

## عملکرد کاتالیستی نانوکامپوزیت سنتزی دوبعدی مولیبدن دی سولفید/گرافن در گوگردزدایی هیدروژنی نفتا

زحل صفایای محمود آبادی<sup>1\*</sup> و سیده ساجده جعفریان امیری<sup>2</sup>

<sup>1</sup>گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>2</sup>گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/4/11 تاریخ پذیرش: 1400/6/23)

در این تحقیق، کاهش میزان گوگرد در محصولات پالایشگاهی نظیر نفتا با استفاده از فرایند گوگردزدایی هیدروژنی صورت می‌گیرد. کاتالیست نانوکامپوزیتی مولیبدن دی سولفید/گرافن (MoS<sub>2</sub>/G) و کاتالیست مولیبدن دی سولفید نانوساختار با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای سنتز شده و سپس با استفاده از آنالیزهای ویژگی‌سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت. طی فرایند گوگردزدایی هیدروژنی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی بررسی شده و سپس کاتالیست بهینه انتخاب و برای ملایم کردن شرایط عملیاتی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست نانوکامپوزیتی MoS<sub>2</sub>/G میزان کل گوگرد در سوخت نفتا را از 2500 ppm به 0 ppm در شرایط عملیاتی (H<sub>2</sub>/oil:175 Nlit/lit، LHSV:4 h<sup>-1</sup>، 15 bars، 280 °C) رسانده است که در مقایسه با کاتالیست‌های صنعتی، فرایند گوگردزدایی در شرایط عملیاتی ملایم‌تر با راندمان بالا انجام شد. همچنین اثر مساحت سطح، قطر حفرات و اسیدیته کاتالیست‌ها بر عملکرد فعالیت گوگردزدایی هیدروژنی بررسی شده است که نتایج نشان داد که هرچه میزان مساحت سطح، تخلخل و اسیدیته کاتالیست بیشتر باشد راندمان فرایند گوگردزدایی هیدروژنی ارتقا می‌یابد.

**کلید واژه:** نفتا، گوگردزدایی هیدروژنی، مولیبدن دی سولفید، نانوکامپوزیت

### مقدمه

پایداری اکسیدهای فلزی شده و در مقابل سولفیداسیون کامل مقاومت می‌کنند که در نتیجه سطح فعالیت چنین کاتالیست‌هایی کاهش می‌یابد. از دیگر معایب پایه‌های آلومینا، مساحت سطح ویژه و اندازه حفرات کم بوده که باعث توزیع غیر یکنواخت و احتمالاً کلوخه شدن ذرات فلزی به ویژه در میزان بارگذاری‌های بالای فلزات می‌شود. بنابراین برای افزایش راندمان واکنش، شرایط عملیاتی دشوارتری جهت انجام سولفیداسیون و همچنین واکنش گوگردزدایی با کاتالیست‌های تهیه شده با پایه آلومینا، مورد نیاز است و در نتیجه واکنش‌های جانبی مزاحم و همچنین تشکیل کک در حین فرایند گوگردزدایی برش‌های نفتی، به مراتب بیشتر می‌شود [6]. یکی از پایه‌های مورد توجه محققین، پایه‌های کربنی می‌باشد. کاتالیست‌های کربنی به دلیل ماهیت خود و ویژگی‌هایی از جمله برهمکنش کمتر فاز فعال با پایه، مساحت سطح بالا، توانایی در فعال کردن و انتقال هیدروژن، پایداری در مقابل تشکیل کک، پتانسیل لازم جهت استفاده به عنوان پایه در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی دارا هستند. محدودیت‌هایی چون پایداری مکانیکی و اندازه و حجم حفرات در پایه‌های کربنی وجود دارد که با کشف گرافن و ویژگی‌های منحصر به فرد این ماده از قبیل هدایت الکتریکی عالی، مساحت سطح بالا و پایداری پخش بالا، انتظار می‌رود این محدودیت‌ها کمرنگ شود [7,8]. لذا، در این تحقیق این ماده به عنوان پایه و بستری جدید در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی نفتا مورد توجه قرار گرفت. نفتا یکی از فرآورده‌های نفتی حاصل از نفت خام است که حاوی ترکیبات ناخالصی مثل ترکیبات گوگرددار می‌باشد. با توجه به استفاده از نفتا برای تولید بنزین و محصولات پتروشیمی ارزشمند، حذف ترکیبات گوگردی از آن ضروری است [9].

مطابق مطالعه قبلی [10]، کاتالیست نانوکامپوزیتی مولیبدن دی سولفید با گرافن (MoS<sub>2</sub>/G)، و نانوکاتالیست مولیبدن دی سولفید با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای طی فرایند لایه‌برداری که یک روش سنتز بالا به پایین محسوب می‌شود، سنتز شده است. در این تحقیق، فعالیت این نانوکاتالیست‌های سنتزی در فرایند گوگردزدایی نفتا مورد بررسی قرار گرفت؛ در واقع، کاتالیست نانوکامپوزیتی مولیبدن دی سولفید با گرافن دارای سایت‌های فعال کاتالیستی روی بستر گرافن بوده و سبب افزایش

