

## مقایسه عملکرد کاتالیست‌های آلی-فلزی مراکز نیکل و مولیبدن در تبدیل مازوت

مرجان رضویان<sup>1</sup>، شهره فاطمی<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> فارغ‌التحصیل مقطع دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

<sup>2</sup> استاد، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت: 1400/01/17 پذیرش: 1400/06/03

### چکیده

تبدیل باقی‌مانده‌های سنگین نفتی همچون مازوت به دلیل کاهش مصرف داخلی و صادرات در پی سخت‌گیرانه‌تر شدن ملاحظات زیست‌محیطی از ارزش بالائی برخوردار است. در این راستا، تبدیل کاتالیستی مازوت در حضور کاتالیست‌های نیکل و مولیبدن بر پایه ساختار آلی-فلزی روی-آزولات 6 (MAF-6) بررسی می‌شود. MAF-6 به دلیل سطح بالا، اسیدیته معتدل و ساختار منعطف نسبت به پایه‌های صنعتی همچون آلومینا و همچنین آب‌گریزی شدید به‌عنوان بستر پخش فاز فعال فلزی در محیط نفت سنگین انتخاب گردید. جای‌گیری فلزات درون پایه به روش درجا انجام و اثر 0/7% وزنی از کاتالیست بر کمیت و کیفیت محصول مطلوب (مایع) بررسی گردید. در مقایسه با فرایند ارتقاء غیر کاتالیستی، محصولات مایع تولیدی در حضور ساختارهای آلی-فلزی حاوی نیکل و مولیبدن به ترتیب با 52% و 37/5% افت ویسکوزیته بیشتر، 3% و 11/4% آسفالتن‌زدائی بیشتر، افزایش محتوای برش‌های سوختی از 67/6% تا 73/5% و 70/5% کاهش بیشتر در آروماتیسیته همراه بوده‌اند.

**کلمات کلیدی:** ارتقاء کاتالیستی نفت سنگین، مازوت، روی-آزولات 6 (MAF-6)، کاتالیست فلزنشانی شده، نیکل/مولیبدن

\* shfatemi@ut.ac.ir

## 1- مقدمه

با توسعه صنعتی جوامع، تقاضای نفت به‌عنوان منبع اصلی تأمین انرژی تا سال 2040 به 111 میلیون بشکه در روز خواهد رسید که 23% بیش‌تر از میزان کنونی است [1]. با این روند رو به رشد تقاضا در برابر منابع نفت سبک رو به کاهش، توجه به سمت ذخایر نفت سنگین و باقی‌مانده‌های سنگین پالایشگاهی معطوف شده است [2-3]؛ اما به دلیل پیچیدگی‌های ترکیبی، محتوای بالای ناخالصی‌ها مانند گوگرد و خواص نامطلوب جریانی مثل ویسکوزیته بالا استخراج، پالایش و انتقال این منابع با پیچیدگی‌های زیادی همراه است؛ بنابراین لازم است تا خواص نفت سنگین تا حد مطلوب برای انتقال در خطوط لوله (ارتقای جزئی) یا تولید سوخت سبک (ارتقای کلی) بهبود پیدا کند. تا به حال مجموعه‌ای از فناوری‌های شکست حرارتی<sup>1</sup> برای ارتقای نفت سنگین مطرح شده‌اند [4]. در برخی از این روش‌ها از افزودنی کاتالیست نیز بهره گرفته شده تا با کاهش سد انرژی فرایندهای درگیر در ارتقاء مانند هیدروژناسیون و هتروآتم‌زدائی، تبدیل نفت سنگین تشدید شده و ویسکوزیته به‌صورت بازگشت‌ناپذیر کاهش پیدا کند؛ بنابراین در سالیان گذشته عملکرد انواع کاتالیست به‌صورت فلزنشانی شده بر روی پایه و یا نمک فلزی با ماهیت‌های متفاوت آبدوست، چربی‌دوست و دوخصلتی<sup>2</sup> در فرایند ارتقای نفت سنگین بررسی شده‌اند [5].

بیش‌تر مطالعات بر روی کاتالیست متداول فرایندهای تصفیه هیدروژنی<sup>3</sup> یعنی کاتالیست مولیبدن دی‌سولفید نشاندهنده شده بر روی پایه آلومینا ( $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) صورت گرفته است؛ اما به دلیل برقراری برهم‌کنش قوی بین پایه و فاز فعال فلزی و در نتیجه نیاز به دمای بالا برای فعال‌سازی فاز فلزی، تلاش‌هایی در جهت اصلاح خواص ساختاری آلومینا و یا جایگزینی آن با پایه‌های متخلخل دیگر برای بهبود عملکرد فرایند ارتقای کاتالیستی انجام شده است [9 و 6]. نوع پایه بر مورفولوژی، اندازه و جهت‌گیری فضایی نانوذرات فاز فعال فلزی و به عبارتی فعالیت کاتالیست اثر دارد. محققین همچنان به دنبال پایه مناسب با تخلخل و سطح بالا و قابلیت پخش مناسب در فاز نفتی هستند تا با پخش بالای گروه‌های اسیدی-فلزی در محیط واکنش، واکنش‌های دخیل در فرایند ارتقا بهبود پیدا کنند.

به‌عنوان یک مجموعه جدید از مواد کریستالی، چارچوب‌های آلی-فلزی<sup>4</sup> در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [10]. ساختارهای آلی-فلزی از خوشه‌های فلزی (کاتیون‌های فلزی مانند روی و کبالت) تشکیل شده‌اند که به‌وسیله لیگاند به‌صورت تکرار شونده به یکدیگر اتصال پیدا می‌کنند. این ساختارها با چارچوب‌های انعطاف‌پذیر و نانوفضا‌های مشخص برای محصور کردن فضایی<sup>5</sup> یا شیمیایی ترکیبات و همچنین با دارا بودن گروه‌های عاملی می‌توانند عملکرد کاتالیزوری قابل توجهی از خود ارائه دهند. چارچوب‌های آزولات-فلز<sup>6</sup> زیرمجموعه‌ای از این خانواده وسیع با ساختارهایی شبیه به زئولیت‌ها هستند که از مراکز فلزی (غالباً روی) متصل به لیگاندهای آلی مشتق شده از ایمیدازول تشکیل شده‌اند [11]. با توجه به ویژگی‌های مشترک ساختارهای فلز-آزولات با زئولیت‌ها و با در نظر داشتن مزایای آن‌ها شامل سطح و تخلخل بالاتر، قفسه‌های بزرگ‌تر، شبکه ساختاری منعطف‌تر و اسیدیته معتدل‌تر، این ساختارها خصوصاً MAF-4 که بیش‌تر با نام ZIF-8 شناخته می‌شود در سال‌های اخیر به‌عنوان کاتالیست در

<sup>1</sup> Cracking

<sup>2</sup> amphiphilic nature

<sup>3</sup> Hydroprocessing

<sup>4</sup> Metal-organic frameworks (MOFs)

<sup>5</sup> Stereo/chemical confinement

<sup>6</sup> Metal-azolate frameworks (MAFs)

بسیاری از واکنش‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند [12-13]. لازم به ذکر است که انعطاف ساختار به دلیل باز و بسته شدن دهانه حفرات در اثر چرخش لیگاند به دلیل اعمال فشار و یا ورود موکول‌های مهمان اتفاق می‌افتد و باعث می‌شود تا قابلیت نفوذ در محدوده بالاتری از اندازه اسمی دهانه حفرات اتفاق بیفتد [14]؛ اما ZIF-8 با دهانه‌های کوچک 3/4 آنگسترومی کاندید مناسبی برای تبدیل مولکول‌های حجیم نیست. MAF-6 عضو دیگر این مجموعه با قفسه‌های درشت‌تر با اندازه 1/84 نانومتر، دهانه‌های ورودی 7/6 آنگستروم و همچنین با خاصیت آب‌گریزی بالاتر نسبت به ZIF-8 گزینه مناسب‌تری برای فرایندهای ماکرومولکولی به حساب می‌آید [15-16].

بر اساس توضیحات فوق، در این پژوهش از MAF-6 به‌عنوان بستر پخش ذرات فعال فلزی در ارتقاء نفت کوره باقی‌مانده سنگین (مازوت) استفاده می‌گردد. انتخاب مازوت به‌عنوان خوراک سنگین نفتی به دلیل انباشت قابل توجه آن در کشور در پی کاهش صادرات و مصرف داخلی آن به علت سخت‌گیرانه‌تر شدن ملاحظات زیست‌محیطی در خصوص مقدار گوگرد انجام شد. تبدیل این نوع از باقی‌مانده پالایشگاهی به ترکیبات سوختی سبک با ارزش‌افزوده همراه بوده و از اهمیت بالایی برخوردار است. نتایج حاصل از این پژوهش برای منابع نفت سنگین ایران که دارای درجه API مشابه با مازوت در محدوده 14-22 هستند نیز قابل انطباق و ارزشمند است. نیکل و مولیبدن (فاز فعال متداول برای فرایندهای تصفیه هیدروژنی<sup>7</sup>) انتخاب شدند تا در چارچوب MAF-6 پراکنده شوند و برای تبدیل کاتالیزوری مازوت مورد بررسی قرار گیرند. وارد سازی مستقیم نمک چنین فلزاتی به محیط نفتی به دلیل ماهیت آب‌دوست آن‌ها منجر به پخش نامناسب و تجمع ذرات در کنار هم و در نتیجه کاهش عملکرد کاتالیست می‌شود؛ اما استفاده از ساختاری مانند MAF-6 با سطح بالا و ماهیت آب‌گریز به‌عنوان پایه کاتالیستی، امکان پخش تعداد بیش‌تری از مکان‌های فعال با سطح انرژی بالا را برای تقویت فرایندهای شکست و انتقال هیدروژن فراهم می‌کند. ماهیت فیزیکی کاتالیست تأثیر زیادی بر درجه پراکندگی فاز فعال در محیط نفت سنگین دارد. همچنین سنتز این چارچوب آلی-فلزی و جاگذاری عوامل فعال فلزی در درون ساختار در شرایط اتاق در یک مرحله قابل انجام بوده در حالی که این موضوع برای ساختارهای زئولیتی و آلومینا (پایه‌های متداول صنعتی) ممکن نیست و عموماً به روش‌های حرارتی و زمان‌بر برای تولید ساختارهای فلزنشانی شده نیاز است. تا به حال گروه دیگری گزارشی در مورد استفاده از هرگونه ساختار آلی-فلزی به‌صورت عامل‌دار فلزی و غیرعامل‌دار در ارتقاء کاتالیستی نفت سنگین ارائه نکرده است.

