

# فرآیندهای پالایش نفت

## مقدمه

هدف پالایش آن است که از نفت خام، ردیف کاملی از فرآورده‌های نفتی که جواب‌گوی نیاز کمی و کیفی بازار مصرف باشند، تولید شود.

در این رابطه، پالایش‌گر از تعدادی روش‌های فیزیکی جداسازی و روش‌های شیمیایی تبدیل و تصفیه، استفاده می‌کند. به هم پیوستگی این عملیات مختلف، نمودار ساخت یک پالایشگاه را تشکیل می‌دهد.

توسعه عملیات و فرآیندهای پالایش و تنظیم آن‌ها در نمودارهای پالایشی همواره تحت تاثیر روند کاربرد فرآورده‌های نفتی بوده است.

در اواخر دهه‌ی 1960، در اثر افزایش تقاضا برای فرآورده‌های سبک (بنزین، سوخت دیزل) و کاهش مصرف فرآورده‌های سنگین (نفت سوخت‌ها)، پالایش نفت دست‌خوش تغییرات عمده‌ای شد. این تغییرات با بهبود کیفیت فرآورده‌ها، به ویژه افزایش عدد اکتان بنزین‌ها و عدد ستان سوخت‌های دیزلی همراه بود.

در حال حاضر با معرفی استانداردهای جدید ضد آلودگی و همچنین محدودیت‌های در نظر گرفته شده برای ترکیب شیمیایی فرآورده‌های نهایی، نمودارهای پالایشی به گونه‌ای تنظیم می‌شوند که ضمن انعطاف‌پذیری، مشخصات جدید فرآورده‌ها و الزامات زیست محیطی را تامین نمایند.

در این جا انواع فرآیندهای پالایشی که می‌توانند جهت دستیابی به این اهداف مورد استفاده قرار گیرند، ارائه می‌شوند.

## الف- فرآیندهای جداسازی

در یک پالایش‌گاه نفتی فرآیندهای جداسازی شامل عملیات زیر می‌باشند:

- آتمسفری جهت تفکیک نفت خام به برش‌های نفتی با فاصله‌ی جوش مشخص
  - خلا جهت تقطیر باقی‌مانده‌ی آتمسفری و تفکیک آن به برش‌های مختلف
  - تقطیر جانبی جهت جداسازی فرآورده‌های خروجی از واحدهای تبدیل تقطیر
- 1 تقطیر

- 2- استخراج } - آسفالت گیری جهت جداسازی مواد روغنی به جا مانده در باقی مانده ی خلا  
 با حلال (1) } - استخراج آروماتیک های سنگین از جریان روغن روان کننده
- 3- جذب (2) جهت جداسازی هیدروژن سولفید از جریان های گاز پالایش گاه.
- 4- جذب سطحی (3) جهت تخلیص هیدروژن (PSA) و در گذشته جهت تصفیه روغن ها
- 5- تبلور (4) برای جداسازی موم ها از برش های روغنی

### ب) فرآیندهای تبدیل

فرآیندهای تبدیل در پالایش گاه های نفتی و صنایع پتروشیمی نقش اساسی دارند. گروه وسیع فرآیندهای تبدیل را می توان به گروه های زیر تقسیم بندی کرد:

1- فرآیندهایی که برای بهبود مشخصات فرآورده های نفتی طراحی شده اند شامل عملیات و واکنش های زیر می باشند:

- واکنش های تجدید آرایش مولکولی
  - رفرمینگ کاتالیزوری جهت بهبود عدد اکتان بنزین های سنگین
  - ایزومری جهت بهبود عدد اکتان بنزین های سبک
  - واکنش های افزایشی
  - الکیلاسیون جهت تولید بنزین با عدد اکتان بالا از هیدروکربن های سبک
  - سنتز اترها به منظور تولید اترهای افزایشی عدد اکتان بنزین ها
  - الیگومری جهت تولید بنزین از هیدروکربن های سبک
- 2- فرآیندهای تبدیل به دو گروه حرارتی و کاتالیزوری تقسیم شده اند:
- فرآیندهای حرارتی شامل:
  - کاهش گرانش جهت تنظیم گرانش نفت سوخت ها
  - ککینگ برای ایجاد کک و فرآورده های سبک تر
  - فرآیندهای کاتالیزوری شامل:
  - کراکینگ کاتالیزوری جهت تولید فرآورده های سبک
  - رفرمینگ با بخار جهت تولید گاز سنتز و هیدروژن
  - هیدروکراکینگ جهت تولید فرآورده های سبک

ج) فرآیندهای پایانی

1- تصفیه در حضور هیدروژن و هیدروژناسیون جهت حذف آلاینده‌های مواد نفتی و افزایش ثبات آنها

2- شیرین‌سازی جهت تبدیل یا حذف آلاینده‌های گوگردی موجود در مواد نفتی سبک

د) فرآیندهای حفاظت از محیط زیست

1- فرآورش گازهای اسیدی- بازیافت گوگرد

2- فرآورش گاز دودکش

3- عملیات بر روی فاضلاب‌های پالایشگاهی

در فصول آینده، فرآیندهای ذکر شده به تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

## 1) نمک‌گیری از نفت خام

### 1-1) مقدمه

اکثر نفت‌های خام حاوی کلریدهای سدیم و منیزیم، اندکی سولفات، سیلیس و اکسیدهای آهن می‌باشند و حتی اگر در خروج از معادن نیز دارای این ترکیبات نباشند، در طول حمل و نقل، به ویژه با کشتی‌ها، این املاح وارد نفت خام می‌شوند.

کلریدها و سولفات‌ها به حالت محلول در قطره‌های کوچک آب معلق در نفت خام وجود دارند. مقدار این املاح متفاوت است و به طور مثال در نفت‌های خاورمیانه حدود 12 گرم در تن می‌باشد در حالی که در مورد نفت‌های مصر به 3 کیلوگرم در تن می‌رسد.

چنانچه میزان املاح موجود در نفت خام از 4/5 کیلوگرم در هزار بشکه تجاوز نماید، باید آن را نمک‌گیری کرد. بسیاری از پالایش‌گاه‌ها برای کمتر از این مقدار نیز اقدام به نمک‌گیری می‌کنند زیرا رسوب نمک باعث جرم‌گرفتگی و خوردگی تاسیسات می‌شود.

### 1-2) شرح فرآیند نمک‌گیری

اساس روش نمک‌گیری انحلال املاح موجود در نفت خام به وسیله‌ی آب است. دشواری این روش در تهیه‌ی مخلوط موثر آب و نفت، مرطوب‌سازی ذرات جامد و جداسازی آب شست و شو از نفت می‌باشد. عوامل موثر بر بازده نمک‌گیری عبارتند از pH، چگالی و گرانیوی نفت خام و نیز نسبت حجمی آب شست و شو به نفت خام.

یکی دیگر از هدف‌های نمک‌گیری، حذف ذرات جامد معلق (ذرات ماسه، رس، خاک، اکسید و سولفید آهن...) در نفت خام است. در این مورد برحسب اندازه‌ی ذرات، درصد حذف باید بین 60 تا 80٪ باشد.

عملیات نمک‌گیری به وسیله‌ی مخلوط کردن نفت خام با 3 تا 10 درصد حجمی آب در دمای 90 تا 150 درجه سانتیگراد انجام می‌شود. درصد آب مصرفی و دمای عملیات بستگی به چگالی نفت خام دارد. همان‌گونه که در جدول زیر مشخص شده است:

API	درصد حجمی آب شست و شو	دما (°C)
API>40	3-4	115-125
30< API<40	4-7	125-140
API<40	7-10	140-150

نمک‌ها در آب شست و شو حل شده، سپس در مخزن جداکننده، آب و نفت از هم جدا می‌شوند. این جداشدن یا در اثر افزودن مواد شیمیایی شکننده‌ی امولسیون (دمولسیفایر) صورت می‌گیرد و یا با ایجاد یک میدان الکتریکی با پتانسیل بالا به منظور تسریع در به هم چسبندگی قطره‌های آب حاوی نمک. در این مورد می‌توان از جریان متناوب و یا مستقیم استفاده کرد. پتانسیل لازم بین 16000 تا 35000 ولت است.

در واحدهای نمک‌گیری تک مرحله‌ای، بازده عملیات می‌تواند به 95٪ برسد و در واحدهای دو مرحله‌ای به 99٪. در یک فرآیند نمک‌گیری می‌توان از جریان مستقیم و متناوب تواما استفاده نمود تا ناکارایی افزایش یابد.

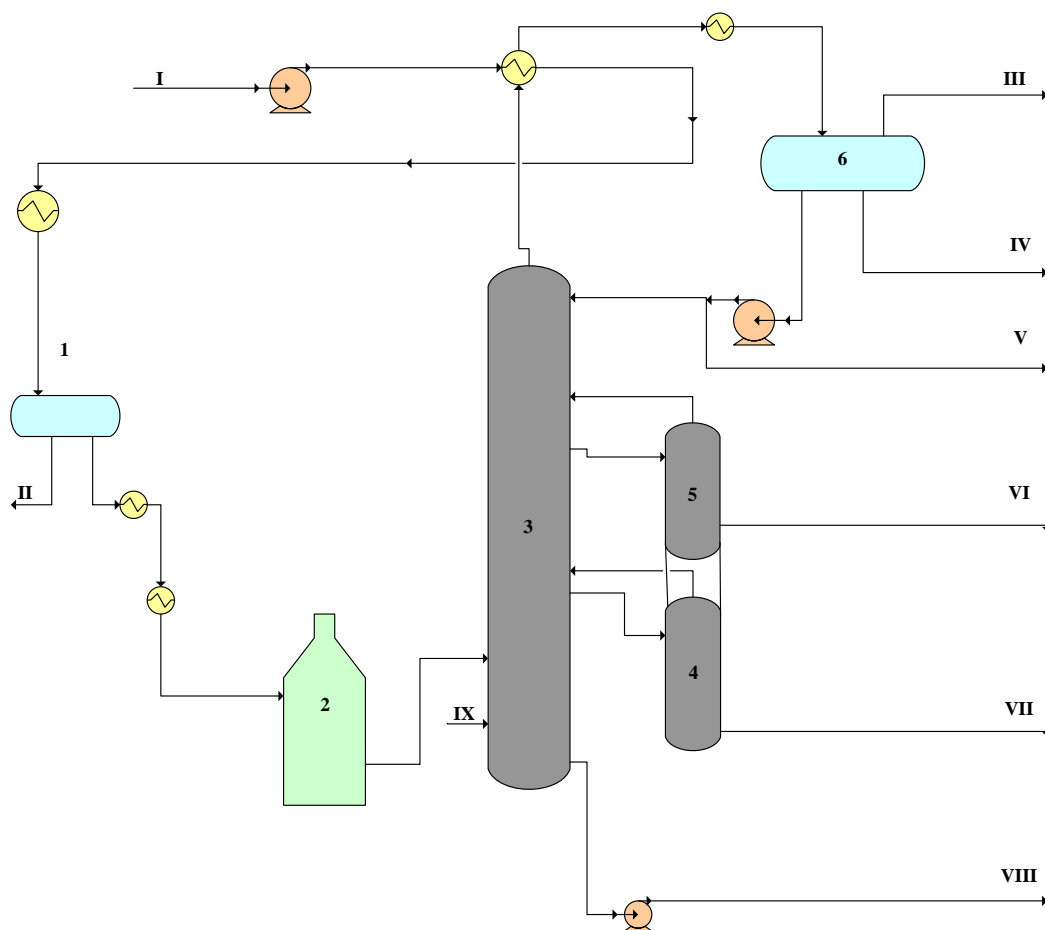
نفت‌های خام سنگین نفتنی در مقایسه با سایر نفت‌ها، امولسیون‌های پایدارتری ایجاد می‌کنند که موجب کاهش کارایی دستگاه‌های نمک‌گیری می‌شوند. در این حالت باید دما بالاتر از 135 درجه سانتیگراد باشد و pH در محدوده‌ی 6-8 قرار گیرد. تنظیم pH به وسیله‌ی افزودن اسید به آب ورودی و یا برگشتی انجام می‌شود.

### 3-تقطیر

نخستین عمل مهمی که در پالایش‌گاه بر روی نفت خام انجام می‌شود، تقطیر است. طی این عمل، نفت خام به فرآورده‌های مختلف نفتی تفکیک می‌شود. مبنای این تفکیک اختلاف فاصله‌ی جوش (فاصله‌ی ابتدایی تا نقطه‌ی انتهایی جوش) فرآورده‌هاست. تقطیر نفت خام طی دو مرحله در فشار اتمسفری (تنظیم اتمسفری) و در فشار پایین‌تر (تقطیر خلا) انجام می‌شود.

#### 1-2-3 - تقطیر اتمسفری

نفت خام پس از نمک‌گیری، به داخل یک رشته مبدل حرارتی پمپ می‌شود و پس از تبادل حرارت با فرآورده‌ها و جریان‌های بازگشتی ستون تقطیر، به دمای حدود 280 (°C) می‌رسد و پس از آن از کوره‌ای می‌گذرد که دمایش را به حدود 350 (°C) می‌رساند. سپس مخلوط مایع و بخار به دست آمده وارد منطقه‌ی تبخیر آبی ستون تقطیر اتمسفری می‌شود. در این منطقه، بخارها به طور ناگهانی از مواد سنگین‌تر جدا شده، به طرف سینی‌های بالای ستون حرکت می‌کنند (منطقه‌ی غنی‌سازی) و قسمت سنگین‌تر نیز که به صورت مایع است به طرف پایین ستون جریان می‌یابد (منطقه‌ی استریپینگ).



شمای عمومی واحد تقطیر اتمسفری

دستگاه‌ها: 1- نمک گیر، 2- کوره، 3- برج تقطیر، 4 و 5- استریپرها، 6- جداساز

جریان‌ها: I- نفت خام، II- آب نمک، III- گاز به طرف جداسازی، IV- آب، V- بنزین سبک، VI- نفتا، VII- گازوییل، VIII- باقیمانده

اتم‌سفری به سمت برج تقطیر در خلاء، IX- بخار آب

ستون تقطیر از تعدادی سینی تشکیل شده است که در هر یک از آنها بخار و مایع در حال تعادلند. در این ستون، فرآورده‌های نفتی به ترتیب برحسب فاصله‌ی جوش جدا می‌شوند، (فاصله‌ی جوش محدوده‌ی بین نقطه جوش ابتدایی تا انتهایی است) به‌دین صورت که از بالای ستون سبک‌ترین مواد به دست می‌آید و از قسمت‌های جانبی ستون، فرآورده‌های میان تقطیر. فرآورده‌هایی که از این ستون به دست می‌آیند "فرآورده‌های مستقیم" نامیده می‌شوند.

جریان‌های خروجی از ستون تقطیر به صورت بخارند و پس از عبور از کندانسورها تبدیل به مایع می‌شوند. قسمتی از این مایع به عنوان فرآورده‌ی تقطیر دریافت شده و قسمت دیگر تحت عنوان بازگردان به ستون تقطیر بازگردانده می‌شود. هدف از بازگردان، تفکیک بهتر و تنظیم دمای ستون است زیرا بازگردان به محض ورود به ستون تقطیر مجدداً تبخیر می‌شود و گرمای لازم برای تبخیر را از مواد موجود در سینی می‌گیرد و در نتیجه، مواد سنگین‌تری که در بخارها آماده‌ی خروج از ستون بودند، دوباره به حالت مایع درآمده، به طرف سینی‌های پایین‌تر جریان می‌یابند. در این سینی‌ها نیز جریان به همین منوال ادامه می‌یابد. به این ترتیب، در اثر انتقال جرم و حرارت، فاز مایعی که به طرف پایین جریان می‌یابد، مرتباً از سازنده‌های سنگین‌تر غنی می‌شود در حالی که فاز بخار به تدریج که به سینی‌های بالاتر می‌رود، سازنده‌های سبک‌تر را جذب می‌کند.

این سیستم جریان‌ها، باعث برقراری یک گرادیان دمایی در طول ستون می‌شود به طوری که در ستون تقطیر اتمسفری دما از 70 (°C) در بالای ستون تا 350 (°C) در پایین ستون، تغییر می‌کند.

ستون تقطیر اتمسفری معمولاً دارای 30 تا 50 سینی تفکیک است. در حدود 5 تا 8 سینی برای هر فرآورده‌ی جانبی در نظر گرفته می‌شود به علاوه‌ی همین تعداد سینی در بالا و پایین سینی خوراک.

چون معمولاً مقداری از مواد سبک‌تر همراه فرآورده‌ها کشیده شده و از ستون تقطیر خارج می‌شود، نقطه‌ی اشتعال فرآورده‌ها کاهش می‌یابد. به همین دلیل این فرآورده‌ها را به ستون‌های استریپینگ کوچکی (مجهز به 4 تا 10 سینی) می‌فرستند تا مواد سبک‌ترشان جدا شود. عملی که در این ستون‌های جانبی انجام می‌شود استریپینگ با بخار است، یعنی در اثر تماس بخار آب با فرآورده‌ی نفتی که در جهت مخالف جریان دارد، سازنده‌های سبک‌تر موجود در فرآورده تبخیر شده، به همراه جریان بخار آب کشیده می‌شوند.

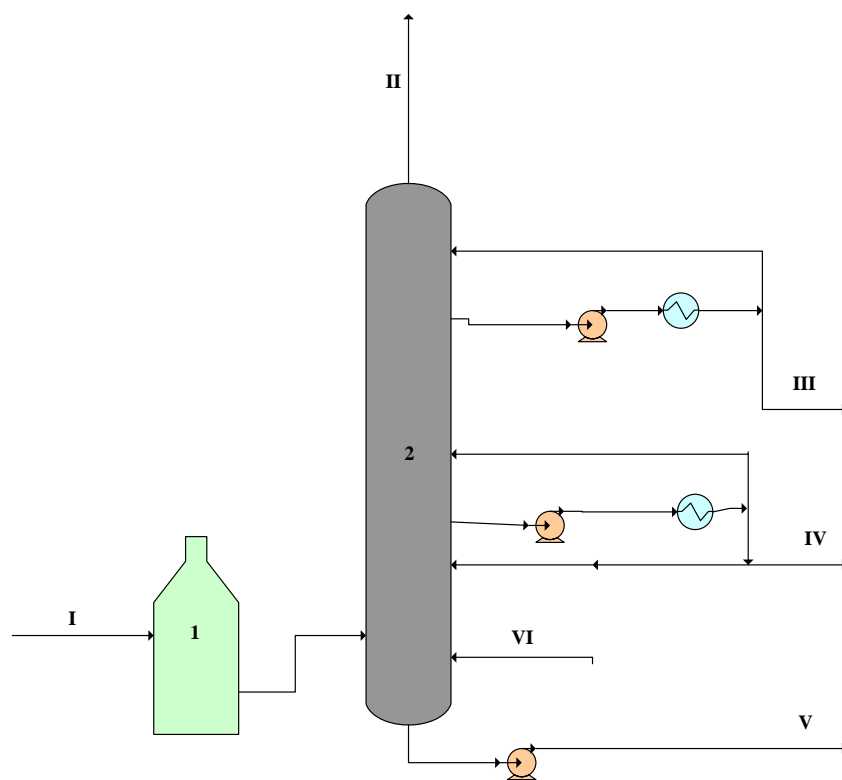
در پایین ستون تقطیر نیز بخار آب تزریق می‌شود که هدف آن جداسازی گازوییل به‌جا مانده در باقی‌مانده‌ی اتمسفری است.

فرآورده‌هایی که از ستون تقطیر اتمسفری به دست می‌آیند به ترتیب عبارتند از: گازهای سبک، گازهای مایع شده، بنزین سبک و سنگین، برش کروزن شامل نفت سفید و سوخت جت، گازوییل اتمسفری.

آنچه در ستون تقطیر اتمسفری باقی می‌ماند، از سازنده‌های سنگین تر تشکیل شده است و باقی مانده یا اتمسفری نام دارد. برای تقطیر این باقی مانده، حرارت بیش‌ترتی لازم است که در صورت اعمال، موجب شکست حرارتی ملکول‌ها می‌شود. برای جلوگیری از این امر، تقطیر باقی مانده‌ی اتمسفری را می‌توان در ستون دیگری که در فشار پایین‌تر کار می‌کند و اصطلاحاً ستون تقطیر خلاً نامیده می‌شود، انجام داد.

### 2-2-3- تقطیر در خلاً

برای جلوگیری از شکست حرارتی، نفت را می‌توان در فشار پایین‌تر تقطیر کرد. در فشار پایین‌تر، ترکیبات در دمای کم‌تری می‌جوشند و در نتیجه حرارت آن‌چنان نیست که موجب تجزیه‌ی ملکول‌ها شود. این عمل در ستون تقطیر خلاً که فشار آن بین 15 تا 40 میلی‌متر جیوه است، انجام می‌شود.



شمای عمومی واحد تقطیر خلاء

جریان‌ها: I- باقیمانده اتمسفری، II- گازهای مایع نشدنی، III- گازوییل سبک خلاء، IV- گازوییل سنگین خلاء، V- آسفالت، VI- بخار آب



در این عملیات، ابتدا باقیمانده اتمسفری را به یک کوره می‌فرستند تا دمایش به حد لازم برسد. در این کوره بخار آب نیز تزریق می‌شود که هدف آن افزایش سرعت جریان در لوله‌های کوره، کاهش کک و کاهش فشار جزیی هیدروکربنهاست. مقدار بار آب مصرفی بستگی به فاصله‌ی جوش خوراک دارد و معمولاً بین 4/5 تا 6/8 کیلوگرم به ازای هر بشکه خوراک است. یک جریان بازگردان نیز به طور مداوم در ستون گردش می‌کند.

دمای خروجی کوره با توجه به فاصله‌ی جوش خوراک و بخشی از آن که باید تبخیر شود و نیز پتانسیل تشکیل کک خوراک، مشخص می‌شود و معمولاً بین 380 (°C) تا 450 (°C) است.

فشار حقیقی (فشار جزیی بخار آب - فشار کل) تعیین کننده‌ی میزان تبخیر خوراک در منطقه‌ی تبخیر آنی است.

در طراحی ستون تقطیر خلأ باید سعی شود که افت فشار بین دستگاه ایجاد کننده‌ی خلأ و منطقه‌ی تبخیر آنی به حداقل برسد.

با توجه به پایین بودن فشار در ستون تقطیر خلأ، حجم بخارهای تولید شده به ازای هر بشکه خوراک بیش‌تر از حجم آن‌ها در ستون تقطیر اتمسفری است و به همین دلیل قطر ستون‌های خلأ بیش‌تر از ستون‌های اتمسفری می‌باشد.

فرآورده‌های ستون تقطیر خلأ عبارتند از:

گازوییل خلأ و فرآورده‌های جانبی که برای روغن‌سازی به کار می‌روند.

فرآورده‌های تقطیر

پس از انجام تقطیر اولیه، وضعیت فرآورده‌ها از نظر کمی و کیفی مورد بررسی قرار می‌گیرد تا براساس آن بتوان دنباله‌ی برنامه‌ی پالایش را جهت داد. بیان فرآورده‌ها پس از تقطیر اولیه به قرار زیر است:

الف- به‌غیر از باقی‌مانده‌ی اتمسفری که به عنوان سوخت سنگین به مصرف می‌رسد، سایر فرآورده‌های تقطیر اولیه را نمی‌توان به عنوان فرآورده‌ی نهایی به حساب آورد.

ب- مقدار برش‌های مختلف با تقاضای بازار مطابقت ندارد. به این صورت که فرآورده‌های سنگین اضافه بر تقاضا و فرآورده‌های سبک به‌ویژه بنزین کم‌تر از نیاز بازار است. بنابراین برای بهبود کیفیت فرآورده‌ها و نیز

تبدیل برش‌های سنگین اضافی به برش‌های سبک‌تر، باید از روش‌های مختلف تبدیل و تفکیک استفاده شود. عملیات تصفیه (در مورد گوگرد و سایر ناخالصی‌ها) نیز برای بهبود کیفیت تمامی برش‌ها ضروری است. در اینجا مهم‌ترین فرآورده‌های واحد تقطیر نفت خام معرفی می‌شوند:

الف) گاز سوختی: این گاز اساساً از متان و اتان تشکیل شده است و گاز خشک نیز نامیده می‌شود. معمولاً این گاز به عنوان سوخت پالایش‌گاه به کار می‌رود ولی می‌تواند به عنوان خوراک واحد تولید هیدروژن نیز استفاده شود.

ب) گاز مرطوب: این گاز شامل پروپان، بوتان‌ها و اندکی متان و اتان است.

از این جریان، پروپان و بوتان‌ها را جدا می‌کنند و تحت عنوان گاز مایع به مصارف سوختی می‌رسانند.

نرمال بوتان برای تنظیم فشار بخار بنزین‌ها نیز به کار می‌رود. از ایزوبوتان نیز به عنوان خوراک واحد الکیلاسیون استفاده می‌شود.

ج) بنزین سبک تقطیر مستقیم: جریان تثبیت شده‌ی این بنزین پس از گوگردگیری به عنوان یکی از سازنده‌های مخلوط بنزین‌ها به کار می‌رود و یا این‌که ابتدا جهت بهبود عدد اکتان از واحد ایزومری می‌گذرد و سپس با سایر بنزین‌ها مخلوط می‌شود.

د) نفتا با بنزین سنگین تقطیر مستقیم: این بنزین پس از گوگردگیری وارد واحد دفرمینگ می‌شود تا عدد اکتان آن افزایش یابد. بنزین خروجی از این واحد ریفرمیت نام دارد که دارای عدد اکتان بالایی است و با سایر بنزین‌های تولیدی در پالایش‌گاه مخلوط می‌شود.

ه) برش کروزن: از این برش هم می‌توان نفت سفید به دست آورد و هم سوخت جت. در مورد نفت سفید فقط عملیات گوگردگیری انجام می‌شود و می‌تواند به عنوان سوخت گرمایی به کار رود.

