

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

DRAGANA T. PROKIĆ VIDOJEVIĆ

**Sinteza, karakterizacija i ispitivanje
renijum/paladijum aerogel i kserogel katalizatora
za reakcije desulfurizacije dibenzotiofena i
supstituisanog 4,6-dimetil dibenzotiofena u
prisustvu vodonika**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY IN BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

DRAGANA T. PROKIC VIDOJEVIC

**Synthesis, characterization and testing of
rhenuim/palladium aerogel and xerogel catalysts
for desulphurization of dibenzothiophene and
substituted 4,6-dimethyl dibenzothiophene with
hydrogen**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2022

Mentor:

Docent dr Sandra Glišić, docent

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Prof. dr Aleksandar Orlović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Jugoslav Krstić, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Datum odbrane:

Zahvalnica

Želela bih da izrazim zahvalnost mentoru, docentu dr Sandri Glišić, na svesrdno ukazanoj podršci i pomoći prilikom izrade disertacije. Posebno se zahvaljujem i profesoru dr Aleksandru Orloviću na podršci, pomoći i korisnim savetima koje mi je pružio tokom planiranja i realizacije eksperimentalnih ispitivanja, kao i tokom pisanja naučnih radova i ove disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem čoveku koga sada mogu da nazovem drugom i prijateljem, dr Jugoslavu Krstiću, iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo IHTM-a, na aktivnom učešću u ispitivanjima tokom izrade ove disertacije, na uloženom trudu i na rečima podrške i razumevanja.

Zahvaljujem se i mom načelniku, dr Zijahu Burziću, na kontinuiranoj podršci na mom profesionalnom put. Zahvaljujem se kolegici dr Maji Vitorović Todorović iz Odeljenja za hemijsku i nuklarnu zaštitu, Sektora za materijale i zaštitu Vojnotehničkog instituta, koja je omogućila da se značajan deo ispitivanja uradi na njihovoj opremi. Takođe se zahvaljujem kolegicama Miri Dimić i Nataši Karišik iz Odeljenja za energetske materijale, kao i kolegici Ljibici Totoski iz Odeljenja za metalne materijale.

Posebno se zahvaljujem i mojim najbližim kolegama i saradnicima iz Laboratorije za goriva i maziva Vojnotehničkog instituta, na svakodnevnoj inspiraciji, motivaciji i podršci na ovom putu.

Najveću zahvalnost, svakako, dugujem svojim roditeljima, suprugu i dečacima, koji su u svim životnim trenucima moj najsigurniji oslonac.

Dragana Prokić Vidojević

Sinteza, karakterizacija i ispitivanje renijum/paladijum aerogel i kserogel katalizatora za reakcije desulfurizacije dibenzotiofena i supstituisanog 4,6-dimetil dibenzotiofena u prisustvu vodonika

Sažetak

U ovoj doktorskoj disertaciji je prikazana sinteza i karakterizacija mezoporoznih aerogel i kserogel katalizatora sa plemenitim metalima Re i Pd na nosaču $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ i konvencionalno korišćenim metalima Co, Mo na nosačima SiO_2 , Al_2O_3 , kao katalizatora za reakcije desulfurizacije (HDS) slaboreaktivnih sumpornih jedinjenja prisutnih u nafti, dibenzotiofena (DBT) i supstituisanog 4,6-dimetildibenzotiofena (4,6-DMDBT). Svi materijali su sintetisani hidrolitičkom sol-gel metodom, sušeni su termičkom evaporacijom rastvarača na povišenoj temperaturi ili u višku natkritičnog rastvarača. Uticaj natkritičnog sušenja na katalitičku aktivnost materijala je ocenjena paralelnom sintezom aerogelova i kserogelova za Re/Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ katalizatore. Sol-gel metodom i natkritičnim sušenjem u višku rastvarača dobijeni su amorfni aerogelovi, relativno velikog stepenom homogenosti, i nosača i aktivne faze. Odgovarajući kserogelovi su imali sličnu strukturu ali manju specifičnu površinu. Katalitička aktivnost Co/Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ aerogelova u HDS DBT i 4,6-DMDBT nije bila značajno unapređena u odnosu na CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizator. Sa druge strane, Re/Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerogelovi, dobijeni sa dodatkom mezitilena (1,3,5-trimetilbenzen) ili bez njega, pokazali su 70 % i 64 % veću konverziju 4,6-DMDBT od komercijalnog CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora. Na povećanu aktivnost katalizatora uticala je dobra disperzija aktivne faze Re i Pd katalizatora, dobra inkorporacija Ti u silikatnu strukturu, razvijena mezoporozna struktura materijala i velika specifična površina.

U poređenju sa konvencionalnim Co/Mo katalizatorom, oba Re/Pd katalizatora dobijena sintezom uz upotrebu mezitilena pokazala su povećan stepen konverzije 4,6-DMDBT u reakciji HDS. Da bi kvantifikovali udeo desulfurizacije koji se odvija reakcionim putem hidrogenovanja, konverzije DBT i 4,6-DMDBT zajedno sa nastalim proizvodima reakcije putem direktne desulfurizacije i hidrogenovanja korišćena je GC-MS tehnika. Reakcija je ispitana 630 K i 60 bar u šaržnom reaktoru sa mešanjem. Eksperimentalni rezultati su korišćeni u Hougen-Watson kinetičkom modelu za opis HDSa DBT i 4,6-DMDBT na σ i τ aktivnim centrima. Kinetički parametri ove kompleksne kinetike su određeni korišćenjem Genetičkog algoritma (GA) i funkcije minimalnog odstupanja. Vrednosti dobijenih kinetičkih parametara su potvrdili da je reakcioni put hidrogenovanja dominantan kod desulfurizacije 4,6-DMDBT. Prednosti Re/Pd aerogel katalizatora u konverziji 4,6-DMDBT su potvrđene rezultatima simulacionog modela za Re/Pd aerogelove i konvencionalne Co/Mo katalizatore.

Ključne reči: aerogel HDS katalizator, Re/Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ katalizator, natkritično sušenje, mezoporoznost, HDS, 4,6-DMDBT, Hougen-Watson kinetički model; kinetički parametri; hidrodessulfurizacija.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Synthesis, characterization and testing of rhenium/palladium aerogel and xerogel catalysts for desulphurization of dibenzothiophene and substituted 4,6-dimethyl dibenzothiophene with hydrogen

Abstract

The research in this thesis describes synthesis and characterization of mesoporous aerogel and xerogel catalysts with noble metals Re and Pd supported on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ as well as conventional Co, Mo active metals supported on SiO_2 , Al_2O_3 , used as catalysts for desulphurization reactions (HDS) refractive Sulphur compounds present in naphtha, dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT). All materials are synthesized using hydrolytic sol-gel method, dried either by thermal evaporation in air or in excess of supercritical solvent. The influence of supercritical drying on the final catalytic properties of the materials was determined by parallel synthesis of aerogels and xerogels for Re/Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts. The sol-gel method and supercritical drying were found to result in amorphous aerogels with relatively high degree of uniformity, of both supports and active phases. Corresponding xerogels were found to be similar to aerogels in terms of composition and structure, but characterized by lower specific surface areas. Catalytic activity of Co/Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ aerogel catalysts in HDS of DBT and 4,6-DMDBT has shown no major improvement in comparison to conventional Co/Mo catalyst. On the other hand, Re/Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerogels, obtained with the addition of mesitylene or without it, achieved 70 % and 64 % higher conversion of 4,6-DMDBT than conventional Co/Mo catalyst, respectively. Increased catalytic activity can be attributed to well dispersed Re and Pd active phases across the catalyst structure, good incorporation of Ti within silica matrix, increased mesopore volumes and high specific surface areas.

Both Re/Pd catalysts, obtained with and without use of mesitylene in the synthesis step, have shown increased conversion levels in the desulphurization of 4,6-DMDBT when compared to conventional Co/Mo hydroprocessing catalysts. In order to quantify the extent of desulphurisation which proceeds via hydrogenation route, conversions of DBT and 4,6-DMDBT along with evolution of reaction products characteristic for direct desulphurisation route and hydrogenation route were monitored using GC-MS analytical technique. The reaction was performed at 630 K and 60 bar in batch catalytic reactor. The experimental results were used in Hougen-Watson kinetic model describing DBT and 4,6-DMDBT desulphurisation on σ and τ active sites. Kinetic parameters of this complex catalytic kinetics were determined in a procedure using Genetic Algorithm (GA) method and minimum deviation function. Values of calculated kinetic parameters have confirmed that hydrogenation route is the dominant route for desulphurisation of 4,6-DMDBT. Potential advantages of the Re/Pd aerogel catalysts in conversion of 4,6-DMDBT are indicated by the results of model simulations for Re/Pd aerogels and conventional Co/Mo catalysts

Keywords: Aerogel HDS catalysts; Re/Pd- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerogel catalyst; Supercritical drying; Mesoporosity; Hydrodesulphurisation; 4,6-DMDBT, Hougen-Watson kinetic model; Kinetic parameters estimation

Scientific field: Technological engineering

Scientific sub-field: Chemical engineering

Sadržaj

1. Uvod	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. Hidrobrada srednjih destilata nafte	5
2.2. Proces hidrodesulfurizacije	5
2.2.1. Reakcije hidrodesulfurizacije srednjih destilata nafte	6
2.2.2. Radni parametri HDS procesa	7
2.2.3. Radna temperatura	7
2.2.4. Radni pritisak	7
2.2.5. Odnos vodonik/sirovina (H ₂ /HC)	8
2.2.6. Zapreminska brzina u reaktoru	8
2.3. Tehnološki koncept procesa hidrodesulfurizacije	8
2.3.1. Reaktor	9
2.3.2. Katalizatori	9
2.4. Katalizatori za HDS proces	10
2.4.1. Aktivna faza	10
2.4.1.1. <i>Bimetalni katalizatori</i>	10
2.4.1.2. <i>Trimetalni i višemetalni katalizatori</i>	13
2.4.2. Nosači aktivne faze	14
2.4.2.1. <i>Nosači na bazi alumine i modifikovane alumine</i>	15
2.4.2.2. <i>Mezoporozna silika i drugi nosači tipa molekulskih sita</i>	17
2.4.2.3. <i>Nosači na bazi ugljenika</i>	20
2.5. Vrste sinteze HDS katalizatora	21
2.5.1. Precipitacija/koprecipitacija iz rastvora prekursora	21
2.5.2. Sol-gel metoda	21
2.6. Ključni parametri koji utiču na aktivnost i strukturu HDS katalizatora.....	22
2.6.1. Uticaj prekursora na aktivnost i strukturu katalizatora	22
2.6.2. Uticaj gelirajućih sredstava	23
2.6.3. Uticaj surfaktanata i sredstava za bubrenje	24
2.6.4. Uticaj vrste interakcija između organskog surfaktanta kao templejta i neorganskog materijala na formiranje structure poroznih materijala	24
2.6.5. Uticaj sušenja na strukturu sol-gel materijala	25
2.6.5.1. <i>Sušenje u natkritičnim uslovima rastvarača</i>	26
2.6.6. Metode aktivacije katalizatora	29
2.6.6.1. <i>Razlaganje tiosoli</i>	29
2.6.6.2. <i>Direktno formiranje sulfidne aktivne faze ("In Situ")</i>	29

2.6.6.3.	<i>HDS katalizatori sa nesulfidnom aktivnom fazom</i>	29
2.7.	Reakcije hidrodesulfurizacije	30
2.7.1.	Kinetika procesa hidrodesulfurizacije.....	30
2.7.2.	Kinetički parametri i izraz za brzinu hidrodesulfurizacije dibenzotiofena.....	31
2.7.3.	Kinetički parametri i izraz za brzinu hidrodesulfurizacije 4,6-dimetil-dibenzotiofena 32	
3.	Eksperimentalni deo	33
3.1.	Materijali	34
3.2.	Sinteza katalizatora i nosača	34
3.2.1.	Sinteza kserogelova	35
3.2.2.	Sinteza aerogelova	35
3.2.2.1.	<i>RePd/Ti-HMS katalizatori</i>	35
3.2.2.2.	<i>CoMo/Al₂O₃-SiO₂ katalizatori</i>	36
3.3.	Karakterizacija katalizatora	36
3.3.1.	ICP-OES	36
3.3.2.	SEM-EDS	37
3.3.3.	FT-IR spektrometrija	37
3.3.4.	XRD	37
3.3.5.	N ₂ adsorpciono-desorpcione izoterme	37
3.3.6.	Hg porozimetrija	38
3.4.	Katalitička aktivnost	38
3.5.	Optimizacija kinetičkih parametara	38
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	40
4.1.	Analiza teksturalnih karakteristika materijala	40
4.1.1.	ICP-OES rezultati merenja	40
4.1.2.	SEM-EDS rezultati merenja	40
4.1.3.	FTIR spektri nosača i katalizatora	51
4.1.4.	XRD snimci nosača i katalizatora.....	53
4.1.5.	Adsorpciono-desorpcione izoterme azota.....	55
4.1.6.	Hg porozimetrija	60
4.2.	Katalitička aktivnost katalizatora	63
4.3.	Kinetički model	66
4.3.1.	Kinetika heterogeno katalizovanih reakcija.....	66
4.3.2.	Langmuir - Hinshelwood kinetički model i modelovanje kinetike HDS reakcije.....	66
4.3.3.	Izrazi za brzine reakcija hidrodesulfurizacije DBT i 4,6-DMDBT	70
4.3.4.	Materijalni bilansi	72
4.4.	Određivanje kinetičkih parametara	74

4.5	Rezultati modelovanja i diskusija	75
5.	ZAKLJUČAK	84
	Spisak literature	86
	PRILOZI.....	108
	Prilog 1: Lista simbola i skraćenica	108
	Prilog 2: Lista slika	111
	Prilog 3: Lista tabela.....	113

1. UVOD

Višedecenijski porast potrošnje energije, posebno izražen poslednjih godina, izazvan je ubrzanim industrijskim i tehnološkim razvojem i porastom populacije. Nažalost, to je dovelo do povećane emisije štetnih gasova nastalih sagorevanjem fosilnih goriva i do zagađenja životne sredine. Dokazano je da su posledice ovakvih emisija od globalnog značaja i da se ispoljavaju kroz sve ubrzanije klimatske promene, posebno globalno zagrevanje [1], ali i kroz druge negativne uticaje na životnu sredinu i zdravlje ljudi [2].

Posebno je značajan uticaj generisanja velikih količina sumpor(IV)-oksida, koji izaziva ozbiljne respiratorne probleme prilikom udisanja, a u kontaktu sa vlagom iz atmosfere gradi kisele kiše, štetne za osetljive ekosisteme [3]. Pored toga, sumpor(IV)-oksida nastao u rafinerijskoj prerade nafte deaktivira katalizatore za hidropreradu nafte u rafinerijama, a takođe izaziva koroziju pumpi, cevovoda i druge rafinerijske opreme.

Zato je prevencija nastajanja sumpor(IV)-oksida i proizvodnja čistih fosilnih goriva postala izazov za industriju prade nafte. Nalaženje efikasnog rešenja komplikuje smanjenje rezervi lakših frakcija nafte boljeg kvaliteta u ležištima i povećanje udela težih frakcija, znatno lošijeg kvaliteta i većeg sadržaja sumpora. Razvoj aktivnih katalizatora pogodnih za proces prerade ovakvih visokomolekulskih i sumporom bogatih frakcija postao je veoma značajan. Ovaj zahtev je podržan i aktuelnim propisima o zaštiti životne sredine, kojima je redukovan dozvoljeni sadržaj sumpora u motornim gorivima (Euro VI) na 10 ppm [4].

U rafinerijama se uklanjanje sumpora, tokom prerade nafte, ostvaruje procesom hidrosulfurizacije (HDS). Iako je HDS proces zastupljen u svim rafinerijama u kojima se iz sirove nafte proizvode finalni proizvodi - motorni benzin, dizel gorivo i mlazno gorivo, on spada u skupe procese prerade. Razlog za to je potreba za korišćenjem heterogenih katalizatora, visoke temperature i pritiska vodonika. Međutim, i pored toga, potreba za gorivima u kojima je sadržaj sumpora ≤ 10 ppm je veliki izazov na kome su poslednjih godina angažovani brojni istraživači i istraživačko-razvojni kapaciteti širom sveta [5]–[11].

Glavna prepreka u efikasnom napretku istraživanja leži u problemu koji prave aromatska sumporna jedinjenja koja zaostanu nakon konvencionalnog HDS procesa, a koja su slabo reaktivna [4], [12]–[14]. Naime, različita reaktivnost ogranosumpornih jedinjenja objašnjava se različitim jačinom veze sumpor-ugljenik u zasićenim i aromatskim molekulima, ali i sternim položajem atoma sumpora u kompleksnim molekulima. Problemi nastaju sa dibenzotiofenima, posebno sa supstituisanim derivatima dibenzotiofena, 4-metildibenzotiofenom (4-MDBT), 4,6-dimetildibenzotiofenom (4,6-DMDBT) i benzonaftotiofenom (BNT) [6], [15], [16]. Ova jedinjenja su u velikoj meri prisutna u teškom gasnom ulju i vakuum gasnom ulju kojih je sve više u ležištima nafte. Supstituisane metil grupe prave značajne sterne smetnje, posebno kod 4,6-DMDBT, čineći atom sumpora nepristupačnim aktivnim centrima katalizatora i vodoniku.

Još jedan uzrok teže desulfurizacije ovih molekula su njihove dimenzije, koje zahtevaju povećan prečnik pora katalizatora, kako bi se omogućila njihova difuzija do aktivnih centara [17].

Zahtevi za odgovarajući prečnik pora katalizatora za uklanjanje 4,6-DMDBT su drugačiji od zahteva za katalizatore koji su se koristili za proizvodnju niskosumpornog goriva, sa 350 ppm sumpora, u kojem je zaostajao 4,6-DMDBT. Duboki HDS zahteva razvoj novih, naprednih katalizatora ("*state-of-the-art*"), visoko aktivnih u procesu hidrogenovanja.

Da bi se unapredile karakteristike katalizatora, neophodno je razumevanje mehanizma reakcije desulfurizacije i njene veze sa prirodom katalizatora i nosača. Brojni katalizatori su ispitivani u HDS reakcijama poslednje decenije [5], [7], [8], [12], [15], [16], [18], [19]. Pokazalo se da su hemijski sastav katalizatora i teksturalne karakteristike katalizatora značajan faktor za duboki HDS. Zato se kao HDS katalizatori koriste aktivni metali naneti na odgovarajući nosač.

Prostor za unapređenje aktivnosti postojećih katalizatora uočava se upravo u poboljšanju teksturalnih karakteristika katalizatora - razvoju specifične površine u cilju povećanja broja dostupnih aktivnih centara i bolje disperzije aktivne faze, zatim povećanju prečnika pora sa akcentom na povećanje udela većih mezopora i manjih makropora, kao i na povećanju zapremine pora. Upravo navedene karakteristike direktno utiču na konverziju velikih molekula organosumpornih jedinjenja. Zato je tradicionalno korišćen nosač γ -alumina (γ -Al₂O₃) znatno manje efikasan od drugih nosača za čiju primenu raste interesovanje, kao što su mezoporozne silike (kao HMS-Hexagonal Mesoporous Silica, SBA-15 -Santa Barbara Amorphous, MCM-41 - Mobile Composition of Matter No. 41, FSM - Folded Sheet mesoporous Materials, [20]–[22]). Njihove glavne prednosti su: velika specifična površina od 600-1300 m²/g i velika zapremina pora, uniformna tekstura koja omogućava lak pristup reaktanata aktivnim centrima, zatim odlična mehanička i termička stabilnost za zahtevne uslove reakcije. Esquivel i saradnici su ispitali NiW/Al-SBA15 katalizator u HDS reakcijama i našli povećanu aktivnost u direktnoj desulfurizaciji [23]. Corma i saradnici su ispitali NiMo/MCM-41 i dobili bolju aktivnost u poređenju sa drugim nosačima, amorfnom silica-aluminom i USY zeolitom [17], [24]. Dalje unapređenje HDS aktivnosti dobijeno je dodatkom heteroatoma, jona Al, Ti i Zr, matriksu visoko porozne silike. U brojnim radovima urađenim sa konvencionalnim aktivnim metalima- CoMo, NiMo, CoW, NiW na nosačima Al- HMS, Ti-HMS [25]–[28] i Al-, Zr-SBA15 [29] pokazana je poboljšana aktivnost sa modifikovanim nosačima. Zepeda i saradnici su našli objašnjenje za ovo, pripisujući je povećanom prečniku pora ugradnjom jona Ti (kao rezultat duže veze Si-O-Ti od veze Si-O-Si), kao i formiranjem Lewis i Brønsted kiselih centara sa dodatkom Ti, što je olakšalo hidrogenovanje benzenovog prstena [25], [30]. Pokazalo se da su katalizatori sa nosačima sa ugrađenim Ti-jonima 30 % aktivniji od konvencionalnih industrijskih katalizatora i 50 % aktivniji od nosača bez Ti-jona [31]. Ovi rezultati ukazuju da bi mezoporozni nosači sa heteroatomom mogli biti pogodni za efikasan HDS katalizator, pa će sinteza i ispitivanje njihove efikasnosti biti jedna od polaznih hipoteza ovog rada.

Jos jedan od važnih načina za unapređenje teksturalnih karakteristika HDS katalizatora je izbor načina sinteze katalizatora. Pokazalo se da se sol-gel metodom sinteze mogu poboljšati specifična površina katalizatora, zapremina pora, homogenost formiranja veza hetero atom-nosač, kao i da se mogu razviti odgovarajući kiselici centri na površini katalizatora [32], [33]. Toba i saradnici su ispitali titanija-silika i titanija-alumina kserogelove sintetisane konvencionalnom metodom koprecipitacije i sol-gel metodom i uočili su veću kiselost kod sol-gel uzoraka koju su objasnili većom gustinom formiranih hetero veza na ovaj način [34]–[36]. Pored toga, specifična površina

titanija-alumina uzorka bila je znatno veća sol-gel metodom pripreme. Objašnjenje ovoga može se tražiti u činjenici da konvencionalni način sušenja gela termičkom evaporacijom rastvarača u vazduhu dovodi do kolapsa formirane strukture gela i redukcije mezoporoznosti, kao posledica visokih kapilarnih pritisaka koji dovode do loma structure [37], [38] Suv gel dobijen na ovaj način ima povećan udeo mikropora i redukovanu specifičnu površinu. Da bi se prevazišao problem urušavanja teksturalne strukture izazvan sušenjem na konvencionalan način, otvara se mogućnost primene sušenja u natkritičnim uslovima za rastvarač (SCD metoda - „*supercritical drying*“) i dobijanje aerogelova. SCD je metoda koja se može izvesti prevođenjem rastvarača iz tečne faze u natkritično stanje i naknadnom evakuacijom rastvarača iz mreže gela, njegovim direktnim prevođenjem iz natkritičnog stanja u gasno stanje. Još jedna SCD metoda je uklanjanje sol-gel rastvarača iz mreže gela pomoću drugog natkritičnog fluida, najčešće ugljen-dioksidom, zbog niskih vrednosti kritičnog pritiska i temperature. Aerogelovi dobijeni natkritičnim sušenjem obično imaju visoke vrednosti poroznosti (50-99 %), manju mezoporoznost, veće specifične površine i mogu biti visoko porozni aerogelovi amorfni mešanih oksida [39], [40]. Calvino i saradnici su ispitali uticaj načina sušenja na teksturalne karakteristike 10 % titanija – 90 % silika i dobili velike specifične površine svih ispitanih gelova [41]. Najveće vrednosti su dobijene kod aerogela dobijenog natkritičnim sušenjem etanol/rastvarač na 600 K. Na osnovu svega ovde iznetog sledi da je u ovom radu potrebno izvršiti sintezu katalizatora pogodnom metodom koja omogućava razvoj adekvatnih teksturalnih karakteristika, bitnih za odvijanje reakcije sa ovim visokomolekulskim jedinjenjima. Zato je još jedna od polaznih hipoteza ovog rada korišćenje sol-gel metode za sintezu materijala radi postizanje homogenosti materijala na molekularskom nivou, kao i korišćenje "templejta" i agensa za bubrenje radi razvoja mezoporoznosti materijala i redukcije udela mikropora. Takođe, uvođenjem postupka sušenja materijala u višku natkritičnog rastvarača očekuje se da se omogući očuvanje nastale strukture gela i spreči degradacija mezopora u mikropore, kao i da se ovim načinom sušenja poboljša disperzija aktivnih metala na nosaču i na taj način unapredi broj dostupnih aktivnih centara raktantima razvije veća specifična površina.

Pored značaja teksturalni karakteristika, izbor aktivne faze je jednako važan kod dizajniranja katalizatora aktivnog u dubokom HDS. Brojna istraživanja su potvrdila visoku aktivnost nekonvencionalnih sulfida, kao što Re, Rh ili Ru [42]–[44]. Jedno od prvih je bilo istraživanje koje su sprovedi Pecoraro i Chianelli [43] koji su utvrdili bolju HDS aktivnost ReS_2 od konvencionalnog MoS_2 . Način da se dalje unapredi aktivnost ReS_2 može se sagledati razumevanjem mehanizma HDS reakcije 4,6-DMDBT i korišćenjem plemenitih metala kao promotora aktivnosti. Navedeno se može objasniti izuzetnim sposobnostima Pd, Pt i Ru da izazovu povećano prisutvu vodonika na površini katalizatora prelivanjem sa aktivne faze na nosač i/ili promotor potrebno za hidrogenovanje aromata ("hydrogen spillover"), mehanizam neophodan za duboki HDS [45]–[48]. Naime, HDS mehanizam supstituisanih organosumpornih jedinjenja uključuje korak hidrogenovanja (HID) pre desulfurizacije [45], [46]. Ovo je ključni korak u uklanjanju sternih smetnji kod supstituenata, za razliku od nesuptituisanih jedinjenja bez sternih smetnji, kod kojih je process desulfurizacije direktan (DDS) [49]. Kao posledica iznetog, kod korišćenih visoko aktivnih katalizatora (kao CoMo, NiMo) odličnih za HDS DBT, njihova HID efikasnost predstavlja prepreku kod suptituisanih DBT kao što je 4,6-DMDBT. Ovi literaturni podaci ukazuju da bi aerogel i kserogel katalizatori sa plemenitim metalima Re i Pd mogli biti efikasni u procesu hidrodessulfurizacije dibenzotiofena i 4,6-dimetildibenzotiofena i otvaraju mogućnost da jedna od polaznih hipoteza

ovog istraživanja bude ispitivanje efikasnosti kombinovanja plemenitih metala Re i Pd u HDS procesu.

I modelovanje kinetike HDS reakcija predstavlja veliki izazov za istraživače zbog kompleksnosti procesa, odnosno paralenog odvijanja reakcije DDS i HID. Ovom problematikom bavila se nekolicina istraživača [50]–[60]. Pokazalo se da je Langmuir-Hinshelwood mehanizam, poznatiji kao Hougen–Watson, pogodan za adekvatan opis HDS reakcija [37]–[39]. Pored ukupnog HDS, DDS i HID reakcioni putevi sa svim proizvodima reakcije se mogu opisati ovim kinetičkim modelom. Kako kinetika hidrodesulfurizacije lakih gasnih frakcija u trofaznom sistemu (para-tečno-katalizator) nije detaljno istražena u dosadašnjim objavljenim radovima i istraživanjima, definisanje kinetičkog modela i simulacija procesa hidrodesulfurizacije kao još jedna od polaznih hipoteza ovog rada, daće doprinos o ovoj oblasti.

Ciljevi ove disertavije i naučni doprinos istraživanja, obuhvaćen ovom doktorskom disertacijom, ogleda se u:

- sintetisanju i karakterizaciji novih katalizatora za proces desulfurizacije; boljem razumevanju uticaja metala Re i Pd na proces desulfurizacije dibenzotiofena i supstituisanih dibenzotiofena i proširenju fundamentalnih znanja o uticaju plemenitih metala na HDS process;
- boljem razumevanju uticaja natkritičnog sušenja materijala u višku etanola na razvoj specifične površine materijala, zapremine mezo pora i na disperziju aktivne faze;
- boljem razumevanju uticaja sastava nosača na efikasnost konvencionalno korišćenih Co/Mo katalizatora u HDS procesu;
- ispitivanju uticaja različitih načina sušenja katalizatora na njihovu aktivnost i teksturalna svojstva, posebno na zapreminu mezopora i specifičnu površinu;
- definisanje kinetičkog modela heterokatalizovane reakcije hidrodesulfurizacije slaboreaktivnih sumpornih jedinjenja prisutnih u nafti, DBT i 4,6-DMDBT na σ i τ aktivnim centrima;
- određivanju kinetičkih parametara reakcije u svrhu optimizacije reakcije.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Hidroobrada srednjih destilata nafte

Stalno rastući zahtevi tržišta za proizvodima obrade srednjih destilata i sve strožija zakonska ograničenja u pogledu sadržaja sumpora i drugih jedinjenja koja ulaze u sastav goriva i čije sagorevanje za posledicu ima emisiju opasnih materija u okolinu, usmerili su zadnjih decenija naftnu industriju u smeru razvoja tehnologija za dobijanje krajnjih proizvoda, pre svega motornih goriva, benzina i dizela, propisanog kvaliteta i u količinama koje će zadovoljiti potrebe tržišta i opravdati proizvodnju.

Procesi hidroobrade su postali jedni od glavnih procesa obrade nafte, pre svega srednjih destilata, u cilju dobijanja dovoljnih količina niskosumpornog goriva, kao i iskorišćenja cikličnih ulja koja nastaju u procesu katalitičkog krekovanja, a ne mogu se bez naknadnih dorada plasirati na tržište kao gotov proizvod, niti se mogu upotrebiti kao komponenta za namešavanje nekog drugog komercijalnog proizvoda.

U osnovi postupaka hidroobrade se nalaze reakcije hidrogenovanja, odnosno reakcije u kojima smeše ugljovodonika reaguju sa vodonikom sa ciljem poboljšanje fizičkih osobina proizvoda prerade nafte ili razvoj novih proizvoda, konverzija niže-vrednih frakcija u komercijalne proizvode i konverzija teških naftnih ostataka u tečna goriva.

Hidroobrda može da se подели u dve različite vrste procesa, to su hidrokreking i hidrotriting. Zajedničko za sve reakcije hidrotritinga je da su one katalizovane heterogenim tj. čvrstim katalizatorima i da se izvode u prisustvu vodonika. Osnovne reakcije hidroobrade su:

- hidrodiesulfurizacija – HDS
- hidrodienitrifikacija – HDN
- reakcije zasićenja olefina
- hidrodearomatizacija – HAD
- reakcije uklanjanja metala.

2.2. Proces hidrodiesulfurizacije

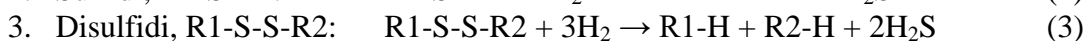
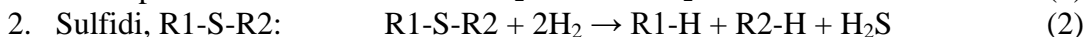
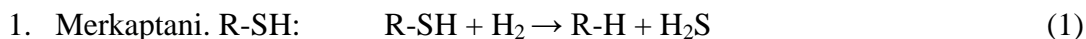
Proces uklanjanja sumpora tokom prerade nafte u rafinerijama je process hidrodiesulfurizacije, HDS. Naime, frakcije nafte koje dolaze direktno sa atmosferske i vacuum destilacione kolone, primarne prerade, se dovode u kontakt sa vodonikom na visokoj temperaturi i pritiscima u sloju katalizatora, gde dolazi do redukcije heteroatoma sumpora vodonikom do H_2S . Reakcija se odvija na temperaturama od 573 K do 673 K i na pritisku vodonika od 10 do 70 bar, zavisno od karakteristika šarže. Teže frakcije nafte, sa većim i složenijim organosumpornim molekulima, zahtevaju oštrije radne uslove.

HDS process zahteva korišćenje heterogenih katalizatora za odvijanje reakcije i vr[i redukciju sadržaja S u gorivu. Međutim, smanjenje sadržaja sumpora ispod 10 ppm korišćenjem konvencionalnih katalizatora gotovo da nije moguće postići, zbog izrazito slabe reaktivnosti organosumpornih jedinjenja koja zaostanu nakon konvencionalnog procesa hidrodiesulfurizacije (HDS) [61]–[63].

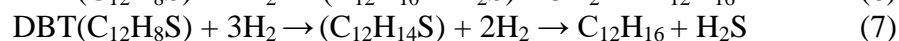
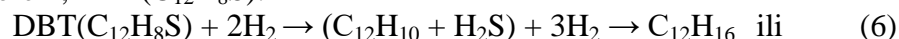
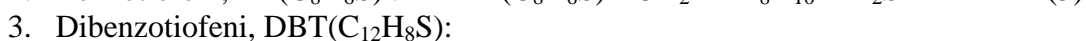
2.2.1. Reakcije hidrodesulfurizacije srednjih destilata nafte

U zavisnosti od vrste jedinjenja koje učestvuje u reakciji hidrodesulfurizacije, a prisutno je u srednjim destilatima nafte, napravljena je podela reakcija hidrodesulfurizacije [64], **jednačine 1-7**:

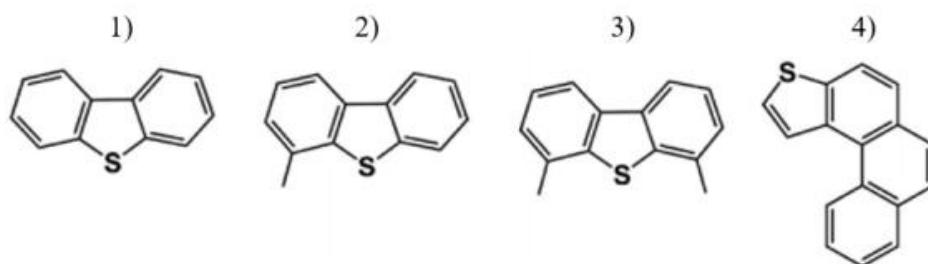
a) Reakcije desulfurizacije alifatičnih sumpornih jedinjenja:



b) Reakcije desulfurizacije cikličnih sumpornih jedinjenja:



Različita reaktivnost organosumpornih jedinjenja u HDS procesu posledica je razlika u strukturi i veličini molekula. Desulfurizacija organosumpornih jedinjenja niže tačke ključanja lakša je u odnosu na desulfurizaciju organosumpornih jedinjenja više tačke ključanja. Reaktivnost raste u nizu: parafini – nafteni – aromati. Tioli, sulfidi i disulfidi se lako desulfurizuju i ne zaostaju u destilatima nakon konvencionalnog HDS procesa [61]–[63]. Za jedinjenja sa aromatskim prstenom, kao što su dibenzotiofeni i supstituisani dibenzotiofeni, potrebni su oštriji radni uslovi i efikasniji katalizatori za njihovo potpuno uklanjanje. Razlog za ovo je jačina veze sumpor-ugljenik i sterna položaj atoma sumpora u različitim složenim aromatskim molekulima. Poseban izazov u procesu desulfurizacije predstavljaju supstituisani dibenzotiofeni, 4-metildibenzotiofen (4-MDBT), 4,6-dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT) i benzonaftotiofen (BNT) [65], **Slika 1**. Ova jedinjenja su u velikoj meri prisutna u teškom gasnom ulju (HGO) i vakuum gasnom ulju (VGO) i udeo sumpora u sirovoj nafti je sve veći u ležištima nafte. Supstituisane metil grupe prave značajne sterne smetnje, posebno kod 4,6-DMDBT, čineći atom sumpora nepristupačnim aktivnim centrima katalizatora i vodoniku. Još jedan uzrok teže desulfurizacije ovih molekula je njihova veličina, koja zahteva povećan prečnik pora kako bi se omogućila njihova difuzija do aktivnih centara [66]. Prečnici ovih molekula se razlikuju i za tiofen, 4-MDBT i 4, 6-DMDBT su 0,445; 0,648 i 0,877 nm, respektivno. Razlike u prečnicima molekula povlače potrebu za sintezom katalizatora različitih teksturalnih karakteristika [1].



Slika 1: Organosumporna jedinjenja koja se teško desulfurizuju: 1) dibenzotiofen, 2) 4-metildibenzotiofen, 3) 4,6-dimetildibenzotiofen i 4) benzonaftotiofen

2.2.2. Radni parametri HDS procesa

Za dobro projektovan HDS proces parametri koje je neophodno uzeti u obzir su vrsta i količina ulazne šarže koju je potrebno desulfurizovati, na osnovu koje se procenjuje potrebna vrsta i količina adekvatnog katalizatora. Pored ulaznih sirovina, glavni radni parametri HDS procesa su:

- radna temperatura,
- radni pritisak,
- odnos vodonik/sirovina
- zapreminska brzina u reaktoru

2.2.3. Radna temperature

Radna temperatura ima značajnu ulogu za efikasan HDS proces. Sa porastom temperature reakcije, raste i brzina HDS reakcije, što vodi efikasnijem uklanjanju sumpornih jedinjenja. Povećanje temperature utiče na brzinu difuzije reaktanata unutar katalizatora ka aktivnim centrima, što povećava brzinu reakcije [67]. Najoptimalnije temperature za HDS process su od 573 K do 673 K. Ukoliko se HDS proces izvodi na temperaturama nižim od 573 K brzina reakcije se smanjuje, dok na temperaturama iznad 673 K dolazi do neželjenih sporednih reakcija. Značajan negativan uticaj na aktivnost katalizatora na temperaturama iznad 673 K ima povećano taloženje koksa, koje aktivne centre katalizatora čini nepristupačnim reaktantima [67], [68].

2.2.4. Radni pritisak

Parcijalni pritisak vodonika je radni parameter koji takođe utiče na brzinu HDS reakcije. HDS proces se odvija u reaktoru određene zapremine i zavisi od ulaznog parcijalnog pritiska vodonika. Tačka ključanja ulazne smeše ugljovodonika raste od benzina do vakuum ostatka. Kompleksna organosumporna jedinjenja prisutna kao onečišćenja u ulaznoj šarži zahtevaju viši parcijalni pritisak vodonika za odigravanje reakcije. Povećanje parcijalnog pritiska vodonika ujedno sprečava ubrzanu deaktivaciju aktivnih centara katalizatoru usled obrazovanja koksa [67], [69].

Opseg radnih pritisaka za odvijanje HDS reakcije je od 10 do 70 bar, u zavisnosti od karakteristika ulazne šarže [70], [71] :

- benzin – od 15 do 25 bar (parcijalni pritisak vodonika je od 6-9 bar. Razlika između dva pritiska je zbog velike isparljivosti lake sirovine)
- dizel gorivo – od 35 do 70 bar (parcijalni pritisak vodonika 25-45 bar)
- vakuum ostatak – od 120 do 175 bara (parcijalni pritisak vodonika 100-150 bar)

2.2.5. Odnos vodonik/sirovina (H_2/HC)

Odnos vodonik/sirovina (H_2/HC) je još jedan parametar koji utiče na brzinu HDS reakcije. Tokom procesa hidroobrade nafte, koristi se vodonik za uklanjanje onečišćenja kao što su heteroatomi S, N i O u vidu H_2S , NH_3 i H_2O . Potrebna količina vodonika zavisi od karakteristika ulazne šarže (sadržaja onečišćenja) i od čistoće i rastvorljivosti vodonika u tečnoj fazi. Visoke temperature i pritisci na kojima se odvija HDS proces favorizuju rastvorljivost vodonika u tečnom reaktantu. Najčešće se koristi tri puta veća količina vodonika na ulazu od njegove očekivane potrošnje [72]. Ulazne sirovine veće molekulske težine zahtevaju i veće količine vodonika. U industrijskim uslovima ovaj odnos se kreće od 5 do 350 m^3/m^3 sirovine, a udeo vodonika u gasu treba da bude od 40 do 70 % v/v, za optimalno odvijanje HDS reakcije [64], [73].

2.2.6. Zapreminska brzina u reaktoru

Zapreminska ili prostorna brzina ($LHSV - Liquid Hourly Space Velocity$) je veličina kojom se definiše vreme zadržavanja tečnog reaktanta u reaktoru, odnosno vreme kontakta između ugljovodonika i katalizatora u reaktoru. Definiše se kao zapremina tečnog reaktanta po satu (m^3/h) i ukupnoj zapremini katalizatora (m^3). Zapreminska brzina se izražava u h^{-1} i predstavlja recipročnu vrednost vremena kontakta sirovine i katalizatora. Za preradu težih, visokomolekulskih, frakcija zahteva se smanjenje prostorne brzine, što znači veća količina katalizatora i veća zapremina reaktora. Kod reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora, zapremina katalizatora je konstantna, pa će zapreminska brzina direktno menjati sa promenom protoka tečne sirovine. Zapreminska brzina je bitan parametar kod obrade sirovina koje imaju veći udeo sumpornih jedinjenja i koja sporije reaguju u reakcijama HDS-a. Kod hidrodesulfurizacije takvih sirovina, zapreminska brzina se kreće u intervalu od 0,1-12 h^{-1} . U slučaju hidrodesulfurizacije vakuum ostatka ona se kreće u opsegu od 0,1 do 0,5 h^{-1} [64], [72], [73].

Međutim, ekstremno smanjivanje zapreminske brzine može dovesti do toga da operacija postane komplikovana zbog hidrauličnih smetnji. Ozbiljna redukcija zapreminske brzine može izazvati kanalisanje koje vodi do loše distribucije tečnosti i nedovoljnu iskorišćenost katalizatora.

2.3. Tehnološki koncept procesa hidrodesulfurizacije

Glavne delove opreme za HDS proces čine sledeći delovi:

- razmenjivač toplote

- razmenjivač toplote - grejač
- reaktor
- separator visokog pritiska
- separator niskog pritiska
- striper

Tokom HDS procesa, ulazna šarža ugljovodonika i vodonik zagrevaju se do potrebne ulazne temperature i uvode se u reaktor napunjen nepokretnim slojem katalizatora. Vodonik reaguje sa naftom u prisustvu katalizatora, dajući zasićene ugljovodonike u najvećoj meri i vodonik-sulfid. Nastali proizvodi se odvođe na razdvajanje gasne i tečne faze u separatore visokog i niskog pritiska. U prvom separatoru se izdvaja H_2 (ide na recikliranje), a u drugom separatoru se izdvajaju H_2S , NH_3 i C1-C4 ugljovodonici. Tečni proizvodi se nakon toga odvođe u striper kolonu gde se pomoću vodene pare uklanjaju komponente niže tačke ključanja. Proizvodi sa dna stripera idu na dalje namešavanje gotovih proizvoda (motorni benzini, dizel gorivo, lož ulje) ili na dalju doradu. Vodonik koji nije izreagovao vraća se iz gasovitih proizvoda nazad u reaktor [74].

2.3.1. Reaktor

Za HDS proces se najčešće koriste reaktori sa nepokretnim slojem katalizatora. Njih čini cilindrična kolona, napunjena sa jednim ili više različitih slojeva katalizatora, kroz koje struje gasovita i tečna faza u istom ili suprotnom smeru. Broj slojeva katalizatora i međuslojnih zona za hlađenje u reaktoru zavisi od karakteristika sirovine. Tokom HDS reakcije, temperatura reakcione smeše u sloju katalizatora raste. Da bi se omogućila bolja kontrola temperature u reaktoru, često se koriste reaktori sa više slojeva katalizatora i sa mogućnošću uvođenja hladnog vodonika između katalitičkih slojeva tzv. međuslojnih zona za hlađenje [72].

2.3.2. Katalizatori

Za HDS proces neophodno je prisustvo heterogenog katalizatora. Reakcija organosumpornih jedinjenja sa vodonikom se odvija na površini čvrstih katalizatora. Industrijski HDS proces se uglavnom izvodi sa katalizatorima na bazi sulfida $CoMo/Al_2O_3$ ili $NiMo/Al_2O_3$. Katalitički aktivni centri su slobodna mesta sumpornih anjona povezane sa Mo katjonima. Katalitička aktivnost ovih aktivnih centara zavisi od uloge promotora. Za katalizatore koji sadrže molibden kao promotori se koriste kobalt i nikal, formirajući $Co(Ni)-Mo-S$ strukturu. Tako se formiraju koordinativno nezasićeni centri na ivicama i uglovima kristala MoS_2 . MoS_2 kristali se stasuju od dva paralelna sloja sumpora s jednim slojem molibdena između. Ivice čestica MoS_2 vezane su za površinu Al_2O_3 putem Mo-O-Al veza. Ovi aktivni centri se dele u dve kategorije u pogledu funkcionalnosti: jedan namenjen za hidrogenovanje, a drugi prvenstveno za hidrogenolizu [75].

Bitan uticaj na efikasnost HDS procesa imaju teksturalna svojstva katalizatora, izbor aktivne faze i promotora aktivnosti, izbor nosača katalizatora, kiselost nosača, itd.

2.4. Katalizatori za HDS proces

Da bi se unapredile karakteristike katalizatora za efikasan HDS proces, neophodno je razumevanje mehanizma reakcije desulfurizacije i njegove veze sa prirodom katalizatora i nosača. Brojni katalizatori su ispitivani u HDS reakcijama poslednje decenije [6]–[16], [19], [23], [25]–[29], [76]. Pokazalo se da su i hemijski sastav katalizatora i teksturalne karakteristike katalizatora značajan faktor za efikasan duboki HDS. Zato se kao HDS katalizatori koristi aktivni metal nanet na odgovarajući nosač.

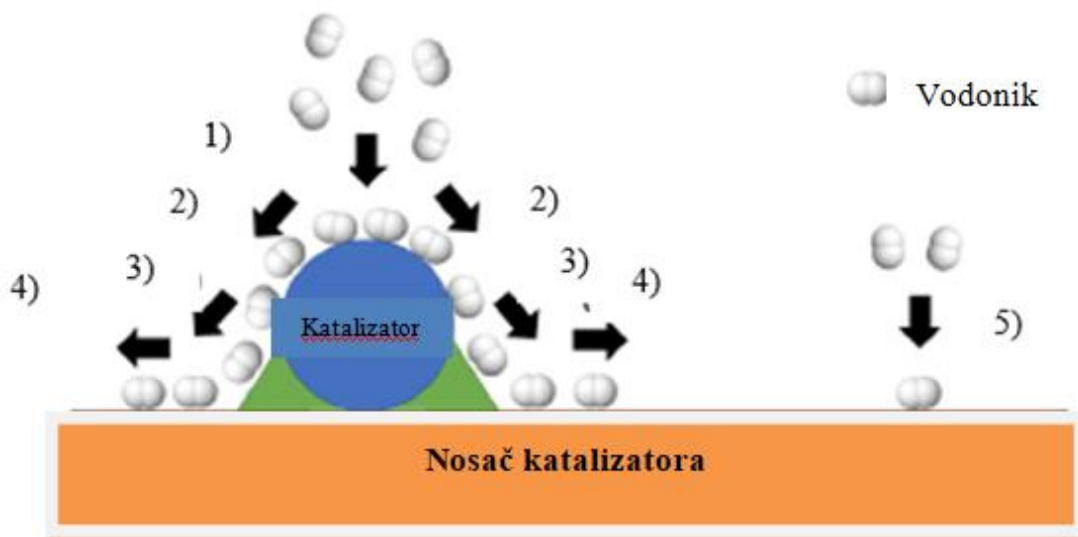
2.4.1. Aktivna faza

Aktivnu fazu čine metali koji katalizuju HDS reakciju. Aktivni metali se koriste ili samostalno („*bulk*“ katalizatori) ili naneti na nosač. Najčešće korišćeni aktivni metali kao HDS katalizatori su Mo(W) i Co(Ni) [12], [26], [77], koji drže primat i danas i nemaju adekvatnu zamenu, iako je postignut značajan napredak u pogledu sinteze katalizatora. Razvijeni su monometalni, bimetalni, trimetalni i višemetalni katalizatori, u zavisnosti od potrebne funkcije katalizatora. Najčešće se primenjuju bimetalni heterogeni katalizatori.

2.4.1.1. Bimetalni katalizatori

Monometalni katalizatori sadrže samo jedan aktivni metal, najčešće Mo ili W, ali njihova primena je sve ređa otkako je otkrivena uloga dodatnog metala, najčešće korišćenog Co ili Ni kao promotora aktivnosti. Katalizatori sa osnovnim metalom i promotorom su bimetalni katalizatori. Ispitivane su kombinacije različitih metala kao zamena za Mo (W) i Co (Ni) katalizatore, ali nisu zaživele, što zbog cene metala koja ih je činila nerentabilnim, što zbog manje povoljne elektronske strukture koja uzrokuje lošiju aktivnost. Interesovanje su izazvali plemeniti metali, posebno Pt i Pd, koji su pokazali povećanu aktivnost posebno kad su u pitanju slabo reaktivna jedinjenja sumpora.

Jedna od prvih studija, Pecoraro i saradnici [43], kao i neke kasnije sprovedene u kojoj su korišćeni sulfidi Re, Rh i Ru, pokazale su da je aktivnost ovih metala u HDS reakciji veća od konvencionalog MoS₂. Ovo je objašnjeno sposobnošću ovih metala da omoguće povećano prisutvo vodonika na površini, prelivanjem sa aktivne faze na nosač i/ili promotor, a potrebnog za aromatsko hidrogenovanje (*“hydrogen spillover”*), **Slika 2**, [46]–[48], [78]. Ishihara i saradnici su uporedili HDS aktivnost katalizatora se različitim plemenitim metalima, Pd, Pt, Rh, Ru, njihovih bimetalnih kombinacija (na tri nosača: SiO₂, Al₂O₃ i SiO₂-Al₂O₃) i konvencionalnog CoMo katalizatora [49]. Svi ispitani katalizatori su pokazali jednaku ili bolju HDS aktivnost od CoMo katalizatora. Hossain i saradnici [79] i Al-Saleh i saradnici [80] su ispitivali visokoporozni saponit, Co/HPS, sa plemenitim metalima Pd, Pt, Rh. Korišćeno je vacuum gasno ulje za ispitivanje HDS aktivnosti katalizatora. Rh je imao izraženiji promotorski efekat od Pt. Međutim, najbolje performance je pokazao katalizator sa dva plemenita metala. To je posledica znatno smanjene deaktivacije katalizatora. Brojna je literatura o ispitivanjima ova dva metala u HDS reakcijama, Rh [47], [79], [81], [82] i Ru [5], [49], [83]. Međutim, poput Pt i Pd, ni oni nisu zastupljeni u rafinerijama. Pregled primene bimetalnih katalizatora sa Pd objavio je Liao i saradnici [18].



Slika 2: Šematski prikaz efekta prelivanja vodonika na površini katalizatora u reakciji hidrogenovanja korišćenjem katalizatora sa nosačem: 1) hemijska adsorpcija vodonika na katalizatoru, 2) primarno prelivanje vodonika ka nosaču, 3) i 4) sekundarno prelivanje vodonika ka nosaču potpomognuto mostom između čestice kativnog metala i nosača katalizatora i 5) direktna fizisorpcija vodonika na nosaču

Dobra HDS aktivnost katalizatora na bazi plemenitih metala usmerila je rad naučnika na unapređenje drugih performansi katalizatora, kao što je poboljšanje disperznosti aktivnog metala uz smanjenje veličine nanetih čestica, smanjenje njegove količine radi povećanja isplativosti upotrebe i izbor odgovarajućeg nosača. Tako je promenjena veličina čestica Pd rađena korišćenjem dekametonijum bromide (trimetil-[10-(trimetilazaniumil)decil]azanium;dibromid), što je dalo ujedno i bolju disperziju na nosaču HZSM-5 (monoklinična struktura zeolite) [15]. Ovo je objašnjeno elektrostatičkim vezivanjem jednog od pozitivnih centara dekametonijum jona za jon PdCl_4^{2-} , dok se drugi vezao za elektronegativnu mezoporoznu HZSM-5 površinu zeolita, dajući visoku disperziju nanočestica Pd. Shen and Semagina su ispitali uticaj veličine nanočestica Pd na HDS 4,6-DMDBT. Oni su koristili čestice od 4, 8, 13 i 87 nm [84]. Kod Pd od 4 nm favorizovana je direktna desulfurizacija, a inhibiran je reakcioni put hidrogenovanja. Sa Pd česticama od 87 nm, uočena je najslabija HDS aktivnost, zbog slabe pristupačnosti bočnih atoma za adsorpciju atoma sumpora. Pokazalo se da je optimalna veličina Pd nanočestica 8 nm. Wencya i saradnici su uspeali da sintetiše čestice paladijuma od 2 nm korišćenjem plazme vodonika i nanošenjem na grafenski nosač [85]. Ovakav katalizator se u HDS reakciji pokazao aktivniji od konvencionalno korišćenih nano čestica paladijuma na aktivnom uglju ili nosaču od grafena u istim rekcionim uslovima.

