نیتروژن زدایی از برش های نفتی

(Denitrogenation of cutting oil)

استاد : دکتر محمد صادق سخاوت جو

دانشجو : سید ایاد محمدی

شماره دانشجویی : ۸۹۰۶۴۰۶۰۷

فهرست

۱- چکیده

۲- مقدمه

۳- آلودگی هوا

۴- ترکیبات نفت خام (برش های نفتی)

۵- تصفیه ی هیدروژنی برش های نفتی (hydrotreating)

۶- روشهای مفید نیتروژن زدایی برش های نفتی

چکیده :

درنفت خام برش هایی وجود دارند که دارای پیوند های کربنی – نیتروژنی (C-N) می باشند . این ترکیبات همانند کاربازول ، پیریدین و ایندول و ... هنگام سوختن ، گازاکسیدهای نیتروژن (NOx) تولید می کنند و این گازها آلاینده ی هوا هستند و در باران های اسیدی سهم بزرگی را ایفا می کنند در نتیجه صنایع و مخصوصا صنعت نفت به دنبال راهکارهایی جهت حذف نیتروژن از این برش ها هستند و تاکنون بهترین روش نیتروژن زدایی که در تمام جهان کاربرد داشته ، نیتروژن زدایی هیدروژنی در حضور کاتالیست های مختلف بوده است

مقدمه :

برش های نفتی که دارای ترکیبات نیتروژنی هستند در نتیجه ی سوختن ، گاز های اکسید نیتروژن تولید می کنند و علاوه بر آلایندگی محیط زیست و به خطر انداختن سلامتی جانوران و گیاهان ، مشکلات دیگری را در پالایش و تصفیه ی فرآوردهای نفتی دارد که صنعت نفت و پالایشگاه ها را به دنبال راهکارهایی جهت نیتروژن زدایی کرده تا فرآورده های با ارزش تری را تولید کرده و در بازار رقابت جهانی نفت ، از دیگر رقبا عقب نمانند و در واقع این اولین انگیزه جهت نیتروژن زدایی در صنعت نفت بوده است از سال ۱۹۳۳ میلادی عملیات هیدروکراکینگ کاتالیستی جهت تبدیل فرآورده های سنگین و کم ارزش به فرآورده های سبکتر و باارزش تر یک کار بزرگی در صنعت نفت بوده که با استفاده از هیدروژن تحت فشار و دما و با استفاده از یک بستر کاتالیستی توانستند بنزین با کیفیت تولید کنند و قانون های بازدارنده از آلایندگی محیط زیست در مورد کنترل اکسیدهای گوگرد (Sox) ، صنایع را مجبور به کنترل این گازها نمود که صنعت نفت به عنوان پیشگام در این زمینه گوگرد زدایی حرارتی و کاتالیستی را با استفاده از هیدروژن تحت فشار و دما مورد مطالعه و عمل قرار دادند و پروژه های بسیار زیادی در این زمینه به انجام رسیده است ولی وجود نیتروژن در بعضی از ترکیبات باعث پایین آمدن کارایی گوگرد زدایی هیدروژنی گردید و در این مرحله بود (سال ۱۹۵۰ میلادی) که صنعت نفت جهت بهبود دادن به بیشتر فرآیندها مجبور به نیتروژن زدایی از فرآورده های نفتی گردید و در دهه های ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰ با استفاده از نانو ذرات تحول عظیمی در تولید و استفاده از نانو کاتالیست ها بوجود آمد و نیتروژن زدایی هیدروژنی روز به روز توسعه پیدا کرد و تاکنون ادامه دارد ولی از سال ۱۹۹۵ تاکنون بیو تکنولوژی روش های طبیعی را نیز جهت حذف نیتروژن از ترکیبات نفتی و با استفاده از باکتری

ها یافته که اکثرا در حد تحقیق و پژوهش بوده و در حد کلان مورد استفاده قرار نگرفته است ولی جای امیدواری وجود دارد که با استفاده از نیتروژن زدایی بیولوژیکی در حد کلان بتوان از مصرف انرژی و هزینه های تولید کاتالیست و تولید انرژی گرمایی مورد نیاز راکتورها که منجر به استفاده از منابع انرژی و صرف هزینه های بسیار است جلوگیری شود و با استفاده از روش نیتروژن زدایی بیولوژیکی ارزش سوختی ترکیبات نیتروژن دار حفظ شود در صورتیکه در روش های نیتروژن زدایی هیدروژنی ، ارزش سوختی ترکیبات کاهش می یابد

آلودگی هوا

هوای خالص شامل اکسیژن و نیتروژن و گازهایی مانند آرگون و دی اکسید کربن و بخار آب می باشد . همچنین اتمسفر شامل مقدار گازهایی است که در صورت بیشتر بودن غلظت آن ها از مقادر معمول، برای انسان ها و حیوانات مضر هستند و باعث نابودی گیاهان می گردند. این گازها شامل SO_2, CO, NO_2, O_3 می باشند. این گازهای سمی منجر به مساله آلودگی هوا می گردند.

منابع آلودگی هوا ممکن است به صورت طبیعی (آتش فشان ها، طوفان های گرد و غبار ، آتش سوزی جنگل ها و...)و یا ناشی از انسان باشد.(استفاده از وسایل نقلیه موتوری ، فرایندهای احتراق صنعتی و...)

باران اسیدی

یکی از جدی ترین مشکلات زیست محیطی که امروزه بسیاری از مناطق دنیا با آن روبرو هستند، باران اسیدی است . این واژه انواع پدیده ها ، از جمله مه اسیدی و برف اسیدی که تمام آن ها با نزول مقدار قابل ملاحظه اسید از آسمان مطابقت دارد را می پوشاند. باران اسیدی دارای انواع نتایج زیان بار بوم شناختی است ، وجود اسید در هوا نیز احتمالا بر روی سلامتی انسان اثر دارد . باران اسیدی که به نزولات جوی که قدرت اسیدی آن به طور قابل توجهی بیش از باران طبیعی (یعنی آلوده نشده)، که خود به علت حل شدن دی اکسید کربن هوا در آن و تشکیل اسید کربونیک به طور ملایم اسیدی است. از تفکیک جزیی H_2CO_3 پروتون آزاد می شود و PH سیستم را کم می کند از این رو PH باران طبیعی که آلوده نشده حدود ۵/۶ است. تنها بارانی که

قدرت اسیدی آن به مقدار قابل ملاحظه ای بیشتر از این باشد، یعنی PH کمتر از ۵ باران اسیدی تلقی می شود. دو اسید عمده در باران اسیدی HNO_3, H_2SO_4 است. باران اسیدی به هنگام حمل توده هوایی که آلاینده های نوع اول را در بر دارند، به وجود می آیند. از این رو باران اسیدی یک مشکل آلودگی است که به علت حمل دور برد آلاینده های هوا، حدود و مرز جغرافیایی نمی شناسد . در نتیجه تمام صنایع موظف به کاهش انتشار این آلاینده ها هستند . کوشش های مقتضی نمایانگر رعایت استاندارد کلی و عمومی است که دولت ها برای حفاظت از محیط زیست موظف به تنظیم آن بوده و توجه به آن، مستلزم ارائه و قرار دادن مقررات موثر اداری و قوانین پیشگیری از آلودگی های محیط زیست می باشد که بتواند عملکرد بخش های عمومی و خصوصی را که ممکن است محیط زیست کشور یا دیگر کشورها و یا مشترکات جهانی را تحت تأثیر قرار دهند.