برای تهیه‌ی سوخت جت، برش کروزن و نفتا را به نسبت‌های مختلف مخلوط می‌کنند تا فاصله‌ی جوش مورد نظر به دست بیاید. گوگردگیری و بعضی عملیات تکمیلی دیگر نیز بر روی این برش انجام می‌شود.

و) گازویی‌ها (نفت گازها): گازوییل اتمسفری پس از گوگردگیری به عنوان سوخت موتورهای دیزلی به کار می‌رود.

گازوییل خلاّ که سنگین تر است به عنوان خوراک واحد کراکینگ کاتالیزوری و یا هیدروکراکینگ به کار می‌رود. از این واحدها، گاز، بنزین، سوخت جت و گازوییل به دست می‌آید ولی هدف اصلی تولید بنزین است. بعضی از پالایش‌گاه‌ها گازوییل خلاّ را به عنوان خوراک واحد روغن‌سازی به کار می‌برند.

ز) فرآورده‌های جانبی تقطیر در خلاّ: از این فرآورده‌ها به عنوان خوراک واحد روغن‌سازی استفاده شده، عملیات استخراج با حلال، موم‌گیری و تصفیه بر روی آن‌ها انجام می‌شود.

باقی‌مانده‌ی خلاّ: باقی‌مانده‌ی خلاّ را به واحد آسفالت‌گیری می‌فرستند تا برش روغنی به جا مانده از قیر و آسفالت جدا شود. سپس این برش روغنی سنگین به واحد روغن‌سازی ارسال می‌شود.

باقی‌مانده‌ی خلاّ را می‌توان مستقیماً به عنوان نفت سوخت سنگین به کار برد و یا برای تنظیم گرانشی به واحد کاهش گرانش ارسال نمود.

باقی‌مانده‌ی خلاّ به عنوان خوراک واحد کک‌سازی نیز به کار می‌رود. از این واحد کک نفتی، گاز، بنزین و گازوییل به دست می‌آید.

## فرآیند تصفیه نفت از گوگرد با هیدروژن (HDS)

### مقدمه

در 20 سال اخیر صنعت پالایش نفت پیشرفت زیادی داشته است. فرآورده‌های بدست آمده از نفت دارای رشدی بیش از 4 برابر بوده که از آن میان تولید سوخت‌های فسیلی از جمله انواع بنزین، سوخت جت و غیره رشد چشمگیری داشته‌اند. بیشترین رشد تولید شامل: تولید بنزین با کیفیت عالی و عدد اکتان بالاتر از 86، سوخت گازوییل کم گوگردی، روغن موتور با افزودنیهای مختلف بوده است. تولید انبوه اتومبیل‌های مدرن با تکنولوژی بالا و مصرف کم، باعث رشد سریع تولید بنزین با عدد اکتان 93 و 98 شده است.

دلیل پیشرفت سریع این صنعت و رشد محسوس حجم تولیدات را باید در راه اندازی کارخانجات با خوراک بیشتر، افزایش کیفیت فراورده‌ها و قرار گرفتن این کارخانجات در محل‌های مناسب (پر مصرف) دانست.

در حال حاضر کشورهای پیشرفته صنعتی غربی و ژاپن فعالانه بسوی تولید و استفاده از سوخت‌های اتومبیل می‌روند که جوابگوی نیازهای جدید و بی خطر برای محیط زیست باشند.

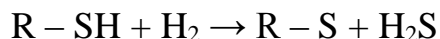
از طریق واحد تقطیر مستقیم نفت نمی توان گازوئیل با کیفیت عالی بدست آورد. برای بدست آوردن سوخت با کیفیت لازم از خوراک های سستی، میتوان از پروسه های رفرمینگ کاتالیستی، ایزومریزاسیون، الکیلاسیون و غیره استفاده کرد. خوراک این پروسه ها احتیاج به تصفیه هیدروژنی دارند، تا از مواد گوگرددار، ازت دار، اکسیژن دار و همچنین هیدروکربنهای شاخه دار (عامل اصلی اکسیداسیون بنزین) عاری شوند.

در سال های اخیر صحبت های بیشماری در مورد گرانی تصفیه هیدروژنی شنیده می شود و علت اصلی آن در گرانی دستگاه تولید کننده هیدروژن ذکر می شود اما امروزه در پالایشگاه های پیشرفته واحد تولید هیدروژن ساخته نمی شود. دلیل آن استفاده از هیدروژن بدست آمده در رفرمینگ است که می تواند تمام نیاز هیدروژن پالایشگاه ها را تامین کند. از طرف دیگر استفاده از لاین بازگردان هیدروژن نیز می تواند در استفاده بهینه از هیدروژن کمک زیادی نماید. لذا با حذف واحد تولید هیدروژن و استفاده از هیدروژن تولید شده در رفرمینگ ما شاهد کاهش هزینه های ساخت تصفیه هیدروژنی خواهیم بود..

## واکنش های شیمیایی

### 1- واکنش های ترکیبات گوگردی

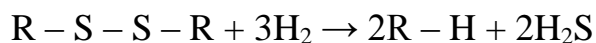
الف) مرکپتان ها



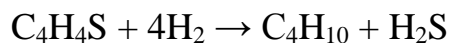
ب) سولفیدها



ج) دی سولفیدها

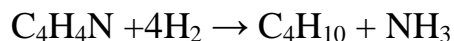


تیوفن ها

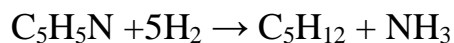


### 2- واکنش های ترکیبات ازت دار

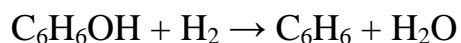
الف) پیرول ها



ب) پیریدین ها



3- واکنش های ترکیبات اکسیژن دار



### متغیرهای عملیاتی

با توجه به اینکه عمق تصفیه از گوگرد و دیگر مواد زاید به حرارت خوراک، فشارجزیی هیدروژن، سرعت فضایی حجمی، اکتیویته کاتالیزور و نسبت مصرف گازهای حاوی هیدروژن و مصرف خوراک بستگی دارد، ما به بررسی این متغیرها می پردازیم.

#### 1- حرارت خوراک

پروسه تصفیه هیدروژنی معمولاً در دمای بین 150 – 300 °C برای بنزین و 280 – 400 °C برای برش دیزلی انجام می پذیرد ولی بهترین ایتروال حرارت 150 – 250 °C برای بنزین و 320 – 380 °C برای دیزل می باشد.

دما را در صورتی میتوان افزایش داد که فعالیت کاتالیزور در اثر کارکرد کم شود و جوابگوی نیاز نباشد. از آنجایی که ما در آزمایشات خود به این مورد برخورد نکردیم، جهت جلوگیری از واکنشهای جانبی احتمالی (هیدروکراکینگ، ککینگ) از افزایش دما جلوگیری کردیم.

در تصفیه هیدروژنی برای برش گازویلی در شروع عملیات در دمای مطلوب (320-380 °C) واکنش های هیدروکراکینگ باعث افزایش ناگهانی دما خواهند شد. بنابراین توصیه می شود که در زمان راه اندازی واحد تصفیه هیدروژنی حرارت خوراک از 280 درجه سانتی گراد بالاتر نرود تا از افزایش سریع دما در اثر هیدروکراکینگ هیدروکربن ها در شروع دوره کاری کاتالیزور جلوگیری شود.

#### 2- فشار جزیی هیدروژن

افزایش فشار جزیی هیدروژن باعث افزایش عمق تصفیه می شود که آن نیز بستگی به فشار عمومی سیستم، مصرف گازهای حاوی هیدروژن و غلظت هیدروژن در آن دارد.

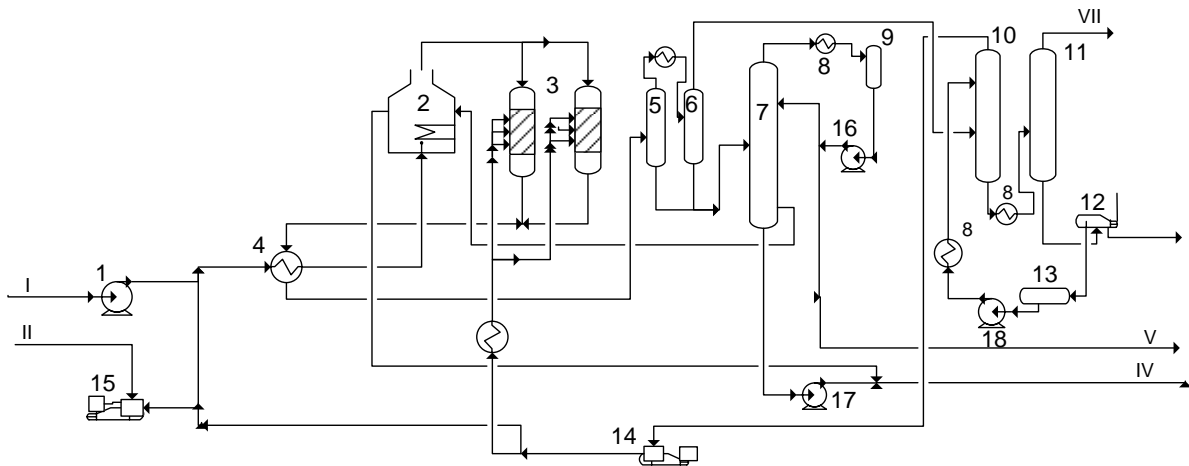
استفاده از گازبرگردان در واحد تصفیه می تواند تاثیر بسزایی در کار داشته باشد که این عمل هم باعث افزایش مصرف بهینه هیدروژن می شود و هم غلظت هیدروژن را در این گازها افزایش می دهد.

### 3- سرعت فضایی حجمی خوراک

عمق تصفیه هیدروژنی بستگی زیادی به سرعت فضایی حجمی خوراک دارد. کاهش این سرعت باعث افزایش عمق تصفیه می شود. سرعت فضایی و حجم کاتالیزور را در زمان طراحی با توجه به درصد گوگرد در خوراک انتخاب می کنند. معمولاً این سرعت معادل  $3/5 - 5 h^{-1}$  برای برش های سبکتر می باشد و برای برش های سنگین تر می تواند تا  $1/5 h^{-1}$  تقلیل یابد.

### واحد تجربی-صنعتی تصفیه هیدروژنی "هیپرونت"

این واحد برای جداسازی گوگرد از گازوییل سنگین اتمسفری و گازوییل خلا طراحی شده بود. اما تجربه کاری این واحد نشان داد که از این واحد عملیاتی می توان برای گوگردزدایی و جداسازی مواد زائد دیگر از تمام برشهای نفتی استفاده کرد، از بنزین تقطیر مستقیم گرفته تا پارافین. در شکل 1 نمودار این واحد عملیاتی را نشان داده شده است.



شکل 1- نمودار واحد تصفیه هیدروژنی هیپرونت

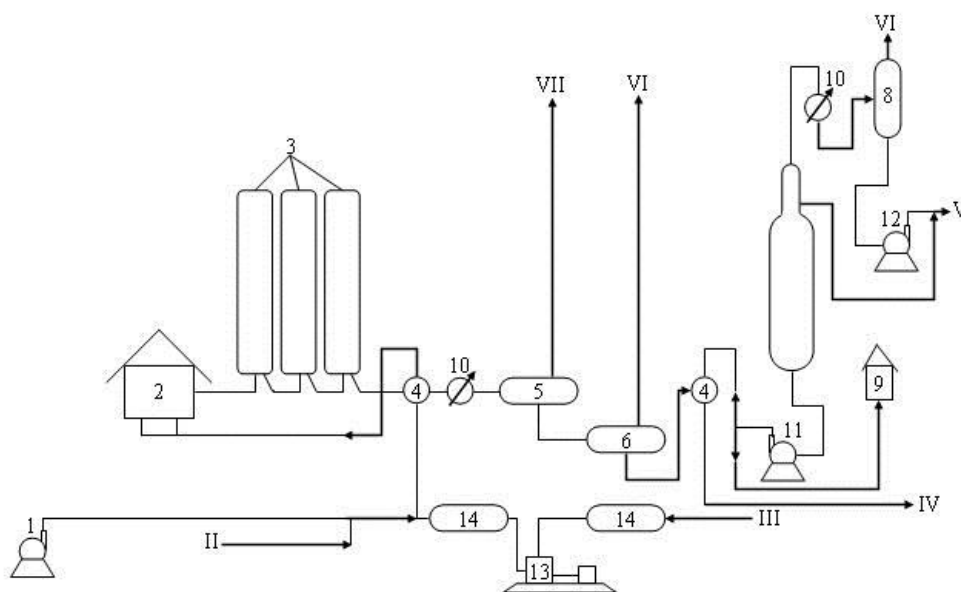
1- پمپ خوراک، 2- کوره، 3- رآکتورها، 4- مبدل حرارتی، 5، 6- سپاراتورها، 7- ستون تثبیت، 8- سردکن ها، 9- سپاراتور بنزین، 10- اَبسوربر، 11- دسوربر 12- گرم کن با فضای بخاری، 13- محفظه جداکن، 14- کمپرسور چرخشی، 15- کومپرسور هیدروژن، 16، 17، 18- پمپها

I- خوراک، II- هیدروژن، III- گاز چرخشی، IV- محصول تصفیه شده به طرف مرحله قلبایی شدن، V- بنزین بطرف قلبایی شدن، VI- گاز بطرف زنجیره سوختی VII- هیدرید گوگرد، VIII- بخار

واحد عملیاتی "هیپرونت" از 4 بخش اصلی تشکیل شده است: بخش حرارتی، بخش رآکتورها، بخش جداسازی گازها و بخش افسوریشن. در این واحد عملیاتی بخشهای دیگری هم وجود دارد مثل قسمت بازگردان گازهای حاوی هیدروژن، احیا سازی کاتالیزور و غیره.

## واحد عملیاتی تصفیه هیدروژنی نمونه ای L-24-6

این واحد برای جداسازی گوگرد از قطرانهای نفتی توسط شرکت روسی LenHyproGaz طراحی شده که فشار کاری در قسمت واکنشی آن برابر 50 atm می باشد و در آن از کاتالیزورهای کوبالت-مولیبدن بر پایه آلومینیوم استفاده می شود.



شکل 2- نمودار واحد تصفیه هیدروژنی L-24-6

1- پمپ خوراک، 2- کوره، 3- رآکتورها، 4- مبدلهای حرارتی، 5 و 6- سپاراتورهای فشارقوی و ضعیف، 7- ستون

تثبیت، 8- جداساز بنزین، 9- کوره تثبیت، 10- سردکن ها، 11، 12- پمپها، 13- پمپ چرخشی، 14- سپاراتور گاز

I- خوراک، II- هیدروژن، III- گاز چرخشی، IV - سوخت تصفیه شده به طرف مرحله قلیایی شدن،

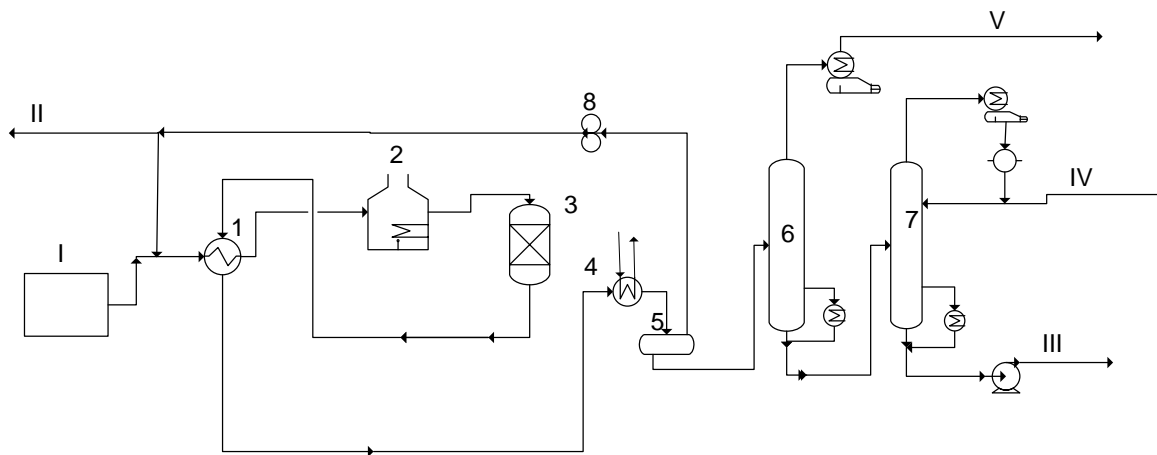
V- بنزین، VI- گاز بطرف زنجیره سوختی VII- گاز چرخشی بطرف تصفیه

واحد عملیاتی تصفیه هیدروژنی نمونه ای L-24-6 از دو بلوک طراحی شده و توانایی تصفیه

هیدروژنی دو نوع خوراک مختلف را بطور همزمان دارد.

## پروسه "Unifining"

این واحد عملیاتی بطور مشترک توسط دو شرکت آمریکایی "U.O.P" و "Union Oil" طراحی شده و بیشتر در آمریکا و کشورهای استفاده ماب شود که دارای انعطاف و استفاده برای تصفیه انواع مختلف فراورده های نفتی هستند. نمودار این پروسه در شکل 3 نمایش داده می شود.



شکل 3- نمودار پروسه "Unifining"

1- مبدل حرارتی خوراک، 2- کوره، 3- رآکتور، 4- سردکن انتهایی، 5- سپاراتور

فشار بالا، 6- تثبیت کن، 7- ستون تقطیر جزء به جزء، 8- کمپرسور گاز چرخشی

I- خوراک، II- هیدروژن، III- سوخت دیزل، IV- کروژن، V- گازهای تصفیه

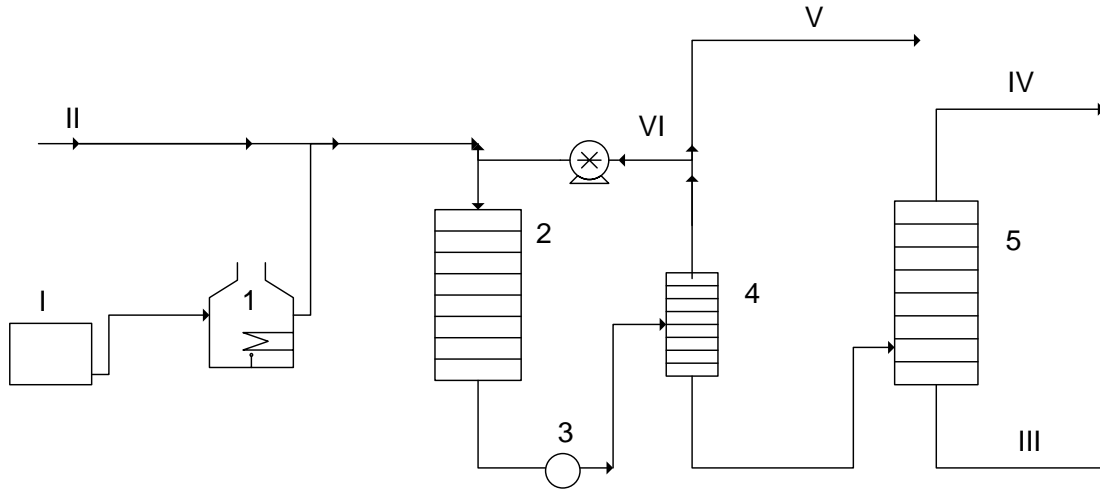
قدرت واحدهای ساخته شده کنونی عمدتاً از 47 تا 6000 تن خوراک در روز است و در آنها از

کاتالیزور آلومین کوبالت-مولیبدنی استفاده میشود.



## پروسه "Hydrofining"

این پروسه بیشتر در آمریکا و کشورهای هم پیمان او نظیر انگلیس و کانادا استفاده می شود و برای تصفیه هیدروژنی بنزینهای تقطیر مستقیم، کراکینگ، نفتا، سوخت تراکتورها و دیزلها، گازوئیل و برشهای روغنی کاربرد دارد. در شکل 4 نمودار این واحد را میتوان مشاهده نمود.



شکل 4- نمودار پروسه "Hydrofining"

1- کوره ، 2- راکتور ، 3- سردکن، 4- سپاراتور ، ستون بخاری

I- خوراک، II- هیدروژن، III- سوخت، IV- هیدرید گوگرد، V- گازهای تصفیه

این واحد نیز برای عمل تصفیه در روی کاتالیزورهای کوبالت-مولیبدن بر پایه آلومینیوم طراحی شده است.

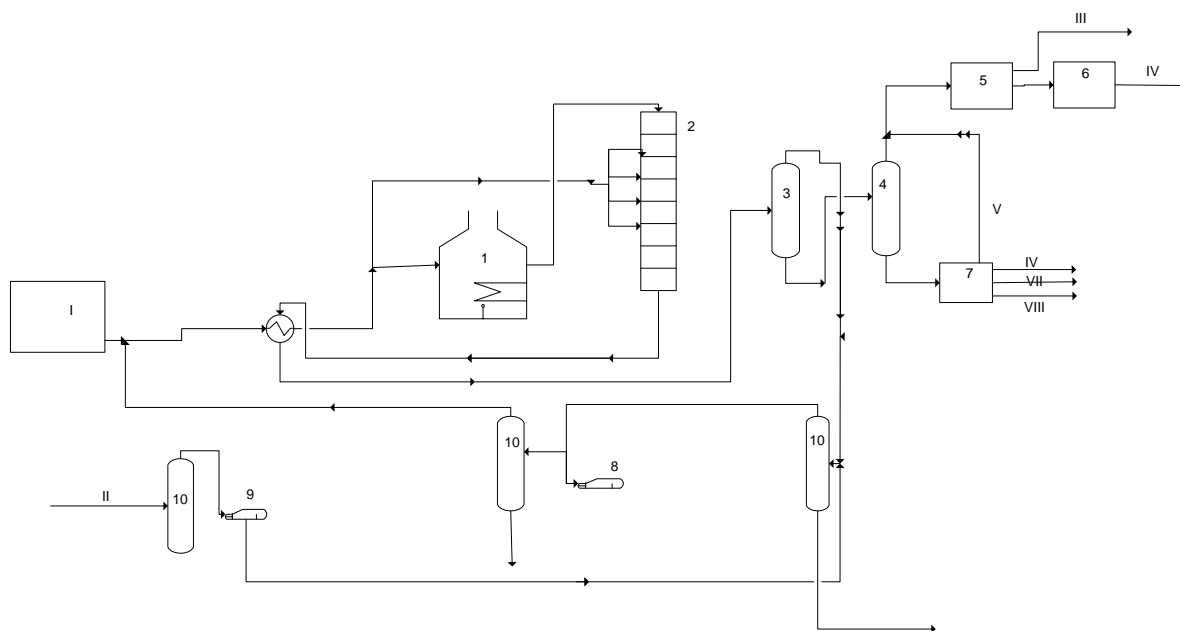
### واحد عملیاتی تصفیه هیدروژنی در فاز مایع

فرایند گوگردزدایی در فاز مایع توسط شرکت "Shell" طراحی و برای تصفیه گوگرد از خوراکهای نوع سوخت دیزل به بهره برداری رسید. مزیت اساسی این واحد عملیاتی در استفاده از نسبت کم بین خوراک و گازهای حاوی هیدروژن از 45 تا  $270 \text{ nm}^3/\text{m}^3$  میباشد. در صورتی که پروسه تصفیه در فاز مایع، با درجه نسبتا بالاتری صورت می گیرد تا در فاز گازی و این در حالیکه چرخش گازهای حاوی هیدروژن در فاز گازی برابر 800 تا  $1800 \text{ nm}^3/\text{m}^3$  می باشد.

ضریب کم چرخش گازهای حاوی هیدروژن نسبت به خوراک، اصل تعیین کننده ای برای سرمایه گذاری در ساخت و بهره برداری از این واحد می باشد.

نمودار واحد عملیاتی تصفیه هیدروژنی در فاز مایع طراحی شده توسط شرکت "Shell" در شکل 5

ترسیم شده است.



شکل 5- نمودار عملیاتی واحد تصفیه هیدروژنی در فاز مایع

- 1- کوره، 2- رآکتور، 3 و 4- سپاراتور گازی فشار بالا، 5- قسمت تصفیه گاز از هیدرید گوگرد، 6- کوره کلاوس،  
 7- قسمت تقطیر جزء به جزء محصولات، 8- کمپرسور گاز چرخشی، 9- کمپرسور هیدروژن، 10- جداساز روغن.  
 I- خوراک، II- هیدروژن، III- گاز خشک و تصفیه شده از  $H_2S$ ، IV و V- بخشی از سوخت اتوبنزین،  
 VI- بخشی از سوخت تراکتور، VII- نفت گاز کم گوگردی

بدین ترتیب با در نظر گرفتن تجربیات فوق، استفاده از ترکیب دو پروسه "Unifining" و شرکت

"Shell" با صرفه تر به نظر می رسد.

### بررسی کاتالیزورهای مورد استفاده

بررسی های انجام شده بر کاتالیزورهای مورد استفاده در روی برش نفت گاز بیانگر این مدعاست

که در سال های اخیر استفاده از کاتالیزورهای کوبالت - مولیبدن - نیکل بر پایه آلومین افزایش چشمگیری

داشته که دلیل آن را می توان در بهبود پروسه تصفیه هیدروژنی دانست.

این کاتالیزورها بر پایه اکسید آلومینیوم استفاده می شوند. استفاده از این کاتالیزورها بر پایه آلومین با صرفه تر است. چون این کاتالیزورها از مزیت خاصی برخوردار می شوند. بدین ترتیب که دارای استحکام مکانیکی بیشتری شده و همچنین سطح تماس آنها افزایش می یابد. پایه های ساده بخصوص اکسید آلومینیوم به کاتالیزور سلکتیو بیشتر در واکنش های گوگردزدایی می بخشند. بدین صورت که باعث می شوند پروسه در شرایط ملایم تری جریان یابد و از واکنشهای جانبی جلوگیری می کند، همچنین نه فقط سطح کاتالیزور در مواد فعال دیسپرسی افزایش می یابد بلکه مصرف این مواد که عامل اصلی قیمت کاتالیزور است کاهش می یابد که خود در قیمت نهایی کاتالیزورها موثر است.