Ispitivani su i bimetalni katalizatori plemeniti metal–Pd spoja. Pokazalo se da su oni na nosačima sa jakim Brønsted kiselim centrima manje podložni trovanju sumporom od monometanih Pd i Pt katalizatora. Tako su La Parola i Venezia i saradnici [46], [86] koristili Au kao promotor HDS aktivnosti Pd katalizatora. U tim istraživanjima se video uticaj Au na srtukturu Pd katalizatora, a povećanje disperzije i stabilnosti Au–Pd na HMS siliki (“*highly mesoporous silica*”) postignuto je funkcionalizacijom HMS površine dodavanjem merkaptopropil grupa, odnosno

zamenom -OH grupa -SH grupama. Tako su interakcije između Au ili Pd i S bile rezultat velike disperzije Au–Pd na tiol-funkcionalizivanom HMS nosaču.

Selektivnost Pd nanočestica ka DDS putu tokom HDS se povećava dodatkom metala efikasnog u hidrogenolizi. Iridijum se pokazao kao aktivni promotor DDS puta kod katalizatora sa Pd nanočesticama na alumini [8], [87]. Dodatak Ir je povećao DDS selektivnost na 26 % u poređenju sa 5 % kod monometalnog Pd katalizatora. Pored toga, poboljšana je termička stabilnost Pd nanočestica od sinterovanja metala, što je dovelo do bolje disperzije metala.

Pored plemenitih metala i jeftiniji metali se stalno ispituju kao potencijalna zamena za dugo korišćene NiMo i CoMo γ -alumina katalizatora. Zn i Fe su našli primenu u HDS procesima i pojedinačno i u kombinaciji sa drugim metalima. [43], [88], [89]. Još 1980-ih Pecoraro i Chianelli su analizirali krivu aktivnosti prelaznih metala u HDS i pokazali da preleznici iz prvog, drugog i trećeg reda pokazuju značajnu aktivnost [43]. Međutim, kao glavni nedostatak njihove primene istakli su brzo trovanje katalizatora sumporom, koje je posledica jakih interakcija ovih metala i sumpora prisutnog u organskim jedinjenjima [90]. Zato su se naredna istraživanja bazirala na poboljšanju aktivnosti ovih metala i/ili na razumvanju uticaja promotora na HDS aktivnost. Tako su Li i saradnici unapredili slabo aktivni HDS katalizator gvožđe sulfida na alumini u visoko aktivan HDS katalizator dodatkom Zn kao promotora u odnosu 1:1 [16]. Ovako je dobijena odlična aktivnost bimetalnog FeZnS katalizatora, i u teorijskim proračunima i eksperimentalno. Ovo je objašnjeno formiranjem neaktivnih centara sumpora, koji olakšavaju adsorpciju organosumpornih jedinjenja. Da bi smanjio trovanje nosača, Isoda i saradnici [91] su pripremili seriju katalizatora sa Ni, Co i Fe na dealuminiziranim Y-zeolitima. Oni su korišćeni za preradu VGO. Najbolje performanse je pokazao Ni-HY-B zeolit (odnos Si/Al=25). Pored toga, uočeno je da dodatak ugljenika prelaznom metalu povećava gustinu njegovih d-elektrona. Oslanjajući se na to, Pinto i saradnici su sintetisali vanadijum karbid i ispitivali HDS aktivnost vanadijum nanočestica nakon aktivacije u struji H_2/H_2S [92]. Uočena je veća aktivnost vanadijum nanočestica od NiMo/alumina katalizatora. Struktura i elektronsko stanje CoMo/alumina katalizatora su promenjeni nakon ugradnje vanadijuma u nosač od alumine postupkom koprecipitacije. Prisustvo vanadijuma favorizovalo je HID reakcioni put i HDS aktivnost u reakciji sa 4,6-DMDBT je znatno unapređena [93].

Niobijum je još jedan relativno jeftin i lako dostupan metal koji se pokazao aktivan u HDS procesu [94]–[96]. Međutim, dobijanje NbS_2 iz Nb-oksida je teško, što pokazuju njegovi termodinamički parametri [97] jer dolazi do pojave sinterovanja Nb i S na visokim temperaturama od 700–800 °C [95]. Ali, prema saznanjima Mansouri i Semagina [7] dodatak bakra ($Cu/Nb = 0.3$) značajno olakšava redukciju niobijuma, pa je bakar prepoznat kao dobar promotor sulfidacije niobijum oksida.

Ispitivano je i korišćenje V, Fe, Co, i Ni kao promotora stabilnosti niobijum katalizatora korišćenjem DFT (direktna Furijeova transformacija) proračuna i prvog principa termodinamike za uslove HDS procesa [98]. Svi ispitani metali pokazali su pozitivan uticaj na stabilnost Mo- NbS_2 i HDS aktivnost, izuzev Fe.

Kako promotori su korišćeni i nemetali, P, F i B sa bimetalnim katalizatorima, u cilju poboljšanja performansi katalizatora- povećanja stabilnosti katalizatora, smanjenja njegovog

trovanja i povećanja selektivnosti [10], [99], [100]. Dodatkom P (1 mas %) u CoMo/ γ -Al₂O₃ katalizator poboljšava se HDS aktivnost, posebno kod 4,6-DMDBT [100]. Chen i saradnici [101]–[103] su pripremili seriju alumina fosfatnih nosača, različitih atomskih odnosa Al/P i koristili ih kao nosače za CoMo katalizatore pri preradi ostatka destilacije kuvajtske nafte. HDS aktivnost je bila veća i dostigla je maksimum za odnos Al/P od 8. Pokazano je da su uzorci sa P bili znatno stabilniji na višim temperaturama i da je unapređena redukcija aktivne faze. Maity i saradnici [104] su takođe pokazali da dodatak P u CoMo katalizatorima na mešanom Al₂O₃-TiO₂ nosaču ima pozitivan efekat na HDS aktivnost. Uticaj F na aktivnost NiW/Al₂O₃-SiO₂ katalizatora je ispitivan korišćenjem šarže ugljenog katrana [105]. Dodatkom F ($\leq 1,0$ mas %) poboljšana je kiselost katalizatora, ali i karakteristike finalnog goriva – gustina, dinamička viskoznost, destilacioni interval i sadržaj ugljenika. Istraživanje Jones i saradnika [106] sa NiMo/Al₂O₃ katalizatorom pokazuje da dodatak F povećava HDS aktivnost pri konverziji HGO. Optimum aktivnosti se postiže pri udelu F od 1,8 mas %. Dalji dodatak P fluorovanom katalizatoru vodi dodatnom poboljšanju aktivnosti. Uticaj V ispitivali su Chen i saradnici [102], [107], [108]. Pripremili su seriju nosača alumina borata, različitog odnosa Al/B, koji su korišćeni za CoMoB katalizatore. Dodatkom B dobijena je povećana HDS aktivnost u poređenju sa istim katalizatorom bez B. Sličan trend je primećen i kod NiMoB/Al₂O₃ katalizatora [107]. Optimalna količina B zavisi od vrste šarže.

Prisustvo kinolina (tercijarna organska baza, C₉H₇N, građena od benzopiridina) u gorivu obično inhibira HDS performanse katalizatora, usled nadmetanja za HID aktivne centre sa organosumpornim jedinjenjima. Međutim, dodatak forsfora od 1 mas % povećava HDS i HDN aktivnost kod 4,6-DMDBT kada su koncentracije kinolina manje od 90 ppm. Razlog je povećana disperzija i Brønsted kiselost katalizatora. Ali dalje povećanje koncentracije fosfora smanjuje disperziju NiMoS aktivnih centara, a značajno povećava Brønsted kiselost, što uzrokuje smanjenje HDS aktivnosti, a povećanje HDN aktivnosti, respektivno.

2.4.1.2. Trimetalni i višemetalni katalizatori

Unapređena aktivnost katalizatora dobijena kombinacijom aktivnih metala dovela je do istraživanja mogućnosti korišćenja trimetalnih i višemetalnih katalizatora. Obiman pregled sinteze i različite primene trimetalnih katalizatora dat je u literaturi [11]. Veći broj različitih aktivnih faza koje imaju ovakvi katalizatori omogućava bolje podešavanje njihovih katalitičkih performansi i istovremeno poboljšanje aktivnosti DDS i HID reakcionim putevima [11], [109]. U razvoju trimetalnih sistema krenulo se od kombinacije konvencionalnih aktivnih metala Mo i W i Ni ili Co kao promotora [110]–[114]. Mendoza-Nieto i saradnici su ispitivali HDS aktivnost trimetalnog NiMoW katalizatora na SBA-15 siliki na DBT i 4,6-DMDBT i poredili je sa bimetalnim NiMo i NiW katalizatorima [115]. Dobijeni rezultati pokazuju unapređenje HDS aktivnosti kod oba modela jedinjenja sa trimetalnim katalizatorom. Ovakav rezultat objašnjen je razlikom nastalih Mo i W faza kod trimetalnog katalizatora u odnosu na odgovarajući bimetalni. Do sličnih zaključaka došao je i Singhi saradnici koji su poredili HDS aktivnost trimetalnog nano katalizatora NiMoW na γ -Al₂O₃ sa odgovarajućim bimetalnim NiMo/ γ -Al₂O₃ i NiW/ γ -Al₂O₃ katalizatorima [116]. U HDS-u DBT-a dobijena je oko 36 % bolja konverzija u poređenju sa NiMo/ γ -Al₂O₃ i oko 21 % bolja u poređenju sa NiW/ γ -Al₂O₃ katalizatorom. Ovo je objašnjeno kontrolisanom delimičnom zamenom jona Mo jonima W tokom koloidne sinteze, što je pojačalo sinergijski efekat. DFT proračuni i eksperimentalni rad Cervantes-Gaxiola i saradnici na uporednom ispitivanju HDS aktivnosti DBT NiMoW katalizatora na nosaču sa mešanim oksidima Al–Ti–Mg pokazali su da je aktivnost

NiMoW katalizatora bila najbolja u poređenju sa NiMoNiW katalizatorima. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa visokom disperzijom metala na mešanom oksidu [117]. Van Haandel i saradnici su ispitivali sinergetsko delovanje Mo i W tokom aktivacije i aktivnost katalizatora $\text{Mo}_x\text{W}(1-x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i primetio da bez obzira što nema značajnog poboljšanja u stepenu sulfidacije katalizatora, HDS aktivnost ovog katalizatora kod gasnog ulja bila je značajno veća od aktivnosti odgovarajućeg bimetalnog katalizatora [118]. Thomazeau i saradnici su isti zaključak izvukli iz DFT proračuna, koji su pokazali skoro 30 % poboljšanu HDS aktivnost trimetalnog NiMoW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u HDS gasnog ulja [119]. Ovakvi rezultati pokazuju da postoji sinergijski efekat aktivnih metala trimetalnih katalizatora na njihovu aktivnost, ali da su brojni faktori od kojih zavisi aktivnost katalizatora.

Korišćenje plemenitog metala u kombinaciji sa Ni(Co) i Mo(W) u trimetalnom katalizatoru takođe je predmet istraživanja kod primene u heterogenim katalizatorima za HDS [62], [120]. To je jedan od načina za smanjenje količine skupog plemenitog metala za HDS katalizator, uz zadržavanje njegove katalitičke funkcije. Tu se prevashodno misli na njegovu visoku aktivnost i usmeravanje reakcije na HID reakcioni put, koji je neophodan za HDS supstituisanih organosumpornih jedinjenja. Aguirre-Gutierrez i saradnici su dobili povećanje od 30 % brzine HDS 4,6-DMDBT kada je Pd dodat NiMo katalizatoru na nosaču alumina/titanija [62]. Klimova i saradnici su katalizatoru NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dodali Pd, Pt i Ru u malim količinama (do 1 mas %) i sve tri modifikacije su pokazale ubrzan HID reakcioni put u reakciji sa 4,6-DMDBT, a posebno uzorak sa Ru. Ali je ukupna HDS aktivnost bila bolja u slučaju Pd i Pt, a nešto lošija u slučaju Ru u odnosu na konvencionalni katalizator [121]. Promotorska uloga Pd se vezuje za njegovo udruženo delovanje sa Ni i Mo, koje utiče i ubrzava i HID i DDS reakcioni put. Ispitivana je i promotorska uloga Nb u HDS 4,6-DMDBT na aktivnost NiMo/ Al_2O_3 katalizatora. DFT proračuni efekta zamene atoma Ni i Mo na ivici Ni–Mo–S nanoklastera atomima Nb [120]. Zamena je rađena u paru (dva atoma Nb su menjala atome Mo i Ni ili dva atoma Ni) jer Nb ima paran atomski broj, dok oba atoma Ni i Mo imaju neparan atomski broj. Kompletna zamena Nb vodi formiranju jakih interakcija atoma Nb i C, što otežava raskidanje C–S veze. Ovi teorijski zaključci potvrđeni su i eksperimentalnim rezultatima [120].

Ispitivani su i katalizatori bazirani na kombinaciji četiri i pet metala kao poboljšani HDS katalizatori. Tako su razvijeni NiZnMoW, NiAlMoW i Ni_xZn_yAl_zMoW katalizatori, koji su testirani na HDS aktivnost kod 4,6-DMDBT [122], [123]. Njihovi rezultati pokazuju da su višemetalni katalizatori i sa manjom koncentracijom aktivnih metala od trimetalnog NiMoW katalizatora duplo aktivniji od komercijalnog katalizatora. Korišćenje višemetalnih katalizatora je novo polje za ispitivanje i očekuje se veći broj ispitivanja narednih godina.

2.4.2. Nosači aktivne faze

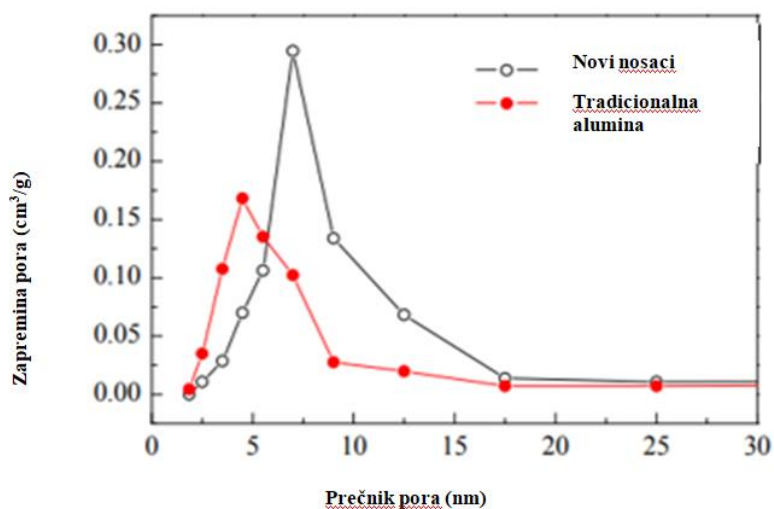
Porozni materijali se godinama koriste kao nosači aktivne faze, jer teksturalne karakteristike katalizatora imaju značajnu ulogu u aktivnosti katalizatora. Kombinacija aktivne faze sa poroznom nosačem obezbeđuje veliku specifičnu površinu i veći broj aktivnih centara [124], [125], dobru disperziju aktivne faze po površini nosača, odgovarajuću kiselost nosača [126], [127], itd. Za dobre HDS katalizatore pogodni su nosači sa:

- povećanom veličinom pora,
- većim udelom mezopora i manjih makro pora i
- povećanom zapreminom pora.

Ove teksturalne karakteristike direktno utiču na konverziju velikih organosumpornih jedinjenja. Materijali koji se koriste kao nosači moraju biti pogodni za katalitičku primenu, tj. moraju imati zadovoljavajuću mehaničku čvrstoću [128], [129] i adekvatnu jačinu veze metal - nosač za lakšu redukciju i sulfidaciju aktivne faze [130], [131]. Najčešće korišćeni nosači za HDS katalizatore su materijali na bazi alumine, Al_2O_3 , i silike, SiO_2 , [115], [121], [129], [131]–[134].

2.4.2.1. Nosači na bazi alumine i modifikovane alumine

Alumina je naziv za oksid aluminijuma. Njen γ oblik, γ - alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), se godinama koristi kao nosač za HDS katalizatore zbog odličnih mehaničkih karakteristika i velike specifične površine. Međutim, da bi se postigao duboki HDS, mora se voditi računa o prečniku pora i raspodeli veličina pora katalizatora, jer ti parametri značajno utiču na difuziju organosumpornih jedinjenja ka aktivnim centrima katalizatora unutar pora i difuziji proizvoda reakcije sa površine kako bi se oslobodilo mesto za novi katalitički akt. Zato su istraživanja bila usmerena na modifikovanje procesa sinteze i sušenja alumine, kako bi se povećao prečnik pora. Tako je razvijen novi tip alumine za čiju su sintezu korišćeni aluminijum sulfat/natrijum aluminat i koji je korišćen kao nosač za seriju katalizatora sa većim i lakše dostupnim porama, veće specifične površine i kiselosti [135]. Razlika u distribuciji pora između tradicionalne alumine i ovako unapređene alumine prikazana je na **Slika 3**.



Slika 3: Raspodela pora kod novog nosača na bazi alumine sa poboljšanim teksturalnim svojstvima i tradicionalno korišćene alumine [135]

Jedan od značajnih nedostataka tradicionalne alumine je velika kiselost, koja je suzbijena kod unapređene alumine kod koje je metodom temperaturno programirane desorpcije piridina (TPD) nađen veći udeo slabije kiselih centara.

Kako je za duboki HDS 4,6-DMDBT redosled odigravanja reakcija u nizu hidrogenovanje benzenovog prstena, pa raskidanje S-S veze, za dobru sposobnost hidrogenovanja značajna je jačina veze metal-nosač. Jedan od načina da se oslabi veza metal-nosač je dodatak organskog agensa za geliranje tokom sinteze nosača [135]. XPS analizom CoMo katalizatora na tradicionalnoj alumini i unapređenoj alumini pokazano je značajno smanjenje ječine veze metal-nosač i preko 10 % veći stepen sulfidacije kod katalizatora sa unapređenom aluminom.

Još jedan od načina slabljenja veze metal-nosač je dodatak hetero atoma alumini. Kod tradicionalne alumine, Mo oksid ima tetraedarsku formu i čvrsto je vezan za aluminu, pa je otporan na redukciju i sulfidizaciju [136]. Heteroatomi koji se najčešće koriste u modifikovanju jačine interakcije su: galijum [137]–[139], bor [140], titanijum [62] i cirkonijum [141]. Delovanje heteroatoma objašnjeno je na primeru galijuma njegovim jakim afinitetom prema tetraedarskim centrima alumine, usled čega dolazi do povećanja broja oktaedarskih formi sa Ni ili Co. Ovako se povećava stepen sulfidacije MoO_3 i smanjuje nastajanje tetraedarske forme NiAl_2O_4 [142]. Posledica toga je slabljenje interakcija metal-nosač između Mo i alumine. Tako se modifikovanjem alumine galijumom povećava HDS aktivnost katalizatora. HID aktivnost katalizatora ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) i disperzija aktivnih metala (NiW aktivni centri) [137], [139] se povećava modifikovanjem nosača katalizatora galijumom. Zahvaljujući tome ovi katalizatori imaju značajnu HDS aktivnost kod DBT jedinjenja. Tome doprinosi formiranje faza GaAl_2O_4 i $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ i njihov uticaj na HID kapacitet katalizatora i usmeravanje reakcije ka HID reakcionom putu [139].

Ispitivana je i modifikacija alumine borom [143]–[147]. Objasnjeno je da dodatak bora povećava HDS aktivnost katalizatora na sledeće načine: poboljšava kiselost alumine i na taj način olakšava vezivanje alkil dibenzotiofena za površinu katalizatora, povećava disperziju aktivnog metala na površini alumine smanjenjem jačine veze metal-nosač, što olakšava sulfidaciju, sprečava blokiranje adsorpcije metil grupa alkil dibenzotiofena. $\text{B}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ nosač korišćen je za CoMo katalizator u HDS DBT i 4,6-DMDBT [148]. Ovakav nosač inhibira nastajanje $\alpha\text{-CoMoO}_4$ zbog jakih interakcija između Co i B i formiranog Al–O–B sloja. Modifikacija alumine fosforom, takođe, ima dosta prednosti. Pozitivan uticaj P se objašnjava sledećim: smanjuje polarizaciju veze Mo-S i na taj način povećava njen kovalentni karakter, razvijaju se bolje teksturalne karakteristike i veća disperzija, povećava nastajanje oktaedarskih vrsta Mo, Co i Ni- katalitički aktivnijih oblika, ondosno inhibira se nastajanje NiAl_2O_4 i MoO_4 , što utiče na aktivaciju vodonika potrebnog za reakciju, povećava se jačina i broj kiselih centara; povećava termičku stabilnost [149]–[154].

U cilju suzbijanja formiranja depozita i smanjenja deaktivacije katalizatora tokom HDS procesa, alumina je modifikovana i ugljenikom [155], [156] Mešanjem paste alumine sa aktivnim ugljem, sušenjem i kalcinacijom pod različitim uslovima može da se izvrši uticaj na prečnik i zapreminu pora alumine [156]. Ovo je posebno bitno za supstituisana jedinjenja sumpora, koja zbog ograničene difuzije teško dolaze do aktivnih centara unutar katalizatora što za posledicu ima lošiju HDS aktivnost. Podešavanjem veličine i zapremine pora, mogu se formirati i pore većih prečnika, makropore, i dobiti mešana, bimodalna struktura katalizatora, sa mezo i makroporama. Modifikovanjem alumine ugljenikom dovodi do slabljenja veze metal-nosač, što daje bolju disperziju metala i sulfidizaciju [157]. Nađeno je da je dužina klastera i broj MoS_2 klastera u CoMo katalizatoru na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa ugljenikom, pripremljenim korišćenjem različitih monokarbonskih kiselina, bio manji nego na nemodifikovanom nosaču. Ovakva modifikacija katalizatora usmerava

adsorpciju 4,6-DMDBT na atome na ivici MoS₂ klastera, čime se favorizuje DDS mehanizam [155], [158]. Dužina klastera je uspešno podešavana i kombinovanjem mešanih oksida Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, i Al₂O₃-TiO₂ i ZrO₂-TiO₂[141]. Svaki od ovih mešanih oksida utiče na raspored elektrona i strukturu WS₂ aktivne faze na različit način, i nastaje WS₂ faza jedinstvenih karakteristika. Nastajanje katalitički aktivnijeg oblika aktivne faze NiWS₂ favorizuje se na nosačima Al₂O₃-TiO₂ i ZrO₂-TiO₂, što daje bolju HDS aktivnost.

Mešani oksidi alumine, na primer Al₂O₃-TiO₂ i Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ korišćeni su kao nosači za plemenite metale [159]. Aguirre-Gutiérrez i saradnici su ispitivali HDS aktivnost PdNiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatora kod 4,6-DMDBT i pokazali značajnu ulogu nosača pored uloge Pd u povećanju aktivnosti katalizatora [62]. U radu Wan i saradnici su koristili visoko stabilni nosač Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ za Pt-Pd bimetalni katalizator koji je u procesu HDS dizel goriva bio aktivniji od istog na nosaču Al₂O₃-TiO₂[160]. Dodatak MgO alumini doveo je do smanjenja kiselosti alumine i bolje HDS aktivnosti CoMo katalizatora, jer je hibridni nosač Al₂O₃-MgO omogućio bolju disperziju CoO [161]. Korišćeni su i oksidi manežijuma, titanijuma, gvožđa, cinka i niobijuma kao nosači za metalne katalizatore za HDS reakcije [162]-[164].

2.4.2.2. Mezoporozna silika i drugi nosači tipa molekulskih sita

Nosači na bazi silike se godinama koriste za sintezu heterogenih katalizatora, a posebno za HDS [165], [166]. Najzastupljeniji su zeoliti, mikroporozan kristalni materijal sa uskom raspodelom pora i srednjim prečnikom pora manjim od 2 nm [167], [168]. Međutim, neka ograničenja ih čine neprihvatljivim za duboki HDS: mali prečnik pora sprečava difuziju velikih organosumpornih jedinjenja u unutrašnjost pora, zatim taloženje ugljeničnog depozita na "ustima" pora čini unutrašnjost pora nedostupnom reaktantima (cilindrične pore postanu vremenom "ink-bottle" tip), kiselost većine zeolita je velika i favorizuje se krekning u odnosu na HDS reakciju, itd.[165], [166], [169], [170]. Na primer, molekul 4,6-DMDBT (0,78 nm × 1,13 nm dobijeno DFT proračunom) je veći od pora BETA (0,65 nm – 0,68 nm) i ZSM5 (0,55 nm) mezoporoznih zeolita [171]. Poslednjih godina, dosta istraživanja je posvećeno upravo povećanju prečnika pora od mikroporozne zone ka mezoporoznoj i razvijeni su novi mezoporozni silikatni materijali (MCM-41 i MCM-48 - Mobile Composition of Matter No. 41 i No. 48, SBA -Santa Barbara Amorphous, HMS-Hexagonal Mesoporous Silica, itd.) [17], [22], [24], [25], [30], [169], [171]-[174]. Njihove prednosti su povećana zapremina pora, velika specifična površina od oko 600-1300 m²/g; uređena veličina pora od 2 nm do 10 nm određena uslovima sinteze, uniformna topologija, slabija veza metal-nosač koja olakšava sulfidizaciju aktivne faze i smanjuje taloženja ugljeničnog depozita, dobra mehanička i termička stabilnost [175].

Corma i saradnici su ispitali HDS katalitičku aktivnost NiMo/MCM-41 i dobili aktivniji HDS katalizator u poređenju sa istim aktivnim metalima na drugim nosačima: amorfnoj silika/alumini i USY zeolitu [17], [24]. U velikoj meri su ispitane i modifikacije ovih nosača heteroatomima, Al, Ti i Zr, kako bi se povećala kiselost nosača, disperzija metala aktivne faze i jačina interakcija metal-nosač [176], [177]. HDS aktivnost CoMo/SBA-15 katalizatora modifikovanog Al ili Ti je poboljšana zahvaljujući odličnoj disperziji aktivne faze MoS₂ na nosaču SBA-15 sa jonima Al ili Ti, kao i odličnoj stabilnosti MoS₂ [178]. Montesinos-Castellanos i saradnici su modifikovali silikatni HMS dodavanjem heteroatoma i dobili je da prisustvo jona Al, Ti ili Zr povećava sposobnost

hidrogenovanja NiMo katalizatora [30]. Do sličnog zaključka došli su i Halachev i saradnici koristeći NiW/(P)Ti-HMS katalizator [179]. Brojna ispitivanja urađena sa konvencionalnim metalima: CoMo, NiMo, CoW, NiW na nosačima Al-, Ti-HMS [25]–[28] i pokazala su povećanu HDS aktivnost na ovim nosačima. Dodatak Ti HMS-u povećava katalitičku aktivnost katalizatora, sa maksimalnom aktivnošću dobijenom pri atomskom odnosu Si/Ti = 40 [25]. Zepeda i saradnici su pokazali da se dodatkom Ti povećava prečnik pora, kao rezultat veće dužine veze Si-O-Ti od dužine veze Si-O-Si [25], [26], [172]. Zepeda nalazi da je ovakav katalizator 30 % aktivniji od komercijalnog industrijskog katalizatora i 50 % aktivniji od katalizatora bez Ti [31]. Kiselo-bazne karakteristike Se oksida su korišćene za poboljšanje karakteristika nosača SBA-15 i pri udelu od 2.5 wt.% dobijena je optimalna jačina interakcija metal-nosač, kiselost nosača i disperzija aktivne faze [180]. Jiang i saradnici je proučavali uticaj odnosa Si/Al na karakteristike NiMo/Al–SBA-15 katalizatora [181]. Uočeno je da ukupna kiselost NiMo/Al–SBA-15 katalizatora i jačina veze metal-nosač rastu sa povećanjem odnosa Si/Al; međutim, Brønsted-ova kiselost je bila najveća pri odnosu Si/Al 10. Macias i saradnici su ispitivali uticaj dodatka Al u SBA-15 silikatni nosač na HDS aktivnost NiMo katalizatora i dobili veću konverziju 4,6-DMDBT. Nalaz su objasnili favorizovanjem DDS reakcionog puta dodatkom Al, zbog olakšane prethodne izomerizacije molekula na kiselijem nosaču [182]. Dodatkom Zr u SBA-15 povećava se disperzija promotora usled interakcije Co–nosač, što pojačava uticaj promotora Co na MoS₂ aktivnu fazu. Pored toga, nije primećeno nastajanje neaktivne β-CoMoO₄ faze nakon modifikacije sa ZrO₂, koja je često prisutna u CoMo/SBA-15 katalizatoru [183]. Gutierrez i saradnici su ispitivali HDS aktivnost četiri različita nosača – γ-Al₂O₃, SBA-15, Zr-SBA-15 i Ti-SBA-15 kod HDS-a DBT. Modifikacije SBA-15 sa Zr i Ti su imale znatno manju specifičnu površinu, ali više aktivnih centara (usled povećanja Lewis kiselosti) kod NiMo katalizatora na Zr- i Ti-SBA-15, nego kod nemodifikovanog Mo/SBA-15 katalizatora [14], [184].

Ispitivana je i aktivnost i karakteristike mešanih nosača [185]. Mehanički izmešani nosači SBA-15 i SBA-16 za CoMoW katalizator su bili aktivniji od pojedinačnih SBA-15 i SBA-16. Mešanjem nosača proširuje se opseg poroznosti, što može biti razlog bolje difuzije prekursora aktivne faze u nosaču [185]. Kombinovani su i Ti-SBA-15 i γ-Al₂O₃ kao nosač za NiMo katalizator i njegova aktivnost je upoređena sa aktivnošću katalizatora na pojedinačnim nosačima Ti-SBA-15 i γ-Al₂O₃ u HDS DBT i 4,6-DMDBT. Pokazano je da se dodatkom u aluminu inhibira formiranje neaktivne MoO₄ faze [186]. Pored toga, mešani nosač NiMo katalizatora ima 40% bolju HDS konverziju od NiMo/γ-Al₂O₃ za 4,6-DMDBT, a nepromenjenju za DBT.

Silike oznaka KIT-5 i KIT-6 su mezoporozna molekulska sita koja su se takođe kao i Ti-SBA-15 dobro pokazala kao nosači za HDS katalizatore [187]–[189]. Naime, na difuziju reaktanata kroz sistem pora značajno utiču oblik i međusobna povezanost pora. Silike HMS, Ti-SBA-15, MCM-41 imaju dvodimenzionalnu, heksagonalnu strukturu. Ovakav sistem pora pruža veći otpor difuziji molekula od trodimenzionalnog sistema pora iste veličine pora [190]. Kleitz i saradnici su razvili novu vrstu mezoporozne silike oznake KIT-6 korišćenjem triblok kopolimera, EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123), kao templejta za mezopore i n-butanola kao aditiva u kiseloj sredini. KIT-6 ima bikontinualnu kubnu mezoporoznost, sa kanalima manjih pora (1.7 nm) koje povezuju mezoporozne regije i omogućavaju bržu difuziju reaktanata i proizvoda u odnosu na 2D molekulska sita, bolju disperziju aktivne faze i lakšu redukciju Mo oksida [191], [192]. Slično kao i kod SBA-

15, modifikovanjem karakteristika KIT-6/KIT-5 nosača dodatkom heteroatoma kao što je Al povećava se jačina interakcija metal-nosač i kiselost nosača, što vodi boljoj HDS aktivnosti [187].

Korišćenje zeolita kao nosača HDS katalizatora dalo je dobru HDS aktivnost i otpornost katalizatora na H₂S [193]–[196]. Y-zeolit ima sistem pora koji omogućava difuziju većih organosumpornih molekula i olakšava desulfurizaciju, ali njegova kiselost negativno utiče na HDS proces [197], [198]. Kiselost se redukuje modifikacijom nosača dodatkom pogodnog metala. Zhou i saradnici su koristili Ni i pokazali da on utiče na jačinu interakcija metal-nosač i da izbor metode ugradnje nikla (impregnacija, jon izmenjivač ili tzv. „*in situ*“ sinteza) različito utiču na kiselost i teksturalne karakteristike nosača, na morfologiju Ni-Mo-S aktivne faze i na stepen sulfidacije. Modifikovanjem zeolita bavili su se i Tang i saradnici, koji su u nanovlaknima mikroporoznog mordenita razvili paralelne mezoporozne kanale i naneli CoMo aktivnu fazu u mikropore i u mezopore mordenita [195]. Aktivna faza iz mikropora je značajno uticala na HDS proces, izazivajući aktivaciju vodonika koji je difundovao ka CoMo aktivnoj fazi u mezoporama, ubrzavajući HID reakcioni put. Poroznost i kiselost Y-zeolita je modifikovana direktnom ugradnjom Ga u mrežu Si–O–Al. Time je deo jakih kiselih centara (Si–O(H)Al) Y-zeolita zamenjen manje kiselim centrima Si–O(H)Ga. Pored toga, Ga je olakšao sulfidaciju atoma Ni i Mo i izmenio morfologiju aktivne faze [199]. Pri malim udelima Ga, više atoma Ni se ugradi u MoS₂ kristale i formira NiMoS aktivnu fazu.

Kompozitne materijale dobijene mešanjem nosača mikroporoznog zeolita velike kiselosti i slabo kiselih mezoporoznih molekulskih sita karakterišu kombinovane karakteristike, kao što su prisustvo mikro i mezo poroznosti, umerena kiselost i hidrotermalna stabilnost. Kombinovanjem nosača ZSM-5 i KIT-6 dobija se porozna struktura koja omogućava efikasnu difuziju reaktanata i proizvoda [200], [201]. Brønsted-ova kiselost katalizatora NiMo/ZSM-5–KIT-6 se pokazala pogodnom za efikasan HDS 4,6-DMDBT, postignut preko reakcionog puta izomerizacije.

Ispitivana je i grupa kompozitnih nosača (ZS) dobijenih kombinovanjem ZSM-15 i SBA-16 u različitom odnosu, sa NiMo aktivnom fazom i pokazalo se da morfologija nosača ima značajnu ulogu u HDS aktivnosti katalizatora [202]. Morfologija uniformnih sfernih agregata sastavljenih od heksagonalno-prizmatičnih ZSM-15 monokristala pogodovala je prenosu vodonika nastalog u mikroporama ZSM-15 do obližnje MoS₂ aktivne faze mezoporoznog SBA-16. Pored toga, poboljšana difuzija reaktanata i proizvoda i pristup reaktanata aktivnoj fazi pripisani su uniformnoj morfologiji ZS-3. Dodatkom katjonskih aditiva (K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ i Cu²⁺) ZS materijalu korišćenjem neorganskih soli katjona, menjana je morfologija, kiselost i jačina interakcija metal-nosač [203]. Tako je katalizator NiMo/ZS-Mg imao značajno veću HDS aktivnost od ostalih katjon modifikovanih katalizatora, zahvaljujući adekvatnoj distribuciji pora, kiselosti i jačini interakcija metal-nosač.

Postoje i mezoporozni nosači koji do sada nisu ispitani u HDS procesu. Makroporozni zeoliti kao što su ITQ-44 i ITQ-33 su takođe potencijalni nosači HDS katalizatora, posebno za HDS velikih sumpornih jedinjenja [204], [205]. MOF su još jedna klasa molekulskih sita velike specifične površine koji se ispituju na različitim poljima za praktičnu primenu. Tu je napravljen veliki pomak u razvoju visoko stabilnih MOF materijala koji imaju dobru termičku, hemijsku i mehaničku stabilnost [206], [207].

2.4.2.3. Nosači na bazi ugljenika

Poslednjih godina zabeleženi su jako dobri rezultati u korišćenju ugljeničnih materijala, nanoporoznih i mezoporoznih, kao nosača katalizatora za hidropreradu [208]–[211]. Prednosti ovih nosača su niska cena, jednostavna regeneracija katalizatora od nataloženih metala, visoka termička stabilnost i relativno lako kontrolisanje strukture pora [212]–[214]. Poređenje aktivnosti CoMo/ugljeničnog katalizatora sa komercijalnim CoMo/Al₂O₃ katalizatorom ispitivao je Farag i saradnici i dobili su veću HDS aktivnost kod DBT i uočili zavisnost aktivnosti od načina sinteze i vrste ugljeničnog nosača [215]. Intenzivno se ispituje aktivnost i ugljeničnih nanovlakana (*NC nanofilamentous carbon*) i ugljeničnih nanocevi (*CNT carbon nanotubes*) kao nosača za HDS proces. Ugljenične nanocevi sa jednim zidom (SWCNT) su korišćene kao nosači za Ni i Yt, koji su naneti metodom lučnog pražnjenja. Veća HDS aktivnost je dobijena oksidacijom katalizatora Ni-Y/SWCNT na temperaturi od 200 °C [216]. Uočena je visoka HDS aktivnosti CoMo nanokristala na ugljeničnim nano cevima, jer nosač inhibira nastanak neaktivne CoS₂ faze [208]. CoMo katalizator na ugljeničnim nanocevima sa višeslojnim zidom („*multi-wall*“, MWCNT) ispitivali su Khorami i saradnici [217]. Rezultati su pokazali visoku HDS aktivnost katalizatora sa manjom koncentracijom aktivne faze (udeo Mo < 8 %) i blažim radnim uslovima. Dobra aktivnost objašnjena je nano veličinom čestica nosača i klastera aktivne faze (posebno MoS₂). NiMo/MWCNT katalizatore u HDS gasnog ulja ispitivali su Eswaramoorthi i saradnici [214]. Dobili su značajno veću HDS aktivnost sa udelom metala 3 mas % Ni i 12 mas % Mo nego sa komercijalim NiMo/alumina katalizatorom. Nath i Verma su koristili vlakna aktivnog uglja kao nosač za NiMo katalizator u cevnom reaktoru [218]. Smanjen otpor difuziji kroz pore i mali pad pritiska ugljeničnih vlakana značajano su doprineli dobrom HDS rezultatu. Hu i saradnici su ispitivali uticaj na mezoporozni ugljenični nosač za HDS proces [19]. Mezoporozni ugljenični nosač sa N je dobijen korišćenjem uree i glukoze kao prekursora, a kao aktivna faza korišćen je MoS₂. Podešavanje veličine pora rađeno je korišćenjem silikatnih nano čestica različitih veličina kao templejta. Ning i saradnici su radili nanošenje MoS₂ na listove grafena i dobili efikasan HDS katalizator [219]. Escalona i saradnici su ispitivali Re katalizator na aktivnom uglju i poredili njegovu aktivnost sa istim katalizatorom na γ -Al₂O₃. Za udeo Re do 0,2 at nm⁻², Re(x)/C katalizator je imao veću HDS aktivnost po gramu katalizatora i po atomu metala od odgovarajućeg Re(x)/ γ -Al₂O₃, dok je dalje povećanje koncentracije Re vodilo brzom gubitku aktivnosti [44].

U HDS reakciji testiran je i nanohibrid NiS–MoS₂ na 3D grafenu. Slojeviti grafen je inhibirao agregaciju čestica NiS i MoS₂. Kao rezultat toga postignuta je ravnomerna distribucija NiS na nekoliko slojeva 3D MoS₂/ grafenhibrida, Lonkar i saradnici [220]. Promotorska uloga NiS poslužila je aktivnim centrima MoS₂ mehanizmom aktivacije vodonika.

Fosfide prelaznih metala nikla, molibdena i volframa (Ni₂P/C, MoP/C, i WP/C) na ugljeniku u HDS reakciji sa smešom sumpora, 4,6-DMDBT i dimetildisulfida ispitivali su Shu i saradnici [210]. Najbolju HDS konverziju od 99 % dobio je sa Ni₂P/C katalizatorom pri udelu 11,0 mas % Ni₂P, što je bilo znatno bolje od komercijalnog Ni–Mo–S/ γ -Al₂O₃ katalizatora sa kojim je dobijena HDS konverzija od 68 %, kao i od Ni₂P/SiO₂ katalizatora sa kojim je konverzija bila 76 %. Korišćenje ugljenika umesto silike uticalo je na smanjenje veličine nastalih čestica, smanjeno zadržavanje P na nosaču, redukciju depozita i usporenu deaktivaciju katalizatora.

Ugljeni materijali su korišćeni i u kombinaciji sa drugim nosačima, radi poboljšanja njihovih karakteristika. Tako su Al-Hammadi i saradnici modifikovali aluminu ugljeničnim nanovlaknima [9]. Takav katalizator je testiran u HDS DBT dobijena je bolja HDS aktivnost, koja je objašnjena velikom mezoporoznom specifičnom površinom i boljom disperzijom aktivne faze nego na čistoj alumini. TiO₂ nosač je modifikovan grafenom, radi poboljšanja HDS aktivnosti NiMo/TiO₂ katalizatora, korišćenjem hidrofobnog svojstva grafena [221]. Li i saradnici su objavili da NiMo/TiO₂ katalizator modifikovan grafenom ima visoku hidrofobnost, što slabi adsorpciju polarnih molekula (npr. H₂S) i usporava deaktivaciju katalizatora [112]. Nastao H₂S gas se brzo desorbuje sa površine katalizatora.

Na osnovu analize primene različitih nosača vidi se da izbor nosača ima značajnu ulogu u HDS aktivnosti i selektivnosti katalizatora.

2.5. Vrste sinteze HDS katalizatora

Izbor metode za sintezu HDS katalizatora je veoma bitan, jer ona utiče na teksturalne i na fizičko-hemijske karakteristike katalizatora i, indirektno, na njegovu katalitičku aktivnost. Razvoj metoda za sintezu vodio je unapređenju specifične površine katalizatora, zapremine pora, homogenosti formiranja hetero veza, kiselih centara katalizatora, itd.

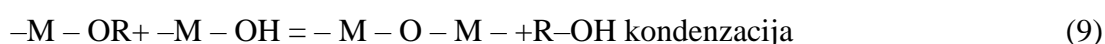
2.5.1. Precipitacija/koprecipitacija iz rastvora prekursora

Konvencionalni način sinteze katalizatora korišćen godinama unazad je precipitacija/koprecipitacija iz rastvora prekursora na povišenoj temperaturi [222]–[224]. To je ujedno i najčešće korišćena metoda sinteze nosača katalizatora. Za nanošenje aktivne faze najčešće se koristi metoda impregnacije nosača aktivnim metalom [225]. Proces impregnacije podrazumeva vlaženje nosača rastvorom prekursora aktivnih metala, sušenje i kalcinaciju. Kada je zapremina rastvora prekursora jednaka zapremini pora metoda impregnacije se naziva impregnacija ovlaživanjem (*“incipient wetness”*). Na ovaj način dolazi do bolje disperzije aktivne faze na nosaču, usled optimalnih uslova prenosa mase unutar pora nosača. Međutim, ovaj način impregnacije može da ograniči količinu nanetog aktivnog metala usled nedovoljne rastvornjivosti prekursora metala u izabranom rastvaraču. U tom slučaju se koristi impregnacija u višku rastvarača [226]. Za bi-, tri- i katalizatore sa više aktivnih metala, može da se radi sekvencijalna tj. sukcesivna impregnacija pojedinačnim metalima [87], [150], [227] ili istovremena tj. koimpregnacija [105]. Razvijena je i metoda sinteze katalizatora u jednom koraku (*„single-pot“ metoda*), bazirana na istovremenoj hidrotermalnoj sintezi iz smeše prekursora nosača i aktivnog metala [176].

2.5.2. Sol-gel metoda

Metode precipitacije i koprecipitacije su veoma ograničene u pogledu fine kontrole mešanja komponenti, usled različitih zahteva za pH vrednost sredine i brzine precipitacije hidroksida [228], [229]. Metoda koja omogućava znatno bolju kontrolu mešanja i formiranja hetero veza čak i na

nižim temperaturama je sol-gel metoda [32], [33], [175], [230]–[232]. Najčešće korišćeni prekursori u sol-gel sintezi su alkoksidi metala ($M(OR)_x$) [32]. Sintaza se odvija u alkoholnom rastvaraču sa malom količinom vode kao koreaktantom. Hidrolizom prekursora i naknadnom kondenzacijom formira se trodimenziona makromolekulska mreža -M-O-M- veza [233]. U slučaju dvokomponentnog rastvora, reakcija može da se predstavi *jednačinama 8-10*:



U određenom stadijumu reakcije nastala mreža makro-molekula formira gel fazu i dovodi do brzog rasta viskoznosti reakione smeše. Nastali gel je dvofazni sistem polimerne/koloidne čvrste faze i tečnog rastvarača. Od brzine hidrolize i kondenzacije prekursora zavisi struktura nastalog gela. Brojni faktori nazvani sol-gel parametri utiču na brzinu hidrolize i kondenzacije, pa i na prirodu mreže makromolekula gela. Neki od najznačajnijih faktora su vrsta prekursora, njegova koncentracija, rastvarač, temperatura, udeo vode, koncentracija kiseline/baze. Često se gel ostavlja da stari pre sušenja. Proces starenja omogućava „redisperziju“ materijala (ponovno rastvaranje i taloženje) u cilju finog podešavanja strukture nastale mreže. Sledeća faza u sol-gel tehnologiji je sušenje gela. Za vreme ovog procesa dolazi do uklanjanja tečne faze.

2.6. Ključni parametri koji utiču na aktivnost i strukturu HDS katalizatora

2.6.1. Uticaj prekursora na aktivnost i strukturu katalizatora

Vrsta prekursora metala i nosača koji se koriste u sintezi katalizatora mogu značajno da utiču na disperznost aktivne faze, teksturalne karakteristike katalizatora, redukciju oksida metala i HDS performance [13], [234]–[238]. Prekursori aktivnih metala mogu biti pojedinačne soli metala kao npr. amonijumheptamolibdat i kobaltnitrat [31], [66], [172], [183] ili soli više metala (HPA - heteropolianjoni) kao npr. Keggin poliokso-metalat [128], [239]. U prvom slučaju, rastvaranjem soli prekursora nastaju i sporendi joni koji mogu uticati na karakteristike katalizatora i neophodna je priprema rastvora za svaki metal posebno. Ovaj način je najbolji za sekvencijalnu impregnaciju nosača aktivnom fazom. Drugi način ima prednost nanošenja svih metala u jednom koraku, jer su svi aktivni metali prisutni u jednoj soli. Ovako dolazi i do bolje disperzije aktivne faze usled bliske interakcije prekursora svih metala u istom rastvoru [240], [241].

Poslednjih godina došlo je do značajnog pomaka u korišćenju prekursora metala za HDS reakciju. Tako je organsko jedinjenje nikla [$Ni_2(dhtp)$] ($H_4dhtp = 2,5$ -dihidroksitereftalna kiselina), definisane molekulske i kristalne strukture, korišćeno kao prekursor Ni u sintezi NiMoS katalizatora, dok je Mo dodat u strukturu pora sublimacijom $Mo(CO)_6$ da bi se dobio kompleks [$Ni_2(dhtp)Mo(CO)_3$], MOF. Razgradnja MOF kompleksa je zatim urađena u struji H_2/H_2S na 350 °C i dobijen je visoko aktivan HDS katalizator [242]. Zhang i saradnici su ispitivali uticaj pH i

prekursora na morfologiju (Co)MoS₂ katalizatora [222]. Prekursori utiču na dužinu MoS₂ micela, a pH na brzinu rasta MoS₂ (utičući tako na HDS selektivnost tiofena). Na nižim pH vrednostima dolazi do bržeg rasta, što vodi formiranju malih MoS₂ kristala velike specifične površine sa više aktivnih centara. Kada je korišćena kombinacija prekursora MoO₃ i Na₂S·9H₂O, dužina nastale micela je bila nešto kraća nego u slučaju kombinacije (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O i CS(NH₂)₂.

Ispitivana je i grupa polioksometalata (POM) kao prekursora za sintezu HDS katalizatora. POM nano-klasteri imaju izrazito negativno naelektrisanje, koje se lako kombinuje sa gotovo svim prelaznim metalima i nemetalnim katjonima, uključujući Ni(Co) i P kao promotor, što omogućava korišćenje POMa za dizajn i sintezu multimetalne aktivne faze za HDS. Što je još važnije, prednost njihovog korišćenja je trostruka: (1) kombinacija prekursora Ni, Mo, i P na molekulskom nivou obezbeđuje imregnaciju u jednom koraku; (2) potrebna homogena disperzija elemenata aktivne faze postiže se bliskim kontaktom elemenata na nivou atoma, obezbeđujući katalitičku sinergiju Ni i Mo u sulfidnom obliku katalizatora; (3) dobro definisana kristalna struktura predstavlja idealan model za katalitički proces i formiranje NiMoS aktivne faze. Do sada su ispitani vodorastvorni Keggin [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ [243]–[245], Evans-Showell (Co₂Mo₁₀O₃₈H₄⁶⁻) [246]–[248], Andersen tip POM-a [XM₆O₂₄H₆]ⁿ⁻ [157], [249], [250] i Waugh tip [Ni₉MoO₃₂]⁶⁻ [251], [252] (gde su M/M' metalni joni, a H nemetalni) i rezultati su pokazali značajno unapređenje HDS aktivnosti u poređenju sa konvencionalnim prekursorima. Soli kobalta Andersen tipa HPACo₂Mo₁₀O₃₉H₄⁶⁻ su pogodne za istovremeno dodavanje oba metala bez pratećih stranih jona i sa Co/Mo odnosom od 0,5 koji odgovara optimalnom Co/Mo odnosu kod HDS katalizatora [247], [253], [254]. Rađene su i modifikacije POMa u cilju daljih poboljšanja, kao što su redukovani POM-ovi [255], katjonske izmene u cilju povećanja Ni/Mo odnosa [248], [256], istovremeno korišćenje POM-a i Ni-agensa za geliranje [253], [257], [258]. Liang i saradnici su ispitivali primenu Strandberg polioksometalata (Ni- (NH₄)₂[(HPO₃)₂Mo₅O₁₅] i Ni[(HPO₃)₂Mo₅O₁₅]) kao prekursora aktivne faze na γ-Al₂O₃ (suvom impregnacijom). Korišćenje ovih dobro definisanih kristala i prekursora molekulske strukture značajno je uticalo na disperziju aktivne faze, broj aktivnih centara, pa i na HDS aktivnost NiMoS–γAl₂O₃ katalizatora [259]. HPA sistemi su ispitivani i u kombinaciji sa agensima za geliranje i to Co₂Mo₁₀HPA i gelirajući agens [248], [255], [256] i Keggin HPA i Co(Ni)-agens za geliranje [260], [261]. CoMoS aktivna faza je formirana u značajnijoj meri kada su istovremeno korišćeni Co₂Mo₁₀HPA i Co - gelirajući agens.

2.6.2. Uticaj gelirajućih sredstava

Za geliranje se najčešće koriste organski ligandi koji se lako mogu vezati sa aktivnim metalima (najčešće promotorom) i nagraditi stabilan kompleks. Njegovo formiranje je važno kod aktivacije metalnog oksida. Sulfidizacija Mo ili W počinje na temperaturama oko 150 °C, dok je temperatura sulfidacije promotora Ni ili Co najčešće oko 50 °C. Jasno je da se sulfidizacija promotora završi pre nastanka aktivne faze MoS₂. Kao posledica toga, količina promotora na MoS₂ česticama je znatno manja, pa se formira manje aktivnih centara katalizatora. Međutim, vezivanjem promotora za gelirajuće sredstvo njegova sulfidizacija se odlaže. To omogućava nastanak MoS₂ faze pre razgradnje kompleksa sa promotorom, koji se kasnije razlaže oslobađajući jon promotora na ivicama MoS₂ čestica. Tako se dobija aktivniji HDS katalizator [136], [262]. Medici i saradnici su pokazali da u prisustvu nitrilotrisirčetne kiseline sulfidacija Ni odvija na temperaturama između 493

K i 583 K, dok u njenom odsustvu ona započinje na temperaturama nižim od 493 K kada se formira stabilan NiS. Pored toga, agensi za geliranje olakšavaju nastajanje oktaedarskog polimolibdata, koji se lakše sulfiduje. Santolalla-Vargas i saradnici su izneli da agensi za geliranje sperčavaju jake interakcije metal-nosač između aktivnog metala i nosača [262], [263]. Način dodatka agensa za geliranje tokom sinteze značajno utiče na karakteristike katalizatora. Chen i saradnici su smatrali da je koimpregnacija agenskom za geliranje najefikasnija metoda [264]. Li i saradnici su nalašli da je najadekvatnija sekvencijalna impregnacija, prvo agensom za geliranje, pa aktivnim metalom. A. Pimerzin i saradnici su poredili dejstvo citrusne kiseline kao gelirajućeg agensa i glikola kao organskog aditiva na nastajanje katalitički aktivne faze i HDS aktivnost CoPMo/Al₂O₃ sintetisanog sa Keggin tipom H₃PMo₁₂O₄₀ HPA [265]. U oba slučaja je dobio slabiju interakciju metal-nosač, veći udeo promotora, bolju disperziju i veći broj aktivnih CoMoS vrsta [76]. Ispitivani su agenasi za geliranje kao što su etilendiamintetrasirćetna kiselina, citrusna kiselina, glikol, nitrilosirćetna kiselina, 1,2-cikloheksandiamin-tetrasirćetna kiselina i etilendiamin [136], [266], [267]. U novije vreme, tioglikolna kiselina je takođe korišćena u pripremi HDS katalizatora.