حذف گوگرد از گاز طبیعی و محصولات نفتی پالایشگاه‌ها نظیر بنزین، سوخت جت، نفت سفید، سوخت دیزل و نفت کوره از لحاظ خطرات زیست محیطی ناشی از انتشار گازهای SO<sub>x</sub>، مسمومیت کاتالیست حساس به گوگرد موجود در خوراک در فرایند ریفرمینگ و در نهایت خوردگی تجهیزات فرایندی همچون مخازن، راکتورها، لوله‌ها و اتصالات فلزی بسیار حائز اهمیت است. به این ترتیب، به منظور تولید فرآورده‌های سوختی متناسب با استانداردهای جهانی، گوگردزدایی هیدروژنی یک فرایند صنعتی موثر به شمار می‌رود [1,2]. در این فرایند، ترکیبات گوگرددار موجود در مواد نفتی در مجاورت با گاز هیدروژن و کاتالیست مناسب، از جمله NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تبدیل می‌شوند. هیدروژن دی سولفید حاصل از این فرایند، از طریق فرایند اصلاح شده کلاوس به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. شرایط عملیاتی فرایند، به درجه گوگردزدایی و طیف ترکیبات گوگردی در خوراک بستگی دارد. معمولاً شرایط عملیاتی فرایند نظیر فشار جزئی هیدروژن بین 150-200 psi و دما بین 200-425 °C است [3-5].

یکی از راه‌های افزایش راندمان فرایند گوگردزدایی، استفاده از کاتالیست‌هایی با فعالیت کاتالیستی و طول عمر بالا می‌باشد تا بتوان در ضمن شرایط عملیاتی ملایم، گوگرد موجود در ترکیبات نفتی را بسیار کاهش داد.

آلومینا به صورت گسترده به دلیل خواص مکانیکی بالا و خصوصیات سطح، به عنوان پایه در کاتالیست‌های گوگردزدایی هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از معایب کاتالیست‌های متداول گوگردزدایی هیدروژنی به ویژه بر پایه آلومینا با اندازه میکرو، تشکیل کک بوده که باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود. به علاوه، وجود برهم‌کنش‌های شیمیایی متعدد بین آلومینا و اکسیدهای فلزی منجر به

همچنین، جهت مقایسه عملکرد کاتالیستهای سنتزی، از کاتالیست صنعتی  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (کبالت 10 درصد و مولیبدن 13 درصد) استفاده شد که از پالایشگاه نفت تهران فراهم شده است.

### تست راکتور

برای ارزیابی و مقایسه فعالیت نانوکاتالیستهای سنتزی در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی نفتا، سیستم راکتوری طراحی شد. دیاگرام جریان فرایند در شکل 1 نمایش داده شده است که شامل تجهیزات فرایندی نظیر راکتور، مخزن تحت فشار برای جمع‌آوری محصول، ظروف خنثی سازی هیدروژن سولفید و همچنین ظرف خوراک می‌باشد. برای هر تست، ابتدا مخزن خوراک از خوراک مورد نظر (نفتا) پر شده و سپس خوراک وارد پمپ فشار قوی می‌شود و فشار خوراک مایع پیش از ورود به راکتور تا مقدار مورد نظر افزایش می‌یابد و سپس به ورودی راکتور پمپ می‌شود. گاز هیدروژن هم به وسیله یک سیلندر هیدروژن پرفشار فراهم می‌شود. شدت گاز هیدروژن به وسیله کنترل کننده شدت جریان به میزان مورد نیاز تنظیم می‌شود. اطلاعات مربوط به شدت جریان هیدروژن به وسیله یک کنترل کننده دبی، خوانده می‌شود. گاز هیدروژن پیش از ورود به راکتور با خوراک مایع با فشار بالا در مجرای ورودی به راکتور مخلوط و سپس مخلوط گاز و خوراک مایع وارد راکتور بستر ثابت می‌شود. خوراک نیز با استفاده از یک پمپ فشار بالا به فشار مورد نظر برای انجام واکنش می‌رسد. مخلوط هیدروژن و نفتا پس از عبور از یک فشار سنج از قسمت فوقانی وارد یک راکتور بستر ثابت مجهز به ترموکوپل و نمایشگر دمایی می‌شود. این راکتور از جنس استیل ضدزنگ SS321 بوده و به صورت عمودی درون یک کوره قرار می‌گیرد. قطر درونی راکتور 16 میلی متر و قطر بیرونی آن 2/5 و طول آن 750 میلی‌متر است. کوره مذکور دارای توان حرارتی تقریبی 2 کیلووات بوده و دمای آن توسط یک کنترل کننده دمایی، تنظیم می‌شود.

عملکرد فرایند گوگردزدایی هیدروژنی خوراک نفتا می‌شود. سپس در طی فرایند گوگردزدایی هیدروژنی عملکرد کاتالیستهای سنتزی شده را بررسی کرده و سپس کاتالیست بهینه انتخاب و برای ملایم کردن شرایط عملیاتی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

