

## فرمول‌بندی پایه زئولیتی ترکیبی و تعیین فاز فعال کاتالیست هیدروکراکینگ برای تولید فرآورده میان تقطیر

مینا هادی<sup>۱</sup>، حمیدرضا آقابزرگ<sup>۲\*</sup>، حمیدرضا بزرگ‌زاده<sup>۳</sup> و محمدرضا قاسمی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۲- استاد شیمی، پژوهشکده کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۳- دانشیار شیمی، پژوهشکده نانو فناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۴- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۸، بازنگری: تیر ۱۳۹۸، پذیرش: مرداد ۱۳۹۸

**چکیده:** در این پژوهش، زئولیت  $\beta$  و سیلیکا-آلومینای بیشکل برای به‌کارگیری در پایه کاتالیست هیدروکراکینگ سنتز شدند. برای ساخت پایه کاتالیست افزون بر ترکیب‌های سنتز شده، زئولیت Y نیز به‌کار گرفته شد. نیکل-مولیبدن و نیکل-تنگستن به روش تلقیح بر پایه‌های شکل‌دهی شده نشانده شد تا کاتالیست نهایی به‌دست آید. ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌ها با به‌کارگیری روش BET و قدرت اسیدی آن‌ها با روش  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  سنجیده و ویژگی‌های کاتالیستی نمونه‌های تهیه‌شده در فرایند هیدروکراکینگ بررسی شد. درصد وزنی مناسب زئولیت‌ها برای تهیه پایه و نیز نوع اجزای فعال کاتالیست، همچنین دمای مناسب فرایند برای تولید فرآورده میان تقطیر در هیدروکراکینگ گازوئیل خلأ در راکتور بستر ثابت پیوسته با طراحی آزمایش فاکتوریل-کامل به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان داد که کاتالیست تشکیل شده از ۱۰ درصد وزنی زئولیت  $\beta$  و ۳۰ درصد وزنی زئولیت Y در پایه و ۵ درصد وزنی نیکل به همراه ۱۵ درصد وزنی مولیبدن، بالاترین قطر حفره و قدرت اسیدی را داشت. این کاتالیست در دمای  $400^\circ\text{C}$  و فشار عملیاتی ۵۵ بار در مقایسه با کاتالیست‌های تهیه‌شده دیگر، گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به فرآورده میان تقطیر داشت.

**واژه‌های کلیدی:** زئولیت  $\beta$ ، زئولیت Y، هیدروکراکینگ، فرآورده میان تقطیر، طراحی آزمایش فاکتوریل-کامل

### مقدمه

کاتالیست فرایند هیدروکراکینگ، یک کاتالیست دو عاملی است. یکی از آن‌ها عامل اسیدی است که برای شکست و عامل دیگر برای هیدروژن‌دار کردن هیدروکربن‌ها به کار گرفته می‌شود. به‌طور معمول پایه عمل شکستن و فاز فعال عمل هیدروژن‌دار کردن را انجام می‌دهد [۴]. پایه‌های اسیدی متداول شامل زئولیت‌ها و سیلیکا-آلومینای بی‌شکل هستند. عامل هیدروژن‌دار کردن شامل سولفید نیکل-مولیبدن، نیکل-تنگستن و یا فلزات نجیب است.

با توجه به افزایش روزافزون درخواست برای تولید فرآورده‌های سبک و میان‌تقطیر [۱ و ۲]، ارتقای برشهای سنگین نفت خام و تبدیل آن به فرآورده‌های سبک‌تر ضروری به نظر می‌رسد [۳]. هیدروکراکینگ فرایندی است که طی آن مولکول‌های سنگین نفتی با گستره نقطه جوش بالا در حضور کاتالیست و در فضایی غنی از هیدروژن به مولکول‌های کوچک‌تر و با ارزش تبدیل می‌شوند.

مناسب‌ترین کاتالیست و شرایط فرآیندی تأثیرگذار برای رسیدن به فراورده میان تقطیر در فرایند هیدروکراکینگ گازوئیل خلاً به دست آید.

### بخش تجربی

مواد

برای سنتز نمونه‌ها آلومینیم ایزوپروپیلات (۹۹ درصد، سیگما-آلدریج)، سیلیکاسل (۴۰ درصد، سیگما-آلدریج)، تترااتیل‌آمونیم هیدروکسید (TEAOH) (۲۰ درصد، مرک)، آلومینیم سولفات (۹۹ درصد، فلوکا)، آب شیشه (۱۹ درصد، تجاری)، آمونیاک (۱۰۰ درصد، مرک)، نانوزئولیت Y (ساخته شده در پژوهشگاه صنعت نفت)، نیکل نترات (۱۰۰ درصد، مرک)، آمونیم هپتامولیدات (۱۰۰ درصد، مرک)، آمونیم متانتگستات (۱۰۰ درصد، مرک) و خوراک گازوئیل خلاً به کار گرفته شد.

