

SID



ابزارهای
پژوهش



سرویس ترجمه
تخصصی



کارگاه های
آموزشی



بلاگ
مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری
STES



فیلم های
آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقالات ISI

آموزش مهارت های کاربردی
در تدوین و چاپ مقالات ISI



روش تحقیق کمی

روش تحقیق کمی



آموزش نرم افزار Word برای پژوهشگران

آموزش نرم افزار Word
برای پژوهشگران

بررسی استفاده از کاتالیزر اسیدی جامد در فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن

حسین آتشی^۱، محمد موسوی مدنی^۲

دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی

Seyyed30@pgs.usb.ac.ir

چکیده

آلکیلاسیون ایزوبوتان با نرمال بوتن، یکی از مهمترین روش‌ها برای تهیه بنزین با عدد اکتان بالا به شمار می‌رود و می‌تواند جایگزینی برای مولکول‌های آروماتیک در بنزین باشد. به صورت تجاری، این فرآیند با استفاده از اسید سولفوریک و اسید هیدروفلوئوریک کاتالیزه می‌شود. کاتالیست‌های اسیدی جامد متعددی مورد بررسی قرار گرفته ولی هیچ‌یک از آنها تاکنون به صورت تجاری مورد استفاده قرار نگرفته است. نیاز به فرآیند احیای مکرر و پیچیدگی نحوه تماس کاتالیست‌های جامد در سیستم مایع-جامد، می‌تواند از دلایل این امر باشد. مشکل اصلی در استفاده از کاتالیست‌های جامد اسیدی برای آلکیلاسیون ایزوبوتان، غیرفعال شدن آنها می‌باشد که تاکنون مانع از کاربرد صنعتی آنها شده است. در این مقاله مروری بر ضرورت استفاده از کاتالیزر جامد در فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن، مکانیزم واکنش، دلایل غیرفعال شدن کاتالیست، شرایط عملیاتی حکمفرما بر این فرآیند و فعالیت‌های اخیر محققان صنعت و دانشگاه انجام پذیرفته است.

کلمات کلیدی: آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن، آلکیلات، کاتالیست اسیدی جامد، غیرفعال شدن کاتالیست

^۱استاد مهندسی شیمی

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

۱- مقدمه

آلکیلاسیون زمانی اتفاق می‌افتد که یک ایزوبوتان با یک اولفین سبک که معمولاً نرمال بوتن است، واکنش می‌دهد. این فرآیند منجر به تولید پارافین‌های پرشاخه می‌شود که به آن آلکیلات می‌گویند. آلکیلات اساساً ایزواکتان است و خواص برجسته‌ای بعنوان یکی از ماده‌های بنزین مخلوط دارد. آلکیلات دارای خواصی همچون عدد اکتان بالا، فراریت پایین و گرمای احتراق بالا می‌باشد، همچنین نسبت به دیگر محصولات بنزین، دارای پاک‌ترین احتراق است [۱]. بنزین ریفورمیت (که اغلب از هیدروکربن‌های آروماتیک و ایزوپارافین‌ها ساخته شده) و بنزین کراکینگ کاتالیزری (که اغلب آن را اولفین تشکیل می‌دهد) هر دو دارای معایبی است. تنها راه برای اینکه بنزین به صورت پاک بسوزد و عدد اکتان بالایی داشته باشد، بهره‌جویی از آلکان‌های شاخه‌دار است؛ بنابراین میزان تقاضا برای آلکیلات روز به روز در حال افزایش می‌باشد. طبق گزارشی که در سال ۲۰۰۸ میلادی منتشر شده است، ۳۶ واحد آلکیلاسیون در سرتاسر جهان در حال توسعه یا ساخته شدن می‌باشد [۲].

گرچه فرآیند پالایشگاهی آلکیلاسیون ایزوبوتان با اولفین‌ها بر مبنای کاتالیست‌های اسیدی مایع همچون اسید هیدروفلوئوریک و اسید سولفوریک، به لحاظ تجاری و اقتصادی موفق بوده است اما این کاتالیست‌ها بسیار خورنده، با هزینه‌های بازاری بالا (H_2SO_4) یا بسیار خطرناک از نظر نشت تصادفی در محیط زیست (HF) می‌باشد. به همین دلیل، جایگزین کردن اسیدهای مایع با کاتالیزرهای جامد، یکی از مهمترین اهداف تحقیقاتی در زمینه کاتالیست است. محققان پژوهشکده SunOil در مطالعات ابتدایی خود مشاهده کردند که یک زئولیت برای کاتالیز کردن آلکیلاسیون در دمایی بین ۲۵ تا ۱۰۰ °C فعال می‌باشد [۳]. از سال ۱۹۸۰ تعداد بسیار زیادی از اسیدهای جامد مورد موشکافی قرار گرفته تا توانایی آنها برای کاتالیز کردن آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن سنجیده شود. به هر حال مشکل اصلی همه کاتالیست‌های اسیدی جامد برای آلکیلاسیون، غیرفعال شدن سریع آنهاست [۴].

در بین کاتالیست‌های جامد، زئولیت‌ها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است زیرا حفرات زئولیت نظم فوق‌العاده بالایی در شکل و اندازه دارد، همچنین مقدار و قدرت سایت‌های فعال ایجاد شده در ساختار آن بیشتر است. به علت خواص فوق‌الذکر، زئولیت‌ها عامل کاتالیستی موفق در صنایع پتروشیمی و در کراکینگ، ریفرمینگ، تولیدات شیمیایی گزینشی و عملیات جداسازی به خصوص برای مولکول‌هایی با قطر سینتیکی کمتر از ۱۰ آنگستروم محسوب می‌شود [۵-۸]. علیرغم خواص کاتالیستی مطلوب، اگر اندازه مولکول‌ها بزرگتر از قطر حفرات باشد؛ زئولیت‌ها و مواد میکرومتخلخل مربوطه ناکارآمد خواهد بود. وقتی زئولیت به عنوان کاتالیست آلکیلاسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد، ناگزیر افت کاتالیستی سریعی اتفاق می‌افتد. به طور کلی تشکیل و باقی ماندن هیدروکربن‌های سنگین در داخل حفره‌های مقیاس میکرو (یا میکروحفره‌ها) در زئولیت، بعنوان دلیل اصلی غیرفعال شدن آنها شناخته شده است. این محصولات سنگین باعث مسموم شدن سایت‌های فعال یا مسدود شدن حفرات کاتالیست می‌شود. علاوه بر این، قطبیت بالای زئولیت‌ها منجر به جذب ترجیحی اولفین شده و در نتیجه سرعت اولیگومریزاسیون بیشتر می‌شود. این جذب گزینشی می‌تواند دلیل دیگری برای غیرفعال شدن سریع زئولیت‌ها باشد.