### روش تجربی

#### خوراک مورد استفاده

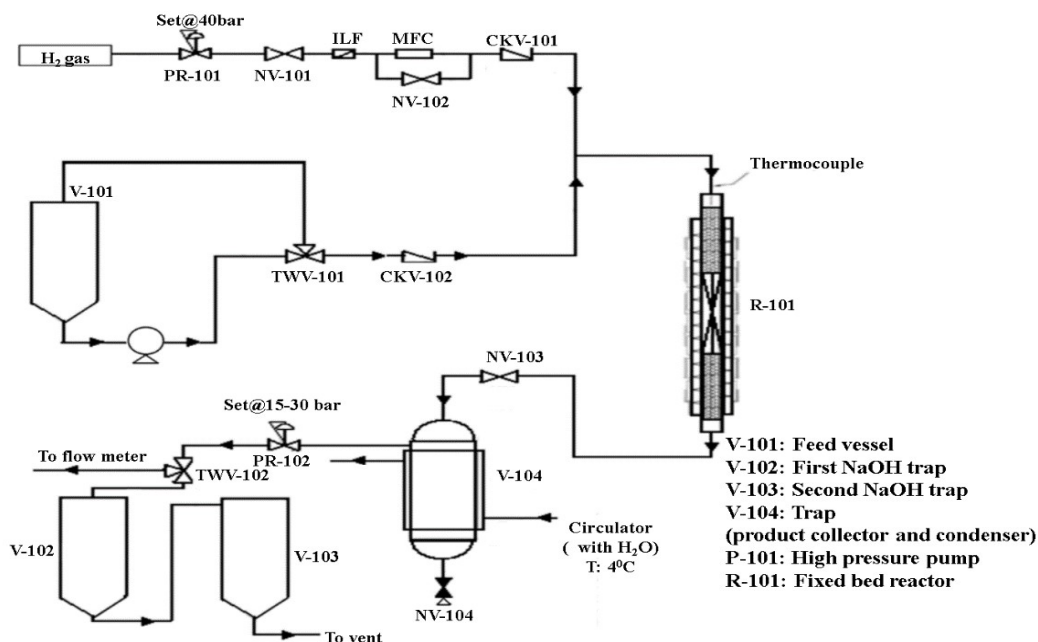
در این تحقیق، برش نفتا پالایشگاه نفت تهران به عنوان خوراک برای ارزیابی کاتالیستهای تهیه شده در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفتند که مشخصات و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها متعاقباً در جدول 1 آورده شده است.

#### جدول 1. خواص فیزیکی شیمیایی نفتا

مقدار	خواص
0/723	دانسیته در دمای $15/56^\circ\text{C}$ (ASTMD1298)
3500	میزان گوگرد (ASTMD4294, PPM)
پارافین 55%، آروماتیک 13%، نفتن 33%	آنالیز یونا (Pona, vol%)

#### سنتز کاتالیست

کاتالیستهای مورد نظر که شامل کاتالیست مولیبدن دی سولفید نانوساختار و کاتالیست نانوکامپوزیت مولیبدن دی سولفید/گرافن با استفاده از مواد اولیه مولیبدن دی سولفید بالک، پتاسیم سدیم تارتارات و گرافیت به روش آسیاب گلوله‌ای سنتز شدند که روش سنتز و آنالیزهای ویژگی‌سنجی آنها در مطالعه قبلی [10] ارائه شده است.



شکل 1. دیاگرام راکتور گوگردزدایی هیدروژنی در فشار بالا.

ارائه شده است. به طور عمومی فرض می‌شود که بنیان صفحه (روی صفحه) تشکیل شده از مولکول‌های  $\text{MoS}_2$  خاصیت کاتالیزوری نداشته و لبه‌ها و حاشیه‌ها به نسبت بیشتری این نقش را ایفا می‌کنند. در لبه‌های ساختار بلوری  $\text{MoS}_2$ ، اتم مولیبدن مرکزی می‌تواند یک سایت که از لحاظ کوردیناسیونی سیر نشده باشد را ایجاد کند که در اثر واکنش هیدروژن با اتم گوگرد موجود در ساختار کاتالیست و جداکردن آن بصورت گاز  $\text{H}_2\text{S}$  اتفاق می‌افتد و به عنوان یک نقص آنیونی در ساختار بلور در نظر گرفته می‌شود. ترکیبات گوگردی، مثلاً تیوفن‌ها؛ از قسمت اتم گوگرد خود با این سایت‌ها پیوند می‌دهند و در معرض یک سری فعل و انفعالات قرار می‌گیرند که منجر به شکست پیوند C-S و هیدروژناسیون پیوند C=C خواهد شد. بنابراین هیدروژن نقشی چندگانه را ایفا خواهد کرد که شامل: تولید نقص آنیونی با حذف سولفید، هیدروژناسیون و هیدروژنولیز می‌باشد [11,12].

اثر دما بر روی فعالیت کاتالیست‌ها طی این فرایند، در محدوده  $220-280^\circ\text{C}$  با ثابت نگه داشتن پارامترهای عملیاتی دیگری (LHSV:  $4.0\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{Oil}: 175\text{ NL.L}^{-1}$ , P: 15 bar) بررسی شده است (شکل 3d). نتایج نشان می‌دهد که به طور کلی راندمان فرایند گوگردزدایی با افزایش دما، افزایش می‌یابد. اثر دما بر راندمان واکنش گوگردزدایی هیدروژنی و گزینش‌پذیری محصولات حاصل بسیار مهم است. افزایش دما سبب افزایش برخورد بین مولکول‌ها و افزایش سطح تماس مولکول‌ها با کاتالیست می‌شود. هرچند با افزایش دما، میزان راندمان واکنش گوگردزدایی افزایش می‌یابد اما یکسری واکنش غیر مطلوب رخ می‌دهد. اول اینکه با افزایش دما کراکینگ ترکیبات سنگین‌تر روی سایت‌های اسیدی رخ می‌دهد و گازهای سبکی مثل متان تولید می‌شود، نکته بعد افزایش تولید کک روی سایت‌های فعال کاتالیستی است [13].

