

سرفصل مطالب:

فصل اول: مقدمه

فصل دوم: عملیات فیزیکی و شیمیایی

فصل سوم: آشنایی با کاتالیست

فصل چهارم: فرآورده های اولیه، پایه و میانی

فصل پنجم: فرآورده های نهایی

منابع درس:

۱- کتاب پتروشیمی

نویسنده: حسن دبیری اصفهانی؛ انتشارات جهاد دانشگاهی؛

۲- کتاب فرآیندهای پتروشیمی

نویسنده: آلن چاول، گیلز لغبور؛ ترجمه: دکتر محمد حقیقی، جلد اول؛ انتشارات دانشگاه صنعتی سهند.

فصل اول

مقدمه

صنایع پتروشیمی بخشی از صنایع شیمیایی است که در آنها هیدروکربن های ارزان قیمت مثل هیدروکربن های موجود در نفت خام یا گاز طبیعی به محصولات شیمیایی تبدیل می شوند.

این صنعت از سال ۱۹۲۱۰ با تولید استون به عنوان اولین محصول پتروشیمی از الکل ایزوپروپیل آغاز گردید.

در دهه ۳۰ و ۴۰ میلادی با کشف روش های پلیمریزاسیون و آلکیلاسیون که منجر به تولید انواع پلیمرها گردید، صنعت پتروشیمی به صورت یک صنعت عظیم و کامل در آمده و با سرعت زیادی توسعه پیدا کرد.

از جمله عوامل موثر در رشد سریع صنعت پتروشیمی به موارد زیر می توان اشاره نمود:



- در دسترس بودن و قیمت ارزان نفت خام و گاز طبیعی،
- ابداع روش های نوین همچون کراکینگ، ایزومریزاسیون، تبدیل کاتالیستی و...
- نیاز به مواد شیمیایی که از منابع دیگر مثل زغال سنگ قابل تولید نبودند،
- رشد سریع نیاز به الیاف مصنوعی، پلاستیک ها، کودها.

صنایع پتروشیمی را می توان به پنج دسته اصلی تقسیم بندی نمود:

- واحدهای بالا دستی (**Upstream Units**)
- واحدهای بنیادی (**Basic/Core Units**)
- واحدهای واسطه (**Intermediate Units**)
- واحدهای نهایی (**End Units**)
- واحدهای پایین دستی (**Downstream Units**).

واحدهای بالادستی: واحدهایی که خوراک واحدهای بنیادی را تولید می کنند. در این واحدها هیدروکربن های سبک خطی - حلقوی اشباع و غیر اشباع موجود در نفت خام و یا موجود در گاز طبیعی بصورت مخلوط های چند تایی از سایر هیدروکربن ها جدا شده و به عنوان مواد اولیه برای واحدهای بنیادی فرستاده می شوند
مثال:

- پالایشگاه ها، در پالایشگاه ها، گازهای پالایشگاه (هیدروکربن های سبک خطی - حلقوی اشباع و غیر اشباع) در واحدهای تفکیک گاز جداسازی شده و به عنوان خوراک به پتروشیمی ها فرستاده می شوند،
- واحدهای جداکننده میعانات سبک نفتی از گاز طبیعی.

واحدهای بنیادی: در این واحدها، مواد اولیه به مواد پایه مثل متان، گاز سنتز، اولفین ها، دی اولفین ها، حلقوی ها، کلر و گوگرد تبدیل می شوند
مثال:

- واحدهای کراکینگ، اولفین، آروماتیک، گوگردسازی و غیره

واحدهای واسطه: از نظر خط تولید و بر حسب ضرورت در میان واحدهای بنیادی و نهایی قرار گرفته اند. با توجه به خواص مواد نهایی یک یا چند واحد واسطه در یک خط تولیدی وجود دارد.

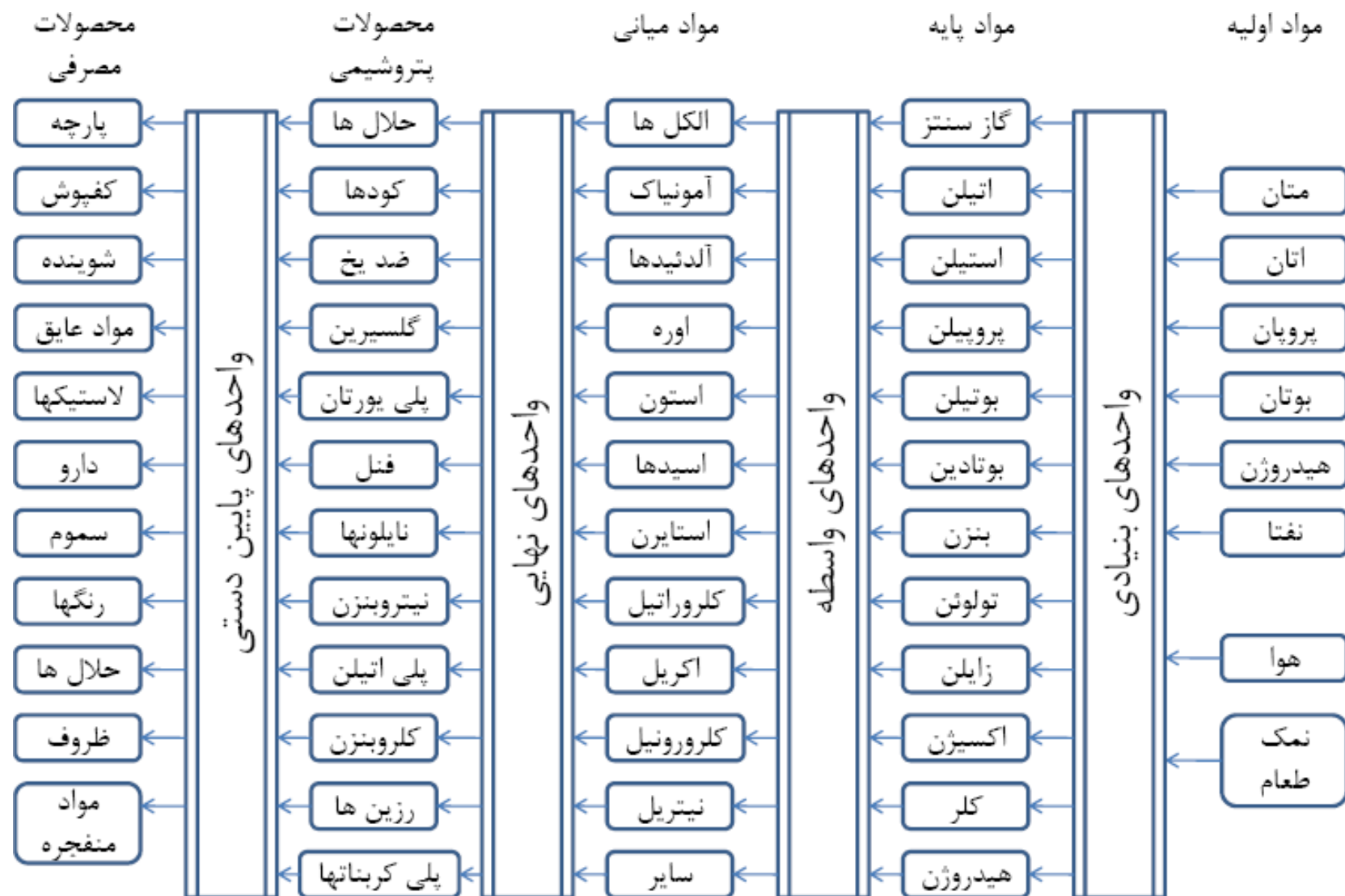
مثال: برای تولید استوفنون (حلال و ماده اولیه صنایع عطر، دارو و رنگ سازی) فقط نیاز به یک واحد واسطه برای تولید اتیل بنزن از اتیلن می باشد. در حالیکه برای تولید پی وی سی (پلی وینیل کلراید) از اتیلن نیاز به دو واحد واسطه یکی جهت تولید دی کلرو اتیلن و دیگری برای ساخت وینیل کلراید نیاز می باشد.

واحدهای نهایی: واحدهایی هستند که در آنها فرآورده های نهایی پتروشیمی تولید و به بازار عرضه می شود.

مثال: واحد تولید تری نیترو تولوئن (TNT)

واحدهای پایین دست: واحدهایی هستند که در آنها فرآورده های نهایی پتروشیمی به محصولات مصرفی تبدیل می شوند.

مثال: واحدهای تولید الیاف مصنوعی، قطعات پلاستیکی، آفت کش ها



تقسیم بندی انواع مجتمع های پتروشیمی بر حسب محصولات

مجتمع های پتروشیمی را می توان بر اساس نوع محصولاتی که در واحدهای بنیادی تولید می شوند، به سه دسته تقسیم بندی نمود:

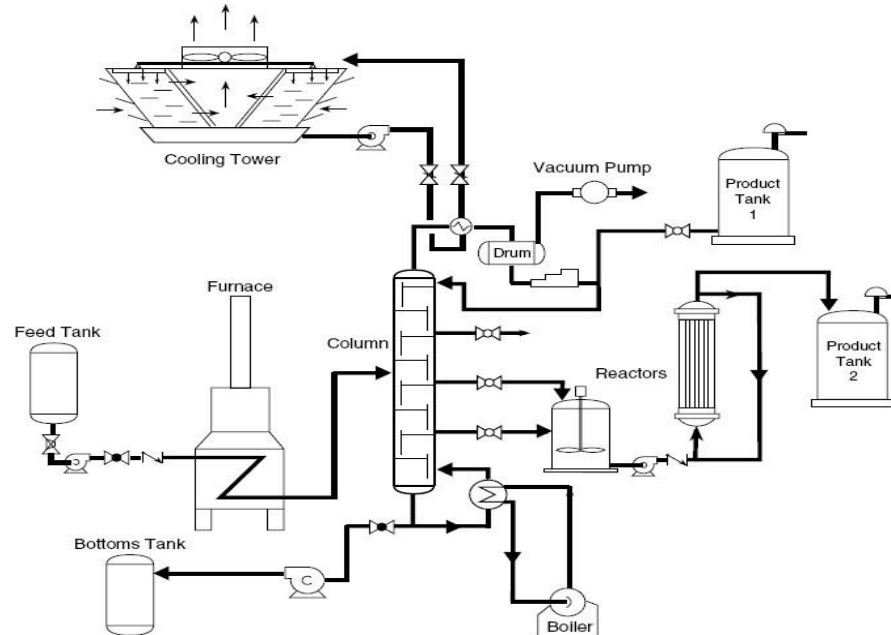
- 1- واحدهایی که بر اساس تبدیل شیمیایی گاز سنتز عمل می کنند. این واحدهای به دلیل تولید کودهای شیمیایی و رزین ها دارای اهمیت زیادی می باشند و واحد اصلی آنها واحد استیم ریفورمینگ می باشد،
- 2- مجتمع هایی که بر اساس ترکیبات اولفینی و دی اولفینی کار می کنند. واحد اصلی آن کراکینگ با بخار می باشد که خوراک شان می تواند هیدروکربن های اتان، پروپان، نفتا و گازوئیل باشد. محصولات این واحدها: اتیلن، پروپیلن، بوتادین و آروماتیک ها است.
- 3- مجتمع هایی که بر اساس ترکیبات آروماتیکی کار می کنند که واحد ریفورمینگ کاتالیستی واحد اصلی آنها محسوب می شود و محصولاتی نظیر بنزن، تولوئن، زایلن و یا اتیل بنزن تولید می کنند.

برای مطالعه فرایندهایی که در صنعت پتروشیمی رخ می دهد ابزارهایی الزماتی است که عبارتند از:

- آشنایی با PFD و P&ID ،
- آشنایی با تجهیزاتی که در این صنایع مورد استفاده قرار می گیرند. نظیر: برج تقطیر، راکتورها، مبدل های حرارتی و غیره،
- آشنایی با واکنش ها و عملیات های شیمیایی که بر روی مواد اعمال می شود. نظیر: کراکینگ، ریفورمینگ، الکلاسیون و غیره،
- آشنایی با عملیاتهای فیزیکی که بر روی مواد اعمال می شوند، نظیر: تقطیر، جذب، استخراج و غیره،
- آشنایی با کاتالیست ها نحوه عملکرد آنها.

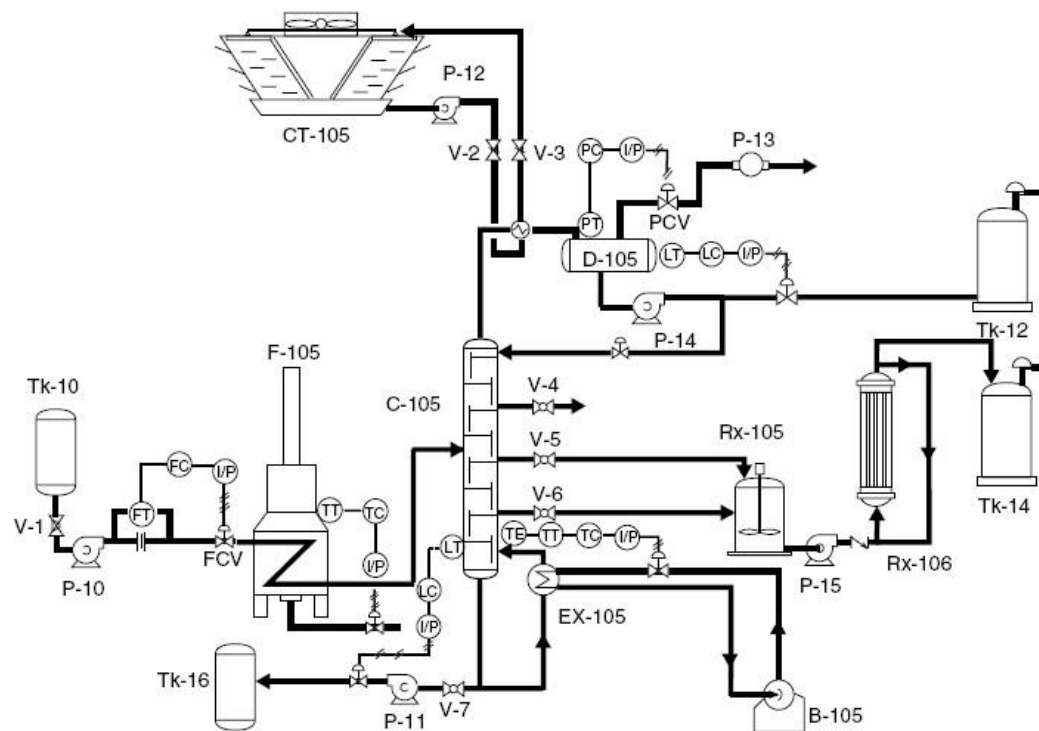
نمودار جریان فرآیند (PFD) Process Flow Diagram

PFD نقشه شماتیکی است که تعریف کلی از سیستم فرایند را توسط نمایش تجهیزات و خطوط اصلی فرایند همراه با مشخصات فرایندی این خطوط ارائه می دهد. این مشخصات عموماً شامل درجه حرارت و فشار کاری، دبی جریان، دانسیته و ویسکوزیته، میزان و یا درصد عناصر مهم در خطوط مختلف می باشد. این نمودارها بیشتر برای نشان دادن شمای کلی فرآیند مورد استفاده قرار می گیرد. بیشتر تکنسین هایی که تازه وارد یک واحد می شوند از این نمودارها استفاده می نمایند ولی به مرور که بر فرآیند تسلط یافتند از P&ID استفاده می کنند.



نمودار تجهیزاتی و لوله کشی فرآیند (P&ID)

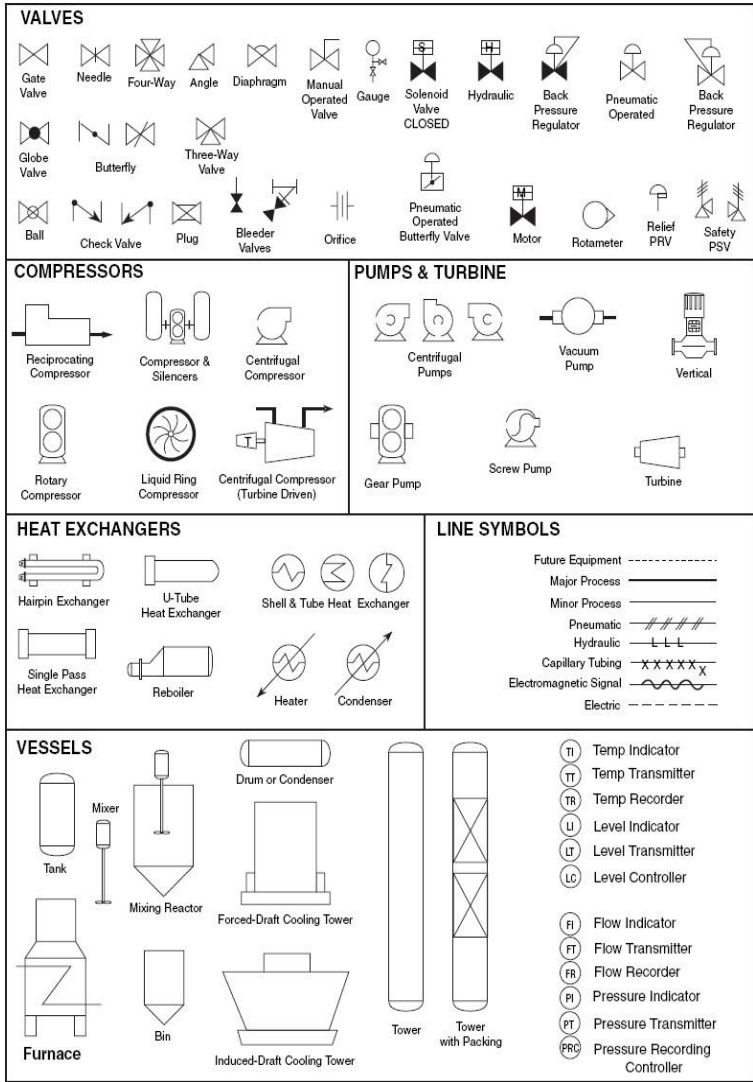
نقشه شماتیکی است که کلیه تجهیزات مکانیکی، خطوط ارتباطی، تجهیزات ابزار دقیق، سیستم های کنترلی در این نقشه به طور شماتیک نشان داده می شود، ولی آن دسته از اقلام لوله کشی که در طراحی چیدمان لوله کشی مورد نیاز است از جمله زانویی ها در نقشه P&ID دیده نمی شوند.



VALVE SYMBOLS	EQUIPMENT CONT.	LINE SYMBOLS																																																
		<p>Future Equipment</p> <p>Major Process</p> <p>Minor Process</p> <p>Pneumatic</p> <p>Hydraulic</p> <p>Capillary Tubing</p> <p>Mechanical Link</p> <p>Electromagnetic, Sonic Optical, Nuclear</p> <p>Electric</p> <p>Connecting Line</p> <p>Non-Connecting Line</p> <p>Non-Connecting Line</p> <p>Jacketed or Double Containment</p> <p>Software or Data Link</p>																																																
EQUIPMENT SYMBOLS		INSTRUMENT SYMBOLS																																																
		<table border="0"> <tr> <td>TI</td><td>Temp. Indicator</td> <td>FI</td><td>Flow Indicator</td> </tr> <tr> <td>TT</td><td>Temp. Transmitter</td> <td>FT</td><td>Flow Transmitter</td> </tr> <tr> <td>TR</td><td>Temp. Recorder</td> <td>FR</td><td>Flow Recorder</td> </tr> <tr> <td>TC</td><td>Temp. Controller</td> <td>FC</td><td>Flow Controller</td> </tr> <tr> <td>LI</td><td>Level Indicator</td> <td>PI</td><td>Pressure Indicator</td> </tr> <tr> <td>LT</td><td>Level Transmitter</td> <td>PT</td><td>Pressure Transmitter</td> </tr> <tr> <td>LR</td><td>Level Recorder</td> <td>PR</td><td>Pressure Recorder</td> </tr> <tr> <td>LC</td><td>Level Controller</td> <td>PC</td><td>Pressure Controller</td> </tr> <tr> <td>FE</td><td>Flow Element</td> <td>TD</td><td>Transducer</td> </tr> <tr> <td>TE</td><td>Temperature Element</td> <td>PIC</td><td>Pressure Indicating Controller</td> </tr> <tr> <td>LG</td><td>Level Gauge</td> <td>PRC</td><td>Pressure Recording Controller</td> </tr> <tr> <td>AT</td><td>Analyzer Transmitter</td> <td>LA</td><td>Level Alarm</td> </tr> </table>	TI	Temp. Indicator	FI	Flow Indicator	TT	Temp. Transmitter	FT	Flow Transmitter	TR	Temp. Recorder	FR	Flow Recorder	TC	Temp. Controller	FC	Flow Controller	LI	Level Indicator	PI	Pressure Indicator	LT	Level Transmitter	PT	Pressure Transmitter	LR	Level Recorder	PR	Pressure Recorder	LC	Level Controller	PC	Pressure Controller	FE	Flow Element	TD	Transducer	TE	Temperature Element	PIC	Pressure Indicating Controller	LG	Level Gauge	PRC	Pressure Recording Controller	AT	Analyzer Transmitter	LA	Level Alarm
TI	Temp. Indicator	FI	Flow Indicator																																															
TT	Temp. Transmitter	FT	Flow Transmitter																																															
TR	Temp. Recorder	FR	Flow Recorder																																															
TC	Temp. Controller	FC	Flow Controller																																															
LI	Level Indicator	PI	Pressure Indicator																																															
LT	Level Transmitter	PT	Pressure Transmitter																																															
LR	Level Recorder	PR	Pressure Recorder																																															
LC	Level Controller	PC	Pressure Controller																																															
FE	Flow Element	TD	Transducer																																															
TE	Temperature Element	PIC	Pressure Indicating Controller																																															
LG	Level Gauge	PRC	Pressure Recording Controller																																															
AT	Analyzer Transmitter	LA	Level Alarm																																															
		<p>APPROVED <i>C. Thomas</i></p> <p>DATE 10-6-99</p> <p>GENERAL LEGEND</p> <p>DISTILLATION UNIT</p> <p>DRAWING NUMBER</p> <p>OO6543</p> <p>REVISION 1 PAGE 1 OF 30</p>																																																
PREFIXES	ABBREVIATIONS																																																	
<p>CW- cooling water</p> <p>MU- makeup</p> <p>FW- feed water</p> <p>SE- sewer</p> <p>RX- reactor</p> <p>UT- utilities</p> <p>CA- chemical addition</p> <p>IA- instrument air</p>	<p>D- drum</p> <p>C- column</p> <p>CT- cooling tower</p> <p>TK-tank</p> <p>F- furnace</p> <p>EX- exchanger</p> <p>P- pump</p> <p>V- valve</p>																																																	

