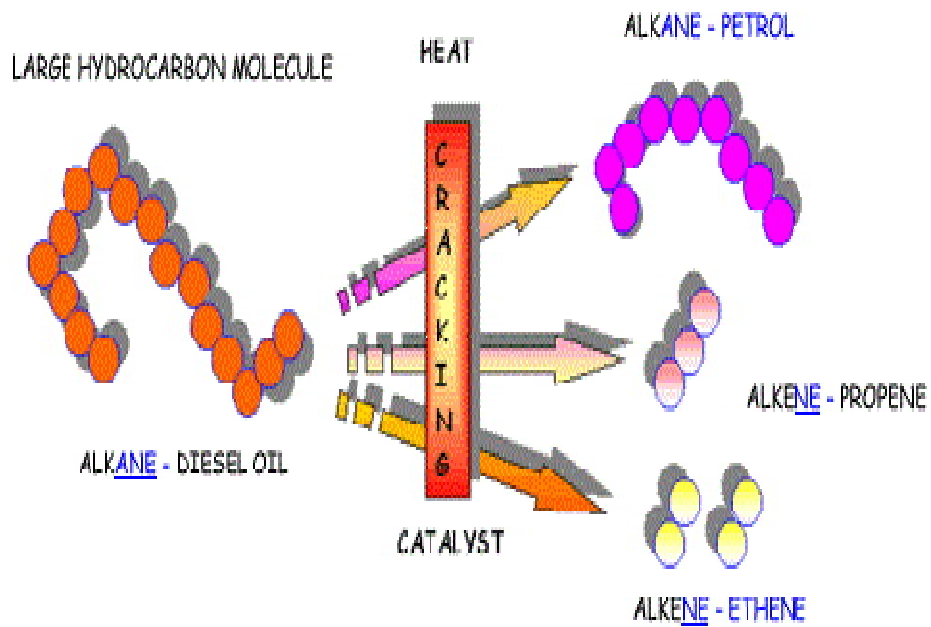


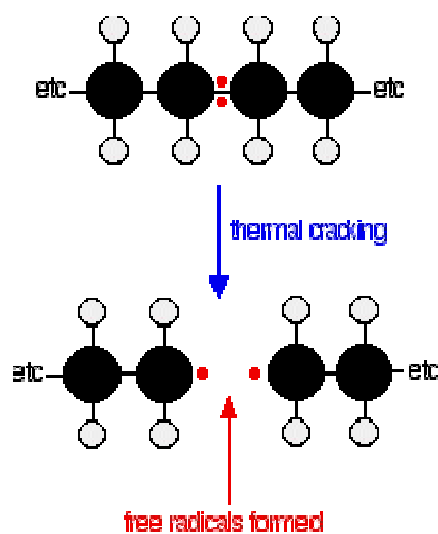
کراکینگ (Cracking)



کراکینگ فرآیندی است که در صنایع پتروشیمی کاربرد داشته و برای کاهش وزن مولکولی هیدروکربن‌ها به وسیله شکستن پیوندهای آنها استفاده می‌شود. این فرآیند از روش‌های اصلی در تبدیل نفت خام به سوخت‌های مفید مانند بنزین، گازوئیل، سوخت جت و نفت سفید است. کراکینگ گرمایی، کراکینگ کاتالیستی، هیدروکراکینگ و کراکینگ با بخار آب از متداول‌ترین انواع روش‌های کراکینگ در صنایع هستند. این فرآیند یا در دما و فشار بالا و بدون کاتالیزور انجام می‌شود و یا در دمای پایین و فشار کم و در حضور کاتالیزور انجام می‌شود. منبع اصلی هیدروکربن‌های بزرگ، برشهای نفت سفید یا بنزین در فرآیند تقطیر جزء به جزء نفت خام می‌باشد. این برش‌های نفتی به صورت مایع از فرآیند تقطیر به دست می‌آیند اما پیش از فرآیند کراکینگ دوباره تبخیر می‌شوند. در فرآیند کراکینگ تنها یک واکنش منحصر به فرد رخ نمی‌دهد بلکه پیوند هیدروکربن‌ها به صورت اتفاقی شکسته می‌شود و مخلوطی از هیدروکربن‌های کوچکتر را ایجاد می‌کند که برخی از آنها هیدروکربن‌هایی با پیوند دوگانه کربن-کربن می‌باشند.

