکسید در ایزوپروپانول حل گردید؛ تیتانیوم اکسید سولفات در آب؛ و تیتانیوم کلرید (درجه 4) بدون هیچ گونه حلالی استفاده گردید. پشتیبانها سپس در اجاق همرفت در 110 درجه سانتیگراد برای مدت 6 ساعت خشک سازی گردیدند و بعد از آن کلسینه شدن در هوای در جریان در یک کوره لوله ای در 550 درجه سانتیگراد برای مدت 2 ساعت صورت گرفت. براساس کارهای قبلی، درجه حرارت کلسیناسیون از لحظه دستیابی به تبدیل کامل به تیتانیوم اکسید و به حداقل رسانی تشکیل روتیل بهینه سازی گردید.

AgNO_3 آبی به شکل پیش ساز نقره استفاده گردید و روی پشتیبان ها با روش مرطوب تکوینی (آغشته سازی خشک) پراکنش یافت. حجم آغشته سازی شده محلول پیش ساز صدرصد حجم های منفذ پشتیبانهای منفرد و مختلط اکسید بوده و غلظت آن طبق بارگذاری فلزی مطلوب روی پشتیبانها تنظیم گردید. سپس نمونه ها در اجاق همرفت در 110 درجه سانتیگراد برای مدت 6 ساعت خشکسازی گردید و بعد از آن کلسیناسیون در هوای در حال جریان در یک کوره لوله ای در 450 درجه سانتیگراد برای مدت 2 ساعت صورت گرفت. ظرفیت های سولفورزدایی دستجات مختلف از همان فرمولاسیون درون دامنه خطای 10 درصدی قرار داشته است.

2-سوخت های چالش برانگیز

سوخت های جت JP5 و JP8 به ترتیب از شرکت NAVSEA Philadelphia و TARDEK تهیه گردید. ULSD از منابع محلی نزدیک به شهر Auburn شهر آلامای امریکا بدست آمد. محتوای سولفور اولیه سوخت های JP5 و JP8 و ORD به ترتیب برابر با 1172، 630، 452 و 7.5 ppmw بودند. سوخت مدل استفاده شده در آزمایشات جذب سطحی پیوسته با بستر ثابت (آزمایشات نفوذی) با مخلوط کردن بنزوتیوفن به اندازه $3500(\pm 25)$ ppmw (BT) ماده های جاذب سطحی با بارگذاری فلزی مختلف بکار گرفته شد. گونه های سولفور اصلی در سوخت ها با استفاده از استانداردهای تحلیلی جمع آوری شده از Chiron AS شناسایی گردیدند.

3-آزمایشات سولفورزدایی

برای آزمایشات سولفورزدایی، هم تست های اشباع استاتیک و هم تست های نفوذی دینامیک برای ارزیابی ظرفیت های جذب سطحی سولفور ماده های جاذب سطحی انجام گردیدند. در آزمایشات اشباع، JP5 و ULSD به شکل سوخت های اصلی استفاده گردیدند. در هر تست، سوخت با ماده جاذب سطحی مخلوط گردیده و این مخلوط به شکل مکانیکی برای 48 ساعت بهم زده شد. نسبت سوخت به ماده جاذب سطحی برابر 20 میلی لیتر سوخت در هر گرم ماده جاذب سطحی برای JP5 و 10 میلی لیتر سوخت در هر گرم ماده جاذب سطحی برای ULSD بوده است. سوخت متعادل سازی شده آنالیز گردید تا محتوای سولفور کل خروجی گیری شود، که برای محاسبه ظرفیت جذب سطحی سولفور در حال تعادل استفاده گردیده است. آزمایشات نفوذی با استفاده از JP5 و ORD و ULSD و سوخت مدل اجرا گردید. در هر آزمایش، ماده جاذب سطحی روی یک ماده

جذب کننده کوارتزی در یک پیکربندی ستونی بسته بندی عمودی بارگذاری گردید و روی هر دو طرف پشم کوارتز فرار داده شد. وزن بستر، قطر و حجم آن به ترتیب برابر با 10 گرم، 1.6 سانتی متر و $15-16 \text{ cm}^3$ بوده است. ماده های جاذب سطحی قبل از آزمایش فعالسازی نگردید. سوخت به سمت بالا به شکل عمودی با سرعت جریانی برابر با 0.5 ml/min و با $\text{WHSV} \sim 2.5 \text{ h}^{-1}$ ($\text{LHSV} \sim 2 \text{ h}^{-1}$) با استفاده از یک پمپ نوع دودی جریان یافت. جریان رو به بالا باعث حداقل سازی کanal سازی بستر گردیده و باعث تضمین مرطوب سازی کامل کل ذرات ماده جاذب سطحی گردید. هم آزمایشات اشباع سازی و هم آزمایشات نفوذی در درجه حرارت اتاق و فشار اتمسفری انجام گردید. سوخت خروجی در فواصل منظم نمونه گیری و آنالیز گردید. غلظت سولفور خروجی (C) با یک غلظت سولفور ورودی (C_0) نرمالسازی گردید و منحنی های نفوذی با رسم C/C_0 بر حسب زمان (دقیقه) بدست آمدند. ظرفیت نفوذی در حد آستانه سولفور 10 ppmw محاسبه گردید. برای محاسبه ظرفیت در حالت اشباع، روش ترکیب خطی بکار گرفته شد. برای بازسازی، بستر اشباع در هوای در حال جریان در 110 درجه سانتیگراد برای 1 ساعت و بعد از آن در 230 درجه سانتیگراد برای دو ساعت و نهایتاً در 450 درجه سانتیگراد برای 1 ساعت گرم گردید. بعد از بازسازی، بستر ماده جاذب تجدید شده به درجه حرارت اتاق خنک سازی گردید و مجدداً برای آزمایشات نفوذی در سولفورزدایی JP5 استفاده گردید.

آنالیز سوخت ۲.۴ TarjomeFa.Com

محتوای سولفور کل سوخت با استفاده از یک دستگاه آنالیزور سولفور کل مدل Antek 9000S یا TSA اندازه گیری گردید. حد شناسایی پایین تر TSA به اندازه 200 ppbw اندازه گیری گردید. برای تعیین محتوای سولفور و نیز تعیین نمونه سولفور، نمونه های سوخت در یک دستگاه کروماتوگراف گازی مدل Varian یا GC CP3800 آنالیز گردید که مجهز به یک دستگاه شناساگر فتومتری شعله پالس دار یا PFPD بوده است. از یک ستون شطرونجی مدل Restek XTI-5 با طول 30 متر و قطر 0.5mm استفاده کرده است. حجم تزریق نمونه برابر با $1 \mu\text{L}$ با نسبت های تقسیم بین صفر و صد بوده است. برای آنالیز، درجه حرارت ستون در آغاز در 100 درجه سانتیگراد برای 3 دقیقه بوده و بعد به 300 درجه سانتیگراد در 10 درجه سانتیگراد در دقیقه افزایش یافت و همان جا برای 2 دقیقه نگه داشته شد. هم GC-PFPD و هم TSA با استفاده از نمونه های استاندارد تهیه شده با رقیق سازی پی در پی JP5 و ORD و نیز با استفاده از سوخت های مدل حاوی

مخلوط اکتان و سولفور با غلظتهای معین سولفور کالیبراسیون گردید. رقیق سازی پی در پی ULSD نیز برای تهیه محلولهای استاندارد انجام گردید. چندین محلول با محتوای سولفور از 75 تا 7.5 ppmw تهیه گردید. محلولها برای کالیبراسیون GC-PFPD استفاده گردید به نحوی که می‌تواند غلظت فوق العاده پایین سولفور را اندازه گیری نماید (برای مثال 75 ppbw).