یکی از این صنایع پالایشگاهها و پتروشیمی ها هستند که با انتشار بسیار زیاد این آلاینده های فوق الذکر باعث ایجاد آثار زیانبار زیست محیطی و تلفات انسانی است یکی از این گازها اکسیدهای نیتروژن یا NOx ها هستند که موضوع اصلی این تحقیق می باشد کنترل انتشار این آلاینده ها به دو روش انجام می شود که یک روش آن بعد از تولید آلاینده بر اثر عمل احتراق و دیگری قبل از تولید یعنی قبل از عمل احتراق (سوخت پاک)

ترکیبات نفتی

امروزه چاههای نفت متعددی در سراسر جهان وجود دارد که از آنها نفت استخراج می‌کنند و به نفتی که از چاه بیرون کشیده می‌شود، نفت خام می‌گویند. نفت خام را تصفیه می‌کنند، یعنی هیدروکربنهای گوناگونی را که نفت خام از آنها تشکیل شده است از یکدیگر جدا می‌کنند که به این کار پالایش نفت می‌گویند و در پالایشگاهها این کار انجام می‌شود. نفت منبع انرژی و سرچشمه مواد اولیه بسیاری از ترکیبات شیمیایی است و این دور از عوامل اصلی اقتصادی مدرن بشمار می‌رود. در صنایع جدید از ثروت بیکران و تغییر و تبدیل مواد خام اولیه آن بی‌اندازه استفاده می‌شود.

دنیای امروز تا حد زیادی به نفت وابسته است .هواپیماها، کشتی ها، قطارها و خودروها، از فرآورده های نفتی به عنوان سوخت استفاده می کنند .در نیروگاه ها، کارخانه ها، ادارات و منازل برای تهیه انرژی و گرما، نفت را به خدمت می گیرند .گرچه قسمت بیشتر نفت (حدود ۸۵ درصد) برای تامین انرژی به کار می رود، با این حال حدود ۱۵ درصد آن به سبب وجود انواع هیدروکربن ها قابل تبدیل به مواد گوناگونی از جمله پلاستیک ها، کودهای شیمیایی، انواع داروها، حشر ه کش ها، پاک کننده و ... می باشد .بدین ترتیب صنعت پالایش نفت و تبدیل و فرآورش ترکیبات نفتی یا به عبارتی صنایع پتروشیمی، از صنایع بزرگ و مهم دنیای امروز به شمار می روند .در این میان پالایش نفت خام به دلیل تهیه و تدارک سوخت و انرژی و به عبارتی تامین انرژی چرخ های صنعتی و اجتماعی کشور، از جایگاه خاصی برخوردار است و گسترش، نگهداشت و بهینه سازی آنچه از نظر سخت افزاری و چه از نظر فکرافزاری دارای اهمیت می باشد .نکته دارای اهمیت در ایجاد و ساخت پالایشگاهها، انتخاب جنس مواد و فلزات به کار رفته

در تاسیسات پالایشگاهی، طراحی واحدهای پالایشی، موازنه جرم و انرژی، مطالعات اقتصادی جهت فروش برمبنای کیفیت فیزیکی و شیمیایی، نوع فرآورده های لازم برای مصارف منطقه ای و ملی، مسائل مربوط به حفاظت محیط زیست که مستلزم تهیه سوختهای پاکتر می باشد و ... بستگی به دانستن ماهیت شیمیایی نفت خام دارد

ترکیب نفت خام و فرآوردههای نفتی

نفتهای خام دارای ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی هستند که نه تنها از میدانی به میدان دیگر بسیار گسترده میباشد بلکه در همان میدان نفتی نیز دارای مشخصات گوناگونی است.
تعابیر زیادی از طبقه بندی نفت خام موجود است، با این حال نوعی دسته بندی که از دیدگاه اقتصادی حائز اهمیت است

دو نوع از طبقه بندی ها را به عنوان مثال در ادامه ذکر می کنیم :

۱– نفت های خام سبک و سنگین

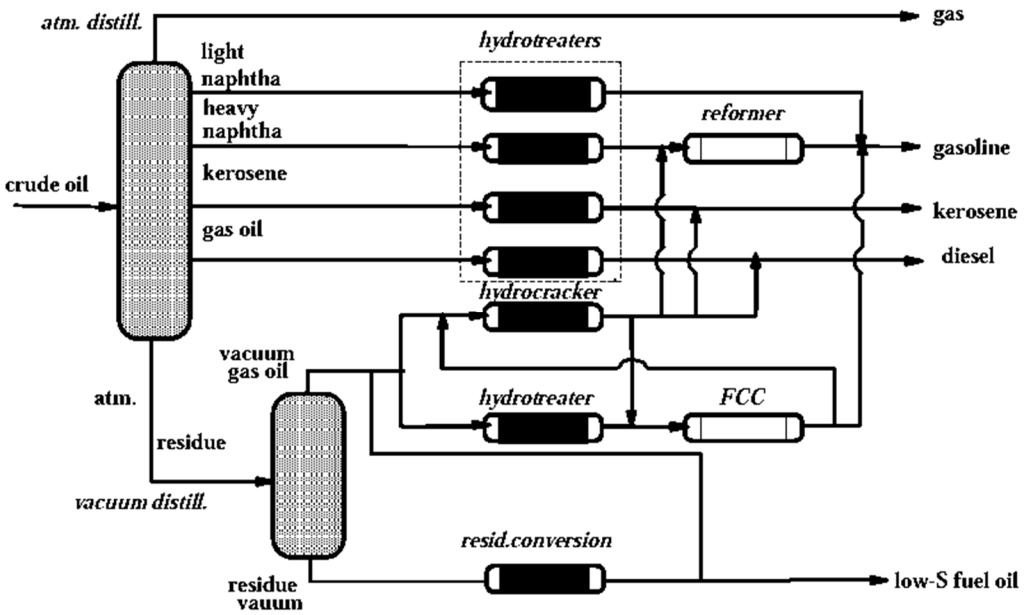
۲– طبقه بندی بر اساس وزن مخصوص

- یک نوع تقسیم بندی نفت به نفت خام سبک (light) و نفت خام سنگین (heavy) می باشد

یک نوع از طبقه بندی نفت خام

۱ – نفت خام سبک (light) : دارای ترکیباتی با نقطه جوش پایین و ملکول های واکس می باشد