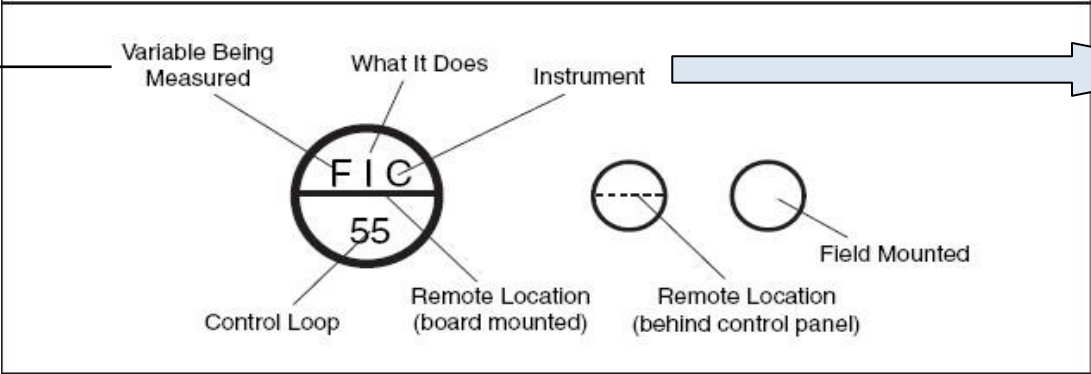
فهرست علائم فرآیند (Process Legend)

برای درک بهتر علائم و شکل های P&ID لازم است تا لیستی از این علائم در اختیار کاربر قرار گیرد



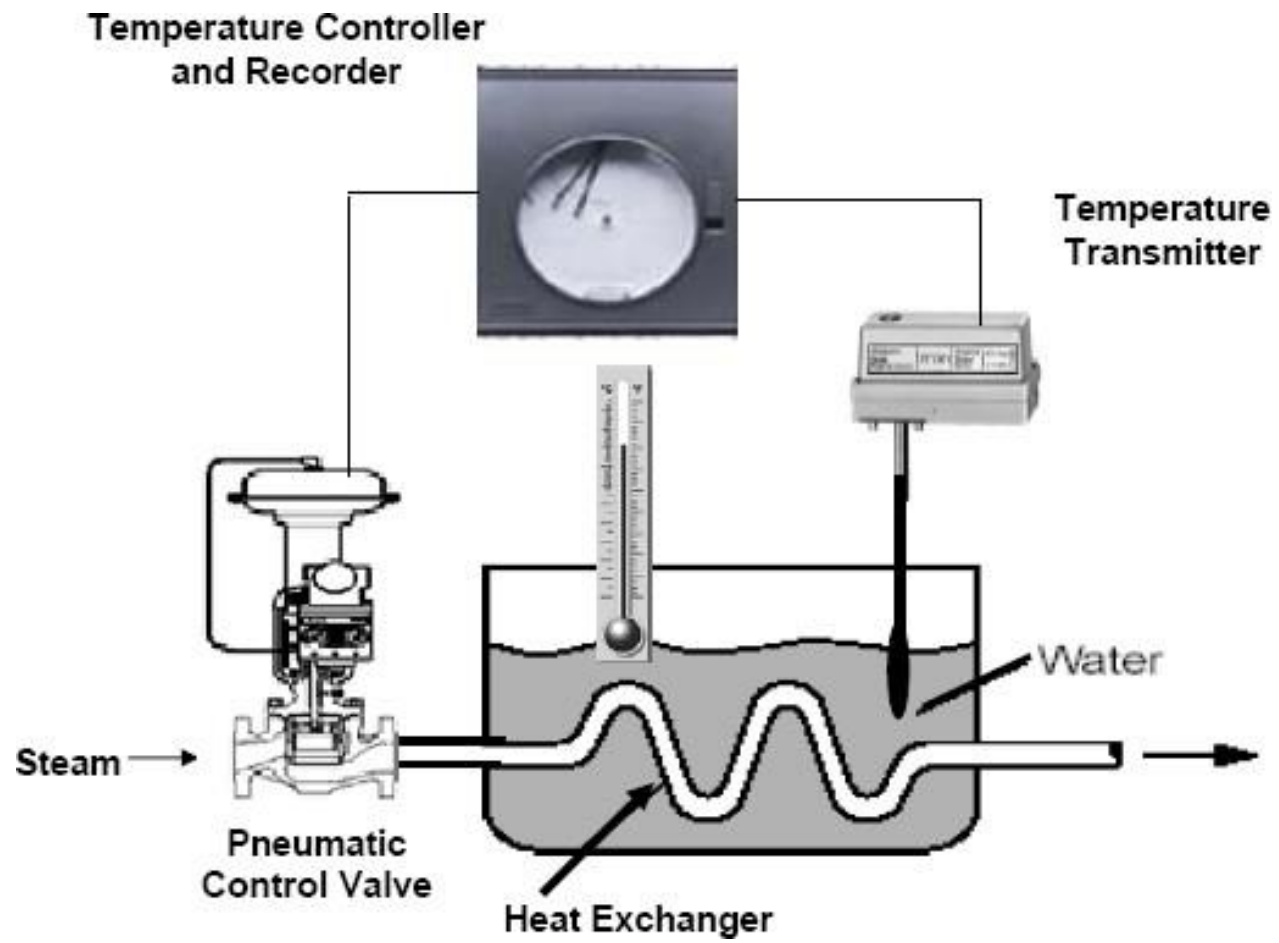
TI	Temp Indicator	FI	Flow Indicator	$\frac{I}{P}$	Transducer
TT	Temp Transmitter	FT	Flow Transmitter	$\frac{PIC}{105}$	Pressure Indicating Controller
TR	Temp Recorder	FR	Flow Recorder	$\frac{PRC}{40}$	Pressure Recording Controller
TC	Temp Controller	FC	Flow Controller	$\frac{LA}{25}$	Level Alarm
LI	Level Indicator	PI	Pressure Indicator	FE	Flow Element
$\frac{LT}{65}$	Level Transmitter	$\frac{PT}{55}$	Pressure Transmitter	TE	Temperature Element
$\frac{LR}{65}$	Level Recorder	$\frac{PR}{55}$	Pressure Recorder	LG	Level Gauge
$\frac{LC}{65}$	Level Controller	$\frac{PC}{55}$	Pressure Controller	AT	Analyzer Transmitter

F: Flow
P: Pressure
L: Level
T: Temperature



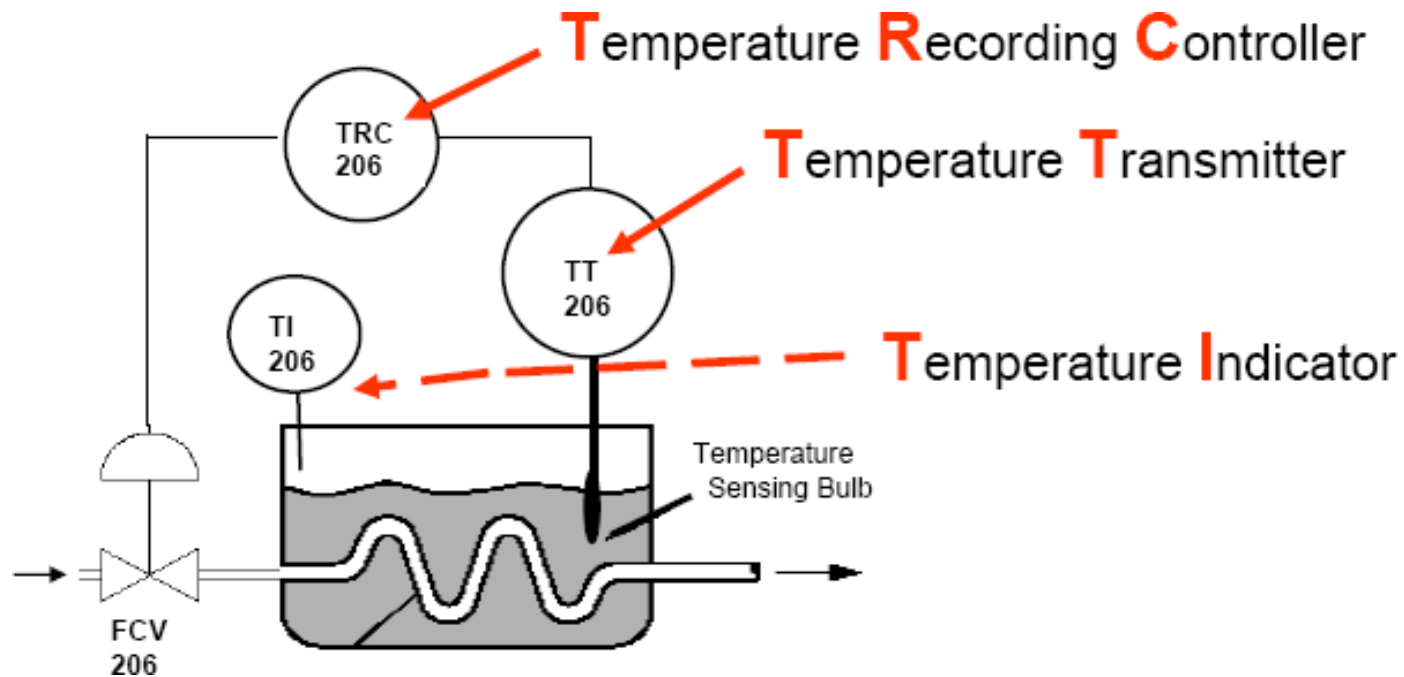
I: Indicator R:
Recorder C:
Controller
T: Transmitter

	<p>اگر وسط علامت دایره خط نداشته باشد: دستگاه اندازه گیری در سایت قرار دارد.</p>
	<p>اگر وسط علامت دایره خط باشد: دستگاه اندازه گیری در محل اتاق کنترل نصب شده است.</p>
	<p>اگر وسط علامت دایره خط چین باشد: دستگاه در دید اپراتور قرار دارد ولی نمی تواند آنها را تغییر دهد.</p>



این سیستم از سه بخش کنترلی: ۱- شیر کنترل، ۲- دستگاه کنترل و ضبط دما و ۳- فرستنده دما تشکیل شده است.

با جاگذاری علائم مخصوص هر کدام از دستگاه ها داریم:



فصل دوم

عملیات فنریکی و شمایی

در صنایع پتروشیمی عملیات های متفاوتی جهت فرآوری مواد اولیه به محصولات استفاده می شوند. این عملیات ها را می توان به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم بندی کرد.

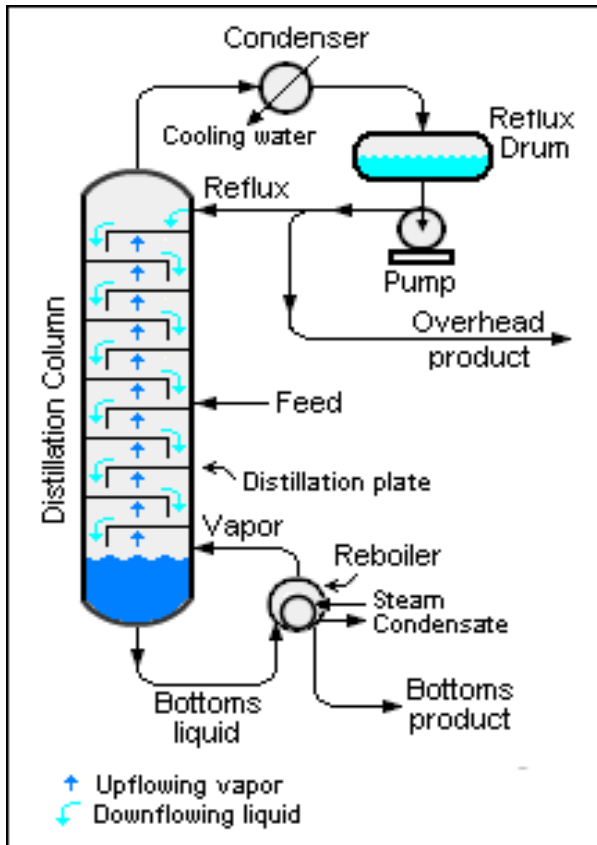
در این بخش به بررسی روش های فیزیکی و شیمیایی مهم و متداول در صنایع پتروشیمی پرداخته می شود.

۱- روش های فیزیکی

مهم ترین روش های فیزیکی که در فرآیندهای پتروشیمی استفاده می شود به شرح زیر است:

1-1- تقطیر (Distillation)

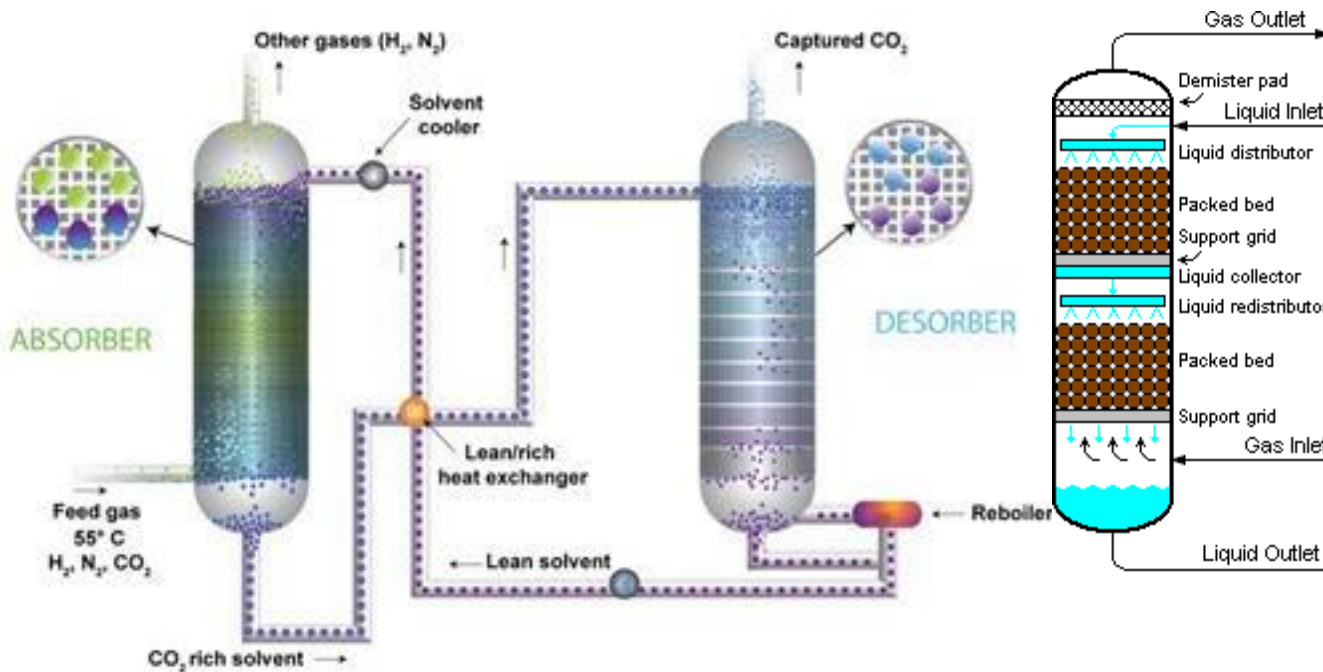
یکی از روش های فیزیکی جداسازی روش تقطیر است. تقطیر به جداسازی مخلوط مایع به کسرهای (جزءهای) مختلف در ترکیب بر اساس تفاوت در ترکیب مایع و بخار حاصل از آن با تبخیر جزئی مایع و پس از آن تراکم بخار انجام می شود، گفته می شود. کسر تقطیر (مقطر) با اجزای نسبتاً فرار (جزء سبک تر) غنی شده و مایع غیر مقطر (باقیمانده تقطیر) در اجزای کم فرار یا غیر فرار (جزء سنگین تر) غنی شده است. اگر یک بخش از مخلوط اولیه تقطیر نشود، بلکه چند جزء با هم تقطیر شود، تقطیر را برش بندی (کسری) می نامند.



2-1- جذب هوشمند (Sorption)

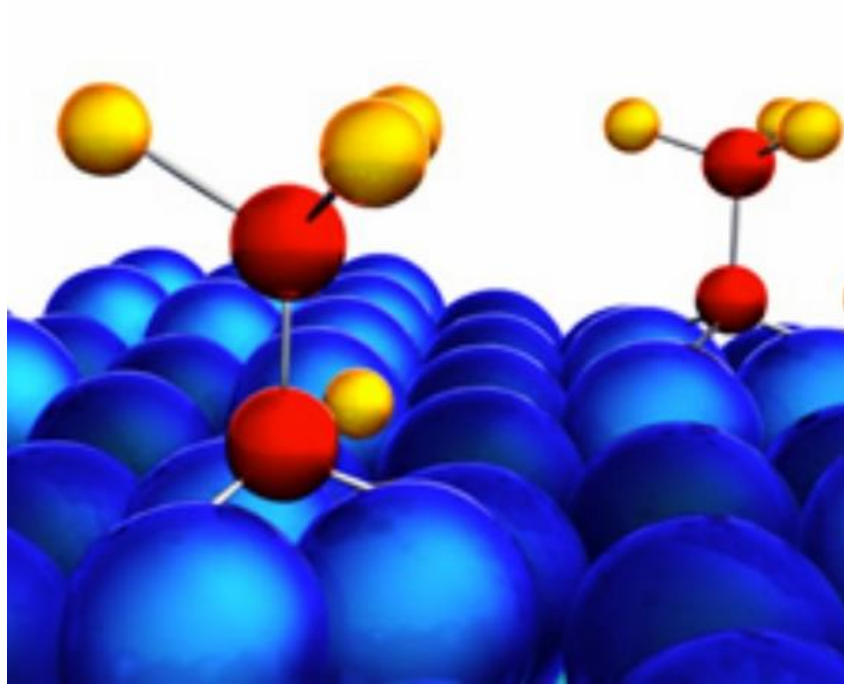
جداسازی سلکتیویته توسط یک جامد یا مایع از درون مواد مختلف (مایعات یا گازها) محیط اطراف، جذب هوشمند نامیده می شود. ماده جذب کننده را ساربت و ماده جذب شونده را ساربات می نامند.

از نظر ماده جذب کننده، ۲ نوع جذب هوشمند وجود دارد. یکی بین جذب توسط کل حجم جاذب مایع و یا گاز (ابسوربت)، و دیگری جذب توسط نفوذ به لایه سطحی جذب کننده جامد (ادسوربت). اگر بین ماده جذب کننده (ساربت) و جذب شونده (ساربات) نوعی پیوند شیمیایی ایجاد شود، جذب



شیمیایی نامیده می شود. در فرآیند ادسورپشن وقتی بخارات توسط ادسوربت جذب می شوند، غالباً تراکم (کندانس) مویینگی ایجاد می شود.

به عکس عمل جذب هوشمند دفع (دسوربشن) می گویند. غالباً راحت ترین راه برای دسورپشن، عریان سازی (Stripping) می باشد.



1-3- عریان سازی (Stripping)

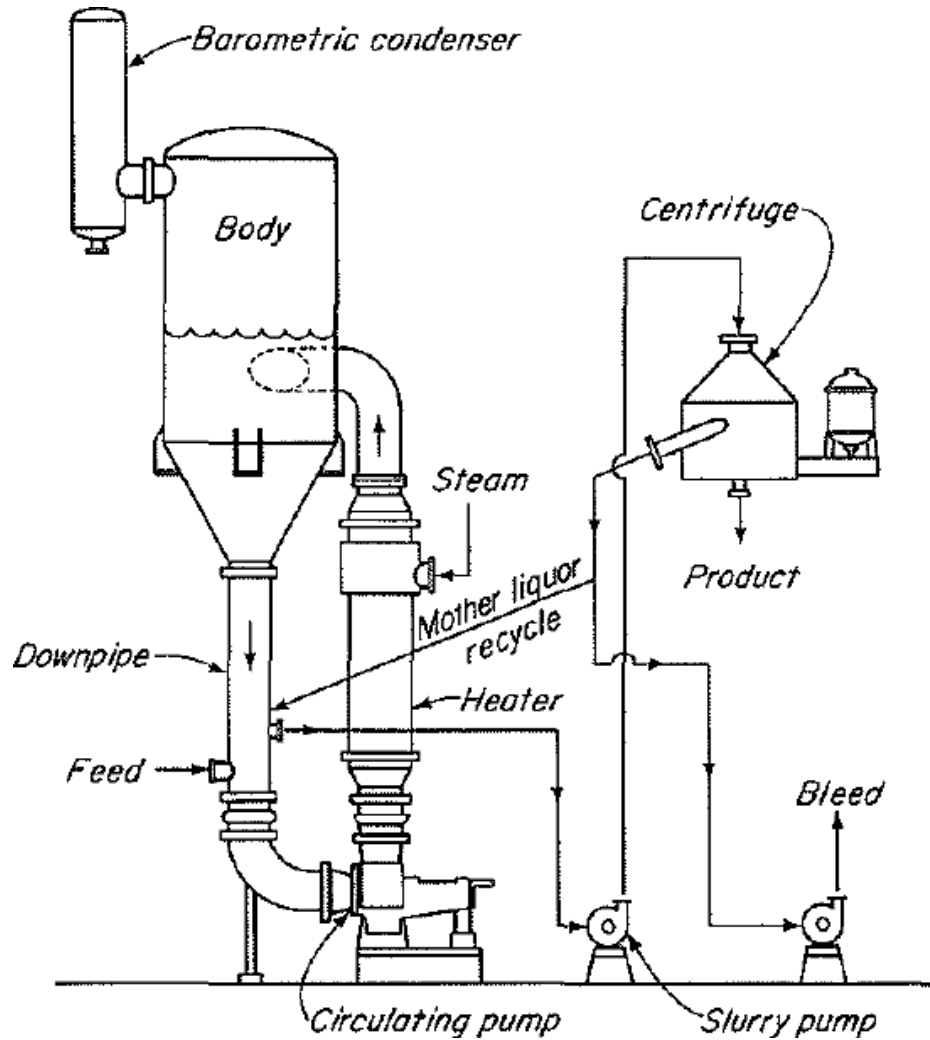
جداسازی یک ماده از مخلوطی از مواد به کمک بخار آب در برجی مانند برج تقطیر را عریان سازی می گویند. معمولاً عریان سازی به منظور بازیابی حلال مصرف شده در فرآیند جذب استفاده می شود از این جهت برخلاف فرآیند جذب کاهش فشار باعث تسریع این عملیات می شود.

