

فرآیندهای تصفیه با هیدروژن (هیدروتريتینگ)

حسین کرمی کوهنجانی^۱، پرسیا بجلی^۲، حسین جوکار شهرستانی^۳

چکیده:

افزایش سریع رفرمینگ کاتالیستی باعث بوجود آمدن حجم زیادی از گازهای غنی از هیدروژن بوده که این ترتیب امکانات فرآیندهای هیدروتريتینگ و سایر فرآیندهای مصرف کننده هیدروژن افزایش یافته است. واژه های هیدروتريتینگ یا هیدروفاینینگ و یا نامهای مختلف مثل H-OIL هیدروبن و یونی فاینینگ به واکنشهایی اطلاق می شود که در آنها هدف بهبود کیفیت محصول (اغلب هیدروکربنی) است و این عمل تحت فشار هیدروژن و در مجاورت کاتالیست انجام می شود. بهبود کیفیت ممکن است در بو، رنگ، تمایل به رسوب دادن مواد سنگین، پایداری کیفیت سوختن و غیره باشد. این امور با جداسازی گوگرد، نیتروژن، اکسیژن هالیدها و فلزات بسیار کم خوراک و یا اشباع حلقه های آروماتیک صورت می گیرد. واکنشهای هیدروتريتینگ برای یک محدوده وسیعی از خوراکها از نفتا گرفته تا باقی مانده خلأ بکار می رود. زمانی که فقط جداسازی گوگرد در آنها مورد نظر باشد به آن هیدرودی سولفاریزاسیون اطلاق می گردد. این فرآیند از لحاظ جلوگیری از آلودگی محیط زیست بوسیله SO₂ بسیار مهم است.

کلمات کلیدی: هیدروتريتینگ، کاتالیست، احیا کاتالیست

^۱ - دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت - بهره برداری و عضو هیئت مدیره انجمن علمی مهندسی نفت دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروزآباد

^۲ - دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروزآباد

^۳ - دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت - حفاری دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروزآباد

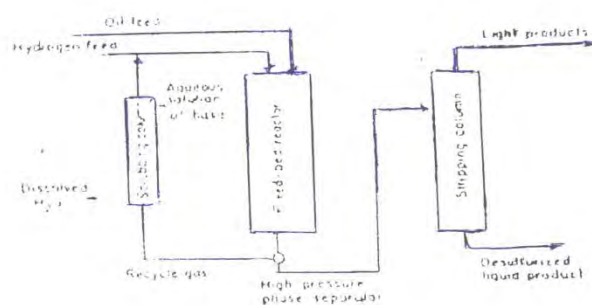
۱- مقدمه :

گوگرد زدایی از نفتا قبل از ورود به واحد فرمینگ کاتالیستی لازم است. زیرا از کاهش زودرس عمر کاتالیزور گران قیمت این واحد جلوگیری نماید.

گوگرد زدایی از نفت سفید و دیزل به منظور کاهش گوگرد در ارتباط با مسائل محیط زیست است. گوگرد زدایی از برش تقطیر درخلاً به منظور پایین آوردن گوگرد درخوراک کراکینگ کاتالیستی و نهایتاً به حداقل رساندن SO_2 حاصل از احتراق محصول این فرآیند است و بالاخره گوگردزدایی از ته مانده های نفتی به منظور کاهش گوگرد موجود در نفت کوره است.

۲- نحوه انجام فرآیند هیدروتریتینگ :

واکنشها در یک راکتور بشر ثابت کاتالیستی در شرایط آدیاباتیک انجام می شود. شکل (۱) معمولاً شرایط واکنش به اینصورت است :



(شکل ۱-۱) دیاگرام ساده فرآیند هیدروتریتینگ (سولفورزدایی)

همانطور که در شکل (۱) دیده می شود خوراک با هیدروژن مخلوط حرارت داده می شود تا به دمای مورد نظر برای ورود به راکتور برسد. بیشتر واکنشهای هیدروتريتینگ زیر ۴۲۰ درجه سانتیگراد انجام می شود تا از کراکینگ ناخواسته خوراک جلوگیری نماید.

مخلوط خوراک و هیدروژن حرارت دیده و از بالا وارد راکتور با بستر ثابت کاتالیستی شده و هیدروژن، آمونیاک و هیدروکربنهای اشباع شده می نماید و فلزات خوراک نیز روی سطح کاتالیست می مانند. محصولات از راکتور خارج شده و وارد راکتور یک جدا کننده میشود تا هیدروژن آن جدا و به راکتور بازگردانده شود و مابقی به یک ستون تقطیر رفته و خوراک تصفیه شده از پایین و سولفید هیدروژن و سایر گازها و ترکیبات سبک از بالا خارج می شوند.

در این پروسه لازم است دقت لازم در مورد اکسیداسیون خوراک بعمل آید یعنی بایستی مخازن ذخیره خوراک تحت فشار یک گاز طبیعی یا دی اکسید کربن باشد در غیر این صورت اکسیداسیون خوراک، باعث می شود که خوراک اکسیده شده در هنگام عبور از روی کاتالیست باعث کک گرفتگی سریع آن شود و در نتیجه شاهد افت سریع فعالیت کاتالیست خواهیم بود و نیاز به بازیابی زودرس خواهیم داشت.

۳- کاربرد فرآیند بر حسب نوع خوراک و محصول :

نفت: از خوراکیهای واحد تبدیل کاتالیستی می باشد و گوگرد، نیتروژن و فلزات موجود در آن سموم کاتالیستهای رفرمینگ بشمار می روند و باید حذف شوند.

نفت سفید، سوخت جت، روغن دیزل و روغن گرمایش باید گوگرد گیری شوند و ترکیبات اولفینی و مولکولهای آروماتیک موجود در آنها بایستی اشباع شوند تا نقطه دود، عددستان، اندیس دیزل و پایداری آنها بهبود یابد.

روغنهای روان کننده برای بهتر شدن اندیس ویسکوزیته، رنگ، پایداری رنگ و کاهش عدد خنثی ای بایستی مورد عمل قرار گیرند.

نفت گاز برای کم کردن خوردگی بوسیله گوگرد، نیتروژن و فلزات بایستی مورد عمل قرار گیرند.

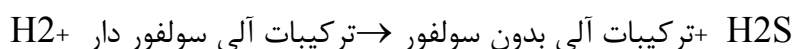
واکنشهای فرآیند هیدروتريتینگ :

مهمترین واکنشهایی که طی فرآیند هیدروتريتینگ انجام می پذیرند عبارتند از:

الف) سولفورزدایی: (HYDRODESULFURIZATION)

واکنش های اصلی فرآیندهای هیدروتريتینگ مربوط به سولفور زدایی است و این واکنشها را می توان

بصورت کلی زیر نشان داد:

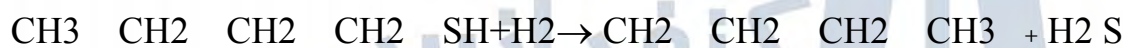


انجام فرآیند فوق بدون حضور کاتالیست مناسب حتی برای ترکیبات آلی سولفور داری که قادرند به راحتی گوگرد خود را از دست بدهند (نظیر تیوفن ها و دی سولفیدها) بسیار سخت می باشد. همین جهت برای زدودن گوگرد از کاتالیستهای و در شرایط متناسب و در مجاورت H_2 (گاز هیدروژن) این کار را انجام می دهند. بایستی توجه داشت که تمام هیدروژن مصرفی در طی عملیات هیدروتريتینگ با سولفور ترکیبات مختلف واکنش نمی دهد بلکه مقدار قابل ملاحظه ای از آن برای واکنشهای دیگر فرآیندهای هیدروتريتینگ بکار می رود. لذا در فرآیند های گوگرد زدایی میزان هیدروژن را بایستی بیش از میزان استوکیومتری بکار برد تا فرآیند به نحو احسن عملی گردد.