2.6.3. Uticaj surfaktanata i sredstava za bubrenje

Napredak u sintezi uređenih poroznih materijala je napravljen korišćenjem templejta/surfaktanta za definisanje strukture. Umesto korišćenja malih organskih molekula kao templejta, što je bio slučaj kad je u pitanju sinteza zeolita, započeto je korišćenje organskih jedinjenja velike molekulske mase za definisanje strukture HDS katalizatora. Veliki broj agenasa za bubrenje je naveden u literaturi za modifikovanje veličine pora katalizatora i uključuju alifatska [268], [269], aliciklična [270], [271] i aromatična jedinjenja [271], [272]. Najčešću primenu našli su amini-cetiltrimetilamonijumbromid, CTAB [273]–[275], dodecilamin, DDA [28], [276], [277], polietilen/polipropilen oksidi P123 [271], [278] i P127 [279], [280]. Od dužine lanca templejta zavisi i prečnik formiranih pora, tako da se adekvatnim izborom molekula templejta može uticati na veličinu pora. Dodatno povećanje pora može se postići korišćenjem sredstava za bubrenje (dodekan, 1,3,5-trimetilbenzena) [276] koja utiču na bubrenje surfaktanata i na taj način doprinose formiranju strukture. Kada se dodaju rastvoru prekursora, vezuju se za hidrofobni deo micidele, povećavajući prečnik formirane micidele templejta i prečnik pora dobijenog materijala. Korišćenje 1,3,5-trimetilbenzena kao agensa za bubrenje surfaktanta dodecilamina, DDA, ispitivali su Zhang i saradnici [174] u sintezi heksagonalne mezoporozne silike, HMS, i dobio je dodatnu ekspanziju pora u poređenju sa materijalom bez dodatog agensa. Istu kombinaciju DDA i 1,3,5-trimetilbenzena koristili su i Zepeda i saradnici u sintezi CoMo/Ti -HMS koje je ispitivao u HDS reakciji 4,6-DMDBTa [25], [26], [172]. 1,3,5-trimetilbenzena je kombinovan i za bubrenje surfaktanta CTAB u kontrolisanoj sintezi veličina pora mezo-mikro poroznog zeolita Y, koji je korišćen kao nosač za NiMo aktivnu fazu za HDS 4,6-DMDBT [225].

2.6.4. Uticaj vrste interakcija između organskog surfaktanta kao templejta i neorganskog materijala na formiranje structure poroznih materijala

Do nastajanje mezopora dolazi usled interakcije organskih molekula (S) sa neorganskim jedinjenjima (I). U zavisnosti od naelektrisanja, moguće su dve vrste Kulonovih interakcija: S⁺T, S⁻I⁺. Ovakav način formiranja strukture materijala zahteva oštrije uslove za naknadno uklanjanje

templejta, jer može doći do njegovog zaostajanja i blokade pora ili do urušavanja nastale structure pora tokom uklanjanja templejta. Zato je pored ovog načina, razvijen i mehanizam tzv. “neutralnog templejta”. Naime, neutralni molekuli (S°) mogu se vodoničnom vezom vezati za nenaelektrisana neogranska jedinjenja ($S^{\circ I^{\circ}}$). Ovakav način formiranja structure poroznih materijala ima sledeće prednosti u očuvanju formirane structure pora nakon uklanjanja rastvarača: olakšano uklanjanje templejta ispiranjem vodom, rastvaračem ili kalcinacijom, dobija se struktura debljih zidova što vodi boljoj hidrotermalnoj stabilnosti materijala. Ovakvi materijali imaju veliku specifičnu površinu od oko $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, zapreminu pora oko $1,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i usku raspodelu pora [281].

2.6.5. Uticaj sušenja na strukturu sol-gel materijala

U procesu sinteze katalizatora sol-gel metodom, sušenje gela predstavlja značajan korak za finalne karakteristike katalizatora. Sušenje predstavlja uklanjanje tečne faze iz pora gela, prilikom čega može doći do ireverzibilnog skupljanja mreže gela i značajnog menjanja njegove strukture usled unutrašnjih naprezanja [233].

Na praksi se koriste dva načina sušenja sol-gel materijala: sušenje na povišenoj temperaturi ili sušenje pod natkritičnim uslovima za rastvarač [233]. Konvencionalno sušenje na povišenoj temperaturi može dovesti do skupljanja mreže gela i značajnog menjanja njegove strukture i mehaničkih osobina. Na ovaj način nastaju kserogelovi. Promena strukture kod ovog načina sušenja je posledica delovanja kapilarnih sila koje nastaju usled postojanja graničnih površina između čvrste, tečne i gasovite faze [37], [282]–[284]. Promena strukture gelova prilikom konvencionalnog sušenja na povišenim temperaturama je posledica pražnjenja pora i narušavanja revnoteže kapilarnih sila koje deluju u kapilarama gela, formiranjem kontakta faza čvrst-tečno-gasovito [37], [38]. To rezultuje lomom kontinualne strukture polaznog gela, povećanjem veličine čestica i aglomeracijom čestica, promenom raspodele i veličine pora, itd. Da bi se izbegle ove pojave, razvijena je metoda sušenja pod natkritičnim uslovima [233] za rastvarač ili za ekstrakcioni fluid, a gelovi osušeni na ovaj način nazvani su aerogelovi. Primenom metode sušenja pod natkritičnim uslovima ne dolazi (ili dolazi u vrlo maloj meri) do promene strukture polaznog gela, jer se kapilarne sile javljaju u sistemu kao posledica postojanja samo granične površine čvrste i superkritične faze. To za rezultat ima da se u ovako sušenom gelu zadržava struktura polaznog gela, bez aglomeracije i bez promene raspodele veličine čestica i pora. Aerogelove karakteriše sunderasta struktura otvorenih pora veličina od 1 nm do 100 nm do 100 nm sa velikim vrednostima zapremine pora i specifične površine [39], [165], [285]–[287]. Kada se sušenje radi sa natkritičnim CO_2 dobijaju se karbogelovi.

Iako proces starenja, sušenja i naknadna kalcifikacija utiču na karakteristike finalnog materijala, on u velikoj meri zadržava osobine nastalog gela. Zato kontrola sol-gel parametara omogućava dizajniranje teksturalnih, strukturnih i površinsko-hemijskih karakteristika nastalih oksida [288], [289]. Toba i saradnici su ispitivali titania-silika i titania-alumina kserogelove napravljene koprecipitacijom i sol-gel metodom i dobili veću kiselost sol-gel uzoraka, uzrokovanu većom gustinom nastalih hetero veza [34], [36]. Pored toga, specifična površina sol-gel uzorka titanije-alumine je bila značajno veća. Calvino i saradnici [41] su ispitivali uticaj procedure sušenja na teksturalne karakteristike 10 % titanije – 90 % silike i dobili sledeće vrednosti specifičnih površina: $459 \text{ m}^2/\text{g}$ za kserogel, $515 \text{ m}^2/\text{g}$ za karbogel (natkritično sušen sa CO_2 na 315 K) i $832 \text{ m}^2/\text{g}$ za aerogel (natkritično sušen na 600 K). Sol-gel metoda je zastupljena i u sintezi uređenih

mezoporoznih materijala (ordered mesoporous materials), uske raspodele pora i velike specifične površine, značajnih nosača za HDS katalizatore (MCM-41, HMS, SBA-15, itd.)[166].

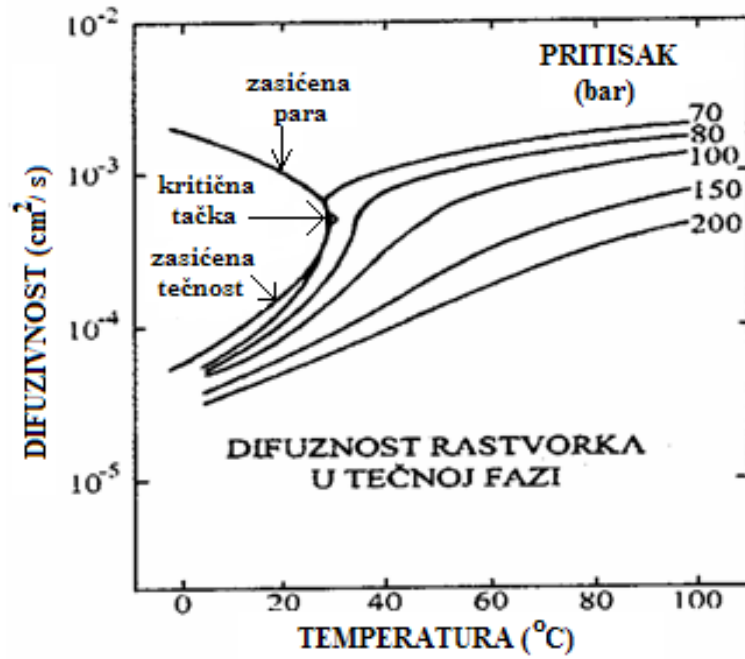
Vrsta prekursora metala i nosača korišćenih u sintezi katalizatora se, takođe, odražavaju na katalitičke osobine katalizatora.

2.6.5.1. Sušenje u natkritičnim uslovima rastvarača

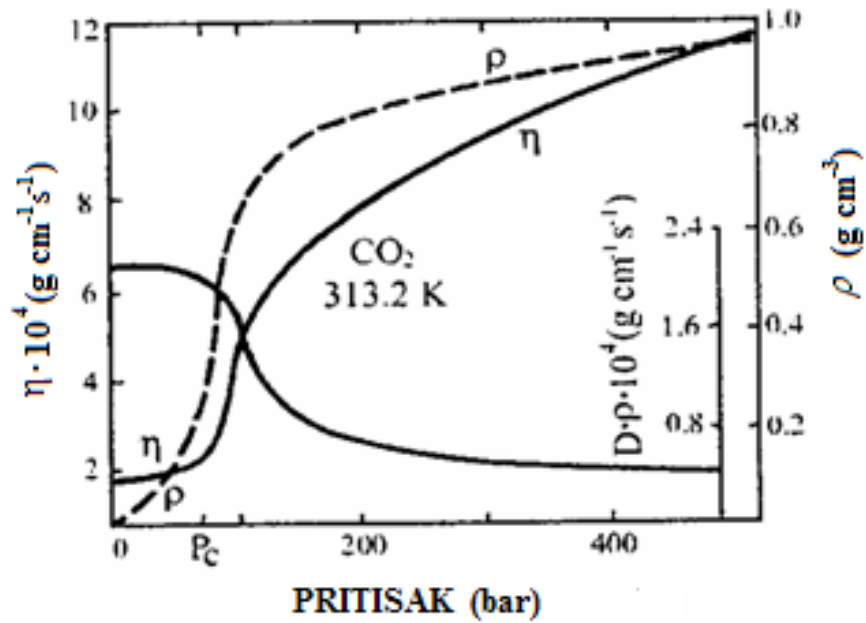
Postupak sušenja u natkritičnim uslovima podrazumeva povećanje temperature i pritiska rastvarača u porama iznad njegovih kritičnih vrednosti, čime se rastvarač prevodi u natkritično stanje, nakon čega se evakuše. Fizičke i hemijske osobine ovakvog natkritičnog fluida slične su osobinama tečnosti i gasova. U **Tabela 1.** su prikazani kritični parametri nekih neorganskih i organskih fluida.

Tabela 1: Kritični parametri nekih fluida

Fluid	T_c (°C)	P_c (MPa)
Voda	374	22
Amonijak	132	11,3
Ugljen-dioksid	31	7,4
Freon 13 (CClF ₃)	28,9	3,86
Metanol	240	7,9
Etanol	243	6,3
2-propanol	235	4,7
Aceton	235	4,6
Etar	192	3,6
Benzen	289	4,9



Slika 4: Promena difuzivnosti ugljen-oksida sa P i T u natkritičnim uslovima [233]

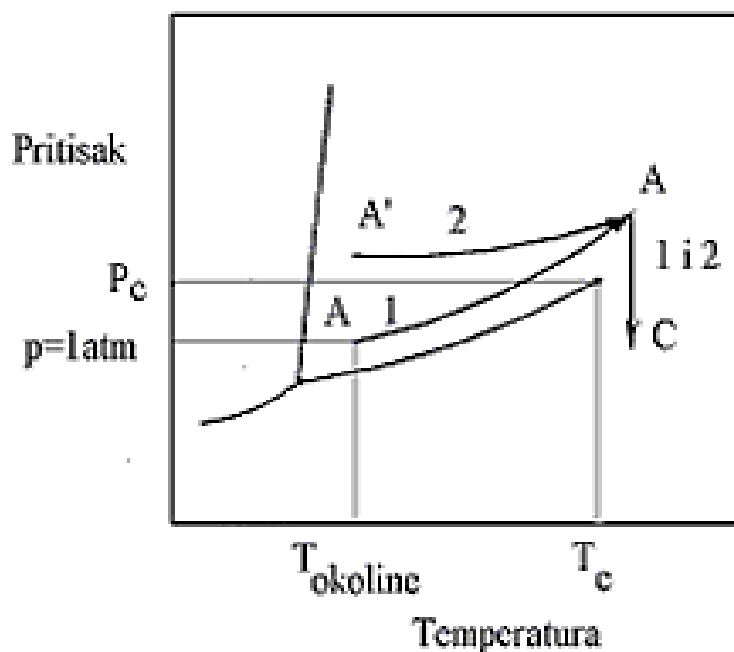


Slika 5: Fiziko-hemijske osobine nadkritičnog CO₂ [233]

Natkritični fluidi poseduju gustine bliske gustini tečnosti na atmosferskom pritisku, dok su im vrednosti za difuzivnost i viskoznost bliske vrednostima ovih veličina kod gasova [290]. Karakteristično ponašanje vrednosti difuzivnosti i viskoznosti natkritičnih fluida sa promenom pritiska i temperature može se videti na **Slika 4** i **5**, na primeru ugljenik (IV) oksida.

Nadkritičnim sušenjem gelova izbegnuto je formiranje međufaznih površina čvrsto-tečno-gas i nema kapilarnog pritiska ni kapilarnih napreznja. Usled toga, skupljanje gel strukture je malo i uniformno, smanjena je mogućnost kidanja i lomova strukture gela, a povećana je zapremina pora i specifična površina osušenog gela.

Rastvarač se može prevesti u natkritične uslove na dva načina [290], [291], kao što je prikazano putanjama 1 (put AAC) i 2 (A'AC) na **Slika 6**. Jedan način podrazumeva zagrevanje gela i rastvarača u autoklavu, gde usled isparavanja rastvarača dolazi do porasta pritiska. Ova procedura se sprovodi u višku rastvarača, da ne bi došlo do ključanja rastvarača i stvaranja međufaze čvrsto-gas, odnosno nastanka kapilarnih napreznja prilikom dostizanja kritičnih vrednosti za temperaturu i pritisak. Druga procedura podrazumeva uvođenje inertnog gasa (CO₂, azot, argon) za formiranje pritiska u autoklavu, pre nego što počne zagrevanje. Kada se dostigne potreban natpritisak, sadržaj autoklava se zagreva iznad vrednosti kritične temperature i pritiska za rastvarač, nakon čega se sistem održava određeno vreme na tim uslovima. Potom se natkritični fluid uklanja iz gela na konstantnoj temperaturi, pri čemu pritisak u autoklavu opada do atmosferskog pritiska. Na kraju sušenja autoklav se ispira inertnim gasom da bi se uklonili poslednji tragovi rastvarača i hladi do temperature okoline.



Slika 6: P-T dijagram stanja čiste komponente [233]

2.6.6. Metode aktivacije katalizatora

Aktivni centri HDS katalizatora su sulfidi aktivnog metala, koji može biti okružen promotorom (Ni ili Co). Sintetisan katalizator sadrži oksidnu formu metala i neophodna je njegova aktivacija (sulfidizacija) pre HDS primene. Najčešći način sulfidizacije je korišćenje H_2 za redukciju oksida metala i nakon toga H_2S (ugljendisulfida, dimetilsulfida, itd.) za sulfidizaciju. Ovaj proces se odvija na visokoj temperaturi (obično iznad $350\text{ }^\circ\text{C}$) tokom 4-5 h. Novijim metodama sulfidizacije izbegava se direktno korišćenje H_2S .

2.6.6.1. Razlaganje tiosoli

Ovaj pristup podrazumeva termičko razlaganje tiosoli za sulfidizaciju katalizatora. Korišćene su brojne tiosoli, kao što su: amonijumtetratiovolframat [292], [293], tetraalkilamonijumtiovolframat [294], alkildiamonijumtiomolibdat [295], i alkiltrimetilamonijumtiomolibdat-tiovolframat-kobaltat (II) [296] koje su razlagane radi dobijanja MoS_2 katalizatora.

2.6.6.2. Direktno formiranje sulfidne aktivne faze ("In Situ")

Sinteza aktivne faze kod MoS_2 se radi i korišćenjem tradicionalnog pristupa mokre hemije. Na primer, jedan od novijih načina sinteze se bazira na korišćenju oleilamina (oktadekan-9-en-1-amin) kao rastvarača, redukcionog sredstva i surfaktanta istovremeno sa Ni/Co i Mo prekursorima: $Ni(acac)_2/Co(acac)_3$ i $Mo(CO)_6$ i sumporom na temperaturi od $300\text{ }^\circ\text{C}$. Ovako se dobija neuređen monosloj MoS_2 malih dimenzija (4,2–4,6 nm) i velike gustine aktivnih centara [297]. Još jedan jednostavan način sinteze HDS katalizatora podrazumeva direktno formiranje nano-čestica NiS i MoS_2 na aerogelu grafena. Ovaj način sinteze se zasniva na hidrotermalnoj sintezi iz rastvora tiosoli metala i grafena [220]. 3D NiS– MoS_2 /grafen ima dobru površinsku vezanost visokoporoznog grafena sa česticama NiS i MoS_2 , što za posledicu ima veliku disperziju aktivne faze. Porozan NiMoS nanokatalizator je sintetisan hidrotermalnim postupkom, direktnim mešanjem elementarnog sumpora sa praškastom mešavinom suvog Ni, Mo i Si [223].

2.6.6.3. HDS katalizatori sa nesulfidnom aktivnom fazom

Postoji određen broj aktivnih i relativno stabilnih HDS katalizatora koji nisu sulfidne forme metala i koji su bezbedniji za rad u poređenju sa sulfidima. Fosfidi, posebno nikal fosfid, su pokazali zadovoljavajuću HDS aktivnost [298], [299]. Međutim, boridi, karbidi i nitridi su skloni prvo razlaganju, pa naknadnom formiranju sulfida aktivnog metala pod oštrim uslovima HDS reakcije [300]. Katalizator Pd na ugljeničnim nanocevima (Pd_2Si/CNT) je pokazao značajnu otpornost na trovanje sumporom i modifikacija Pd sa Si je usmerila HDS hemijsku reakciju na DDS reakcioni put [301]. Visoka tolerancija prema sumporu se pripisuje Pd sa osiromašenom elektronskom gustinom, usled doniranja elektorna silicijumu (Pd–Si) [301].

2.7. Reakcije hidrodesulfurizacije

Najmanju reaktivnost u HDS reakciji od svih sumpornih jedinjenja imaju aromatska jedinjenja koja sadrže sumpor, posebno dibenzotiofen (DBT) i njegov supstituent 4,6-dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT).

Hidrodesulfurizacija dibenzotiofena se odvija putem dva paralelna reakciona puta. Oni se dešavaju na različitim aktivnim centrima katalizatora, nazvanim τ i σ aktivnim centrima. Reakcija hidrogenolize se odvija putem direktno desulfurizacije (DDS) na σ aktivnom centru, dok se naknadna hidrodearomatizacija odvija nakon HDS procesa na τ aktivnom centru. Drugi reakcioni put je hidrogenovanje (HID), gde prvo dolazi do hidrogenovanja benzenovog prstena, nakon čega sledi HDS, a oba procesa se odvijaju na τ aktivnim centrima. Na τ aktivnom centru (HID) DBT prelazi u tetrahidrodibenzotiofen (THDBT) i heksahidrodibenzotiofen (HHDBT), a na σ (hidrogenoliza) DBT prelazi u bifenil (BPH). U oba slučaja dobija se cikloheksilbenzen (CHB), koji se dalje hidrogenuje do bicikloheksila (BCH).

Reakcija hidrodesulfurizacije 4,6-dimetildibenzotiofena ide na isti način kao kod dibenzotiofena. Na τ aktivnom centru (hidrogenovanje) 4,6-DMDBT prelazi u 3,3-dimetiltetrahidrodibenzotiofen (DMTHDBT) i 3,3-dimetilheksahidrodibenzotiofen (DMHHDBT), a na σ aktivnom centru (hidrogenolize) 4,6-DMDBT prelazi u 3,3-dimetilbifenil (DMBPH). U oba slučaja dobija se zajednički proizvod 3-metilcikloheksiltoluen (MCHT), koji dalje reaguje sa vodonikom i prelazi u 3,3-dimetilbicikloheksil (DMBCH).

2.7.1. Kinetika procesa hidrodesulfurizacije

U prvim naučnim radovima vezanim za kinetiku HDS DBT, rađenim 80-tih godina prošlog veka, ispitivan je širok raspon radnih temperatura i pritiska, ali se nije mnogo znalo o ravnoteži para-tečnost i o mehanizmu samih reakcija na površini katalizatora. Za hidrogenolizu DBT na visokom pritisku uz korišćenje Co-Mo/Al₂O₃ katalizatora, Broderik i saradnici [302] su brzinu reakcije definisali **jednačinom 11**:

$$r_{HDS} = k \frac{K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_S P_S)^2} * \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \quad (11)$$

gde su: k - konstanta brzine reakcije, K_{DBT} - konstanta adsorpcije DBT; P - parcijalni pritisak; K - konstanta ravnoteže; a indeksi: H - vodonik, i S - vodonik-sulfid. Inovativnost ovog rada je bila sadržana u podatku o zavisnosti brzine hidrogenolize od koncentracije H₂.

Froment i saradnici [303] su modifikovali kinetički izraz za brzinu HDS DBT u jednačinu brzine direktne hidrogenolize (**jednačina 12**):

$$r_{DDS} = \frac{k_1 K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2} + K_{H_2S,\sigma} \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}})^3} \quad (12)$$

Zavisnost konstante brzine reakcije od temperature ima oblik Arenijusove jednačine, (**jednačina 13**):

$$k_1 = 7,84 \times 10^8 \exp(-158000/RT), \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}) \quad (13)$$

Vrednosti desorpcionih konstanti za DBT i H₂S su:

$$K_{\text{DBT},\sigma} = 5.31 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$K_{\text{H}_2\text{S},\sigma} = 1.72 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Brzina hidrogenovanja DBT je definisana izrazom prikazanim u **jednačini 14**:

$$r_{\text{HID}} = \frac{k_2 K_{\text{DBT},\tau} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\tau} C_{\text{DBT}})^3} \quad (14)$$

Zavisnost konstante brzine reakcije od temperature data je **jednačinom 15**:

$$k_2 = 4,17 \times 10^3 \exp(-99100/RT), \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}) \quad (15)$$

Razvijene jednačine za brzinu HDS DBT-, **jednačine 11-15**, obuhvatile su samo reakcije hidrogenovanja i hidrogenolize DBT, ne i ostalih kompleksnih organosumpornih jedinjenje prisutnih u naftnim frakcijama i zato ih je trebalo dodatno unaprediti.

Froment i saradnici su razvili i doradili kinetički model DBT i 4,6-DMDBT kao najstabilnijeg i najmanje reaktivnog supstituenta DBT. HDS reakcije su ispitivane sa CoMo katalizatorom na alumini. Razvijeni kinetički modeli su činile jednačine brzine reagovanja na dva aktivna centra katalizatora, σ i τ . Takođe, autori su razvili i zavisnosti konstanti brzina reakcija i adsorpcije, kao funkcije temperature [50, 51].

2.7.2. Kinetički parametri i izraz za brzinu hidrodesulfurizacije dibenzotiofena

Jednačine kinetičkog modela procesa HDS za DBT, koje su razvili i unapredili Froment i saradnici [50], prikazane su **jednačinama 16-22**:

$$r_{\text{DBT}} = r_{\text{DBT},\sigma} + r_{\text{DBT},\tau} \quad (16)$$

$$r_{\text{DBT}}^L = C_{\text{DBT}}^L \cdot C_{\text{H}_2}^L \cdot \left[\frac{k_{\text{DBT}\sigma} K_{\text{DBT}\sigma} \cdot K_{\text{H},\sigma}}{\text{DEN}_{\sigma}^L} + \frac{k_{\text{DBT}\tau} K_{\text{DBT}\tau} \cdot K_{\text{H},\tau}}{\text{DEN}_{\tau}^L} \right] \quad (17)$$

gde su:

$$K_{\text{DBT},\sigma} = 7.56868 \cdot 10 \text{ (m}^3/\text{kmol)} \quad (18)$$

$$K_{\text{DBT},\tau} = 2.50395 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left[\frac{76840}{R_{\text{gas}} \cdot T}\right] \text{ (m}^3/\text{kmol)} \quad (19)$$

$$k_{\text{DBT},\tau} = 2.86757 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left[\frac{-186190}{R_{\text{gas}} \cdot T}\right] \text{ (kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (20)$$

$$k_{\text{DBT},\sigma} = 2.44336 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left[\frac{-122770}{R_{\text{gas}} \cdot T}\right] \text{ (kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (21)$$

2.7.3. Kinetički parametri i izraz za brzinu hidrodesulfurizacije 4,6-dimetil-dibenzotiofena

Jednačine kinetičkog modela procesa HDS za 4,6-DMDBT koje su razvili Froment i saradnici [50], prikazane su *jednačinama 22-27*:

$$r_{DMDBT} = r_{DMDBT,\sigma} + r_{DMDBT,\tau} \quad (22)$$

$$r_{DMDBT}^V = C_{DMDBT}^V \cdot C_{H_2}^V \cdot \left[\frac{k_{DMDBT,\sigma} K_{DMDBT,\sigma}^{K_{H,\sigma}}}{DEN_{\sigma}^V} + \frac{k_{DMDBT,\tau} K_{DMDBT,\tau}^{K_{H,\tau}}}{DEN_{\tau}^V} \right] \quad (23)$$

$$k_{DMDBT,\tau} = 3.68208 \cdot 10^{27} \cdot \exp \left[\frac{-299042}{R_{gas} \cdot T} \right] \quad (\text{kmol kg}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1})$$

gde su kinetičke i adsorpcione konstante date sledećim izrazima:

$$K_{DMDBT,\sigma} = 1.80397 \cdot 10 \quad (\text{m}^3/\text{kmol}) \quad (24)$$

$$K_{DBT,\tau} = 1.58733 \cdot 10^{-8} \cdot \exp \left[\frac{90485}{R_{gas} \cdot T} \right] \quad (\text{m}^3/\text{kmol}) \quad (25)$$

$$k_{DMDBT,\sigma} = 6.4456 \cdot 10^7 \cdot \exp \left[\frac{-106223}{R_{gas} \cdot T} \right] \quad (\text{kmol kg}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (26)$$

$$k_{DMDBT,\tau} = 3.68208 \cdot 10^{27} \cdot \exp \left[\frac{-299042}{R_{gas} \cdot T} \right] \quad (\text{kmol kg}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (27)$$

Kako se ukupni proces HDS odvija paralelno, za DBT i za 4,6-DMDBT, zbirna kinetika mora da obuhvati adsorpciju svih proizvoda konverzije DBT i 4,6-DMDBT. Korišćenjem ovog unapređenog kinetičkog modela, koji obuhvata konstante brzine i adsorpcije za sve korake HDS reakcije za DBT i za 4,6-DMDBT, može se unaprediti razumevanje kinetike HDS procesa i mogu se definisati optimalni radni uslovi za ovaj reakcioni sistem.

3. Eksperimentalni deo

Cilj ovog istraživanja je sinteza aerogelova i kserogelova sol-gel metodom i njihova primena kao HDS katalizatora. Sintetisani su katalizatori sa različitim aktivnim metalima i na različitim nosačima: RePd na Ti-HMS i CoMo na alumina/silika nosaču. Aktivni metali Re i Mo, promotori aktivnosti Pd i Co, kao i aerogel nosači su izabrani za sintezu jer potencijalno povećanje aktivnosti katalizatora se može pripisati jedinstvenoj strukturi aerogelova i dobroj katalitičkoj aktivnosti aktivne faze. Izborom sol-gel metode sinteza očekuje se postizanje adekvatne homogenosti materijala na molekulskom nivou, što bi omogućilo uniformni sastav i kiselost nosača i disperziju aktivnih centara po celoj površini katalizatora. Ugradnja titanijuma u HMS nosač bi, takođe, trebalo da unapredi aktivnost katalizatora, blagim povećanjem kiselosti nosača i veličine pora formiranih u HMS nosaču. Očekuje se da Pd mehanizmom prenosa vodonika ("hydrogen spillover") dodatno utiče na aktivnost Re katalizatora. Kod sinteze nosača za RePd katalizatore koristiće se templejt-dodecil amin za formiranje strukture pora i mezitilen kao agens za bubrenje u sol fazi, u cilju dodatnog povećanja veličine nastalih pora. Metoda sušenja materijala u višku natkritičnog rastvarača treba da doprinese očuvanju formirane strukture vlažnog gela i da spreči urušavanje nastale strukture pora tokom sušenja materijala. Ispitivanje kinetike površinskog mehanizma (adsorpcija-površinska reakcija-desorpcija) paralelnog HDS dva modela sumpornih jedinjenja (DBT i 4,6-DMDBT), korišćenjem RePd MA i RePd A katalizatora je takođe analizirana. Inovativnost i značaj ovog istraživanja je analiza doprinosa aktivnosti ovakve kombinacije aktivni metal/promotor, kao i izabranih metoda sinteze i sušenja na povećanje aktivnosti katalizatora u HDS reakcijama i analiza kinetike paralelnog HDS svih proizvoda i njihove adsorpcije na katalizatoru.

Četiri RePd katalizatora su sintetisana koristeći sol-gel metodu i različite načine sušenja dobijenog gela – sintetisana su dva aerogela i dva kserogela. Kod obe grupe, korišćene su dve različite recepture sinteze - jedna sa mezitilenom (1,3,5-trimetilbenzen) kao sredstvom za bubrenje u sol fazi u cilju dodatnog povećanja veličine pora i druga bez mezitilena. Prva grupa katalizatora je sušena u višku natkritičnog rastvarača, a druga termičkom evaporacijom rastvarača. CoMo katalizatori su sintetisani sa dva različita nosača, oba su mešavina alumina-silika, ali sa različitim odnosom Al/Si, takođe korišćenjem sol-gel metode i sušenjem u višku natkritičnog rastvarača.

U **Tabela 2** su prikazane oznake sintetisanih uzoraka koje će se koristiti u daljem tekstu.

Tabela 2: Ispitivani HDS katalizatori i oznake istih korišćene u tekstu

Oznaka katalizatora	Aktivna faza	Nosač	Vrsta strukture i sinteze
RePd A	Re/Pd	Ti-HMS	aerogel
RePd X	Re/Pd	Ti-HMS	kserogel
RePd MA	Re/Pd	Ti-HMS, dodat mezitilen u sol-gel fazi	aerogel
RePd MX	Re/Pd	Ti-HMS, dodat mezitilen u sol-gel fazi	kserogel
Ti-HMS A	-	Ti-HMS	aerogel

Ti-HMS X	-	Ti-HMS	kserogel
Ti-HMS MA	-	Ti-HMS, dodat mezitilen u sol-gel fazi	aerogel
Ti-HMS MX	-	Ti-HMS, dodat mezitilen u sol-gel fazi	kserogel
CoMo 11	CoMo	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ = 1/1	aerogel
CoMo 31	CoMo	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ = 3/1	aerogel
CoMo com	CoMo	γ-Al ₂ O ₃ – Komercijalni HDS katalizator	konvencionalni

Strukturne i teksturalne karakteristike i sadržaj ugrađenih metala dobijenih aerogelova i kserogelova su ispitane analizom metodama: ICP-OES, SEM-EDS/EDX, FTIR, XRD, fizisorpcije N₂ na 77 K i Hg porozimetrije.

Katalitička aktivnost katalizatora je ocenjena u HDS reakciji dibenzotiofena (DBT) i 4,6-dimetildibenzotiofena (4,6-DMDBT). Komercijalni katalizator CoMo/γ-alumina je korišćen za poređenje aktivnosti ispitivanih aerogelova i kserogelova.

3.1. Materijali

Za sintezu RePd/Ti-HMS korišćeni su: tetraetilortosilikat (TEOS, Sigma Aldrich 98%) i tatanijum-sec-butiksid (Ti-but, Sigma Aldrich 97%). Kao templejt korišćen je dodecilamin (C₁₂H₂₅NH₂, DDA, Sigma Aldrich 98%). Kao prekursori aktivne faze korišćeni su amonijumperrenat (NH₄ReO₄, Sigma Aldrich, 99,9%) i paladijumhlorid (PdCl₂, Sigma Aldrich 99,999%). Rastvarači su etanol (Sigma Aldrich 99,8%) i izopropil alkohol (Sigma Aldrich 98%).

Za sintezu CoMo/Al₂O₃-SiO₂ korišćeni su: tetraetilortosilikat (TEOS, Sigma Aldrich 98%) i aluminijum-sec-butokside (ASB, Sigma Aldrich 97%). Kao prekursori aktivne faze korišćeni su kobalt(II)-nitratheksahidrat (Co(NO₃)₂·6H₂O, Sigma Aldrich 99,999%) i amonijumheptamolibdat tetrahidrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Sigma Aldrich 99,98 %), dok je kao rastvarač korišćen butil alkohol (Merck p.a.).

3.2. Sinteza katalizatora i nosača

RePd/Ti-HMS katalizatori su sintetisani metodom koju su prvi predložili Tanev и Pinnavaia [22] za sintezu heksagonalne mezoporozne silike HMS. Metoda se zasniva na mehanizmu neutralnog templejta, S°I°, i vodonične veze između neorganskog prekursora (I°) i neutralnog primarnog amina (S°) kao templejta. Ugradnja atoma titanijuma je izvedena prema proceduri Gontier и Tuel [304]. Molarni sastav reakcione smeše: 0,1 tetraetilortosilikat : 0,025 titanijum-sec-butiksid : 0,65 etanol: 0,1 izopropilalkohol : 0,027 dodecilamin: 3,6 voda : 0,002 hlorovodonična kiselina : 0,000564 paladijumhlorid : 0,00483 amonijumperrenat. Koncentracija dodatih aktivnih metala je: 2 mas % Ti, 1 mas % Pd i 15 mas % Re, računato na masu nosača. Napravljena su dva nezavisna rastvora: rastvor A dobijen mešanjem TEOS, Ti-but, EtOH i izopropil alkohola i rastvor B dobijen rastvaranjem DDA i PdCl₂ u vodi i HCl. U toku mešanja rastvora B polako je dodat rastvor A i sol je mešan pola sata. Dobijeni sol je ostavljen da stari na sobnoj temperaturi u toku 90 min, do formiranja gela. Nastao gel je filtriran pod vakuumom, ispran nekoliko puta etanolom

(količina etanola je 100 ml). Za uzorak sa mezitilenom (1,3,5-trimetilbenzen), on je dodat u rastvor B. Svi drugi koraci u sintezi, kao i naknadni tretman, su isti kao za uzorak sa mezitilenom.

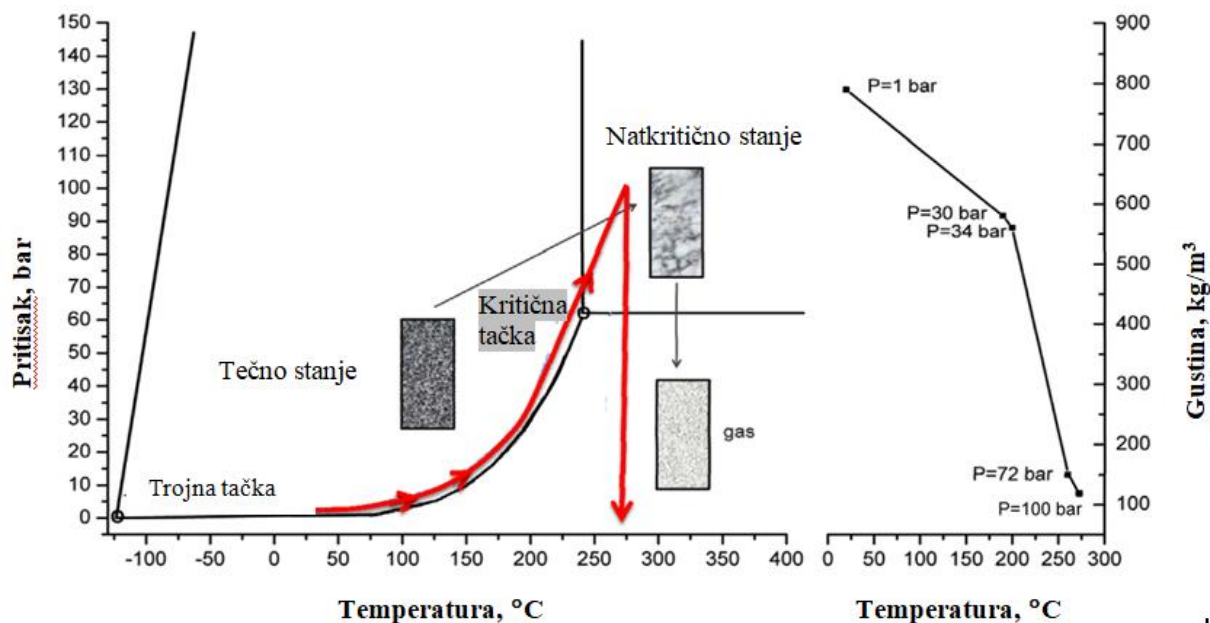
3.2.1. Sinteza kserogelova

RePd/Ti-HMS kserogel je dobijen dodatkom Re u gel strukturu Pd/Ti-HMS nakon ispiranja sa etanolom. Dobijen filtrat gela je vlažen vodenim rastvorom NH_4ReO_4 (10 mL H_2O) i homogenizovan mešanjem. Amonijak i voda su uklonjeni mešanjem na 378 K tokom 2 sata. Dobijeni gel je ostavljen da stari još 24 sata i kalcifikovan tokom 4 sata, pri brzini zagrevanja od 2,5 K/min do 823 K, uz zadržavanje na 823 K pola sata.

3.2.2. Sinteza aerogelova

3.2.2.1. RePd/Ti-HMS katalizatori

RePd/Ti-HMS aerogel je dobijen sušenjem gela Pd/Ti-HMS u višku etanola. Pre natkritičnog sušenja dodat je rastvor Re dobijen mešanjem NH_4ReO_4 i etanola (1,3 g NH_4ReO_4 u 170 ml EtOH) gelu Pd/Ti-HMS (filtratu). Gel sa NH_4ReO_4 i etanol u višku su prebačeni u autoklav pod pritiskom (Autoclave Engineers BTRS-Jr, Division of Snap-title, Inc., Erie, PA, USA). Autoklav je zagrevan do 528 K (brzina zagrevanja 3,0 K/min, ukupno vreme zagrevanja 85 min) do pritiska od 100 bar, usled isparavanja etanola. Gasovita faza etanola je činila gornji sloj, dok se gel nalazio u višku tečnog etnola u donjem delu autoklava. Ovakva procedura je neophodna da bi se obezbedilo prisustvo tečnog etanola u porama materijala i izbeglo formiranje dve faze (tečne i gasovite) unutar pora [39, 285, 304]. Kada su pritisak i temperatura u autoklavu dostigle vrednosti iznad kritične tačke za etanol kompletnu tečnu fazu u autoklavu i u strukturi gela činio je natkritični etanol (fazni prelaz tečnog u natkritični etanol prikazan je na dijagramu, **Slika 7**). Da bi se izbeglo formiranje dve faze u porama gela, što je neophodan uslov za sintezu aerogelova, pritisak je smanjen na atmosferski pri konstantnoj temperaturi, uz direktnu faznu transformaciju natkritične faze u gasovitu fazu. Nakon natkritičnog sušenja, dobijen aerogel je kalcifikovan u struji vazduha tokom 4 sata, pri brzini zagrevanja od 2,5 K/min do 823 K uz zadržavanje na 823 K pola sata.



Slika 7: Fazni dijagram za etanol, tok eksperimenta prikazan crvenom linijom i dijagram promene gustine

3.2.2.2. *CoMo/Al₂O₃-SiO₂ katalizatori*

CoMo katalizator molarnog odnosa Al/Si=1 sintetisan je iz reakcione smeše sledećeg sastava: 0,044g aluminijum-sec-butoksid : 1,09 g butanol : 0,044 g tetraetilortosilikat : 0,0017 g Co(NO₃)₂·6H₂O : 6 0,0095 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Aluminijum-sec-butoksid (ASB) je pomešan sa butanolom na 70 °C. Nakon toga, dodat je TEOS uz intenzivno mešanje dok se rastvor nije izbistrio. Nakon hlađenja do sobne temperature hidrolizovan je vodom (8 ml) sa rastvorenim amonijumheptamolibdatom i kobalt nitratom. Rastvor je ostavljen na sobnoj temperaturi da gelira tokom dva dana. Isti postupak je iskorišćen i za sintezu katalizatora molarnog odnosa Al/Si=1/3, uz promenu količina ASB i TEOS. Oba uzorka su sušena u višku natkritičnog etanola prema napred opisanoj proceduri i kalcinisana u vazduhu tokom 4,5 sata na 823 K. Oba katalizatora su sintetisana prema molarnom odnosu reaktanata takvom da se dobiju katalizatori sa 2 mas % Co i 8 mas % Mo.

3.3. Karakterizacija katalizatora

3.3.1. ICP-OES

Sadržaj titanijuma u uzorcima je određen atomskom emisionom spektrometrijom, tehnikom induktivno-spregnute plazme sa optičkim detektorom (ICP-OES) na spektrometru Spectro Genesis ICP-OES, na talasnoj dužini od 337,280 nm. 200 mg uzorka je rastvoreno u oko 1 ml

koncentrovane sumporne kiseline i 1 ml koncentrovane fluorovodonične kiseline, pa razblažen sa 20 ml destilovane vode. Rastvor je uparavan oko 1,5 sat, potom filtriran i dodata je voda da se dobije 100 ml rastvora. Analitička kriva dobijena korišćenjem sertifikovanih referentnih standarda je korišćena za određivanje.

3.3.2. SEM-EDS

Morfologija i lokalni sastav katalizatora su određeni koristeći skenirajući elektronski mikroskop (SEM) JEOL JSM-6610 LV. Ovaj skenirajući elektronski mikroskop kao izvor elektrona (katode) koristi volframsko vlakno ili kristal lantanheksaborid, LaB₆. Opremljen je i energetske-disperzivnim spektrometrom, (EDS spektrometrom), marke OXFORD X-Max i koristi Aztec softver. EDS detekcijom omogućeno je identifikovanje elemenata iz uzorka. Ovaj proces je nazvan energodisperziona spektroskopija X-zraka (energy dispersive X-ray spectroscopy - EDS), i pored toga što se koristi za identifikaciju elemenata, ovom tehnikom mogu se izvesti zaključci o količinskom odnosu posmatranih elemenata, tj. može se izvršiti semikvantitativna analiza, a mogu se analizirati i mape distribucije elemenata [305]. Za pripremu uzoraka katalizatora korišćen je uređaj za napanje zlatom Quorum Q150R ES (5 nm). Deo uzoraka je snimljen na FEG SEM Tescan Mira 3.

3.3.3. FT-IR spektrometrija

Ugradnja jona Ti u nosače katalizatora je potvrđena na spektrofotometru FTIR, uređaj Thermo, Nicolet iS10, sa Smart Diamond ATR dodatkom (*Attenuated Total Reflection* - smanjenje totalne refleksije), u opsegu talasnih dužina od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹.

3.3.4. XRD

XRD dijagrami su snimljeni na sobnoj temperaturi na automatskom difraktometru Philips PW-1710 pod sledećim uslovima: Cu cev, talasna dužina $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$; 40 kV, 30 mA; grafitni monohromator; fiksna 1° divergenca i 0,1 mm prijemni otvori; i brojač sa Xe. X-ray difrakcija uzoraka je snimana u kontinualnom režimu u 2 θ -opsegu između 2-100° u vremenu od 1,25 sekundi po koraku i veličinom koraka od 0,02° 2 θ . Praškasti silicijum je korišćen za kalibraciju difraktometra. Dobijeni XRD difraktogrami su analizirani pomoću APD i Jade 6 difrakcionih softvera.

3.3.5. N₂ adsorpciono-desorpcione izoterme

Teksturalne karakteristike su određene merenjem N₂ adsorpciono-desorpcionih izoterma snimljenih na 77 K na Thermo Finnigan Sorptomatic 1990. Uzorci su, pre analize, degasirani u vakuumu na 373 K tokom 2 sata, i dodatno na 473 K tokom 16 sati. Komecijalni program Advanced Data Processing Version 5.13 Porotec program je korišćen za izračunavanje teksturalnih karakteristike. Za izračunavanje specifične površine (S_{BET}) korišćena je metoda Brunauer, Emmet i Teller [306], iz linearnog dela adsorpcione izoterme u regionu relativnog pritiska definisanom prema Thommes et al. [307]. Model Gurvich [308] za relativne pritiske od 0,99 je korišćen za određivanje ukupne zapremine pora (V_{por}), dok je zapremina mikropora (V_{mic-DR}) dobijena primenom jednačine Dubinin–Radushkevich [309]. Zapremina mezopora (V_{meso}) i distribucija veličine pora su dobijeni korišćenjem BJH [310]) metode iz desorpcione grane izoterme.

3.3.6. Hg porozimetrija

Merenje prividne gustine uzoraka (ρ_{bl}) urađeno je na Macropore Unit 120 (Fisons Instruments) korišćenjem žive kao radnog fluida. Pre analize, uzorci su sušeni u sušnici na 110 °C tokom 16 sati i dodatno evakuisani u prostoru za uzorak aparata tokom 90 minuta. Za merenje teksturalnih karakteristika korišćen je uređaj visokog pritiska PASCAL 440 (Thermo Fisher) u opsegu pritisaka od 0,1 do 200 MPa. Urađena su dva ciklusa intruzija-ekstruzija jedan za drugim (R1 i R2). Za prikupljanje podataka korišćen je softver SOLID Software System. Softver SOLver Ver. 1.3.4 je korišćen za obradu podataka dobijenih Hg porozimetrijom čime su određene vrednosti: specifične zapremine, specifične površine i poroznosti.

3.4. Katalitička aktivnost

Pre reakcije, svaki katalizator (0,84 g) je aktiviran sulfidacijom sa ugljen disulfidom (7 mL) na 603 K i 3,5 MPa H₂ tokom 4 sata. Ispitivanje HDS aktivnosti DBT i 4,6-DMDBT je urađeno u šaržnom reaktoru sa mešanjem, zapremine 300 cm³ na 603 K i 6,0 MPa ukupnog pritiska tokom 5 sati. Za sve reakcije je korišćeno 100 ml rastvora DBT (0,8 g) i 4,6-DMDBT (0,10 g) u (1:1 v/v) smeši rastvarača n-heksadekana i n-dodekana (dajući ukupnu koncentraciju sumpora od 2000 ppm). Uzroci su prikupljeni u vremenu od 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4 i 5 sati.

Uzorci su analizirani na gasno-masenom hromatografu, GC-MS, uređaj Shimadzu GC2010 Plus, MS QP 2020, sa kapilarnom kolonom sh-rtx-5 (30 m x 0,25 μ m x 0,25 mm) koristeći temperaturni režim od 333 do 503 K (brzina zagrevanja 6 K/min).

3.5. Optimizacija kinetičkih parametara

Optimizacija kinetičkih parametara je dobijena korišćenjem Matlab programa. Za izvođenje kinetičkog modelovanja se koristila ODE metoda sa fitovanjem eksperimentalnih podataka. Eksperimentalni podaci su dati u obliku koncentracija reaktanata i proizvoda u reakcijama HDS DBT-a i 4,6-DMDBT-a u zavisnosti od vremena. Pomoću masenih bilansa, koji su u osnovi diferencijalne jednačine, mogu da se dobiju nepoznati kinetički parametri, odnosno konstante brzine i adsorpcije u procesu HDS.

Genetički Algoritam (GA) je metoda optimizacije koja se zasniva na procesu prirodnog napretka, i njegove osnove je prvi razvio Holland [311]. On polazi od populacije nasumično generisanih vrednosti i krećući se ka sledećoj generaciji vrednosti koristi mehanizme selekcije, prelaza, mutacije i uzorkovanja da nađe globalni minimum na kraju [312], [313]. Ona što GA mehanizam optimizacije čini superiornim nad klasičnim tehnikama optimizacije je činjenica da ne zahteva dodatne informacije, kao npr. izvode, za ciljnu funkciju [313]. Glavni alat GA je da se izbor pravi iz populacije više tačaka umesto pojedinačne tačke, radeći sa kodiranim vrednostima umesto stvarnih vrednosti parametara problema i koristeći tranzicione operatore verovatnoće umesto determinističke tranzicione operatore [312]. Pored navedenih prednosti, nalaženje optimalne tačke putem GA algoritma je vremenski zahtevan proces [314]. Ovo ograničenje može da se prevaziđe kombinovanjem GA sa lokalnom metodom pretrage, kao što je „Fminsearch“ koja određuje minimum neograničene funkcije sa više promenljivih koristeći metodu bez izvoda. „Fminsearch“ kreće od početne pretpostavke i koristi Nelder-Mead simpleks algoritam i tako nalazi lokalni minimum koji odgovara početnoj pretpostavci. „Fminsearch“ brže stiže do rešenja od GA, ali

zahteva pogodnu početnu pretpostavku za dobijanje globalnog minimuma, bez zastoja na lokalnom minimumu.

Uloga GA u hibridnoj „GA-Fminsearch“ tehnici je nalaženje početnih vrednosti reakcionih konstanti. Polazeći od ovih početnih vrednosti „Fminsearch“ traži bolje rešenje, koje se u narednoj iteraciji koristi kao početna pretpostavka za još bolji rezultat. Ovaj krug se ponavlja sve dok razlika između početne pretpostavke i rezultata ne bude zanemarljiva. Kako GA kreće od nasumične populacije, hibridni GA-„Fminsearch“ model možda neće uvek dati isti rezultat. Zato hibridna GA-„Fminsearch“ tehnika mora da se ponovi kako bi se sa sigurnošću našao globalni minimum.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Analiza teksturalnih karakteristika materijala

Sintetisani su katalizatori sa različitim aktivnim metalima i na različitim nosačima: RePd na Ti-HMS i CoMo na alumina/silika nosaču. Aktivni metali Re i Mo, promotori aktivnosti Pd i Co, kao i aerogel nosači su izabrani za sintezu zbog potencijalnog povećanja aktivnosti katalizatora. Kod sinteze nosača za RePd katalizatore korišćen je templejt-dodecil amin za formiranje strukture pora i mezitilen kao agens za bubrenje u sol fazi, i dobijeni nosači i katalizatori su sušeni konvencionalnom metodom i natkritičnim sušenjem. Na taj način su dobijeni nosači mesoporzne silike sa titanijum jonima bez ili sa korišćenjem mezitilena, Ti-HMS i Ti-HMS M, kao i katalizatori sa RePd i CoMo aktivnim fazama detaljno prikazanim u **tabeli 2**.

