فرآیندهای پتروشیمی

منابع درس:

۱- کتاب **فرآیندهای پتروشیمی**

نویسنده: آلن چاول، گیلس لفبور؛ ترجمه: دکتر محمد حقیقی، جلد اول؛ انتشارات دانشگاه صنعتی سهند؛ ۱۳۸۸.

۲- کتاب **پتروشیمی**

نویسنده: حسن دبیری اصفهانی؛ انتشارات جهاد دانشگاهی؛ ۱۳۶۴.

صنایع پتروشیمی: صنایعی است که در آنها هیدروکربنهای موجود در نفت خام یا گاز طبیعی به محصولات شیمیایی تبدیل می شود.

این صنعت از سال ۱۹۲۰ 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 روشهای 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، پلاستیکها، کودها

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

- واحدهای بالا دست (Upstream Units)
- واحدهای بنیادی (Basic/Core Units)
- واحدهای واسطه‌ای (Intermediate Units)
- واحدهای نهایی (End Units)
- واحدهای پایین دست (Downstream Units)

۱- **واحدهای بالادست**: 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 مخلوطهای چند تایی از سایر هیدروکربن ها جدا شده و به عنوان مواد اولیه برای واحد های بنیادی فرستاده می شوند.

مثال: پالایشگاه ←——— گازهای پالایشگاه (هیدروکربن‌های سبک خطی – حلقوی اشباع و غیر اشباع) و نفتا

واحدهای تفکیک گاز از نفت خام

واحدهای جداکننده مایعات سبک نفتی از گاز طبیعی

۲- **واحدهای بنیادی**: مواد اولیه به مواد پایه مانند متان، گاز سنتز، اولفین ها، دی اولفینها، حلقوی ها، کلر و گوگرد تبدیل می شوند.

مثال: کراکینگ، اولفین، آروماتیک، کلر آلکالی، گوگردسازی

۳- **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 تولید وجود دارد.

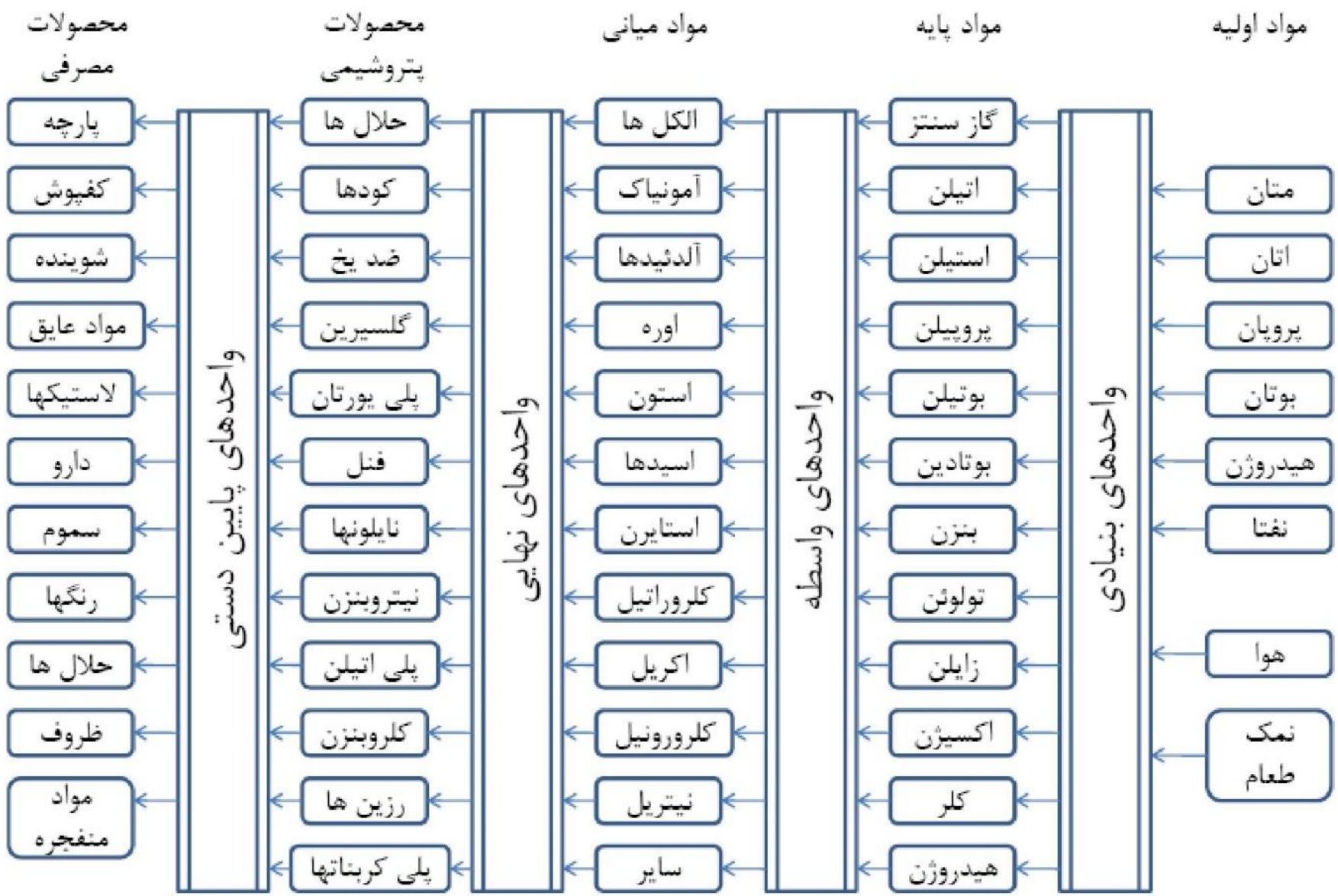
مثال: برای تولید استوفنون (حلال و ماده اولیه صنایع عطر، دارو و رنگ سازی) فقط نیاز به یک واحد واسطه برای تولید اتیل بنزن از اتیلن می باشد. در حالیکه برای تولید پی وی سی (پلی وینیل کلراید) از اتیلن نیاز به دو واحد واسطه یک جهت تولید دی کلرو اتیلن و دیگری برای ساخت کلرور وینیل می باشد.

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

مثال: واحد تولید تری نیترو تولوئن (TNT)

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

مثال: واحدهای تولید الیاف مصنوعی، قطعات پلاستیکی، آفت کش‌ها


مواد اولیه
مواد پایه
مواد میانی
محصولات پتروشیمی
محصولات مصرفی
متان
اتان
پروپان
بوتان
هیدروژن
نفتا
هوا
نمک طعام
واحدهای بنیادی
گاز سنتز
اتیلن
استیلن
پروپیلن
بوتیلن
بوتادین
بنزن
تولوئن
زایلن
اکسیژن
کلر
هیدروژن
واحدهای واسطه
الکل ها
آمونیاک
آلدئیدها
اوره
استون
اسیدها
استایرن
کلروراتیل
اکریل
کلرورونیل
نیتریل
سایر
واحدهای نهایی
حلال ها
کودها
ضد یخ
گلسیرین
پلی یورتان
فنل
نایلونها
نیتروبنزن
پلی اتیلن
کلروبنزن
رزین ها
پلی کربناتها
واحدهای پایین دستی
پارچه
کفپوش
شوینده
مواد عایق
لاستیکها
دارو
سموم
رنگها
حلال ها
ظروف
مواد منفجره

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:

۱- مجتمع هایی که بر مبنای شیمی **گاز سنتز** کار می کنند. عمده اهمیت آنها به خاطر تولید کودهای شیمیایی و رزین هاست. واحد اصلی در این مجتمع ها واحد ریفورمینگ با بخار آب است.

۲- مجتمع هایی که بر اساس ترکیبات **اولفینی و دی اولفینی** کار می کنند. واحد اصلی این مجتمع ها کراکینگ با بخار آب است. که خوراک آن اتان، پروپان، نفتا، گازوییل و حتی نفت خام است. محصولات عمده آن اتیلن، پروپیلن، بوتادین و آروماتیک هاست.

۳- مجتمع هایی که بر اساس ترکیبات **آروماتیکی** کار می کنند. در راس فرایندهای این مجتمع ها واحد ریفورمینگ کاتالیستی قرار دارد. خوراک آنها نفتا و محصولات آنها بنزن، اتیل بنزن، ارتو و پارا زایلن می باشد.

۱- هیدروژن

هیدروژن سبک ترین و فراوانترین ماده در جهان است. خواص فیزیکی هیدروژن در جدول زیر آمده است.

رنگ	بی رنگ
حالت	گاز
چگالی (۱ اتمسفر و صفر درجه سانتی گراد)	۰,۰۸۹۸۸ g/L
نقطه ذوب	۲۵۹,۱۴- درجه سانتی گراد
نقطه جوش	۲۵۲,۸۷- درجه سانتی گراد

ریفورمینگ با بخار آب هیدروکربنها، بخصوص ریفورمینگ با بخار آب متان و اکسیداسیون جزیی از مهمترین روشهای اقتصادی برای تولید هیدروژن می باشند.

وقتی الکتریسیته در دسترس و ارزان قیمت باشد، الکترولیز آب نیز می تواند بعنوان یکی از راههای تجاری مناسب پیشنهاد شود.

هیدروژن سوختی بدون نشر آلودگی، پایان ناپذیر، موثر و با قیمت مناسب برای رفع نیازهای انرژی است. بنابراین به نظر می رسد در آینده ای نه چندان دور تبدیل به اصلی ترین منبع انرژی بشر شود.

انواع روش های تولید هیدروژن

۱- تصفیه مخلوط‌های گازی خاص: محصولات جانبی تولید کک، تولید اولفین ها توسط کراکینگ با بخار آب و مهمتر از همه تولید بنزین توسط ریفورمینگ کاتالیستی

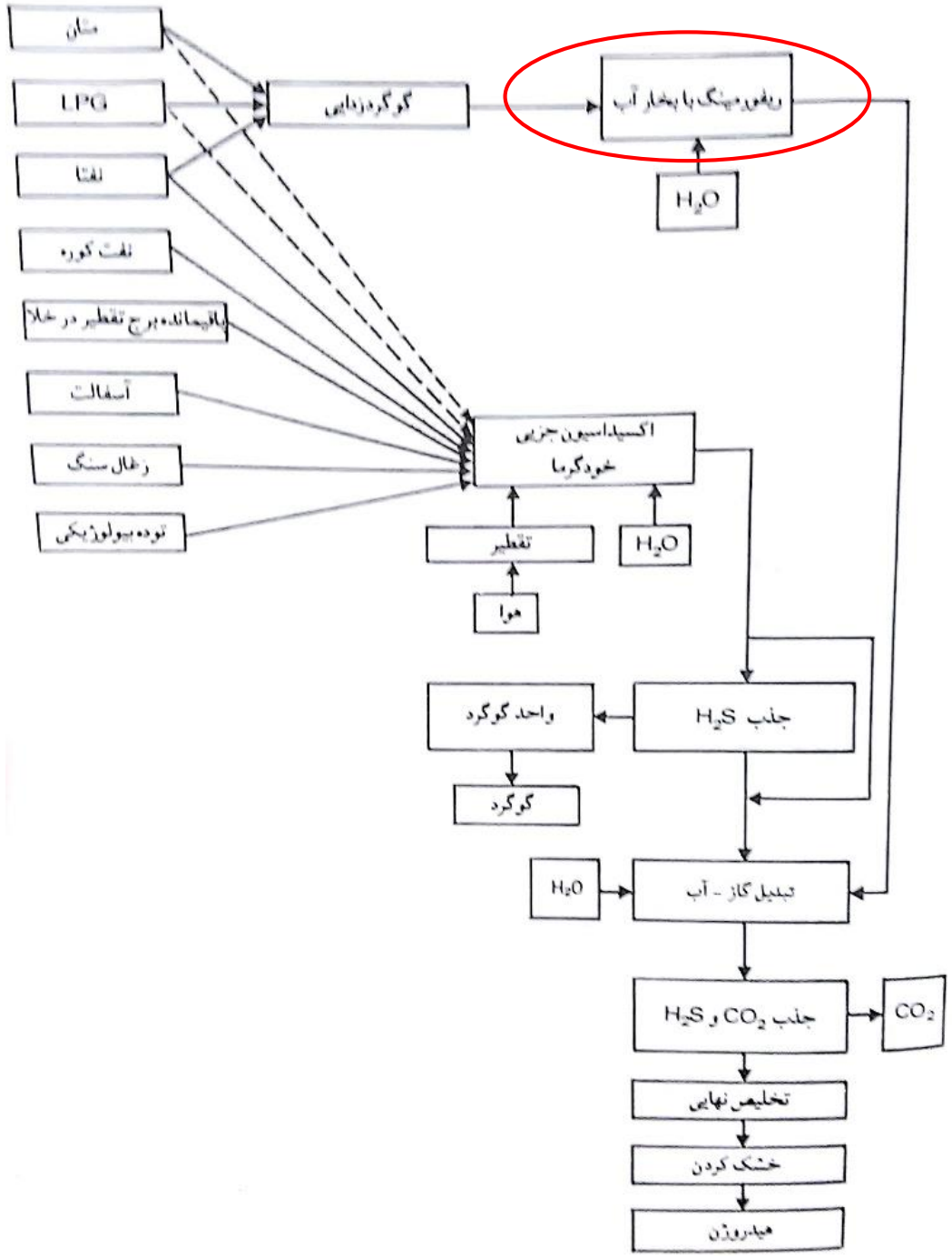
۲- تجزیه هیدروکربن ها: - تجزیه به کربن و هیدروژن

- اکسیداسیون جزیی
- ریفورمینگ با بخار آب

۳- تجزیه آب: - الکترولیز

- استفاده از اکسید آهن در حضور منوکسید کربن

که از این میان فرآیندهای اکسیداسیون جزیی و ریفورمینگ با بخار آب تنها فرایندهای تجاری می باشند.


متان
LPG
نفتا
نفت کوره
باقیمانده برج تقطیر در خلا
آسفالت
زغال سنگ
توده بیولوژیکی
گوگردزدایی
ریفورمینگ با بخار آب
H_2O
اکسیداسیون جزیی
خودگرما
تقطیر
H_2O
هوا
واحد گوگرد
H_2S جذب
گوگرد
H_2O
تبدیل گاز - آب
H_2S و CO_2 جذب
CO_2
تخلیص نهایی
خشک کردن
هیدروژن

فرآیند ریفورمینگ

فرآیندهای کاتالیستی ریفورمینگ از جمله مهمترین روش‌های تولید گاز سنتز و هیدروژن در صنایع به شمار می‌روند. خوراک این فرایندها هیدروکربن‌ها می‌باشد که در دهه های اخیر گاز طبیعی با توجه به قیمت کمتر نسبت به نفت خام و فراورده های هیدروکربنی دیگر و فراوانی بیشتر به عنوان یکی از گزینه های مناسب برای استفاده در فرآیندهای ریفورمینگ مطرح شده است. مبنای کلی فرآیندهای ریفورمینگ یکسان است ولی در بعضی از شرایط عملیاتی تفاوت‌هایی مشاهده می‌شود.

انواع فرآیند ریفورمینگ بر حسب نوع ریفورمر عباتند از:

۱- ریفورمینگ با بخار آب

۲- ریفورمینگ اتوترمال

۳- ریفورمینگ با دی اکسید کربن

ریفورمینگ با بخار آب

این فرآیند براساس اکسیداسیون جزیی متان و یا در حالت کلی هیدروکربن ها توسط آب می باشد.

ردیف	واکنش	انتالپی استاندارد واکنش (ΔH°_{298},kJ/mol)
۱	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	۲۰۶
۲	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2$	۱۱۷۵ (n=۷)
۳	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	۱۶۵
۴	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-۴۱

واکنش‌های۱و۳ واکنش‌های ریفورمینگ متان با بخار آب و واکنش ۲، واکنش کلی ریفورمینگ با بخار آب هیدروکربن‌ها (در اینجا نرمال هپتان) می‌باشند. واکنش ریفورمینگ با بخار آب به شدت گرماگیر است. از خصوصیات این واکنش در هنگام استفاده از گاز متان تولید سه مول هیدروژن از هر مول متان بوده، که برای مواردی که هدف خالص سازی و تولید هیدروژن می‌باشد، بسیار مناسب است.

واکنش ۴ یک واکنش تعادلی است که به جابجایی آب-گاز معروف بوده و گرمازا می‌باشد. در این واکنش بخار آب با منوکسید کربن تولیدی واکنش داده و هیدروژن و دی اکسید کربن تولید می‌نماید. در مواردی که از واکنش‌های ریفورمینگ برای تولید هیدروژن استفاده می‌شود، واکنش جابجایی آب –گاز نیز می‌تواند به عنوان یک واکنش مطلوب در جهت تولید هیدروژن بیشتر و حذف منوکسید کربن به عنوان یک ماده نامطلوب به خصوص در خالص سازی هیدروژن، مورد استفاده قرار گیرد. دی اکسید کربن تنها از طریق واکنش جابجایی آب- گاز تولید نمی‌شود بلکه می‌تواند از طریق واکنش مستقیم ریفورمینگ با بخار آب متان نیز تولید گردد.بنابراین واکنش ۳ ترکیبی از واکنش‌های ۱ و۴ می‌باشد

استفاده از بخار آب در این نوع ریفورمینگ علاوه بر پیشبرد واکنش اصلی منجر به جلوگیری از کک گرفتگی کاتالیست و کاهش فعالیت آن می‌شود. واکنش اصلی کک سازی در این فرآیند واکنش بودوارد[1] می‌باشد:

$$2CO \rightarrow CO_2 + C$$

در هنگام تعیین میزان آب مورد نیاز برای انجام واکنش ریفورمینگ با بخار آب باید به این نکته نیز توجه شود که میزان آب به قدری باشد که علاوه بر تأمین واکنش اصلی، واکنش جابجایی گاز –آب را نیز به سمتی پیش برد تا از ایجاد واکنش بودوارد جلوگیری شود.

[1] Boudouard reaction

پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی

با توجه به داده‌های ترمودینامیکی واکنش ریفورمینگ با بخار آب مشخص می‌شود که واکنش ریفورمینگ با بخار آب یک واکنش به شدت گرماگیر می‌باشد. بنابراین این واکنش نیاز به دمای بالا جهت پیشرفت دارد. علاوه بر این چون حجم افزایش می‌یابد، یعنی تعداد مول‌های گازی سمت راست واکنش بیشتر از تعداد مول‌های گازی سمت چپ آن می‌باشد، بهتر است واکنش در فشار پایین انجام گیرد. این شرایط با خصوصیات واکنش جابجایی آب – گاز که یک واکنش گرمازا بوده و نیاز به دمای پایین برای پیشبرد واکنش به سمت رفت دارد، در تناقض است. این درحالیست که تغییرات فشار بر روی واکنش جابجایی آب – گاز بی تأثیر می‌باشد. با این حال در شرایط صنعتی معمولاً ریفورمینگ با بخار آب در دما و فشار بالا (۸۵۰-۹۴۰ $^{\circ}C$ و ۱/۵-۴ MPa) انجام می‌شود تا موجب افزایش مقدار جریان عبوری در واحد زمان شده و در نتیجه حجم راکتور کاهش یافته و در هزینه‌های ساخت راکتور صرفه جویی شود. این افزایش فشار علاوه بر این موجب کم شدن هزینه های تخلیص و تراکم پیش از مصرف نیز می‌گردد

کاتالیست ریفورمینگ با بخار آب

کاتالیست ریفورمینگ خوراک متان نیکل بر پایه آلومیناست. برای کاهش تشکیل کربن به آن تقویت کننده پتاسیم اضافه می گردد تا تاثیر بخار اب روی منوکسید کربن را اسان سازد.

برای خوراک نفتا کاتالیست نیکل رسوب یافته بر پایه سیلیکا –آلومینات منیزیم یا کلسیم به همراه پتاسیم و یا نیکل بر پایه آلومینا و تقویت کننده اورانیم استفاده می شود.

شرایط عملیاتی این کاتالیست ها در دمای ۸۵۰-۹۴۰ درجه سانتی گراد و فشار $۱/۵-۲/۵*۱۰^{۶}$ پاسکال می باشد. همچنین در بیشتر فرایندها نسبت بخار به هیدروکربن ۴-۲ می باشد.

کاتالیست نیکل نسبت به ناخالصی هایی نظیر ترکیبات گوگردی، هالوژن ها و آرسنیک حساس است. بنابراین خوارک باید ابتدا گوگردزدایی شود. وجود آب بصورت مایع نیز موجب از بین رفتن فلز و پایه کاتالیست می شود.

کاهش گوگرد در خروجی به 0.05-0.1 ppm $\xrightarrow{\text{جذب روی بستر اکسیدروی}}$ H_2S $\xrightarrow{\text{کاتالیست } Co-Mo}$ ترکیبات گوگردی

انواع رآکتورهای ریفورمینگ با بخار آب

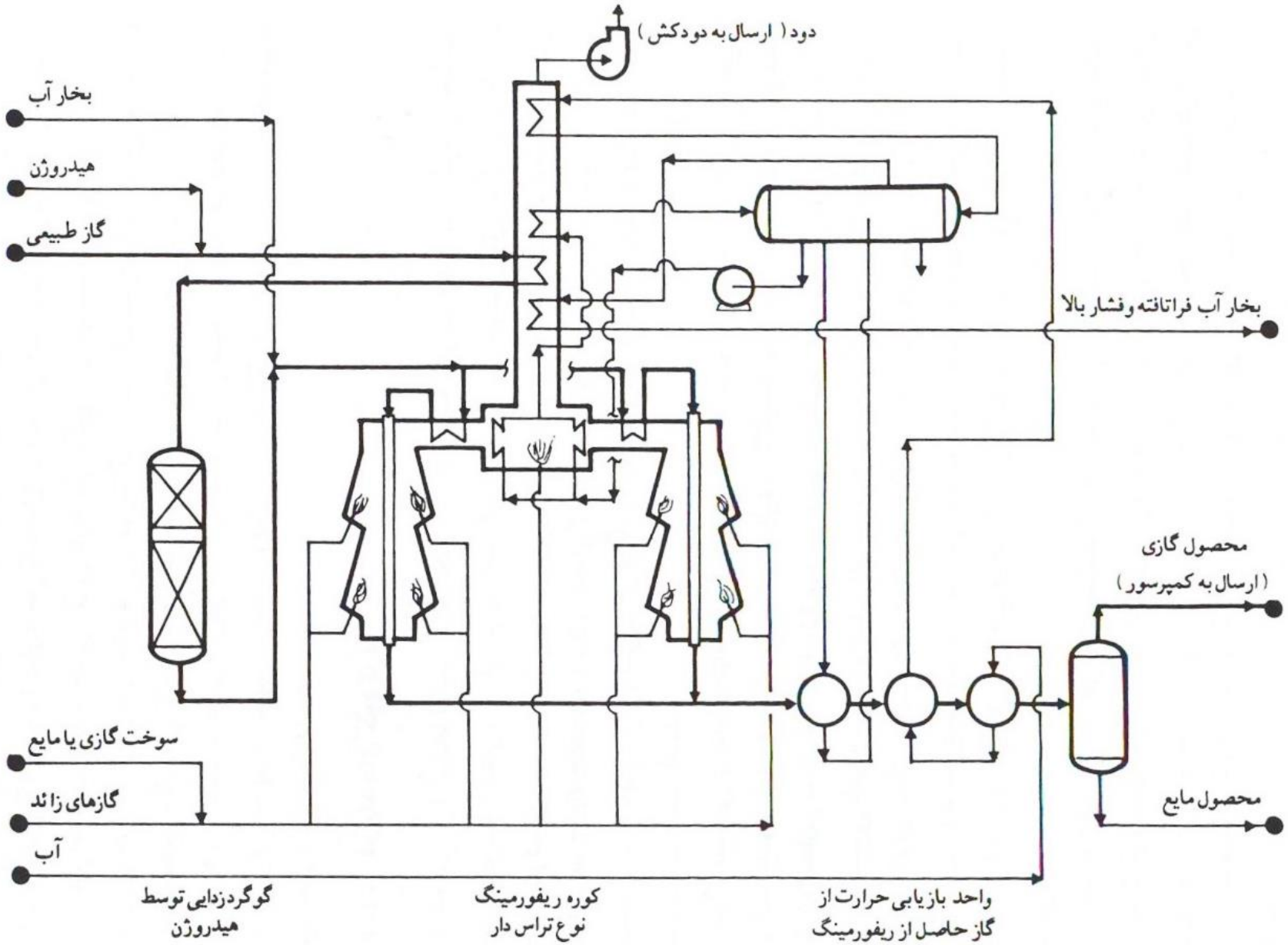
راکتورهای مورد استفاده در ریفورمینگ با بخار آب شبیه راکتورهای کراکینگ با بخار آب بوده و به صورت کوره های لوله ای می باشند.
این کوره های لوله ای به چهار نوع اصلی تقسیم بندی می شوند:

۱- کوره های عمودی با مشعل هایی در کف که گاز تخلیه شده واحد را به عنوان سوخت مصرف می کند.

۲- کوره های دو سلولی با مشعل هایی در دیواره که گرمایش از طرفین انجام می گیرد.

۳- کوره های عمودی با شعله به سمت پایین و کوتاه و مشعل هایی که در سقف جاسازی شده اند و از سیستم مکش اجباری با هوا بهره می گیرند.

۴- کوره های تراس دار با مشعل هایی روی تراس که از سیستم مکش طبیعی هوا یا ترکیبی از مکش طبیعی و اجباری استفاده می کنند.این کوره ها گران است ولی دارای گرمایش یکنواخت تر می باشند.



طرح کورهٔ فرایند ریفورمینگ با بخار آب.

ریفورمینگ اتوترمال (خودگرما)

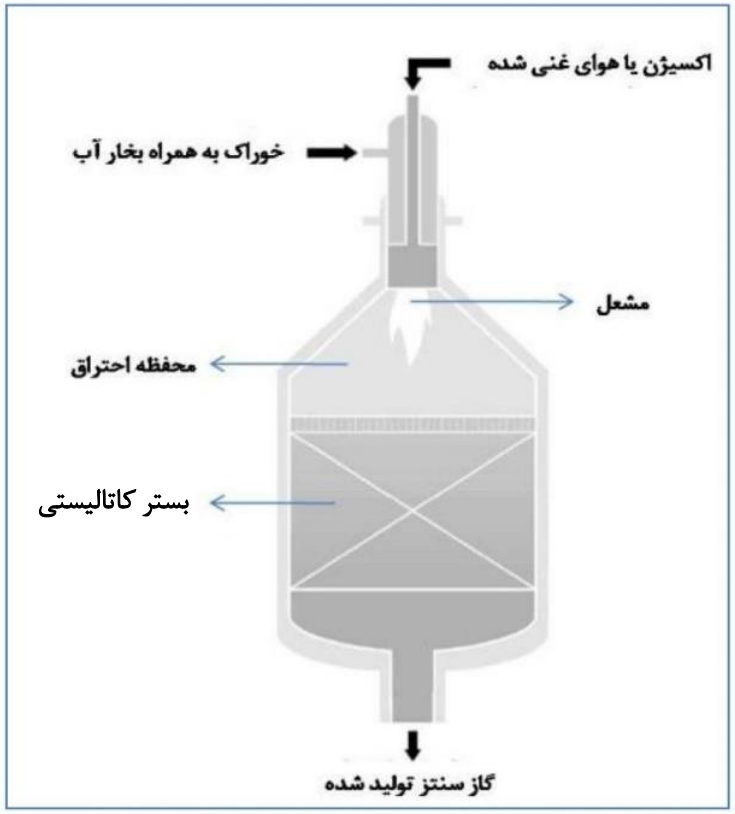
فرآیند ریفورمینگ خودگرما ترکیبی از دو فرایند ریفورمینگ با بخار آب و اکسیداسیون جزیی می‌باشد.

ردیف	واکنش	انتالپی استاندارد واکنش (ΔH°_{298},kJ/mol)
۱	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	۲۰۶
۲	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-۳۶

واکنش اول ریفورمینگ با بخار آب که یک واکنش گرماگیر و واکنش دوم اکسیداسیون جزیی متان یک واکنش گرمازا می‌باشد. در ریفورمینگ خودگرما شرایط عملیاتی و نسبت خوراک به گونه‌ای تعیین می‌شود که میزان انتالپی واکنش به صفر نزدیک شود. البته باید توجه داشت که این دو واکنش اصلی در فرآیند ریفورمینگ خودگرما می‌باشند و امکان انجام واکنش‌های جانبی دیگر نظیر جابجایی آب-گاز و همچنین واکنش بودوارد که منجر به تولید کک بر روی کاتالیست می‌گردد، نیز وجود دارد.

راکتور ریفورمینگ اتوترمال (خودگرما)

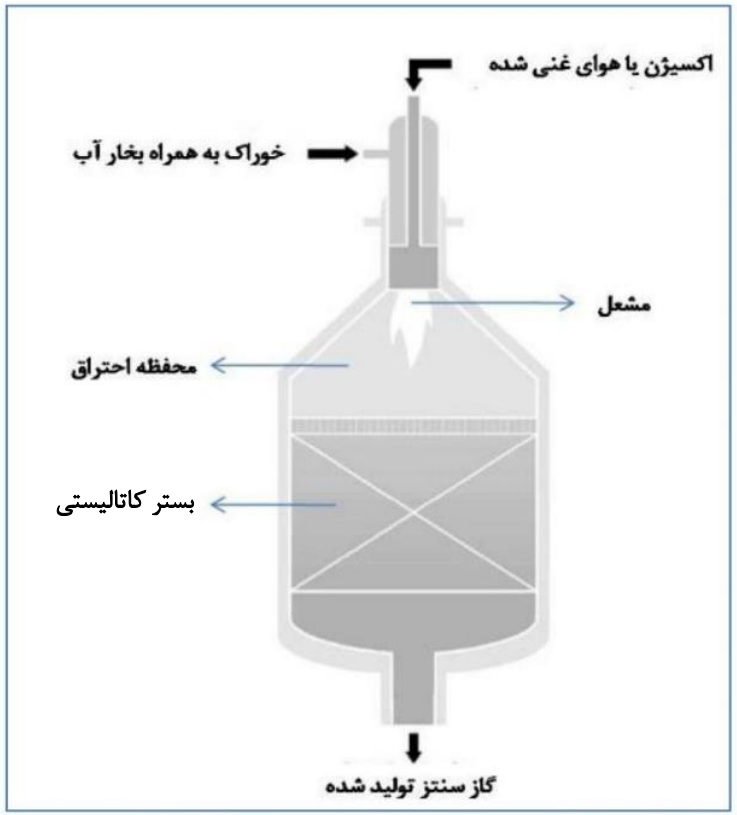
رآکتورهای صنعتی ریفورمینگ خودگرما شامل مشعل، محفظه احتراق و بستر کاتالیستی قرار گرفته در یک مخزن تحت فشار با آستر نسوز می‌باشد.