2.5 تعیین مشخصات

جذب فیزیکی نیتروژن برای محاسبه مساحت سطحی BET، حجم منفذ، و متوسط اندازه های منفذ مواد جاذب سطحی در یک دستگاه آنالیزور مدل Quantachrome Autosorb AS1 اجرا گردید. این آنالیز در درجه حرارت 196°C - انجام گرفت. قبل از آنالیز، همه نمونه ها در 150 درجه سانتیگراد برای 2 ساعت برای حذف رطوبت گاززادایی گردید. توپوگرافی سطحی مواد جاذب سطحی تازه و بازسازی شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پیمایشی مدل SEM JOEL 7000-F یا 40 kV برابر با بوده است.

3-نتایج و بحث

3-1- فرمولاسیون ماده جاذب سطحی

3-1-1- مقایسه پشتیبان و تعیین مشخصات آن

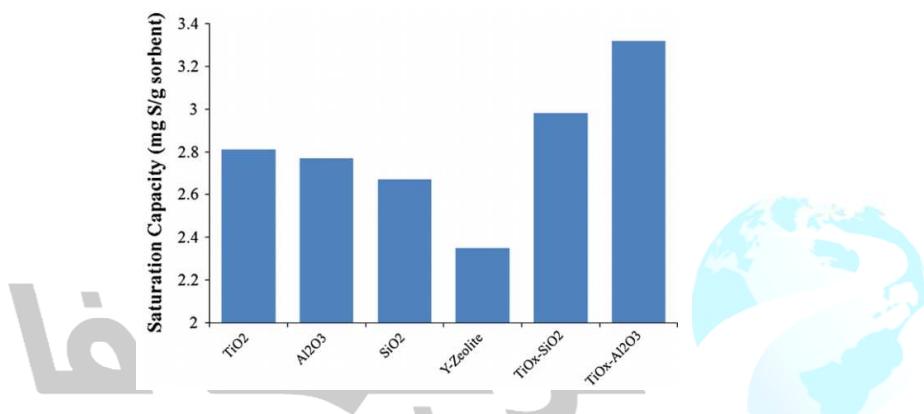
ظرفیت های اشباع تعادل پشتیبان های تجاری و مختلط اکسید از طریق آزمایشات اشباع در درجه حرارت اتاق و فشار اتمسفری ارزیابی گردید. شکل 1 و جدول 1 نشان دهنده مقایسه میان ظرفیت های پشتیبانهایی است که می‌تواند افزایش قابل ملاحظه ای را در ظرفیت های جذب سولفور در مورد پشتیبانهای اکسید مختلط نشان

بدهد. پشتیبان $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای ظرفیت بالاتر از پشتیبانهای منفرد آناتاز- TiO_2 یا $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ است. برای پشتیبان $\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ ، نقش اکسید تیتانیوم در ظرفیت جذب سطحی سولفور بالاتر بوده است. جدول 1 نشان دهنده ظرفیتهای اشباع پشتیبانها برپایه واحد سطح می‌باشد. در میان مواد پشتیبان منفرد، تیتانیا دارای بزرگترین ظرفیت اشباع به ازای واحد سطح متر مربع بوده ولی پایین ترین مساحت سطح کلی را داشته است. پشتیبان $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای ظرفیت متوسط در واحد سطح بوده ولی ظرفیت اشباع کل بالاتر

بوده است. مهم است که به جای ۷-زئولیت ها به این امر توجه کنیم، پشتیبان های سیلیکات و آلومینات برای کاهش محدودیت های انتشاری طی عملیات در شرایط محیطی استفاده گردیدند.

تست های جذب فیزیکی نیتروژن نشان داده است که تغییرات مهمی در مساحت سطح BET پشتیبانهای اکسید مختلط وجود دارد (جدول ۱).

پشتیبان های $\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ و $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ دارای ۵۴ درصد و ۹۷ درصد مساحت سطح بیشتری نسبت به TiO_2 بوده است.



شکل ۱-ظرفیتهای اشباع در تعادل برای پشتیبان های اکسیدفلزی مختلف که از آزمایشات اشباع با JP5 (1172 ppmw S) برای 48 ساعت (نسبت سوخت به ماده جاذب سطحی: 20 ml/g) بدست آمده است.

جدول ۱- خصوصیات سطح و ظرفیتهای اشباع در حال تعادل (به ازای واحد سطح) در پشتیبانهای اکسیدفلزی مختلف که از تست های جذب فیزیکی نیتروژن و آزمایشات اشباع 48 ساعته با JP5 (1172 ppmw S) بدست آمده است (ستونهای از چپ به راست: پشتیبانها، مساحت سطح BET، حجم منفذ، ظرفیت (بنا به ماده جاذب)، ظرفیت(بنا به مساحت سطح)).

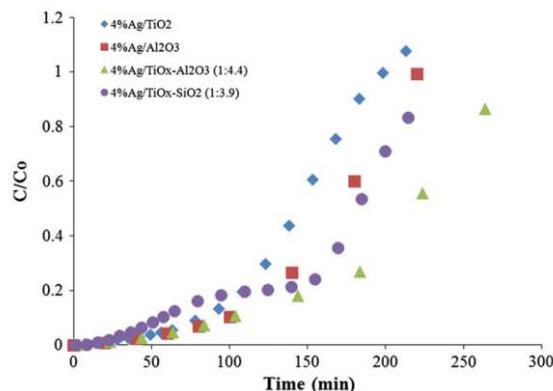
Supports	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cc/g)	Capacity (mg S/g adsorbent)	Capacity ($\mu\text{g S}/\text{m}^2 \text{ surface area}$)
TiO_2	154	0.41	2.81	18.25
Al_2O_3	267	1.12	2.77	10.37
SiO_2	319	1.06	2.67	8.37
Y-zeolite	660	0.83	2.35	3.56
$\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ti:Al} = 1:4.4$)	237	0.75	3.32	14.01
$\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ ($\text{Ti:Si} = 1:3.9$)	304	0.80	2.98	9.80

جدول ۲- خصوصیات سطح و ظرفیتهای اشباع در حال تعادل ماده های جاذب سطحی 4%Ag روی پشتیبانهای اکسید مختلط که از تست های جذب فیزیکی نیتروژن و آزمایشات اشباع 48 ساعته با JP5 (1172 ppmw S) بدست آمده است (ستونهای از چپ به راست: پشتیبانها، مساحت سطح BET، حجم منفذ، ظرفیت (بنا به ماده جاذب)، ظرفیت(بنا به مساحت سطح)).

S بدهست آمده است (ستونهای از چپ به راست: ماده های جاذب سطحی، مساحت سطح BET، حجم منفذ،

ظرفیت (بنا به ماده جاذب)، ظرفیت (بنا به مساحت سطح)).