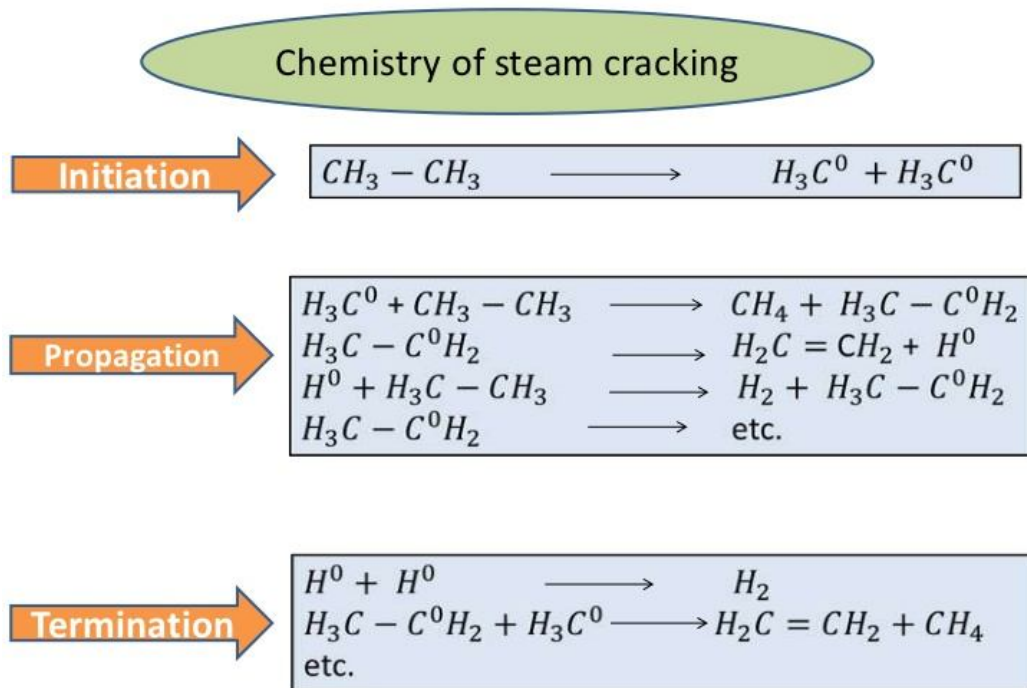
کراکینگ گرمایی

در کراکینگ گرمایی، آلکان‌ها را بطور ساده از درون اتاقی که تا دمای بالا گرم شده است، عبور می‌دهند. آلکان‌های بزرگ به آلکان‌های کوچکتر، آلکن‌ها و مقداری هیدروژن تبدیل می‌شود. این فرآیند مقدار زیادی اتیلن (C_2H_4) همراه با مولکول‌های کوچکتر دیگر به وجود می‌آورد. در طی این فرآیند خوراک در داخل کوره تا دمای (۹۵۰ تا ۱۰۲۰ درجه فارنهایت) گرم می‌شود. مدت حرارت دیدن خوراک باید کوتاه باشد تا از انجام واکنش شیمیایی در طول فرآیند جلوگیری شود؛ در غیر این صورت مقدار زیادی کک تشکیل شده که لوله‌های کوره را مسدود کرده و موجب توقف فرآیند می‌شود (گرچه تولید اندکی کک اجتناب ناپذیر است). سپس خوراک حرارت دیده شده به داخل راکتور انتقال یافته و در فشار بالا مولکول‌های آن شکسته می‌شود.