معروفترین واکنشهای گوگرد زدایی بر روی ترکیبات زیر انجام می شود:

۱- مرکاپتانها: (MERCAPTANS)

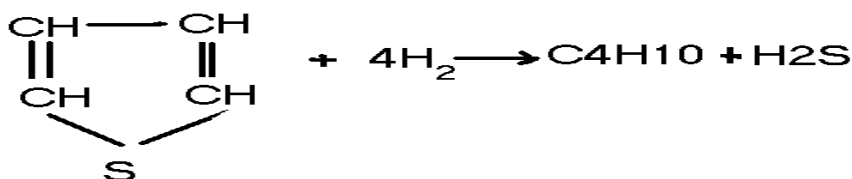
مثل:



۲- سولفیدها: (SULFIDES)

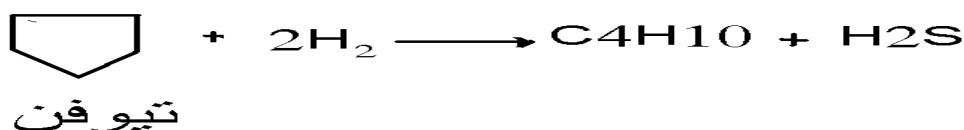


۳- تیوفن ها: (THIOPHENES)



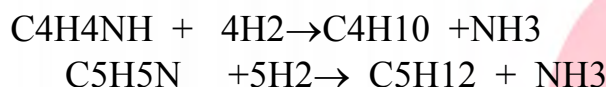
۴- تیوفان: (THIOPHAN)

ب) نیتروژن زدایی: (HYDRODCNITROGENATION)

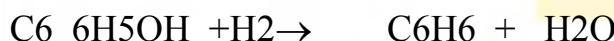


نیتروژن نیز مانند گوگرد از سموم کاتالیست های رفرمینگ محسوب می شود و در طی فرآیند هیدروتزیتینگ بصورت NH_3 حذف می شود.

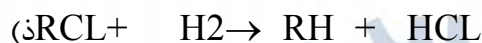
معروفترین واکنش های نیتروژن زدایی بر روی ترکیبات زیر انجام میشوند:
 پیرول ها: (PYROLES)
 مثل:



۲- فنل ها: (PHENOLS)



د) هالیدزدایی: (DOHALOGENATION)



هیدروکراکینگ: (HYDROCRACKING)



و) فلز زدایی: (DEMETALIZATION)

خوراکهای پس مانده بویژه خوراکهایی که از نفت خام سنگین مشتق می شوند دارای مقدار زیادی فلزات هستند که بوسیله کاتالیست و درجوار هیدروژن حذف می شوند.

کاتالیستهای هیدروتزیتینگ :

کاتالیستهای هیدروتزیتینگ به اشکال استوانه ای، کروی، یا قرصی شکل اند و هر یک در موارد خاصی بکار می روند. این کاتالیستها با استفاده از اکسیدهای فلزات واسطه و پایه آلومین ساخته می شوند. بهترین پایه مورد استفاده تاکنون آلومینای گاما بوده است که گاهی اوقات با سیلیکا مخلوط میشوند.

باید دانست که آلومین به فرمهای مختلف آلفا، گاما، تتا، دلتا و فی وجود دارد که هر یک از آنها دارای ساختار کریستالی مشخص هستند. جدول (۱) این مشخصات را نشان می دهد. دارا بودن شبکه کریستالی کمتر و مهمتر از آن سطح مخصوص و منافذ بیشتر باعث برتری پایه های فی و گاما می شود. پایه اسیدیته و سطح بالاتری نسبت به گاما دارد ولی پس از چند سیکل سطح خود را از دست می دهد. در عوض گاما پایداری حرارتی بیشتری از فی دارد و به همین جهت گاما فرمی است که در کاتالیستهای هیدروتزیتینگ بیشترین کاربرد را دارد. پایه آلومین تحت شرایط کنترل شده ای تهیه می گردد تا سطح مخصوص و حجم منافذ و توزیع و اندازه تخلخل لازم را بدهد. اندازه ذرات کاتالیست و شکل هندسی حفره ها تاثیر زیادی بر کارایی کاتالیست بویژه بر سرعت واکنش دارد.

آلومینا	ساختمان کریستالی	C(A)	B(A)	A(A)
فی	مکعبی	—	—	۷/۹
تتا	مونوکلینیک	۱۱/۷۴	۲/۸۶	۵/۶۲
گاما	مکعبی	—	—	۷/۹
دلتا	تترا گونال	۱۱/۷۰	۷/۹۶	۷/۹۶
آلفا	رمبوا - رال - هگزاگونال	—	—	۵/۱۳

فلزات مولبیدن و تنگستن را که فعالیت کاتالیستی دارند فلزات فعال کاتالیستی می نامند و فلزات کبالت و نیکل را که فعالیت کاتالیستی ندارند اما همراه مولبیدن و تنگستن باعث افزایش فعالیت کاتالیست می شوند ارتقا دهنده می نامند .

مطالعه و آنالیز بوسیله میکروسکوپ الکترونی و مادون قرمز نشان می دهد که اگر ارتقا دهنده ها در ساختار کاتالیست در لبه های شبکه کریستالی قرار گیرد فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست بیشتر از حالت‌های دیگر است . فعالیت کاتالیست‌های هیدروتريتینگ بستگی به روش تهیه کاتالیست و میزان فعالیت آن دارد.

آزمایشات مختلف نشان می دهد که برای کاتالیست های تنگستن بهترین ارتقا دهنده نیکل می باشد و در مورد مولبیدن هم کبالت و هم نیکل و یا هر دو بعنوان ارتقا دهنده استفاده می شوند.

کاتالیست‌های نیکل - تنگستن گرانتز از کاتالیست‌های نیکل - مولبیدن و یا کبالت - مولبیدن هستند و عمدتاً در موارد ویژه ای که میزان گوگرد خوراک پایین تر و یا ترکیبات اشباع زیاد می باشند یا در مواردیکه می خواهیم فرآیند کراکینگ را بهبود بخشیم مورد استفاده قرار می گیرند در این کاتالیست‌ها میزان فلزات بالا بوده ، در حدود ۲۰ تا ۲۵ درصد وزنی اکسید تنگستن (WO_3) و ۵ تا ۲۰ درصد وزنی اکسید نیکل (NIO) می باشد.

کاتالیست‌های هیدروتريتینگ برای ترکیبات گوگرددار گزینش پذیر نیستند و همراه با عمل هیدرودی سولفوریزاسیون ، اشباع کردن ترکیبات ، واکنش های زدودن فلزات از پس مانده های نفتی ، واکنش های تشکیل کک ، واکنش های اکسیژن زدایی ، واکنش های هالید زدایی و از همه مهمتر واکنش های هیدرو دی نیتروژناسیون را نیز به عنوان واکنش های جانبی فعال می کنند. گاهی شده انجام برخی از این واکنش های جانبی به حدی است که سرعت آنها قابل مقایسه با واکنش های هیدرودی سولفوریزاسیون است. در مورد جداسازی کاتالیست‌های نیکل - مولبیدن بهتر از کبالت - مولبیدن عمل می کنند. جدا سازی نیتروژن معمولاً دشوارتر از جدا سازی گوگرد است و در نتیجه شرایطی که جداسازی نیتروژن را میسر می سازد ، به طریق اولی باعث جداسازی گوگرد نیز می شود.

میزان سهولت سولفور زدایی بستگی به برش خوراک و ترکیبات آن دارد و هر چه نقطه جوش خوراک پایین تر باشد گوگرد زدایی آن ساده تر می شود. در شرایط بسیار شدید هیدروکراکینگ اتفاق می افتد تمام واکنش های هیدروتريتینگ حرارت زا هستند و حفاظت خاصی لازم دارند .

جدول (۴) کاتالیست‌های مختلف هیدروتريتینگ و فعالیت نسبی آنها را در فرآیندهای مختلف نشان می دهد.

جدول (۱-۲) فعالیت نسبی کاتالیست‌ها در فرآیند های مختلف

هیدروژنه کردن ترکیبات آروماتیک الفینها	زوجهای فلزی: NI_W>NI_MO>CO_MO>CO_W
هیدرو دی سولفوریزاسیون	سولفید فلزات مورد استفاده زوجهای فلزی MO>W>NI>CO
هیدرودی نیتروژناسیون	سولفید فلزات MO>W>NI>CO:

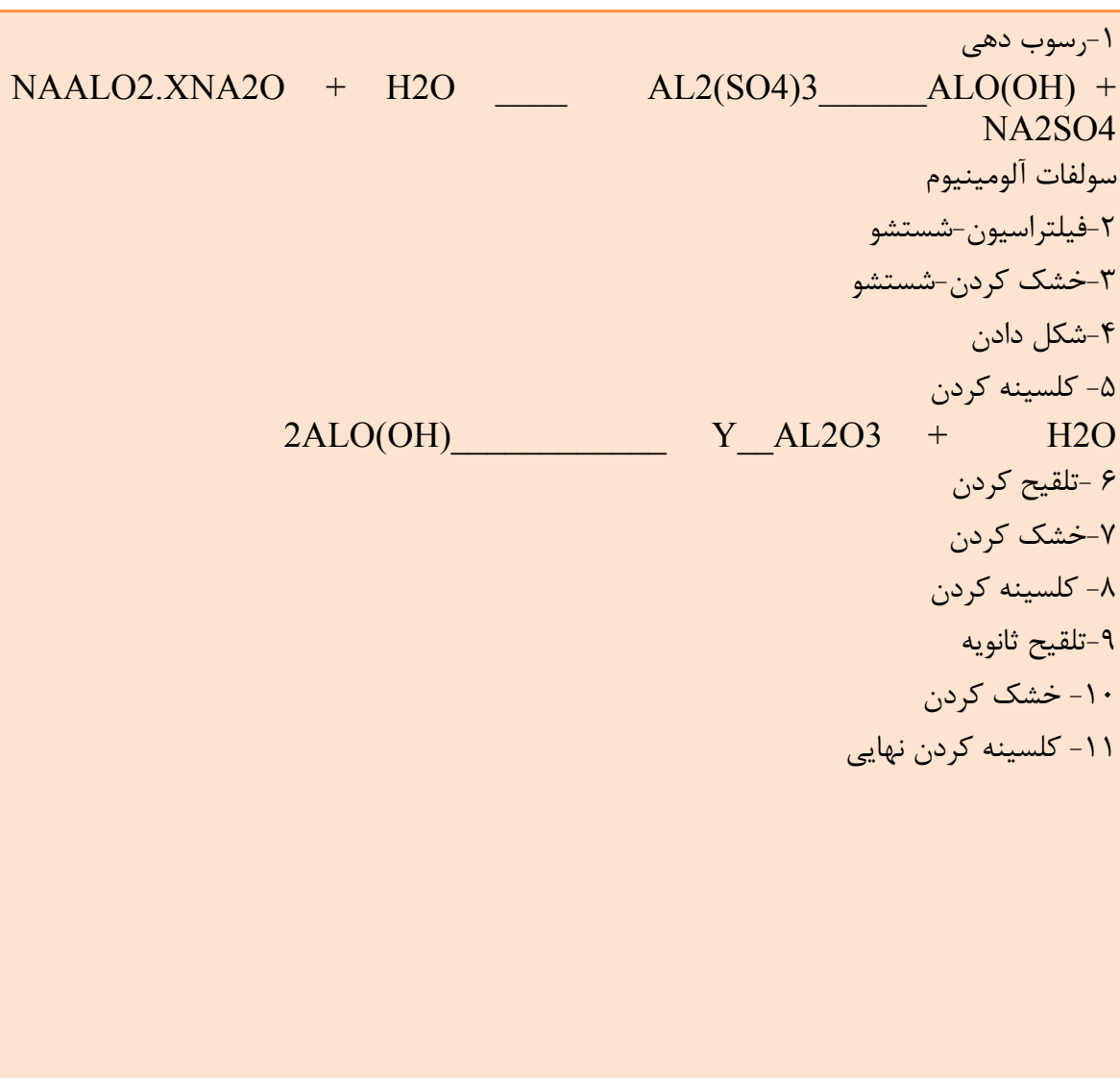
کاتالیست‌های نیکل معمولاً برای فعال شدن نیاز به پیش سولفورده کردن دارند و این عمل با دی سولفید کربن، مرکاپتانها و یا دی فنیل سولفید و قبل از واکنش اصلی صورت می‌گیرد برخی از پالایشگرها این عمل را به طریق تزریق شیمیایی گوگرد به خوراک در هنگام عملیات و در رسیدن به حالت پایای راکتور انجام می‌دهند. البته این عملیات پیش سولفورده کردن را برای اطمینان برای کاتالیست‌های کبالت - مولبیدن انجام می‌دهند. میزان کاتالیست مورد استفاده بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۷ پوند بر شبکه بسته به نوع عملیات و گراویته خوراک و میزان فلزات موجود در آن متفاوت است.

مراحل تهیه کاتالیست‌های هیدروتربیتینگ::

کاتالیست‌های هیدروتربیتینگ طبق مراحل ذکر شده در شکل (۳) تهیه می‌گردند. مراحل اولیه مربوط به تهیه پایه است. به منظور تهیه پایه ابتدا با رسوب دادن هیدرات آلومینا که متشکل از محلول‌های قلیایی و نمک‌های ترکیبات آلومینا (سولفات، نترات، و گاهی کلراید) بوهمیت ژلاتینی با فرمول $AlO(OH)$ تهیه می‌شود و پس از طی مراحل صاف کردن، شستشو و خشک کردن به بوهمیت شکل داده میشود. عملیات شکل دهی با کوچک کردن منافذ تغییر شدیدی در بافت ماده می‌دهد. آخرین مرحله در تهیه کاتالیست است که در طی آن بوهمیت به آلومینای گاما تبدیل می‌شود.

در مرحله تلقیح پایه با نمک‌های گروه VII, VIII به طور همزمان و یا جدا گانه و به طور متوالی مورد عمل قرار می‌گیرد. در حالت دوم ابتدا نمک فلزات گروه VI تلقیح می‌گردد.

معمولاً تلقیح در دمای پایین انجام می‌پذیرد تا فلزات به خوبی روی پایه نشانداده شوند و سپس ساخت کاتالیست در دمایی در حدود ۵۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی گراد انجام می‌شود.



شکل (۳-۱) مراحل تهیه کاتالیست به طریقه تلقیح

عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیستهای هیدروتربیتینگ :

عوامل مختلفی در گزینش پذیری و فعالیت یک کاتالیست نقش دارند که بایستی در ساخت کاتالیست مدنظر باشند. در نقش پایه در کاتالیستهای هیدروتربیتینگ گفته شد که بهترین پایه آلومینای گاما است و همچنین در مورد فلزات فعال و ارتقا دهنده ها گفته شد که زوجها کبالت - مولبدن، نیکل - مولبدن، تنگستن و یا کبالت - نیکل - مولبدن کارایی دارند. از دیگر عوامل مؤثر در کارایی کاتالیستهای هیدروتربیتینگ که بایستی در هنگام ساخت این کاتالیست مورد نظر باشد میزان فلزات بکاربرده شده در ساختمان این کاتالیستهاست که بین ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی در کل متغیر است .

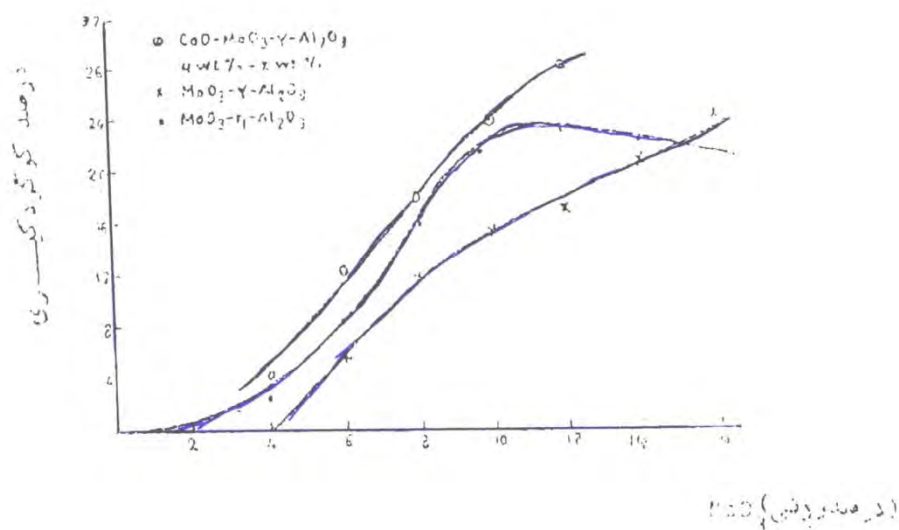
در مورد کاتالیست نیکل - تنگستن گفته شد که میزان اکسید تنگستن بین ۲۰ تا ۲۵ درصد وزنی و میزان اکسید نیکل بین ۵ تا ۲۰ درصد وزنی تغییر می کند. در مورد کاتالیست کبالت - مولبدن و یا نیکل -

مولبیدن میزان اکسید مولبیدن بین ۱۲ تا ۱۵ درصد وزنی و اکسید نیکل و کبالت بین ۲ تا ۴ درصد وزنی خواهد بود.

از عوامل دیگری که در فعالیت کاتالیستهای هیدروتزیتینگ نقش بسزایی دارد وجود ارتقا دهنده هاست. این مواد به وضوح در شکل (۴) دیده میشود.

همانطور که در شکل ۴-۱ دیده مشاهده می شود افزایش اکسید کبالت باعث افزایش فعالیت گوگرد زدایی می شود در صورتیکه خود اکسید کبالت به تنهایی هیچ گونه فعالیت کاتالیستی ندارد.

همانطور که قبلاً ذکر شد در ساخت کاتالیستهای هیدروتزیتینگ از نیکل و کبالت به عنوان ارتقا دهنده به همراه فلزات فعال کاتالیست مولبیدن و تنگستن استفاده می شود.

