

ارتقای کیفیت نفت خام فوق سنگین با استفاده از سدیم مولیبدات تجاری

سید کمال مسعودیان طرقي^۱، سپهر صدیقی^{۲*}، عاطفه توفیق^۳ و زهرا خدادادی^۴

- ۱- کارشناس مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۳- کارشناس ارشد فیزیک، گروه پژوهش تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۴- دکترای شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۲، بازنگری: آبان ۱۳۹۲، پذیرش: آذر ۱۳۹۲

چکیده: مطابق آمارهای مراجع بین المللی، به تقریب نیمی از ذخایر نفتی جهان به پایان رسیده است که لزوم استفاده هر چه بهینه تر از ذخایر فعلی، به ویژه تبدیل باقی مانده های سنگین نفتی و نفت خام فوق سنگین به ترکیب های سبک تر را نشان می دهد. این پژوهش به بررسی استفاده مستقیم از سدیم مولیبدات تجاری به عنوان کاتالیستی در دسترس و ارزان برای ارتقای کیفیت نفت خام فوق سنگین و باقی مانده های سنگین نفتی می پردازد. برای امکان سنجی ارتقای کیفیت نفت سنگین (افزایش درجه API، کاهش گستره جوش و تقلیل میزان آسفالتن ها)، با استفاده از این ماده تجاری، آزمون های واکنشگاهی در یک اتوکلاو یک لیتری با برقراری نسبت حجمی هیدروژن به هیدروکربن ۱۲۰۰، فشار ۷۰ bar و دمای ۴۴۰ °C و زمان اقامت ۲۰ دقیقه با درصد های وزنی متفاوت سدیم مولیبدات بازای وزن خوراک، انجام گرفت. نتیجه ها نشان دادند که با زدهی ارتقای کیفیت در شرایط واکنشگاه در حدود ۵۰ درصد بوده و افزودن مقدار بیشتر سدیم مولیبدات تجاری، تأثیری بر شکست ترکیبات سنگین با نقطه جوش بیش از ۶۲۰ درجه سانتی گراد نداشته، ولی ارتقای کیفیت ترکیب های سبک تر را افزایش می دهد. هم چنین آزمایش ها اثبات کردند که استفاده بیشتر از سدیم مولیبدات، موجب تشکیل مقدار قابل توجهی کک در واکنشگاه می شود به گونه ای که اگر میزان ۰/۰۵ درصد وزنی مولیبدن در مخلوط واکنش رعایت شود، در مقایسه با کاتالیست آمونیم مولیبدات، درصد کک از ۰/۰۵ درصد به ۰/۲ درصد وزنی افزایش خواهد یافت.

واژه های کلیدی: ارتقای کیفیت، سدیم مولیبدات، آمونیم مولیبدات، کاتالیست همگن، نفت خام فوق سنگین

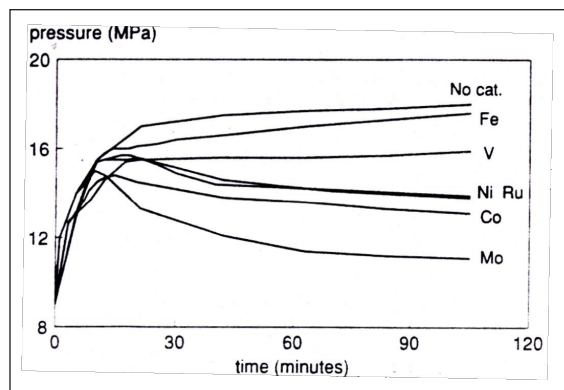
مقدمه

می سازد [۱]. یکی از مشکلات اصلی در ارتقای کیفیت^۲ این ترکیب ها، وجود ترکیب های سنگین آسفالتنی در آن است که شکست آن مشکل بوده [۲] و به دلیل پیوندهایی که کربن موجود در این ترکیب ها با فلزهای سنگینی چون نیکل و وانادیم دارند، پس از شکست نیز به سرعت روی سطح کاتالیست رسوب کرده و باعث غیر فعال شدن زودرس آن می شود [۳]. برای ارتقای کیفیت

امروزه تقاضا برای سوخت هایی مانند دیزل و بنزین رشد قابل توجهی دارد. مطابق آمارهای ارایه شده توسط BP^۱ به تقریب نیمی از ذخایر نفتی جهان به پایان رسیده که با توجه به این مهم، استفاده هر چه بهینه تر از ذخایر فعلی به ویژه تبدیل باقی مانده های سنگین نفتی و نفت سنگین به ترکیب های سبک تر را ضروری