کراکینگ با بخار آب

در یک فرآیند اصلاح شده که کراکینگ با بخار آب نامیده می‌شود، هیدروکربن را با بخار آب رقیق می‌کنند و در کسری از ثانیه ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما می‌دهند و به سرعت سرد می‌کنند. کراکینگ با بخار در تولید مواد شیمیایی هیدروکربنی از جمله اتیلن، پروپیلن، بوتادین، ایزوپرن و سیکلوپنتادین اهمیت فراوانی دارد.



کراکینگ با هیدروژن یا هیدروکراکینگ

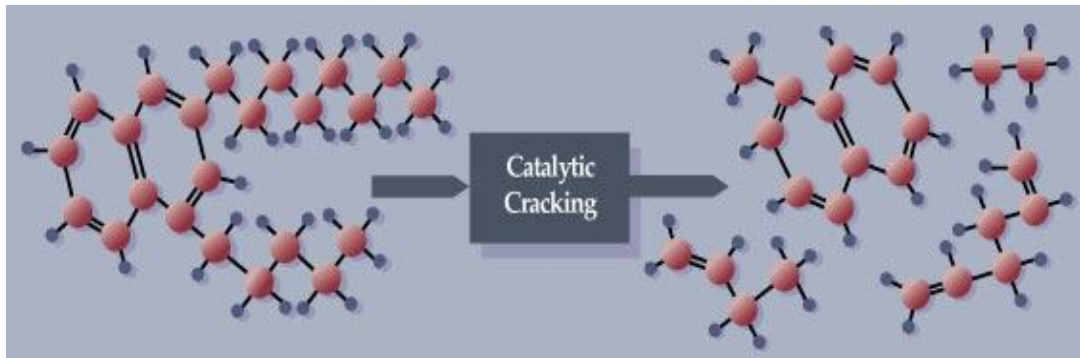
هیدروکراکینگ یک فرآیند شیمیایی کاتالیستی است. در فرآیند پالایش نفت خام از این روش برای تبدیل نفت خام به مواد با ارزش‌تر مانند بنزین، سوخت جت، نفت سفید و سوخت دیزل استفاده می‌شود. این فرآیند در دماهای بالا (۴۲۵-۲۶۰ سانتی‌گراد) و فشار بالا (۷-۱۷ مگاپاسکال) انجام می‌شود.

فرآیند هیدروکراکینگ شامل دو مرحله می‌باشد: کراکینگ کاتالیستی و کراکینگ هیدروژناسیون. در طی این مراحل خوراک ورودی در حضور هیدروژن به محصولات با ارزش افزوده بیشتر شکسته می‌شود. این فرآیند در فشار و دمای بالا و با حضور کاتالیست و هیدروژن انجام می‌شود.

هیدروکراکینگ برای خوراک‌هایی مورد استفاده واقع می‌شود که فرایندهای کراکینگ کاتالیستی یا تبدیل کاتالیستی در مورد آن‌ها به سختی انجام می‌گیرد؛ مانند نفت خامی که غنی از آروماتیک‌های پلی‌سیکلیک بوده یا حاوی غلظت‌های بالای ترکیبات گوگرد و نیتروژن که مسموم‌کننده کاتالیست‌ها هستند، می‌باشد.

کراکینگ کاتالیزوری

کراکینگ بیشتر در جهت تولید سوخت بکار گرفته می‌شود نه در جهت تولید مواد شیمیایی و برای این منظور، کراکینگ کاتالیزوری مهمترین فرایند است. در طی این روش برش‌هایی از نفت را که دمای جوش بالا دارند (نوعاً گازوئیل) در ۴۵۰-۵۵۰ درجه سانتی گراد، با ذرات ریز سیلیس-آلومین و تحت فشار کم مجاور می‌سازند. کراکینگ کاتالیزوری نه تنها با شکستن مولکولهای کوچکتر بازده بنزین را افزایش می‌دهد، بلکه کیفیت بنزین را نیز بالا می‌برد. این فرایند مستلزم تشکیل کربوکاتیونهاست و آلکانهایی با ساختارهای بسیار شاخه دار به وجود می‌آورد که در بنزین به آنها نیازمندیم.