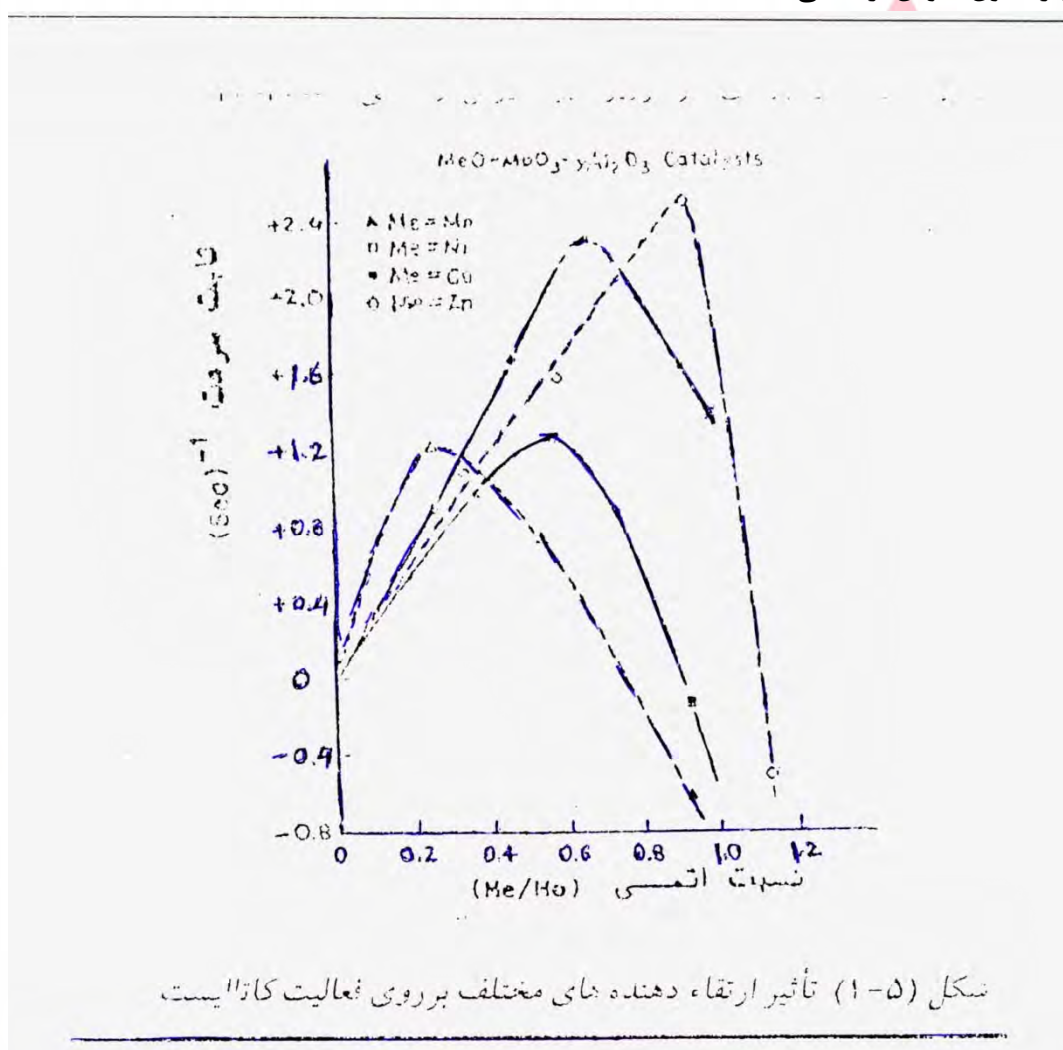


شکل (۴-۱) تأثیر پایه، ارتقاء دهنده و میزان فلز فعال روی فعالیت کاتالیست

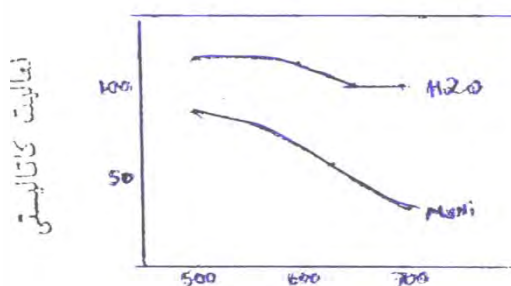
ارتقا دهنده ها تاثیر زیادی در بهتر نمودن فعالیت، پایداری و گزینش پذیری کاتالیست دارا می باشند. این ارتقا دهنده ها می توانند در ساختمان کریستالی تاثیر گذاشته و سطح مواد فعال را افزایش دهند و با ممانعت از، دست رفتن سطح مخصوص باعث بالا بردن پایداری و مقاومت کاتالیست میشوند و باید برخی

موارد که کاتالیست می بایست فعل و انفعال شیمیایی را هدایت نماید ارتقا دهنده می تواند به عنوان کاتالیست عمل نماید .

شکل (۵) اثر ارتقا دهنده های گوناگون منگنز، نیکل، کبالت و روی با غلظت های مختلف را بر فعالیت هیدرو دی سولفوریزاسیون تیوفن ارائه می دهد.



این منحنها نشان می دهد که در ابتدا با افزایش غلظت رتقا دهنده ها فعالیت هیدرو دی سولفوریزاسیون تمام کاتالیست ها افزایش می یابد و به یک حداکثر رسیده و سپس کاهش می یابد. عامل دیگری که بر روی فعالیت کاتالیست های هیدرو تریتینگ تاثیر می گذارد دمای کلسینه کردن مخصوصاً پس از تلقیح ارتقا دهنده می باشد. علت این است که یونهای ارتقا دهنده ها نقش عمده ای در فعالیت کاتالیست دارند و موقعیت این یونها شدیداً توسط دمای تکلیس کنترل می شود. این مطلب در شکل (۶) مشخص شده است و شکل نشان می دهد که تکلیس در دمای بالاتر از ۵۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی گراد باعث کاهش فعالیت کاتالیستی می شود.



دمای کلسینه کردن (°C)

شکل (۶-۱) فعالیت کاتالیستی بر حسب دمای کلسیناسیون

علت تاثیر دمای کلسینه کردن در فعالیت کاتالیست ها تنها به خاطر تاثیر بر موقعیت ارتقا دهنده ها در کاتالیست نیست، بلکه بر سطح مخصوص پایه نیز که در پایداری و فعالیت کاتالیست تاثیر و نقش بسزایی دارد، تاثیر می گذارد.

جدول (۳) تاثیر دمای تکلیس را بر سطح مخصوص پایه کاتالیست نشان می دهد.

دمای تکلیس (K)	مساحت سطح BET
۵۳۸	۲۴۹
۷۰۴	۱۸۳
۹۲۷	۱۴۰
۹۸۲	۱۲۰

مطالعات اسپکتروسکوپی نشان می دهد که در ساختمان اکسیدی کاتالیست های هیدروتریتینگ هرگاه تکلیس در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد صورت گیرد اکسید مولبیدن روی آلومین تشکیل می شود و سپس در تلقیح بعدی یونهای ارتقا دهنده با این مولبیدن پیوند برقرار میکنند و روی این لایه مستقری شوند و در نتیجه پس از تکلیس دوم پیوندی بین یونهای نیکل و یا کبالت با آلومین مشاهده نمی شود و فاز نیکل آلومین یا کبالت آلومین تشکیل نمی شود ولی هرگاه در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد یا بالاتر عمل

تکلیس انجام شود پیوند بین کبالت و نیکل با آلومین تشکیل و به همین جهت خاصیت ارتقا دهنده‌گی آنها به شدت کاهش می یابد.

دمای تکلیس همچنین در مقاومت مکانیکی کاتالیست و میزان پایداری آن هم تاثیر دارد. عوامل دیگری نظیر مساحت، سطح ویژه، اندازه منافذ، چگونگی پراکندگی منافذ و ساختمان کریستالی کاتالیست نیز به نوبه خود در فعالیت و گزینش پذیری و پایداری کاتالیست تاثیر دارند.