روش تهیه کاتالیست‌ها

نانوزئولیت  $\beta$  از مخلوط ژل با ترکیب  $0.02 \text{ Na}_2\text{O} : 0.036 \text{ TEAOH} : 0.02 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 9.2 \text{ H}_2\text{O}$  ساخته شد. در این سنتز ابتدا سدیم هیدروکسید به سیلیکاژل افزوده، سپس مخلوط به دست آمده به سدیم‌آلومینات افزوده شد. پس از آن تترااتیل‌آمونیم هیدروکسید به‌عنوان الگو به مخلوط افزوده و مخلوط به مدت ۳ ساعت با همزن مکانیکی هم‌زده شد. ژل به دست آمده در اتوکلاو فولادی ضدزنگ با جداره داخلی تفلونی در دمای  $150^\circ\text{C}$  به مدت ۴ روز قرارداد شد تا فرایند رشد بلورها انجام شود. مخلوط داخل اتوکلاو صاف و با آب شسته شد. نمونه به دست آمده، در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت در آون خشک و سپس، به مدت ۴ ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  کلسینه شد. سیلیکا-آلومینای بی‌شکل با آلومینیم سولفات و آب شیشه در دمای  $65^\circ\text{C}$  و در pH حدود ۸ سنتز شد [۱۲]. برای ساخت پایه از زئولیت  $\beta$  (۳۰ و ۱۰ درصد وزنی)، زئولیت Y (۳۰ و ۱۰ درصد وزنی)، سیلیکا-آلومینای بی‌شکل (۴۰ درصد وزنی) و همچنین، سودوبوهامیت (۲۰ درصد وزنی) به‌عنوان ماده چسباننده استفاده

زئولیت‌ها، سیلیکا-آلومینای بلوری میکروخفره طبیعی یا سنتزی، با قدرت اسیدی بالا به‌طور گسترده‌ای در فرآیندهای شیمیایی شامل کاتالیستی، جذب و جداسازی به کار می‌روند [۵]. در فرایند هیدروکراکینگ زئولیت‌ها موجب بالا رفتن فعالیت و کاهش در تولید فراورده میان تقطیر می‌شوند. در مقابل، سیلیکا-آلومینای بی‌شکل مکان‌های اسیدی ضعیف و متوسط بیشتری دارد و امکان رسیدن به فراورده میان تقطیر را بالا می‌برد [۶ و ۷]. پژوهش برای هیدروکراکینگ هگزادکان با کاتالیست نیکل-مولیبدن بر پایه ترکیبی زئولیت  $\beta$  و زئولیت Y با سیلیکا-آلومینای بی‌شکل توسط دینگ و همکارانش انجام شد. آن‌ها زئولیت  $\beta$  با ۲۰ درصد وزنی، زئولیت Y با ۱۰ درصد وزنی و سیلیکا-آلومینا با ۱۰ درصد وزنی را به‌عنوان پایه به کار گرفتند [۸]. هیدروکراکینگ گازوئیل خلاً نیز با کاتالیست کبالت-مولیبدن با پایه آلومینا و سیلیکا-آلومینا حاوی زئولیت Y بررسی شده است. مقدار زئولیت به کار گرفته بین ۲۵ تا ۵۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد، که با بالا رفتن درصد زئولیت در کاتالیست، تولید بنزین افزایش یافت [۹]. مطالعه فعالیت کاتالیست هیدروکراکینگ شامل ترکیب سیلیکا-آلومینای بی‌شکل و زئولیت‌های متفاوت توسط علی و همکارانش انجام شد. در پژوهش آن‌ها کاتالیست نیکل-مولیبدن و نیکل-تنگستن تقویت‌شده با پایه حاوی ۴۰ درصد وزنی زئولیت  $\beta$  و ۳۰ درصد وزنی سیلیکا-آلومینای بی‌شکل و ۳۰ درصد وزنی آلومینا به‌عنوان ماده چسباننده با کاتالیست حاوی ۴۰ درصد وزنی زئولیت Y و ۳۰ درصد وزنی سیلیکا-آلومینا و ۳۰ درصد وزنی آلومینا مقایسه شد [۱۰]. در پژوهشی که توسط پریمما و همکارانش بر هیدروکراکینگ گازوئیل خلاً با کاتالیست‌های نیکل-مولیبدن/سیلیکا-آلومینا و نیکل-تنگستن/سیلیکا-آلومینا انجام شد، نشان داده شد که نوع عضو فعال فلزی اثری بر گزینش‌پذیری به فراورده میان تقطیر ندارد [۱۱].

در مطالعه پیش رو، فرمول‌بندی پایه ترکیبی مناسب از زئولیت های  $\beta$  و Y و سیلیکا-آلومینا و عضو فعال شامل نیکل-مولیبدن و نیکل-تنگستن انجام شد. اثر درصد زئولیت‌ها و نوع فلز و شرایط فرآیندی (دما) با طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت تا

روش BET با دستگاه Belsorp max BEL به کار گرفته شد. قدرت اسیدی کاتالیست‌ها با روش  $\text{NH}_3$ -TPD و به کارگیری دستگاه AutoChem 2900 (Micromeritics)، اندازه‌گیری شد. دستگاه Agilent SIM-DIS Technology 7890 A برای تجزیه فرآورده گازوئیل خلأ سنگین به کار گرفته شد.