## 2- فعالیت‌های آزمایشگاهی

مشخصات مازوت 280 به‌عنوان خوراک نفت سنگین و مواد استفاده شده در این پژوهش در جدول 1 ارائه شده‌اند. سیستم آزمایشگاهی به کار برده شده در شکل 1 و روش‌های استفاده شده برای مشخصه‌یابی محصولات مایع و جامد حاصل از ارتقای کاتالیستی در شکل 2 نمایش داده شده است. در متن از کاتالیست فلزنشانی شده توسط مولیبدن با عبارت PMA/MAF-6 و کاتالیست فلزنشانی شده با نیکل با عبارت NC/MAF-6 نام برده شده است.

<sup>7</sup> hydrotreating

### جدول 1- مشخصات فیزیکی-شیمیائی مازوت

پارامتر	مقدار
ویسکوزیته ( $^8\text{cSt}$ )	12640
دانسیته ( $\text{g/cm}^3$ ) <sup>1</sup>	0/9681
API <sup>2</sup>	14/5
محتوای آسفالتن (%) <sup>3</sup>	10/5
محتوای آب (%)	$\leq 0/5$
برش‌ها	درصد وزنی
سبک <sup>4</sup>	2/7
میانی <sup>5</sup>	47/9
مایع سنگین <sup>6</sup>	26/1
محتوای فلزات سنگین <sup>7</sup>	ppm
نیکل	35
وانادیوم	149

<sup>1</sup> اندازه‌گیری شده بر اساس استاندارد ASTM D5002 در دمای  $15/6^\circ\text{C}$

<sup>2</sup> محاسبه شده به کمک چگالی نسبی بر اساس فرمول  $\text{API}=141.5/\text{SG}-131.5$

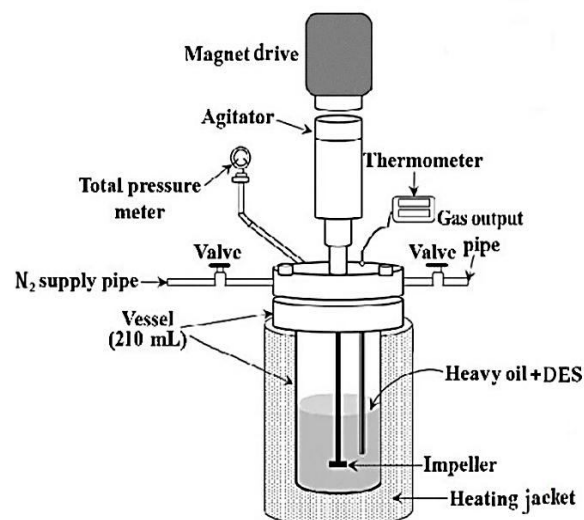
<sup>3</sup> میزان متوسط آسفالتن اندازه‌گیری شده در چهار مرتبه تکرار بر اساس استاندارد ASTM D3279

<sup>4</sup> نفتای سبک و بنزین با نقطه جوش کمتر از  $150^\circ\text{C}$

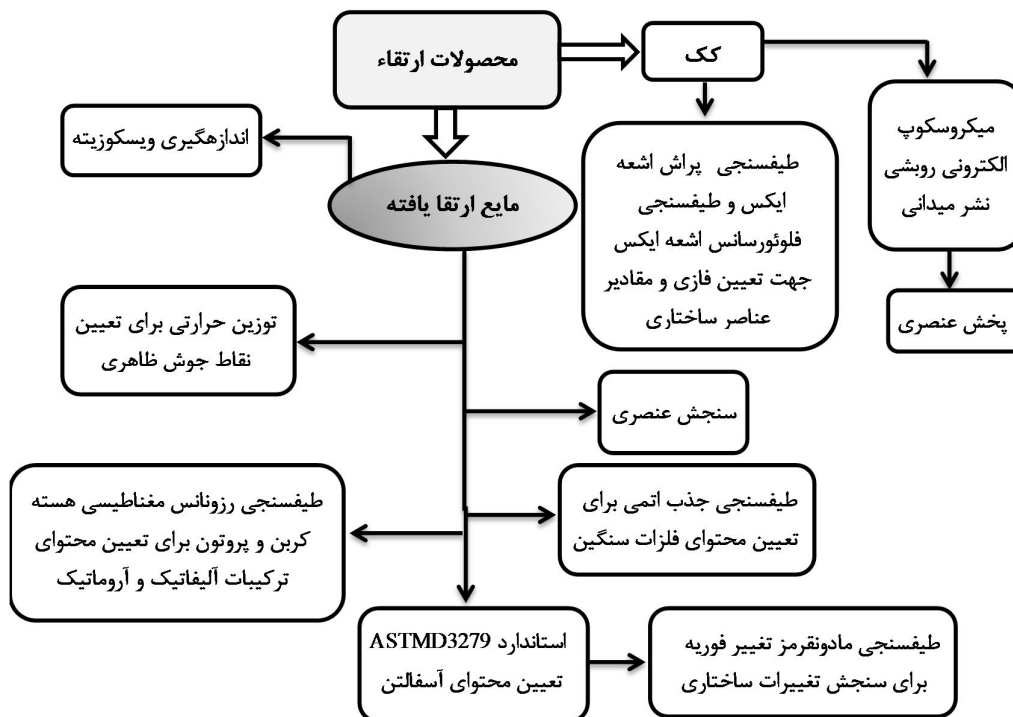
<sup>5</sup> نفتای سنگین، نفت سفید، دیزل و گازوئیل سبک با دمای جوش بین  $150^\circ\text{C}$  و  $350^\circ\text{C}$

<sup>6</sup> گازوئیل سنگین، نفت کوره و روغن‌های روان کار با دمای جوش بیشتر از  $350^\circ\text{C}$

<sup>7</sup> اندازه‌گیری شده با روش طیف‌سنجی جذب اتمی بر اساس استاندارد ASTM D50863



شکل 1- سیستم آزمایشگاهی به کار برده شده به همراه نمای شماتیک آن

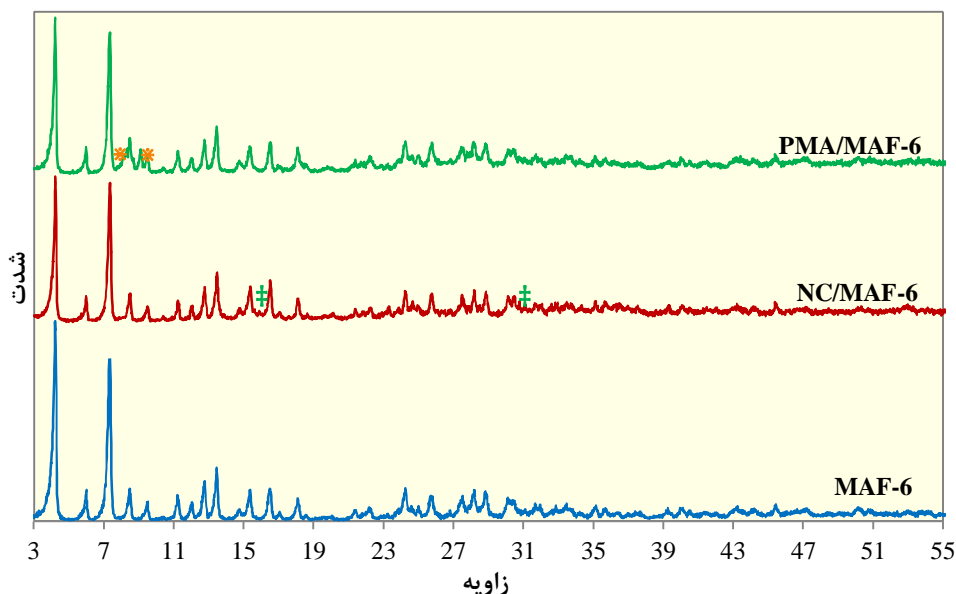


شکل 2- نمایشی از روش‌های استفاده شده برای مشخصه‌یابی محصولات مایع و جامد حاصل از ارتقای کاتالیستی

### 3- بحث و تحلیل نتایج

#### 3-1- کاتالیست‌ها

طیف‌های XRD نمونه‌های فلزنشانی شده به همراه ساختار پایه در شکل 3 ارائه شده‌اند. همان‌طور که در شکل 3 مشاهده می‌گردد، تمامی پیک‌های مشخصه ساختار RHO متعلق به MAF-6 در طیف‌های XRD هر دو نمونه حاوی مراکز فلزی ثانویه قابل‌شناسایی هستند. چهار پیک مازاد در زوایای  $8/3$ ،  $9/1$  و  $16$ ،  $30/7$  درجه در طیف‌های نمونه‌های PMA/MAF-6 و NC/MAF-6 علامت‌گذاری شده‌اند که به ترتیب به حضور فسفومولیبدیک اسید و نیکل کلرید مرتبط هستند [17-18]. این پیک‌ها مؤید ساختار دوگانه نمونه‌های فلزنشانی شده متشکل از پایه MAF-6 و فاز فعال فلزی هستند. شدت پایین‌تر پیک‌های مرتبط با نیکل کلرید نسبت به پیک‌های فاز مولیبدیک اسید می‌تواند گواهی بر نشست کم‌تر یا درصد پخش بالاتر ذرات نیکل کلرید در این نمونه است. پیکی مبتنی بر وجود فاز دیگر در این نمونه‌ها شناسایی نشد که ثابت می‌کند ورود پیش‌ماده حاوی فلز ثانویه در حین سنتز بر نقش هدایت‌کنندگی ساختار لیگاند و پرکنندگی فضای قالب آب‌گریز سیکلوهگزان تأثیر سوئی نداشته است.