در قسمت محفظه احتراق قسمتی از متان به عنوان خوراک طی واکنش اکسیداسیون جزیی می‌سوزد. سپس باقیمانده متان با بخار آب وارد بستر کاتالیستی شده و واکنش ریفورمینگ با بخار آب با کمک حرارت تولیدی از اکسیداسیون جزیی انجام می‌گیرد و در نهایت گاز سنتز تولید شده از پایین راکتور خارج می‌شود.

مهمترین پارامترهای در تکنولوژی ریفورمینگ خودگرما، مشعل و کاتالیست است. مشعل علاوه بر تأمین گرمای لازم جهت ریفورمینگ با بخار آب، سبب اختلاط مناسب جریان‌های خوراک با استفاده از نفوذ درهم شعله می‌شود. این اختلاط جهت کاهش میزان دوده تولیدی لازم می‌باشد. کاتالیست مورد استفاده نیز می‌بایست در مقابل دمای بالا و فشار جزیی بخار آب پایدار باشد.

شرایط عملیاتی دما ۹۵۰ درجه سانتیگراد
فشار ۲ مگاپاسکال



نمای بیرونی یک راکتور ریفورمینگ اتوترمال

ریفورمینگ با دی اکسید کربن (ریفورمینگ خشک)

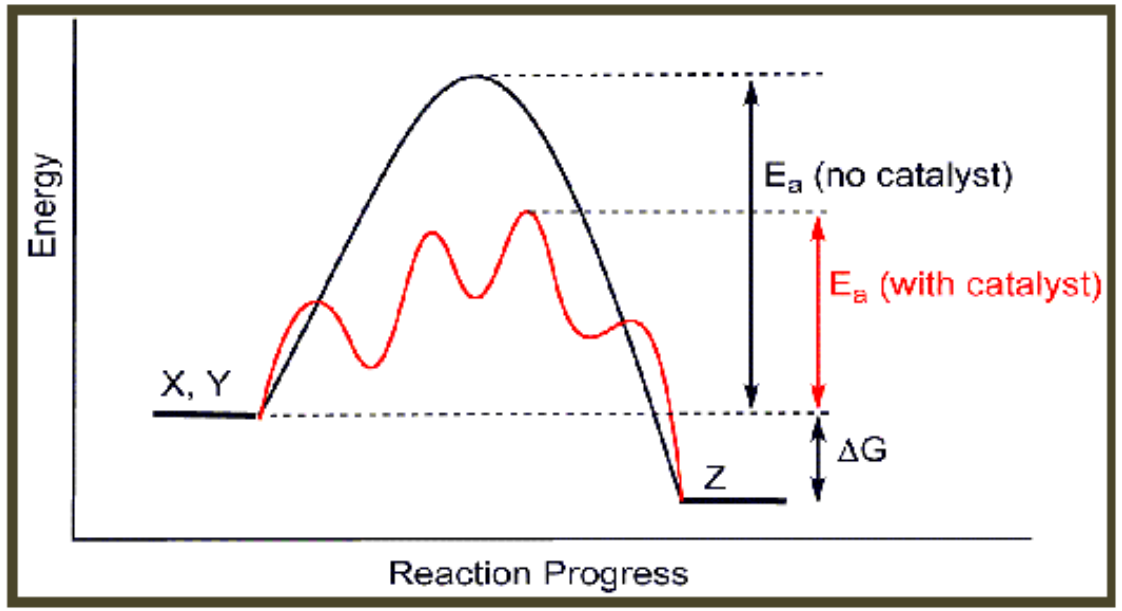
واکنش ریفورمینگ با دی اکسید کربن واکنشی تعادلی و به شدت گرماگیر است. در این واکنش هیدروکربن و عامل ریفورمینگ که در این فرآیند دی اکسید کربن می‌باشد، بر روی سطح یک کاتالیست با هم واکنش داده و گاز سنتز با نسبت H_2/CO یک را تولید می‌کند. واکنش‌های انجام شده در ریفورمینگ با دی اکسید کربن شبیه به واکنش‌های ریفورمینگ با بخار آب می‌باشد.

ردیف	واکنش	انتالپی استاندارد واکنش $(\Delta H^{\circ}_{298}, kJ/mol)$
۱	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	۲۴۷
۲	$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$	۴۱

این فرآیند به دلیل مشکلاتی همچون تولید کک زیاد (از طریق واکنش بودوارد) بر روی کاتالیست مورد استقبال گسترده قرار نگرفته است اگر چه که می تواند CO_2 را بعنوان یک گاز گلخانه ای مصرف نماید.

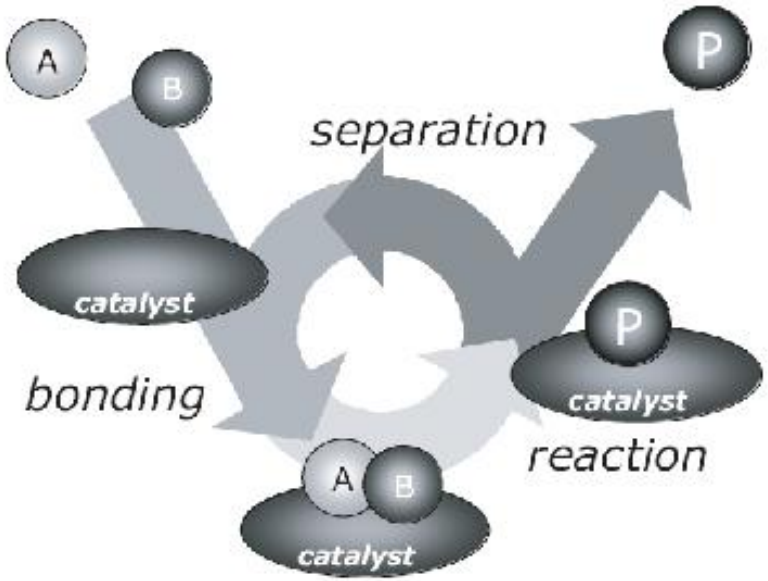
آشنائی با کاتالیزورها

تعریف کاتالیزور: ماده ایست که در واکنش شرکت می نماید و واکنش را در مسیری هدایت می کند که با کاهش انرژی فعالیت واکنش، سرعت واکنش افزایش یابد و در آخر باقی بماند. کاتالیزور تغییری در ترمودینامیک واکنش نمی دهند.



انواع کاتالیزورها

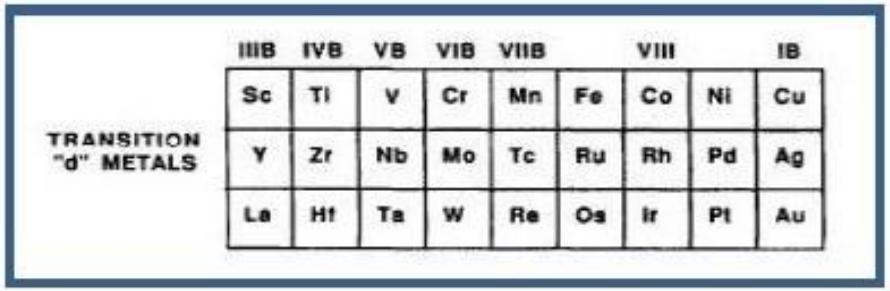
- **کاتالیزورهای همگن**: در این حالت واکنشگرها و کاتالیزور در یک فاز قرار دارند.
- **کاتالیزورهای ناهمگن**: در این حالت واکنشگرها و کاتالیزور از یک فاز نیستند. کاتالیزورهای ناهمگن معمولا از طریق جذب سطحی واکنشگرها را بر روی خود جذب شیمیایی می کنند. در این حالت واکنشگرها با انرژی فعالیت کمتری باهم واکنش می دهند. پس از واکنش محصولات از روی سطح کاتالیزورها دفع می شوند.



بیشتر کاتالیست های استفاده شده در مجتمع های پتروشیمی از نوع ناهمگن می باشند.

کاتالیست های ناهمگن معمولا از سه قسمت تشکیل شده اند.

۱-**فاز فعال** (Active Phase): این قسمت معمولا از عناصر واسطه که با لایه والانس d تشکیل شده است.

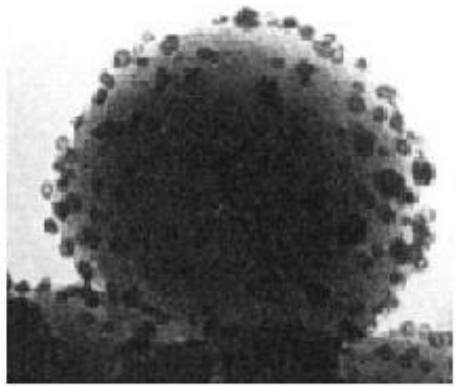


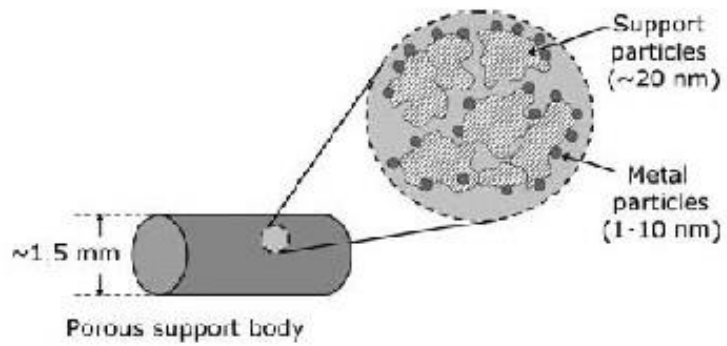
	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB
TRANSITION "d" METALS	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

۲-**پایه** (Support): برای افزایش استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی کاتالیست ها معمولا فاز فعال بر روی موادی به نام پایه جانشانی می شوند. پایه ها شامل اکسیدهایی با دمای ذوب بسیار بالا می باشند که می توانند با داشتن خواص اسیدی یا بازی به بهبود فعالیت کاتالیست کمک کنند.

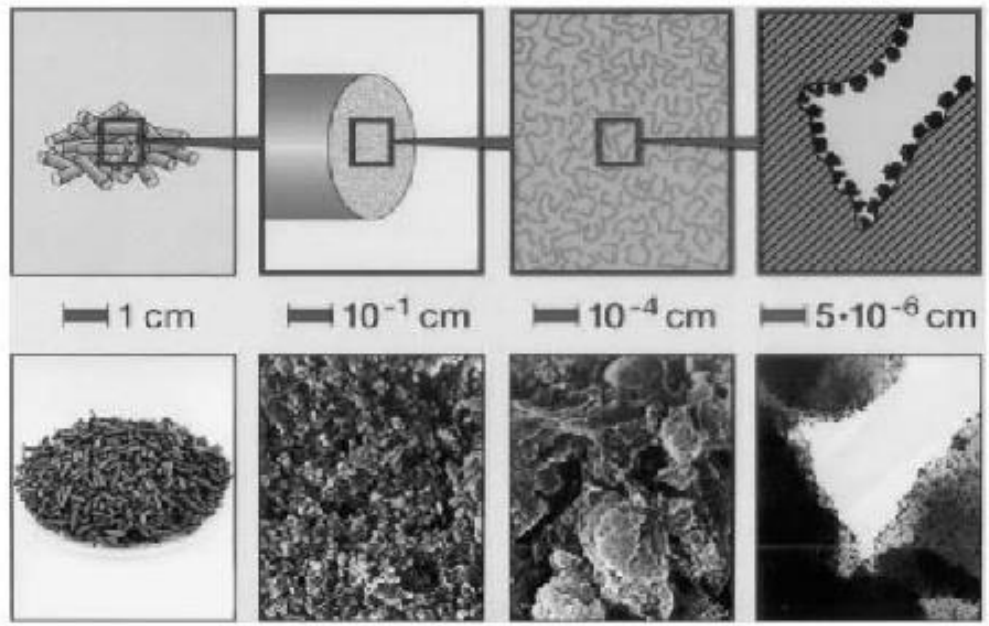
Type	Oxide	Melting point (°C)
Basic	MgO	3073
	CaO	2853
	Ca_3SiO_4	2407
	BaO	2196
	Ca_3SiO_5	2173
Amphoteric	ThO_2	2323
	ZrO_2	2988
	CeO_2	2873
	Cr_2O_3	2708
	La_2O_3	2588
	α-Al_2O_3	2318
	TiO_2	2113
Neutral	$MgAl_2O_4$	2408
	$MgCr_2O_4$	2300
	$ZnCr_2O_4$	2173
	$ZnAl_2O_4$	2100
	$CaSiO_3$	1813
Acidic	γ-Al_2O_3	2318
	SiO_2	1973
	SiO_2–Al_2O_3	1818

۳-**تقویت کننده** (Promoter): این مواد عمدتا از فلزات قلیایی گروه های اصلی ۱ و۲ و بعضی فلزات واسطه جدول تناوبی هستند. تسریع کننده ها علاوه بر افزایش استحکام کاتالیست ها می توانند با قرار گیری بین ذرات فاز فعال از به هم چسبیدن این ذرات جلوگیری کرده باعث افزایش سطح ویژه و سایت های فعال شوند. همچنین بعضی دیگر از تسریع کننده ها از کک گرفتگی و مسموم شدن کاتالیست ها جلوگیری می کنند. مثال: پتاسیم، منگنز، سزیم





سطح فعال کاتالیست: به دلیل اینکه سازوکارکاتالیست های ناهمگن به روش جذب سطحی می باشد، بنابراین افزایش سطح فعال کاتالیست که در آن واکنشگر می تواند بر روی سایت های فعال واکنش دهد بسیار اهمیت دارد. میزان سطح فعال کاتالیست ها معمولا بر اساس متر مربع بر حسب گرم کاتالیست ارائه می شود. این سطح با ایجاد خلل و فرج و کانال های ریز در کاتالیست افزایش می یابد. میزان این تخلخل در کاتالیست به روش های ساخت کاتالیست بستگی دارد.

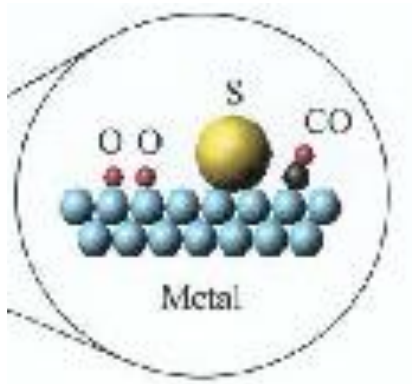


غیر فعال شدن کاتالیست ها (Deactivation)

کاتالیست از طریق سه روش غیر فعال می شوند یعنی فعالیت آنها کم یا صفر می شود این سه عامل عبارتند از:

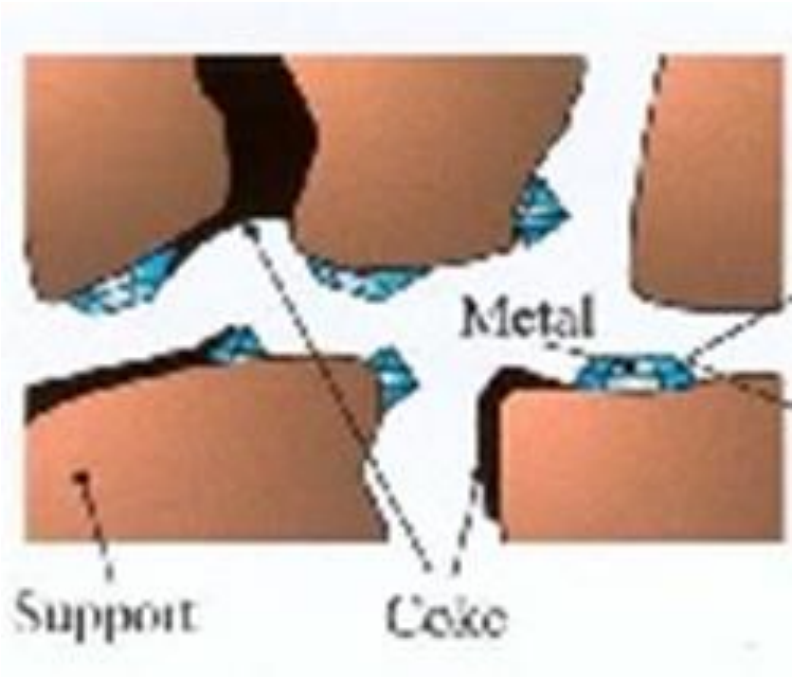
- مسمومیت (Poisoning)
- کک گرفتگی (Fouling)
- کلوخه شدن (Sintering)

مسموم شدن: بعضی از عناصر چنانچه در خوراک ورودی به راکتور باشند موجب مسمومیت کاتالیست ها می شوند. از جمله این مواد گوگرد و فلزات سنگین می باشند. این عناصر به علت حجم بالا و واکنش پذیری با سایت های فعال با قرارگیری بر روی سایت های فعال با آن ها واکنش داده و مانع از جذب واکنشگرها بر روی این سایت ها می شوند. معمولا راهی برای احیای دوباره کاتالیست های مسموم شده وجود ندارد.

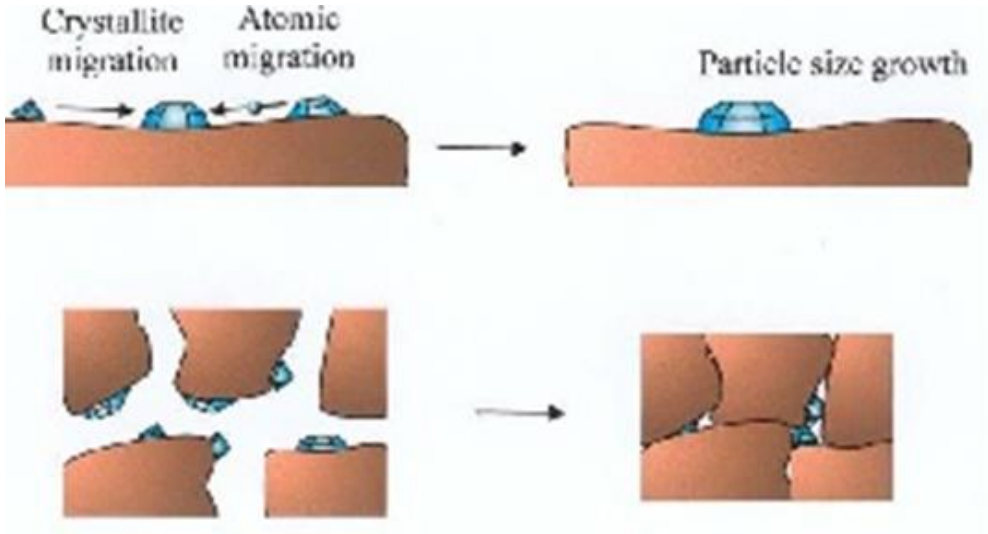


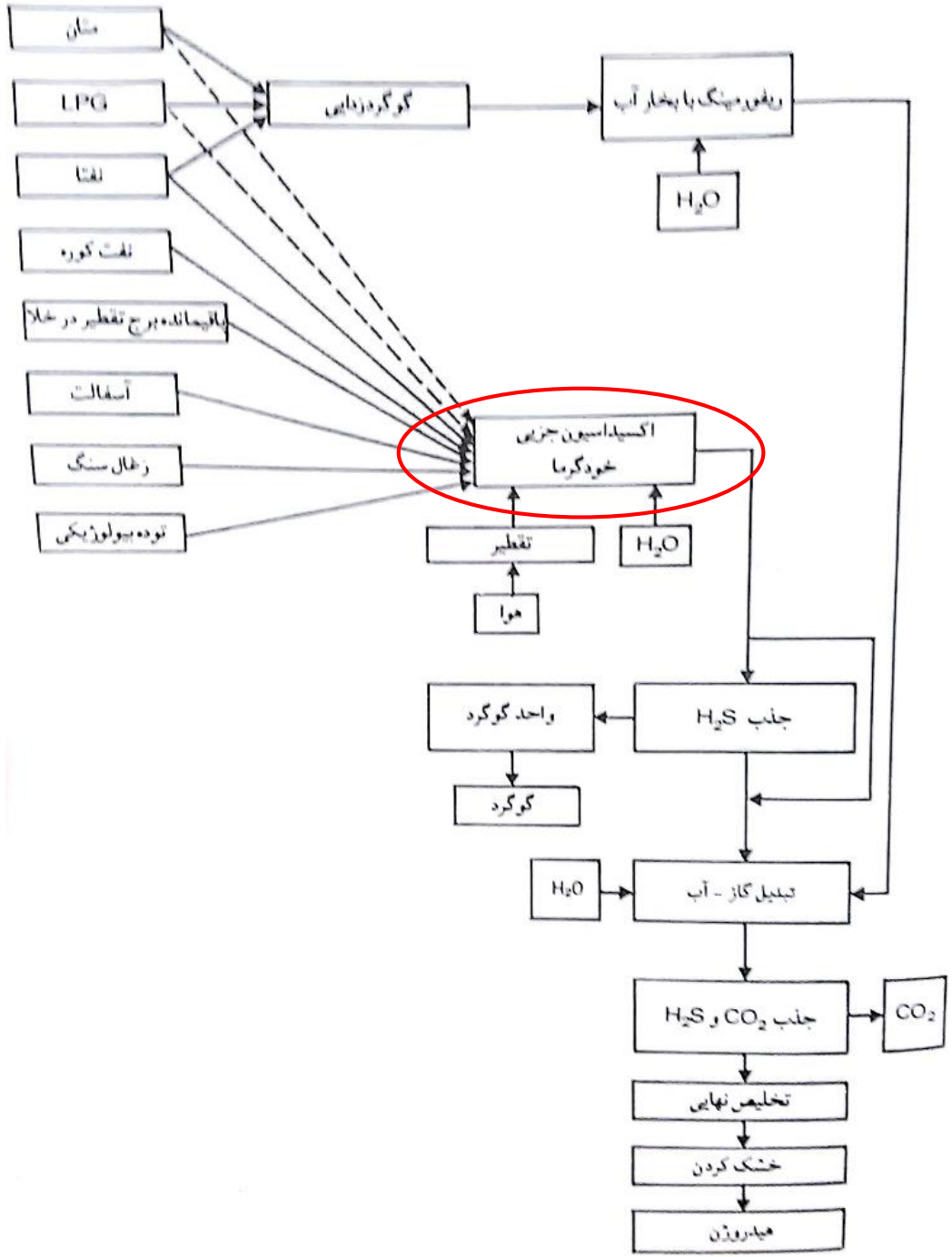
کک گرفتگی: کک یکی از موادی است که موجب کاهش فعالیت کاتالیست ها می شود. مولکول های کربن با حمله به سایت های فعال کاتالیستی پوششی بر روی آن ها ایجاد می کنند و مانع از دسترسی واکنشگرها به سایت های فعال می‌شوند. در مواردی که ممکن باشد برای جلوگیری از کک گرفتگی همراه با خوراک بخار آب تزریق می شود.

معمولا برای احیای دوباره کاتالیست کک گرفته آن را در حضور اکسیژن و نیتروژن و یا بخار آب حرارت می دهند تا کک ها بسوزد.



- **کلوخه شدن**: کاتالیست ها تا حدی می توانند افزایش دما را تحمل کنند. اگر این افزایش دما از حد تحمل کاتالیست‌ها بیشتر شود کاتالیست‌ها اصطلاحا کلوخه می شوند. کلوخه شدن کاتالیست‌ها بر دو نوع است: یکی کلوخه شدن فاز فعال، که در این حالت افزایش دما منجر به حرکت سایت های فعال و به هم چسبیدن آنها به هم می شود. در حالت دیگر افزایش دما موجب تغییر در ساختار پایه شده و خلل و فرج پایه بسته می شود. در هر دو حالت سطح فعال کاتالیست کاهش یافته و در نتیجه فعالیت کاتالیست کم می گردد.




متان
LPG
نفتا
نفت کوره
باقیمانده برج تقطیر در خلا
آسفالت
زغال سنگ
توده بیولوژیکی
گوگردزدایی
ریفورمینگ با بخار آب
H_2O
اکسیداسیون جزیی
خودگرما
تقطیر
H_2O
هوا
واحد گوگرد
جذب H_2S
گوگرد
H_2O
تبدیل گاز - آب
جذب CO_2 و H_2S
CO_2
تخلیص نهایی
خشک کردن
هیدروژن

اکسیداسیون جزیی

در فرآیند اکسیداسیون جزئی هیدروکربنها با اکسیژن یا مخلوطهای گازی اکسیژن محدود سوزانده می شوند و گازی حاوی هیدروژن، مونوکسید کربن همراه با مقدار کمی دی اکسید کربن، بخار آب و متان تولید می شود.

مزیت اصلی این فرآیند نسبت به ریفورمینگ با بخار آب این است که از هر نوع هیدروکربنی همچون پس ماندهای نفتی، زغال سنگ و چوب می توان به عنوان خوراک استفاده نمود.

یکی از معایب اصلی ان نیاز به اکسیژن با خلوص بالاست که توسط تقطیر هوا می توان تولید کرد و هزینه های زیادی بر فرایند تحمیل می کند.

اکسیداسیون جزیی هیدروکربن های سنگین را می توان با واکنش کلی زیر نشان داد:

$$C_nH_m + \frac{2n+m}{4}O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2O$$

با کاهش نسبت هیدروژن به کربن در خوراک میل به تولید کربن افزایش می یابد.

واکنش های اصلی در فرایند اکسیداسیون جزیی (بر پایه متان)

۱- واکنش احتراق: این واکنش در دمای بالا انجام شده و منوکسید کربن تولید می کند. این واکنش گرمازا و همراه با افزایش آنتروپی است.

$$CH_4 + {}^{3}\!/_{2}\, O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$$

۲- واکنش تعادلی جابجایی گاز-آب: آب مصرفی در این واکنش از واکنش احتراق یا از افزودن بخار آب تامین می شود. این واکنش در دمای پایین در جهت مطلوب (واکنش رفت) انجام می گیرد. از لحاظ ترمودینامیک واکنش برای تولید هیدروژن واکنش باید در کمترین دمای ممکن انجام شود. این شرایط در عمل با شرایط اکسیداسیون جزیی که یک واکنش گرمازاست منافات دارد. بنابراین باید با تزریق آب اضافی و پایین آوردن دما تعادل را به سمت تولید هیدروژن هدایت نمود.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

۳- واکنش تجزیه هیدروکربن: این واکنش در دمای بالا انجام می گیرد و یک واکنش نامطلوب است که می توان با دی اکسید کربن و آب تا حدی از انجام آن جلوگیری کرد.

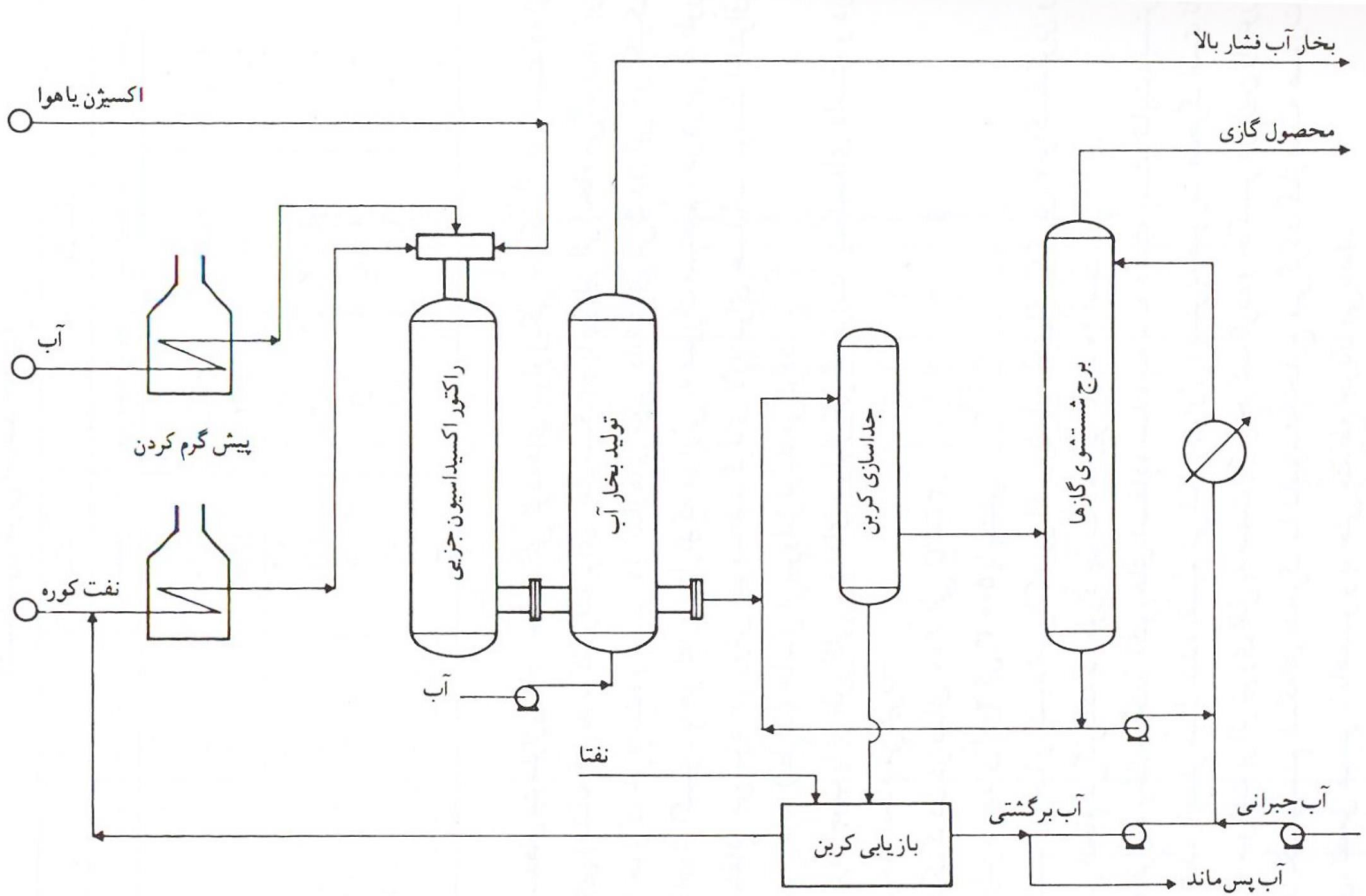
$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

فرآیند اکسیداسیون جزیی از سه بخش عمده تشکیل شده است:

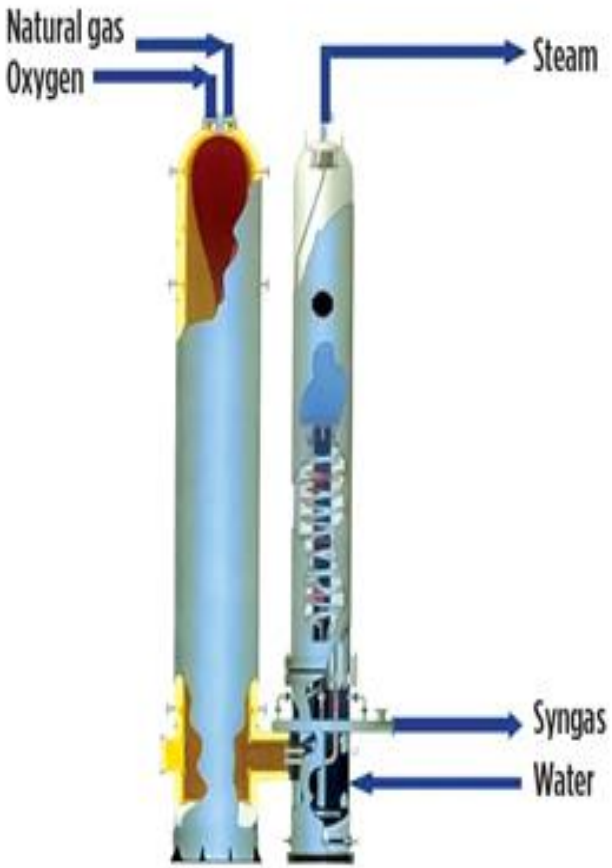
۱- یک مشعل که اکسیژن و بخار پیش گرم شده همراه با هیدروکربن به آن تزریق می شود.
۲- قسمتی که گرمای گاز خروجی را توسط تماس مستقیم و یا توسط دیگ بازیابی می کند.
۳- قسمتی که دوده را توسط شستشو و فیلتر کردن جدا می کند.