۲ – نفت خام سنگین (heavy) : دارای ترکیباتی با نقطه جوش بالا و حاوی ترکیباتی مانند آروماتیک ها و ترکیبات هترو اتم دار (مانند نیتروژن ، گوگرد ، اکسیژن و مقدار جزیی بعضی از فلزات) می باشند



– نوع دیگری از طبقه بندی نفت خام براساس وزن مخصوص نفت خام است که با نسبت هیدروژن به کربن یا $\frac{H}{C}$ رابطه ی وارون دارد و وزن مخصوص نفت خام های مختلف بین ۰/۷ تا ۱/۰ تغییر می کند که اغلب به صورت API (American Petroleum Institute) بیان می شود که بین ۵ تا ۷۰ متغیر است .

همه این تفاوتها در شرایط تولید، حمل و نقل، ذخیره سازی و پالایش متناسب با نوع نفت خام و فرآورده های مشتق شده از آن تاثیر میگذارد .بنابراین لزوم دانستن ترکیب نفت خام با دقت هرچه ممکن ضروری می نماید.

نفت خام آمیزهای از ترکیبات خالص است، اما تعداد آنها بیشمار بوده و شرح آنها در برش ها با افزایش تعداد اتمهای کربن مشکل است، بنابراین به طور خلاصه خانواده های گوناگون هیدروکربنها بدون پرداختن به شیمی آلی بررسی میشود.

بطور کلی مواد سازنده ی نفت خام هیدرو کربن ها – ترکیبات اکسیژنه – ترکیبات گوگردی – ترکیبات نیتروژنی و مواد معدنی مانند بعضی از فلزات می باشد که مقدار یا درصد این ترکیبات بستگی به نوع نفت و محل استخراج و فرآیندهای استخراج و ... دارد.در جدول زیر درصد های عناصر موجود در یک نمونه نفت خام را می بینید

عنصر تشکیل دهنده	درصد
کربن	۸۳ – ۸۷
گوگرد	۰ – ۳
اکسیژن	۰ – ۰/۵
هیدروژن	۱۱ – ۱۴
نیتروژن	۰ – ۱
عناصر فلزی	۰ – ۰/۲

۱-۱- هیدروکربنها (Hydrocarbons)

هیدروکربنها جزء اصلی نفت خام را تشکیل میدهند .مولکولهای آنها فقط شامل کربن و هیدروژن است.

این ترکیبات با توجه به ساختارشان به گروههای مختلف شیمیایی تقسیم بندی شده اند.

۱-۱-۱) هیدروکربنهای آلیفاتیک سیرشده یا آلکانها یا پارافینها (Paraffins)

آلکان ها (alkanes) رشته ای از پیوندهای کربنی هستند که دارای دانسیته ی کمتر از ($\frac{kg}{L}$) ۱ می باشند و با فرمول های مختلف نشان داده می شوند و با افزایش پیوندهای کربنی دمای جوش این ترکیبات افزایش می یابد .

۱-۱-۲) هیدروکربنهای حلقوی سیرشده یا سیکلو پارفینها یا نفتنها (Naphthenes)

این هیدروکربن ها دارای یک ساختار حلقه ای در قسمتی یا تمام اسکلت خود هستند تعداد اتم های کربن در حلقه متفاوت است .

نقاط جوش و دانسیته این ترکیبات نسبت به آلکانها با تعداد کربن برابر، بیشتر است .ترکیبات حلقوی که در نفت خام یافت میشوند بیشتر ۵ یا ۶ کربنی هستند .در این حلقوی ها، هر اتم هیدروژن می تواند با یک زنجیر پارافینی (آلکیل) راست زنجیر یا شاخه دار جانشین شود.

۱-۱-۳) هیدروکربنهای آروماتیک (aromatic)

آروماتیکها، ترکیبات حلقوی سیرنشده ای هستند که با غلظت بالایی در نفت خام حضور دارند . در ساختار این ترکیبات حداقل باید یک حلقه شامل سه پیوند دوگانه مزدوج برای اطلاق آروماتیک، وجود داشته باشد

در این میان سه ترکیب بنزن (benzene) و تولوئن (toluene) و زایلن (xylene) که مواد خام پایه برای صنایع پتروشیمی هستند بیشتر حائز اهمیت است . آنها همچنین سهم زیادی در عدد اکتان بنزین دارند . **از طرف دیگر، هومولوگهای سنگینتر آنها از جهت زیست محیطی و تاثیر بر سلامت عمومی دردسر ساز بوده و نیز فعالیت کاتالیزورها را با تشکیل کک از بین میبرند.**

۱-۱-۴) هیدروکربنهای آلیفاتیک سیرنشده یا الفینها یا آلکنها (Olefins)

در این گروه اتمهای کربن معینی تنها با سه اتم دیگر پیوند داده اند، که این نمایانگر این است که یک و یا تعداد بیشتری پیوند دوگانه مابین اتمهای کربن موجود است .وجود پیوند دوگانه، جانشینی های را موجب می شود که به مراتب نسبت به خانواده پیشین(آلکانها) پیچیده تر است.

وجود ترکیبات الفینی در نفت خام یا برشهای مستقیم ناشی از تقطیر نفت خام نداشته و یا به مقادیر ناچیز یافت میشود با این حال این ترکیبات در برخی فرآورده های پالایشی به ویژه در اجزایی که از فرآیندهای تبدیلی بر روی برشهای سنگین حاصل می شوند یافت میشوند .

۱-۱-۵) سایر هیدروکربنها

این ترکیبات عموماً در نفت خام و فرآورده های به دست آمده از فرآیندهای تبدیلی یا وجود ندارند و یا مقادیرشان بسیار اندک است .از این دسته ترکیبات میتوان به دیالفینها، استیلنها و ... اشاره نمود.

۱ -۲) ترکیبات غیر هیدروکربنی

مولکولهایی که در این دسته قرار دارند دارای اتمهایی به غیر از کربن و هیدروژن هستند .این ترکیبات میان ترکیبات آلی و آلی فلزی (Organometallic) دسته بندی میشوند .

۱-۱-۲) ترکیبات آلی هترو اتم(Heteroatomic Organic Compounds)

الف – ترکیبات گوگرد دار

گوگرد هترو اتمی است که به مقدار زیادی در نفتهای خام وجود دارد .غلظت گوگردبین ۰/۱ تا ۸ درصد وزنی قرار دارد .البته محتوای گوگرد افزون بر ارتباط با گراویته نفت خام با کیفیت آن از لحاظ سبک و سنگین بودن در ارتباط است.