1. British petroleum

2. Upgrading



شکل ۱ اثر نوع فلز فعال روی عملکرد فرایند تبدیل هیدروژنی نفت سنگین [۱۰]

جایگاه مولیبدن به عنوان یک فلز فعال در ساخت کاتالیست‌های هیدروتریپتینگ^۳ و هیدروکراکینگ صنایع پالایشگاهی، به دلیل مقاومت بالای این نوع کاتالیست‌ها در برابر ناخالصی‌ها و گوگرد، بسیار ارزشمند است [۱۱]. فرآورده‌های سبک تولید شده از کاتالیست‌های مولیبدن، از لحاظ ناخالصی‌هایی مانند گوگرد، در سطح بسیار پایینی قرار دارند که استفاده از مولیبدن را در تهیه کاتالیست‌های ارتقای کیفیت ترکیب‌های سنگین نفتی، بسیار جذاب کرده است [۱۲ و ۱۳]. لذا با توجه به اهمیت فرایند ارتقای کیفیت (افزایش درجه API، کاهش گستره جوش و تقلیل میزان آسفالتن‌ها) ترکیب‌های سنگین نفتی و نقش مؤثر کاتالیست‌های مولیبدنی در آن، در این پژوهش، برای نخستین بار به بررسی استفاده از سدیم مولیبدات تجاری به عنوان منبع کاتالیستی در دسترس و ارزان برای ارتقای کیفیت نفت سنگین و باقی‌مانده‌های سنگین نفتی پرداخته شده است. با توجه به شرایط موجود در کشور که تأمین کاتالیست را با دشواری‌هایی روبه‌رو ساخته است، دستاورد به‌دست آمده از این پژوهش (استفاده از منابع تجاری و ارزان قیمت به عنوان کاتالیست فرایند ارتقای کیفیت نفت سنگین) می‌تواند حائز مزایای اقتصادی و راهبردی قابل توجهی باشد.

بخش تجربی

واکنشگر مورد استفاده در این پژوهش که به عنوان کاتالیست

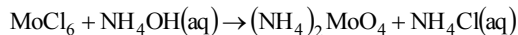
ترکیب‌های سنگین نفتی به مواد سبک‌تر، دو روش شکست گرمایی^۱ [۴] و هیدروکراکینگ^۲ کاتالیستی [۵ تا ۷] ارایه شده‌اند. در فرایندهای هیدروکراکینگ، در صورت استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن، تولید کک و نشست آن روی سطح کاتالیست، توقف زود هنگام فرایند را موجب می‌شود. غیر فعال شدن کاتالیست و هزینه‌های ناشی از احیا و یا تأمین مجدد آن، مشکلات اقتصادی قابل توجهی را (به‌ویژه در شرایط تحریم) به همراه خواهد داشت. وجود فلزهای سنگین، ترکیب‌های آسفالتنی و هم‌چنین گرمایی قابل توجه فرایند، بهره‌گیری از روش‌هایی که در آن‌ها واکنش در فاز همگن انجام شده و کاتالیست نیز به‌طور مستمر همراه فرآورده‌ها از واکنشگاه خارج و جایگزین شود را حائز اهمیت می‌سازد [۸]. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های استفاده از کاتالیست‌های همگن برای ارتقای کیفیت خوراک‌های سنگین ممانعت از تشکیل کک است [۹]. افزون بر آن، اگر منبع ارزانی برای تهیه کاتالیست فراهم شود، هزینه‌های ناشی از تأمین، احیا و بازیافت آن به شدت کاهش می‌یابد که تأثیر بسزایی بر اقتصاد فرایند دارد. برای بررسی این روش، فعالیت فلزهای متفاوت به عنوان کاتالیست همگن محلول در نفت سنگین، تحت شرایط سخت (دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد؛ فشار آغازین هیدروژن ۹ مگا پاسکال و زمان واکنش ۹۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰]. تمامی آزمایش‌ها در حضور ۱۰۰۰ ppm از فلز انجام شده‌اند. در شکل ۱ ارزیابی فعالیت کاتالیست‌های متفاوت به صورت نموداری از فشار اتوکلاو نسبت به زمان واکنش نشان داده شده است.