در فرآیند Shell از عملیات شستشو با آب برای بازیابی کربن استفاده می شود که سپس کربن توسط نفتا استخراج می گردد و فاز استخراجی توسط خوراک همگن شده و مستقیما به راکتور اکسیداسیون جزیی فرستاده می شود.

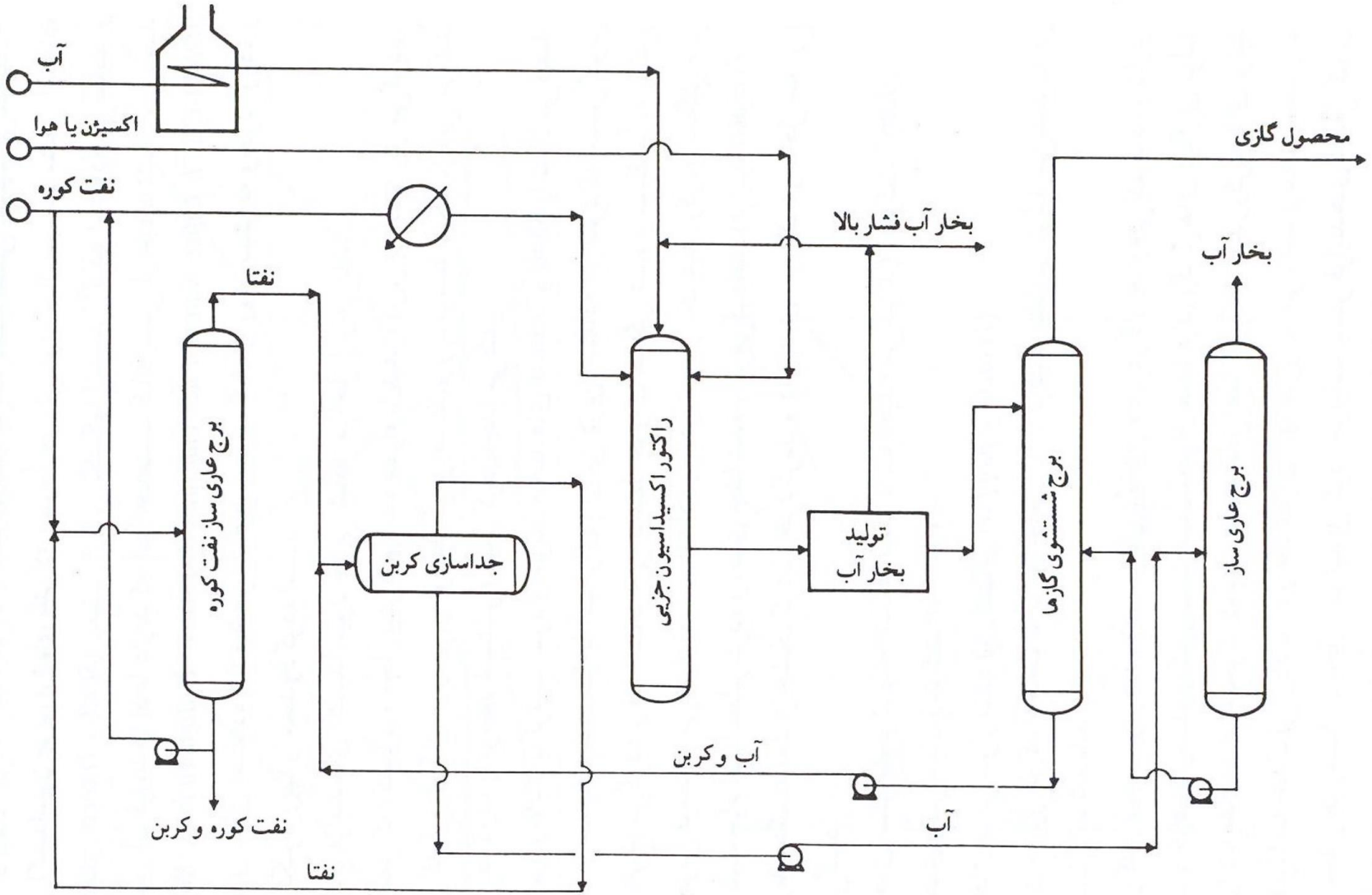
در فرآیند Texaco در حضور یک هیدروکربن سنگین مثل نفت کوره، فاز استخراجی را تقطیر کرده و نفتای جدا شده را بر می گردانند.



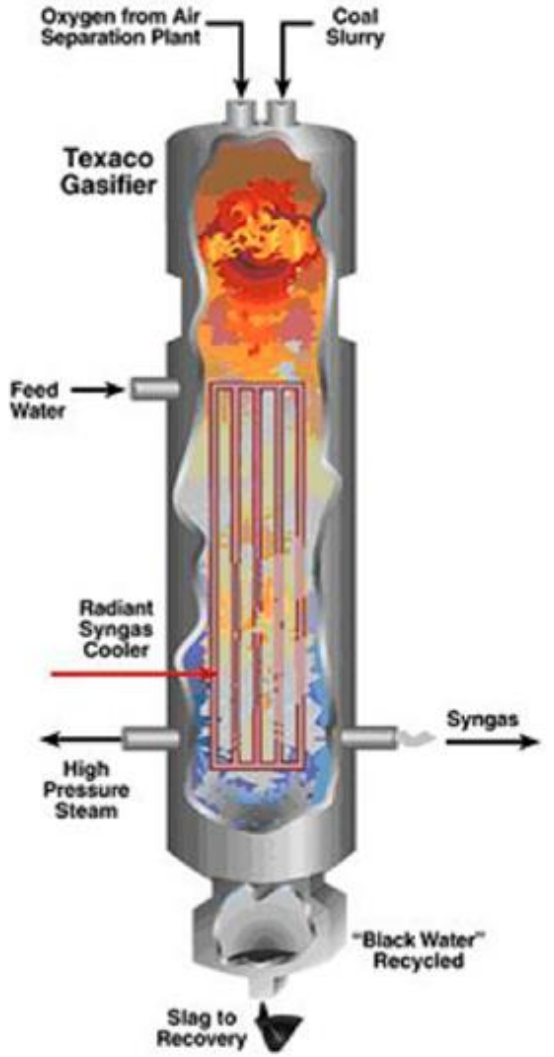
تولید هیدروژن به طریقهٔ اکسیداسیون جزیی (فرایند Shell).



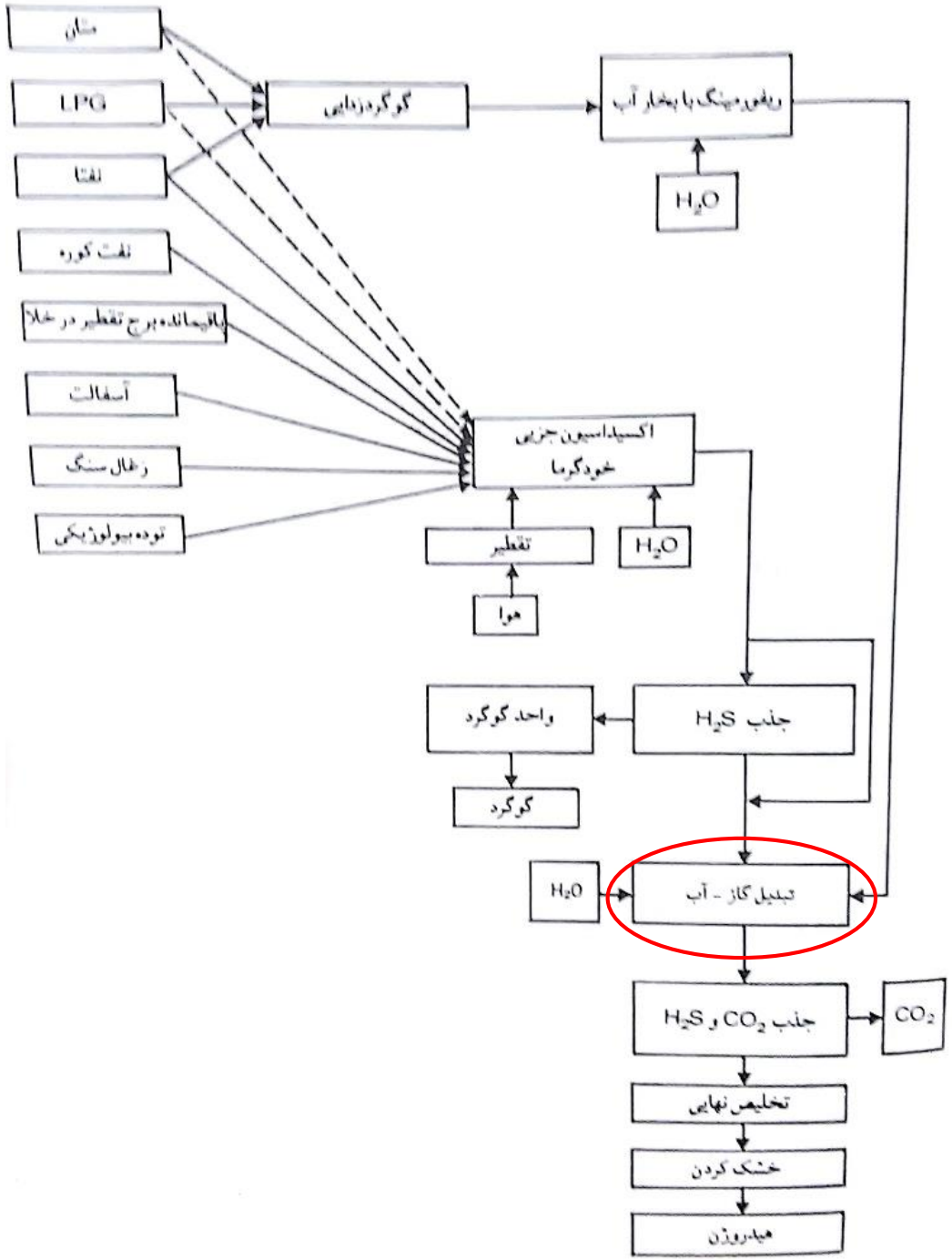
راکتور اکسیداسیون جزئی به همراه
مبدل حرارتی خارجی تولید بخار آب



تولید هیدروژن به طریقهٔ اکسیداسیون جزیی (فرایند Texaco).



راکتور اکسیداسیون جزئی به همراه
مبدل داخلی تولید بخار آب


مایع
LPG
نفتا
نفت کوره
باقیمانده برج تقطیر در خلا
آسفالت
زغال سنگ
توده بیولوژیکی
گوگردزدایی
ریفورمینگ با بخار آب
H_2O
اکسیداسیون جزیی
خودگرما
تقطیر
H_2O
هوا
واحد گوگرد
جذب H_2S
گوگرد
H_2O
تبدیل گاز - آب
جذب CO_2 و H_2S
CO_2
تحلیص نهایی
خشک کردن
هیدروژن

تبدیل گاز-آب (Water-Gas Shift)

جریان گاز خروجی از فرآیند اکسیداسیون جزئی یا ریفرمینگ با بخار آب حاوی مقادیر زیادی از مونواکسیدکربن است. بنابراین برای تولید هیدروژن لازم است که CO بوسیله بخارآب تبدیل گردد.

واکنش	انتالپی استاندارد واکنش (ΔH°_{298},kJ/mol)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-۴۱

از نظر ترمودینامیکی این واکنش گرمازا بوده و در دمای پائین و در حضور بخار آب اضافی بهتر انجام می گیرد. بنابراین جهت حصول هیدروژن و مونواکسیدکربن با نسبت مولی ۳ دمای عملیاتی در حدود ۲۵۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته می شود تا تبدیل مونواکسیدکربن بصورت کامل انجام شود.

اما در این دما واکنش های نامطلوب تولید متان و کربن به مقدار قابل توجهی انجام می گیرد که برای جلوگیری از آن باید واکنش در دمای بالا انجام شود. این نیاز دوگانه سبب شده است که تبدیل مونواکسیدکربن در دو مرحله انجام شود:

- مرحله اول HTS: برای جلوگیری از تشکیل کک واکنش در دمای بالاتر انجام می شود (۴۵۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد).

کاتالیست مورد استفاده: اغلب اکسیدآهن تقویت شده با کروم

به ندرت کبالت-مولیبدن مقاوم در برابر گوگرد

و مناسب برای خروجی اکسیداسیون جزئی

خروجی مونواکسیدکربن: ۲-۱ درصد حجمی

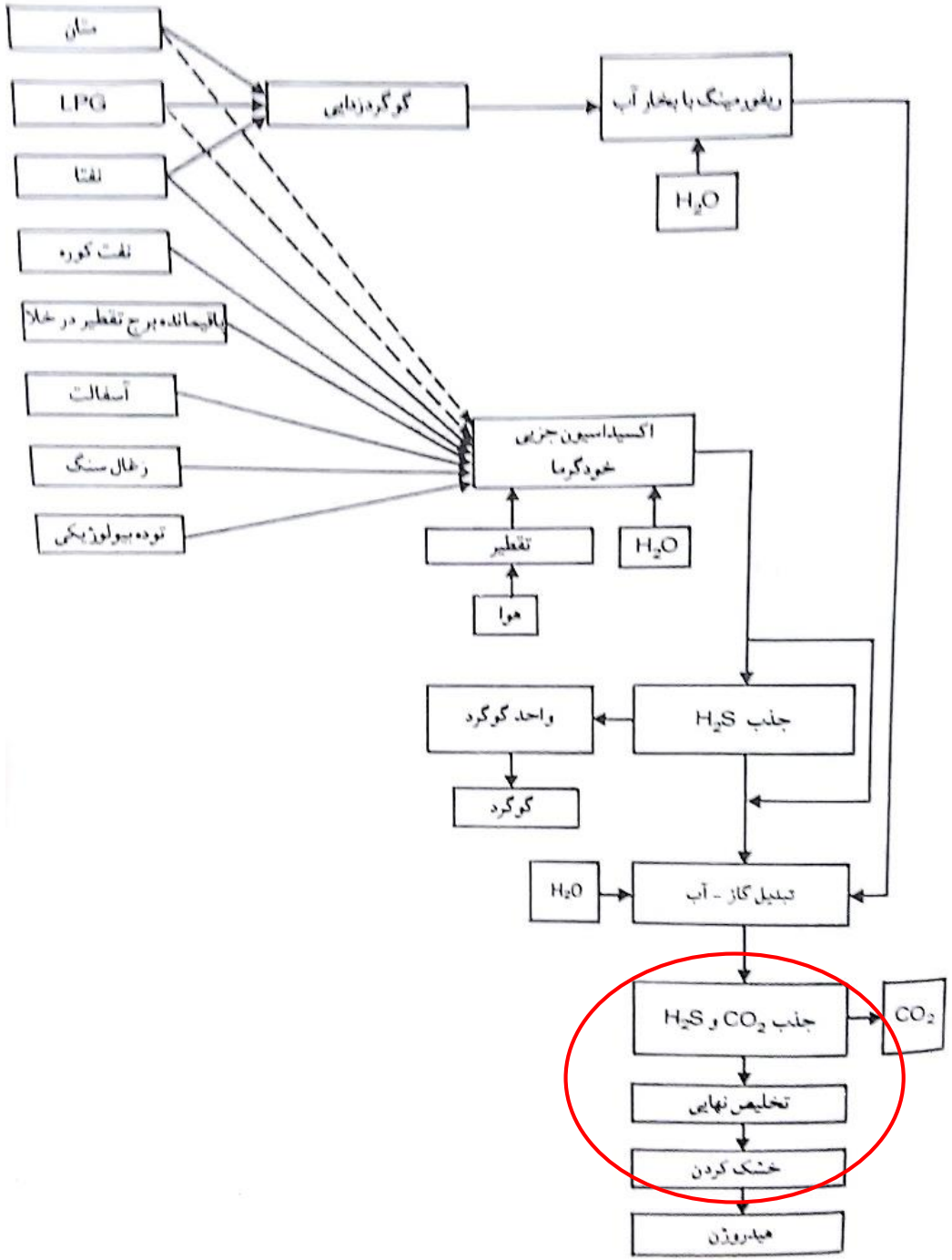
- سردسازی میانی جهت کنترل دمای واکنش

- مرحله دوم LTS: ادامه تبدیل مونواکسیدکربن در دمای پائین رخ می دهد (۲۵۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد).

کاتالیست مورد استفاده: کاتالیست مس-روی

خروجی مونواکسیدکربن: ۰/۱-۰/۰۵ درصد حجمی

البته چنانچه درصد مونواکسیدکربن در گاز ورودی زیاد باشد از مراحل بیشتری تبدیل و سردسازی میانی استفاده می شود.


متان
LPG
نفتا
نفت کوره
باقیمانده برج تقطیر در خلا
آسفالت
زغال سنگ
توده بیولوژیکی
گوگردزدایی
ریفورمینگ با بخار آب
H_2O
اکسیداسیون جزیی
خودگرما
تقطیر
H_2O
هوا
واحد گوگرد
H_2S جذب
گوگرد
H_2O
تبدیل گاز - آب
H_2S و CO_2 جذب
CO_2
تحلیس نهایی
خشک کردن
هیدروژن

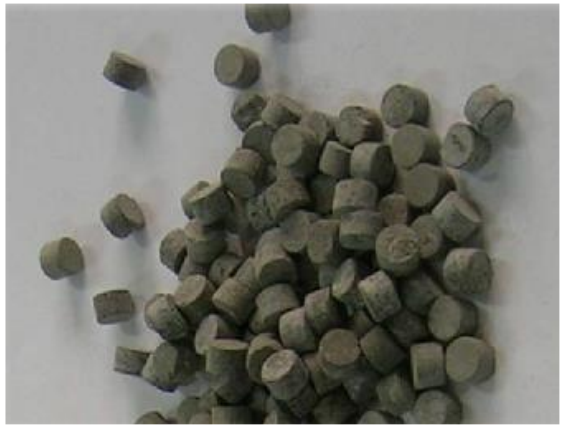
خالص سازی هیدروژن

جهت دستیابی به هیدروژن با خلوص تقریبی ۹۷ درصد پس از تبدیل گاز-آب (درصد خلوص تقریبی ۷۵ درصد هیدروژن) باید مراحل جداسازی سایر ترکیبات نیز انجام شود:

۱- جداسازی گازهای اسیدی توسط آمین ها، نمک های قلیائی یا حلال های فیزیکی

۲- تخلیص نهائی جهت حذف اندک مونواکسیدکربن و دی اکسیدکربن باقیمانده به روش متان سازی

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$$



کاتالیست نیکل بر پایه
آلومینا تقویت شده با کروم

۳- خشک کردن و حذف رطوبت بوسیله فرآیند جذب سطحی با غربال مولکولی

آمونیاک

آمونیاک مهم‌ترین ترکیب هیدروژنه ازت است و در طبیعت از تجزیه مواد آلی ازت دار بدست می‌آید.

آمونیاک گازی است بی رنگ، با مزه فوق العاده تند و زننده که اشک‌آور و خفه کننده است. گاز آمونیاک از هوا سبک تر بوده و به سهولت به مایع تبدیل می‌شود. آمونیاک درآب بسیار محلول بوده و در ۷۷- درجه سانتیگراد منجمد و در ۳۳- درجه سانتیگراد به جوش در می‌آید. وزن مخصوص محلول اشباع آمونیاک ۰/۸۸ گرم بر سانتیمتر مکعب است .

برای تهیه آمونیاک نیاز به هیدروژن و ازت است. هیدروژن را می توان از آب، گاز طبیعی، نفتا و زغال سنگ و ازت را می توان از هوا تهیه کرد.

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad \Delta H^0_{298} = -92\ kJ/mol\ of\ N_2$$

آمونیاک در موارد بسیار زیادی از جمله تولید کودهای شیمیایی، اسید نیتریک، هیدرات هیدرازین، هیدروژن سیانید، یورتان، آکریلونیتریل و همچنین تهیه الیاف مصنوعی، رنگ ها، مواد منفجره، نیتروسلولز، اوره فرمالیدهید، نیتروپارافین ها، ملامین، اتیلن دی آمین کاربرد دارد.

جنبه های ترمودینامیکی و سینتیکی

سنتز آمونیاک بر طبق واکنش زیر انجام می گیردکه به واکنش هابر معروف بوده و یک واکنش گرمازا همراه با کاهش آنتروپی است:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad \Delta H^0_{298} = -92\ kJ/mol\ of\ N_2$$

با توجه به استوکیومتری و گرمای تشکیل واکنش برای تولید آمونیاک لازم است تا فشار افزایش و دما کاهش یابد.

برای تسریع سرعت واکنش جهت رسیدن به تعادل از کاتالیست های اکسید فلزات گروه ۷ استفاده می شود که در عمل منحصرا از اکسید آهن (Fe_3O_4) استفاده می شود. تقویت کننده هایی نیز جهت بهبود کارایی کاتالیست به ان اضافه می شود که از آن جمله:

Al_2O_3 جهت افزایش سطح فعال و K_2O، SiO_2 ، MgO، CaO و غیره که سبب افزایش پایداری و فعالیت و مقاومت در برابر آلوده شدن می گردند.

شرایطی که باید برای فعالیت بهتر کاتالیست فراهم گردد: ۱- دمای بستر نباید از ۵۵۰ درجه سانتیگراد افزایش یابد.

۲- خوراک گازی باید عاری از ترکیبات گوگردی، آرسنیک، فسفر و کلر باشد.

۳- کنترل ترکیبات اکسیژن دار موجود در خوراک

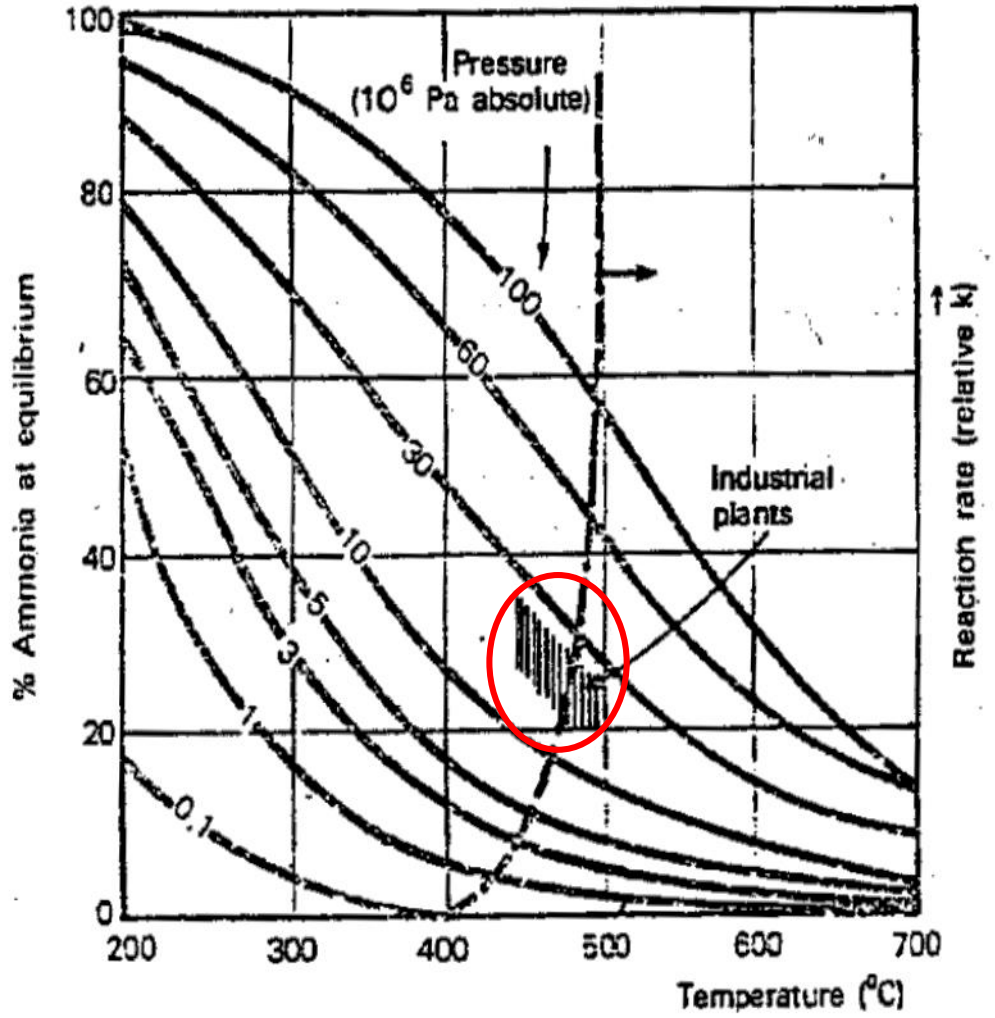


Fig. 1.16. Equilibrium of ammonia synthesis.

- از نظر ترمودینامیکی افزایش فشار موجب افزایش میزان تبدیل تعادلی شده اما از طرف دیگر هزینه های فرآیند را افزایش می دهد.
- با توجه به گرمازا بودن واکنش استفاده از دماهای پائین تر موجب افزایش میزان تبدیل تعادلی شده از طرف دیگر منجر به کاهش سرعت واکنش می گردد.
- بدلیل پائین بودن درصد تبدیل در عبور یک بار گذر خوراک، از برگشت دادن مجدد خوراک تبدیل نشده به راکتور استفاده می گردد.