#### بررسی فعالیت کاتالیستی

فرایند هیدروکراکینگ گازوئیل خلأ در میکروراکتور بستر ثابت جریان پیوسته با حجم ۶۰ میلی‌لیتر انجام شد. طرح‌واره فرایند هیدروکراکینگ گازوئیل خلأ در شکل ۱ نشان داده شده است. مقدار کاتالیست مورداستفاده در هر بارگذاری ۵ گرم بود. پس از بارگذاری، کاتالیست‌ها در فشار ۵۵ بار از دمای  $150^\circ\text{C}$  با تزریق ۲ درصد وزنی دی‌متیل دی‌سولفید رقیق شده در دیزل با دبی  $3.13 \text{ g/h}$  سولفید شدند. برای انجام این کار، ابتدا دمای سامانه با شیب دمایی  $1^\circ\text{C/min}$  به  $110^\circ\text{C}$  و سپس، با شیب دمایی  $20^\circ\text{C/h}$  به  $150^\circ\text{C}$  رسانده شد. پس از ۱ ساعت توقف در این دما، با شیب دمایی  $25^\circ\text{C/h}$  دمای سامانه به  $220^\circ\text{C}$  و پس از ۲ ساعت توقف، با شیب  $40^\circ\text{C/h}$  به  $400^\circ\text{C}$  رسانده شد. در طی گرمادهی فشار سامانه در ۳ مرحله افزایش داده شد به گونه‌ای که در دمای  $400^\circ\text{C}$  فشار ۵۵ بار بود. پس از ۱ ساعت توقف در دمای  $400^\circ\text{C}$  و فشار ۵۵ بار، دما به  $360^\circ\text{C}$  رسانده و در این دما خوراک با سرعت  $5.31$  گرم در هر ساعت به راکتور تزریق شد. پس از افزایش دمای راکتور به دمای موردنظر فرایند و فشار ۵۵ بار و ۵ ساعت توقف تا رسیدن به شرایط پایا، نمونه‌گیری از فرآورده خروجی برای تجزیه براساس استاندارد ASTM D 2887 انجام شد.

ویژگی‌های خوراک صنعتی به کار گرفته شده در جدول ۲ آورده شده است. آزمون راکتوری با خوراک هیدروکراکینگ گازوئیل خلأ در دماهای  $380^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  در فشار ۵۵ بار با WHSV معادل  $1 \text{ h}^{-1}$  و نسبت  $\text{H}_2/\text{Oil}$  معادل  $1000 \text{ Nlit/kg}$  انجام شد. نقطه جوش فرآورده‌های به دست آمده با استفاده از دستگاه تقطیر شبیه‌سازی شده مطابق با استاندارد ASTM D 2887 اندازه‌گیری

شد. ابتدا ماده چسباننده با نیتریک اسید لخته‌زدایی و با نسبت‌های تعیین شده به دیگر اجزای پایه افزوده شد تا مخلوطی خمیری به دست آید. پایه خمیری به صورت رشته‌ای شکل‌دهی و در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت در آون خشک و سپس، به مدت ۴ ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  کلسینه شد. با افزودن محلول نیکل نیترات به محلول آمونیم هپتامولیدات، محلول شفاف با pH حدود ۵، تشکیل شد. همچنین به طور جداگانه، محلول نیکل نیترات با آمونیم متانتگستات ترکیب شد. پایه شکل‌دهی شده، با توجه به نوع نمک فلزی موردنظر در مخلوط این دو محلول قرار داده شده و طی ۲ ساعت در دستگاه تبخیرکننده چرخان در دمای  $80^\circ\text{C}$ ، تلقیح انجام شد. سپس، کاتالیست در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت خشک و در دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. درصد نیکل ۵ و مولیبدن یا تنگستن ۱۵ درصد وزنی در کاتالیست در نظر گرفته شد [۱۰، ۱۳ و ۱۴]. در ساخت کاتالیست‌ها آزمایش‌های طراحی شده با روش فاکتوریل-کامل به کار گرفته شد. در این طراحی متغیرها در دو سطح موردبررسی قرار می‌گیرند [۱۵ و ۱۶]. شرایط ساخت کاتالیست‌ها و دمای واکنش با استفاده از این طراحی در جدول ۱ آورده شده‌اند.

جدول ۱ آزمایش‌های ساخت کاتالیست هیدروکراکینگ بر پایه طراحی فاکتوریل-کامل

نمونه	درصد ژئولیت $\beta$	عضو فعال	دمای واکنش ( $^\circ\text{C}$ )
۱	۱۰	Ni-W	۳۸۰
۲	۳۰	Ni-W	۳۸۰
۳	۱۰	Ni-Mo	۳۸۰
۴	۳۰	Ni-Mo	۳۸۰
۵	۱۰	Ni-W	۴۰۰
۶	۳۰	Ni-W	۴۰۰
۷	۱۰	Ni-Mo	۴۰۰
۸	۳۰	Ni-Mo	۴۰۰

#### روش‌های شناسایی کاتالیست‌ها

برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های ساخته شده،

### نتیجه‌ها و بحث‌ها

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و قدرت اسیدی نمونه‌ها

با توجه به بالا بودن قدرت اسیدی زئولیت‌ها، برای رسیدن به فراورده میان‌تقطیر در کاتالیست‌های حاوی زئولیت، درصد وزنی زئولیت‌ها را حداقل مقدار ممکن در نظر می‌گیرند. از این رو، در این پژوهش ابتدا بررسی قدرت اسیدی بر پایه کاتالیست حاوی ۲۰ درصد وزنی زئولیت انجام شد. برای بررسی مؤثر بودن پایه ترکیبی، مقایسه‌ای میان قدرت اسیدی پایه‌های ترکیبی از زئولیت‌های  $\beta$  و  $\gamma$  و نیز پایه با زئولیت  $\beta$  و زئولیت  $\gamma$  به‌طور جداگانه، انجام شد. جدول ۳ قدرت اسیدی پایه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