1-4- استخراج (Extraction)

جداسازی یک ماده از مخلوطی از مواد به کمک یک حلال را استخراج می نامند. مخلوط دو یا چند جامد یا مخلوط یک مایع و جامد و یا مخلوط دو یا چند مایع باشد. جداسازی مایع از جامد را اصطلاحاً لیچینگ (Leaching) گویند

5-1- تبلور یا کریستالیزاسیون (Cristalization)

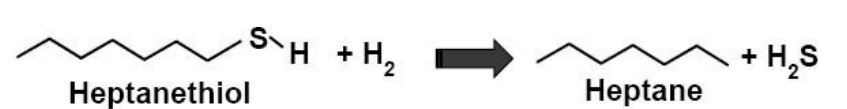
ایجاد بلور (کریستال) ماده ای در مخلوطی از مواد که می تواند هم به منظور تخلیص و هم برای جداسازی به کار رود، را تبلور (کریستالیزاسیون) می گویند. برای تولید کریستال اغلب محلول اشباع شده از جسم مورد نظر تهیه می شود و سپس تحت شرایط خاصی بلور جسم مورد نظر تولید می شود. محلول اولیه اشباع شده "محلول مادر" و مخلوط دوفازی محلول مادر و بلورها، قبل از صاف کردن "ماگما" گفته می شود. بسته به نوع محصول شرایط مختلفی برای بلورها در نظر گرفته می شوند ولی معمولاً محصول مطلوب به صورت بلورهایی با اندازه یکنواخت و بدون چسبندگی و مقاوم مورد نظر است.



1- روش های شیمیایی

1-2- گوگردزدایی (Desulfurization)

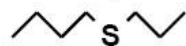
جداسازی گوگرد از هیدروکربن های گوگرددار را گوگردزدایی می نامند. اگر گوگردزدایی تحت فشار جزئی هیدروژن انجام پذیرد به این فرایند



Thiophene



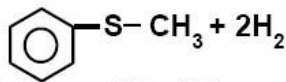
Butadiene



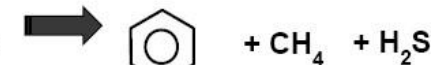
Butylpropyl Sulfide



Butane Propane



Methylphenyl Sulfide



Benzene Methane

گوگردزدایی هیدروژنی (Hydrodesulfurization HDS) گفته می شود. یکی از محصولات اصلی این فرآیند سولفید هیدروژن (H_2S) است. که با استفاده از روش

های شیمیایی و فیزیکی از محصولات دیگر جدا می شود.

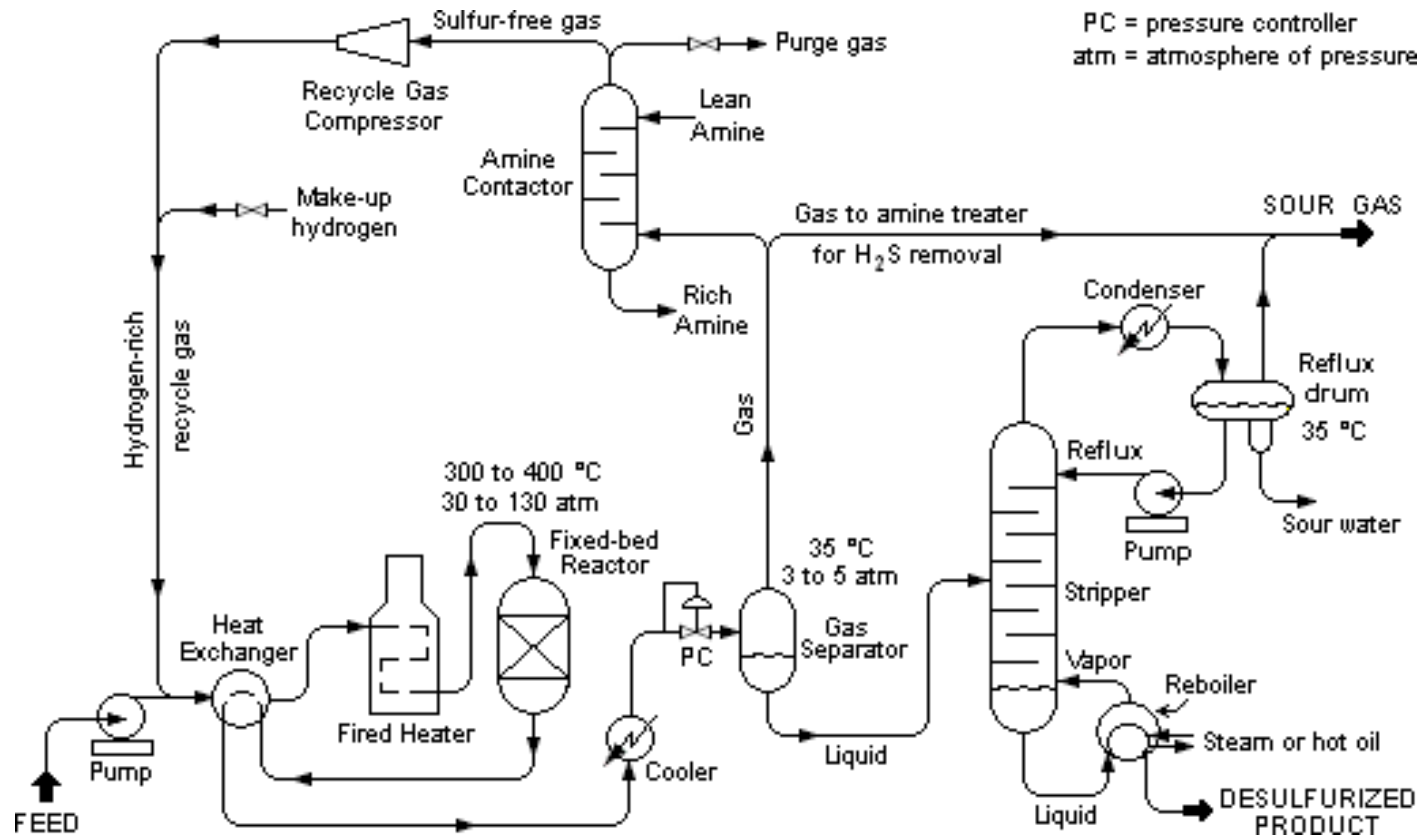
دلایل جداسازی گوگرد:

1- جلوگیری از مسمومیت کاتالیست ها،

2- جلوگیری از نشردی و تری اکسید گوگرد.

معمولا گوگردزدایی در اینتروال دمایی 250 الی 450 درجه سانتیگراد و فشار 2.5 الی 5 مگاپاسکال انجام می پذیرد.

کاتالیست هایی که عمدتاً برای فرآیند گوگرد زدایی استفاده می شود عبارتند از: دی سولفید روتنیوم، دی سولفید مولیبدن و ترکیبات دوتایی (پروموت شده) کبالت و مولیبدن. این کاتالیست ها معمولاً بر روی پایه گاما آلومینا استفاده می شود.

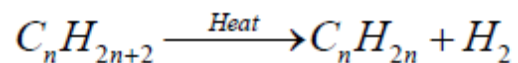


2-2- کراکینگ (Cracking)

کراکینگ یکی از فرآیندهایی است که در صنایع پتروشیمی و پالایش برای شکستن هیدروکربن های سنگین و در نتیجه تبدیل آنها به هیدروکربن های سبک بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. کراکینگ هم در فاز بخار و هم در فاز مایع - بخار صورت می گیرد. متداول ترین انواع کراکینگ به شرح زیر است:

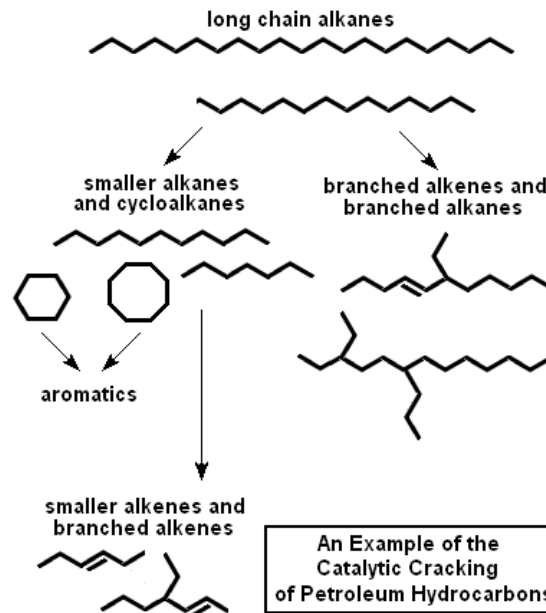
2-2-1- کراکینگ گرمایی یا پیرولیز (Thermal Cracking or Pyrolysis)

در صورتیکه کراکینگ فقط در اثر گرما صورت پذیرد به آن کراکینگ گرمایی می گویند که معمولا در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی گراد سبب بوجود آمدن اولفین های خطی می شود:



2-2-2- کراکینگ کاتالیستی (Catalytic Cracking)

هرگاه عمل شکستن مولکول های سنگین هیدروکربن ها به مولکول های کوچکتر در حضور کاتالیزور انجام شود آن را کراکینگ کاتالیستی گویند. معروف ترین فرآیند کراکینگ کاتالیستی را فرآیند کراکینگ کاتالیستی بستر سیال (Fluid Catalytic Cracking) می نامند که در آن از کاتالیست های زئولیتی که در یک بستر سیال شناورند، استفاده می شود.

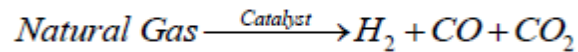


3-2-2- کراکینگ گرمایی در حضور بخار (Steam diluted thermal cracking)

در این فرآیند بخار آب وارد واکنش نمی شود و در جریان فرایند به عنوان رقیق کننده خوراک و در جهت بالا بردن کیفیت محصولات بکار می رود. از جمله این واکنش ها کراکینگ گازوئیل و تولید اتیلن و سایر اولفین ها را می توان مثال زد.

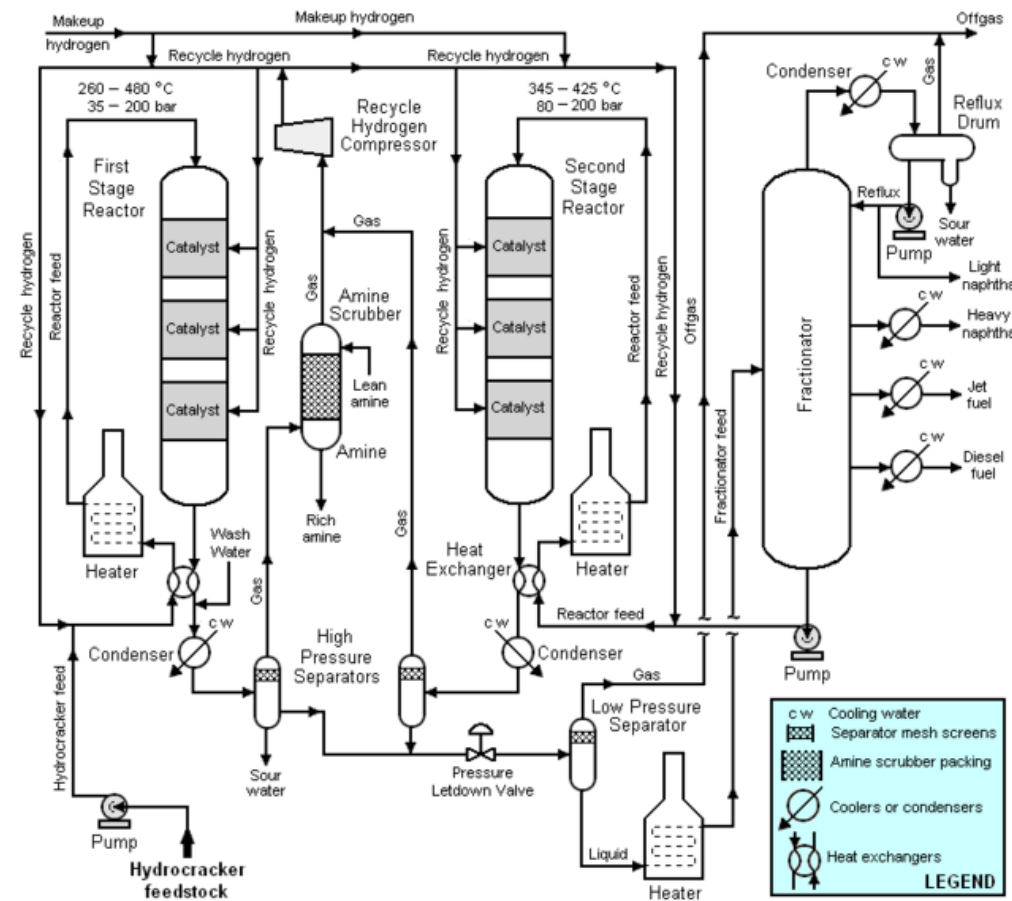
4-2-2- کراکینگ با بخار (Steam Cracking)

زمانیکه کراکینگ در حضور بخار آب بعنوان یکی از ترکیب شوندگان صورت گیرد آنرا کراکینگ با بخار آب گویند.



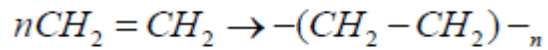
5-2-2- کراکینگ با هیدروژن (Hydrocracking)

کراکینگ هیدروکربن ها در حضور هیدروژن و در سطح کاتالیزورها و در فشار بالا را کراکینگ با هیدروژن می نامند. محصولات این فرآیند اغلب ترکیبات اشباع یا آروماتیکی هستند و معمولاً اولفین ها از این روش تولید نمی شوند.



2-3- پلیمریزاسیون (Polymerization)

یک واکنش شیمیایی است که طی آن هیدروکربن های ساده و کوچک غیر اشباع (منومر) بهم متصل شده و تولید یک ماکرومولکول (پلی مر) می کنند.



2-4- هیدروژناسیون (Hydrogenation)

واکنش اضافه شدن هیدروژن به هیدروکربن ها را هیدروژناسیون (هیدروژن دار کردن) می گویند. این واکنش ها به دو صورت انجام می شود:
هیدروژناسیون دارای ۲ نوع می باشد:

۱- هیدروژناسیون افزایشی

۲- هیدروژنولیز

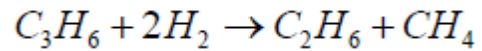
1-4-2-2- هیدروژناسیون افزایشی (Additional Hydrogenation)

ممکن است هیدروژناسیون به صورت اضافه شدن مستقیم هیدروژن به یک اتصال دوگانه موجود در هیدروکربن های غیر اشباع و تولید یک محصول اشباع باشد که در آن صورت آن را هیدروژناسیون افزایشی می گویند.

مثال: هیدروژن دار کردن بنزن و تولید سیکلوهگزان

2-4-2-2- هیدروژنولیز (Hydrogenolysis)

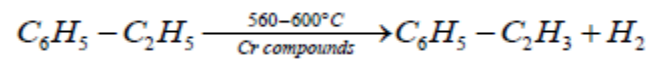
اگر هیدروژناسیون همراه با شکسته شدن ترکیب باشد به آن هیدروژنولیز می گویند.



5-2- هیدروژن زدایی (Dehydrogenation)

حذف هیدروژن از هیدروکربن ها را هیدروژن زدایی می نامند. این فرآیند معمولاً در دمای بالا و حضور کاتالیست انجام می گیرد.

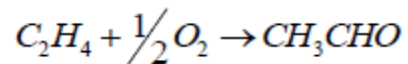
مثال: تهیه استایرن از اتیل بنزن



6-2- اکسیداسیون (Oxidation)

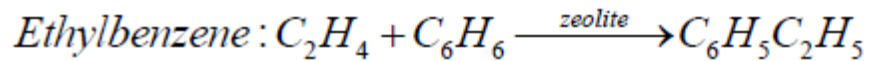
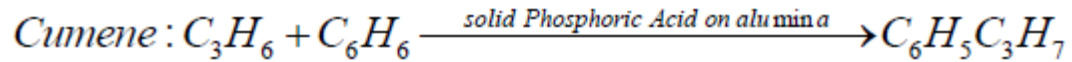
واکنشی که در آن اکسیژن با هیدروکربن ها واکنش می دهد. اکسیداسیون می تواند توسط اکسیژن خالص، هوا و یا ترکیبات اکسیژن داری که می توانند اکسیژن آزاد کنند، صورت گیرد.

مثال: اکسیداسیون اتیلن به فرمالدهید



2-7- الکیلاسیون (Alkylation)

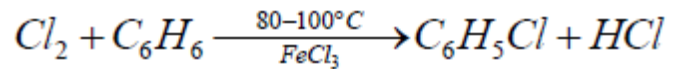
اضافه کردن یک رادیکال آلکیل (C_nH_{2n+1}) به یک هیدروکربن را الکیلاسیون می نامند. الکیلاسیون از اولین فرآیندهای شیمیایی بود که در آلمان برای تولید مواد واسطه رنگ ها مثل دی متیل اتیلن به کار رفت. برای الکیلاسیون می توان از اولفین ها، الکل ها و آلکیل هالیدها استفاده کرد. تولید کومن و اتیل بنزن که هر دو از مهمترین مواد واسطه پتروشیمی می باشند، از طریق الکیلاسیون انجام می شود. الکیلاسیون معمولا در دمای 250 الی 400 درجه سانتی گراد و بر سطح کاتالیست های اسیدی انجام می گیرد.



2-8- کلراسیون (Chlorination)

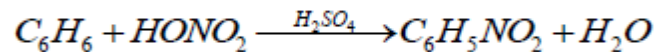
ترکیب کلر با هیدروکربن ها را کلراسیون می نامند. کلراسیون می تواند در حضور یا عدم حضور کاتالیزور انجام شود.

مثال: تولید کلربنزن



2-9- نیتراسیون (Nitration)

افزایش گروه نیترو ($-NO_2$) به هیدروکربن نیتراسیون نامیده می شود. برای نیتراسیون از اسید نیتریک و یا مخلوطی از این اسید و اسید دیگری مثل اسید سولفوریک استفاده می شود. نیتراسیون ترکیبات آروماتیک توسط مخلوطی از اسید نیتریک و اسید سولفوریک در دمایی بین صفر تا 120 درجه سانتی گراد صورت می گیرد.



10-2- ریفورمینگ (Reforming)

این فرآیند معمولاً در پالایشگاه‌ها برای تولید سوخت با عدد اکتان بالاتر استفاده می‌شود. در این فرآیند تعداد اتم‌های کربن در خوراک و محصول یکسان بوده ولی تعداد اتم‌های هیدروژن تغییر می‌کند.

فرآورده‌ی اصلی رفرمینگ بنزینی است با عدد اکتان بالا که با سایر بنزین‌های پالایشگاهی مخلوط می‌شود و نقطه‌ی جوش نهایی این فرآورده 10 تا 3 °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.

ریفورمینگ مانند کراکینگ ممکن است حرارتی یا کاتالیستی باشد. کاتالیست‌های این فرآیند معمولاً دو عاملی و عموماً پلاتین یا پلاتین/رنیوم بر پایه آلومینا می‌باشند.

11-2- ایزومریزاسیون (Isomerization)

این فرآیند برای تولید ایزومرهای مختلف هیدروکربن‌ها جهت بالا بردن عدد اکتان بنزین بکار می‌رود. نرمال پارافین‌ها به ایزومرهای شاخه‌دارشان تبدیل می‌شوند

فصل سوم

آشنایی با کاتالست

1- کاتالیست

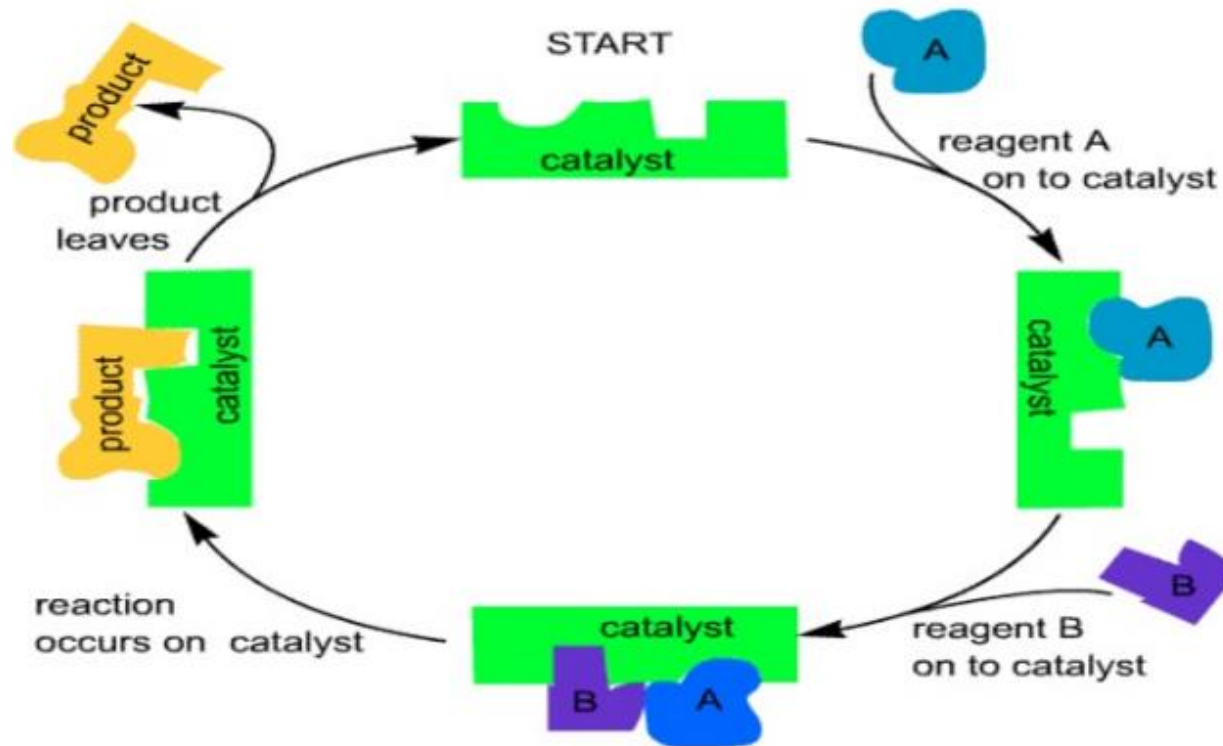
کاتالیست ها و کاتالیز:

در ساده ترین اصطلاح کاتالیست ماده ای است که سرعت و انتخاب واکنش شیمیایی را افزایش می دهد و در این فرآیند به صورت چرخشی بازسازی می شود.