در یک سامانه بسته مانند میکرو اتوکلاو، ارزیابی فشار بستگی به نتیجه دو پدیده متضاد دارد. یکی مصرف هیدروژن که فشار را کاهش می‌دهد و دیگری تولید گاز، که تمایل به افزایش فشار دارد. در نتیجه، کاتالیستی که پایین‌ترین فشار نهایی را داشته باشد به دلیل ویژگی بازدارندگی از تشکیل گازهای سبک و تقویت جذب هیدروژن، برتری دارد. نتیجه‌ها نشان داده‌اند که بین عنصرهای مولیبدن، نیکل، کبالت، وانادیم و روتیم، عنصر مولیبدن فعالیت بسیار بیشتری نسبت به سایر فلزها دارد (شکل ۱).

1. Thermal cracking

2. Hydrocracking

3. Hydrotreating



در پایان، رسوب آمونیم مولیبدات را صاف کرده و چند بار با آب یون‌زدایی شده شست‌وشو می‌دهیم.

برای بررسی نقش کاتالیست و اثر آن در ارتقای کیفیت نمونه مورد آزمایش، آزمایش‌ها در سامانه واکنشگاهی پنج (شکل ۲) انجام شده‌اند. ابتدا برای آماده‌سازی خوراک، مقدار ۵۰۰ گرم از برش نفتی مورد نظر را به کمک همزن مخصوص با کاتالیست مخلوط می‌کنیم. با برقراری نسبت حجمی هیدروژن به هیدروکربن ۱۲۰۰، واکنش در دمای °C ۴۴۰، فشار ۷۰ bar و زمان اقامت ۲۰ دقیقه انجام گرفت. شرایط فوق بر اساس شرایط عملیاتی گزارش شده برای فرایند تجاری تبدیل با هیدروژن ترکیب‌های سنگین نفتی انتخاب شده‌اند [۱۳]. میزان استفاده از پودر سدیم مولیبدات در آزمون MS-1 معادل با مقدار کاتالیست تجاری آمونیم مولیبدات (بر مبنای ۰٫۰۵ درصد وزنی عنصر مولیبدن در خوراک، معادل با ۱ گرم کاتالیست در ۱۰۰۰ گرم خوراک نفت سنگین) است. شرایط عملیاتی آزمون‌های مورد نظر در جدول ۲ ارائه شده است. در آزمایش MS-2 دو برابر این مقدار کاتالیست در نظر گرفته شده و در آزمایش MS-3 پس از شناسایی نمونه نمک کاتالیستی، میزان استفاده از آن بر مبنای حضور ۰٫۰۵ درصد وزنی عنصر مولیبدن در خوراک، (معادل با ۱٫۲۵ گرم کاتالیست) بوده است. در نهایت در آزمون MS-4، میزان استفاده از پودر آمونیم مولیبدات سنتز شده، معادل با مقدار کاتالیست تجاری (برابر با ۱ گرم کاتالیست در ۱۰۰۰ گرم خوراک نفت سنگین) است.

به منظور اندازه‌گیری کک تشکیل شده در هر آزمایش، پس از تخلیه فراورده گاز و مایع، باقی‌مانده جامد درون اتوکلاو با ۱۰۰ میلی‌لیتر تولوئن با خلوص بالای ۹۹ درصد شست‌وشو داده شده و صاف می‌شود. توده باقی‌مانده بر روی فیلتر، توزین شده و به عنوان کک تشکیل شده در فرایند گزارش می‌شود.

درصد تبدیل خوراک در هر آزمون نیز به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Y(\%) = \left(1 - \frac{m_{350}^+}{m_{\text{feed}}}\right) \times 100$$

فرایند ارتقای کیفیت به‌کار رفته است، سدیم مولیبدات تجاری موجود در بازار با خلوص ۹۸ درصد است که در هاون دستی ساییده شده و اندازه ذرات آن به مش کمتر از ۶۰ تبدیل شده است. این پودر، برای ارتقای کیفیت برش +۳۵۰ یک نمونه نفت خام فوق سنگین داخلی استفاده شد که ویژگی‌های آن در جدول ۱ ارائه شده است.