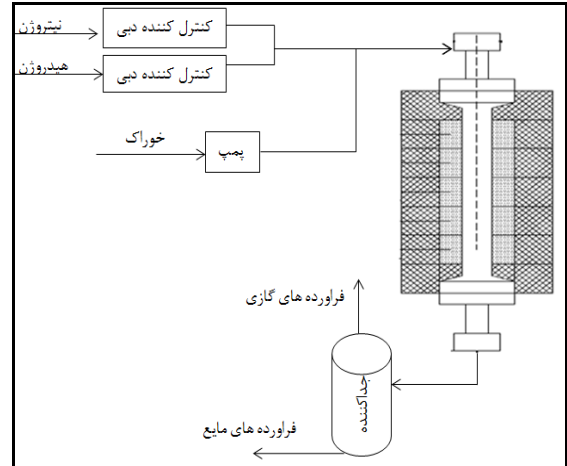
جدول ۳ قدرت اسیدی پایه‌های سنتز شده

نمونه*	درصد زئولیت $\gamma$	درصد زئولیت $\beta$	مقدار آمونیاک مصرفی (mmol/g cat)
Z1	۰	۲۰	۱,۵۷
Z2	۲۰	۰	۱,۷۷
Z3	۱۰	۱۰	۱,۹۲

\* تمام پایه‌ها شامل ۲۰ درصد وزنی چسباننده و ۶۰ درصد وزنی سیلیکا-آلومینای بی‌شکل بودند.

همان‌طور که در جدول ۳ آورده شده است، درصد وزنی مجموع زئولیت‌ها در تمام پایه‌ها یکسان است و از میان پایه‌ها، قدرت اسیدی پایه ترکیبی از هر دو نوع زئولیت بیشتر است. قرارگیری هر دو نوع زئولیت  $\beta$  و  $\gamma$  در پایه موجب تشکیل مکان‌های اسیدی جدید و تقویت قدرت اسیدی می‌شود [۱۷]. دینگ و همکارانش نشان دادند که کاتالیست با زئولیت‌های  $\beta$  و  $\gamma$  قدرت اسیدی بیشتری نسبت کاتالیست شامل هر کدام از زئولیت‌ها به‌تنهایی داشتند. بنابراین، در این پژوهش پایه ترکیبی شامل هر دو نوع زئولیت به‌کارگرفته شده است. اما با توجه به سنگین و بلند بودن زنجیره مولکول‌های خوراک مورد استفاده بایستی امکان ورود خوراک با مولکول‌های سنگین به حفره‌ها وجود داشته باشد. از این‌رو، افزون بر به‌کارگیری زئولیت‌ها از سیلیکا-آلومینای

شد. در این راستا، فراورده میان‌تقطیر از مجموع نفت سفید و گازوئیل به دست آمده در فراورده‌هایی که نقطه جوش آن‌ها در گستره ۱۶۰ تا ۳۷۰ °C بود، اندازه‌گیری شد.



شکل ۱ طرح‌واره فرایند هیدروکراکینگ گازوئیل خالص در راکتور پیوسته

جدول ۲ گستره جوش خوراک با چگالی ۰,۸۵ g/cm<sup>3</sup>

گستره جوش	
دما (°C)	مقدار (درصد)
۳۰۴	نقطه شروع جوشیدن*
۳۷۵	۵
۳۹۰	۱۰
۴۰۹	۲۰
۴۱۱	۳۰
۴۱۲	۴۰
۴۳۳	۵۰
۴۴۱	۶۰
۴۵۴	۷۰
۴۶۴	۸۰
۴۸۳	۹۰
۵۰۰	نقطه پایان جوشیدن**
* Initial boiling point (IBP)	
** Final boiling point (FBP)	

تمایل به تشکیل فراورده سبکتر داشته، بنابراین، منجر به تولید فراورده‌هایی مانند بنزین می‌شوند، درحالی‌که کاتالیست با عامل شکست ضعیف و عامل هیدروژن‌دار کردن قوی تمایل به تشکیل فراورده سنگین‌تر مانند میان‌تقطیر را دارد [۱۸]. بنابراین، همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، نمونه‌هایی با عضو فعال نیکل-مولیبدن و نیکل-تنگستن با پایه‌های ترکیبی از هر دو نوع ژئولیت  $\beta$  و  $\gamma$  تهیه و اثر عضو فعال و درصد ژئولیت‌های یادشده بر دستیابی به فراورده میان‌تقطیر بررسی شد. ویژگی‌های فیزیکی و قدرت اسیدی پایه‌ها و کاتالیست‌های تهیه‌شده در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴ ویژگی‌های فیزیکی و قدرت اسیدی پایه و کاتالیست‌ها