4.1.1. ICP-OES rezultati merenja

Udeo titanijuma ugrađenog u HMS matriks, sadžaj Re i Pd, kao i Co i Mo u katalizatorima, dati su u **Tabela 3**. ICP-OES merenjem je ustanovljeno da je titanijum prisutan u svim nosačima, ali da je njegov sadržaj nešto veći u materijalima sintetisanim bez dodatka mezitilena, kako kod samo nosača Ti-HMS A i Ti-HMS X, tako i kod katalizatora RePd A i RePd X u odnosu na uzorke Ti-HMS M i RePd M. Veći sadržaji titanijum su takođe dobijeni u materijalima sušenim u višku natkritičnog etanola u odnosu na materijale sušene konvencionalnom metodom, Ti-HMS A i RePd A u odnosu na Ti-HMS X i RePd X. Maseni udeo renijuma i paladijuma u velikoj meri odgovara molaskom i masenom odnosu korišćenom u sintezi, samo je u uzorku RePd A odnos Re/Pd blago povećan. Udeo kobalta i molibdena u CoMo katalizatorima odskače od odnosa korišćenog u sintezi, jer je sadržaj Mo niži od očekivanog, a Co veći. Ova odstupanja ukazuju da je došlo do delimičnog rastvaranja i gubitka prekursora aktivne faze tokom natkritičnog sušenja.

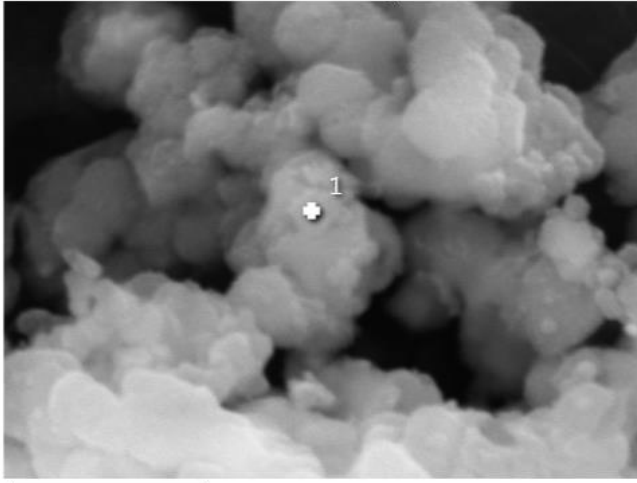
Tabela 3: Sadržaj Re, Pd, Ti, Co i Mo u katalizatorima i nosačima određen tehnikom ICP-OES

Udeo metala, mas %	Uzorci										
	Nosači aktivne faze				Katalizatori						
	Ti-HMS		Ti-HMS M		RePd		RePd M		CoMo		Com
	A	X	A	X	A	X	A	X	11	31	CoMo
Ti	1,65	1,56	1,33	1,10	1,58	1,43	1,25	1,15	-	-	-
^a Pd ili Co	-	-	-	-	0,88	0,97	1,04	0,98	2,53	2,28	4,98
^a Re ili Mo	-	-	-	-	13,6	11,9	13,2	12,2	5,13	5,92	13,6

^a – Re ili Pd kod RePd katalizatora i Co ili Mo kod CoMo katalizatora

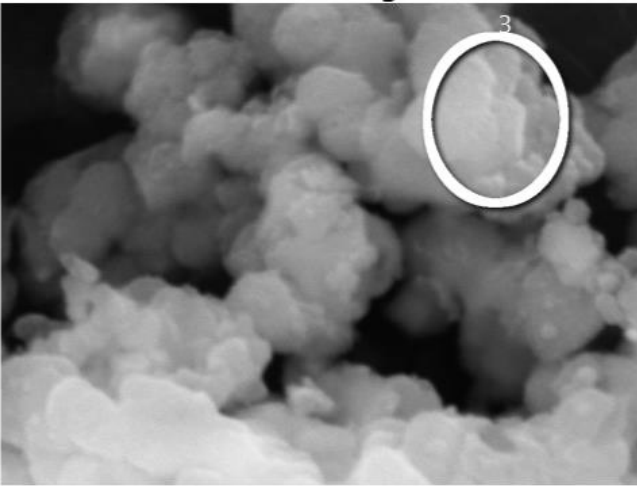
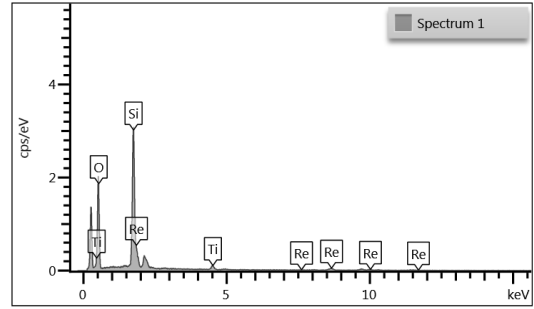
4.1.2. SEM-EDS rezultati merenja

SEM-EDS analiza je korišćena za analizu morfologije uzoraka, ravnomernosti raspodele metala i lokalnog sastava katalizatora i nosača. SEM mikrofografije, EDS spektri i sastav RePd A katalizatora prikazani su na **Slika 8** i u **Tabela 4**.



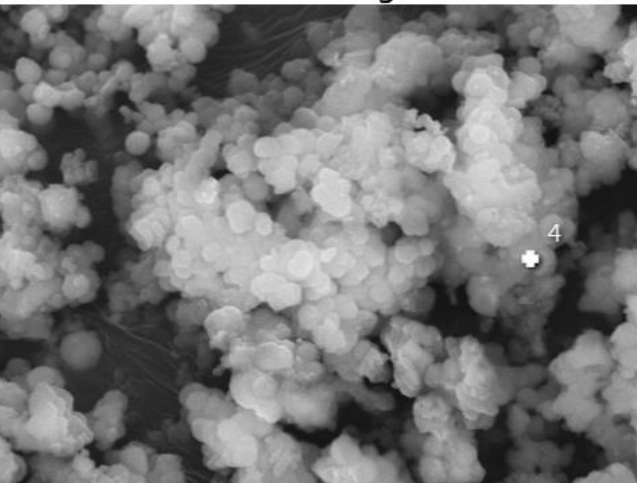
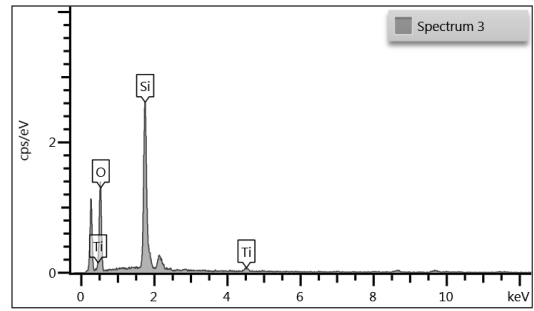
2.5μm

1)



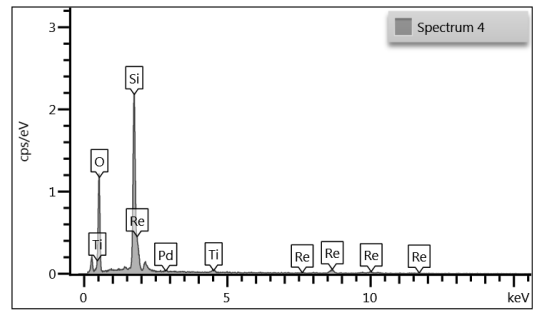
2.5μm

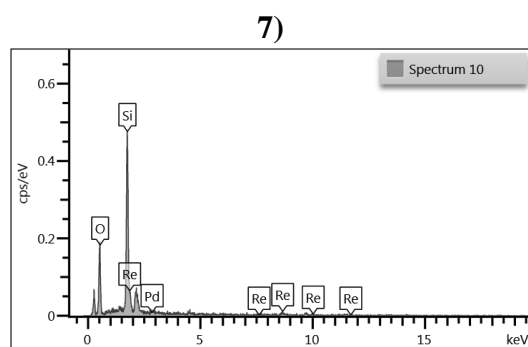
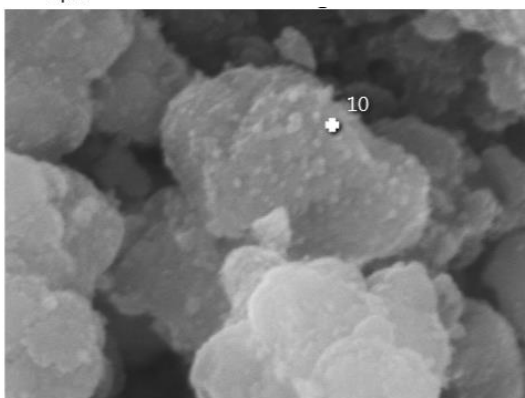
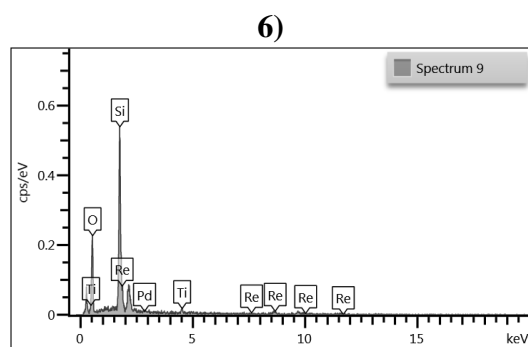
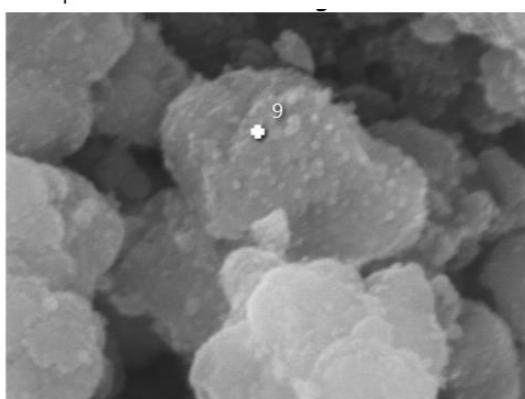
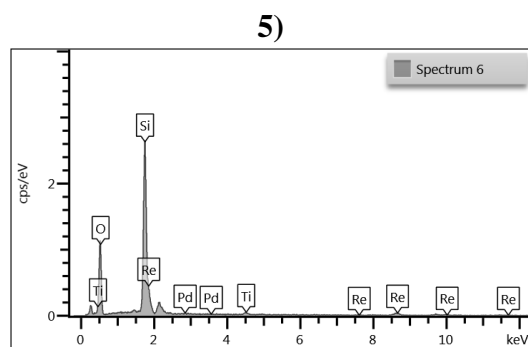
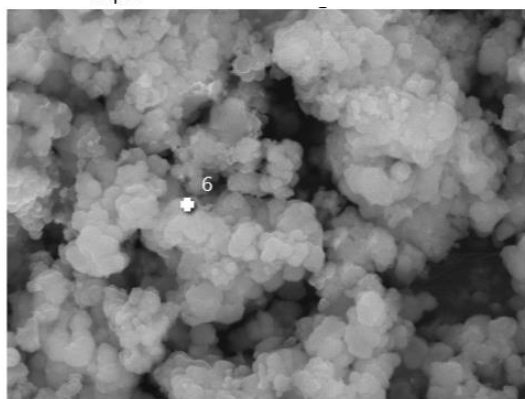
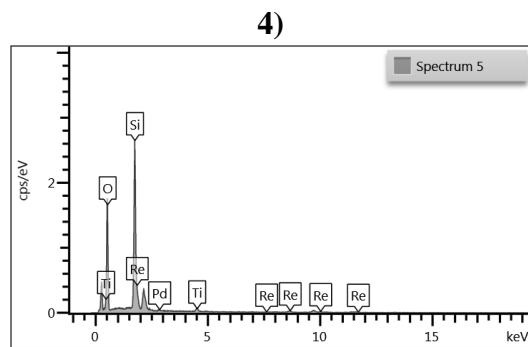
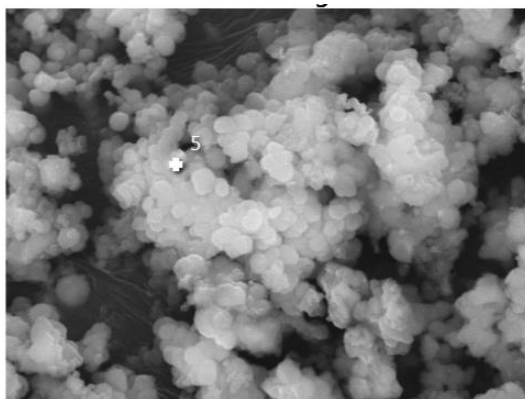
2)



10μm

3)





Slika 8: SEM-EDS snimci različnih delova površine RePd A katalizatora (brojevi 1-7 su brojevi SEM-EDS uzoraka koji odgovaraju broju uzorka u **tabeli 4**)

Na snimcima je prikazana morfologija aerogel katalizatora, koji se uglavnom sastoji od međusobno povezanih čestica prečnika od 1 do 3 μm , sa velikim, jasno vidljivim, makroporoznim šupljinama. Analize lokalnog sastava urađene EDS pokazuju kompleksnu raspodelu sa veriranjem pokrivenosti površine Re i Pd, odnosa Re/Pd, odnosa Ti/Si i odnosa (Ti+Si)/O (**Slika 8** i **Tabela 4**). Ovi rezultati pokazuju da površina RePd A katalizatora, morfološki i hemijski sastav nije u potpunosti homogen, postoje regioni bez Ti, dok je u nekim delovima sadržaj Ti iznad vrednosti dobijene ICP-OES analizom. Ovi rezultati pokazuju da mešanje Si i Ti nije potpuno uniformno, a prisutne su i zone samo sa SiO_2 . Slično tome, lokalni odnos Re/Pd se razlikuje od ICP-OES vrednosti 15,49, što ukazuje na neravnomernost raspodele Re i Pd po površini. Ovakav način površinske raspodele Re i Pd kod katalizatora za hidrogenovanje se mogao očekivati za RePd katalizatore na nosaču jer analizom zasnovanom na STEM-EDX je već prethodno pokazano i opisano u literaturi [315].

Tabela 4 : SEM-EDS analiza RePd A katalizatora

SEM-EDS	Pd mas %	Re mas %	Pd/Re maseni odnos	Ti mas %	Ti/Si maseni odnos
1	-	12,04	0/12,04	2,29	0,083
2	-	-	-/-	2,08	0,057
3	0,88	18,31	0,048	1,10	0,040
4	1,02	9,62	0,106	1,64	0,059
5	0,39	15,55	0,025	1,14	0,035
6	1,39	15,01	0,093	2,17	0,032
7	1,24	12,35	0,100	0,00	-

Sinteza katalizatora RePd A sol-gel metodom uz sušenje u višku natkritičnog rastvarača, metoda je kod koje bi trebalo očekivati homogeniju strukturu, pa iako se ne dobija potpuno homogena površina, određen stepen homogenosti svakako postoji. Razloge nehomogenosti verovatno treba tražiti u različitim relativnim brzinama hidrolize i kondenzacije i različitoj rastvorljivosti prekursora Re i Pd u sol fazi. Svakako, većina analiziranih delova površine sadrže Re i Pd u odnosu bliskom očekivanoj vrednosti (ICP-OES) i isto važi i za odnos Ti/Si.

SEM-EDS analiza je urađena za sve ostale RePd katalizatore postupkom koji je već opisan za RePd A katalizator. Rezultati su prikazani u

Tabela 5 kao srednje vrednosti i minimalne i maksimalne vrednosti.

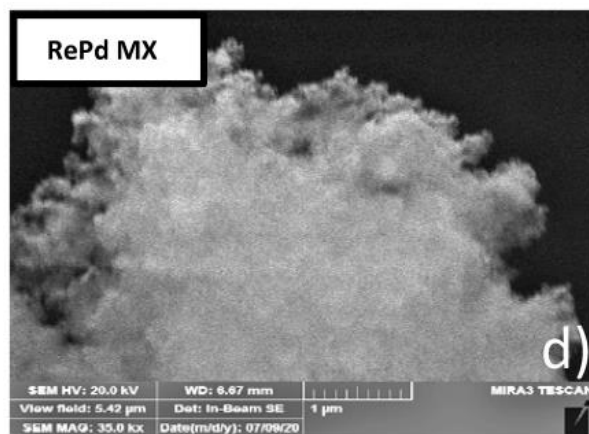
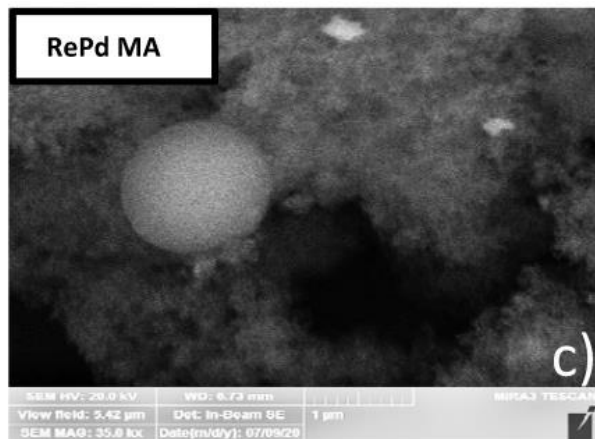
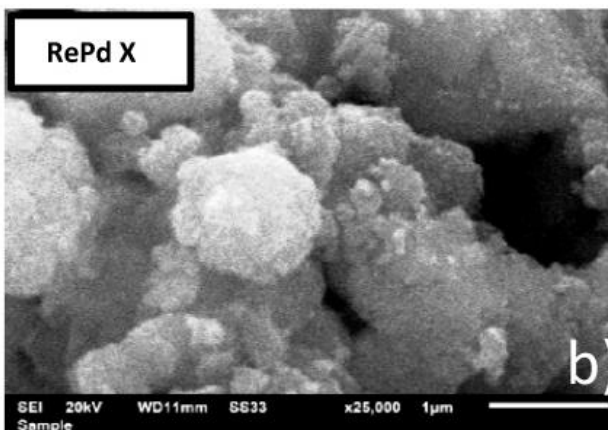
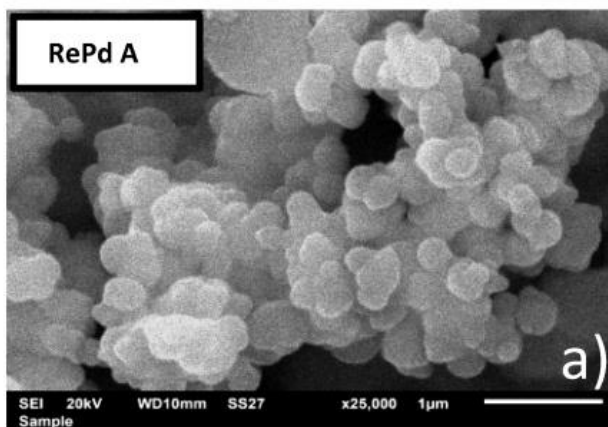
Tabela 5: SEM-EDS mapiranje za RePd katalizatore izrađeno kao minimalna, srednja i maksimalna koncentracija Ti, Re i Pd, i odnos Pd/Re

Uzorci	RePd A			RePd X			RePd MA			RePd MX		
	Min.	Sr.	Maks.	Min.	Sr.	Maks.	Min.	Sr.	Maks.	Min.	Sr.	Maks.
Udeo, mas %												
Ti	0,00	1,64	2,29	1,29	2,08	9,24	1,92	2,32	2,86	1,28	1,43	1,78
Re	0,00	12,35	18,31	5,66	13,50	18,37	3,89	4,86	7,16	10,56	11,49	12,72
Pd	0,00	0,88	1,39	0,00	0,76	48,61	0,00	0,84	1,58	0,56	0,64	1,00
Pd/Re odnos	-	0,048	0,106	0,00	0,052	8,59	0,00	0,173	0,406	0,050	0,054	0,091

Kao što se vidi lokalni sastavi se razlikuju za RePd katalizatore, ali su varijacije najizraženije kod RePd X katalizatora. Primećeno je prisustvo ugljenika kod nekih uzoraka, a najviše RePd M katalizatora, što može biti posledica nepotpuno uklonjenog rastvarača, mezitilena ili nepotpune oksidacije krajnjih alkoksi grupa.

SEM mikrofografije RePd katalizatora prikazani na **Slika 9** i rezultati prikazani u **Tabela 5** ukazuju na iste zaključke kao kod RePd A katalizatora, ali uz očite razlike između aerogelova i kserogelova. Aerogelovi sa Re i Pd su materijali slični odgovarajućim kserogelovima, ali većeg stepena uniformnosti i finije morfologije. Ovo je primećeno kod svih aerogel i kserogel uzoraka, sa ili bez dodatka mezitilena.

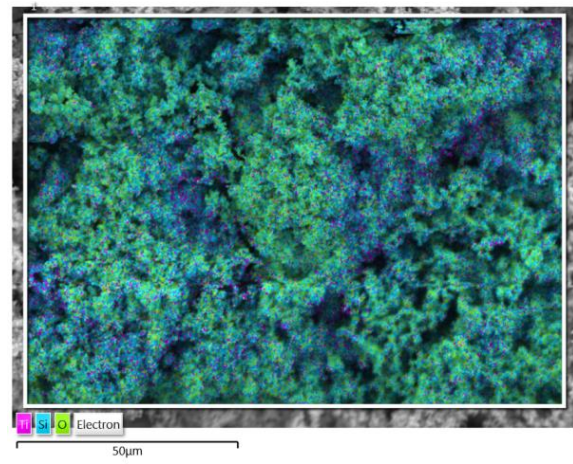
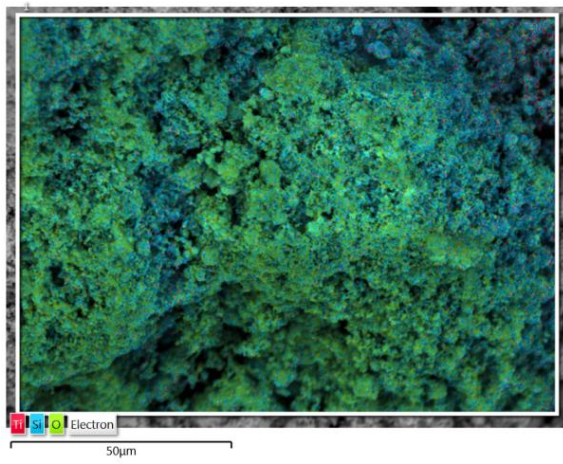
SEM mikrofografije Ti-HMS nosača i odgovarajuće EDS analize su prikazane na **Slika 10**. Sličan zaključak kao za RePd katalizatore, može se izvući i za Ti-HMS nosače. Ti i Si su raspoređeni prilično uniformno, a morfologija aerogelova je nešto finija i manja je aglomeracija čestica od odgovarajućih kserogelova. Slična raspodela Co i Mo je zastupljena u CoMo alumina-silika aerogelovima i komercijalnom CoMo/ γ -alumina katalizatoru, kao što se vidi na **Slika 11**. Na slikama se jasno vidi da se morfologija aerogelova značajno razlikuje od morfologije CoMo/ γ -alumina katalizatora, sa znatno manjim agregatima čestica nego kod komercijalnog katalizatora.



Slika 9: SEM slike RePd katalizatora: a) RePd A, b) RePd X, c) RePd MA i d) RePd MX

Ti-HMS A

Ti-HMS X



a)

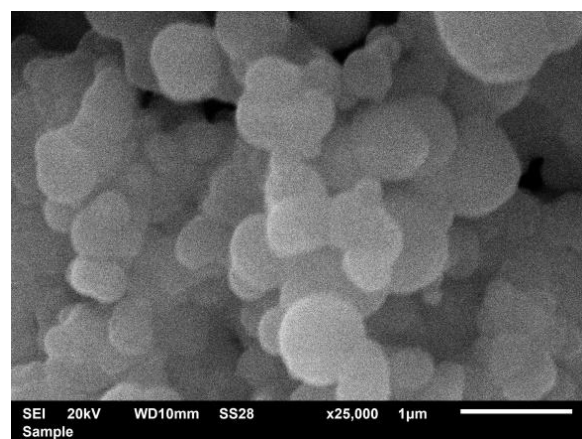
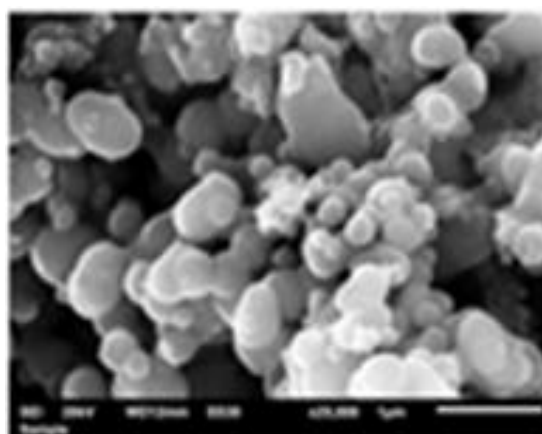
Element	Wt%
O	50.10
Si	48.82
Ti	1.06

Element	Mas %
O	41.52
Si	57.63
Ti	0.85

b)

50µm

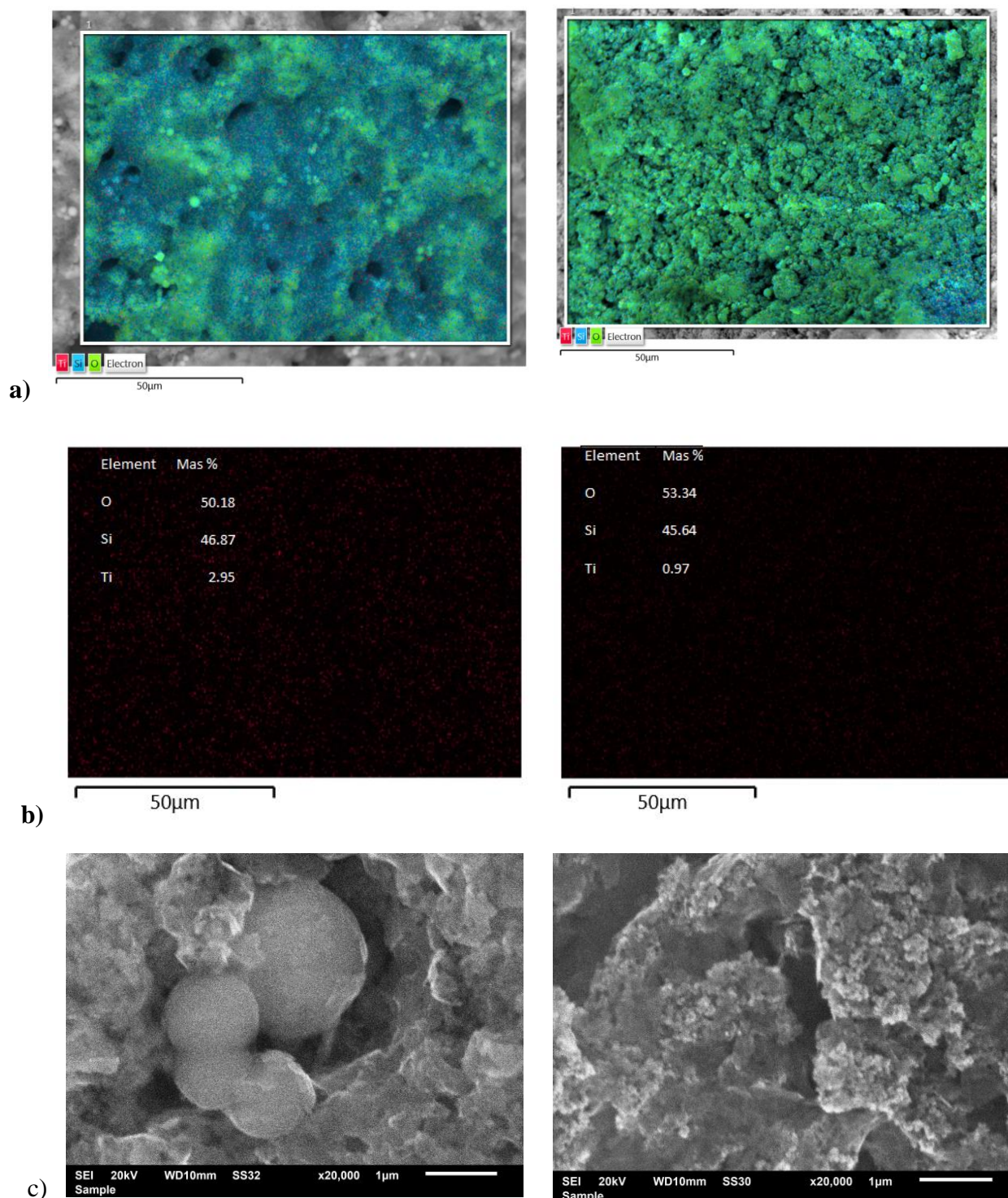
50µm



c)

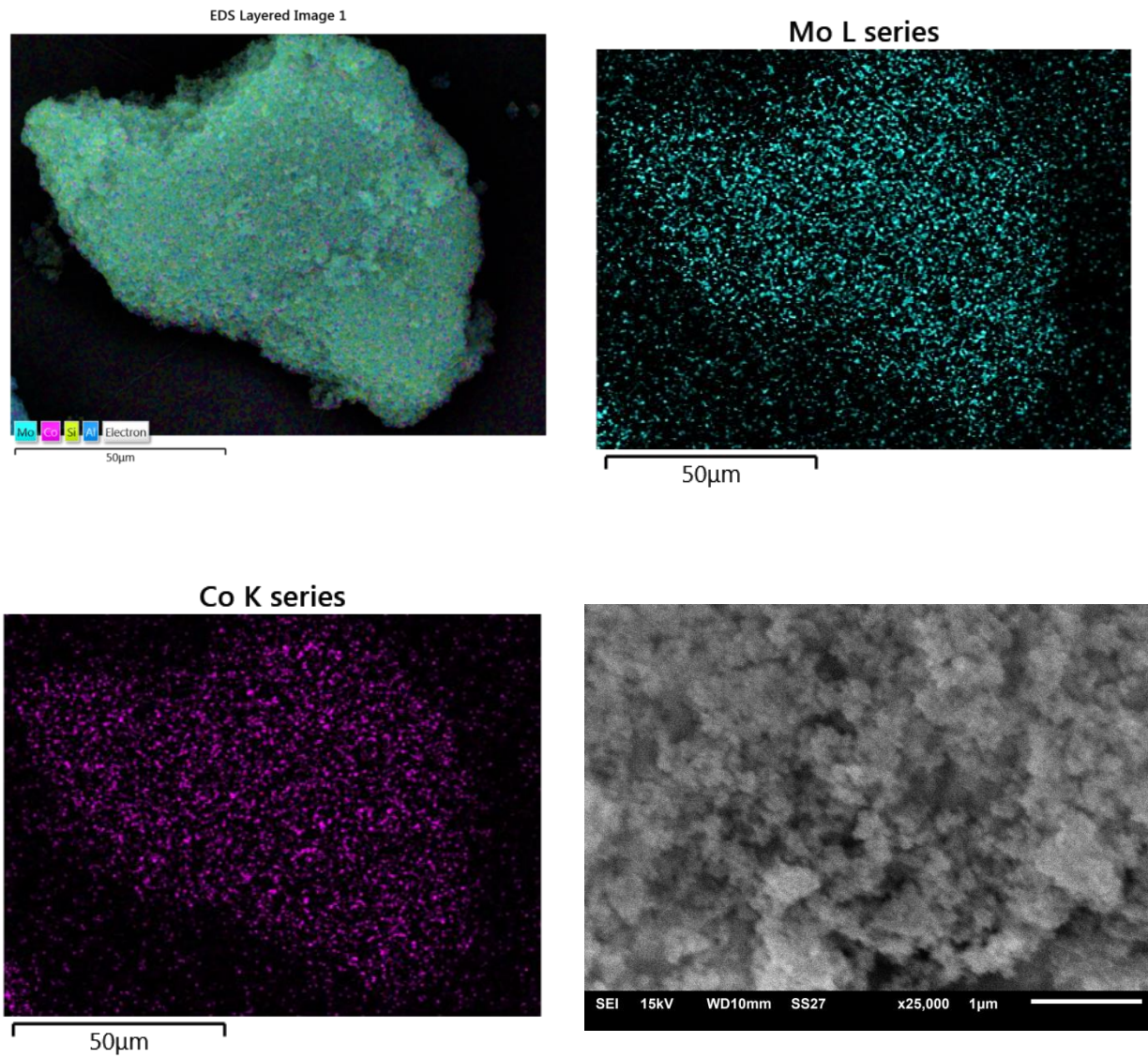
Ti-HMS MA

Ti-HMS MX



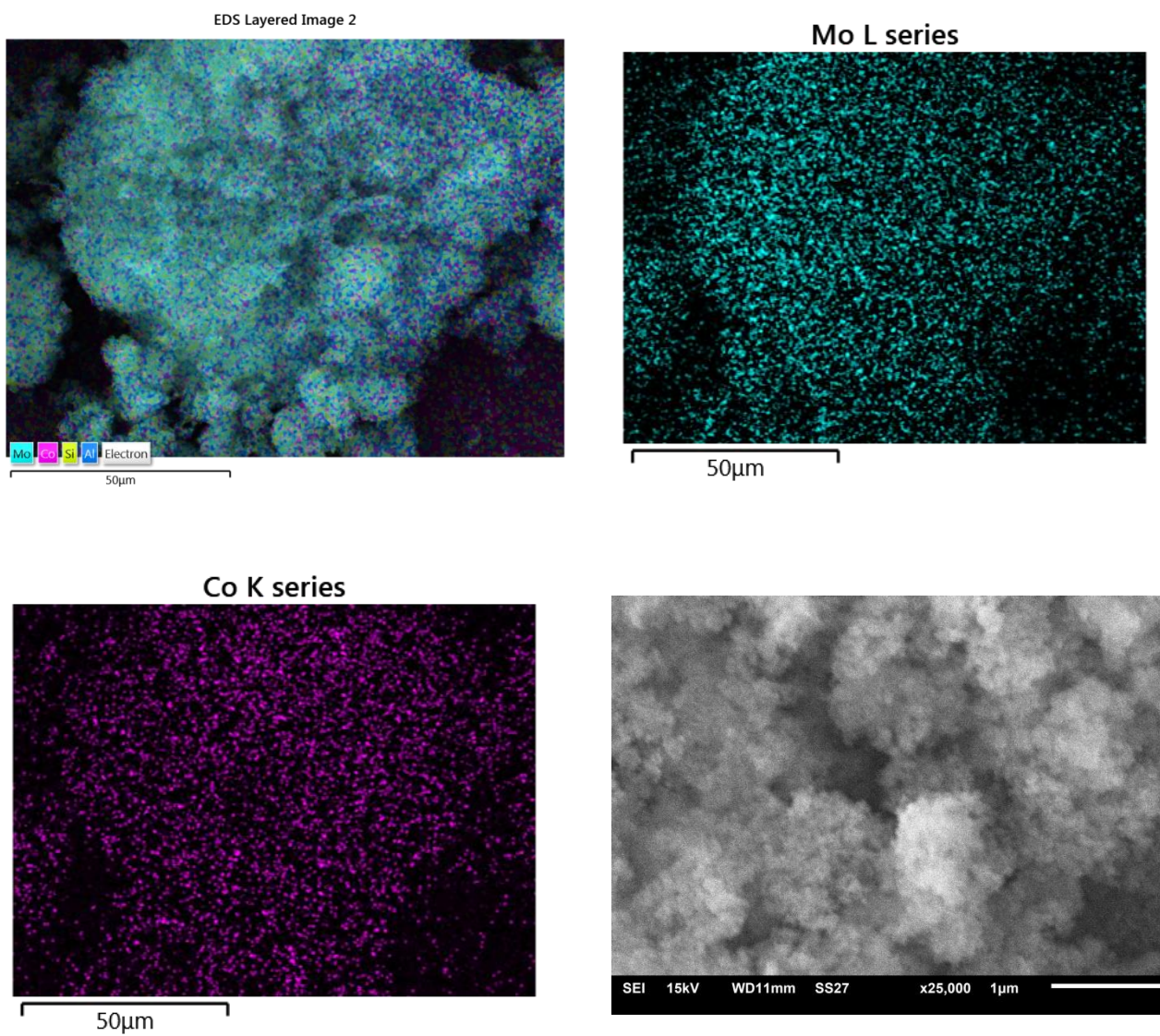
Slika 10: SEM-EDS analiza Ti-HMS nosača: a) raspodela Ti, Si i O, b) mas.% Ti, Si i O u analiziranoj oblasti, i c) SEM slike Ti-HMS nosača

CoMo 11 katalizator



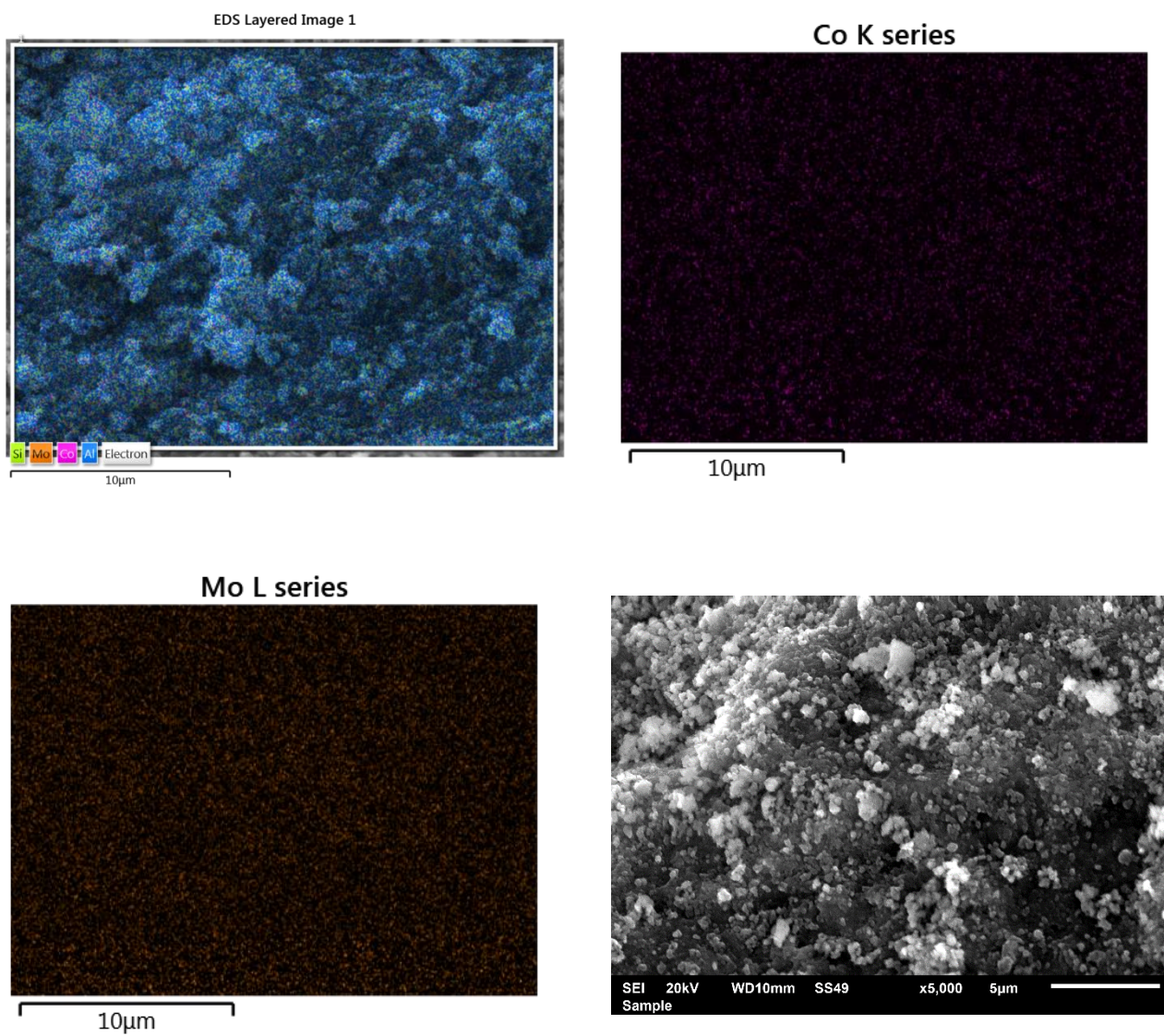
Slika 11a: SEM-EDS analiza CoMo 11 katalizatora

CoMo 31 katalizator



Slika 11b: SEM-EDS analiza CoMo 31 katalizatora

Komercijalni CoMo com katalizator

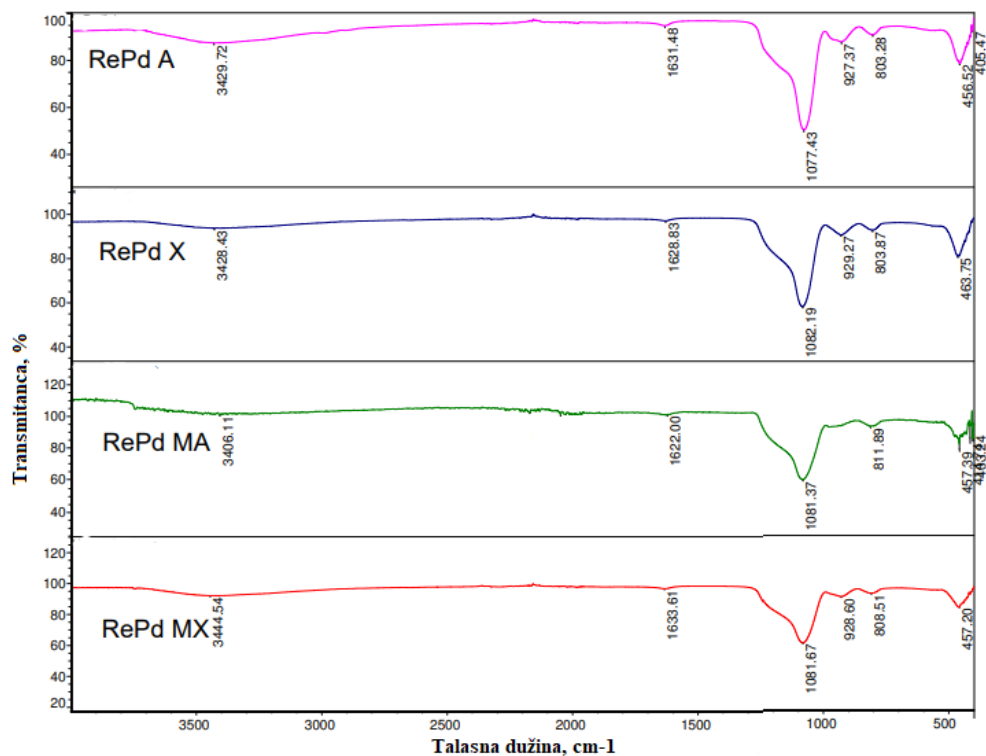


Slika 11c: SEM-EDS analiza komercijalni CoMo katalizator

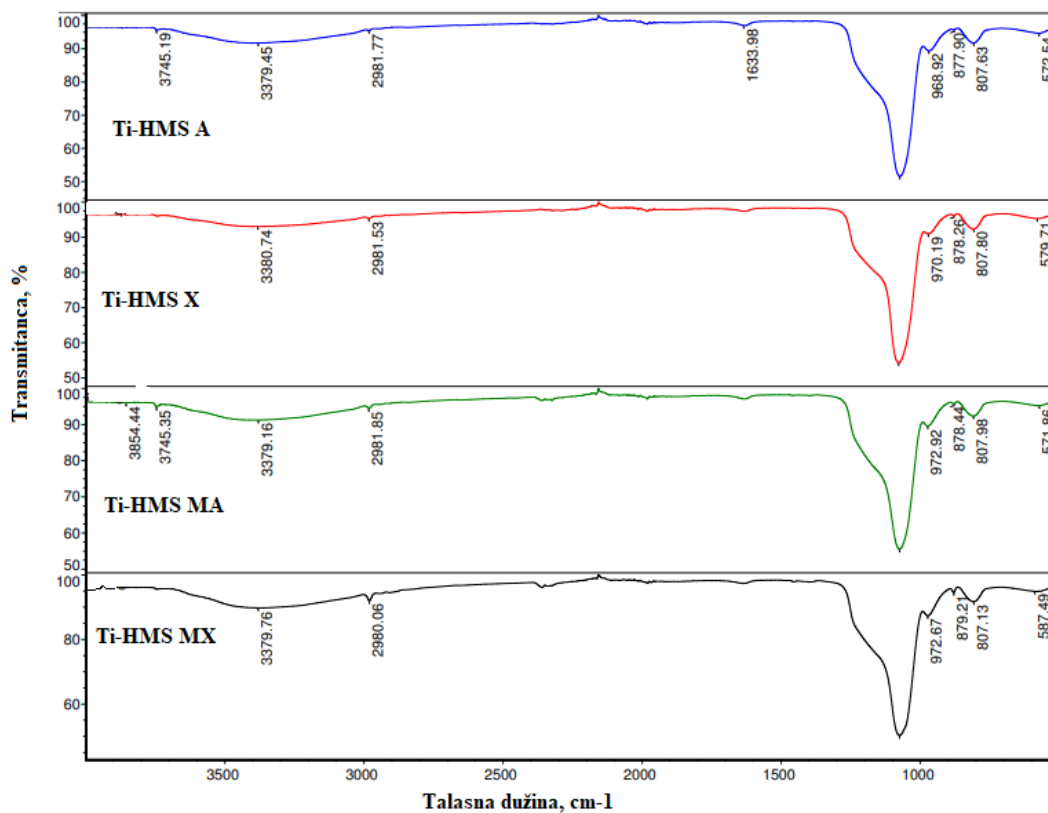
4.1.3. FTIR spektri nosača i katalizatora

FTIR spektri svih RePd katalizatora prikazani su na **Slika 12a**, a TiHMS nosača na **Slika 12b**, ukazuju na prisustvo absorpcionih traka karakterističnih za TiHMS.

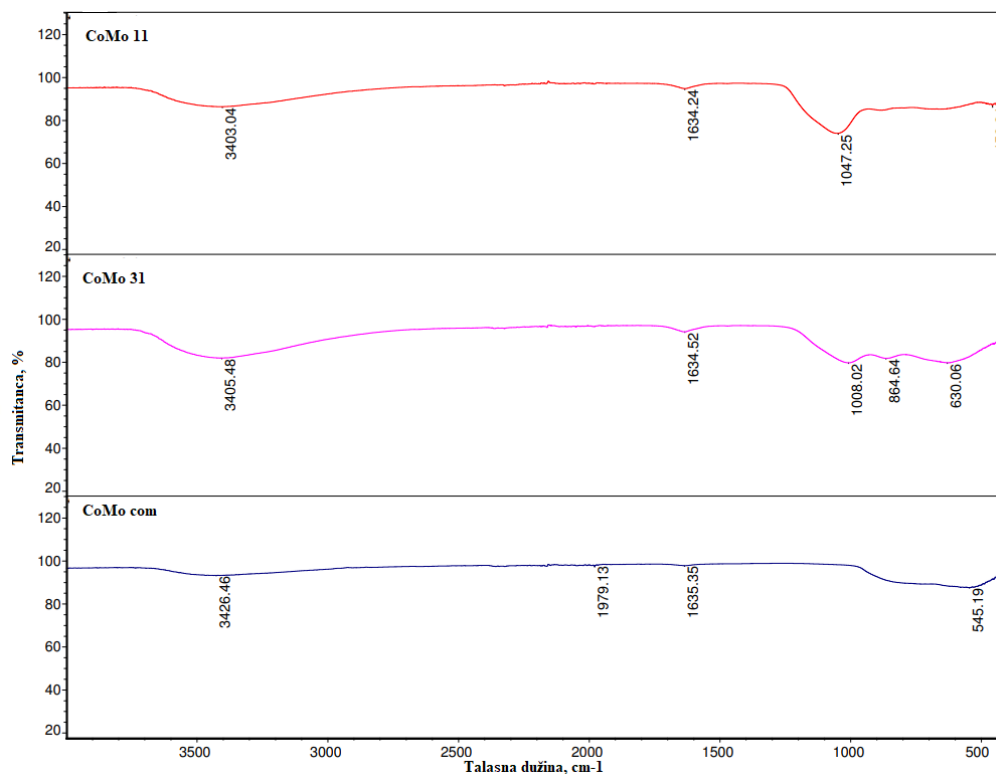
a)



b)



c)



Slika 12: FTIR spektri ispitivanih katalizatora i Ti-HMS nosača: a) RePd A, RePd X, RePd MA i RePd MX; b) Ti-HMS A, Ti-HMS X, Ti-HMS MA i Ti-HMS MX; i c) CoMo 11, CoMo 31 i komercijalnog CoMo/ γ -Al₂O₃ katalizatora

Asimetrična vibracija veze Si-O-Si ima karakterističnu traku na 1087 cm⁻¹ a pomeranje trake ka manjim talasnim brojevima je primećeno kada su joni Ti dodati u silikatnu strukturu [316]. Ova traka se nalazi na oko 1073 cm⁻¹ kod svih ispitanih uzoraka. IR traka u oblasti talasnih brojeva od 910 do 970 cm⁻¹ je karakteristična vibracija izazvana Ti-O-Si vezom [317], [318]. Njen tačan položaj zavisi od hemijskog sastava uzorka i karakteristika instrumenta. Traka na oko 970 cm⁻¹ nađena kod svih uzoraka može se pripisati vibraciji $\nu_{as}(\text{Si-O-Ti})$, međutim ovo nije precizan dokaz, jer silikati bez Ti imaju sličnu traku. Potrebno je uporediti njen intenzitet sa intenzitetom trake na 802 cm⁻¹, indikacijom simetrične vibracije grupe $\nu_s(\text{Si-O-Si})$. Kada je intenzitet trake na oko 970 cm⁻¹ pojačan u poređenju sa intenzitetom trake na oko 802 cm⁻¹, onda ovo može da bude indicija ugradnje Ti-jona [319]. Ovo pojačanje se vidi za sve uzorke na **Slika 12a** i **Slika 12b**, najizraženije za RePd A i RePd X i nešto manje izraženo za RePd MA i RePd MX. Ovo pojačanje trake govori o većem stepenu nastanka Ti-O-Si veza. Takođe, vodonično vezivanje silanolnih grupa odražava se preko velike trake na oko 3380 cm⁻¹. Ova traka, vidljiva u hidroksilnoj oblasti, je indikacija vibracije $\nu_{OH}(\text{Si-O-H})$. Kod čistih silikata, obično je prisutna na većim talasnim dužinama, oko 3445 cm⁻¹ i ovo pomeranje ukazuje na veće vodonično vezivanje sa ugradnjom Ti [320].