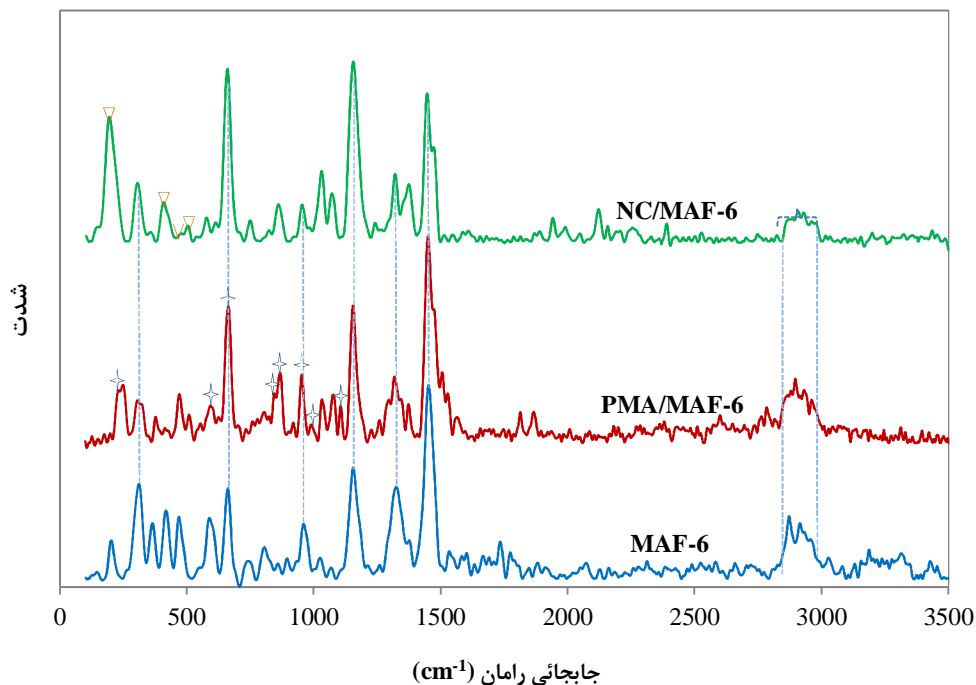


شکل 3- الگوهای XRD نمونه‌های فلزنشانی شده به همراه الگوی ساختار پایه MAF-6 (پیک‌های مشخصه فسفومولیبدیک اسید با \* و نیکل کلرید با ‡ مشخص شده‌اند)

طیف‌های رامان هر دو کاتالیست فلزنشانی شده و پایه برای بررسی پیوندهای شیمیایی موجود در ساختارها در شکل 4 نمایش داده شده‌اند. پیک‌های ساختاری مرتبط با پایه MAF-6 در سه طیف با خط‌چین نشان داده شده‌اند و پیک‌های مرتبط با فسفومولیبدیک اسید و نیکل کلرید علامت‌گذاری شده‌اند. پیک‌های مشاهده شده در نواحی  $cm^{-1}$  306-311<sup>1</sup>، 662-664، 953-959، 1155-1156، 1320-1326، 1451-1452 و 2870-2962 به کشش Zn-N، خمش حلقه ایمیدازول، حرکت پاندولی C-H، خمش  $CH_3$ ، انبساط حلقه یا چرخش داخلی N-H، کشش C-N و کشش متقارن و غیرمتقارن گروه‌های متیل و متیلن در ساختار MAF-6 مربوط می‌باشند [19-20]. در طیف نمونه PMA/MAF-6 پیک‌های واقع شده در  $cm^{-1}$  250، 594، 664، 846، 869، 954 و 990 و حضور ذرات پلی‌مولیبدات ارتباط دارند. پیک‌های  $cm^{-1}$  250، 846 و 990 به ارتعاش اکسیژن مرکزی و پایانی<sup>9</sup> در چهاروجهی‌های Mo-O و پیک‌های  $cm^{-1}$  594، 664، 869 و 1106 به کشش و خمش اکسیژن‌های پیوندی<sup>10</sup> در گروه‌های Mo-O-Mo نسبت داده می‌شوند. جایگاه این پیک‌ها با داده‌های رامان ارائه شده در منابع برای فسفومولیبدیک خالص به میزان جزئی تفاوت دارد که این جابجایی‌های کوچک به دلیل اتصال بین فسفومولیبدیک اسید و پایه اتفاق افتاده است. در طیف نمونه NC/MAF-6 پیک‌های واقع شده در  $cm^{-1}$  195، 408، 456 و 478 به دلیل ارتعاش خمشی و کششی پیوندهای کووالانسی Ni-Cl ظاهر شده‌اند [21-22]. این نتایج مجدداً مهر تائیدی بر نشست گروه-های فلز ثانویه در ساختار MAF-6 است.

<sup>9</sup> Terminal

<sup>10</sup> Bridged

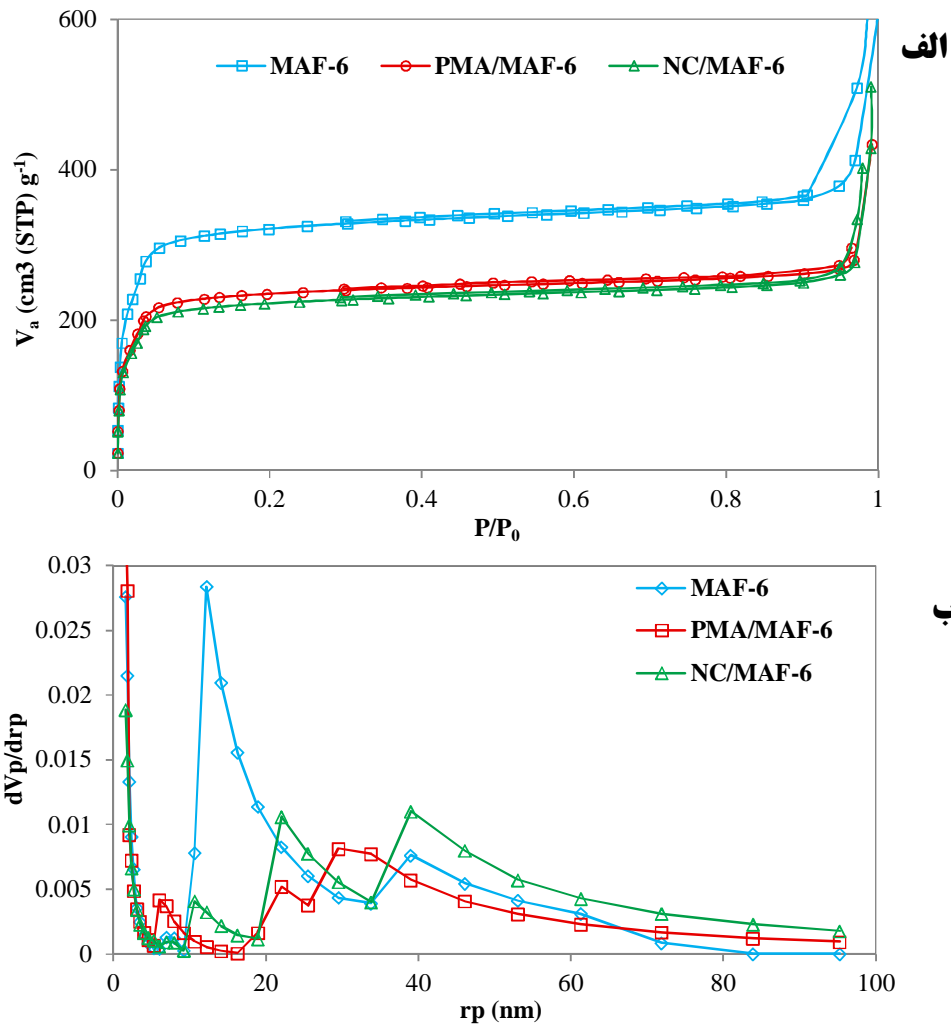


شکل 4- طیف‌های رامان کاتالیست‌های فلزنشانی شده و ساختار پایه MAF-6

(پیک‌های مرتبط با فسفومولیبدیک اسید و نیکل کلرید به ترتیب با علامت ستاره و مثلث مشخص شده‌اند)

ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن و پروفایل‌های توزیع سایز حفرات نمونه‌های فلزنشانی شده در شکل 5 نمایش داده شده‌اند. هر دو ایزوترم با روندی مشابه ترکیبی از ایزوترم‌های I و IV متعلق به مواد میکرو و مزومتخلخل هستند [23]. حلقه واجذب در این ایزوترم‌ها باریک بوده اما شکل حلقه به مدل H3 با شاخه‌های عمودی در فشارهای بالا شباهت دارد. این مدل به وسیله مزوحفرات شکاف مانند ایجاد می‌شود. عمودی بودن شاخه‌ها در فشارهای نسبی بالا به معنای محدود نشدن جذب در این محدوده فشاری و پدیده جذب چندلایه است که در مواد دارای مزوحفرات درشت اتفاق می‌افتد. پروفایل‌های توزیع سایز حفرات در قسمت (ب) نیز مهر تأییدی بر تخلخل سه‌گانه نمونه‌ها حاوی حفرات بزرگ در محدوده مزو و ماکرو است. این حفرات در واقع فضاهای بین کریستالی هستند که در حین انباشته شدن کریستال‌های اولیه در کنار یکدیگر در طی سنتز به جای می‌مانند.