نمونه	میانگین قطر حفره (nm)	حجم حفره (cm <sup>3</sup> /g)	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	مقدار آمونیاک مصرفی (mmol/g cat)
10 $\beta$ -30Y	۷,۵	۰,۵۵	۳۱۰	۱,۷۲
10Y-30 $\beta$	۶,۱	۰,۵۰	۳۹۱	۱,۶۷
10 $\beta$ -30Y/ Ni-Mo	۷,۴	۰,۴۱	۱۸۱	۲,۱۰
10Y-30 $\beta$ / Ni-Mo	۵,۷	۰,۳۸	۲۵۳	۱,۸۷
10 $\beta$ -30Y/ Ni-W	۷,۱	۰,۳۹	۱۷۵	۱,۰۸
10Y-30 $\beta$ / Ni-W	۵,۹	۰,۳۳	۱۹۷	۱,۰۴

ترکیبی از مولیبدن و پروتون می‌شود، نسبت داد. انتقال بار میان مولیبدن و اکسیژن ژئولیت و قطبش کاتیون‌های مربوط، موجب انتقال مستقیم بار مثبت در سطح کاتالیست می‌شود و در نتیجه قدرت اسیدی نسبت به قدرت اسیدی پایه افزایش می‌یابد [۱۹] تا [۲۱]. در نمونه‌های حاوی نیکل-تنگستن عضو فعال بر سطح خارجی پایه قرار گرفته و موجب بسته‌شدن حفره‌ها شده و در نتیجه کاهش قدرت اسیدی نسبت به پایه را به دنبال دارد [۲۲]. با توجه به نتایج نشان داده‌شده در جدول ۴، کاتالیست با ۱۰ درصد وزنی ژئولیت  $\beta$  و ۳۰ درصد وزنی ژئولیت  $\gamma$  حاوی عضو فعال نیکل-مولیبدن بالاترین قطر حفره و قدرت اسیدی را دارد، که امکان ورود خوراک سنگین به حفره و همچنین، خروج فراورده‌های سنگین‌تر را فراهم می‌کند. در این کاتالیست به دلیل زیاد بودن

بی‌شکل به‌عنوان ترکیب مزوپور نیز استفاده شد. مجموع درصد وزنی ژئولیت را نمی‌توان تا حدی افزایش داد که موجب کاهش حجم و قطر حفره‌ها شود. مقدار ژئولیت برای رسیدن به فراورده میان‌تقطیر و نیز سهولت ورود خوراک گازوئیل خالص ۴۰ درصد در نظر گرفته شد تا تعادل میان قدرت اسیدی ضعیف و قوی برقرار شود و قطر حفره‌ها و مساحت سطح در بالاترین مقدار قرار گیرند [۱۰].

کاتالیست با نیکل-تنگستن عامل هیدروژن‌دار کردن قوی‌تری نسبت به نیکل-مولیبدن است [۱۳]. کاتالیست‌های با عامل شکستن قوی اما عامل هیدروژن‌دار کردن ضعیف

همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، در همه پایه‌ها پس از نشان دادن عضو فعال مساحت سطح، قطر و حجم حفره‌ها کاهش یافت که علت را می‌توان به پوشانده شدن سطح و حفره‌های پایه با اکسیدهای فلزی مورد نظر، نسبت داد. همچنین، کاتالیست نیکل-مولیبدن نسبت به کاتالیست نیکل-تنگستن با پایه یکسان از مساحت سطح بالاتر و قدرت اسیدی بیشتری برخوردار است. کاتالیست‌های با عضو فعال یکسان و ۱۰ درصد وزنی ژئولیت  $\beta$  میانگین قطر و حجم حفره بالاتر و قدرت اسیدی بیشتری دارند. بنابراین، کاتالیست با ۱۰ درصد وزنی ژئولیت  $\beta$  و عضو فعال نیکل-مولیبدن میانگین قطر حفره بالاتر و قدرت اسیدی بیشتری دارد. قدرت اسیدی بالاتر در کاتالیست‌های حاوی مولیبدن را می‌توان به پیوند گونه‌های مولیبدن با پایه که منجر به تشکیل

قطر حفره، محدودیت‌های نفوذ کاهش می‌یابد.

بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه‌ها

گزینش‌پذیری کاتالیست‌های ساخته‌شده نسبت به فراورده میان‌تقطیر در جدول ۵ آورده شده است. گزینش‌پذیری نسبت به فراورده میان‌تقطیر برای کاتالیست‌ها در شرایط فرایندی با معادله ۱ محاسبه شده است.

$$\% \text{ Selectivity } P_i = \frac{X_i (\text{wt.})\%}{\sum_{i=1}^n X_i (\text{wt.})\%} \quad (1)$$