کاتالیز ناهمگن فرایندی است که به موجب آن واکنش دهنده ها بر روی سطح یک کاتالیزور جامد جذب می شوند ، با اثر متقابل شیمیایی با سطح کاتالیزور فعال می شوند و به سرعت و به صورت انتخابی به محصولات جذب شده تبدیل می شوند ، که از سطح کاتالیزور دفع می شوند.

کاتالیست (کاتالیزور) به ماده یا مخلوطی از مواد گفته می شود که با ایجاد یک مسیر واکنش سریع تر و بدون تغییر عوامل ترمودینامیکی، سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می دهد. به طور کلی، کاتالیست در پایان روند کاتالیستی بدون تغییر باقی می ماند.

Catalyst Cycle



کاتالیست ماده ای است که سرعت واکنش را که در آن یک سیستم شیمیایی که به تعادل نزدیک می شود، افزایش می دهد، بدون اینکه به میزان قابل توجهی در فرآیند مصرف شود.

کاتالیست فقط بر سینتیک سرعت واکنش، تأثیر می گذارد.

نه ترمودینامیک واکنش را تغییر می دهد و نه ترکیب تعادلی.

ترمودینامیک **هیچ چیز** در مورد سرعت واکنش نمی گوید!

ترمودینامیک: آیا واکنش اتفاق می دهد؟

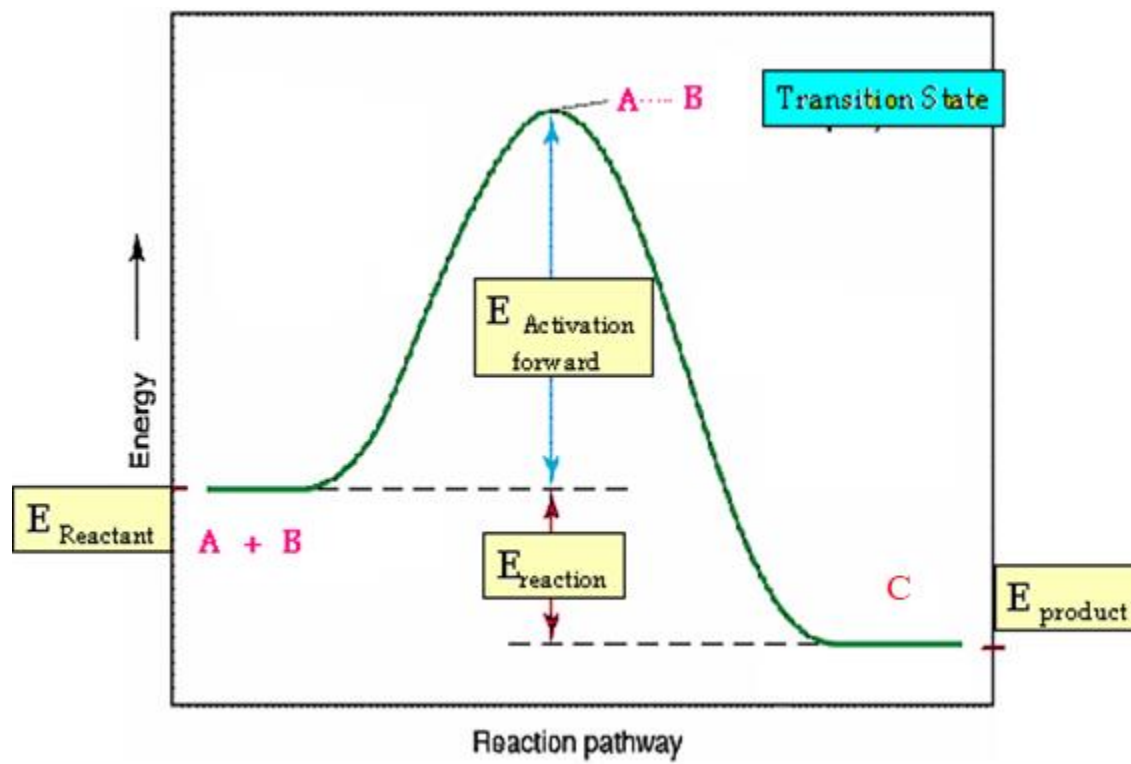
سینتیک: اگر چنین است، با چه سرعتی؟

یک واکنش ممکن است دارای ΔG منفی بزرگی باشد، اما سرعت آن چنان کند است که هیچ نشانه ای از وقوع آن وجود ندارد.

تبدیل گرافیت به الماس یک فرآیند ترمودینامیکی است ($\Delta G > 0$).



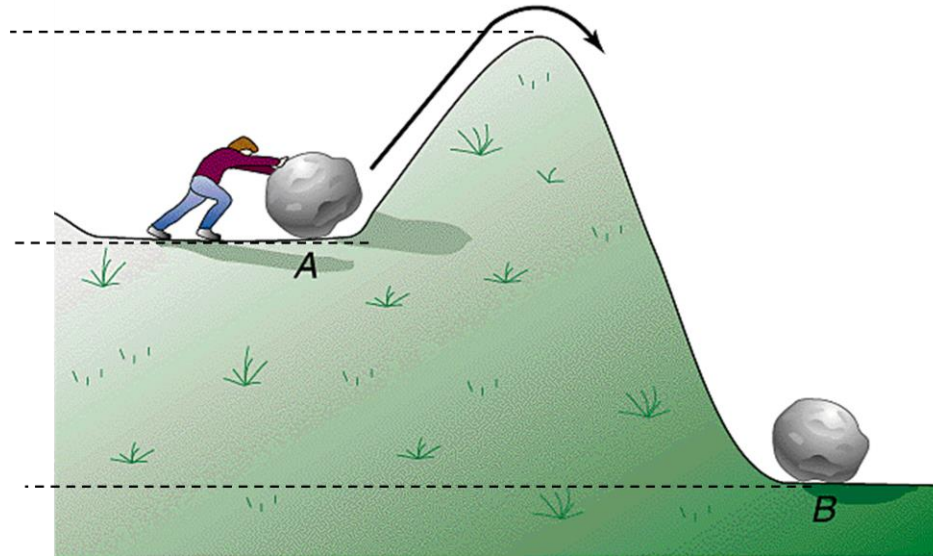
اما سینتیک این واکنش را تقریباً غیرممکن می داند
(نیاز به فشار و درجه حرارت بسیار بالا برای مدت زمان طولانی دارد)



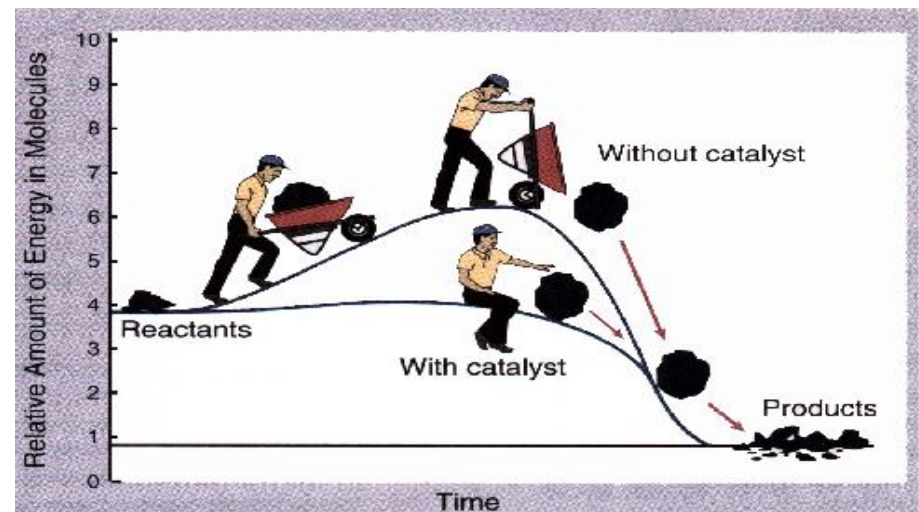
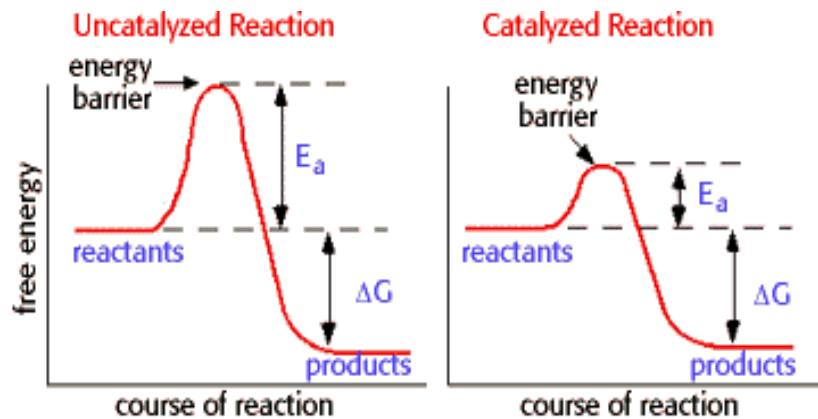
مسیر واکنش برای تبدیل ماده 2 A و B به محصول C

انرژی فعال سازی:

انرژی مورد نیاز برای غلبه بر سد واکنش است. معمولاً نماد E_a داده می شود
انرژی فعال سازی (E_a) تعیین می کند که یک واکنش با چه سرعتی اتفاق می افتد، هر چه سد فعال سازی بالاتر باشد،
سرعت واکنش کندتر است. هر چه سد فعال سازی کمتر باشد، واکنش سریعتر خواهد بود



کاتالیست انرژی فعال سازی را برای واکنش های رفت و برگشتی (تعادلی) کاهش می دهد.



این بدان معنی است که کاتالیست با کاهش انرژی فعال سازی، خود مسیر واکنش را تغییر می دهد. در نتیجه واکنش در حضور کاتالیست سریع تر (و با صرفه تر) انجام می پذیرد.

خواص و مشخصات تعیین کننده در انتخاب یک کاتالیست

1- فعالیت (Activity):

کاتالیست به صورت های گوناگون، از جمله میزان مول های محصولات تولید شده به ازای حجم کاتالیست در واحد زمان، یا مول واکنشگرهای تبدیلی به ازای مول واکنشگرهای ورودی قابل تعریف است. فعالیت بالاتر کاتالیست سبب افزایش مقدار تولید محصولات (Productivity)، کاهش حجم رآکتور و شرایط معتدل تر و ملایم تر واکنش می شود.

2- گزینش پذیری (Selectivity):

به صورت مول محصول مطلوب به ازای مول واکنشگرهای تبدیل شده بیان می شود. مقادیر بالاتر گزینش پذیری سبب کاهش هزینه های مربوط به جداسازی و خالص سازی محصول می شود.

3- عمر کاتالیست (Life Time):

به صورت سال های استفاده کاتالیست، قبل از انقضای آن و یا مقدار مواد شیمیایی تولید شده به ازای مقدار کاتالیست تعریف می شود. عمر بالاتر کاتالیست سبب کاهش هزینه های کاتالیزگری و کاهش هزینه های مربوط به زمان های از دست رفته، به جهت تعویض کاتالیست می شود.

4- بازیابی (احیای) آسان کاتالیست های مستعمل:

بازیابی راحت تر کاتالیست های مستعمل، سبب افزایش عمر و کاهش مشکلات مربوط به مصرف آنها می شود.

5- سمی بودن:

میزان سمی بودن پایین، سبب سهولت در حمل و نقل و امحاء کاتالیست های مستعمل می شود

6- قیمت:

قیمت پایین تر کاتالیست سبب کاهش هزینه های مربوط به استفاده مجدد از کاتالیست و کاهش هزینه تمام شده محصول می شود.

تقسیم بندی کاتالیزگری و کاتالیست ها

کاتالیزگری صنعتی، از لحاظ فازی به دو دسته کاتالیزگری همگن و غیرهمگن تقسیم می شود.

در کاتالیزگری همگن، واکنشگرها، محصولات و کاتالیست در یک فاز مشابه هستند. این فاز معمولا مایع است. کاتالیست ها معمولا اسیدها و بازهای محلول و ترکیبات آلی فلزی اند. معمولا کاتالیست در یک حلال، حل شده است که این حلال می تواند واکنش دهنده یا خود محصول باشد.

از جمله مزایای کاتالیزگری همگن می توان به استفاده تقریبی از همه مولکول های کاتالیست در عملیات کاتالیستی، گزینش پذیری بالاتر به دست آمده در تعدادی از واکنش ها، به خصوص در سنتز ترکیبات فعال نوری و کنترل آسان تر دما برای واکنش های به شدت گرمازا اشاره کرد.

از جمله معایب آن نیز می توان به روش های گران جداسازی و بازیابی کاتالیست، مشکلات مربوط به خوردگی (هنگامی که کاتالیست ها با حلال های اسیدی به کار برده می شوند)، هزینه زیاد تصفیه فاضلاب های سمی به دست آمده بعد از جداسازی کاتالیست و بازیابی آن، امکان آلودگی محیط زیست به وسیله کاتالیست، و وجود محدودیت های مربوط به انتقال جرم گاز - مایع، در حالتی که یکی از واکنشگرها گاز (اکسیژن، هیدروژن) باشد، اشاره کرد.

در کاتالیزگری ناهمگن، کاتالیست، واکنشگرها و محصولات در فازهای مختلف اند، که معمولاً کاتالیست جامد است و محصولات به صورت گاز یا مایع یا مخلوط گاز و مایع، هستند. کاتالیست ها می توانند هم به صورت جامدات غیرآلی، مانند اکسیدهای فلزی، سولفیدها و کلریدها و یا به صورت جامدات آلی، مانند پلیمرهای اصلاح شده باشند. کاتالیست های ناهمگن به صورت های گوناگونی می توانند مورد استفاده قرار گیرند که به شرح زیر است:

- به صورت پودر، در رآکتورهای دوغابی و در حضور یک فاز مایع.

- به صورت قرص، در حضور یک فاز مایع در رآکتورهای قطره ای.

- به صورت قرص، در حضور واکنشگرهای گازی در رآکتورهای بستر ثابت.

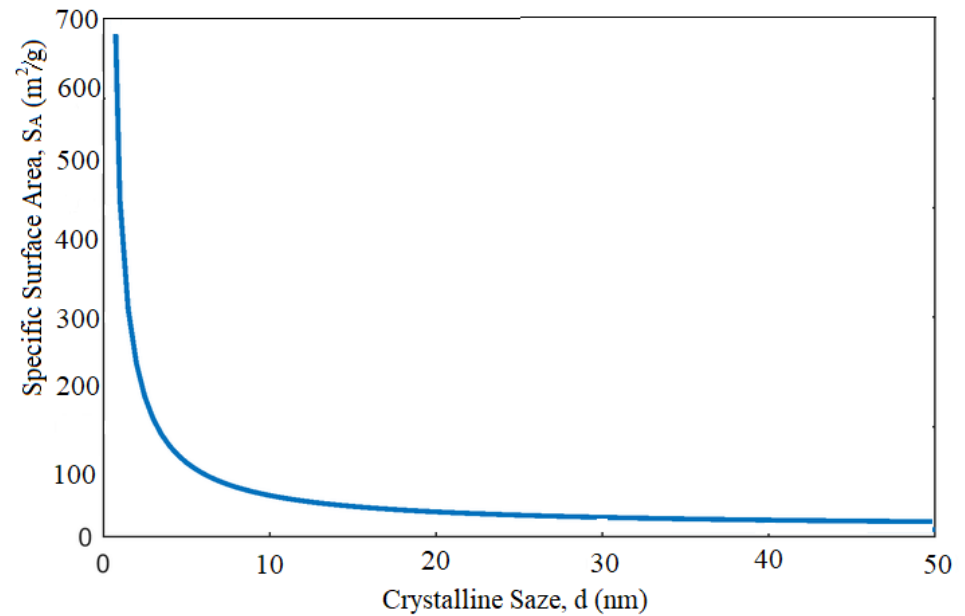
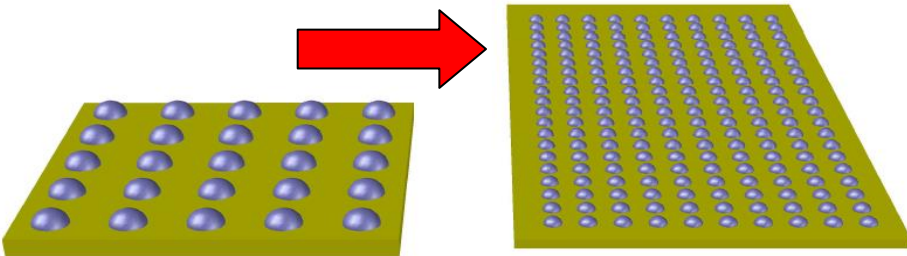
- به صورت ذرات با اندازه بسیار کوچک در رآکتورهای بستر سیال.

از جمله مزایای کاتالیزگری ناهمگن می توان به جداسازی آسان کاتالیست ها از واکنش گرها و محصولات، حذف مشکلات مربوط به خوردگی و تصفیه فاضلاب های مایع اشاره کرد.

از جمله معایب آن نیز می توان به وجود مشکلات مربوط به کنترل دما برای واکنش ها با گرمایی بالا، محدودیت انتقال جرم واکنشگرها و محصولات در درون حفره های کاتالیست و احتیاج به مقاومت مکانیکی و سایشی بالا برای کاتالیست ها اشاره کرد.

کاتالیست های ناهمگن استفاده شده در فرایندهای شیمیایی مختلف، یک ماده کامپوزیتی مشخص شده، به وسیله مواردی از قبیل، مقادیر نسبی ترکیبات متفاوت، شکل، اندازه، توزیع ذرات، و مساحت سطحی کاتالیست است.

در کاتالیست های ناهمگن، کارایی کاتالیست به میزان مساحت سطح کاتالیست وابسته است. در این نوع کاتالیست ها، مساحت سطح ویژه متناسب با اندازه کریستالی جزء فعال است (در شکل زیر شما مشاهده می نمایید) که با کاهش اندازه ذرات، مساحت سطحی افزایش می یابد.



نمودار اندازه ذرات، سطح مخصوص

دسته بندی کاتالیست های ناهمگن

از لحاظ ساختاری، کاتالیست های ناهمگن به دو دسته کاتالیست های بدون پایه (توده ای یا فله ای) و کاتالیست های پایه دار تقسیم بندی می شوند. کاتالیست های توده ای یا کاتالیست های بدون پایه معمولاً کاتالیست های بسیار فعالی اند که نیاز به سطح ویژه بالایی ندارند. از جمله این کاتالیست ها می توان به کاتالیست سنتز آمونیاک در فرایند هابر بوش اشاره کرد |

در کاتالیست های پایه دار عمده وزن کاتالیست را پایه کاتالیست تشکیل می دهد. کاتالیست های احیای مستقیم آهن، از جمله کاتالیست های پایه دار هستند.

در کاتالیست های پایه دار، از یک پایه با سطح ویژه بالا برای پخش کردن جز فعال کاتالیستی در ساختار کاتالیست استفاده می شود.

اجزای یک کاتالیست ناهمگن

- گونه های (فازهای) فعال

شامل یک و یا تعداد بیشتر از عناصری است که ممکن است هر کدام از آنها با خواص کاتالیستی خود، در واکنش شرکت کند و یا با برخورد متقابل با یکدیگر، تأثیر مشترکی را ایجاد کنند.

- ارتقاء دهنده های فیزیکی و شیمیایی (Promoter)

عناصر یا ترکیبات اضافه شده در مقادیر کم، که به پایداری مساحت سطح مواد کامپوزیتی کمک می کند و یا باعث افزایش مقاومت مکانیکی مواد یا بهبود شیمیایی واکنش می شوند.

- پایه

ترکیبات موجود در بالاترین مقدار در فرمولاسیون کاتالیست های پایه دار هستند، که نقش چندگانه ای را در کاتالیست ها بازی می کنند. نقش هایی از قبیل کاهش مقدار فاز فعال گران قیمت در اثر پراکنده شدن فاز های فعال روی سطح کاتالیست، بهینه سازی سطح و توزیع اندازه حفره های کاتالیست، افزایش مقاومت مکانیکی ترکیب کاتالیست، ایجاد یک کاتالیست چندمنظوره از سایت های فعال جدید (معمولا سایت های اسیدی یا بازی)، ثابت کردن ترکیبات فلزی با اندازه ذرات کوچک روی سطح پایه کاتالیست. معمولا در صنعت از سیلیس آلومینا، زئولیتها و کربن فعال به عنوان پایه کاتالیست استفاده می کنند.

در یک فرایند کاتالیستی ناهمگن، بسته به مکانیسم انجام واکنش، که می تواند متفاوت باشد، در ابتدا واکنشگرها روی سطوح فعال کاتالیستی جذب سطحی شده و سپس، از طریق برخورد متقابل با سطح کاتالیست، فعال می شوند.