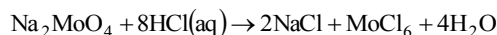
جدول ۱ ویژگی‌های نفت خام فوق سنگین مورد استفاده در این پژوهش

ویژگی‌های خوراک (برش +۳۵۰)	نمایه‌ها	
۱۰۲ (۶۶)	API) چگالی ویژه در °C ۱۵۶	
۸۴۰۶	در °C ۶۰	گرانروی سینماتیک* (cSt.)
۴۴۸،۲	در °C ۱۰۰	
۳،۹۵	گوگرد (درصد وزنی)	
۱۶،۳	باقی‌مانده کربنی کنرادسون** (درصد وزنی)	
۷،۵	واکس (درصد وزنی)	
۱۶	آسفالت (درصد وزنی)	
۲۶۶	نقطه اشتعال، (°C)	
۲۸	نقطه ریزش، (°C)	
۸۵،۲	C	تجزیه عنصری (درصد وزنی)
۶،۸	H	
۰،۸	N	
۰،۳	O	
۵،۷	S	

* Kinematic

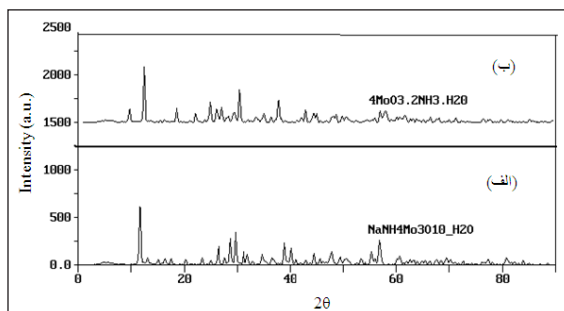
** Conradson

برای تبدیل سدیم مولیبدات به آمونیم مولیبدات، ابتدا نمک سدیم مولیبدات تجاری را در حداقل مقدار ممکن از آب یون‌زدایی شده حل می‌کنیم. محلول مولیبدات به‌دست آمده را با کلریدریک اسید، اسیدی می‌کنیم تا سدیم مولیبدات به نمک‌های کلرید تجزیه شود.



سپس محلول را با محلول آمونیاک خنثی می‌کنیم. در نهایت با اسیدی کردن محلول با کلریدریک اسید و گرما دادن آن به مدت ۳ ساعت، اجازه می‌دهیم تا رسوب آمونیم مولیبدات تشکیل شود:

۳ الف). در شکل ۳ ب، الگوی XRD آمونیم مولیبدات سنتزی نشان داده شده است. الگوی این نمونه سنتزی را می‌توان به فاز $4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 21-570) نسبت داد.



شکل ۳ الگوی XRD سدیم مولیبدات تجاری (الف) (JCPDS No. 36-335) و آمونیم مولیبدات سنتزی (ب) (JCPDS No. 21-570)

بر اساس شرایط تعیین شده در آزمون‌های MS-1، MS-2 و MS-3، ارتقای کیفیت نفت سنگین در واکنشگاه اتوکلاو به حجم ۱ لیتر انجام گرفت. در شکل ۴ و جدول ۳، ارتقای کیفیت خوراک نفت سنگین به وسیله کاتالیست سدیم مولیبدات تجاری با درصد وزنی متفاوت (آزمون‌های MS-1 تا MS-3) ارایه شده است.

که در معادله فوق، Y درصد تبدیل، m_{350}^+ وزن فراورده با نقطه جوش بیش از 350°C درجه سانتی‌گراد و m_{feed} وزن خوراک ورودی به اتوکلاو است.

جدول ۳ شرایط عملیاتی مورد نظر برای انجام آزمون‌های واکنشگاهی فرایند تبدیل با هیدروژن