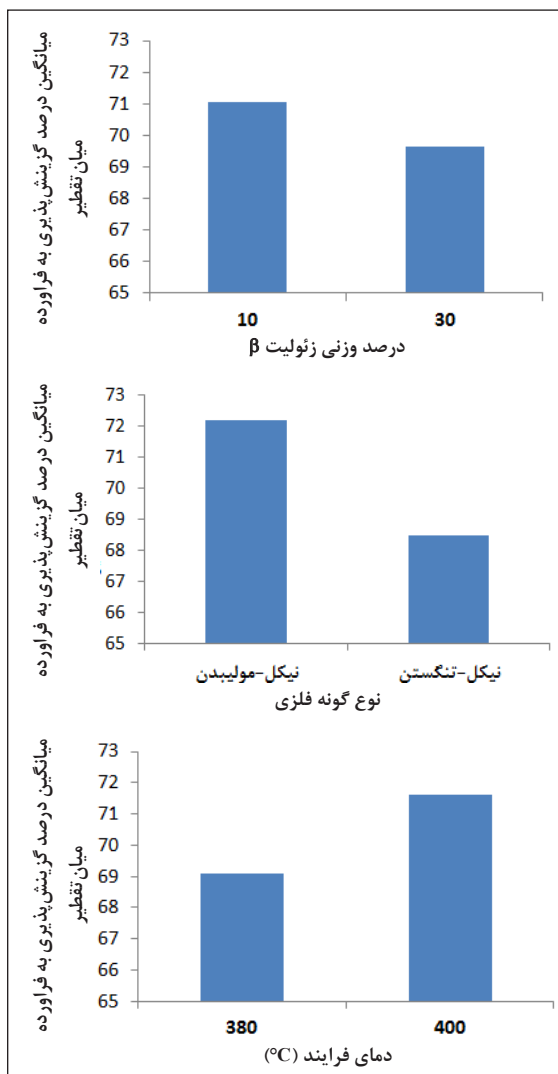
که در این معادله  $P_i$  فراورده میان‌تقطیر و  $X_i$  درصد وزنی فراورده میان‌تقطیر است.

جدول ۵ گزینش‌پذیری نمونه‌های تهیه‌شده نسبت به فراورده میان‌تقطیر در هیدروکراکینگ گازوئیل خالص

نمونه	درصد گزینش‌پذیری به فراورده میان‌تقطیر
۱	۶۷٫۶
۲	۶۶٫۶
۳	۷۰٫۷
۴	۷۱٫۴
۵	۷۰٫۱
۶	۶۹٫۷
۷	۷۵٫۹
۸	۷۰٫۸

با توجه به جدول ۵ و نیز داده‌های آورده شده در جدول ۱ می‌توان نمودار اثر هر یک از عوامل بر گزینش‌پذیری نسبت به فراورده میان‌تقطیر را رسم کرد. این نمودارها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۲، می‌توان نتیجه گرفت که در مطالعه عامل‌های مؤثر در فرایند هیدروکراکینگ برای رسیدن به فراورده موردنظر، کاتالیست با ۱۰ درصد وزنی ژئولیت  $\beta$  و فلز نیکل-مولیبدن در دمای فرایندی ۴۰۰ °C، نسبت به سایر کاتالیست‌ها گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به فراورده میان‌تقطیر دارد. با توجه

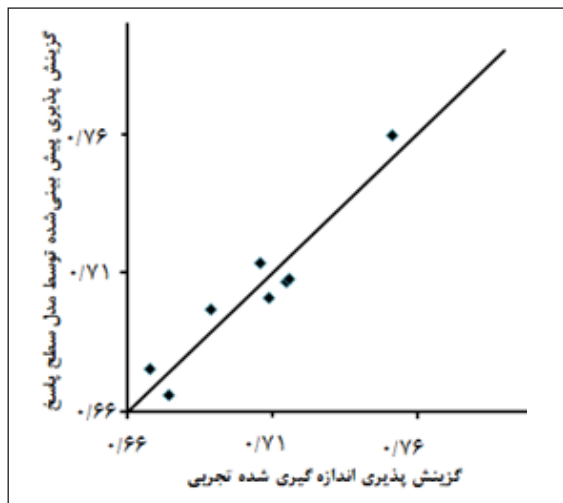
به نتیجه‌های به‌دست آمده، سعی شد که متغیرهای بالا به‌صورت بدون بعد درآیند تا واحد آن‌ها هیچ اثری بر گزینش‌پذیری نداشته باشد. سپس، گزینش‌پذیری به‌عنوان متغیر وابسته و متغیرهای سه‌گانه گفته‌شده به‌عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته شد. داده‌های به دست آمده را به صورت یک معادله درجه یک برازش داده تا مدل مناسب برای تفسیر داده‌های تجربی به‌دست آید. معادله ۲ عامل‌ها و پاسخ را نشان می‌دهد.



شکل ۲ اثر عامل‌ها بر گزینش‌پذیری به فراورده میان‌تقطیر

درجه آزادی‌های وایزش<sup>۱</sup> و باقی‌مانده ۹/۱۲ است. از این رو، مدل پیش‌بینی شده قابل قبول است.

در شکل ۴ مقایسه داده‌های تجربی با تخمین مدل آورده شده است، همان‌گونه که مشاهده می‌شود این نقاط در اطراف خط ۴۵ درجه قرار دارند که نشان‌دهنده مناسب بودن مدل انتخابی برای پیش‌بینی داده‌ها است.