۳- خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیستهای هیدروتزیتینگ

فعالیت، گزینش پذیری، پایداری و مقاومت هر کاتالیست ناشی از خواص شیمی فیزیکی آن می باشد و بدیهی است که کاتالیستهای هیدروتزیتینگ نیز از این امر مستثنی نیستند. میزان کارایی یک کاتالیست برای انجام فرآیند هیدروتزیتینگ بستگی به خواص فیزیکی و شیمیایی آن دارد خواص فیزیکی کاتالیست نظیر سطح مخصوص، حجم منافذ، نحوه توزیع منافذ، اندازه و شکل هندسی منافذ و قدرت مکانیکی کاتالیست بطور مستقیم بروی خواص و عمر کاتالیست تاثیر دارند. همچنین خواص شیمیایی یک کاتالیست مانند نسبت اتمی کبالت، نیکل و مولیبدن و نحوه قرار گرفتن آنها بر روی پایه تاثیر زیادی بر فعالیت کاتالیست دارد. در برخی از مقالات موجود به این نتیجه رسیده اند که در طول فرآیند ساختن کاتالیست ابتدا یک لایه اکسید مولیبدن بر روی پایه قرار می گیرند و سپس ارتقا دهنده مورد استفاده مولیبدن پیوند می خورد. بررسی ها نشان می دهد که ارتقا دهنده ها تاثیر مهمی در خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست دارند. هرگاه در ساخت کاتالیست کبالت — مولیبدن روی پایه گامی آلومینا از ارتقا دهنده دیگری مثل نیکل یا روی استفاده کنیم فعالیت کاتالیست به میزان زیادی افزایش می یابد. همچنین می توان با اضافه کردن موارد افزودنی دیگر مثل کلرید تینانیوم، اسید فسفریک، اسید فلوریدریک و غیره، خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست را تغییر داد و این تغییرات به این علت است که این مواد به روی خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست تاثیر می گذارند در رابطه با این مواد کارهای بسیار گسترده ای صورت گرفته است.

۴- پیشرفت کاربرد کاتالیست های هیدروتزیتینگ :

تکنولوژی این کاتالیست ها در دهه ۱۹۳۰ در آلمان بکار گرفته شد و در آن موقع فقط از نفت های تقطیری گوگرد گیری بعمل می آمد. تا اواسط دهه ۱۹۵۰ فرآیند گوگرد گیری کاتالیستی گسترش زیادی نیافته بود. دلایل اصلی محدودیت فرآیند گوگرد گیری کاتالیستی در دهه های بین ۱۹۳۰ تا ۱۹۵۰ عبارتند از:

۱- گرانی هیدروژن

۲- کمی اطلاعات در مورد فرآیندها در فشار بالا

با گسترش واحدهای تبدیل کاتالیستی حجم زیادی گاز هیدروژن تولید گردید و با تولید هیدروژن از طریق کاتالیست های رفرمینگ، مشکل گرانی هیدروژن بر طرف گردید و هیدروژن با خلوص زیاد و قیمت مناسب در دسترس قرار گرفت. محدودیت دوم با پیشرفت تکنولوژی برطرف شد و کاربرد این کاتالیستها به مقدار

زیادی افزایش پیدا کرده گسترش کاربرد این کاتالیست‌ها در سالهای ۱۹۷۶ تا ۱۹۸۱ بسیار زیاد بود بطوریکه سالانه بین ۶ تا ۷ درصد افزایش در کاربرد به چشم می‌خورد.

جدول (۴) اطلاعات قابل مقایسه ای در مورد مصرف کاتالیست‌های هیدروتربیتینگ در سال ۱۹۹۱ در جهان را نشان می‌دهد.

وزن هیدروتربیتینگ ۱۰۰۰ کیلوگرم	کاتالیست	مقدار خوراک در سال (لیتر)	مناطق
	کاتالیست هیدروتربیتینگ	نفت خام	
۱۴۰۴/۳		۵۳/۵	آمریکای شمالی
۳۴/۷		۱/۶۲	آمریکای مرکزی
۱۲/۸		۳/۹۹	آمریکای جنوبی
۳۹۳/۶		۴/۴۴	اروپای غربی
۴۴/۶		۳/۳۱	خاور میانه
۶۴۸/۳		۸/۴۲	خاور دور
۲۸۴/۲		۵/۲۶	بلوک شرق
۵۴/۹		۰/۵۵	اقیانوسیه

جدول (۴-۱) مقدار مصرف کاتالیست هیدروتربیتینگ در سال ۱۹۹۱ در جهان

۵- پیش سولفور نمودن کاتالیستهای هیدروتربیتینگ:

هدف از سولفور نمودن کاتالیست:

کاتالیست‌های هیدروتربیتینگ بصورت اکسیدهای فلزی کبالت، نیکل، مولبیدن و تنگستن ساخته و فروخته می‌شوند. این فلزات بایستی به فرمهای موردنظر تبدیل شوند تا ازگزینش‌پذیری و فعالیت بالاتری برخوردار باشند شکل (۸) تاثیر سولفور نمودن کاتالیست کبالت - مولبیدن را بر روی فعالیت آن در هیدروژناسیون و هیدروژنولیز دی بنزو تیوفن مشخص می‌کند.

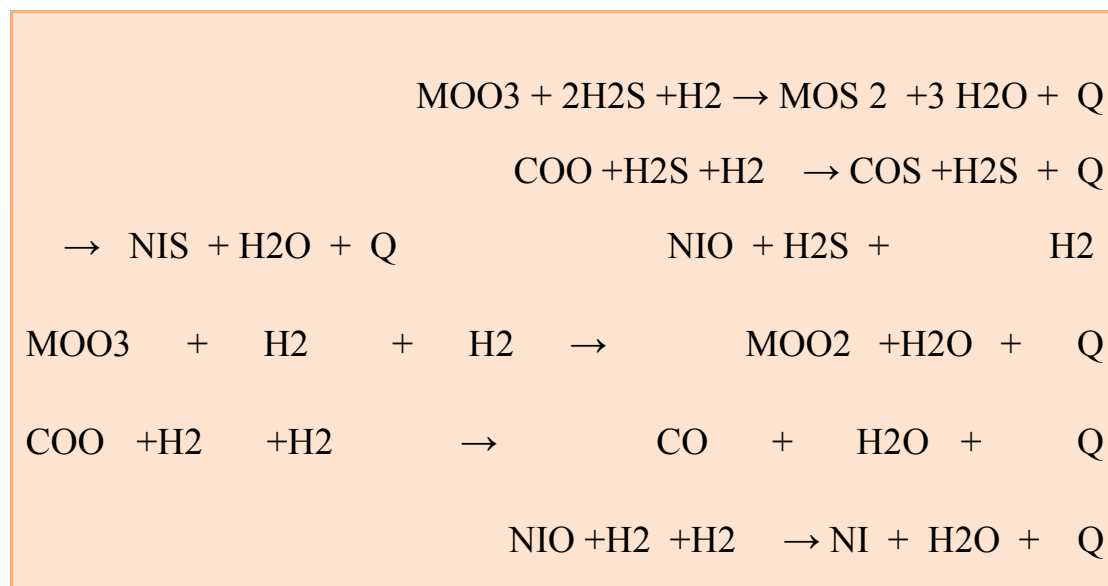
اطلاعات این شکل نشان می‌دهد که ثابت سرعت واکنشها با افزایش میزان سولفور کاتالیست افزایش پیدا می‌کند و وقتی که درصد سولفور در کاتالیست به چهار درصد برسد ماکزیمم سرعت برای واکنشهای فوق مشاهده می‌شود.

حتی زمانیکه کاتالیست را احیاء می کنیم به علت اینکه در جریان احیاء این فلزات به شکل اسیدی خود تبدیل می شوند بایستی عمل سولفورده شدن را برای این کاتالیست هانیز انجام دهیم.

۶- فرآیند سولفورده کردن

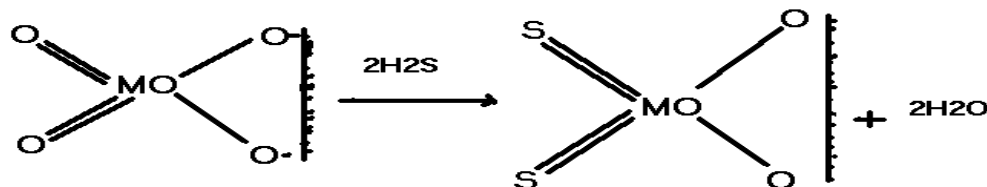
همیشه کاتالیست ها را به شکل اکسیدهای فلزیشان در راکتور قرار می دهند ولی در عمل وقتی می خواهند از آنها جهت انجام فرایندهای هیدروتیرتینگ استفاده نمایند آنها را به صورت سولفورده در می آورند فلزات آنها به صورت $CO_9S_8, N_3S_2, MOS_2, WS_2$ در خواهند آمد (در فرآیند هیدرو دی سولفوریزاسیون هرگاه از نفتا و خوراکیهای سبک استفاده شود میتوان عمل سولفورده کردن کاتالیست را با استفاده از خوراک و ایجاد شرایط مناسب انجام داد) سولفورده کردن کاتالیست ها را می توان با استفاده از گاز هیدروژن که شامل ۲ تا ۵ درصد مولی سولفید هیدروژن باشد و یا با استفاده از خوراکیهای مایع گوگرد دار (RS) که به آسانی گوگرد آزاد می کنند نظیر دی سولفید کربن (CS_2) دی متیل سولفید (DMS)، دی متیل دی سولفید (DMDS) و یا مرکاپتانهای سبک انجام داد. برای سولفورده نمودن کاتالیست پس از قرار آن در راکتور آن بوسیله یک گاز خنثی افزایش می دهند تا به حد لازم برسد، سپس در این دما عبور دادن گاز را به مدت چند ساعت ادامه می دهند، این عمل باعث احیاء کاتالیست میشود. پس از آن بتدریج دما را افزایش می دهند و توأم با آن گاز هیدروژن را همراه با ماده گوگرد دار، (گاز سولفید هیدروژن و یا خوراک های مایع گوگرد دار) از روی کاتالیست عبور میدهند در این مرحله عمل سولفوریزه شدن کاتالیست اتفاق می افتد هر گاه تحت شرایط فوق کار شود ابتدا عمل احیاء کاتالیست و سپس سولفورده شدن آن انجام میشود در این مرحله بر اثر احیاء اکسیدهای کبالت و نیکل به فلزات کبالت و نیکل و مولبیدن شش (MO) به مولبیدن چهار (MO) کاهش پیدا می کند و در مرحله دوم برسر سولفورده شدن ترکیبات گوگردی تولید می گردد.

