

کاربرد نانوکاتالیستها در تصفیه هیدروژنی فرایندهای پالایش نفت

چکیده

در فناوری‌نانو خواص فیزیکی مواد نانوابعاد در حوزه‌ای بین اثرات کوانتومی و خواص توده قرار می‌گیرد. علوم و فنون نانو محصول مطالعات دانشمندان در رشته‌های مختلف بوده است، که با راه‌حل‌ها و روش‌های گوناگون و خلاقانه به صورت مجموعه‌ای از فنون علمی کارآمد درآمده است.

در این نوشتار، ضمن بررسی فرایند تصفیه هیدروژنی، انواع کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند و تاثیر فناوری‌نانو بر آنها بررسی گردیده است.

مقدمه

پالایش نفت با تقطیر جزء به جزء نفت‌خام به گروه‌های هیدروکربنی شروع شده و خواص محصولات، مستقیماً متناسب با نحوه انجام فرآیند تبدیل نفت می‌باشد. فرآیندها و عملیات پالایش نفت به پنج بخش اصلی تقسیم می‌شود:

(الف) تفکیک (تقطیر)

(ب) فرآیندهای تبدیلی که اندازه و ساختار مولکولی هیدروکربن‌ها را تغییر می‌دهند این فرآیندها شامل:

(1) تجزیه (تقسیم)

(2) همسان‌سازی (ترکیب)

(3) جایگزینی (نوآرایی) می‌باشند.

(ج) فرآیندهای عمل‌آوری

(د) فرآیندهای تنظیم و اختلاط

فرایند تجزیه که از زیرشاخه‌های فرایندهای تبدیلی محسوب می‌شود، شامل هیدروکراکینگ، شکست کاتالیستی و شکست گرمایی می‌شود.

تصفیه هیدروژنی/ هیدروتزیتینگ کاتالیستی

هیدروتزیتینگ کاتالیستی یک فرآیند هیدروژناسیون است که برای خارج کردن حدود 90 درصد مواد آلوده کننده نیتروژنی، سولفوری، اکسیژن‌دار و فلزات از برش‌های نفتی مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مواد آلاینده در صورتی که از سیالات نفتی جدا نشوند، مادامی که از درون لوله‌های واحدهای پالایش می‌گذرند، می‌توانند اثرات مخربی روی تجهیزات، کاتالیستها و کیفیت محصولات نهایی داشته باشند.

هیدروتزیتینگ معمولاً پیش از فرایندهای بازآرایی کاتالیستی (Catalytic Reforming) انجام می‌شود به نحوی که کاتالیستها با مواد اولیه تصفیه نشده، تماس پیدا نکنند.

هیدروتزیتینگ را همچنین می‌توان پیش از شکست کاتالیستی انجام داد تا میزان گوگرد کاسته شود و بازده محصولات بیشتر شود و برش‌های نفتی میان‌تقطیری (Middle – distillate) بهبود یابند و به کروزون، سوخت دیزل و نفت‌ها تبدیل شوند. به علاوه، هیدروتزیتینگ اولفین‌ها و آروماتیک‌ها را به انواع اشباع شده تبدیل می‌کند.

فرآیندهای گوگردزدایی با هیدروژناسیون کاتالیستی

هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی برای خارج کردن سولفور، هیدرودی سولفوریزاسیون (گوگردزدایی با هیدروژناسیون) خوانده می‌شود. در یک واحد گوگردزدایی با هیدروژناسیون کاتالیستی ابتدا هوا از ناخالصی‌های اولیه خارج می‌شود و با هیدروژن مخلوط می‌شود و آنگاه در یک کوره با دمای 600 تا 800 درجه فارنهایت پیش‌گرم می‌شود. در راکتور، ترکیبات سولفور و نیتروژن‌دار در مواد اولیه تبدیل به H_2S و NH_3 می‌شود. محصولات واکنش از راکتور خارج شده و پس از سرد شدن تا دمای پایین به یک جداساز گاز و مایع داخل می‌شوند. گاز غنی از هیدروژن از جداساز فشار بالا برای مخلوط شدن با مواد اولیه بازگردانده می‌شود و جریان گاز فشار پایین که غنی از H_2S است به واحد تصفیه گاز فرستاده می‌شود تا H_2S خارج شود. سپس گاز تمیز برای سوخت کوره های پالایشگاه مفید است. جریان مایع محصول هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی است که معمولاً به ستون استریپینگ برای جدایش H_2S و سایر محصولات نامطلوب فرستاده می‌شود.

در مواردی که بخار برای استریپینگ استفاده می‌شود، محصول به یک خشک کن خلاء فرستاده می‌شود تا آب از آن خارج شود.