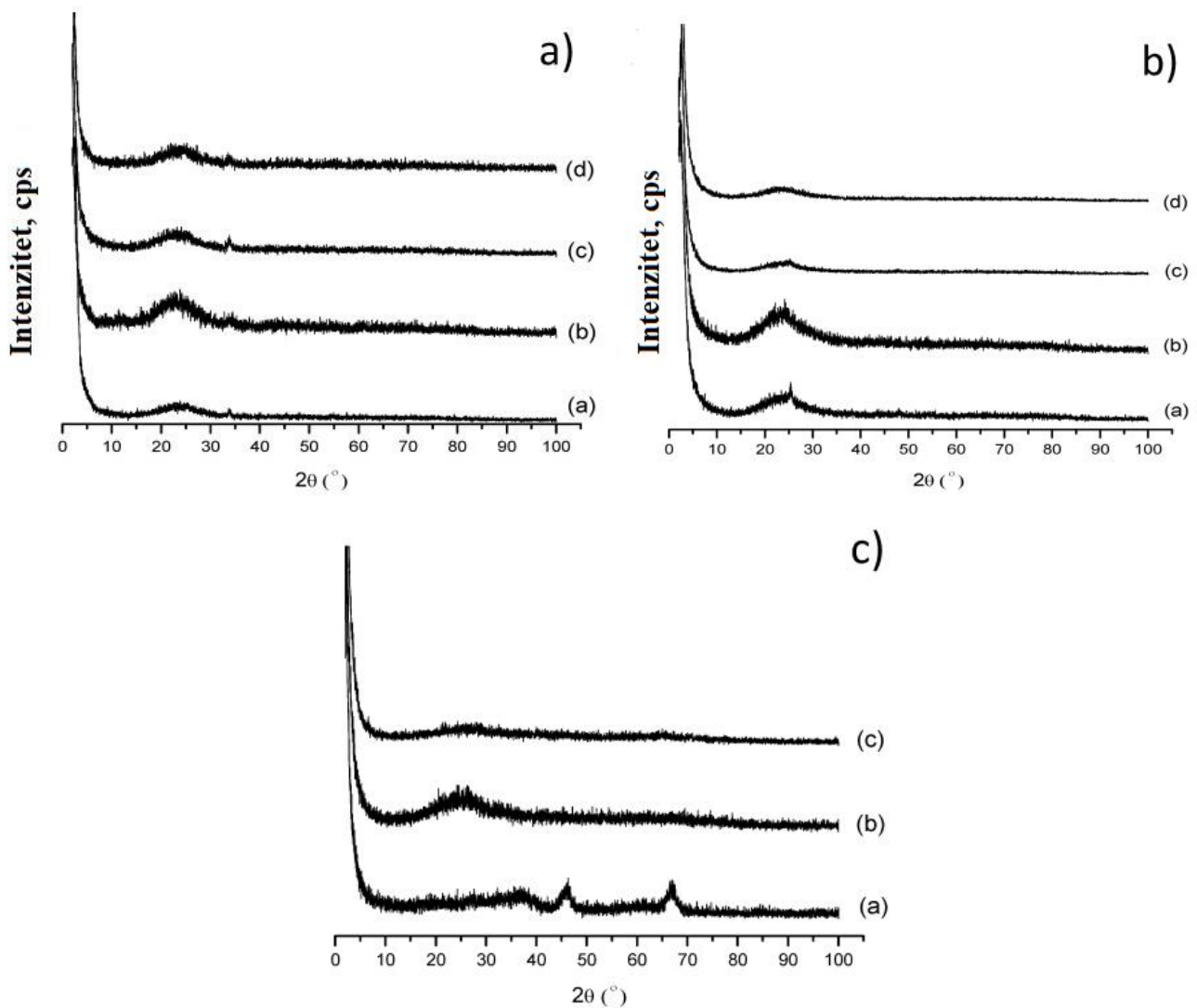
Količina titanijuma ugrađena u nosače različitim metodama sinteze i sušenja data je u **Tabela 3-5**. Titanijum je nađen u svim nosačima, ali je njegov sadržaj nešto veći u materijalu bez dodatog mezitilena. Veći sadržaj titanijuma nađen je u uzorcima sušenim u višku natkritičnog rastvarača, što pokazuju ICP-OES rezultati (**Tabela 3** i **Slika 12b**). SEM-EDS analiza dobijenog materijala

potvrđuje relativno ravnomernu raspodelu titanijuma u svim uzorcima, što je važno za formiranje kiselih centara nosača katalizatora.

FTIR spektri oba sintetisana CoMo katalizatora i komercijalnog katalizatora (**Slika 12c**) pokazuju prisustvo adsorbovane vode, traka na oko 3440 cm^{-1} i traka na 1630 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja OH grupa. Karakteristični pikovi za Si-O asimetričnu vibraciju istezanja (1100 cm^{-1}) su pomereni ka manjim talasnim brojevima zbog Si-O-Al veza kod katalizatora sa molskim odnosom Al/Si= 1 [320, 321]. U slučaju Al/Si sa molskim odnosom 3, ovo je još vidljivije, a pikovi su pomereni na 1016 cm^{-1} i 1020 cm^{-1} , usled nastanka višestrukih Si-O-Al veza. Kao posledica veće koncentracije alumine u matriksu, veći stepen mešanja alumina/silika je ostvaren. Amplituda ovih pomeranja ukazuje na stepen umrežavanja alumina/silika [321]–[323]. Absorpciona traka na 873 cm^{-1} i 878 cm^{-1} , može se pripisati tetraedarskoj koordinaciji Al [320], [324]. Absorpcioni pik na 802 cm^{-1} za oba katalizatora odgovara simetričnoj vibraciji rastezanja veze Si–O [325]. U delu spektra sa manjim talasnim brojevima, $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, velika apsorpciona traka odgovara oktaedarskoj koordinaciji Al [326]. Pik na 600 cm^{-1} odgovara vibraciji Mo–O [327]. Kod CoMo katalizatora sa molskim odnosom Al/Si=3, ova traka je delimično preklopljena sa oktaedarskom koordinacijom Al. Što se tiče ugrađene količine Co i Mo, ICP-OES merenje ukazuje na malo veću ugradnju Co kod uzorka sa Al/Si=1, a Mo kod uzorka sa Al/Si=3 (**Tabela 3**). SEM-EDS slike pokazuju relativno uniformnu raspodelu Co i Mo u sva tri uzorka (**Slika 11**).

4.1.4. XRD snimci nosača i katalizatora

XRD difraktogrami analiziranih uzoraka prikazani su na **Slika 13**.



Slika 13: XRD snimci: a) - RePd katalizatori: (a) RePd A, (b) RePd X, (c) RePd MA i (d) RePd MX; b) – Ti-HMS nosači: (a) Ti-HMS A, (b) Ti-HMS X, (c) Ti-HMS MA i (d) Ti-HMS MX; i c) – CoMo katalizatori: (a) CoMo com, (b) CoMo 11 i (c) CoMo 31

Svi ispitani uzorci imaju amorfnu strukturu, jer je pik u regionu $20-30^\circ 2\theta$ karakterističan za amorfnu siliku [328, 329]. Na XRD snimcima Re/Pd katalizatora vidi se difrakcioni pik niskog intenziteta na $\approx 34^\circ 2\theta$, koji potiče od PdO (**Slika 13a, (a)-(d)**) [330, 331]. Snimak uzorka Ti-HMS A (**Slika 13**) pokazuje difrakcioni pik niskog intenziteta na $\approx 25,5^\circ 2\theta$ karakterističan za TiO_2 [332, 333]. Očekivano, difraktogrami komercijalnog uzorka CoMo na γ -aluminu, (**Slika 13**), imaju difrakcioni pik na $\approx 46^\circ$ i $67^\circ 2\theta$ koji potiče od $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [334, 335]. Nasuprot tome sintetisani CoMo alumina-silika aerogelovi su potpuno amorfni.

4.1.5. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota na 77 K prikazane su na **Slika 14** za sve ispitivane katalizatore i nosače, a teksturalne karakteristike su date u **Tabela 6**, dok je raspodela veličina pora data na **Slika 15** karakteristična za mezoporožne materijale, [307]. Na velikim relativnim pritiscima, iznad 0,9, i RePd katalizatori sa mezitilenom i CoMo aerogelovi značajno apsorbuju N₂, što je karakteristika materijala koji poseduju mezopore na njihovoj gornjoj granici dimenzija [174]. Postojanje histerezisne petlje i iznad vrednosti relativnog pritiska 0,9, uz strmim nagib uz gotovo paralelne adsorpcione i desorpcione grane, potvrđuje prisustvo velikih mezopora, a upućuju i na moguće postojanje makropora.

Tabela 6: Teksturalne karakteristike ispitivanih katalizatora i nosača dobijene iz podataka adsorpciono-desorpcionih izoterma snimljenih na 77 K

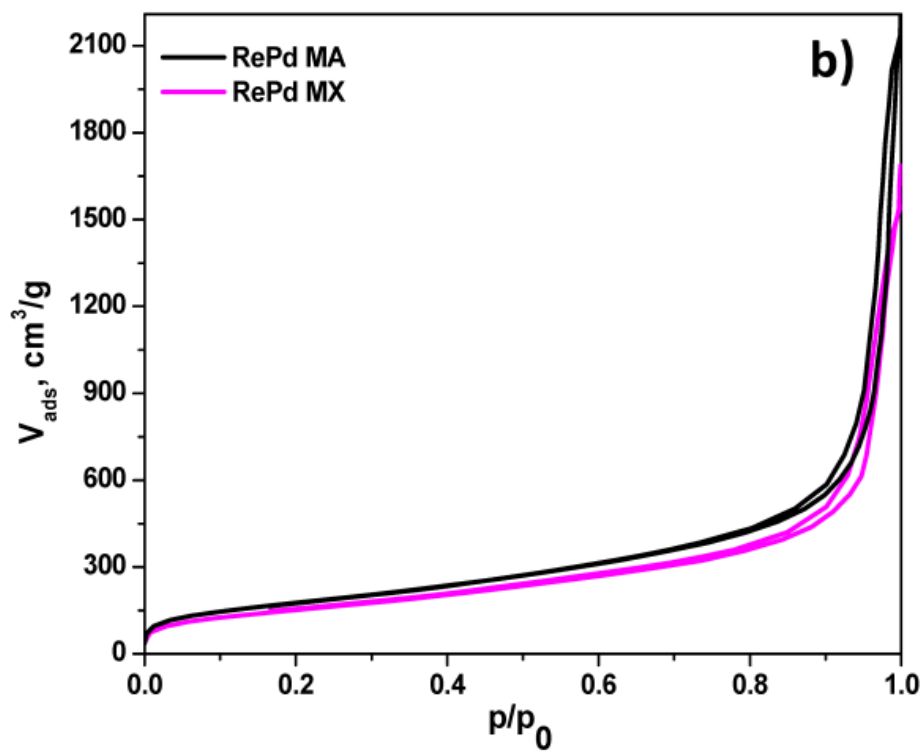
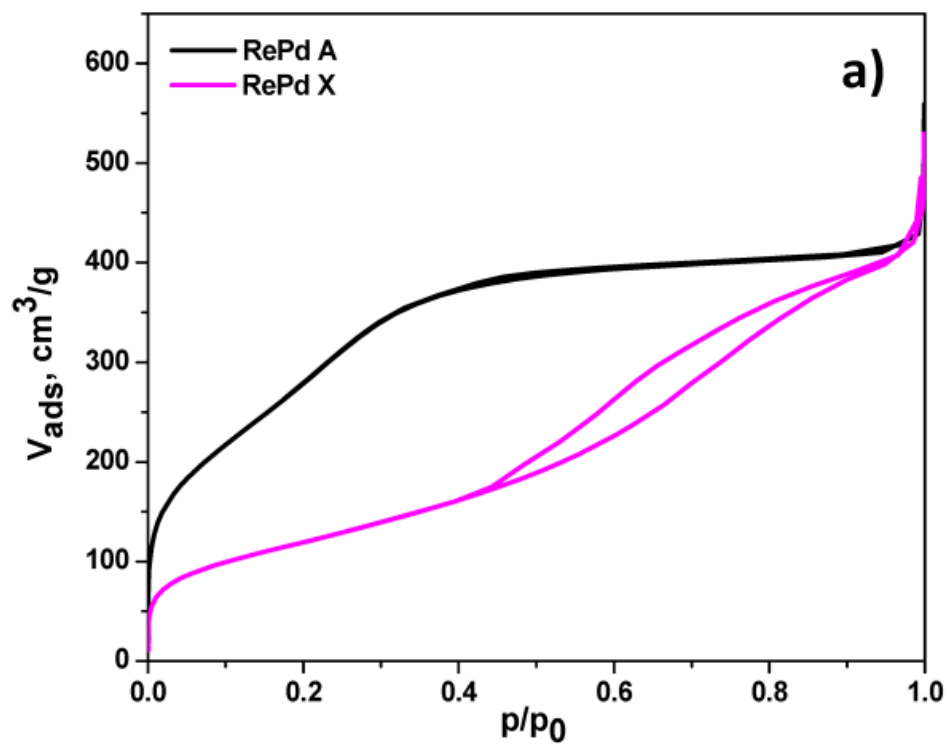
Uzorak	RePd		RePd M		Ti-HMS		Ti-HMS M		CoMo		Com
	A	X	A	X	A	X	A	X	11	31	CoMo
^a S _{BET} , m ² /g	848	438	643	550	1100	954	1148	1156	305	361	201
^b V _{por} , cm ³ /g	0,656	0,644	2,956	1,471	0,790	0,471	1,417	1,427	1,265	1,421	0,543
^c V _{p,mezo} , cm ³ /g	0,466	0,657	1,618	1,128	0,495	0,116	1,331	1,180	1,200	1,301	0,580
^d V _{mikro-DR} , cm ³ /g	0,295	0,144	0,215	0,186	0,320	0,287	0,339	0,341	0,107	0,135	0,076
Udeo mikropora, %	45	18	7	13	40	60	24	24	8	9	14
^c D _{p, des} , nm	2,6	5,0	34,8	36,3	4,3	3,9	4,6	8,4	19,7	12,2	8,3

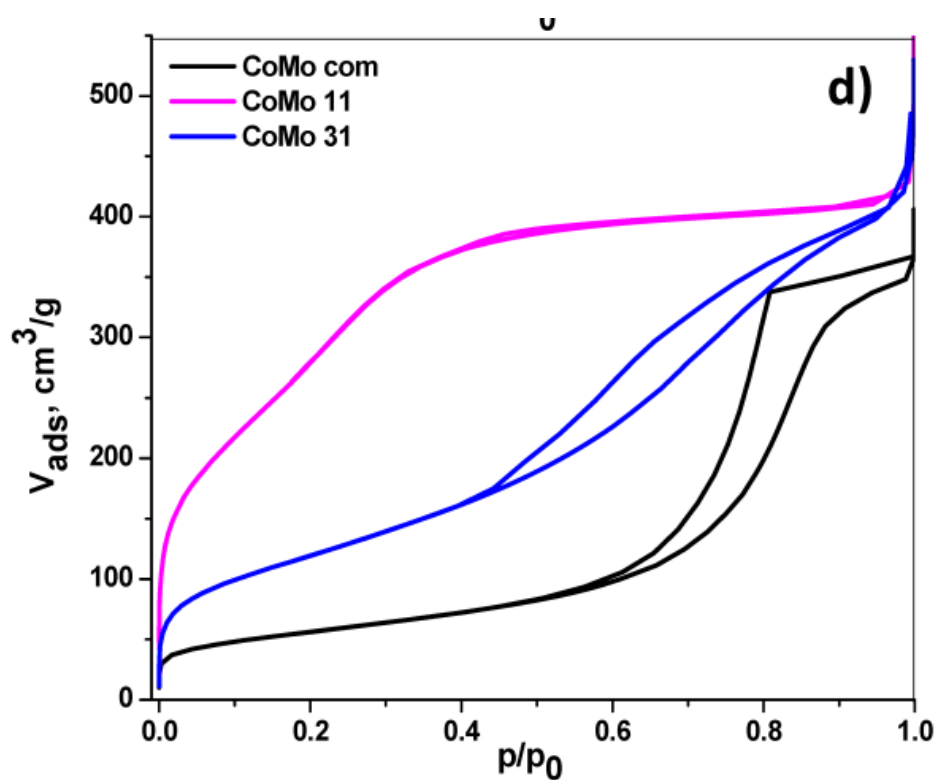
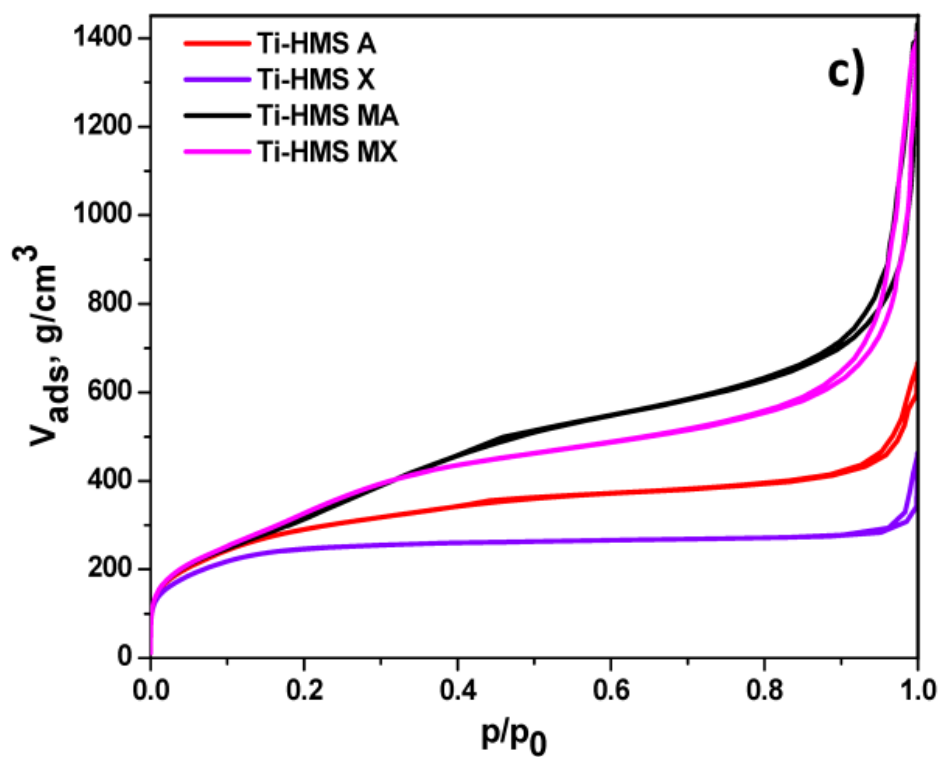
^a Specifična površina određena Brunauer, Emmet i Teller metodom

^b Izračunato primenom Gurvich modela, na p/p₀=0.99.

^c Maksimum koji odgovara prečniku pora na krivoj raspodele pora izračunat primenom Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metode.

^d Izračunato primenom Dubinin i Raduskevich jednačine



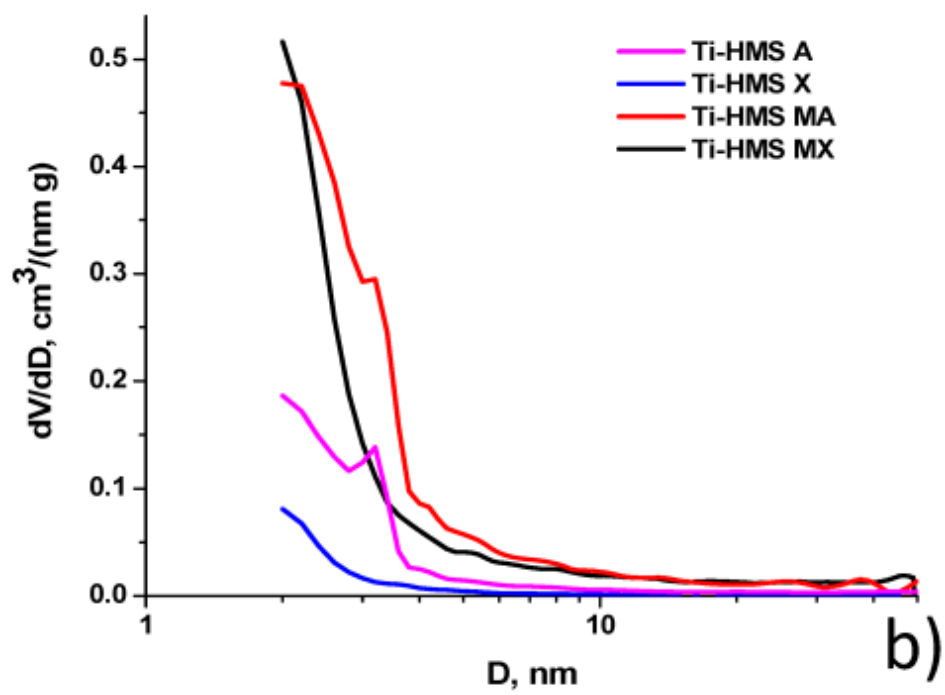
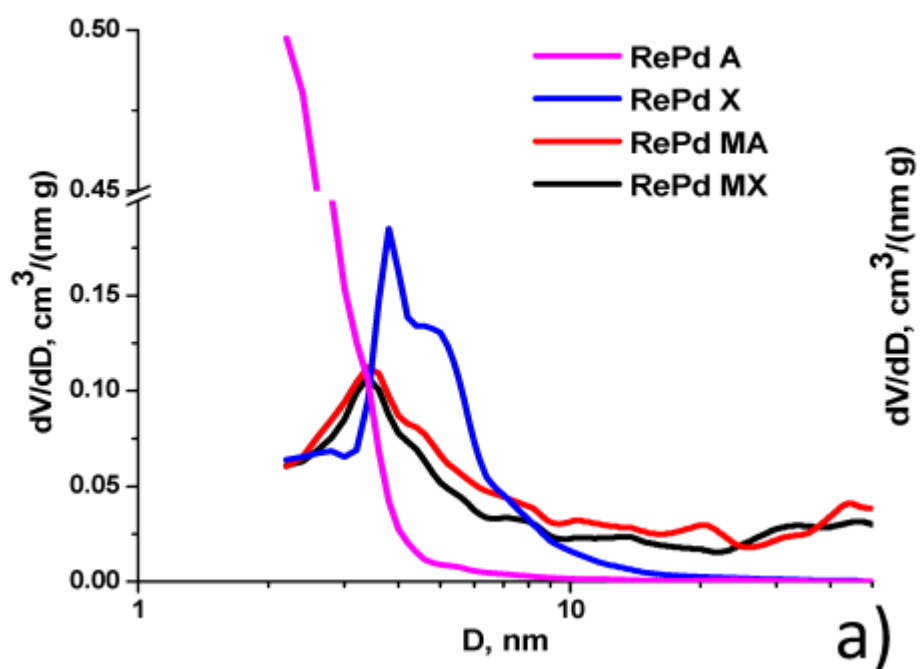


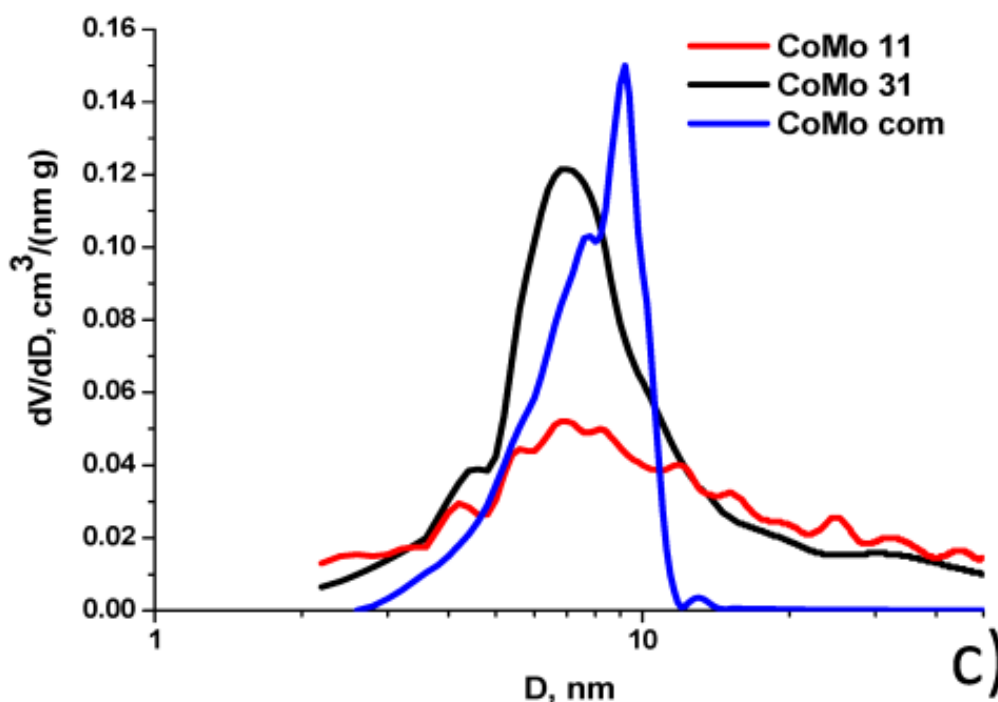
Slika 14: Adsorpciono-desorpcione izoterme azota snimljene na 77 K: a) RePd A i X, b) RePd MA i MX, c) Ti-HMS A, X, MA i MX, d) CoMo 11, CoMo 31 i komercijalni CoMo katalizator

Izoterme svih sintetisanih materijala složenog su oblika koji je karakterističan za materijale koji poseduju kompleksan sistem pora svih vrsta: mikropore ($D_{pora} < 2$ nm), mezopore ($2 \leq D_{pora} \leq 50$ nm) i makropore ($D_{pora} > 2$ nm), **Slika 14**. Nasuprot tome izoterma komercijalnog katalizatora je jasno definisanog oblika, i po IUPAC nomenklaturi pripada tipu IV [307], koji je karakterističan za mezoporozne materijale.

Za potrebe kvantitativnog poređenja teksturalnih karakteristike, u **Tabela 6** prikazane su izračunate vrednosti, svih teksturalnih parametara; specifična površina dobijena primenom BET jednačine (S_{BET}), kumulativna zapremina pora izračunata korišćenjem Gurvich modela (V_{por}), zapremina mezopora izračunata BJH metodom ($V_{p,mezo}$) i zapremina mikopora izračunata Dubinin-Raduškevič metodom ($V_{mikro\ DR}$). Uočljivo je da se specifična površina ispitanih uzoraka međusobom značajno razlikuje. Najmanja vrednost od $200\text{ m}^2/\text{g}$ dobijena je kod komercijalnog katalizatora, 50 % veća vrednost je dobijena kod CoMo 11 aerogela, a 80 % uvećana vrednost S_{BET} izmerena je za uzorka CoMo 31 aerogel. Ovo se može objasniti doprinosom načina vrste sušenja materijala tokom sinteze (višak natkritičnog rastvarača), primenjenih u sintezi oba CoMo aerogela. Ovakav način sušenja omogućava zadržavanje mezoporozne strukture formirane u sol-gel fazi, sprečavanjem kolapsa strukture i skupljanja materijala do kojeg može doći tokom termičke evaporacije rastvarača. Još veće vrednosti specifične zapremine pora i specifične površine su dobijene kod svih RePd katalizatora, uz evidentno postojanje razlike vrednosti ovih veličina za različite katalizatore. Kserogelovi RePd X i RePd MX, imaju površine $438\text{ m}^2/\text{g}$ i $550\text{ m}^2/\text{g}$, a aerogelovi, RePd A i RePd MA imaju površine $848\text{ m}^2/\text{g}$ i $643\text{ m}^2/\text{g}$. Uticaj natkritičnog sušenja na povećanje specifične površine i zapremine pora je evidentan, a uticaj dodatka mezitilena je nešto kompleksniji.

Naime, dodatkom mezitilena povećana je specifična površina kserogela (RePd X i RePd MX), ali je blago redukovana kod aerogela (RePd A i RePd MA). Razlog za to se može potražiti u templejting mehanizmu mezitilena. Tokom sinteze, molekuli mezitilena se pozicioniraju u centru micle templejta (dodecilamina) i na taj način povećavaju prečnik micle i prečnik nastale pore [336] (**Slika 14 i 15**). Kao rezultat povećanja prečnika pora, kapilarni pritisak nastao tokom isparavanja rastvarača u porama opada. Ovo vodi manjem skupljanju materijala usled kapilarnog pritiska i većim vrednostima specifične površine, kod oba uzorka katalizatora i nosača ($550\text{ m}^2/\text{g}$ za RePd MX u poređenju sa $438\text{ m}^2/\text{g}$ za RePd X i $1156\text{ m}^2/\text{g}$ za Ti-HMS MX u poređenju sa $954\text{ m}^2/\text{g}$ za Ti-HMS X). Uticaj mezitilena na zapreminu pora jasno se vidi kod uzoraka Ti-HMS nosača, kod kojih je ukupna zapremina pora i aerogela i kserogela mnogo veća kod uzoraka sintetisanih sa mezitilenom. Isto važi i za uzorke katalizatora, a podaci u **tabeli 5** pokazuju da je kod svih uzoraka sintetisanih sa dodatkom mezitilena, i katalizatora i nosača, značajan udeo u ukupnoj zapremini pora imaju makro-pore i veće mezopore. Kao posledica toga, došlo je do smanjenja specifične površine ovih uzoraka. Grafici raspodele veličine pora (PSD) u mezoporoznij oblasti dobijeni iz podataka adsorpciono-desorpcionih izoterma azota prikazani su na **Slika 15** i jasno pokazuju postojanje većih mezopora kod svih uzoraka sa mezitilenom.





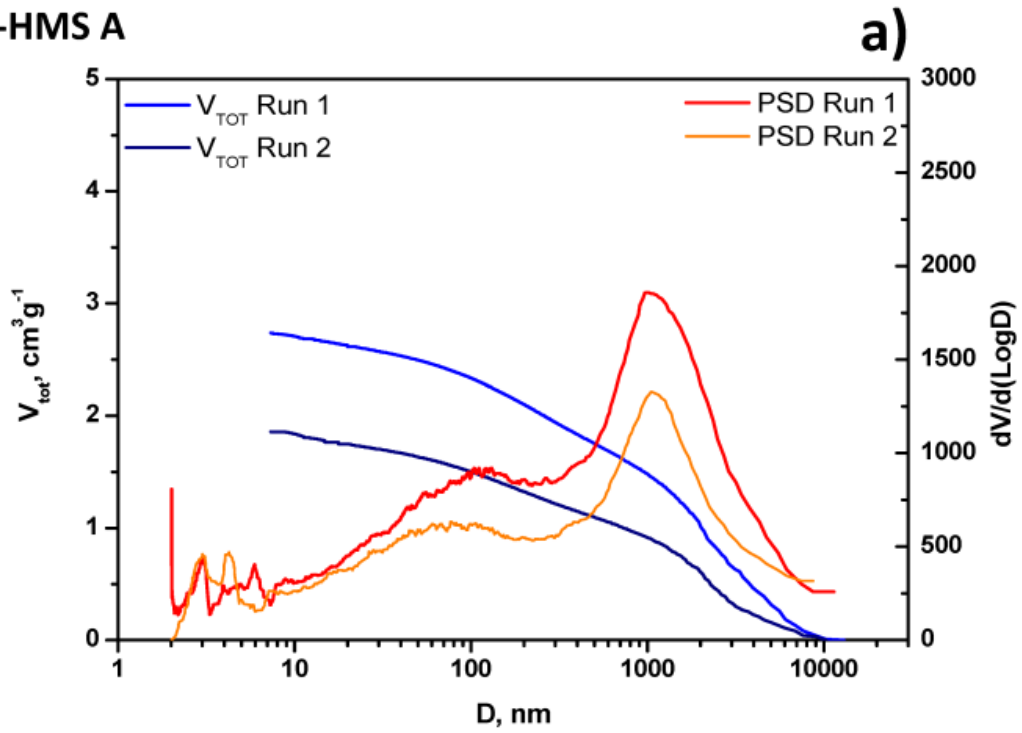
Slika 15: Raspodela pora u mezoporoznoj oblasti dobijena fizisorpcijom N₂: a) RePd A, X, MA i MX, b) Ti-HMS A, X, MA i MX, i c) CoMo 11, CoMo 31 i komercijalni CoMo katalizator

4.1.6. Hg porozimetrija

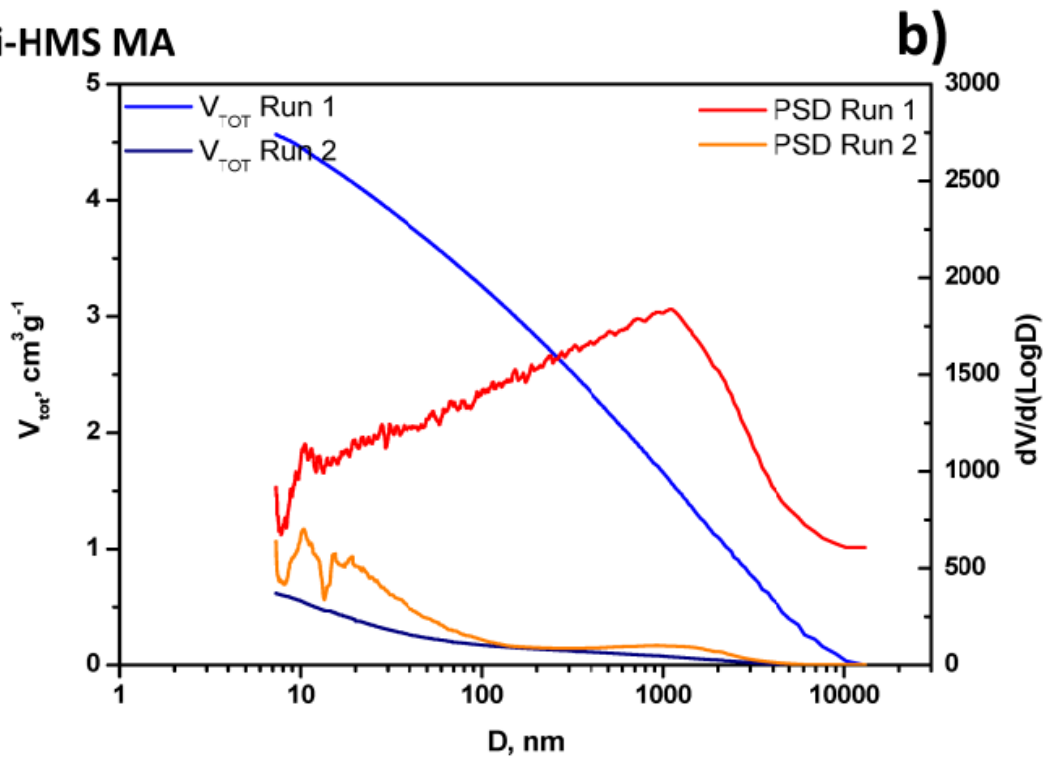
Da bi potvrdili uticaj natkritičnog sušenja i mezitilena na porast udela velikih mezopora i makropora u ukupnoj poroznosti materijala, uočen pomerajem raspodele pora (PSD) ka oblasti većih mezopora i makropora, (**Tabela 6** i **slike 9c**) i **9d**), urađena je dodatna analiza teksturalnih karakteristika Ti-HMS nosača pomoću metode Hg porozimetrije, **Slika 16** (podaci su snimljeni u dva uzastopna ciklusa merenja). PSD krive dobijene živinom porozimetrijom za Ti-HMS X i Ti-HMS MX pokazuju značajno razvijenu oblast mezopora uz istovremenu redukciju velikih makropora (iako su one vidljive u oblasti oko 1000 nm) kod MX uzorka. Maksimalna na PSD krivoj za Ti-HMS MX ima vrednost između 20 i 40 nm, sa još jednim maksimumom u oblasti od 7,5 nm do 10 nm. Takođe, uočljiv je i jedan manje izražen maksimum na oko 10 nm kod Ti-HMS MX, što ukazuje na mezopore formirane templejt postupkom. Uticaj mezitilena i njegova uloga u povećanju pora je potvrđena PSD krivom Hg porozimetrije i kod Ti-HMS MA, gde su pore u oblasti mezopora većih od 10 nm veoma lepo razvijene, što je u potpunoj suprotnosti sa nalazima sa PSD krivih kserogel uzorka, Ti-HMS X. Kako je natkritično sušenje pomerilo krivu PSD raspodele ka mezoporama i malim makroporama, kombinacija mezitilena i SC sušenja dodatno je razvila i diversifikovala ovu oblast. Rezultati živine porozimetrije pokazuju da je oblast makropora od 50 do 100 nm povećana više od šest puta, od 0,037 cm³/g za Ti-HMS X na 0,232 cm³/g za Ti-HMS MX. Ovi rezultati takođe ukazuju na razvoj manjih makropora dodatkom mezitilena, kao i onih prečnika oko 1000 nm, što može objasniti veoma velike vrednosti ukupne zapremine pora kod RePd MA katalizatora, kao i opaženu veliku vrednost kod odgovarajućeg kserogela RePd MX (**Tabela 6**). Prisustvo manjih makropora i većih mezopora kod RePd MA je potvrđeno Hg porozimetrijom, sa ukupnom zapreminom pora 3,3 cm³/g. Ostvarene vrednosti maksimalne zapremina intruzije, kao i razlika u

njihovoj vrednosti između dva ciklusa merenja za nosač Ti-HMS MA (Slika 16b), ukazuje na prisustvo veoma velike međučestične poroznosti i moguće kompresibilnosti materijala.

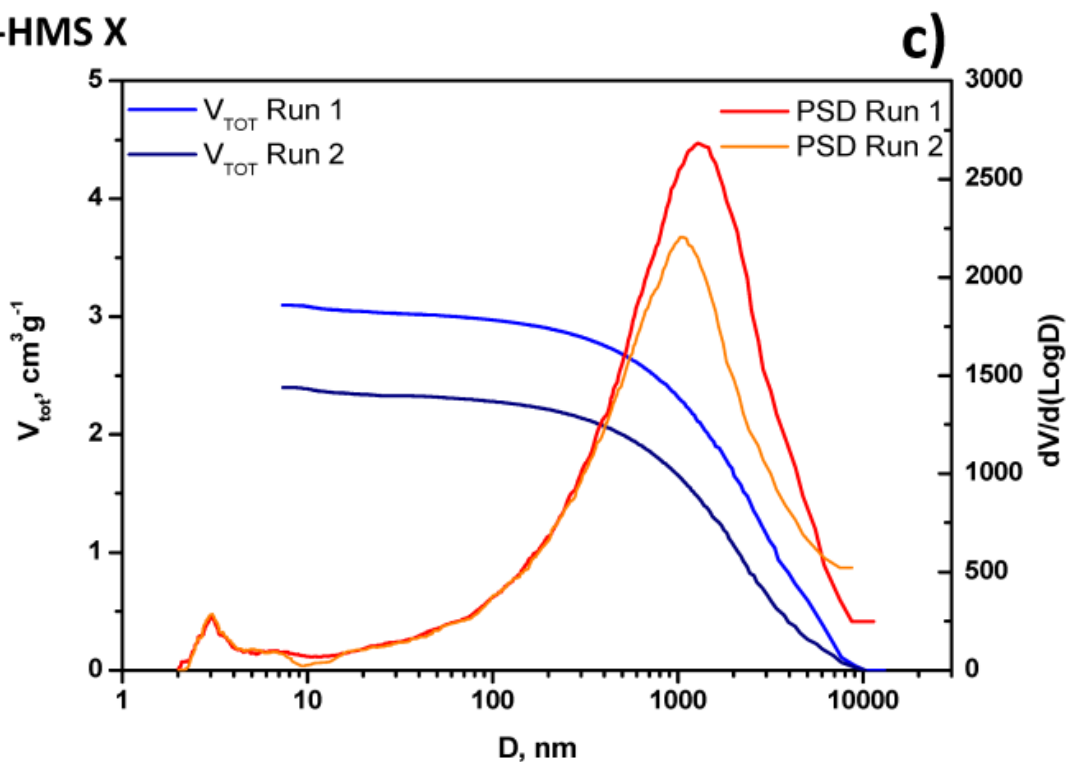
Ti-HMS A



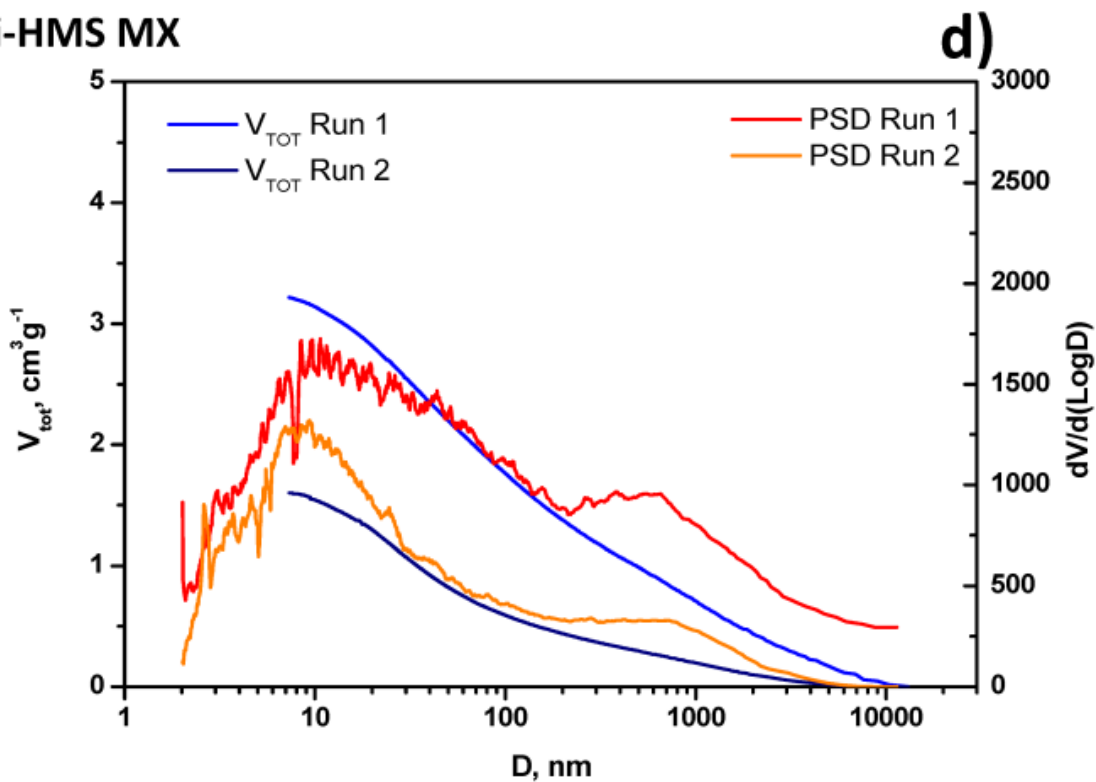
Ti-HMS MA



Ti-HMS X



Ti-HMS MX



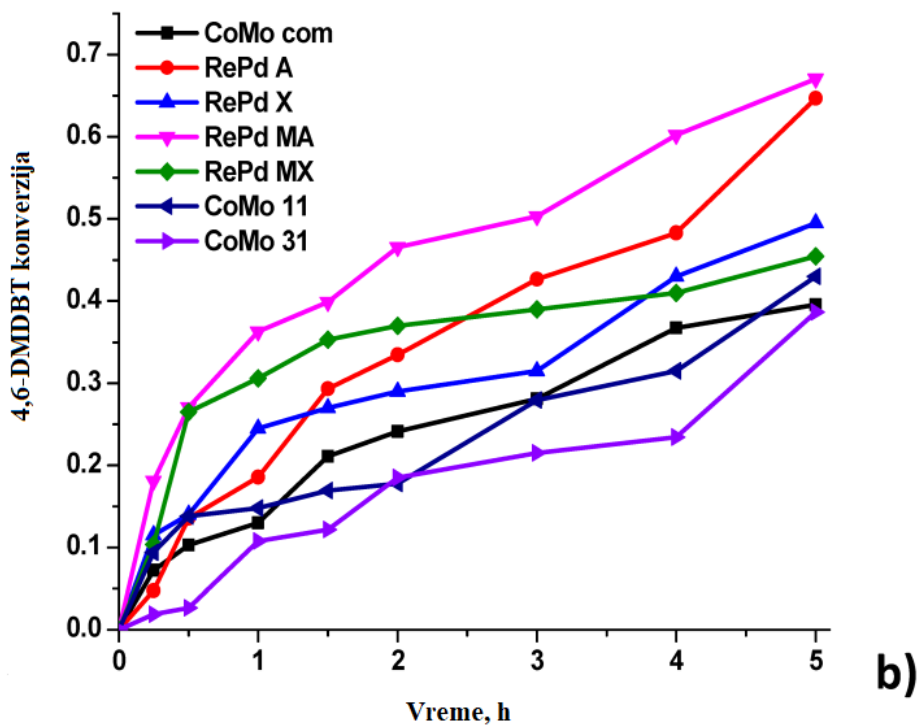
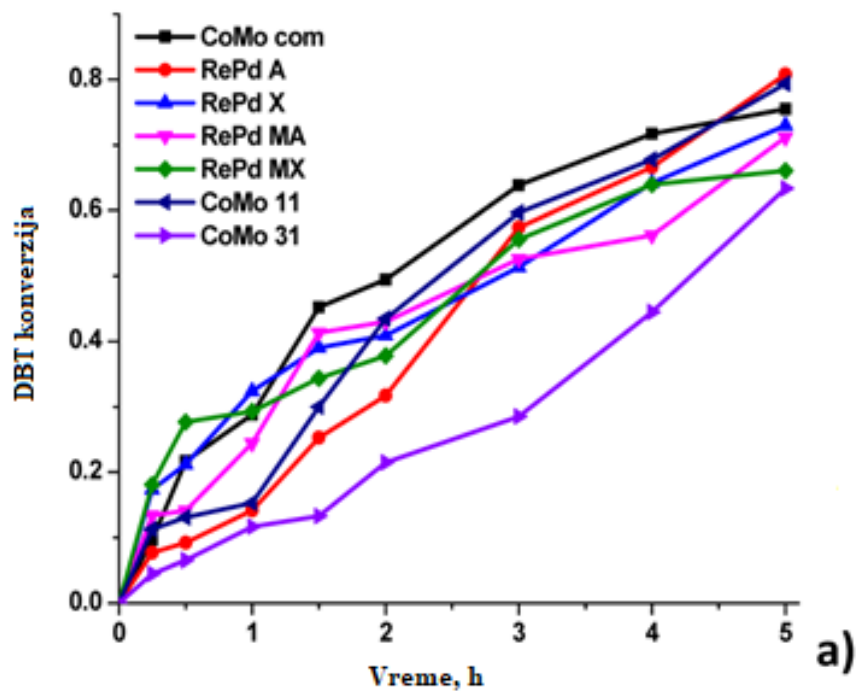
Slika 16: PSD krive Ti-HMS nosača dobijene živinom porozimetrijom: a) Ti-HMS A, b) TiHMS MA, c) Ti-HMS X i d) Ti-HMS MX

4.2. Katalitička aktivnost katalizatora

Katalitička aktivnost sintetizovanih katalizatora ispitana je u reakciji hidrodesulfurizacije DBT i 4,6-DMDBT, jer su ove dve reakcije dobar primer procesa obrade vodonikom u preradi srednjih destilata i posebno dizel goriva. Druga reakcija je posebno značajna jer je 4,6-DMDBT slabo reaktivno jedinjenje sumpora koje je teško ukloniti. Rezultati testiranih reakcija prikazani su na **Slika 17**, za DBT i 4,6-DMDBT.

Katalitička aktivnost RePd aerogelova upoređena je sa komercijalnim HDS katalizatorima, CoMo na alumini, kao i sa sintetisanim CoMo aerogelovima i kserogelovima. Vidi se da je aktivnost komercijalnog CoMo katalizatora u HDS DBT veoma visoka, uporediva sa sintetisanim aerogelovima i kserogelovima. Međutim, aktivnost komercijalnog katalizatora u HDS 4,6-DMDBT je lošija ili značajno lošija od aktivnosti ispitivanih aerogelova i kserogelova RePd. RePd Ti-HMS aerogelovi su najaktivniji u HDS 4,6-DMDBT, slede odgovarajući kserogelovi, dok je aktivnost CoMo aerogelova slična aktivnosti komercijalnog CoMo katalizatora.

Visoka aktivnost RePd aerogelova može se objasniti i pripisati njihovim jedinstvenim karakteristikama, kao što su: velika specifična površina i velika mezoporoznost, tekstura koju čine velike mezopore i male makropore koje olakšavaju difuziju velikih molekula i time povećavaju brzinu reakcije, dobru disperziju RePd kojom se povećava broj površinskih aktivnih centara, povećanu kiselost titanija-silika nosača koja je posledica dobre disperzije titanijuma u silikatnom matriksu, i visoku katalitičku aktivnost Re/Pd katalitički aktivne faze. Povećanje aktivnosti RePd MA i RePd A katalizatora u odnosu na komercijalni katalizator u HDS 4,6-DMDBT iznosi 70 % i 64 %, respektivno. Ovi rezultati povećane aktivnosti ne mogu se u potpunosti dovesti u vezu sa poroznošću, a posebno mezoporoznošću RePd aerogelova, jer je mezoporoznost komercijalnog katalizatora veća od mezoporoznosti RePd A, a značajno manja od mezoporoznosti RePd MA. Osim toga, srednji prečnik pora visokoaktivnih aerogelova se značajno razlikuju u poređenju sa komercijalnim katalizatorom. Ove razlike ukazuju na uticaj faktora koji nisu vezani isključivo za teksturu, a mogu biti: dobra i povoljna disperzija aktivne faze, najverovatnije postignuta sol-gel metodom sinteze i natkritičnim sušenjem, kao i značajno aktivniji RePd katalitički kompleks. Manje aktivni, ali značajno aktivniji od komercijalnog katalizatora su RePd kserogelovi. Glavni razlog njihove dobre aktivnosti verovatno je isti kao kod odgovarajućih aerogelova. Oni imaju razvijenu poroznost, specifična površina i ukupna zapremina pora su nešto manji u poređenju sa aerogelovima, a disperzija Re i Pd je manje uniformna. Ove karakteristike odgovaraju strukturama koje se dobijaju konvencionalnim metodama sušenja gelova. Izgleda da su ovo razlozi zbog kojih su ovi katalizatori i manje aktivni od odgovarajućih aerogelova, ali i pored toga oni su značajno aktivniji od komercijalnog CoMo/alumina katalizatora. Najmanje aktivni aerogelovi su CoMo alumina-silika i njihova HDS aktivnost kod 4,6-DMDBT je bliska aktivnosti komercijalnog katalizatora, uprkos dobroj disperziji Co i Mo [337, 338].



Slika 17: Hidrodesulfurizacija a) DBT i b) 4,6-DMDBT korišćenjem ispitivanih katalizatora prikazana kao konverzija u funkciji vremena u šaržnom reaktoru sa mešanjem

Razlozi koji objašnjavaju visoku aktivnost RePd aerogelova mogu biti posledica modifikacije reakcionog puta u prisustvu ovih katalizatora. Naime, hidrodesulfurizacija DBT i 4,6-DMDBT

odvija se putem dva nezavisna reakciona puta: direktna desulfurizacija (DDS) i hidrogenovanje aromatskog prstena (HID) koje prethodi hidrodesulfurizaciji (HDS). DDS-om DBT nastaje bifenil (BP), dok se HID reakcionim putem dobijaju intermedijeri, kao što su tetrahidrodibenzotiofen (THDBT) i heksahidrodibenzotiofen (HHDBT) koji brzo prelaze u cikloheksilbenzen (CHB). Na sličan način, DDS-om 4,6-DMDBT dobija se 3,3'-dimetilbifenil (DMBP), dok se HID reakcionim putem dobija 3-metilcikloheksiltoluen (MCHT). Intermedijerna jedinjenja nastala tokom HDS DBT i 4,6-DMDBT HID reakcionim putem nađena su u zanemarljivim količinama, dok su dominantne proizvode u reakcionoj smeši činili CHB i MCHT. Kao što je navedeno u uvodnom delu, objašnjenje se može naći u izuzetnoj sposobnosti Pd da aktivira vodonik (fenomen poznat u literature kao “*hydrogen spillover*”) za hidrogenovanje aromata [46–48]. Ovo je neophodan korak za “duboku” hidrodesulfurizaciju HID putem, jer se na ovaj način uklanja supstituisano jedinjenje, kao 4,6-DMDBT, koje karakterišu sterne smetnje prilikom odigravanje reakcije. Visoka katalitička aktivnost za duboki HDS zahteva visoku HID aktivnost katalizatora. Kod DBT koji nema metil supstituente pa samim tim ni značajne sterne smetnje pri odigravanju reakcije ovo nije neophodno, jer on može biti efikasno desulfurizovan reakcionim putem direktne desulfurizacije (DDS) [49].