Adsorbents	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)	Capacity (mg S/g adsorbent)	Capacity ($\mu\text{g S}/\text{m}^2 \text{ surface area}$)
4%Ag/TiO _x -Al ₂ O ₃ (Ti:Al = 1:4.4)	222	0.61	10.55	47.52
4%Ag/TiO _x -SiO ₂ (Ti:Si = 1:3.9)	263	0.66	7.36	27.98



شکل 2- عملکردهای نفوذی Ag بارگذاری شده روی پشتیبانهای با پراکنش اکسیدتیتانیوم و مقایسه آنها با

بارگذاری شده روی پشتیبانهای فردی
(bed wt.: 10 g, WHSV: $\sim 2.5 \text{ h}^{-1}$, fuel: JP5 - 1172 ppmw S)

پشتیبان TiO_x-Al₂O₃ عملکرد سولفورزدایی بهتری نسبت به TiO_x-SiO₂ داشته است. ظاهرا تعامل بهتری

بین TiO_x و Al₂O₃ نسبت به تعامل میان SiO₂ و TiO_x وجود داشته است. مقایسه ظرفیت های اشباع و

مساحت سطح BET در پشتیبان های Al₂O₃، TiO_x-Al₂O₃ و TiO_x-Al₂O₃، یک افزایشی به اندازه 3.64 $\mu\text{g S}/\text{m}^2$

مساحت سطح در ظرفیت جذب سطحی سولفور برای پشتیبان TiO_x-Al₂O₃ وجود داشته است. برای تعیین

حدود پراکنش اکسید تیتانیوم، پشتیبان ها از طریق پراکنش اشعه ایکس (XRD) بررسی گردیدند که در آن

TiO₂ گراف نمونه TiO_x-Al₂O₃ نشان دهنده هیچ گونه پیک تیتانیوم/آناتاز- TiO₂ اروتیل- ابروکیت-

سوای پیکهای گاما-آلومینا نبوده است (داده هاییش در این مقاله نیامده است). این مسئله برای پشتیبانهای

اکسید مختلط متداول بوده است همانگونه که سایر محققان هم مشاهده کرده اند. یک سناریوی مشابه نیز در

Mورد پشتیبان TiO_x-SiO₂ مشاهده گردید. توضیحات احتمالی برای این فقدان این است که یا اندازه ذره

اکسید تیتانیوم (آناتاز/روتیل/ابروکیت) خیلی کوچک است که بشود توسط XRD شناسایی شود یا اینکه تیتانیوم

اکسید در یک فاز بی شکل و بدون ترتیب بندی قرار دارد. به هر ترتیب، مشهود بوده است که فاز تیتانیوم روی پشتیبانها پراکنش نانو داشته است. اندازه گیری مساحت سطح فعال اکسید تیتانیوم در پشتیبانهای اکسید مختلط و مطالعه راجع به تعاملات بین اکسیدتیتانیوم و مواد پشتیبان در حال حاضر در دست بررسی و پیگیری است.

مواد جاذب سطحی نقره با پشتیبانی اکسیدمختلط در تست های اشباع در حالت تعادل و تست های نفوذی تست گردیده و از طریق جذب فیزیکی نیتروژن آنالیز گردیده است. بارگذاری نقره به شکل وزنی برای هر نمونه 4 درصد بوده است. اثر تقویت کننده افزودن نقره روی پشتیبانهای اکسیدمختلط نسبت به پشتیبانهای منفرد بالاتر بوده است. جدول 2 نشان دهنده مساحت سطح BET، حجم های منفذ، و ظرفیت های اشباع در حال تعادل ماده های جاذب سطحی با پشتیبانی نقره از تست های جذب فیزیکی نیتروژن بوده است. ظرفیتها از آزمایشات اشباع 48 ساعته با استفاده از یک چالش JP5 محاسبه گردید (نسبت سوخت به ماده جاذب سطحی: 20ml/g). ظرفیتها این دو ماده جاذب سطحی به ترتیب تا 217 و 147 درصد بعد از افزودن نقره افزایش یافته است. در مقایسه با ظرفیت اشباع $4\%Ag/TiO_2$ ، ظرفیتهای هر دو ماده جاذب سطحی بالاتر بوده است.

شکل 2 نشان دهنده عملکرد نفوذی Ag/TiO_2 و Ag/TiO_x-SiO_2 و مقایسه آنها با $Ag/TiO_x-Al_2O_3$ در تست های جذب بستر ثابت با JP5 به شکل سوخت چالش برانگیز می باشد. ظرفیتها در نفوذ (حد آستانه ppmw 10) و در اشباع $4\%Ag/TiO_x-Al_2O_3$ به ترتیب برابر با 0.90 و 5.65 mg S/g و 0.79 ($4\%Ag/TiO_2$) ماده جاذب بوده است. ظرفیتها هنگام مقایسه با $4\%Ag/TiO_x-SiO_2$ ماده جاذب (بالاتر بوده است. ماده جاذب 0.67 mg S/g ماده جاذب)، ولی یک ظرفیت اشباع مناسبی داشته است (یعنی 7.73 mg S/g ماده جاذب). از اینرو، ماده Ag/TiO_2 و Ag/TiO_x-SiO_2 عملکرد سولفورزدایی بهتری نسبت به $Ag/TiO_x-Al_2O_3$ های جاذب برای چالش JP5 داشته است. حدود اکسید نقره یک ظرفیتی روی این پشتیبانها و اثر اسیدیته سطح در حال حاضر در دست تحقیق می باشد.

۱-۲-۲-اثر پیش ساز پشتیبان

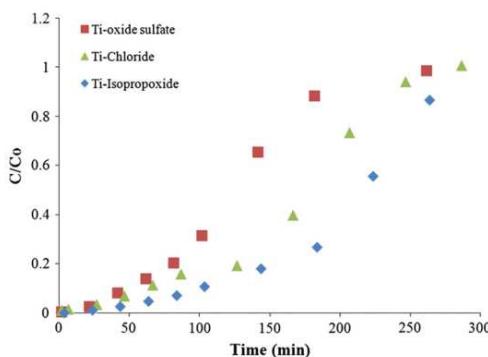
پیش سازها یک نقش مهمی را در دستیابی به فازهای مطلوب مراکز فعال برای واکنش های کاتالیزوری و جذب سطحی ایفا کرده اند. فازهای تیتانیوم اکسید تا حد زیادی برای انواع پیش سازهای استفاده شده و تکنیک های آماده سازی متفاوت می باشند. برای جذب سطحی سولفور از سوخت های مایع، شکل آناتازی تیتانیا به نظر بهتر از شکل روتیل عمل کرده است. با اینحساب، برای آماده سازی پشتیبانهای دارای پراکنش تیتانیا، تلاشهایی برای بهینه سازی نوع پیش سازهای تیتانیوم برای حصول بالاترین مقدار فاز آناتاز روی سطح صورت گرفته است. برای تیتانیوم، سه نوع پیش ساز به طور متدائل استفاده شده است: ایزوپروپوکسید تیتانیوم، کلرید تیتانیوم با ظرفیت چهار، و سولفات اکسید تیتانیل. نیز روشهای گوناگونی برای آماده سازی پشتیبانهای اکسید مخلوط نظیر رطوبت تکوینی، روش سل-ژل، و ته نشست لایه اتمی وجود دارد. ولی در مورد ما، روش رطوبت تکوینی به عمد استفاده گردید چرا که این روش ساده است و باعث حضور بیشتر TiO_x روی سطح پشتیبان نسبت به فاز عمدی می شود. نقره (4 درصد وزنی) که روی این پشتیبانها آغشته سازی شده است، در تست های نفوذی برای سولفورزدایی JP5 تست گردید (شکل 3). ماده جاذب تهییه شده با ایزوپروپوکسید تیتانیوم دارای ظرفیتهای بالاتر در نفوذ (0.90 mg S/g) ماده جاذب در حدآستانه (10 ppmw) و در اشباع (10.11 mg S/g) 10.11 mg S/g ماده جاذب نسبت به دوتای دیگر (0 و 5.89 mg S/g) ماده جاذب برای سولفات تیتانیوم اکسید و 0.38 و 7.92 mg S/g ماده جاذب برای تیتانیوم کلرید به ترتیب) بوده است. این امر مربوط به غلظت بالاتر فاز تیتانیوم اکسید پراکنده روی سطح می باشد. در کنار اثر پیش ساز، اثر توالی آغشته سازی پیش سازهای نقره و تیتانیوم نیز تست گردید، یعنی نقره روی پشتیبان آلومینات قبل از آغشته سازی تیتانیوم آغشته سازی گردید. ماده جاذب سطحی دارای عملکرد ضعیف در جذب سطحی سولفور بوده است.