محصولات هیدرودی سولفوریزاسیون شده یا مخلوط می‌شوند یا به عنوان مواد اولیه بازآرایی کاتالیستی استفاده می‌شود.

سایر فرآیندهای هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی

فرآیندهای هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی بسته به مواد اولیه حاضر و کاتالیست‌های به کاررفته متفاوت

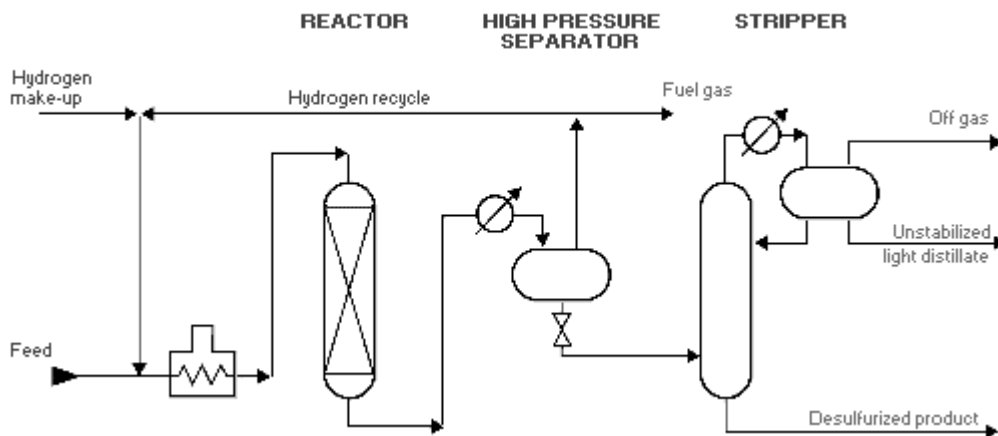
هستند. از هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی می‌توان برای ارتقای مشخصات سوختن مواد تقطیر شده مانند کروزن استفاده کرد. هیدروتریتمنت/ تصفیه هیدروژنی برش کروزن می‌تواند آروماتیک‌ها را به نفتن‌ها تبدیل کند که ترکیبات تمیزتری هستند.

هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی روغن‌های روان‌ساز، از تصفیه کاتالیستی نفت با هیدروژن جهت ارتقای کیفیت محصولات استفاده می‌کند. اهداف هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی معمولی روغن‌ها، شامل اشباع اولفین‌ها و بهبود در رنگ، بو و طیف اسیدی روغن است.

هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی معمولی روغن‌ها می‌توانند پس از فرآیند انحلال انجام شود. دماهایی که در آن این فرایند هیدروتریتینگ انجام می‌شود معمولاً زیر 600 درجه فارنهایت و فشار معمولاً پایین‌تر از 800 Psi می‌باشد. هیدروتریتینگ روغن در دماهایی در بازه 600 تا 750 درجه فارنهایت و فشار هیدروژن پایین‌تر از 3000 Psi انجام می‌شود و قابلیت اشباع‌سازی حلقه‌های آروماتیکی به همراه خارج‌سازی سولفور و نیتروژن وجود دارد تا اینکه خواص ویژه‌ای که در شرایط معمولی بدست نیامده است حاصل شود.

هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی همچنین ممکن است برای پیشبرد کیفیت بنزین پرولیز که یک محصول جانبی از فرایند ساخت اتیلن است، استفاده شود. معمولاً، خروجی بنزین پرولیز یکی از ترکیبات بنزین موتور است (بواسطه عدد اکتان بالا). به هر جهت مقادیر کمی را می‌توان بدون تصفیه با بنزین موتور مخلوط نمود (بواسطه بو، رنگ و امکان تشکیل صمغ این مواد).

کیفیت این محصول بواسطه اینکه حاوی مواد دی‌الفینی زیادی است و می‌تواند به نحو راضی‌کننده‌ای با هیدروتیریتینگ/ تصفیه هیدروژنی بهبود یابد. چرا که تبدیل دی‌الفین‌ها به مونوالفین‌ها یک محصول قابل قبولی برای مخلوط شدن با سوخت موتور به وجود می‌آورد.