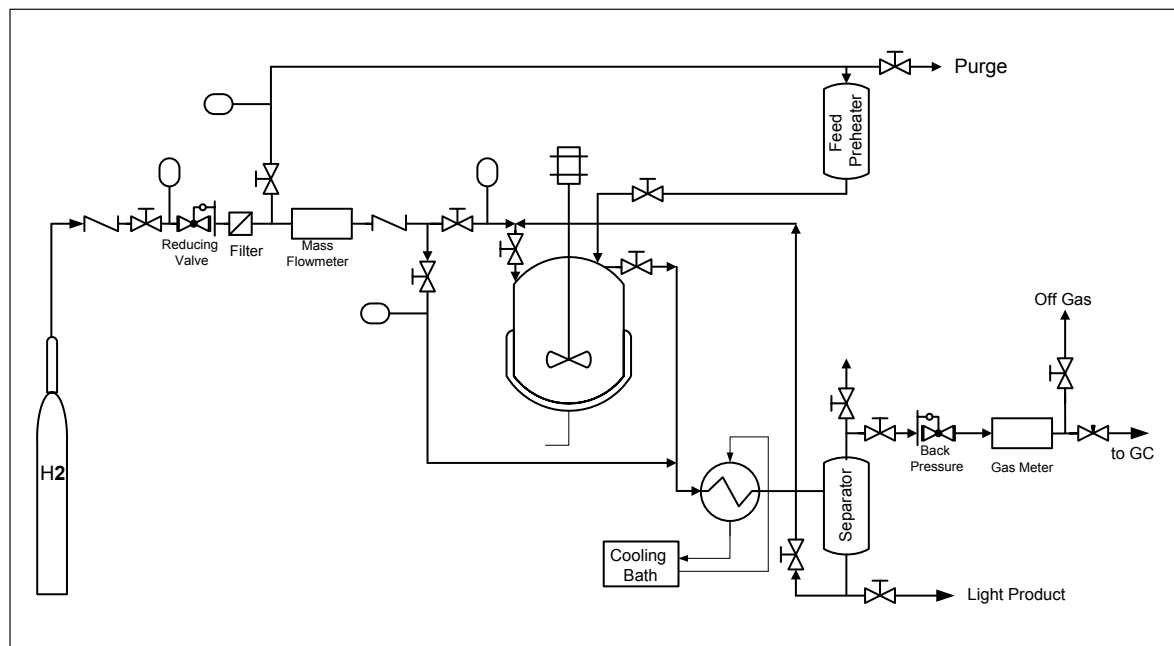
متغیر عملیاتی	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4
آزمون واکنشگاهی	۴۴۰	۴۴۰	۴۴۰	۴۴۰
دما (سانتی‌گراد)	۷۰	۷۰	۷۰	۷۰
فشار (بار)	۱*	۲*	۱٫۲۵*	۱**
مقدار کاتالیست (گرم)	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
زمان اقامت (دقیقه)				

* کاتالیست مورد استفاده سدیم مولیبدات تجاری است

** کاتالیست مورد استفاده، آمونیم مولیبدات سنتزی است

نتیجه‌ها و بحث

با بررسی‌های انجام شده و تهیه الگوی XRD از نمونه تجاری سدیم مولیبدات، مشخص شد این ماده، سدیم مولیبدات با ترکیب $\text{NaNH}_4\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 36-335) است (شکل



شکل ۲ دیاگرام جریان سامانه واکنشگاهی مورد استفاده در این پژوهش

۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) و ۳۰ درصد بازده تبدیل نفت سنگین به فراورده‌های میان تقطیر (برش ۲۰۰ تا ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد) است. بنابر این، می‌توان نتیجه گرفت با استفاده از سدیم مولیبدات تجاری به عنوان کاتالیست، بازده ۵۰ درصد برای تبدیل نفت سنگین به برش‌های با ارزشی مانند بنزین، کروسین و دیزل قابل دست‌یابی است.

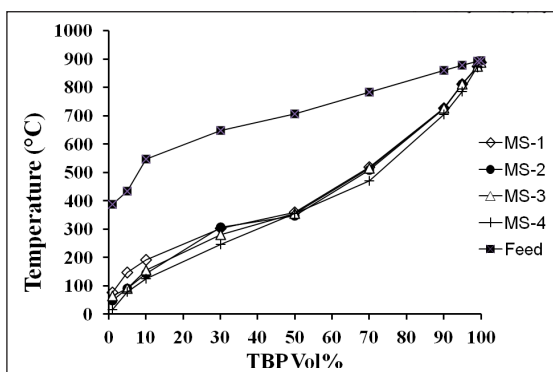
در صورتی که پالایشگاه مجهز به واحد شکست کاتالیستی بستر سیال^۱ باشد، برش‌های بین ۵۰ تا ۹۰ درصد حجمی نیز به فراورده‌های با ارزش ذکر شده، قابل تبدیل است [۱۴] که بصورت تجمیع شده^۲ با ارتقای کیفیت و با در نظر گرفتن بازدهی ۸۰ درصد برای شکست کاتالیستی بستر سیال، بازدهی تبدیل نفت سنگین تا حدود ۸۵ درصد قابل افزایش است. در حال حاضر استفاده از برش‌های سنگین‌تر به دلیل تولید کک بالا، مصرف زیاد هیدروژن و مشکلات متالورژیکی مقرون به صرفه نیست. افزون بر آن، نتیجه‌های به‌دست آمده از شکل ۴ نشان‌دهنده آن است که افزودن مقدار بیشتر کاتالیست سدیم مولیبدات، تأثیری بر شکست ترکیبات سنگین با نقطه جوش بیش از ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد نداشته، اما ارتقای کیفیت ترکیبات سبک‌تر را اندکی بهبود بخشیده است.