هر گاه در فرایند احیاء و سولفورده کردن کاتالیست از همان ابتدا گاز هیدروژن و سولفید هیدروژن را از روی کاتالیست عبور دهیم واکنش های احیاء و سولفورده شدن در همان مرحله اول بصورت توأم انجام می پذیرد. این واکنشها در جدول (۵) نشان داده شده اند و در مرحله دوم با افزایش تدریجی دما فقط واکنش سولفورده کردن کاتالیست انجام می شود.



جدول (۵-۱) واکنش‌های احیاء سولفور شده کاتالیست

در واقع می‌توان واکنش سولفور شده شدن مولیبدن مستقر بر روی سطح آلومین را می‌توان به صورت زیر نشان داد



شکل (۹-۱) سولفور شده کاتالیست

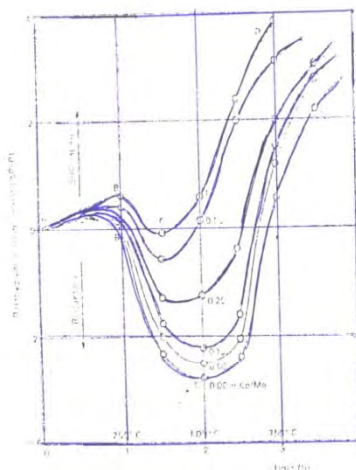
شکل (۹) سولفور شده احیاء شدن ماتالیست های کبالت - مولیبدن بوسیله مخلوط هیدروژن و سولفید هیدروژن بر اساس یک آنالیز الکتروگراویتری نشان می‌دهد. در این شکل آزمایش مربوطه با گاز هیدروژن که حاوی ۱۰ درصد سولفید هیدروژن می‌باشد انجام شده است و دما از ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۴ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه افزایش پیدا کرده است.

عمل احیاء کاتالیست با هیدروژن خالص نسبت به موقعی که از مخلوط هیدروژن و سولفید هیدروژن استفاده می‌کنیم در زمانی طولانی‌تر و شرایطی سخت‌تر انجام می‌گیرد.

بعنوان مثال در آزمایش فوق احیاء کامل MOO_3 به MOO_2 با هیدروژن خالص در دمای ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت به طول می‌انجامد ولی هر گاه از مخلوط هیدروژن و سولفید گاز هیدروژن که

حاوی ۱۰ درصد سولفید هیدروژن می باشد انجام شده است و دما از ۲۵ درجه سانتی گراد به ۸۰۰ درجه سانتی گراد و با سرعت ۴ درجه سانتی گراد در هر دقیقه افزایش پیدا کرده است .

عمل احیاء کاتالیست با هیدروژن خالص نسبت به موقعی که از مخلوط هیدروژن و سولفید هیدروژن استفاده می کنیم در زمانی طولانی تر و شرایطی سخت تر انجام می گیرد . بعنوان مثال در آزمایش فوق احیاء کامل M003 به M002 با هیدروژن خالص در دمای ۴۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت به طول می انجامد ولی هر گاه از مخلوط هیدروژن و سولفید هیدروژن استفاده کنیم همین احیاء را می توان در کمتر از ۱ ساعت و در دمای ۳۷۰ درجه سانتیگراد عملی نمود .

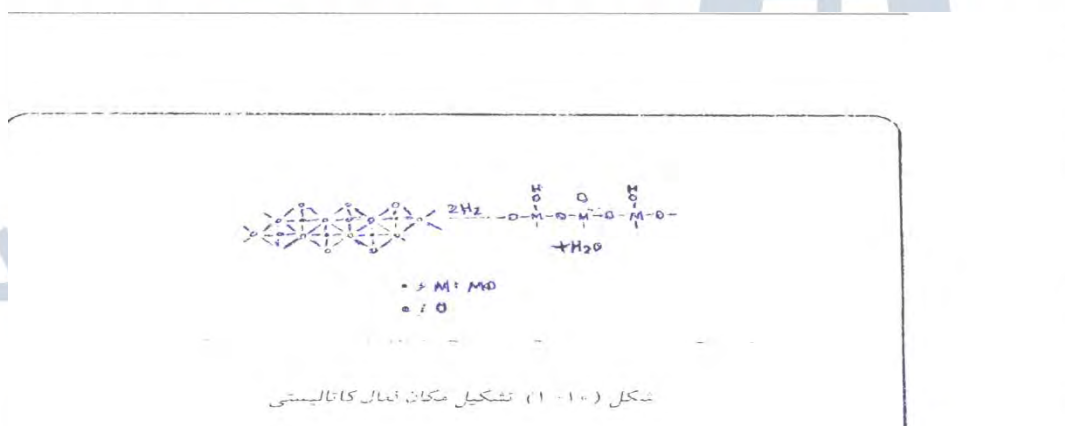


شکل (۹ - ۱) در فاصله A تا B جاذب شیمیایی سولفید هیدروژن صورت گرفته .

در فاصله B تا C احیاء M003 که M002 صورت گرفته . در فاصله C تا D سولفور شده شدن فرمهای اکسید انجام شده است .

بایستی توجه داشت که در فرآیند های فوق آنچه نقش اصلی را در فعال کردن کاتالیست ایفا می کند احیاء کاتالیست می باشد و در واقع احیاء کاتالیست برای فعال کردن آن ضروری است آلومین (AL₂O₃) و تری اکسید مولیبدن (M003) به عنوان کاتالیست فرآیند های هیدروترتینینگ مشاهده می شود که آلومینات کبالت و آلومینا در فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون و سایر فرآیندها غیر فعال هستند و نقش اصلی

در فرآیندها بر عهده تری اکسید مولبیدن است همین مطلب در مورد کاتالیست نیکل مولبیدن ویا کاتالیست های تنگستن با فلزات نیکل یا مولبیدن صدق می کند. بنابراین هرگاه هیدرودی سولفوریزاسیون ترکیبی مثل تیوفن را در نظر بگیریم به وضوح مشخص است که در فرآیند شیمیایی هیدرودی سولفوریزاسیون حتماً بایستی یک حد واسطی وجود داشته باشد که در آن حد واسط مولکول تیوفن به نقطه ای از تری اکسید مولبیدن پیوند خورده است. این حد واسط تنها وقتی می تواند تشکیل شود که یک فضای خالی آنیونی با مرکز فعال کاتالیستی بر روی کاتالیست وجود داشته باشد و چون تنها عمل احیاء تری اکسید مولبیدن است که باعث پیدایش این فضای خالی آنیونی می شود. گفته می شود نقش اصلی در کاتالیست توسط عمل احیاء ایجاد می شود. پیدایش جای خالی آنیونی در اثر احیاء به این ترتیب است که در شرایط مولبیدن در هم می ریزد و به دنبال آن مولکول هیدروژن فعال شده و به دو اتم هیدروژن شکسته می شود و به اتم های اکسیژن در سطح کاتالیست پیوند می خورد و گروه هیدرو اکسید (OH) را به وجود می آورند. بدین ترتیب فضای خالی آنیونی بوجود می آید. مشخص است که با انجام این فرآیند به MO مولبیدن ۶۰ مولبیدن ۴ تبدیل می شود این موضوع در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



دو چیز بایستی در فعال کردن کاتالیست رعایت شود اولاً فضای خالی آنیونی بایستی طوری تشکیل شود که هیچ پیوندی با اتم اکسیژن (گوگرد) نداشته باشد. ثانیاً احیاء کاتالیست نبایستی خیلی زیاد صورت بگیرد. چون اگر فضای خالی آنیونی زیاد شود اتمهای اکسیژن (یا گوگرد) مورد نیاز برای جذب هیدروژن لازم از اطراف فضاهای خالی آنیونی کم می شود و در نتیجه عمل هیدرودی سولفوریزاسیون که مستلزم وجود هیدروژن در اطراف فضای خالی است مختل می شود. به همین جهت است که در فرآیندهای صنعتی در فشار بالا هیدروژن بکار نمی رود و معمولاً از مخلوط هیدروژن و سولفید هیدروژن استفاده می کنند. با توجه به مطالب بالا مکانیزم هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن را در محدوده دمایی بالا می توان بصورت زیر شرح داد:

۱- تیوفن بر روی فضای خالی آنیونی که با احیاء و تری اکسید مولبیدن پدید آمده است جذب می شود و اتم گوگرد و اتم مولبیدن احیا شده (H2) پیوند برقرار می کند.