Tabela 7: Selektivnost ka CHB izražena kod odnos CHB/(CHB+BP) u hidrodesulfurizaciji DBT za sintetisane RePd katalizatore i CoMo katalizatore

Selektivnost CHB/(CHB+BP)	Katalizatori						
	RePd		RePd M		CoMo aerogel		CoMo
	A	X	A	X	31	11	Com.
Vreme, h							
2	0,13	0,15	0,09	0,28	0,06	0,05	0,17
5	0,17	0,19	0,48	0,42	0,08	0,06	0,20

Da bi se ustanovio dominantni reakcioni puta za RePd i CoMo katalizator mogu se pratiti koncentracije proizvoda koji nastaju ovim reakcionim putevima. Selektivnost ka CHB, izražena kod odnos CHB/(CHB+BP), prikazana je u Error! Reference source not found.. Može se uočiti da je selektivnost ka CHB značajno veća kod RePd katalizatora sintetisanih sa mezitilenom, u odnosu na sve ostale katalizatore, uključujući i RePd katalizatore dobijene bez mezitilena. To je teško pripisati nekoj jedinstvenoj specifičnosti RePd M katalizatora, ali moguće objašnjenje može biti uzrokovano: velikom zapreminom mezopora, pomerajem raspodele veličina pora ka većim mezoporama i nešto većim ukupnim odnosom Pd/Re (tabele 3-5 i Slika 15 i 16.). Uočeno je u dosadašnjim istraživanjima da ove karakteristike značajno utiču na aktivnost RePd katalizatora [315].

4.3. Kinetički model

4.3.1. Kinetika heterogeno katalizovanih reakcija

Značajan uticaj na ukupnu brzinu heterogeno katalizovane reakcije mogu imati brojni činioci [339]. Zato se u određivanju ukupne brzine reakcije moraju uzeti u obzir sledeći elementarni stupnjevi procesa, koji zajedno čine jednu reakciju ovog tipa:

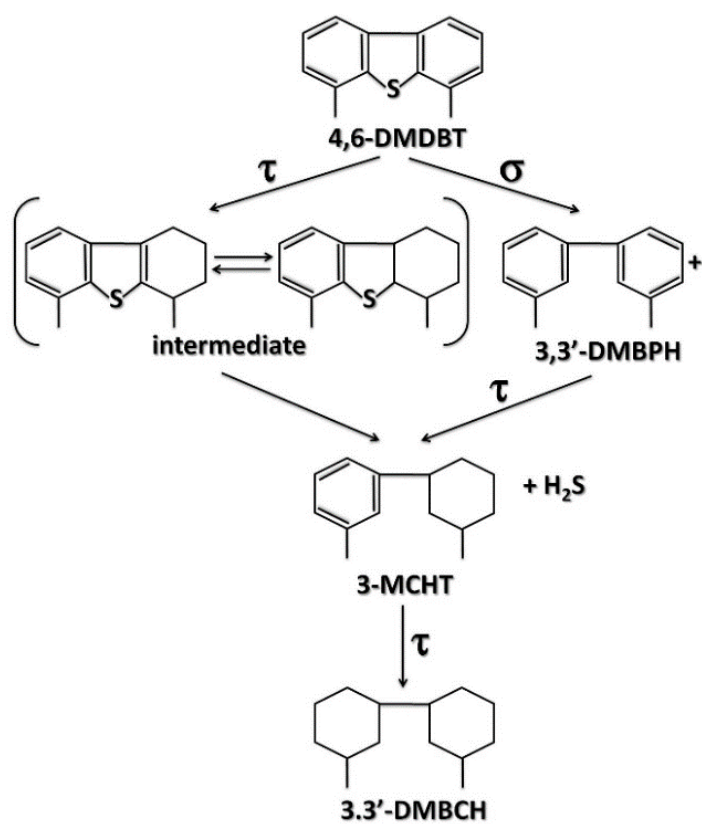
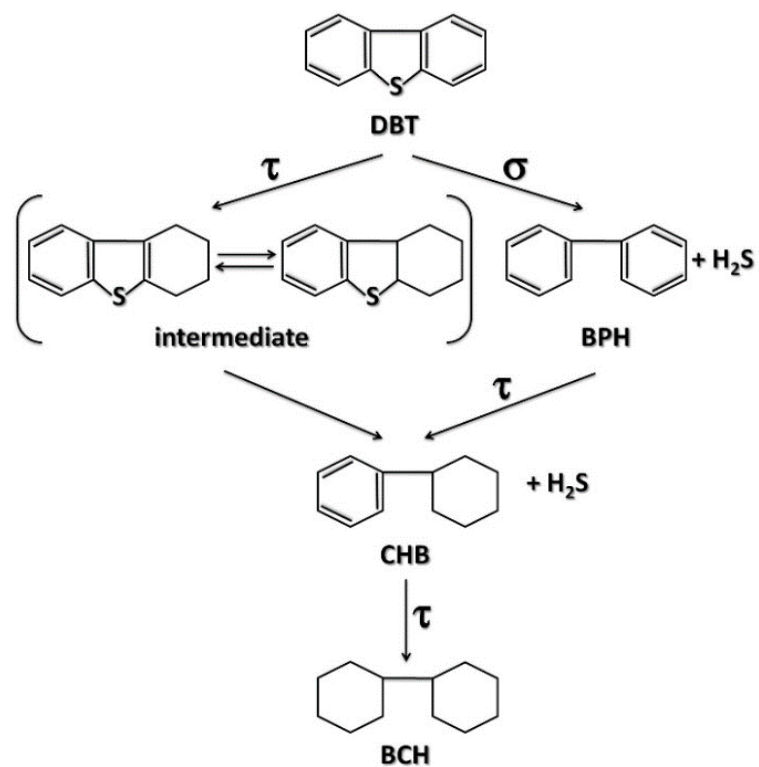
- spoljašnja difuzije reaktanata do površine katalizatora
- unutrašnja difuzije reaktanata sa površine zrna katalizatora do aktivnih centara u unutrašnjosti pora
- adsorpcija reaktanata na aktivnim centrima
- hemijska reakcija između adsorbovanih hemijskih vrsta
- desorpcija proizvoda reakcije
- difuzija proizvoda iz unutrašnjosti pora do spoljašnje površine zrna katalizatora
- difuzija proizvoda sa površine katalizatora u fluidnu fazu.

Brzina svakog pojedinačnog koraka zavisi od brojnih faktora, kao npr. fizičkih i hemijskih osobina katalizatora. Adsorpcija reaktanata predstavlja važan stupanj heterogeno katalizovane reakcije, a pogonska sila za adsorpciju je površinska energija koja potiče od međumolekulskih sila na granici faza fluid - površina katalizatora. Adsorpcija reaktanata zavisi od: hemijskog sastava površine, structure čvrste katalitičke faze, kao i veličine, oblika i raspodele veličine pora na čijoj unutrašnjoj površini se odvija adsorpcija.

4.3.2. Langmuir - Hinshelwood kinetički model i modelovanje kinetike HDS reakcije

Modelovanjem kinetike HDS reakcija bavili su brojni istraživači [50–53, 55–60, 340]. Pokazalo se da je Langmuir-Hinshelwood mehanizam, takođe poznat i kao Hougen–Watson mehanizam, pogodan za adekvatan opis HDS reakcija [37–39].

Jednačine za brzine hidrogenolize i hidrogenovanja dibenzotiofena do bicikloheksila prema Langmuir-Hinshelwood mehanizmu, obuhvataju nekoliko koraka i razvili su ih Fromment i saradnici [37–39]. Obuhvaćene su dve različite vrste aktivnih centara: σ aktivni centri za hidrogenolizu i τ aktivni centri za hidrogenovanje. Uočeno je da su kod HDS procesa površinske reakcije između adsorbovanih reaktanata i dva adsorbovana atoma vodonika odlučujuće za brzinu ukupne reakcije kod oba tipa reakcije, i da predstavljaju stupanj koji limitira brzinu ukupnog procesa. Osim zbirnog procesa HDS, reakcioni put direktne desulfurizacije (DDS) i reakcioni put hidrogenovanja (HID) sa svim proizvodima reakcije, mogu se opisati ovim kinetičkim modelom.



Slika 18: Reakciona šema HDS DBT i 4,6-DMDT na σ i τ aktivnim centrima

Kinetički model HDS reakcije zasnovan je na mehanizmu uklanjanja sumpora iz organosumpornih jedinjenja, **Slika 18**. Naime, uklanjanje sumpora iz organosumpornih jedinjenja može da sledi jedan od dva reakciona puta: put direktne desulfurizacije (DDS) raskidanjem C-S veze, bez uticaja na aromatski prsten; i put hidrogenovanja aromatskog prstena (HID) pre raskidanja C-S veze [50]–[53], [55], [340]. Smatra se da se reakcioni putevi DDS i HID dešavaju na različitim katalitičkom centrima. DDS reakcioni put je ekonomičniji, usled manje potrošnje vodonika potrebnog za reakciju. Oba reakciona puta, HID i DDS kod DBT vode nastajanju bifenila (BP) kao krajnjeg proizvoda, ali se HID reakcionim putem formiraju intermedijerni proizvodi tetrahidrodibenzotiofen (THDBT) i heksahidrodibenzotiofen (HHDBT), koji se vrlo brzo transformišu u cikloheksil benzen (CHB). Na sličan način DDS reakcionim putem 4,6-DMDBT nastaje 3,3'-dimetilbifenil (DMBP), dok HID reakcionim putem nastaje 3-metilcikloheksiltoluen (MCHT). Na **Slika 18** je data šema reakcionih puteva DBT i 4,6-DMDBT. Intermedijerna jedinjenja nastala tokom HDS DBT i 4,6-DMDBT preko HID reakcionog puta prisutna su u zanemarljivim količinama, dok su glavni proizvodi reakcije HDS DBT i 4,6-DMDBT CHB i MCHT, respektivno.

U skladu sa opisanom šemom reakcije, Froment i saradnici su razvili sledeće jednačine kinetičkog modela HDS procesa:

Dibenzotiofen

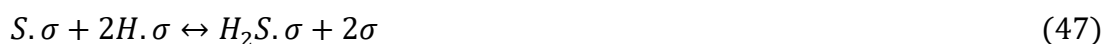
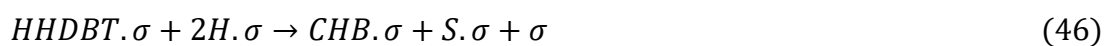
Iz mehanizma reakcije sledi da se paralelno odvijaju sledeće reakcije:

A) na σ reakcionom centru dolazi do hidrogenolize DBT u BP i H_2S , **jednačine 28-33**:

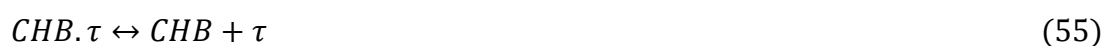


B) na τ reakcionom centru dolazi do hidrogenovanja DBT do THDBT i HHDBT, praćeno njihovom hidrogenolizom u CHB i H_2S na σ aktivnom centru, **jednačine 34-49**:





C) hidrogenovanje BP do CHB na τ aktivnom centru, *jednačine 50-55:*



C) hidrogenovanje CHB do BCH na τ aktivnom centru, *jednačine 56-61:*



4.3.3. Izrazi za brzine reakcija hidrodesulfurizacije DBT i 4,6-DMDBT

Kao što je već spomenuto najmanju reaktivnost sumpornih jedinjenja u reakciji HDS imaju aromatska jedinjenja velike mase i za njihove predstavnike se uzimaju dibenzotiofen (DBT) i njegov supstituent 4,6-dimetildibenzotiofen (4,6-DMDBT). Reakcioni put tipičnog procesa HDS dibenzotiofena na komercijalnim katalizatorima je prikazan na **Slika 18**.

Hidrodesulfurizacija dibenzotiofena ima dva reakciona puta koja se odvijaju na različitim aktivnim mestima katalizatora, τ i σ aktivnim centrima. Reakcija hidrogenolize je direktan put desulfurizacije (DDS u tekstu) i odvija se na σ aktivnom centru, koji ne zahteva zasićenje aromatskog prstena, a proces hidrodearomatizacije se odvija nakon HDS na τ aktivnom centru. Drugi reakcioni put je hidrogenizacija (HID u tekstu) koja je sporija od direktne desulfurizacije, prvo dolazi do delimične hidrogenizacije aromatičnog prstena a nakon toga sledi HDS i oba procesa se odvijaju na τ aktivnom centru. Preko τ aktivnog centra (hidrogenizacije) DBT prelazi u tetrahidrodibenzotiofen (THDBT) i heksahidrodibenzotiofen (HHDBT), a preko σ (hidrogenolize) DBT prelazi u bifenil (BPH). U oba slučaja dobijaju se zajednički proizvodi cikloheksilbenzen (CHB), koji dalje reaguje sa vodonikom dajući bicikloheksil (BCH).

Reakcija hidrodesulfurizacije 4,6-dimetildibenzotiofena se odvija po istom mehanizmu kao kod dibenzotiofen. Preko τ aktivnog centra (hidrogenizacije) 4,6-DMDBT prelazi u 3,3-dimetiltetrahidrodibenzotiofen (DMTHDBT) i 3,3-dimetilheksahidrodibenzotiofen (DMHHDBT), a preko σ aktivnog centra (hidrogenolize) 4,6-DMDBT prelazi u 3,3-dimetilbifenil (DMBPH). U oba slučaja dobijaju se zajednički proizvodi 3-metilcikloheksiltoluen (MCHT), koji dalje reaguje sa vodonikom i prelazi u 3,3-dimetilbicikloheksil (DMBCH).

Kako HDS proces obuhvata paralelnu reakciju DBT i DMDBT sa vodonikom, ukupna kinetika mora da uključuje adsorpciju za sva relevantna jedinjenja nastala konverzijom DBT i DMDBT. Kako su koncentracije indermedijera u mehanizmu sa τ aktivnim mestima (THDBT i HHDBT kod DBT, i DMTHDBT i DMHHDBT kod DMDBT) zanemarljive, onda su i njihovi adsorpcioni i kinetički koeficijenti takođe zanemarljiv. U kinetičkom modelu razvijenom u okviru ove disertacije u obzir će se uzeti i poslednji korak dearomatizacije CHB u BCH i MCHT u DMBCH, koji se

odvija na τ aktivnim centrima. To znači da u matematičkom modelu ove katalitičke reakcije postoje 23 koeficijenta pomoću kojih će se opisati zbirna kinetika HDS procesa, kada u sistemu paralelno sa vodonikom reaguju DBT i DMDBT. Rezultujuće jednačine kinetičkog modela su prikazane ispod:

DBT:

$$(-r_{DBT})^\sigma = \frac{k_{DBT}^\sigma K_H^\sigma K_{DBT}^\sigma C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\sigma C_{DBT} + \sqrt{K_H^\sigma C_{H_2}} + K_{BPH}^\sigma C_{BPH} + K_{H_2S}^\sigma C_{H_2S} + K_{DMDBT}^\sigma C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\sigma C_{DMBP}\right)^3} \quad (62)$$

$$(-r_{DBT})^\tau = \frac{k_{DBT}^\tau K_H^\tau K_{DBT}^\tau C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H_2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3} \quad (63)$$

$$(-r_{BPH})^\tau = \frac{k_{BPH}^\tau K_H^\tau K_{BPH}^\tau C_{BPH} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H_2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3} \quad (64)$$

$$(+r_{CHB})^\tau = (-r_{DBT})^\tau + (-r_{BPH})^\tau -$$

$$\frac{k_{CHB}^\tau K_H^\tau K_{CHB}^\tau C_{CHB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H_2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3} \quad (65)$$

$$(+r_{BCH})^\tau = \frac{k_{CHB}^\tau K_H^\tau K_{CHB}^\tau C_{CHB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H_2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3} \quad (66)$$

DMDBT:

$$\begin{aligned}
& (-r_{DMDBT})^\sigma \\
&= \frac{k_{DMDBT}^\sigma K_H^\sigma K_{DMDBT}^\sigma C_{DMDBT} C_{H2}}{\left(1 + K_{DBT}^\sigma C_{DBT} + \sqrt{K_H^\sigma C_{H2}} + K_{BPH}^\sigma C_{BPH} + K_{H2S}^\sigma C_{H2S} + K_{DMDBT}^\sigma C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\sigma C_{DMBP}\right)^3}
\end{aligned} \tag{67}$$

$$\begin{aligned}
& (-r_{DMDBT})^\tau \\
&= \frac{k_{DMDBT}^\tau K_H^\tau K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} C_{H2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT}\right. \\
&\quad \left.+ K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3}
\end{aligned} \tag{68}$$

$$\begin{aligned}
& (-r_{DMBP})^\tau \\
&= \frac{k_{DMBP}^\tau K_H^\tau K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} C_{H2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT}\right. \\
&\quad \left.+ K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3}
\end{aligned} \tag{69}$$

$$\begin{aligned}
& (+r_{MCHT})^\tau = (-r_{DMDBT})^\tau + (-r_{DMBP})^\tau - \\
& \quad - \frac{k_{MCHT}^\tau K_H^\tau K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} C_{H2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT}\right. \\
& \quad \left.+ K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3}
\end{aligned} \tag{70}$$

$$\begin{aligned}
& (+r_{DMBCH})^\tau \\
&= \frac{k_{MCHT}^\tau K_H^\tau K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} C_{H2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H2}} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT}\right. \\
& \quad \left.+ K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}\right)^3}
\end{aligned} \tag{71}$$

4.3.4. Materijalni bilansi

Određivanje vrednosti kinetičkih parametara je izvedeno optimizacionim algoritmom korišćenjem programa Matlab. Za rešavanje jednačina materijalnih bilansa hemijskih vrsta u sistemu, koristila se ODE metoda uz fitovanje eksperimentalnih podataka. Eksperimentalni podaci su dati u obliku koncentracija reaktanata i proizvoda u reakcijama HDS DBT i 4,6-DMDBT u zavisnosti od vremena. Pomoću materijalnih bilansa, koji su u osnovi obične diferencijalne jednačine, mogu se odrediti vrednosti nepoznatih kinetičkih parametara koji figurišu u bilansnim jednačinama, odnosno konstante brzine i adsorpcije u HDS procesu. Bilansne jednačine koje opisuju istovremenu desulfurizaciju DBT-a i DMDBT-a u šaržnom eksperimentalnom reaktoru su:

$$\mathbf{DBT:} -\frac{dC_{DBT}}{dt} = (-r_{DBT})^\sigma + (-r_{DBT})^\tau \quad (72)$$

$$\mathbf{BPH:} +\frac{dC_{BPH}}{dt} = (-r_{DBT})^\sigma - (-r_{BPH})^\tau \quad (73)$$

CHB:

$$+\frac{dC_{CHB}}{dt} = (-r_{DBT})^\tau + (-r_{BPH})^\tau - \frac{k_{CHB}^\tau K_H^\tau K_{CHB}^\tau C_{CHB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H_2} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}}\right)^3} \quad (74)$$

$$\mathbf{BCH:} +\frac{dC_{BCH}}{dt} = (+r_{BCH})^\tau \quad (75)$$

$$\mathbf{DMDBT:} -\frac{dC_{DMDBT}}{dt} = (-r_{DMDBT})^\sigma + (-r_{DMDBT})^\tau \quad (76)$$

$$\mathbf{DMBP:} \frac{dC_{DMBP}}{dt} = (-r_{DMDBT})^\sigma + (-r_{DMDBT})^\tau \quad (77)$$

MCHT:

$$+\frac{dC_{MCHT}}{dt} = (-r_{DMDBT})^\tau + (-r_{DMBP})^\tau - \frac{k_{MCHT}^\tau K_H^\tau K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H_2} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}}\right)^3} \quad (78)$$

DMBCH:

$$+\frac{dC_{DMBCH}}{dt} = \frac{k_{MCHT}^\tau K_H^\tau K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}^\tau C_{DBT} + \sqrt{K_H^\tau C_{H_2} + K_{BPH}^\tau C_{BPH} + K_{CHB}^\tau C_{CHB} + K_{BCH}^\tau C_{BCH} + K_{DMDBT}^\tau C_{DMDBT} + K_{DMBP}^\tau C_{DMBP} + K_{MCHT}^\tau C_{MCHT} + K_{DMBCH}^\tau C_{DMBCH}}\right)^3} \quad (79)$$

$$\mathbf{H_2S:} \frac{dC_{H_2S}}{dt} = \frac{1}{K_{eq}} \left((-r_{DBT})^\sigma + (-r_{DBT})^\tau + (-r_{DMDBT})^\sigma + (-r_{DMDBT})^\tau \right) \quad (80)$$

4.4. Određivanje kinetičkih parametara

Istraživanja koja su posvećena određivanju kinetičkih parametara predstavljaju ključni aspekt inženjerske primene katalitičkih reakcija. Ispitivanje kinetike heterogeno katalizovane reakcije i njenog površinskog mehanizma (adsorpcija - površinska reakcija - desorpcija) je sprovedeno za paralelni hidrodesulfurizaciju dva model sumporna jedinjenja (DBT i 4,6-DMDBT) korišćenjem RePd MA i RePd A katalizatora. Osim ispitivanja koja se odnose na površinsku reakciju mogu se ispitivati i drugi aspekti ukupnog izraza za brzinu hemijske reakcije, što znači da se mogu obuhvatiti i fenomeni prenosa mase. Uticaj fenomena prenosa mase na brzinu reakcije kada se koriste RePd MA i RePd A katalizatori nije istraživano u ovoj disertaciji. Na osnovu kinetičkog modela prikazanog na **Slika 18**, koji predstavlja paralelnu hidrodesulfurizaciju DBT i 4,6-DMDBT, parametri kinetičkog izraza tipa Langmuir-Hinshelwood određivani su korišćenjem eksperimentalnih rezultata konverzije u šaržnom reaktoru. Kinetički model je razvijen u formi sistema običnih diferencijalnih jednačina, prikazan *jednačinama 62-80*, koje predstavljaju materijalne bilanse svih jedinjenja prisutnih u sistemu, kao što je prikazano na šemi reakcionog modela (**Slika 18**).

Kinetički parametri modela, ukupno 23, određeni su korišćenjem optimizacione tehnike u programu MATLAB. Korišćena tehnika predstavlja kombinaciju metoda Genetičkog Algoritma (GA) i „fminsearch“, a funkciju cilja, *jednačina 81*, predstavlja minimalno odstupanje rezultata modela od eksperimentalnih rezultata (iskazani kao koncentracije hemijskih vrsta):

$$Error = \sum_i \frac{\sum_j |c_{i,j}^{Exp} - c_{i,j}^{Model}|}{c_i^{Exp}} \quad (81)$$

Indeks „i“ se odnosi na hemijska jedinjenja DBT, BPH, CHB, BCH, DMDBT, DMBP, MCHT, DMBCH i H₂S, a indeks „j“ se odnosi na vreme reakcije.

4.5 Rezultati modelovanja i diskusija

Za testiranje katalitičke aktivnosti RePd A i RePd MA katalizatora i kvantitativno praćenje desulfurizacije DBT i 4,6-DMDBT na 630 K i 60 bar u šaržnom eksperimentalnom reaktoru, korišćena je GC-MS analitička tehnika. Određivane su koncentracije svih relevantnih jedinjenja preko kojih je praćen napredak reakcije DDS i HID reakcionim putem, da bi se skupilo dovoljno eksperimentalnih podataka koji su korišćeni za određivanje kinetičkih parametara. Vrednosti koncentracija reaktanata i proizvoda reakcije: dibenzotiofena (DBT), bifenila (BPH), cikloheksilbenzena (CHB), bicikloheksila (BCH), 4,6-dimetildibenzotiofena, DMBP, MCHT, DMBCH i H₂S date su u **Tabela 8**.

Tabela 8 : Eksperimentalni rezultati profila koncentracija reaktanata i proizvoda tokom vremena reakcije za a) RePd A katalizator i b) RePd MA katalizator

a) RePd A katalizator									
Vreme, h	Koncentracija, mol/dm ³								
	DBT	BPH	CHB	BCH	DMDBT	DMBP	MCHT	DMBCH	H ₂ S
0	0,0339	0	0	0	0,00368	0	0	0	0
0,25	0,02702	0,00625	0,00063	0	0,00342	0,00004	0,0002	0,00002	0,00293
0,5	0,02649	0,00621	0,00075	0,00045	0,00298	0,00008	0,00031	0,0003	0,00332
1	0,02299	0,0092	0,00115	0,00057	0,00287	0,00014	0,00047	0,00019	0,0048
1,5	0,02132	0,01062	0,00138	0,00058	0,00265	0,00022	0,00061	0,00021	0,00557
2	0,0144	0,01599	0,00256	0,00095	0,0025	0,00025	0,00063	0,0003	0,00847
3	0,01111	0,0185	0,00333	0,00095	0,0021	0,00029	0,0006	0,00069	0,00998
4	0,00898	0,02016	0,00383	0,00093	0,00184	0,00026	0,00044	0,00114	0,01095
5	0,00608	0,02182	0,0048	0,0012	0,00125	0,00022	0,00028	0,00193	0,01238
6	0,00521	0,02212	0,00531	0,00127	0,00099	0,00013	0,00016	0,0024	0,01285

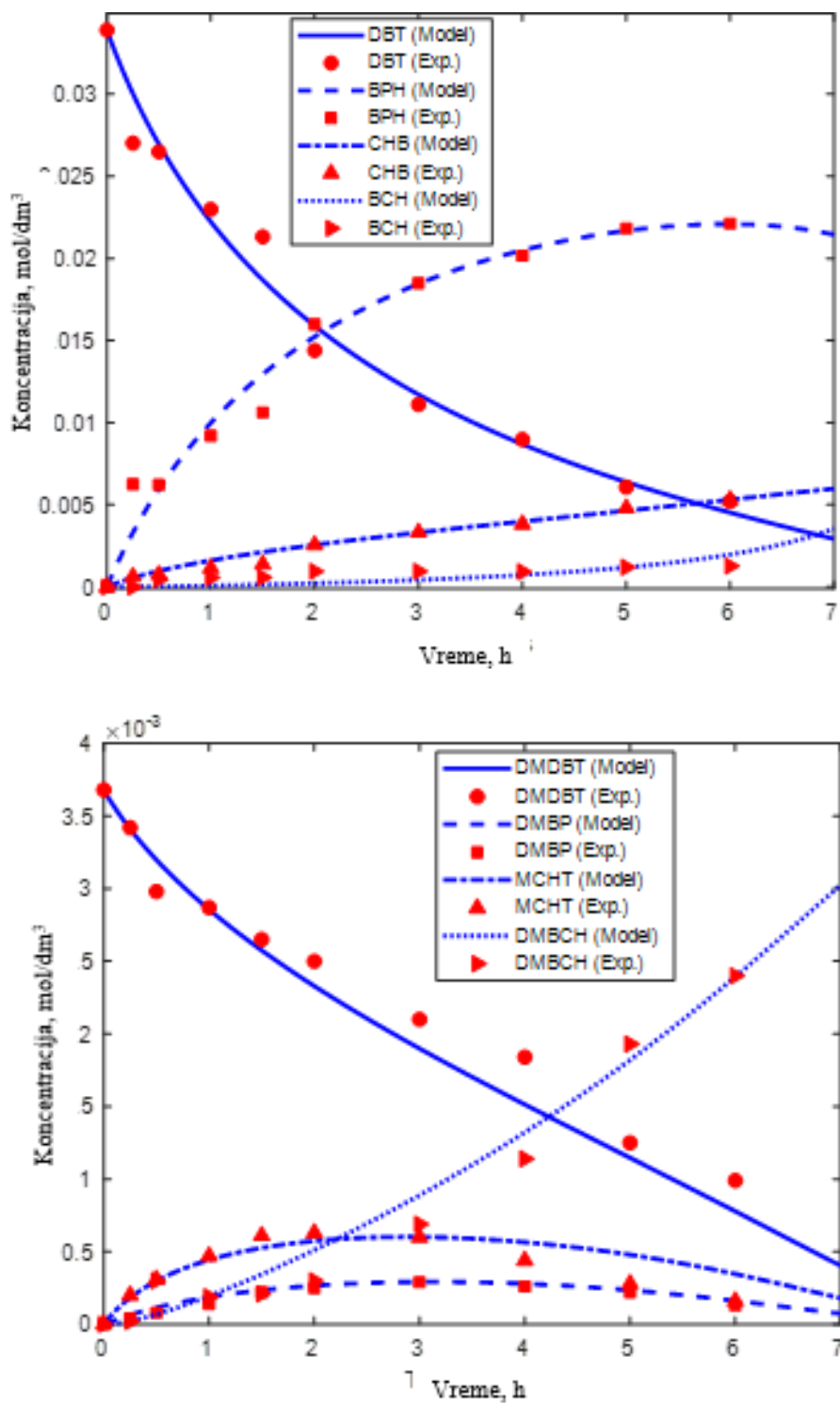
b) RePd MA katalizator									
Vreme, h	Koncentracija, mol/dm ³								
	DBT	BPH	CHB	BCH	DMDBT	DMBP	MCHT	DMBCH	H ₂ S
0	0,0339	0	0	0	0,00368	0	0	0	0
0,25	0,0339	0	0	0	0,00305	0,00009	0,00016	0,00038	0,00026
0,5	0,03083	0,00188	0	0,00119	0,00261	0,0002	0,00031	0,00056	0,0017
1	0,02799	0,00286	0,00021	0,00284	0,00239	0,00025	0,0004	0,00064	0,00295
1,5	0,02417	0,00522	0,0005	0,00401	0,00236	0,00026	0,00047	0,0006	0,00453
2	0,01854	0,00918	0,00138	0,0048	0,00195	0,00025	0,00057	0,00091	0,007
3	0,01598	0,00974	0,00455	0,00363	0,00173	0,00022	0,00074	0,00099	0,00814
4	0,0148	0,00983	0,00593	0,00334	0,00151	0,00027	0,00084	0,00106	0,00871
5	0,00845	0,01098	0,01012	0,00435	0,0011	0,0004	0,00111	0,00106	0,01147

Dobijeni eksperimentalni rezultati, profili koncentracija, korišćeni su u kinetičkom modelu desulfurizacije DBT i 4,6-DMDBT na σ i τ aktivnim centrima, kako je navedeno ranije. Rezultati vrednosti kinetičkih parametara na 630 K parametara, dobijeni hibridnim postupkom optimizacije koji predstavlja kombinaciju metoda Genetičkog Algoritma (GA) i „Fminsearch“, prikazani su u **Tabela 9**, a uporedni prikaz eksperimentalnih i simuliranih vrednosti dobijenih sa optimizovanim konstantama dati su na **Slika 19**.

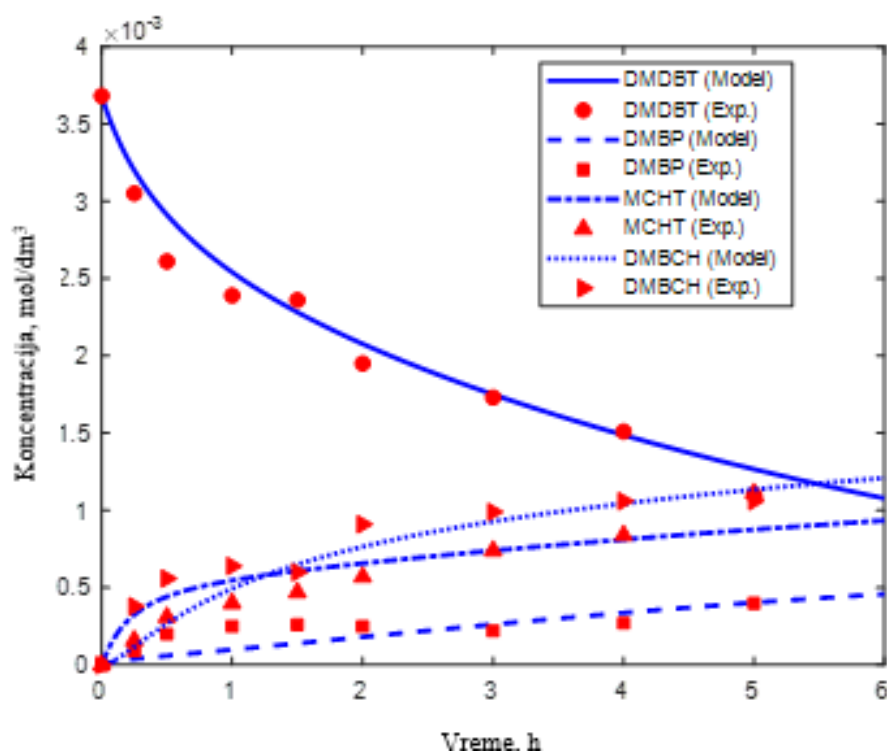
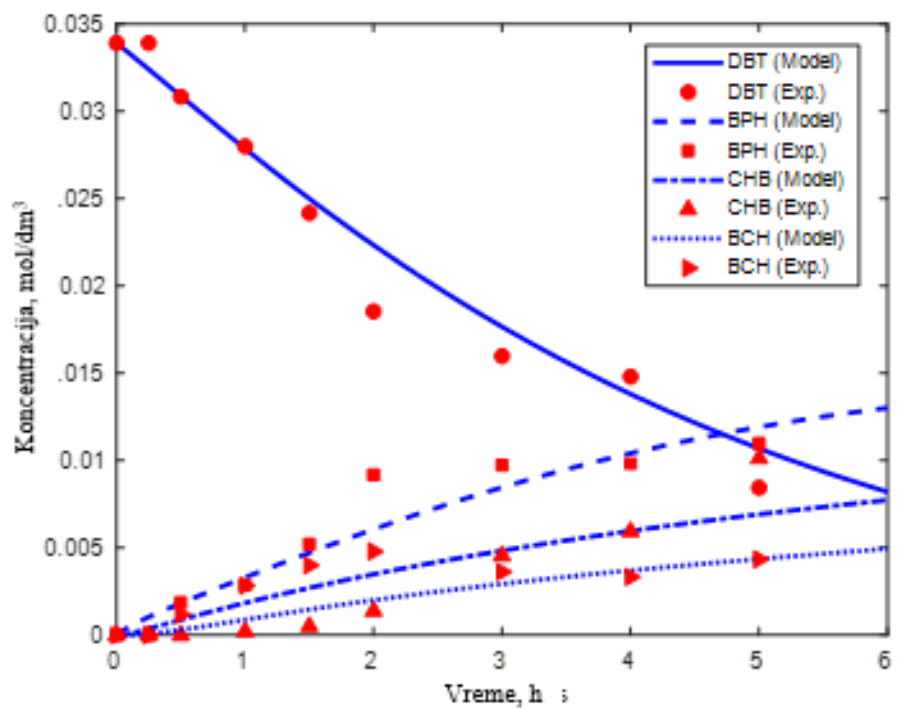
Tabela 9: Vrednosti kinetičkih parametara modela dobijenih optimizacijom i poređenje sa istim konstantama dobijenim od strane Froment-a za Co/Mo katalizatore [50–52, 340]

Parametri	RePd A katalizator	RePd MA katalizator	Froment za Co/Mo katalizator Preračunate konstante za 630 K
Konstante adsorpcije, m³/kmol			
K_{BPH}^{σ}	12,68	0,00	5,78
K_{DMBP}^{σ}	7,51	329,32	0
K_{DMDBT}^{τ}	9,08	2,12	1,09
K_{MCHT}^{τ}	25,72	40,14	NA
K_{DBT}^{σ}	2,74	0,82	75,69 konstantna vrednost
K_{DBT}^{τ}	3,13	0,00	2,14
K_{BPH}^{τ}	3,20	13,51	0,95
K_{CHB}^{τ}	4,02	10,15	$k_{CHB}^{\tau}K_{CHB}^{\tau}(573K) = 0,000339$
K_{DMBP}^{τ}	14,33	25,17	0
K_{DMDBT}^{σ}	2,19	0,36	18,04
K_{DMBCH}^{τ}	0,19	24,05	NA
K_{BCH}^{τ}	0,00	2470,34	NA
K_{H2S}^{σ}	12,75	1,89	20,92
K_H^{σ}	0,13	3,17	0,216
K_H^{τ}	0,00	2,42	0,00321
K_{eq}	2,48	2,25	NA
Konstante brzine, kmol/kg_{cat}/h			
k_{DBT}^{σ}	1,11	0,33	0,57
k_{DBT}^{τ}	2,15	0,33	2,14
k_{DMDBT}^{σ}	0,23	0,66	0,041
k_{DMDBT}^{τ}	3,07	0,63	46,12
k_{BPH}^{τ}	1,33	3,08	24,19
k_{DMBP}^{τ}	2,96	6,23	Nema je u kinetičkom modelu
k_{CHB}^{τ}	2,96	2,83	$k_{CHB}^{\tau}K_{CHB}^{\tau}(573K) = 0,000339$
k_{MCHT}^{τ}	4,19	0,66	Nema je u kinetičkom modelu
Error	13,12	14,35	nepoznata

Rezultati na **Slika 19** pokazuju da se koncentracije različitih jedinjenja dobijene kinetičkim modelom dobro slažu sa eksperimentalnim vrednostima, uz veoma mala odstupanja.



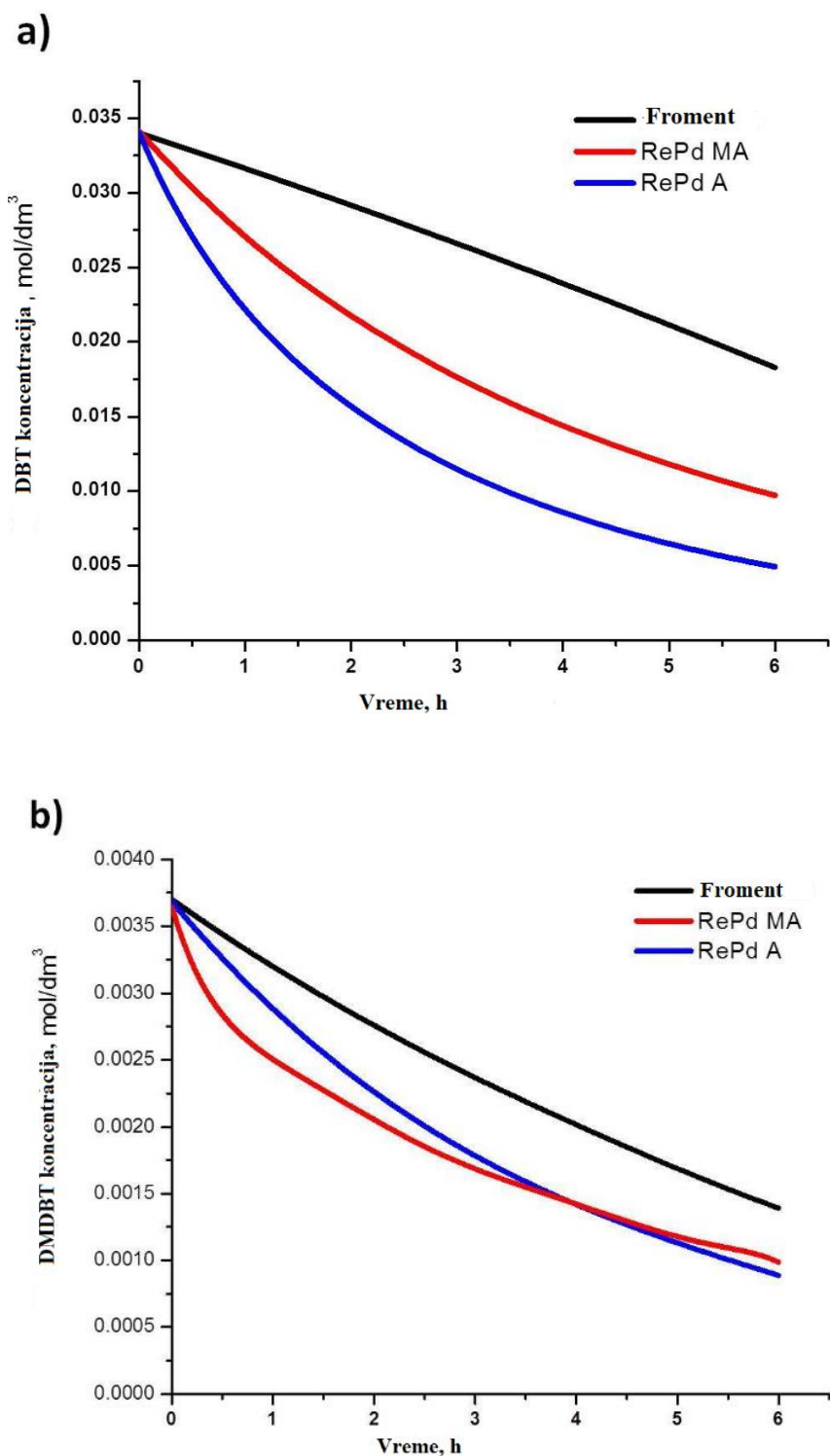
a) DBT i 4,6-DMDBT sa RePd A katalizatorom



b) DBT i 4,6-DMDBT sa RePd MA katalizatorom

Slika 19: Eksperimentalni rezultati i rezultati modela za desulfurizaciju DBT i 4,6-DMDBT sa a) RePd A i b) RePd MA katalizatorima

Rezultati konverzije DBT i 4,6-DMDBT dati na **Slika 20**, dobijeni su korišćenjem optimizovanih kinetičkih parametara za RePd A i RePd MA katalizatore.



Slika 20: Hidrodesulfurizacija a) DBT i b) 4,6-DMDBT, sa ispitivanim katalizatorima prikazana kao konverzija u funkciji vremena za šaržni reactor

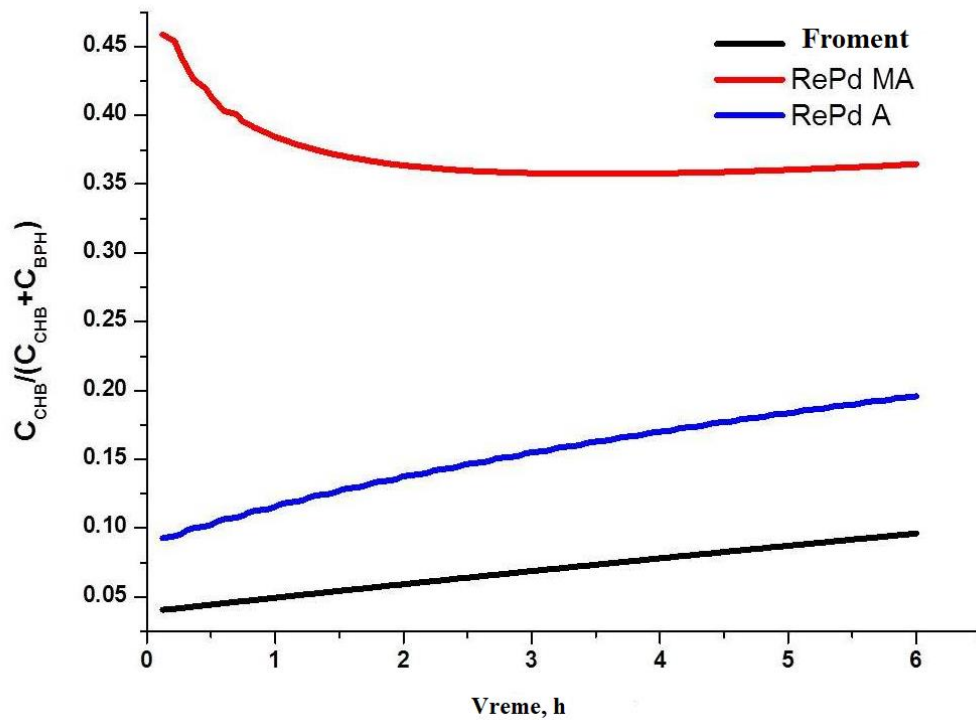
Na **Slika 20** prikazani su i rezultati konverzije DBT i 4,6-DMDBT dobijeni korišćenjem kinetičkih parametara Froment-a (za komercijalni CoMo katalizator) [50–52, 340], preračunatih na temperaturu reakcije od 630 K. Vidi se da je izračunata aktivnost CoMo katalizatora relativno

visoka i uporediva sa aktivnošću ispitivanih aerogel katalizatora, međutim treba imati u vidu da su kinetički parametri Froment-a dobijeni u temperaturnom opsegu različitom od opsega korišćenog u ovom radu [50–52, 340]. Eksperimentalni odnos vodonik/ugljovodonici i odnos količine katalizatora prema količini reaktanata se takođe razlikuje.

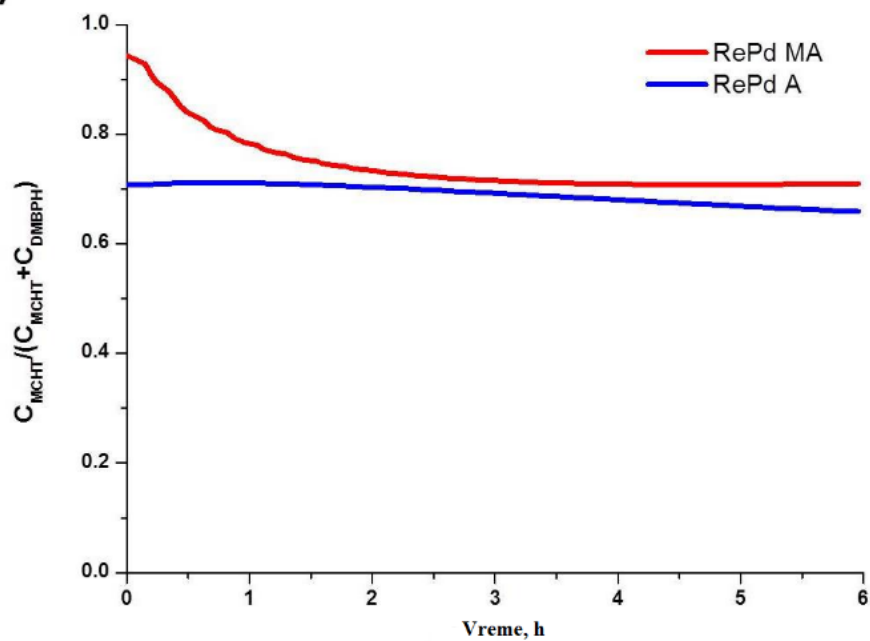
Visoka aktivnost RePd aerogelova se može objasniti njihovim jedinstvenim karakteristikama napred navedenim, kao što je velika specifična površina i mezoporoznost, tekstura sa velikim udelom većih mezopora i malih makropora kroz koje difuzija reaktanata nije ograničena a čime je povećana brzina reakcije, dobra disperzija RePd unutar pora katalizatora što povećava koncentraciju površinskih aktivnih centara, zatim kiselost titanija-silika nosača dobijena dobrom disperzijom Ti u matrici silike i visoka aktivnost katalitički aktivne Re/Pd faze.

Dodatni razlog i moguće objašnjenje visoke aktivnosti RePd aerogelova može se tražiti u modifikaciji reakcionog puta. Kao što je navedeno u teorijskom delu ovog rada razlog visoke aktivnosti se može tražiti u izuzetnim karakteristikama Pd, koji je pogodan za efektat aktivacije vodonika („*hydrogen spillover*“) pri hidrogenovanju aromata [45]–[48]. To je kritični korak za duboki HDS preko HID reakcionog puta. Kao rezultat toga, visoko aktivni HDS katalizatori u slučaju DBT (kao što je CoMo katalizator sa malom HID aktivnošću), mogu imati relativno nisku aktivnost u desulfurizaciji 4,6-DMDBT.

a)



b)



Slika 21: Selektivnost katalizatora prema a) CHB izražena kao $\text{CHB}/(\text{CHB}+\text{BP})$ i b) MCHT izražena kao $\text{MCHT}/(\text{MCHT}+\text{DMBPH})$ u HDS DBT i 4,6-DMDBT kod ispitivanih katalizatora

Analiza GC-MS rezultata proizvoda reakcije hidrodessulfurizacije DBT ukazuje na dominantan reakcioni put kod RePd katalizatora i komercijalnog CoMo katalizatora. Selektivnost ka CHB, izražena kao odnos $CHB/(CHB+BP)$, i ka MCHT izražena kao $MCHT/(MCHT+DMBPH)$, dobijena simulacijom procesa korišćenjem razvijenog kinetičkog modela prikazana je na **Slika 21**. Uočava se da je selektivnost ka CHB znatno veća kod RePd katalizatora sintetisanih sa mezitilenom u odnosu na sve ostale katalizatore, uključujući i RePd katalizator sintetisan bez mezitilena. Udeo $MCHT/(MCHT+DMBPH)$ je znatno veći od udela $CHB/(CHB+BP)$ što ukazuje na značaj HID aktivnosti u HDS 4,6-DMDBT. Moguće objašnjenje se može tražiti u kombinaciji karakteristika RePd M, kao što su velika zapremina mezopora, pomerena raspodele veličina pora ka većim mezoporama, nešto veći Pd/Re odnos i veće lokalne vrednosti odnosa Pd/Re [276]. Sve ove karakteristike mogu značajno uticati na aktivnost RePd katalizatora [341] i predstavljaju mogućnosti za dalje unapređenje aktivnosti u različitim reakcijama ugljovodonika, a posebno u reakcijama hidrogenovanja velikih molekula prisutnih u težim naftnim frakcijama.

5. ZAKLJUČAK

RePd A i CoMo aerogel katalizatori su sintetisani korišćenjem sol-gel metode i natkritičnog sušenja u višku rastvarača, i ispitani u hidrodesulfurizaciji (HDS) dibenzotiofena (DBT) i 4,6-dimetildibenzotiofena (4,6-DMDBT). Urađena je i karakterizacija Ti-HMS nosača, radi procene njihove mezoporoznosti i uticaja templejta i mezitilena na formiranje mezo pora. Uticaj natkritičnog sušenja na katalitičku aktivnost katalizatora analiziran je kroz paralelnu sintezu RePd/Ti-HMS aerogelova i kserogelova. Uticaj izbora Re i Pd kao aktivne faze ocenjen je poređenjem sa aktivnošću CoMo katalizatora.

Sol-gel metodom sinteze i natkritičnim sušenjem dobijeni su amorfni aerogelovi relativno visokog stepena uniformnosti po pitanju mešanja oksida nosača i distribucije aktivne faze, što je potvrđeno analitičkim tehnikama FTIR, ICP-OES, XRD i SEM-EDS. Nešto veći sadržaj Ti ugrađenog u HMS nosače nađen je u materijalima sintetisanim bez dodatka mezitilena, kao i kod materijala sušenih u višku natkritičnog etanola. Analize lokalnog sastava površine Ti-HMS nosača pokazuju da, iako postoji visok stepen homogenosti većeg dela površine, struktura i sastav pojedinih delova nisu u potpunosti homogeni, tj. postoje regioni bez Ti, ali i regioni sa povećanim sadržajem Ti (iznad vrednosti dobijene ICP-OES analizom), što pokazuje da mešanje Si i Ti nije potpuno uniformno. Slično tome, i lokalni odnosi Re/Pd se razlikuju na manjem delu površine. Razlozi za ovo su različita relativna brzina hidrolize i kondenzacije i različita rastvorljivost prekursora Re i Pd u sol fazi. SEM-EDS analiza dobijenog materijala potvrđuje relativno ravnomernu raspodelu titanijuma u svim uzorcima, što je važno za formiranje kiselih centara nosača katalizatora.

Kserogelovi, dobijeni konvencionalnim sušenjem gelova, bili su slične strukture i sastava kao aerogelovi, ali SEM mikrofografije RePd katalizatora ukazuju na to da su dobijeni aerogelovi većeg stepena uniformnosti, finije morfologije sa manjom aglomeracijom čestica od odgovarajućih kserogelova. Ovo je primećeno kod svih aerogel i kserogel uzoraka, sa ili bez dodatka mezitilena. SEM mikrofografije CoMo aerogelova pokazuju da se njihova morfologija značajno razlikuje od morfologije CoMo/ γ -alumina katalizatora, sa znatno manjim agregatima čestica u odnosu na komercijalni katalizator.

Karakterizacijom RePd/Ti-HMS katalizatora i Ti-HMS nosača su uočene i značajne razlike u teksturalnim karakteristikama aerogelova i kserogelova kod RePd katalizatora i titanija-silika nosača, što je potvrđeno adsorpciono-desorpcionim izotermama azota i Hg porozimetrijom. Velike vrednosti zapremine pora i specifične površine su dobijene kod svih RePd katalizatora, uz određene razlike u vrednostima ovih veličina za različite katalizatore. Kserogelovi RePd X i RePd MX, imaju površine 438 m²/g i 550 m²/g, a aerogelovi, RePd A i RePd MA imaju površine 848 m²/g i 643 m²/g. Uticaj natkritičnog sušenja na povećanje specifične površine i zapremine pora je evidentan, a uticaj dodatka mezitilena je nešto kompleksniji. Dodatkom mezitilena kao dodatnog templejta dobijeno je dalje povećanje zapremine pora, povećana je makroporoznost, a raspodela veličina mezopora (PSD) je pomerena ka većim prečnicima. Značajno povećanje zapremine makropora je uočeno kod RePd/Ti-HMS aerogel katalizatora sintetisanog sa dodatkom mezitilena (RePd MA) u sol-gel fazi. Očekivano, svi aerogelovi, uključujući CoMo, su imali veću poroznost, sa većom specifičnom površinom i zapreminom mezopora, od komercijalnog CoMo com katalizatora na γ -

alumini. Najmanja vrednost kod CoMo katalizatora od $200 \text{ m}^2/\text{g}$ dobijena je kod komercijalnog katalizatora, 50 % veća vrednost je dobijena kod CoMo 11 aerogela, a 80 % uvećana vrednost S_{BET} izmerena je za uzorka CoMo 31 aerogel. Ovo se može objasniti doprinosom načina vrste sušenja materijala tokom sinteze (višak natkritičnog rastvarača), primenjenih u sintezi oba CoMo aerogela.