مشخصات کاتالیزورهای کوبالت - مولیبدن - نیکل بر پایه آلومین در جدول ذیل آمده است.

شکل - گرانول، حلقه راشیگ و ستاره ای

چگالی ظاهری،  $\text{kg/m}^3$  - 800 - 600

اندیس استحکام،  $\text{kg/mm}$  - 3/1 - 2/5

سطح مخصوص،  $\text{m}^3/\text{gr}$  - 272

مواد فعال:

$\text{MoO}_3$ ، % وزنی - 14 - 11

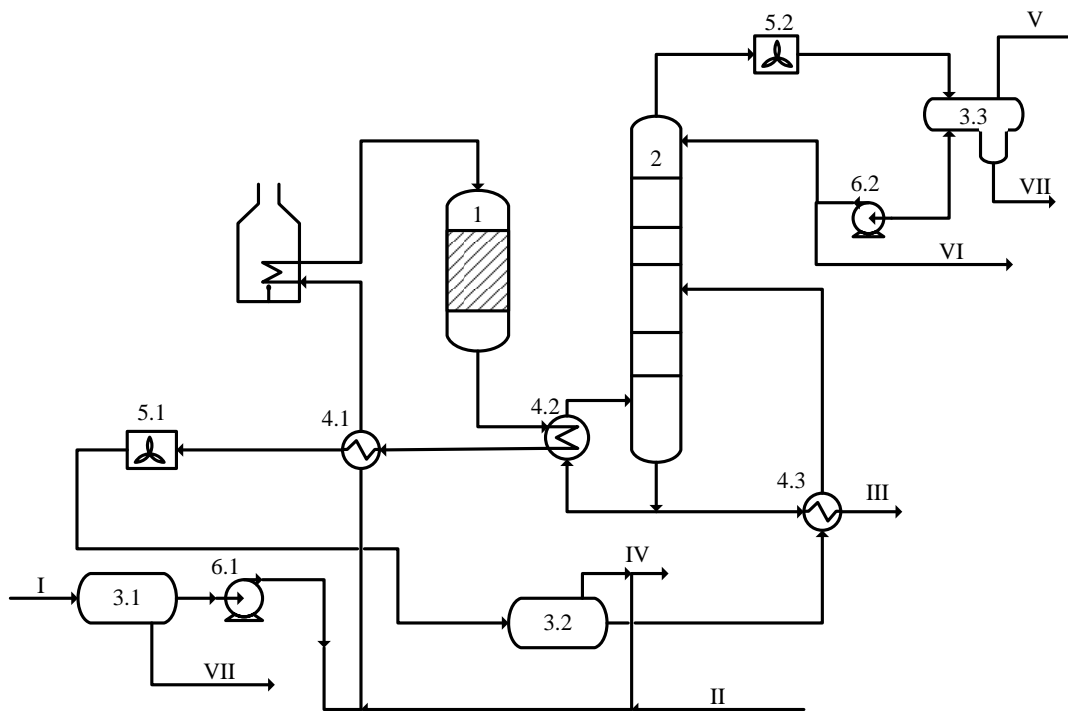
$\text{NiO}$ ، % وزنی - 5 - 3

$\text{CoO}$ ، % وزنی - 5 - 3

فعالیت نسبی در گوگردزدایی، % - 95

مقدار خورده و تراشه، کمتر از % - 0/3

## شمای عمومی واحد تصفیه هیدروژنی



شکل 4-21 نمای عمومی واحد تصفیه هیدروژنی

1- رآکتور، 2- ستون تثبیت، 3- جداسازها، 4- مبدل های حرارتی، 5- ایرکولرها، 6- پمپ ها  
 جریان ها: I - خوراک، II - گازهای حاوی هیدروژن، III - میعانات تثبیت شده، IV - گازهای حاوی هیدروژن تصفیه  
 هیدروژنی، V -  $H_2S$ ، VI - سری تثبیت نشده، VII - آب

## شرح عملیات در واحد تصفیه هیدروژنی

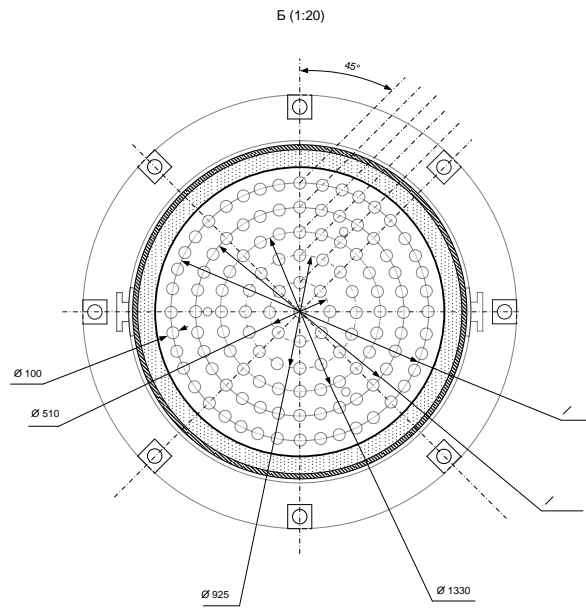
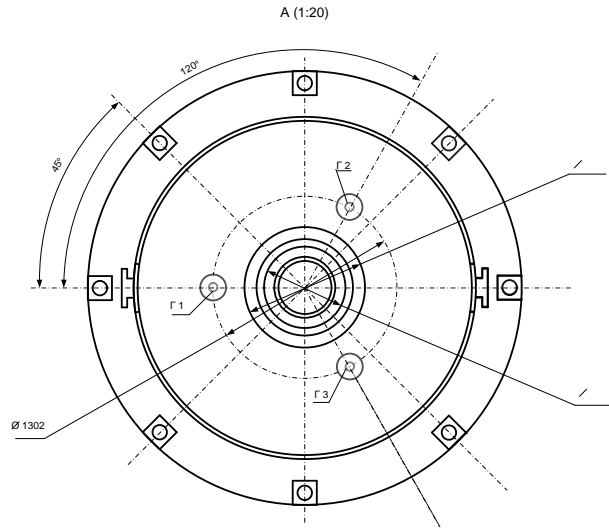
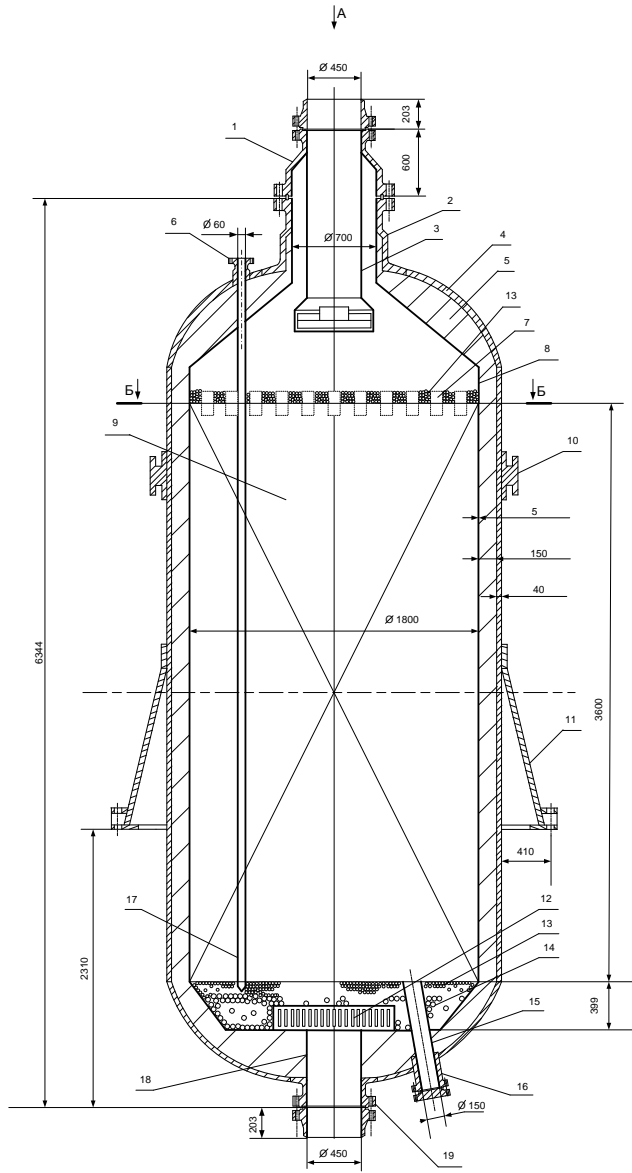
ابتدا خوراک توسط پمپ های 6.1 از مخزن 3.1 به مبدل حرارتی 4.1 رفته که توسط خروجی مبدل حرارتی 4.1 تا دمای 165 درجه سانتی گراد گرم می شود. قبل از ورود به مبدل حرارتی بازگردان هیدروژن به آن اضافه می شود.

از مبدل حرارتی 4.1 خوراک گرم شده وارد کوره شده و تا دمای 250 الی 450 درجه سانتی گراد گرم و به طرف رآکتور 1 که از کاتالیزور کوبالت - مولیبدن-نیکلی پر شده است و در حضور هیدروژن واکنش هیدروژناسیون بر روی گوگرد، ازت و اکسیژن صورت می گیرد، می شود. از پایین رآکتور 1 مخلوط ما از مبدل حرارتی 4.2 عبور کرده و دمای پایین جداسازی 2 را تامین می کند و با دمای 100 درجه سانتی گراد وارد چیلر 5.1 شده و تا دمای 40 درجه سرد می شود. مخلوط سرد شده

گاز - مایع وارد جداساز فشار قوی 3.2 می شود. از بالای جداساز، هیدروژن با فشار 4 MPa توسط سوپاپ رگلاژور فشار، به طرف خوراک بازگردانده می شود.

مخلوط تثبیت نشده، از جداساز 3.2 از لوله های مبدل حرارتی 4.3 عبور کرده و تا دمای 150 درجه سانتی گراد گرم شده و از سینی های 12 و 16 وارد ستون جداساز 2 می شود. از بالای این ستون، گازهای  $H_2S$  بخار آب و گازهای هیدروکربنی ابتدا وارد چیلر 5.2 شده و بعد با دمای 50 درجه وارد جداساز فشار ضعیف 3.3 می شود. گازهای حاصله در جریان پروسه به بنام گازهای تصفیه از جداساز فشار ضعیف خارج می شود. فاز مایع جدا ساز توسط پمپ 6.2 از سینی 28 به عنوان بازگردان سرد وارد ستون جداساز می شود. فاز مایع از پایین ستون جداساز وارد مبدل حرارتی 4.4 (در شکل دیده نمی شود) شده و با دمای 75 درجه سانتی گراد به عنوان پایه سوخت دیزلی به ستون اختلاط رفته در آنجا با ادتیوهای مختلف مخلوط شده و برای فروش به بازار ارائه می شود.

یکی از انواع رآکتورهای طراحی شده برای پروسه تصفیه هیدروژنی



## رفرمینگ

### مقدمه

رفرمینگ کاتالیزوری یکی از واحدهای اساسی هر پالایشگاه است که هدف آن افزایش عدد اکتان بنزین هاست.

از سال 1930 با کاربرد کاتالیزورهای جامد در صنعت نفت، کوشش‌هایی در جهت راه‌اندازی واحدهای رفرمینگ کاتالیزوری انجام شد ولی بهره‌برداری عملی و صنعتی از رفرمینگ در سال 1949 به وسیله‌ی شرکت یو.ا.پی، تحت عنوان پلانفرمینگ صورت گرفت. پس از آن با گسترش صنایع اتومبیل‌سازی و استفاده از موتورهای بنزینی با نسبت تراکم بالا، تقاضا برای سوخت‌های با عدد اکتان هرچه بیش‌تر افزایش یافت و به این ترتیب روز به روز بر اهمیت رفرمینگ افزوده شد. در سال‌های اخیر، به دلایل زیر تحولاتی در فرآیند رفرمینگ ایجاد شده است.

الف- مبارزه با آلودگی محیط زیست و لزوم کاهش و یا حذف ترکیبات سرب‌دار بنزین‌ها.

ب- توسعه‌ی روزافزون صنعت پتروشیمی و نیاز به آروماتیک‌هایی نظیر بنزن، تولوئن و زایلن که از طریق رفرمینگ تولید می‌شوند.

ج- ارائه فرمول‌های جدید جهت ساخت کاتالیزورهای رفرمینگ.

د- ارائه تکنولوژی بستر متحرک کاتالیزوری جهت فرآیند رفرمینگ.

### خوراک و فرآورده‌ها

خوراک واحدهای رفرمینگ، بنزین سنگین و نفتاست. فاصله‌ی جوش این خوراک در محدوده‌ی 80-120 (°C) قرار دارد که با توجه به شرایط هر پالایشگاه می‌تواند اندکی تغییر کند. رفرمینگ برش‌های سبک (پایین‌تر از 80 °C) می‌جوشند) به علت تمایل‌شان به تجزیه و ایجاد بوتان و گازهای سبک‌تر مقرون به‌صرفه نیست. همچنین هیدروکربن‌هایی که بالاتر از 210 (°C) می‌جوشند، به علت شکسته شدن پی در پی و تولید زیاد کربن، برای رفرمینگ مناسب نیستند. بنابراین برای رفرمینگ خوراک‌هایی با فاصله‌ی جوش محدودتر، ترجیح داده می‌شوند. به طور مثال در پالایشگاه‌های آمریکا، از بنزین‌های سنگین تقطیر مستقیم و نفتاها با فاصله‌ی جوش از 180-380 °F (2/82-193/3 °C) به عنوان خوراک رفرمینگ استفاده می‌شود.

خوراک رفرمینگ از هیدروکربن‌های مختلف پارافینی، نفتی، آروماتیک و به‌ندرت اولفینی شامل 5 تا 10 اتم کردن (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) تشکیل شده است. این خوراکی‌ها بر دو نوعند:

- نفتنی که مجموعه‌ی (نفتن+آروماتیک) آن زیاد است.
- پارافینی

خوراک نفتنی می‌تواند در شرایط ملایم تری، فرآورده‌ای با عدد اکتان بالاتر تولید کند.

فرآورده‌ی اصلی رفرمینگ بنزینی است با عدد اکتان بالا که با سایر بنزین‌های پالایشگاهی مخلوط می‌شود. نقطه‌ی جوش نهایی این فرآورده 10 تا 30 °C بالاتر از خوراک است. یکی از فرآورده‌های جانبی واحد رفرمینگ هیدروژن است که علاوه بر مصرف در خود واحد در بعضی دیگر از واحدهای پالایشگاهی نیز استفاده می‌شود. همچنین گازهای سبک پروپان و بوتان نیز از این واحد تولید می‌شوند که به علت خلوص بالا می‌توانند مستقیماً در سایر واحدها مورد استفاده قرار گیرند.

### واکنش‌ها

همان‌گونه که قبلاً بیان شد، خوراک رفرمینگ از گروه‌های مختلف هیدروکربنی تشکیل شده است. عدد اکتان پارافین‌های خطی خیلی پایین است ولی هرچه پارافین شاخه‌دارتر باشد، عدد اکتان‌ش بالاتر می‌رود. عدد اکتان اولفین‌ها و نفتن‌ها از نرمال پارافین‌ها بیش‌تر است و عدد اکتان تولوئن که یک آروماتیک است بسیار بالاست.

با توجه به مطالب فوق می‌توان نتیجه گرفت که در مجموعه‌ی واکنش‌های رفرمینگ، آن‌هایی که منجر به تولید آروماتیک‌ها و نیز پارافین‌ها می‌شوند، از اهمیت بیش‌تری برخوردارند. بدین ترتیب واکنش‌های اصلی رفرمینگ عبارتند از:

الف) حلقوی شدن توام با هیدروژن زدایی پارافین‌ها و تبدیل‌شان به آروماتیک‌ها. این واکنش مهم‌ترین واکنش رفرمینگ و نیز کندترین آن‌هاست و به واکنش آروماتیکی شدن نیز موسوم است. در مورد ترکیب 7 کربنی، واکنش به صورت زیر انجام می‌شود:

ب) هیدروژن‌زدایی از نفتنهای C<sub>6</sub> و تبدیل آن‌ها به آروماتیک‌ها. ان واکنش بسیار سریع است.:

ج) ایزومری پارافین‌ها در حضور هیدروژن تحت عنوان هیدروایزومری



در شرایط رفرمینگ، ایزومری حلقه‌های 5 کربنی به 6 کربنی و بالعکس نیز صورت می‌گیرد.

د) کراکینگ پارافین‌های سنگین به پارافین‌های سبک‌تر و شاخه‌دار، چون این واکنش در حضور هیدروژن انجام می‌شود، به هیدروکراکینگ موسوم است. این واکنش باعث افزایش عدد اکتان می‌شود ولی به علت تولید فرآورده‌های سبک، با کاهش بازده بنزین همراه است. نمونه‌ای از این واکنش در زیر ارائه شده است:

البته در شرایط رفرمینگ بیش از ده واکنش مختلف صورت می‌گیرند که برخی از آن‌ها نظیر تشکیل کک اثر بسیار نامطلوبی بر کاتالیزور رفرمینگ دارند.

### بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌ها

تمامی واحدهای رفرمینگ تحت فشار هیدروژن کار می‌کنند. بررسی واکنش‌های اصلی رفرمینگ نشان می‌دهد که از نظر ترمودینامیکی و استوکیومتری، نیازی به حضور هیدروژن نیست ولی آزمایش‌های مختلف در فشار اتمسفری نشان داده‌اند که در غیاب هیدروژن، تشکیل کک بر روی کاتالیزو بسیار سریع است به طوری که در همان ساعت‌های اولیه، سطح کاتالیزور را می‌پوشاند و فعالیت آن را از بین برده، موجب توقف عملیات می‌شود.

بررسی‌های ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌های مختلف رفرمینگ نشان می‌دهد که:

الف) از نظر ترمودینامیکی افزایش دما، کاهش فشار و افزایش تعداد کربن اثر مساعدی بر واکنش‌های اصلی رفرمینگ دارند.

ب) از نظر سینتیکی، افزایش تعداد کربن تاثیر مساعدی بر واکنش‌های رفرمینگ، به جز هیدروژن‌زدایی) دارد، به ویژه سرعت حلقوی شدن و هیدروکراکینگ را افزایش می‌دهد. ترکیبات شاخه‌دار نیز اثر مساعدی بر هیدروکراکینگ و ایزومری دارد ولی حلقوی شدن را نامساعد می‌کند.

ج) افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شود.

د) اثر فشار بر حسب نوع واکنش متفاوت است.

## کاتالیزور

### مشخصات کاتالیزور

در آغاز صنعتی شدن رفرمینگ از کاتالیزورهای اکسید گرم، مولیبدن و کبالت استفاده می‌شد ولی از سال 1949 کاتالیزورهای فعال‌تر پلاتین بر روی پایه اسیدی به کار رفتند. این کاتالیزورها دو عاملی هستند یعنی هم فلز و هم پایه‌ی اسیدی در فعال‌سازی واکنش‌ها نقش موثر دارند. پایه‌ی کاتالیزور می‌تواند سیلیس-آلمین با اسیدیته مشخص و یا آلومینی باشد که به آن مقدار کمی از ترکیبات هالوژنی نظیر کلر یا فلئور اضافه شده است. قطر دانه‌های کاتالیزور حدود دو میلی‌متر و سطح مخصوص آن حدود  $200\text{m}^2/\text{g}$

کاتالیزورهای تجاری معمولاً حاوی  $0/3$  تا  $0/7$  درصد وزنی پلاتین می‌باشند که به صورت ذرات بسیار ریز ( $10\text{A}$ ) بر روی پایه پخش شده‌اند و حدود  $1\%$  سطح کل پایه را اشغال می‌کنند.

فعالیت هیدروژن‌زدایی پلاتین از سایر فلزات بیش‌تر است. در ملیات رفرمینگ، پلاتین واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و هیدروژناسیون را فعال می‌کند و عامل اسیدی در مورد واکنش‌های ایزومری و هیدروکراکینگ موثر است. مجموعه‌ی دو عامل کاتالیزور نیز واکنش‌های حلقوی شدن را فعال می‌کند. کاتالیزور رفرمینگ واکنش‌های دیگری نظیر الکیلاسیون و الکیل‌زدایی و دیسموتاسیون آروماتیک‌ها و واکنش بسیار نامطلوب تشکیل کک را نیز فعال می‌کند.

### سموم کاتالیزور

کاتالیزورهای رفرمینگ نسبت به ناخالصی‌ها بسیار حساس بوده و مسموم می‌شوند. این ناخالصی‌ها در سه گروه قرار دارند.

#### الف- فلزات

فلزات کاتالیزور را به صورت دائمی مسموم می‌کنند. آرسنیک مسموم‌کننده‌ترین فلز است و پس از آن سرب و مس و جیوه قرار دارند.

#### ب- گوگرد، نیتروژن، آب، هالوژن‌ها

این مواد موجب تغییرات موقتی در کاتالیزور می‌شوند.

## گوگرد

ترکیبات گوگردی با تولید هیدروژن سولفید باعث کاهش فعالیت پلاتین می‌شوند. ترکیبات گوگردی اکسیژن‌دار نیز موجب غیرفعال شدن دائمی کاتالیزور می‌شوند. قبلاً در مورد کاتالیزورهای پلاتین مجاز گوگرد 10 تا 15 ppm بود ولی در مورد کاتالیزورهای جدید، مقدار مجاز گوگرد به 1 ppm کاهش یافته است. بدین ترتیب خوراک رفرمینگ حتماً باید مورد تصفیه قرار گیرد.

## نیتروژن

ترکیبات نیتروژن‌دار با تولد  $\text{NH}_3$  موجب مسمومیت عامل اسیدی کاتالیزور می‌شوند. حد مجاز آن‌ها 1 ppm است.

## آب و هالوژن‌ها

آب به سبب حذف هالوژن‌ها اثر نامطلوبی بر عامل اسیدی کاتالیزور دارد. حذف آب یا به وسیله استریپینگ و یا تزریق یک کلرید در خوراک انجام می‌شود.

افزایش میزان هالوژن‌ها در خوراک موجب افزایش اسیدیته می‌شود که در ابتدا فعالیت کاتالیزور را افزایش می‌دهد ولی بعداً باعث افت شدید مشخصات کاتالیزور در اثر هیدروکراکینگ و ککینگ می‌شود.

## ج- اولفین‌ها و کک

اولفین‌ها موجب تشکیل کک می‌شوند و حد مجازشان کم‌تر از 2٪ است. از نظر تشکیل کک باید ترکیبات چند حلقه‌ای موجود در خوراک و نیز اولفین‌هایی را که در جا تولید می‌شوند، مورد بررسی قرار داد. کک سم دائمی کاتالیزور است و فقط هنگام بازسازی کاتالیزور حذف می‌شود.

برای حذف ناخالصی‌های خوراک، از واحد تصفیه با هیدروژن که قبل از واحد رفرمینگ قرار گرفته است، استفاده می‌شود ولی برای حذف ککی که در جریان رفرمینگ تشکیل می‌شود، باید کاتالیزور را بازسازی کرد.

## بازسازی کاتالیزور

هنگامی که عدد اکتان فرآورده‌ی رفرمینگ در حد مطلوب به دست نیاید، باید کاتالیزور را بازسازی کرد. مقدار ککی که بر روی کاتالیزور قرار می‌گیرد بر حسب شرایط عملیاتی بین 1 تا 14٪ وزنی باشد.

در طی عملیات بازسازی، فعالیت و سلکتیویته (انتخاب‌گری) کاتالیزور به آن باگردانده می‌شود. این عملیات شامل سه مرحله به قرار زیر می‌باشد:

الف- سوزاندن رسوب کک در دمای 500 °C به وسیله‌ی اکسیژن رقیق شده با گاز خنثی، پس از این عمل مقدار کک به حدود 0/2٪ می‌رسد.

ب- بازگرداندن خاصیت اسیدی کاتالیزور به کمک ترکیبات کلردار

ج- پخش یک‌نواخت فلز بر روی پایه به وسیله‌ی تکلیس کاتالیزور.

عملیات بازسازی می‌تواند چندین بار تکرار شود تا هنگامی که دیگر مشخصات بازیافتی کاتالیزور قابل قبول نباشد. در آن صورت باید کاتالیزور را تعویض کرد. یکی از عواملی که باعث فرسودگی غیرقابل بازگشت کاتالیزور می‌شود، افزایش ما است که هم باعث تجمع ذرات پلاتین بر روی پایه می‌شود و هم موجب کاهش سطح پایه و تغییرات ساختاری آن می‌گردد.

## روش‌های بازسازی کاتالیزور

بازسازی کاتالیزور به سه روش به شرح زیر انجام می‌شود.

الف- روش نیمه بازسازی که در آن پس از مدتی کار (3 تا 12 ماه) واد موقوف می‌شود و کاتالیزور در خود واحد بازسازی می‌شود.

ب- روش دوری که در آن از یک راکتور یدکی استفاده می‌شود.

هنگامی که کاتالیزور در یکی از راکتورهای اصلی نیاز به بازسازی داشته باشد، این راکتور را از مسیر خارج می‌کنند و جریان مواد را به سوی راکتور یدکی می‌فرستند و به این ترتیب هیچ‌گاه عملیات رفرمینگ متوقف نمی‌شود.

ج- روش مداوم. در این روش کاتالیزور به صورت بستر مشترک دائمی بین راکتور و بازساز جریان می‌یابد و به این ترتیب پس از هر عمل رفرمینگ بلافاصله کاتالیزور بازسازی شده و همواره فعالیت آن در حد بالایی نگهداشته می‌شود.

## مشخصه‌های عملیاتی

### اثر پارامترهای عملیاتی

پارامترهای عملیاتی رفرمینگ عبارتند از دما، سرعت فضایی، فشار کل و نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن.