به طور کلی پذیرفته شده که اندازه بزرگ حفره و قدرت بالای اسید برای آلکیلاسیون ضروری است [۹]. بنابراین حفرات یک کاتالیست باید بزرگ باشد تا فضای کافی برای نفوذ را فراهم کند، قدرت اسیدی بالایی داشته باشد تا انتقال هیدرید را کاتالیز کند و سطح آب‌گریزی که اجازه دهد غلظت بالایی از پارافین بصورت پایدار در حفره باقی بماند. در حین ساخت مواد میکرومتخلخل می‌توان به این ویژگی‌ها دست یافت.

هدف از انجام این تحقیق، مطالعه‌ای فراگیر به منظور جایگزینی کاتالیزر اسیدی جامد در واکنش آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن می‌باشد.

۲- ضرورت فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان / بوتن

آلکیلات میزان بالایی از آلکان های پرشاخه همچون تری متیل پنتان دارد که باعث می شود عدد اکتان این ماده بالا رود (حدود ۱۰۰). علاوه بر این، فشار بخار پایین، محدوده کوچک تقطیر و عاری بودن از اولفین ها، آروماتیک ها و سولفور از دیگر ویژگی های این ماده با ارزش است. بنابراین آلکیلات یک ماده افزودنی عالی برای بنزین به شمار می رود. اگر کل مخازن بنزین ایالات متحده آمریکا را در نظر بگیریم، آلکیلات ماده ای است که سومین سهم عمده در عدد اکتان را دارد (جدول ۱ را ملاحظه کنید).

با توجه به افزایش سخت گیری ها در حوزه قوانین هوای پاک در سرتاسر دنیا، باید میزان آلکن ها، سولفور و آروماتیک ها بخصوص بنزن، باید محدود شود و روندی روبه کاهش در بنزین داشته باشد. در کنار آلکیلات، مواد دیگری با عدد اکتان بالا می تواند به عنوان گزینه جایگزین مورد استفاده قرار گیرد؛ از جمله برش بوتان که مشکل آن فراریت بالایی می باشد و تنها برای اقلیم آب و هوای سرد مناسب است؛ مواد اکسیژنه که گرمای احتراقی کمتر از هیدروکربن ها دارد و همچنین سمی (متانول)، گران قیمت یا خطرناک برای محیط زیست می باشد (اترها به راحتی آب های زیرزمینی را آلوده می کند). به علت همین معایب، شاید ضرر این مواد بیشتر از سود آنها باشد. آلکیلات با اختلاف زیادی، در مقایسه با متیل ترشری بوتیل اتر (MTBE) و الکل ها، حائز برتری است. MTBE یک ماده اکسیژنه با عدد اکتان بالا می باشد، محققان دریافته اند این ماده در غلظت ۱ppb باعث می شود آب آشامیدنی بدبو شود (در اثر نشت این ماده از تانک های ذخیره سازی به داخل آب های زیرزمینی این اتفاق رخ می دهد). همچنین گمان می رود که این ماده سرطان زا نیز باشد. بنابراین در بسیاری از کشورها این ماده را از سوخت بنزین حذف کرده اند. الکل ها نیز مانند اتانول که می تواند جایگزینی محتمل برای اترها و منبع مواد اکسیژن دار باشد، مشکل دیگری به همراه دارد؛ این مواد در هنگام اختلاط با بنزین، فشار بخار مخلوط بسیار کمی ایجاد می کند و بنابراین نمی تواند مفید باشد.

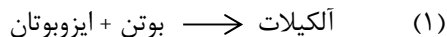
جدول ۱. سهم عدد اکتان متعلق به اجزای یک بنزین معمولی در آمریکا [۱۰]

اجزاء بنزین	درصد موجود در مخازن	عدد اکتان مخلوط	سهم در عدد اکتان
ریفورمیت	۴۱/۴۰	۸۸	۳۶/۴
بنزین FCC	۲۶/۴۰	۸۶	۲۲/۷
آلکیلات	۱۴/۳۰	۹۳	۱۳/۳
ایزومرات	۷/۴۰	۸۷	۶/۴
الکل ها	۳/۴۰	۱۰۸	۳/۷
بنزین سبک مستقیم	۱/۹۰	۷۳	۱/۴
بنزین هیدروکراکر	۱/۶۰	۸۱	۱/۳
MTBE	۱/۰۰	۱۱۰	۱/۱
نرمال بوتان	۱/۱۰	۹۲	۱/۰
بنزین سبک کوکر	۱/۲۰	۷۸	۰/۹
TAME	۰/۳۰	۱۰۵	۰/۳
کل	۱۰۰		۸۸/۶

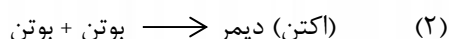
۳- شیمی واکنش، شرایط عملیاتی و توزیع محصول در فرآیند

۳-۱- شیمی واکنش

ساده ترین شکل برای نمایش واکنش آلکیلاسیون به این صورت است:

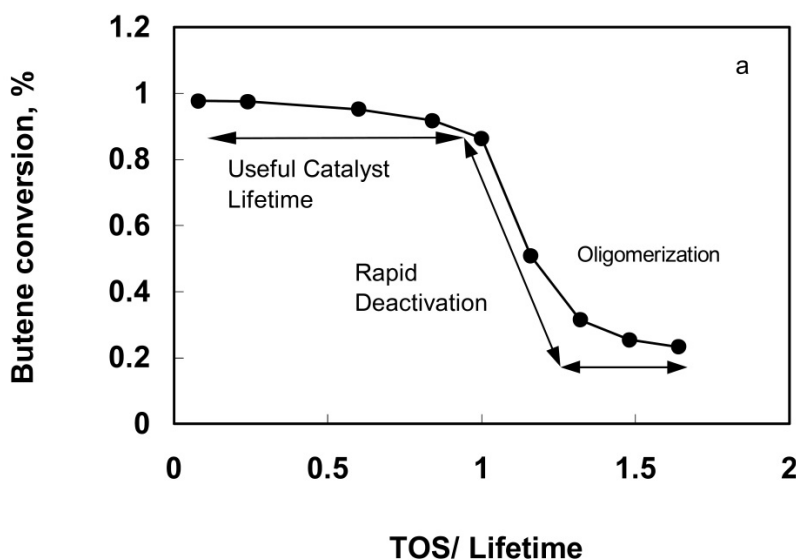


همزمان با این واکنش، واکنش های رقابتی دیگری نیز رخ می دهد که نامطلوب است و اثر بدی بر روی کیفیت و طول عمر کاتالیست دارد. این واکنش ها عبارتند از: اولیگومریزاسیون، آلکیلاسیون خود به خود و تسهیم نامتناسب [۱۱-۱۳]. مهمترین این واکنش ها، دیمریزاسیون اولفین است:



این واکنش ممکن است ادامه پیدا کند و منجر به تشکیل اولفین های سنگین تر شود. این اولفین ها زمینه تشکیل کک را فراهم می کند و از طریق جذب برگشت ناپذیر و ایجاد محدودیت انتقال جرمی باعث غیرفعال شدن کاتالیست می شود [۱۴ و ۱۵]. همانطور که دیده می شود، واکنش مطلوب (۱) نسبت به غلظت اولفین از درجه ۱ و واکنش مسموم کننده (۲) نسبت به غلظت اولفین از درجه ۲ می باشد. بنابراین نسبت I/O بالا در شرایط عملیاتی منجر به افزایش گزینش پذیری آلکیلات و طول عمر کاتالیست می شود. بدین منظور می توان از نسبت I/O بالا در خوراک و راکتور CSTR با تبدیل بالا استفاده کرد.

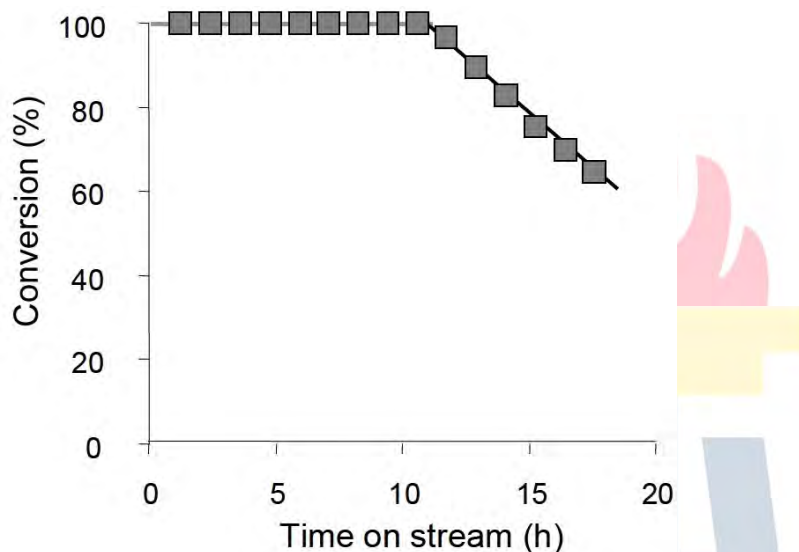
شکل ۱ روند کلی تغییر تبدیل اولفین با زمان را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود در طی دورانی که کاتالیست در جهت تبدیل تقریباً کامل و روند کاهش آن کند است. سپس یک مرحله گذار سریع غیرفعال شدن رخ می دهد. در پایان دوره عمر، کاتالیست با فعالیتی پایینی نسبتاً ثابت عمل می کند و محصول عمدتاً مواد آلیگومر هستند. این روند نامطلوب در مورد همه اسیدها ایجاد به صورت تکمیلی رخ می دهد [۱۲].



شکل ۱- روند تغییر تبدیل بوتن با زمان برای کاتالیست USHY در راکتور CSTR بر اساس داده های مرجع [۱۶]

اعتقاد بر این است که غیرفعال شدن سریع کاتالیست های اسیدی جامد، به علت جذب ترجیحی اولفین ها و پرشدن حفره ها توسط آنها می باشد. در حین آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن که با اسیدهای جامد کاتالیزه می شود، یک پلی

اولفین پرشاخه و بسیار غیراشباع تشکیل می‌شود. این پلیمر به شدت جذب سایت‌های اسیدی شده و حفره‌ها را کاملاً پر می‌کند، بنابراین واکنش را خاتمه می‌دهد. در شکل ۲ می‌توان این روند را برای زئولیت LaX مشاهده کرد.



شکل ۲- رفتار زئولیت LaX با گذشت زمان واکنش در حین آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن، برگرفته از مرجع [۱۷].

۳-۲- شرایط عملیاتی و توزیع محصول

امروزه، اسید سولفوریک و اسید هیدروفلوئوریک، کاتالیست‌هایی است که به صورت تجاری برای آلکیلاسیون ایزوبوتان با اولفین‌های C_3 یا C_4 استفاده می‌شود. دمای واکنش برای آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن که با H_2SO_4 کاتالیزه می‌شود، کمتر از $10^\circ C$ و نسبت مولی ایزوپارافین به اولفین (نسبت I/O) بین ۵ تا ۸ است. فرآیند کاتالیزه شده با HF در دمای بالاتر یعنی بین $10^\circ C$ تا $40^\circ C$ و نسبت I/O آن نیز بالاتر یعنی ۱۰ الی ۱۵ عمل می‌کند. عدد اکتان آلکیلات تولید شده از طریق فرآیندهای کاتالیزه شده با اسید مایع، در محدود ای بین ۹۵ تا ۹۸ قرار دارد.