خواص بافتی نمونه‌های فلزنشانی شده به وسیله داده‌های جذب نیتروژن و به کمک روش‌های محاسباتی BET و  $t$ -plot تخمین زده شده و در جدول 2 خلاصه شده‌اند. سطح مخصوص و حجم حفرات در دو نمونه کاتالیست فلزنشانی شده نسبت به MAF-6 کم‌تر بوده که روندی طبیعی پس از فلزنشانی ساختار است. در واقع اجزای فلزی نیکل کلرید و فسفومولیبدیک اسید در طی جای‌گیری در داخل بدنه MAF-6 ممکن است به صورت جزئی ورودی برخی از قفسه‌ها را اشغال نموده و با از دسترس خارج کردن آن‌ها برای جذب نیتروژن باعث کاهش مساحت و حجم در اندازه‌گیری شده باشند.



شکل 5- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌های فلزنشانی شده و پایه به همراه توزیع سایز حفرات بر اساس روش BJH

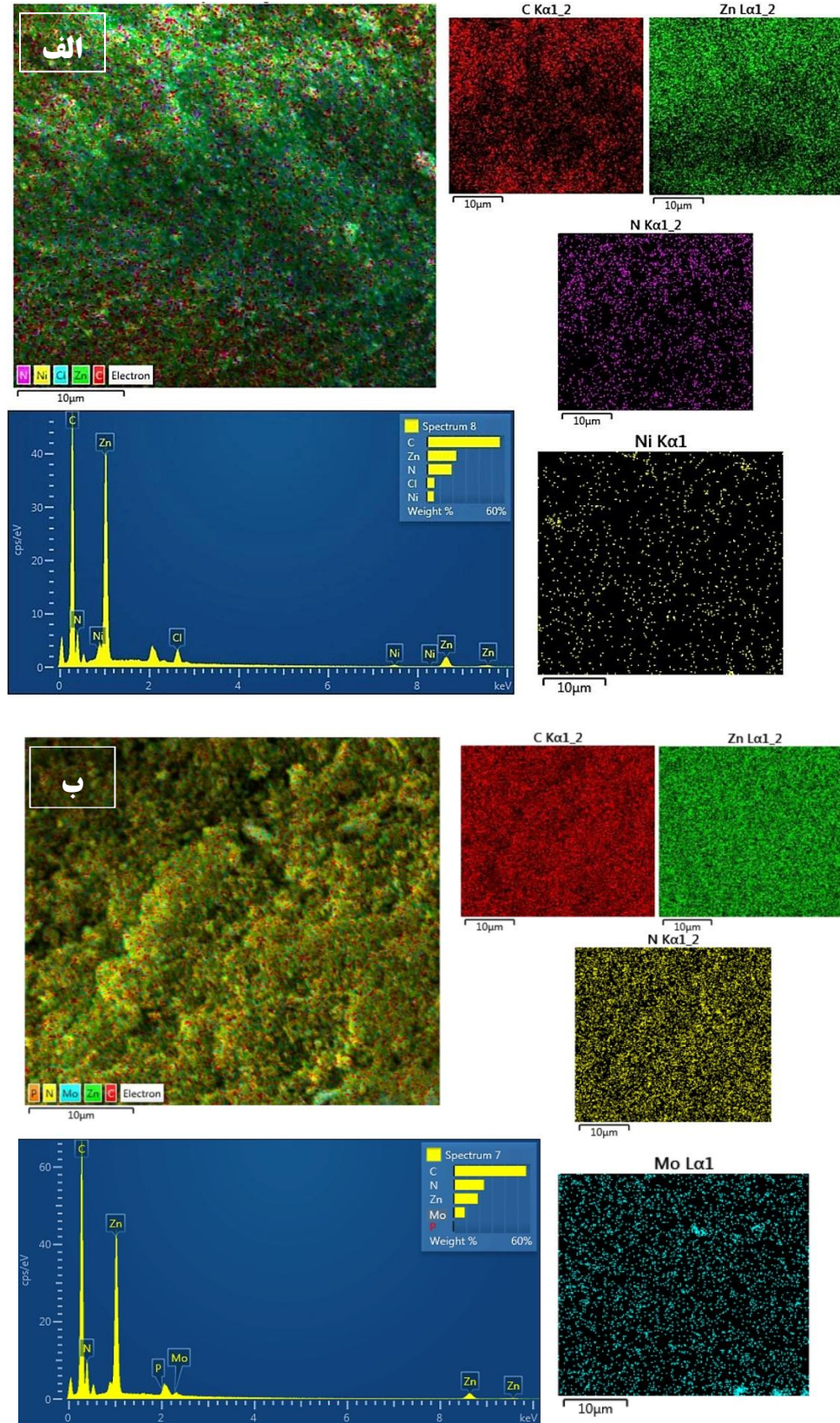
جدول 2- شاخص‌های سطح و تخلخل نمونه‌های فلزنشانی شده

نمونه	سطح ویژه ( $m^2/g$ )	حجم حفرات ( $cm^3/g$ )	حجم مزوحفرات ( $cm^3/g$ ) <sup>1</sup>
MAF-6	1169/7	0/84	0/37
PMA/MAF-6	938/8	0/65	0/28
NC/MAF-6	886/4	0/69	0/35

<sup>1</sup> حجم مزوحفرات از تفاضل حجم کل حفرات از حجم میکرو حفرات که از روش t-plot استحصال شده محاسبه شده است

از تصویربرداری عنصری و روش EDS برای بررسی توزیع عناصر پایه ساختار شامل روی، کربن و نیتروژن و عناصر فلزی وارد شده به ساختار شامل مولیبدن و نیکل در هر دو نمونه کاتالیست فلزنشانی شده بهره گرفته شد. داده‌های تصویری در شکل 6 حاکی از توزیع یکنواخت تمامی عناصر در سراسر ذرات و بدین ترتیب موفقیت بالای روش درجا در جای‌گیری مناسب و توزیع یکنواخت مراکز فلز ثانویه در ساختار MAF-6 است.





شکل 6- تصویربرداری عنصری و طیف EDS از نمونه (الف) NC/MAF-6 و (ب) PMA/MAF-6

### جدول 3- درصد نشست فلزات نیکل و مولیبدن در ساختار نمونه‌های فلزنشانی شده اندازه‌گیری شده با روش ICP

نمونه	نشست فلز (درصد وزنی)
PMA/MAF-6	9/07
NC/MAF-6	6/44

نتایج تحلیل ICP ارائه شده در جدول 3 مؤید نشست مولیبدن در ساختار MAF-6 با بازده بالاتر نزدیک به درصد اسمی (10% وزنی) است. علت این پدیده می‌تواند فراوانی سرهای اکسیژن در ساختار کگین<sup>11</sup> فسفومولیبدیک اسید با الکترون‌گاتیوی بالاتر نسبت به سرهای کلر در نیکل کلرید باشد. این واقعیت باعث می‌شود تا تمایل به ایجاد برهم‌کنش قوی‌تری مابین پایه MAF-6 با بار سطحی مثبت در pH~8 محیط سنتز و سرهای اکسیژنی فسفومولیبدیک اسید شکل بگیرد که منجر به نشست بیش‌تر فسفومولیبدیک اسید می‌گردد [24-25].

### 3-2- فرایندهای ارتقای کاتالیستی

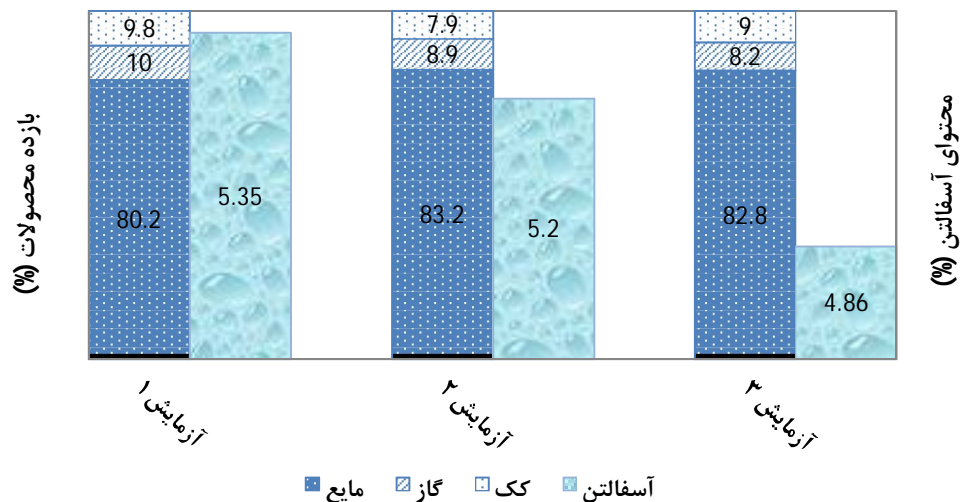
در این بخش نتایج حاصل از فرایندهای ارتقای کاتالیستی در حضور کاتالیست‌های فلزنشانی شده و مقایسه فعالیت مراکز نیکل و مولیبدن ادغام شده با ماتریس MAF-6 ارائه می‌شود. نتایج ارزیابی شامل تغییرات ویسکوزیته، میزان آسفالتن‌زدائی، بازده مالتن و گزینش‌پذیری در جدول 4 خلاصه شده‌اند. همچنین توزیع محصولات (مایع، گاز و کک) به همراه محتوای آسفالتن در محصول مایع در شکل 7 ترسیم شده‌اند.