همچنین با توجه به شکل 4، مقایسه بین راندمان فرایند گوگردزدایی

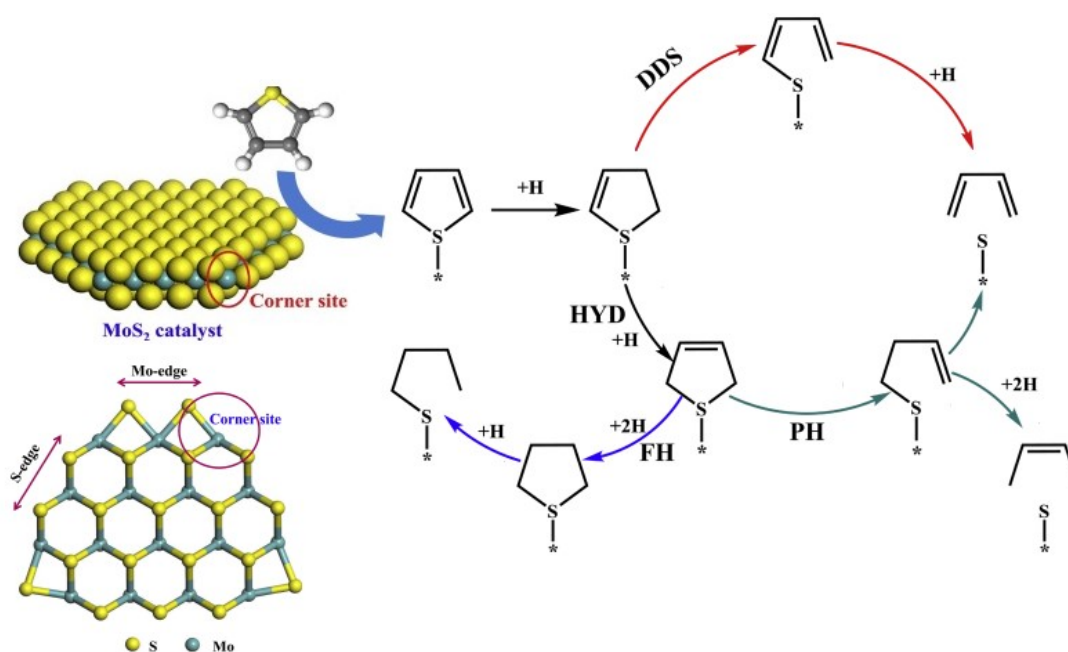
راکتور از بالا به پایین توسط کاربراندوم، کاتالیست و کاربراندوم پر می‌شود. جریان محصولات نیز از قسمت پایین راکتور به مخزن جمع آوری محصول وارد می‌شود. این مخزن تحت فشار بوده و توسط یک کنترل کننده فشار، در فشار مورد نظر کار می‌کند. مخزن مذکور از طریق جداره خارجی و کویل داخلی و توسط جریان آب سرد، خنک می‌شود. بدین ترتیب کلیه محصولات قابل میعان در مخزن جمع‌آوری می‌شوند. با توجه به عملکرد راکتور بصورت پیوسته، جریان هیدروژن سولفید و هیدروژن واکنش نداده از خروجی کنترل کننده فشار پشت سری جریان خارج شده و به شیر سه راهه می‌رسد. جریان خروجی از شیر سه راهه نیز بین جریان سنج شیشه‌ای و ظروف خنثی کننده هیدروژن سولفید با سود، قابل تغییر است. بدین پس از اندازه گیری به سمت ظروف خنثی کننده هدایت می‌شوند و در نهایت گازهای خروجی نیز در خارج از محیط تخلیه می‌شوند.