ترکیب نسبی گزارش شده برای آلکیلات تولیدی توسط کاتالیست‌های اسیدی مختلف، در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود توزیع محصول با وجود تنوع کاتالیست‌های اسیدی، چه مایع و چه جامد و در طیف وسیعی از شرایط واکنش، شبیه به یکدیگر است. آلکیلات یک مخلوط پیچیده از هیدروکربن‌های شاخه دار است. تری متیل پنتان‌ها (TMP) محصولات مطلوب به شمار می‌رود زیرا دارای عدد اکتان بالایی است (عدد اکتان تحقیقی آن ≤ 100 است). مابقی محصولات C_8 ، دی متیل هگزان است (DMH) که محصول ثانویه به حساب می‌آید و عدد اکتان آن بین ۵۵ تا ۸۲ است. بسیار واضح است که در فرآیند آلکیلاسیون، هرچه نسبت TMP/DMH بیشتر باشد، بهتر است. در کنار C_8 ، آلکیلات شامل اجزای C_5-C_7 و C_9+ نیز می‌باشد. پیچیدگی محصولات نشان می‌دهد که مجموعه‌ای از واکنش‌های سری و موازی همچون ایزومریزاسیون، اولیگومریزاسیون، برش β و انتقال هیدرید در این فرآیند درگیر است.

محصولات اصلی باید از اضافه کردن مستقیم اولفین به ایزوبوتان بدست آید. توزیع محصولی که به صورت آزمایشگاهی از اسید جامد یا مایع بدست می‌آید، دور از شرایط تعادل است و به شرایط عملیاتی بستگی دارد. جدول ۳ مقایسه‌ای بین گزینش پذیری TMP و DMH تحت شرایط آزمایشگاهی و شرایط تعادل گرمایی را نشان می‌دهد. توزیع تری متیل پنتان‌ها تعادلی نیست. این نشان می‌دهد که بازآرایی یون کربونیوم آکیل تشکیل شده خیلی سریع رخ می‌دهد و منجر به توزیع وسیعی از ایزومرهای مختلف می‌شود.

جدول ۲. RON و ترکیب نسبی آلکیلات های مختلف تولید شده با کاتالیست های اسیدی مختلف

کاتالیست				RON	ماده (درصد وزنی)
سولفات زیرکونیا	USY	HF	H ₂ SO ₄		
T=275 K P/O=15	T=323 K P/O=15	T=? P/O=12	T=258 K P/O=5		
۲۴	۱۵/۶	۱/۸	۱/۲	۹۳	ایزوپنتان
۰	۰	۰/۱	۰	۶۱/۸	نرمال پنتان
۰/۸	۰	۰	۰	۹۸/۸	۲و۲- دی متیل بوتان
۴/۳	۵/۷	۱/۴	۱/۵	۱۰۴/۳	۳و۲- دی متیل بوتان
۳/۵	۱/۷	۰/۲	۰/۲	۷۳/۴	۲- متیل پنتان
۱/۷	۲/۲	۰/۱	۰/۱	۷۴/۵	۳- متیل پنتان
۰	۰	۰	۰	۲۴/۸	نرمال هگزان
۰/۱	۰	۱/۳	۰	۹۲/۸	۲و۲- دی متیل پنتان
۵/۵	۳/۵	۱/۳	۰/۶	۸۳/۱	۴و۲- دی متیل پنتان
۰/۳	۰/۴	۰	۰/۱	۱۱۲/۱	۲و۲و۳- تری متیل بوتان
۰/۳	۰	۰	۰	۸۰/۸	۳و۳- دی متیل پنتان
۱/۸	۲/۹	۰/۶	۰/۶	۹۱/۱	۳و۲- دی متیل پنتان
۱	۰	۰/۱	۰	۴۲/۴	۲- متیل هگزان
۰/۷	۰/۵	۰/۲	۰	۵۲	۳- متیل هگزان
۲۵/۵	۱۱/۴	۴۸/۷	۳۲/۲	۱۰۰	۲و۲و۴- تری متیل پنتان
۰	۰	۰	۰	۰	نرمال هپتان
۰/۴	۰	۰	۰	۷۲/۵	۲و۲- دی متیل هگزان
۰/۸	۰/۴	۲/۹	۱/۲	۶۵/۲	۴و۲- دی متیل هگزان
۰	۰/۷	۲/۱	۲	۵۵/۵	۵و۲- دی متیل هگزان
۱۱	۳/۳	۱/۱	۰/۸	۱۰۹/۶	۲و۲و۳- تری متیل پنتان
۵	۸/۰	۲۱/۴	۳۳/۹	۱۰۲/۷	۲و۲و۴- تری متیل پنتان
۰/۹	۴/۵	۲/۱	۱/۷	۷۱/۳	۳و۲- دی متیل هگزان
۰	۰	۰	۰	۲۱/۷	۲- متیل هپتان
۷/۴	۸/۲	۱۲/۹	۲۰/۴	۱۰۶/۱	۲و۳و۳- تری متیل پنتان
۰/۴	۴/۳	۰/۲	۰/۲	۷۶/۳	۴و۳- دی متیل هگزان
۰	۰	۰	۰	۲۶/۸	۳- متیل هپتان
۱/۳	۰/۱	۰	۰	> ۹۰	اکتان ها

C ₉₊	≈ ۸۵-۸۰	۵/۴	۲/۹	۲۳/۱	۳/۳
-----------------	---------	-----	-----	------	-----

داده‌ها برای H₂SO₄ از مرجع [۱۹]، برای HF از [۲۰]، برای USY از [۲۱] و نهایتاً برای سولفات زیرکونیا از [۲۲] اخذ شده است.