در ادامه به صورت سریع و گزینش پذیر، واکنش بین گونه های جذب سطحی شده، روی سطح کاتالیست انجام شده و محصولات جذب سطحی شده روی سطح کاتالیست تولید می شوند. همچنین در ادامه محصولات از روی سطح کاتالیست، دفع سطحی شده و مجدداً سطح کاتالیست به صورت دست نخورده برای انجام واکنش مهیا می شود.

جذب روی سطح کاتالیست یک راه میانبر شیمیایی ایجاد می کند که در این راه، واکنشگرها سریع تر از زمانی که کاتالیست حضور ندارد، به محصولات تبدیل می شوند. از دیدگاه عملی، این فرایند باعث می شود واکنش در دمای پایین تری صورت بگیرد و به ذخیره کردن انرژی بیانجامد. چون سرعت واکنش افزایش می یابد، میزان تبدیل واکنشگرها و مقدار محصولات تولید شده در واحد زمان افزایش می یابد و استفاده از رآکتورهای کوچکتر امکان پذیر می شود. توانایی افزایش دادن سرعت های واکنش و تبدیل واکنشگرها به محصولات مشخص، اهمیت کاتالیزور را در صنایع شیمیایی، پتروشیمی و پالایشگاهی دوچندان کرده است. گونه های شرکت کننده در واکنش، قبل از تبدیل به محصولات، باید از چندین سد انرژی عبور کنند. این سدهای انرژی، انرژی فعال سازی (E_a) نامیده می شوند. دیاگرام نشان داده شده در شکل ۲-۳ تغییرات انرژی آزاد را در مقابل موقعیت واکنش ترسیم کرده و مسیر انرژی تبدیل واکنشگرها به محصولات را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، استفاده از کاتالیست در واکنش های شیمیایی، انرژی فعال سازی (E_a)، تبدیل واکنشگرها به محصولات را کاهش، و سرعت واکنش را افزایش میدهد. بار دیگر ذکر این نکته ضروری است که استفاده از کاتالیست به هیچ عنوان سبب تغییر در میزان انرژی آزاد گیبس (ΔG)، که یک فاکتور ترمودینامیکی است، نمی شود.

روش های تولید کاتالیست ها

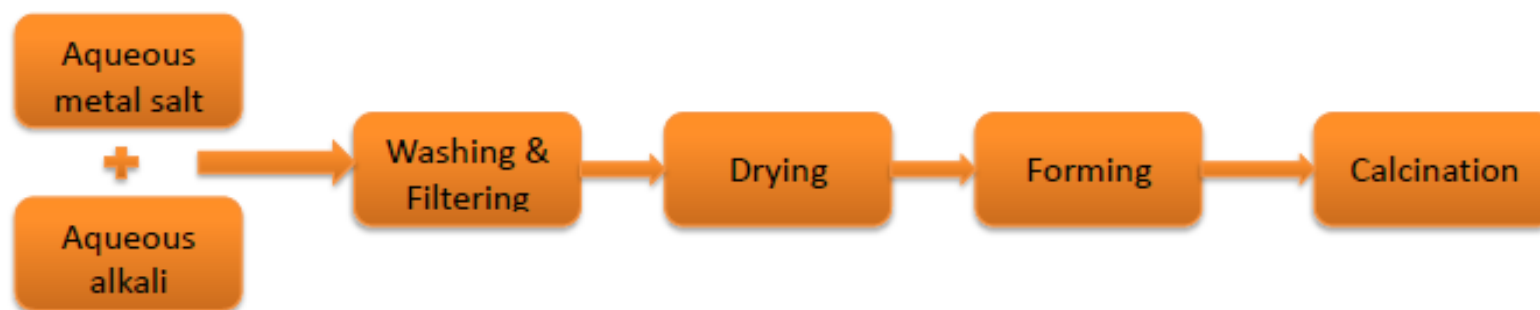
روش هایی که عمدتاً در آزمایشگاه یا صنعت برای تولید کاتالیست ها به کار می رود عبارتند از:

روش رسوبی - (Precipitation)

روش تلقیح - (Impregnation)

روش همجوشی - (Fusion)

روش همرسوبی: در این روش نمک محلول فاز فعال و تسریع کننده که معمولاً نیتراتی است توسط موادی همچون سولفات یا کربنات آمونیوم یا هیدروکسید سدیم مخلوط می شود. این اختلاط سبب ته نشین شدن فاز فعال و تسریع کننده به صورت کربنات، سولفات یا هیدروکسید می گردد. سپس مخلوط صاف شده و شستشو داده می شود تا یون های اضافی از آن خارج گردد. بعد جامد بدست آمده خشک شده، شکل دهی می شود. در مرحله آخر کاتالیست شکل دهی شده در کوره حرارت داده می شود تا تکلیس یا کلسیناسیون بر روی آن انجام شود. در واکنش کلسیناسیون کاتالیست در دمایی بالاتر از دمای عملیاتی خود در راکتور حرارت داده می شود تا واکنش هایی که ممکن است در این دما بین اجزای کاتالیست انجام شود، صورت گیرد. بعلاوه از لحاظ حرارتی کاتالیست به پایداری حرارتی مناسبی دست یابد.



کاتالیست تکلیس شده آماده بهره برداری می باشد. بنابراین آن را در داخل راکتور بارگذاری می کنند. ولی قبل از انجام واکنش کاتالیست ها باید احیا شوند. در فرآیند احیا کاتالیست بوسیله گاز هیدروژن و نیتروژن در حضور حرارت فعال می شود. یعنی هیدروژن با اکسیژنی که روی سایت های فعال قرار گرفته واکنش می دهد و فاز فعال را بصورت عنصری خود در می آورد تا آماده انجام واکنش گردد.

روش همرسوبی معمولا برای کاتالیست هایی استفاده می شود که فلز فعال استفاده شده به عنوان فاز فعال عنصر ارزان قیمتی باشد. کیفیت کاتالیست تولید شده در این روش به عواملی هم چون pH، دما، کیفیت اختلاط محلول اولیه، کیفیت شستشو و فیلتراسیون و غیره بستگی دارد.

- روش تلقیح

این روش یکی از ساده ترین روش های ساخت کاتالیست است. به خاطر سادگی و همچنین مصرف کمتر فلز فعال معمولا در صنعت کاتالیست ها از این روش ساخته می شوند.

در روش تلقیح پایه های کاتالیست را ابتدا به روش رسوبی تولید و شکل دهی می نمایند. سپس فاز فعال و تسریع کننده را بصورت محلول در می آورند. در این مرحله یا پایه را درون محلول فاز فعال غوطه ور می سازند و یا محلول را بر روی پایه می پاشند. روش اول را تلقیح تر و دومی را تلقیح خشک می نامند. معمولا برای فلزات گران بها ترجیح داده می شود که از روش تلقیح خشک استفاده شود. مراحل بعدی تلقیح بعد از اضافه نمودن فاز فعال به ترتیب خشک کردن، تکلیس و احیا می باشد

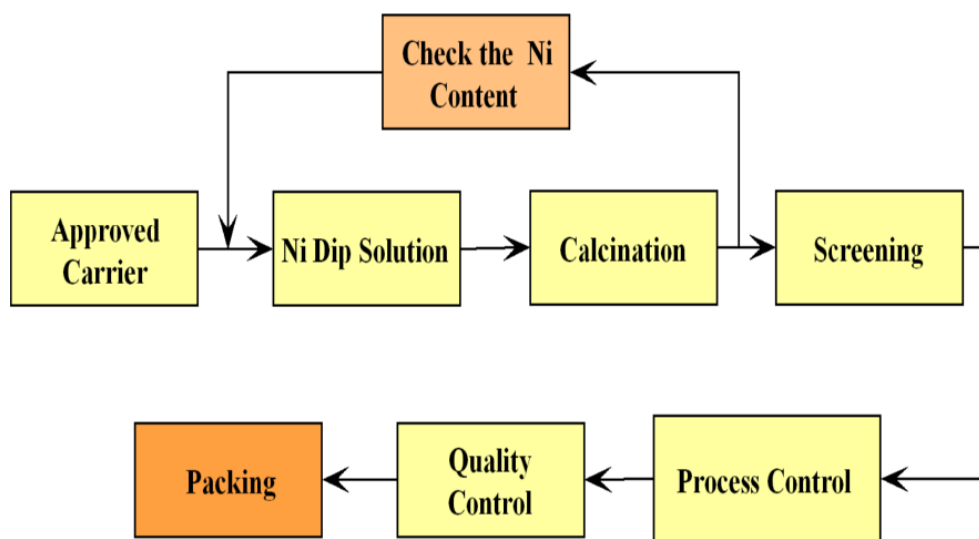
مزایای استفاده از روش تلقیح نسبت به رسوبی عبارتند از:

1- ساده تر بودن

2- حذف مراحل شستشو و صاف کردن

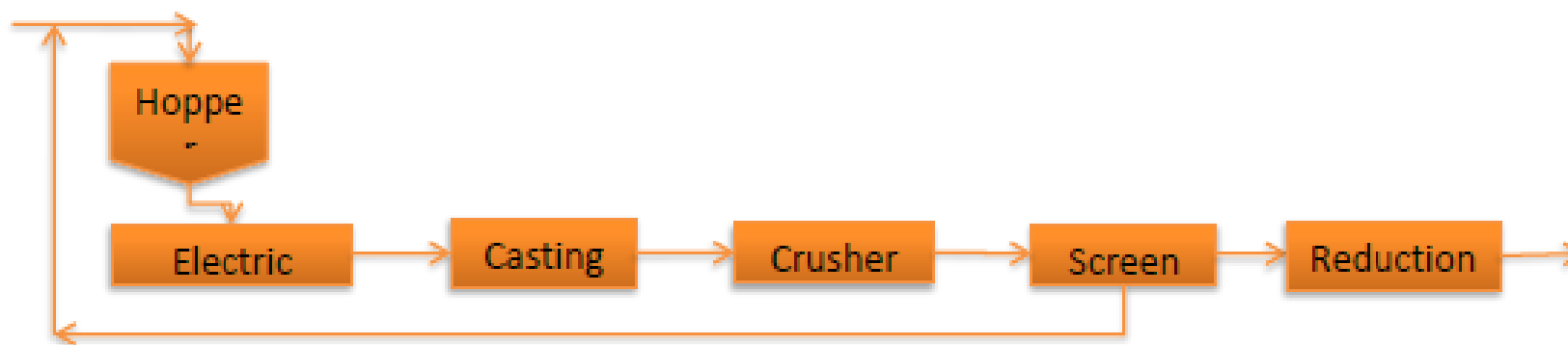
3- استفاده کمتر از فاز فعال

4- حذف اثر نامطلوب یون های اضافی در کاتالیست نهایی.



روش همجوشی

این روش به نوعی یک روش متالورژیکی است. در این روش اکسیدهای فاز فعال و تسریع کننده به صورت پودر باهم مخلوط می شوند و در کوره مخصوص ذوب می شوند. به علت ذوب شدن و اختلاط کامل این اکسیدهای در فاز مذاب کاتالیست های بدست آمده از این روش از لحاظ پراکندگی فاز فعال بسیار مطلوبند. عیب بزرگ این نوع کاتالیست ها سطح فعال بسیار کم آنهاست. به همین دلیل فعالیت این نوع کاتالیست ها پایین است. در صنعت نیز بندرت از این نوع کاتالیست ها استفاده می شود.



شکل دهی کاتالیست ها

کاتالیست ها برای استفاده در صنعت باید شکل دهی شوند. دلایل اهمیت شکل دهی کاتالیست ها به شرح زیر است:

۱- افزایش سطح مخصوص،

۲- افزایش انتقال جرم،

۳- کاهش افت فشار،

۴- افزایش مقاومت مکانیکی در برابر ضربه و فشار،

۵- افزایش مقاومت سایشی،

۶- کم شدن نرخ از دست دادن کاتالیست،

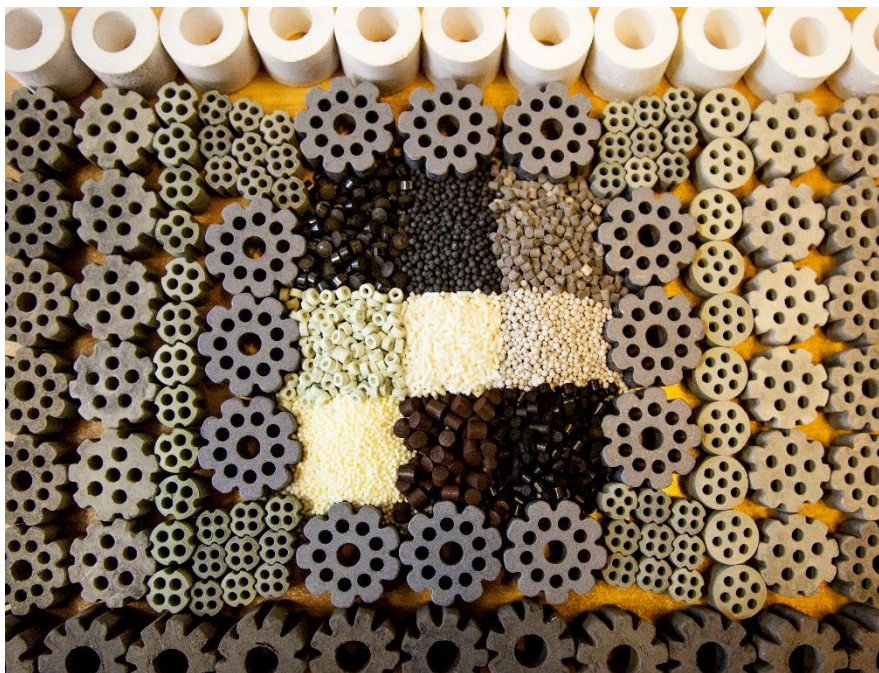
۷- راحتی جابجایی،

۸- سهولت بارگذاری و تخلیه،

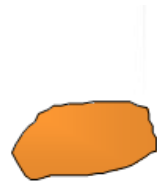
۹- توزیع مناسب خوراک بر روی کاتالیست ها

نوع شکل کاتالیست بستگی به نوع راکتور، مکانیزم انجام واکنش شیمیایی بر روی کاتالیست و شرایط عملیاتی دارد.

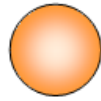
کاتالیزگری ناهمگن و اشکال صنعتی کاتالیست ها



کاتالیزگری ناهمگن و اشکال صنعتی کاتالیست ها



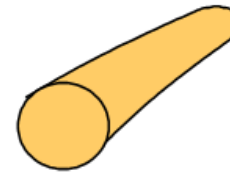
Irregular granule



Sphere



Pellet



Extruded cylindrical



Ring



Minilith



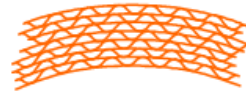
Wagon wheel



Trilobe



Monolith ceramic



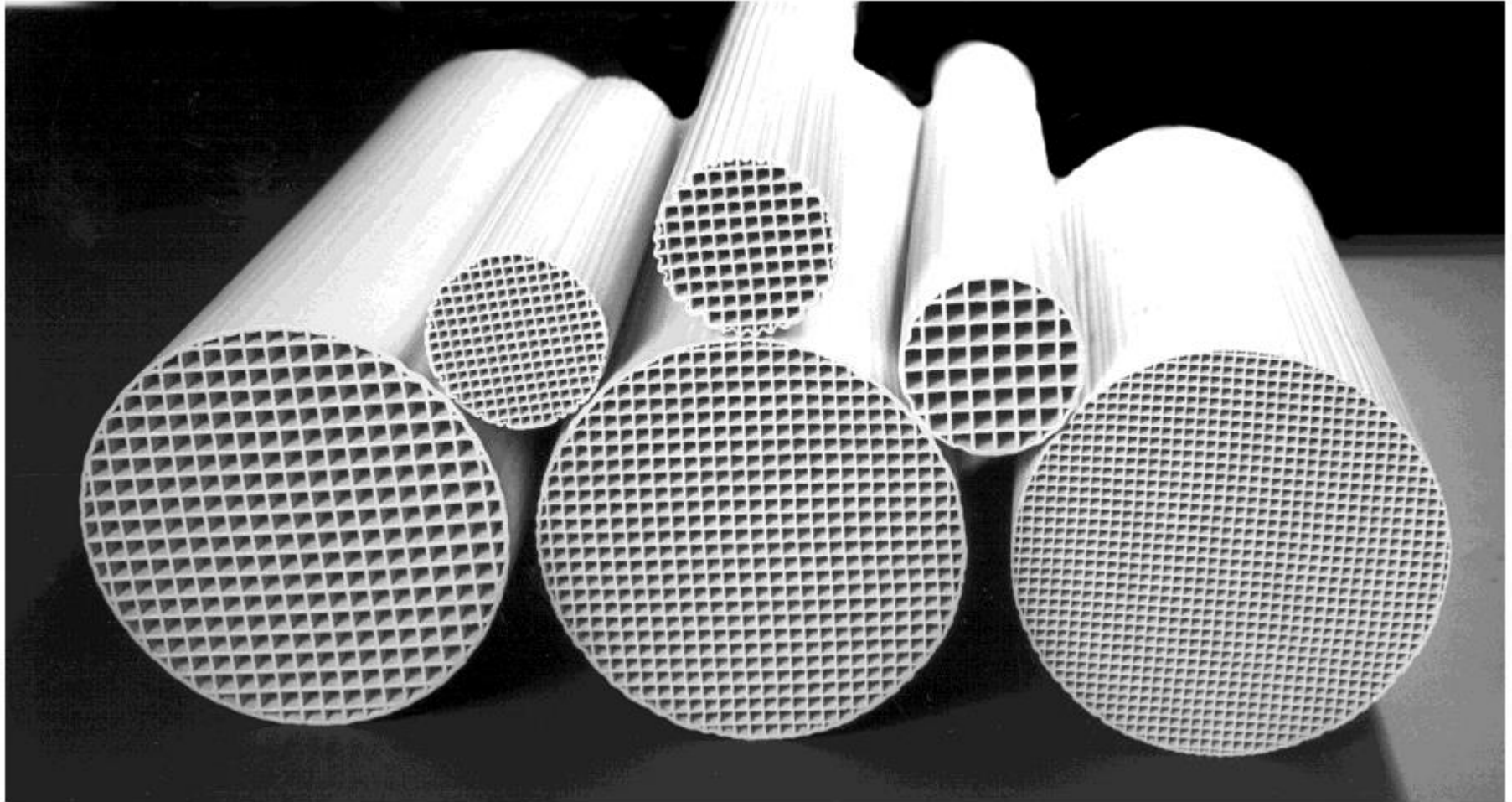
Monolith metallic



Foam

Surface-volume ratio a'
Mechanical strength
Pressure drop
Pore-diffusion resistance
Manufacture methods; costs

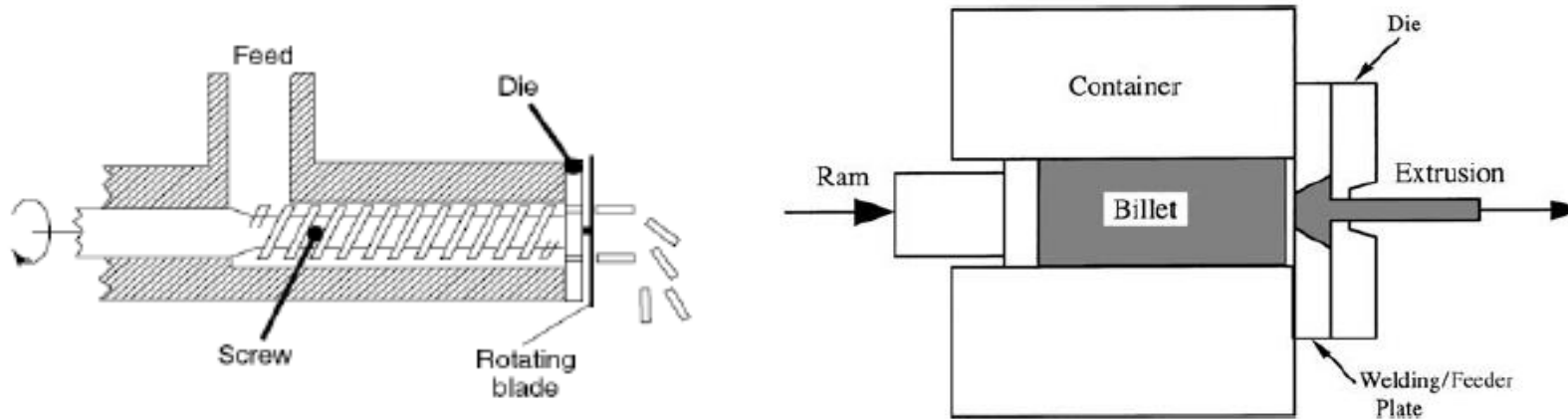
کاتالیزگری ناهمگن و اشکال صنعتی کاتالیست ها



انواع روش های شکل دهی کاتالیست ها

1- اکستروژن، 2- قرص زنی، 3- گرانول سازی

1- اکستروژن: در این روش پودر کاتالیست به همراه مواد چسبنده و روان کننده به صورت خمیر وارد دستگاه اکسترودر خوراک دهی می شوند. اساس کار دستگاه اکسترودر فشرده سازی پودر و عبور آن از یک سطح مشبک و سپس تکه کردن لوله های خروجی توسط یک کاردک می باشد. دو نوع اکسترودر وجود دارد: 1- اکسترودر مارپیچی، 2- اکسترودر پرس. اکسترودر مارپیچی مثل چرخ گوشت عمل می کند. یک مارپیچ درون استوانه ای توخالی می چرخد و مواد را فشرده کرده در انتها از یک سطح مشبک خارج می سازد. در اکسترودر پرس دو استوانه یکی مشبک و دیگری صاف وجود دارد که پودر کاتالیست در فاصله بین این دو ریخته می شود و توسط استوانه صاف درون سوراخ های استوانه مشبک فشرده شده به شکل سوراخ های آن درآمده خارج می شود.

