



## واحد تبدیل کاتالیستی

با افزایش نقش ماشین در زندگی روزمره انسان به ویژه ماشینهای بنزینی فکر رسیدن به سوختی مناسب که بیشترین بازده را داشته باشد نیز قوت گرفت، چنین سوختی باید دارای کمترین حالت ضد انفجاری باشد. ملکول هپتان نرمال را در نظر بگیرید  $C_7H_{16}$  این یک مولکول پارافینی خطی است که دارای حالت ضد انفجاری بالایی میباشد ولی اگر این ملکول را به شکل یک ملکول حلقوی مثلا تولوئن در آوریم حالت ضد انفجاری آن به مراتب کمتر میشود و عدد اکتان آن تا 120 افزایش می یابد.

درجه اکتان: در نتیجه اکتان یک سوخت مقیاسی است برای اندازه گیری درجه آرام سوزی یک سوخت، هر چه درجه اکتان یک سوخت بالاتر باشد آرام سوزی آن بیشتر است و یا به عبارت دیگر حالت ضد انفجاری آن کمتر می باشد.

ملکول ایزو اکتان  $C_8H_{18}$  را مبنا قرار داده اند و در نتیجه آرام سوزی یا درجه اکتان آن برابر 100 است. بطور کلی خوراک واحد تبدیل کاتالیستی crude refinery unit یا به اختصار CRU نفتای سنگین heavy naphtha است که از واحد crude distillation unit یا CDU مستقیماً گرفته می شود.

عمل تبدیل کاتالیستی catalyst reforming نیز بر اساس خواست و نیاز موتورها انجام میگردد و درجه اکتان محصول خروجی از واحدهای تبدیل کاتالیستی در حدود 92 الی 98 می باشد.

ترکیب نفتای خام یا خوراک واحد تبدیل کاتالیستی بین  $C_6$  الی  $C_{11}$  می باشد و عمده آنرا  $C_7-C_9$  تشکیل می دهد.

افزایش درجه اکتان به علت ایجاد ملکولهای هیدروکربور شاخه ای و حلقوی است که در این میان نقش عمده را همین ملکولهای حلقوی دارند. [2]

### کاتالیست واحد تبدیل کاتالیستی :

کاتالیست واحد تبدیل کاتالیستی از شرکت UOP میباشد.

تمام واحدهای صنعتی بر اساس یک پایه تئوری علمی بنا شده اند. مثلا واحد visbreaker بر اساس

تئوری thermal cracking کار می کند، بر اساس این تئوری در فشار و دمای بالا ملکولهای درشت شکسته می شوند .

همچنین در واحد تبدیل کاتالیستی ابتدا باید بدانیم که چه هدفی داریم و از فرآیند چه می خواهیم، بر اساس این هدف و نیاز بدنبال تئوری مورد نظرمان می گردیم و سپس با توجه به تئوری بدست آمده داده های مورد نیاز دیگر را بدست می آوریم و در واحد تبدیل کاتالیستی ما به دنبال هیدروکربور هایی هستیم که برای سوخت موتورهای بنزینی مناسب باشند و یعنی دارای مشخصاتی از قبیل  $sp.gr$  ،  $R.V.P$  ، و ... مورد نظر باشد که مهمتری این مشخصه های آن همان RON می باشد .

آنچه باعث بالا بردن RON می شود وجود ملکولهای آروماتیکی در محصول است .

ترکیبات خوراک واحد تبدیل کاتالیستی بیشتر از ملکولهای زیر ساخته شده اند :

1- Aromatic molecules: ملکولهای آروماتیکی دارای عدد اکتانی در حدود 100 و حتی

بیشتر می باشند، این نوع ملکولها عمده ترین نقش را در بالا بردن عدد اکتان محصول ایفا می کنند .

2- Isomers: ایزومرهای نیز دارای اکتان نسبتا بالایی حدود 70\_80 است ولی از این نظر نسبت به

آروماتیکیها دارای درجه اکتان پائین تری می باشد .

3- naphtha: نفتین ها نیز ملکولهای حلقوی اشباعی هستند که عدد اکتان چندان بالایی ندارند .

$C_nH_{2n}$

4- paraffin: پارافین ها ملکولهایی زنجیری شکل و اشباع میباشند به فرمول عمومی

$C_nH_{2n+2}$  این نوع ملکول نیز عدد اکتان بالایی ندارد .