3-1-3- اثر بارگذاری تیتانیوم

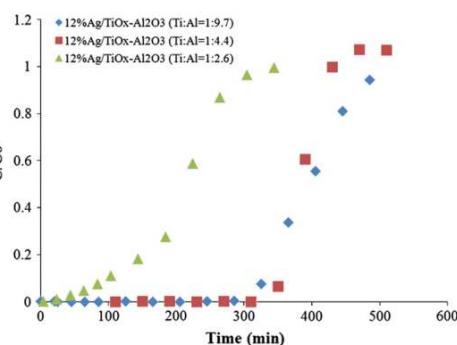
اثر بارگذاری تیتانیوم نیز برای جذب سولفور تست گردیده است. شکل 4 نشان دهنده مشخصات نفوذی سوخت مدل (3500 ppmw BT در ان-اوکتان) بنا به ماده جاذب سطحی با بارگذاری های مختلف تیتانیوم می باشد. نسبت وزنی $Ti:Al$ برای سه نمونه طی تهییه پشتیبان عبارت بود از 1:07 و 1:4.4 و 1:2.6 که به ترتیب منطبق با 5 و 10 و 15 درصد بارگذاری وزنی تیتانیوم روی پشتیبان آلومینات در زمان آغشته سازی می باشد. بارگذاری نقره برای این ماده های جاذب به طور وزنی 12 درصد بوده است. ماده جاذب سطحی

دارای بارگیری بهینه سازی شده تیتانیوم اکسید برای جذب سطحی سولفور بوده $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ti:Al} = 1:4.4$)

است، که برایش ظرفیتها در نفوذ و در اشباع به ترتیب عبارت بوده است از 10.67 mg S/g و 12.23 mg S/g ماده جاذب سطحی. بارگیری تیتانیوم بالاتر باعث مسدودسازی منفذ و کاهش مساحت سطح شده است که افزایش غلظت اکسید تیتانیوم را جبران کرده است.



شکل 3- مقایسه عملکرد نفوذ $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4%Ag که روی از پیش سازهای مختلف تیتانیوم پشتیبانی شده (bed wt.: 10 g, WHSV: $\sim 2.5 \text{ h}^{-1}$, fuel: JP5 - 1172 ppmw S). است



شکل 4- مقایسه عملکرد نفوذ $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12%Ag که از پیش سازهای مختلف تیتانیوم پشتیبانی شده روی $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ که از پیش سازهای مختلف تیتانیوم تهییه شده است (bed wt.: 10 g, WHSV: $\sim 2.5 \text{ h}^{-1}$, fuel: JP5 - 1172 ppmw S).

4-1-3- اثر بارگذاری نقره

یکی از اهداف این کار تسهیل بارگذاری نقره بالاتر در شکل فعال با افزایش مساحت سطح اکسیدتیتانیوم می باشد. اثر بارگذاری نقره روی پشتیبان $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ مطالعه شده است تا این امر تست گردد. شکل 5 نشان دهنده نفوذ سولفور در JP5 (1172 ppmw) سولفور با استفاده از $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ می باشد (نسبت وزنی

$Ti:Al = 1:4.4$) که با نقره 4 و 8 و 12 و 16 درصد وزنی آغشته سازی شده است. تا بارگذاری 12

روی $TiO_x-Al_2O_3$ برای جذب سطحی سولفور مفید بوده است، که ظرفیتهای نفوذ (در حدآستانه 4wt.%Ag) و اشباع به اندازه به ترتیب 12.73 mg S/g و 1.51 mg S/g می باشد. این کار از 10 ppmw

برای نقره روی پشتیبان TiO_2 بوده است که میان اثر مساحت سطح بالاتر است.

مطالعات قبلی که در مرکز CM3 اجرا گردیده بود، ایجاد لخته شدگی منفذ را با افزایش بار نقره (بیش از

4wt.%Ag) روی پشتیبان TiO_2 گزارش کرده است. در این کار، پدیده مشابهی مشاهده گردید که در آن

استفاده اتمی از نقره در بارگیریهای بالاتر به شکل پایین تری بوده است. مسدودسازی جایگاه های فعال سولفور

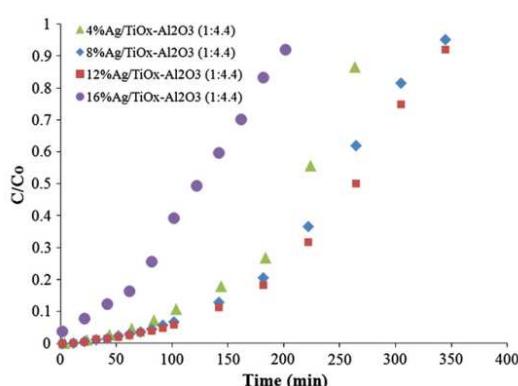
با ذرات نقره بزرگ فوق العاده در ماده جاذب سطحی بارگیری شده 16%Ag مهم بود که بر ظرفیت جذب

سطحی سولفور اثر گذاشته است. در این مورد، تجمع نقره منجر به تشکیل ذرات بزرگ و پراکنش نقره کمتر

گردید. ذرات نقره بزرگ منفذ را مسدود ساخت و به موجب آن باعث کاهش ظرفیت جذب سطحی سولفور

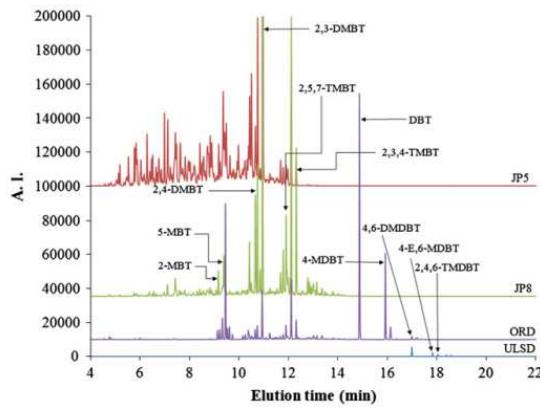
مشابه با ماده های جاذب سطحی Ag/TiO_2 گردید. از این مشاهدات، بارگیری بهینه سازی شده نقره روی

پشتیبان اکسید مختلط $TiO_x-Al_2O_3$ بنا به برآورد حدود 10 درصد وزنی بوده است.

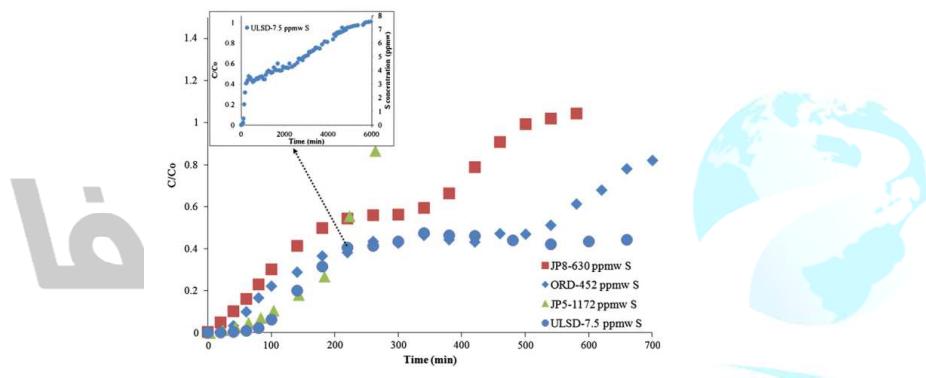


شکل 5- مقایسه عملکرد نفوذی مواد جاذب $TiO_x-Al_2O_3$ با بارگذاری 4 و 8 و 12 و 16 وt.%Ag.