تولید آمونیاک به طریقه اکسیداسیون جزیی با اکسیژن

مراحل این فرآیند به ترتیب زیر است:

۱- تقطیر هوا

۲- اکسیداسیون جزیی هیدروکربن با اکسیژن

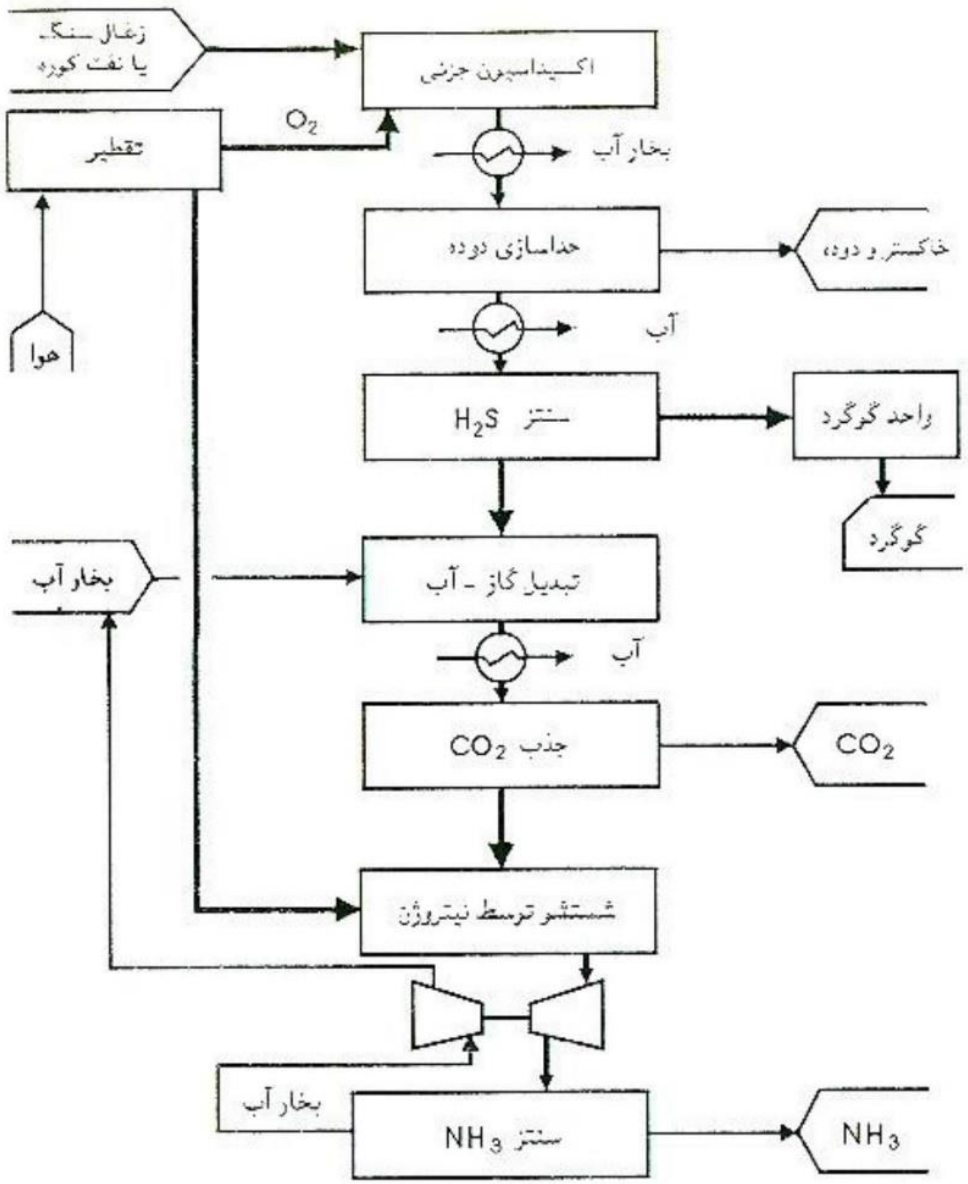
۳- زدودن کربن و بازیابی حرارت

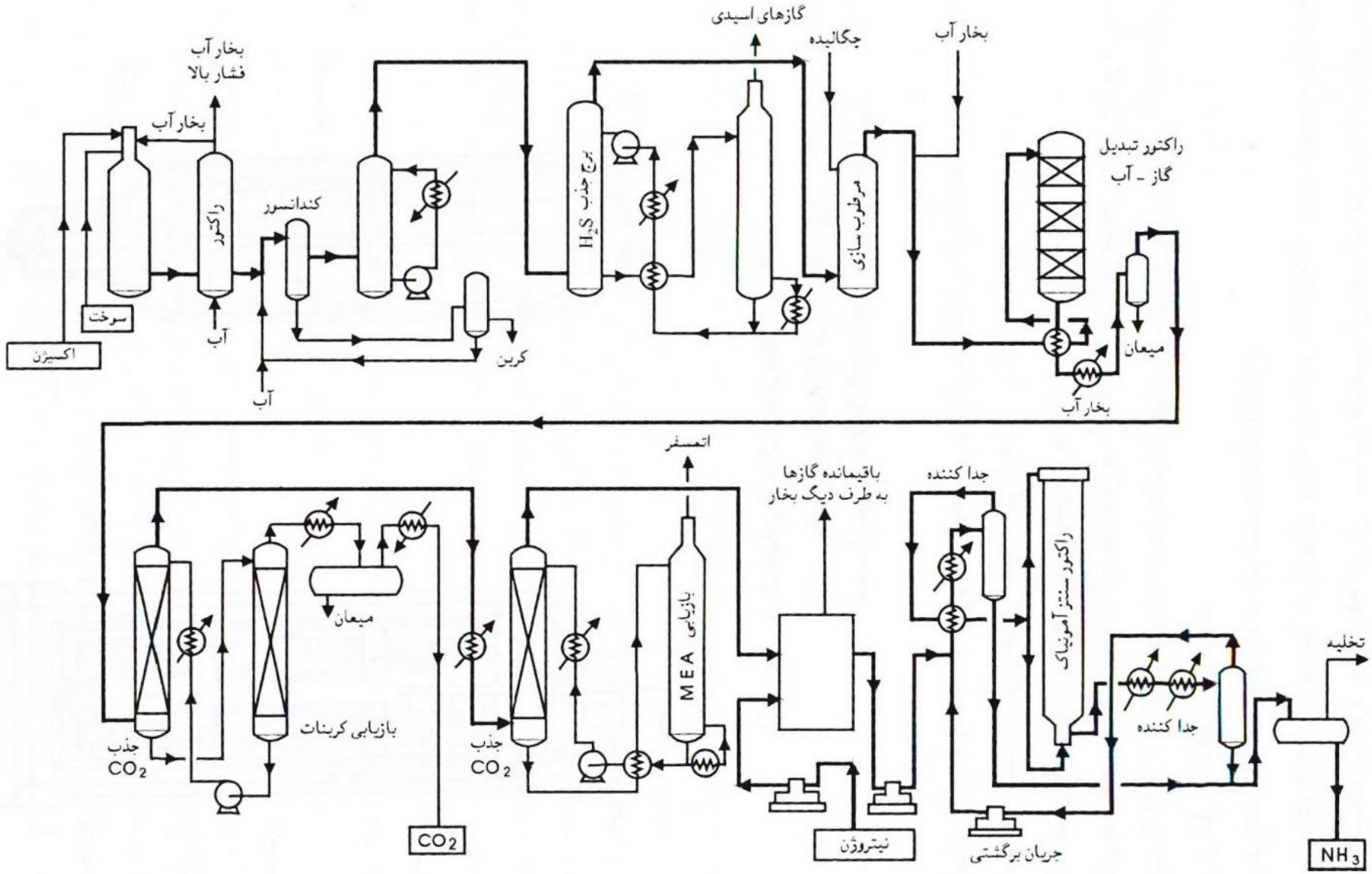
۴- زدودن سولفید هیدروژن

۵- تبدیل کاتالیستی منوکسید کربن از واکنش جابجایی گاز- آب

۶- جداسازی دی اکسید کربن

۷- جداسازی منوکسید کربن توسط شستشو با نیتروژن مایع





سنتز آمونیاک به طریقهٔ اکسیداسیون جزیی هیدروکربن‌ها.

تولید آمونیاک به طریقه ریفورمینگ با بخار آب هیدروکربن ها

مراحل انجام این فرایند به شرح زیر است:

۱- ریفورمینگ با بخار آب (ریفورمینگ اولیه)

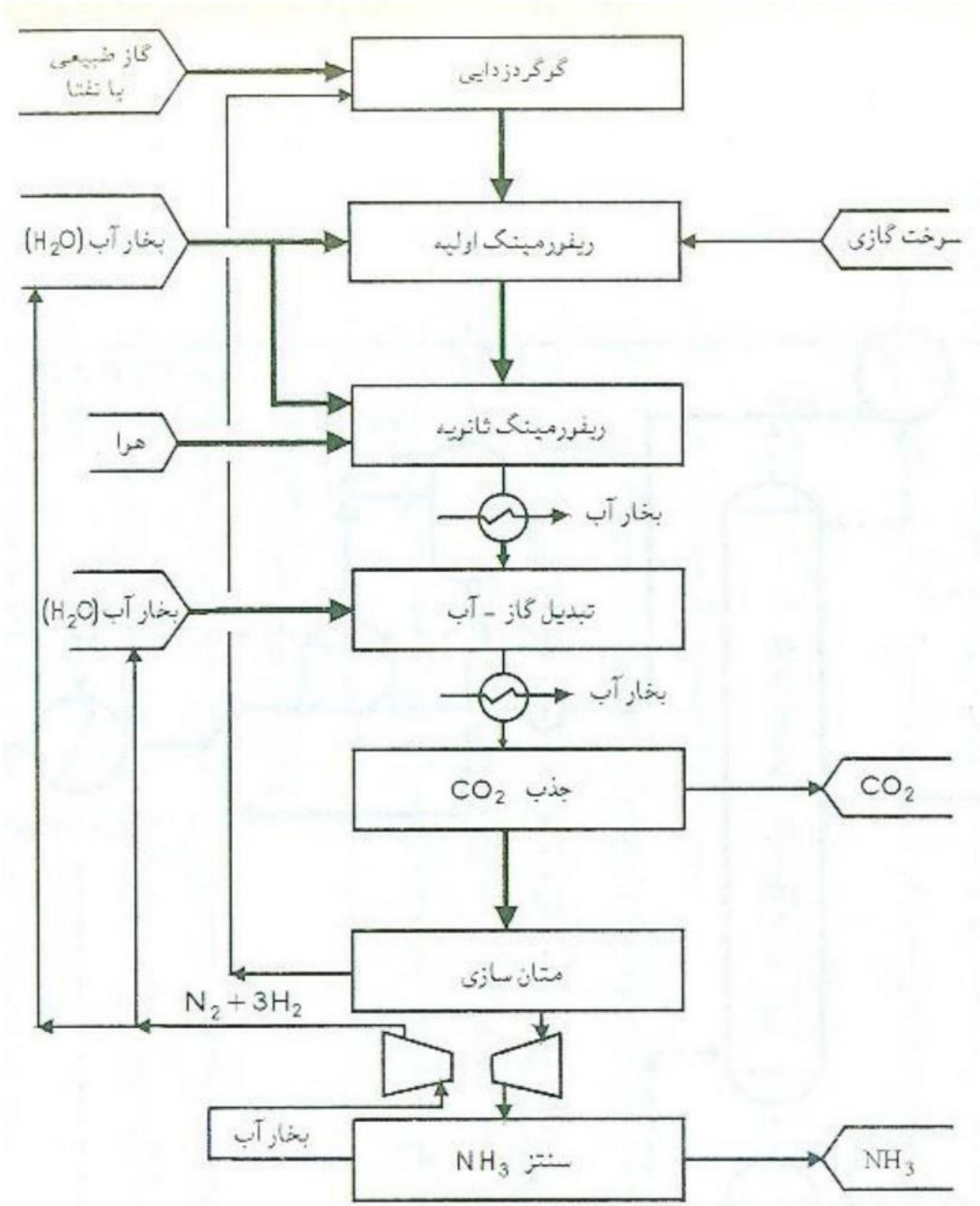
۲- تبدیل متان باقی مانده توسط هوا که نیتروژن لازم را وارد می کند (ریفورمینگ ثانویه)

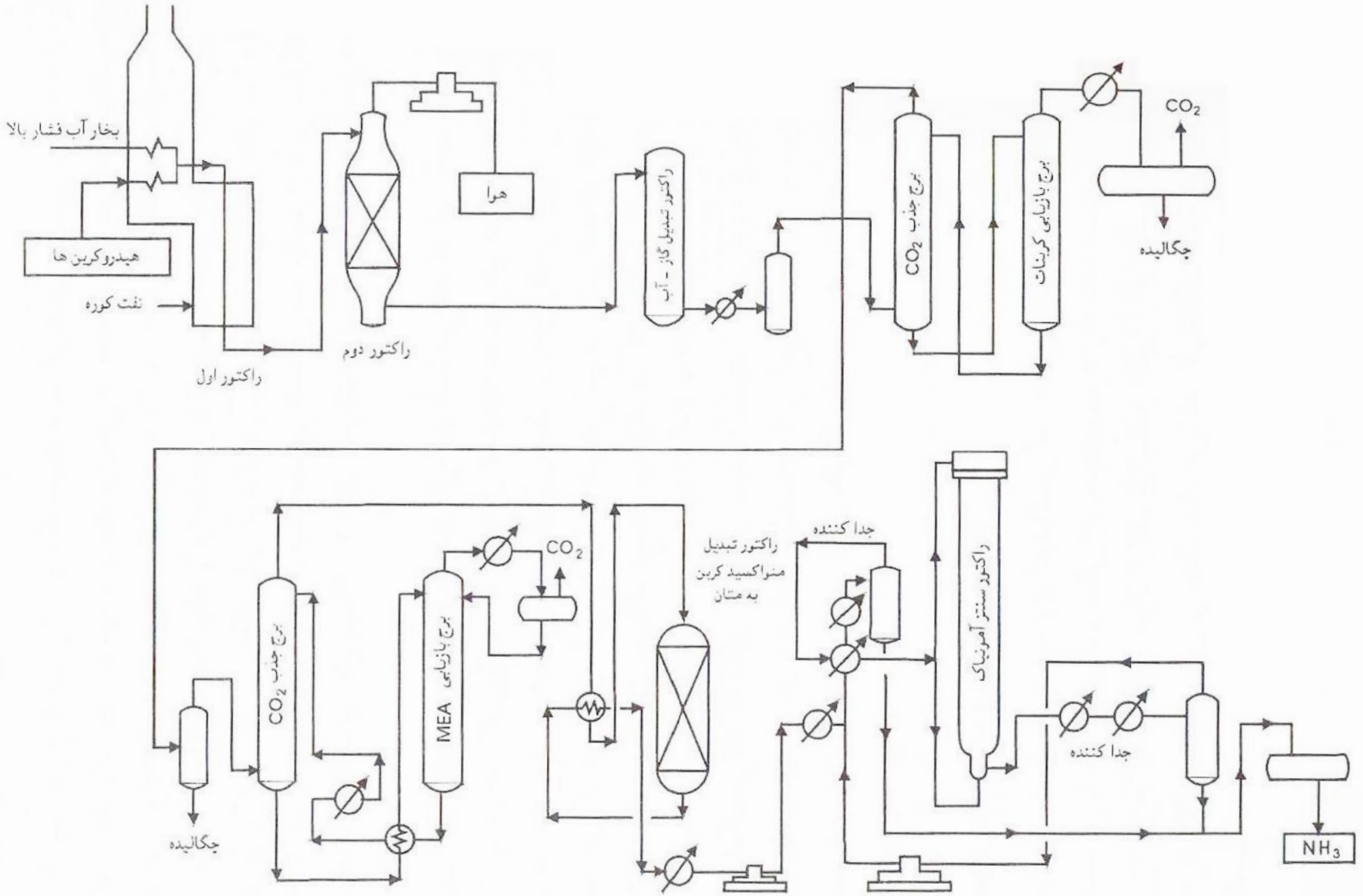
۳- تبدیل کاتالیستی منوکسید کربن توسط بخار آب (جابجایی آب-گاز)

۴- زدودن دی اکسید کربن

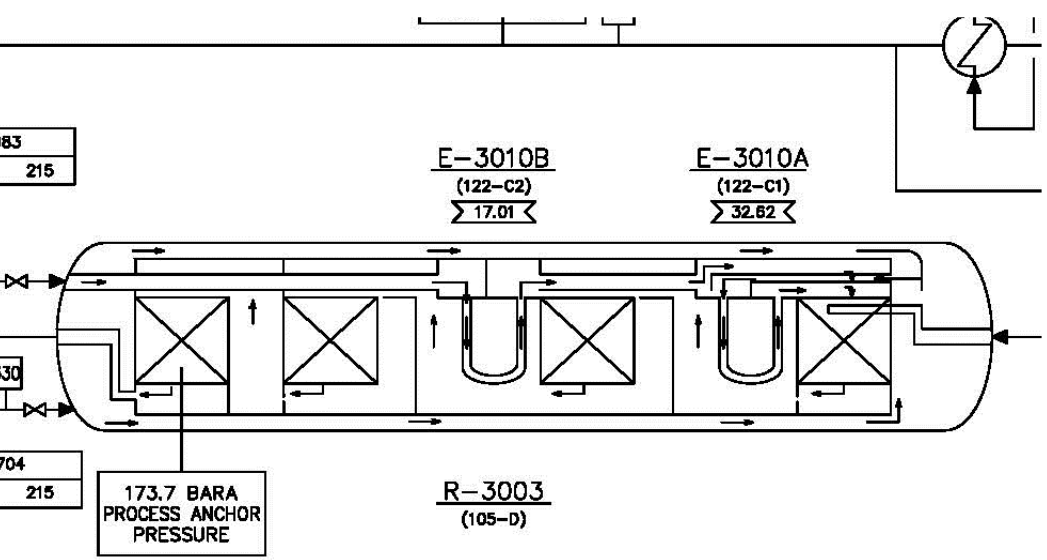
۵- زدودن منوکسید کربن با استفاده از مشتقات مس و یا متانول.

در این فرآیند ریفورمینگ اولیه با بخار آب طوری تنظیم می شود که متان باقی مانده در محصول به حدی باشد که در مجاورت هوا فرآیند بعدی انجام یافته و نیتروژن مورد نیاز تولید شود.

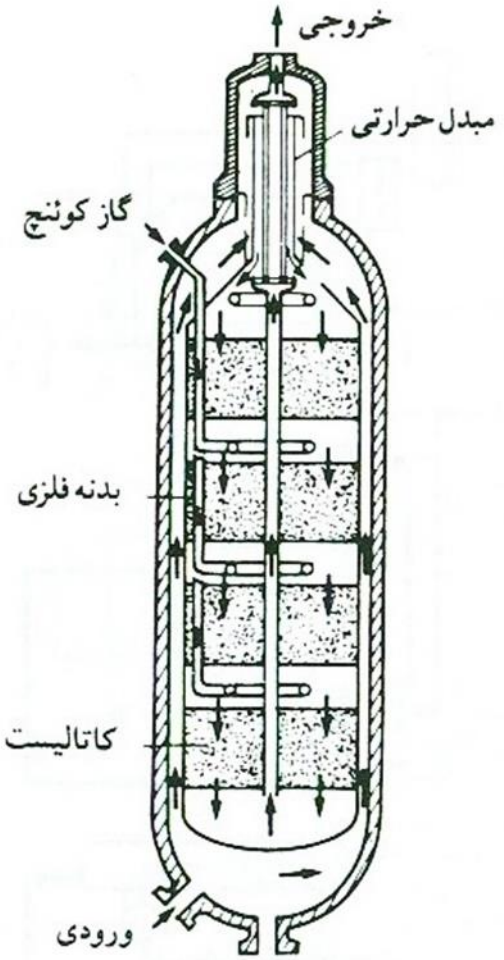




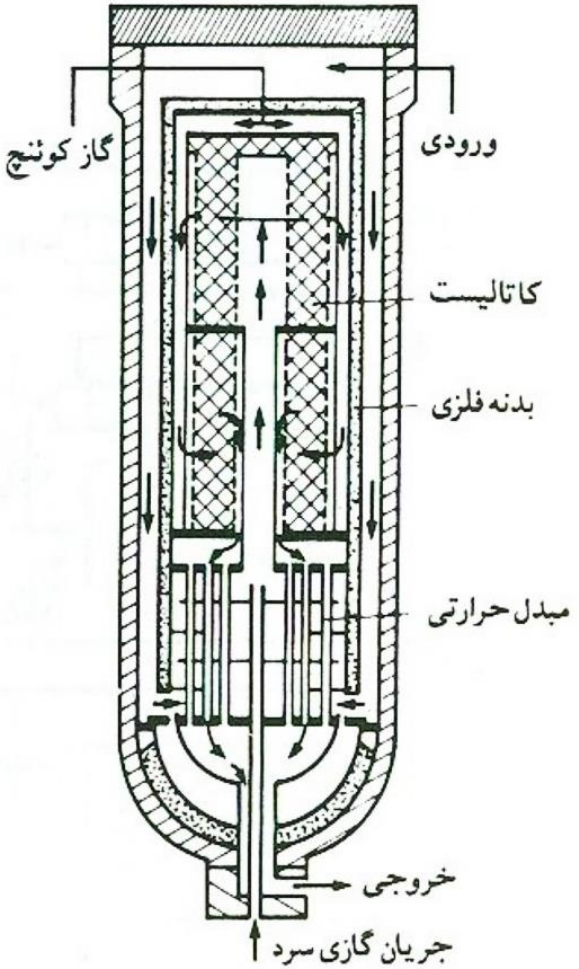
سنتز آمونیاک به طریقهٔ ریفورمینگ هیدروکربن‌ها در حضور بخار آب.



راکتور افقی سنتز آمونیاک پتروشیمی پردیس



راکتور جریان محوری سنتز آمونیاک



راکتور جریان شعاعی سنتز آمونیاک

متانول

متانول ماده ای سمی، بی رنگ، شفاف، فرار و قابل اشتعال می باشد. وزن مخصوص آن حدود ۰/۷۹ است.

نقطه جوش: ۶۴/۶ درجه سانتی گراد. نقطه انجماد: ۹۷- درجه سانتی گراد

متانول حلال خوبی است و به هر نسبتی در آب، اتر و سایر الکل ها حل می شود.

متانول در صنایع رنگ سازی، داروسازی، و رزین سازی بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین از متانول به عنوان حلال و سوخت نیز استفاده می شود.

متانول اولین بار در سال ۱۶۶۱ به مقدار تجاری توسط بویل از تقطیر چوب به دست آمد. در سال ۱۹۲۶ آلمانی ها موفق شدند تا از ترکیب گازهای هیدروژن و منوکسید کربن در حضور کاتالیزور اولین واحد تجاری سنتز متانول را بسازند.

تولید متانول عمدتا بر پایه واکنش زیر است:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \quad \Delta H^0_{298} = -90.8\, kJ/mol$$

و همچنین مقدار کمی از آن را می توان از واکنش زیر نیز تولید کرد:

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -49.5\, kJ/mol$$

واکنش تولید متانول یک واکنش گرمازا با کاهش آنتروپی است. همچنین با توجه به استوکیومتری واکنش می توان حدس زد که این واکنش در فشار بالا انجام می گیرد. میزان تولید متانول با افزایش نسبت منوکسیدکربن به دی اکسید کربن در گاز سنتزافزایش می‌یابد.

مهمترین واکنش های جانبی تولید متانول عبارتند از:

۱- واکنش دی اکسید کربن باقی مانده با هیدروژن

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

۲- متان سازی:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

۳- تشکیل متیل اتر:

$$2CH_3OH \rightarrow CH_3-O-CH_3 + H_2O$$

دو واکنش اول با کاهش مقدار دی اکسیدکربن موجود در گاز سنتز و مهمتر از آن با تنظیم دمای واکنش در ۴۰۰ درجه سانتی گراد کنترل می شود. پایین تر از این دما سرعت واکنش متان سازی روی کاتالیست به کار رفته بسیار اندک است.

انواع کاتالیست های مورد استفاده در سنتز متانول

۱- کاتالیست های روی- کروم: این کاتالیست ها ترکیبی از مخلوط های همگنی از اکسیدهای روی و کروم بودند که بعدا توسط کاتالیست های مس جایگزین شدند.

علت این امر فعالیت نسبی کم و شرایط عملیاتی بالای آن ها (دمای ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۳۰-۳۵ مگاپاسکال) بود.

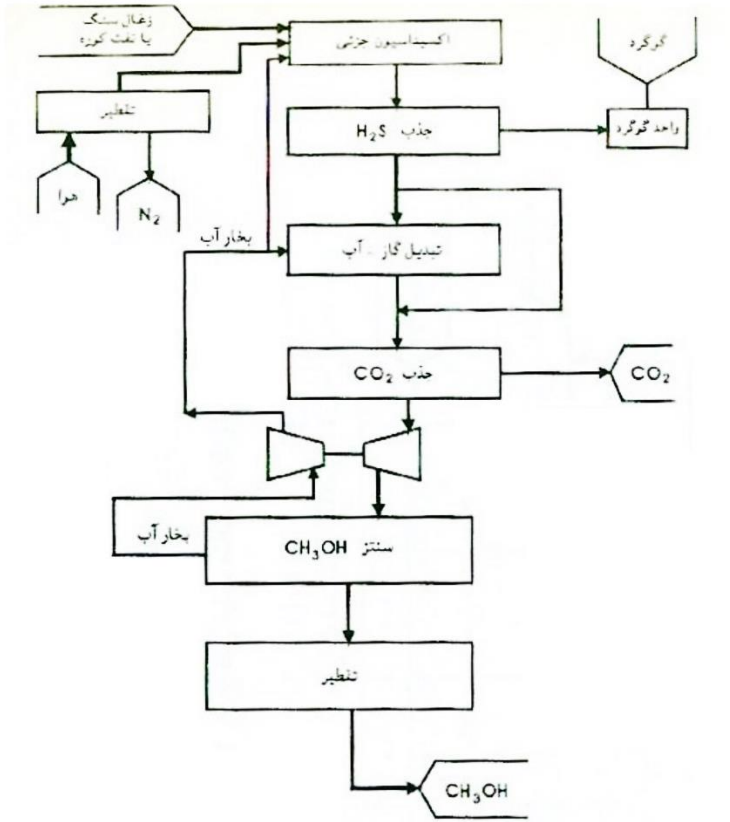
۲- کاتالیست های مس($CuO-ZnO-Al_2O_3$): این کاتالیست ها به ترکیبات گوگردی و هالوژنه بسیار حساس اند.

شرایط عملیاتی واکنش در حضور این نوع کاتالیست کمتر از کاتالیست های روی- کروم است (دمای ۲۴۰-۲۷۰ درجه سانتیگراد و فشار ۵-۱۰ مگا پاسکال).

این کاتالیست ها معمولا سیلندرهای سیاه با قطر ۵ میلیمتر و طول ۴-۵ میلیمتر می باشند. عمر این کاتالیست در حدود ۳ سال می باشد.

پیشرفت های مربوط به استفاده از این نوع کاتالیست ها و کاهش شرایط عملیاتی مدیون تلاش شرکت هایی نظیر ICI و Lurgi می باشد.

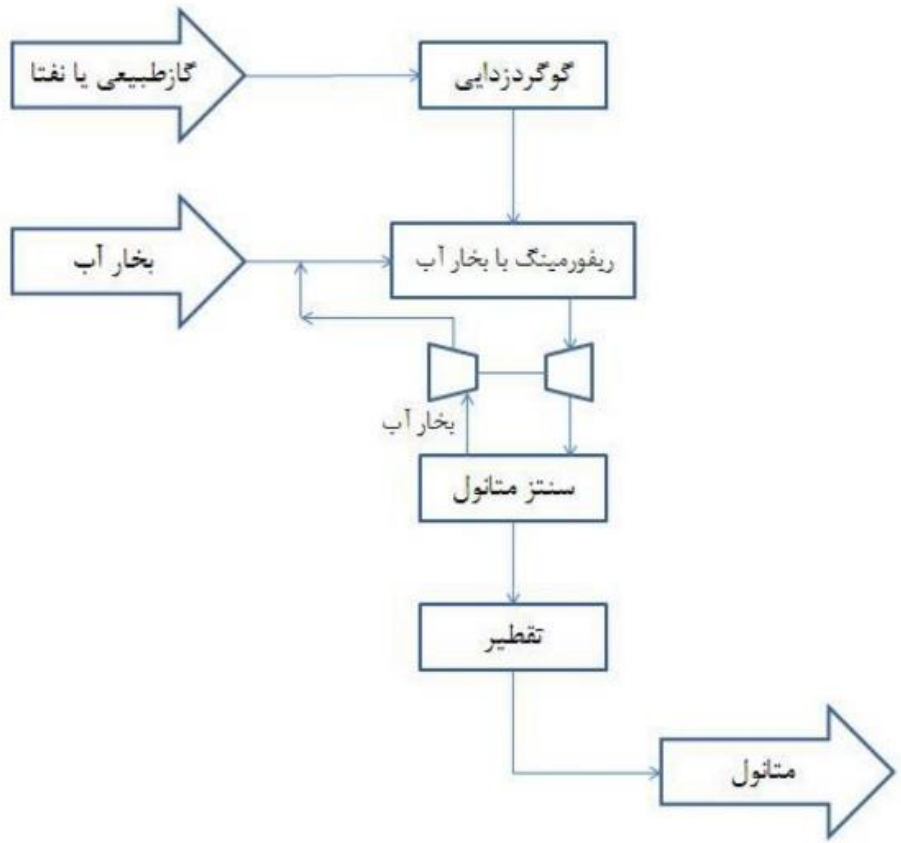
تولید متانول به طریقه اکسیداسیون جزیی توسط اکسیژن



طرح کلی تولید متانول به طریقهٔ اکسیداسیون جزیی.

تولید متانول به طریق ریفورمینگ با بخار آب

این فرآیند در مقایسه به فرآیند مشابه برای تولید هیدروژن و یا گاز سنتز برای آمونیاک ساده تر است.زیرا مراحل تبدیل منوکسیدکربن، جداسازی دی اکسیدکربن و متان سازی در آن ها حذف شده است.



شرح فرآیند تولید متانول

- **فرآیند شرکت ICI**

این فرآیند در سال ۱۹۷۰ تجاری شده است و عمده ترین تکنولوژی تولید متانول در جهان است. در این فرآیند از یک راکتور آدیاباتیک استفاده می شود که بوسیله تزریق گاز کوئنچ (Quench) توسط توزیع کننده های جریان سرد می شود. گاز کوئنچ بخشی از خوراک فرآیند است که در بخش های مختلف به راکتور تزریق می شود.

مراحل این فرآیند عبارت است از:

۱- گاز سنتز حاصل از ریفرمینگ یا اکسیداسیون جزئی ابتدا از یک کمپرسور عبور کرده و با گاز برگشتی از راکتور سنتز متانول مخلوط می شود.

۲- پس از حذف اجزاء مایع در یک جداکننده مجدداً فشار گاز با استفاده از کمپرسور افزایش می یابد.

۳- گاز تحت فشار با تبادل حرارتی با جریان خروجی از راکتور پیش گرم شده و پس از تقسیم شدن به دو بخش به راکتور سنتز متانول فرستاده می شود.

۴- بخش اول (حدود ۴۰ درصد) پس از پیش گرم شدن تکمیلی به ورودی راکتور فرستاده می شود. بخش دوم (حدود ۶۰ درصد) بعنوان سیال کوئنچ استفاده شده که برای کنترل دما در مراحل مختلف به راکتور تزریق می شود.

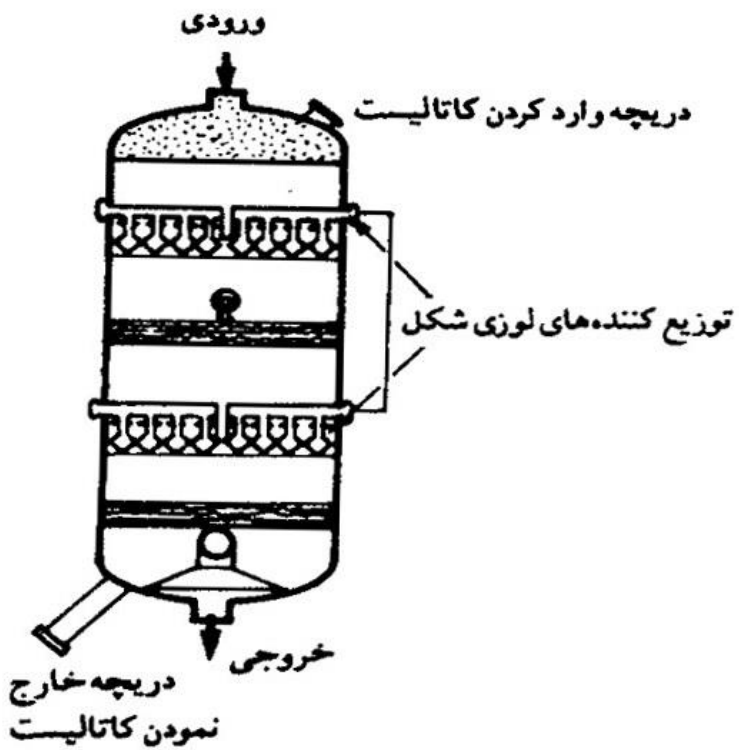
۵- جریان گاز خروجی از راکتور پس از تبادل حرارتی سرد شده تا متانول و آب به مایع تبدیل شوند. جداسازی فاز گاز و مایع نیز در دو جداکننده فشار بالا و فشار پائین انجام می شود.

۶- فاز گاز مجدداً به راکتور برگشت داده می شود و مقدار اندکی نیز از سیستم تخلیه شده تا گازهای بی اثری همچون متان از چرخه سنتز خارج شود.

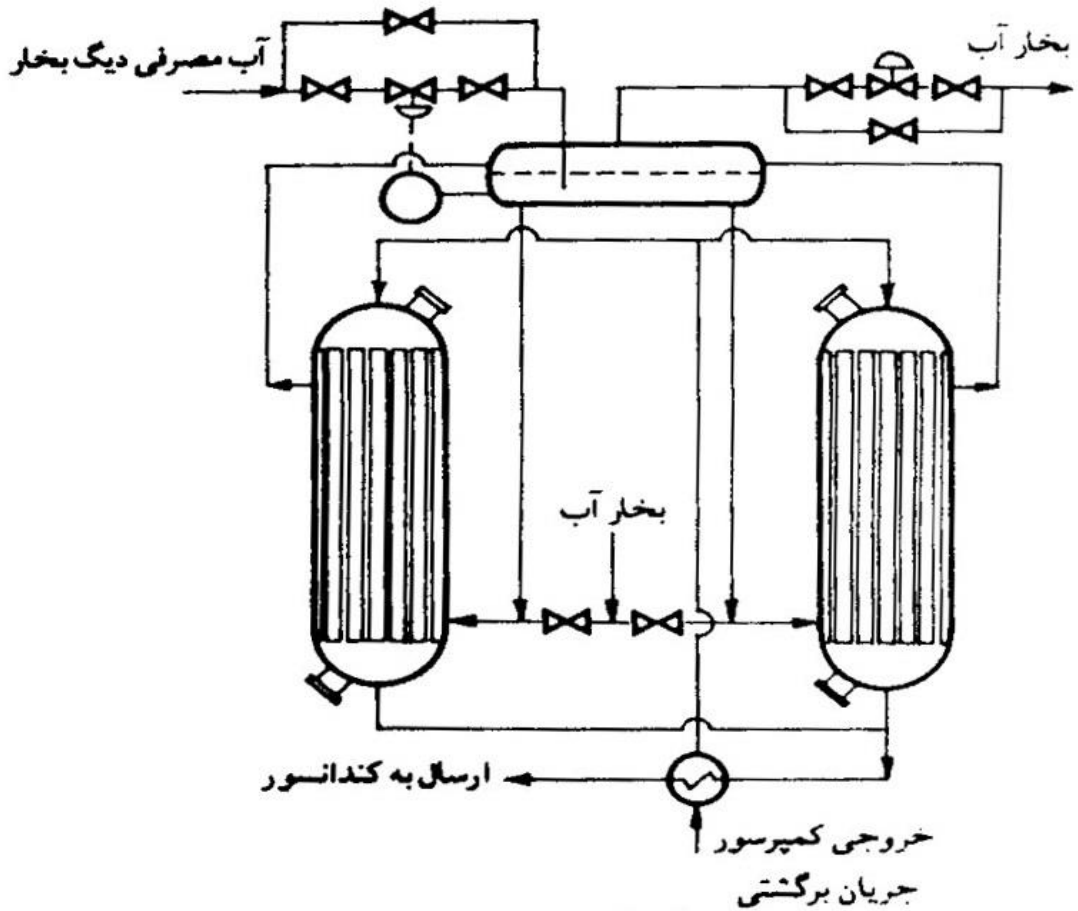
۷- فاز مایع که شامل متانول خام می باشد جهت افزایش خلوص به دو برج تقطیر متوالی فرستاده می شود. در برج اول محصولات سبک (گازها، اترها، کتون ها) جدا می شود. در برج تقطیر دوم متانول خالص از بالای برج، الکل های سنگین تر از مراحل میانی و آب از پائین برج خارج می شود.

- **فرآیند شرکت Lurgi**

در این فرآیند راکتور از نوع ایزوترمال بوده و کاتالیست در داخل لوله ها قرار گرفته و بخار آب نیز در قسمت پوسته جریان دارد.

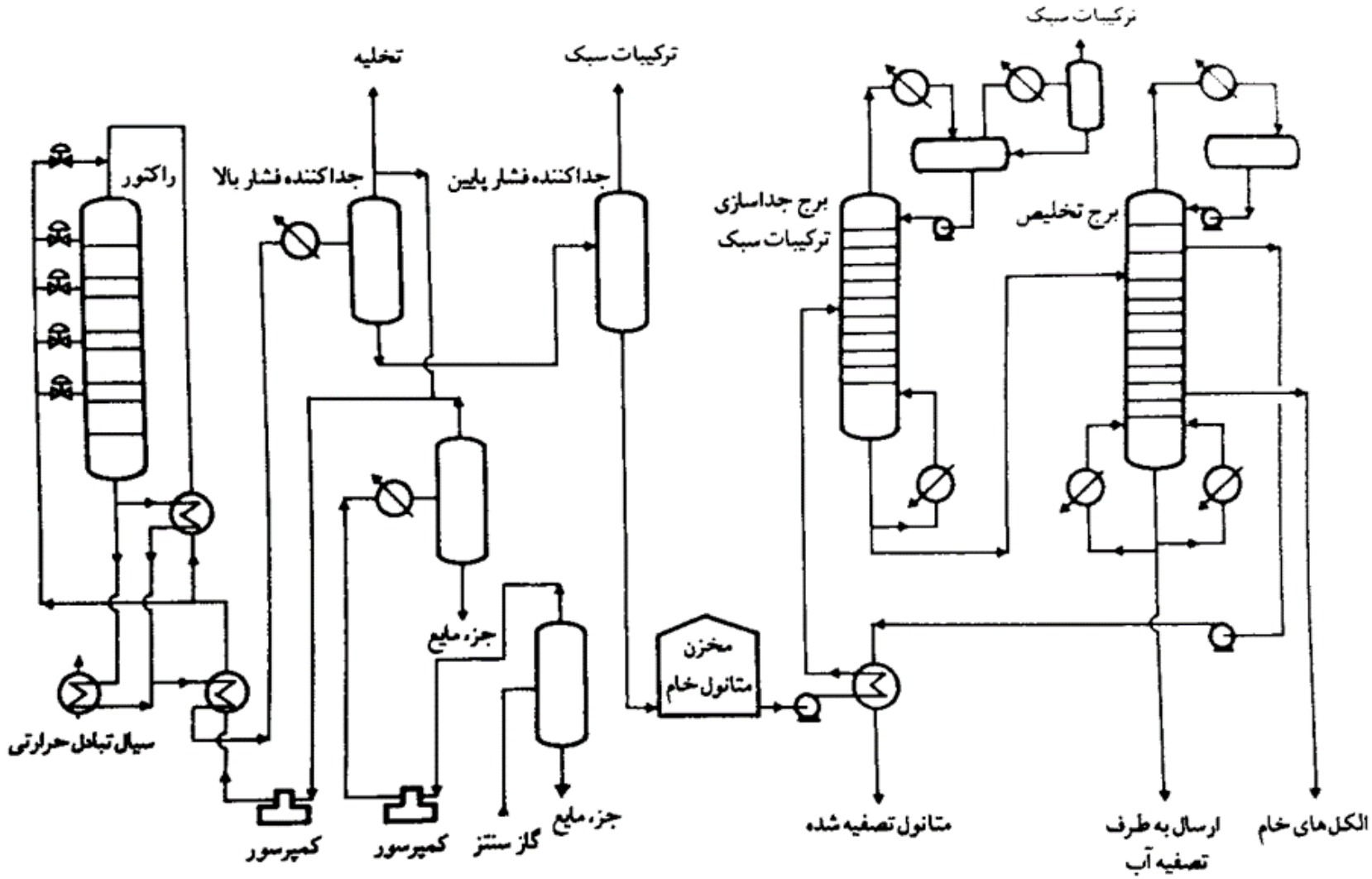


الف ـ راکتور ICI



ب ـ راکتور Lurgi

انواع راکتورهای تولید متانول؛

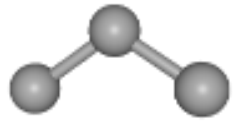
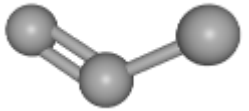
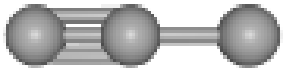
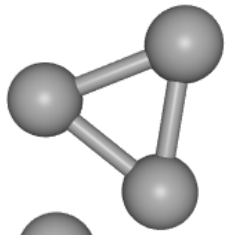
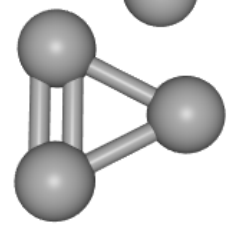
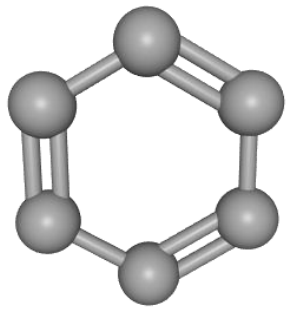


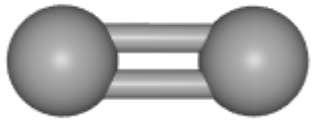
تولید متانول (فرایند ICI).

فرآیندهای تولید هیدروکربن های اولفینی

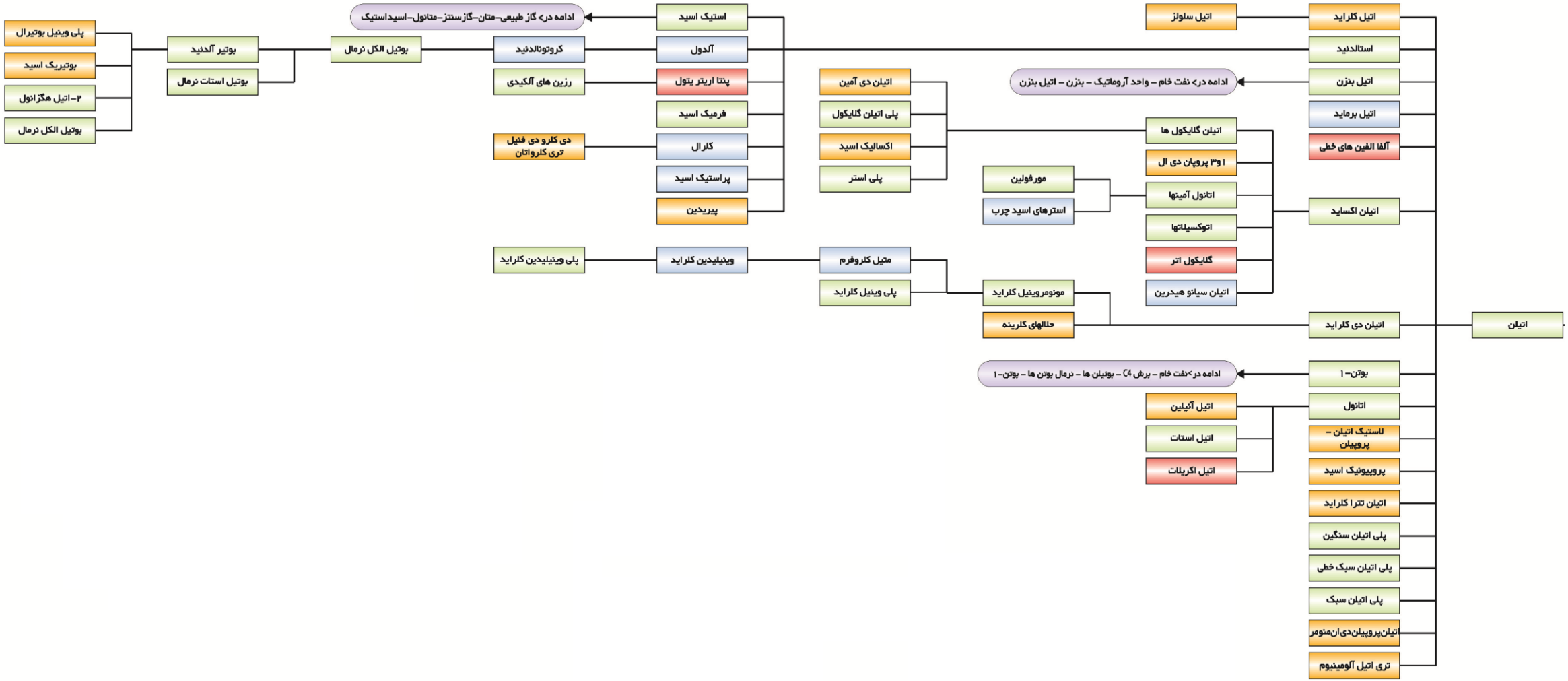
هیدروکربن ها

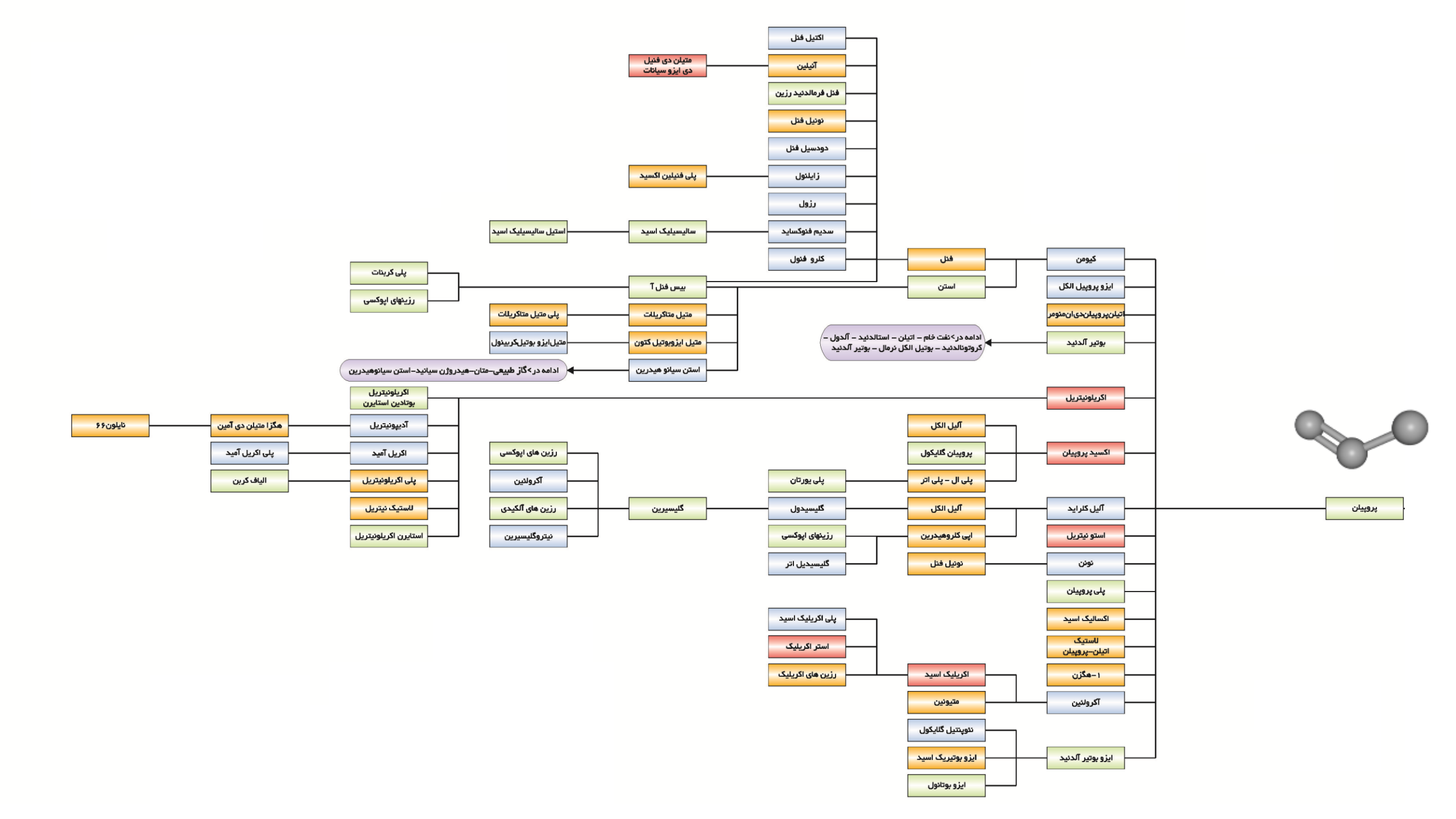
- آلیفاتیک (زنجیره ای)
  - آلکان ها (پارافین ها) — C_nH_{2n+2}
  - آلکن ها (اولفین ها) — C_nH_{2n}
  - آلکین ها (استیلنی ها) — C_nH_{2n-2}
- آلی حلقوی
  - سیکلوآلکان ها (نفتن ها) — C_nH_{2n}
  - سیکلوآلکن ها
- آروماتیک ها (حلقه های بنزنی)



Ethylene is sometimes known as the "king of petrochemicals" because more commercial chemicals are produced from ethylene than from any other intermediate.




پروپیان
کیومن
ایزو پروپیل الکل
اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌منومر
بوتیر آلدئید
فنل
استن
اکتیل فنل
آنیلین
فنل فرمالدئید رزین
نونیل فنل
دودسیل فنل
زایلنول
رزول
سدیم فنوکساید
کلرو فنول
متیلن دی فنیل دی ایزو سیانات
پلی فنیلین اکسید
سالیسیلیک اسید
استیل سالیسیلیک اسید
ادامه در> نفت خام – اتیلن – استالدئید – آلدول – کروتونالدئید – بوتیل الکل نرمال – بوتیر آلدئید
اکریلونیتریل
اکسید پروپیلن
آلیل کلراید
استو نیتریل
نونن
پلی پروپیلن
اکسالیک اسید
لاستیک اتیلن–پروپیلن
۱–هگزن
آکرولئین
ایزو بوتیر آلدئید
آلیل الکل
پروپیلن گلایکول
پلی ال – پلی اتر
آلیل الکل
اپی کلروهیدرین
نونیل فنل
پلی یورتان
گلیسیدول
رزینهای اپوکسی
گلیسیدیل اتر
اکریلیک اسید
متیونین
نئوپنتیل گلایکول
ایزو بوتیریک اسید
ایزو بوتانول
پلی اکریلیک اسید
استر اکریلیک
رزین های اکریلیک
گلیسیرین
رزین های اپوکسی
آکرولئین
رزین های آلکیدی
نیتروگلیسیرین
بیس فنل A
متیل متاکریلات
متیل ایزوبوتیل کتون
استن سیانو هیدرین
پلی کربنات
رزینهای اپوکسی
پلی متیل متاکریلات
متیل‌ایزو بوتیل‌کربینول
ادامه در>گاز طبیعی–متان–هیدروژن سیانید–استن سیانوهیدرین
اکریلونیتریل بوتادین استایرن
آدیپونیتریل
اکریل آمید
پلی اکریلونیتریل
لاستیک نیتریل
استایرن اکریلونیتریل
هگزا متیلن دی آمین
پلی اکریل آمید
الیاف کربن
نایلون۶۶

- هیدروکربن های اولفینی همچون اتیلن و پروپیلن به دلیل غیر اشباع بودن دارای فعالیت شیمیایی زیادی بوده که برای سنتز مواد آلی انعطاف پذیری زیادی دارند.
- هزینه تولید اولفین ها نسبت به استیلن کمتر بوده و بنابراین اولفین ها جایگزین استیلن در تولید محصولات متنوع شیمیایی شده اند.
- خوراک مورد استفاده جهت تولید اولفین ها متنوع بوده و معمولاً مخلوطی از ترکیبات گازی همچون اتان و پروپان و هیدروکربن های مایع همچون نفتا و به ندرت گازوئیل است.

اولفین ها با استفاده از شکست هیدروکربن های سنگین در فرآیند کراکینگ تولید می شوند.

Product	Feedstock			
	Ethane	Propane	Naphtha	Gas oil
Hydrogen	5	2	1	1
Methane	9	27	15	8
Ethene	78	42	35-25	23-15
Propene	3	19	16	14
Butenes			5	5
Buta-1,3-diene	2	3	5	6
RPG*	3	7	19-29	20
Fuel oil			4	23-31

*RPG (= raw pyrolysis gasoline) is a mixture of C5 - C8 hydrocarbons. RPG is selectively hydrogenated, then aromatics (benzene, methylbenzene and dimethylbenzenes/BTX) are removed by solvent extraction and the residue is used as fuel, e.g. for petrol blending.

انواع فرآیندهای کراکینگ

- **کراکینگ حرارتی یا پیرولیز (Thermal Cracking or Pyrolysis)**

چنانچه عملیات شکست هیدروکربن ها فقط در اثر حرارت دهی رخ دهد به آن کراکینگ حرارتی گفته می شود.

- **کراکینگ کاتالیزوری (Catalytic Cracking)**

چنانچه عمل شکست هیدروکربن ها در حضور کاتالیزور انجام شود به آن کراکینگ کاتالیزوری گفته می شود. معروف‌ترین فرایند از این نوع فرایند کراکینگ کاتالیستی سیال شده است که از کاتالیست های زئولیتی در یک بستر سیال استفاده می شود.

- **کراکینگ حرارتی در حضور بخار آب (Steam Diluted Thermal Cracking)**

در این نوع فرایند از بخار آب به عنوان رقیق کننده خوراک استفاده شده و بخار آب وارد واکنش نمی شود مانند کراکینگ گازوئیل

- **کراکینگ با بخار آب (Steam Cracking)**

در این نوع فرایند بخار آب به عنوان یکی از واکنش دهنده ها وارد واکنش می شود.

- **کراکینگ با هیدروژن (Hydrocracking)**

در این نوع کراکینگ هیدروکربن ها در حضور هیدروژن و با استفاده از کاتالیست های زئولیتی شکسته می‌شوند. محصولات این فرایند غالباً ترکیبات اشباع و آروماتیکی بوده و معمولاً اولفین ها از این روش تولید نمی شوند.

مکانیزم کراکینگ حرارتی

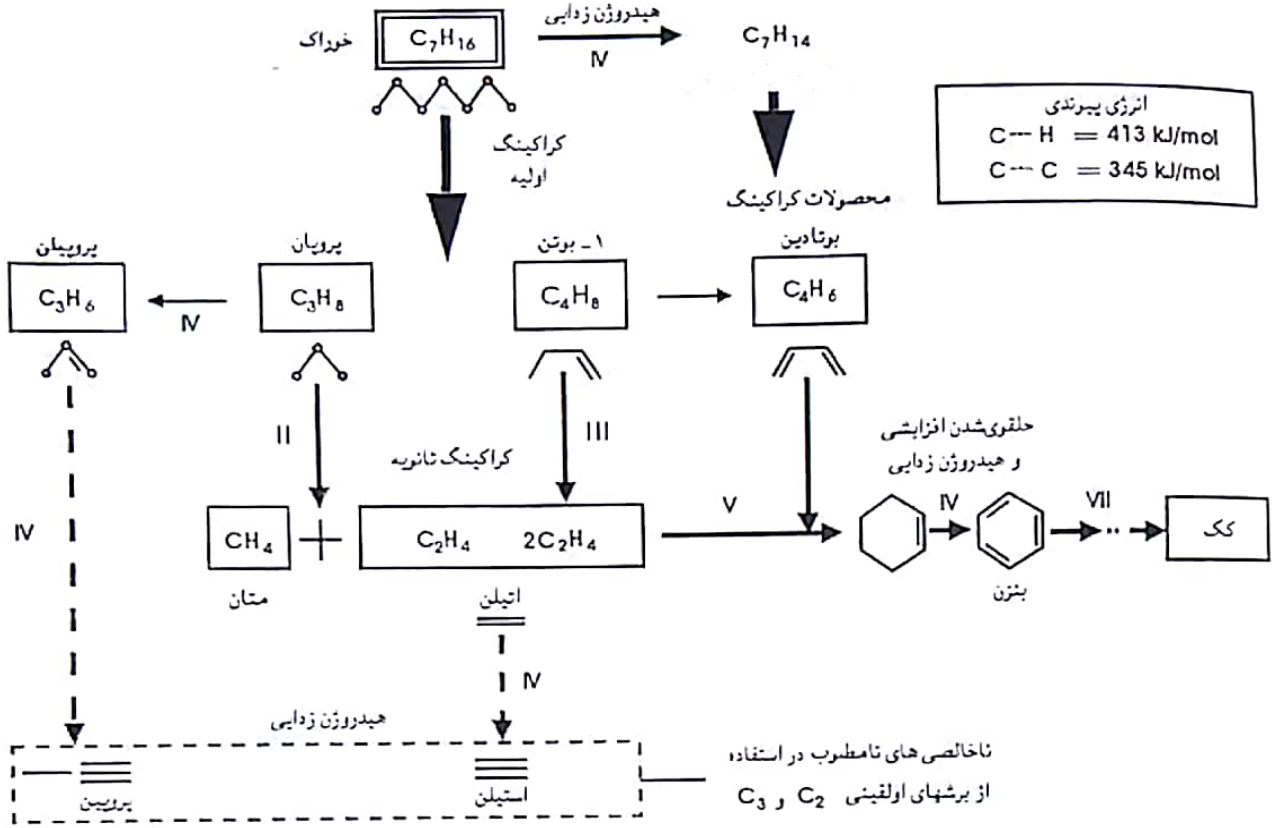
فعال سازی حرارتی هیدروکربن های اشباع به وسیله شکستن پیوند C-C یا C-H رخ می دهد. چنانچه پیوند C-C بشکند منجر به تولید یک اولفین و یک پارافین می‌گردد:

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}$$

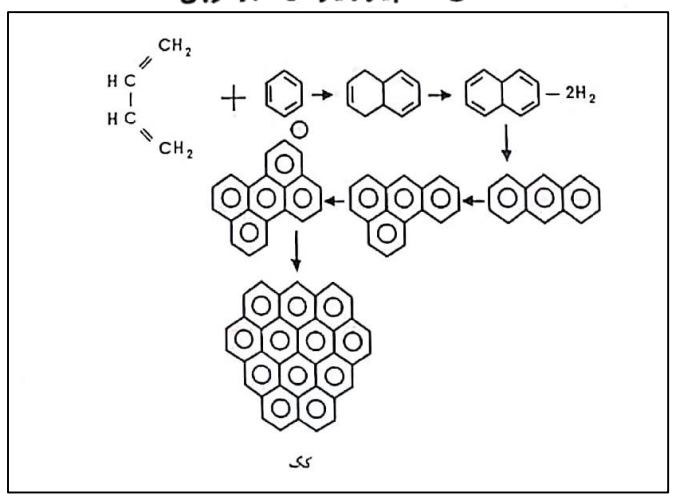
شکستن پیوند C-H توسط واکنش هیدروژن زدایی منجر به تشکیل یک اولفین و همچنین هیدروژن می گردد:

$$C_pH_{2p+2} \rightarrow C_pH_{2p} + H_2$$

فرایند کراکینگ به شدت گرماگیر بوده و با افزایش تعداد مولکول ها همراه است بنابراین از نظر ترمودینامیکی در دمای بالا و فشار پایین بهتر انجام می گیرد.



واکنشهای اصلی در پیرولیز هیدروکربن‌ها



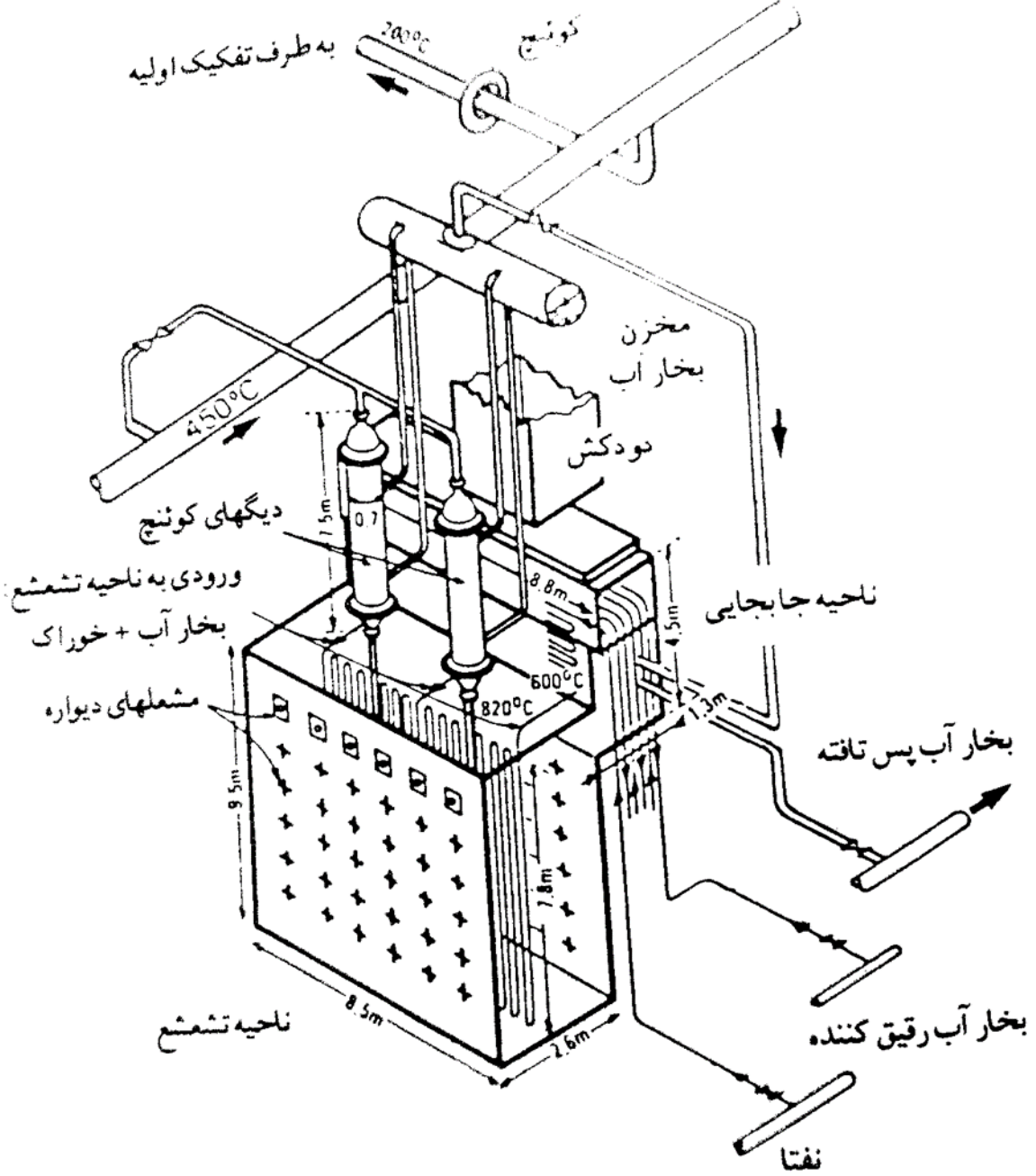
با توجه به واکنش های پیرولیز شرایط عملیاتی زیر را برای انجام فرایندهای صنعتی در کوره پیرولیز اعمال می کنند:

۱- حرارت دهی در دمای بالا و به میزان قابل توجه (برحسب نوع خوراک ۹۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد)

۲- محدود کردن فشار جزئی هیدروکربن ها در راکتور پیرولیز با تزریق بخار آب. در این صورت سرعت واکنش کاهش یافته اما انتخاب پذیری در جهت تولید اولفین های سبک افزایش می یابد.

۳- زمان ماند بسیار کوتاه (در حد میلی ثانیه) برای به حداقل رساندن واکنش های تشکیل کک

۴- سرد کردن مؤثر جریان خروجی از راکتور شکست حرارتی برای ثابت نگه داشتن ترکیب و جلوگیری از هرگونه تغییر بعدی



طرح یک سلول از کورهٔ کراکینگ با بخار آب.

شرح فرآیند کراکینگ با بخار آب

فرآیند کراکینگ شامل دو بخش اصلی است:

۱- بخش گرم: مرحله ای است که خوراک در آن پیرولیز می شود.

۲- بخش سرد: مرحله ای است که در آن محصول بخش گرم تفکیک و خالص می شود.

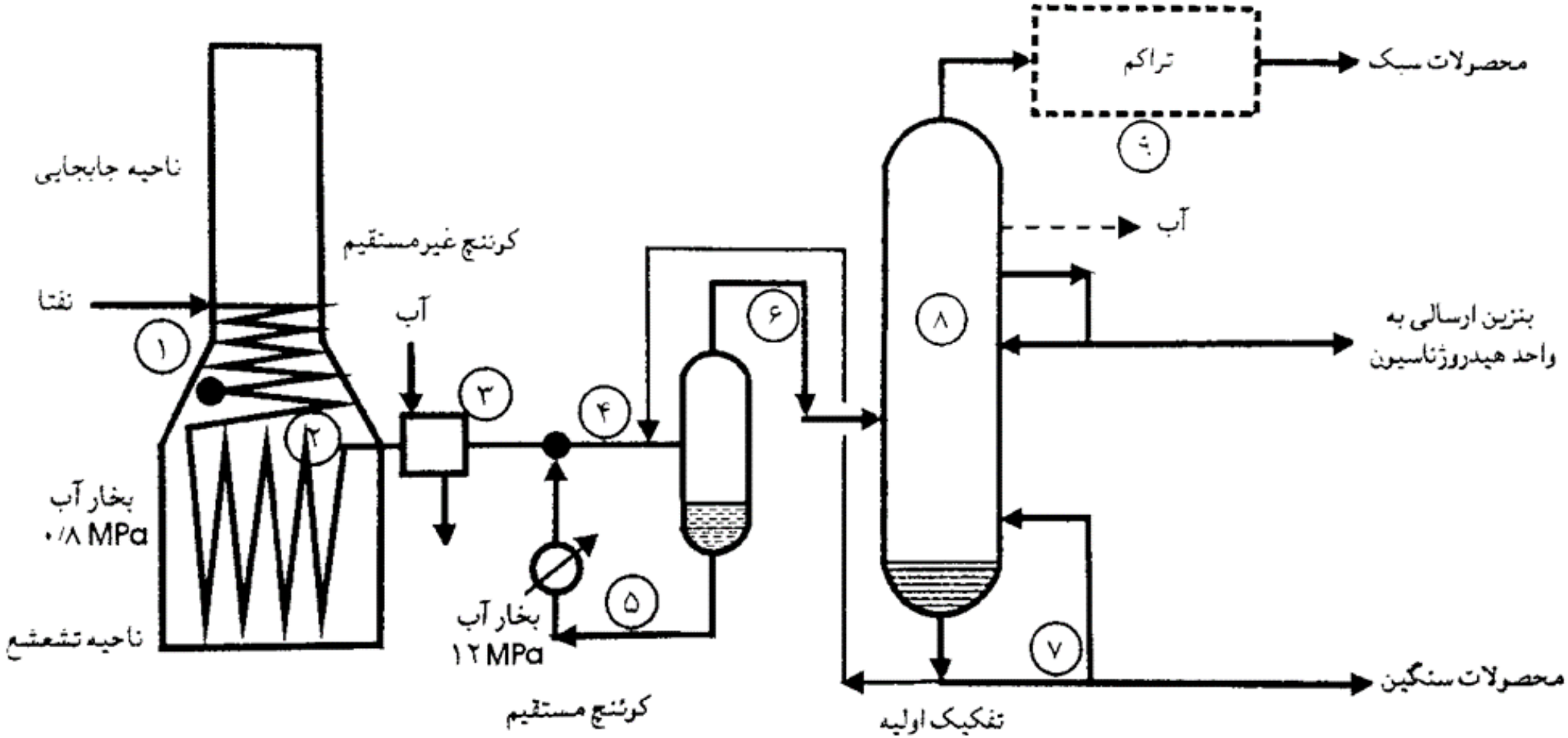
بخش گرم

① خوراک هیدروکربنی پس از ورود به کوره در ناحیه جابجایی پیش گرم شده و با بخار آب مخلوط می شود.

② مخلوط هیدروکربن و آب از ناحیه تشعشعی کوره عبور کرده و واکنش پیرولیز رخ می دهد.

③ در خروجی کوره به منظور جلوگیری از واکنش های بعدی، جریان خروجی به صورت ناگهانی سرد می شود. عملیات سرد کردن ابتدا به صورت غیر مستقیم با آب④⑤ سپس به صورت مستقیم با محصولات سنگین جدا شده انجام می شود.

⑥ جریان خروجی به برج تفکیک و جداسازی اولیه فرستاده می‌شود.⑦ محصولات سنگین از پایین برج و⑧ بنزین پیرولیز و آب به عنوان محصول جانبی و⑨ محصولات گازی سبک از بالای برج خارج می شوند. جریان محصول سبک پس از متراکم شدن در چند مرحله به وسیله کمپرسورهای سانتریفیوژی، با سود سوزآور (کاستیک) شستشو داده شده تا گازهای اسیدی حذف گردد. سپس توسط بستر غربال مولکولی یا آلومینا خشک شده و وارد بخش سرد می گردد. عملیات خشک کردن مانع از تشکیل کریستال یخ در بخش سرد می شود.



طرح کلی واحد کراکینگ با بخار آب نفتا (بخش گرم).

بخش جداسازی سرد

در این مرحله عملیات شامل تفکیک هیدروکربن های سبک به روش تقطیر و هیدروژناسیون ناخالصی های استیلنی می باشد. به دلیل نقطه جوش بسیار پایین ترکیبات سبک، عملیات در دمای پائین انجام میشود.

① جریان ورودی به بخش سرد ابتدا به برج متان گیری فرستاده می شود. از بالای برج متان به علاوه هیدروژن در دمای ۱۰۰- تا ۱۴۰- درجه سانتیگراد جدا می شود.

② محصولات پایینی برج متان گیری به برج دوم (برج اتان گیری) فرستاده می شود که برش C_2 را در بالای برج از محصولات سنگینتر جدا می کند.

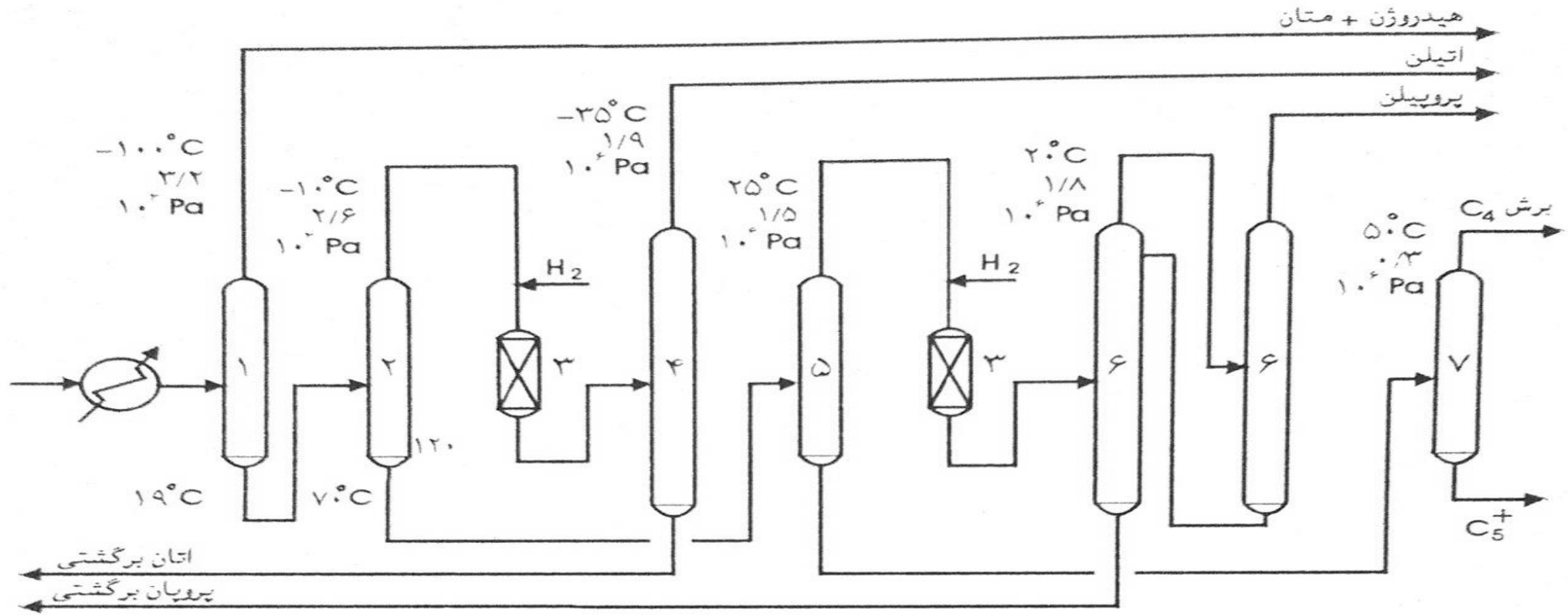
③ مشتقات استیلنی برش C_2 توسط هیدروژناسیون انتخابی زدوده می شود. هیدروژن مورد نیاز از برج متان گیری حاصل می شود. بنابراین به همراه هیدروژن مقداری متان به برش C_2 وارد می شود که با متان گیری ثانویه زدوده می شود. کاتالیست هیدروژناسیون پالادیوم و یا نیکل می باشد.

④ برش C_2 خروجی از بخش هیدروژناسیون وارد بر جداسازی اتان و اتیلن شده که شامل ۱۱۰ الی ۱۲۰ سینی می باشد. در این مرحله اتان از اتیلن تفکیک شده و اتان به بخش پیرولیز برگشت داده می شود.

⑤ جریان پائینی برج اتان گیری (C_{3+}) به برج پروپان گیری فرستاده می شود. از بالای برج برش C_3 بدست آمده و به راکتور هیدروژناسیون فرستاده می شود تا متیل استیلن و پروپادین حذف گردد.

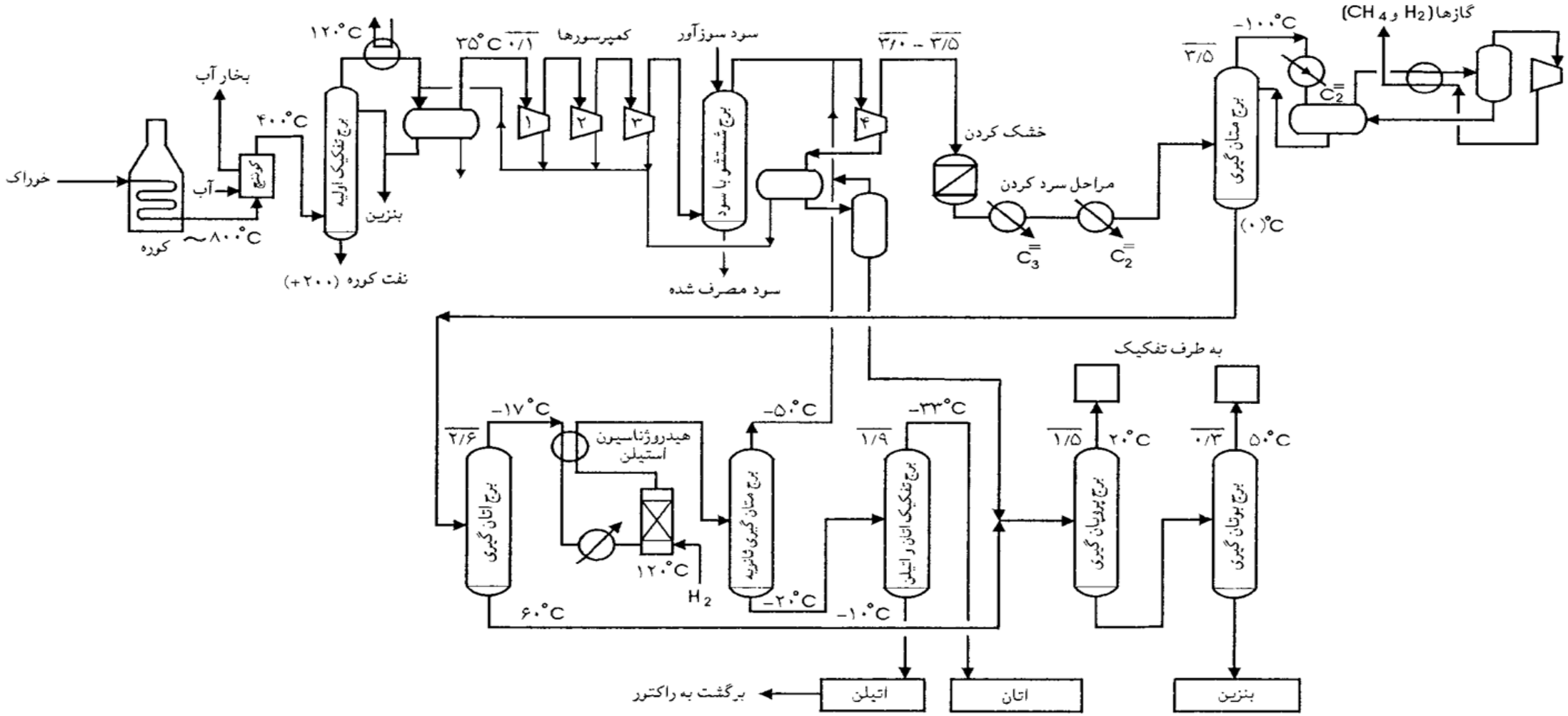
⑥ جهت دستیابی به پروپیلن بسیار خالص (۹۹/۵ درصد) برش C_3 پس از هیدروژناسیون به برج جداسازی پروپان و پروپیلن فرستاده می شود که دارای ۲۰۰ سینی در دو برج مجزا می باشد.

⑦ محصولات سنگین از پائین برج پروپان گیری به برج بوتان گیری فرستاده میشود. در بالای برج برش C_4 غنی از ۱و۳ بوتادین تولید می شود. در پائین برج برش C_{5+} (بنزین پیرولیز) تولید شده که حاوی مقادیر زیادی ترکیبات آروماتیک به ویژه بنزن است.



۱- برج متان‌گیری (۳۰ الی ۴۹ سینی)
۲- برج اتان‌گیری (۴۰ الی ۵۰ سینی)
۳- راکتور هیدروژناسیون
۴- برج جداسازی اتان و اتیلن (۱۱۰ الی ۱۲۰ سینی)
۵- برج پروپان‌گیری (۵۵ الی ۶۰ سینی)
۶- برج جداسازی پروپان و پروپیلن (۲۰۰ سینی در دو برج)
۷- برج بوتان‌گیری

بخش سرد واحد کراکینگ با بخار آب نفتا.

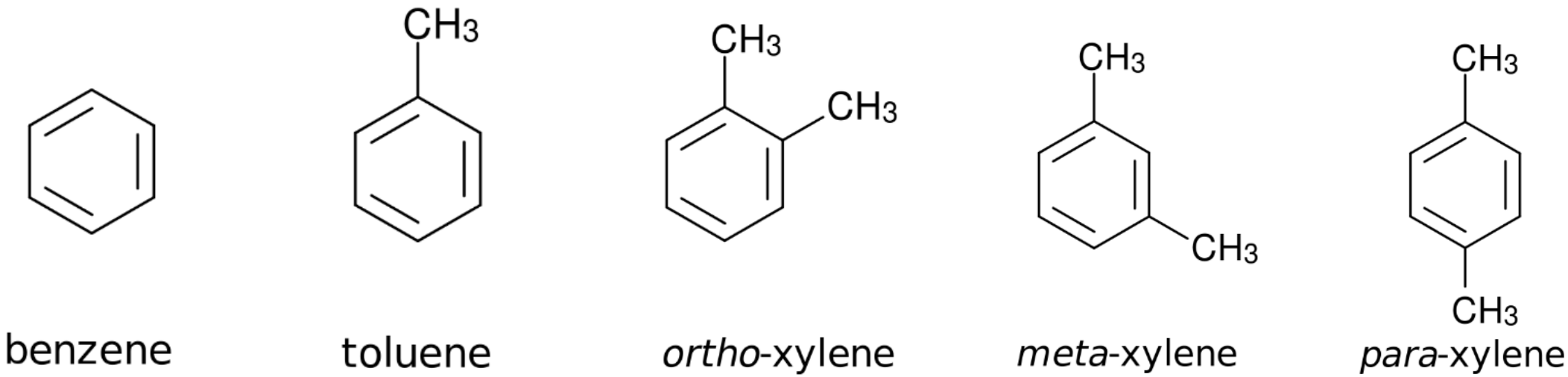


اعدادی که در بالایشان خط کشیده شده است مقدار فشار را در نقاط مختلف واحد نشان می‌دهند (10^6 Pa).

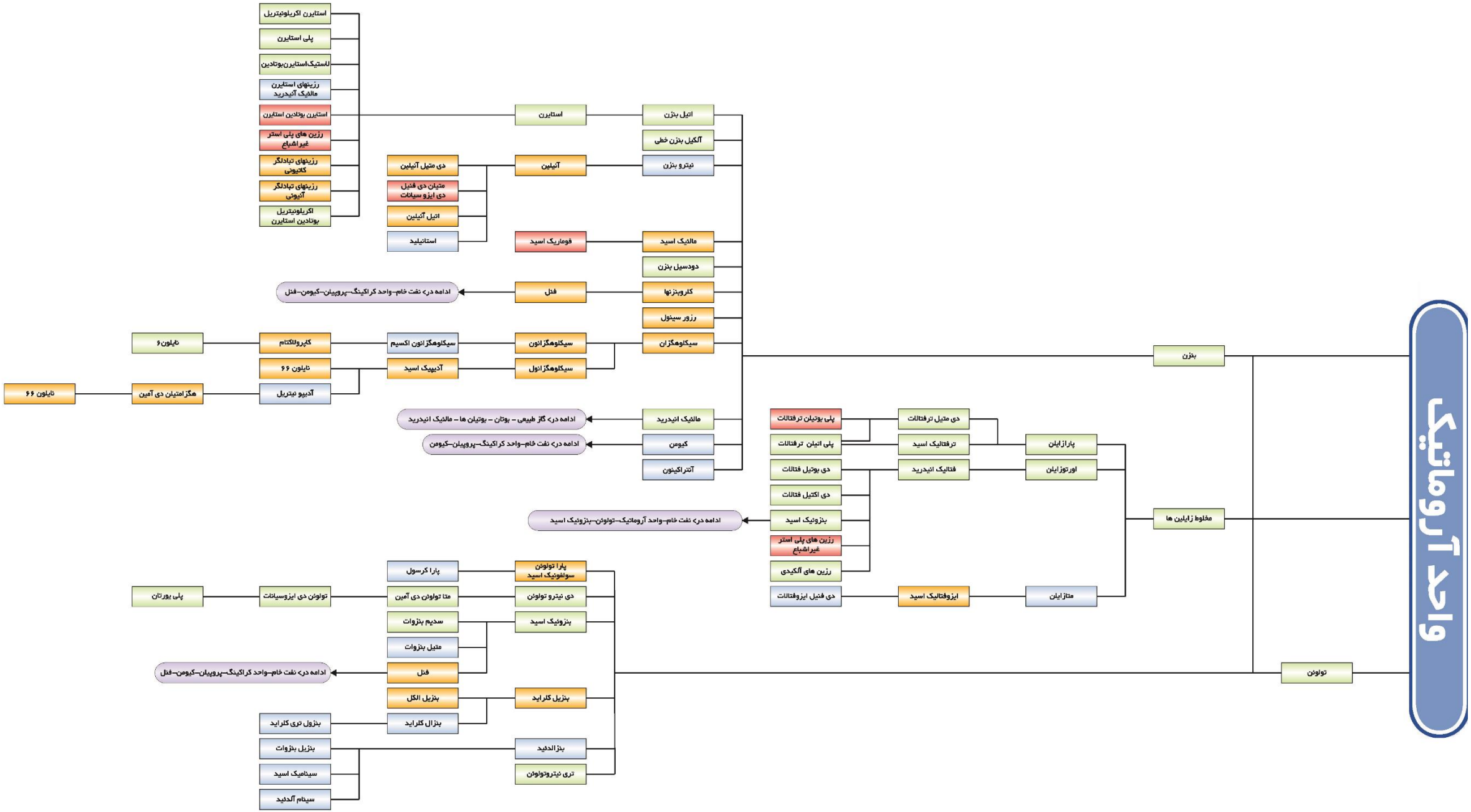
طرح کلی واحد کراکینگ با بخار آب نفتا.

فرآیند تولید آروماتیک ها

محصول نهایی واحدهای آروماتیک، ترکیبات آروماتیکی حلقه بنزنی همچون بنزن، تولوئن و زایلن ها می باشد که به مخلوط آنها اختصاراً BTX گفته می شود.



این ترکیبات به عنوان خوراک اصلی برای تولید تعداد بسیاری از مواد واسطه صنعت پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند که آنها نیز به نوبه خود در تولید الیاف مصنوعی، رزین، مواد منفجره، آفت کش ها، مواد شوینده و بسیاری دیگر از مواد نقش دارند.


واحد آروماتیک
بنزن
اتیل بنزن
آلکیل بنزن خطی
نیترو بنزن
استایرن
استایرن اکریلونیتریل
پلی استایرن
لاستیک استایرن بوتادین
رزینهای استایرن مالئیک آنیدرید
استایرن بوتادین استایرن
رزین های پلی استر غیراشباع
رزینهای تبادلگر کاتیونی
رزینهای تبادلگر آنیونی
اکریلونیتریل بوتادین استایرن
آنیلین
دی متیل آنیلین
متیلن دی فنیل دی ایزو سیانات
اتیل آنیلین
استانیلید
فوماریک اسید
مالئیک اسید
دودسیل بنزن
کلروبنزنها
رزور سینول
سیکلوهگزان
فنل
ادامه در< نفت خام–واحد کراکینگ–پروپیلن–کیومن–فنل
سیکلوهگزانون
سیکلوهگزانول
سیکلوهگزانون اکسیم
آدیپیک اسید
کاپرولاکتام
نایلون۶
نایلون ۶۶
آدیپو نیتریل
هگزامتیلن دی آمین
نایلون ۶۶
مالئیک انیدرید
ادامه در< گاز طبیعی – بوتان – بوتیلن ها – مالئیک انیدرید
کیومن
ادامه در< نفت خام–واحد کراکینگ–پروپیلن–کیومن
آنتراکینون
مخلوط زایلین ها
پلی بوتیلن ترفتالات
پلی اتیلن ترفتالات
دی بوتیل فتالات
دی اکتیل فتالات
بنزوئیک اسید
رزین های پلی استر غیراشباع
رزین های آلکیدی
دی فنیل ایزوفتالات
دی متیل ترفتالات
ترفتالیک اسید
فتالیک انیدرید
ایزوفتالیک اسید
پارازایلین
اورتوزایلین
متازایلین
ادامه در< نفت خام–واحد آروماتیک–تولوئن–بنزوئیک اسید
تولوئن
پارا تولوئن سولفونیک اسید
دی نیترو تولوئن
بنزوئیک اسید
بنزیل کلراید
بنزال کلراید
بنزال دئید
تری نیتروتولوئن
پارا کرسول
متا تولوئن دی آمین
سدیم بنزوات
متیل بنزوات
فنل
بنزیل الکل
تولوئن دی ایزوسیانات
پلی یورتان
ادامه در< نفت خام–واحد کراکینگ–پروپیلن–کیومن–فنل
بنزول تری کلراید
بنزیل بنزوات
سیانامیک اسید
سیانام آلدئید

- منابعی مختلفی برای آروماتیک ها وجود دارد که برخی از آنها عبارتند از: کراکینگ بخار هیدروکربن ها، ریفرمینگ کاتالیستی، هیدرودی آلکیلاسیون و ... . فرایند صنعتی متداول برای تولید ترکیبات آروماتیک استفاده از ریفرمینگ کاتالیستی است.

- خوراک فرایند ریفرمینگ کاتالیستی می‌تواند گستره وسیعی از هیدروکربن ها همچون بنزین پیرولیز، نفتای سنگین، میعانات گازی و غیره باشد.

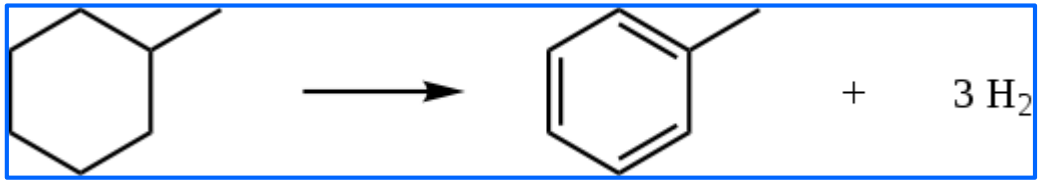
- واکنش هایی که در این فرایند رخ می دهد متنوع بوده اما به طور کلی می توان گفت که دو نوع واکنش اصلی انجام می شود:

  ۱- واکنش های هیدروژن زدایی از آلکیل سیکلو هگزان ها (نفتن ها) و تبدیل آنها به آروماتیک ها

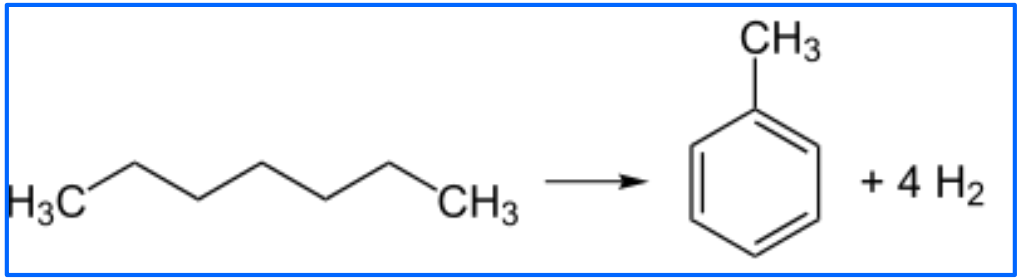
  ۲- حلقوی شدن همراه با هیدروژن زدایی پارافین ها و ایزو پارافین ها و تبدیل آنها به آروماتیک ها

- واکنش های جانبی دیگری همچون تشکیل کک و هیدروکراکینگ نیز در این فرایند رخ می دهد.