گوگرد در این ترکیبات می تواند به شکل گوگرد معدنی (S) و یا به صورت سولفید هیدروژن (H_2S) و یا به صورت کربونیل سولفید (COS) بوده و یا به صورت جای گرفته در مولکول های آلی به صورت ترکیبات زیر باشد :

۱ – سولفیدها (Sulfides) : در این ترکیبات گوگرد در قسمتی از زنجیر سیر شده جای گرفته است مانند پروپیل پنتیل سولفید

۲– دی سولفیدها (di sulfides) : اغلب در برش های سبک یافت می شوند

۳– تیول ها یا مرکاپتان ها (Thiols or Mercaptans) :این ترکیبات در برش های با نقطه جوش پایین یافت میشود، هیدروژن پیوند یافته به گوگرد دارای خصلت اسیدی است

۴- تیوفن ها (Thiophenes) : اغلب در برش هایی با نقطه جوش بالاتر از ۲۵۰ °C یافت می شوند و یک گروه مهم از ترکیبات گوگرد دار هستند که اتم گوگرد درون حلقه ی ترکیب آروماتیکی قرار دارد

توجه : آگاهی داشتن از این ترکیبات مهم است چراکه آنها اغلب دارای خواص ناخواسته ای همچون بوی ناخوشایند (Unpleasant odor) تولید کننده SO_2 در اثر سوختن و نیز مسموم کننده کاتالیزور (Poisoning catalyst) هستند .فرآیندهای پالایشی متعددی به منظور حذف ترکیبات سولفوردار وجود دارد.

ب - ترکیبات اکسیژن دار (Oxygen Compounds)

نفتهای خام معمولاً دارای اکسیژن کمتری نسبت به گوگرد هستند. **گرچه مقدار ترکیبات اکسیژن دار زیاد نیست با این حال وجود این ترکیبات دارای نقش مهمی است به ویژه از این نظر که موجب ایجاد اسیدیته در نفت میشود .**اکسیژن در ترکیبات زیر یافت میشود:

۱- فنولها (Phenols) : در نتیجه جانشین شدن یک اتم هیدروژن با یک گروه هیدروکسیل (OH) در حلقه آروماتیک به دست میآید.

۲- فورانها (Furanes) : دارای حلقه ی اکسیژن دار شده ای است که ما بین چند حلقه ی آروماتیک قرار گرفته است .

۳- اسیدهای کربوکسیلیک (Carboxylic acids) : این ترکیبات با فرمول عمومی R-COOH شناخته میشوند که R یک بنیان آلکیل، یک حلقه آروماتیک و یا یک حلقه سیرشده است.

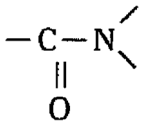
۴- اسیدهای نفتنیک (Naphthenic acids) : در آنها گروه کربوکسیلیک به یک سیکلو پنتان یا سیکلو هگزان پیوند خورده است.

۵- استرها (Esters) : این ترکیبات با فرمول عمومی R- COO-R' شناخته می شوند که R و R' بنیان های الکیل و یا آروماتیک می باشد .

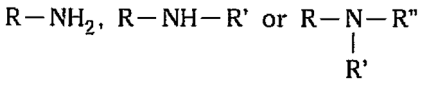
ج - ترکیبات نیتروژن دار (Nitrogen Compounds)

در نفت خام، نیتروژن بیشتر در برشهایی با نقطه جوش بالای ۲۵۰ °C پیدا می شود، به ویژه اینکه در رزین ها (Resins) و ترکیبات آسفالتی (Asphaltenes) **مقدار بیشتری وجود دارد** .نیتروژن به اشکال زیر موجود میباشد:

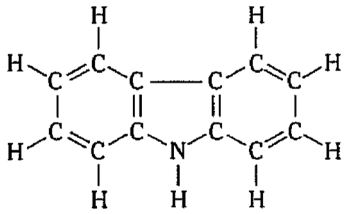
۱- در آمیدهای سیرشده یا آروماتیک:



۲- به صورت آمین ها:

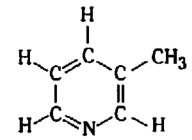


۳- به صورت کاربازول ها (Carbazoles) : در این ترکیبات ، حلقه دارای نیتروژن، با یک یا چند حلقه آروماتیک احاطه شده است، که بدین شکل ترکیبات طبیعی تشکیل میشود .برای مثال، ترکیب دی بنزوپیرول را می توان نام برد:

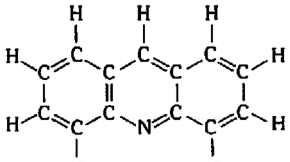


۴- به صورت پیریدین ها (Pyridines) با نیتروژن بازی: در اینگونه ترکیبات، نیتروژن در یک حلقه شش ضلعی که دارای سه پیوند دوگانه است قرار دارد . **ترکیبات این خانواده آنهایی هستند که خاصیت بازی به فرآوردههایی نفتی داده و بدین گونه موجب مسمومیت کاتالیزورهای اسیدی میشوند.** به عنوان نمونه ترکیبات زیر را ببینید:

توجه : **پس از فرآیندهای معین پالایشی نظیر کراکینگ کاتالیزوری، مقادیر قابل ملاحظه نیتروژن در**برشهای سبک ظاهر شده و موجب مشکلاتی در زمینه کیفیت به عنوان نمونه ناپایداری فرآورده برای ذخیره سازی، ایجاد رنگ قهوه ای و تشکیل صمغ (gum) میشود.



2-methyl pyridine



acridine

۲-۱-۲) ترکیبات آلی فلزی (Organometallic Compounds)

در برش های سنگین تر همچون رزین ها و ترکیبات آسفالتی اتمهای فلزی همچون نیکل (Nickel) و وانادیم (Vanadium) پیدا می شوند.

۱- ۳) ترکیباتی که دارای توضیحات شیمیایی ناکامل هستند

هنگامی که به سمت برشهای سنگین نفتی میرویم، روشهای آنالیز پیشرفته قادر به جداسازی و مشخصه بندی این مولکولها به طور کامل نمیباشد .در این حالت بهتر است تجزیه گر برش های سنگین را در دسته بندی های مختلف (Different Categories) قرار دهد که دارای توضیحاتی در زمینه کاربری آنها داشته باشد اما اطلاعات بیشتری درباره ساختار واقعی آنها در دست نخواهد بود.