Katalitička aktivnost u HDS DBT se nije značajnije razlikovala kod svih sintetisanih aerogelova i kserogelova u odnosu na aktivnost komercijalnog CoMo com katalizatora, iako RePd A i CoMo 11 aerogelovi imaju nešto veću aktivnost. Međutim, ispoljene su značajne razlike u HDS 4,6-DMDBT, jer su svi RePd/Ti-HMS aerogelovi i kserogelovi bili značajno aktivniji od CoMo katalizatora, i aerogel i komercijalnog. Konverzija 4,6-DMDBT je bila 70 % veća za RePd aerogel sintetisan sa mezitilenom (RePd MA) i 64 % veća za RePd aerogel bez mezitilena (RePd A), u poređenju sa konverzijom kada je korišćen komercijalni CoMo com katalizator. Ove razlike ukazuju na doprinos faktora koji se ne tiču samih teksturalnih karakteristika materijala, a mogli bi biti: dobar izbor i povoljna disperzija aktivne faze, najverovatnije postignuta sol-gel metodom sinteze i natkritičnim sušenjem, kao i značajno aktivniji RePd kompleks i izuzetna sposobnosti Pd da omogući prelivanje vodonika na površini katalizatora za hidrogenovanje aromata. Manje aktivni, ali značajno aktivniji od komercijalnog katalizatora su RePd kserogelovi. Oni imaju razvijenu adekvatnu poroznost, specifična površina i ukupna zapremina pora su nešto manji u poređenju sa aerogelovima, a disperzija Re i Pd je manje uniformna. Ove karakteristike odgovaraju strukturama koje se dobijaju konvencionalnim metodama sušenja gelova.

Analiza količina proizvoda reakcije cikloheksil benzena i bifenila, iz HDS DBT, pokazuje da se reakcija sa RePd MA katalizatorom, kao i sa odgovarajućim kserogelom, odvija u značajnijoj meri HID reakcionim putem, što je prednost kod HDS 4,6-DMDBT. Ovo nije toliko izraženo kod RePd A aerogela i odgovarajućeg kserogela. Velika katalitička aktivnost RePd aerogelova i kserogelova u HDS 4,6-DMDBT može se pripisati visoko aktivnoj fazi Re i Pd, kao i specifičnim osobinama sol-gel materijala, posebno aerogelova. Ove specifične osobine su uniformna raspodela Re, Pd i Ti u materijalu dobijena primenom sol-gel metode i tekstura sa velikom mezoporoznošću i specifičnom površinom kao posledica dodatka templejta i natkritičnog sušenja gelova.

Za opis desulfurizacije DBT i 4,6-DMDBT na σ i τ aktivnim centrima korišćen je Hougen-Watson kinetički model, a kinetički parametri su određeni pomoću Genetičkog Algoritma (GA) i funkcije minimalnog odstupanja. Vrednosti dobijenih kinetičkih parametara pokazuju da je HID reakcioni put dominantan u desulfurizaciji 4,6-DMDBT kod novorazvijenih RePd katalizatora na mezoporoznom nosaču Ti-HMS. Dobijeni rezultati su upoređeni sa aktivnošću komercijalnog CoMo com katalizatora u HDS 4,6-DMDBT i oni pokazuju veću katalitičku aktivnost ispitivanih RePd aerogelova. Ovi nalazi su značajni kod duboke desulfurizacije dizel frakcija.

Najznačajniji rezultat je značajno veća vrednost odnosa $\text{MCHT}/(\text{MCHT}+\text{DMBPH})$ od vrednosti odnosa $\text{CHB}/(\text{CHB}+\text{BP})$, koja ukazuje dominaciju HID reakcionog puta u HDS 4,6-DMDBT. Novo razvijeni RePd aerogel katalizatori korišćeni u ovom radu pokazuju izrazitu katalitičku aktivnost i mogu predstavljati dobar potencijal za unapređenje hidrogenovanja velikih ugljovodonika, prisutnih u težim naftnim frakcijama.

Spisak literature

- [1] Peters Glen P. *et al.*, “The challenge to keep global warming below 2 °C,” *NATURE CLIMATE CHANGE*, vol. 3, pp. 4–6, 2013.
- [2] Z. Han *et al.*, “Emission characteristics of volatile sulfur compounds (VSCs) from a municipal sewage sludge aerobic composting plant,” *Waste Management*, vol. 77, pp. 593–602, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.WASMAN.2018.05.049.
- [3] I. Markkula, M. Turunen, and S. Rasmus, “A review of climate change impacts on the ecosystem services in the Saami Homeland in Finland,” *Science of The Total Environment*, vol. 692, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.272.
- [4] A. M. Omer, “Energy, environment and sustainable development,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 9, pp. 2265–2300, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.RSER.2007.05.001.
- [5] A. Kolpin *et al.*, “Quantitative Differences in Sulfur Poisoning Phenomena over Ruthenium and Palladium: An Attempt To Deconvolute Geometric and Electronic Poisoning Effects Using Model Catalysts,” *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02765.
- [6] H. Ziaei-Azad and N. Semagina, “Iridium addition enhances hydrodesulfurization selectivity in 4,6-dimethyldibenzothiophene conversion on palladium,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 191, pp. 138–146, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.03.023.
- [7] A. Mansouri and N. Semagina, “Promotion of Niobium Oxide Sulfidation by Copper and Its Effects on Hydrodesulfurization Catalysis,” *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 8, Aug. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01869.
- [8] A. Mansouri and N. Semagina, “Enhancement of palladium-catalyzed direct desulfurization by yttrium addition,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 543, pp. 43–50, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.APCATA.2017.06.016.
- [9] S. A. AL-Hammadi, A. M. Al-Amer, and T. A. Saleh, “Alumina-carbon nanofiber composite as a support for MoCo catalysts in hydrodesulfurization reactions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 345, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.03.106.
- [10] T. A. Saleh, S. A. AL-Hammadi, and A. M. Al-Amer, “Effect of boron on the efficiency of MoCo catalysts supported on alumina for the hydrodesulfurization of liquid fuels,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 121, pp. 165–174, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.PSEP.2018.10.019.
- [11] G. Sharma *et al.*, “Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 71, pp. 1216–1230, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.MSEC.2016.11.002.
- [12] V. la Parola, B. Dragoi, A. Ungureanu, E. Dumitriu, and A. M. Venezia, “New HDS catalysts based on thiol functionalized mesoporous silica supports,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 386, no. 1–2, pp. 43–50, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.APCATA.2010.07.027.
- [13] M. F. Wagenhofer, H. Shi, O. Y. Gutiérrez, A. Jentys, and J. A. Lercher, “Enhancing hydrogenation activity of Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts,” *Science Advances*, vol. 6, no. 19, May 2020, doi: 10.1126/sciadv.aax5331.
- [14] O. Y. Gutiérrez *et al.*, “Effects of the Support on the Performance and Promotion of (Ni)MoS₂ Catalysts for Simultaneous Hydrodenitrogenation and Hydrodesulfurization,” *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 5, May 2014, doi: 10.1021/cs500034d.
- [15] J. Xu, Y. Guo, T. Huang, and Y. Fan, “Decamethonium bromide-dispersed palladium nanoparticles on mesoporous HZSM-5 zeolites for deep hydrodesulfurization,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 333, pp. 206–215, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.09.148.
- [16] H. Li *et al.*, “Promotion of the Inactive Iron Sulfide to an Efficient Hydrodesulfurization Catalyst,” *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b03495.

- [17] A. Corma, A. Martínez, and V. Martínez-Soria, "Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 169, no. 2, pp. 480–489, Jul. 1997, doi: 10.1006/JCAT.1997.1737.
- [18] F. Liao, T. W. B. Lo, and S. C. E. Tsang, "Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 14, Jul. 2015, doi: 10.1002/cctc.201500245.
- [19] J. Hu *et al.*, "A controllable synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon supported MoS₂ catalysts for hydrodesulfurization of thiophene," *RSC Advances*, vol. 6, no. 103, 2016, doi: 10.1039/C6RA22554C.
- [20] K. M. Parida and S. S. Dash, "Manganese containing MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 306, no. 1–2, pp. 54–61, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2009.02.022.
- [21] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, and K. Ghani, "Alkene epoxidation catalyzed by molybdenum supported on functionalized MCM-41 containing N–S chelating Schiff base ligand," *Catalysis Communications*, vol. 10, no. 6, pp. 853–858, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.CATCOM.2008.12.010.
- [22] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8, Jan. 1996, doi: 10.1021/cm950549a.
- [23] G. M. Esquivel, J. Ramírez, and A. Gutiérrez-Alejandre, "HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts," *Catalysis Today*, vol. 148, no. 1–2, pp. 36–41, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.CATTOD.2009.04.005.
- [24] A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, and J. B. Montón, "Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst," *Journal of Catalysis*, vol. 153, no. 1, pp. 25–31, Apr. 1995, doi: 10.1006/JCAT.1995.1104.
- [25] T. A. Zepeda, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, and T. Halachev, "Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional CoMo/HMS catalysts modified with Ti," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 71, no. 3–4, pp. 223–236, Feb. 2007, doi: 10.1016/J.APCATB.2006.09.011.
- [26] T. A. Zepeda, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, A. Olivas, S. Fuentes, and T. Halachev, "Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, no. 1–3, pp. 157–170, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2007.07.025.
- [27] T. Chiranjeevi, P. Kumar, S. K. Maity, M. S. Rana, G. Murali Dhar, and T. S. R. Prasada Rao, "Characterization and hydrodesulfurization catalysis on WS₂ supported on mesoporous Al–HMS material," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 44–45, pp. 547–556, Apr. 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(01)00233-5.
- [28] R. Nava, J. Morales, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, and J. L. G. Fierro, "Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization," *Applied Catalysis A: General*, vol. 321, no. 1, pp. 58–70, Mar. 2007, doi: 10.1016/J.APCATA.2007.01.038.
- [29] O. Y. Gutiérrez and T. Klimova, "Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO₂–SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT," *Journal of Catalysis*, vol. 281, no. 1, pp. 50–62, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.JCAT.2011.04.001.
- [30] A. Montesinos-Castellanos and T. A. Zepeda, "High hydrogenation performance of the mesoporous NiMo/Al(Ti, Zr)–HMS catalysts," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 113, no. 1–3, pp. 146–162, Aug. 2008, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2007.11.012.
- [31] T. A. Zepeda *et al.*, "Synthesis and Characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS Oxide Materials with Varying Ti Content," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 16, Aug. 2005, doi: 10.1021/cm0500051.

- [32] J. B. Miller and E. I. Ko, "Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method," *Catalysis Today*, vol. 35, no. 3, pp. 269–292, Mar. 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00161-7.
- [33] B. E. Handy, M. Maciejewski, A. Baiker, and A. Wokaun, "Genesis and structural properties of alkoxide-prepared titania-silica xerogels," *J. Mater. Chem.*, vol. 2, no. 8, 1992, doi: 10.1039/JM9920200833.
- [34] M. Toba *et al.*, "The effect of preparation methods on the properties of zirconia/silicas," *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 94, no. 1, pp. 85–96, Nov. 1994, doi: 10.1016/0304-5102(94)87031-4.
- [35] M. Toba *et al.*, "Effect of the type of preparation on the properties of titania/silicas," *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 91, no. 2, pp. 277–289, Jul. 1994, doi: 10.1016/0304-5102(94)00040-9.
- [36] M. Toba *et al.*, "Effect of preparation methods on properties of alumina/titanias," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 4, no. 4, 1994, doi: 10.1039/jm9940400585.
- [37] A. Soleimani Dorcheh and M. H. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 199, no. 1–3, pp. 10–26, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.JMATPROTEC.2007.10.060.
- [38] J. Estella, J. C. Echeverría, M. Laguna, and J. J. Garrido, "Effect of supercritical drying conditions in ethanol on the structural and textural properties of silica aerogels," *Journal of Porous Materials*, vol. 15, no. 6, Dec. 2008, doi: 10.1007/s10934-007-9156-9.
- [39] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, and A. Baiker, "Titania-Silica Mixed Oxides," *Journal of Catalysis*, vol. 153, no. 1, Apr. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1118.
- [40] K. Tajiri, K. Igarashi, and T. Nishio, "Effects of supercritical drying media on structure and properties of silica aerogel," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 186, Jun. 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00038-0.
- [41] J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, J. A. Perez, and J. M. Rodriguez-Izquierdo, "Development of Acidity on Sol-Gel Prepared TiO_2 - SiO_2 Catalysts," *MRS Proceedings*, vol. 346, Feb. 1994, doi: 10.1557/PROC-346-685.
- [42] C. Sepulveda *et al.*, "Supported rhenium sulfide catalysts in thiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of acidity of the support over activities," *Applied Catalysis A: General*, vol. 393, no. 1–2, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2010.12.008.
- [43] PECORARO T. A. and CHIANELLI R. R., "Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides," *JOURNAL OF CATALYSIS*, vol. 67, pp. 430–445, 1981.
- [44] N. Escalona, "Effect of Re loading on the structure, activity and selectivity of Re/C catalysts in hydrodenitrogenation and hydrodesulphurisation of gas oil," *Applied Catalysis A: General*, vol. 240, no. 1–2, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00430-1.
- [45] T. Klimova, P. M. Vara, and I. P. Lee, "Development of new NiMo/ γ -alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS," *Catalysis Today*, vol. 150, no. 3–4, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.08.003.
- [46] A. M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, V. la Parola, S. Scirè, and G. Deganello, "Combined effect of noble metals (Pd, Au) and support properties on HDS activity of Co/SiO₂ catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 353, no. 2, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2008.11.005.
- [47] M. M. Hossain, "Influence of noble metals (Rh, Pd, Pt) on Co-saponite catalysts for HDS and HC of heavy oil," *Chemical Engineering Journal*, vol. 123, no. 1–2, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.07.003.
- [48] Y. Kanda, C. Temma, K. Nakata, T. Kobayashi, M. Sugioka, and Y. Uemichi, "Preparation and performance of noble metal phosphides supported on silica as new hydrodesulfurization catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 386, no. 1–2, pp. 171–178, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.APCATA.2010.07.045.

- [49] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E. W. Qian, and T. Kabe, "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 289, no. 2, pp. 163–173, Aug. 2005, doi: 10.1016/J.APCATA.2005.04.056.
- [50] V. Vanrysselberghe and G. F. Froment, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no. 10, pp. 3311–3318, 1996.
- [51] V. Vanrysselberghe and G. F. Froment, "Kinetic modeling of hydrodesulfurization of oil fractions: Light cycle oil, Industrial and Engineering Chemistry Research," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 11, pp. 4231–4240, 1998.
- [52] V. Vanrysselberghe, R. le Gall, and G. F. Froment, "Hydrodesulfurization of 4-Methylthiophene and 4,6-Dimethylthiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 4, pp. 1235–1242, Apr. 1998, doi: 10.1021/ie970533p.
- [53] I. G. Nascimento, W. de R. Locatel, B. C. Magalhães, L. Travalloni, J. L. Zotin, and M. A. P. da Silva, "Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization reactions using CoMoP/Al₂O₃ and NiMoP/Al₂O₃," *Catalysis Today*, vol. 381, pp. 200–208, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.013.
- [54] S. A. Ali, E. A. S. Bdwi, and M. M. Hossain, "Kinetics of simultaneous HDS of DBT and 4-MDBT/4,6-DMDBT over CoMoP/γ-Al₂O₃ catalysts," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 3, Mar. 2018, doi: 10.1002/cjce.22954.
- [55] S. Ding *et al.*, "Niobium modification effects on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT catalyzed on Ni-Mo-S active sites: A combination of experiments and theoretical study," *Fuel*, vol. 237, pp. 429–441, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.002.
- [56] A. Borgna, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, and J. W. Niemantsverdriet, "Intrinsic kinetics of thiophene hydrodesulfurization on a sulfided NiMo/SiO₂ planar model catalyst," *Journal of Catalysis*, vol. 221, no. 2, Jan. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2003.09.018.
- [57] J. C. García-Martínez, C. O. Castillo-Araiza, J. A. de los Reyes Heredia, E. Trejo, and A. Montesinos, "Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni–Mo–P/Al₂O₃ catalyst: Part I," *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.08.048.
- [58] F. Jiménez, V. Kafarov, and M. Nuñez, "Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils," *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, no. 1–3, pp. 200–208, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.cej.2007.03.080.
- [59] M. L. Vrinat, "The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review," *Applied Catalysis*, vol. 6, no. 2, pp. 137–158, May 1983, doi: 10.1016/0166-9834(83)80260-7.
- [60] J. H. Kim, X. Ma, C. Song, Y.-K. Lee, and S. T. Oyama, "Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethylthiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 2, pp. 353–364, Mar. 2005, doi: 10.1021/ef049804g.
- [61] S. Badoga, K. C. Mouli, K. K. Soni, A. K. Dalai, and J. Adjaye, "Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 67–84, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.APCATB.2012.05.015.
- [62] A. Aguirre-Gutiérrez, J. A. M. de La Fuente, J. A. de Los Reyes, P. del Angel, and A. Vargas, "Palladium effect over Mo and NiMo/alumina–titania sulfided catalysts on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethylthiophene," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 346, no. 1–2, pp. 12–19, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2011.06.005.
- [63] A. Stanislaus, A. Marafi, and M. S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catalysis Today*, vol. 153, no. 1–2, pp. 1–68, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.CATTOD.2010.05.011.

- [64] Grupa autora, *Tehnologija prerade nafte*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet, 1989.
- [65] M. Asif and T. Muneer, "Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 7, pp. 1388–1413, Sep. 2007, doi: 10.1016/J.RSER.2005.12.004.
- [66] X. Li, D. Han, Y. Xu, X. Liu, and Z. Yan, "Bimodal mesoporous γ -Al₂O₃: A promising support for CoMo-based catalyst in hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT," *Materials Letters*, vol. 65, no. 12, pp. 1765–1767, Jun. 2011, doi: 10.1016/J.MATLET.2011.03.037.
- [67] G. D. Hobson, *Modern Petroleum Technology*, 5th ed. New York: J. Wiley & Sons, 1984.
- [68] J. G. Speight, *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, 2nd edition. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [69] J. Ancheyta and J. G. Speight, *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. USA: CRC Press, 2007.
- [70] H. A. Areff, "The Effect of Operating Conditions on Vacuum Gas Oil Hydrotreating on Sulfur and Aromatics Content.," Msc. Thesis, University of Tikrit, 2001.
- [71] Sh. Mahmood, R. Abdul-Karim, and E. M. Hussein, *Technology of oil and gas*. Baghdad: , Oil Training Institute, 1990.
- [72] P. Dugić, T. Botić, and Z. Petrović, *Tehnologija prerade nafte*. Banja Luka: Univerzitet u Banja Luci, Tehnološki fakultet, 2017.
- [73] R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*. USA: McGraw-Hill Book, 1986.
- [74] M. Mapiour, "Kinetics and Effects of H₂ Partial Pressure on Hydrotreating of Heavy Gas Oil ," University of Saskatchewan, Canada, 2009.
- [75] T. C. Ho, "Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis," *Catalysis Today*, vol. 98, no. 1–2, pp. 3–18, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.07.048.
- [76] H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, and H. Nie, "Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al₂O₃ HDS catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 403, no. 1–2, pp. 75–82, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2011.06.015.
- [77] V. la Parola, A. Longo, A. M. Venezia, A. Spinella, and E. Caponetti, "Interaction of Gold with Co-Condensed and Grafted HMS-SH Silica: A ²⁹Si {1H} CP-MAS NMR Spectroscopy, XRD, XPS and Au LIII EXAFS Study," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2010, no. 23, Jul. 2010, doi: 10.1002/ejic.201000427.
- [78] T. Klimova, P. M. Vara, and I. P. Lee, "Development of new NiMo/ γ -alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS," *Catalysis Today*, vol. 150, no. 3–4, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.08.003.
- [79] M. M. Hossain, M. A. Al-Saleh, M. A. Shalabi, T. Kimura, and T. Inui, "Pd–Rh promoted Co/HPS catalysts for heavy oil upgrading," *Applied Catalysis A: General*, vol. 278, no. 1, pp. 65–71, Dec. 2004, doi: 10.1016/J.APCATA.2004.09.026.
- [80] M. A. Al-Saleh, M. M. Hossain, M. A. Shalabi, T. Kimura, and T. Inui, "Hydrogen spillover effects on Pt–Rh modified Co–clay catalysts for heavy oil upgrading," *Applied Catalysis A: General*, vol. 253, no. 2, pp. 453–459, Oct. 2003, doi: 10.1016/J.APCATA.2003.06.001.
- [81] L. Kaluža, Z. Vít, and M. Zdražil, "Support effect in the hydrodesulfurization of thiophene over rhodium sulfide," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 101, no. 1, Oct. 2010, doi: 10.1007/s11144-010-0212-0.
- [82] S. A. Giraldo, M. H. Pinzón, and A. Centeno, "Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation reactions," *Catalysis Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 239–243, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.CATTOD.2007.12.021.
- [83] A. Romero-Pérez, A. Infantes-Molina, A. Jiménez-López, E. R. Jalil, K. Sapag, and E. Rodríguez-Castellón, "Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions," *Catalysis Today*, vol. 187, no. 1, pp. 88–96, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.CATTOD.2011.12.020.

- [84] N. Semagina, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, "Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 37, Sep. 2007, doi: 10.1021/jp073944k.
- [85] W. Xu *et al.*, "Low-temperature plasma-assisted preparation of graphene supported palladium nanoparticles with high hydrodesulfurization activity," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 29, 2012, doi: 10.1039/c2jm16479e.
- [86] V. la Parola, A. Longo, A. M. Venezia, A. Spinella, and E. Caponetti, "Interaction of Gold with Co-Condensed and Grafted HMS-SH Silica: A ^{29}Si {1H} CP-MAS NMR Spectroscopy, XRD, XPS and Au LIII EXAFS Study," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2010, no. 23, Jul. 2010, doi: 10.1002/ejic.201000427.
- [87] H. Ziaei-Azad and N. Semagina, "Iridium addition enhances hydrodesulfurization selectivity in 4,6-dimethyldibenzothiophene conversion on palladium," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 191, pp. 138–146, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.03.023.
- [88] J. QUARTARARO, S. MIGNARD, and S. KASZTELAN, "Hydrodesulfurization and hydrogenation activities of alumina-supported transition metal sulfides," *Journal of Catalysis*, vol. 192, no. 2, pp. 307–315, Jun. 2000, doi: 10.1006/jcat.2000.2825.
- [89] M. KARROUA, "Characterisation of unsupported FeMoS catalysts: Stability during reaction and effect of the sulfiding temperature," *Journal of Catalysis*, vol. 138, no. 2, pp. 640–658, Dec. 1992, doi: 10.1016/0021-9517(92)90313-7.
- [90] N. S. Nasri, J. M. Jones, V. A. Dupont, and A. Williams, "A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts," *Energy & Fuels*, vol. 12, no. 6, Nov. 1998, doi: 10.1021/ef980104j.
- [91] T. Isoda, K. Kusakabe, S. Morooka, and I. Mochida, "Reactivity and Selectivity for the Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over Metal-Loaded and Dealuminated Y-Zeolites," *Energy & Fuels*, vol. 12, no. 3, May 1998, doi: 10.1021/ef970136r.
- [92] S. Pinto, L. D'Ornelas, and P. Betancourt, "Synthesis and characterization of vanadium nanoparticles on activated carbon and their catalytic activity in thiophene hydrodesulfurization," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 17, pp. 5390–5393, Jun. 2008, doi: 10.1016/J.APSUSC.2008.02.100.
- [93] T. M. Chen, C. M. Wang, I. Wang, and T. C. Tsai, "Promoter effect of vanadia on Co/Mo/Al₂O₃ catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway," *Journal of Catalysis*, vol. 272, no. 1, pp. 28–36, May 2010, doi: 10.1016/J.JCAT.2010.03.015.
- [94] N. Hermann, M. Brorson, and H. Topsøe, "Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene," *Catalysis Letters*, vol. 65, no. 4, 2000, doi: 10.1023/A:1019054329803.
- [95] C. Geantet, J. Afonso, M. Breysse, N. Allali, and M. Danot, "Niobium sulfides as catalysts for hydrotreating reactions," *Catalysis Today*, vol. 28, no. 1–2, pp. 23–30, Apr. 1996, doi: 10.1016/0920-5861(95)00215-4.
- [96] V. Gaborit, N. Allali, C. Geantet, M. Breysse, M. Vrinat, and M. Danot, "Niobium sulfide as a dopant for hydrotreating NiMo catalysts," *Catalysis Today*, vol. 57, no. 3–4, pp. 267–273, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00336-3.
- [97] I. E. Wachs, Y. Chen, J. M. Jehng, L. E. Briand, and T. Tanaka, "Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides," *Catalysis Today*, vol. 78, no. 1–4, pp. 13–24, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00337-1.
- [98] Y. Aray *et al.*, "First-Principles Study of the Nature of Niobium Sulfide Catalyst for Hydrodesulfurization in Hydrotreating Conditions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 48, Dec. 2014, doi: 10.1021/jp5059269.
- [99] X. M. Guo, M. N. Song, X. Zhao, and L. F. Zhao, "Effect of fluoride promoter on the catalytic activity of NiWF/γ-Al₂O₃ for hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of

- coal tar,” *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 44, no. 11, pp. 1326–1333, Nov. 2016, doi: 10.1016/S1872-5813(16)30056-1.
- [100] S. A. Ali, S. Ahmed, K. W. Ahmed, and M. A. Al-Saleh, “Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al₂O₃ catalysts,” *Fuel Processing Technology*, vol. 98, pp. 39–44, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.FUPROC.2012.01.027.
- [101] M. C. Tsai, Y. W. Chen, and C. Li, “Restrictive diffusion under hydrotreating reactions of heavy residue oils in a trickle bed reactor,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, no. 8, Aug. 1993, doi: 10.1021/ie00020a011.
- [102] Y.-W. Chen and W.-C. Hsu, “Hydrodemetalation of Residue Oil over CoMo/Alumina–Aluminum Phosphate Catalysts in a Trickle Bed Reactor,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, no. 7, Jul. 1997, doi: 10.1021/ie970021a.
- [103] Y. W. Chen *et al.*, “Hydrodesulfurization reactions of residual oils over cobalt-molybdenum/alumina-aluminum phosphate catalysts in a trickle bed reactor,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 29, no. 9, Sep. 1990, doi: 10.1021/ie00105a014.
- [104] S. K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, and M. E. Llanos, “Alumina–titania binary mixed oxide used as support of catalysts for hydrotreating of Maya heavy crude,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 244, no. 1, pp. 141–153, May 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00571-9.
- [105] W. Cui *et al.*, “Hydroprocessing of Low-Temperature Coal Tar for the Production of Clean Fuel over Fluorinated NiW/Al₂O₃–SiO₂ Catalyst,” *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 4, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b03390.
- [106] J. M. Jones, R. A. Kydd, P. M. Boorman, and P. H. van Rhyn, “Ni□Mo/Al₂O₃ catalysts promoted with phosphorus and fluoride,” *Fuel*, vol. 74, no. 12, pp. 1875–1880, Dec. 1995, doi: 10.1016/0016-2361(95)80022-A.
- [107] Y.-W. Chen, M.-C. Tsai, and C. Li, “Hydrodesulfurization of Residue Oils over NiMo/Alumina-Aluminum Borate Catalysts: Effect of Boria Content,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, no. 9, Sep. 1994, doi: 10.1021/ie00033a004.
- [108] M. C. Tsai, Y. W. Chen, B. C. Kang, J. C. Wu, and L. J. Leu, “Hydrodesulfurization and hydrodemetalation reactions of residue oils over cobalt-molybdenum/aluminum borate catalysts in a trickle bed reactor,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 30, no. 8, Aug. 1991, doi: 10.1021/ie00056a017.
- [109] A. Stanislaus, A. Marafi, and M. S. Rana, “Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production,” *Catalysis Today*, vol. 153, no. 1–2, pp. 1–68, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.CATTOD.2010.05.011.
- [110] S. Y. Gómez-Orozco *et al.*, “Characterizations and HDS performances of sulfided NiMoW catalysts supported on mesoporous titania-modified SBA-15,” *Catalysis Today*, vol. 305, pp. 152–161, May 2018, doi: 10.1016/J.CATTOD.2017.08.009.
- [111] “Mixed NiMo, NiW and NiMoW sulfides obtained from layered double hydroxides as catalysts in simultaneous HDA and HDS reactions - ScienceDirect.” <https://ezproxy.nb.rs:2055/science/article/pii/S0920586117302237> (accessed Aug. 25, 2021).
- [112] H. Wang *et al.*, “NiMo catalysts supported on graphene-modified mesoporous TiO₂ toward highly efficient hydrodesulfurization of dibenzothiophene,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 157–165, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2015.05.028.
- [113] J. A. Mendoza-Nieto, F. Robles-Méndez, and T. E. Klimova, “Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes,” *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 47–59, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.CATTOD.2014.05.002.
- [114] J. A. Mendoza-Nieto, A. Vizuet-Montes de Oca, L. A. Calzada, and T. E. Klimova, “Trimetallic NiMoW and CoMoW catalysts supported on SBA-15 modified with titania or

- zirconia for deep hydrodesulfurization,” *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 78–89, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2019.06.023.
- [115] J. A. Mendoza-Nieto, O. Vera-Vallejo, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, and T. Klimova, “Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization,” *Fuel*, vol. 110, pp. 268–277, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2012.07.057.
- [116] R. Singh, D. Kunzru, and S. Sivakumar, “Enhanced catalytic activity of ultrasmall NiMoW trimetallic nanocatalyst for hydrodesulfurization of fuels,” *Fuel*, vol. 288, p. 119603, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2020.119603.
- [117] M. E. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, A. Pérez-Larios, P. B. Balbuena, and J. Espino-Valencia, “Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene,” *Fuel*, vol. 113, pp. 733–743, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2013.06.041.
- [118] L. van Haandel, M. Bremmer, P. J. Kooyman, J. A. R. van Veen, T. Weber, and E. J. M. Hensen, “Structure–Activity Correlations in Hydrodesulfurization Reactions over Ni-Promoted $\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts,” *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 12, Dec. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01806.
- [119] C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harlé, and P. Raybaud, “Predictive approach for the design of improved HDT catalysts: γ -Alumina supported (Ni, Co) promoted $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ active phases,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, no. SUPPL., pp. 92–97, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.APCATA.2007.01.016.
- [120] S. Ding *et al.*, “Niobium modification effects on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT catalyzed on Ni-Mo-S active sites: A combination of experiments and theoretical study,” *Fuel*, vol. 237, pp. 429–441, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.10.002.
- [121] T. Klimova, P. M. Vara, and I. P. Lee, “Development of new NiMo/ γ -alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS,” *Catalysis Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 171–178, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.CATTOD.2009.08.003.
- [122] Y. Chen *et al.*, “Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on multi-metallic bulk catalyst NiAlZnMoW: Effect of Zn,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, pp. 319–327, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2015.01.039.
- [123] Y. Chen *et al.*, “A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 474, pp. 69–77, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.APCATA.2013.09.002.
- [124] K. Soni *et al.*, “3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 90, no. 1–2, pp. 55–63, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.APCATB.2009.02.010.
- [125] L. Zhang *et al.*, “CoMo catalyst on zeolite TS-1 nanorod assemblies with high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *Journal of Catalysis*, vol. 359, pp. 130–142, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JCAT.2017.12.015.
- [126] S. A. Yashnik *et al.*, “Effect of Pd- precursor and support acid properties on the Pd electronic state and the hydrodesulfurization activity of Pd-zeolite catalysts,” *Catalysis Today*, vol. 323, pp. 257–270, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.07.058.
- [127] I. Vázquez-Garrido, A. López-Benítez, G. Berhault, and A. Guevara-Lara, “Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions,” *Fuel*, vol. 236, pp. 55–64, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.08.053.
- [128] F. J. Méndez *et al.*, “Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization,” *Fuel*, vol. 110, pp. 249–258, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2012.11.021.

- [129] X. Wang *et al.*, “Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al₂O₃ with different crystal forms and superior catalytic performance for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *Journal of Catalysis*, vol. 344, pp. 680–691, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.JCAT.2016.10.016.
- [130] Y. Dong *et al.*, “Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation towards efficient hydrodesulfurization,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 559, pp. 30–39, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.APCATA.2018.04.007.
- [131] M. hui Zhang *et al.*, “Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on different crystal alumina materials in the hydrodesulfurization of diesel,” *Fuel Processing Technology*, vol. 156, pp. 446–453, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.FUPROC.2016.10.007.
- [132] N. Kunisada, K. H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, and K. Nakano, “Novel zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 269, no. 1–2, pp. 43–51, Aug. 2004.
- [133] V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai, and J. Adjaye, “Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, no. 1–3, pp. 560–568, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2007.08.037.
- [134] R. Huirache-Acuña *et al.*, “SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review,” *Materials*, vol. 6, no. 9, Sep. 2013, doi: 10.3390/ma6094139.
- [135] X. Fang, R. Guo, and C. Yang, “The development and application of catalysts for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, no. 1, pp. 130–139, Jan. 2013, doi: 10.1016/S1872-2067(11)60506-8.
- [136] S. Badoga, A. K. Dalai, J. Adjaye, and Y. Hu, “Combined Effects of EDTA and Heteroatoms (Ti, Zr, and Al) on Catalytic Activity of SBA-15 Supported NiMo Catalyst for Hydrotreating of Heavy Gas Oil,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 6, Feb. 2014, doi: 10.1021/ie400695m.
- [137] J. N. Díaz De León, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, and J. A. de Los Reyes, “Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 363–364, pp. 311–321, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2012.07.006.
- [138] W. Zhou, Y. Zhang, X. Tao, Y. Zhou, Q. Wei, and S. Ding, “Effects of gallium addition to mesoporous alumina by impregnation on dibenzothiophene hydrodesulfurization performances of the corresponding NiMo supported catalysts,” *Fuel*, vol. 228, pp. 152–163, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.04.084.
- [139] J. N. Díaz de León, “Binary γ -Al₂O₃– α -Ga₂O₃ as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, pp. 524–533, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.08.028.
- [140] Y. Saih and K. Segawa, “Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 353, no. 2, pp. 258–265, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.APCATA.2008.10.037.
- [141] J. N. Díaz de León *et al.*, “Support effects of NiW catalysts for highly selective sulfur removal from light hydrocarbons,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 213, pp. 167–176, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.05.014.
- [142] E. Altamirano, J. A. de Los Reyes, F. Murrieta, and M. Vrinat, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al₂O₃ sulfided catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 235, no. 2, pp. 403–412, Oct. 2005, doi: 10.1016/J.JCAT.2005.09.011.
- [143] F. Rashidi, T. Sasaki, A. M. Rashidi, A. Nemati Kharat, and K. J. Jozani, “Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts:

- Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity,” *Journal of Catalysis*, vol. 299, pp. 321–335, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.JCAT.2012.11.012.
- [144] S. K. Maity, M. Lemus, and J. Ancheyta, “Effect of Preparation Methods and Content of Boron on Hydrotreating Catalytic Activity,” *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 7, Jul. 2011, doi: 10.1021/ef2004915.
- [145] Y. v. Vatutina *et al.*, “Influence of boron addition to alumina support by kneading on morphology and activity of HDS catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 199, pp. 23–32, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.06.018.
- [146] S. A. Giraldo and A. Centeno, “Isomerization and cracking under HDS conditions using γ -alumina modified with boron as catalysts support,” *Catalysis Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 255–260, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.CATTOD.2007.12.124.
- [147] S. Soltanali, M. Mashayekhi, and S. R. S. Mohaddecy, “Comprehensive investigation of the effect of adding phosphorus and/or boron to NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst in diesel fuel hydrotreating,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 137, pp. 273–281, May 2020, doi: 10.1016/J.PSEP.2020.02.033.
- [148] Y. Saih and K. Segawa, “Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 353, no. 2, pp. 258–265, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.APCATA.2008.10.037.
- [149] S. K. Maity, J. Ancheyta, M. S. Rana, and P. Rayo, “Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude,” *Catalysis Today*, vol. 109, no. 1–4, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.08.010.
- [150] P. Rayo, J. Ramírez, P. Torres-Mancera, G. Marroquín, S. K. Maity, and J. Ancheyta, “Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts,” *Fuel*, vol. 100, pp. 34–42, Oct. 2012, doi: 10.1016/J.FUEL.2011.12.004.
- [151] Y. Vafaeian, M. Haghghi, and S. Aghamohammadi, “Ultrasound assisted dispersion of different amount of Ni over ZSM-5 used as nanostructured catalyst for hydrogen production via CO₂ reforming of methane,” *Energy Conversion and Management*, vol. 76, pp. 1093–1103, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2013.08.010.
- [152] K. Gishti, A. Iannibello, S. Marengo, G. MorelliLI, and P. Tittarelli, “On the role of phosphate anion in the MoO₃-Al₂O₃ based catalysts,” *Applied Catalysis*, vol. 12, no. 4, pp. 381–393, Jan. 1984, doi: 10.1016/S0166-9834(00)81675-9.
- [153] A. Morales, M. M. R. de Agudelo, and F. Hernández, “Adsorption mechanism of phosphorus on alumina,” *Applied Catalysis*, vol. 41, no. C, pp. 261–271, Jul. 1988, doi: 10.1016/S0166-9834(00)80397-8.
- [154] E. C. Decanio, J. C. Edwards, T. R. Scalzo, D. A. Storm, and J. W. Bruno, “FT-IR and solid-state NMR investigation of phosphorus promoted hydrotreating catalyst precursors,” *Journal of Catalysis*, vol. 132, no. 2, pp. 498–511, Dec. 1991, doi: 10.1016/0021-9517(91)90166-2.
- [155] Cui Feng, Li Guangci, Li Xuebing, Lu Mohong, and Li Mingshi, “Enhancement of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by CoMo catalysts supported on carbon-covered γ -Al₂O₃,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 549–555, 2015.
- [156] S. K. Maity, L. Flores, J. Ancheyta, and H. Fukuyama, “Carbon-Modified Alumina and Alumina–Carbon-Supported Hydrotreating Catalysts,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 3, Feb. 2009, doi: 10.1021/ie800606p.
- [157] P. A. Nikulshin, V. A. Salnikov, A. V. Mozhaev, P. P. Minaev, V. M. Kogan, and A. A. Pimerzin, “Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions,” *Journal of Catalysis*, vol. 309, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2013.10.020.

- [158] A. S. Jalilov, A. Tanimu, S. A. Ganiyu, and K. Alhooshani, “Kinetic and Mechanistic Analysis of Dibenzothiophene Hydrodesulfurization on Ti-SBA-15–NiMo Catalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 11, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b02808.
- [159] T. Fujikawa, K. Idei, K. Ohki, H. Mizuguchi, and K. Usui, “Kinetic behavior of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica–alumina-supported bimetallic Pt–Pd catalyst,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 205, no. 1–2, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00552-4.
- [160] G. Wan *et al.*, “Al₂O₃–TiO₂/Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ Composite-Supported Bimetallic Pt–Pd Catalysts for the Hydrodearomatization and Hydrodesulfurization of Diesel Fuel,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 1, Jan. 2009, doi: 10.1021/ef8006905.
- [161] T. Klicpera and M. Zdražil, “High surface area MoO₃/MgO: preparation by reaction of MoO₃ and MgO in methanol or ethanol slurry and activity in hydrodesulfurization of benzothiophene,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 216, no. 1–2, pp. 41–50, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00534-8.
- [162] A. E. C. Pérez *et al.*, “NiW/MgO–TiO₂ catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of preparation method,” *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 28–34, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.CATTOD.2015.07.048.
- [163] L. Kaluža and M. Zdražil, “Relative activity of Niobia-supported CoMo hydrodesulphurization catalyst prepared with NTA: A kinetic approach,” *Catalysis Communications*, vol. 107, pp. 62–67, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.CATCOM.2018.01.020.
- [164] F. G. Petzold *et al.*, “Nickel supported on zinc oxide nanowires as advanced hydrodesulfurization catalysts,” *Catalysis Today*, vol. 198, no. 1, pp. 219–227, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.CATTOD.2012.05.030.
- [165] J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, and D. Y. Nadargi, “Silica Aerogel: Synthesis and Applications,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2010, 2010, doi: 10.1155/2010/409310.
- [166] A. Taguchi and F. Schüth, “Ordered mesoporous materials in catalysis,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 77, no. 1, pp. 1–45, Jan. 2005, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2004.06.030.
- [167] F. Bataille *et al.*, “Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 220, no. 1–2, pp. 191–205, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00721-9.
- [168] J. Shi, Y. Wang, W. Yang, Y. Tang, and Z. Xie, “Recent advances of pore system construction in zeolite-catalyzed chemical industry processes,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 24, 2015, doi: 10.1039/C5CS00626K.
- [169] F. Schüth, “Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials †,” *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 10, Oct. 2001, doi: 10.1021/cm011030j.
- [170] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,” *Nature*, vol. 359, no. 6397, Oct. 1992, doi: 10.1038/359710a0.
- [171] W. Fu *et al.*, “Extraordinarily High Activity in the Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Pd Supported on Mesoporous Zeolite Y,” *J Am Chem Soc*, vol. 133, no. 39, Oct. 2011, doi: 10.1021/ja2072719.
- [172] T. A. Zepeda *et al.*, “Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS–Ti catalysts,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, no. 1–3, pp. 493–506, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2007.08.027.
- [173] T. R. Pauly and T. J. Pinnavaia, “Pore Size Modification of Mesoporous HMS Molecular Sieve Silicas with Wormhole Framework Structures,” *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 3, Mar. 2001, doi: 10.1021/cm000762t.

- [174] W. Zhang, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, "Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral ($S^{\circ}I^{\circ}$) Assembly Pathway," *Chemistry of Materials*, vol. 9, no. 11, Nov. 1997, doi: 10.1021/cm970354y.
- [175] J. B. Miller, S. E. Rankin, and E. I. Ko, "Strategies in Controlling the Homogeneity of Zirconia-Silica Aerogels: Effect of Preparation on Textural and Catalytic Properties," *Journal of Catalysis*, vol. 148, no. 2, pp. 673–682, Aug. 1994, doi: 10.1006/JCAT.1994.1254.
- [176] S. A. Ganiyu, K. Alhooshani, and S. A. Ali, "Single-pot synthesis of Ti-SBA-15-NiMo hydrodesulfurization catalysts: Role of calcination temperature on dispersion and activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 203, pp. 428–441, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.10.052.
- [177] S. A. Ganiyu, S. A. Ali, and K. Alhooshani, "Synthesis of a Ti-SBA-15-NiMo Hydrodesulfurization Catalyst: The Effect of the Hydrothermal Synthesis Temperature of NiMo and Molybdenum Loading on the Catalytic Activity," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 18, May 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00719.
- [178] C. Suresh *et al.*, "Formation of Co-Promoted MoS₂ Fullerene-Like Nanostructures on SBA-15 as Effective Hydrodesulfurization Catalyst," *Catalysis Letters*, vol. 147, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1007/s10562-016-1936-x.
- [179] T. Halachev, R. Nava, and L. Dimitrov, "Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene," *Applied Catalysis A: General*, vol. 169, no. 1, pp. 111–117, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0926-860X(97)00374-8.
- [180] A. Tanimu, S. A. Ganiyu, S. Adamu, and K. Alhooshani, "Synthesis, application and kinetic modeling of CeO_x-Si-CoMo catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene," *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 4, no. 4, 2019, doi: 10.1039/C8RE00330K.
- [181] S. Jiang, Y. Zhou, S. Ding, Q. Wei, W. Zhou, and Y. Shan, "Effect of direct synthesis Al-SBA-15 supports on the morphology and catalytic activity of the NiMoS phase in HDS of DBT," *RSC Advances*, vol. 6, no. 108, 2016, doi: 10.1039/C6RA22083E.
- [182] G. Macías, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, and R. Cuevas, "Preparation of highly active NiMo/Al-SBA15 (x) HDS catalysts: Preservation of the support hexagonal porous arrangement," *Catalysis Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 261–266, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.CATTOD.2007.12.079.
- [183] D. Valencia and T. Klimova, "Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization," *Catalysis Today*, vol. 166, no. 1, pp. 91–101, May 2011, doi: 10.1016/J.CATTOD.2010.08.006.
- [184] S. A. Ganiyu and K. Alhooshani, "Catalytic Performance of NiMoS Supported on (Zr)SBA-15 for Hydrodesulfurization of Diesel: Insight into a One-Step Calcination and Reduction Strategy during Sulfidation," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b04536.
- [185] M. A. López-Mendoza *et al.*, "Characterization and catalytic performance of Co-Mo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed," *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 114–126, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.CATTOD.2015.07.049.
- [186] J. C. Morales-Ortuño and T. E. Klimova, "Development of new hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiSBA-15 hybrid materials," *Fuel*, vol. 198, pp. 99–109, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.01.007.
- [187] C. Suresh, L. Pérez-Cabrera, J. N. Díaz de León, T. A. Zepeda, G. Alonso-Núñez, and S. F. Moyado, "Highly active CoMo/Al (10) KIT-6 catalysts for HDS of DBT: Role of structure and aluminum heteroatom in the support matrix," *Catalysis Today*, vol. 296, pp. 214–218, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.CATTOD.2017.04.048.
- [188] K. A. Beltrán, L. Alvarez-Contreras, A. D. Delgado, C. C. Leyva-Porras, and A. Aguilar-Elguezabal, "Effect of pre-activation treatment temperature on hydrodesulfurization catalytic

- activity of CoMoS/KIT-6,” *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 106–115, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2019.10.019.
- [189] D. Zhang, A. Duan, Z. Zhao, and C. Xu, “Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene,” *Journal of Catalysis*, vol. 274, no. 2, pp. 273–286, Sep. 2010, doi: 10.1016/J.JCAT.2010.07.012.
- [190] Y. Wan and Zhao, “On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates,” *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, Jul. 2007, doi: 10.1021/cr068020s.
- [191] K. Soni *et al.*, “3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 90, no. 1–2, pp. 55–63, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.APCATB.2009.02.010.
- [192] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, and R. Ryoo, “MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System,” *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 20, May 2005, doi: 10.1021/ja042601m.
- [193] R. Navarro *et al.*, “Dibenzothiophene hydrodesulfurization on HY-zeolite-supported transition metal sulfide catalysts,” *Fuel Processing Technology*, vol. 61, no. 1–2, pp. 73–88, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0378-3820(99)00031-4.
- [194] F. Bataille *et al.*, “Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 220, no. 1–2, pp. 191–205, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00721-9.
- [195] T. Tang *et al.*, “Design and Synthesis of Metal Sulfide Catalysts Supported on Zeolite Nanofiber Bundles with Unprecedented Hydrodesulfurization Activities,” *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 31, Aug. 2013, doi: 10.1021/ja4043388.
- [196] G. M. Kumaran *et al.*, “Origin of Hydrocracking Functionality in β -Zeolite-Supported Tungsten Catalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 6, Nov. 2006, doi: 10.1021/ef0602527.
- [197] W. Zhou *et al.*, “4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization on Nickel-Modified USY-Supported NiMoS Catalysts: Effects of Modification Method,” *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b01113.
- [198] T. J. Lin, X. Meng, and L. Shi, “Ni-exchanged Y-zeolite: An efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 485, pp. 163–171, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.APCATA.2014.07.036.
- [199] W. Zhou, M. Liu, Q. Zhang, Q. Wei, S. Ding, and Y. Zhou, “Synthesis of NiMo Catalysts Supported on Gallium-Containing Mesoporous Y Zeolites with Different Gallium Contents and Their High Activities in the Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene,” *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 11, Nov. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02705.
- [200] Q. Gao *et al.*, “Synthesis of ZSM-5/KIT-6 with a tunable pore structure and its catalytic application in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and diesel oil,” *RSC Advances*, vol. 8, no. 51, 2018, doi: 10.1039/C8RA05675G.
- [201] Z. Zhao, H. Wu, A. Duan, T. Li, R. Prins, and X. Zhou, “Synthesis of NiMo hydrodesulfurization catalyst supported on a composite of nano-sized ZSM-5 zeolite enwrapped with mesoporous KIT-6 material and its high isomerization selectivity,” *Journal of Catalysis*, vol. 317, pp. 303–317, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.JCAT.2014.07.002.
- [202] X. Wang *et al.*, “Self-Assembly of Hierarchically Porous ZSM-5/SBA-16 with Different Morphologies and Its High Isomerization Performance for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene,” *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 3, Mar. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b04147.
- [203] X. Wang *et al.*, “Optimal Synthesis of Hierarchical Porous Composite ZSM-5/SBA-16 for Ultradeep Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene.

- Part 1: The Influence of Inorganic Salt on the Properties of NiMo Catalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 5, May 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00708.
- [204] F.-J. Chen, Y. Xu, and H.-B. Du, “An Extra-Large-Pore Zeolite with Intersecting 18-, 12-, and 10-Membered Ring Channels,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 36, Sep. 2014, doi: 10.1002/anie.201404608.
- [205] P. st. Petkov, H. A. Aleksandrov, V. Valtchev, and G. N. Vayssilov, “Framework Stability of Heteroatom-Substituted Forms of Extra-Large-Pore Ge-Silicate Molecular Sieves: The Case of ITQ-44,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 13, Jul. 2012, doi: 10.1021/cm300861e.
- [206] V. Guillerme *et al.*, “A Series of Isorecticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal-Organic Frameworks,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 37, Sep. 2012, doi: 10.1002/anie.201204806.
- [207] S. Yuan *et al.*, “Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 37, Sep. 2018, doi: 10.1002/adma.201704303.
- [208] J. Whelan *et al.*, “Cobalt-Molybdenum Single-Layered Nanocatalysts Decorated on Carbon Nanotubes and the Influence of Preparation Conditions on Their Hydrodesulfurization Catalytic Activity,” *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01571.
- [209] U. C. Abubakar, K. R. Alhooshani, S. Adamu, J. al Thagfi, and T. A. Saleh, “The effect of calcination temperature on the activity of hydrodesulfurization catalysts supported on mesoporous activated carbon,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 211, pp. 1567–1575, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.11.177.
- [210] Y. Shu and S. T. Oyama, “Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides,” *Carbon N Y*, vol. 43, no. 7, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.01.036.
- [211] M. Hussain and S.-K. Ihm, “Synthesis, Characterization, and Hydrodesulfurization Activity of New Mesoporous Carbon Supported Transition Metal Sulfide Catalysts,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 2, Jan. 2009, doi: 10.1021/ie801229y.
- [212] Z. Yu, L. E. Fareid, K. Moljord, E. A. Blekkan, J. C. Walmsley, and D. Chen, “Hydrodesulfurization of thiophene on carbon nanofiber supported Co/Ni/Mo catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, no. 3–4, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.05.013.
- [213] J. L. Pinilla, H. Purón, D. Torres, I. Suelves, and M. Millan, “Ni-MoS₂ supported on carbon nanofibers as hydrogenation catalysts: Effect of support functionalisation,” *Carbon N Y*, vol. 81, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.09.092.
- [214] I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, N. Das, A. K. Dalai, and J. Adjaye, “Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 339, no. 2, May 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.01.021.
- [215] H. Farag, D. D. Whitehurst, K. Sakanishi, and I. Mochida, “Carbon versus alumina as a support for Co–Mo catalysts reactivity towards HDS of dibenzothiophenes and diesel fuel,” *Catalysis Today*, vol. 50, no. 1, pp. 9–17, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00476-3.
- [216] K. Xu *et al.*, “Single-walled carbon nanotubes supported Ni–Y as catalyst for ultra-deep hydrodesulfurization of gasoline and diesel,” *Fuel*, vol. 160, pp. 291–296, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.07.105.
- [217] P. Khorami and M. Kalbasi, “Hydrodesulphurisation activity of CoMo catalyst supported on multi wall carbon nanotube: sulphur species study,” *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 6, no. 4, Aug. 2011, doi: 10.1080/17458080.2010.497948.
- [218] Y. Nath Prajapati and N. Verma, “Hydrodesulfurization of Thiophene on Activated Carbon Fiber Supported NiMo Catalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 2, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03407.