5- Olefins: اولفین ها به فرمول عمومی  $C_nH_{2n}$  به صورت غیر اشباع می باشند و دارای یک

اتصال کربن - کربن دوگانه می باشند. اولفین ها دارای عدد اکتان بسیار پایینی هستند و مطلوب ما این است که تا حد امکان از این نوع ترکیب در محصول وجود نداشته باشد .

درجه اکتان ترکیبات فوق به ترتیب از شماره 1 یعنی آروماتیکیها تا شماره 5 یعنی اولفینها رو به کاهش

میگذارد و از آنچه که بیان شد میتوان پی برد که هر چه ترکیبات 1 و 2 در محصول کاتالیستی بیشتر

باشد، محصول دارای درجه اکتان بالایی خواهد بود. در نتیجه سعی ما بر آن است تا ترکیبات نفتینی، پارافینی

و اولفینی به ترکیبات آروماتیکی یا ایزومری تبدیل شوند .

در نتیجه بطور خلاصه می توان گفت هدف از نصب دستگاه تبدیل کاتالیستی ، تبدیل ترکیبات نفتینی، پارافینی و اولفینی به ترکیبات آروماتیکی و ایزومری است .

بر اساس تحقیقات تجربی مختلف متخصصین به این نتیجه رسیده اند که در شرایط  $P$  (و  $T$  دما و فشار)

مشخصی یک مقدار از این تبدیلات انجام می شود ولی دلیل افزایش اتومبیل و نیاز روز افزون به سوخت بنزین

باید سرعت تولید بنزین نیز افزایش یابد، بدین منظور برای افزایش سرعت واکنشهای مورد نظر از کاتالیزورهای

مناسبی باید استفاده کرد .

اولین چیزی که برای محققین مهم بود، تبدیل نفتین ها به مواد آروماتیکی و ایزومری بود، یعنی واکنش به صورت زیر :

### واکنشهای واحد تصفیه کاتالیستی :

#### 1- واکنش هیدروژن زدایا : Dehydrogenation

مهمترین واکنش از واکنشهای تبدیل کاتالیستی است چون در طی این واکنش آروماتیکیها دارای بیشترین عدد اکتان نسبت به سایر ترکیبات هستند بوجود می آیند. از طرفی همانطور که مشاهده میکنید در این واکنش مقدار قابل ملاحظه ای هیدروژن تولید می شود که این هیدروژن در شکستن پیوند دوگانه اولفینها و تبدیل آنها به پارافینها و سپس پارافینهای ایزومری و نیز انجام واکنشهای دیگر کراکینگ بسیار ضروری است .

بنابراین باید کاتالیست را طوری انتخاب کنیم که بتوانند شرایط را برای انجام چنین واکنش مهیا نماید. بر اساس تئوری اربیتالی باید عنصری را انتخاب کرد که دارای اربیتالهای خالی یا نیمه پر در مدار آخر آن باشد تا بتواند به راحتی با عناصر دیگر پیوند برقرار کند، این خاصیت در فلزات و بخصوص در فلز پلاتین  $pt$  میباشد. فلز پلاتین جزو عناصر واسطه در جدول مندلیف قرار دارد و دارای عدد اتمی 78 و وزن اتمی 09/195 می باشد. لذا پس از یک سری آزمایشات فلز پلاتین را به عنوان فلز فعال کاتالیست انتخاب کردند. چنین واکنشی که مد نظر است واکنش تبدیل مواد پارافینی به ملکولهای آروماتیکی و ایزومری است .

#### 2- واکنش ایزومریزاسیون :

این واکنش مختصرا گرمازا است. کاتالیستی که بتواند این واکنش را با سرعت مناسب پیش ببرد، یک محیط اسیدی است، برای این در قدیم از واحد اسید سولفوریک استفاده میکردند و در ایزوماکس از  $SiO_2$  دی اکسید سیلیس که باعث کراکینگ خیلی شدید است .

#### 3- واکنش hydro cracking یا واکنش هیدروکراکینگ :

واکنشی گرمازا میباشد و بیشتر در راکتور آخر انجام می پذیرد. هر چه محیط اسید قویتر باشد ، مولکولهای سبک بیشتر تولید می شود یعنی شدت این واکنش افزایش می یابد .

#### 4- واکنش : dehydrocyclization

اولفین ها علاوه بر انجام واکنشهای 2 و 3 ممکن است طی واکنش دیگری بنام dehydrocyclization به نفتین تبدیل شوند و سپس به آروماتیک و در طی این واکنش

هیدروژن نیز آزاد می‌گردد .