۱-۱-۳) ترکیبات آسفالتی (Asphaltenes) : این ترکیبات شامل توده های متراکم شده آروماتیک چند هسته ای متصل به زنجیره های سیرشده هستند. این ترکیبات جامدهای سیاه درخشانی هستند که وزن مولکولیشان مابین ۱۰۰۰ تا ۱۰۰ هزار است بخشی از آنها به مالتن ها (maltenes) شناخته شده اند .

ترکیبات آسفالتی غلظت بالایی از هتروعناصر گوگرد، نیتروژن، نیکل و وانادیم را به همراه دارند. خواسته عمومی در صنعت پالایش نفت یا حذف ترکیبات آسفالتی است و یا تبدیل آنها به مواد سبکتر، چراکه حضور هترواتمها نظیر گوگرد و نیتروژن موجب مشکلات آلودگی، مسمومیت کاتالیزور و خوردگی میشود.

۲-۱-۳) رزین ها (Resins) : اگر مالتن‌ها(Maltenes) کروماتوگرافی مایع شوند، ترکیباتی که به وسیله حلال‌های قطبی شسته شوند، رزین (Resins) نامیده می‌شوند. البته ترکیب آنها بستگی به روش به‌کار رفته دارد. رزین‌ها عموماً مولکول‌هایی هستند که مشخصات آروماتیک-های دارای هترواتم(N ، O، S و برخی مواقع Ni و V) را دارند؛ و وزن مولکولی آنها از ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ می‌باشد.

تصفیه ی هیدروژنی برش های نفتی :

پالایش نفت با تقطیر جزء به جزء نفت خام به گرو ه های هیدروکربنی شروع شده و خواص محصولات ، مستقیماً متناسب با نحوه انجام فرآیند تبدیل نفت می باشد. فرآیندها و عملیات پالایش نفت به چهار بخش اصلی تقسیم می شود :

الف) تفکیک (تقطیر)

ب) فرآیندهای تبدیلی که اندازه و ساختار مولکو لی هیدروکربن ها را تغییر می دهند این فرآیندها شامل:

۱) تجزیه (تقسیم)

۲) همسان سازی(ترآیب)

۳) جایگزینی(نوآرائی) میباشند.

ج) فرآیندهای عمل آوری

د) فرآیندهای تنظیم و اختلاط

فرایند تجزیه که از زیر شاخه های فرایندهای تبدیلی محسوب می شود، شامل هیدروکراکینگ، شکست کاتالیستی و شکست گرمایی میشود.

– افزایش سریع ریفرمینگ کاتالیستی باعث بوجود آمدن حجم زیادی از گازهای غنی از هیدروژن بوده که این ترتیب امکانات فرآیندهای هیدروتریتینگ و سایر فرآیندهای مصرف کننده هیدروژن(هیدروتریتینگ)به سرعت افزایش یافت .

– واژه های هیدروتریتینگ یا هیدروفاینینگ ویا نامهای مختلف مثل H-OIL هیدروبون ویونی فاینینگ به واکنشهایی اتلاق می شودکه درآنها هدف بهبود کیفیت محصول(اغلب هیدروکربنی)است واین عمل تحت فشار هیدروژن و در مجاورت کاتالیست انجام می شود.بهبود کیفیت ممکن است در بو ،رنگ،تمایل به رسوب دادن مواد سنگین،پایداری کیفیت سوختن و غیره باشد .این امور با جداسازی گوگرد،نیتروژن،اکسیژن هالیدها وفلزات بسیارکم خوراک ویا اشباع حلقه های آروماتیک صورت می گیرد.واکنشهای هیدروتریتینگ برای یک محدوده وسیعی از خوراکها از نفتا گرفته تا باقی مانده خلأ بکار می رود .

– تصفیه هیدروژنی/ هیدروتریتینگ کاتالیستی (Catalytic hydrotreating)

هیدروتریتینگ کاتالیستی یک فرآیند هیدروژناسیون است که برای خارج کردن حدود ۹۰ درصد مواد آلوده کننده نیتروژنی، سولفوری، اکسیژن دار و فلزات از برش های نفتی مایع مورد استفاده قرار می گیرد. این مواد آلاینده در صورتی که از سیالات نفتی جدا نشوند، مادامی که از درون لوله های واحدهای پالایش می گذرند، می توانند اثرات مخربی روی تجهیزات، کاتالیست ها و کیفیت محصولات نهایی و آثار مخرب زیست محیطی داشته باشند.

هیدروتریتینگ معمولا پیش از فرآیندهای بازآرایی کاتالیستی (Catalytic Reforming) انجام می شود به نحوی که کاتالیستها با مواد اولیه ی تصفیه نشده ، تماس پیدا نکنند.

هیدروتریتینگ را همچنین می توان پیش از شکست کاتالیستی انجام داد تا میزان گوگرد کاسته شود و بازده محصولات بیشتر شود و برشهای نفتی میان تقطیری (Middle – distillate) بهبود یابند و به آروزون، سوخت دیزل و نفتن ها تبدیل شوند .

به علاوه، هیدروترتینگ اولفین ها و آروماتیک ها را به انواع اشباع شده تبدیل می کند.

- فرآیندهای گوگردزدایی با هیدروژناسیون کاتالیستی (HDS)

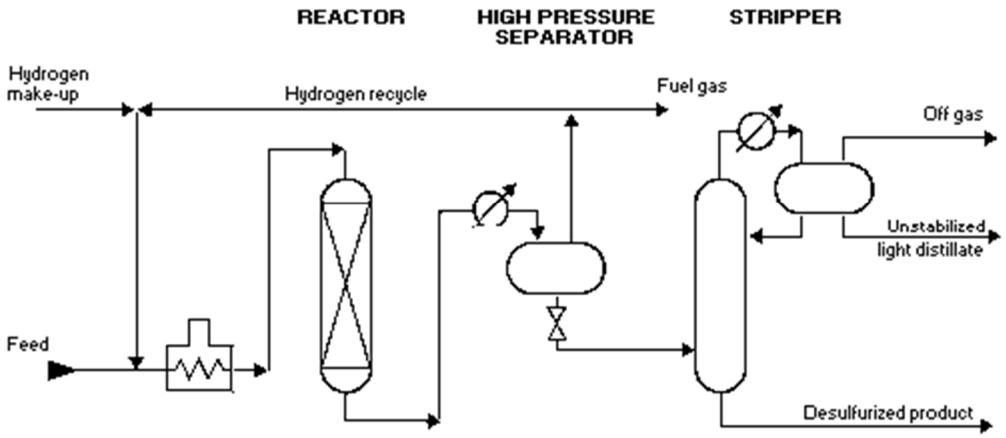
هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی برای خارج کردن سولفور، هیدرودی سولفوریزاسیون(گوگردزدایی با هیدروژناسیون) خوانده می شود. در یک واحد گوگردزدایی با هیدروژناسیون کاتالیستی ابتدا هوا از ناخالصی های اولیه خارج می شود و با هیدروژن مخلوط می شود و آنگاه در یک کوره با دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجهٔ فارنهایت پیش گرم می شو.د

در راکتور، ترکیبات سولفور دار در مواد اولیه تبدیل به H_2S می شود . محصولات واکنش از راکتور خارج شده و پس از سرد شدن تا دمای پایین به یک جداساز گاز و مایع داخل می شوند.