(bed wt.: 10 g, WHSV: $\sim 2.5 \text{ h}^{-1}$, fuel: JP5 - 1172 ppmw S).



شکل 6- کروماتوگرافی های (452 ORD, 630 ppmw S) JP8 برای GC-PFPD (1172 ppmw S) JP5 که نشاندهنده گونه های سولفور موجود می باشند.



شکل 7- مقایسه عملکرد نفوذی $4\% \text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ti:Al} = 1:4.4$) برای سولفوردایی JP5 و JP8 و ORD و ULSD (bed wt.: 10 g, WHSV: $\sim 2.5 \text{ h}^{-1}$). شکل داخلی: مشخصات نفوذی بسط یافته چالش ULSD با

استفاده از $4\% \text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ti:Al} = 1:4.4$)

2-3- اثر ترکیبات سولفور مختلف در سوخت های تجاری

سوخت های نفت خام تجاری دارای مخلوطهای گوناگون هیدروکربنی است که مبدأ آنها را از فراکسیونهای تقطیر مختلف نفت خام در پالایشگاه درنظر می گیرد. تنوع در ترکیبات سولفور هیچ استثنایی ندارد. گونه های سولفور می تواند از لحاظ تعداد حلقه های اروماتیک و زنجیره های فرعی الکیل متصل به تیوفن (T) تغییر کند. این عوامل می تواند بر ظرفیت جذب سطحی سولفور اثر بگذارد. کروماتوگرام های PFPD شکل 6 پیک های سولفور JP5 و JP8 و ORD و ULSD را نشان می دهد که نشان دهنده گونه های سولفور مختلف می باشد. همانگونه که از این شکل پیداست، JP8 و JP5 حاوی ترکیبات سولفور تقریبا مشابهی است، هر چند JP8 حاوی

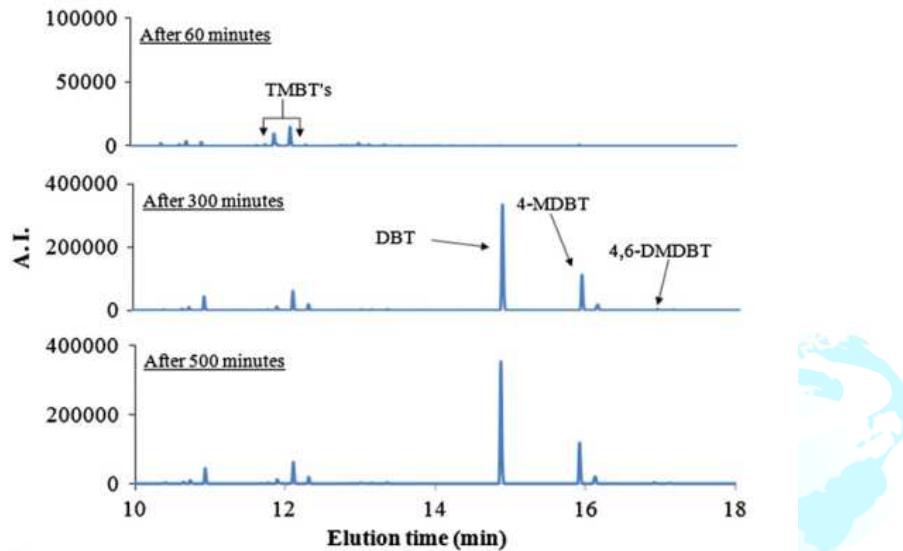
بنزوتیوفن های تری متیل (TMBT) بیشتری می باشد. کلا دیزل از فراکسیون های سنگین تر نفت خام تولید شده است. در سولفور کل را به شکل TMBT ها دارد. کلا دیزل از فراکسیون های سنگین تر نفت خام تولید شده است. در نتیجه، حاوی مقادیر بیشتری ترکیبات آروماتیک و نیز هتروسیکل های سولفور سنگین تری می باشد. کروماتوگرام نشان می دهد که مشتقات دی بنزوتیوفن یا DBT تشکیل دهنده بخش مهمی از گونه های سولفور در ORD است که اکثریت آن عبارتند از DBT و 4-متیل دی بنزوتیوفن یا 4-MDBT. سوای ORD، ULSD نیز حاوی DBT جانشین شده به شکل هتروسیکل های سولفور می باشد که در میان آنها 6-4, DMDBT ترکیب سولفور اصلی می باشد. ترکیبات سولفور آلی در ULSD گونه های سولفور پالایش شده بارز موجود در سوخت های نفت خام می باشند. مواد جاذب سطحی مبتنی بر نقره دارای ظرفیتهای مختلف برای این ترکیبات تیوفنیک بنا به مشاهده در سوختهای مدل قبلی می باشد. بعلاوه، غلظتهای بالای هیدروکربن های آروماتیک و افزودنی ها در این سوخت های پالایش شده وجود دارد که نیز برای محلهای فعال روی مواد جاذب سطحی اسیدی رقابت می کنند. در مورد ULSD، غلظت آروماتیک های غیرسولفوری بیشتر از 25 هزار برابر بیش از هتروسیکل های سولفور می باشد. این غلظت زیاد هتروسیکل های غیرسولفوری می تواند اثر مهمی روی جذب سطحی سولفور داشته باشد. این اثر می تواند نیز از روی تفاوت در ظرفیتهای نفوذی ماده جاذب سطحی برای سوخت مدل و JP5 مشاهده گردد (10.67 and 1.51 mg S/g adsorbent). در این مورد، ساختار ترکیبات مختلف سولفور آلی و حضور هتروسیکل های غیرسولفوری مختلف به طور بدی بر ظرفیت نفوذ اثر می گذارد. از اینرو لازم است تاثیر این عوامل را از طریق مقایسه عملکرد بین سوخت های تجاری و لوگستیک مختلف بسنجدیم.

سوختها به شکل چالشهایی در آزمایشات نفوذی با استفاده از ماده جاذب سطحی 4%Ag/TiO_x-Al₂O₃ (Ti:Al = 1:4.4) استفاده گردید. مشخصات نفوذی آنها و ظرفیتهای جذب سطحی سولفور به ترتیب در شکل 7 و جدول 3 نشان داده شده است.

جدول 3- ظرفیتهای جذب سطحی سولفور برای ماده جاذب 4%Ag/TiO_x-Al₂O₃ (Ti:Al = 1:4.4) برای (S).ستونها از چپ به راست: سوخت، ظرفیت نفوذی در حد آستانه 10 ppmw، ظرفیت در اشباع (S) (ppmw) JP5، (1172 ppmw S) JP8، (630 ppmw S) ORD، (452 ppmw S) ULSD و (7.5 ppmw S).