این واکنش بخاطر تولید مولکولهای آروماتیکی و هیدروژن در بالا بردن درجه اکتان این محصول بسیار موثر تر است تا واکنشهای 2و3، حدود 30٪ پارافینها طی واکنش 4 تبدیل می شوند و نزد یک به 70٪ دیگر طی واکنشهای 2و3 .

واکنش 4 در دو مرحله انجام می‌گیرد. مرحله اول cyclization و مرحله دوم aromatization یا dehydrogenation ، بنابراین باید دو نوع کاتالیست داشته باشیم. کاتالیست واکنش cyclization یک محیط اسیدی و کاتالیست واکنش aromatization فلز پلاتین pt می باشد .

5- واکنش سولفور زدایی : ( desulphurization )  
این واکنش در حالتی که خوراک دارای گوگرد باشد مورد توجه می باشد .  
در طی این واکنش گوگرد که بصورت ترکیب با هیدروکربور ها وجود دارد، بوسیله ترکیب با هیدروژن به سولفور هیدروژن تبدیل می شود و در نتیجه از ترکیب جدا می گردد H<sub>2</sub>S . گاز فراری است که بعدا در stripper جدا می گردد .

6- اشباع شدن اولفینها : ( Olefins saturation )

آخرین واکنشی که انجام بپذیرد واکنشی است بنام اشباع شدن اولفینها، این واکنش گرمازا بوده ولی بسیار جذبی صورت می‌گیرد بطوریکه چندان توجهی به آن نمیشود .  
کاتالیستی که برای این واکنش مناسب است تست فلزی و محیط اسیدی است .

حال کاتالیستی را می خواهیم که علاوه بر داشتن خصوصیات مناسب ( فلز فعال و پایه مناسب) دارای سطح تماس کافی باشد. پایه کاتالیست مخلوطی از ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> اکسید آلومینیم) و ( SiO<sub>2</sub> اکسید سیلیس) انتخاب می شود. اکسید آلومینیم و اکسید سیلیس را تحت شرایط خاصی به صورت خمیر در می آورند و سپس در مرحله خشک کردن خمیر هنگام خروج حبابهای بخار آب ، خلل و فرج بسیار در پایه بوجود می آید. فلز فعال پلاتین را در این خلل و فرج قرار می دهند تا بسادگی در حین فرایند جدا نشود .

گاهی اوقات در واکنش 1 ( dehydrogenation ) به جای تبدیل یک مولکول نفتین به یک آروماتیک یک مولکول چند حلقوی تشکیل می شود و چنانچه می دانیم مولکولهای چند حلقوی نسبت به بقیه

مولکولهای موجود در خوراک سنگین ترند لذا به راحتی به مایع تبدیل می شوند و در حفره های کاتالیست می نشینند و در نتیجه فعالیت کاتالیست را پایین می آورند. برای جلوگیری از این مساله از کاتالیست دیگری که مانع ایجاد چنین حالتی بشود باید استفاده کرد به این منظور فلز دیگری را بنام رنویم (Re) به کمک می گیرند و کاتالیستهای دو فلزی را میسازند.

برای ایجاد شرایط مناسب از نظر دما و فشار به منظور انجام هر واکنش باید از چند راکتور باید استفاده کنیم. چون به علت وجود کاتالیست در بستر راکتور دمای جریان از حد مطلوب پس از مدت کمی افت می کند، لذا شرایط مناسب برای ادامه واکنش ها از بین می رود. بنابر این از چند راکتور استفاده میکنند و قبل از هر راکتور یک کوره قرار میدهند و این کوره ها بر اساس میزان حرارتی که لازم است خوراک ورور دی به هر راکتور بگیرد تا به دمای مطلوب برسد طراحی می شود.

در راکتور اول عمده واکنش که انجام می گیرد dehydrogenation است. حال بر اساس زمان لازم برای انجام واکنش dehydrogenation در شرایط دما و فشار راکتور، حجم راکتور اول و در نتیجه حجم کاتالیستهای آن مشخص می شود. به همین دلیل حجم راکتور اول در پالایشگاه معادل 20٪ کاتالیست ها می باشد. مقدار گرما زا بودن واکنشها از راکتور 1 به سمت راکتور 4 افزایش می یابد. یعنی از واکنشهای گرما گیر کاسته شده و بر واکنشهای گرمازا افزوده می گردد. مثلا واکنش هیدروکراکینگ که یک واکنش کا ملا گرما زا است عمدتا در راکتور آخر انجام میگیرد.

www.IRANOLDS.COM