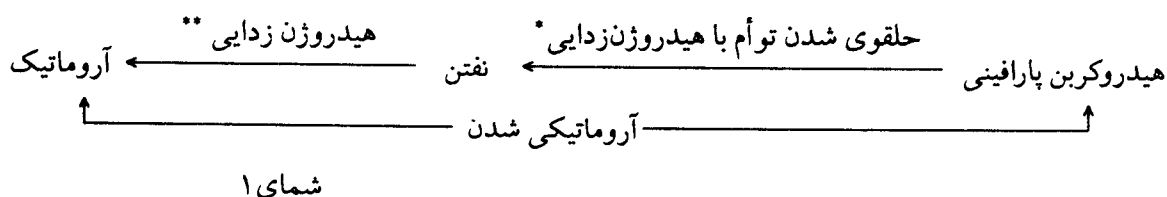


# بررسی سینتیکی حلقوی شدن در حضور کاتالیزور پلاتین بر آلومین

دکتر گیتی ابوالحمد استادیار دانشکده فنی

## ۱- مقدمه:

رفرمینگ کاتالیزوری یکی از واحدهای اصلی پالایش نفتهای خام (۱) است که هدف آن بهبود عدد اکتان بنزینهاست. بهبود خواص ضد تپه اساساً در اثر تولید آروماتیکها از پارافینهای با عدد اکتان خیلی پایین است (۲). این آروماتیکی شدن که در طرحواره ۱ ارائه شده است به وسیله کاتالیزورهای دو عاملی فعال می شود. این کاتالیزورها از پلاتین تنها (یا همراه با سایر فلزات) نشانده شده بر پایه اسیدی (آلومین کلردار) (۳ و ۴) تشکیل شده اند.



از بررسی مراجع، مطالب زیر مشخص شده است.

عاملی فلزی، دو عاملی فلزی و دو عاملی اسید (۱۱ تا ۱۵).  
- از نظر سینتیکی، بررسیهای نسبتاً کمی در مورد اثر فشار جزئی مواد ترکیب شونده انجام گرفته است (۱۶ تا ۲۵).

کمبود داده‌های سینتیکی در مراجع، در شرایط معرف عملیات صنعتی، ما را بر آن داشت که به بررسی سرعت حلقوی شدن پردازیم تا بتوانیم عبارت ریاضی آن را به دست آوریم. بدین منظور به بررسی اثر فشارهای جری ترکیب شونده‌ها بر سرعت حلقوی شدن پرداختیم.

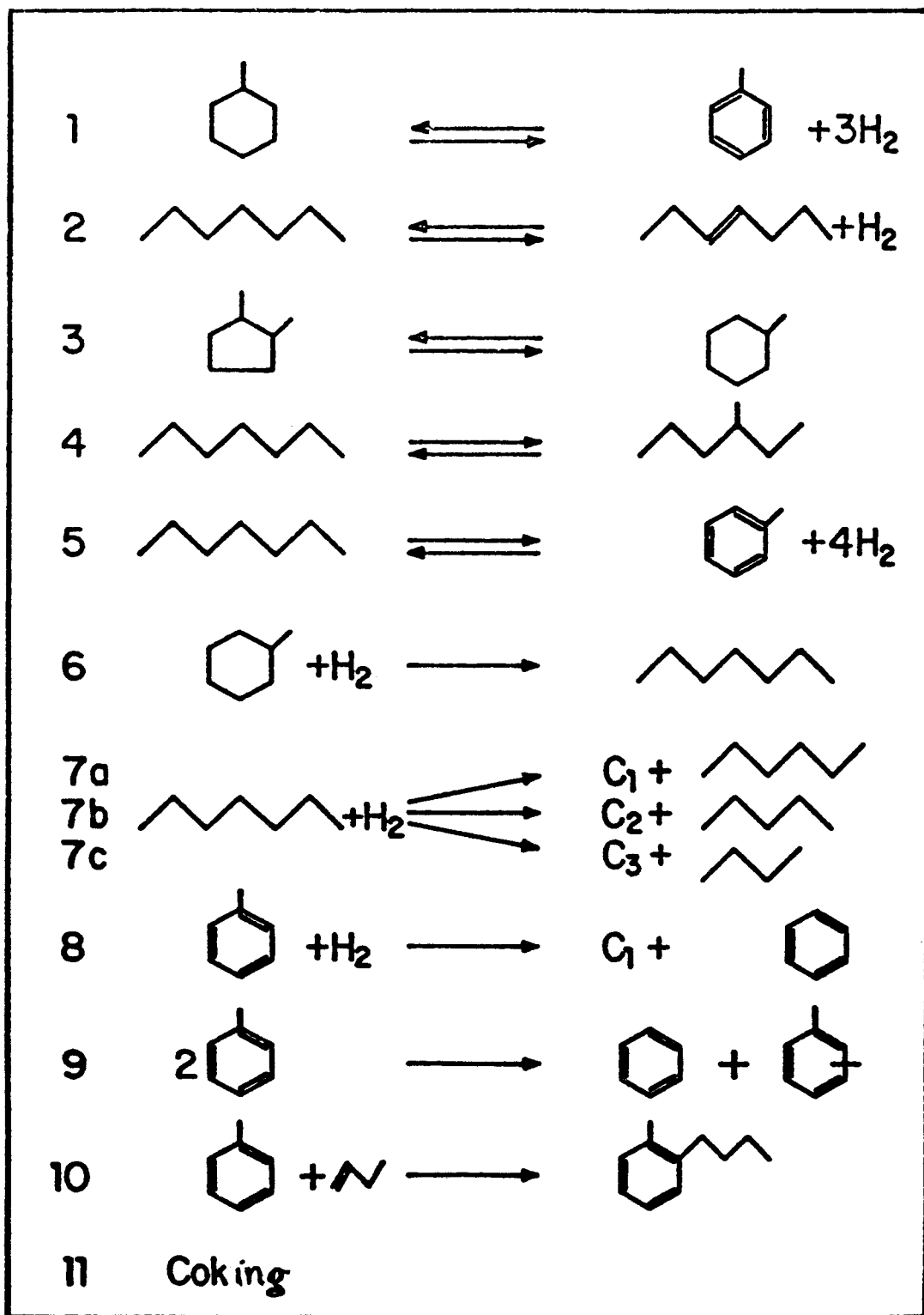
## ۲- روش آزمایش:

در این بخش به معرفی کاتالیزور، مواد ترکیب شونده و دستگاه می پردازیم:

- از نظر ترمودینامیکی واکنش حلقوی شدن در دمای بالا و فشار پایین مساعد می شود (۵). طول شدن زنجیر هیدروکربنی نیز اثر مساعدی بر تشکیل آروماتیکها دارد (۲).

- کاربرد کاتالیزورهای پلاتین بر روی آلومین در شرایط ترمودینامیکی هر چه مساعدتر از یک طرف موجب کاهش پایداری آنها می شود و از طرف دیگر یک رشته واکنشهای سریعتر از حلقوی شدن را فعال می کند، شکل ۱ (۶ و ۷) و باعث افت بازده بنزین و هیدروژن می شود.

- سنتز مجموعه مقالات در مورد رفرمینگ (۸ تا ۱۰) به ارائه یک نمودار واکنشی پیچیده متشکل از چندین مسیر موازی می انجامد که هر یک در نهایت منجر به تشکیل آروماتیکها می شود. این مسیرها عبارت اند از تک



شکل ۱- واکنشهای رفرمینگ

## ۱-۲- کاتالیزور:

از کاتالیزور حاوی ۰/۶٪ پلاتین بر روی پایه آلومین کلردار استفاده کردیم. قبل از بررسیهای سینتیکی، کاتالیزور تازه را کک دار کردیم (۱/۴۵٪) تا بتوانیم در محدوده کاهش تدریجی فعالیت کاتالیزور عمل کنیم.

## ۲-۲- مواد ترکیب شونده:

برای بررسی واکنش حلقوی شدن از نرمال هپتان استفاده شد زیرا از جمله هیدروکربنهای پارافینی است که در خوراک صنعتی رفرمینگ وجود دارد و به علاوه منجر به تعداد محدودی از فرآورده‌ها می‌شود. تبدیل نرمال هپتان در حضور هیدروژن انجام می‌شود. به منظور حذف گوگرد، آب و اکسیژن، مواد ترکیب شونده تصفیه شده‌اند.

## ۳-۲- اندازه‌گیری فعالیت کاتالیزوری:

## ۱-۳-۲- دستگاه - شکل (۲):

واکنش در یک راکتور لوله‌ای فولادی حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر صورت می‌گیرد. دما را سه تنظیم کننده دما واقع در پوسته‌های گرمکن در طول راکتور ثابت نگه می‌دارند. فشار کل را دو تنظیم کننده در ورودی و خروجی راکتور حفظ می‌کنند.

فرآورده‌های واکنش در خروجی از راکتور توسط کندانسور سرد می‌شوند و پس از عبور از جداکننده فشار بالا، از یک تله آتمسفری دریافت می‌شوند.

فرآورده گازی از یک حباب نمونه‌گیر و سپس از یک کنتور گازی می‌گذرد که امکان اندازه‌گیری دبی گاز را می‌دهد.

## ۲-۳-۲- آنالیز فرآورده‌های خروجی:

فرآورده‌های مایع و گازی به وسیله گاز کروماتوگراف آنالیز می‌شوند.