هم‌چنین نتیجه‌های ارایه شده در جدول ۴، نشان‌دهنده آن است که افزایش مقدار سدیم مولیبدات در خوراک به عنوان کاتالیست، موجب کاهش آسفالتن‌ها، کاهش درجه API و هم‌چنین کاهش گستره جوش فراورده می‌شود.

در ادامه آزمایش‌ها، سدیم مولیبدات تجاری، مطابق با روش گفته شده در بخش قبل، به نمک آمونیم مولیبدات تبدیل شد. مطابق با شرایط واکنشگاهی طراحی شده برای آزمایش MS-4، ارتقای کیفیت خوراک نفت سنگین با کاتالیست آمونیم مولیبدات انجام شد. نتیجه‌های منحنی تقطیر فراورده به‌دست آمده با کاتالیست آمونیم مولیبدات (آزمون MS-4 در شکل ۴ و جدول ۳) نشان‌دهنده آن است که بازدهی ارتقای کیفیت (افزایش درجه API و تقلیل میزان آسفالتن‌ها) و منحنی تقطیر فراورده، بسیار

جدول ۳ ویژگی‌های کیفیت خوراک و فراورده‌های فرایند ارتقای کیفیت

فراورده				خوراک	ویژگی
MS-4	MS-3	MS-2	MS-1		
۲۲,۸۴	۲۴,۱۸	۲۳,۱۷	۲۲,۳۳	۶,۶	چگالی API
۶,۱۹	۶,۱۷	۶,۱۵	۶,۲۰	۱۶	آسفالتن (درصد وزنی)



شکل ۴ منحنی تقطیر فراورده‌های ارتقای کیفیت نفت فوق سنگین با درصد‌های متفاوت کاتالیست

شکل ۴ نشان می‌دهد که سدیم مولیبدات تجاری در تمامی آزمون‌ها، بخوبی توانسته است ترکیب‌های سنگین موجود در خوراک را (تا ۹۰ درصد حجمی) به ترکیبات سبک‌تر تبدیل کند. می‌توان نتیجه گرفت که این کاتالیست در تبدیل آروماتیک‌های سنگین و سبک موفق عمل کرده به‌گونه‌ای که نقطه جوش ترکیب‌هایی که شامل آروماتیک‌های سنگین و سبک است (برش تا ۷۰ درصد) تا حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد افت کرده است که ناشی از شکست این ترکیب‌هاست. از درصد حجمی ۷۰ درصد به بالا، درصد تغییرهای نقطه جوش ترکیب‌ها با شیب تندی افزایش یافته به‌گونه‌ای که در درصد‌های حجمی ۹۵ درصد به بالا که مربوط به آروماتیک‌های فوق سنگین است، کاتالیست در تقویت واکنش‌های مولکول‌شکنی با هیدروژن موفق عمل نکرده است. با توجه به مباحث فوق می‌توان گفت که بازدهی ارتقای کیفیت در شرایط واکنشگاه در حدود ۵۰ درصد است. از این میزان، ۲۰ درصد بازده تبدیل نفت سنگین به نفتای سبک و سنگین (برش