نتایج ارائه شده در جدول 4 نشان می‌دهد که مراکز مولیبدن تبدیل آسفالتن را از 49% در آزمایش یک (ارتقای غیرکاتالیستی) تا 54/6% در آزمایش سه افزایش داده‌اند. این میزان از افزایش تبدیل آسفالتن می‌تواند به تمایل مراکز مولیبدن به کاهش از حالت  $Mo^{6+}$  در  $MoO_3$  به حالت  $Mo^{4+}$  در  $MoS_2$  از طریق واکنش‌های کاهش-اکسایش و در نتیجه حمله به مراکز آسفالتنی به‌عنوان بزرگ‌ترین منبع حاوی گوگرد در نفت سنگین مرتبط باشد. در نتیجه این تمایل جهت استخراج گوگرد برای کاهیده شدن، خردایش هسته‌های آروماتیک فشرده تشدید و لذا تبدیل آسفالتن افزایش یافته است. در نتیجه افزایش تبدیل آسفالتن، گزینش‌پذیری به میزان قابل توجهی رشد پیدا کرده است. در مورد مکان‌های نیکل تمایل به کاهش از حالت  $Ni^{2+}$  وجود ندارد، لذا تبدیل آسفالتن در حضور ذرات نیکل کلرید با کاهش قابل توجهی همراه نبوده است. در آزمایش دو بیش‌ترین پتانسیل ذرات نیکل کلرید در تقویت هیدروژناسیون و کاهش تشکیل کک (20%~) (شکل 8) به کار گرفته شده است. تقویت هیدروژناسیون از طریق نسبت کربن/هیدروژن ارائه شده در جدول 5 قابل اثبات است؛ بنابراین هرکدام از کاتالیست‌ها از مسیری سبب افزایش بازده مالتن شده‌اند. همچنین بیش‌ترین کاهش ویسکوزیته در محصول مایع در آزمایش دو مشاهده شد.

### جدول 4- مقایسه عملکرد کاتالیست‌های فلزنشانی شده در ارتقای کاتالیستی با ارتقای غیرکاتالیستی

آزمایش	کاتالیست	آسفالتن‌زدایی (%)	بازده مالتن (%)	ویسکوزیته (cSt)	گزینش‌پذیری
1	-	49	75/9	157	17/7
2	NC/MAF-6	50/5	78/9	76	18/23
3	PMA/MAF-6	54/6	78/8	98	19/58

<sup>11</sup> ساختار کگین (Keggin) مربوط به هتروپلی‌اسیدهای مولیبدن و تنگستن با ساختاری حجیم متشکل از چهاروجهی‌های  $XO_4$  است.



شکل 7- مقایسه توزیع وزنی محصولات و محتوای آسفالتن مایع در آزمایش‌های ارتقای کاتالیستی و غیرکاتالیستی

محتوای عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد اندازه‌گیری شده در مایع‌های ارتقا یافته در جدول 5 ارائه شده‌اند. مقادیر نشان می‌دهد که برش‌های مایع تولیدی در حضور هر دو کاتالیست محتوای هیدروژن بالاتری در مقایسه با محصول ارتقای غیرکاتالیستی دارند. به نظر می‌رسد فلزات نیکل و مولیبدن در تشدید مسیر هیدروژن‌زدایی از اتیلن گلیکول به‌عنوان ترکیب هیدروژن‌دهنده نسبت به مسیر تجزیه حرارتی [26] موفق عمل کرده و با بالا بردن نرخ تولید هیدروژن و همچنین جذب بیش‌تر گونه‌های هیدروژنی به دلیل ظرفیت ذاتی، در افزایش محتوای هیدروژن مایع مؤثر عمل نموده‌اند [27-28]. از طرفی مقدار کربن در محصول مایع آزمایش دو نشان می‌دهد که بیش‌ترین حذف کربن<sup>12</sup> در حضور کاتالیست NC/MAF-6 رخ داده و در نتیجه نسبت کربن/هیدروژن در این آزمایش بیش‌ترین افزایش را به دنبال داشته است. با توجه به محدوده خطای محتمل برای هر عنصر (0/1٪) در اندازه‌گیری عنصری، محتوای گوگرد برش‌های مایع ارتقا یافته با هر دو کاتالیست مشابه یکدیگر است. به عبارتی مراکز نیکل و مولیبدن نقشی در بهبود حذف گوگرد از برش مایع نداشته‌اند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که در اندازه‌گیری عنصری تنها میزان گوگرد حذف شده از فاز مایع لحاظ می‌شود و لذا تبدیل ترکیب‌های گوگردی به یکدیگر در فاز مایع قابل بررسی نیست. در غیاب اتمسفر هیدروژن فشار بالا در این پژوهش، مواد واسطه حاوی گوگرد که بر روی مکان‌های فلزی جذب شده‌اند از طریق شکست مستقیم پیوند کربن-گوگرد و سپس هیدروژناسیون به گاز هیدروژن سولفید تبدیل نشده و در فاز مایع باقی مانده‌اند. از این جهت، خروج گوگرد از فاز مایع محدود شده و محتوای گوگرد کاهش بیش‌تری را تجربه نکرده است. به‌علاوه بر طبق منابع [29]، حضور ترکیبات نیتروژنی باقیمانده مثل کربازول حتی تا 50 ppm جذب بسیار قوی بر روی سایت‌های اسید برونشند دارند و با ایجاد ممانعت فضائی دسترسی و تبدیل ترکیبات حاوی گوگرد را با مشکل مواجه می‌کنند؛ بنابراین عدم بهبود گوگردزدایی در حضور مکان‌های فلز نیکل و مولیبدن می‌تواند متأثر از دو عامل ذکر شده باشد.

<sup>12</sup> Carbon rejection

### جدول 5- محتوای عناصر مازوت و محصولات مایع تولیدی در آزمایش‌های ارتقای کاتالیستی و غیرکاتالیستی

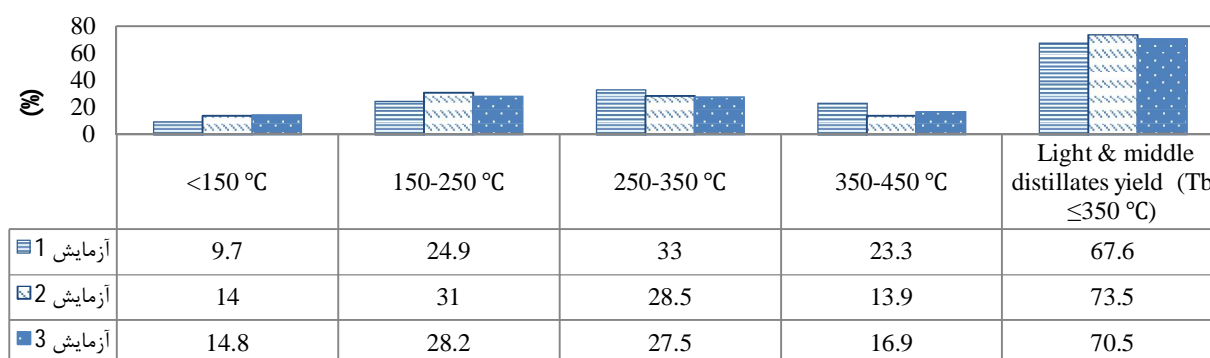
نمونه	کربن (%)	هیدروژن (%)	نیترोजن (%)	گوگرد (%)	H/C (مولار)	کاهش گوگرد (%)
مازوت	83/29	10/67	0/34	2/65	1/54	-
آزمایش 1	84/27	10/5	غت*	2/17	1/49	34/3
آزمایش 2	81/86	10/64	غت	2/24	1/56	29/8
آزمایش 3	83/56	10/63	غت	2/19	1/53	31/7

$$\text{کاهش گوگرد (\%)} = \frac{\text{وزن گوگرد در محصول مایع} - \text{وزن گوگرد در خوراک}}{\text{وزن گوگرد در خوراک}} \times 100 = \frac{X_{mazut} - y_{oil} \times X_{oil}}{X_{mazut}}$$

بازده محصول مایع =  $y_{oil}$ ، درصد محتوای گوگرد/نیترोजن =  $X$

\* غیرقابل تشخیص، مقدار عنصر کم‌تر از 0/1٪ وزنی (حد قابل تشخیص دستگاه) است.