#### الف- دما

افزایش دما موجب افزایش عدد اکتان، کاهش بازده کل، افزایش مواد سبک  $C_1$  تا  $C_4$  و نیز کک می‌شود. این تحولات به دلایل ترمودینامیکی (مساعد شدن واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و حلقوی شدن) و به ویژه به علل سینتیکی (مساعد شدن واکنش‌های با انرژی فعال‌سازی بالا نظیر هیدروکراکینگ، حلقوی شدن و ککینگ) صورت می‌گیرد. همچنین سلکتیویته‌ی هیدروکراکینگ نسبت به حلقوی شدن افزایش می‌یابد. افزایش دما آسان‌ترین و موثرترین راه افزایش عدد اکتان است. در حال حاضر تمایل به کارکرد در دماهای بالاتر (که در پایان هر دوره رفرمینگ به  $540^\circ\text{C}$  می‌رسد) وجود دارد. با کاتالیزورهای جدید که سلکتیوتر و پایدارترند، چنین افزایش دمایی امکان‌پذیر است و نتیجه‌ی آن تولید بیش‌تر آروماتیک‌هاست بی آن‌که بازده، افت چندانی داشته باشد. برای ثابت نگه داشتن عدد اکتان فرآورده‌ی رفرمینگ، باید دما را به طور منظم افزایش داد تا کاهش تدریجی فعالیت کاتالیزور را جبران کند. محدوده‌ی دمایی رفرمینگ بین  $480$  تا  $540^\circ\text{C}$  است.

#### ب- سرعت فضایی و زمان تماس

افزایش زمان تماس (عکس سرعت فضایی) موجب بهبود عدد اکتان، کاهش بازده، افزایش تولید مواد سبک و کک می‌شود. بنابراین اثر آن مشابه دماست با این تفاوت که این تحولات فقط جنبه‌ی سینتیکی دارند یعنی در اثر افزایش نقش واکنش‌های کند (حلقوی شدن و هیدروکراکینگ) وجود می‌آیند.

البته دسته‌بندی واکنش‌ها در راکتورها به قطعیت نیست زیرا همه‌ی واکنش‌ها کم و بیش در هر سه راکتور رخ می‌دهند و فقط می‌توان مشخص کرد کدام یک از آن‌ها سریع‌ترند:

حلقوی شدن  $r$ ،  $\geq$  هیدروکراکینگ  $r >$  ایزومری  $r \geq$  هیدروژن زدایی  $r$

سرعت فضایی در طی عملیات رفرمینگ تغییر داده نمی‌شود مگر هنگامی که خوراک عوض شود.

### ج- فشار

کاهش فشار موجب افزایش عدد اکتان، افزایش اندک بازده و کاهش مواد سبک می‌شود و در نتیجه بنزین سنگین‌تر و هیدروژن خالص‌تر به دست می‌آید. تشکیل کک نیز افزایش می‌یابد. این نایچ هم جنبه‌ی ترمودینامیکی دارند (مساعد شدن واکنش حلقوی شدن و هیدروژن زدایی) و هم جنبه‌ی سینتیکی (افزایش سرعت حلقوی شدن نسبت به هیدروکراکینگ). چنین شرایطی تشکیل کک را نیز مساعد می‌کند.

قبلاً عملیات رفرمینگ در فشارهای متوسط انجام می‌شد و دوره‌ی عملیات نسبتاً طولانی بود ولی امروزه انجام عملیات در فشارهای پایین‌تر مورد نظر است. بدین ترتیب عدد کاتان و بازده بنزین و هیدروژن افزایش بیشتری می‌یابند اما اشکال آن تشکیل زیاد کک است که یا کاربرد کاتالیزورهای سلکتیو، تا حدودی تعدیل می‌شود.

در مورد بازسازی کاتالیزورها نیز بهتر است از روش‌های دوری و یا مداوم استفاده شود.

### د- نسبت هیدروژن به هیدروکربن

همان‌گونه که مشاهده شد، فشار بالای هیدروژن برای جلوگیری از تشکیل کک لازم است. حلفظ فشار به وسیله‌ی برگشت دادن قسمتی از هیدروژن خروجی، صورت می‌گیرد. در گاز بازگردان مقداری نیز هیدروکربن‌های  $C_1$  تا  $C_5$  وجود دارند. البته در شروع عملیات هیدروژن خالص‌تر است.

نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن بین 5 تا 10 تغییر می‌کند. معمولاً نسبت‌های پایین ترجیح داده می‌شوند. البته در حدی که تشکیل کک افزایش نیابد.

اثر نسبت هیدروژن به هیدروکربن مشابه اثر فشار کل است.

شدت عمل از کمیت‌های قابل اندازه‌گیری نیست ولی در مورد یک کاتالیزور و خوراک مشخص، نشان‌دهنده‌ی شرایط کار دشوارتری است که به منظور افزایش عدد اکتان، بر کاتالیزور اعمال می‌شود. به طور مثال افزایش دما و یا کاهش سرعت فضایی موجب افزایش عدد اکتان و کاهش بازده  $C_5^+$  و هیدروژن می‌شود، بنابراین شدت عمل افزایش می‌یابد. در چنین شرایطی کک بیش‌تری تشکیل شده، کاتالیزور زودتر فرسوده

می‌شود. کاهش فشار نیز باعث افزایش عدد اکتان و بازده  $C_5^+$  و هیدروژن می‌شود. در این حالت نیز شدت عمل افزایش می‌یابد و کک بیش‌تری بر روی کاتالیزور قرار می‌گیرد.

## انواع فرآیندهای رفرمینگ

### اسامی فرآیندها

تعدادی از فرآیندهای رفرمینگ توسط شرکت‌های مختلف به ثبت رسیده‌اند که مهم‌ترین‌شان عبارتند از:

- پلاتفرمینگ شرکت یو اُ پی روش نیمه بازسازی و مدام
- پاورفرمینگ شرکت اکسون روش نیمه بازسازی و دوری
- اولترافریمینگ شرکت استاندارد اوایل روش نیمه بازسازی و دوری
- هودری فرمینگ شرکت هودری روش نیمه بازسازی
- رفرمینگ کاتالیزوری شرکت انگل هارد روش نیمه بازسازی و دوری
- ماگنافرمینگ
- رنی فرمینگ
- شرکت شورون

همان‌گونه که قبلاً بیان شد، از نظر روش بازسازی کاتالیزور، فرآیندهای رفرمینگ به سه گروه نیمه بازسازی، دوری و مداوم تقسیم‌بندی می‌شوند:

در فرآیند نیمه بازسازی باید واحد را متوقف کرد و عمل بازسازی کاتالیزور را در خود راکتورها انجام داد. بازسازی برحسب نوع و وضعیت کاتالیزور به فواصل 3 تا 24 ماهه انجام می‌شود. در این روش، فشار عملیاتی و میزان هیدروژن برگشتی طوری تنظیم می‌شود که تشکیل کک به حداقل برسد و نتیجتاً افت فعالیت کاتالیزور کمتر باشد.

در فرآیند دوری، علاوه بر راکتورهای اصلی، از یک راکتور یدکی یا چرخشی استفاده می‌شود. به این ترتیب، هنگام بازسازی کاتالیزور در یک راکتور، جریا مواد به سوی راکتور یدکی ارسال می‌شود و پس از بازسازی کاتالیزور، این جریان به راکتور اصلی برگردانده می‌شود و بنابراین لزوم به توقف عملیات رفرمینگ نمی‌باشد.

در فرآیند مداوم، کاتالیزور به طور مداوم بازسازی شده، فعالیت آن در حد بالایی حفظ می‌شود. در این روش امکان حذف و جایگزینی کاتالیزور طی عملیات رفرمینگ وجود دارد. ضمناً، چون امکان بیش‌تری برای حذف

کک به وجود می آید، می توان در فشارهای پایین تر و با هیدروژن کم تر کار کرد که این خود باعث افزایش بازده فرآورده های مورد نظر می شود. البته هزینه ی سرمایه گذاری این روش بیش تر از سایر روش هاست. فرآیند پلاتفرمینگ به صورت عملیات نیمه بازسازی و مداوم طراحی شده است و سایر فرآیندها به صورت عملیات نیمه بازسای و یا دوری.

### شرح واحد رفرمینگ

راکتورهای مورد استفاده در رفرمینگ از نظر اندازه و جزییات مکانیکی متفاوتند ولی طرح اصلی همگی آنها مطابق رآکتورهای تصفیه هیدروژنی می باشد.

راکتورها دارای پوشش داخل نسوز هستند. این راکتورها باید بتوانند دماهای تا  $550^{\circ}\text{C}$  و فشارهای تا 40 اتمسفر را متناوبا در محیط هیدروژنی و اکسیژنی تحمل نمایند، به همین دلیل قسمت های فلزی آنها از فولاد مخصوص با 5٪ کرم و 0/5٪ مولیبدن، ساخته شده است. در اکثر روش های رفرمینگ از 3 تا 4 راکتور اصلی استفاده می شود.

به علت گرماگیر بودن شدید واکنش های رفرمینگ، باید حرارت لازم به وسیله کوره هایی که بین راکتورها قرار گرفته اند، تامین شود. راکتورها به صورت آدیاباتیک عمل می کنند. با توجه به مقدار حرارتی که باید تبادل شود، استفاده از بستر سیال کاتالیزوری مناسب تر است ولی به علت گرانی کاتالیزور، این روش اقتصادی نیست. بستر کاتالیزور به صورت فشرده است و با توجه به روش بازسازی می تواند ثابت یا متحرک باشد. در داخل راکتور، دانه های کاتالیزور بر ری بستری از گوی های سرامیکی قرار می گیرند.

عملیات در فاز گازی انجام می شود. در واحدهای اولیه، جریان مواد در راکتورها به صورت محوری بود ولی در حال حاضر که راکتورها در فشار پایین تری کار می کنند، عبور مواد به صورت شعاعی است. به این ترتیب زمان تماس بیش تر و افت فشار کم تر می شود.

### شرح عملیات

واحد صنعتی رفرمینگ از دوبخش تصفیه ی هیدروژنی خوراک و عملیات رفرمینگ تشکیل شده است.



## فرآیند رفرمینگ با سیستم نیمه بازسازی کاتالیزور

الف- بخش تصفیه‌ی هیدروژنی

به علت حساسیت شدید کاتالیزور نسبت به ناخالصی‌ها، قبل از عملیات رفرمینگ باید خوراک تصفیه شود.

در بخش تصفیه حذف ناخالصی‌ها تحت فشار هیدروژن و در حضور کاتالیزور اکسید کبالت-مولیبدن صورت می‌گیرد. در این بخش خوراک پس از عبور از مبدل و مخلوط شدن با هیدروژن ارسالی از واحد رفرمینگ، وارد کوره می‌شود تا دمایش به حدود  $360^{\circ}\text{C}$  برسد. سپس خوراک وارد راکتور تصفیه می‌شود. فشار این راکتور حدود 30 اتمسفر است. پس از انجام واکنش‌ها، مواد خروجی از راکتور وارد جداکننده گشته و در آنجا گازهای سبک و هیدروژن سولفید جدا می‌شوند. سپس این جریان به برج تفکیک فرستاده می‌شود. در این برج باقی‌مانده‌ی گازها و هیدروژن سولفید و بخار آب جدا می‌شوند و خوراک تصفیه شده به بخش رفرمینگ ارسال می‌گردد.

ب- بخش رفرمینگ

همان‌گونه که قبلاً بیان شد، برای حفظ فعالیت و پایداری کاتالیزور باید رفرمینگ را تحت فشار هیدروژن انجام داد. چون بعضی از واکنش‌های رفرمینگ هیدروژن‌زا هستند، بنابراین قسمتی از هیدروژن تولیدی را مجدداً به راکتورها برمی‌گردانند تا فشار ثابت نگهداشته شود.

برطبق شکل، خوراک تصفیه شده با هیدروژن بازگشتی مخلوط شده، پس از عبور از کوره‌ی اول و رسیدن به دمای واکنش، وارد راکتور می‌شود. در این راکتور واکنش‌های سریع‌تر یعنی هیدروژن‌زدایی و تا حدی ایزومری انجام می‌شوند. به علت گرماگیر بودن شدید واکنش هیدروژن‌زدایی، دما به سرعت پایین آمده، پس از برقراری تعادل، ثابت می‌ماند. مواد خروجی از این راکتور پس از عبور از دومین کوره، وارد راکتور دوم می‌شوند. در این راکتور واکنش‌های قبلی ادامه پیدا می‌کنند و واکنش‌های حلقوی شدن و هیدروکراکینگ نیز انجام می‌شوند. افت دما بین  $20^{\circ}\text{C}$  تا  $30^{\circ}\text{C}$  است. کوره‌ی بعدی مجدداً دما را بالا می‌برد و در راکتور سوم که واکنش‌های حلقوی شدن و هیدروکراکینگ صورت می‌گیرند، افت دما چندان زیاد نیست زیرا واکنش هیدروکراکینگ گرمازا است.

مواد خروجی از آخرین راکتور، پس از سرد شدن وارد مخزن جداکننده شده، در آن‌جا به دو فاز گاز و مایع تفکیک می‌شوند. قسمت عمده‌ی فاز گازی را هیدروژن تشکیل می‌دهد که مقداری از آن به راکتورها بازگردان

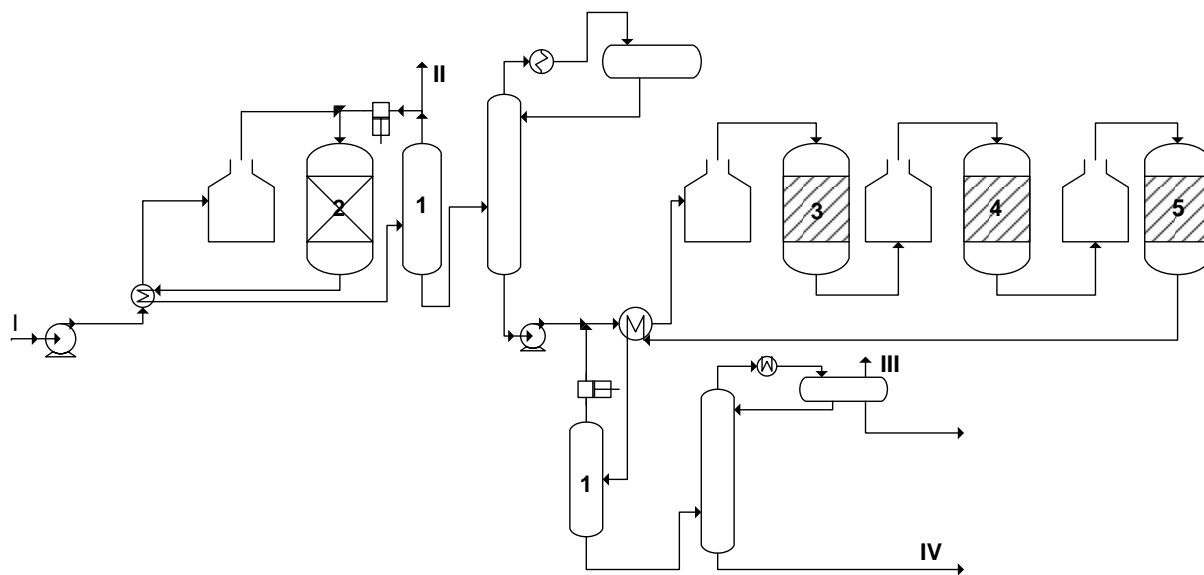
می‌شود. فاز مایع وارد ستون تثبیت می‌شود. از بالای ستون هیدروکربن‌های  $C_4^-$  به دست می‌آیند و از پایین ستون، بنزین تثبیت شده خارج می‌شود.

مقدار کاتالیزور به ترتیب در راکتورها افزایش می‌یابد و به همین ترتیب راکتورها نیز بزرگ‌تر و عریض‌تر می‌شوند. علت این امر، اختلاف سرعت واکنش‌هاست، بدین صورت که در راکتور اول سریع‌ترین واکنش‌ها انجام می‌شوند و در راکتور آخر کندترین آن‌ها.

در حال حاضر اساس اکثر فرآیندهای رفرمینگ که از سیستم بازسازی غیرمداوم استفاده می‌کنند، مشابه است.

فرآیند رفرمینگ با بازسازی مداوم کاتالیزور

شکل ذیل نمودار عملیات رفرمینگ با استفاده از تکنولوژی بستر متحرک و بازسازی مداوم کاتالیزور را ارائه می‌دهد. کاتالیزور، خوراک و هیدروژن بازگردان از نقطه‌ی A وارد راکتور  $R_1$  می‌شوند. در خروج از این راکتور (نقطه‌ی B)، کاتالیزور به وسیله‌ی لوله‌های نسبتاً باریکی وارد راکتور دوم  $R_2$  می‌شود. محصول گازی هنگام خروج از راکتور  $R_1$ ، مسیر BGC را (داخل کوره)، طی می‌کند. محصول گازی پس از گرم شدن در کوره، از نقطه‌ی C وارد راکتور دوم شده و روند قبلی تکرار می‌شود.



شمای عمومی واحد رفرمینگ با قسمت تصفیه خوراک

دستگاه‌ها: 1- جداسازها، 2- راکتور تصفیه، 3 و 4 و 5- راکتور رفرمینگ

جریان‌ها: I خوراک، II- تخلیه گاز، III- C، IV- رفرمیت

در مدار کاتالیزور، سمتی از کاتالیزور فرسوده به وسیله‌ی کاتالیزور تازه جای‌گزین می‌شود و به این ترتیب مشخصات کاتالیزور ثابت می‌ماند. دوره‌ی گردش کاتالیزور بسیار طولانی است (حدود یک یا بیش‌تر).

باساز حجم کوچکی دارد و در هر لحظه تنها قسمتی از کاتالیزور در آن قرار می‌گیرد کاتالیزور باید کروی شکل باشد تا به سهولت جریان یابد. مقاومت آن در برابر سایش نیز باید در حد لازم باشد.

## تحولات-رفرمینگ

### کاتالیزور

بین سال‌های 1965-70 بررسی زیادی به منظور بهبود فعالیت، سلکتیویته و به ویژه پایداری کاتالیزورهای رفرمینگ، صورت گرفت. به دنبال آن، کاتالیزورهای دو و چند فلزی مانند پلاتین-رنیوم، پلاتین-ایریدیوم، پلاتین-قلع و پلاتین-سرب عرضه شدند که بر کاتالیزورهای تک فلزی پلاتین ارجحیت داشتند. تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد و روز به روز مشخصات کاتالیزورهای رفرمینگ بهبود بیشتری می‌یابند.

### فرآیند رفرمینگ

ابداعاتی که در مورد فرآیند رفرمینگ می‌شود، مربوط به سیستم بازسازی کاتالیزور آن است. اکثر روش‌هایی فعلی از سیستم بازسازی غیرمداوم (نیمه بازسازی یا دوری) استفاده می‌کند ولی سعی بر آن است که سیستم‌های بازسازی مداوم به گونه‌ای طراحی شوند که در صنعت به سهولت قابل استفاده بوده، جانشین سیستم‌های قبلی گردند. روش بازسازی مداوم "آی اف پی" را ارائه می‌دهد که از بخش‌های زیر تشکیل شده است.

- بخش واکنشی شامل 4 راکتور به طور سری
- سیستم حمل به وسیله‌ی گاز برای انتقال کاتالیزور از راکتورها به بازساز
- بخش بازسازی که در آنجا پس از تخلیه‌ی گازهای سوخته، عمل بازسازی کاتالیزور انجام می‌شود. سرعت بازسازی بستگی به اندازه‌ی راکتور دارد و معمولاً عملیات چند ساعت طول می‌کشد.

با وجود تحولات زیادی که در مورد رفرمینگ صورت گرفته است، تحقیقات در زمینه‌ی بهبود هرچه بیشتر کاتالیزورها و تکنولوژی بازسازی آن‌ها همچنان ادامه دارد.

از روش رفرمینگ برای تهیه‌ی آروماتیک‌هایی چون بنزن، تولوئن و زایلن نیز که از مواد اولیه‌ی پتروشیمی می‌باشند، استفاده می‌شود.

## کراکینگ

کلمه‌ی کراکینگ به تمامی واکنش‌های تجزیه‌ی هیدروکربن‌ها اطلاق می‌شود ولی در صنعت نفت معمولاً واژه‌ی کراکینگ را در مورد تجزیه‌ی هیدروکربن‌های سنگینی که بالاتر از  $200^{\circ}\text{C}$  می‌جوشند، به کار می‌برند.

همچنین عملیات تجزیه‌ی یک گاز با یک برش مایع سبک نیز که در دمای بالا به منظور تولید هیدروکربن‌های سبک پایه‌ی پتروشیمی انجام می‌شود، کراکینگ نام دارد ولی چون این عملیات در حضور بخار آب انجام می‌شود به کراکینگ با بخار موسوم است.

برای فعال‌سازی واکنش می‌توان از حرارت و یا کاتالیزور استفاده کرد و به این ترتیب کراکینگ حرارتی از کراکینگ کاتالیزوری متمایز می‌شود.

کراکینگ گروه‌های مختلف هیدروکربنی به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در مقالات منتشر شده است. در این جا به ذکر چند نکته اکتفا می‌شود.

- کراکینگ تمامی گروه‌های هیدروکربنی منجر به تولید یک اولفین و یک هیدروکربن دیگر می‌شود.

- برحسب شرایط عمل (دما و زمان)، اولفین‌های حاصل می‌توانند یا با یکدیگر ترکیب شوند و یا این که دوباره شکسته شوند.

- هیدروکربن‌های پارافینی و اولفینی به سهولت شکسته می‌شوند. در حضور کاتالیزور مناسب، اولفین‌ها آسان‌تر از پارافین‌ها شکسته می‌شوند. پس از این دو گروه، نفتنی‌ها قرار دارند و بعد از آن‌ها آروماتیک‌ها می‌باشند که به سختی شکسته می‌شوند.

- در کراکینگ حرارتی، واکنش‌ها رادیکالی هستند در حالی که در کراکینگ کاتالیزوری، کربوکاتیون‌ها نقش اساسی دارند.

- در کراکینگ، درجه‌ی تبدیل را می‌توان نسبت حجم فرآورده‌های سبک‌تر از خوراک به حجم خوراک در نظر گرفت. عوامل موثر بر درجه‌ی تبدیل عبارتند از:

نوع خوراک-دمای واکنش-مدت کراکینگ-درصد بازگردان-فشار فعالیت کاتالیزور (در مورد کراکینگ کاتالیزوری).

اثر هر یک از این عوامل در جای خود مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

## کراکینگ حرارتی

### تاریخچه

واکنش کراکینگ هیدروکربن‌ها از اواسط قرن نوزدهم بررسی شده بود ولی پیشرفت واقعی آن از اوایل قرن بیستم آغاز شد.

در 1912، "برتون" اولین روش صنعتی کراکینگ حرارتی را در شرکت "استاندارد اویل" به کار برد. بعدها "کلارک" از روش "برتون" به صورت مداوم استفاده کرد. در 1922، با کاربرد فرآیند "کراس و دوبس" روش‌های جدید کراکینگ آغاز شد. در اواخر 1930، کراکینگ حرارتی در رقابت با روش جدید کراکینگ کاتالیزوری عقب زده شد ولی کمی بعد با پیدایش صنعت جدید پتروشیمی، توسعه‌ی دوباره پیدا کرد. در 1941، اولین واحد کراکینگ با بخار ایجاد شد و به سرعت توسعه یافت به طوری که امروزه از نظر تامین مواد اولیه‌ی پتروشیمی، اهمیت زیادی دارد.

### کلیاتی در مورد کراکینگ حرارتی

کراکینگ حرارتی یکی از روش‌های تبدیل هیدروکربن‌هاست که طی آن ملکول‌های هیدروکربن در اثر حرارت شکسته می‌شوند. با توجه به گرماگیر بودن این واکنش، کوره بخش اصلی هر واحد کراکینگ می‌باشد و سایر قسمت‌ها فقط به منظور جداسازی فرآورده‌ها قرار داده می‌شوند.

در کراکینگ، به دنبال واکنش اصلی امکان گسستگی‌های بعدی و یا ترکیب مجدد وجود دارد. در کاربردهای مختلف کراکینگ حرارتی، می‌توان با استفاده از انواع برش‌های نفتی، طبقه وسیعی از فرآورده‌ها نظیر گازهای سبک اشباع نشده، اولفین‌ها، پلی اولفین‌ها، آروماتیک‌ها، گازوییل، نفت سوخت و کک را تولید کرد.

واکنش‌هایی که طی کراکینگ انجام می‌شوند، در دو گروه قرار دارند:

- واکنش‌های اولیه که باعث از بین رفتن خوراک می‌شود.

- واکنش‌های ثانوی که فرآورده‌های واکنش‌های اولیه را جزءا یا کلا تبدیل می‌کنند.

چنانچه قبل از تجزیه‌ی نهایی به کربن و هیدروژن، واکنش قطع شود، مخلوطی از فرآورده‌های واسطه‌ای، نهایی و خوراک تجزیه نشده به دست می‌آید. ترکیب این مخلوط بستگی به تغییرات سه پارامتر اصلی دما، زمان و فشار دارد.

## واکنش‌ها

برای بررسی واکنش‌های کراکینگ، بهتر است ابتدا هیدروکربن‌های خالص را مورد مطالعه قرار داد.

### کراکینگ هیدروکربن‌های خالص

تجزیه‌ی تعدادی از هیدروکربن‌های خالص نظیر متان، اتان، پروپان بوتان، پنتان‌ها و هگزان‌ها، بنزن، تولوئن و زایلن از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان نمونه، نتایجی که در مورد اتان به دست آمده است، ارائه می‌شود:

- در درجه‌ی تبدیل پایین، دمای بالا و فشار پایین، سرعت از بین رفتن اتان از درجه‌ی یک است.

- انرژی فعال‌سازی حدود 72 کیلوکالری برمول است.

- استفاده از گاز خنثی و یا کاهش فشار، تبدیل اتان به اتیلن و استیلن را مساعد می‌کند.