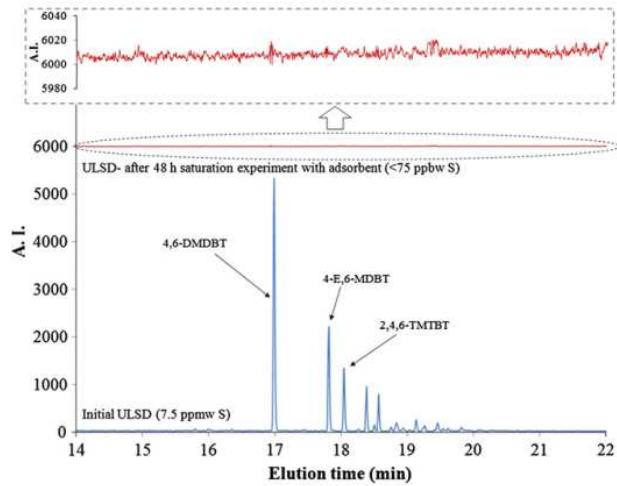
Fuel	Breakthrough capacity at 10 ppmw threshold limit (mg S/g adsorbent)	Capacity at saturation (mg S/g adsorbent)
JP5	0.9	10.11
JP8	0.12	6.11
ORD	0.64	7.40
ULSD	- ^a	0.59

محتوای سولفور اولیه ULSD پایین تر از 10 ppmw بوده است.

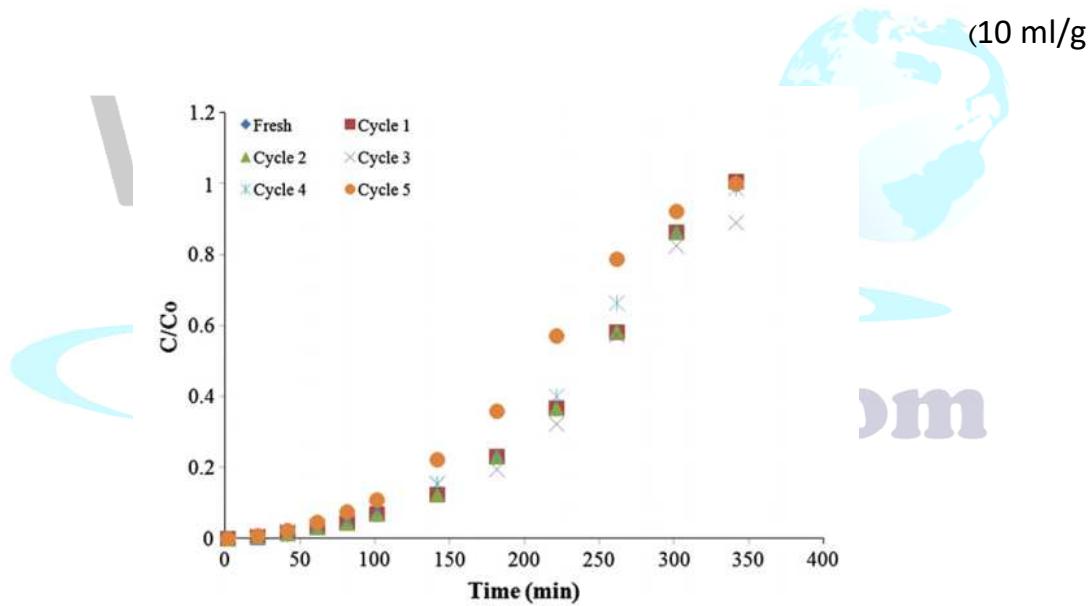


شکل 8- کروماتوگرام های ORD GC-PFPD خروجی (452 ppmw S) که در 60 و 300 و 500 دقیقه آزمایش نفوذی با $4\% \text{Ag}/\text{TiO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ti:Al = 1:4.4) ماده جاذب نمونه برداری شده است،

ظرفیت نفوذی (محاسبه شده در حد آستانه 10 ppmw Sولفور) در میان سوخت ها بهترین بوده است. ولی JP5 سریعترین اشباعیت را برای ماده جاذب سطحی به دلیل محتوای سولفور اولیه بالاتر ش داشته است. برای JP8 منحنی ابتدا شکسته گردید ولی یک نفوذ ثانویه در حدود 350 دقیقه و غلظت سولفور خروجی تقریبا $C/C_0 \approx 0.55$ داشته است.



شکل 9-کروماتوگرام های GC-PFPD ای ULSD قبل (در ذیل) و بعد (در بالا) آزمایش اشباع در حال تعادل با ماده جاذب (زمان اشباع: 48 ساعت، نسبت سوخت به ماده جاذب: 4%Ag/TiO_x-Al₂O₃ (Ti:Al = 1:4.4)



شکل 10- مقایسه عملکرد نفوذی ماده های جاذب تازه و بازسازی شده (12%Ag/ TiO_x-Al₂O₃ (Ti:Al = 1:4.4) برای پنج چرخه. (bed wt.: 10 g, WHSV: $\sim 2.5 \text{ h}^{-1}$, fuel: JP5 - 1172 ppmw S)

متیل بنزوتبیوفن ورودی یا MBT به طور ترجیحی جذب سطحی گردید در حالیکه مقدار بیشتری BT با مهار فضایی (برای مثال TMBT) در سوخت خروجی باقی ماند. نفوذ ثانویه نشانه اشباعیت ماده جاذب سطحی توسط می باشد. در مورد ORD، منحنی ابتدا شکسته شد و یک نفوذ ثانویه مشابه با JP8 داشت. با اینحال در این مورد در حدود 500 دقیقه و $C/C_0 \approx 0.45$ (غلظت سولفور خروجی تقریبا 200 ppmw) بوده است.

شکل 8 نشان دهنده کروماتوگرام های GC-PFPD نمونه های ORD خروجی در زمانهای مختلف نفوذ بوده است. در آغاز، TMBT که از لحاظ فضایی مهار شده است، اولین گروه از گونه های سولفور است که نفوذ کرده است (در 60 دقیقه). DBT و 4-MDBT در درجه بعدی قرار دارند همانگونه که از روی کروماتوگرام در 300 دقیقه مشاهده می شود. ولی کروماتوگرام ORD خروجی در 500 دقیقه (شکل 8) نشان می دهد که ماده جاذب سطحی به آهستگی با این ترکیبات اشباع گردیده است. دلیل این امر می تواند جایگزینی ترکیبات آروماتیک با جذب سطحی بوسیله DBT و مشتقات آن باشد. ماده جاذب سطحی همچنان به جذب سطحی کل آروماتیک تا زمان اشباعیت ادامه داد.

ظرفیت جذب سطحی سولفور $4\text{Ag/TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ti:Al = 1:4.4) برای ULSD به طور معنی داری پایین تر از مال سوخت های جت و ORD بوده است. دلایل احتمالی برای این امر همان غلظت سولفور اولیه پایین ULSD و اثر هیدروکربن های آروماتیک و هتروatom های رقابت کننده برای جایگاه های جذب سطحی می باشد. گروه های متیل در مشتقات DBT برای مثال 4,6-DMDBT باعث ممانعت های فضایی برای جذب سطحی روی کاتیونهای فلزی شده است. ولی، جایگاه های فعال سطحی (گروه های هیدروکسیل) قادر به جذب سطحی ترکیبات سولفور بوده اند. منحنی نفوذ در $C/C_0 \approx 0.5-0.6$ به طور ثابت باقی ماند و در این دامنه تا 2 هزار دقیقه یا 100ml سوخت بر گرم ماده جاذب سطحی (به شکل درون نموداری در شکل 7 نشان داده شده است) باقی ماند. ماده جاذب سطحی همچنان تا 6 هزار دقیقه یا 300 ml سوخت در گرم ماده جاذب سطحی جذب سطحی گردید. توضیح احتمالی برای این امر می تواند جایگزینی هیدروکربن های آروماتیک جذب سطحی شده با ترکیبات سولفور وارد باشد. در تست های نفوذی، ماده جاذب سطحی دارای بالاترین میل ترکیبی برای BT و حداقل میل برای TMBT و DMDBT بوده است. ترتیب انتخاب پذیری ماده جاذب سطحی از قوی ترین به ضعیف ترین:

$$\text{BT} > \text{MBT} > \text{DMBT} > \text{DBT} \approx \text{MDBT} > \text{TMBT} \approx \text{DMDBT}$$