فرآیند کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال (Fluid Catalytic Cracking)

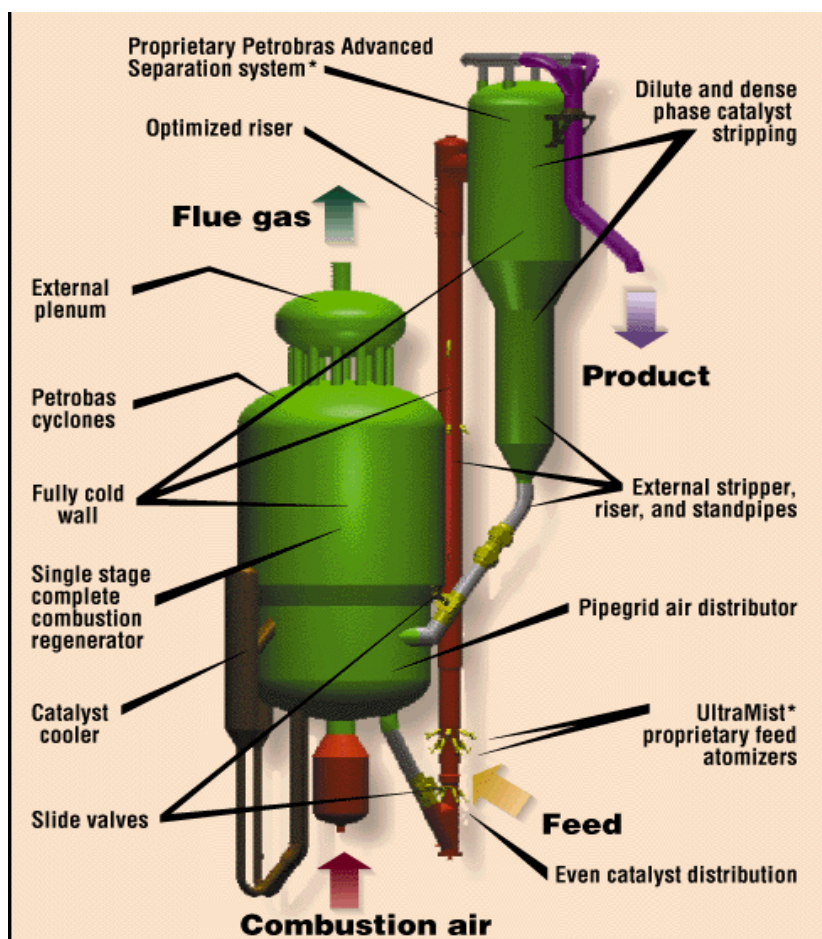
FCC از فرآیندهای مهم در پالایشگاه‌های نفت محسوب می‌شود، چرا که این روش از فرآیندهای اصلی تولید بنزین محسوب می‌شود. این نوع از کراکینگ اولین بار در سال ۱۹۴۲ در پالایشگاه (Baton Rouge refinery) استفاده شد. همانند روش‌های دیگر کراکینگ، هیدروکربن‌های پیچیده و بزرگ که باقیمانده ی واحدهای دیگر پالایشگاهی هستند به عنوان خوراک برای فرآیند FCC به کار می‌رود. محصولات این فرایند نیز برش‌های سبکتری مانند بنزین، گاز مایع (LPG) و مواد اولیه واحدهای پتروشیمی است. فرآیند کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال شامل دو بخش اصلی می‌باشد:

در انتهای برج جداسازی برش‌های شکسته شده را با توجه به نقطه جوش آنها جدا می‌کنند. در داخل راکتور واکنش شکستن هیدروکربن‌ها که واکنشی گرماگیر است، انجام می‌شود و در احیاگر نیز کاتالیزورهای غیر فعال شده مجدداً احیا می‌شوند. کاتالیزور مورد استفاده در این روش عمدتاً زئولیت بوده و به صورت پودر در فرآیند به کار می‌رود. در این روش کاتالیزور بین راکتور و احیاگر به صورت مداوم در حال گردش است و عامل انتقال کاتالیزور، هوا، بخارات هیدروکربن و یا بخار آب است. در بخش راکتور ابتدا مخلوط هیدروکربن‌ها گرم شده تا بخار شوند؛ سپس جریانی از کاتالیزورهای احیا شده که از احیاگر می‌آید با جریان برگشتی ترکیب شده و از طریق رایزر به راکتور منتقل می‌شود.

دمای داخل راکتور (۹۰۰-۱۰۰۰ °F) است. در هنگامی که مخلوط در حال رفتن از رایزر است، هیدروکربن‌ها در فشار (۳۰-۱۰۰ psi) شکسته می‌شوند. در روش‌های مدرن تر FCC تمام فرآیند شکسته شدن مولکول‌ها در رایزر رخ

می‌دهد. در قسمت بالای راکتور دستگاه جداساز گاز از جامد یا سیکلون کاتالیزورهای غیر فعال را به بخش احیاگر فرستاده و بخارات هیدروکربن‌های شکسته شده را از بالای راکتور به برج جداسازی می‌فرستد.

در بخش احیاگر کاتالیزورهای مصرف شده دوباره احیا شده و قابل استفاده در راکتور می‌شوند. علت اصلی غیر فعال شدن کاتالیزورها در این روش رسوب لایه‌ای از کک بر روی کاتالیزور است. به منظور از بین بردن این کک‌های رسوب کرده، در بخش احیاگر از قسمت پایین هوای داغ به داخل دمیده می‌شود تا کک موجود روی سطح کاتالیزور با هوا سوخته شده و از بالای احیاگر خارج شود و کاتالیزورهای فعال شده نیز مجدداً برای انجام واکنش به راکتور بر گردد. این فرآیند چرخشی به طور مداوم انجام می‌شود. فرآیند سوختن کک روی کاتالیزورها علاوه بر فعال کردن کاتالیزگر، گرمای مورد نیاز برای تبخیر خوراک و انجام واکنش شکست در داخل راکتور مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بالای احیاگر نیز مانند راکتور دستگاه سیکلون، گازهای ناشی از سوختن کک را به بالای احیاگر هدایت کرده و کاتالیزورهای احیا شده را دوباره به راکتور بر می‌گرداند. هیدروکربن‌های شکسته شده پس از خروج از راکتور وارد برج جداسازی می‌شود و براساس دمای جوش از یکدیگر جدا می‌شوند.



کاربرد فناوری نانو در هیدروکراکینگ

در فرایند هیدروکراکینگ از کاتالیست های آلومینا، زئولیت ها و پلاتین استفاده می شود و در کاتالیست های مربوطه اگر از نانو مواد کاتالیستی استفاده شود نتیجه بهتری حاصل می شود.

انواع جدیدی از کاتالیست های هیدروکراکینگ با استفاده از فلزات فعال پلاتین، نیکل، مولیبدن و کبالت می توانند تولید شوند که در این زمینه می توان به اختراع کاتالیست پلاتین- نیکل - مولیبدن روی پایه زئولیتی اشاره کرد.

کاربرد مواد نانومتخلخل در پلیمریزاسیون و ایزومریزاسیون فرایندهای پالایش نفت

- ایزومریزاسیون

در ایزومریزاسیون بوتان نرمال، پنتان نرمال و هگزان نرمال به ایزوپارافین های مربوطه با عدد اوکتان بالاتر تبدیل می شود. پارافین های با زنجیره مستقیم، به زنجیره های شاخه دار با همان تعداد اتم ولی با ساختار هندسی متفاوت تبدیل می شوند.

محصولات ایزو بوتان این واحد آلکیلاسیون بوده و ایزوپنتان و ایزوهگزان برای مخلوط گازوئیل بکار می رود.