گاز غنی از هیدروژن از جداساز فشار بالا برای مخلوط شدن با مواد اولیه بازگردانده می شود و جریان گاز فشار پایین که غنی از H_2S است به واحد تصفیه گاز فرستاده می شود تا H_2S خارج شود. سپس گاز تمیز برای سوخت کوره های پالایشگاه مفید است.

جریان مایع محصول هیدروتریتینگ / تصفیه هیدروژنی است که معمولا به ستون استریپینگ برای جدایش H_2S و سایر محصولات نامطلوب فرستاده می شود.

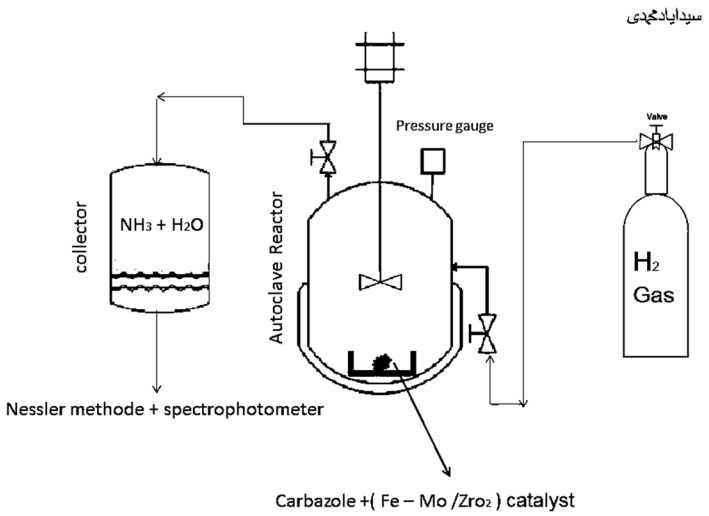
در مواردی که بخار برای استریپینگ استفاده می شود، محصول به یک خشک کن خلاء فرستاده می شود تا آب از آن خارج شود. محصولات هیدرودی سولفوریزاسیون شده یا مخلوط می شوند یا به عنوان مواد اولیه بازآرایی کاتالیستی استفاده می شود.



شکل) نمایهای از گوگردزدایی با هیدروژناسیون

- فرآیندهای نیتروزن زدایی با هیدروژناسیون کاتالیستی (HDN)

هیدروتریتینگ/ تصفیه هیدروژنی برای خارج کردن نیتروژن زدایی، هیدرودی نیتروژناسیون (نیتروژن زدایی با هیدروژناسیون) خوانده می شود. در یک واحد نیتروژن زدایی با هیدروژناسیون کاتالیستی ابتدا هوا از ناخالصی های اولیه خارج می شود و با هیدروژن مخلوط می شود و آنگاه در یک کوره با دمای ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجهٔ سانتیگراد پیش گرم می شود سپس مواد اولیه و کاتالیست که درون راکتور قرار دارند با هیدروژن واکنش داده و گاز خارج شده از راکتور وارد یک منبع آب شده و از آب خارج شده و گاز آمونیاک محلول در آب به وجود خواهد آمد با آنالیز آب با روش های مختلف می توان مقدار نیتروژن آزاد شده یا جداسازی شده از ماده ی اولیه را برآورد کرد .



- **هالیدزدایی(Dehalogenation)**

خارج کردن هالوژن هایی همانند کلر از ترکیبات نفتی و تولید اسیدکلریدریک

R-CL+ H۲® RH + HCL

- **هیدروکراکینگ (Hydrocracking)**

تبدیل برش های سنگین به برش های سبک و با ارزش مانند بنزین

C۶H۲۲® C۴H ۱۰+ C۶H ۱۴

- **فلز زدایی(Demetalization)**

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

نیتروژن زدایی

برش های نفتی : ترکیبات نفتی حاصل از پالایش نفت خام که عمدتا ترکیبات هیدرو کربنی هستند

نیتروژن در کدام ترکیبات وجود دارد ؟

نیتروژن موجود در نفت خام عمدتاً در برشهایی که نقطه جوش بالای ۲۵۰ درجه ی سلسیوس دارند موجود است مانند رزین ها و آسفالتن ها

انواع ترکیبات نیتروژن دار در برش های نفتی

۱ – ترکیبات نیتروژنه بازی : مانند پیریدین ها ، آمین ها ، آلکیل ها ،آریل آمین ها و n – آلکیل ایندول ها

۲ – ترکیبات نیتروژنه خنثی (بازی ضعیف) : مانند آلکیل ایندول ها و آکریدین ها

۳ – ترکیبات نیتروژنه اسیدی : مانند ایندول ها ، کاربازول ها ، پور فیرین ها و آمیدها

مهمترین ترکیبات نیتروژن دار کیواینولین – بنزو کیواینولین و کاربازول ها

نیتروژن زدایی (denitrogenation)

بخاطر اینکه وجود نیتروژن در ترکیبات نفتی سه مشکل اساسی ایجاد می کند

۱ – مشکلات زیست محیطی

۲ – مشکلات فرآیندی

۳- مشکلات عملیاتی

مشکلات زیست محیطی : حضور نیتروژن در سوخت ها (مانند بنزین و گازوئیل) باعث انتشار گازهای اکسیدهای نیتروژن (NOx) در اتمسفرو ایجاد باران های اسیدی و به خطر افتادن سلامت جانداران (انسان ، حیوانات و گیاهان) را در بردارد

مشکلات فرآیندی : وجود نیتروژن در برش های نفتی و هنگام عملیات کراکینگ کاتالیستی ، باعث مسمومیت کاتالیست شده و باعث افت راندمان این عملیات و افزایش هزینه ها را به دنبال دارد (نشست کک روی سطح کاتالیست و عدم کارایی)

مثلا : اثرات کیواینولین و فنانترن باعث غیر فعال شدن کاتالیست FCC (کراکینگ کاتالیزوری سیال بستری) خواهد شد .