شناسایی محلهای فعال برای گونه های

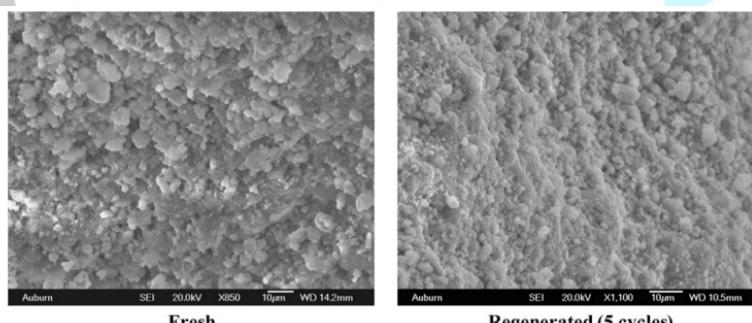
سولفور با ممانعت فضایی و تخمین انرژی های جذب سطحی در حال حاضر در دست بررسی می باشد.

آزمایش اشباع در حالت تعادل با استفاده از $4\text{Ag/TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ti:Al = 1:4.4) با یک چالش ULSD در جایی انجام پذیرفت که در آن نسبت سوخت به ماده جاذب سطحی برابر با 10 ml/g بوده است. کروماتوگرام های

GC-PFPD در شکل 9 نشان دهنده گونه های سولفور حاضر در ULSD قبل و بعد از آزمایش اشباع بوده است. گونه های سولفور در سوخت بعد از اشباع طبق کروماتوگرام نشان داده شده، قابل شناسایی نبوده است. حد شناسایی پایین تر کالیبره شده برای روش GC-PFPD در حالت تقسیم کمتر برابر با 75 ppbw بوده است. از اینرو، ماده جاذب سطحی قادر به حذف بیش از 99 درصد گونه های سولفور و سولفورزدایی ULSD تا تقریبا محتوای سولفور صفر بوده است. این امر نشان دهنده انتخاب پذیری عالی ماده جاذب سطحی به سمت ترکیبات سولفور تیوفنیک می باشد.

3-3- بازسازی

قابلیت بازسازی ماده جاذب نقره پشتیبانی شده روی $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ با گرماسازی بستر ماده جاذب سطحی اشباع شده در هوای در حال جریان تست گردید. درجه حرارت به آهستگی صعود می کند تا تخلیه مناسب هیدروکربن ها و باقیمانده های PASH را از بستر ماده جاذب سطحی تضمین نماید.



شکل 11- تصاویر SEM ماده جاذب سطحی تازه و بازسازی شده 12%Ag/TiO_x-Al₂O₃ (Ti:Al = 1:4.4) (بعد از پنج چرخه)

بعد از این امر، بستر خنک سازی شده و مجددا در تست های نفوذی تست گردید. ماده جاذب سطحی از طریق پنج چرخه جذب سطحی و بازسازی با استفاده از JP5 برگرفته شد. شکل 10 نشان دهنده منحنی های نفوذی برای ماده های جاذب سطحی 12%Ag/TiO_x-Al₂O₃ (Ti:Al = 1:4.4) تازه و بازسازی شده می باشد. عملکرد نفوذی برای چرخه های متعدد ثابت بوده است. برای بررسی توپوگرافی سطحی ماده جاذب سطحی بعد از بازسازی، نمونه ها از طریق SEM مطالعه گردید. شکل 11 نشان دهنده تصاویر SEM ماده جاذب سطحی تازه و بازسازی شده بعد از پنج چرخه می باشد. هیچ گونه تفاوت معنی داری نمی تواند بین دو نمونه دیده شود که نشان دهنده قابلیت

ثبتات در چرخه های متعدد عمل آوری گرمایی است. معمولا برای کاتالیزورهای فلزی پشتیبانی شده، بویژه با پشتیبانی روی گاما الومینات، عمل آوری گرمایی متعدد می تواند باعث همجوشی فلزی شود که به موجب آن باعث کاهش فعالیت می شود. این پدیده در اینجا مشاهده نگردید، که مبین آنست که تیتانیوم اکسید واکنش فاز اکسید نقره را با الومینات تثبیت کرده است.

4-نتیجه گیری ها

مشاهده گردید که نقره روی پشتیبانهای اکسید مختلط TiO_x-SiO_2 و $TiO_x-Al_2O_3$ ماده های جاذب سطحی سولفور موثر برای هر دو سوت های حاوی سولفور بالا و پایین می باشد. ماده های جاذب سطحی ظرفیت جذب سطحی سولفور (mg S/g) ماده جاذب سطحی) را تقویت کرده و حدآستانه سولفور خروجی (ppmw S) را کاهش داده است. در آزمایشات نفوذی مداوم، $4\%Ag/TiO_x-Al_2O_3$ (Ti:Al = 1:4.4) نشان دهنده ظرفیتهای اشباع برابر با 10.11 و 6.11 و 7.40 mg S/g ORD (630 ppmw S)، و (452 ppmw S) JP8، ppmw S (SOLSD) 7.5 ppmw S) به مقدار پایین کمتر از 75 ppbw S در آزمایشات اشباع می باشد.

ترکیب TiO_x روی مساحت سطح بالای $SiO_2-Al_2O_3$ و باعث افزایش تعداد جایگاه های جذب سطحی سولفور گردید. پشتیبانهای اکسید مختلط نیز قادر به میزانی اکسیدهای نقره بیشتری (تا $\sim 12\text{ wt.\%Ag}$) بودند همانگونه که از روی افزایش ظرفیت نشان داده شده است. ماده جاذب سطحی یک چالش JP5 در آزمایشات نفوذی داشته است. تفاوتها در عملکرد سولفورزدایی برای سوت های مختلف مشاهده گردیده و به تنوعات گونه های سولفور آلی نسبت داده شده است. گروه های متیل و اتیل متصل به مشتقان تیوفنیک ایجاد ممانعت فضایی برای جذب سطحی روی کاتیونهای نقره کرده اند. بعد از بررسی عملکرد

نفوذی $4\%Ag/TiO_x-Al_2O_3$ ، ترتیب میل ترکیبی جذب به سمت گونه های سولفور (از قوی ترین به

ضعیف	ترین	جذب)	به	این	ترتیب	مشاهده	گردید:
------	------	------	----	-----	-------	--------	--------

BT > MBT > DMBT > DBT ≈ MDBT > TMBT ≈ DMDBT (براساس ترتیب ظهور آن در خروجی بستر).

ماده جاذب سطحی ظرفیت و ثبات خود را بعد از چرخه های متعدد عملیات جذب سطحی-بازسازی با چالش JP5 حفظ کرده است. از اینرو نقره روی پشتیبانهای اکسید مختلط کارایی بهتری را با تقویت ظرفیت و حدود سولفورزدایی حین حفظ قابلیت بازسازی و قابلیت مقیاس پذیری و قابلیت کاربرد در شرایط محیطی فراهم می کند. کار آتی مرکز بر تعیین مشخصات ماده های جاذب سطحی و روی مکانیسم برای جذب سطحی هتروسیکل های سولفور در شرایط محیطی بوده است.