- افزایش دما موجب افزایش سرعت و درجه‌ی تبدیل می‌شود ولی زمان واکنش باید کوتاه باشد تا از اتلاف فرآورده‌ها بر اثر واکنش‌های ثانوی و ککینگ جلوگیری شود.

### کراکینگ مخلوط هیدروکربن‌ها

مطالعه‌ی کراکینگ یک برش نفتی به علت پیچیدگی ترکیب آن که موجب افزایش واکنش‌ها و اثر متقابل آن‌ها می‌شود، مشکل است. با این حال از بررسی‌های انجام شده در این مورد، یک رشته نتایج به شرح زیر به دست آمده است:

- با افزایش جرم ملکولی، پایداری حرارتی هیدروکربن‌ها کاهش می‌یابد.

- وجود پیوند دوگانه به ملکول ثبات بیشتری می‌دهد زیرا انرژی فعال‌سازی آن نسبت به پیوند ساده بیشتر است.

- زنجیر  $C - C - \alpha - C - \beta$  ترجیحاً در محل  $\beta$  شکسته می‌شود.

- جدا شدن گروه متیل از زنجیر در محل دور از پیوند دوگانه و یا مرکز مرکز تقارن ملکول، با سهولت بیشتری انجام می‌شود.

- در مورد زنجیرهای کوتاه، پیوند  $C-C$  پایدارتر از پیوند  $C-H$  است.

- هیدروژن زدایی از ایزوپارافین ها آسان تر از نرمال پارافین هاست.

- پیوند C-H یک کربن نوع سوم، ضعیف تر از کربن نوع دوم است که به نوبه ی خود ضعیف تر از کربن نوع اول می باشد.

یک برش نفتی از ملکول های پارافینی، حلقه های آروماتیک و نفتی و به ویژه تعداد زیادی از ملکول های مختلط مانند نفتن ها و آروماتیک های الکیل دار و حلقه های نفتی آروماتیک تشکیل شده است. برای بررسی رفتار حرارتی چنین مخلوط پیچیده ای، ابتدا باید رفتار هریک از گروه های هیدروکربنی را مورد مطالعه قرار داد.

### الف- پارافین ها

معمولا دما باعث گسستگی پیوند کربن-کربن می شود. این واکنش اولیه است و طی آن یک اولفین و یک پارافین تولید می شود. جرم ملکولی پارافین کم تر و یا مساوی اولفین است. در طول واکنش های اولیه، گسستگی ملکول تقریبا در همه ی وضعیت ها روی می دهد. تشکیل کک مربوط به واکنش های ثانوی است که از اولفین های تولید شده استفاده می کنند.

### ب- اولفین ها

کراکینگ اولفین های بلند منجر به تولید یک پارافین و یک اولفین کوتاه تر می شود و به ندرت دی اولفین و هیدروژن تشکیل می شود. در فشار بالا، اولفین ها، دی اولفین ها، هیدروکربن های نفتنی و آروماتیک ها تولید می شوند.

### ج- نفتن ها

از نظر پایداری حرارتی نفتن ها بین پارافین ها و آروماتیک ها قرار دارند. متداول ترین هیدروکربن های نفتنی حلقه های 5 و 6 کربنی هستند که بر روی زنجیره های کم و بیش طولانی قرار گرفته اند. هنگام کراکینگ، این زنجیرها شکسته شده، اولفین های بلند و حلقه ی نفتنی با یک گروه متیل یا اتیل تولید می کنند. در اثر دمای بالا، حلقه ی نفتنی نیز باز شده، اولفین و دی اولفین تولید می شود.

## د- آروماتیک‌ها

در دماهای نسبتاً پایین، آروماتیک‌های ساده پایدارند ولی در دماهای بالاتر از 500°C واکنش‌های هیدروژن‌زدایی و به دنبال آن تراکم صورت می‌گیرد. با افزایش جرم ملکولی، ثبات حرارتی کاهش می‌یابد. زنجیرهای جانبی متصل به حلقه‌های آروماتیک همانند پارافین‌ها عمل می‌کنند، البته الکیل‌زدایی به ویژه در مورد زنجیرهای کوتاه بسیار مشکل می‌باشد. در دمای بالا، هیدروژن‌زدایی از زنجیرهای جانبی، حلقوی شدن و تراکم منجر به تشکیل ملکول‌های پیچیده‌تر و سنگین‌تر شده، در نهایت کربن و کک تولید می‌شود.

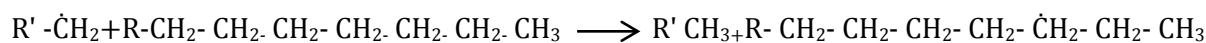
## ه- مشخص کردن نوع خوراک

به جز در مواردی که از دمای زیاد استفاده می‌شود، در سایر عملیات کراکینگ، ساختار اساسی هیدروکربن‌ها تغییر چندانی نمی‌کند. مثلاً کراکینگ یک برش بسیار نفتنی یا آروماتیک، فرآورده‌هایی می‌دهد که در آن‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها غلبه دارند و یا کراکینگ ملایم خوراک پارافینی، فرآورده‌ی پارافینی می‌دهد. از آن‌جا که ماهیت شیمیایی خوراک بر شرایط کراکینگ تاثیر می‌گذارد، در ابتدا باید نوع خوراک را تعیین کرد. راه‌های متفاوتی برای مشخص نمودن غلبه‌ی گروه‌های مختلف هیدروکربنی در خوراک وجود دارد که از همه متداول‌تر استفاده از عامل تشخیص واتسون است. عامل تشخیص در مورد برش‌های بسیار پارافینی بین 12/5 و 13 قرار دارد و در مورد برش‌های حلقوی 10 و یا کم‌تر است.

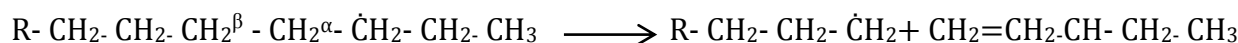
میزان کک تشکیل شده در عملیات کراکینگ نه تنها به ماهیت شیمیایی برش بستگی دارد بلکه تابع میزان مواد آسفالتی موجود در آن نیز می‌باشد.

## مکانیسم واکنش‌ها

در کراکینگ حرارتی واکنش‌ها رادیکالی هستند و به طور متوالی انجام می‌شوند. در مورد یک زنجیر بلند پارافینی، رادیکالی که از گسستگی یک پیوند کربن-کربن ایجا می‌شود، به یکی از کربن‌های زنجیر حمله کرده، یک رادیکال جدید به وجود می‌آورد.



این رادیکال جدید در محل  $\beta$  شکسته می‌شود و یک رادیکال دیگر و یک اولفین تولید می‌کند:





به این ترتیب رادیکال‌های الکیل مرتباً به مولکول‌های اولفین تبدیل می‌شوند تا زمانی که فقط یک رادیکال متیل یا اتیل یا هیدروژن باقی بماند که دیگر امکان شکست نداشته باشد. در این صورت رادیکال به عنوان آغازگر واکنش عمل کرده، دور ادامه می‌یابد.

## کاربردهای صنعتی کراکینگ حرارتی

از کراکینگ حرارتی برای مقاصد مختلفی استفاده می‌شود که عبارتند از:

-افزایش ارزش یک فرآورده‌ی ارزان قیمت با تبدیل آن به یک فرآورده‌ی پرمصرف مانند تبدیل گازوییل به بنزین.

-تبدیل کامل یک فرآورده‌ی کم مصرف مانند تبدیل نفت سوخت سنگین به گاز و بنزین و کک.

-تولید فرآورده‌های کمیاب بازار مثل تولید اولفین‌های سبک برای صنعت پتروشیمی.

-بهبود کیفیت یک فرآورده، مثل افزایش عدد اکتان یک بنزین یا کاهش گرانیوی یک سوخت سنگین.

به دلیل تنوع خوراک‌ها، شرایط کراکینگ حرارتی نیز در محدوده‌ی وسیعی تغییر می‌کند. دما و زمان پارامترهای اصلی کراکینگ حرارتی می‌باشند و فشار نقش کمتری دارد. جدول ذیل مشخص می‌کند که افزایش دمای جوش متوسط خوراک، دمای پایین‌تری را در کراکینگ ایجاب می‌کند. نکته‌ی دیگر این است که افزایش تبدیل‌های ساختاری هیدروکربن‌ها را افزایش می‌دهد. افزایش زمان نیز موجب پیشرفت بیشتر واکنش‌ها می‌شود.

هنگام بهره‌برداری از یک واحد کراکینگ، می‌توان دو عامل دما و زمان را تغییر داد. تشکیل کک چندان قابل کنترل نیست ولی برای کاهش آن می‌توان شدت عمل (دما، زمان و فشار جزئی) را پایین آورد. در این صورت، تبدیل به طول کامل انجام نمی‌شود و رای دست یافتن به بازده مطلوب، باید فرآورده‌های تبدیل نشده را به کوره کراکینگ بازگرداند.

تا جنگ جهانی دوم، تمام کوشش‌های به کار رفته در جهت تجهیز واحدهای کراکینگ به منظور تولید بنزین از برش‌های سنگین‌تر بود. روش‌های مختلفی که تا سال 1935 ارائه شده بودند، وجوه مشترک زیادی داشتند به طوری که همگی آن‌ها را تحت عنوان "روش‌های کراکینگ کلاسیک" ذکر می‌کردند. اساس کار این روش‌ها بسیار ساده بود ضمن این‌که کراکینگ هر نوع برشی را نیز مقدور می‌ساخت. امروزه دیگر از کراکینگ حرارتی

برای تولید بنزین مرغوب استفاده نمی‌شود و بیش‌تر کاربرد آن در پتروشیمی و بعضی واحدهای پالایش نفت است همان‌گونه که در قسمت‌های بعدی شرح داده خواهد شد.

فرآیندهای مختلف کراکینگ حرارتی و متغیرهای عملیاتی

نام‌گذاری	خوراک	هدف	دما °C	فشار (bar)
کراکینگ با بخار	اتان	استیلن	1000-1400	0/20-0/5
کراکینگ با بخار	اتان	اتیلن	800-850	0/2-2/0
کراکینگ با بخار	پروپان، بوتان	اتیلن، پروپیلن	770-800	0/2-2/0
کراکینگ با بخار	بنزین سبک	اتیلن، پروپیلن	720-770	0/5-2/0
کراکینگ با بخار	گازوییل سبک	اتیلن، پروپیلن	720-750	0/5-2/0
رفرمینگ حرارتی	بنزین سنگین	بهبود عدد اکتان	510-580	20-70
کراکینگ حرارتی	گازوییل سبک	تولید بنزین با عدد اکتان مناسب	460-510	20-70
کاهش گرانروی	سوخت سنگین	کاهش گرانروی نفت سوخت	440-480	20-70
ککینگ	سوخت سنگین	تولید بنزین، گاز، کک	480-530	1-10

فرآیند کراکینگ حرارتی به منظور تولید بنزین

شرح عملیات

واحد کلاسیک کراکینگ حرارتی که در جدول بالا ارائه شده است، شامل یک کوره افقی می‌باشد که قسمت ماریپیچ آن از منطقه‌ی همرفتی و سپس از منطقه‌ی تشعشعی می‌گذرد. خوراک ابتدا وارد ماریپیچ می‌شود و دمایش برحسب مورد به 400 تا 500°C (در مورد سوخت‌ها و نفت‌های خام احیاشده)، 480 تا 530°C (در بنزین‌ها) می‌رسد. پس از خروج از کوره، فرآورده‌های شکسته شده وارد یک مخزن بزرگ به نام محفظه‌ی واکنشی می‌شوند و برای تکمیل واکنش 1 تا 2 دقیقه در آنجا توقف می‌کنند. در ستون‌های بعدی، فرآورده‌ها منبسط و تفکیک می‌شوند و از ستون تقطیر انتهایی فرآورده‌های گازی، بنزین سبک تثبیت نشده، بنزین سنگین و گازوییل به دست می‌آید. در یک ستون جذب، بوتان از سایر گازها جدا می‌شود. در یک ستون دیگر، بنزین سبک تثبیت می‌شود و برش بوتان - پروپان از بالای ستون به دست می‌آید.

از خوراک تازه برای میعان بخارهای ستون اولیه استفاده می‌شود. خوراک کل شامل خوراک تازه و گازوییل تجزیه نشده‌ی برگشتی می‌باشد.

گرمای کراکینگ و سرعت واکنش

گرمای واکنش با در نظر گرفتن تغییر جرم مولکولی هیدروکربن‌ها در طول کراکینگ به وسیله‌ی رابطه‌ی زیر ارائه شده است:

$$\Delta H = 28000 \frac{M_a - M_p}{M_a - M_p}$$

که در آن  $\Delta H$  برحسب kcal/kg در شرایط  $t=25^\circ \text{C}$  و  $P=1 \text{ atm}$  می‌باشد.  $m_p$  و  $m_a$  نیز نشان‌گر جرم مولکولی هیدروکربن‌ها در ورودی و خروجی منطقه‌ی واکنشی می‌باشند.

در شدت‌های پایین، واکنش درجه یک است و رابطه‌ی میان از بین رفتن ماده و زمان تماس به صورت زیر ارائه شده است:

$$-\frac{dx}{dt} = K_7(a - x)$$

که پس از انتگرال‌گیری به صورت زیر می‌باشد:

$$\ln \frac{a}{a - x} = K_7 \cdot t$$

$x$ : جزء تبدیل شده‌ی خوراک است که برخلاف حالت جسم خالص، نمی‌توان به سهولت آن را تعیین کرد. به عنوان مثال، در مورد گازوییل، مقدار گاز و بنزین تولیدی را ملاک قرار می‌دهند و در مورد بنزین، مقدار گاز پروپان ملاک است.

$a$ : جزء تبدیل‌نشده‌ی خوراک است.

$t$ : زمان بر حسب ثانیه می‌باشد.

تغییرات ثابت سرعت  $K_7$  برحسب دما به صورت اکسپونانسیل بوده، رابطه‌ی آرنیوس در مورد آن صادق است:

$$K_7 = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

مقداری انرژی فعال‌سازی E برحسب نوع خوراک متفاوت است. به طور مثال در مورد گازوییل در حدود 53400 کیلوکالری است. معمولاً این مقدار در اثر افزایش جرم ملکولی خوراک و یا پارافینی بودن آن، کاهش می‌یابد.

### متغیرهای عملیاتی و بازده‌ها

متغیرهای عملیاتی اصلی عبارتند از دما، زمان و فشار که دو متغیر اول اثر بیش‌تری در عملیات دارند و تلفیق آن‌ها می‌تواند "شدت عملیات" را مشخص کند. در این مورد از پارامترهایی نظیر تبدیل در هر گذر، نسبت بازگردان و یا بازده گاز نیز می‌توان استفاده نمود.

در فشارهای پایین‌تر از 10atm، عملیات فشار پایین و بالا از یکدیگر متمایز می‌شوند ولی بالاتر از 15atm، اثر فشار محسوس نیست.

### الف- دما و زمان

دما بر سرعت واکنش‌های تجزیه و ترکیب مجدد ملکول‌ها اثر می‌گذارد. زمان نیز بر روند انجام واکنش‌ها موثر است.

بین شدت کراکینگ و پارامترهای مذکور روابطی وجود دارد که نمونه‌ای از آن در زیر ارائه شده است.

$$\frac{480 - \theta}{17} \cdot t$$

$\theta$  دما بر حسب  $^{\circ}\text{C}$  و  $t$  بر حسب دقیقه است.

با افزایش شدت، مقدار بنزین تولیدی به یک حداکثر رسیده، سپس کاهش می‌یابد و این نشان‌گر تبدیل بنزین به گاز و باقیمانده‌های سنگین است. البته کاربرد این فرمول محدود است. جرم مولکولی خوراک نیز بر شدت کراکینگ موثر است.

### ب- تبدیل در هر گذر و نسبت بازگردان

شدت کراکینگ را می‌توان به طور غیرمستقیم بر حسب میزان تبدیل در هر گذر به دست آورد. معمولاً هر برشی که فاصله‌ی جوش آن بین نقطه‌ی بنزین سنگین و نقطه‌ی اولیه‌ی باقیمانده‌ها قرار داشته باشد، بازگردانده

می‌شود. هرچه شدت کراکینگ بیش‌تر باشد، تبدیل در هر گذر بیش‌تر شده، میزان ماده‌ی بازگردان کاهش می‌یابد.

### ج- فشار

چنانچه کراکینگ در فشار پایین انجام شود (کمتر از 10atm)، افزایش فشار موجب افزایش سرعت واکنش‌های پلیمری می‌شود. در فرآیند فشار بالا، اثر فشار اندک است و فقط مقدار باقی‌مانده‌ها را اندکی افزایش می‌دهد. در واکنش‌های جانبی پلیمری که گرمازا هستند، افزایش فشار می‌تواند تا حدی گرما را کاهش دهد.

### د- بازده‌ها

در یک نسبت بازگردان معین، هنگامی که به جای گازوییل از یک برش سنگین‌تر استفاده می‌شود، بازده بنزین کاهش می‌یابد زیرا شدت عمل در این مورد کمتر است.

همچنین مشاهده می‌شود که گازوییل کراکینگ کاتالیزوری به علت بالاتر بودن میزان نفتنی‌ها و آروماتیک‌ها، مقاوم‌تر است و در شرایط مشابه، بنزین کمتری تولید می‌کند ولی عدد اکتان آن بالاتر است.

تفکیک صحیح فرآورده‌ها نیز اهمیت زیادی دارد و عدم رعایت آن موجب کاهش مقدار گازوییل برگشتی و در نتیجه کاهش بازده بنزین می‌شود.

بازده فرآورده‌های مختلف به صورت زیر ارائه شده است:

Hf و Hr عبارتند از درصد وزنی هیدروژن در خوراک تازه و در باقی‌مانده‌ها.

این فرمول‌ها در محدوده‌ی دمایی  $225 - 550^{\circ}C$  و فشار  $15 - 70bar$  به کار می‌روند.

عدد اکتان بنزین حاصل به نوع خوراک بستگی دارد. دمای بالا اثر مساعدی بر عدد اکتان دارد. در فشارهای بالا به علت پلیمری شدن اولفین‌ها، عدد اکتان اندکی کاهش می‌یابد. پایداری بنزین کراکینگ حرارتی زیاد نیست و هنگام انبار شدن تمایل شدیدی به تشکیل صمغ دارد ولی می‌توان با تصفیه و افزودن مواد بازدارنده‌ی تشکیل صمغ، پایداری لازم را در این‌گونه بنزین‌ها به وجود آورد.

## رفرمینگ حرارتی

رفرمینگ حرارتی عبارت است از کراکینگ بنزین به منظور بهبود عدد اکتان و افزایش فراریت آن.

این عملیات در یک واحد کلاسیک تحت شرایط عمل شدید ( $t=510-580^{\circ}\text{C}$  و  $P=20-70\text{ bar}$ ) انجام می‌شود. در این جا از محفظه‌ی واکنشی استفاده نمی‌شود. مواد نیز بازگردان نمی‌شوند زیرا در همان اولین گذر عدد اکتان مورد نظر به دست می‌آید. علت افزایش عدد اکتان، هیدروژن زدایی از پارافین‌ها و نفتن‌ها و تبدیل‌شان به اولفین‌ها و آروماتیک‌هاست. هرچه شدت عملیات بیش‌تر باشد، عدد اکتان بالاتر می‌رود ولی بازده بنزین کاهش می‌یابد.

در روش "پلی فرم" و گاز رورشن، هم‌زمان با کراکینگ بنزین، امکان پلیمری شدن قسمتی از پروپن‌ها و بوتن‌های حاصل نیز وجود دارد. در این روش‌ها عدد اکتان بنزین حاصل به 76-80 می‌رسد، در حالی که در روش‌های قراردادی رفرمینگ حرارتی، عدد اکتان بین 70 تا 75 می‌باشد.

### کراکینگ با بخار

#### کلیات

کراکینگ با بخار، همان‌گونه که از نامش پیداست، عبارت است از کراکینگ حرارتی در حضور بخار آب. هدف آن تولید هیدروکربن‌های سبک اشباع نشده نظیر اتیلن، پروپیلن، بوتن‌ها و غیره از گازها و برش‌های سبک نفتی مانند اتان، پروپان، بنزین و نفتاست. فرآورده‌های این کراکینگ در شمار مواد اولیه‌ی پتروشیمی می‌باشند.

در این عملیات باید ماده‌ی اولیه را به دمای بالا (700 تا  $850^{\circ}\text{C}$ ) رساند. زمان واکنش بسیار کوتاه و حدود دهم ثانیه است. فرآورده‌های خروجی از کوره باید سریعاً سرد شوند.

فشار بر واکنش‌های کراکینگ تاثیر نامطلوب دارد و واکنش‌های جنبی مزاحم نظیر تشکیل کک را تسریع می‌کند. به منظور نامساعد ساختن این واکنش‌ها، باید محیط عمل را رقیق کرد یعنی فشار جزئی هیدروکربن‌ها را کاهش داد. این عمل با افزودن بخار آب در محیط میسر می‌شود. بنابراین در این کراکینگ، نقش بخار آب در درجه‌ی اول کاهش فشار جزئی هیدروکربن‌هاست. بخار آب مزایای دیگری نیز دارد از جمله به همراه آوردن مقداری کالری به داخل راکتور و کاهش اثر کاتالیزوری جدارها.

مقدار بخار آب مصرفی بستگی به جرم ملکولی خوراک دارد، به طور مثال در مورد اتان: 0/40-0/25، نفتا: 0/8-0/50 و گازوییل: 1/00-0/80 می‌باشد.

## کراکینگ کاتالیستی

### کراکینگ کاتالیستی باقیمانده تقطیر خلاء نفت خام

## Residue Fluidized Catalytic Cracking

### (RFCC)

مقدمه :

در ابتدای قرن 21 با افزایش روزافزون مصرف سوخت های فسیلی و در نتیجه آن آلودگی محیط زیستی در کل جهان، که عمدتاً ناشی از سوختن ناقص سوخت ها بخصوص سوخت کشتی ها بود، سازمان جهانی حفاظت از منابع طبیعی را واداشت تا قوانین سخت گیرانه ای نسبت به این موارد اعمال نماید و کشتی ها فقط مجاز به استفاده از این سوخت ها در مناطق محدودی از اقیانوس ها شدند. پایه سوخت کشتی، همانطور که قبلاً هم اشاره شد، باقیمانده تقطیر تحت خلاء می باشد. این باقیمانده به علت ویسکوزیته بالا و میزان گوگرد فراوان فقط برای سوخت کشتی مناسب بود.

با اعمال قوانین جدید پالایشگاه ها با مشکلات جدیدی روبرو شدند که عمدتاً ناشی از عدم استفاده از این برش بود. از جمله این مشکلات می توان به انبارداری گران و پرهزینه اشاره نمود. تا جایی که بعضی از پالایشگاه ها زیان ده شدند.

RFCC واحدی است که در آن فرآیند کراکینگ باقیمانده تقطیر خلاء صورت می گیرد. خوراک ورودی این واحد ته مانده برج تقطیر خلأ و اتمسفری نفت خام است. در تقطیر نفت خام حدود 30٪ مواد موجود سنگین و با ویسکوزیته ی بسیار بالا هستند که از جمله ان می توان به نفت کوره ، مازوت و ... اشاره کرد . قبل از وجود این فرآیند ته مانده نفت خام ذخیره می شد که دارای هزینه ی نگهداری بسیاری زیادی بود ، چرا که حدود 30٪ از نفت خام را به خود اختصاص می داد و یا این مواد را با قیمت خیلی ناچیز به فروش می رساندند که از لحاظ اقتصادی ضرر کمتری شامل پالایشگاه شود. فرآیند RFCC به ما کمک می کند تا از همین مواد ته مانده که به ظاهر از اهمیت کمی برخوردارند، موادی با ارزش افزوده بالا از قبیل بنزین، LPG، CNG و دیزل از آن تولید کرد که سود فراوانی به همراه خواهد داشت .

خوراک RFCC در واحد RCD آماده سازی می شود.

## واحد تصفیه هیدروژنی در فشار و دمای بالای باقی مانده سنگین نفت خام (RCD):

واحد تصفیه هیدروژنی در فشار و دمای بالای باقیمانده سنگین به منظور کاهش میزان گوگرد در درجه اول و بعد ازت، اکسیژن و فلزات موجود در محصول انتهایی برج های تقطیر و خلأ و اتمسفری به منظور جلوگیری از غیر فعال شدن کاتالیست، طراحی و ساخته شده است. در واقع با ساخت این واحد زمینه ی لازم برای تبدیل نفت کوره سنگین به بنزین و محصول سبک تر فراهم گردیده است. در تقطیر اتمسفری نیمی از ته مانده به سمت تقطیر در خلأ هدایت می شود و مابقی ته مانده ی اتمسفری به سمت RCD فرستاده می شود. در تقطیر خلأ تمامی ته مانده به RCD هدایت می شود. این واحد دارای 2 بخش بوده که هر بخش می تواند به صورت مجزا به کار گرفته شود و وظیفه ی تصفیه را انجام دهد. هر بخش دارای 5 راکتور است که با دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و فشار 220 تا 240 اتمسفر که در واقع بالاترین فشار کاری در کل واحدهای پالایشی دنیاست، فرآیند حذف گوگرد از باقی مانده سنگین انجام می شود. این واحد با مجموعه 1600 تن کاتالیست بزرگترین واحد تصفیه هیدروژنی می باشد.

خوراک این واحد ته مانده ی برج تقطیر خلأ و اتمسفری می باشد. در نهایت محصول این واحد، خوراک واحد RFCC می شود.

این واحد دارای 5 راکتور پشت سر هم به صورت بستر ثابت در حضور هیدروژن با فشار عملیاتی 170-210 اتمسفر و دمایی در حدود 410 درجه ی سانتی گراد می باشد. تعیین دمای راکتور اساساً به فعالیت کاتالیست بستگی دارد، به طوری که هرچه قدر کاتالیست به غیر فعال شدن نزدیک تر شود باید دما بالاتر رود تا محصول مطلوب تر تولید شود.