مشکلات عملیاتی : وجود نیتروژن باعث عدم پایداری در طول زمان نگهداری محصولات نفتی (کاهش کیفیت) و نیز ایجاد خوردگی در تجهیزات حمل و نقل و خطوط لوله می باشد مثلا ماده ای مانند کیواینولین

تصفیه برش های نفتی با هیدروژن (Hydrotreating)

تصفیه با هیدروژن در تمام برش های نفتی بکار می رود از جمله :

۱- سولفورزدایی (HDS)

۲- نیتروژن زدایی (HDN)

۳ – هیدروکراکینگ (Hydrocracking)

۴- هالید زدایی (Dehalogenation)

۵ – فلززدایی (Demetalization)

نیتروژن زدایی (Hydro denitrogenation) : بهترین و متداولترین روش نیتروژن زدایی تصفیه ی برش های نیتروژن دار با گاز هیدروژن می باشد

مکانیزم کلی نیتروژن زدایی هیدروژنی برش های نفتی نیتروژن دار

$$R\text{-}NH_2 + H_2 \longrightarrow (R\text{-}H) + NH_3$$

انواع روش های نیتروژن زدایی ۱ - شیمیایی (chemical)

۲ – حرارتی (thermal)

۳ – کاتالیستی (catalytic)

۴ – بیولوژیکی (biological)

نیتروژن زدایی شیمیایی : استفاده از مواد شیمیایی اسیدی یا قلیایی جهت ترکیب با برش های نیتروژن دار جهت خارج کردن نیتروژن از برش نفتی که هزینه ی اقتصادی بالایی را نیاز داشت و منسوخ شده است

نیتروژن زدایی حرارتی : در این روش بعضی از برش های نفتی در دماهای بالا همراه با گاز هیدروژن از پیش گرم شده می توانستند نیتروژن را از آروماتیک ها خارج سازند ولی به علت هزینه ی بالا به صرفه نبوده و در فرآیندهای نیتروژن زدایی تقریبا ناکارآمد بوده ، ولی در گوگرد زدایی کار آمدی بیشتری داشته چو ن در آروماتیک ها شکستن پیوندهای (C-N) نسبت به پیوندهای (C-S) سخت تر است

نیتروژن زدایی کاتالیستی : این روش که ازسال ۱۹۵۰ میلادی تاکنون مورد توجه بوده و نتایج بسیار خوبی را ارائه داده ، به سرعت مورد توجه پالایشگاهها قرار گرفت در این روش که برش نفتی نیتروژن دار در حضور کاتالیست و گازهیدروژن مورد تصفیه ی هیدروژنی قرار می گیرد کاتالیست هایی تک فلزی یا چند فلزی بر روی یک پایه مانند آلومینا یا پایه های دیگر مورد استفاده قرار می گیرند

کاتالیست های مورد استفاده در نیتروژن زدایی : اکسیدها و یا سولفیدهای فلزاتی مانند نیکل (Ni) و آهن (Fe) و مولیبدن (Mo) و کبالت (Co) و نیکل مولیبدن (Ni-Mo) کاربرد دارند و در تحقیقاتی بیان شده که افزودن بور و فسفر به کاتالیست های بیان شده فعالیت نیتروژن زدایی را افزایش می دهد و در تحقیقات دیگری بیان شده که کاتالیست های کاربیدها و نیتریدهای فلزات واسطه نیز در نیتروژن زدایی هیدروژنی فعالیت خوبی از خود نشان داده اند مثلا کاربید مولیبدنیم بر روی پایه ی گاما آلومینا از این کاتالیست ها می باشند

کاتالیست هایی مانند کبالت مولیبدنیم برپایه ی آلومینا ($Co\text{-}Mo/AL_2O_3$) و کبالت نیکل مولیبدنیم ($Co\text{-}Ni\text{-}Mo/AL_2O_3$) نیز برای نیتروژن زدایی هیدروژنی گزارش شده اند ضمنا اضافه کردن رینیوم (Ru) به بعضی از کاتالیست ها می تواند فعالیت نیتروژن زدایی را افزایش دهد .

ولی در فرآیندهای نیتروژن زدایی شیمیایی – حرارتی و کاتالیستی هم کیفیت سوخت یا فرآورده ی نفتی کاهش می یابد و انجام این فرآیندها در دما و فشار بالا باعث صرف هزینه های زیادی می باشد

نیتروژن زدایی بیولوژیکی : یکی از بهترین روشهای نیتروژن زدایی می باشد که نتیجه ی آن

۱- حفظ کیفیت سوخت و فرآورده های نفتی

۲- کاهش مصرف انرژی

۳- جلوگیری از ورود صدمه به محیط زیست

در این روش از میکروارگانیسم ها یا باکتری ها جهت حذف نیتروژن به صورت انتخابی از برش های نفتی حاوی ترکیبات نیتروژن دار استفاده می شود در ترکیبات نفتی نیتروژن دار دو عنصر اصلی کربن و نیتروژن هستند که میکرو ارگانیسم های بکارگرفته شده باید نیتروژن را به عنوان فاکتور اصلی جهت حذف در نظر بگیرند ونه کربن را .

با استفاده از این روش تاکنون ۲۵ درصد از نیتروژن موجود در ترکیبات نیتروژن دار را حذف کرده اند

مدل های زیادی تاکنون جهت حذف نیتروژن از ترکیبات نیتروژن دار ارائه شده است

مثلا کاربردی ترین مدل (توسط دکتر کیلبین و همکارانش سال ۲۰۰۰) : حذف انتخابی نیتروژن از کیواینولین که مورد پذیرش قرار گرفته بود (در این مدل بدون شکستن حلقه ی کربن ، نیتروژن حذف می گردد واز ارزش حرارتی سوخت کاسته نمی شود) و میکروارگانیسم بکار گرفته شده (سودوموناز آیوسیدا IGTN۹m و گونه های دیگری مانند Rhodococcuss sp و Psedudomonas putinda و Pseudomonas aeruginosa و Brerundiomonas diminata و ...)

مدل دکتر سیلابی و اتلس : یافتن دو میکرو ارگانیسم در زمینه ی حذف ترکیبات نیتروژنه از نفت سنگین

میکرو ارگانیسم های مورد نظر (Pseudomonas fluorescens) و
(Pesudomonas aeruginosa)

براساس تحقیقات انجام شده : پیرول و ایندول به راحتی توسط میکروارگانیسم ها قابل فرآیند شدن هستند

ولی کاربازول توسط میکرو ارگانیسم ها به سختی نیتروژن گیری می شود و چند نمونه سودوموناس یافت شده که قادر به نیتروژن گیری از کاربازول و آلکیل های کاربازول هستند

برای تجزیه ی مولکول پیریدین دو گونه باکتری (Bacillus sp و Nocardia sp) توسط واتسون یافت شده اند

حذف ایندول توسط یک گونه Alcaligenes مورد مطالعه قرار گرفته بود .