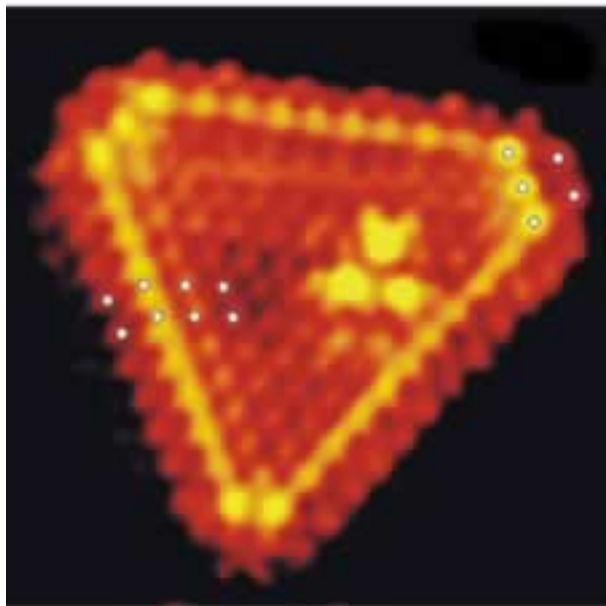


شکل 1) نمایه‌ای از گوگردزدایی با هیدروژناسیون

کاربردهای فناوری نانو در کراکینگ کاتالیستی

1) بیشتر از ترکیبات سولفیدی و اکسیدی مولیبدن-کبالت (Mo-Co) و مولیبدن-نیکل (Mo-Ni) برای حذف گوگرد استفاده می‌شود. بررسی دقیق این کاتالیست‌ها و موارد مشابه می‌تواند در چگونگی عملکرد آن به منظور ساخت نانوکاتالیست‌های مربوطه کمک کند. در این رابطه می‌توان به پالایشگاه‌های ژاپنی و اروپایی اشاره کرد که در حال سرمایه‌گذاری عظیم در توسعه نانوکاتالیست‌های جداکننده سولفور برپایه یکی از نتایج کشف محققین در دانشگاه آرهاس در دانمارک هستند که از نانوخوشه‌های کوچک دی‌سولفیدمولیبدن (MoS_2) با نانوذرات کبالت و

نیکل به عنوان کاتالیست موثری برای هیدرودی-سولفوریزاسیون (HDS) نفت استفاده نموده اند.



شکل 2) تصویر STM از تک‌لایه نانوخوشه‌های Co-Mo-S

2) برای نیتروژن زدایی با هیدروژناسیون از نانوکاتالیست‌های اکسیدهای تنگستن-نیکل (W-Ni) استفاده شود.

3) فعالیت کاتالیستی تیتانیا (TiO_2) بیشتر از کاتالیت آلومیناست اما پایه TiO_2 کاتالیست فلزی برای استفاده اقتصادی در هیدرودی‌سولفوراسیون یا فرایندهای هیدروتريتینگ مناسب نیست زیرا TiO_2 مورد نظر سطح ویژه کوچکی دارد. شاید بتوان با رفع مشکل فوق از اکسیدتیتانیوم در گوگردزدایی استفاده کرد. آقای چوی و همکاران¹ روی کاتالیست CoMo بر روی پایه Al_2O_3 به روش اسپری پیرولیزی

¹ Ki - Hyouk Choi

تحقیق بعمل آوردند که طی این عملیات کره هایی با قطر $0/5 - 1/2$ میکرومتر تشکیل یافته از ذرات ابتدایی در ابعاد $10-20 \text{ nm}$ می باشد، به وجود می آید. نشان داده شد که این مواد می تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست های تجاری فرآیند سولفورزدایی به کمک هیدروژن (HDS) باشد. واکنش های خفیفتر مابین CoMo و H_2O_2 بوسیله TPR^2 ، روش طیفسنجی Roman برای فعال کردن نقاط بیشتری در کاتالیست استفاده شده است. فعال کردن سایت های کاتالیست برای جبران کردن سطح ویژه کم آنهاست. [1]

کوچوبی و همکاران³ ساختار و فعالیت کاتالیست های $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در واکنش گوگردزدایی هیدروژنی تیوفن با کاتالیست های $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ که با روش پوسته سازی⁴ آماده سازی می شوند را بررسی کرده اند. در طی این عمل آوری ساختار MoS_2 شدیداً واپیچیده می شود. [2]

فعالیت کاتالیستی این کاتالیست ها و کاتالیست های تجاری برای گوگردزدایی تیوفن با هم مقایسه شده اند. ثابت شد که ابعاد پوسته سازی⁵ دی اکسید مولیبدن MoS_2 در کاتالیست هایی که با روش پوسته سازی⁶ ساخته می شوند A° 200 است در حالی که در کاتالیست های مرسوم A° 20 می باشد. این ثابت می کند که هر چند تعداد اتم های مولیبدن که در لبه صفحه قرار دارند در هر گرم از MoS_2 آماده

² - Temperature – Programmed Reduction

³ D. I. Kochubei, V. A

⁴ exfoliation

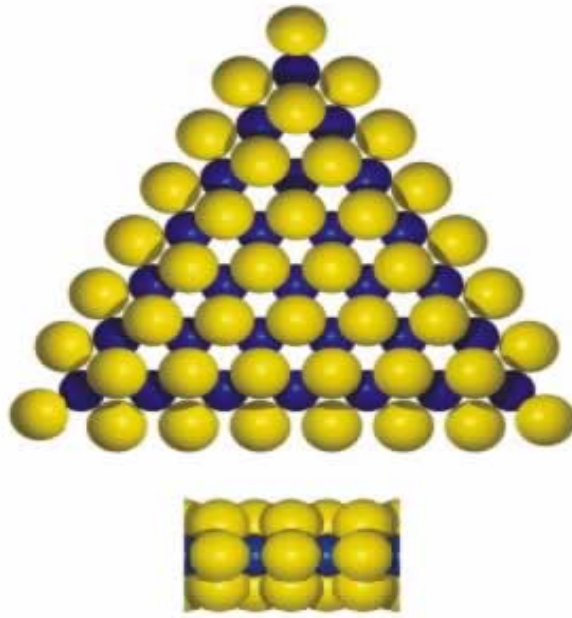
⁵ Stacking dimension

⁶ exfoliation

شده با پوسته‌سازی 10 برابر کوچکتر از کاتالیست‌های استاندارد است، فعالیت این کاتالیست‌ها به فعالیت کاتالیست‌های استاندارد نزدیک است.

با رعایت این ملاحظه، به‌نظر می‌رسد که گوگردزدایی هیدروژن تیوفن با صفحه بازال⁷ MoS_2 که دارای ساختار بدون نقص در محیط واپیچیده مولیبدن می‌باشد انجام گیرد.

[2]



شکل 3) خوشه مثلثی MoS_2

در مطالعه‌ای دیگر روی کانون‌های فعال کاتالیست‌های سولفید کبالت - مولیبدن توسط کوگان و همکاران⁸ مکانیسم گوگردزدایی تیوفن توسط کاتالیست‌های سولفیدی برای تصفیه هیدروژنی و همچنین اثر ترکیب کاتالیست و خوراک روی عدد، توزیع و عملکرد سایت‌های فعال مورد بررسی قرار گرفته که این امر با استفاده از ایزوتوپ-

⁷ *basal plane*

⁸ *V. M. Kogan*

هاي S^{35} و H^3 در مطالعات راديوايوزوتوپي به عنوان يك روش سيستماتيک آزمايشي و آشکارسازي، کاتاليستهاي سولفيد $Co (Ni)Mo$ فرآيند تصفيه هيدروژني امکانپذير شده است. اين روش شامل ارزيابي کسر سطح فعال که توسط گروه هاي SH اشغال ميشود و نسبت بين غلظت گروه هاي SH سطح و سايتهاي غيراشباع شامل سايتهاي فعال خالي از گروه هاي SH ميشود. [3]

شرایط عمومي براي شکل گيري و کارکردن مکان هاي فعال بر پایه داده هاي بدست آمده فرموله شده است. [3] گروه تحقيقاتي اينو و همکاران⁹ نانوکاتاليسست جديدي از اکسیدتیتانيم را براي گوگردزدايي با هيدروژناسيون اختراع کرده اند. [4]

در اين مطالعه، روش ساخت جديدي با استفاده از ژله-کردن TiO_2 به عنوان پایه کاتاليسست بررسي شده است. افزايش فعاليت کاتاليستي ميتواند با خواص فيزيکي TiO_2 کنترل شود و در ادامه TiO_2 را به عنوان مواد کاتاليستي در حوزه تصفيه نفت براي هيدرودي سولفوراسيون نفت گاز به کار برده اند. [4]

مراجع

[1] : Applied Catalysis A : General 260 (2004) 229 – 236

[2] Preparation and characterization of nano – sized $CoMo/Al_2O_3$ Catalyst for hydrodesulphurization

[3] : D. I. Kochubei, V. A. Rogov, V. P. Babenko, S. V. Bogdanov and V. I. Zaikovskii

[4] : Application of Solvent extraction for the separation of molybdenum from nano – crystalline cobalt electrodeposition effluents Authors : Oliazadeh , M.; W4, R.T. ; Huang , J.H.;

Source : Proceedings of the TMS Fall Extraction and processing conference , Vol. 1 , 2003

⁹ Shinichi Inoue, Akihiro Muto, Yukitaka Wada, Takeo Ono

[5] : *“New generation of titania catalyst prepared by the multi- gelation method for ultra-deep hydrodesulphurization”* , Shinichi Inoue, Akihiro Muto, Yuditaka Wada, Takeo Ono