جدول ۳. مقایسه‌گزینه‌پذیری DMH و TMP بروی کاتالیست‌های اسیدی مایع و جامد، همراه با ترکیب نسبی آنها در تعادل گرمایی

ترکیب‌نسبی تعادل گرمایی				REHY	H ₂ SO ₄	HF	کاتالیست
۱۲۷	۹۰	۵۰	~۲۰	۹۰	~۱۰	-	دما °C

توزیع TMP (%)

۵۹,۲	۶۱,۴	۶۳,۵	۶۷,۱	۲۹,۸	۴۷,۰	۶۵,۵	TMP-۴و۲
۱۶,۶	۱۶,۵	۱۷,۵	۱۶,۸	۵,۶	۳,۱	۲,۵	TMP-۳و۲
۱۱,۲	۱۰,۸	۹,۰	۸,۰	۲۵,۸	۲۶,۵	۱۷	TMP-۴و۳
۱۳,۰	۱۱,۳	۱۰,۰	۸,۱	۳۸,۸	۲۳,۴	۱۴,۹	TMP-۳و۳

توزیع DMH (%)

۳۰,۴		۵۵,۰		۲۳,۹	۶۴,۷	۲۱,۴	DMH-۵و۲
۲۵,۵		۳۶,۲		۴۹,۲		۳۴,۸	DMH-۴و۲
۴,۰		۴,۰		۶,۰	۲۹,۴	۳۸,۴	DMH-۳و۲
۲۲,۲					۲,۰		DMH-۲و۲
۱۲,۷							DMH-۳و۳
۵,۱		۴,۸		۲۰,۹	۴,۰	۵,۴	DMH-۴و۳

داده‌ها برگرفته از مرجع [۲۴،۲۳،۹] می‌باشد. جای خالی در جدول به معنی عدم وجود آماده در توزیع محصول است.

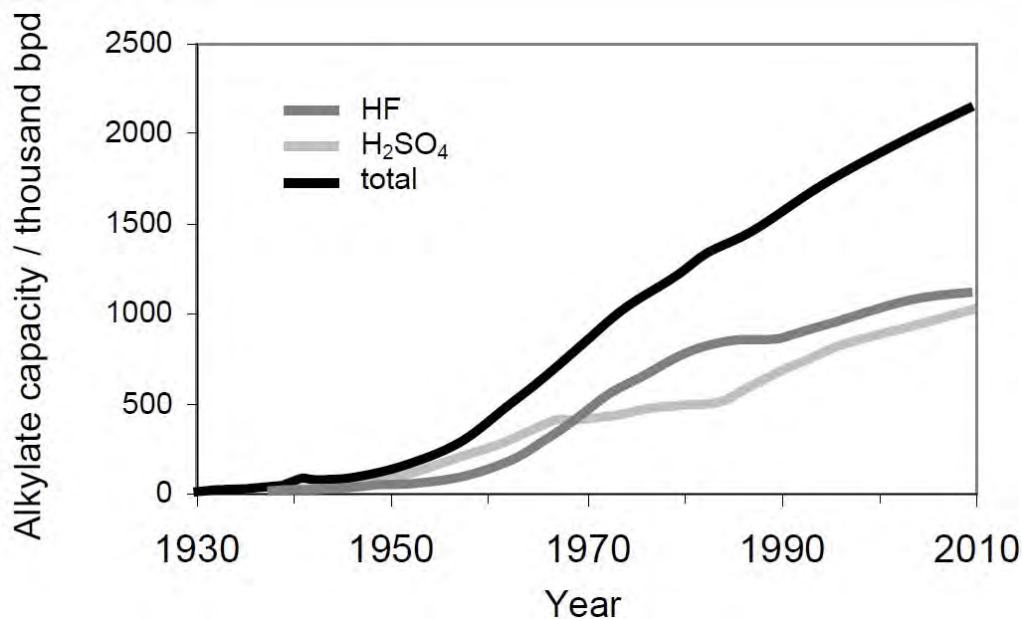
۴- مروری بر فعالیت‌های گذشته

در طول دهه‌های ۵۰ و ۶۰ میلادی به علت توجیه اقتصادی دیگر مواد افزودنی، ظرفیت تولید آلکیلات پایین باقی ماند. به‌رحال سازمان حمایت از محیط زیست آمریکا با برنامه حذف سرب از سوخت در دهه‌های ۷۰ و ۸۰ میلادی باعث شد تا آلکیلات به عنوان ماده افزودنی برای سوخت موتور بیشتر مورد تقاضا قرار گیرد. علاوه بر این، حذف متیل ترشری بوتیل اتر (MTBE) نیز تقاضاها برای آلکیلات و نیاز به اصلاح فرمول بنزین را بیش از پیش افزایش داد [۲۵]. طبق گزارش صنعت فرآیندی هیدروکربن [۲]، ۳۶ واحد آلکیلاسیون در حال گسترش یا ساخته شدن است. هفت واحد به تازگی در آسیا ساخته شده و هفت واحد در حال گسترش در ایالات متحده آمریکا وجود دارد. مابقی واحدهای آلکیلاسیون در اروپا، آفریقا، آمریکای جنوبی، کانادا و مکزیک واقع شده است. اغلب آن‌ها از واحدهایی استفاده می‌کنند که توسط شرکت‌های Stratco، Phillips-Conoco، و UOP طراحی شده است.

از دهه ۴۰ میلادی، پنج فرآیند بر مبنای کاتالیست‌های اسیدی مایع به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. فرآیندهای اسید سولفوریک توسط شرکت‌های Stratco (که امتیاز آن چندین سال پیش توسط شرکت DuPont خریداری شد)، Exxon-Mobil و M.W. Kellogg طراحی شده است [۲۶]. در ۳۵ سال گذشته هیچ واحد جدیدی بر مبنای تکنولوژی Kellogg ساخته نشده اما تعداد قابل توجهی از واحدهای Kellogg هنوز در حال عملیات است. راکتورهای ExxonMobil و Kellogg در طراحی شبیه به یکدیگر است. شرکت نفتی Phillips (که اکنون نام آن Conoco-Phillips می‌باشد) و UOP واحدهایی را طراحی کردند که از اسید HF به عنوان کاتالیست استفاده می‌کرد.