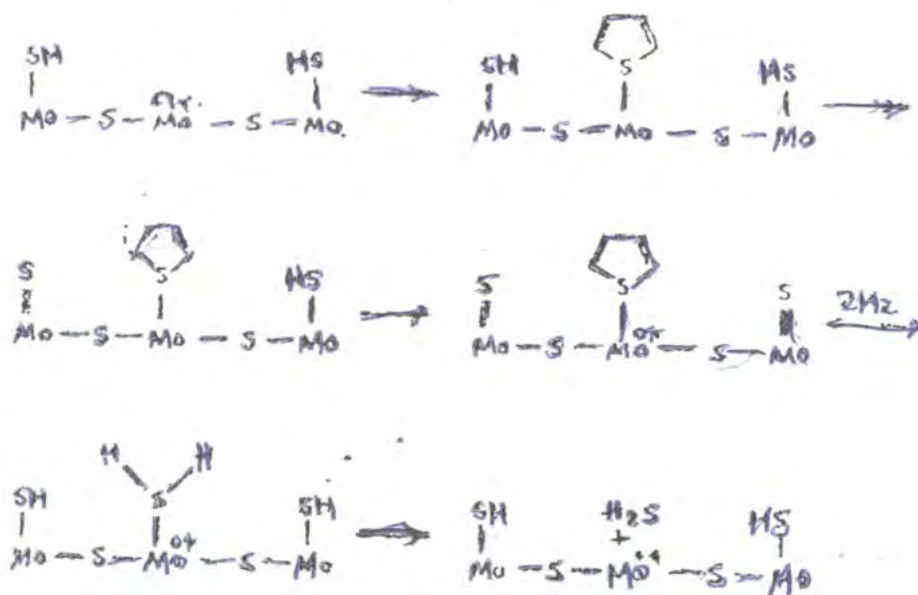
۲- یک اتم هیدروژن از گروه هیدوکسید (SH) مجاور به مولکول جذب شده انتقال پیدا می کند و یک پیوند کربن - گوگرد شکسته می شود.

۳- با انتقال دومین هیدروژن، پیوند کربن - گوگرد شکسته می شود.

۴- ۱ و ۳ بوتادین بصورت محصولات مختلف گوگرد گیری شده دفع می گردد.

۵- مکان خالی اولیه کاتالیست با واکنش دادن با ۲ مولکول هیدروژن و یک مولکول هیدروژن سولفید بازیابی می شود.

مکانیزم واکنش کاتالیستی هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن در شکل ۱۱ نمایش داده شده است بطور کلی آنچه نتیجه می گیریم آن است که عمل احیاء با هیدروژن است که باعث فعال شدن کاتالیست می شود و این احیاء که منجر به تشکیل فضا های خالی آنیونی (- مراکز فعال کاتالیستی) می شود در سطح تری اکسید مولیبدن می شود، عامل اصلی در فعال نمودن کاتالیست می باشد.



شکل (۱-۱۱) مکانیزم هیدرودی سولفوریزاسیون تیوفن [۲۲]

برای انجام فرآیند هیدرودی سولفوریزاسیون، تیوفن با اتم گوگرد خود با اتم مولیبدن در فضای خالی آنیونی پیوند برقرار می کند و سپس پیوندهای کربن - گوگرد با انتقال یافتن دو اتم هیدروژن از گروههای

هیدروکسید (SH) موجود در سطح شکسته می شود و محصولات گوگرد گیری شده دفع می شوند و سپس مکان فعال کاتالیستی بوسیله واکنش با هیدروژن و دفع سولفید هیدروژن بازیابی می شود .

ذکر این نکته لازم است که نوع آلومین بکار رفته تاثیری بر خواص مراکز فعال کاتالیستی (فضاهای خالی آنیونی) ندارند و فقط تعداد این مراکز را با پخش کردن گوگرد زیاد می کنند .

پس از اینکه کاتالیست احیاء شد اگر نخواهیم از آن استفاده کنیم بایستی آنرا زیر جریان نیتروژن و ائیدرید کربنیک نگهداری نمائیم تا دوباره اکسید نشوند. در اغلب موارد برای جلوگیری از این موضوع عمل احیاء و کاتالیست را قبل از شروع فرآیندهای هیدروتزیتینگ در راکتور انجام میدهند.

۷- احیاء و جوان سازی کاتالیست های مستعمل هیدروتزیتینگ:

همانطور که گفته شد پس از مدتی کار کردن فعالیت کاتالیست های هیدروتزیتینگ به علل مختلف کاهش می یابد . برای جبران این کاهش فعالیت باید آنها را احیا نمود در عمل احیا هدف حذف گوگرد و کربن روی کاتالیست می باشد . عمل احیاء را می توان بدون تغییر محل و یا با تغییر محل کاتالیست انجام داد.

۸- تشریح رسوبات کک و گوگرد روی کاتالیست های مستعمل هیدروتزیتینگ:

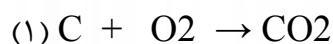
سطح کاتالیست هایی که در فرآیند هیدر و تزیتینگ مورد استفاده قرار می گیرند به سرعت توسط رسوبات کک پوشیده می شود و هر چه سرعت فضایی در راکتور کاهش یابد میزان کک نشسته افزایش می یابد و با افزایش کک حجم خلل و فرج ، سطح مخصوص و تبع آنها و درصد تبدیل کاتالیست کاهش می یابد . همانطوری که گفته شد ترکیبات کک انواع مختلفی دارد که شامل ترکیبات نیتروژنی ، پلیمری و با حلقه های اروماتیک است . کک دارای حلقه های اروماتیکی بصورت افقی روی سطح کاتالیست می نشیند و به همین علت به سختی جدا می شود . کک دارای ترکیبات نیتروژن دار بصورت عمودی روی سطح می نشیند و به همین علت به سختی جدا می شود . کک دارای نیتروژن دار بصورت عمودی روی سطح می نشیند و راحت تر از کک قبلی از سطح جدا می شود . در مورد کک دارای ترکیبات پلیمری اطلاعات زیادی در دست نیست آنچه می توان گفت آن است که این نوع کک نیز بسته به نوع ترکیبات آن بایستی با سختی از سطح جدا شود.

رسوبات کک به میزان ۵ تا ۱۵ درصد وزنی بسته به نوع عملیات باعث غیر فعال شدن کاتالیست می گردد.

نشستن هر ۱۲/۵ درصد وزنی رسوبات کک بر روی سطح کاتالیست باعث کاهش یافتن فعالیت آن تا ۴۰ درصد می شود . همانطور که انواع کک ها روی کاتالیست تشکیل می شود سولفید های مختلف نیز بوجود می آید ولی معمولاً وبسته به شرایط عملیات در صورتی که هیدروژن در حین عملیات از راکتور عبور

کند با گوگرد ترکیب شد، و بصورت H_2S از محیط خارج می شود و در این صورت است که گوگرد چندانی روی سطح باقی نمی ماند.

برای سوزاندن کک و گوگرد رساب شده روی سطح کاتالیست از اکسیژن، هیدروژن، هوا یا مخلوط هوا و بخار، هوا و اکسیژن و نیتروژن می توان استفاده نمود: ۴ فرم کلاسیک برای جدا شدن کک از سطح کاتالیست در طول سوزاندن آن ارائه شده است که عبارتند از:

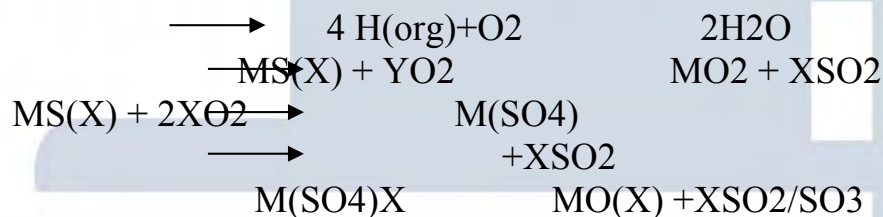


واکنشهای شماره (۳) و (۴) معمولاً بسیار کند هستند و آنچه بیشتر اتفاق می افتد واکنشهای (۱) و (۲) است.