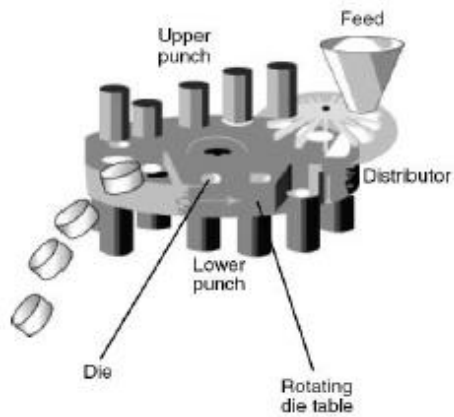


خواص کاتالیست های اکسترود شده

- ۱- معمولاً به شکل استوانه ای اند
- ۲- نسبت به قرص ها چگالش کمتر و تخلخل بیشتر دارند.
- ۳- قطر آنها از ۱ میلیمتر به بالاست
- ۴- قابلیت تولید استوانه های توخالی وجود دارد.

2- قرص زنی

در این روش پودر کاتالیست به اضافه مواد چسبنده در قالب های قرص زنی ریخته می شوند سپس یک پیستون بر روی قالب فشار وارد می نماید و پودر را فشرده می سازد. پودر شکل یافته توسط یک اهرم که از پایین به ضربه می زند از قالب خارج می شود.

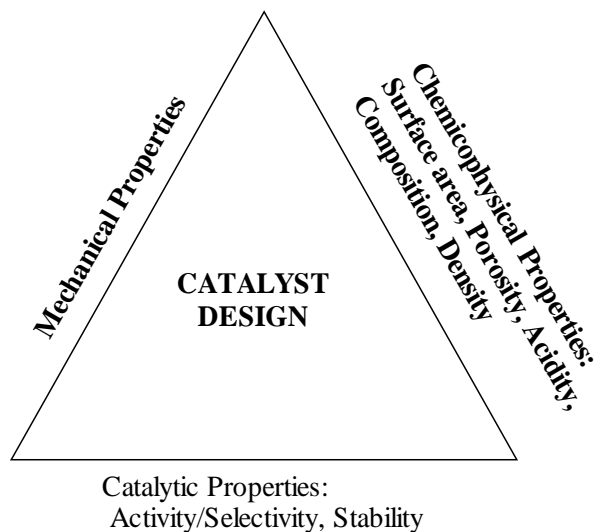


خواص کاتالیست های قرصی شکل

- استوانه ای اند
 - چگالترا و دارای استحکام مکانیکی بیشتر.
 - اندازه آنها معمولا بین ۵ الی ۱۱ میلی متر است
 - از روش اکستروژن گران تر است.
- این کاتالیست ها در راکتورهای بستر ثابت استفاده می شوند.

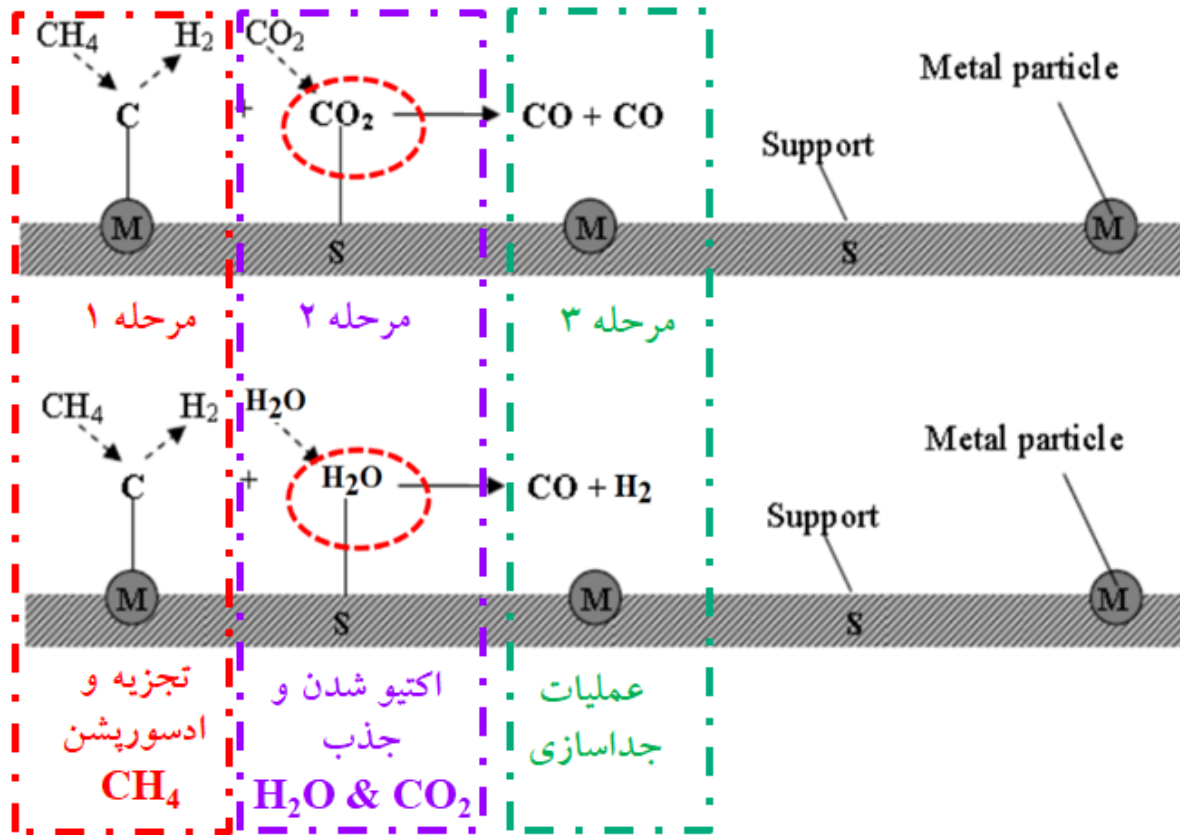
طراحی و ساخت کاتالیست

مبنای طراحی کاتالیست بر ترکیب بهینه ای از خواص مستقل مکانیکی، شیمی فیزیکی و کاتالیستی است. مثلاً، اکتیویته کاتالیست با افزایش تخلخل (بهبود دسترسی به واکنش دهنده ها) و سطح ویژه (افزایش سطح در دسترس برای واکنش)، افزایش می یابد. حال آنکه افزایش در میزان تخلخل های کاتالیست (حفره های بزرگتر از ۵۰ نانومتر)، به کاهش مساحت سطح ویژه همچنین کاهش در مقاومت مکانیکی کاتالیست در بر خواهد داشت. بنابراین برای طراحی کاتالیست مناسب باید بهینه سازی بین خصوصیات ذکر شده انجام پذیرد. پس، طراحی یک کاتالیست بر اساس یک مفهوم سه ضلعی و بهینه سازی پارامترهای اشاره شده در فوق روی اضلاع آن انجام می شود.



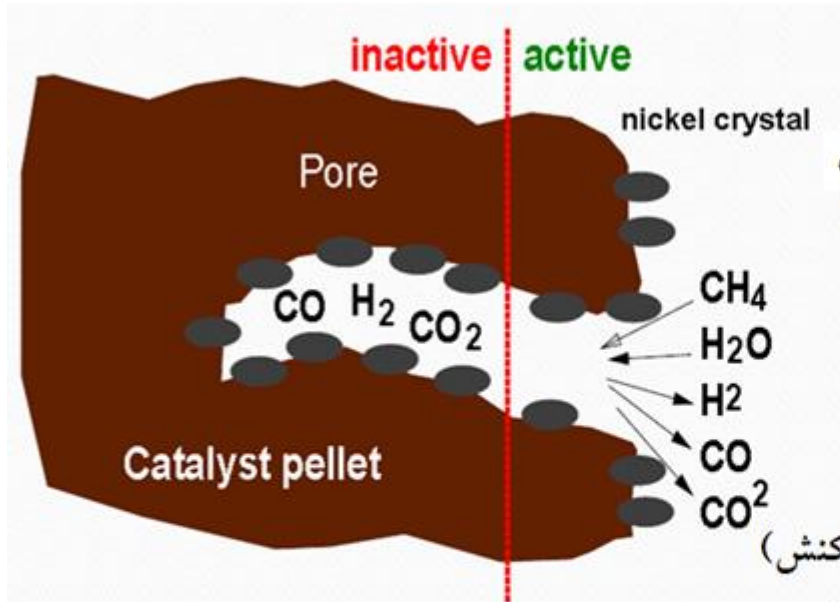
به طور کلی فاکتورهای اساسی در طراحی کاتالیست شامل شکل کاتالیست، انتقال حرارت از تیوب به گاز، افت فشار، سطح ویژه هندسی (نسبت سطح به حجم)، بارگیری کاتالیست درون رآکتور و غیره است

مکانیسم واکنش استیم ریفرمینگ



- جذب بالاتر CO_2 و H_2O نیاز به پایه کاتالیزور با خصوصیات قلیایی بالاتر دارد
- آلومینا خاصیت اسیدی دارد !!!
- راهکار بهبود ظرفیت جذب CO_2 و H_2O : استفاده از پایه هایی با خصوصیت قلیایی بیشتر

محدودیت انتشار



واکنش ریفرمینگ در سایت های Ni بسیار سریع است
واکنش محدود به سطح کاتالیزور ($0.1 >$ میلی متر)
میزان واکنش توسط پخش فیلم کنترل می شود
شکل هندسی و سطح مخصوص زیاد فعالیت
کاتالیست را افزایش می دهد

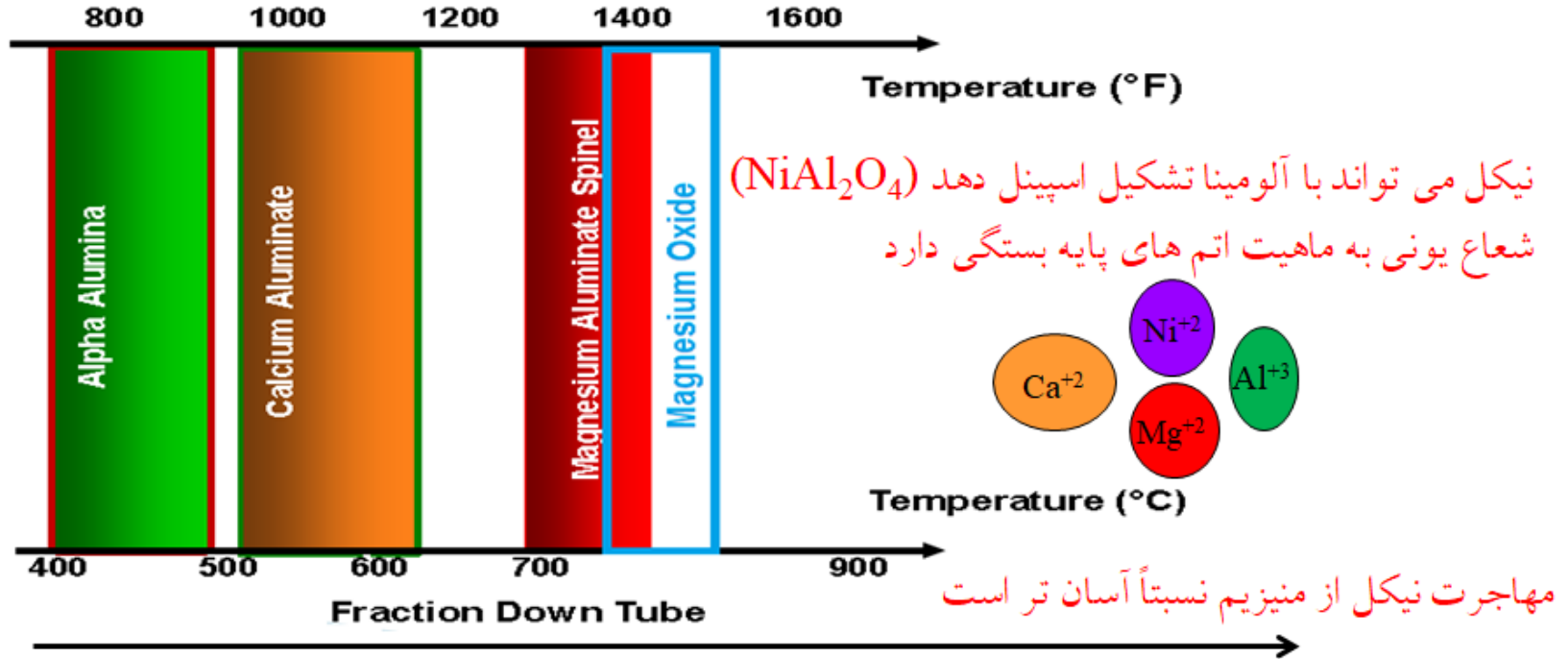
• فرآیند کاتالیز ریفرمینگ (مراحل اصلی واکنش)

۱. سریع - انتشار مولکول ها در فاز گاز عمده
۲. آهسته - انتشار مولکول ها از طریق فیلم گاز
۳. آهسته - انتشار از طریق منافذ کاتالیزور
۴. سریع - جذب مولکولها به سایت Ni
۵. سریع - واکنش شیمیایی برای تولید CO و H₂

خواص و ویژگی های پایه کاتالیست



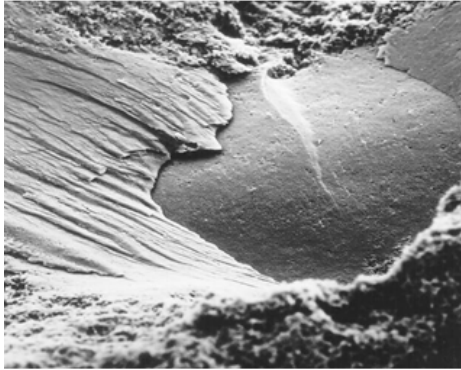
اثر متقابل پایه و فلز در کاتالیست



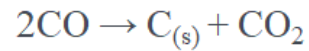
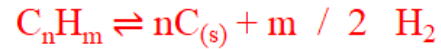
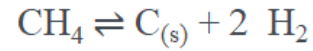
تعامل پایه و فلز

بهترین انتخاب: آلومینات کلسیم
تعامل مناسب بین پایه و فلز به میزان بالا

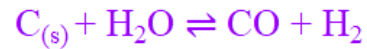
کاتالیست های تقویت شده با پتاسیم



به طور کلی تولید کربن طبق واکنش زیر انجام می پذیرد:



حذف کربن عمدتاً توسط بخار آب انجام می گیرد



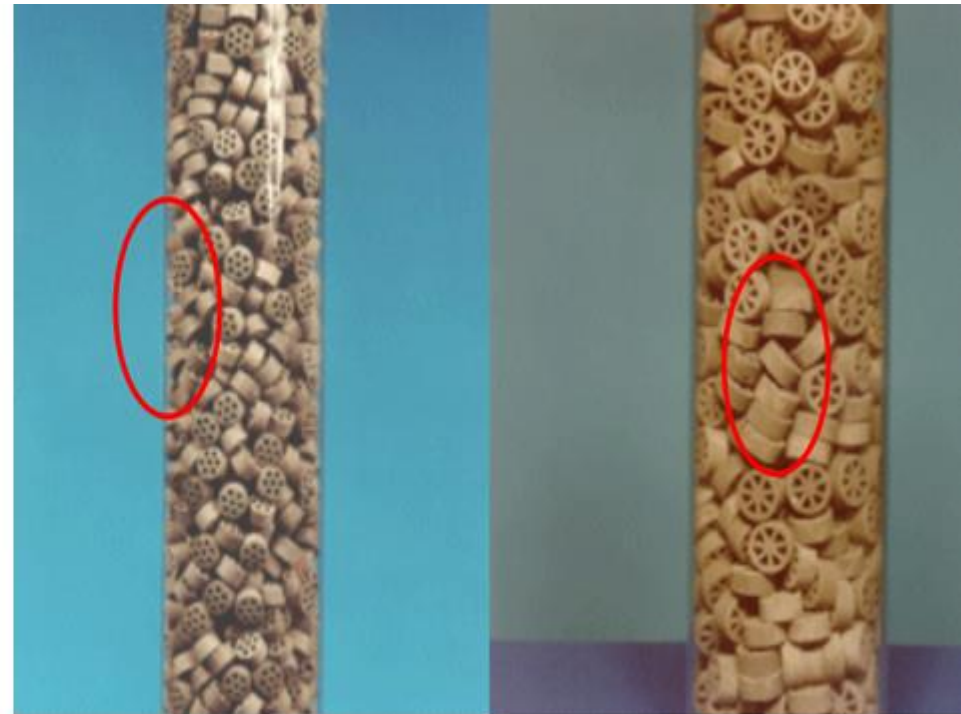
افزودن پتاس به پایه کاتالیست باعث کاهش تشکیل کربن به دو روش می شود:

الف) باعث افزایش خاصیت قلیایی می شود

ب) گازسانی به کربن را تقویت می کند (به جذب آب کمک می کند)

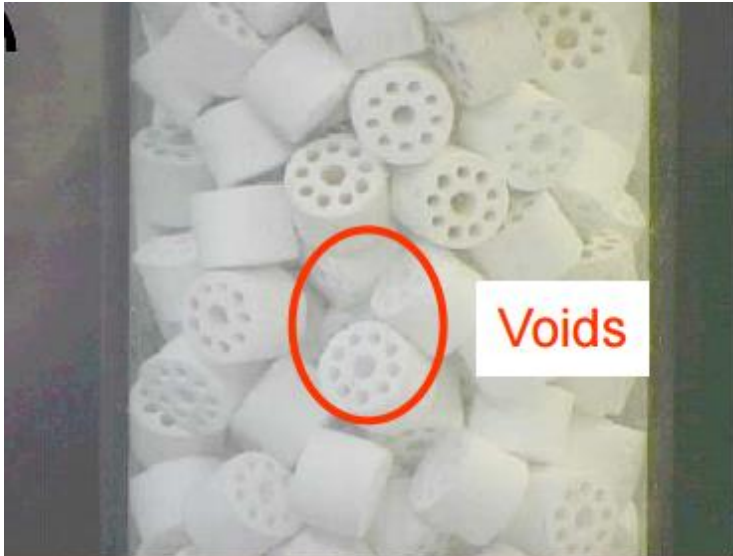
Alkalize C.A.	C.A.	M.A.	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	پایه
۱.۵	۳.۵	۳.۷	۴.۳	کمترین نسبت بخار