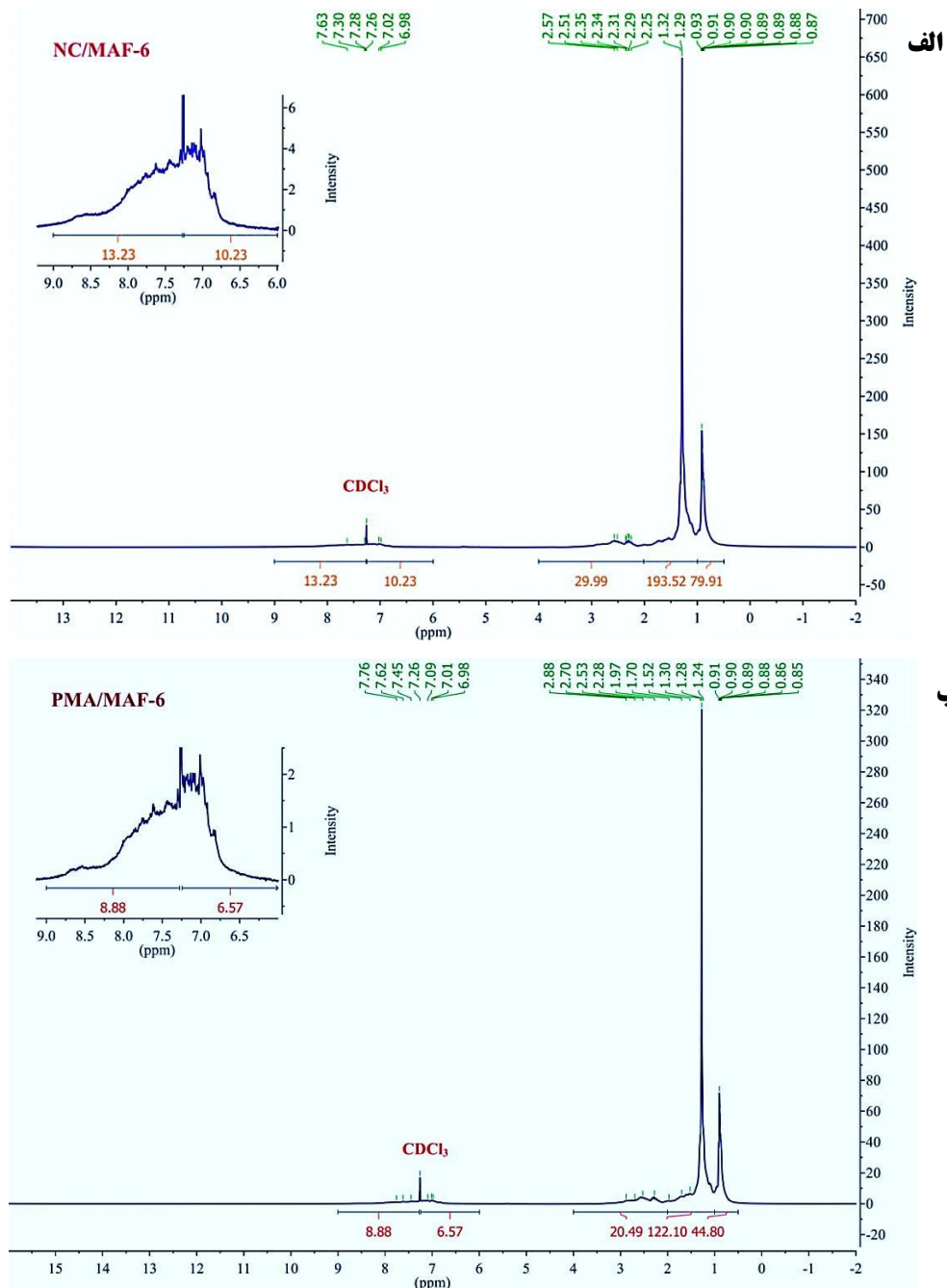
از توزین حرارتی برای تعیین نقاط جوش ظاهری و تخمین توزیع برش‌های سوختی سبک ( $T_b < 150^\circ\text{C}$ )، میانی ( $150^\circ\text{C} < T_b < 350^\circ\text{C}$ ) و مایع‌های سنگین ( $T_b > 350^\circ\text{C}$ ) استفاده شد. برش‌های سبک به نفتای سبک و بنزین، برش‌های میانی به نفتای سنگین، نفت سفید، دیزل و گازوئیل سبک و مایع‌های سنگین به گازوئیل سنگین، نفت کوره و روغن‌های روان‌کار اشاره دارند. اجزای نمونه‌ها بر اساس این دسته‌بندی و به کمک نتایج توزین حرارتی تخمین و در شکل 8 نمایش داده شده‌اند. طبق داده‌های نمایش داده شده، محتوای برش‌های سبک در آزمایش‌های ارتقای کاتالیستی دو و سه نسبت به ارتقای حرارتی غیرکاتالیستی (آزمایش یک) به ترتیب 44/3٪ و 52/6٪ افزایش پیدا کرده‌اند. با اختلاف کمی، بیش‌ترین بازده برش‌های میانی (59/5٪) برای مایع فراوری شده در آزمایش دو اندازه‌گیری شده است؛ اما نکته مهمی که باید ذکر گردد این است که در تمامی آزمایش‌های کاتالیستی در مقایسه با آزمایش یک، توزیع برش‌ها به سمت اجزای سبک‌تر با نقاط جوش  $T_b < 250^\circ\text{C}$  جابه‌جا شده است. این مطلب مؤید اثر مثبت کاتالیست‌ها در افزایش ترکیبات سبک و اشباع در طی فرایند ارتقا است.



### شکل 8- توزیع برش‌های سوختی در محصولات مایع تولیدی در فرایندهای ارتقای کاتالیستی و غیرکاتالیستی


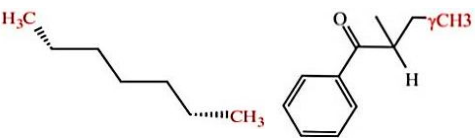
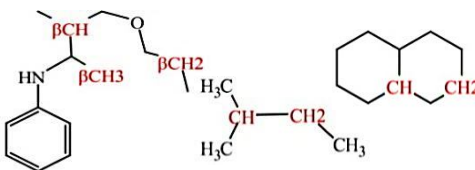
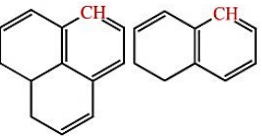
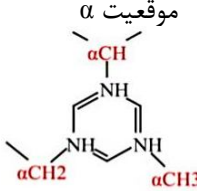
طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  محصولات مایع حاصل از فرایندهای ارتقای کاتالیستی در شکل 9 نمایش داده شده‌اند. از این طیف‌ها برای بررسی توزیع هیدروژن ساختاری و تخمین طول شاخه‌های آلکیلی ( $n_c$ )، فاکتور آروماتیسیته ( $f_a$ ) و

چگالش آروماتیک<sup>13</sup> ( $H_{AU}/C_A$ ) استفاده می‌شود. محدوده جابه‌جایی‌های شیمیایی به همراه ساختارهای محتمل در جدول 6 ارائه شده‌است.  $^1H$  NMR بر تغییرات در زیرساختارهای پارافینی، نفتنی و آروماتیک تمرکز داشته و تأثیر هر کاتالیست در تغییرات ساختاری برش مایع را مشخص می‌نماید.



شکل 9- طیف‌های  $^1H$  NMR مایع‌های ارتقا یافته در آزمایش‌های کاتالیستی (الف) دو و (ب) سه

**جدول 6- جایابی‌های شیمیایی در طیف  $^1\text{H NMR}$  و مشخصه‌های احتمالی [176 و 80]**

$^1\text{H NMR}$			
محدوده آروماتیک		محدوده آلیفاتیک	
مشخصه	ppm	مشخصه	ppm
CH در ترکیب مونوآروماتیک 	6-7/2	CH <sub>3</sub> در پارافین‌ها یا متصل به ترکیب آروماتیک در موقعیت $\gamma$ و دورتر 	0/5-1
		CH/CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> در پارافین‌ها/نفتن‌ها یا متصل به ترکیب آروماتیک در موقعیت $\beta$ 	1-2
CH در ترکیب پلی آروماتیک (دو و سه حلقه) 	7/3-9	CH/CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> متصل به ترکیب آروماتیک در موقعیت $\alpha$ 	2-4

**جدول 7- توزیع ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک در محصولات مایع ارتقای کاتالیستی**

نمونه	H <sub><math>\gamma</math></sub> (%)	H <sub><math>\beta</math></sub> (%)	H <sub><math>\alpha</math></sub> (%)	H <sub>Am</sub> (%)	H <sub>Ap</sub> (%)
آزمایش 2	24/4	59/2	9/2	3/1	4/1
آزمایش 3	22/1	60/2	10/1	3/2	4/4

H<sub>Am</sub> به ترکیبات مونو آروماتیک، H<sub>Ap</sub> به ترکیبات پلی آروماتیک و H <sub>$\alpha$</sub> ، H <sub>$\gamma$</sub>  و H <sub>$\beta$</sub>  به محصولات آلیفاتیک اشاره دارند.

**جدول 8- پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای محصولات مایع ارتقای کاتالیستی**

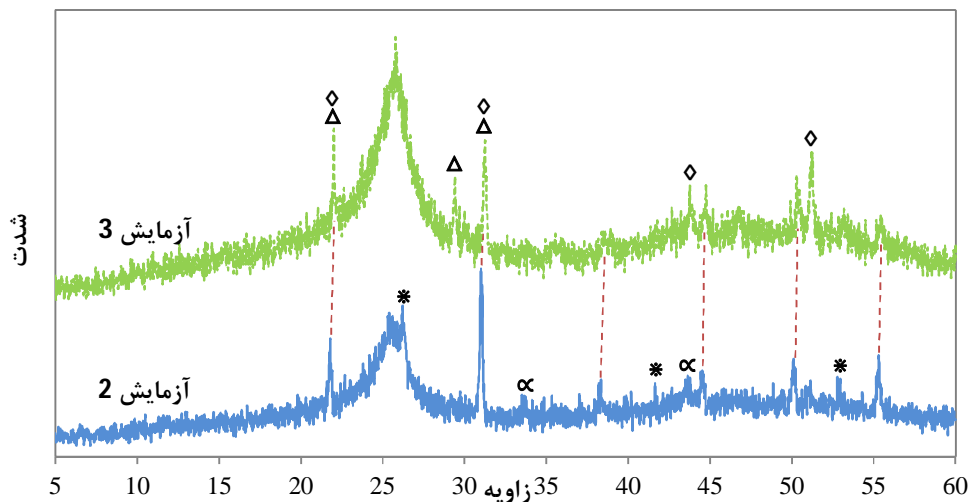
نمونه	n <sub>c</sub> <sup>1</sup>	f <sub>a</sub> <sup>2</sup>	H <sub>AU</sub> /C <sub>A</sub> <sup>3</sup>
آزمایش 2	10/12	0/276	0/661
آزمایش 3	9/15	0/293	0/656

$$^1 n_c = \frac{H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}}{H_{\alpha}} \quad (\text{Dickinson's equation})$$

$$^2 f_a = \frac{\frac{C}{H} \frac{(H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma})}{2H_T}}{\frac{C}{H}} \quad (\text{Aromaticity}) \quad H_T = H_A + H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}$$

$$^3 \frac{H_{AU}}{C_A} = \frac{\frac{H_A + H_{\alpha}}{H_T} \frac{H}{2H_T}}{\frac{C}{H} \frac{(H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma})}{2H_T}} \quad (\text{Aromaticity condensation})$$