## نتایج و بحث

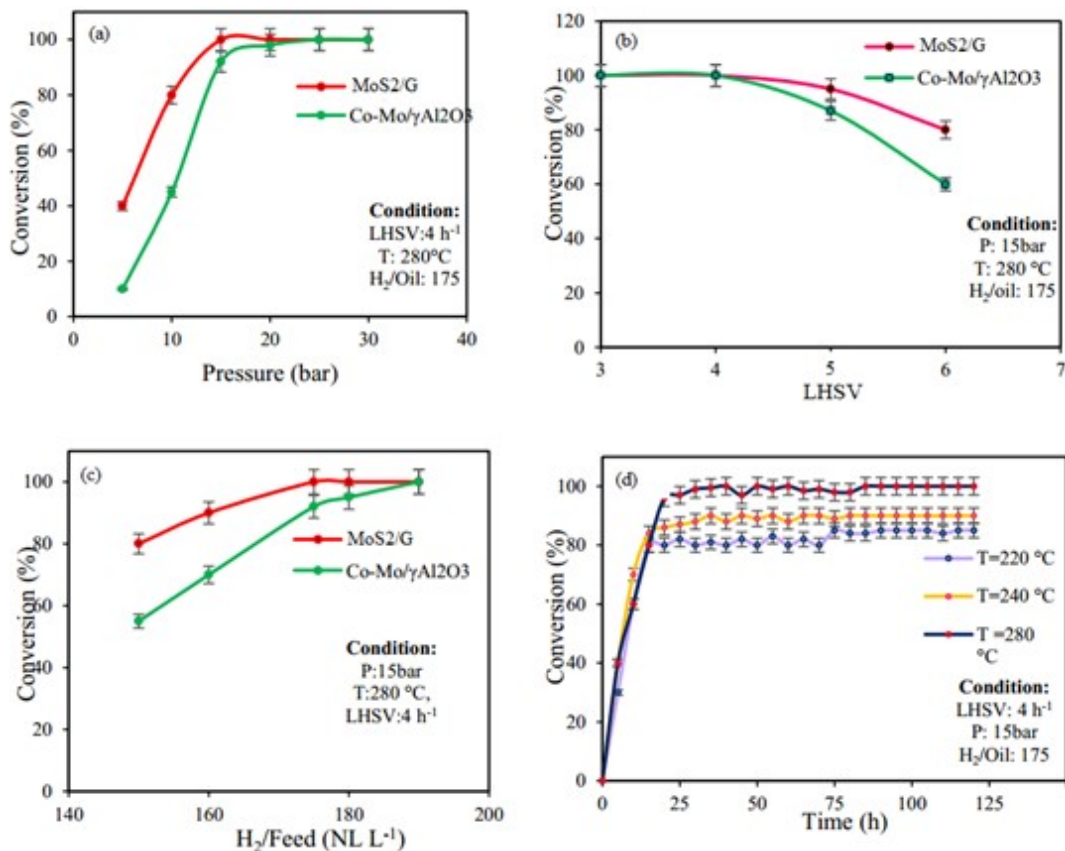
### تست عملکرد کاتالیست سنتزی در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی نفتا

با توجه به این که این کاتالیست‌های سنتزی در این مطالعه، به صورت ذاتی، دارای فاز فعال کاتالیستی است نیاز به فرایند سولفیداسیون قبل از انجام فرایند گوگردزدایی هیدروژنی بر روی این کاتالیست نیست. خوراک نفتا با میزان گوگرد کل 2500 ppm شارژ شد و عملکرد کاتالیست سنتزی در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی نفتا در شرایط عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده با کاتالیست صنعتی  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  مقایسه شد.

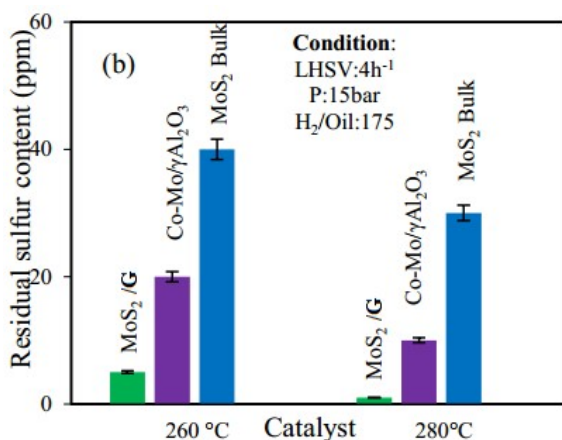
یک دیگرام ساده از چگونگی انجام واکنش گوگردزدایی از ترکیب گوگردی نظیر تیوفن بر روی سطح کاتالیست مولیبدن سولفید در شکل 2



شکل 2. چگونگی انجام واکنش گوگردزدایی از تیوفن بر روی سطح کاتالیست مولیبدن سولفید [11,12].



شکل 3. بررسی اثر فشار، LHSV، H<sub>2</sub>/Feed و زمان روی عملکرد کاتالیست‌ها برای خوراک نفتا.

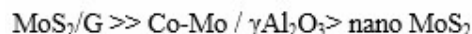


شکل 4. مقایسه فعالیت‌های کاتالیست‌ها در فرآیند HDS در شرایط پایدار.

واکنش هیدروژناسیون و کاهش واکنش‌های پلیمریزاسیون و تشکیل کک می‌گردد کاهش فشار راکتور یا میزان هیدروژن نسبت به خوراک در دماهای بالا سبب تشکیل سریع‌تر کک و کاهش فعالیت کاتالیست می‌گردد. اما از طرف دیگر افزایش فشار سبب افزایش هزینه‌های مربوط به واکنش می‌شود.

برای کاتالیست نانوکامپوزیتی MoS<sub>2</sub>/G، نانوکاتالیست MoS<sub>2</sub> و کاتالیست صنعتی Co-Mo/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نشان می‌دهد که در دمای مختلف کاتالیست نانوکامپوزیتی بیشترین راندمان حذف گوگرد در خوراک نفتا را داشته است. همچنین ماکزیم راندمان فرایند برای کاتالیست نانوکامپوزیتی MoS<sub>2</sub>/G در دمای 280 °C می‌باشد که نشان‌دهنده عملکرد بهتر کاتالیست کاتالیست نانوکامپوزیتی MoS<sub>2</sub>/G در این دما است.