شکل ۴ مقایسه گزینش‌پذیری تجربی و پیش‌بینی شده کاتالیست‌ها

در شکل ۵ نمودارهای تراز درصد گزینش‌پذیری به فرآورده میان تقطیر برای کاتالیست نیکل-مولیبدن در برابر درصد وزنی زئولیت و دمای واکنش رسم شده است. با استفاده از مدل پیش‌بینی شده می‌توان برای ساخت کاتالیست در شرایط دمایی متفاوت به گزینش‌پذیری مطلوب نسبت به

= درصد گزینش‌پذیری نسبت به فرآورده میان تقطیر

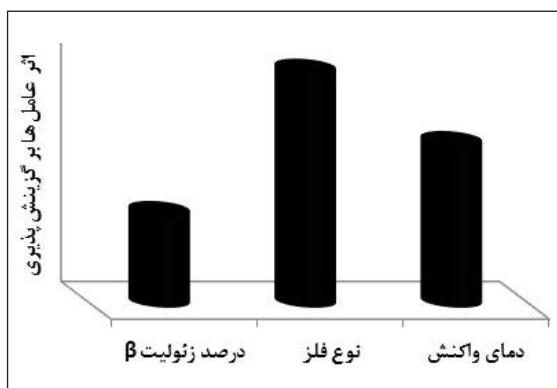
$$(\beta \text{ درصد وزنی زئولیت}) - 0.0073 - 0.7035$$

$$(\text{فلز}) + 0.185 + 0$$

$$(\beta \text{ درصد وزنی زئولیت} \times \text{دمای واکنش}) - 0.0066$$

(۲)

ضرایب معادله ۲ با استفاده از روش حداقل کردن مربعات خطا به دست آمد. شکل ۳ مقایسه اثر هر یک از عامل‌ها بر گزینش‌پذیری به فرآورده میان تقطیر را با توجه به مدل به دست آمده نشان می‌دهد. در شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد که نوع فلز مؤثرترین عامل بر گزینش‌پذیری به فرآورده میان تقطیر است.



شکل ۳ مقایسه اثر عامل‌ها در مدل پیش‌بینی شده

تحلیل واریانس مدل در جدول ۶ آورده شده است. برای پذیرفتن یک مدل عدد فیشرفه دست آمده از جدول تحلیل واریانس باید کوچک‌تر از عدد فیشرفه مدل باشد. عدد فیشرفه مدل با توجه به

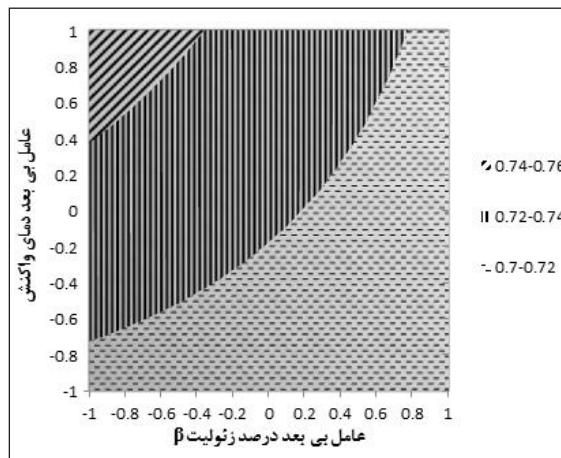
جدول ۶ تحلیل واریانس برای مدل پیش‌بینی گزینش‌پذیری نسبت به فرآورده میان تقطیر هیدروکراکینگ کارونیل خلاً

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مجموع مربعات	نسبت عدد فیشرفه F
وایزش	۴	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۱۲	۵/۷۸
باقی‌مانده	۳	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۲	-
کل	۷	۰/۰۰۵۴	-	-

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش هیدروکراکینگ گازوئیل خالص در فشار ۵۵ بار در راکتور بستر ثابت جریان پیوسته انجام شد. نتایج نشان داد که نوع ژئولیت به کاررفته در پایه با توجه به یکسان بودن درصد وزنی مجموع ژئولیت در تمام کاتالیست‌ها، اثر زیادی بر ویژگی‌های فیزیکی و قدرت اسیدی آن‌ها دارد. ژئولیت Y بیشتر در کاتالیست، موجب زیادتر شدن قطر، حجم حفره و قدرت اسیدی می‌شود و گزینش‌پذیری بیشتری هم نسبت به فراورده میان تقطیر از خود نشان می‌دهد. همچنین، نیکل-مولیبدن نسبت به نیکل-تنگستن افزایش قدرت اسیدی و در نتیجه گزینش‌پذیری بالاتری به فراورده میان تقطیر را موجب می‌شود. دمای فرایندی بالاتر نیز گزینش‌پذیری را نسبت به فراورده میان تقطیر افزایش می‌دهد. گستره‌ای از گزینش‌پذیری برای کاتالیست‌ها با توجه به طراحی آزمایش انجام شده به دست آمد. همچنین، از میان عامل‌های مذکور، اثر نوع فلز بر گزینش‌پذیری به فراورده میان تقطیر بیشتر بوده است.

فراورده میان تقطیر رسید. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این جواب (گزینش‌پذیری) منحصر به یک شرایط خاص (درصد ژئولیت، نوع فلز و دمای واکنش) نمی‌شود.