- پلیمریزاسیون

به علت اینکه پلیمر شدن در این جا به معنی واقعی کلمه اتفاق نمی افتد بلکه واکنش تا تشکیل دی مرها و تری مرها خاتمه می یابد لذا باید طراحی فضای واکنش به گونه ای صورت گیرد که با تشکیل دی مرها واکنش ادامه نیابد لذا می توان از مواد نانو متخلخلی استفاده کرد که ابعاد کانال های آن برای تحقق این امر مناسب باشند. این مواد نانومتخلخل را می توان نانوراکتور نامید.

در این روش ماده متخلخل MCM-41 حاوی فلز توسط روش post-synthesis با ترکیبات ارگانومتالیک یا آلکوکسید آماده شده و به عنوان نانو راکتور برای فرایند پلیمریزاسیون اولفین بکار رفت. در حقیقت MCM-41 حاوی فلز به عنوان کوکاتالیست غیر همگن به کار می رود.

کاربرد مواد نانو متخلخل در فرایند ریفرمینگ پالایش نفت

ریفرمینگ کاتالیزوری

ریفرمینگ کاتالیزوری یک فرایند مهم مورد استفاده برای تبدیل نفت های با اوکتان پایین در مخلوط های گازوئیل با عدد اوکتان بالا می باشد. در طی انجام فرایند ریفرمینگ تمام انواع واکنش ها مثل کراکینگ، پلیمریزاسیون، هیدروژن زدایی، ایزومریزاسیون به طور همزمان اتفاق می افتد. بسته به خواص خوراک نفت (مقدار پارافین، اولفین، نفتالین، مواد آروماتیکی در نفت خام) و کاتالیست مورد استفاده می توان ریفرمیت با غلظت بسیار بالای تولوئن، بنزین، زایلن و سایر آروماتیک های مفید در مخلوط محصول تولید کرد. هیدروژن به عنوان یک محصول فرعی از ریفرمیت ها جدا شده و دوباره به چرخه تولید باز می گردد.

کاربرد نانوکاتالیست ها در کراکینگ کاتالیستی فرایندهای پالایش نفت فرایند کراکینگ کاتالیستی

کاتالیست های مورد استفاده در واحدهای کراکینگ، عموماً مواد جامد مانند زئولیت ها، هیدروسیلیکات آلومینیوم، بوکسیت و سیلیکا-آلومینا می باشد لذا می توان از ساختارهای نانوکاتالیست های فوق الذکر استفاده کرد. علاوه بر آن به دلیل اینکه از فلزات فعال پلاتین (Pt) و رنیوم (Re) روی پایه های آلومینا و زئولیت نیز استفاده می شود، می توان به نانو ذرات Pt,Re کاتالیستی اشاره کرد. از دیگر کاتالیست های مورد استفاده مخلوط سیلیکا-آلومینا یا سیلیکا-مگنزی (اکسید منیزیم) می باشد که نانوکاتالیست های سیلیکا و مگنزی ساخته شده اند. کراکینگ کاتالیستی هیدروکربن های پیچیده را به منظور افزایش قیمت و با افزایش مقدار هیدروکربن های سبک تر، به هیدروکربن های کوچکتر می شکند. در این فرایند، کاتالیست ها از بخش های اصلی هستند که بدون استفاده از آنها فرایند با صرفه اقتصادی همراه نیست. در طی تکامل صنعتی کراکینگ کاتالیستی انواع مختلفی از کاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفته است. کاتالیست های مورد استفاده در واحدهای کراکینگ، عموماً مواد جامد مانند زئولیت ها، هیدروسیلیکات آلومینیوم، بنتونیت، بوکسیت و سیلیکا-آلومینا به شکل پودر، پلت، اکسترود و ... می باشد.

اتحادیه صادرکنندگان فرآورده های نفت،

گاز و پتروشیمی ایران

پژوهش

مقاله —

۱۳۹۵/۰۱/۲۲

پریسا جمشیدی