بارگزاری غیر صحیح کاتالیست

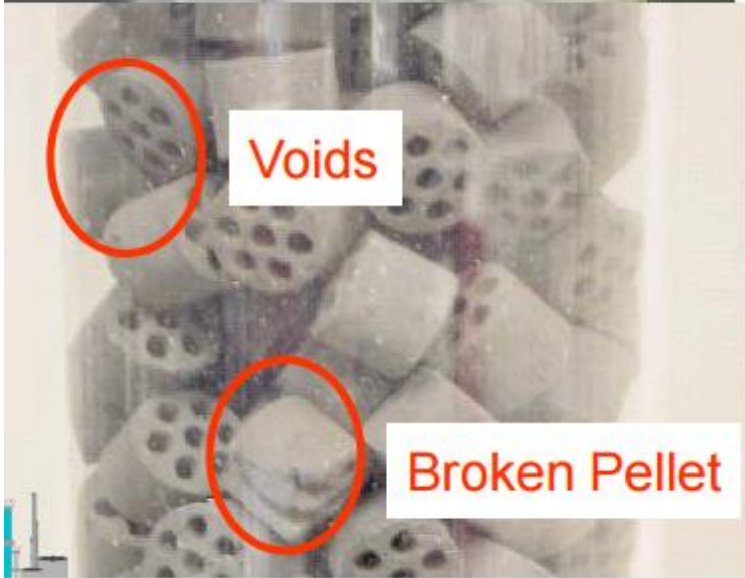


Voids

Stacking

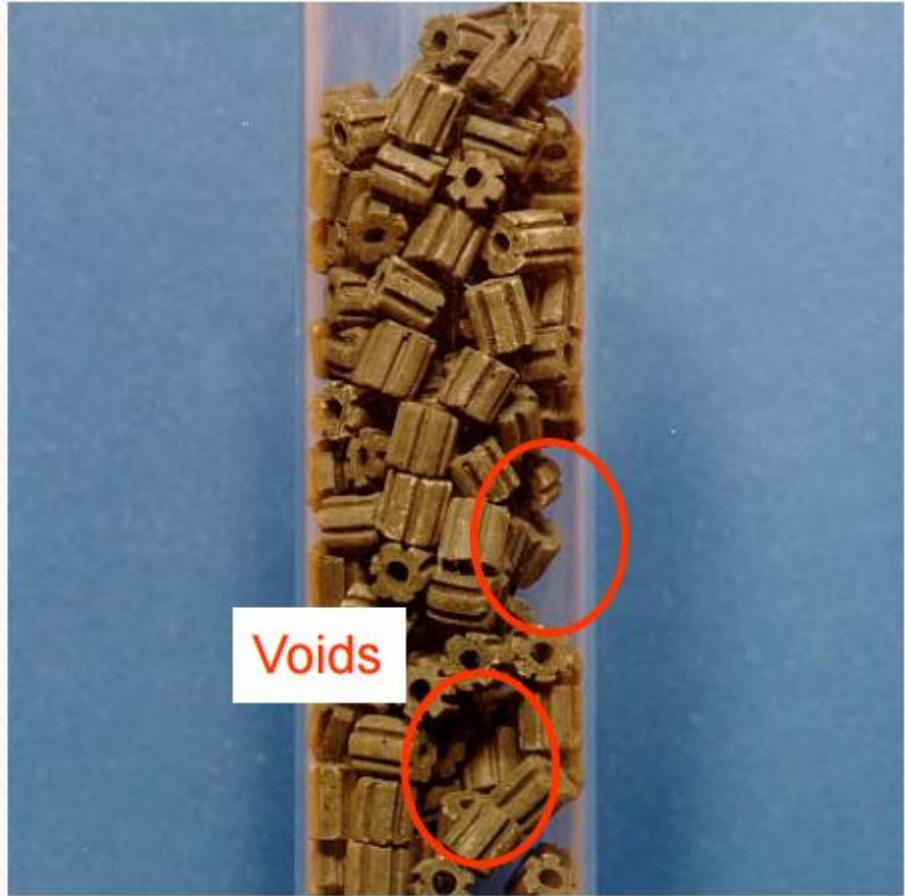


Voids



Voids

Broken Pellet



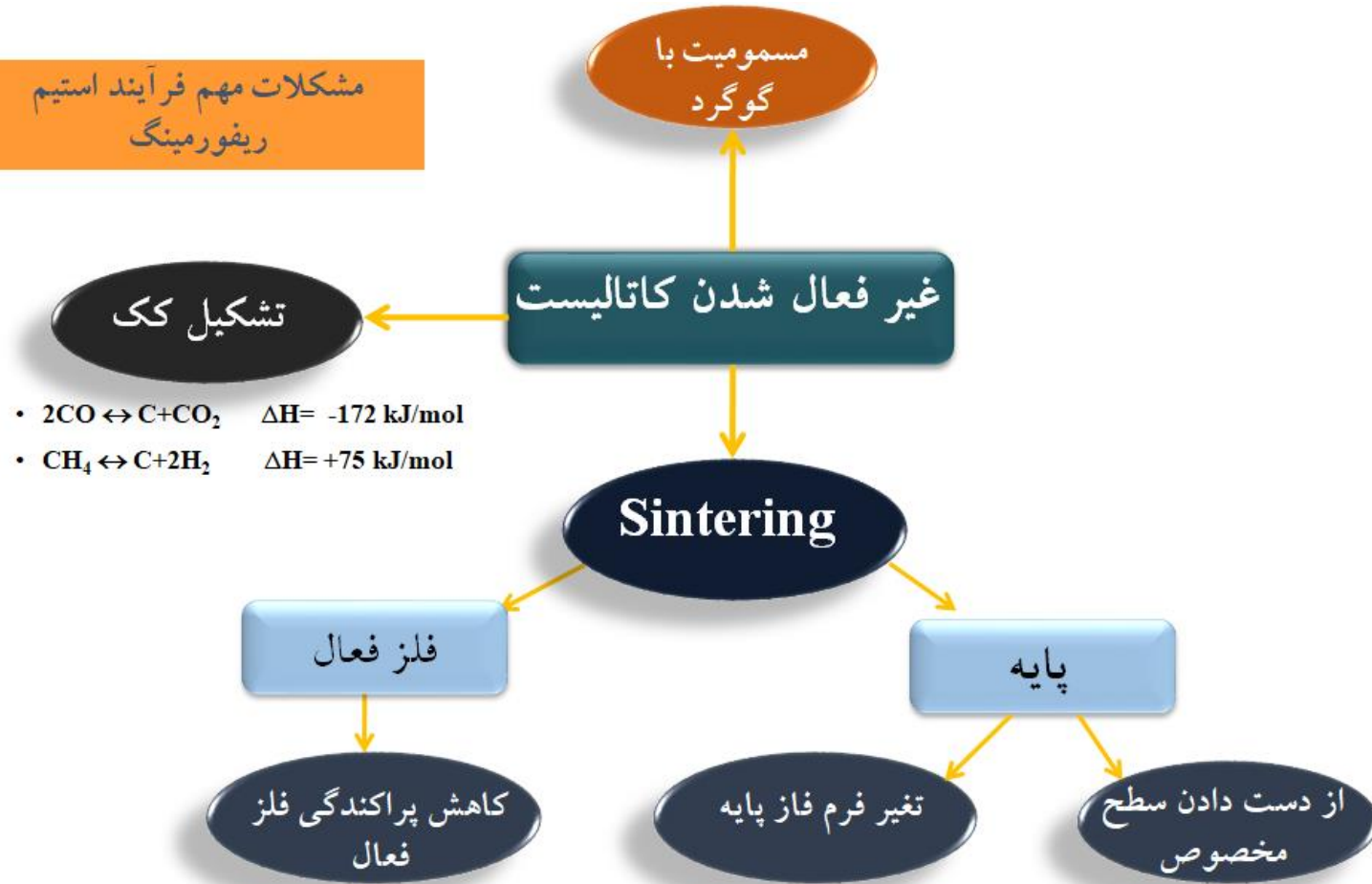
Voids

اگر بارگزاری کاتالیست درست انجام نپذیرد:

- تنوع جریان در لوله ها بوجود می آید،
- هر لوله دمای خروجی متفاوتی دارد. مخلوط همه لوله ها به دور از تعادل شیمیایی خواهد بود. میزان متان اسلیپ به دما خطی نیست. متان اسلیپ بالاتر از حد مجاز است،
- توزیع دمای لوله یک نواخت نخواهد بود،
- بعضی از لوله ها داغ (سرخ) خواهند شد. بنابراین زودتر خراب می شوند،
- هزینه های عملیاتی بالا به علت متان اسلیپ بالا،
- هزینه های بالای تعمیر و نگهداری - تعویض تیوب های خراب.



مشکلات مهم فرآیند استیم
ریفورمینگ



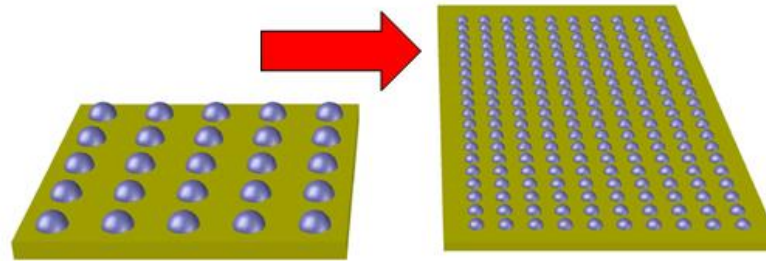
مدل مفهومی تشکیل کربن

اکتیویته بالاتر



راه حل: افزایش سطح کاتالیزور

پراکندگی بالاتر، اندازه ذرات نیکل کوچک، اکتیویته بالاتر، تشکیل کربن کمتر



علل مختلف تشکیل انواع کربن در فرآیند استیم ریفورمینگ

کربن ویسکر (رشته ای)	پلیمرهای کپسوله	کربن پیرولیتیکی
انتشار C از طریق کریستال نیکل: هسته سازی و رشد ویسکر با کریستال نیکل در بالای آن	پلیمریزاسیون آهسته رادیکال های C_nH_m در سطح نیکل ، به سوی فیلم کپسوله	کراکینگ حرارتی هیدروکربن ها: تجزیه شکل های کربنی روی کاتالیست
تأثیر	کپسوله کردن اجزای کاتالیست: غیر فعال سازی و افزایش ΔP	کپسوله کردن اجزای کاتالیست: غیر فعال سازی و افزایش ΔP
رنج دمایی ($^{\circ}C$)	>450	<500
پارامترهای بحرانی	درجه حرارت بالا نسبت Steam / C کم افزایش عدم جذب H_2O فعالیت کم خوراک آروماتیک	دمای پایین نسبت Steam / C پایین نسبت H/C پایین خوراک آروماتیک
	دمای بالا نسبت Steam / C پایین بدون محصول بودن تیوب فشار بالا اسیدی شدن کاتالیست	>600

علل تشکیل کربن و مهار آن

کربن زمانی بوجود می آید که:

نسبت $Steam/C$ خیلی کم باشد،

کاتالیست دارای اکتیویته کم باشد،

گاز طبیعی (خوراک) دارای هیدروکربن های سنگین باشد،

جداره تیوب ها بیش از حد داغ شوند،

خاصیت انتقال گرمایی کاتالیست کم باشد.

روش های مهار تشکیل کربن:

استفاده از کاتالیست با اکتیویته بالا،

استفاده از کاتالیست با خصوصیات انتقال گرمایی بالا،

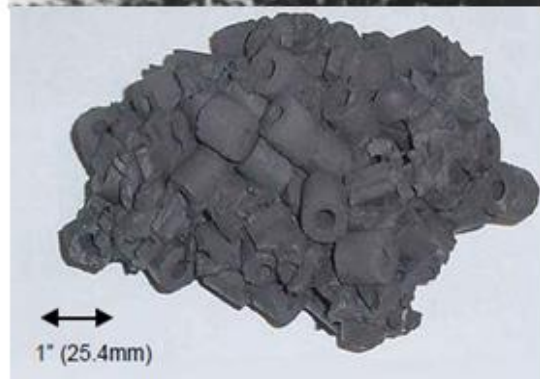
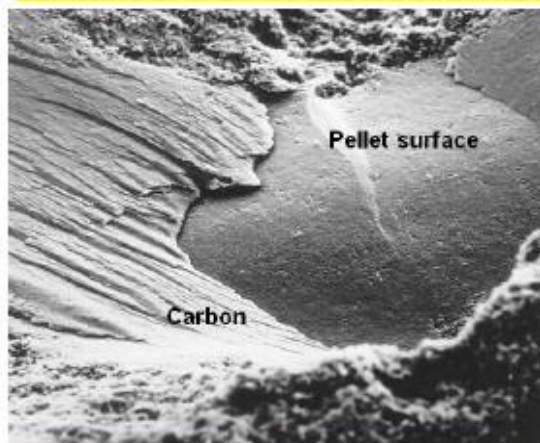
کاهش هیدروکربن های سنگین در از خوراک واحد،

افزایش نسبت $Steam/C$

استفاده از کاتالیست های دارای خاصیت قلیایی بیشتر

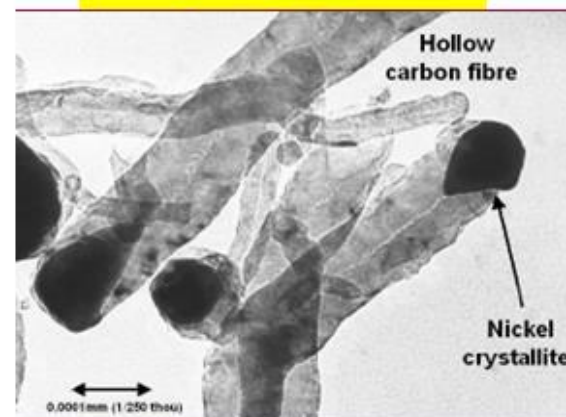
تشکیل کربن در ریفرمر

کربن پیرولیتیکی



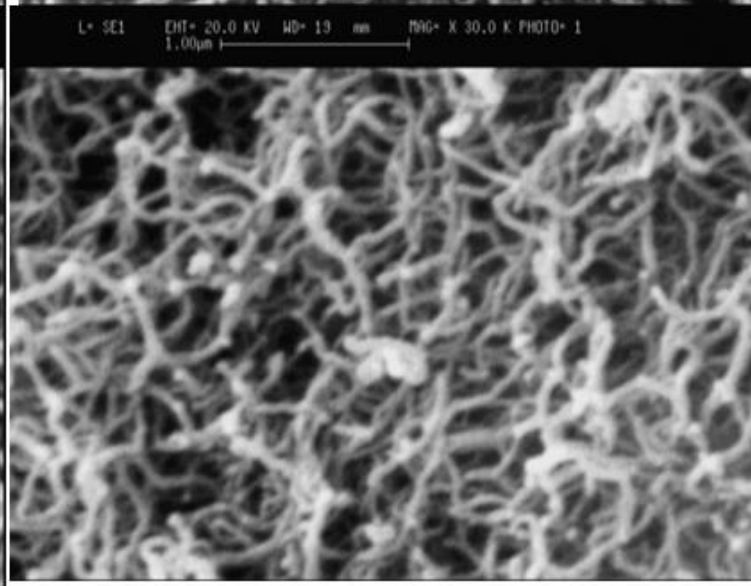
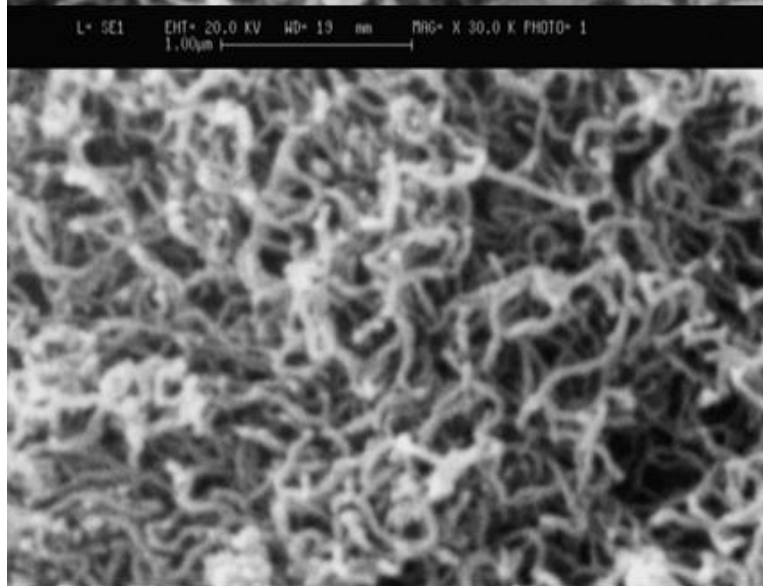
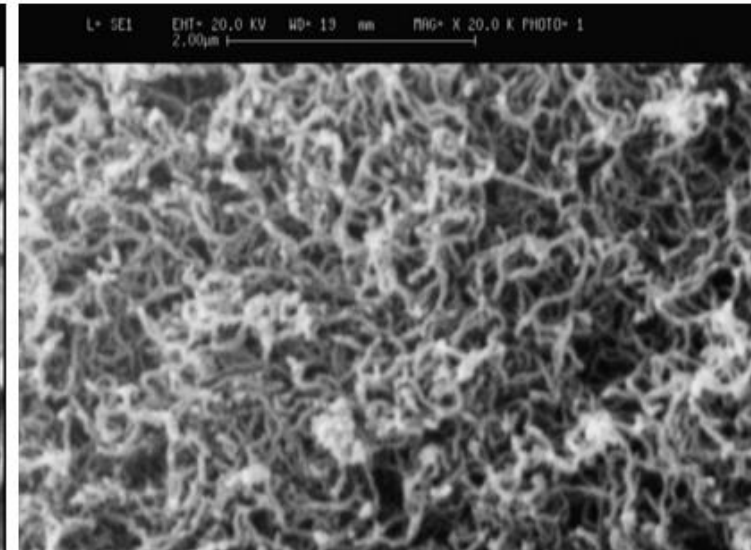
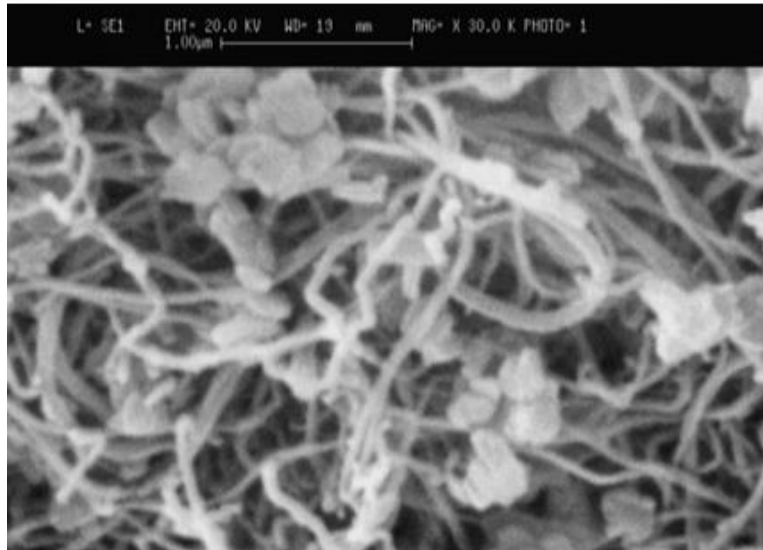
کلوخه کردن کاتالیست:
غیر فعال کردن کاتالیست، افزایش ΔP