## ۳-۳-۲- روش تعیین فعالیت کاتالیزوری:

پس از یکنواخت شدن دما و تنظیم دبی هیدروژن، خوراک تزریق می‌شود. پس از تثبیت شرایط، می‌توان موازنه (معمولاً یک ساعته) مواد را انجام داد. با توجه به نتایج کروماتوگرافی می‌توان میزان تولید فرآورده‌های مختلف را به دست آورد.

در تبدیلهای پایین، می‌توان سرعت واکنش را از رابطه زیر به دست آورد:

$$r = \frac{A.WHSV}{100 M}$$

r: سرعت برحسب  $\frac{\text{مول فرآورده}}{\text{ساعت. گرم کاتالیزور}}$

A: میزان تبدیل برحسب  $\frac{\text{مول فرآورده}}{100 \text{ مول خوراک}}$

WHSV: سرعت فضایی برحسب  $\frac{\text{گرم خوراک}}{\text{ساعت. گرم کاتالیزور}}$

M: جرم ملکولی خوراک برحسب گرم.

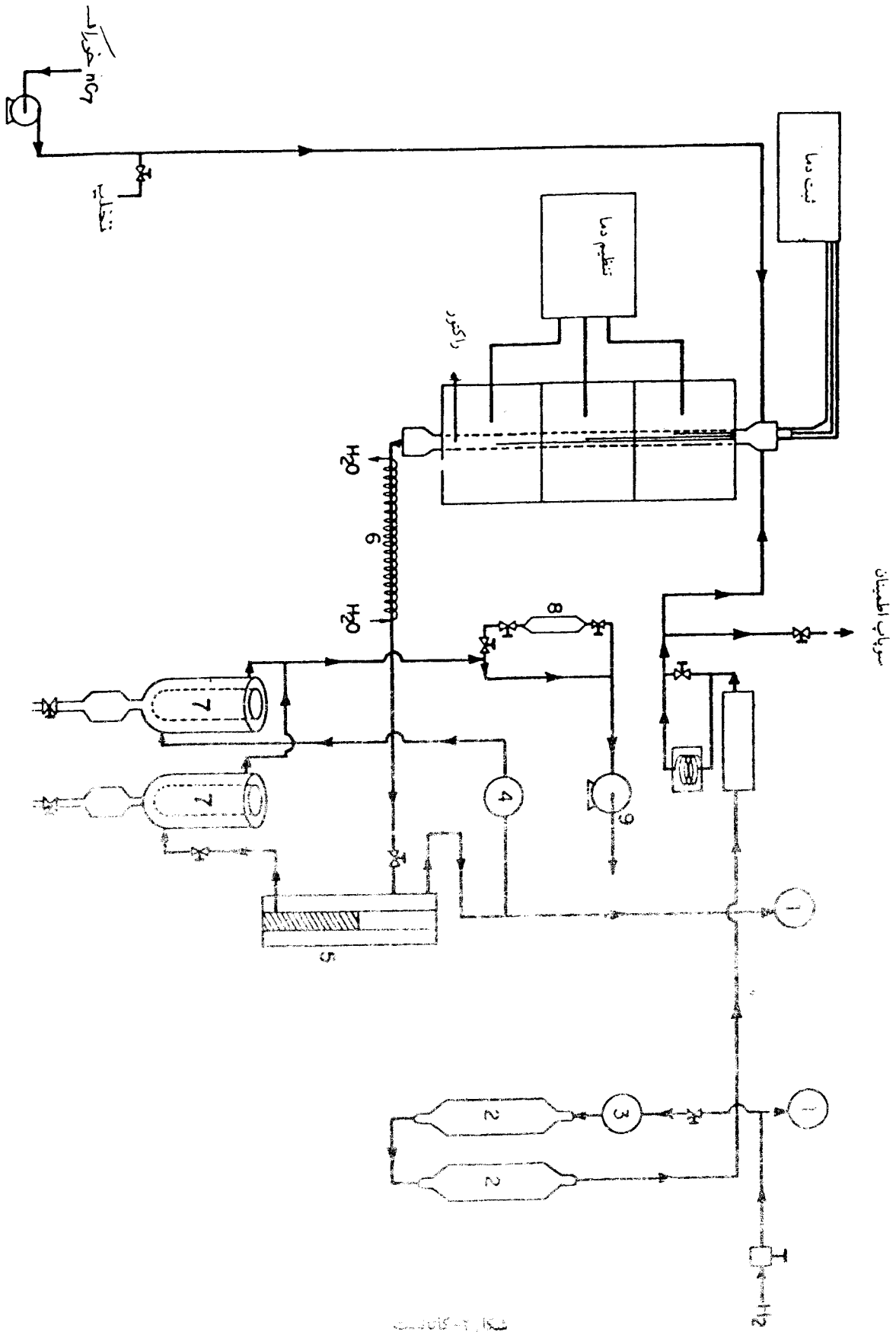
## ۳- نتایج:

در این قسمت، اثر فشار جری ترکیب شونده‌ها را بر سرعت حلقوی شدن بررسی می‌کنیم.