بر طبق سطوح ارائه شده در شکل 9 محتوای ترکیبات آروماتیک در محدوده 6-9 ppm و ترکیب‌های آلیفاتیک در محدوده 0/5-4 ppm برای مایع‌های تولیدی در فرایندهای ارتقای کاتالیستی محاسبه و در جدول 7 خلاصه شده‌اند. طبق داده‌های جدول، محتوای آلیفاتیک مایع‌های ارتقا یافته کاتالیستی مشابه با یکدیگر و در محدوده 92-93 درصد است. اما سهم ترکیبات پارافینی و آلکیلی زنجیره بلند (0/5-1 ppm) در نمونه مایع فراوری شده در حضور کاتالیست شده در آزمایش دو است.  $n_c$  بر مبنای سطوح رزونانس واقع شده در محدوده آلیفاتیک (0/5-4 ppm) محاسبه و نشان‌گر متوسط طول ترکیبات آلیفاتیک خطی موجود در مایع است. مقدار افزایش این ترکیبات در نمونه آزمایش دو به لحاظ عددی هم‌تراز میزان کاهش دیگر ترکیبات آلیفاتیک در محدوده 1-4 ppm است؛ بنابراین این فرض محتمل است که با افزایش دی‌آلکیلاسیون ترکیبات آلیفاتیک از مواضع  $\alpha$  و  $\beta$ ، مقدار ترکیبات خطی زنجیره بلند افزایش یافته باشد؛ اما با تشدید دی‌آلکیلاسیون انتظار می‌رود تا آروماتیسیته نیز افزایش پیدا کند. لیکن کاهش و افزایش در پارامترهای آروماتیسیته ( $f_a$ ) و چگالش آروماتیک (افزایش  $H_{AU}/C_A$ ) برای نمونه مایع ارتقا یافته در آزمایش دو ثابت می‌کند که مکان‌های فلزی نیکل و مولیبدن به باز شدن و هیدروژناسیون ترکیبات حلقوی در کنار تشدید دی‌آلکیلاسیون و دور شدن از حالت غیراشباع کمک کرده‌اند. هرچه مقدار پارامتر چگالش آروماتیک کم‌تر باشد، تمایل ماکرومولکول‌های چندحلقه‌ای موجود در محیط مایع برای چگالش و افزایش ویسکوزیته بیش‌تر است. درنهایت با مشخصه‌یابی نمونه‌های کک حاصل از فرایندهای ارتقای کاتالیستی به پیگیری ردپای کاتالیست در فاز جامد و مایع پرداخته می‌شود تا مشخص گردد کاتالیست در چه فازی و به چه صورت باقی مانده است. در این راستا نمونه‌های کک با روش‌های XRD و XRF مورد بررسی قرار گرفتند تا اجزای رسوب یافته در ماتریس کک مشخص شود و دورنمای دقیق‌تری از فرایند ارتقاء کاتالیستی ترسیم گردد. همچنین از روش ICP برای بررسی غلظت باقی‌مانده کاتالیست در فاز مایع نیز بهره گرفته شد.



شکل 10- الگوهای XRD کک‌های تولیدی در آزمایش‌های ارتقای کاتالیستی

(پیک‌های مشخصه  $ZnBr_2$ ،  $NH_4Br$  و  $Zn(NH_3)_2Br_2$  با خط چین قرمز، پیک‌های مشخصه  $MoO_2$  با علامت \*، پیک‌های مشخصه  $MoS_2$  با  $\alpha$ ، پیک‌های مشخصه نیکل سولفید ناقص با دو ساختار  $Ni_3S_2$  و  $Ni_9S_8$  با علائم ◊ و Δ مشخص شده‌اند)

اثری از پیک‌های مشخصه ساختار MAF-6 در طیف‌های XRD رسم شده در شکل 10 دیده نمی‌شود. این یافته بدین معنا است که ساختار MAF-6 در طی فرایند در ساختار نفت تجزیه شده و مانند یک کاتالیست قابل انحلال در نفت برای آزادسازی فاز فعال فلزی عمل کرده است. این پدیده می‌تواند به علت حلقه ایمیدازول ساختار MAF-6 و قرابت شیمیایی آن با ساختارهای حلقوی نفت رخ داده باشد که باعث کاهش پایداری شیمیایی کاتالیست در محیط نفتی شده است. از طرفی انحلال ساختار پایه و رسوب روی، مولیبدن و نیکل در نهایت در کک و باقی نماندن اجزا فلزی آلاینده در مایع ارتقا یافته نکته مثبتی تلقی می‌گردد. باقی ماندن فلزات آلاینده در مایع نفتی به معنای نیاز به حداقل یک مرحله جداسازی و اعمال هزینه بیش‌تر به فرایند است. در تمامی طیف‌های XRD در شکل 6، پیک‌هایی به‌صورت مشترک در کنار پیک کربن آمورف در  $25.2^{\circ}$  تا  $20^{\circ}$  مشاهده می‌گردند که با پیک‌های مشخصه آمونیوم برومید ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) جامد تطابق بسیار بالایی دارند [216-217]. پیک‌های واقع شده در زوایای  $21/8^{\circ}$  و  $31^{\circ}$  می‌توانند به علت حضور روی برومید ( $\text{ZnBr}_2$ ) یا روی آمین برومید ( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ ) نیز در طیف ایجاد شده باشند [30]. در واقع با انحلال ساختار پایه در محیط و آزاد شدن روی در نفت، این احتمال وجود دارد که کاتیون‌های روی پس از ایفای نقش در واکنش‌های شیمیایی دخیل در فرایند ارتقا از جمله جذب رادیکال‌های آزاد و کاهش تشکیل محصول گازی و کک در نهایت در تولید روی برمید و یا روی آمین برومید مصرف شده باشند. در طیف مربوط به کک تولیدی در آزمایش دو وجود پیک در زوایای  $21/88$ ،  $29/4$ ،  $31/2$  و  $43/7$  و  $51/24$  درجه به ترتیب مؤید حضور ساختارهای  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  و  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  هستند [31-32]. سولفید شدن نیکل نشان می‌دهد که کلر به‌صورت مرحله‌به‌مرحله حذف شده و منجر به تولید کاتیون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  در محیط فرایند شده است. همچنین در طیف مربوط به کک آزمایش سه نیز پیک‌های  $26/2$ ،  $41/5$ ،  $52/8$  و  $33/5$  و  $43/6$  درجه به ترتیب مؤید حضور مولیبدن اکسید ( $\text{MoO}_2$ ) و مولیبدن دی‌سولفید ( $\text{MoS}_2$ ) هستند. این اطلاعات بر فرض مطرح شده در صفحه 8 مبنی بر نسبت دادن تمایل به کاهش مولیبدن به‌عنوان دلیل افزایش تبدیل آسفالتن صحنه می‌گذارد [33].

پس از شناسایی فازی اجزا رسوب یافته در بستر کک‌ها به‌وسیله XRD، بررسی کمی این اجزا به‌وسیله روش XRF انجام و نتایج در جدول 9 ارائه شده‌اند. مقادیر اکسید روی در جدول 9 نشان می‌دهد که تقریباً تمامی روی وارد شده به مازوت در ساختار MAF-6 در کک‌ها رسوب نموده است. همچنین تمام محتوای فلز ثانویه نیکل و مولیبدن که از طریق نیکل کلرید و فسفومولیبدیک اسید در ساختار MAF-6 جای‌گیری و سپس وارد محیط نفتی شده‌اند در ساختار کک رسوب یافته‌اند. مقادیر عناصر همراه کلر و فسفر نسبت به درصد وزنی وارد شده همراه با نیکل کلرید و فسفومولیبدیک اسید نشان می‌دهد که این اجزا با جدایش از نیکل و مولیبدن‌تری‌اکسید وارد فاز گاز شده‌اند. در صورت رسوب این اجزا داخل فاز جامد باید  $0/31\%$  از کلر و  $0/01\%$  از فسفر شناسایی می‌گردید.

جدول 9- محتوای اندازه‌گیری شده عناصر موجود در کک‌های تولیدی در فرایندهای ارتقای کاتالیستی بر حسب درصد وزنی

Al	F	P	Cl	Ni	Mo	Zn	Br	S	ترکیب آزمایش
0/36	0/62	0/004	0/055	0/53	0/022	1/52	11/66	5/65	2
0/34	0/85	0/004	0/016	0/2	0/99	1/4	13/56	6/28	3



Co	Cu	Ta	Mn	Th	V	Cr	Mg	Na	ترکیب آزمایش
0/013	0/01	0/018	0/041	0/075	0/059	0/082	0/24	0/14	2
0/003	0/013	0/018	0/056	0/09	0/061	0/13	0/26	0/16	3

جدول 10- محتوای فلزات سنگین در برش مایع ارتقا یافته در آزمایش دو

روى (ppm)	وانادیوم (ppm)	نیکل (ppm)
26	38	11

برای اطمینان از رسوب کامل کاتالیست در کک که در تحلیل XRF به آن اشاره شد و همچنین بررسی شدت فلززدایی، مایع ارتقا یافته در آزمایش دو توسط روش طیفسنجی جذب اتمی بررسی شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری سه عنصر نیکل، وانادیوم و روی در جدول 10 گزارش شده است. در مقایسه با 1550 ppm ~ روی وارد شده به مازوت از طریق ساختار MAF-6 طبق موازنه جرمی، 26 ppm باقی‌مانده روی در محصول مایع نشان می‌دهد که تقریباً تمامی محتوای فلزی ساختار MAF-6 در کک رسوب کرده است. عدم افزایش محتوای نیکل در مایع در مقایسه با محتوای نیکل مازوت (39 ppm) نیز حاکی از رسوب تمامی فاز فعال نیکل در کک است. نتایج حاصل از این بخش بر تحلیل بخش قبل مبنی بر رسوب کامل اجزای فلزی کاتالیست در کک صحه می‌گذارد. در مقایسه با 184 ppm محتوای فلزات سنگین نیکل و وانادیوم در مازوت، 77/8% فلززدایی در این آزمایش حاصل شده است.