- [219] N. Liu, X. Wang, W. Xu, H. Hu, J. Liang, and J. Qiu, "Microwave-assisted synthesis of MoS₂/graphene nanocomposites for efficient hydrodesulfurization," *Fuel*, vol. 119, pp. 163–169, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.FUEL.2013.11.045.
- [220] S. P. Lonkar, V. v. Pillai, and S. M. Alhassan, "Three-Dimensional NiS-MoS₂/Graphene Heterostructured Nanohybrids as High-Performance Hydrodesulfurization Catalysts," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.1021/acsnm.8b00287.
- [221] L. Li *et al.*, "Carbon heterogeneous surface modification on a mesoporous TiO₂-supported catalyst and its enhanced hydrodesulfurization performance," *Chemical Communications*, vol. 48, no. 94, 2012, doi: 10.1039/c2cc36157d.
- [222] C. Zhang, P. Li, X. Liu, T. Liu, Z. Jiang, and C. Li, "Morphology-performance relation of (Co)MoS₂ catalysts in the hydrodesulfurization of FCC gasoline," *Applied Catalysis A: General*, vol. 556, pp. 20–28, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.APCATA.2018.02.026.
- [223] W. Song *et al.*, "Fabrication of 3D Porous Hierarchical NiMoS Flowerlike Architectures for Hydrodesulfurization Applications," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsnm.7b00299.
- [224] R. Prins, "Catalytic hydrodenitrogenation," in *Advances in Catalysis*, vol. 46, 2001. doi: 10.1016/S0360-0564(02)46025-7.
- [225] W. Zhou, Q. Wei, Y. Zhou, M. Liu, S. Ding, and Q. Yang, "Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo sulfide catalysts supported on meso-microporous Y zeolite with different mesopore sizes," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 238, pp. 212–224, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2018.07.042.
- [226] I. Naboulsi *et al.*, "Selective direct desulfurization way (DDS) with CoMoS supported over mesostructured titania for the deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene," *Applied Catalysis A: General*, vol. 563, pp. 91–97, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.APCATA.2018.06.033.
- [227] J. Fan *et al.*, "Hydrodesulfurization Properties of Dibenzothiophene over NiMo Catalysts Supported on Cubic *Fm* $\bar{3}$ *m* Mesoporous Structure and High-Framework Aluminum-Modified AlKIT-5," *Energy & Fuels*, vol. 32, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b02172.
- [228] E. T. C. Vogt, A. Boot, A. J. van Dillen, J. W. Geus, F. J. J. G. Janssen, and F. M. G. van den Kerkhof, "Preparation and performance of a silica-supported V₂O₅ on TiO₂ catalyst for the selective reduction of NO with NH₃," *Journal of Catalysis*, vol. 114, no. 2, pp. 313–320, Dec. 1988, doi: 10.1016/0021-9517(88)90035-8.
- [229] E. I. Ko, J. P. Chen, and J. G. Weissman, "A study of acidic titania/silica mixed oxides and their use as supports for nickel catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 105, no. 2, pp. 511–520, Jun. 1987, doi: 10.1016/0021-9517(87)90078-9.
- [230] Z. Zhang *et al.*, "A simple strategy for the synthesis of Zn-IL-SBA-15 by sol-gel and the application in desulfurization," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 82, no. 3, Jun. 2017, doi: 10.1007/s10971-017-4351-x.
- [231] C. Huck-Iriart, N. J. Morales, M. L. Herrera, and R. J. Candal, "Micro to mesoporous SiO₂xerogels: the effect of acid catalyst type in sol-gel process," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Aug. 2021, doi: 10.1007/s10971-021-05601-2.
- [232] S. Said and Asmaa. A. Abdelrahman, "Atomic layer deposition of MoO₃ on mesoporous γ -Al₂O₃ prepared by sol-gel method as efficient catalyst for oxidative desulfurization of refractory dibenzothiophene compound," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 95, no. 2, Aug. 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05332-w.
- [233] A. Orlovic, "Sinteza i ispitivanje alumosilikatnih aerogelova i kserogelova sa metalnim hloridima kao heterogenih katalizatora za Fridel-Krafts-ove reakcije," Doktorska disertacija, 2001.
- [234] Z. Vít, D. Gulková, L. Kaluža, and M. Boaro, "Effect of catalyst precursor and its pretreatment on the amount of β -Pd hydride phase and HDS activity of Pd-Pt/silica-

- alumina,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 146, pp. 213–220, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.APCATB.2013.02.055.
- [235] M. S. Nikulshina *et al.*, “Molecular approach to prepare mixed MoW alumina supported hydrotreatment catalysts using $H_4SiMo_nW_{12-n}O_{40}$ heteropolyacids,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, no. 21, 2018, doi: 10.1039/C8CY00672E.
- [236] J. Hein, O. Y. Gutiérrez, S. Albersberger, J. Han, A. Jentys, and J. A. Lercher, “Towards Understanding Structure-Activity Relationships of Ni-Mo-W Sulfide Hydrotreating Catalysts,” *ChemCatChem*, vol. 9, no. 4, Feb. 2017, doi: 10.1002/cctc.201601281.
- [237] A. Ishihara, T. Itoh, T. Hino, M. Nomura, P. Qi, and T. Kabe, “Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene,” *Journal of Catalysis*, vol. 140, no. 1, pp. 184–189, Mar. 1993, doi: 10.1006/JCAT.1993.1077.
- [238] E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, and M. Vrinat, “Hydrothermal Syntheses and Catalytic Properties of Dispersed Molybdenum Sulfides,” *Catalysis Letters*, vol. 82, no. 1/2, 2002, doi: 10.1023/A:1020512320773.
- [239] A. Kokliukhin *et al.*, “Study of hydrotreating performance of trimetallic NiMoW/Al₂O₃ catalysts prepared from mixed MoW Keggin heteropolyanions with various Mo/W ratios,” *Journal of Catalysis*, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2021.02.019.
- [240] A. v. Mozhaev, P. A. Nikulshin, A. A. Pimerzin, K. I. Maslakov, and A. A. Pimerzin, “Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate,” *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 80–90, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.CATTOD.2015.11.002.
- [241] P. P. Minaev, P. A. Nikulshin, M. S. Kulikova, A. A. Pimerzin, and V. M. Kogan, “NiWS/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: Effect of Ni/W ratio,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 505, pp. 456–466, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2015.05.012.
- [242] C. Larabi *et al.*, “Bulk Hydrodesulfurization Catalyst Obtained by Mo(CO)₆ Grafting on the Metal–Organic Framework Ni₂(2,5-dihydroxoterephthalate),” *ACS Catalysis*, vol. 2, no. 4, Apr. 2012, doi: 10.1021/cs200530e.
- [243] J. North *et al.*, “Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 508, pp. 16–24, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2015.10.001.
- [244] P. A. Nikulshin, P. P. Minaev, A. v. Mozhaev, K. I. Maslakov, M. S. Kulikova, and A. A. Pimerzin, “Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176–177, pp. 374–384, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.04.011.
- [245] K. ben Tayeb, C. Lamonier, C. Lancelot, M. Fournier, A. Bonduelle-Skrzypczak, and F. Bertoncini, “Increase of the Ni/W Ratio in Heteropolyanions Based NiW Hydrocracking Catalysts with Improved Catalytic Performances,” *Catalysis Letters*, vol. 144, no. 3, Mar. 2014, doi: 10.1007/s10562-013-1173-5.
- [246] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen, “Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, no. 1–4, pp. 548–556, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.APCATB.2005.12.027.
- [247] C. I. Cabello, F. M. Cabrerizo, A. Alvarez, and H. J. Thomas, “Decamolybdodicobaltate(III) heteropolyanion: structural, spectroscopical, thermal and hydrotreating catalytic properties,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 186, no. 1–2, pp. 89–100, Jul. 2002, doi: 10.1016/S1381-1169(02)00043-2.
- [248] P. A. Nikulshin, D. I. Ishutenko, A. A. Mozhaev, K. I. Maslakov, and A. A. Pimerzin, “Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS

- and HYD reactions,” *Journal of Catalysis*, vol. 312, pp. 152–169, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.JCAT.2014.01.014.
- [249] P. A. Nikulshin, A. v. Mozhaev, K. I. Maslakov, A. A. Pimerzin, and V. M. Kogan, “Genesis of HDT catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀HPA and cobalt citrate: Study of their gas and liquid phase sulfidation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 158–159, pp. 161–174, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.APCATB.2014.04.013.
- [250] C. I. Cabello, M. Muñoz, E. Payen, and H. J. Thomas, “Influence of Cobalt Content on the Hydrotreatment Catalytic Activity of CoMo₆/Al₂O₃ Heteropolyoxomolybdate-Based Catalyst,” *Catalysis Letters*, vol. 92, no. 1/2, Jan. 2004, doi: 10.1023/B:CATL.0000011090.71716.6e.
- [251] J. Liang *et al.*, “Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst,” *Catalysis Letters*, vol. 144, no. 10, Oct. 2014, doi: 10.1007/s10562-014-1326-1.
- [252] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, and E. Payen, “New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, no. SUPPL., pp. 33–45, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.APCATA.2007.01.018.
- [253] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen, “Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, no. 1–4, pp. 548–556, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.APCATB.2005.12.027.
- [254] P. A. Nikul’shin, A. v. Mozhaev, A. A. Pimerzin, N. N. Tomina, V. v. Konovalov, and V. M. Kogan, “Cobalt salts of decamolybdodicobaltic acid as precursors of the highly reactive type II CoMoS phase in hydrotreating catalysts,” *Kinetics and Catalysis*, vol. 52, no. 6, Dec. 2011, doi: 10.1134/S0023158411060152.
- [255] V. Costa *et al.*, “A rational interpretation of improved catalytic performances of additive-impregnated dried CoMo hydrotreating catalysts: a combined theoretical and experimental study,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, 2013, doi: 10.1039/C2CY20553J.
- [256] A. v. Mozhaev, P. A. Nikulshin, A. A. Pimerzin, K. I. Maslakov, and A. A. Pimerzin, “Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate,” *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 80–90, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.CATTOD.2015.11.002.
- [257] L. Kaluža, R. Palcheva, A. Spojakina, K. Jiráťová, and G. Tyuliev, “Hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Co, Ni and B modified Al₂O₃ from Anderson heteropolymolybdates,” *Procedia Engineering*, vol. 42, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.480.
- [258] M. Muñoz *et al.*, “Synthesis and spectroscopic ²⁷Al NMR and Raman characterization of new materials based on the assembly of [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ isopolycation and Co–Cr and [AlMo₆O₂₄H₆]³⁻ Anderson heteropolyanions,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 841, no. 1–3, pp. 96–103, Sep. 2007, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2006.11.067.
- [259] J. Liang *et al.*, “Efficient hydrodesulfurization catalysts derived from Strandberg PMoNi polyoxometalates,” *Journal of Catalysis*, vol. 358, pp. 155–167, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.JCAT.2017.11.026.
- [260] P. P. Minaev, P. A. Nikulshin, M. S. Kulikova, A. A. Pimerzin, and V. M. Kogan, “NiWS/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: Effect of Ni/W ratio,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 505, pp. 456–466, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2015.05.012.
- [261] J. Ramírez *et al.*, “HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀,” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 2, Feb. 2012, doi: 10.1021/ef201590g.

- [262] L. Medici and R. Prins, “The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂Hydrotreating Catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 163, no. 1, pp. 38–49, Sep. 1996, doi: 10.1006/JCAT.1996.0303.
- [263] C. E. Santolalla-Vargas, V. A. Suárez Toriello, J. A. de los Reyes, D. K. Cromwell, B. Pawelec, and J. L. G. Fierro, “Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ γ -Al₂O₃ HDS catalysts,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 166, pp. 105–115, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.09.033.
- [264] J. Chen, F. Maugé, J. el Fallah, and L. Oliviero, “IR spectroscopy evidence of MoS₂ morphology change by citric acid addition on MoS₂/Al₂O₃ catalysts – A step forward to differentiate the reactivity of M-edge and S-edge,” *Journal of Catalysis*, vol. 320, no. 1, pp. 170–179, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.JCAT.2014.10.005.
- [265] A. Pimerzin, A. Mozhaev, A. Varakin, K. Maslakov, and P. Nikulshin, “Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 205, pp. 93–103, May 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.12.022.
- [266] L. Medici and R. Prins, “The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂Hydrotreating Catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 163, no. 1, Sep. 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0303.
- [267] S. Sheibani, K. Zare, and S. M. Mousavi Safavi, “The Effects of pH and Chelating Agent on Synthesis and Characterization of Ni Mo/ γ - Alumina Nanocatalyst for Heavy Oil Hydrodesulfurization,” *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 40, no. 1, pp. 21–34, 2021.
- [268] K. Chandra Mouli, K. Soni, A. Dalai, and J. Adjaye, “Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 404, no. 1–2, pp. 21–29, Sep. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2011.07.001.
- [269] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D. S. Su, and X. Bao, “Engineered Complex Emulsion System: Toward Modulating the Pore Length and Morphological Architecture of Mesoporous Silicas,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 51, Dec. 2006, doi: 10.1021/jp065760w.
- [270] M. Mandal and M. Kruk, “Versatile approach to synthesis of 2-D hexagonal ultra-large-pore periodic mesoporous organosilicas,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 35, 2010, doi: 10.1039/c0jm01170c.
- [271] S. Song *et al.*, “Synthesis of mesoporous silica material with ultra-large pore sizes and the HDS performance of dibenzothiophene,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 226, pp. 510–521, May 2016, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2016.01.034.
- [272] X. Zhou *et al.*, “Synthesis of Al-Containing Spherical Mesocellular Silica Foams with Different Pore Sizes and Their Applications as Catalyst Supports for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 13, Jul. 2015, doi: 10.1002/cctc.201500365.
- [273] D. Hu *et al.*, “High-dispersed Ni-Mo-S active phases within hierarchical pore materials by introducing the cationic protective shell during the impregnation process for hydrodesulfurization,” *Fuel*, vol. 263, p. 116701, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.116701.
- [274] D. Gao *et al.*, “Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, pp. 269–284, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2014.10.034.
- [275] S. John, B. Mathew, E. P. Koshy, and C. George, “Green synthesis of hierarchically porous Cu- and Zn-MOFs by the combined action of hydroxy double salt and surfactant: An ultrafast method,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 25, pp. 230–235, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.01.207.
- [276] D. Prokić-Vidojević, S. B. Glišić, J. B. Krstić, and A. M. Orlović, “Aerogel Re/Pd-TiO₂/SiO₂ and Co/Mo-Al₂O₃/SiO₂ catalysts for hydrodesulphurisation of dibenzothiophene

- and 4,6-dimethyldibenzothiophene,” *Catalysis Today*, vol. 378, pp. 10–23, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2020.11.022.
- [277] A. M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, V. la Parola, S. Scirè, and G. Deganello, “Combined effect of noble metals (Pd, Au) and support properties on HDS activity of Co/SiO₂ catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 353, no. 2, pp. 296–304, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.APCATA.2008.11.005.
- [278] S. Badoga, R. v. Sharma, A. K. Dalai, and J. Adjaye, “Synthesis and characterization of mesoporous aluminas with different pore sizes: Application in NiMo supported catalyst for hydrotreating of heavy gas oil,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 489, pp. 86–97, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.APCATA.2014.10.008.
- [279] X. Liu, X. Li, and Z. Yan, “Facile route to prepare bimodal mesoporous γ -Al₂O₃ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 121–122, pp. 50–56, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.APCATB.2012.03.024.
- [280] C. Lesaint, W. R. Glomm, Ø. Borg, S. Eri, E. Rytter, and G. Øye, “Synthesis and characterization of mesoporous alumina with large pore size and their performance in Fischer–Tropsch synthesis,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 351, no. 1, pp. 131–135, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.APCATA.2008.09.008.
- [281] Z. ALOthman, “A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials,” *Materials*, vol. 5, no. 12, Dec. 2012, doi: 10.3390/ma5122874.
- [282] P. R. Aravind, P. Shajesh, P. Mukundan, and K. G. K. Warriar, “Silica–titania aerogel monoliths with large pore volume and surface area by ambient pressure drying,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 52, no. 3, Dec. 2009, doi: 10.1007/s10971-009-2042-y.
- [283] P. J. Davis, C. Jeffrey Brinker, and D. M. Smith, “Pore structure evolution in silica gel during aging/drying I. Temporal and thermal aging,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 142, no. C, pp. 189–196, Jan. 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80025-0.
- [284] L. Hench and D. Ulrich, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. 1984.
- [285] P. R. Aravind, P. Shajesh, P. Mukundan, and K. G. K. Warriar, “Silica–titania aerogel monoliths with large pore volume and surface area by ambient pressure drying,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 52, no. 3, Dec. 2009, doi: 10.1007/s10971-009-2042-y.
- [286] J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabé, “Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel,” *Ceramics International*, vol. 35, no. 8, pp. 3427–3433, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.06.014.
- [287] C. A. García-González, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, and I. Smirnova, “Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 66, pp. 297–306, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.SUPFLU.2012.02.026.
- [288] L. K. Campbell, B. K. Na, and E. I. Ko, “Synthesis and characterization of titania aerogels,” *Chemistry of Materials*, vol. 4, no. 6, Nov. 1992, doi: 10.1021/cm00024a037.
- [289] D. A. Ward and E. I. Ko, “Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels,” *Chemistry of Materials*, vol. 5, no. 7, Jul. 1993, doi: 10.1021/cm00031a014.
- [290] C. Hoang-Van, B. Pommier, R. Harivololona, and P. Pichat, “Alumina-based aerogels as carriers for automotive palladium catalysts,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 145, pp. 250–254, Jan. 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80466-1.
- [291] V. QUASCHNING, J. DEUTSCH, P. DRUSKA, H. NICLAS, and E. KEMNITZ, “Properties of modified zirconia used as friedel-crafts-acylation catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 177, no. 2, pp. 164–174, Jul. 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2098.
- [292] Y. Yi *et al.*, “Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 351, pp. 120–127, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2011.09.024.

- [293] R. Huirache-Acuña, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J. Lara-Romero, G. Berhault, and E. M. Rivera-Muñoz, “Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors,” *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 28–37, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.CATTOD.2014.06.044.
- [294] R. Romero-Rivera *et al.*, “Tungsten disulfide catalysts from tetraalkylammonium thiotungstates by ex situ activation, their properties and HDS activity,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 433–434, pp. 115–121, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.APCATA.2012.05.005.
- [295] L. Romero *et al.*, “MoS₂ catalysts derived from n-methylenediammonium thiomolybdates during HDS of DBT,” *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 66–71, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.CATTOD.2014.03.024.
- [296] Y. Espinoza-Armenta *et al.*, “CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdate-thiotungstate-cobaltate (II) precursors,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 486, pp. 62–68, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.APCATA.2014.08.017.
- [297] K. Guo, Y. Ding, and Z. Yu, “One-step synthesis of ultrafine MoNiS and MoCoS monolayers as high-performance catalysts for hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 239, pp. 433–440, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.APCATB.2018.08.041.
- [298] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, and Y. K. Lee, “Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review,” *Catalysis Today*, vol. 143, no. 1–2, pp. 94–107, May 2009, doi: 10.1016/J.CATTOD.2008.09.019.
- [299] X. Chen, J. Wang, K. Yang, C. Meng, C. T. Williams, and C. Liang, “Structure Investigation and Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Properties of Fe-Substituted Ni–Si Intermetallics,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 52, Dec. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10773.
- [300] S. E. Skrabalak and K. S. Suslick, “On the Possibility of Metal Borides for Hydrodesulfurization,” *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 13, Jun. 2006, doi: 10.1021/cm060341x.
- [301] K. Yang, X. Chen, J. Qi, Z. Bai, L. Zhang, and C. Liang, “A highly efficient and sulfur-tolerant Pd₂Si/CNTs catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophenes,” *Journal of Catalysis*, vol. 369, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2018.11.013.
- [302] M. L. Vrinat, “The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review,” *Applied Catalysis*, vol. 6, no. 2, pp. 137–158, May 1983, doi: 10.1016/0166-9834(83)80260-7.
- [303] G. F. Froment, G. A. Depauw, and V. Vanrysselberghe, “Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, no. 12, pp. 2975–2988, Dec. 1994, doi: 10.1021/ie00036a012.
- [304] S. Gontier and A. Tuel, “Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas,” *Zeolites*, vol. 15, no. 7, Oct. 1995, doi: 10.1016/0144-2449(95)00028-5.
- [305] D. Simic, “Balistički hibridni nanokompozitni materijali ojačani neorganskim fulerenima,” Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2017.
- [306] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J Am Chem Soc*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [307] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [308] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids - Principles, Methodology and Applications*, Academic Press. 1999.
- [309] M. M. Dubinin, “The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces.,” *Chemical Reviews*, vol. 60, no. 2, pp. 235–241, Apr. 1960, doi: 10.1021/cr60204a006.

- [310] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J Am Chem Soc*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, Jan. 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [311] J. Holland, "Adaptation in Natural and Artificial Systems: The University of Michigan," 1975.
- [312] T. A. El-Mihoub, A. A. Hopgood, L. Nolle, and A. Battersby, "Hybrid Genetic Algorithms: A Review," *Engineering Letters*, vol. 13, pp. 124–137, 2006.
- [313] D. M. Mukhopadhyay, M. O. Balitanas, A. Farkhod A, S.-H. Jeon, and D. Bhattacharyya, "Genetic Algorithm: A Tutorial Review," *International Journal of Grid and Distributed Computing*, vol. 2, no. 3, pp. 25–32, 2009.
- [314] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, "Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions," *SIAM Journal on Optimization*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, Jan. 1998, doi: 10.1137/S1052623496303470.
- [315] S. T. Thompson and H. H. Lamb, "Palladium–Rhenium Catalysts for Selective Hydrogenation of Furfural: Evidence for an Optimum Surface Composition," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 11, Nov. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01398.
- [316] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, L. Petrov, and I. Sobrados, "Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica," *Applied Catalysis A: General*, vol. 256, no. 1–2, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00398-3.
- [317] M. Schraml-Marth, K. L. Walther, A. Wokaun, B. E. Handy, and A. Baiker, "Porous silica gels and TiO₂/SiO₂ mixed oxides prepared via the sol-gel process: characterization by spectroscopic techniques," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 143, Jan. 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80557-5.
- [318] X. Gao and I. E. Wachs, "Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties," *Catalysis Today*, vol. 51, no. 2, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00048-6.
- [319] A. Duran, C. Serna, V. Fornes, and J. M. Fernandez Navarro, "Structural considerations about SiO₂ glasses prepared by sol-gel," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 82, no. 1–3, Jun. 1986, doi: 10.1016/0022-3093(86)90112-2.
- [320] Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita, K. Shimada, and Y. Ishihara, "Characterization and Sintering Behavior of Alkoxide-Derived Aluminosilicate Powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, no. 6, Jun. 1989, doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06258.x.
- [321] M. Ocaña, V. Fornés, and C. J. Serna, "A simple procedure for the preparation of spherical oxide particles by hydrolysis of aerosols," *Ceramics International*, vol. 18, no. 2, Jan. 1992, doi: 10.1016/0272-8842(92)90038-F.
- [322] M. Ocana, J. Sanz, T. Gonzalez-Carreno, and C. J. Serna, "Journal Spherical Mullite Particles Prepared by Hydrolysis of Aerosols," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, no. 8, Aug. 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb08336.x.
- [323] Ph. Colomban, "Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering," *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 8, Aug. 1989, doi: 10.1007/BF02385661.
- [324] K. J. D. MACKENZIE, "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite (3Al₂O₃.2SiO₂)," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 2, Feb. 1972, doi: 10.1111/j.1151-2916.1972.tb11211.x.
- [325] X. YING-MEI *et al.*, "PREPARATION OF AMORPHOUS SILICA FROM OIL SHALE RESIDUE AND SURFACE MODIFICATION BY SILANE COUPLING AGENT," *Oil Shale*, vol. 27, no. 1, 2010, doi: 10.3176/oil.2010.1.05.
- [326] Ph. Colomban, "Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering," *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 8, Aug. 1989, doi: 10.1007/BF02385661.

- [327] A. Chithambararaj and A. C. Bose, "Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO₃ nanocrystals of one dimensional structure," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 2, Sep. 2011, doi: 10.3762/bjnano.2.62.
- [328] H. F. Poulsen, J. Neuefeind, H.-B. Neumann, J. R. Schneider, and M. D. Zeidler, "Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 188, no. 1–2, pp. 63–74, Jul. 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00095-X.
- [329] P. Deshmukh, J. Bhatt, D. Peshwe, and S. Pathak, "Determination of Silica Activity Index and XRD, SEM and EDS Studies of Amorphous SiO₂ Extracted from Rice Husk Ash," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 65, no. 1, pp. 63–70, Feb. 2012, doi: 10.1007/s12666-011-0071-z.
- [330] V. la Parola, M. L. Testa, and A. M. Venezia, "Pd and PdAu catalysts supported over 3-MPTES grafted HMS used in the HDS of thiophene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 119–120, pp. 248–255, May 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.03.007.
- [331] D.-W. Lee, M.-H. Jin, Y.-J. Lee, J.-H. Park, C.-B. Lee, and J.-S. Park, "Reducing-Agent-Free Instant Synthesis of Carbon-Supported Pd Catalysts in a Green Leidenfrost Droplet Reactor and Catalytic Activity in Formic Acid Dehydrogenation," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 26474, May 2016, doi: 10.1038/srep26474.
- [332] H. Ijadpanah-Saravy, M. Safari, A. Khodadadi-Darban, and A. Rezaei, "Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater," *Analytical Letters*, vol. 47, no. 10, pp. 1772–1782, Jul. 2014, doi: 10.1080/00032719.2014.880170.
- [333] R. G. Toro, M. Diab, T. de Caro, M. Al-Shemy, A. Adel, and D. Caschera, "Study of the Effect of Titanium Dioxide Hydrosol on the Photocatalytic and Mechanical Properties of Paper Sheets," *Materials*, vol. 13, no. 6, p. 1326, Mar. 2020, doi: 10.3390/ma13061326.
- [334] D. A. Solís-Casados *et al.*, "Catalytic performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization," *Catalysis Today*, vol. 271, pp. 35–44, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.07.046.
- [335] A. Hart, M. Adam, J. P. Robinson, S. P. Rigby, and J. Wood, "Hydrogenation and Dehydrogenation of Tetralin and Naphthalene to Explore Heavy Oil Upgrading Using NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Catalysts Heated with Steel Balls via Induction," *Catalysts*, vol. 10, no. 5, p. 497, May 2020, doi: 10.3390/catal10050497.
- [336] M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, and G. Petrini, "Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite," 1989. doi: 10.1016/S0167-2991(08)60677-1.
- [337] F. Leydier *et al.*, "Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer," *Journal of Catalysis*, vol. 284, no. 2, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.08.015.
- [338] W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, and H. Knözinger, "Enhanced surface acidity in mixed alumina–silicas: a low-temperature FTIR study," *Applied Catalysis A: General*, vol. 196, no. 2, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00474-3.
- [339] P. Putanov, *Uvod u heterogenu katalizu*. 1995.
- [340] S. A. Ali, E. A. S. Bdwi, and M. M. Hossain, "Kinetics of simultaneous HDS of DBT and 4-MDBT/4,6-DMDBT over CoMoP/γ-Al₂O₃ catalysts," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 3, pp. 712–721, Mar. 2018, doi: 10.1002/cjce.22954.
- [341] S. T. Thompson and H. H. Lamb, "Palladium–Rhenium Catalysts for Selective Hydrogenation of Furfural: Evidence for an Optimum Surface Composition," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 11, pp. 7438–7447, Nov. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01398.

PRILOZI

Prilog 1: Lista simbola i skraćenica

Skraćenice

DBT - dibenzotiofen

4,6-DMDBT - 4,6-dimetil dibenzotiofen

BPH - bifenil

CHB – cikloheksil benzen

MBP – metil bifenil

BNT - benzonaftotiofen

MCHB - 3-metil-1-cikloheksilbenzen

DMBP - dimetil bifenil

MCHT - 3,30 -dimetil-1-cikloheksilbenzen ili 3-metil cikloheksil toluen

THDBT – tetrahydro dimetil dibenzotiofen

HHDBT – heksahidro dibenzotiofen

HDS - hidrodosulfurizacija

HDN – hidrodensitracija

HGO - teško gasno ulje

VGO - vakuum gasno ulje

DDS – reakcioni put direktne desulfurizacije

HID - reakcioni put hidrogenovanja

HMS - hexagonalna mezoporozna silika

SBA -Santa Barbara amorfn silika

MCM-41 – “Mobile Composition of Matter” broj 41

CMK – ugljenično mezoporozno molekulasko sito

SCD – metoda sušenja pod natkritičnim uslovima za rastvarač

SC – natkritično sušenje

HPS - visokoporozni saponit

ZSM-5, 15 - mezoporozni zeoliti

CNT – ugljenične nanocevi

SWCNT – ugljenične nanocevi sa jednoslojnim zidom

MWCNT - ugljenične nanocevi sa višeslojnim zidom

ITQ-33, 44 – makroporozni zeolite

MOF – molekulska sita velike specifične površine
POM – polioksometalat
HPA – heteropolianjon
KIT-5, 6 – mezoporožna silikatna molekulska sita
P123, EO₂₀PO₇₀EO₂₀ - triblok kopolimer
CTAB – cetil-3-metil amonijum bromid ili heksadecil trimetil amonijum bromid
S – organski molekul
I – neorgansko jedinjenje
TEOS – tetraetilortosilikat
DDA – dodecil amin
ASB – aluminijum-sec-butoksid
EtOH – etil alkohool
iPrOH – i-propil alkohool
A - aerogel
X - kserogel
MA – aerogel sintetisan sa dodatkom mezitilena
MX – kserogel sintetisan sa dodatkom mezitilena
ICP-OES – optički emisioni spektrometar sa indukovanom spregnutom plazmom
SEM – skenirajući elektronski mikroskop
EDS – spektrometar sa disperzijom energije X-zraka
GA – genetički algoritam
BJH – metoda za određivanje raspodele pora materijala, Barrett-Joyner-Halenda
TPD - temperaturno programirana desorpcija
DFT – direktna Furijeova transformacija

Simboli

C_i – koncentracija jedinjenja u šaržnom reaktoru
k_i – prividna konstanta brzine i-te reakcije
K_i – konstanta ravnoteže adsorpcije i-te komponente
t – vreme reakcije (min)
T – temperature reakcije (K)
σ - aktivni centri katalizatora za hidrogenolizu
τ - aktivni centri katalizatora za hidrogenovanje
S_{BET}- specifična površina uzoraka određena metodom Brunauer, Emmet i Teller
V_{por}- ukupna zapremina pora

V_{meso} - zapremina mezopora
 ρ_{bl} - prividna gustina uzoraka

Indeksi

Gornji

- + - pozitivno naelektrisanje
- - negativno naelektrisanje
- ° - neutralan molekul

Donji

c-kritični parametri

Prilog 2: Lista slika

Slika 1: Organosumporna jedinjenja koja se teško desulfurizuju: 1) dibenzotiofen, 2) 4-metildibenzotiofen, 3) 4,6-dimetildibenzotiofen i 4) benzonaftotiofen.....	7
Slika 2: Šematski prikaz efekta preliivanja vodonika na površini katalizatora u reakciji hidrogenovanja korišćenjem katalizatora sa nosačem: 1) hemijska adsorpcija vodonika na katalizatoru, 2) primarno preliivanja vodonika ka nosaču, 3) i 4) sekundarno preliivanje vodonika ka nosaču potpomognuto mostom između čestice kativnog metala i nosača katalizatora i 5) direktna fizisorpcija vodonika na nosaču.....	11
Slika 3: Raspodela pora kod novog nosača na bazi alumine sa poboljšanim teksturalnim svojstvima i tradicionalno korišćene alumine [135]	15
Slika 4: Promena difuzivnosti ugljen-oksida sa P i T u natkritičnim uslovima [233].....	27
Slika 5: Fiziko-hemijske osobine nadkritičnog CO ₂ [233].....	27
Slika 6: P-T dijagram stanja čiste komponente [233]	28
Slika 7: Fazni dijagram za etanol, tok eksperimenta prikazan crvenom linijom i dijagram promene gustine	36
Slika 8: SEM-EDS snimci različitih delova površine RePd A katalizatora (brojevi 1-7 su brojevi SEM-EDS uzoraka koji odgovaraju broju uzorka u Tabeli 4).....	42
Slika 9: SEM slike RePd katalizatora: a) RePd A, b) RePd X, c) RePd MA i d) RePd MX ..	45
Slika 10: SEM-EDS analiza Ti-HMS nosača: a) raspodela Ti, Si i O, b) mas.% Ti, Si i O u analiziranoj oblasti, i c) SEM slike Ti-HMS nosača.....	47
Slika 11a: SEM-EDS analiza CoMo 11 katalizatora	48
Slika 12: FTIR spaktri ispitivanih katalizatora i Ti-HMS nosača: a) RePd A, RePd X, RePd MA i RePd MX; b) Ti-HMS A, Ti-HMS X, Ti-HMS MA i Ti-HMS MX: i c) CoMo 11, CoMo 31 i komercijalnog CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ katalizatora	52
Slika 13: XRD snimci: a) - RePd katalizatori: (a) RePd A, (b) RePd X, (c) RePd MA i (d) RePd MX; b) – Ti-HMS nosači: (a) Ti-HMS A, (b) Ti-HMS X, (c) Ti-HMS MA i (d) Ti-HMS MX; i c) – CoMo katalizatori: (a) CoMo com, (b) CoMo 11 i (c) CoMo 31	54
Slika 14: Adsorpciono-desorpcione izoterme azota snimljene na 77 K: a) RePd A i X, b) RePd MA i MX, c) Ti-HMS A, X, MA i MX, d) CoMo 11 , CoMo 31 i komercijalni CoMo katalizator	57
Slika 15: Raspodela pora u mezoporoznoj oblasti dobijena fizisorpcijom N ₂ : a) RePd A, X, MA i MX, b) Ti-HMS A, X, MA i MX, i c) CoMo 11, CoMo 31 i komercijalni CoMo katalizator	60
Slika 16: PSD krive Ti-HMS nosača dobijene živinom porozimetrijom: a) Ti-HMS A, b) TiHMS MA, c) Ti-HMS X i d) Ti-HMS MX	62

Slika 17: Hidrodesulfurizacija a) DBT i b) 4,6-DMDBT korišćenjem ispitivanih katalizatora prikazana kao konverzija u funkciji vremena u šaržnom reaktoru sa mešanjem.....	64
Slika 18: Reakciona šema HDS DBT i 4,6-DMDT na σ i τ aktivnim centrima.....	67
Slika 19: Eksperimentalni rezultati i rezultati modela za desulfurizaciju DBT i 4,6-DMDBT sa a) RePd A i b) RePd MA katalizatorima.....	79
Slika 20: Hidrodesulfurizacija a) DBT i b) 4,6-DMDBT, sa ispitivanim katalizatorima prikazana kao konverzija u funkciji vremena za šaržni reactor	80
Slika 21: Selektivnost katalizatora prema a) CHB izražena kao $CHB/(CHB+BP)$ i b) MCHT izražena kao $MCHT/(MCHT+DMBPH)$ u HDS DBT i 4,6-DMDBT kod ispitivanih katalizatora	82

Prilog 3: Lista tabela

Tabela 1: Kritični parametri nekih fluida.....	26
Tabela 2: Ispitivani HDS katalizatori i oznake istih korišćene u tekstu	33
Tabela 3: Sadržaj Re, Pd, Ti, Co i Mo u katalizatorima i nosačima određen tehnikom ICP-OES	40
Tabela 4 : SEM-EDS analiza RePd A katalizatora.....	43
Tabela 5: SEM-EDS mapiranje za RePd katalizatore izrađeno kao minimalna, srednja i maksimalna koncentracija Ti, Re i Pd, i odnos Pd/Re.....	44
Tabela 6: Teksturalne karakteristike ispitivanih katalizatora i nosača dobijene iz podataka adsorpciono-desorpcionih izoterma snimljenih na 77 K.....	55
Tabela 7: Selektivnost ka CHB izražena kod odnos CHB/(CHB+BP) u hidrodessulfurizaciji DBT za sintetisane RePd katalizatore i CoMo katalizatore	65
Tabela 8 : Eksperimentalni rezultati profila koncentracija reaktanata i proizvoda tokom vremena reakcije za a) RePd A katalizator i b) RePd MA katalizator	75
Tabela 9: Vrednosti kinetičkih parametara modela dobijenih optimizacijom i poređenje sa istim konstantama dobijenim od strane Froment-a za Co/Mo katalizatore [50–52, 340].....	77

Biografija

Dragana T. Prokić Vidojević je rođena 29.06.1979. godine u Gornjem Milanovcu, gde je završila osnovnu školu “Momčilo Nastasijević”, pa gimnaziju “Takovski ustanak”. Osnovne akademske studije upisala je školske 1998/1999. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Na istom fakultetu je diplomirala u septembru 2004. godine na smeru Hemijsko inženjerstvo, odbranom diplomskog rada na temu “Određivanje projektnih parametara reaktora sa simuliranim pokretnim pakovanim slojem” sa prosečnom ocenom 9,28.

Po završetku osnovnih studija, radila je u firmi “Posuđe Metalac”, Gornji Milanovac, u službi Tehnologije emajliranja, do 2011. godine. Od juna 2012. godine zaposlena je na Vojnotehničkom institutu u Beogradu, u okviru Ministarstva odbrane, u Laboratoriji za ispitivanje goriva i maziva. Angažovana je na poslovima ispitivanja kvaliteta naftnih derivata, a od 2019. godine obavlja dužnost načelnika laboratorije. Dragana Prokić Vidojević se tokom vršenja dužnosti u Vojnotehničkom institutu bavila i istraživanjem u okviru istraživačkog zadatka Laboratorije za goriva i maziva. Bavila se razvojem katalizatora za preradu težih frakcija nafte, iz čega su proizašla dva tehnička izveštaja i radovi publikovani u naučnoistraživačkim časopisima i na konferencijama.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Vojne akademije, kandidatkinja je 2017. godine izabrana za asistenta za užu naučnu oblast „Opasne materije“, gde je angažovana u nastavi u okviru predmeta „Obnovljivi izvori energije“. Odlukom Nastavno-naučnog veća Vojnotehničkog instituta 2020. godine je izabrana u zvanje istraživač pripravnik. Početkom školske 2013/2014. započinje školovanje na doktorskim studijama, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Član je radne grupe za standarde KS B028-2 u okviru Instituta za standardizaciju Srbije i Srpskog hemijskog društva.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Dragana T. Prokić Vidojević

Broj indeksa: 4015/2013

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

„Sinteza, karakterizacija i ispitivanje renijum/paladijum aerogel i kserogel katalizatora za reakcije desulfurizacije dibenzotiofena i supstituisanog 4,6-dimetildibenzotiofena u prisustvu vodonika “

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora:

U Beogradu, _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Dragana T. Prokić Vidojević

Broj indeksa: 4015/2013

Studijski program: Hemijsko inženjerstvo

Naslov rada: „Sinteza, karakterizacija i ispitivanje renijum/paladijum aerogel i kserogel katalizatora za reakcije desulfurizacije dibenzotiofena i supstituisanog 4,6-dimetildibenzotiofena u prisustvu vodonika “

Mentor: docent dr Sandra Glišić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjenja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

„Sinteza, karakterizacija i ispitivanje renijum/paladijum aerogel i kserogel katalizatora za reakcije desulfurizacije dibenzotiofena i supstituisanog 4,6-dimetildibenzotiofena u prisustvu vodonika “

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu I dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
- ③ 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC—SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

Potpis autora:

U Beogradu, _____

Sinteza, karakterizacija i ispitivanje renijum/...

By: Dragana Prokić Vidojević

40,715 words - 214 matches - 75 sources

Similarity Index

11%

Mode: Summary Report ▼

sources:

As of: Jun 4, 2022 9:47:21 AM

869 words / 3% - Crossref

[Dragana Prokić-Vidojević, Sandra B. Glišić, Jugoslav B. Krstić, Aleksandar M. Orlović. "Aerogel Re/Pd-TiO₂/SiO₂ and Co/Mo-Al₂O₃/SiO₂ catalysts for hydrodesulphurisation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", Catalysis Today, 2020](#)

266 words / 1% - Internet from 02-Nov-2009 12:00AM www.weco.com

180 words / 1% - Internet from 13-May-2022 12:00AM cer.ihtm.bg.ac.rs

182 words / 1% - ProQuest

[Abeyasinghe, Don Thelma. "The Role of Protein Dynamics on Structure and Function of Thymidylate Synthase.", The University of Iowa, 2019](#)

175 words / 1% - ProQuest

[Cushing, Scott K.. "Plasmonic Enhancement Mechanisms in Solar Energy Harvesting.", West Virginia University,](#)

18 words / < 1% match - Internet

[Marinović, Sanja. "Application of new polymer-clay nanocomposite materials in purification of water containing phenol derivatives.", Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, 2015](#)

99 words / < 1% match - Internet from 30-Nov-2018 12:00AM nardus.mpn.gov.rs

23 words / < 1% match - Internet

[Marinković, Dalibor. "Sinteza, karakterizacija i primena katalizatora CaO/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ u metanolizi suncokretovog ulja", Универзитет у Нишу, Технолошки факултет, Лесковац, 2016](#)

17 words / < 1% match - Internet from 06-Nov-2017 12:00AM nardus.mpn.gov.rs

8 words / < 1% match - Internet from 11-Jul-2020 12:00AM nardus.mpn.gov.rs

137 words / < 1% match - Internet from 27-Apr-2014 12:00AM

herobrine.ru

119 words / < 1% match - Internet from 08-Feb-2021 12:00AM repository.icesi.edu.co

52 words / < 1% match - Internet

[StameniĆ, Marko D.. "Swelling of plant material under the influence of supercritical carbon dioxide – mathematical modelling and optimization of the process of supercritical fluid extraction", 'National Library of Serbia', 2010](#)

18 words / < 1% match - Internet

[Trifković, Kata. "Chitosan-based hydrogels for controlled release of polyphenols", Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, 2017](#)

13 words / < 1% match - Internet

[Prlainović, Nevena Ž.. "The Study of the Enzymatic Synthesis Mechanism of 4,6-Disubstituted 3-cyano-2-pyridones", 'National Library of Serbia', 2013](#)

9 words / < 1% match - Internet

[Lučić-Škorić, Marija Lj.. "Removal of textile dyes from water by photocatalytic degradation in the presence of titanium dioxide nanoparticles immobilized onto chitosan and alginate based hydrogels.", Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, 2016](#)

9 words / < 1% match - Internet

[Bulatović, Mirna. "Evaluation of antitumor activity of 6-\(triphenylstannyl\)hexan-1-ol loaded in SBA15 mesoporous nanostructured material in the mouse model of melanoma in vitro and in vivo", Belgrade: University of Belgrade, Faculty of Biology, 2015](#)

78 words / < 1% match - Internet from 24-Mar-2015 12:00AM alfa.tf.ni.ac.rs

66 words / < 1% match - Internet mooland.org

25 words / < 1% match - Internet

[Krstić, Jugoslav. "Nickel based catalyst on silica support for hydrogenation of vegetable oils synthesis, characterization and catalytic properties", Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију, 2016](#)

19 words / < 1% match - Internet from 22-Oct-2020 12:00AM fedorabg.bg.ac.rs

8 words / < 1% match - Internet from 01-Mar-2020 12:00AM fedorabg.bg.ac.rs

8 words / < 1% match - Internet

[Šekuljica, Nataša Ž.. "Enzymatic decolorization of anthraquinone dyes from wastewaters", Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, 2016](#)

52 words / < 1% match - Internet from 09-Nov-2020 12:00AM ejurnal.its.ac.id

18 words / < 1% match - Internet

[Minović-Arsić, Tamara. "Synthesis and characterization of carbon cryogel and carbon cryogel/ceria composite for application in arsenic adsorption from water solutions", Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, 2019](#)

14 words / < 1% match - Internet

[Vunduk, Jovana Đ.. "Chemical characterization and biological properties of polysaccharide extracts of fungi Fomes fomentarius, Auricularia auricula-judae and Sparassis crispa.", Универзитет у Београду, Пољопривредни факултет, 2017](#)

12 words / < 1% match - Internet

[Pajnik, Jelena M.. "Application of supercritical carbon dioxide in fabrication of materials with repellent properties based on pyrethrins", Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, 201¹](#)

8 words / < 1% match - Internet

[Milićević, Bojana R.. "Modification of structural, morphological and optical properties of anatase TiO₂ nanoparticles doped with trivalent rare-earth ions.", Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију, 2017](#)

51 words / < 1% match - Internet from 21-May-2019 12:00AM epdf.tips

¹ words / < 1% match - Internet from 25-Mar-2020 12:00AM www.tandfonline.com

51 words / < 1% match - Internet from 20-May-2014 12:00AM tastyspleen.net

51 words / < 1% match - Internet from 04-Apr-2015 12:00AM www.diva-portal.org

48 words / < 1% match - Internet from 19-Feb-2022 12:00AM pastel.archives-ouvertes.fr

26 words / < 1% match - Crossref
[Abdulkadir Tanimu, Khalid Alhooshani. "Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis", Energy & Fuels, 2019](#)

9 words / < 1% match - Crossref
[Abdulkadir Tanimu, Khalid Alhooshani. "Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis", Energy & Fuels, 2019](#)

27 words / < 1% match - Internet from 12-Oct-2020 12:00AM www.tandfonline.com

29 words / < 1% match - Internet from 29-Jul-2020 12:00AM www.fhwa.dot.gov

29 words / < 1% match - Internet from 17-Feb-2015 12:00AM www.gotofnet.com

26 words / < 1% match - ProQuest
[Gershuny, Victoria . "Mathematical Models of the Role of the Immune System in FOLFOX Therapy for Colorectal Adenocarcinoma.", The University of Arizona, 2020](#)

21 words / < 1% match - Internet from 16-Mar-2022 12:00AM as5387.http.sasm3.net

20 words / < 1% match - Internet from 02-Dec-2020 12:00AM repozitorij.gradst.unist.hr

18 words / < 1% match - Crossref
[Deukhun Kim, Heejin Kim, Jin Kwak. "Secure Sharing Scheme of Sensitive Data in the Precision Medicine System", Computers, Materials & Continua, 2020](#)

18 words / < 1% match - Crossref Posted Content

[Sam R.J. Hoare, Paul H. Tewson, Anne Marie Quinn, Thomas E. Hughes, Lloyd J. Bridge.](#)
["Analyzing kinetic signaling data for G-protein-coupled receptors", Cold Spring Harbor Laboratory, 2020](#)

16 words / < 1% match - ProQuest

[Finaur, Nina. "Fotolitiaka i fotokatalitiaka razgradnja odabranih psihoaktivnih komponenata lekova u vodenoj sredini.", University of Novi Sad \(Serbia\), 2020](#)

16 words / < 1% match - Internet from 12-Nov-2020 12:00AM [eur-lex.europa.eu](#)

15 words / < 1% match - Crossref

[Al-Rashidy, Ahmad H., Syed A. Ali, Shakeel Ahmed, Shaikh A. Razzak, and Mohammad M. Hossain. "Phenomenological kinetics modeling of simultaneous HDS of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophene over CoMoP/Al₂O₃ catalysts", Chemical Engineering Research and Design, 2015.](#)

8 words / < 1% match - Internet from 23-Dec-2021 12:00AM [ec.europa.eu](#)

7 words / < 1% match - Internet from 08-Dec-2020 12:00AM [ec.europa.eu](#)

15 words / < 1% match - Internet from 23-Dec-2007 12:00AM [www.freeusp.org](#)

15 words / < 1% match - Internet from 04-Feb-2010 12:00AM [www.star.le.ac.uk](#)

14 words / < 1% match - Internet from 19-Jul-2010 12:00AM [museumsnett.no](#)

12 words / < 1% match - ProQuest

[Balogun, Sunday Julius. "Static Optimization of Fuel Cell Plug-In Hybrid Electric Vehicle.", Northern Illinois University, 201²](#)

12 words / < 1% match - Internet from 05-Aug-2013 12:00AM [pl.wikipedia.org](#)

12 words / < 1% match - Internet from 16-Oct-2021 12:00AM [repositorio.ufmg.br](#)

² words / < 1% match - Internet from 10-Dec-2015 12:00AM [www.irmbor.co.rs](#)

11 words / < 1% match - Internet from 23-Mar-2019 12:00AM dk.upce.cz

10 words / < 1% match - ProQuest

Castaneda-Lopez, Luis Carlos. "Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil/diesel", Proquest, 20111109

10 words / < 1% match - ProQuest

[Liebman, Caleb Nathaniel. "Modulation of Physiologic Responses of Insulin Secreting Cells Using Electrical and Photostimulation", The University of Texas at Arlington, 2020](#)

10 words / < 1% match - Internet from 08-Sep-2021 12:00AM www.jpsr.pharmainfo.in

9 words / < 1% match - ProQuest

[Huayta Zapata, Katia Paola. "Analisis de la competencia que enfrentan las instituciones micro nancieras peruanas y el impacto sobre su estabilidad nanciera.", Pontificia Universidad Catolica del Peru - CENTRUM Catolica \(Peru\), 2020](#)

9 words / < 1% match - Internet from 19-Feb-2019 12:00AM baadalsg.in.ibnet.ac.in

9 words / < 1% match - Internet from 15-Jan-2022 12:00AM scindeks.ceon.rs

9 words / < 1% match - Internet from 29-Oct-2019 12:00AM tel.archives-ouvertes.fr

9 words / < 1% match - Internet from 10-May-2014 12:00AM www.oddballswar.com

8 words / < 1% match - ProQuest

[Hadnadev-Kostic, Milica. "Strukturna i fotokataliticka svojstva sistema na bazi modi kovanih slojevitih hidroksida i oksida titana", University of Novi Sad \(Serbia\), 2020](#)

8 words / < 1% match - Crossref

[Stanislaus, A.. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel \(ULSD\) production", Catalysis Today, 20100719](#)

8 words / < 1% match - Crossref

Xiantao Niu, Weixia Zhou, Yuanyuan Han, Yongjun Liu. "Controllable Synthesis of Defect-Rich CoMoS Catalysts with Different Morphologies for the Ultradeep Hydrodesulfurization of 4,3-Dimethyldibenzothiophene", Langmuir, 2021

8 words / < 1% match - Internet from 04-Dec-2020 12:00AM journal.hep.com.cn

8 words / < 1% match - Internet from 06-Oct-2020 12:00AM konf.x-pdf.ru

8 words / < 1% match - Internet from 19-Oct-2021 12:00AM pubs.acs.org

8 words / < 1% match - Internet from 22-Jan-2019 12:00AM
www.house.leg.state.mn.us

7 words / < 1% match - ProQuest
[Francuski, Bojana M.. "Elektrostaticka svojstva atoma sumpora u derivatima tiosemikarbazida.", University of Novi Sad \(Serbia\), 2020](#)

7 words / < 1% match - ProQuest
[Gomez Garcia Alvestegui, Daniel. "Scattering Analysis and Ultra-Wideband Radar for High-Throughput Phenotyping of Wheat Canopies.", University of Kansas, 2019](#)

6 words / < 1% match - ProQuest
[Janik, Raymond G.. "Versatile and Dynamic Incentive-Based Wellness Program.", Illinois Institute of Technology, 2020](#)

paper text:

³ words / < 1% match - Internet from 25-Nov-2020 12:00AM idoc.pub

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма *iThenticate* којим је извршена провера оригиналности докторске „Синтеза, карактеризација и испитивање ренијум/паладијум аерогел и ксерогел катализатора за реакције десулфуризације дибензотиофена и супституисаног 4,6-диметилдибензотиофена у присуству водоника“, аутора Драгане Т. Прокић Видојевић, констатујем да утврђено подударање текста износи 11 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, односно општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

20.06.2022. године

Ментор

.....

др Сандра Глишић, доцент
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет