

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه رازی

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

گرایش طراحی فرایندها

عنوان پایان نامه

شیهه‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه در حالت

Cyclic Regeneration و برآورد اقتصادی آن

استاد راهنما:

دکتر شهرام شریف نیا

نگارش:

زینب طباطبائی نژاد

اسفند ماه ۱۳۹۰

این پایان نامه با حمایت و پشتیبانی شرکت پالایش نفت کرمانشاه اجرا شده است.

تقدیم به

مادر م

و

دعای مادر م

بہتم بدرقہ ی راہ کن ای طایر قدس کہ دراز است رہ مقصد و من نوسفرم

وبعد از مدت ها، پس از نیمه بودن راه های فراوان و با حضور شیرین اساتید نازنینم، بارہنمایی ما و دغدغہ های فراوانشان و شیفتہ های زیبای آن دوران، و زیبایی حضور خانوادہ ی مہربان و دلنوزم دکترم، کہ محنتی های این راہ را بہ امید و روشنی تبدیل کردہ و ہر اہی دوستان بی دریغم کہ امیدوارم قادر بہ درک زیبایی های وجودشان باشم...

الکون، با احترام فراوان بہ پاس تلاش این عزیزان برای موفقیت من....

این پایان نامہ را بہ پدرم و برکت خاندی مان مادرم تقدیم می کنم...

زبان خامہ بریند و دست ما داند...

بسیار وقت ہا بایکدیگر از غم و شادی خویش سخن سازی کنیم.

امادہ بہ چیز ی رازی نیست؛ گاہ بہ سخن گفتن از زخم ہا نیازی نیست.

سکوت ملال ہا از راز ما سخن تواند گفت

سکوت سرشار از نکتہ ہاست

از استاد کرامیم جناب آقای دکتر شریف نیا بسیار سپاسگذارم چرا کہ بدون راہنمایی ایشان تا این میان نامہ بسیار مشکل مینمود.

از آقای مهندس کاظمی بہ دلیل یاریا و راہنمایی بی چشمداشت ایشان کہ بسیاری از سختیہا را برایم آسانتر نمودند.

و در پایان از کارمندان پالایہ شاہ کرمانشاہ بہمت، ہکاری بیدریغ ایشان بہمت، پیشرد این پایان نامہ سپاسگذارم

اسفند ۹۰ - طباطبائی نژاد

باسپاس از دوستی بی دریغ مرضیہ قہرمانی، پاس از دکتر بہین بہ خاطر ہمہ آموختہ هایم و دکتر زرشکی بہ خاطر حضورشان

چکیده

در این تحقیق، واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه که شامل ۳ راکتور بستر ثابت با فرایند احیاء دوره‌ای است بررسی شده و امکان ترکیب این فرایند، با فرایند احیاء نوبتی از جنبه عملیاتی و اقتصادی ارزیابی می‌شود. در این مطالعه شرایط از سرویس خارج کردن نوبتی راکتورها، و رسیدن به شرایط عملیاتی بیشترین مقدار سود هم‌زمان با در نظر گرفتن محدودیت‌های عملیاتی سیستم مورد بررسی قرار گرفت و بهینه‌سازی و ارزیابی اقتصادی آن نیز محاسبه گردید. به دلیل فقدان اطلاعات در مورد فرایند احیاء نوبتی و به منظور مقایسه با نتایج حاصل از شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار، ابتدا واحد تبدیل با استفاده از اطلاعات مربوط به یک نقطه کاری پالایشگاه کرمانشاه در حالت احیاء دوره‌ای و با استفاده از نرم‌افزار پتروسیم شبیه‌سازی شده و سپس دقت شبیه‌سازی با استفاده از دوسری از داده‌های فرایندی واحد، در دو روز کاری متفاوت امتحان گردید. قدرمطلق خطای متوسط نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی این فرایند ۳/۷۸۵٪ است که این نتایج بیان‌گر دقت مطلوب نرم‌افزار در انجام شبیه‌سازی است. با کالیبراسیون نرم‌افزار نسبت به شرایط واقعی واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه و استفاده از پارامترهای واکنش منطبق بر واحد، خطای حاصل از شبیه‌سازی واحد تبدیل با نرم‌افزار پتروسیم به کم‌ترین میزان کاهش یافت. در ادامه شبیه‌سازی فرایند تبدیل در حالت احیاء نوبتی انجام گرفت و شرایط عملیاتی بهینه برای سه حالت مختلف، شبیه‌سازی و با انجام تحلیل اقتصادی طرح، سود خالص عملیاتی در دوره احیاء ۲۸۵۵۶۴/۸ دلار تخمین زده شد. با توجه به از سرویس خارج شدن واحد تبدیل و توقف تولید محصول در دوره احیاء کاتالیست‌ها، نشان‌دهنده اقتصادی بودن طرح است.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مطالعات کتابخانه‌ای

۲-۱-۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱-۲-۱	شیمی کاتالیست	۳
۲-۱-۲-۱-۱	واکنش‌های فرایند تبدیل کاتالیستی	۴
۳-۱-۳-۱	انواع فرایندهای تبدیل کاتالیستی	۶
۳-۱-۳-۱-۱	فرایند احیاء دوره‌ای	۸
۳-۱-۳-۱-۲	فرایند احیاء نوبتی	۱۰
۳-۱-۳-۱-۳	فرایند احیاء مداوم	۱۱
۴-۱-۴-۱	متغیرهای عملیاتی سیستم	۱۳
۴-۱-۴-۱-۱	متغیرهای مستقل سیستم	۱۳
۴-۱-۴-۱-۲	متغیرهای وابسته سیستم	۱۴
۵-۱-۵-۱	کاتالیست واحد تبدیل کاتالیستی	۱۵
۵-۱-۵-۱-۱	سموم کاتالیست	۱۶

فصل دوم: مطالعات انجام شده در زمینه مدل‌سازی فرایندهای تبدیل کاتالیستی

۱-۲-۱-۲	مقدمه	۱۹
۲-۲-۲-۲	مراحل انجام مدل‌سازی	۱۹
۲-۲-۲-۲-۱	طبقه‌بندی ترکیبات در توده‌ها	۱۹
۲-۲-۲-۲-۲	مدل سینتیکی فرایند تبدیل کاتالیستی	۳۰
۳-۲-۳-۲	عملیات بهینه‌سازی	۲۸
۳-۲-۳-۲-۱	در نظر گرفتن محدودیت‌ها در تابع هدف	۲۹
۳-۲-۳-۲-۲	روش بهینه‌سازی	۲۹
۴-۲-۴-۲	انواع مطالعات در زمینه مدل‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی	۳۳
۴-۲-۴-۲-۱	مطالعات بر روی سرعت واکنش‌ها	۳۳
۴-۲-۴-۲-۲	مطالعات انجام شده در زمینه مدل‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی و انجام بهینه‌سازی	۳۵

فصل سوم : مواد و روش‌ها

- ۳-۱- شرح پروژه و ابزار مورد نیاز..... ۳۷
- ۳-۲- درباره پتروسیم..... ۳۸
- ۳-۲-۱- قابلیت‌های نرم افزار در زمینه رفع موانع شبیه‌سازی و افزایش سود فرایندها..... ۳۹
- ۳-۲-۲- مدل ترمودینامیکی فرایند..... ۴۲
- ۳-۳- شرح مختصر فرایند واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه..... ۴۳
- ۳-۴- احیاء کاتالیست در فرایند احیاء دوره‌ای..... ۴۶
- ۳-۴-۱- هدف از احیاء کاتالیست..... ۴۷
- ۳-۵- شبیه سازی فرایند تبدیل کاتالیستی در حالت احیاء دوره‌ای..... ۴۸
- ۳-۵-۱- کالیبراسیون..... ۴۸
- ۳-۵-۲- شبیه سازی در محیط پتروسیم..... ۵۲
- ۳-۶- شبیه سازی فرایند در حالت احیاء نوبتی..... ۵۹
- ۳-۷- تحلیل حساسیت..... ۵۹
- ۳-۸- بررسی امکان‌سنجی و تحلیل اقتصادی طرح..... ۶۰
- ۳-۸-۱- مطالعات امکان‌سنجی..... ۶۰
- ۳-۸-۲- بررسی سودآوری طرح..... ۶۱

فصل چهارم : بحث و نتیجه‌گیری

- ۴-۱- شبیه سازی فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه در حالت احیاء دوره‌ای..... ۶۴
- ۴-۱-۱- مقدمه..... ۶۴
- ۴-۱-۲- تحلیل نتایج حاصل از شبیه‌سازی..... ۶۸
- ۴-۱-۳- انجام بهینه‌سازی..... ۷۷
- ۴-۲- شبیه‌سازی فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه در حالت احیاء نوبتی..... ۸۳
- ۴-۲-۱- شرح کار..... ۸۳
- ۴-۲-۲- بررسی اثر عوامل مختلف بر کیفیت محصول خروجی..... ۸۵
- ۴-۲-۳- محاسبات بهینه‌سازی..... ۹۰
- ۴-۳- تحلیل اقتصادی طرح..... ۹۲

۹۲.....۴-۳-۱- بررسی طرح از لحاظ فنی

۹۲.....۴-۳-۲- انجام محاسبات اقتصادی

فصل پنجم : نتیجه گیری

۹۷.....۵-۱- نتیجه گیری

۹۹.....۵-۲- پیشنهادات

۱۰۰.....منابع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴	شکل (۱-۱) - واکنش دی‌هیدروژناسیون حلقه سیکلو پنتان و سیکلو هگزان
۵	شکل (۲-۱) - واکنش ایزومریزاسیون حلقه ۵ و ۶ کربنی نفتنی
۵	شکل (۳-۱) - واکنش ایزومریزاسیون پارافین‌ها
۵	شکل (۴-۱) - واکنش دی‌هیدروسیکل شدن هپتان
۶	شکل (۵-۱) - واکنش دی‌آلکیلاسیون حلقه آروماتیکی
۶	شکل (۶-۱) - واکنش هیدروکراکینگ پارافین‌ها
۷	شکل (۷-۱) - شبکه کلی واکنش‌های ریفرمینگ [۶]
۷	شکل (۸-۱) - پروفیل غلظت ترکیبات در طول بستر راکتورها [۶]
۸	شکل (۹-۱) - تغییرات عدد اکتان با نوع هیدروکربن [۶]
۹	شکل (۱۰-۱) - شمائی از فرایند احیاء دوره‌ای [۲]
۹	شکل (۱۱-۱) - نحوه جریان در یک راکتور تبدیل کاتالیستی بستر ثابت [۷]
۱۱	شکل (۱۲-۱) - شمائی از فرایند احیاء نوبتی [۹]
۱۲	شکل (۱۳-۱) - شمائی از فرایند احیاء مداوم [۲]
۱۲	شکل (۱۴-۱) - انجام مقایسه بین فرایند احیاء مداوم و احیاء دوره‌ای [۳]
۲۱	شکل (۱-۲) - شبکه واکنش‌های فرایند ریفرمینگ [۱۴]
۳۱	شکل (۲-۲) - تغییرات دمای ورودی به راکتورها در طول زمان به منظور دستیابی به عدد اکتان مورد نظر [۲۰]
۳۱	شکل (۳-۲) - نمودار تغییرات مقدار کک بر سطح کاتالیست در طول زمان [۲۰]
۳۲	شکل (۴-۲) - تغییرات مقادیر بهینه عدد اکتان و شدت جریان حجمی ریفرمیت در طول زمان [۲۰]
۳۲	شکل (۵-۲) - نمودار تغییرات مقدار کک بر سطح کاتالیست در طول زمان [۲۰]
۴۶	شکل (۱-۳) - شمائی ساده از فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه [۳۶]
۴۹	شکل (۲-۳) - صفحه دیزاین
۵۰	شکل (۳-۳) - صفحه رف - بال
۵۱	شکل (۴-۳) - محیط کالیبراسیون
۵۲	شکل (۵-۳) - نتایج حاصل از کالیبراسیون
۵۳	شکل (۶-۳) - صفحه کانکشن

شکل (۳-۷) - صفحه پارامترها.....	۵۴
شکل (۳-۸) - صفحه عمومی.....	۵۵
شکل (۳-۹) - صفحه کمپرسورها.....	۵۶
شکل (۳-۱۰) - صفحه جداکنندهها.....	۵۷
شکل (۳-۱۱) - صفحه داده‌های راکتور.....	۵۸
شکل (۳-۱۲) - صفحه نتایج.....	۵۸
شکل (۴-۱) - تصویر شبیه‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه کرمانشاه.....	۷۱
شکل (۴-۲) - پروفیل دمائی در طول راکتورها.....	۷۲
شکل (۴-۳) - پروفیل غلظت آروماتیک‌ها در طول راکتور.....	۷۳
شکل (۴-۴) - پروفیل غلظت نفتن‌ها در طول راکتورها.....	۷۳
شکل (۴-۵) - پروفیل غلظت پارافین‌ها در طول راکتورها.....	۷۴
شکل (۴-۶) - تغییرات غلظت ترکیبات آروماتیکی در طول راکتور.....	۷۵
شکل (۴-۷) - تغییرات عدد اکتان در طول راکتور.....	۷۵
شکل (۴-۸) - درصد کک بر سطح کاتالیست در طول زمان.....	۷۶
شکل (۴-۹) - مقادیر بهینه نسبت $\frac{H}{HC}$ در دماهای مختلف ورودی به بستر راکتورها.....	۸۱
شکل (۴-۱۰) - تغییرات بازده ریفرمیت محصول با تغییر دمای ورودی به راکتورها در نسبت $\frac{H}{HC}$ بهینه.....	۸۲
شکل (۴-۱۱) - تغییرات سود عملیاتی با تغییر دمای ورودی به راکتورها در شرایط فرایندی بهینه.....	۸۲
شکل (۴-۱۲) - نمودار تغییرات عدد اکتان محصول ریفرمیت با تغییر دمای ورودی به راکتورها در حالت اول.....	۸۵
شکل (۴-۱۳) - نمودار تغییرات عدد اکتان محصول ریفرمیت با تغییر دمای ورودی به راکتورها در حالت دوم.....	۸۶
شکل (۴-۱۴) - نمودار تغییرات عدد اکتان محصول ریفرمیت با تغییر دمای ورودی به راکتورها در حالت سوم.....	۸۷
شکل (۴-۱۵) - تغییرات عدد اکتان با تغییر شدت جریان خوراک ورودی در دمای ثابت ورودی به راکتورها.....	۸۸
شکل (۴-۱۶) - تغییرات عدد اکتان و درصد حجمی محصول ریفرمیت با تغییر شدت جریان ورودی به راکتورها در حالت اول.....	۸۸

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) - مشخصات انواع فرایندهای تبدیل کاتالیستی و شرایط عملیاتی آن‌ها [۸].....	۱۳
جدول (۲-۱) - مواد مسموم‌کننده کاتالیزور تبدیل کاتالیستی و حدود مجاز آن‌ها [۴۰].....	۱۷
جدول (۱-۲) - معادلات سینتیک با در نظر گرفتن اثر متقابل ترکیبات بر کاتالیست [۱۶].....	۲۲
جدول (۱-۴) - مشخصات راکتورهای واحد تبدیل کاتالیستی.....	۶۴
جدول (۲-۴) - ترکیب درصد خوراک و محصول خروجی نمونه اول.....	۶۵
جدول (۳-۴) - شرایط عملیاتی راکتورها.....	۶۶
جدول (۴-۴) - آنالیز تقطیر ASTM D86 دو نمونه مورد بررسی.....	۶۷
جدول (۵-۴) - مشخصات خوراک ورودی به سیستم دو نمونه مورد بررسی.....	۶۷
جدول (۶-۴) - ترکیب درصد حجمی جریان گاز هیدروژن برگشتی از جداکننده.....	۶۸
جدول (۷-۴) - شرایط عملیاتی پایدارکننده.....	۶۹
جدول (۸-۴) - نتایج حاصل از شبیه‌سازی نمونه اول.....	۷۰
جدول (۹-۴) - نتایج حاصل از شبیه‌سازی نمونه دوم.....	۷۸
جدول (۱۰-۴) - ارزش خوراک، محصولات، سوخت و توان مصرفی [۴۰].....	۷۹
جدول (۱۱-۴) - توزیع تابع هدف محصولات، خوراک و یوتیلیتی‌ها.....	۸۰
جدول (۱۲-۴) - تغییر متغیرهای عملیاتی در مقدار بهینه نسبت $\frac{H}{HC}$	۸۱
جدول (۱۳-۴) - اطلاعات عملیاتی مورد نیاز برای شبیه‌سازی سیستم در حالت احیاء نوبتی.....	۸۴
جدول (۱۴-۴) - تغییرات عدد اکتان و بازده حجمی محصول ریفرمیت با تغییر در شدت جریان خوراک ورودی به راکتورها در حالت دوم.....	۸۹
جدول (۱۵-۴) - تغییرات عدد اکتان و بازده حجمی محصول ریفرمیت با تغییر در شدت جریان خوراک ورودی به راکتورها در حالت سوم.....	۹۰
جدول (۱۶-۴) - شرایط عملیاتی بهینه در سه حالت شبیه‌سازی.....	۹۱
جدول (۱۷-۴) - هزینه‌های اولیه طرح.....	۹۳
جدول (۱۸-۴) - مقادیر متغیرهای مورد استفاده در تحلیل اقتصادی طرح در شرایط بهینه.....	۹۴
جدول (۱۹-۴) - سود عملیات طی دوره احیاء.....	۹۵

فصل اول

مطالعات کتابخانه‌ای

۱-۱- مقدمه

تبدیل کاتالیستی نفتا یکی از فرایندهای کلیدی در پالایشگاه‌ها است. نفتا، برشی از نفت خام است که نقطه جوش آن در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس قرار دارد و ۲۰-۱۵ درصد جرمی نفت را تشکیل می‌دهد. این مقادیر با توجه به شرایط هر پالایشگاه می‌تواند اندکی تغییر کند [۱]. نفتا و ریفرمیت مخلوط‌های پیچیده‌ای از پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها و به‌ندرت الفین‌ها با تعداد اتم‌های کربن ۱۲-۵ هستند. تبدیل برش‌های سبک که نقطه جوش آن‌ها کمتر از ۸۰ درجه سلسیوس است به علت تمایلشان به تجزیه و ایجاد بوتان و گازهای سبک‌تر به صرفه نیست همچنین هیدروکربن‌هایی که بالاتر از ۲۱۰ درجه سلسیوس می‌جوشند به علت شکسته شدن پی‌درپی و تولید زیاد کربن، برای فرایند تبدیل مناسب نیستند [۴۱].

خوراک واحد تبدیل نفتا دو نوع است:

۱. خوراک‌های نفتنی

مجموع نفتن و آروماتیک این خوراک‌ها بالاست.

۲. خوراک پارافینی

خوراک نفتنی می‌تواند در شرایط ملایم‌تری فرآورده‌های با عدد اکتان بالا تولید کند [۴۱].

واکنش‌های تبدیل کاتالیستی در جهت تولید آروماتیک‌ها و هیدروژن پیش رفته و با ایجاد مولکول‌های شاخه‌ای و حلقوی عدد اکتان بنزین بالا برده می‌شود [۲].

از سال ۱۹۳۰ با کاربرد کاتالیزورهای جامد در صنعت نفت، کوشش‌هایی در جهت راه‌اندازی واحدهای تبدیل کاتالیستی انجام شد ولی بهره‌برداری عملی و صنعتی از فرایند تبدیل کاتالیستی در سال ۱۹۴۹ به وسیله شرکت یو. ا. پی^۱ تحت عنوان پلاتفرمینگ^۲ صورت گرفت. پس از آن با گسترش صنایع اتومبیل‌سازی و استفاده از موتورهای بنزینی با نسبت تراکم بالا، تقاضا برای سوخت‌های با عدد اکتان بالاتر افزایش یافت و به این ترتیب روز به روز بر اهمیت فرایند تبدیل کاتالیستی افزوده شد. در کنار تولید بنزین با عدد اکتان بالا، محصولات جانبی با ارزشی نظیر هیدروژن و گازهای سبک حاصل از واکنش‌های هیدروکراکینگ نیز تولید می‌شود که در سایر واحدهای پالایشگاهی استفاده می‌شوند [۴۱].

1 UOP

2 Platforming

تشکیل کک بر سطح کاتالیست به عنوان یک محصول جانبی، موجب افت فعالیت کاتالیست شده و کیفیت محصول تولیدی را پائین می‌آورد. با تغییر در شرایط عملیاتی نظیر دما می‌توان تاحدی این افت فعالیت را جبران کرد اما افزایش دما، سرعت تشکیل کک را تشدید می‌کند و در نهایت پس از رسیدن به حد بالایی دما که توسط سازنده کاتالیست تعیین می‌گردد، کاتالیست باید احیاء و یا تعویض گردد. بدین منظور و براساس نوع فرایند احیاء و شرایط عملیاتی سه نوع فرایند تبدیل کاتالیستی به وجود آمده است. اولین واحد تبدیل کاتالیستی ساخته شده از نوع احیاء دوره‌ای^۱ بود که پس از گذشت مدت زمانی از فعالیت واحد، این راکتورها باید از سرویس خارج گردند و کاتالیست، احیاء گردد. این فرایندها در فشارهای عملیاتی بالا کار می‌کنند که نیاز به آلیاژهای خاص در ساختمان راکتور را به همراه دارد. به منظور جلوگیری از توقف واحد، فرایندهای احیاء نوبتی^۲ ابداع شدند که امکان کار در فشارهای پائین تر را فراهم کرده و بدون نیاز به از سرویس خارج کرن واحد، احیاء کاتالیست‌ها صورت می‌گیرد. اما با پیشرفت‌های انجام شده سرانجام واحدهای تبدیل کاتالیستی از نوع احیاء مداوم^۳ ساخته شدند که علاوه بر کار در فشارهای پائین، فعالیت کاتالیست به علت احیاء مداوم آن در طول زمان ثابت می‌ماند [۳].

فرایندهای تبدیل کاتالیستی به علت اهمیت زیاد آن‌ها و پیچیدگی این سیستم‌ها همواره مورد توجه محققان و صنعتگران بوده است. و مطالعات زیادی در زمینه طبقه‌بندی ترکیبات و واکنش‌های این فرایند و همچنین انجام مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند به منظور دست یافتن به بیشترین سود عملیاتی انجام شده است [۴].

۱-۲- شیمی کاتالیست

هدف از فرایند تبدیل کاتالیستی تولید ترکیبات آروماتیکی از پارافین‌ها و نفتن‌هاست که به عنوان سوخت با عدد اکتان بالا در موتور اتومبیل‌ها و یا به عنوان خوراک واحدهای پتروشیمی استفاده می‌شود. برای تبدیل خوراک واحد تبدیل کاتالیستی به ترکیبات با عدد اکتان بالاتر از کاتالیست حاوی پلاتین استفاده می‌شود. در طول دهه‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی بر روی فرایند ساخت کاتالیست واحد تبدیل به منظور پائین آوردن فشار عملیاتی انجام شده است. کاتالیست‌های مورد استفاده در گذشته شامل تنها یک فلز بر روی پایه کاتالیست بودند اما در حال حاضر از کاتالیست‌های با دو و سه عامل فلزی به منظور کاهش فشار عملیاتی و افزایش فعالیت کاتالیست استفاده می‌شود. بدین منظور از فلزاتی نظیر رنیوم، قلع و ایریدیوم نیز به

1 Semi Regenerative

2 Cyclic Regenerative

3 Continuous catalytic regenerative

عنوان فلز بهبود دهنده استفاده می‌شود. رایج‌ترین ترکیب این فلزات برای فرایندهای احیاء دوره‌ای ترکیب پلاتین و رنیوم و برای فرایند بستر سیال ترکیبی از پلاتین و قلع است [۲].

برخی از واکنش‌های واحد تبدیل کاتالیستی به واسطه خاصیت اسیدی کاتالیست و برخی دیگر بر روی قسمت فلزی آن انجام می‌گیرد. بنابراین وجود تعادل بین قسمت‌های اسیدی و فلزی دارای اهمیت می‌باشد. این تعادل با کنترل تزریق آب و ماده حاوی کلر در طول عملیات واحد و احیاء دقیق کاتالیست برقرار می‌شود. کلر حدود ۱ درصد وزن کاتالیست را تشکیل می‌دهد.

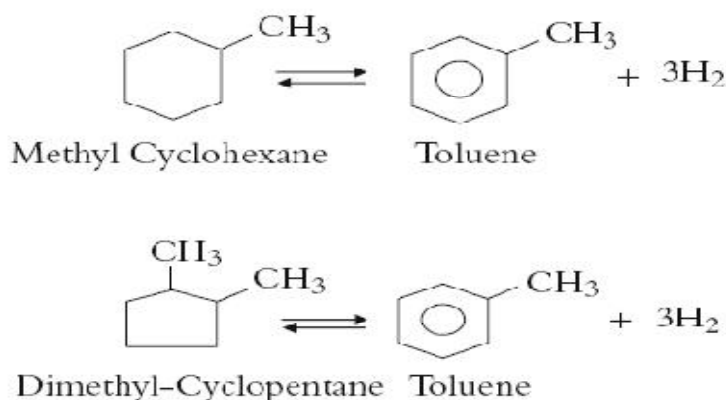
خاصیت اسیدی کاتالیست عمدتاً بعنوان شکل دهنده یون کربونیوم با بیرون کشیدن یون هیدروژن و یا اضافه کردن پروتون به پیوندهای دوگانه عمل می‌کند. یون‌های کربونیوم به عنوان یک محصول میانی در واکنش‌های ایزومریزاسیون و هیدروکراکینگ عمل می‌کنند. خاصیت فلزی کاتالیست بیرون کشیدن مولکول‌های هیدروژن از هیدروکربن‌های پارافینی و تبدیل آن‌ها به ترکیبات نفتنی، شکافتن مولکول‌های هیدروژن و اضافه نمودن اتم‌های هیدروژن به هیدروکربن‌های اشباع‌نشده است [۵].

۱-۲-۱- واکنش‌های فرایند تبدیل کاتالیستی

مهم‌ترین واکنش‌هایی که در فرایند تبدیل کاتالیستی انجام می‌شوند به شرح زیر است:

۱) دی‌هیدروژناسیون^۱ نفتن‌ها

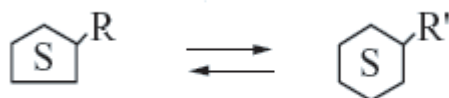
این واکنش مهم‌ترین واکنش فرایند ریفرمینگ است که به شدت گرماگیر بوده و توسط قسمت فلزی کاتالیست انجام می‌شود. افزایش دما و کاهش فشار باعث تسریع انجام این واکنش می‌شود [۲].



شکل (۱-۱) - واکنش دی‌هیدروژناسیون حلقه سیکلو پنتان و سیکلو هگزان

(۲) ایزومریزاسیون^۱ نفتن‌ها

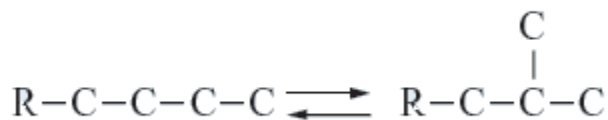
سیکلو پنتان ابتدا باید به سیکلوهگزان تبدیل شده و سپس به آروماتیک تبدیل گردد. این واکنش بستگی به احتمال باز شدن حلقه و تشکیل مجدد آن دارد بنابراین به شدت به شرایط واکنش بستگی دارد. این واکنش، یک واکنش گرمازا است [۲].



شکل (۲-۱) - واکنش ایزومریزاسیون حلقه ۵ و ۶ کربنی نفتنی

(۳) ایزومریزاسیون پارافین‌ها

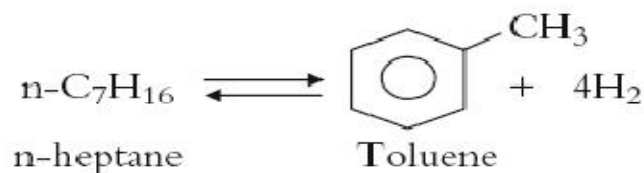
این واکنش نیز در جهت افزایش عدد اکتان محصول است و بر روی قسمت اسیدی کاتالیست انجام میشود [۲].



شکل (۳-۱) - واکنش ایزومریزاسیون پارافین‌ها

(۴) دی‌هیدروسیکل^۲ شدن پارافین‌ها

این واکنش مشکل‌ترین واکنش فرایند تبدیل کاتالیستی است و با افزایش وزن مولکولی پارافین انجام این واکنش آسان‌تر می‌شود. افزایش دما و کاهش فشار باعث تسریع این واکنش شده و در انجام آن هر دو قسمت اسیدی و فلزی درگیرند [۲].



شکل (۴-۱) - واکنش دی‌هیدروسیکل شدن هپتان

1 Isomerisation
2 Dehydrocyclization

۵) دی‌آلکیلاسیون^۱ آروماتیک‌ها

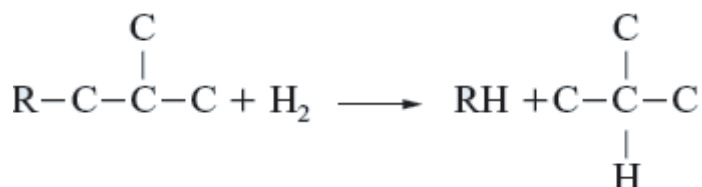
این واکنش بر روی قسمت فلزی کاتالیست و در شرایط سخت عملیاتی (دما و فشار بالا) و یا زمانی که کاتالیست به تازگی تعویض و یا احیاء شده باشد انجام می‌شود [۲].



شکل (۵-۱) - واکنش دی‌آلکیلاسیون حلقه آروماتیکی

۶) هیدروکراکینگ^۲

به علت وجود قسمت اسیدی کاتالیست احتمال انجام واکنش‌های هیدروکراکینگ بسیار بالاست و با افزایش دما و فشار، سرعت آن افزایش می‌یابد. این واکنش با مصرف هیدروژن همراه است و بازده تولید محصول ریفرمیت را کاهش می‌دهد [۲].



شکل (۶-۱) - واکنش هیدروکراکینگ پارافین‌ها

شبه کلی واکنش‌های فرایند ریفرمینگ در شکل (۷-۱) نشان داده شده است. پروفیل غلظت ترکیبات اصلی واکنش‌ها در طول سه بستر کاتالیستی نیز در شکل (۸-۱) نشان داده شده است. و تغییرات عدد اکتان با نوع هیدروکربن در شکل (۹-۱) آمده است.

۱-۳- انواع فرایندهای تبدیل کاتالیستی

فرایندهای تبدیل کاتالیستی بر اساس دوره در سرویس بودن و نحوه احیاء به سه گروه تقسیم می‌شوند:

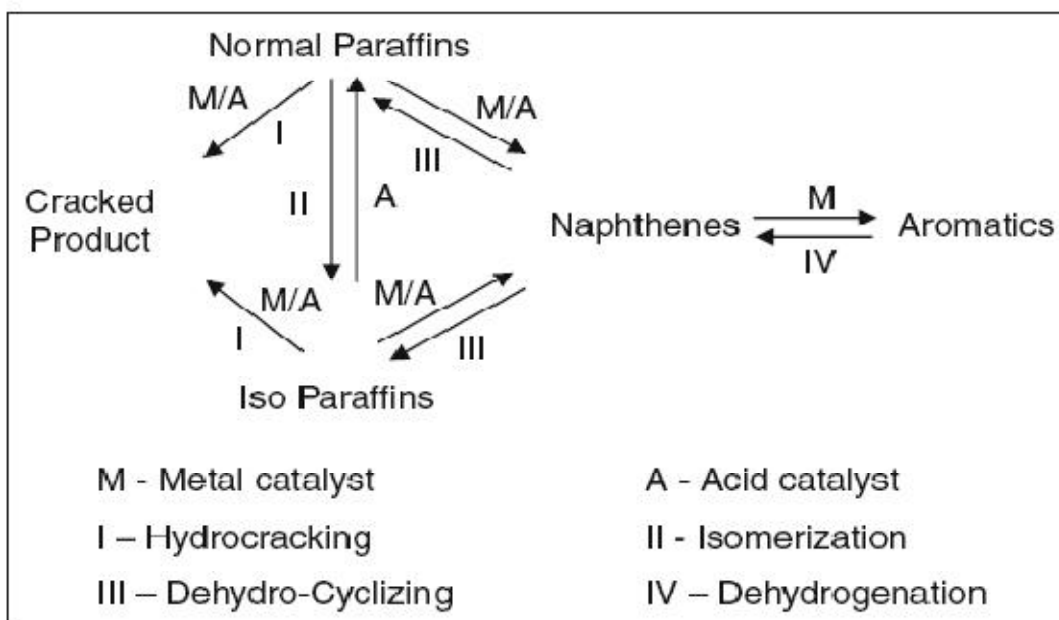
۱. فرایند احیاء دوره‌ای

۲. فرایند احیاء نوبتی

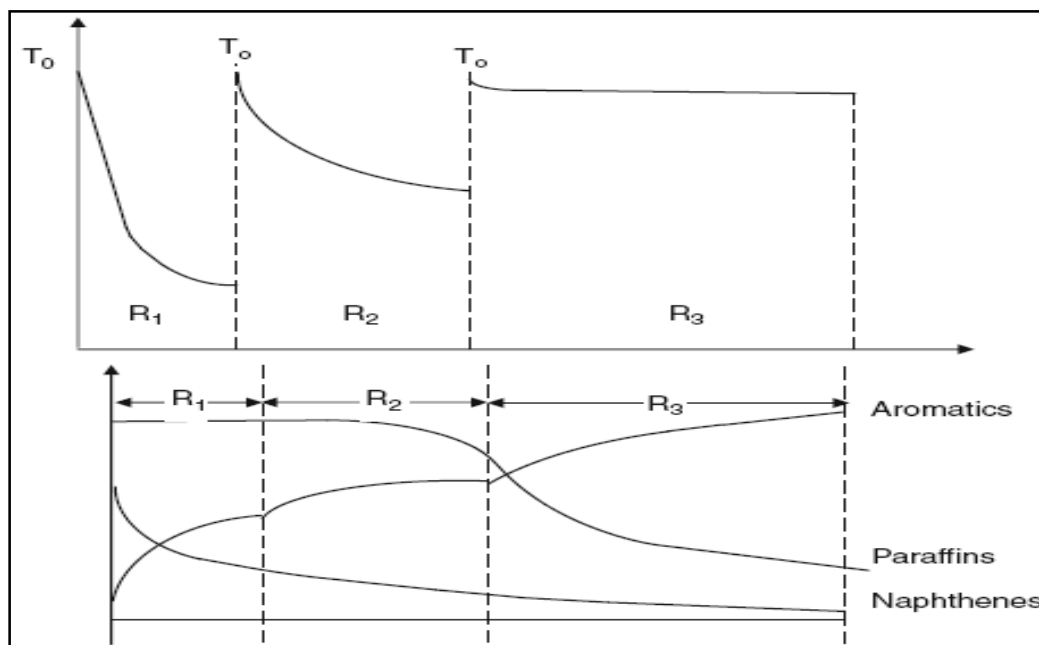
¹ Dealkylation

² Hydrocracking

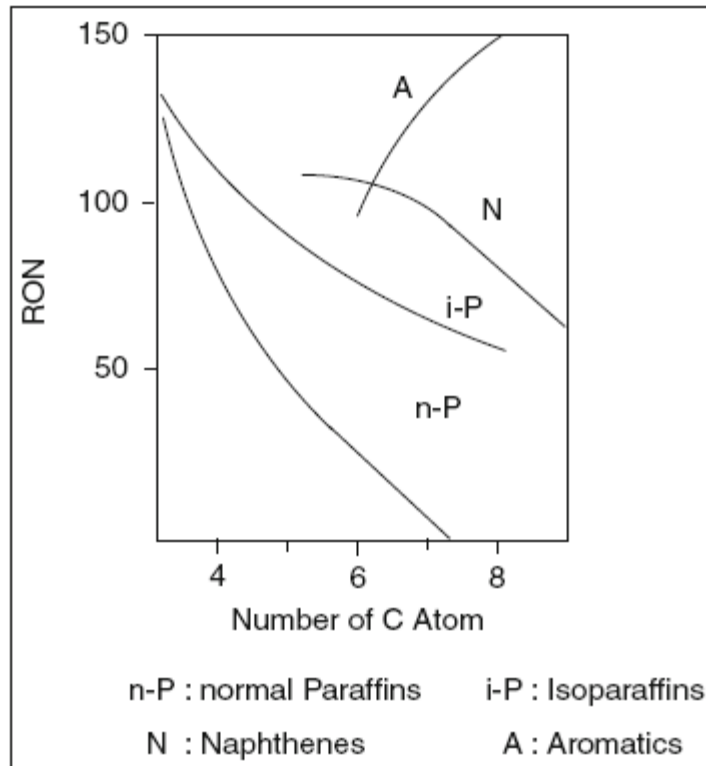
۳. فرایند احیاء مداوم



شکل (۷-۱) - شبکه کلی واکنش‌های ریفرمینگ [۶]



شکل (۸-۱) - پروفیل غلظت ترکیبات در طول بستر راکتورها [۶]



شکل (۱-۹) - تغییرات عدد اکتان با نوع هیدروکربن [۶]

۱-۳-۱- فرایند احیاء دوره‌ای

این فرایند در سال ۱۹۴۹ توسط شرکت یو اُ پی معرفی گردید و شامل ۳ یا ۴ راکتور بستر ثابت است که تحت فشار نسبتاً بالا کار می‌کنند. در این فرایند نفتای عاری از ترکیبات مسموم کننده با جریان هیدروژن ترکیب شده و پس از گرم شدن در یک مبدل گرمایی و رسیدن به دمای انجام واکنش، وارد اولین بستر کاتالیستی می‌شود [۲].

فعالیت کاتالیست‌ها در طول زمان و با نشست کک بر سطح آن کاهش می‌یابد. به منظور جبران افت فعالیت کاتالیست‌ها و ثابت نگه داشتن عدد اکتان محصول، دمای ورودی به راکتورها در طول زمان افزایش داده می‌شود که محدودیت‌هایی برای افزایش دمای کاتالیست‌ها وجود دارد. پس از رسیدن به حد بالای دما و دست نیافتن به محصول مطلوب، واحد را از سرویس خارج کرده و پس از انجام عملیات احیاء، راکتورها مجدداً در سرویس قرار می‌گیرند. معمولاً دوره کارکرد این نوع فرایند ۶ تا ۲۴ ماه است. عدد اکتان محصول خروجی این فرایند در محدوده ۸۵-۱۰۰ تغییر می‌کند و دوره کاری یک واحد تبدیل کاتالیستی در این حالت به کیفیت مورد نظر بنزین، مقدار محصول تولیدی مورد نیاز و دست‌یابی به دوره عملیاتی مشخص بستگی دارد. شمائی ساده از این فرایند در شکل (۱-۱۰) نشان داده شده است [۲].