یکی از راه هایی که مشخص می کند که کاتالیست غیر فعال شده است یا نه، نمونه گیری از گوگرد خروجی راکتورهاست که این عمل به Desulter معروف است.

محصول اصلی این واحد باقی مانده سنگین تصفیه شده جهت خوراک RFCC می باشد و دیزل و نفت از محصولات جانبی آن است.

در این واحد اصلی ترین عامل تعیین کننده ی وقوع واکنش ها گاز هیدروژن است.



هیدروژن ( $H_2$ ) از واحد تولید هیدروژن با فشار حدود بین 16/5-17/5 اتمسفر وارد واحد RCD می شود این گاز برای آن که در واکنش شرکت نماید باید دما و فشار واکنش را پیدا کند ( در اینجا فشار از اهمیت بیشتری برخوردار است). فشار واکنش فقط و فقط توسط هیدروژن کنترل می شود، چراکه نفت یا Oil وقتی توسط پمپ، فرستاده می شود فشارش بیشتر می شود. در صورتی که وارد ظرف شود سریعاً به خاطر تغییر حجم، فشار ظرف را به خود می گیرد. به همین دلیل تامین فشار فرآیند متوسط هیدروژن انجام می شود. افزایش فشار هیدروژن توسط 3 کمپرسور 4 مرحله ای انجام می شود و فشار تا 210 اتمسفر بالا برده می شود. این کمپرسور ها از نوع رفت و برگشتی هستند. هر کمپرسور می تواند حدود  $50 \text{ N/m}^3$  گاز هیدروژن تزریق کند که این همان هیدروژن make up است.

سه پمپ برای بالا بردن فشار خوراک استفاده می شوند که از نوع سانتریفیوژ توربینی (steam - hps) می باشند. قبل از پمپ ها Surge Drum استفاده می شود چرا که باید نوسانات flow قبل از افزایش فشار گرفته شود. خوراک ورودی واحد توسط محصول خروجی واحد گرم می شود تا صرفه جویی در مصرف انرژی حرارتی صورت گیرد.

مبدل های پیش گرم کننده (Pry heat) که از نوع Sheel & Tube می باشند در Tube محصول وارد می شود و در قسمت Shell خوراک عبور می کند. مبدل های Pry heat 4 مبدل می باشند که به صورت موازی 2 به 2 قرار گرفته اند و خوراک پس از عبور از 2 مبدل اول به هنگام ورود به 2 مبدل دوم با هیدروژنی که دارای فشار 210 اتمسفر است مخلوط می شود. در نهایت خوراک وارد کوره شده و تا دمای 410 درجه سانتی گراد گرم می شود. 5 راکتور به صورت سری قرار گرفته اند. نوع کاتالیست هر راکتور متفاوت است ولی در حالت کلی کبالت و مولیبوم بر پایه آلومینا می باشد.

معمولاً دو راکتور اول برای گرفتن فلزات مضر می باشد و گوگرد زدایی عمدتاً در 3 راکتور بعدی اتفاق می افتد. این واحد دارای دو مسیر مشابه به هم می باشد و در اصل دارای 10 راکتور می باشد.

## خروجی راکتور ها :

1- مقدار زیاد هیدروژن

2- باقی مانده نفت خام بدون گوگرد و ناخالصی

در فرآیند، تعدادی واکنش جانبی نیز اتفاق می افتد مانند : هیدروکراکینگ ( کراکینگ که در حضور هیدروژن اتفاق می افتد ) که باعث می شود هیدروکربن های یک نیز به عنوان محصولات جانبی خارج شود.

واکنش ها دقیقاً مشابه واکنش های فرآیند تصفیه هیدروژنی می باشد.

پس از انجام فرآیند در راکتور ها باید محصولات از هیدروژن جدا شود تا هیدروژن دوباره در چرخه فرایند

مورد استفاده قرار بگیرد. ( حجم هیدروژن موجود در فرایند چیزی در حدود  $250 \text{ N/m}^3$  می باشد)

واکنش های درون راکتورها عمدتاً گرمازا هستند ( هیدروکراکینگ ، گوگرد زدایی و ... ) غیر از اضافه کردن

هیدروژن قبل از مبدل های **Pryheat** برای کنترل کردن دمای واکنش ، بخشی از هیدروژن فشار بالا را قبل از

هر راکتور تزریق می کنیم چون اگر دما بیش از حد بالا رود کنترل فرآیندها از جمله هیدروکراکینگ سخت و

تا حدودی ناممکن می شود. هیدروژن سرد، با ورود به راکتور باعث کاهش دما تا دمای مطلوب می شود به

این کار اصطلاحاً **Quinch** می گویند. و کاهش دما تا حدود 340 درجه سانتی گراد اتفاق می افتد.

افزایش دما ممکن است تا حدی پیش برود که کوره از سرویس خارج شود.

محصول خروجی از راکتور وارد مبدل ها می شود. پس از خنک شدن وارد جداساز (vessel) می شود تا گاز

از بالا و مایع از پایین جدا شود. در این ظرف گاز ها از یکدیگر تفکیک می شوند که برای این کار می توان دما

یا فشار را کاهش داد. به این ترتیب قسمت عمده هیدروژن از مایع در این ظرف جدا می شود.

## فاز گازی

گازهای خروجی از جداساز حاوی هیدروژن زیاد،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  و مقدار کمی هیدروکربن سبک می

باشد. گاز خروجی از vessel توسط مبدل ها سرد می شود و مرحله به مرحله از دمای 390 درجه سانتی گراد

به دمای 65 درجه سانتی گراد می رسند چون درون فاز گازی مقداری مایع وجود دارد با کاهش دما آنها مایع

می شود. با تزریق آب به گاز انحلال  $\text{NH}_3$  و کمی  $\text{H}_2\text{S}$  در آب اتفاق می افتد و مقدار زیادی  $\text{NH}_3$  از مخلوط گازها و هیدروکربن های مایع گرفته می شود. برای جداسازی محلول  $\text{NH}_3$  و آب از ظرف سه فازی استفاده می شود که به اصطلاح به آن Drum می گویند. نکته قابل توجه این است که فشار gas داخل ظرف Drum همان فشار داخل راکتور هاست.

گازهای خروجی از ظرف سه فازی دارای مقدار زیادی  $\text{H}_2\text{S}$  می باشد برای آنکه بتوانیم از  $\text{H}_2$  مجدداً استفاده کنیم یا به عبارتی آن را احیا کنیم باید شیرین سازی انجام دهیم تا  $\text{H}_2\text{S}$  موجود در گازها را جدا کنیم. شیرین سازی توسط آمین (DGA) در دو ظرف vessel انجام می شود.

$\text{H}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  قبل از آنکه وارد فرآیند شیرین سازی شوند ابتدا وارد Ko - Drum می شوند چون مقدار بسیار ناچیزی هیدروکربن های مایع در فاز گازی وجود دارد و این ترکیبات در صورت تماس با آمین ایجاد فوم می نماید پس برای جلوگیری از ایجاد فوم حتما باید سرد شود تا باقی مانده هیدروکربن ها از آن جدا شوند. پس از آن مخلوط هیدروژن و  $\text{H}_2\text{S}$  وارد فرآیند شیرین سازی شوند.

هیدروژنی که از واحد تولید هیدروژن وارد RCD می شود 99/9٪ خلوص دارد و هیدروژن استفاده شده در واحد باید تا 98٪ خلوص سازی شود تا مجدداً مورد استفاده قرار بگیرد.

هیدروژن سیکل بسته ای را طی می کند و عبور آن از تجهیزات با افت فشار ( $\Delta P$ ) همراه است. پس از فرآیند شیرین سازی هیدروژن وارد کمپرسور Recycle می شود تا افت فشار ایجاد شده تأمین گردد. هیدروژن پس از طی این مراحل به همراه هیدروژن Make up وارد چرخه ی فرآیند می شود.

### هیدروکربن های مایع

پس از خروج محصولات از راکتور و وارد شدن آن ها به ظرف جداسازی فاز گازی و مایع از یکدیگر جدا شده و فاز مایع پس از عبور از Control valve 2 و افت فشار، از 190 اتمسفر تا 20 اتمسفر، وارد ظرف

جداساز بعدی می شود تا مقدار گاز ناچیزی که همراه فاز مایع وجود دارد نیز جدا شود. سپس مایع وارد بخش تقطیر (Distillation) می شود.

بخش تقطیر تمام برش های سبک و قابل تفکیک را به همراه Residue از یکدیگر جدا می کند.

محصولاتی که از پخش تقطیر به دست می آیند عبارتند از : نفتای سبک، نفتای سنگین، دیزل و باقی مانده سنگین.

فاز مایع وارد جداساز می شود، تا به طور هم زمان  $H_2S$  از آن (تمامی برش ها ) جدا شود.

$H_2S$  از بالای برج و مایع از پایین برج خارج می شوند.

$H_2S$  ممکن است کمی هیدروکربن مایع نیز به همراه داشته باشد که با عبور از فن های هوایی (Air Cooler) مقدار ناچیز آنها از  $H_2S$  با سرد سازی جدا می شود.

هیدروکربن های فاقد گاز وارد برج تقطیر می شود. به طوری که مایعات از وسط برج (سینی 18) وارد برج می شود و از پایین برج MP - Steam تزریق می شود تا جدا سازی برش ها (Streapiny) انجام شود. برج دارای 38 سینی است.

برش های سبک و سنگین از یکدیگر جدا می شود به طوری که برش های سبک بین برش های نفتا و دیزل در بالای برج قرار می گیرند و در پایین برج عمدتاً باقیمانده قرار می گیرد. باقی مانده دارای دیزل نیز می باشد که مقدار آن ناچیز است.

نفتا و دیزل به همراه MP - Steam وارد ظرف سه فازی می شود تا Steam به صورت آب و مقداری  $H_2S$  از هیدروکربنهای مایع جدا شوند. نفتا و دیزل وارد برج تقطیر بعدی می شوند و این برج به جای Steam از Reboiler استفاده می شود.

برج جدا کننده ی دیزل از نفتا دارای 32 سینی است که با گرم کردن مایعات اولین محصول که نفتای سبک می باشد جدا می شود. به منظور خالص سازی نفتای سبک از بازگردان سرد استفاده می شود تا نفتای سنگین و

دیزل از آن جدا شوند و خلوص آن بالاتر تا به حد نرمال برسد. ( دمای 40 درجه سانتی گراد)

پایین برج عمدتاً شامل نفتای سنگین و دیزل می باشد.

نفتای سنگین و دیزل برای جدا سازی وارد برج بعدی می شود. قبل از ورود به برج توسط کوره تا دمای 370 درجه سانتی گراد گرم می شود. پس از سینی 14 وارد برج می شود. این برج دارای 36 سینی می باشد. در این برج Lp-Steam استفاده می شود تا در نهایت نفتای سنگین و دیزل از یکدیگر تفکیک شوند.

سینی 24 از نوع دودکشی می باشد. روی این سینی دیزل به طور نسبتاً کامل جدا می شود و نفتای سنگین از بالای برج تفکیک می شود و نفتای سنگین به عنوان محصول بالای برج و دیزل به عنوان محصول پایین برج خارج می شوند.

ته مانده برج تقطیر اول دارای دمای 320 درجه سانتی گراد می باشد. این محصول باید سرد شود و به سمت مخازن فرستاده شود. برای خنک کردن ته ماند باید وارد مبدل های Kettle Type شود تا از دمای بالای آن بخار اشباع تولید شود. بخار اشباع توسط کوره Super heat می شود و به خط Header پالایشگاه تزریق می شود (بخارهای تولیدی به صورت MPS و LPS می باشند)

خروجی مبدل ها دارای 200 درجه سانتی گراد دما می باشد که بخشی از آن به سمت واحد RFCC فرستاده می شود بخش دیگر پس از عبور از مبدل ها و فن های هوایی پس از رسیدن به دمای 80 درجه سانتی گراد در 2 مخزن ذخیره می شود.

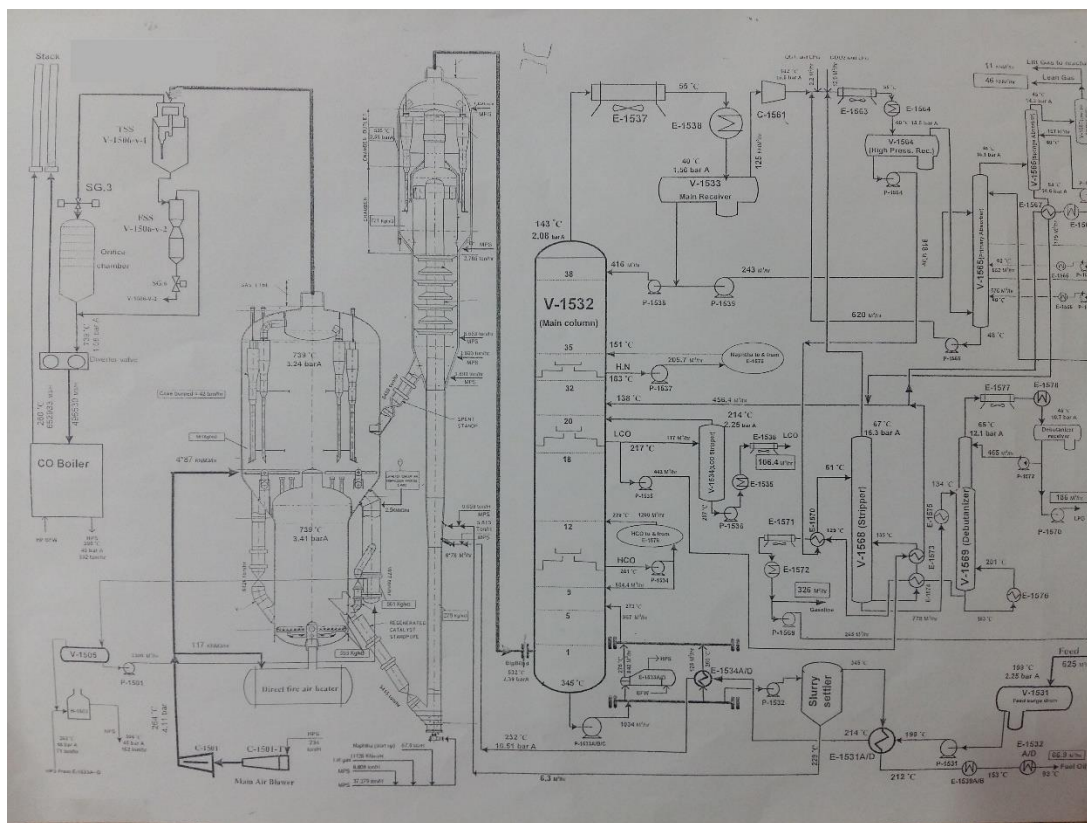
### فرآیند RFCC:

این واحد دارای پیچیدگی های خاص بوده دارای چند بلوک و بزرگترین واحد شکست کاتالیستی محسوب می شود. عمده ترین محصول این واحد بنزین می باشد به طوریکه به عنوان مثال در پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند به تنهایی حدود 8 میلیون لیتر در روز را به خود اختصاص می دهد که پس از تصفیه به عنوان بنزین پورو 4 عرضه خواهد می گردد. محصولات خروجی از این واحد به واحدی های تصفیه فرستاده می شوند.

## واحد تصفیه بنزین تولیدی واحد RFCC : (CGH)

بنزین تولید شده در واحد RFCC دارای مقادیری ترکیبات اشباع نشده ی الفینی و دی الفینی است که در صورت وجود در بنزین نهایی تشکیل صمغ خواهند داد که نامطلوب می شود . لذا واحد تصفیه بنزین برای اشباع کردن ترکیبات الفینی و کاهش میزان گوگرد تا رسیدن به استاندارد یورو 4 طراحی و ساخته شده است . محصولات خروجی این واحد دارای درجه آرام سوزی (عدد اوکتان) بالاتر از 90 (92 تا 96) و میزان گوگرد کمتر از 80ppm می باشد. به عنوان مثال، 50٪ از کل بنزین پالایشگاه امام خمینی در این واحد (RFCC) تولید می شود.

کاتالیست های مورد استفاده در فرایند RFCC نیکل وانادیومی بر پایه زئولیت (سیلیکات آلومینیوم) پودی شکل می باشد.

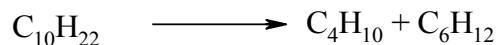


شماتیک کلی از واحد RFCC

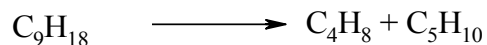
واکنش های مهم FCC و RFCC عبارتند از :

1-کراکنگ:

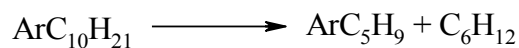
کراکنگ پارامین ها به آلفین ها یا پارافین های کوچکتر :



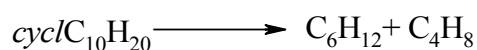
کراکینگ آلفین ها به آلفین های کوچکتر :



کراکینگ در مولکول آرماتیک ها :

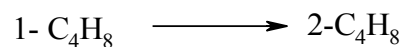


کراکینگ نفتن ها ( میکلو پارافین ها ) به آلفین ها و ترکیب های حلقوی کوچکتر :

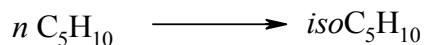


2-ایزومزیراسیون :

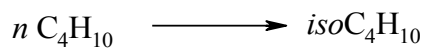
انتقال زنجیره آلفین :



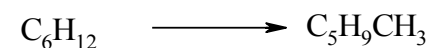
تبدیل نرمال آلفین به ایزوآلفین :



تبدیل نرمال پارافین به ایزوپارافین :



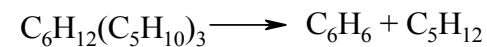
تبدیل سیکلو هگزان به سیکلوپنتان :



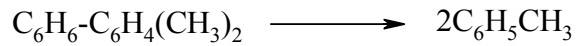
3-انتقال هیدروژن :

نفتن + آلفین      آروماتیک + پارافین

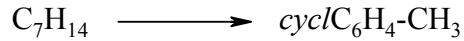
سیکلو آروماتیزاسیون :



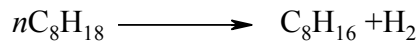
4- انتقال آلکیلاسیون :



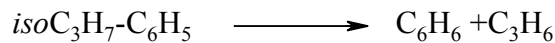
5-سیکلیزاسیون الفین ها به نفتن ها :



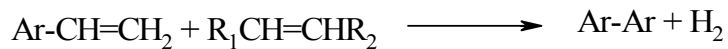
6-د هیدروژناسیون ( هیدروژن زدایی )



7-د آلکیلاسیون :



8-تراکم :



از مزیت های فرآیند RFCC می توان به وجود پروپیلن بیشتر و قابل توجه در برش پروپان بوتانی (LPG) نسبت به فرایند FCC اشاره کرد.

خوراک ابتدا وارد مبدل های اولیه می شود تا به دمای 205 درجه سانتی گراد برسد سپس وارد راکتور می شود.

خوراک ورودی به واحد به صورت تک فاز و با وسیکوزته ی بالا وارد مخزن یکسان سازی (Surge Drum) می شود، چرا که باید نوسانات خوراک ورودی گرفته شود.

پس از آن که نوسانات سیال گرفته شد وارد مبدل های پیش گرم کننده می شود (t=205) و پس از آن خوراک آماده ورود به راکتور می شود .



راکتور واحد، شامل یک ستون بالا برنده می باشد که در بالای آن تجهیزات جدا کننده قرار گرفته است.

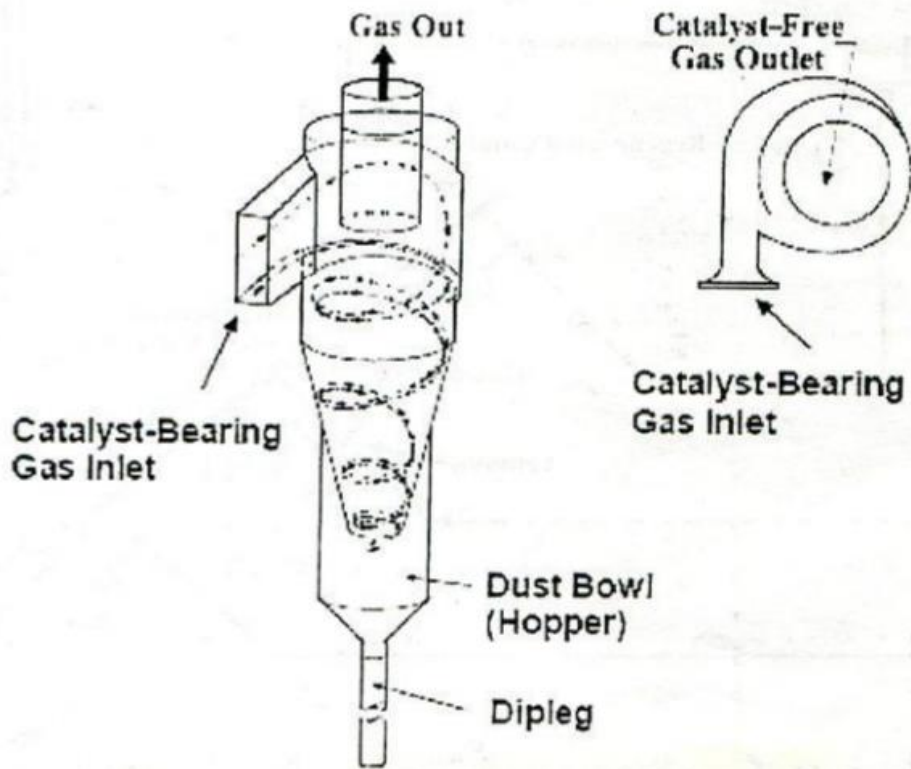
کاتالیست به صورت پودر و با فشار بخار از ستون بالا می رود ( کاتالیست توسط بخار و فشار گاز تا ارتفاع 22m به بالا برده می شود) در ارتفاع 22m خوراک، از اطراف لوله بر روی کاتالیستی که تا دمای 720 درجه گرم شده، اسپری می شود. برخورد این مواد خیلی سریع اتفاق می افتد و خوراک به بخار تبدیل می شود ( زمان واکنش یا Residence time 3 ثانیه می باشد ).

زمان واکنش از اهمیت بالایی برخوردار است چرا که اگر مدت آن کم باشد واکنش ناقص انجام می شود و محصولات سنگین مانند آسفالتن ها تولید می شود و اگر بر عکس مدت آن زیادتر باشد، کراکینگ بیشتری (over cracking) اتفاق می افتد در نتیجه محصولات سبک تری تولید می شود. و اگر واکنش در زمان مطلوبی صورت بگیرد مواد مانند LPG، بنزین و پس از آن دیزل تولید خواهد شد.

در قسمت بالای ستون بالا برنده قسمتی به نام (Riser Terminated Device) RTD وجود دارد که کاتالیست را از محصول جدا می کند.

بالای راکتور 12 سیکلون (Cyclone) وجود دارد که کار آن جدا سازی گازها از کاتالیست است و اساس کار آن اختلاف دانسیته می باشد. این اختلاف دانسیته توسط نیروی گریز از مرکز ایجاد می شود که باعث جداسازی کاتالیست جامد از گاز می شود. بازدهی سیکلون ها حدود 99/88 درصد می باشد که بیشتر عملیات جداسازی توسط آنها انجام می پذیرد. میزان گاز خروجی از راکتور تنها از طریق موازنه ی جرمی قابل محاسبه است. درون راکتور اغلب ترکیبات، به صورت پارافینی می باشند و یکی از دلایل مرغوبیت این بنزین، پارافینی بودن آن است.

## Cyclones



### احیای کاتالیست توسط احیاء گر

وقتی که واکنش در رآکتور انجام می شود یکی از محصولات نامطلوب تشکیل کک روی سطح کاتالیست می باشد که مانع از فعالیت کاتالیست می شود و فعالیت آن را کاهش می دهد پس کاتالیست باید احیاء شود و برای این کار از احیاء استفاده می شود.

احیاءگر در دو مرحله کار خود را انجام می دهد. در مرحله اول کک موجود روی کاتالیست با تزریق کم هوا به عنوان تامین کننده اکسیژن، ناقص می سوزد و تولید منوکسید کربن (CO) می نماید و در مرحله دوم کک با تزریق هوای کافی به طور کامل سوزانده می شود (کک تبدیل به آب و  $\text{CO}_2$  می شوند). در مرحله اول هوا طوری از 4 ناحیه تزریق می شود تا در اثر ککینگ دمای زیادی تولید نشود، چرا که اگر دما زیاد باشد تجهیزات آسیب می بینند .

آستانه تحمل گرمایی تجهیزات حدود  $900^\circ\text{C}$  می باشد و در صورت تک مرحله ای بودن احیاءگر دمایی بالاتر از  $900^\circ\text{C}$  تولید می شود و همچنین چون کاتالیست حاوی فلزاتی مانند وانادیم و نیکل است در دمای بالا با

اکسیژن هوا ترکیب می شود و تولید ترکیباتی می کنند که باعث برهم خوردن ساختار ترکیب کاتالیست می شود.

دمای در احیاگر تا  $750^{\circ}\text{C}$  می باشد و این دما مناسب برای احیاء کاتالیست و بازگشت به چرخه ی واکنشی رآکتور می باشد.

تزریق کاتالیست به رآکتور به میزان 4000 تن بر ساعت است.

همان طور که قبلاً اشاره شد در احیاگر سوزاندن کک در دو مرحله انجام می شود. در مرحله اول چون احتراق ناقص صورت می گیرد،  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  تولید می شود چون از لحاظ زیست محیطی منوکسیدکربن بسیار مضر می باشد باید به شکل  $\text{CO}_2$  وارد هوا شود.

منوکسیدکربن تولید شده وارد تجهیزاتی به نام  $\text{CO boiler}$  می شود. این دستگاه که سوخت آن گازهای سوختی می باشد دارای 3 شعله بسیار قوی است.  $\text{CO}$  در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  سوزانده می شود تا کاملاً به  $\text{CO}_2$  تبدیل شود.