References

- [1] Song CS. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today* 2003;86:211–63.
- [2] Pawelec B, Navarro RM, Campos-Martin JM, Fierro JLG. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catal Sci Technol* 2011;1:23–42.
- [3] Stanislaus A, Marafi A, Rana MS. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today* 2010;153:1–68.
- [4] Shekhawat D, Spivey JJ, Berry DA. Fuel cells: technologies for fuel processing. Spain: Elsevier; 2011.
- [5] Song CS. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal Today* 2002;77:17–49.
- [6] Velu S, Ma XL, Song CS, Namazian M, Sethuraman S, Venkataraman G. Desulfurization of JP-8 jet fuel by selective adsorption over a Ni-based adsorbent for micro solid oxide fuel cells. *Energy Fuels* 2005;19:1116–25.
- [7] Bej SK, Maity SK, Turaga UT. Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: a review of recent studies. *Energy Fuels* 2004;18:1227–37.
- [8] Babich IV, Mouljin JA. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 2003;82:607–31.
- [9] Sentorun-Shalaby C, Saha SK, Ma XL, Song CS. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. *Appl Catal B – Environ* 2011;101:718–26.
- [10] Gates BC, Topsøe H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: Challenges, opportunities, and the importance of 4-methylbenzothiophene and 4,6-dimethylbenzothiophene. *Polyhedron* 1997;16:3213–7.
- [11] Seredych M, Lison J, Jans U, Bandosz TJ. Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel. *Carbon* 2009;47:2491–500.
- [12] Chica A, Strohmaier K, Iglesia E. Adsorption, desorption, and conversion of thiophene on H-ZSM5. *Langmuir* 2004;20:10982–91.
- [13] Yang RT, Hernandez-Maldonado AJ, Yang FH. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions. *Science* 2003;301:79–81.
- [14] Deshpande A, Bassi A, Prakash A. Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethylbenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system. *Energy Fuels* 2005;19:28–34.
- [15] Murata S, Murata K, Kidena K, Nomura M. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy Fuels* 2004;18:116–21.
- [16] Grossman MJ, Lee MK, Prince RC, Garrett KK, George GN, Pickering JJ. Microbial desulfurization of a crude oil middle-distillate fraction: analysis of the extent of sulfur removal and the effect of removal on remaining sulfur. *Appl Environ Microbiol* 1999;65:3264 (vol. 65, p. 181, 1999).
- [17] Mei H, Mei BW, Yen TF. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. *Fuel* 2003;82:405–14.
- [18] Wang YH, Yang FH, Yang RT, Heinzel JM, Nickens AD. Desulfurization of high-sulfur jet fuel by pi-complexation with copper and palladium halide sorbents. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:7649–55.
- [19] Hernandez-Maldonado AJ, Qi GS, Yang RT. Desulfurization of commercial fuels by pi-complexation: monolayer CuCl/gamma-Al₂O₃. *Appl Catal B – Environ* 2005;61:212–8.
- [20] Kim JH, Ma XL, Zhou AN, Song CS. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catal Today* 2006;111:74–83.
- [21] McKinley SG, Angelici RJ. Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on Ag⁺/SBA-15 and Ag⁺/SiO₂. *Chem Commun* 2003:2620–1.



Fa.Com

- [22] Bhandari VM, Ko CH, Park JG, Han SS, Cho SH, Kim JN. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chem Eng Sci* 2006;61:2599–608.
- [23] Weber G, Bellat JP, Benoit F, Paulin C, Limborg-Noetinger S, Thomas M. Adsorption equilibrium of light mercaptans on faujasites. *Adsorpt-J Int Adsorpt Soc* 2005;11:183–8.
- [24] Tran DT, Dunbar ZW, Chu D. Regenerable sulfur adsorbent for liquid phase JP-8 fuel using gold/silica based materials. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:10430–4.
- [25] Tatarchuk B, Yang H, Nair S. Silver-based sorbents. US Patent Application; 2008.
- [26] Nair S, Tatarchuk BJ. Supported silver adsorbents for selective removal of sulfur species from hydrocarbon fuels. *Fuel* 2010;89:3218–25.
- [27] Samokhvalov A, Nair S, Duin EC, Tatarchuk BJ. Surface characterization of Ag/Titania adsorbents. *Appl Surf Sci* 2010;256:3647–52.
- [28] Nair S, Tatarchuk BJ. Characteristics of sulfur removal by silver-titania adsorbents at ambient conditions. *Adsorpt-J Int Adsorpt Soc* 2011;17:663–73.
- [29] Ramirez J, Macias G, Cedeno L, Gutierrez-Alejandro A, Cuevas R, Castillo P. The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences. *Catal Today* 2004;98:19–30.
- [30] Walker GS, Williams E, Bhattacharya AK. Preparation and characterization of high surface area alumina-titania solid acids. *J Mater Sci* 1997;32:5583–92.
- [31] Rana MS, Maity SK, Ancheyta J, Dhar GM, Rao T. TiO₂-SiO₂ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Appl Catal A - Gen* 2003;253:165–76.
- [32] Kamaruddin S, Stephan D. The preparation of silica-titania core-shell particles and their impact as an alternative material to pure nano-titania photocatalysts. *Catal Today* 2011;161:53–8.
- [33] Keranen J, Guimon C, Liskola E, Auroux A, Niinisto L. Atomic layer deposition and surface characterization of highly dispersed titania/silica-supported vanadia catalysts. *Catal Today* 2003;78:149–57.
- [34] Grzechowiak JR, Wereszczako-Zielinska I, Mrozniska K. HDS and HDN activity of molybdenum and nickel-molybdenum catalysts supported on alumina-titania carriers. *Catal Today* 2007;119:23–30.
- [35] Ramirez J, Rayo P, Gutierrez-Alejandro A, Ancheyta J, Rana MS. Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO(2)-Al(2)O(3) binary oxides – effect of the incorporation method of Ti. *Catal Today* 2005;109:54–60.

- [36] Chen LC, Tsai FR, Huang CM. Photocatalytic decolorization of methyl orange in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ immobilized on gamma-Al₂O₃. *J Photochem Photobiol A - Chem* 2005;170:7–14.
 - [37] Peri JB. Infrared study of adsorption of carbon dioxide, hydrogen chloride and other molecules on acid sites on dry silica-alumina and gamma-alumina. *J Phys Chem* 1966;70:3168–&.
 - [38] Liu Q, Cao Y, Dai WL, Deng JF. The oxidative dehydrogenation of methanol over a novel low-loading Ag/SiO₂-TiO₂ catalyst. *Catal Lett* 1998;55:87–91.
 - [39] Pophal C, Kameda F, Hoshino K, Yoshinaka S, Segawa K. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO₂-Al₂O₃ supported sulfided molybdenum catalyst. *Catal Today* 1997;39:21–32.
- [40] Yoshinaka S, Segawa K. Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over molybdenum catalyst supported on TiO₂-Al₂O₃. *Catal Today* 1998;45:293–8.
 - [41] Castillo R, Koch B, Ruiz P, Delmon B. Influence of preparation methods on the texture and structure of titania-supported on silica. *J Mater Chem* 1994;4:903–6.
 - [42] Hsu WP, Yu RC, Matijevic E. Paper whiteners.I. Titania coated silica. *J Colloid Interface Sci* 1993;156:56–65.
 - [43] Klimova T, Gutierrez O, Lizama L, Amezcua J. Advantages of ZrO(2)- and TiO(2)-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO(2), ZrO(2) and SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater* 2010;133:91–9.
 - [44] Lee MS, Lee GD, Hong SS. A synthesis of titanium dioxides prepared by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic group and their photocatalytic activity. *J Ind Eng Chem* 2003;9:412–8.



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