#### 4- نتیجه‌گیری

در راستای ضرورت موجود برای تبدیل مازوت به محصولات بارزش و رفع انباشت آن در کشور، دو آزمایش برای بررسی ارتقای کاتالیستی مازوت در حضور ساختار آلی-فلزی MAF-6 حاوی ذرات فعال فلزی نیکل یا مولیبدن در دمای 350°C انجام شد. ادغام ماتریس فلز-آزولات با عامل فعال فلزی، یک روش مؤثر برای تجمع خواص کاتالیستی مطلوب و یا افزایش دانسیته مکان‌های فعال کاتالیستی محسوب می‌گردد. مقایسه عملکرد دو کاتالیست از طریق ارزیابی و مقایسه محصولات مایع انجام شد و امکان هم‌افزایی کاتالیست و مایع اوتکتیک عمیق بررسی گردید. MAF-6 به دلیل سطح بالا، اسیدیته معتدل و ساختار منعطف نسبت به پایه‌های صنعتی همچون آلومینا انتخاب شد و با بهره‌مندی از خاصیت آب‌گریزی شدید ساختار به‌عنوان بستر پخش فاز فعال فلزی در محیط نفت سنگین انتخاب شد. در مقایسه عملکرد دو کاتالیست فلزنشانی شده، هر دو از مزایایی برخوردار بوده و نمی‌توان یک کاتالیست را به‌عنوان بهترین کاتالیست انتخاب کرد. کاتالیست NC/MAF-6 از نقطه‌نظر کاهش تشکیل کک، افت ویسکوزیته، افزایش بازده برش‌های سوختی سبک و میانی و کاهش آروماتیسیته موفق‌تر عمل نمود، درحالی‌که کاتالیست PMA/MAF-6 در تبدیل آسفالتن، افزایش گزینش‌پذیری و افزایش کیفیت کک عملکرد بهتری داشته است. نیکل و مولیبدن احتمالاً با تشدید نرخ مسیر هیدروژن‌زدایی از اتیلن گلیکول (جزء هیدروژن‌دهنده در مایع اوتکتیک عمیق) نسبت به مسیر تجزیه حرارتی باعث افزایش تولید هیدروژن شده و از طرفی با افزایش جذب و انتقال گونه‌های هیدروژنی به رادیکال‌های آزاد به دلیل ظرفیت ذاتی، در افزایش محتوای هیدروژن مایع مؤثر عمل نموده‌اند. همچنین نتایج نشان دادند که کاتالیست‌ها در فرایند به‌صورت کاتالیست قابل‌انحلال در نفت عمل کرده و باقی‌مانده اجزا فلزی در ماتریس کک رسوب کرده‌اند. به عبارتی ساختار MAF-6 با ارائه سطح و تخلخل بالا در مرحله فلزنشانی سبب

پخش بالائی از فاز فعال در بدنه کاتالیست شده و سپس با تجزیه حرارتی در طی ارتقاء سبب پخش دانسیته بالائی از مکان‌های فعال فلزی در مازوت شده است. درنهایت با رسوب اجزای فلزی در کک، محصول مطلوب (مایع) دارای آلودگی فلزی نبوده و در نتیجه نیاز به مرحله جداسازی برای حذف باقی‌مانده کاتالیست از محصول مایع مرتفع شده است.

## 5- تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را از شرکت ملی پالایش و پخش فراورده‌های نفتی ایران بابت حمایت مالی از این پژوهش را اعلام می‌دارند.

## 6- منابع

- [1] World Oil Outlook 2040 Executive Summary, Nov 2019; Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2019.
- [2] American Association of Petroleum Geologists, Energy Minerals Division fran. hein@ aer. ca. (2019). Unconventional energy resources: 2017 review. Natural Resources Research, 28, pp. 1661-1751.
- [3] LIU, Z., WANG, H., Blackbourn, G., MA, F., HE, Z., WEN, Z., & WU, Z. (2019). Heavy oils and oil sands: global distribution and resource assessment. Acta Geologica Sinica-English Edition, 93(1), pp. 199-212.
- [4] Alawad, I., & Al Zubaidi, I. (2019). Advances in Upgrading Process of Petroleum Residue: A Review. European Journal of Engineering Research and Science, 4(6), pp. 104-110.
- [5] Li, C., Huang, W., Zhou, C., & Chen, Y. (2019). Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil. Fuel, 257, 115779.
- [6] Purón, H., Pinilla, J. L., Berruoco, C., Montoya De La Fuente, J. A., & Millan, M. (2013). Hydrocracking of Maya vacuum residue with NiMo catalysts supported on mesoporous alumina and silica-alumina. Energy & fuels, 27(7), pp. 3952-3960.
- [7] Badoga, S., Ganesan, A., Dalai, A. K., & Chand, S. (2017). Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil. Catalysis Today, 291, pp. 160-171.
- [8] Purón, H., Pinilla, J. L., Suelves, I., & Millan, M. (2015). Acid treated carbon nanofibers as catalytic support for heavy oil hydroprocessing. Catalysis Today, 249, pp. 79-85.
- [9] Kondoh, H., Tanaka, K., Nakasaka, Y., Tago, T., & Masuda, T. (2016). Catalytic cracking of heavy oil over TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts under superheated steam conditions. Fuel, 167, pp. 288-294.
- [10] Griffin, S. L., & Champness, N. R. (2020). A periodic table of metal-organic frameworks. Coordination Chemistry Reviews, 414, 213295.
- [11] Liao, P. Q., He, C. T., Zhou, D. D., Zhang, J. P., & Chen, X. M. (2016). Porous metal azolate frameworks. The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications, 1, pp. 309-343.
- [12] Zanon, A., & Verpoort, F. (2017). Metals@ ZIFs: Catalytic applications and size selective catalysis. Coordination Chemistry Reviews, 353, pp. 201-222.
- [13] Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L., & Su, C. Y. (2014). Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. Chemical Society Reviews, 43(16), pp. 6011-6061.
- [14] Zhang, C., Lively, R. P., Zhang, K., Johnson, J. R., Karvan, O., & Koros, W. J. (2012). Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate framework-8. The journal of physical chemistry letters, 3(16), pp. 2130-2134.

- [15] He, C. T., Jiang, L., Ye, Z. M., Krishna, R., Zhong, Z. S., Liao, P. Q., ... & Chen, X. M. (2015). Exceptional hydrophobicity of a large-pore metal-organic zeolite. *Journal of the American Chemical Society*, 137(22), pp. 7217-7223.
- [16] Bhadra, B. N., Seo, P. W., Khan, N. A., & Jung, S. H. (2016). Hydrophobic cobalt-ethylimidazolate frameworks: phase-pure syntheses and possible application in cleaning of contaminated water. *Inorganic chemistry*, 55(21), pp. 11362-11371.
- [17] Kendell, S., & Brown, T. (2010). Detailed product and kinetic analysis for the low-pressure selective oxidation of isobutane over phosphomolybdic acid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99(2), pp. 251-268.
- [18] Xing, J. C., Zhu, Y. L., & Jiao, Q. J. (2014). Rapid synthesis of water-soluble NiCl<sub>2</sub> nanorods via recrystallization for super capacitors applications. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 17(4), pp. 209-211.
- [19] Kürkçüoğlu, G. S., Kiraz, F. Ç., & Sayın, E. (2015). Vibrational spectra, powder X-ray diffractions and physical properties of cyanide complexes with 1-ethylimidazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, pp. 8-16.
- [20] Kumari, G., Jayaramulu, K., Maji, T. K., & Narayana, C. (2013). Temperature induced structural transformations and gas adsorption in the zeolitic imidazolate framework ZIF-8: A Raman study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(43), pp. 11006-11012.
- [21] Freire, A. I., & Alves, W. A. (2012). Using vibrational and electronic spectroscopies to investigate different complexes in the formamide/nickel chloride system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89, pp. 259-263.
- [22] Anand, S., Sundararajan, R. S., Ramachandraraja, C., Ramalingam, S., & Durga, R. (2015). Molecular vibrational investigation [FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR] on Bis (thiourea) Nickel chloride using HF and DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138, pp. 203-215.
- [23] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), pp. 1051-1069.
- [24] Wu, C. S., Xiong, Z. H., Li, C., & Zhang, J. M. (2015). Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution. *RSC advances*, 5(100), pp. 82127-82137.
- [25] Jian, M., Liu, B., Zhang, G., Liu, R., & Zhang, X. (2015). Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 465, pp. 67-76.
- [26] Yu, W., Saliccioli, M., Xiong, K., Barteau, M. A., Vlachos, D. G., & Chen, J. G. (2014). Theoretical and experimental studies of C-C versus C-O bond scission of ethylene glycol reaction pathways via metal-modified molybdenum carbides. *ACS Catalysis*, 4(5), pp. 1409-1418.
- [27] Ang, T., Tian, X., Yang, Y., Li, Y. W., Wang, J., Beller, M., & Jiao, H. (2016). Structures of seven molybdenum surfaces and their coverage dependent hydrogen adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8), pp. 6005-6012.
- [28] Badoga, S., Ganesan, A., Dalai, A. K., & Chand, S. (2017). Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil. *Catalysis Today*, 291, pp. 160-171.
- [29] Celis-Cornejo, C. M., Pérez-Martínez, D. J., Orrego-Ruiz, J. A., & Baldovino-Medrano, V. G. (2018). Identification of Refractory Weakly Basic Nitrogen Compounds in a Deeply Hydrotreated Vacuum Gas Oil and Assessment of the Effect of Some Representative Species over the Performance of a Ni-MoS<sub>2</sub>/Y-Zeolite-Alumina Catalyst in Phenanthrene Hydrocracking. *Energy & Fuels*, 32(8), pp. 8715-8726.

- [30] Wei, B. M., Zhang, Z. Y., & Dai, Z. Q. (2010). Friedel-Crafts acylation of anisole catalyzed by green, reusable hydroxyapatite-zinc bromide catalyst. In *Advanced Materials Research* (Vol. 113, pp. 18-21). Trans Tech Publications Ltd.
- [31] Aso, K., Kitaura, H., Hayashi, A., & Tatsumisago, M. (2011). Synthesis of nanosized nickel sulfide in high-boiling solvent for all-solid-state lithium secondary batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(9), pp. 2987-2990.
- [32] Zhang, Y. H., Guo, L., He, L., Liu, K., Chen, C., Zhang, Q., & Wu, Z. (2007). Controlled synthesis of high-quality nickel sulfide chain-like tubes and echinus-like nanostructures by a solution chemical route. *Nanotechnology*, 18(48), 485609.
- [33] Sosnin, G. A., Yazykov, N. A., Yeletsky, P. M., Zaikina, O. O., & Yakovlev, V. A. (2020). Molybdenum recovery from spent Mo-based dispersed catalyst accumulated in heavy oil steam cracking coke. *Fuel Processing Technology*, 208, 106520.