برای همه نمونه‌ها، درصد خطای آزمایشی بالقوه حدود 3-5% است. میزان کل گوگرد در محصول با استفاده از کاتالیست نانوکامپوزیتی MoS<sub>2</sub>/G به صفر رسیده است که این امر، بسیار حائز اهمیت است زیرا در دمای 280 °C، محتوای گوگرد باقیمانده پس از واکنش گوگردزدایی برای کاتالیست تجاری Co-Mo/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به 10 ppm و برای نمونه نانوساختار سولفید مولیبدن به 30 ppm رسیده است. در دمای واکنش 260 °C و 280 °C، روند راندمان و فعالیت کاتالیست‌ها در فرایند گوگردزایی هیدروژنی به صورت زیر است:



شکل-3a، اثر فشار (5-30bar) بر روی راندمان فرایند گوگردزدایی هیدروژنی بررسی شده است. فشار راکتور با استفاده از فشار گاز هیدروژن تنظیم می‌گردد. افزایش فشار گاز هیدروژن سبب افزایش

برای  $\text{MoS}_2/\text{G}$  در شرایط عملیاتی ثابت تابعی از زمان در دماهای مختلف است. همچنین، پس از 120 ساعت، مشاهده شده است که نانوکاتالیست  $\text{MoS}_2/\text{G}$  پایداری و فعالیت خود را حفظ کرده است. بر اساس نتایج به دست آمده، میزان راندمان فرایند با افزایش دما افزایش یافته است، زیرا افزایش دما، باعث از بین رفتن هترواتمها با سرعت بالاتر می‌شود. هرچند که افزایش بیش از حد دما سبب تشکیل کک و در نتیجه غیرفعال شدن کاتالیست‌ها و نیز باعث کراکینگ خوراک و محصولات به دست آمده شده و در نتیجه راندمان فرایند گوگردزدایی را کاهش می‌دهد.

با توجه به نتایج بدست آمده، راندمان کاتالیست سنتزی در شرایط یکسان نسبت به کاتالیست صنعتی بیشتر شده است. سولفیدهای فلزی که به عنوان کاتالیست برای این فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرند، بر روی یک ماده با مساحت سطح بالا به عنوان پایه توزیع می‌شوند. یک پایه بسیار مرسوم و پرکاربرد برای کاتالیست‌های صنعتی، پایه گاما آلومینا می‌باشد که در صنعت پالایشگاهی در سراسر جهان بسیار مرسوم و پرکاربرد است. آلومینا به دلیل خواص مکانیکی بالا و مساحت سطح به عنوان پایه در کاتالیست‌های گوگردزدایی هیدروژنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ویژگی مناسب پایه‌های آلومینا، منجر به توزیع مناسب ترکیبات فعال فلزی بر روی آن می‌شود، به ویژه در تهیه کاتالیست‌های سولفورزدایی هیدروژنی گازی حاوی مقادیر بالای دی بنزوتیوفن‌های آلکیل‌دار بزرگ، که به سختی سولفورزدایی می‌شوند داشتن پایه آلومینا با سطح ویژه بالا، حجم حفرات بالا و همچنین قطر حفرات مزوپور، برای تهیه یک کاتالیست با فعالیت بالا بسیار اهمیت دارد. یکی از معایب کاتالیست‌های متداول گوگردزدایی هیدروژنی به ویژه بر پایه آلومینا با اندازه میکرو، تشکیل کک در حین فرایند گوگردزدایی برش‌های نفتی است و با تشکیل کک باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود و در نتیجه زمان تعویض بستر کاتالیست کاهش می‌یابد که در فرایندهای صنعتی پدیده نامطلوبی است [6]. همچنین عیب دیگر این کاتالیست‌ها، برهمکنش‌های شیمیایی متعدد بین آلومینا و اکسیدهای فلزی است که برخی از اکسیدهای فلزی تشکیل شده پایدار بوده و در مقابل سولفیداسیون کامل، مقاومت می‌کنند که در نتیجه از تشکیل چند لایه سولفید فلزی جلوگیری کرده و سطح فعال چنین کاتالیست‌هایی کاهش می‌یابد، زیرا در کاتالیست‌های گوگردزدایی هیدروژنی، سطح فعال به بخشی گفته می‌شود که توسط سولفید فلزات واسطه گروه ششم جدول تناوبی (به عنوان مثال سولفید مولیبدن) اشغال شده است.

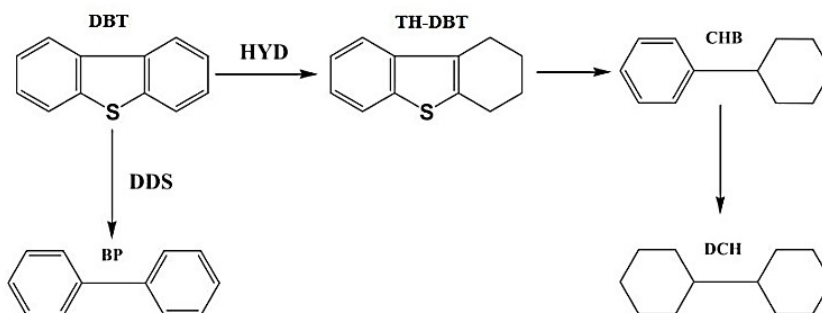
بدین منظور در این تحقیق با استفاده از تکنیک آسیاب گلوله‌ای نانوذرات سنتز شد. این نانوذرات بر بستر گرافن، مساحت سطح و اندازه