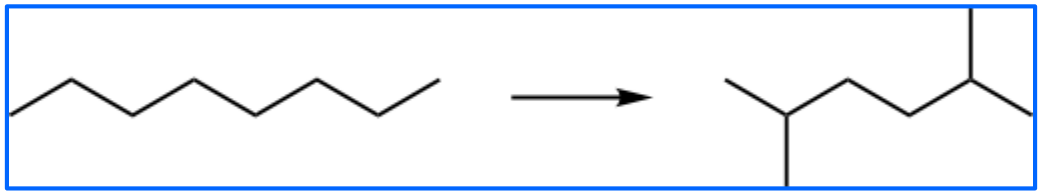
Dehydrogenation of naphthenes



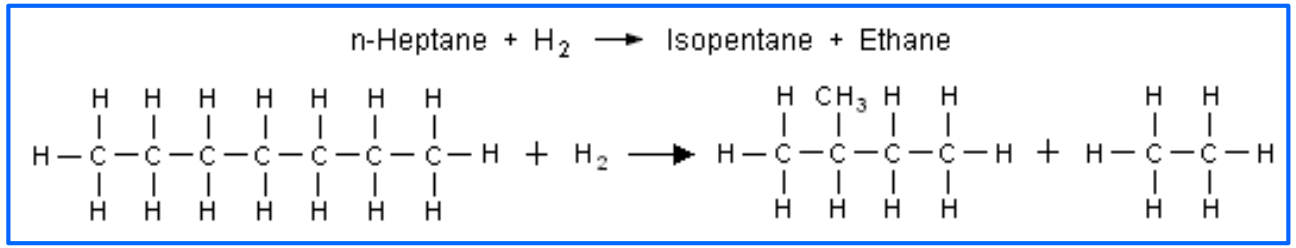
Dehydrogenation and aromatization of paraffins to aromatics (Dehydrocyclization)



Isomerization of normal paraffins to isoparaffins

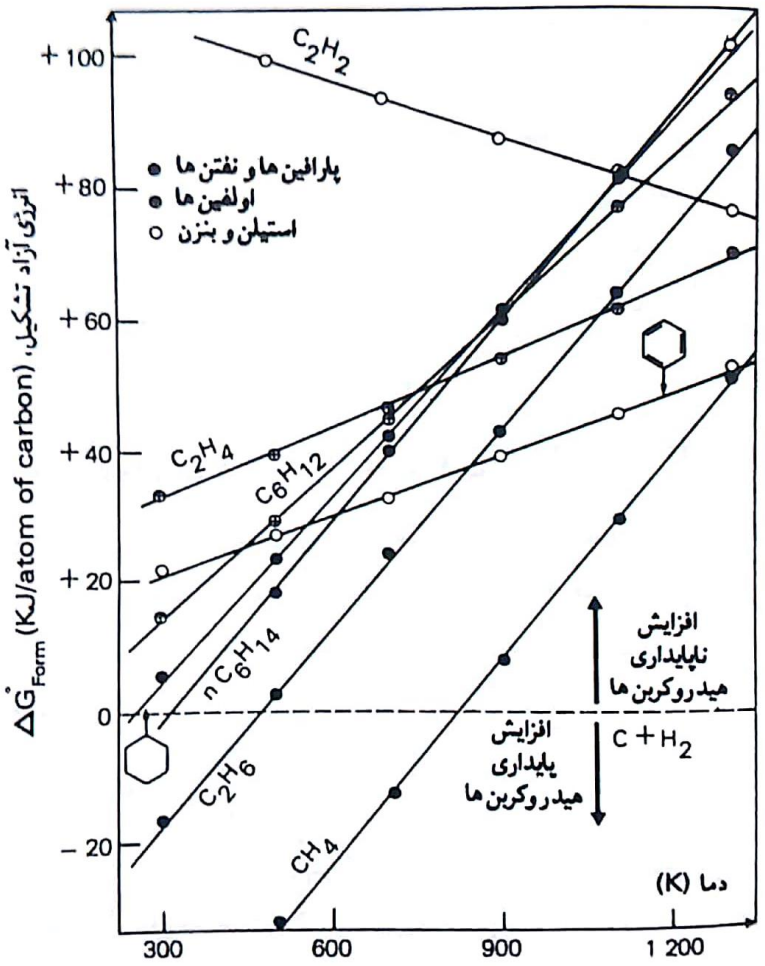


Hydrocracking of paraffins into smaller molecules



ملاحظات ترمودینامیکی

- هیدروژن زدایی از نفتن ها و تبدیل آن ها به آروماتیک ها به شدت گرماگیر بوده (۲۱۰ kJ/mol) و همراه با افزایش آنتروپی می باشد. بنابراین افزایش دما و کاهش فشار به پیشرفت واکنش کمک می کند.
- حلقوی شدن همراه با هیدروژن زدایی از پارافین ها نسبت به هیدروژن زدایی گرماگیرتر (۲۵۰ kJ/mol) و با افزایش بیشتر آنتروپی همراه است.
- همچنین پایداری آروماتیک در مقایسه با سایر هیدروکربن ها با افزایش دما زیاد میشود. بنابراین عملیات در دمای بالای ۳۰۰ درجه سانتی گراد انجام می گیرد.

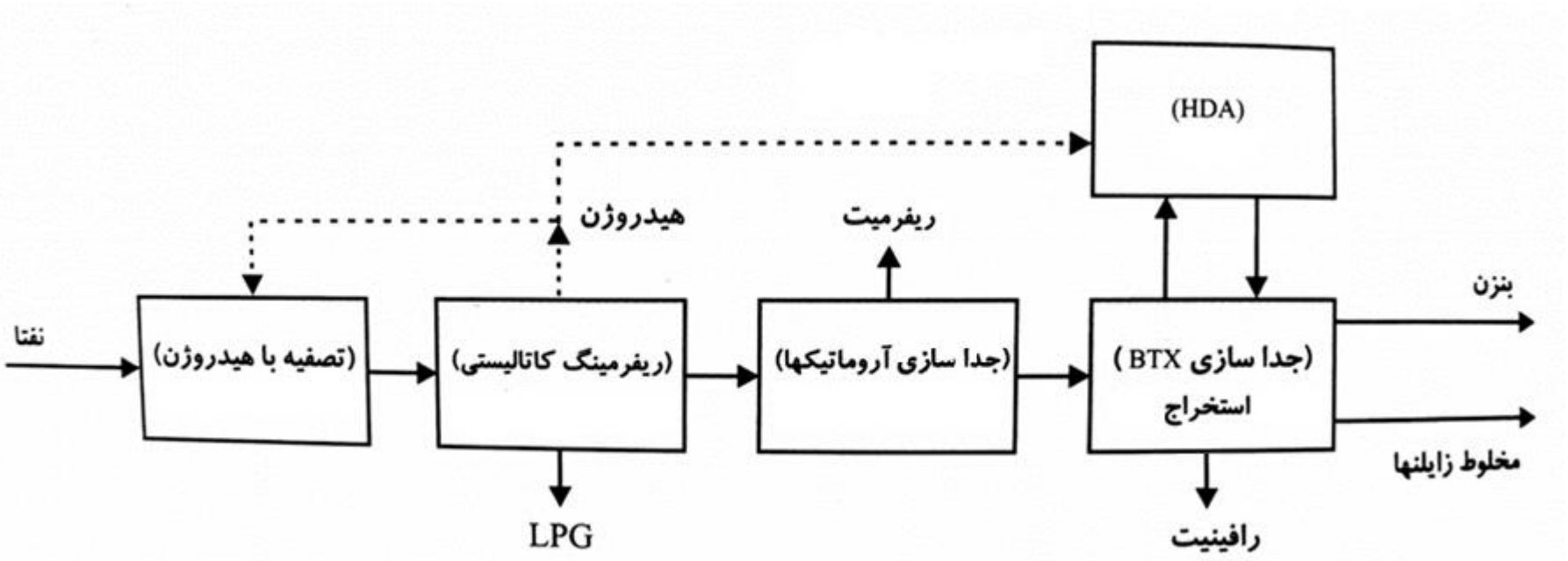


پایداری ترمودینامیکی هیدروکربن‌ها.

واحد آروماتیک

این واحد از چندین بخش تشکیل شده است:

- عملیات مقدماتی تصفیه با هیدروژن
- ریفرمینگ کاتالیستی
- جداسازی آروماتیک ها و ریفرمیت
- استخراج آروماتیک ها
- هیدرو دی آلکیلاسیون (HDA)



عملیات مقدماتی تصفیه با هیدروژن

خوراک ورودی به این بخش علاوه بر هیدروکربن های C_6-C_9 حاوی ترکیبات گوگرددار، نیتروژن دار، اولفین ها، ترکیبات اکسیژن دار و فلزاتی همچون آرسنیک و جیوه هستند. خوراک ابتدا باید حتما از یک واحد مقدماتی بگذرد تا تمامی ترکیبات فوق از آن خارج شده تا آسیبی به کاتالیست های ریفرمینگ وارد نشود.

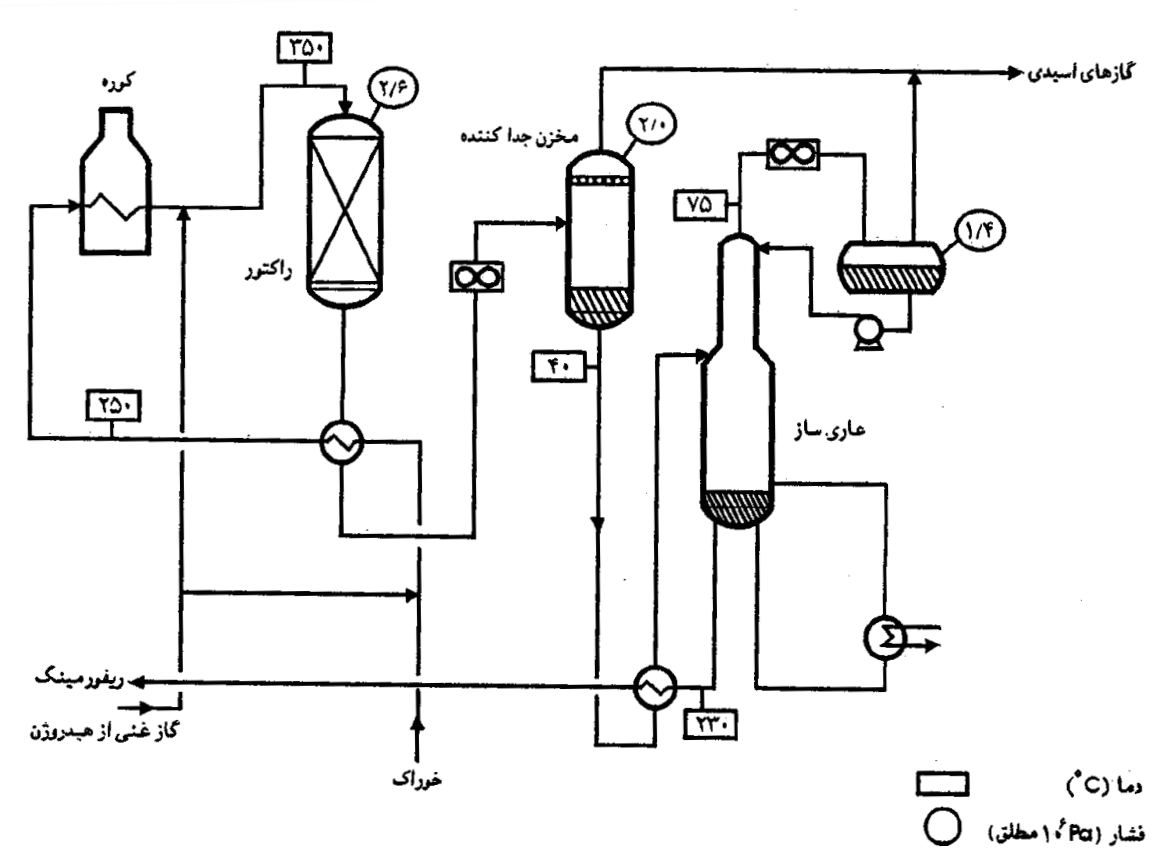
نمودار جریان واحد بترتیب دارای مراحل زیر می باشد:

۱- خوراک و هیدروژن نخست توسط محصول خروجی از راکتور تصفیه هیدروژنی پیش گرم شده و سپس از یک کوره عبور می کند.

۲- خروجی کوره وارد راکتور می گردد. عملیات تصفیه هیدروژنی در حضور کاتالیست های دو فلزی کبالت و مولیبدن یا نیکل و مولیبدن بر پایه آلومینا در دمای ۳۸۰-۳۲۰ درجه سانتیگراد و با سرعت پر شدن مایع ۱۲-۵ در هر ساعت انجام می گیرد.

۳- محصول خروجی از راکتور بعد از سرد شدن و میعان جزئی به مخزن جداکننده تبخیر ناگهانی فرستاده می شود. در این قسمت هیدروژن مصرف نشده، آمونیاک، سولفید هیدروژن و سایر ترکیبات مزاحم جدا می گردد.

۴- از یک برج عاری ساز برای زدودن ترکیبات سبک استفاده می شود تا محصول طبق مشخصات مورد نیاز در واحد ریفرمینگ حاصل گردد.



عملیات مقدماتی ریفورمینگ کاتالیستی.

ریفرمینگ کاتالیستی

کاتالیست های مورد استفاده

کاتالیست هایی که در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرد باید توانایی کمک به واکنشهای ایزومریزاسیون و حلقوی شدن را در کنار واکنش های هیدروژن زدایی داشته باشند.

در عمل دو نوع کاتالیست وجود دارد:

۱- کاتالیست های حاوی اکسیدها یا سولفیدهای کروم مولیبدن نیکل و تنگستن

در ابتدا این کاتالیست ها چون تحت تاثیر ترکیبات گوگردی قرار نمی گرفتند در این فرآیند استفاده شده اند اما به دلیل انتخاب پذیری پایین شان کنار گذاشته شدند.

۲- کاتالیست های حاوی فلزات نجیب همچون پلاتین و رنیوم

عوامل غیر فعال کننده کاتالیست ها

۱- تشکیل کک رسوب یافته در طول فرایند که با عملیات احیاء زدوده می شود.

۲- وجود ترکیبات آلوده کننده کاتالیست ها در خوراک که با عملیات مقدماتی زدوده می شود.

این ترکیبات آلوده‌کننده دو نوع هستند:

- آلاینده‌های دائمی همچون آرسنیک، سرب، مس و جیوه
- آلاینده‌های قابل احیاء همچون ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار، آب و ترکیبات هالوژنه

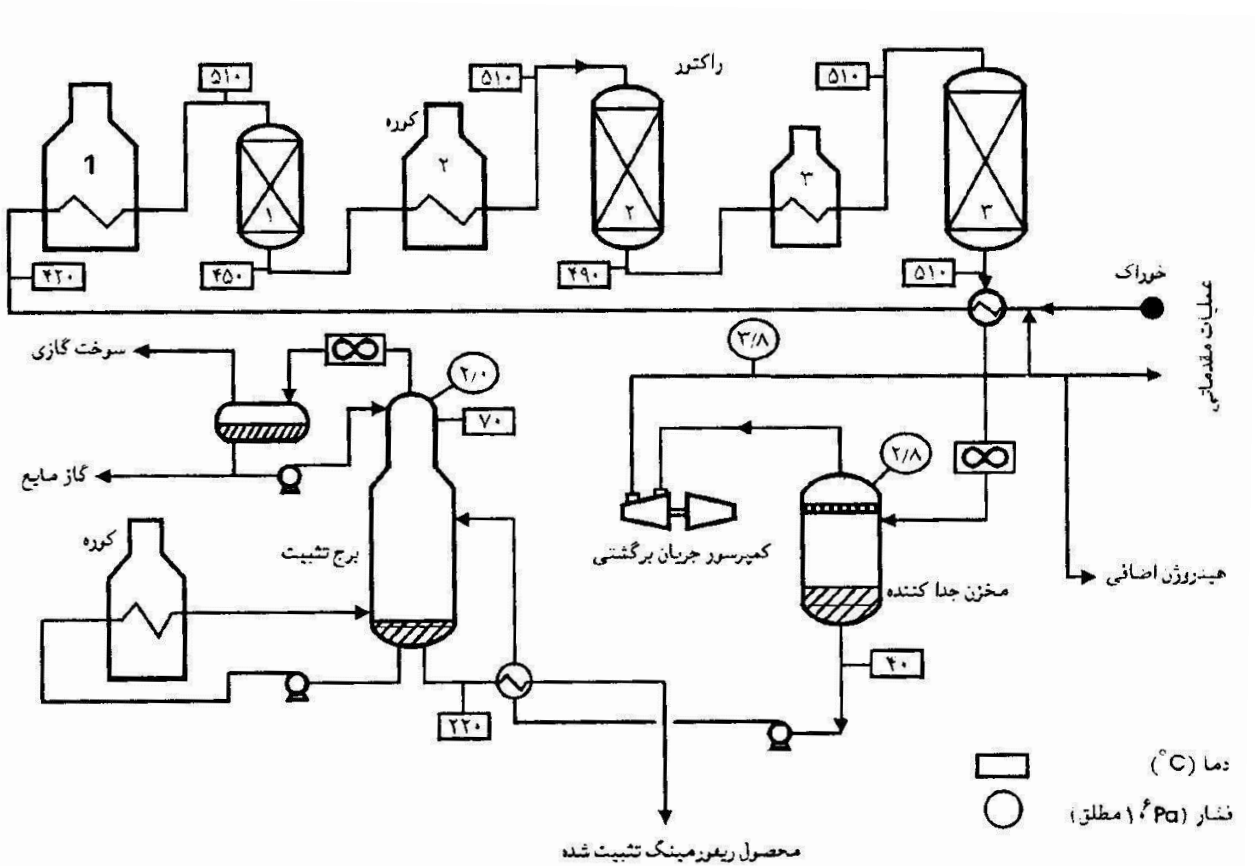
انواع فرایندهای صنعتی ریفرمینگ کاتالیستی

۱- واحدهای نیمه قابل احیاء

عملیات احیاء کاتالیست ها در همان راکتور ریفرمینگ و در طول زمان های توقف عملیات هر ۶ ماه تا یک سال انجام میگیرد.

۲- واحدهای قابل احیاء چرخه ای

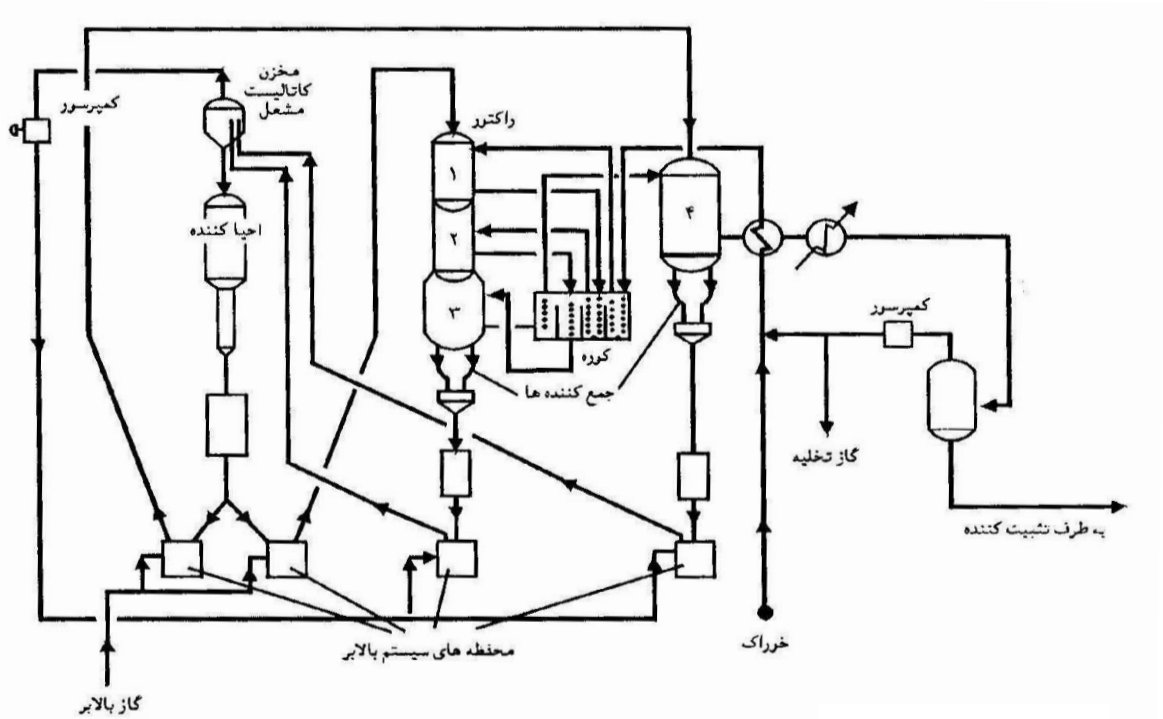
عملیات با استفاده از یک راکتور اضافی که به طور متوالی احیاء شده و جای راکتور دیگر را می گیرد انجام می پذیرد که موجب تولید پیوسته محصول می گردد.



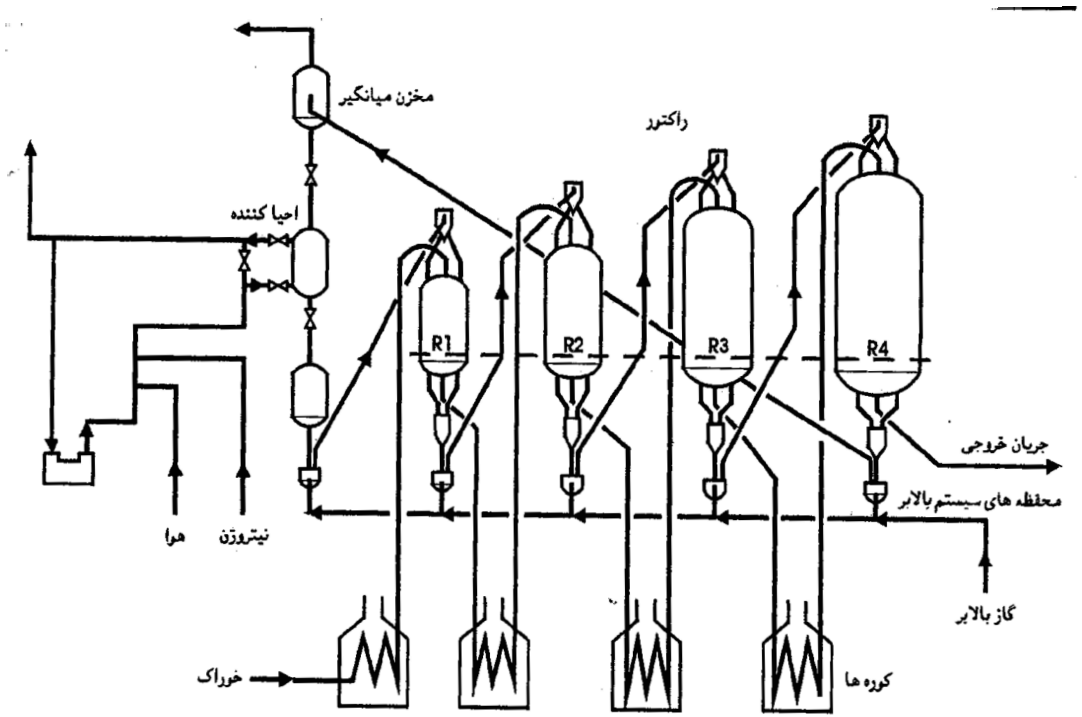
ریفورمینگ کاتالیستی نیمه ـ قابل احیا کلاسیک.

۳- واحدهای نوین قابل احیاء

این فرایند با خارج کردن کاتالیست از راکتور بستر متحرک و احیای آن به صورت پیوسته و برگرداندن مجدد آن به راکتور کار می کند.



ریفورمینگ قابل احیا (فرایند UOP) (پلات فورمینگ پیوسته).



ریفورمینگ قابل احیا (فرایند IFP).

جداسازی آروماتیک ها و ریفرمیت

در این واحد سه محصول میانی بنزن و تولوئن، مخلوط زایلین و برش ۹ کربنه و سنگینتر و همچنین محصول نهایی ارتوزایلین تولید می شود. مخلوط بنزن، تولوئن و هیدروکربنهای غیرآروماتیک به واحد استخراج ارسال می گردد. مخلوط زایلین ها نیز به واحد جداسازی پارازایلین و هیدروکربن های ۹ کربنه به واحد ترانس آلکیلاسیون ارسال می گردند. ارتوزایلین نیز به عنوان یکی از محصولات اصلی مجتمع وارد مخازن ذخیره می شود.

استخراج آروماتیک ها

مخلوط بنزن، تولوئن و هیدروکربن های غیرآروماتیک به همراه حلال مورفولین وارد این واحد شده و تحت فرآیند تقطیر استخراجی، ترکیبات آروماتیک آن از جمله بنزن و تولوئن جداشده و جهت جداسازی، هر یک از آنها به واحد بعد ارسال می شوند. ترکیبات غیر آروماتیک نیز به عنوان محصول فرعی رافینیت از مجموعه خارج می شود.

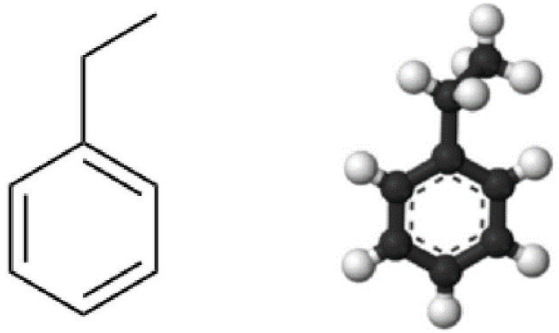
در ادامه مخلوط بنزن و تولوئن پس از عبور از برج های جداسازی تفکیک می شود. بنزن به عنوان یکی دیگر از محصولات اصلی مجتمع وارد مخازن ذخیره می شود و تولوئن به راکتور هیدرو دی آلکیلاسیون ارسال می شود. در این راکتور، تولوئن به بنزن و مخلوط زایلن ها تبدیل می گردد. بعد از انجام این تبدیل، محصول بنزن جداشده و مخلوط زایلن ها به واحد جداسازی ریفرمیت و آروماتیک ها برگشت داده می شود.

هیدروکربن های ۹ کربنه نیز بعد از عبور از راکتور کاتالیستی به مخلوط زایلین ها تبدیل می شود. مخلوط زایلین ها نیز جهت تفکیک ترکیبات آن مجدداً به واحد جداسازی ریفرمیت و آروماتیک ها ارسال می شود.

فرآیند تولید اتیل بنزن

اتیل بنزن (Ethylbenzene) مایعی بی رنگ و غیر محلول در آب است. چگالی آن در حدود ۰/۸۷، نقطه جوش آن ۱۳۶/۲ درجه سانتی گراد و در دمای ۹۴/۵- درجه سانتی گراد منجمد می شود. اتیل بنزن در الکل و اتر به هر نسبتی حل می شود.

مهمترین کاربرد اتیل بنزن در تولید استایرن می باشد. همچنین از آن به عنوان حلال نیز استفاده می شود. تولید تجاری اتیل بنزن برای اولین بار در سال ۱۹۲۷ در آلمان شروع گردید و در جنگ جهانی دوم به عنوان یکی از مهمترین فرآورده های صنعتی به منظور تولید لاستیک های مصنوعی مورد توجه قرار گرفت. روش شیمیایی تولید اتیل بنزن، آلکیلاسیون بنزن با اتیلن می باشد.



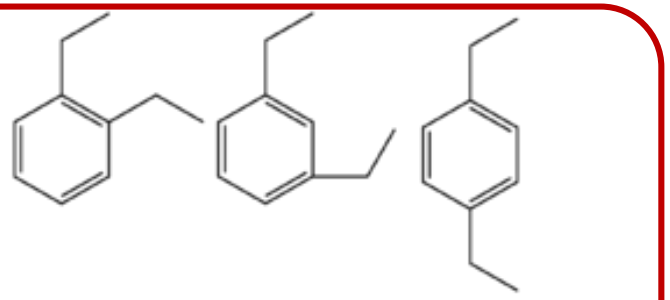
C_6H_5-C_2H_5

جنبه ترمودینامیکی و سینتیکی

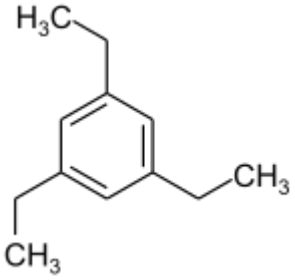
سنتز اتیل بنزن بر طبق واکنش گرمازای زیر انجام می گیرد:

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5\text{-}C_2H_5 \qquad \Delta H^o_{298} = -114\ kJ/mol$$

افزایش فشار و کاهش دما به پیشرفت واکنش در جهت مطلوب کمک می کند. این سنتز همراه با واکنش های جانبی به ویژه آلکیلاسیون متوالی است که منجر به تشکیل پلی اتیل بنزن می شود. واکنش های دیگری نظیر آلکیل زدایی و ایزومریزاسیون نیز انجام می گیرد.



ortho-, meta-, and para-diethylbenzene



Triethylbenzene

آلکیلاسیون بنزن در فشار اتمسفری و دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به طور کامل انجام می گیرد، با این وجود این، پیشرفت واکنش های جانبی سبب می شود عملیات در دمای پایین و تحت فشار و در حضور کاتالیست جهت بهبود سرعت انجام شود. برای بهبود تبدیل با افزایش بنزن اضافی در محیط واکنش، تشکیل مشتقات پلی آلکیلی کنترل شده و در ادامه طی آلکیلاسیون انتقالی (ترانس آلکیلاسیون) پلی اتیل بنزن هایی که در مرحله قبل ایجاد شده به اتیل بنزن تبدیل می شود.