راکتورهای آنها طراحی متفاوتی داشت. UOP در دسامبر ۲۰۰۷ اعلام کرد که فن آوری آلکیلاسیون شرکت Conoco-Phillips را خریداری کرده است و بنابراین می‌تواند تولیدات آلکیلاسیون خود را افزایش دهد [۲۷]. در دهه ۱۹۵۰، حدود ۷۵٪ از آلکیلات توسط فرآیند اسیدسولفوریک تولید می‌شد. در طول ۳۰ سال بعد از آن اهمیت اسید HF افزایش یافت، تا جایی که ۵۰٪ از آلکیلات توسط HF تولید می‌شد. سپس دو سانحه اتفاق افتاد؛ یکی در سال ۱۹۸۶ و دومی در سال ۱۹۸۷، که خطرات HF را بر همگان آشکار ساخت [۲۶]. از آن پس اهمیت نسبی آلکیلاسیون‌هایی که با اسیدسولفوریک انجام می‌پذیرفت، افزایش یافت. در پایان سال ۲۰۰۱ میلادی، ظرفیت تولیدات آلکیلاسیون در سرتاسر جهان به حدود ۷۴ میلیون تن در سال رسید که تقریباً مقدار آلکیلات تولیدی از دو فرآیند HF و H_2SO_4 با یکدیگر برابر بود [۲۸].

فرآیند اسید سولفوریک تمایل دارد کاتالیست بیش از حدی را مصرف کند. طبق ارزیابی‌ها، جایگزین کردن اسید سولفوریک مصرف شده در واحدهای آلکیلاسیون، حدود ۸۹٪ از حجم کل کاتالیست‌های آلکیلاسیون محسوب می‌شود [۲۹]. به علاوه، اسید مصرف شده شامل پلیمرهای به هم پیوسته‌ای است که تشکیل یک لجن سمی می‌دهد و باید به تاسیسات بازیافت فرستاده شود. انتقال اسید تازه یا مصرف شده به/ از واحد احیاکننده اسید سولفوریک، همیشه با نگرانی‌هایی همراه بوده است و به همین دلیل پالایشگاه‌ها تحت فشار روز افزون قرار گرفته‌اند تا واحد احیای اسید سولفوریک خود را نزدیک واحد آلکیلاسیون احداث کنند.



شکل ۲- ظرفیت جهانی آلکیلاسیون، برگرفته شده از مرجع [۱۸].

بنابراین تخمین زده می‌شود که قیمت اسید بازیابی شده، دو الی سه برابر اسید سولفوریکی است که در فروشگاه‌ها وجود دارد [۲۹]. حدود یک سوم از هزینه‌های عملیاتی فرآیند H_2SO_4 را می‌توان به مصرف اسید نسبت داد [۳۰]. به هر حال، فن آوری آلکیلاسیون اسید سولفوریک با معضل میزان مصرف اسید رو به رو است و تاکنون هیچ راه حل عمده و جدیدی برای بهبود این معضل پیشنهاد نشده است.

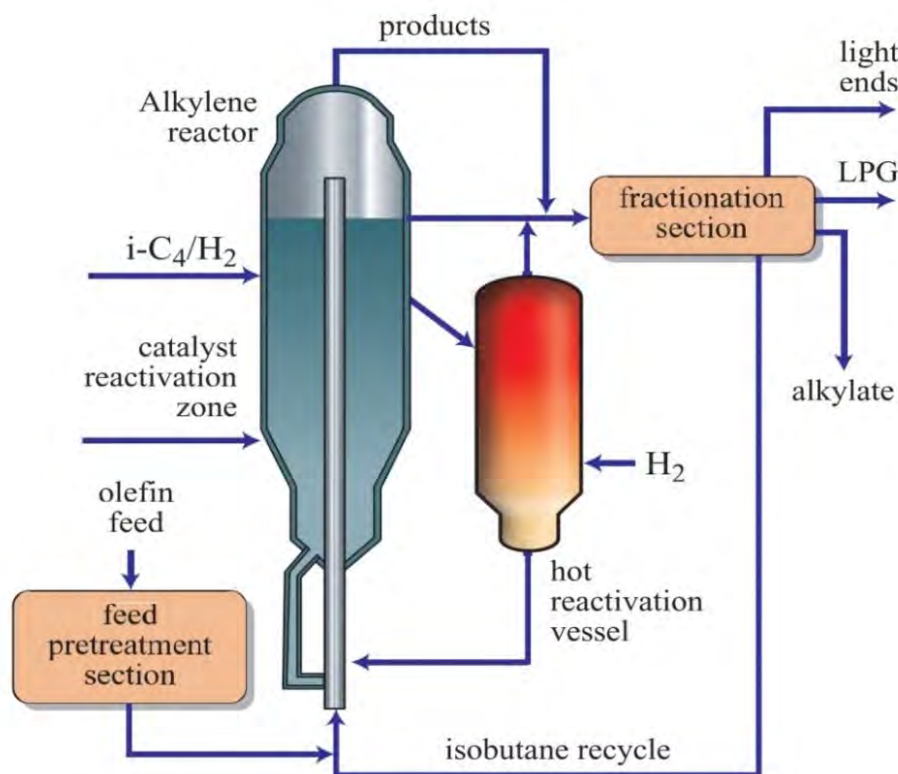
فرآیندی که با HF انجام می‌شود، فعالیت فوق العاده‌ای را برای تولید آلکیلات عدد اکتان بالا از خود نشان می‌دهد، دلیل آن هم حلالیت فوق العاده بالای ایزوئوتان در اسید HF است. به علاوه، هزینه‌های مربوط به کاتالیست برای

فرآیند HF در مقایسه با فرآیند H_2SO_4 ، بسیار کمتر است. به هر حال استفاده از HF بی‌آب بعنوان کاتالیست، نگرانی‌های قابل توجهی را بدنبال دارد؛ زیرا این ماده سمی دارای فشار بخار کمی است و تمایل دارد ابری از ذرات ریز آئروسول تشکیل دهد. این ابرها میزان بسیار مهلک و خطرناکی از HF را شامل می‌شود و می‌تواند با وزش باید حداقل تا چندین کیلومتر جابجا شود. گفتنی است بعضی از کشورهای صنعتی دیگر مجوزی برای احداث واحدهای جدید آلکیلاسیون HF صادر نمی‌کنند.