کربن ویسکر



سطح Ni را غیر فعال نمی کند
اما باعث تخریب کاتالیست و افزایش ΔP

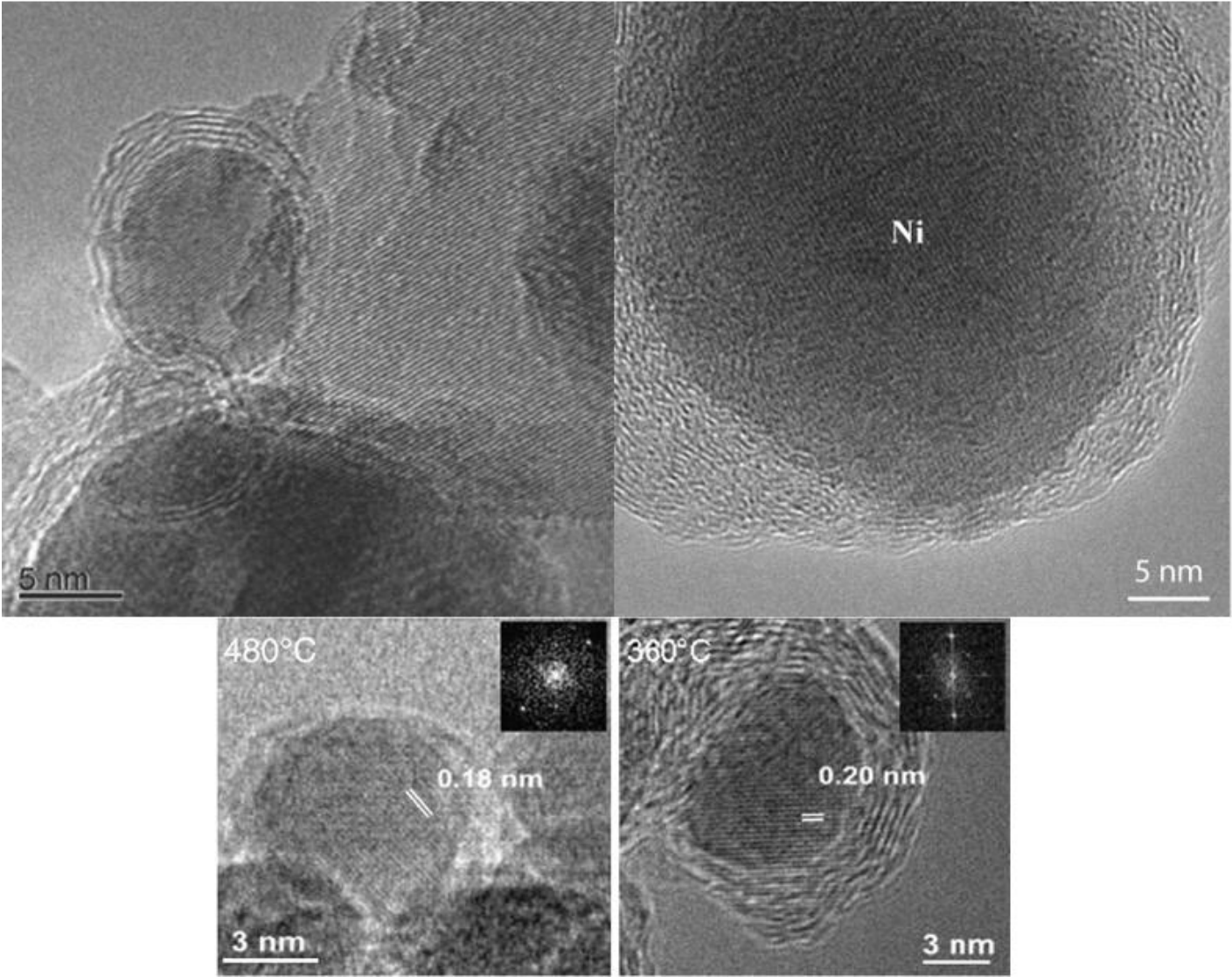
Whisker carbon



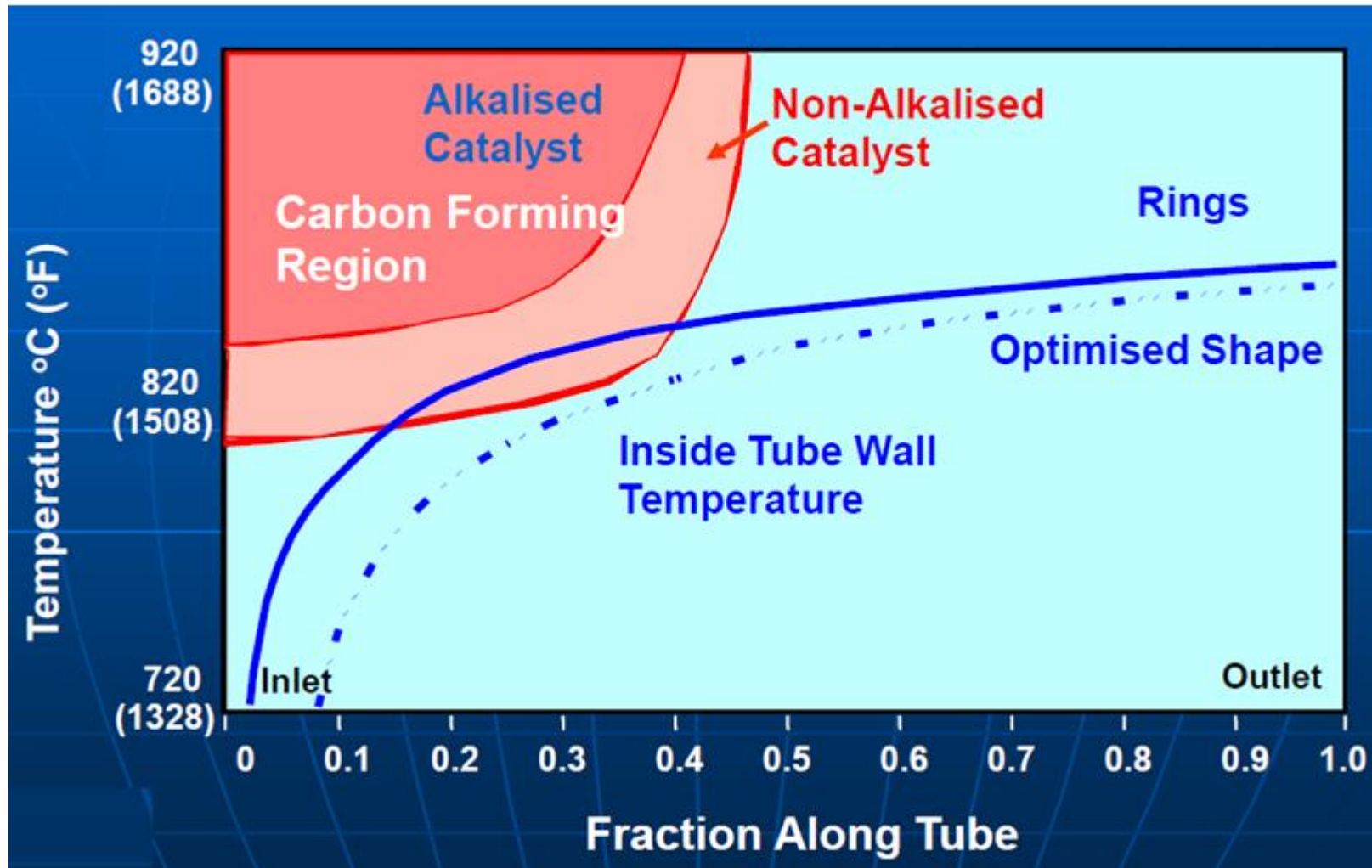
Whisker carbon



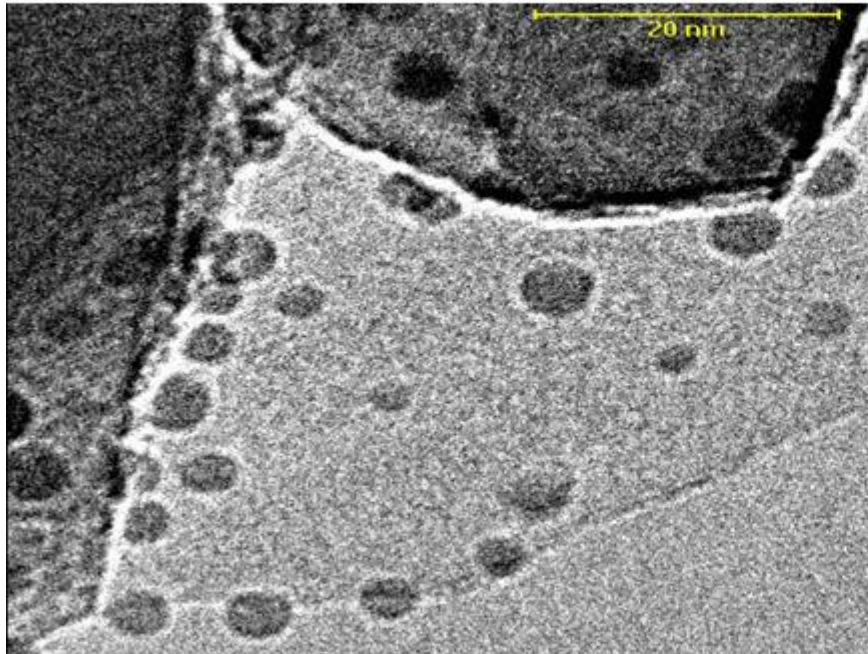
Encapsulating carbon



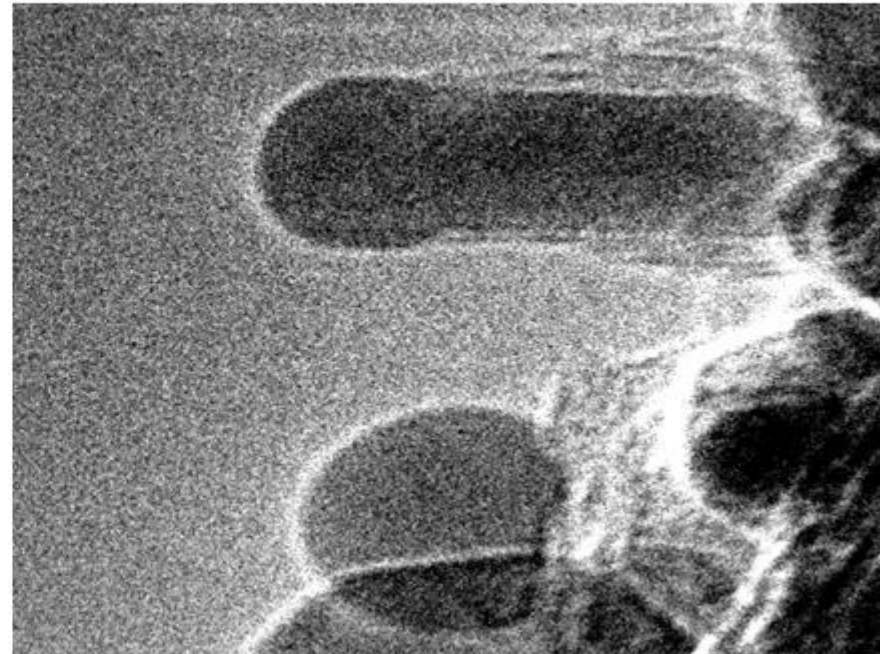
Alkalis Promoted Catalyst



Carbon formation and Sintering

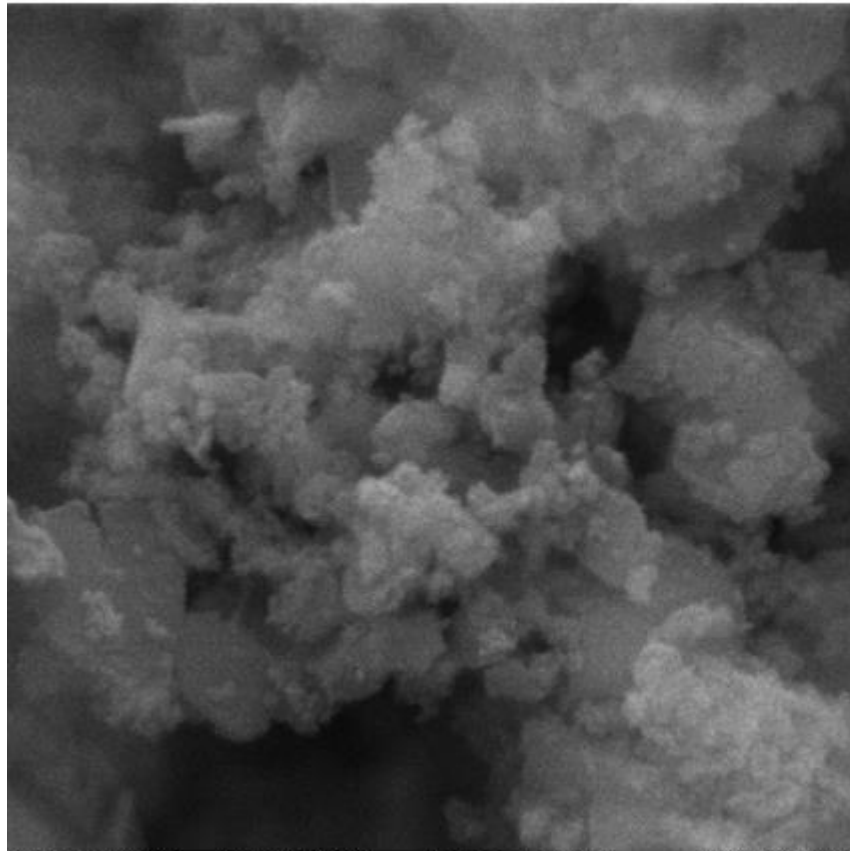


Sintering



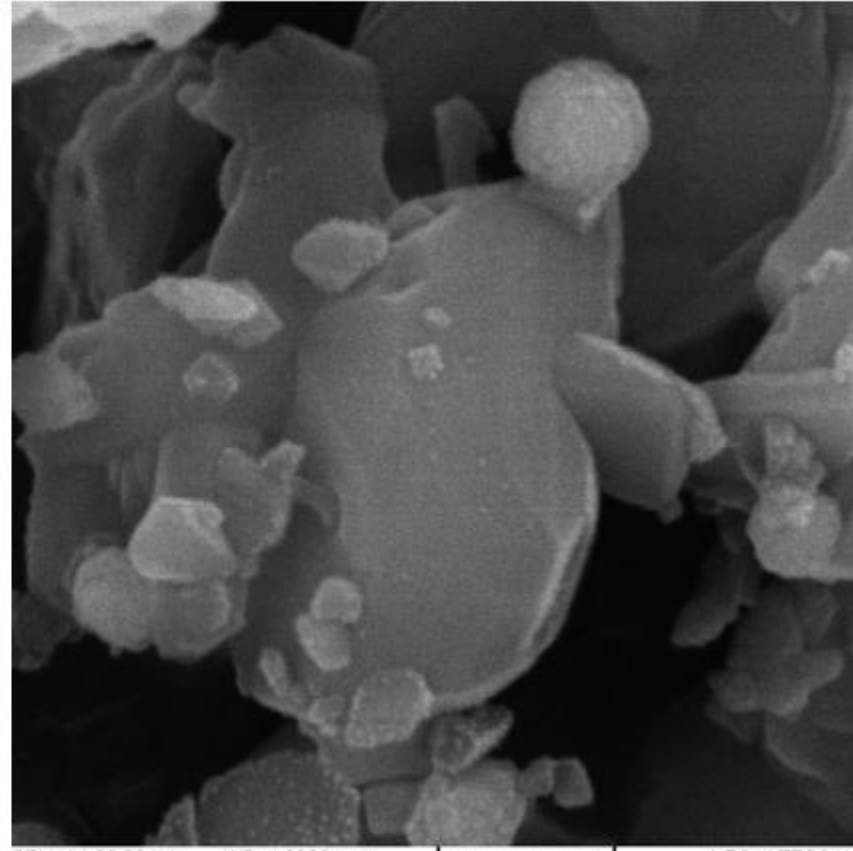
Carbon formation

Sintering



SEM HV: 30.00 kV WD: 3.9708 mm
SEM MAG: 60.00 kx Det: SE
View field: 2.408 μ m PC: 17
VEGAII TESCAN
Performance in nanospace

Fresh Catalyst



SEM HV: 30.00 kV WD: 4.0666 mm
SEM MAG: 60.00 kx Det: SE
View field: 2.408 μ m PC: 16
VEGAII TESCAN
Performance in nanospace

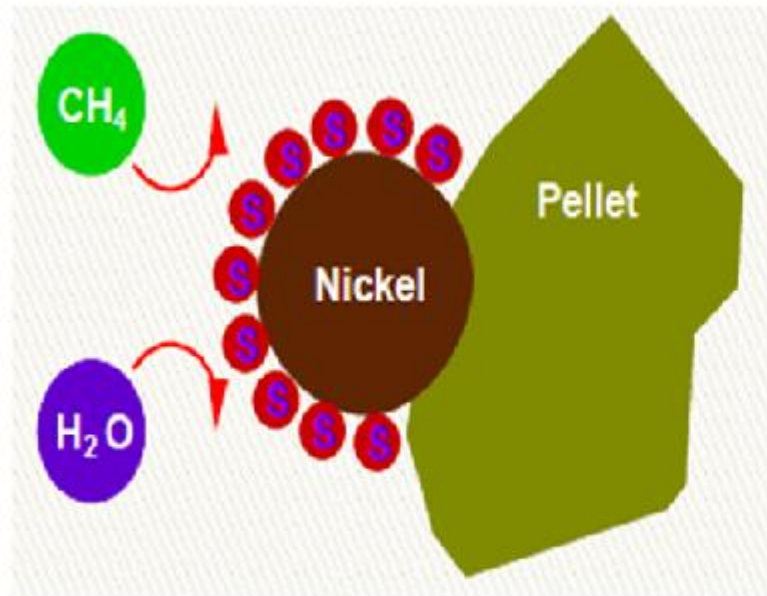
Spent Catalyst

تراکم بخار

در واحدهای استیم ریفورمینگ، احتمال تراکم بخار آب در زمان راه اندازی یا **Shut Down (Cold or Hot)** وجود دارد. این امر به دلیل توزیع ضعیف جریان و در نقاط گرم می شود و باعث تخریب ساختار کاتالیست می شود.



مسمومیت



سمومیت معمولاً شامل:

گوگرد

کلریدها و سایر هالیدها

فلزات از جمله آرسنیک، وانادیوم، جیوه

فسفات ها

ترکیبات آلی - فلزی

تأثیرات:

- کاهش فعالیت کاتالیست
- کاهش بار حرارتی لازم جهت واکنش
- دمای بالای تیوبها و گاز فرایند
- استعداد بیشتر در خصوص تشکیل کربن

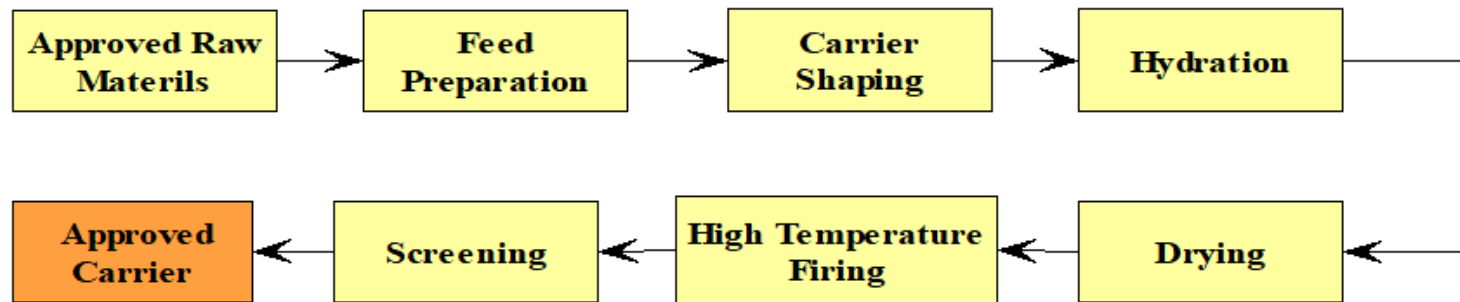
تولید کاتالیست استیم ریفورمینگ

تولید پایه کاتالیست:

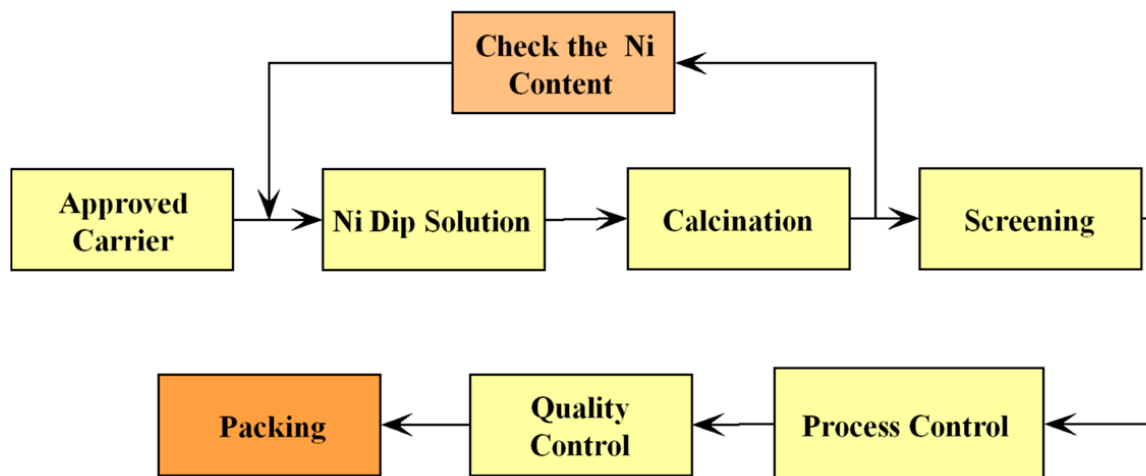
پایه کاتالیست استیم ریفورمینگ باید دارای فاز های متعددی باشد

در بین کلسیوم آلومینات های متفاوت (CAx) کلسیوم آلومینات ۶ آبه (CA6) دارای بالاترین ثبات ترمودینامیکی می باشد بنابراین، در بیشتر کاربردهای کاتالیست هایی که نیاز به پایه ای با تخلخل، پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی دارند، مطلوب ترین گزینه است.

حد استحکام در برابر فشار، (Mpa)	تخلخل، (%)	تراکم بالک، (g/cc)	دمای ذوب، (°C)	فاز
116	5.4	2.98	1600	CaO•Al ₂ O ₃
172	2.7	2.91	1750	CaO•2Al ₂ O ₃
186	8.1	3.38	1830	CaO•6Al ₂ O ₃



افزودن فلز فعال



SARV-110	
NiO (wt. %)	15-17
K ₂ O (wt. %)	-
Support	C.A.
Bulk Density (kg/m ³)	830-930
CCS, Min. Ave. (Radial, Kg)	>80
Form	4 hole Cylinder with 4 flutes and domed ends
Diameter (mm)	13.5 ± 0.5
Length (mm)	17 ± 1.0
Hole size (mm)	3 ± 0.5

Catalyst	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Compressive strength (kgf)
Competitor 1	18	62
Competitor 2	12	43
Competitor 3	7	60
SARV 110	Higher than 30	85

فصل چہارم:

فرآورده های اولیه، پایه و میانی

1- تولید الفین

الفین ها به دلیل واکنش پذیر بودن ترکیباتشان محصولات متنوعی را شامل می شوند. الفین های سبک بیش از ۶۰ درصد از تولیدات مواد پایه پتروشیمی در دنیا به خود اختصاص داده اند و به دلیل کاربرد بسیار متنوع محصولات الفینی در زندگی روزمره، تقاضای این دسته از محصولات در دنیا همواره رو به افزایش است. تمامی محصولات پتروشیمی از پایه ۷ ماده اصلی به تولید میرسند، این هفت محصول پایه عبارتند از:

۱ . اتیلن

۲ . پروپیلن

۳ . متانول

۴ . زایلن

۵ . بنزن

۶ . تولوئن

۷ . بوتادین

از هفت محصول پایه اصلی پتروشیمی سه محصول یعنی پروپیلن، اتیلن و بوتادین جز محصولات الفینی هستند که مجموعاً سهم ۵۷ درصدی را از محصولات پایه تولیدی در دنیا را شامل می شود.

شاید مواد الفینی برای ما از نظر نام نا آشنا و گنگ باشد اما باید بدانیم تمامی محصولات پلاستیکی مورد استفاده ما از این گروه ساخته می شود

لوله های آب، انواع پلیمر برای مصارف پزشکی، انواع محصولات مورد استفاده بسته بندی، قطعات لازم در صنایع خودرو سازی و بسیاری از اشیائی که ما به اسم پلاستیک آنها را می شناسیم بر پایه اتیلن و پلی اتیلن ها هستند که همه آنها الفینی هستند.

الفین های سبک به سه روش را تولید می شوند:

۱. ذغال سنگ

۲. گاز طبیعی

۳. نفت خام

زغال سنگ به متانول

چینی ها بزرگترین مصرف کننده محصولات پتروشیمی در جهان هستند و به دلیل عدم دسترسی به منابع گاز طبیعی از ذغال سنگ، متانول تولید می کنند و سپس با فعل و انفعالاتی آنها را به محصولات الفینی تبدیل می کنند.

البته چینی ها در سال های اخیر همواره بر روی طرح های استخراج گاز طبیعی و واحدهای پتروشیمی الفینی دیگر کشورها سرمایه گذاری کردند و با توجه به دایره گسترده مصارف محصولات پتروشیمی، تامین این مواد برای آنها ضروری و استراتژیک محسوب می شود.

گاز طبیعی به اتیلن

گاز طبیعی بهترین و پاک ترین روش دستیابی به محصولات الفینی است که ارزان تر و به صرفه تر از موارد دیگر است. در بین کشورهای دارای گاز طبیعی قطر سرمایه گذاری سنگینی در تولیدات پتروشیمی کرده است و میتوان گفت کشورمان هنوز فضای زیادی برای سرمایه گذاری در این بخش دارد و محصولات الفینی میتوانند صادرات محصولات پتروشیمی ایران را متحول کنند.

نفت خام به اتیلن

روش دیگر تولید الفین ها از نفت خام است که بسیاری از کشور های صاحب نفت به خصوص عربستان بر روی این روش تمرکز کردند و مقادیر بسیار زیادی اتیلن و پلی اتیلن را از این روش به تولید می‌رسانند. در بین مواد الفینی، اتیلن بسیار محبوب است و بیش از ۵۰ درصد از تولیدات پایه الفینی را شامل می‌شود.

یکی از مهمترین دغدغه های صنعت پتروشیمی در جهان بهینه سازی و انتخاب روش های مناسب و کم هزینه برای تولیدات الفینی است. ایران با دارا بودن تمامی ذخایر لازم برای تولید محصولات الفینی یکی از کشور های بکر و مناسب برای سرمایه گذاری در این بخش است. از جمله فناوری های روز جهان برای تولید محصولات پایه الفینی روش تبدیل پروپان به پروپیلن و متانول به الفین ها است که نشان دهنده جایگاه ویژه کاتالیست ها در این صنعت است.

تلاش های شل برای تولید نفت و گاز از منابع غیر متعارف یکی از تهدیدات برای این بازار است. بازار محصولات الفینی همچنان پر رونق است براساس آخرین آمار ها در سال ۲۰۱۸ به اندازه بیش از ۹۵ میلیون تن پلی اتیلن تقاضا وجود داشته که براساس پیش بینی های انجام شده این مقدار در سال ۲۰۲۲ به ۱۱۸ میلیون تن رسیده است. واحد اصلی در تولید الفین واحد استیم کراکینگ می باشد.

واحد استیم کراکینگ

استیم کراکینگ یک فرآیند پتروشیمی است که در آن هیدروکربن های اشباع به هیدروکربن های کوچکتر، غالباً غیر اشباع تقسیم می شوند. این روش اصلی صنعتی برای تولید اولفین های سبک، از جمله اتیلن و پروپیلن است. واحدهای استیم کراکینگ به واحدی گفته می شود که در آنها ماده اولیه ای مانند نفتا، گاز مایع (LPG)، اتان، پروپان یا بوتان از طریق استفاده از بخار در کوره های استیم کراکینگ به منظور تولید هیدروکربن های سبک ترشکسته می شود. فرآیند دهیدروژناسیون پروپان ممکن است از طریق فن آوری های تجاری مختلف انجام شود. تفاوت اصلی بین هر یک از آنها مربوط به کاتالیزور به کار رفته، طراحی راکتور و استراتژی های دستیابی به نرخ تبدیل بالاتر است.