1. Fluid catalytic cracking (FCC)

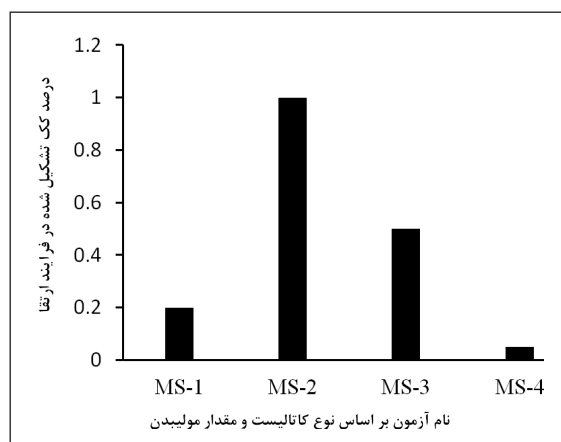
2. Integrated

نتیجه گیری

به دلیل اهمیت ارتقای کیفیت ترکیب‌های سنگین نفتی به فرآورده‌های سبک‌تر، در این پژوهش استفاده مستقیم از سدیم مولیبدات تجاری به عنوان کاتالیستی در دسترس و ارزان برای ارتقای کیفیت نفت سنگین و باقی‌مانده‌های سنگین نفتی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا الگوی XRD از نمونه سدیم مولیبدات تجاری تهیه شد که ترکیب $\text{NaNH}_4\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ را در نمونه تجاری مشخص کرد. سپس آزمایش‌های واکنشگاهی با برقراری نسبت حجمی هیدروژن به هیدروکربن 1200 ، فشار 70 bar، دمای 440°C و زمان اقامت 20 دقیقه با مقادیرهای متفاوت سدیم مولیبدات تجاری (۱، ۲ و $1/25$ گرم کاتالیست در 1000 گرم خوراک نفت سنگین) انجام شد. آزمایش‌ها اثبات کردند که با استفاده از سدیم مولیبدات تجاری، بازدهی ارتقای کیفیت در شرایط واکنشگاه، حدود 50 درصد است که 20 درصد بازده تبدیل نفت سنگین به نفتی سبک و سنگین (برش 60 تا 200 درجه سانتی‌گراد) و 30 درصد بازده تبدیل نفت سنگین به فرآورده‌های میان تقطیر (200 تا 330 درجه سانتی‌گراد) است. همچنین آزمایش‌ها نشان دادند استفاده بیشتر از کاتالیست سدیم مولیبدات، موجب تشکیل مقدار قابل توجهی کک در واکنشگاه می‌شود به گونه‌ای که مقدار کک تولیدی از 0.2 درصد (با 1 گرم سدیم مولیبدات بازای 1000 گرم خوراک)، به 1 درصد (با 2 گرم سدیم مولیبدات) و 0.5 درصد (با $1/25$ گرم سدیم مولیبدات) افزایش می‌یابد که علت آن وجود سدیم در ساختار کاتالیست و تشدید واکنش‌های کک‌سازی است. همچنین، مقایسه فرآورده‌های به دست آمده به وسیله سدیم مولیبدات در مقایسه با کاتالیست آمونیم مولیبدات نشان داد که اگر از سدیم مولیبدات به اندازه‌ای استفاده شود که میزان 0.05 درصد وزنی مولیبدن در مخلوط واکنش رعایت شود، می‌تواند همان مقدار بازدهی را نتیجه دهد، اما کک تولیدی از 0.05 درصد وزنی به حدود 0.2 درصد وزنی افزایش می‌یابد. با توجه به ارزانی و در دسترس بودن سدیم مولیبدات و سهولت تبدیل آن به آمونیم مولیبدات، استفاده از این ماده در ارتقای کیفیت ترکیب‌های سنگین نفتی پیشنهاد می‌شود.

نزدیک به آزمایش MS-1 است. در نتیجه اگر سدیم مولیبدات به اندازه‌ای استفاده شود که میزان 0.05 درصد وزنی مولیبدن در مخلوط واکنش رعایت شود، می‌تواند همان درصد تبدیل کاتالیست آمونیم مولیبدات را ایجاد کند.

همچنین نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری کک به دست آمده از فرایند ارتقای کیفیت در هر آزمون (شکل ۵) نشان داد که استفاده بیشتر از کاتالیست سدیم مولیبدات، موجب تشکیل مقدار قابل توجهی کک در واکنشگاه می‌شود به گونه‌ای که مقدار کک تولیدی از 0.2 درصد در آزمایش MS-1، به 1 درصد در آزمون MS-2 و 0.5 درصد در آزمون MS-3، افزایش یافت که نشان‌دهنده افزایش مستقیم کک با افزایش مقدار کاتالیست است. علت این پدیده، وجود سدیم در ساختار کاتالیست است که واکنش‌های تشکیل کک را به شدت تقویت می‌کند. افزون بر آن، نتیجه‌ها نشان‌دهنده این است که تفاوت عمده بین استفاده از سدیم مولیبدات تجاری و نمک آمونیم مولیبدات، در مقدار کک تولیدی است که کک تولیدی با آمونیم مولیبدات در آزمون MS-4 کمتر از 0.05 درصد وزنی، اما در آزمون MS-1، در حدود 0.2 درصد وزنی است. با این حال، با توجه به ارزانی و در دسترس بودن سدیم مولیبدات و سهولت تبدیل آن به آمونیم مولیبدات، استفاده از آن بسیار مقرون به صرفه خواهد بود.