این عمل فواید و مضراتی به همراه دارد:

از فواید آن می توان به این که از دمای بسیار بالای آن می توان	hps	۴۰ bar	۳۵۰ c
	Mps	۲۰ bar	۲۰۰ c
	Lps	۴ bar	۱۲۰ c

اشاده نمود که کمک بسیار بزرگی به واحد تولید بخار (Utility) پالایشگاه و همچنین واحد RFCC می باشد. از مضرات آن می توان به اتلاف کاتالیست بسیار زیاد در حدود 3 یا 4 تن در روز اشاره نمود که واقعاً هزینه بر و برای محیط زیست مخرب است.

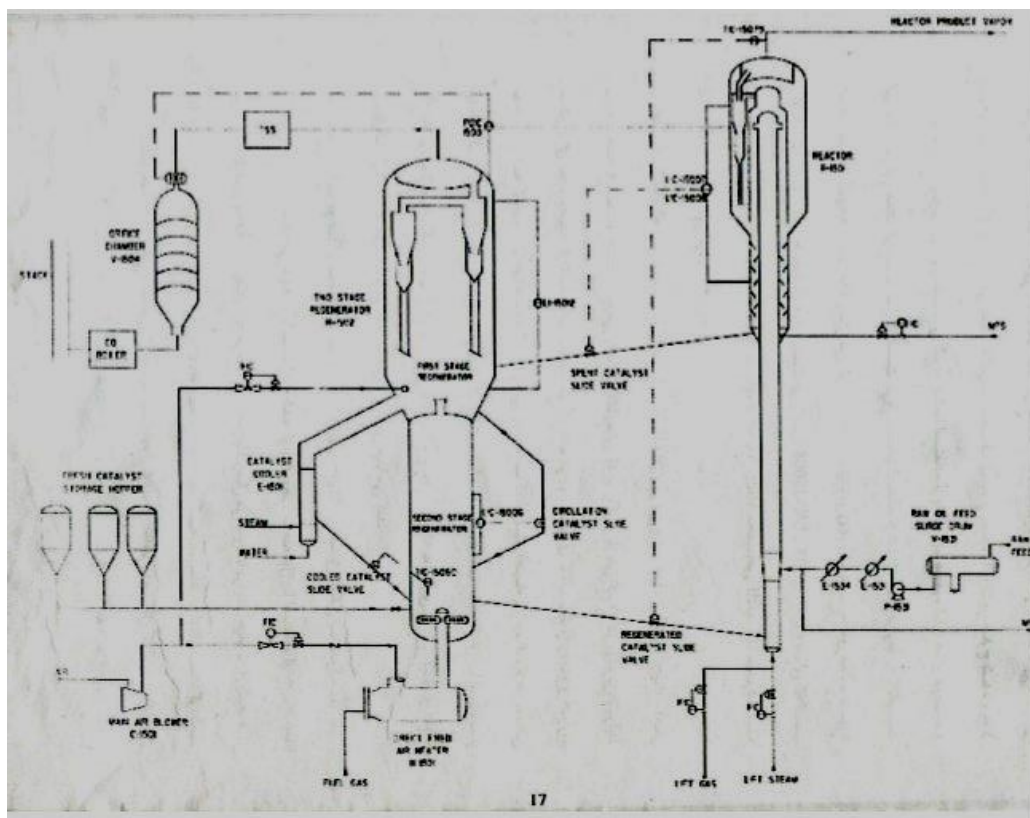
$\text{CO}_2$  تولید شده در  $\text{CO boiler}$  وارد هوا می شود.

نکته قابل توجه این است که در شروع به کار واحد کاتالیستی که از انتهای رآکتور وارد می شود سرد است و باید آن را به دمای حدود (750 یا 650 درجه سلسیوس) برسانند و این عمل توسط تجهیزاتی به نام DFAH (Direct Fire Air Heater) انجام می گیرد. سوخت این تجیزات گاز طبیعی می باشد و دما را 650 تا  $750^{\circ}\text{C}$  افزایش می دهد.

اگر دمای کاتالیست کاهش یابد با ایجاد کک مصنوعی باعث افزایش دمای آن می شوند به طوری که از بدنه ی احیاگر دیزل به کاتالیست تزریق می شود تا کک مصنوعی روی کاتالیست ایجاد شود که سوزاندن آن» در مرحله 2 باعث افزایش دمای کاتالیست می شود.

همچنین اگر دمای کاتالیست افزایش یابد و از محدوده ی مجاز خارج شود توسط کولر کاتالیست (Cat. Cooler) که بین مرحله 1 و 2 تعبیه شده خنک می شود به طوری که کاتالیست ابتدا با دمای بالا از مرحله 1 وارد Cat Cooler می شود و دمای آن کاهش می یابد و بعد وارد مرحله ی 2 احیاگر می شود مرحله 2 چون واکنش کامل صورت می گیرد باید در آن دمای کاتالیست کنترل شود اگر کنترل نشود کاتالیست با دمای غیر مجاز وارد راکتور می شود و Over Cracking صورت می گیرد. وجود Cat. Cooler باعث می شود وقتی که دمای کاتالیست بیشتر از حد بالا برود کاتالیست با دمای پایین تر وارد مرحله 2 بشود .

Cat. Cooler نوعی مبدل از نوع shell & tube است که درون tube آن آب و درون shell آن کاتالیست قرار دارد و آب در آن با دمای بالای کاتالیست به BFW ( Boiling Feed Water ) تبدیل می شود که دارای فشاری معادل 60 bar و دمای 120 تا 150 °C می باشد.



### بلوک تثبیت ( Main Column )

محصول خروجی از رآکتور از انتهای برج وارد می شود. بخار تولید شده در رآکتور حاوی مقداری زیادی کاتالیست می باشد و باید در ابتدای برج جداسازی شود. این برج دارای 38 سینی می باشد که 6 سینی ابتدایی از نوع Disk & Donat و مابقی از نوع سینی درپوش دار (valve Tray) می باشد.

بخار از انتهای برج وارد می شود چون حاوی کاتالیست زیادی می باشد. 6 سینی اول که از نوع دیسک و دونات هستند عملیات جداسازی کاتالیست را بر عهده دارند.

از ماده ای به نام Slurry برای جداسازی کاتالیست از بخار استفاده می شود. Slurry دارای ویسکوزیته ی بسیار بالا می باشد و محصول انتهای برج تثبیت نیز می باشد که به نام Main Column Bottom شناخته می شود. Slurry از بالای سینی 6 به برج تزریق می شود.

انتهای برج دارای 3 پمپ خاص می باشد چرا که وظیفه ی ارسال MCB انتهای برج به مبدل های ورودی واحد دارد تا دمای خوراک ( $250^{\circ}\text{C}$ ) تنظیم شود و وارد رآکتور شود.

از سیالات تولیدی واحد به عنوان عامل سرد یا گرم کردن ترکیبات دیگر واحد استفاده می شود به طوری که در مبدل های shell & tube در قسمت shell خوراک قرار می گیرد و در قسمت tube ماده ی گرم کننده یا خنک کننده قرار می گیرد که در اینجا MCB در tube قرار می گیرد.

یکی از تفاوت های اصلی این برج با بقیه برج ها این است که در انتهای آن دارای خنک کننده از نوع kettle می باشد .

Kettle ها نوعی مبدل tube & shell هستند که در آن BFW به hps تبدیل می شود. در واقع می توان گفت kettle ها تنها مبدل هایی هستند که به صورت دو فاز می وجود دارند.

استفاده از خنک کننده ها در انتهای برج به دو دلیل انجام می گیرد :

1- برای شست و شوی 6 سینی اول برج که کار جداسازی کاتالیست از بخار را بر عهده دارد در واقع

MCB باعث می شود کاتالیست از بخار جدا شود.

2- پایین آوردن دمای برج برای جلوگیری از تشکیل کک.

محصول اول که slurry می باشد از پایین برج خارج می شود و به عبارتی اولین محصول است.

محصول دوم دیزل سنگین (HCO) می باشد که از سینی شماره ی 9 به صورت مایع گرفته می شود.

6 سینی اول از پایین (دیسک و دونات ) مکانیکی هستند و از سینی 7 به بعد تا 38 سینی های فرآیند از نوع شیردار یا درپوش دار هستند.

دربخش HCO لایینی به نام Chemny Tray وجود دارد ( Tray off) که HCO به عنوان محصول خارج می شود و بخشی از آن را به یک سینی پایین تر (سینی 8 ) منتقل می کند تا انتقال جرم به خوبی و کامل صورت بگیرد و میزان محصول افزایش یابد.

محصول سوم LCO است که از سینی 20 خارج می شود در اینجا هم ChemnyTray وجود دارد از سینی LCO 20 به عنوان محصول خارج می شود و قسمتی از آن برای انتقال جرم بیشتر به سینی 19 باز می گردد.

محصول چهارم نفتای سنگین می باشد که از سینی 32 خارج می شود دوباره نیز از Tray Chamny استفاده می شود تا بخشی از نفتا به سینی پایین تر انتقال یابد .

محصول پنجم و آخرین محصول از آخرین سینی (38) خارج می شود که حاوی بنزین، LPG و fuel gas می باشد.

کنار خروجی بالای برج Reflux وجود دارد. محصول اصلی برج پس از عبور کردن از کولر های هوایی و مبدل ها وارد مخزنی می شود که در آنجا Flash صورت می گیرد و دو فازی می شود (هم گاز هم مایع) بخشی از مایع درون مخزن را به بالای برج بر می گردانند (Reflux) به دو منظور:

1- خالص سازی محصول بالای برج که مولکول های سنگین را جذب می کند و به پایین برج بر می گرداند (انتقال جرم بهتر).

2- کنترل دمای برج چون سیالی است که خنک شده است و همچنین بازده افزایش می یابد.

فشار بالای برج بین 0/8 تا 1 bar است.

### بلوک تغلیظ گازی

محصول خروجی از بالای برج تثبیت پس از عبور از کولرهای هوایی و مبدل های حرارتی در مخزن دریافتی به صورت دو فازی دخیره می شود. گاز و مایع درون مخزن دریافتی مسیر جداگانه را طی می کند:

فازگاز دارای 70% LPG و 30% بنزین است و فاز مایع دارای 70% بنزین و 30% LPG است.

برای گرفتن و جداسازی LPG نیاز به عملیات جذب داریم.

پارامتر های مهم در عملیات جذب به شرح زیر است:

#### فشار:

هرچه قدر فشار افزایش یابد عملیات جذب بازده بیشتر و بهتری دارد. پس تأمین فشار بالا و در محدوده مجاز به جذب کمک می کند.

#### دما:

بر خلاف فشار عملیات جذب نیز به دمای پایین تر دارد و هرچه قدر دما کاهش یابد جذب بهتر صورت می گیرد.

افزایش فشار و کاهش دما تا محدوده ی مجاز صورت می گیرد و خارج از محدوده ی مجاز جذب را کاهش می دهد.

هر دو عامل فشار و دما پارامتر های مهم و تعیین کننده ای در عملیات جذب هستند ولی در این فرآیند فشار از اهمیت بالاتری برخوردار است .

فشاری که درون مخزن وجود دارد حدود 0/5 تا 1 اتمسفر است . فشاری که برای جذب نیاز داریم 15 atm می باشد تا عملیات جذب با بازده بالا انجام شود. افزایش فشار فاز گاز توسط کمپرسور دو مرحله ای انجام می شود.

پس از تأمین فشار 15 bar و عبور از مبدل ها سیال به صورت دو فازی در مخزنی به نام مخزن فشار بالا ذخیره می شود.

### فاز گازی:

فاز گازی مخزن فشار بالا وارد برج جذب ( Primary Absorber ) می شود این برج دارای 40 سینی می باشد و برای جداسازی LPG استفاده می شود.

گاز از انتهای Absorber وارد سینی 1 می شود همانطور که بیان شد در این برج LPG جدا می شود.

در این برج از ماده ی جاذب استفاده می شود تا جذب کننده ی LPG باشد به طوری که جاذب از بالای برج و گاز از پایین برج وارد می شود و جاذب LPG را جذب کرده، و به انتهای برج منتقل می کند. از بالای برج fuel gas و ترکیبات سنگین از C<sub>6</sub> تا C<sub>8</sub> خارج می شود.

ماده ی جازبی که در این برج استفاده می شود عبارت است از:

الف) فاز مایع مخزن دریافتی که حاوی 70% بنزین می باشد.

ب) بخشی از بنزین اصلی واحد که محصول پایانی می باشد.

بنزین و LPG جمع شده در انتهای Absorber به درون مخزن فشار بالا برگردانده می شود تا جداسازی در فاز مایع صورت گیرد.



گاز خروجی از بالا Absorber حاوی  $C_1$  و  $C_2$  (fuel gas) و ترکیبات سنگینی از  $C_6$  تا  $C_8$  می باشد.  $C_1$  و  $C_2$  باید از ترکیبات سنگین تر جدا شود و به همین منظور وارد برجی از نو آکنده (packing) که به اصطلاح Sponge Absorber نام دارد، می شود. این برج فاقد سینی می باشد، در آن پرکن هایی (ذرات دیفرانسیلی) وجود دارند تا سطح تماس مواد را افزایش دهند. در این برج  $C_1$  و  $C_2$  جدا شده و از بالای برج جدا می شود. و ماده ی جاذب باعث جذب ترکیبات سنگین  $C_6$  تا  $C_8$  می شود.

ماده جاذب در این برج LCO خروجی از برج تثبیت می باشد، برای این منظور بخشی از LCO را به این برج هدایت می کنند.

$C_1$  و  $C_2$  خروجی از Sponge Absorber به دلیل وجود رطوبت در آن وارد مخزن کوچکی می شود تا در آن رطوبت گیری شود و  $C_1$  و  $C_2$  خشک و نسبتاً خالص حاصل شود و این گاز وارد مرحله ی تصفیه آمینی می شود که در انتها به آن اشاره خواهد شد. تمام LCO جمع شده در انتهای Sponge Absorber جمع آوری شده و به برج تقطیر اصلی بازگردانده می شود.

### فاز مایع:

فاز مایع دارای  $C_1$  و  $C_2$  و LPG و بنزین است. در ابتدای عملیات جذب وارد برجی به نام Stripper (عریان کننده) می شود که نام دیگر آن داتانایزر (برج اتان زدا) است. این برج دارای 40 سینی می باشد. اگر مایع در این برج تغییر فاز دهد  $C_1$  و  $C_2$  چون سبک تر هستند جدا می شود. خوراک از بالای برج وارد و در انتهای برج جمع می شود (دمای خوراک 45 درجه می باشد) در دو سمت Stripper دو Reboiler تعبیه شده است چرا که دمای  $45^{\circ}\text{C}$  نا مناسب است و نقش این تجهیزات این است که دمای سیال را تا دمای مورد نیاز ( $145^{\circ}\text{C}$ ) بالا ببرند.

به دلیل افزایش دمای سیال در داتانایزر، تغییر فاز صورت می پذیرد  $C_1$  و  $C_2$  جدا می شود و از بالای برج خارج می گردد. به دلیل خالص سازی بیشتر در اینجا نیز از ماده ی جاذب استفاده می شود تا ذراتی غیر از  $C_1$  و  $C_2$  از برج خارج نشود.

ماده ی جاذب استفاده شده در برج، خود خوراک می باشد. و در انتهای برج LPG و بنزین جمع آوری می شوند.

C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> خارج شده از Stripper به قسمت فاز گازی فرستاده می شود تا خالص سازی صورت گیرد و در نهایت به واحد شیرین سازی آمینی فرستاده می شود.

بنزین و LPG جمع آوری شده در انتهای Stripper وارد دیوتانایزر می شود. این برج دارای 38 سینی است، خوراک این برج ته مانده ی Stripper می باشد که از وسط برج وارد می شود (سینی 20) در اینجا نیز از 2 مبدل استفاده می شود تا دمای مورد نیاز خوراک تأمین گردد، که در آن از 145 درجه به 185 درجه سانتی گراد می رسد.

نکته ی مهم این است که در برج از ماده ی جاذب استفاده نمی شود و با تغییر دما LPG از بنزین جدا شده و از بالای برج وارد مبدل های هوایی می شود و به عنوان محصول که دومین محصول مهم واحد می باشد خارج می گردد.

در این برج نیز از جریان Reflux به منظور انتقال جرم بیشتر و تنظیم دما برج استفاده می شود. جریان Reflux برج دیوتانایزر LPG می باشد.

در مبدل های حرارتی مورد استفاده در دیوتانایزر از نفتای سنگین (محصول چهارم برج تثبیت) به عنوان سیال گرم در tube استفاده می شود و دما را تا حدود 40 درجه سانتی گراد افزایش می دهد.

### بلوک جذب آمینی (واحد شیرین سازی آمینی)

بلوک جذب آمینی دارای 2 برج است: برج 1 و برج 2

برج 1 دارای 16 سینی می باشد، در این برج C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> خروجی از فاز گاز از پایین برج وارد می شود H<sub>2</sub>S موجود در آن توسط آمینی که به عنوان جاذب از بالا برج تزریق می شود جدا خواهد شد سپس C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> تصفیه شده از بالای برج خارج می شود و در پایین برج آمین و H<sub>2</sub>S قرار دارد که در کنار برج در مخزنی ذخیره می شود و در نهایت به واحد آمین پالایشگاه به منظور خالص سازی فرستاده می شوند.

برج 2 نیز دارای 16 سینی است.

LPG بدست آمده از فاز مایع از پایین برج وارد می شود و از بالای برج آمین به عنوان جاذب تزریق می شود. آمین H<sub>2</sub>S موجود در LPG را جذب می کند و LPG خالص تولید می گردد.

نکته ی مهم در اینجا این است که آمین جاذب LPG نیز می باشد و درکنار  $H_2S$  مقداری LPG نیز جذب می کند که برای خالص سازی محصول باید LPG از آمین جدا شود به همین منظور آمین و  $H_2S$  از LPG جذب شده توسط Wash Water جدا می کنند. با تزریق آب به  $H_2S$  و آمین و LPG خارج شده از برج و قرار گرفتن آن در یک مخلوط کن (Mixer) آب، آمین و  $H_2S$  را جذب کرده و LPG جدا می شود و آب و آمین و  $H_2S$  درون مخزنی جمع آوری می شود و به واحد آمین پالایشگاه برای جداسازی فرستاده می شود.

### پارامتری های عملیاتی بلوک راکتور

میزان خوراک: هرچه خوراک بیشتر به کاتالیست تزریق شود و وارد راکتور شود باعث خنک شدن راکتور می شود.

در راکتور نسبت کاتالیست به خوراک بسیار مهم است. اگر این نسبت بیشتر شود نتیجه ی آن افزایش مقدار کاتالیست است. هر عاملی که باعث افزایش نسبت کاتالیست به خوراک شود خود عاملی مطلوب به حساب می آید.

فشار: در این فرآیند فشار بالای راکتور باید در محدوده ی  $1/2$  تا  $1/4$  bar باشد اگر فشار بالای راکتور افزایش یابد زمان واکنش (3 s) افزایش می یابد. اگر فشار کمی افزایش یابد چون کاتالیست با خوراک بیشتر در تماس قرار می گیرد، محصول مطلوب تولید می شود، ولی اگر فشار زیاد شود فرآیند محصول نامطلوب تولید به سمت  $C_1$  و  $C_2$  پیش می رود و مقدار LPG و بنزین کاهش می یابد.

دمای خوراک: اگر دمای خوراک کاهش یابد دمای راکتور کاهش می یابد و میزان کاتالیست ورودی بیشتر می شود و در نهایت سبب افزایش نسبت کاتالیست به راکتور می شود.

کیفیت خوراک: هر چه خوراک ورودی سنگین تر باشد مطلوب تر است چون این واحد و فرآیند مختص این نوع خوراک است.

دمای واکنش: دمای واکنش را کاتالیست تأمین می کند. بیشتر واکنش ها از نوع کراکینگ کاتالیستی می باشند.

اگر دمای کاتالیست زیاد شود واکنش از کراکینگ کاتالیستی به حالت کراکینگ حرارتی تبدیل می شود، که باعث تولید مواد خیلی سبک نظیر  $C_1$  و  $C_2$  می شود.

اگر دمای کاتالیست کم شود میزان نسبت کاتالیست به خوراک زیاد می شود و محصول مطلوب تولید می شود. اما کاهش بیش از حد دمای کاتالیست باعث نامطلوب شدن واکنش می شود چرا که دمای واکنش تأمین نخواهد شد.

در حالت کلی افزایش دما باعث کاهش نسبت کاتالیست به راکتور می شود و نامطلوب به حساب می آید . نکته مهم این است که با اینکه افزایش نسبت کاتالیست به راکتور مطلوب به حساب می آید ولی اگر این میزان توسط هر عاملی به مقدار خیلی زیاد افزایش یابد پدیده ی **Over Cracking** اتفاق می افتد و محصولات نامطلوب حاصل می گردد.

### پارامترهای عملیاتی بلوک احیاگر

همانطور که گفته شد احیاگر یک راکتور دو مرحله ای است و در مرحله یک 80 درصد کک سوزانده می شود سپس به مرحله دوم منتقل شده و مابقی کک سوزانده می شود.

دو پدیده مهم در احیاگر اتفاق می افتد: پس کک سوزی (**After burning**) و پیش کک سوزی (**Behind burning**).

در مرحله یک دو فاز تشکیل می شود:

الف) فاز غلیظ که بیشتر در این فاز قرار داریم که به طور مداوم هم زده می شود.

ب) فاز رقیق که فازی که مقداری کاتالیست به صورت گرد و غبار در آن پراکنده می شود .

**After burning** زمانی این پدیده رخ می دهد که کک کمتری موجود باشد. دمای بدنه ی احیاگر به دلیل افزایش هوای ورودی برای احتراق در مرحله ی اول بالا می رود.

در حقیقت، حرارت توسط کاتالیست جذب نمی شود و دمای احیاگر بالا می رود چون در مرحله ی یک فاز رقیق کاتالیست کمی دارد.

**Behind burning** زمانی رخ می دهد که دمای بدنه ی احیاگر به دلیل کاهش هوای ورودی برای احتراق در مرحله ی یک کاهش می یابد. در این حالت کک نسوخته و در نتیجه ی آن کاتالیست غیر فعال می شود.

6 عامل مهم وجود دارد که عملکرد احیاگر به آن بستگی دارد:

1) میزان هوا، 2) میزان کک، 3) فشار، 4) دما، 5) سطح کاتالیست، 6) سرعت ورود مواد به

بخش حلزونی شکل.

میزان هوا هرچه بیشتر باشد کک بهتر می سوزد و کاتالیست بهتری وارد راکتور خواهد شد (فشار احیاگر تابعی از هوای ورودی است).

میزان کک به خوراک بستگی دارد هرچه کیفیت خوراک بهتر باشد کک کمتر تولید می شود و به راحتی توسط هوای احیاگر سوزانده خواهد شد. فشار موجود در احیاگر مورد  $2\text{bar}$  است .

اساس کار بخش حلزونی شکل (ساکلون ها)، اختلاف دانسیته است .اگر فشار افزایش یابد تا حدی می تواند از عبور کاتالیست جلوگیری کند و اگر فشار خیلی افزایش یابد عملکرد سالکون ها مختل می شود به طوری که در ایجاد نیروی گریز از مرکز اختلال وارد می کند و در نتیجه بازده سالکون ها کاهش می یابد.

اختلاف فشار بین رآکتور و احیاگر مهم است ( $p_{\text{Regen.}} - p_{\text{Reactor}} = 650 \text{ mbar}$ ) این اختلاف فشار به میزان کاتالیست ورودی به احیاگر تأثیر مستقیم می گذارد.

افزایش مطلوب و مجاز دما باعث سوزانده شدن کک و احیا شدن کاتالیست به بهترین شکل می شود به طوری که دمای کاتالیست نیز در محدوده ی واکنش قرار می گیرد و بر عکس، اگر دما کاهش یابد کک کاملاً نسوخته و میزان فعالیت کاتالیست کاهش می یابد.

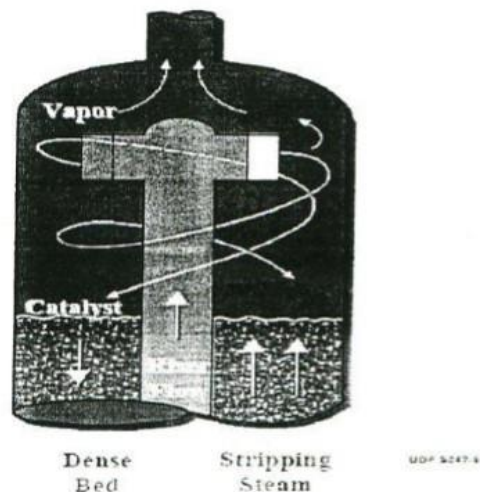
اگر سطح کاتالیست در مرحله ی اول کمتر شود با ورود هوا به احیاگر بیشتر کاتالیست در فاز رقیق قرار می گیرد که باعث هدر رفتن کاتالیست می شود و عملکرد سالکون ها مختل خواهد شد.

در حالت کلی اگر سطح کاتالیست کاهش یابد و میزان هوا بیش از حد افزایش یابد کار سالکون ها با مشکل روبه رو خواهند شد.

هر چه سرعت در سالکون ها بیشتر شود فرآیند مطلوب تر خواهد شد و بر عکس، اگر سرعت کاهش یابد فرآیند نا مطلوب می شود.

نکته ی مهم این است که اگر سرعت مواد در سالکون ها بیش از حد افزایش یابد چون کاتالیست جامد است، باعث سایش دیواره ی سالکون ها می شود که در نهایت تخریب جدی سالکون ها را به دنبال خواهد داشت.