اگر برای فن آوری اسید مایع جایگزینی پیدا شود، مزیت اقتصادی نیز خواهد داشت. نرخ مصرف کاتالیست برای فرآیند آلکیلاسیون H_2SO_4 به لحاظ وزنی، دو مرتبه بزرگتر مقدار کاتالیست مصرف شده برای کراکینگ کاتالیزری است که در آن از ژئولیت به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. این مساله باعث شده تا محققین صنعت و دانشگاه به دنبال جایگزینی مناسب برای کاتالیست‌های اسید مایع فعلی باشند. در صورت استفاده از اسیدهای گازی و مایع ناهمگن [۳۱-۳۳]، باز هم خطر استخراج از اسید بی‌تحرك وجود دارد و باید اسید تازه به طور مستمر اضافه شود. استفاده از کاتالیست‌های اسیدی جامد نیازمند شناختی عمیق است. ژئولیت‌ها موادی غیرخورنده، غیرسمی و نسبتاً ارزان قیمت است و بعنوان اولین جامد اسیدی که می‌تواند جایگزینی برای اسید سولفوریک و اسید هیدروفلوئوریک باشد، در آلکیلاسیون ایزوبوتان/ آلکن مورد آزمایش قرار گرفته است [۳۴ و ۳۵]. مشکل اصلی استفاده از ژئولیت‌ها برای آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن، غیرفعال شدن سریع آنهاست که تاکنون مانع از کاربرد صنعتی آنها شده است. بنابراین برای دستیابی به فرآیندی که از نظر اقتصادی توجیه داشته باشد، کاتالیست‌ها باید چندین و چند بار احیا شود. تعداد احیای مکرر در فرآیندهای کاتالیست جامد، تنها عاملی است که باعث می‌شود هنوز هم فرآیندهای اسید HF و H_2SO_4 فرآیندهایی محبوب باشد.

دیگر موادی که مورد مطالعه قرار گرفته اند عبارتند از زیرکونیای سولفات و مواد مرتبط به آن، هتروپلی اسیده‌ها، پلیمرهای اسیدی و هالید فلزات بروی یک پایه. در کل همه این مواد نیز به سرعت غیرفعال می‌شود و علاوه بر این، برخی از آنها خطراتی برای محیط زیست و سلامت انسان از خود نشان می‌دهد.

تاکنون هیچ یک از این کاتالیست‌های اسیدی جامد، موفقیتی تجاری در زمینه آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن نداشته است. دلیل آن را می‌توان به غیرفعال شدن سریع کاتالیست در حین ایجاد ایزواکتان نسبت داد [۳۶]. به هر حال چندین واحد آلکیلاسیون برمبنای اسیدهای جامد ساخته شده است. در این واحدها حداقل سه نوع بستر کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته که عبارتند از: بستر پرشده، بستر سیالی شده و بستر متحرک. شرکت Exelus فرآیند آلکیلاسیون اسید جامدی را طراحی کرده و توسعه می‌دهد که از بستر پر شده استفاده می‌کند. در این فرآیند کاتالیست هر ۱۲ ساعت یک بار فعال سازی مجدد می‌شود [۳۷]. دو عدد راکتور استفاده می‌شود: یکی در جریان فرآیند حضور دارد و راکتور دیگر همزمان در حال احیاسازی است. برای فرآیند alkylene که شرکت UOP از آن استفاده می‌کند، Roeseler و همکاران گزارش دادند که آزمایش‌ها ۹۰۰۰ سیکل در بیش از ۹ ماه را مشخص می‌کند [۳۸]. محاسبات نشان می‌دهد که فعال سازی مجدد تقریباً هر ۰/۷ الی ۰/۸ ساعت رخ می‌دهد. گاز هیدروژن برای فعال سازی به کار گرفته می‌شود. بر روی سطح کاتالیست شرکت UOP، پلاتین رسوب داده شده است؛ بنابراین بعنوان کاتالیست، هم برای هیدروژناسیون تکه‌های غیرفعال شده بکار می‌رود و هم برای آلکیلاسیون. طبق گزارش‌های UOP، در واحدهای آن، کاتالیست در یک راکتور بستر متحرک به میزان جزئی غیرفعال می‌شود و سپس توسط راکتور دیگر دوباره کاملاً فعال می‌گردد. همچنین اکسیژن یا هوا نیز برای فعال سازی کاتالیست‌های دیگر به کار گرفته می‌شود. نمایی ساده از واحد آلکیلاسیون کاتالیست جامد شرکت UOP در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- Flow Diagram ساده برای واحد آلکیلاسیون کاتالیزری جامد در شرکت UOP. [۳۹].

۵- نتیجه گیری

در طی ۱۵ سال اخیر، سیر تکاملی کاتالیست های جامد مشخص شده است. بهینه سازی ویژگی های ساختاری و اسیدی و اصولاً توسعه روش های موثر برای فعال سازی مجدد کاتالیست های آلکیلاسیون اسید جامد، به ما اجازه می دهد نتیجه بگیریم که سیستم جامد در مقیاس صنعتی، چیزی کمتر از سیستم اسید مایع ندارد. عملکرد کاتالیست در ارتباط با سیستم راکتور/ احیاکننده، اصلی ترین روش برای احیای مجدد کاتالیزرهای جامدی است که سریع غیرفعال می شود. در این سیستم با استفاده از هیدروژن و ایزوبوتان اولیه، فعالیت اولیه کاتالیست احیا می شود. استفاده از کاتالیزر جامد اسیدی در فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/ بوتن به شکل یک رقابت برای شرکت های خارجی در آمده است. شرکت های اصلی در این زمینه عبارتند از: UOP (فرآیند Alkylene)، GlobalABBLummus، Akzo Nobel Catalysts و GasFortum Oil and (فرآیند Alky Clean)، LURGI و AGSud-Chemie (فرآیند EUROFUEL)، ExelusInc (فن آوری ExSact). آلکیلات هایی که می تواند با استفاده از کاتالیست جامد تولید شود، متناظر با محصولات تجاری حاصل از اسید مایع است و حتی مخارج واحد آلکیلاسیون اسید جامد می تواند ۲۰ تا ۳۰ درصد کمتر از واحد اسید سولفوریک مایع باشد.