شکل ۵ مقایسه کک تشکیل شده در فرایند ارتقای کیفیت نفت فوق سنگین با درصدهای متفاوت کاتالیست

- [1] Funai, S.; Fumoto, E.; Tago, T.; Masuda, T.; *Chemical Engineering Science*, 65, 60 – 65, 2010.
- [2] Gonzalez-García, O.; Ceden o-Caero, L.; *Catalysis Today*, 148, 42–48, 2009.
- [3] Morawski, I.; Mosio-Mosiewski, J.; *Fuel Processing Technology*, 87, 659–669, 2006.
- [4] Zhang, Q.; Huang, H.P.; Zheng, L.J.; Qin, J.Z.; *Organic Geochemistry*, 38, 2024–2035, 2007.
- [5] Ali, M.A.; Tatsumi, T.; Masuda, T.; *Applied Catalysis A-General*, 233, 77–90, 2002.
- [6] Dehkissia, S.; Larachi, F.; *Fuel* 83, 1323–1331, 2004.
- [7] Matsumura, A.; Kondo, T.; Sato, S.; Saito, I.; Souza, W.F.; *Fuel*, 84, 411–416, 2005.
- [8] Merdrignac, I.; Quoineaud, A.A.; Gauthier, T.; *Energy & Fuels*, 20, 2028-2036, 2006.
- [9] Park, K.H.; Ramchandra-Reddy, B.; Mohapatra, D.; Nam, C.W.; *Int. J. Mineral Processing*, 80(2-4), 261-265, 2006.
- [10] Panariti, N.; Del-Bianco, A.; Del-Piero, G.; Marchionna, M.; *Applied Catalysis: A General*, 204, 203-213, 2000.
- [11] Isabel S.S. Pinto; Helena M.V.M. Soares; *Hydrometallurgy*, 129–130, 19–25, 2012.
- [12] Park, K.H.; Kim, H.I.; Parhi, P.K.; Mishra, D.; Nam, C.W.; Park, J.T.; Kim, D.J.; *J. Ind. & Eng. Chem.* 18, 2036–2045, 2012.
- [13] Khadzhiev, S.N.; Magamedovich-Kadiev, S.K.; Mezhidov, V.K.; Zarkesh, J.; Hashemi, R.; Masoudian-Targhi, K.; *US. Patent No.* 7585406B2, 2009.
- [14] Sadighi, S.; Seif-Mohaddecy, R.; Ghabouli, O.; Rashidzadeh, M.; *J. Petroleum Quarterlyly (PTQ)*, Q2, 41-46, 2010.

Upgrading extra heavy crude oil using technical grade sodium molybdate

K, Masoudian¹, S. Sadighi^{2,*}, A. Tofigh³ and Z. Khodadadi⁴

1. BSc. of Chemical Engineering, Plan Manager in Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
3. MSc. in Physics, Analysis and Evaluation of Materials Research Group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
4. PhD of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: October 2013, Revised: November 2013, Accepted: December 2013

Abstract: International reserves of medium and light oils are in decline while extra-heavy crude oil exploration and exploitation increase significantly. Furthermore, the recent strength and stability of crude oil prices and advances in refining technology have raised the prospect of a major expansion in upgrading non-conventional extra-heavy crude oil resources. In this work, attempts were made to use technical grade sodium molybdate as an inexpensive and available catalyst for upgrading a heavy feedstock i.e., 350⁺ cut of an Iranian extra-heavy crude oil. To do such a task, performance tests were carried out in an autoclave with the volume of one liter under the following conditions: pressure of 70 bar, temperature of 440°C, H₂/HC molar ratio of 1200, and the residence time of 20 min. Results showed that after using the technical grade sodium molybdate without any pre-processing, the conversion of upgrading was approximately the same as the commercial catalyst i.e., ammonium molybdate (about 50%). But, in comparison to that, the coke formation was enhanced from 0.05wt% to 0.2wt% of the heavy feedstock.

Keywords: Hydroconversion, Molybdenum, Sodium Molybdate, Extra Heavy oil, Upgrading