منابع و مآخذ

۱- کتاب مبانی پالایش نفت نوشته خانم دکتر گیتی ابوالحمد ، استاد دانشگاه تهران
شابک :۹۷۸۹۶۴۰۳۳۷۰۷۳ ناشر : جهاددانشگاهی واحد تهران
۲- کتاب نانوکاتالیست ها نوشته ی سعیدصاحبدل ،مهران رضایی ، فریدون یاری پور
شابک : ۹۷۸۶۰۰۵۱۰۷۴۷۰ ناشر : نشرکتاب دانشگاهی

۳- مقاله ای تحت عنوان :

hydrodenitrogenation of quinolone over a dispersed molybdenium catalyst using in situ hydrogen

توسط Roy z lee و همکارانش به چاپ رسیده و نیتروژن زدایی کیواینولین با استفاده از کاتالیستی که ترکیب اصلی آن مولیبدن می باشد را مورد بررسی قرار داده اند

۴- مقاله ای تحت عنوان :

Catalytic activity of exfoliated $MOS_۲$ in hydrodesulfurization , hydrodenitrogenation and hydrogenation reaction

توسط ching thian tye و همکارش به چاپ رسیده و سولفورزدایی دی بنزوتیوفن و نیتروژن زدایی کاربازول با استفاده از کاتالیست سولفید مولیبدن بر پایه ی گاما آلومینا مورد بررسی قرار گرفته بود

۵- مقاله ای تحت عنوان :

Synthesis , characterization and hydrotreating performance of supported tungsten phosphide catalysts

توسط Guida sun و همکارانش به چاپ رسیده و سولفورزدایی تیوفن و نیتروژن زدایی کاربازول بوسیله ی کاتالیست فسفید تنگستن بر پایه ی گاما آلومینا مورد مطالعه قرار گرفته بود

۶ – مقاله ای تحت عنوان :

Nitrogen tolerant hydrodesulfurization catalysts based on Rh and Ru promoted MO/AL_2O_3

توسط zdenek vit و همکارانش به چاپ رسیده بود و سولفورزدایی تیوفن و پیریدین توسط کاتالیست ارتقا یافته ی مولیبدن با عناصری همچون رودیوم و روتونیم مورد مطالعه قرار گرفته بود که افزودن این عناصر به کاتالیست مولیبدن فرآیند سولفورزدایی را بهتر از زمانی نشان می دهد که مثلا عنصری مانند کبالت را به کاتالیست مولیبدن اضافه کنیم

۷ – مقاله ای تحت عنوان :

Site isolation in iron – molybdate based catalysts for side chain oxidation of alkylaromatics

توسط G.centi و همکارش به چاپ رسیده بود اکسیداسیون الکیل آروماتیک ها را توسط کاتالیست مولیبدات آهن مورد مطالعه قرار گرفته بود

۸ – مقاله ای تحت عنوان :

Selective oxidation of methanol to formaldehyde using modified iron – molybdate catalysts

توسط Tae Hwan Kim و همکارانش به چاپ رسیده و اکسیداسیون انتخابی متانول به فرمالدئید توسط کاتالیست مولیبدات آهن مورد مطالعه قرار گرفته بود

۹ – مقاله ای تحت عنوان :

Surface properties and active sites of nitride MO/AL_2O_3 Catalysts for the hydrodenitrogenation of carbazole

توسط Hiromi Ishii و همکارانش به چاپ رسیده و خواص سطح و مکانهای فعال کاتالیست نیتریدمولیبدن بر پایه ی آلومینا در نیتروژن زدایی از کاربازول مورد مطالعه قرار گرفته بود

۱۰ – مقاله ای تحت عنوان :

Hydrodenitrogenation of quinolone over a dispersed Molybdenium catalyst using in situ hydrogen

توسط Roy z.Lee و همکارانش به چاپ رسانده و کاتالیست مولیبدن را در نیتروژن زدایی از کیواینولین مورد بررسی قرار داده و افزودن نیکل و کبالت و تنگستن را در نیتروژن زدایی از کیواینولین موثر دانسته است

۱۱ – مقاله ای تحت عنوان :

A study of Hydrodenitrogenation of pyridine over Molybdenum nitride catalysts and their characterization

توسط Jae Hoon Chang و همکارانش به چاپ رسیده و نیتروژن زدایی پیریدین در حضور کاتالیست نیتریدمولیبدن مورد بررسی قرار گرفته بود

۱۲ – مقاله ای تحت عنوان :

A study of Hydrodenitrogenation of pyridine catalyzed by sulfided Ni – Mo/γ-Al_2O_3

توسط kyung Lim Kim و همکارانش به چاپ رسیده و نیتروژن زدایی از پیریدین موجود در سوخت های مایع توسط کاتالیست مولیبدات نیکل بر پایه ی گاما آلومینا در فشار بین (bar ۳۰ تا (bar ۵۰ و محدوده ی دمایی ۵۱۳ تا ۶۳۳ درجه ی کلوین و در یک راکتور بستر و جریان ثابت انجام شده بود که آزاد شدن گاز آمونیاک نشان دهنده ی فعالیت کاتالیست در فرآیند نیتروژن زدایی بوده است

۱۳ – مقاله ای تحت عنوان :

The role of nickel in pyridine Hydrodenitrogenation over Ni – Mo/AL_2O_3

توسط Yong chul park و همکارش به چاپ رسیده و نقش نیکل در کاتالیست مولیبدات نیکل بر پایه ی آلومینا در نیتروژن زدایی از پیریدین مورد بررسی قرار گرفته و مشاهده گردید که اضافه شدن نیکل به کاتالیست مولیبدن و تشکیل کاتالیست نیکل مولیبدن نسبت به کاتالیست مولیبدن نقش به سزایی در افزایش سرعت

نیتروژن زدایی از پیریدین را به دنبال خواهد داشت لذا کاتالیست های دو فلزی مانند نیکل مولیبدن و آهن مولیبدن و ... نیتروژن زدایی را نسبت به کاتالیست های تک فلزی بهتر و سریعتر انجام می دهند

۱۴- مقاله ای تحت عنوان :

Microbal denitrogenation of fossil fuels

توسط Michael j. benedik و همکارانش به چاپ رسیده که نیتروژن زدایی میکروبی از ترکیبات نفتی و نیتروژن دار مورد مطالعه قرار گرفته و پتانسیل نیتروژن زدایی میکروبی مورد سنجش قرار گرفته است مثلا توسط پسودوموناس که در واقع نوعی باکتری است ماده ی نیتروژن دار کیواینولین بدون تغییر در حلقه های آروماتیکی و کیفیت ارزش سوختی ، نیتروژن زدایی گردیده است و در مورد کاربازول و یا ایندول و یا پیریدین باکتری های دیگری مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفته اند .