مراجع

- [۱]. Albright, L. F. and Wood, K. V., Ind. Eng. Chem. Res. 36,2110 (1997).
- [۲]. HPI Construction Boxscore. Hydrocarbon Process. 10, 87 (2008)
- [۳]. Kirsch, F W., Potts, J.D., Barmby, D.S., Proceedings - American Petroleum Institute, Division of Refining 48, 1000 (1968).

- [۴].Albright, L.F., Oil Gas J. 12, 79 (1990).
- [۵].Davis, M. E. and Lobo, R. F., Chem. Mater., 4, 756 (1992).
- [۶].Marcilly, C, J. Catal., 216, 47 (2003).
- [۷].Degnan, T. F. Jr., J. Catal., 216, 32 (2003).
- [۸].Cundy, C. S. and Cox, P. A., Chem. Rev., 103, 663 (2003).
- [۹].Corma, A. and Martinez, A. Catal. Rev.-Sci. Eeg., 35, 483 (1993).
- [۱۰].Miller, K.D. Jr., Alkylates Key components in clean-burning gasoline, presented to the CleanAir Act Advisory Committee Panel on Oxygenate Use in Gasoline, May 24, 1999.
- [۱۱].Feller, A. and Lercher, J.A., Adv. Catal., 48, 229 (2004).
- [۱۲].Weitkamp, J. and Traa, Y. Catal. Today 49, 193 (1999).
- [۱۳].Rao, P., and Vatcha, S. R., "Solid-acid alkylation process development is at crucial stage", Oil & Gas J., Vol. 94, No. 37, pp. 56-66, 1996.
- [۱۴].Sahebdehfar, S., Kazemeini, M., Khorasheh, F., and Badakhshan, A., "Deactivation behavior of the catalyst in solid acid catalyzed alkylation: Effect of pore mouth plugging", Chem. Eng. Sci., Vol. 57, pp. 3811-3820, 2002.
- [۱۵].Zuazo, I., "Deactivation Routes in Zeolite Catalyzed Isobutane/2-Butene Alkylation and Regeneration Procedures", PhD dissertation, Technischen Universität München, 2004.
- [۱۶].Taylor, R.J., and Sherwood Jr., D.E., "Effects of process parameters on isobutene/2-butene alkylation using a solid acid catalyst", Appl. Catal. A: General, Vol. 155, No. 2, pp. 195-215, 1997.
- [۱۷].Feller, A.; Guzman, A.; Zuazo, I. and Lercher, J.A. J. Catal., 224, 80-93 (2004).
- [۱۸].Pryor, P.S., PTQ Winter 2004, 69.
- [۱۹].Albright, L. F., Spalding, M. A., Faunce, J., Eckert, R. E., Ind. Eng. Chem. Res. 27, 391 (1988).
- [۲۰].Hutson, Jr. T. and Logan, R. S., Hydrocarbon Processing Sept. 1975, 107 (1975).
- [۲۱].Corma, A., Martinez, A., Martinez, C, Catal. Lett. 28, 187 (1994a).
- [۲۲].Corma, A., Martinez, A., Martinez, C, J. Catal. 149, 52 (1994c).
- [۲۳].Chu, Y.F. and Chester, A.W., Zeolites 6 (3), 195 (1986).
- [۲۴].Cardona F., Gnep N. S., Guisnet M., Szabo G., Nascimento P., Appl. Catal. A 128, 243 (1995).
- [۲۵].Hartley, W. R., Englande Jr. A. J., Harrington, D. J., Wat. Sci. and Technol. 39, 305 (1999).
- [۲۶].Albright, L. F., Alkylation-Industrial. In Encyclopedia of Catalysis; Howath, I. T., Ed.; John Wiley and Sons: New York, Vol. 1, 226-281 (2003).
- [۲۷].Albright, L. F., Ind. Eng. Chem. Res. 48, 1409 (2009).
- [۲۸].Stell, J., Oil Gas J. 99 (52), 74 (2001)
- [۲۹].Furimsky, E., Catal Today 30, 223 (1996).
- [۳۰].Albright, L. F., Chemtech. July, 46 (1998).
- [۳۱].Child, J. E., Chou, T. S., Huss, A. Jr., Kennedy, C. R., Ragonese, F. P., Tabak, S. A., U.S. Patent 4,956,518 (1990).
- [۳۲].Cooper, M. D., King, D. L., Sanderson, W.A., Patent İVO 92/04977 (1992).
- [۳۳].Huss, Jr. A. and Jonson, I. D., U.S. Patent 5,221,777 (1993).
- [۳۳۴۲].Garwood, W.E., and Venuto, P.B., J. Catal 11, 175 (1968).
- [۳۵].Kirsch, F. W., Potts, J.D., Barnby, D.S., J. Catal. 21 142 (1972).
- [۳۶].Walker, G. R. "Alkylation of 1-butene with isobutane using EMT and Y zeolites ", PhD thesis, University of Waterloo, (2000).
- [۳۷].Mukherjee, M., Nehlsen, J., Hydrocarbon Process. 86, 110 (2007).
- [۳۸].Roeseler, C. M., Shields, D. J., Black, S. M., Gosling, C. D., Improved Solid Catalyst Alkylation Technology for Clean Fuels: The Alkylen Process. Presented at the NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, 17, (2002).

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی

۷ خرداد ۱۳۹۴، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Processconf.ir

[۳۹]Black, S. M.; Gosling, C. D.; Steigleder, K. Z.; Shields, D. J. NPRA Annual Meeting, 2000, San Antonio, TX, USA.



SID



ابزارهای
پژوهش



سرویس ترجمه
تخصصی



کارگاه های
آموزشی



بلاگ
مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری
STES



فیلم های
آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



تازه های آموزش
آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقالات ISI

آموزش مهارت های کاربردی
در تدوین و چاپ مقالات ISI



تازه های آموزش
روش تحقیق کمی

روش تحقیق کمی



تازه های آموزش
آموزش نرم افزار Word برای پژوهشگران

آموزش نرم افزار Word
برای پژوهشگران