شکل ۵ نمودارهای تراز درصد گزینش‌پذیری به فراورده میان تقطیر برای کاتالیست حاوی نیکل-مولیبدن در برابر درصد وزنی ژئولیت و دمای واکنش

### مراجع

- [1] Martinez-Grimaldo, H.; Ortiz-Moreno, H.; Sanchez-Minero, F.; Ramirez, J.; Cuevas-Garcia, R.; Ancheyta-Juarez, J.; Catalysis Today 220-222, 295-300, 2014.
- [2] Sadighi, S.; Ahmad, A.; Rashidzadeh, M.; Korean Journal of Chemical Engineering 27(4), 1099-1108, 2010.
- [3] Becker, P.J.; Serrand, N.; Celse, B.; Guillaume, D.; Dulot, H.; Fuel 165, 306-315, 2016.
- [4] Ferraz, S.G.A.; Zotin, F.M.Z.; Araujo, L.R.R.; Zotin, J.L.; Applied Catalysis A: General 384, 51-57, 2010.
- [5] Liu, X.; Zhang, Y.; Wang, Zh.; Zhang, B.; Yao, Zh.; Wang, Zh.; Li, X.; Wang, H.; Hu, M.; Chemical Engineering Journal 346, 600-605, 2018.
- [6] Jiang, J.; Yang, C.; Sun, J.; Li, T.; Cao, F.; Advanced Chemical Engineering Research 2, 73-78, 2013.
- [7] Kazakov, M.O.; Nadeina, K.A.; Danilova, I.G.; Dik, P.P.; Klimov, O.V.; Pereyma, V.Yu.; Gerasimov, E.Yu.; Dobryakova, I.V.; Knyazeva, E.E.; Ivanova, I.I.; Noskova, A.S.; Catalysis Today 305, 117-125, 2018.
- [8] Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J.; Applied Catalysis A 319, 25-37, 2007.
- [9] Choi, W-S.; Lee, K-H.; Choi, K.; Ha, B-H.; In Surface Science and Catalysis 127, 243-250, 1999.
- [10] Ali, M.A.; Tatsumi, T.; Masuda, T.; Applied Catalysis A: General 233, 77-90, 2002.
- [11] Pereyma, V.Yu.; Dik, P.P.; Klimov, O.V.;



- Budukva, S.V.; Leonova, K.A.; Noskov, A.S.; Russian Journal of Applied Chemistry 88, 1969-1975, 2015.
- [12] Dik, P.P.; Klimov, O.V.; Budukva, S.V.; Leonova, K.A.; Pereyma, V.Y.; Gerasimov, E.Y.; Danilova, I.G.; Noskov, A.S.; Catalysis in Industry 6, 231-238, 2014.
- [13] Scherzer, J.; Gruia, A.; Hydrocracking Science and Technology, Chemical Industries, CRC Press, 1996
- [14] Cui, G.; Wang, J.; Fan, H.; Sun, X.; Jiang, Y.; Wang, Sh.; Liu, D.; Gui, J.; Fuel Processing Technology 92, 2320-2327, 2011.
- [15] Montgomery, D.C.; "Design and Analysis of Experiments", John Wiley, New York, 2012.
- [16] Khuri, A.I.; Cornell, J.A.; Response Surfaces Designs and Analyses; Second Edition, Marcel Dekker Inc., 1996.
- [17] Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J.; Journal of Catalysis 241, 433, 2006.
- [18] Ward, J.W.; Hydrocracking processes and catalysts, Fuel Processing Technology 35, 55, 1993.
- [19] Subsadsana, M.; Kham-or, P.; Sangdara, P.; Suwannasom, P.; Ruangviriyachai, Ch.; Journal of Fuel Chemistry and Technology 45, 805-816, 2017.
- [20] Ishihara, A.; Fukui, N.; Nasu, H.; Hashimoto, T.; Fuel 134, 611-617, 2014.
- [21] Chen, H.; Wang, Q.; Zhang, X.; Wang, L.; Fuel 159, 430-435, 2015.
- [22] Ahmed, Sh.; Hassan, A.; Alam, K.; Al-Shalabi, M.A.; Inui, T.; Pakistan Journal of Applied Science 2, 1034-1038, 2002.

## Formulation of zeolite supported catalyst and determination of active phase for selectivity to middle distillate in vacuum gas oil hydrocracking process

Mina Hadi<sup>1</sup>, Hamid Reza Aghabozorg<sup>2,\*</sup>, Hamid Reza Bozorgzadeh<sup>3</sup>, Mohammad Reza Ghasemi<sup>4</sup>

1. Ph.D student of Chemical Engineering, Catalysis Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
2. Prof. of Inorganic Chemistry, Catalysis Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
3. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Nanotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Technology, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: April 2019, Revised: June 2019, Accepted: July 2019

**Abstract:** In this research,  $\beta$ -Zeolite and amorphous silica alumina were synthesized for using in the support of the hydrocracking catalyst. In addition, Y-zeolite was used in the support of the prepared catalysts. Ni-Mo and Ni-W metals were impregnated on the extruded supports for preparation of final catalysts. Physical properties and acidity of the catalysts were characterized by BET and temperature programmed desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) methods. Catalytic properties of the prepared samples were studied in hydrocracking process. The weight percent of zeolite content for preparation of the support, kind of active phase, and proper temperature of the process for producing middle distillate in vacuum gas oil hydrocracking were obtained by using a fixed bed continuous reactor and full-factorial experimental design. The results showed that the catalyst containing of 10 wt.%  $\beta$ -Zeolite, 30 wt.% Y-zeolite, and 5 wt.% Ni with 15 wt.% Mo, had the highest pore diameter and acidity. This catalyst at 400 °C and operating pressure of 55 bar was the most selective catalyst to middle distillate products with respect to the others.

**Keywords:**  $\beta$ -Zeolite, Y-Zeolite, Hydrocracking, Middle distillate, full-factorial experimental design