اما در مورد گوگرد و نیتروژن:



سایر واکنشهایی که اتفاق می افتند عبارتند از:



در این رابطه M می تواند یکی از فلزات AL، Na، Fe، v، Ni، Mo، Co و سایر فلزاتی باشد که روی کاتالیست می نشینند.

عمل احیاء در جا:

در سال ۱۹۸۰ احیای کاتالیست در داخل راکتور و در جایی که قرار داشت انجام می گرفت. در این عمل عبور خوراک را از سیستم متوقف می شود. سپس فشار را از راکتور برداشته و یک گاز بی اثر نظیر

نیترژن با بخار آب از واحد عبور می دهند و سپس تحت فشار ۲۰-۷ بار و دمای ۴۰۰-۵۰۰ درجه سانتی گراد و غلظت ۰/۶-۰/۱ درصد از گاز خنثی قرار شده و از راکتور خارج می شوند.

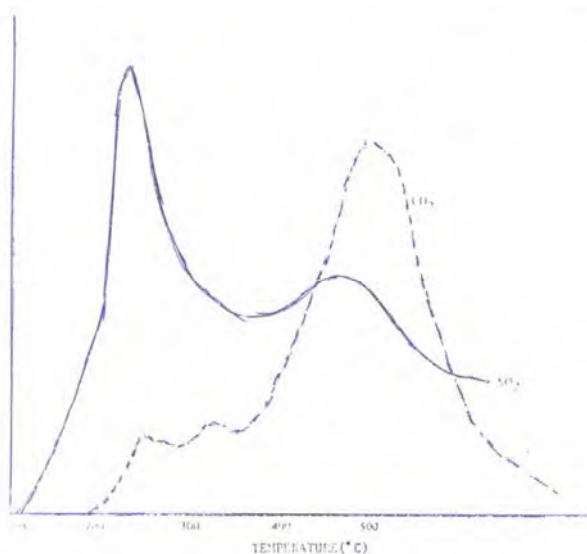
اشکالات این روش عبارتند از :

— طولانی بودن (۳ تا ۲۰ روز) که از لحاظ اقتصادی مسئله ساز است.

— مشکل کنترل دمای راکتور.

احیاء در خارج از محدوده واکنشی:

رسوبات فعال در کربن (کک) از دمای حدود ۲۵۰-۳۰۰ درجه سانتی گراد شروع به سوختن می کنند و در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد تقریباً تمامی رسوبات می سوزند و بصورت CO₂ خارج می شوند. این امر در شکل (۱۲) نشان داده شده است.



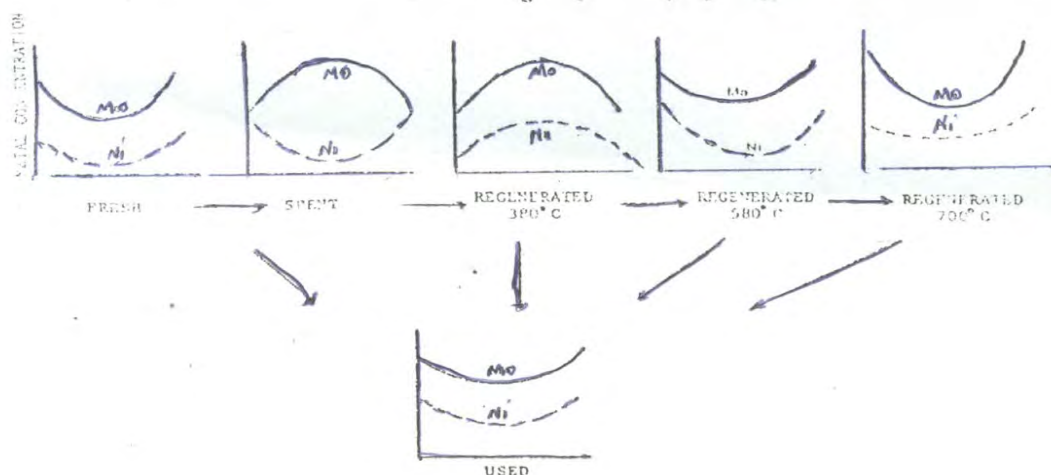
شکل ۱۲-۱: تأثیر دما در اکسیداسیون کاتالیست مستعمل

این کاتالیست که گوگرد و کربن (کک) آن خارج میشوند آماده استفاده مجدد است. مادامی که کک کاتالیست را می سوزانیم ترکیبات فلزی که روی کک نشسته اند از سطوح کاتالیست جدا می شوند و

ترکیبات فلزی که روی کک نیستند روی سطح باقی می‌مانند به همین جهت پس از هر بار بازیابی علاوه بر مقدار کمی کک و گوگرد که روی کاتالیست می‌ماند این فلزات نیز روی آن تجمع پیدا می‌کنند و این امر باعث می‌شود که در هر بار فعالیت کاتالیست اندکی نسبت به قبل کاهش می‌یابد.

۹- محدودیت‌هایی که هنگام احیاء کاتالیست بایستی در نظر گرفته شوند:

بایستی توجه داشت که اگر در هنگام احیاء، فرآیند گوگردگیری دما از حد معینی بیشتر گردد اشکالاتی به شرح زیر ممکن است رخ دهد: فلزات نیکل و مولیبدن که روی پایه کاتالیست نشانده می‌شوند کاملاً ساکن نیستند و در طی عملیاتی که در پالایشگاهها انجام میشود و بخصوص در فرآیند کک‌گیری نیکل و مولیبدن تغییر محل می‌دهند. این امر در کاتالیست نو، مستعمل و بازیابی شده در دماهای مختلف در شکل (۱۳) نشان داده شده است:



شکل (۱-۱۳) حرکت فلزات Mo و Ni در طی پروسه‌های مختلف

همانطور که در شکل دیده می‌شود در دمای حدود 380 درجه سانتی‌گراد نیکل و مولیبدن هر دو به سمت مرکز می‌روند و در 580 درجه سانتی‌گراد به طرف لبه‌ها حرکت می‌کنند و در 700 درجه سانتی‌گراد و بالاتر میزان Mo به علت اینکه تصعید می‌شود کاهش می‌یابد. هر چه میزان تغییرات نسبت به کاتالیست نو بیشتر باشد در میزان فعالیت کاتالیست تاثیر منفی خواهد داشت. اما فلزات دیگر نظیر کبالت و تنگستن این مشکل را ندارند.

در حدود دمایی بالاتر از 550 درجه سانتی‌گراد نیکل با آلومینا ترکیب شده و $NiAl_2O_4$ را تشکیل می‌دهد و در نتیجه از دور خارج می‌شود.

— در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتی گراد کبالت با آلومینا تشکیل کمپلکس‌هایی اقدام به جداسازی فلزات گرانبه‌های کاتالیست مثل کبالت و مولیبدن نمود.

۱۰- نتیجه گیری و جمع بندی :

هیدروتريتینگ کاتالیستی یک فرآیند هیدروژناسیون است که برای خارج کردن حدود ۹۰ درصد مواد آلوده کننده نیتروژنی، سولفوری، اکسیژن دار و فلزات از برش‌های نفتی مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مواد آلاینده در صورتیکه از سیالات نفتی جدا نشوند، مادامی که از درون لوله‌های واحدهای پالایش می‌گذرند، می‌توانند اثرات مخربی روی تجهیزات، کاتالیست‌ها و کیفیت محصولات نهایی داشته باشند. هیدروتريتینگ معمولاً پیش از فرآیندهای بازآرایی کاتالیستی (CATALYTIC REFORMING) انجام می‌شود به نحوی که کاتالیست‌ها با مواد اولیه تصفیه نشده، تماس پیدا نکنند. هیدروتريتینگ را همچنین می‌توان پیش از شکست کاتالیستی انجام داد تا میزان گوگرد کاسته شود و بازده محصولات بهبود (MIDDLE – DISTILLATE) بیشتر شود و برش‌های نفتی میان تقطیری یابند و به کروزون، سوخت دیزل و نفتن‌ها تبدیل شوند. به علاوه، هیدروتريتینگ اولفین‌ها و آروماتیک‌ها را به انواع اشباع شده تبدیل می‌آند.

منابع:

1. Hydroprocessing of Heavy oil and Residue, J. Ancheyta & J. Speight, CRC Press.
2. Oil & Gas journal , Dec. 2004
3. Petroleum Refining , Technology & Economics, J. Gary
4. Hydrocarbon Process Magazine , 1998,2002,2006
5. Web sites of UOP, Chevron, FW, Axens, SHELL, ABB, LUMMUS, KBR, Holdor Topspoe, ExxonMobile,