انواع فرآیندهای تولید اتیل بنزن

روش های سنتز اتیل بنزن در صنعت برحسب کاتالیست و فاز واکنش به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- فرایند فاز مایع یا مخلوط که از دو نوع سیستم کاتالیستی بهره می برد:

الف) در محیط سوسپانسیونی در حضور کاتالیست اسیدی کلرید آلومینیوم

ب) فرآیندهای عمل کننده روی کاتالیست جامد از جمله تری فلورید بور رسوب یافته روی آلومینا

۲- فرایند جدید فاز بخار بر روی غربال های مولکولی

فرایند فاز مایع در حضور کاتالیست اسیدی کلرید آلومینیوم

در این روش از سیستم کاتالیست اسیدی $AlCl_3$-HCl مطابق مکانیزم زیر برای تولید اتیل بنزن استفاده می شود:

$$C_2H_4 + HCl + AlCl_3 \rightarrow C_2H_5^+AlCl_4^-$$

$$C_6H_6 + C_2H_5^+AlCl_4^- \rightarrow C_6H_6\text{-}C_2H_5^+AlCl_4^-$$

$$C_6H_6\text{-}C_2H_5^+AlCl_4^- \rightarrow C_6H_6\text{-}C_2H_5 + HCl + AlCl_3$$

نقش HCl در این واکنش بعنوان فعال کننده کلرید آلومینیوم است. در عمل به مقدار کمی از این اسید نیاز است و برای کاهش میزان خوردگی به جای آن از یک آغازگر نظیر اتیل کلرید استفاده می شود تا اسید کلریدریک حین واکنش تأمین گردد:

$$C_2H_5Cl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6\text{-}C_2H_5 + HCl$$

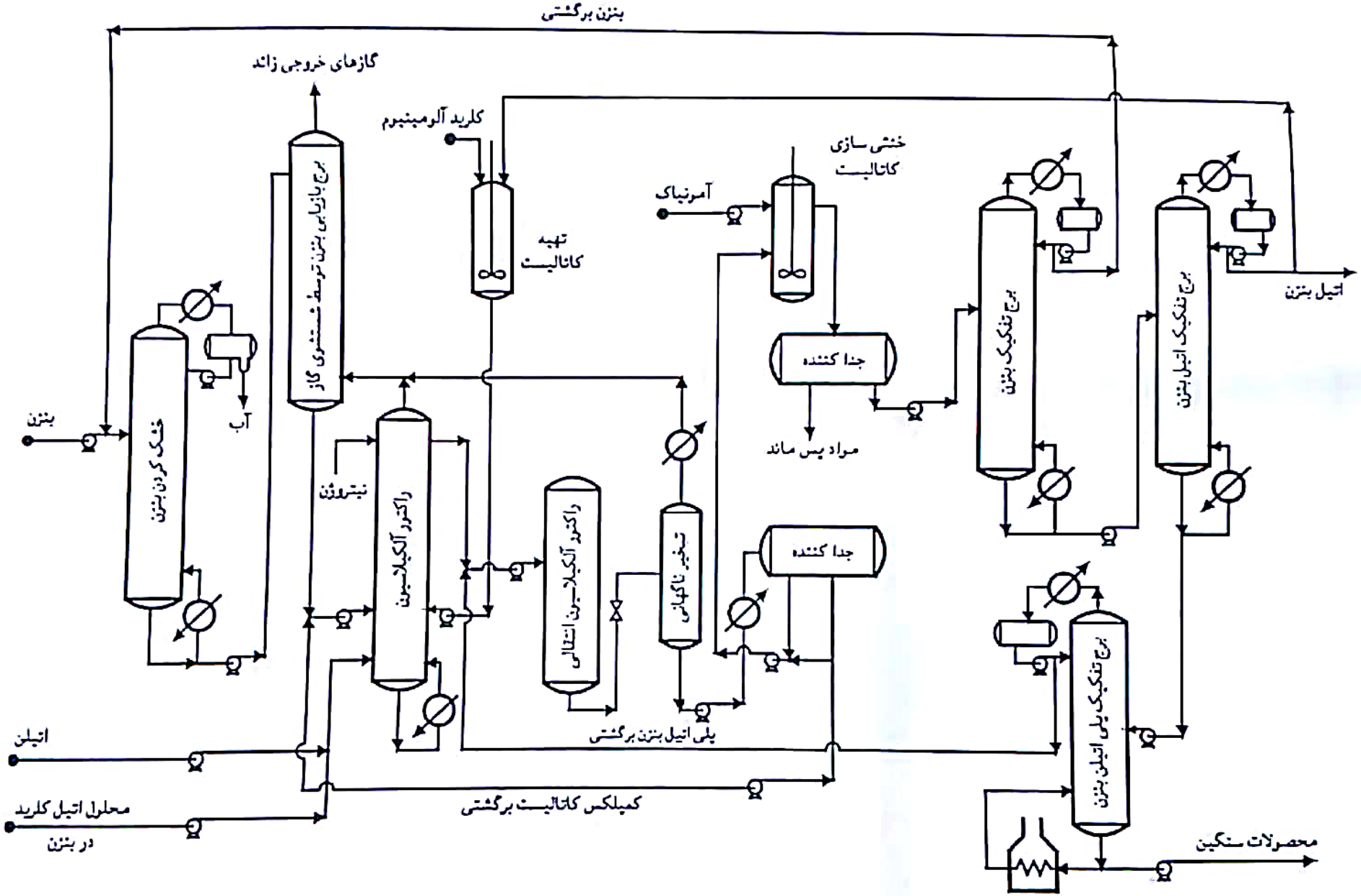
مراحل انجام فرایند دارای چهار قسمت اصلی است که به شرح زیر است:

۱- **خشک کردن بنزن**: بدلیل متلاشی شدن کمپلکس کاتالیست در حضور بیش از ppm ۳۰ آب، خوراک بنزن باید ابتدا خشک گردد. این عملیات بوسیله تقطیر آزئوتروپی و یا جذب روی غربال مولکولی انجام می گیرد. بنزن بعد از خشک شدن و پیش از ورود به راکتور جریان خروجی از بالای راکتور را جهت عاری سازی از اسیدکلریدریک در یک برج آکنده شستشو می دهد.

۲- **آلکیلاسیون و ترانس آلکیلاسیون**: در راکتور آلکیلاسیون که داخل آن با مواد مقاوم در مقابل خوردگی پوشانده شده است، بنزن خشک شده و اتیلن در حضور کاتالیست کلرید آلومینیوم و اتیل کلرید واکنش داده که محصول آن شامل حدود ۴۰ درصد اتیل بنزن، ۴۰ درصد بنزن و مابقی پلی اتیل بنزن های سبک و سنگین می باشد. ترانس آلکیلاسیون پلی اتیل بنزن ها نیز در همان راکتور و یا راکتور دیگری صورت گرفته تا این ترکیبات به اتیل بنزن تبدیل شوند.

۳- **تفکیک محصولات آلکیلاسیون**: محصول خروجی از راکتورها تحت عملیات تبخیر ناگهانی قرار گرفته تا بخشی از بنزن جدا شده و مجدد به راکتور برگشت داده می شود. سایر ترکیبات تا دمای ۳۵ الی ۴۰ درجه سانتیگراد سرد شده و به جداکننده فرستاده می شود. فاز سنگین که حاوی کمپلکس کاتالیست محلول بوده به راکتور برگشت داده می شود و فاز سبک برای اطمینان از عاری بودن از ترکیبات کلردار به بخش خنثی سازی با آمونیاک، آب و یا سود سوزآور فرستاده می شود.

۴- **جداسازی ترکیبات:** در این بخش در سه برج تقطیر متوالی به ترتیب بنزن برگشتی، محصول اتیل بنزن و پلی اتیل بنزن برگشتی جدا می شوند.



تولید اتیل‌بنزن به روش آلکیلاسیون بنزن در فاز مایع در حضور کلرید آلومینیم.

فرآیندهای عمل کننده روی کاتالیست جامد

در این فرایند از تری فلوراید بور (BF_3) رسوب داده شده روی آلومینا به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود که خوردگی را به حداقل می‌رساند.

این نوع کاتالیست به طور همزمان نمی‌تواند آلکیلاسیون بنزن و ترانس آلکیلاسیون پلی اتیل بنزن را انجام دهد. بنابراین از سازوکار متفاوتی در راکتورها استفاده می شود. آلکیلاسیون در داخل راکتور آدیاباتیک در دمای ورودی ۱۲۰ الی ۱۵۰ درجه سانتی گراد و دمای خروجی ۱۷۰ الی ۱۸۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳/۵ مگاپاسکال و در حضور بستر ثابت آلومینا عمل می کند. فلورید بور به خوراک بنزن اضافه می شود.

$$Al_2O_3 + 3BF_3 \rightarrow 2AlF_3 + (BOF)_3$$ (فرار)

ترانس آلکیلاسیون نیز بصورت آدیاباتیک در دمای ۲۰۰ الی ۲۱۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳/۵ مگاپاسکال انجام می گیرد.

تکنیک های آلکیلاسیون در فاز بخار

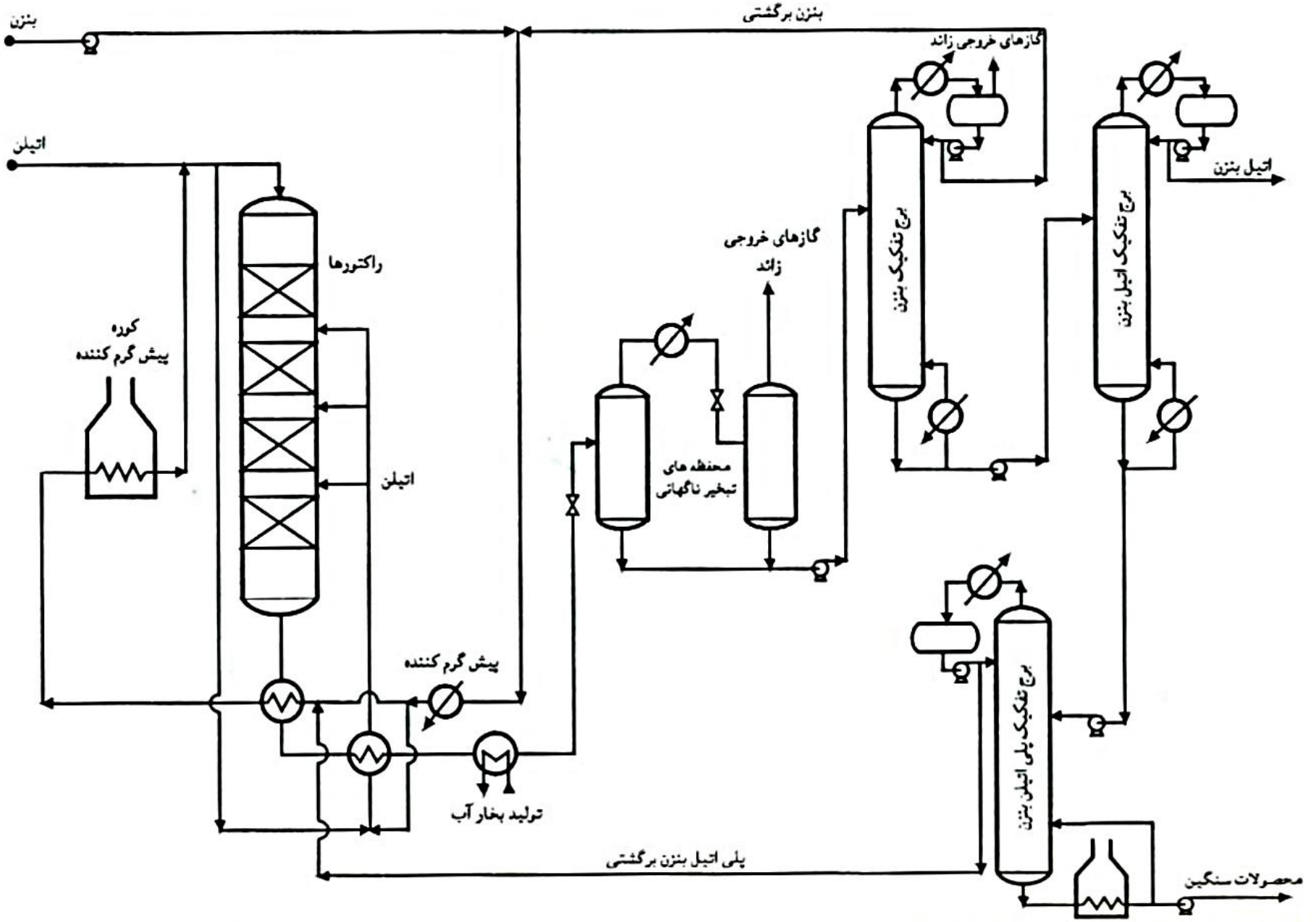
مراحل انجام این فرایند که به Mobil-Badger معروف است با استفاده از غربال های ZSM5 انجام می گیرد.

۱- در مرحله سنتز مخلوطی از بنزن تازه و برگشتی همراه با پلی اتیل بنزن برگشتی، توسط جریان خروجی راکتور و سپس با تبخیر شدن در یک کوره پیش گرم می‌شوند.

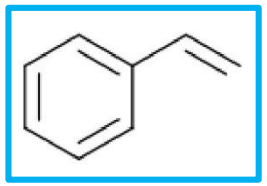
۲- خوراک سپس وارد راکتور می شود. راکتورها دارای چهار بستر غربال مولکولی می باشند. در بین این بسترها اتیلن و بنزن سرد جهت کنترل افزایش دمای حاصل از گرمازا بودن واکنش آلکیلاسیون وارد می گردد.

۳- به دلیل کک زدائی هر ۱۵روز تا یکماه عملیات احیا توسط هوا با اکسیژن کم یا مخلوطی از اکسیژن و نیتروژن انجام می گیرد.

۴- جریان خروجی از راکتور در یک سری از برج های تقطیر تفکیک می‌شود.



تولید اتیل بنزن به روش آلکیلاسیون بنزن در فاز بخار (فرایند Mobil-Badger)



فرآیند تولید استایرن

استایرن از ساده‌ترین و مهم‌ترین منومرهایی است که در صنایع پتروشیمی جهت تولید پلاستیک‌ها و لاستیک‌ها از آن استفاده می‌شود. این ماده در شرایط معمولی مایع بوده و رنگ آن نیز شفاف می‌باشد.

برای اولین بار آلمان‌ها در قرن نوزدهم توانستند استایرن را تولید کنند. تکنولوژی تولید استایرن و پلیمر شدن آن در سال ۱۹۲۰ شروع شد و در سال ۱۹۳۶ دو شرکت BASF و Dow Chemical موفق به تولید تجارتی آن شدند.

اغلب استایرن در تهیه پلیمرها، کوپلیمرها، تری پلیمرها و لاتکس‌ها از جمله PS، EPS، ABS، SBR و ... مصرف می‌شود. استایرن و مشتقات آن در بسته بندی، مواد عایق، اتومبیل‌ها، لوازم خانگی، اسباب بازی‌ها و کاربردهای الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

دلایلی که در صنعت، از استایرن برای تهیه مواد مذکور استفاده می‌شود را می‌توان به شرح زیر دسته‌بندی کرد:

۱) تولید استایرن نسبت به بیشتر مونومرها به علت اینکه در مقیاس بالا و وسیع تولید می‌شود, ارزان است.

۲) پلی استایرن و دو کوپلیمر اصلی آن به صورت شفاف و زلال کریستالی می‌شوند و خاصیت رنگ‌پذیری نیز دارند.

۳) استایرن را به راحتی می‌توان با دیگر مونومرها پلیمره و کوپلیمره کرد.

PolyStyrene (PS)

Expandable PolyStyrene (EPS)

Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)

Styrene Butadiene Rubber (SBR)

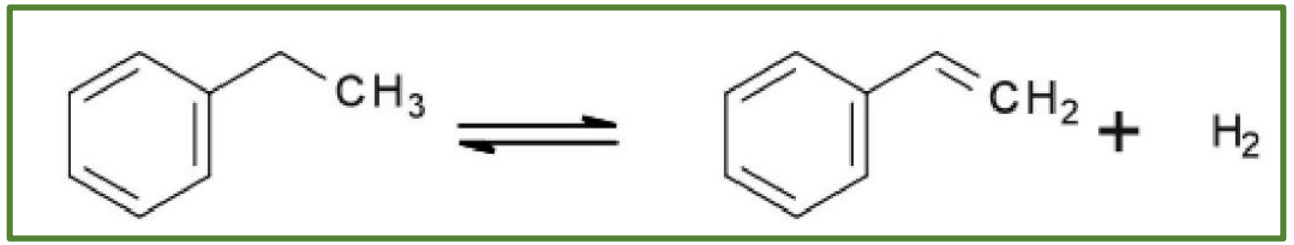
روش تولید استایرن در مقیاس صنعتی

عمدتاً از دو روش جهت تولید استایرن در مقیاس صنعتی استفاده شده است. این روش‌ها عبارتند از:

۱- هیدروژن‌زدایی از اتیل بنزن در حضور کاتالیست

۲- تولید همزمان استایرن منومر و پروپیلن اکسید (SMPO)

بین دو روش فوق بیش از ۹۰ درصد ظرفیت جهانی تولید استایرن مربوط به روش هیدروژن‌زدایی از اتیل بنزن در حضور کاتالیست می‌باشد.



جنبه ترمودینامیکی و سینتیکی

در این روش اتیل بنزن در حضور کاتالیست و در دمای ۶۵۰°C - ۵۸۰ هیدروژن خود را از دست می‌دهد و به استایرن تبدیل می‌شود.

$$\underset{EB}{C_6H_5-CH_2CH_3} \xrightarrow{Cat.} \underset{SM}{C_6H_5-C_2H_3} + H_2 \qquad \Delta H = 125\,kJ/mol$$

واکنش فوق بسیار گرماگیر بوده و در فاز گاز انجام می‌گیرد. برای تأمین گرمای مورد نیاز این واکنش از بخار استفاده می‌شود بطوریکه بخار فوق‌گرم به خوراک افزوده می‌شود. نسبت وزنی بخار به هیدروکربن (SOR) زیاد بوده و در حدود ۲/۵-۱/۵ می‌باشد.

بخار آب علاوه بر تأمین گرمای واکنش:

- با رقیق کردن جریان ورودی گرمای لازم به ازای واحد حجم را کاهش می دهد.
- فشار جزئی هیدروکربن ها را به مقدار قابل توجهی کاهش می دهد و تعادل را در جهت تولید استایرن پیش می برد.
- تشکیل کک را کند می کند.

همزمان با واکنش هیدروژن زدائی واکنش های جانبی دیگری نیز انجام می شود:

$$\underset{EB}{C_6H_5-C_2H_5} \longrightarrow \underset{BZ}{C_6H_6} + C_2H_4$$

$$\underset{EB}{C_6H_5-C_2H_5} + H_2 \longrightarrow \underset{TOL}{C_6H_5-CH_3} + CH_4$$

$$H_2O + 1/2\, C_2H_4 \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$H_2O + CH_4 \longrightarrow CO + 3H_2$$

$$H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2$$

با توجه به امکان تولید محصولات جانبی مسئله انتخاب پذیری نسبت به استایرن از اهمیت زیادی برخوردار است.

کاتالیست های مورد استفاده

بمنظور انجام واکنش هیدروژن زدائی از اتیل بنزن تاکنون کاتالیست های گوناگونی ساخته شده است تا میزان تبدیل اتیل بنزن و همچنین انتخاب پذیری نسبت به استایرن بهبود یابد. از جمله جدیدترین کاتالیست های ارائه شده، کاتالیست با فاز فعال اکسید آهن و پتاسیم می باشد که عاری از فلز سنگین کروم است. ترکیبات دیگری نیز جهت بهبود عملکرد و پایداری به آن افزوده می شود.

Girdler Catalyst (G-84C) for Dehydrogenation	
Cerium/Molybdenum Promoted Chrome-Free Iron/Potassium Catalyst	
Fe2O3	74 – 80 %wt
K2O	9 – 12 %wt
Cr2O3	< 0.1 %wt
CeO2+ MoO3	6 – 8 %wt
CaO + MgO	4 – 6 %wt

عوامل غیر فعال کننده کاتالیست ها

۱ - تشکیل کک و رسوبات کربنی روی کاتالیست

۲ - مهاجرت پتاسیم از کاتالیست

۳ - احیا Fe^{3+} به Fe^{2+} (تغییر در حالت اکسیداسیونی آهن)

۴ - افت خواص فیزیکی

۵ - سموم کاتالیستی

انواع تکنولوژی های هیدروژن زدائی از اتیل بنزن

تفاوت در تکنولوژی های مختلف هیدروژن زدائی عمدتاً در نوع راکتور مورد استفاده به عنوان قلب واحد تولیدی می باشد. بر این اساس دو نوع تکنولوژی وجود دارد:

۱- هیدروژن زدائی در راکتور آدیاباتیک

- تکنولوژی هیدروژن زدائی مرسوم
- تکنولوژی هیدروژن زدائی همراه با اکسیداسیون هیدروژن (SMART)

۲- هیدروژن زدائی در راکتور ایزوترمال

تکنولوژی هیدروژن زدائی آدیاباتیک مرسوم

۱- تبخیر کردن اتیل بنزن برگشتی و تازه توسط افزودن بخار اب فشار متوسط و گرم کردن این جریان با بخار آب و عبور از کوره تا به دمای ۵۳۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد برسد.

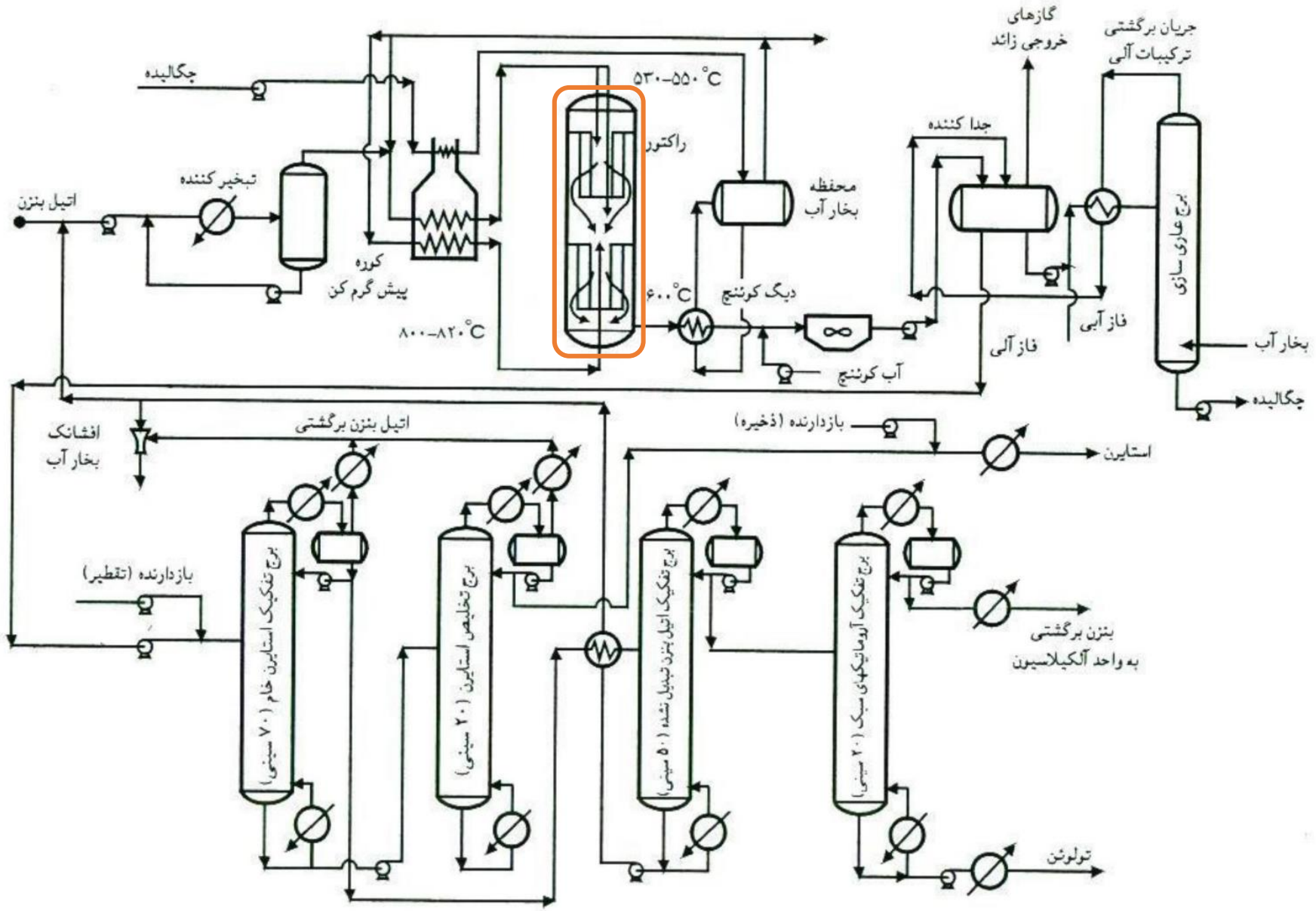
۲- بقیه بخار آب (۹۰ درصد باقیمانده از قبل) را در داخل راکتور به اتیل بنزن اضافه کرده تا به دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد برسد.

۳- خوراک وارد راکتور شده و در جهت شعاع بستر کاتالیست حرکت می کنند و در قسمت پوسته جمع شده به سمت پایین می روند.

۴- جریان خروجی به سرعت سرد شده و به طور جزیی مایع می گردد تا سه فاز تشکیل شود:

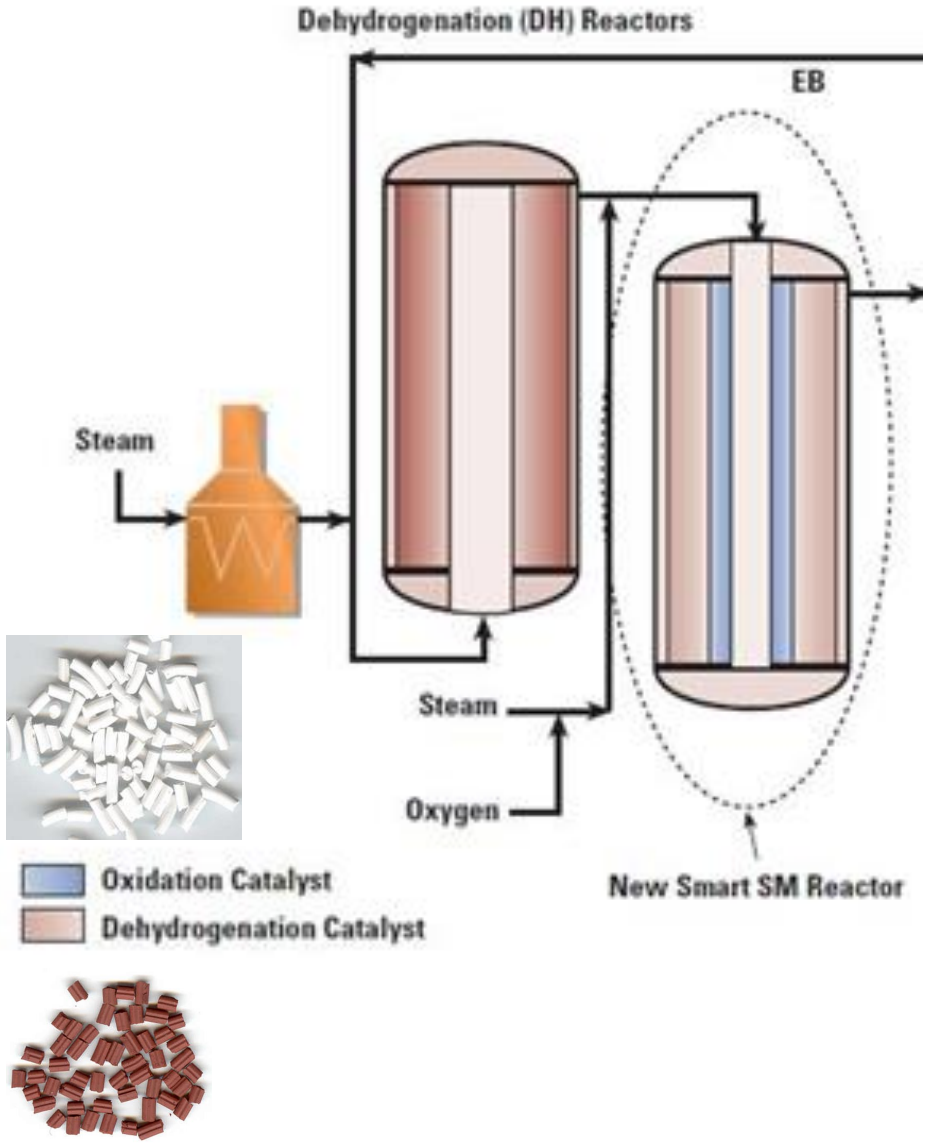
- فاز گاز غنی از هیدروژن، منوکسید کربن، دی اکسید کربن و هیدروکربن های سبک
- فاز آبی غنی از آروماتیک ها که توسط برج عاری ساز جدا می گردد بنزن و تولوئن در طول این عملیات برگشت داده می شود.
- فاز آلی که حاوی استایرن و اتیل بنزن و هیدروکربن هایی که از فاز آبی جدا شده است.

۵- این مواد به سمت برج های تقطیر برای جداسازی ترکیبات می روند.



تولید استایرن به روش هیدروژن‌گیری از اتیل‌بنزن در راکتور آدیاباتیک.

تکنولوژی هیدروژن زدائی همراه با اکسیداسیون هیدروژن (SMART)



تفاوت اصلی بین تکنولوژی SMART و فرآیند مرسوم هیدروژن‌زدایی از اتیل بنزن، افزودن اکسیژن برای احتراق هیدروژن تولیدی مابین مراحل هیدروژن‌زدایی می‌باشد. در اینصورت بخشی از گرمای موردنیاز فرآیند بوسیله احتراق هیدروژن تأمین می گردد.

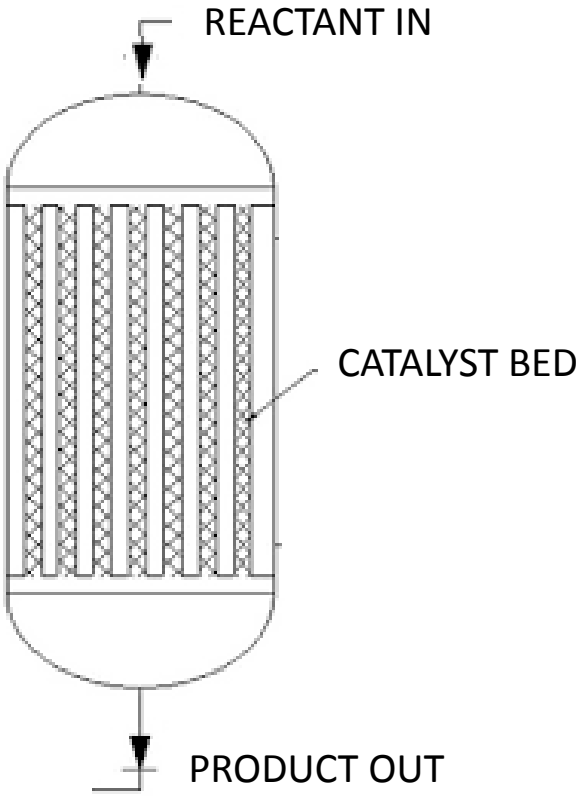
اکسیداسیون یک مول هیدروژن گرمایی معادل دو برابر گرمای لازم را جهت هیدروژن‌زدایی از یک مول اتیل بنزن فراهم می‌کند، لذا فقط لازم است تا نصف هیدروژن تولیدی از راکتور اول در اولین بستر راکتور دوم توسط کاتالیست اکسیداسیون اکسید شده تا خروجی از آن، قبل از ورود به بستر کاتالیست هیدروژن‌زدایی، دوباره گرم شود.

$$H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Oxidation}} H_2O$$

$$EB \xrightarrow{\text{Dehydrogenation}} SM + H_2$$

به خاطر اینکه هیدروژن از محیط دفع می‌شود، واکنش هیدروژن‌زدایی به سمت تولید بیشتر استایرن به پیش می‌رود. چون درصد تبدیل بالاتر است میزان اتیل بنزن برگشتی نیز کمتر خواهد بود و به تبع آن انرژی کمتری جهت جداسازی اتیل بنزن از استایرن مصرف می‌شود. چون مقدار اتیل بنزن کم شده، اندازه برج اتیل بنزن برگشتی، مبدل‌های حرارتی و پمپ‌های آن نیز کاهش خواهد یافت.

هیدروژن زدائی در راکتور ایزوترمال



در این تکنولوژی که کمپانی BASF طراحی نمود از راکتور چندلوله ای ایزوترمال استفاده می شود اما بدلیل پیچیدگی فرآیند نسبت به راکتورهای آدیاباتیک کمتر مورد استقبال قرار گرفته است. لوله های عمودی داخل راکتور از کاتالیست پر می شود.

پایان