### FSS Riser Termination Device



### پارامترهای عملیاتی بلوک برج تثبیت

در برج تثبیت 3 پارامتر کنترلی اهمیت دارد:

الف) FBP (بنزین، ب) دمای برج، ج) فشار بر روی سینی ها

یکی از آیتم های کنترلی بنزین نقطه جوش نهایی (FBP) است، که توسط دمای بالای برج کنترل می شود و در حقیقت FBP نشان دهنده ی این است که بنزین خروجی از برج تثبیت دارای مولکول های سنگین تر و یا سبک تر است.

هر چه بنزین دارای ذرات سنگین تر باشد Final Boiling Point (FBP) بیشتر است و بالعکس.

استاندارد FBP دمای  $205^{\circ}\text{C}$  می باشد.

FBP بنزین با دمای برج تعیین می شود. همچنین دمای برج با جریان Reflux هماهنگ می شود به طوری که اگر Reflux کاهش یابد FBP نیز کاهش می یابد و بالعکس.

دمای بالای برج با FBP رابطه ی مستقیم دارد که عامل تنظیم آن جریان Reflux می باشد.

دمای پایین برج نیز از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

انتهای برج Slurry با کاتالیست وجود دارد اگر دمای برج خیلی افزایش یابد Slurry داغ و بر روی کاتالیست تشکیل کک می دهند که بسیار مشکل ساز است به طوری که منافذ سینی ها را پر می کند و عملکرد برج دچار مشکل می شود.

کنترل دمای انتهای برج به این گونه است که Slurry توسط مبدل هایی خنک می شود. حرارت آن BFW را به hps تبدیل می کند.

نکته ی دارای اهمیت این است که تغییرات دمای هر خروجی از برج باید به کمترین حالت خود باشد و از محدوده ی مجاز خارج نشود.

فشار بر روی هر سینی باید توسط فشار برج کنترل شود چرا که بر روی هر سینی ممکن است تجمع بیش از حد سطحی از مایع قرار گیرد که باعث افزایش فشار خواهد شد و اگر سطح مایع کمتر از حد مجاز باشد کاهش نامطلوب فشار را نشان می دهد.

### پارامتری های عملیاتی بلوک تغلیظ گازی

در Absorber دما عامل تعیین کننده ای است.

دما توسط دو مبدل تنظیم می شود یک خنک کننده از سینی 27 و دیگری از سینی 12 وظیفه ی تنظیم دمای ستون جذب را بر عهده دارند.

در Sponge Absorber دما توسط خود ماده جاذب که LCO می باشد تنظیم می شود.

در Stripper (داتانایزر) پارامتر مهم دمای انتهای برج است. اگر دما خیلی افزایش یابد باعث هدر رفتن بنزین و LPG می شود به طوری که هنگام خارج شدن C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub> به طور کامل جدا نخواهد شد.

آیتم های کنترلی در در دپوتانایزر، بسیار مهم است:

الف) دمای انتهای برج، ب) فشار بخار رد (RVP)، ج) فشار برج

حالت کلی RVP با دمای انتهای برج نسبت عکس دارد. دمای انتهای برج توسط دو مبدل که با نفتای سنگین گرم می شود، تنظیم می شود.

دما باید در محدوده ی مجاز باشد افزایش بیش از حد آن باعث می شود در LPG خروجی مقداری بنزین باقی بماند، و همچنین کاهش دما، LPG را به طور کامل جدا نمی کند که این امر تأثیر مستقیم بر روی RVP خواهد داشت.

فشار برج بر RVP تأثیر می گذارد به طوری که اگر فشار بالای برج افزایش یابد LPG در بنزین قرار می گیرد و به طور کامل جدا نمی شود که در نتیجه ی آن RVP افزایش می یابد.

در اینجا هر چه میزان RVP پایین تر باشد، بنزین مطلوب تری خواهیم داشت.



## ایزومریزاسیون

### مقدمه

تقاضای روزافزون برای افزایش عدد اکتان، مساله‌ی بنزین‌های سبک را که عدد اکتان نسبتاً پایینی دارند، مطرح ساخته است.

عدد اکتان بنزین‌های سبک (G5 - G6) را می‌توان با استفاده از فرآیند ایزومریزاسیون که طی آن نرمال پارافین‌ها به ایزومری‌های شاخه‌دارشان تبدیل می‌شوند، بهبود بخشید.

### خوراک و فرآورده‌ها

خوراک واحد ایزومریزاسیون بنزین سبک است که مخلوط هیدروکربن‌های 5 و 6 کربنی می‌باشد. در این بنزین انواع خطی هیدروکربن‌ها غلبه دارند.

فرآورده‌ی این واحد بنزین سبکی است که از همان هیدروکربن‌های 5 و 6 کربنی تشکیل شده است با این تفاوت که در این حالت ایزومری‌های شاخه‌دار غلبه یافته‌اند و به همین سبب عدد اکتان محصول نسبت به خوراک افزایش پیدا کرده است.

قبل از ورود به واحد ایزومریزاسیون باید خوراک از نظر مواد گوگردی، آب و آروماتیک‌ها مورد تصفیه قرار گیرد.

از این واحد برای تبدیل نرمال بوتان به ایزو بوتان نیز استفاده می‌شود.

### کاتالیزور

کاتالیزورهای مناسب برای واکنش ایزومری باید دارای خاصیت اسیدی باشند. تاکنون دو نوع کاتالیزور برای ایزومری پارافین‌ها ارائه شده‌اند:

-کاتالیزورهای فریدل-کرافتس

-کاتالیزورهای دوعاملی که در کنار عامل اسیدی، دارای یک عامل هیدروژناسیون و هیدروژن‌زدای فلزی نیز می‌باشند.

اولین کاتالیزورهای فریدل-کرافتس از نوع کلرید آلومینیوم بدون آب بودند. بعدها کاتالیزورهای متشکل از  $\text{AlBr}_3 - \text{HBr}$  یا مخلوطهای  $\text{AlCl}_3$  و  $\text{SbCl}_3$  در حضور  $\text{HCl}$  اهمیت یافتند. امتیاز این کاتالیزورها فعالیت زیادشان بود به طوری که در دمای کمتر از  $100^\circ\text{C}$  قادر بودند تعادل ترمودینامیکی پارافین‌های سبک را برقرار سازند. با این حال سلکتیویته‌ی این کاتالیزورها کم بود و نسبت به ناخالصی‌های خوراک بسیار حساس بودند و در دستگاه‌ها نیز اشکالات خوردگی به وجود می‌آوردند.

در کاتالیزورهای دوعاملی، فلزی که اغلب به کار می‌رود پلاتین است که بر روی یک پایه‌ی جامد با سطح زیاد نشانده شده است. اولین کاتالیزورهای این نوع، پلاتین بر روی پایه‌های سیلیس-آلومین، ژئولیت  $\text{Z}$  و مورد نیت بودند که برای فعال شدن نیاز به دماهای  $300$  تا  $350^\circ\text{C}$  داشتند. بعدها توانستند به کمک عوامل فعال کننده نظیر کلرید آلومینیوم و مشتقات کلردار، دما را کاهش داده به حدود  $120$  تا  $200^\circ\text{C}$  برسانند. کاتالیزورهای فعلی ایزومری در حضور هیدروژن عبارتند از:

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlCl}_3$  و  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RCl}$

## واکنش‌ها

در فرآیند ایزومری، واکنش‌های اصلی عبارتند از تبدیل نرمال پنتان و نرمال هگزان به ایزومرهای شاخه‌دار. واکنش‌های ایزومری معمولاً با یک رشته واکنش‌های جنبی نظیر کراکینگ و دیسموتاسیون همراهند. معمولاً این واکنش‌ها موجب تولید کربن و مواد قیری می‌شوند که اثر نامطلوبی بر کاتالیزورها دارند. بررسی‌ها نشان داده است که بهترین بازدارنده‌ی واکنش‌های جنبی هیدروژن است. در مورد هیدروژن فشار بهینه‌ای وجود دارد که پایین‌تر از آن میزان کراکینگ زیاد می‌شود و بالاتر از آن سرعت ایزومری کاهش می‌یابد. این فشار با افزایش دما افزایش می‌یابد و به طور مثال در  $100^\circ\text{C}$  حدود  $10$  اتمسفر می‌باشد.

## الف- بررسی ترمودینامیکی

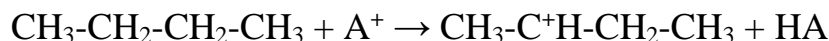
واکنش‌های ایزومری نرمال پنتان و نرمال هگزان اندکی گرمازا می‌باشند. واکنش‌ها تعادلی می‌باشند و افزایش دما اثر نامساعدی بر آن‌ها دارد.

برای به دست آوردن ایزومرهای شاخه‌دار، باید عملیات ایزومری را در دماهای پایین انجام داد.

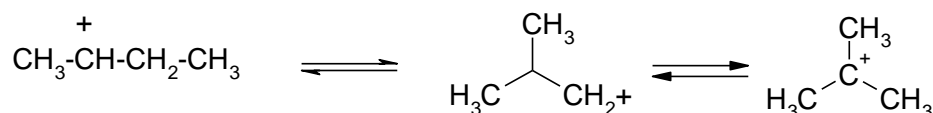
## ب- مکانیسم

در حضور کاتالیزور اسیدی، ایزومری با واسطه‌ی یون کربونیوم صورت می‌گیرد. واکنش طی سه مرحله انجام می‌شود. در مورد بوتان، این مراحل به ترتیب زیر می‌باشند:

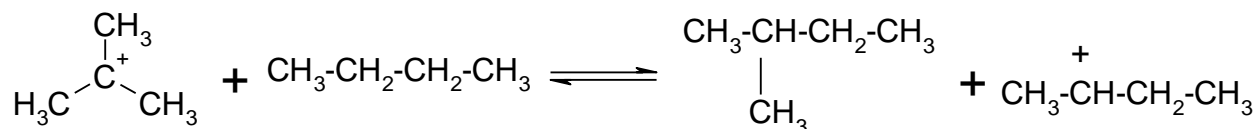
الف) انتقال یک یون هیدرید از هیدروکربن به گیرنده‌ی  $A^+$  و ایجاد یک یون کربونیوم:



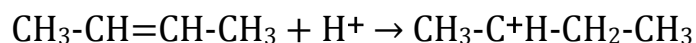
ب) تغییر آرایش یون کربونیوم:



ج) انتقال باریون کربونیوم به یک ملکول دیگر و تشکیل یک کربونیوم جدید:



حضور مقدار کمی آغازگر  $A^+$  در محیط، برای راه‌اندازی واکنش کافی است. بنابراین اگر اندکی اولفین در محیط وجود داشته باشد (به صورت ناخالصی خوراک یا وارد کردن مستقیم و یا در اثر یک کراکینگ ملایم) واکنش شروع می‌شود به این صورت که از افزایش یک پروتون (ناشی از کاتالیزور اسید) به پیوند دوگانه، یون کربونیوم لازم ایجاد می‌شود:



## متغیرهای عملیاتی

دو فرآیند ایزومری، متغیرهای عملیاتی عبارتند از: دما، فشار، سرعت فضایی حجمی و نسبت ملکولی هیدروژن به هیدروکربن.

### الف- دما

افزایش دما باعث کاهش ایزومرهای شاخه‌دار می‌شود. به علاوه در بالاتر از  $400^\circ C$ ، سرعت واکنش جنبی هیدروکراکینگ افزایش یافته، موجب کاهش محصول ایزومری می‌شود. معمولاً ترجیح می‌دهند که واکنش در محدوده‌ی دمایی  $150 - 200^\circ C$  انجام شود.

## ب- فشار

تغییر فشار اثر چندان مهمی بر ایزومری ندارد. در فشار پایین تر از 5 اتمسفر، واکنش جنبی کراکینگ افزایش می یابد و کاتالیزور نیز زودتر فرسوده می شود.

در بعضی مراجع محدوده ی فشار را بین 17 تا 27 اتمسفر اعلام کرده اند.

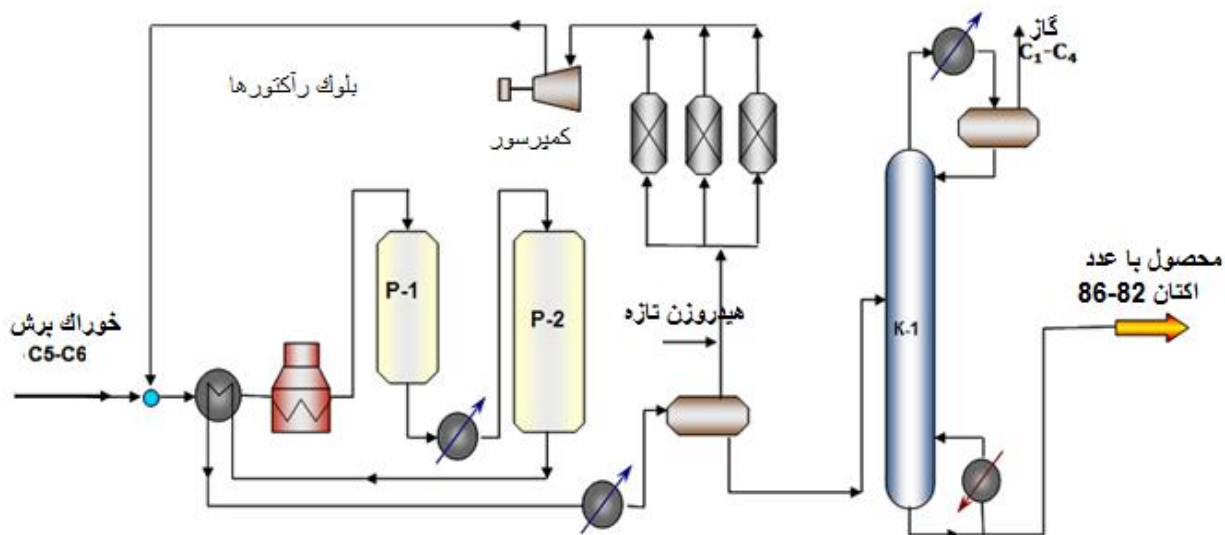
## ج- سرعت فضایی حجمی

افزایش سرعت فضایی حجمی موجب کاهش فرآورده ی ایزوپارافینی می شود. محدوده ی تغییرات سرعت فضایی در بعضی مراجع 2-5 و در برخی دیگر  $1/5 - 2/5$  ارائه شده است.

## د- نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن

وجود هیدروژن از نظر حفظ فعالیت کاتالیزور لازم است. محدوده ی تغییرات نسبی مولی هیدروژن به هیدروکربن  $(\frac{0.5}{1} - \frac{8}{1})$  در نظر گرفته شده است. در نسبت های پایین تر، فعالیت کاتالیزور کاهش می یابد و در نسبت های بالاتر ایزومری کند می شود. به طور کلی شرایط عملیاتی ایزومری بستگی به نوع خوراک و نوع کاتالیزور دارد.

نمونه واحد ایزومریزاسیون در شکل ذیل به نمایش گذاشته شده است



شمای عمومی واحد ایزومریزاسیون

## پیشرفت های واحد ایزومریزاسیون

از بدو احداث اولین واحد ایزومریزاسیون در دنیا، شرکت های طراح به فکر مدرنیزه کردن آن بودند. در این راستا فعالیت هایی در جهت بهبود فرآیند، بهبود کاتالیست و غیره انجام پذیرفت.

### الف) بهبود کاتالیست

واحدهای ایزومریزاسیون به علت نواقصی که کاتالیست های کلردار شده دارند دارای ثبات کاری مناسبی نمی باشند. از جمله این نواقص می توان به:

1- کاتالیست ها دارای حساسیت فوق العاده نسبت به ناخالصی هایی همچون گوگرد، ازت و آب می باشند،

2- به محض ورود ناخالصی های یاد شده در هر زمان، کاتالیست های فوق فعالیت خود را از دست می دهند،

3- عمر استفاده از این کاتالیست ها حد اکثر 5 سال می باشد،

4- برای جبران اتلاف کلر به طور مداوم عامل کلر دار به واحد تزریق می شود، و گازهای اسیدی حاوی کلر در اسکوبر مخصوص خنثی می شوند، اشاره نمود.

بنابراین در حال حاضر استفاده از کاتالیست های سولفات دار شده بر پایه اکسید زیرکونیوم (نسل جدید کاتالیست های) رو به رشد می باشد. علت این امر را می توان در موارد ذیل بیان نمود:

#### 1- کمی مخارج عملیاتی بدلیل:

- احتیاج به تصفیه عمیق خوراک از مواد زائدی چون گوگرد و ازت ندارد (مقدار مقاومت آن را در جداول پیوست مشاهده نمایید)؛

- احتیاج به خشک کردن خوراک ندارد (مقدار مقاومت آن به آب را در جداول پیوست مشاهده نمایید)؛

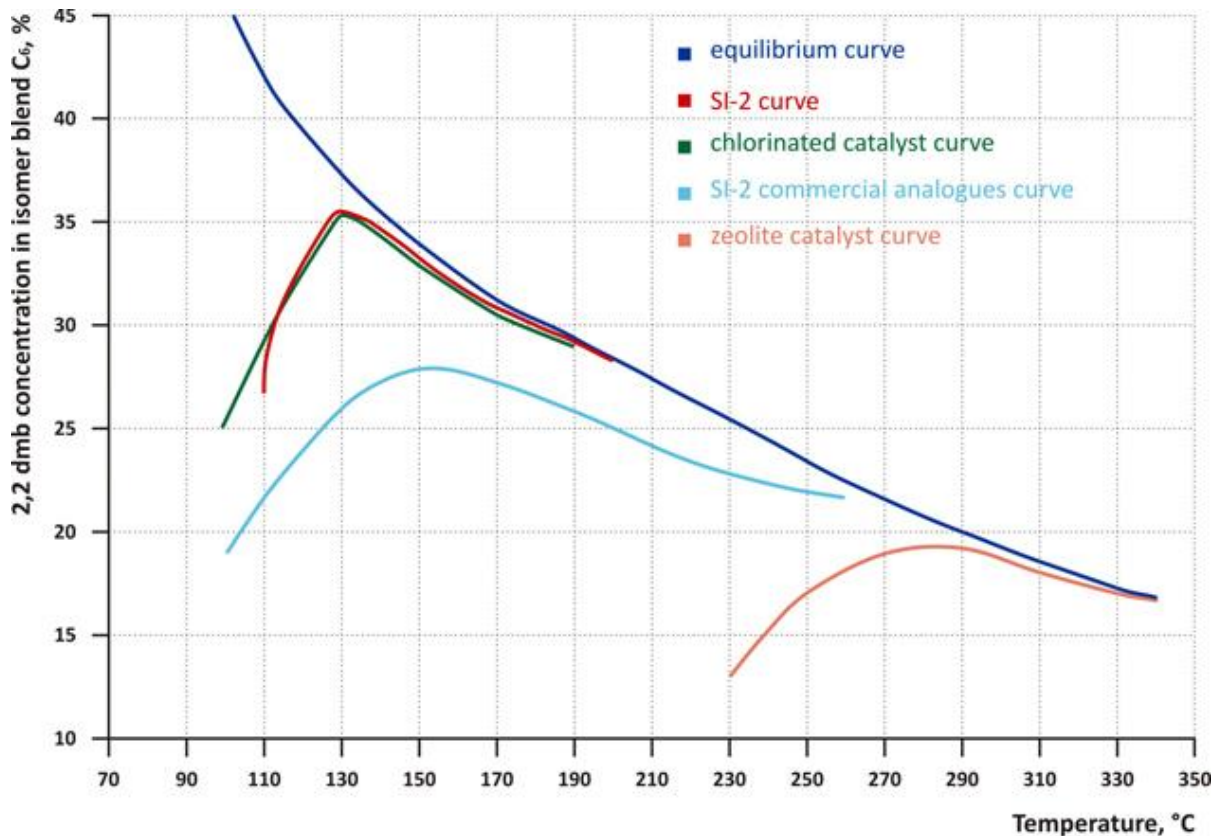
- احتیاج به عامل کلردار کردن ندارد؛

- احتیاج به قسمت خنثی سازی قلیایی ندارد.

2- این کاتالیست های نسبت به سموم مقاوم بوده و می توان آنها را در خود رآکتور احیا نمود.

3- این کاتالیست ها دارای طول عمر 12 سال بوده و دوره رجحیت آنها 60 ماه می باشد.

کاتالیست های ایزومریزاسیون بر پایه اکسید زیرکونیوم سولفات دار شده نه تنها از نظر فعالیت از کاتالیست های کلردار شده کمتر نیستند بلکه همانطور که در بالا ذکر شد دارای مزایایی نیز می باشند. در نمودار ذیل فعالیت این کاتالیست ها (SI-2) با نمونه های قدیمی آن به نمایش گذاشته شده است:



از نظر عملیاتی نیز این پروسه (Isomalk-2)، بهتر از نمونه های غربی آن می باشد. در جدول زیر پارامترهای صنعتی و عملیاتی این کاتالیست ها مقایسه شده است:

No.	Title	Sud-Chemie	Axens Penex,	ParIsom	Isomalk-2
1.	Catalyst type	Pt/zeolite	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cl	Pt/ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub>	Pt/ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub>
2.	Operating temperature, °C	250-280	130-170	140-200	130-170
3.	Pressure, MPa	2,5-3,0	3,0-4,0	2,8-3,5	2,8-3,5
4.	Weight hour space velocity, h <sup>-1</sup>	1,5-2,0	1,0-1,5	2,0-3,5	2,0-3,5
5.	<b>Requirements to contaminants' content in the feed:</b>				
	– water, ppm	up to 100	up to 0,1	up to 3	up to 10
	– sulphur, ppm	up to 20	up to 0,1	up to 1	up to 2
	– nitrogen, ppm	up to 1	up to 0,1	up to 1	1-2
6.	<b>Octane number of isomerizate (RON):</b>				
	– "once-through-run"	78-79	82-84	80-82	82-84
	– with C <sub>6</sub> recycle	–	87-88	84-85	87-88
	– with C <sub>6</sub> and C <sub>5</sub> recycle	–	91-92	89-90	91-92
	– with deisopentanization of feedstock and C <sub>6</sub> recycle	–	89-90	87-88	89-90

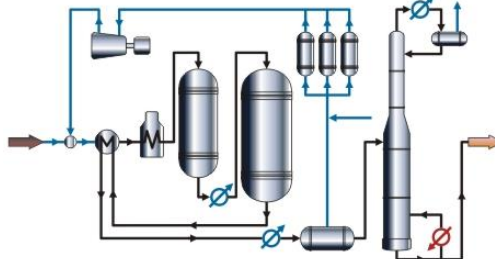
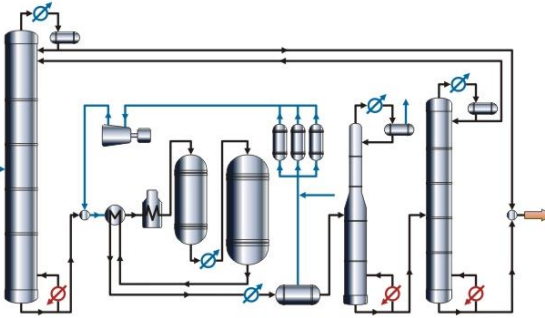
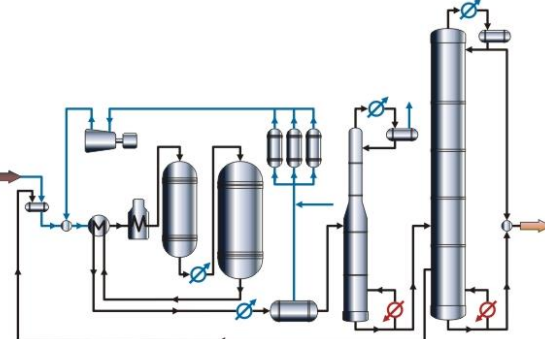
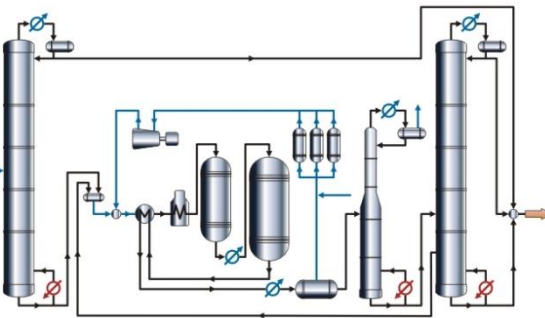
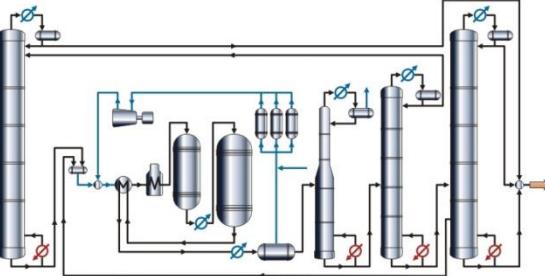
همانطور که در جدول بالا مشاهده می شود این کاتالیست ها در فشار کمتر کار می کنند، از سرعت فضایی حجمی (مقدار خوراک معین که از مقدار معینی کاتالیست در واحد زمان عبور می کند) بیشتری برخوردارند و نسبت به سموم مقاوم تر بوده که این پارامترها از نظر عملیاتی بسیار مهم می باشند. البته نباید فراموش شود که این کاتالیست ها دارای شرایط آماده سازی و بهره برداری متفاوتی می باشند.

#### ب) بهبود فرآیند

از همان سال های نخست تاسیس واحد ایزومریزاسیون شرکت های طراح روند بهبود فرآیند را بررسی و اجرا نمودند.

عمدتا این پروسه دارای 5 نوع طراحی مختلف می باشد که نمودار آنها در جدول ذیل گنجانده شده

است.

No.	Unit	Block-diagram	RON
1	once-through-run		82-84
2	n-C <sub>5</sub> recycle		83-86
3	C <sub>6</sub> recycle		87-88
4	Feed DIP and C <sub>6</sub> recycle		89-90
5	n-C <sub>5</sub> and C <sub>6</sub> recycle		91-92

همان طور که در جدول بالا مشخص است، عدد اکتان محصول به نوع طرح واحد بستگی دارد.