نتایج نشان می‌دهد که افزایش فشار گاز هیدروژن منجر به افزایش راندمان فرایند گوگردزدایی می‌شود. در واقع، شبکه واکنش‌های مربوط به گوگردزدایی هیدروژنی از دو مسیر واکنش موازی پیش می‌رود؛ مسیر هیدروژناسیون (Hydrogenation: HYD) و دیگری مسیر گوگردزدایی مستقیم (Direct desulfurization: DDS) و دیگری (شکل 2 و 5). مسیر گوگردزدایی مستقیم شامل شکافت هیدروژنی پیوند C-S بوده و حلقه‌های آروماتیکی هیدروژنه نمی‌شوند. اما در مسیر هیدروژناسیون حلقه‌های آروماتیکی هیدروژنه می‌شوند [14]. افزایش فشار گاز هیدروژن باعث کاهش انتخاب‌پذیری  $\text{DDS}/(\text{DDS} + \text{HYD})$  و در نتیجه منجر به افزایش انتخاب‌پذیری مسیر HYD شده است [15]. با بررسی فرایند، در فشارهای مختلف، مشاهده می‌شود که کاتالیست نانوکامپوزیتی  $\text{MoS}_2/\text{G}$  در فشار 15 bar، دردمای  $280^\circ\text{C}$  و  $4\text{ h}^{-1}$  LHSV به حداکثر راندمان گوگردزدایی رسیده است، درحالی که کاتالیست تجاری  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  با همان شرایط تحت فشار 20 بار، به حداکثر راندمان گوگردزدایی می‌رسد. بنابراین، شرایط عملیات برای کاتالیست نانوکامپوزیتی  $\text{MoS}_2/\text{G}$  راحت‌تر است. زیرا پراکندگی ذرات کاتالیست نانوکامپوزیتی  $\text{MoS}_2/\text{G}$  به مراتب بهتر و مناسب‌تر است و نفوذ گاز هیدروژن در فشار عملیاتی کمتری برای کاتالیست نانوکامپوزیتی  $\text{MoS}_2/\text{G}$  صورت می‌گیرد.

در شکل 3-b، عملکرد کاتالیست‌های  $\text{MoS}_2/\text{G}$  و  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  با میزان متغیر LHSV در محدوده  $(3-6\text{ h}^{-1})$  بررسی شده است که نشان می‌دهد، میزان راندمان فرایند گوگردزدایی به طور قابل توجهی تابع پارامتر عملیاتی LHSV است. مناسب‌ترین LHSV برای کاتالیست‌های  $\text{MoS}_2/\text{G}$  و  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  میزان  $4\text{ h}^{-1}$  می‌باشد. با بالا رفتن میزان LHSV، زمان تماس بین خوراک و سایت‌های فعال کننده سطح کاتالیزور کاهش یافته و منجر به کاهش راندمان فرایند گوگردزدایی می‌شود.

شکل 3c، پارامتر عملیاتی نسبت  $\text{H}_2/\text{Oil}$ ، به صورت متغیر بررسی شده است که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت  $\text{H}_2/\text{Oil}$ ، میزان راندمان فرایند گوگردزدایی نیز افزایش می‌یابد. مناسب‌ترین نسبت  $\text{H}_2/\text{Oil}$  برای کاتالیست‌های  $\text{MoS}_2/\text{G}$  و  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  به ترتیب 175 و 190 می‌باشد. همان‌طور که مشاهده شد، مصرف هیدروژن برای نانوکاتالیست  $\text{MoS}_2/\text{G}$  میزان کمتری است که به دلیل پراکندگی مناسب و پروسیتته بالای نانوکاتالیست  $\text{MoS}_2/\text{G}$  است، که این امر از نظر اقتصادی از اهمیت بالایی برخوردار است.

شکل 3d نشان می‌دهد که راندمان فرایند گوگردزدایی هیدروژنی،



شکل 5. مسیر گوگردزدایی هیدروژنی و مستقیم دی بنزوتیوفن [14].

**جدول 2.** مقایسه عملکرد کاتالیست‌های مختلف در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی

مراجع	میزان گوگرد در محصول (ppm)	میزان گوگرد در خوراک (ppm)	شرایط واکنش				کاتالیست
			LHSV (h <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /oil (NL/L)	Pressure (bar)	Tem (°C)	
[16]	13/4	3740	2/5	500	38	360	CoMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[17]	11/5	1045	1	-	50	350	NiMo/ZSM-5/FDU-12
[18]	73/5	500	5	300	15	230	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[10]	142	14200	1	600	40	340	MoS <sub>2</sub> /G nanocomposite
[19]	304/8	3810	-	800	30	280	Mo2C/γ-mesoporous-alumina
[20]	350	500	-	-	31	350	CoMoW/SBA-16
[21]	3094	3400	8	600	41	310	Ni-Mo2C/carbon
کار حاضر	0	2000	4	190	20	280	Co-Mo/γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (industrial)
کار حاضر	0	2000	4	175	15	280	MoS <sub>2</sub> /G nanocomposite

گرفت که نتایج نشان داد بهترین عملکرد این نانوکامپوزیت در شرایط عملیاتی (280 °C، 15 bars، LHSV:4 h<sup>-1</sup>، H<sub>2</sub>/oil:175 Nlit/lit) می‌باشد. همچنین نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G پایداری و فعالیت خود را پس از 120 ساعت، حفظ کرده است.

### مراجع

- 1) S. Kouravand, A.M. Kermani, J. Clean. Prod. 201 (2018) 229.
- 2) X. Liu, X. Li, Z. Yan, Appl. Catal. B Environ. 121-122 (2012) 50.
- 3) A. Tanimu, K. Alhooshani, Energy and Fuels. 33 (2019) 2810.
- 4) Y.N. Yu Shi, G. Wang, J. Mei, C. Xiao, D. Hu, A. Wang, Y. Song, A.D. Guiyuan Jiang, ACS Omega. 5 (2020) 15576.
- 5) F. Bataille, J.L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, J. Catal. 191 (2000) 409.
- 6) F. Rashidi, T. Sasaki, A.M. Rashidi, A. Nemati Kharat, K.J. Jozani, J. Catal. 299 (2013) 321.
- 7) Z. Hajjar, M. Kazemeini, A. Rashidi, M. Bazmi, Fuel. 165 (2016) 468.
- 8) J. Xu, Y. Guo, T. Huang, Y. Fan, Appl. Catal. B Environ. 244 (2019) 385.
- 9) S. Soltanali, S.R.S. Mohaddecy, M. Mashayekhi, M. Rashidzadeh, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104548.
- 10) Z.S. Mahmoudabadi, A. Tavasoli, A. Rashidi, M. Esrafil, Environ. Sci. Pollut. Res. 28 (2021) 5978.

حفره بالایی داشته‌اند که موجب توزیع هر چه بیشتر نانوذرات بر پایه شده است. در نتیجه سایت‌های فعال مناسبتری و مکان‌های اسیدی بیشتری برای انجام فرایند گوگردزدایی هیدروژنی به دست آورده‌اند. همچنین، جدول 2 نتایج حاصل از فرایند گوگردزدایی هیدروژنی بر روی کاتالیست‌های مختلف را نشان می‌دهد. با مقایسه کارهای قبلی پر واضح است که عملکرد کاتالیست سنتزی نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G برای خوراک نفتا بسیار مناسب بوده و تمام ترکیبات گوگردی را به طور کامل حذف کرده است. نکته حائز اهمیت این می‌باشد که شرایط عملیاتی برای این کاتالیست مناسب بوده است؛ در دمای پایین‌تر و فشار راکتوری کمتر توانسته نسبت به کاتالیست صنعتی راندمان بالاتری در فرایند گوگردزدایی داشته باشد که این از نظر برآورد فنی اقتصادی و ارزش افزوده اقتصادی برای کاتالیست و فرایند بسیار حائز اهمیت است.

### نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای، کاتالیست نانوکامپوزیت مولیبدن دی سولفید با گرافن (MoS<sub>2</sub>/G) سنتز شده و جهت گوگردزدایی هیدروژنی از سوخت نفتا مورد ارزیابی قرار گرفت. طی فرایند گوگردزدایی هیدروژنی عملکرد کاتالیست نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G را در مقایسه با کاتالیست صنعتی و مولیبدن دی سولفید نانو ساختار، در دماهای مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد که میزان راندمان فرایند با افزایش دما افزایش یافته است، زیرا افزایش دما، باعث از بین رفتن هترو اتم‌ها با سرعت بالاتر می‌شود که ماکزیمم راندمان فرایند گوگردزدایی برای کاتالیست نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G (مساحت سطح 121.1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> و حجم حفره 0.59 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) در دمای 280 °C می‌باشد. همچنین میزان کل گوگرد در محصول با استفاده از نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G به ppm صفر رسیده است که نشان دهنده عملکرد بهتر نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G است. سپس برای نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G شرایط عملیاتی مختلف (دما، فشار، LHSV و H<sub>2</sub>/Oil) برای به دست آوردن شرایط بهینه عملکرد کاتالیست نانوکامپوزیت MoS<sub>2</sub>/G مورد ارزیابی قرار



- Kleimenov, A.S. Noskov, *Catal. Today*. 353 (2020) 88.
- 17) J. Fan, H. Zhang, C. Xiao, J. Mei, Y. Shi, A. Duan, G. Jiang, *Catal. Today*. 374 (2021) 162.
- 18) J. Cao, J. Xia, Y. Zhang, X. Liu, L. Bai, J. Xu, C.A. Yang, S. Zheng, T. Yang, K. Tang, C. Zhang, C. Zhou, *Fuel*. 289 (2021) 119843.
- 19) S. Yue, D. Xu, Y. Sheng, Z. Yin, X. Zou, X. Wang, X. Zou, X. Lu, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105693.
- 20) R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E.M. Rivera-Muñoz, R. Guil-López, J.L.G. Fierro, *Fuel*. 198 (2017) 145.
- 21) H. Wang, S. Liu, R. Govindarajan, K.J. Smith, *Appl. Catal. A Gen.* 539 (2017) 114.
- 11) C.Y. Shuo Li, Y. Liu, X. Feng, X. Chen, *Mol. Catal.* 463 (2019) 45.
- 12) T.A. Saleh, *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering-Knovel*, IGI Glob. (2016).
- 13) W.H. *et al.* Abid, M.F., Ahmed, S.M., Abohameed, *Arab. J. Sci. Eng.* 43 (2018) 5837.
- 14) F.J.L.G. B., *Appl. Catal. A Gen.* 125 (2012) 473.
- 15) J. Kim, X. Ma, C. Song, *Energy & Fuels*. 19 (2005) 353.
- 16) E.A. Stolyarova, V.V. Danilevich, O.V. Klimov, E.Y. Gerasimov, V.A. Ushakov, I.A. Chetyrin, A.E. Lushchikova, A.V. Saiko, D.O. Kondrashev, A.V.