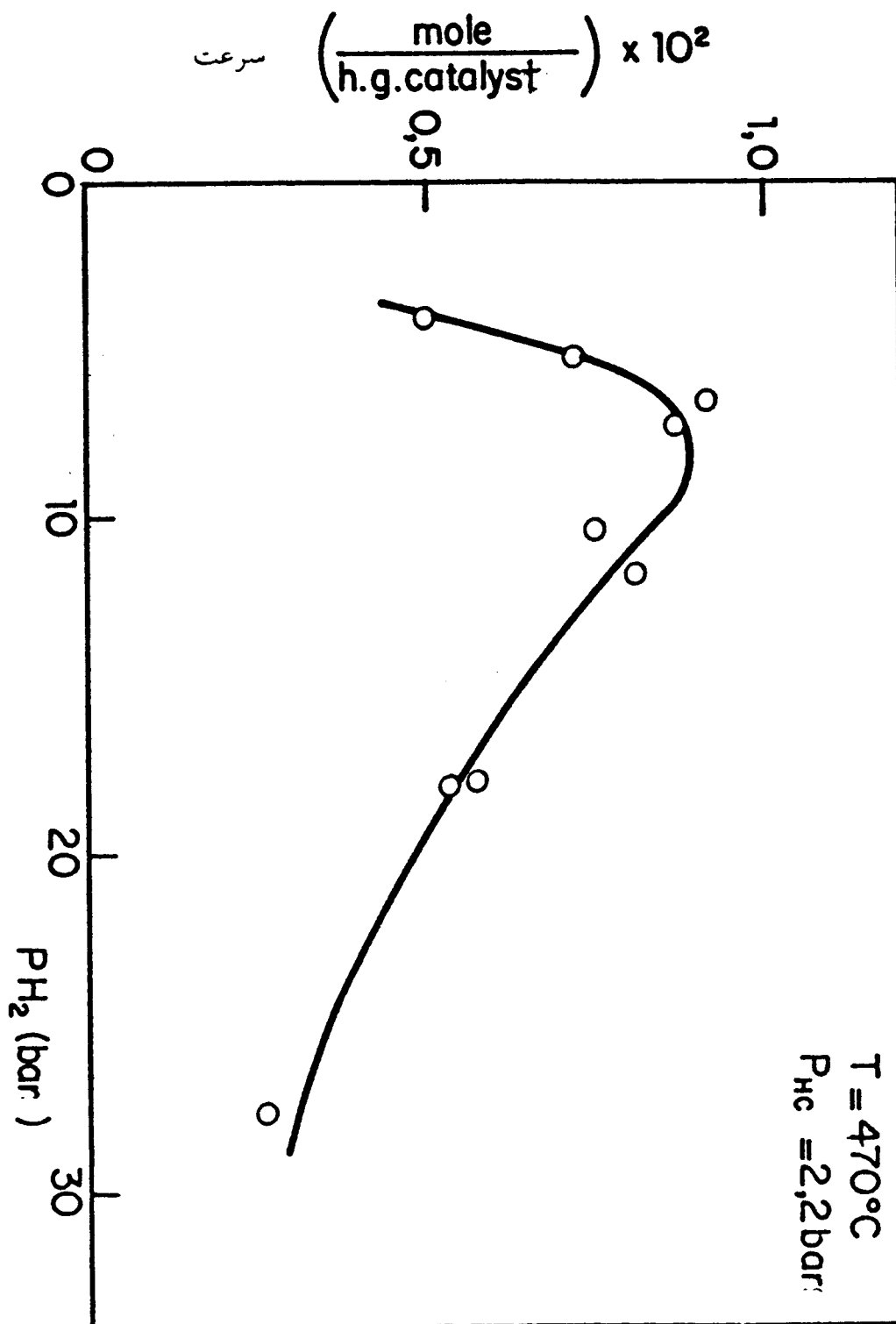
## ۱-۳-۱- اثر فشار جزئی هیدروژن:

شکل (۳) اثر فشار جزئی هیدروژن را بر سرعت حلقوی شدن در فشار ثابت هیدروکربن (۲/۲ بار) نشان می‌دهد. دیده می‌شود هنگامی که فشار هیدروژن کاهش می‌یابد، سرعت حلقوی شدن ابتدا افزایش پیدا می‌کند، از یک ماکزیمم می‌گذرد و در فشارهای پایین به سرعت سقوط می‌کند.

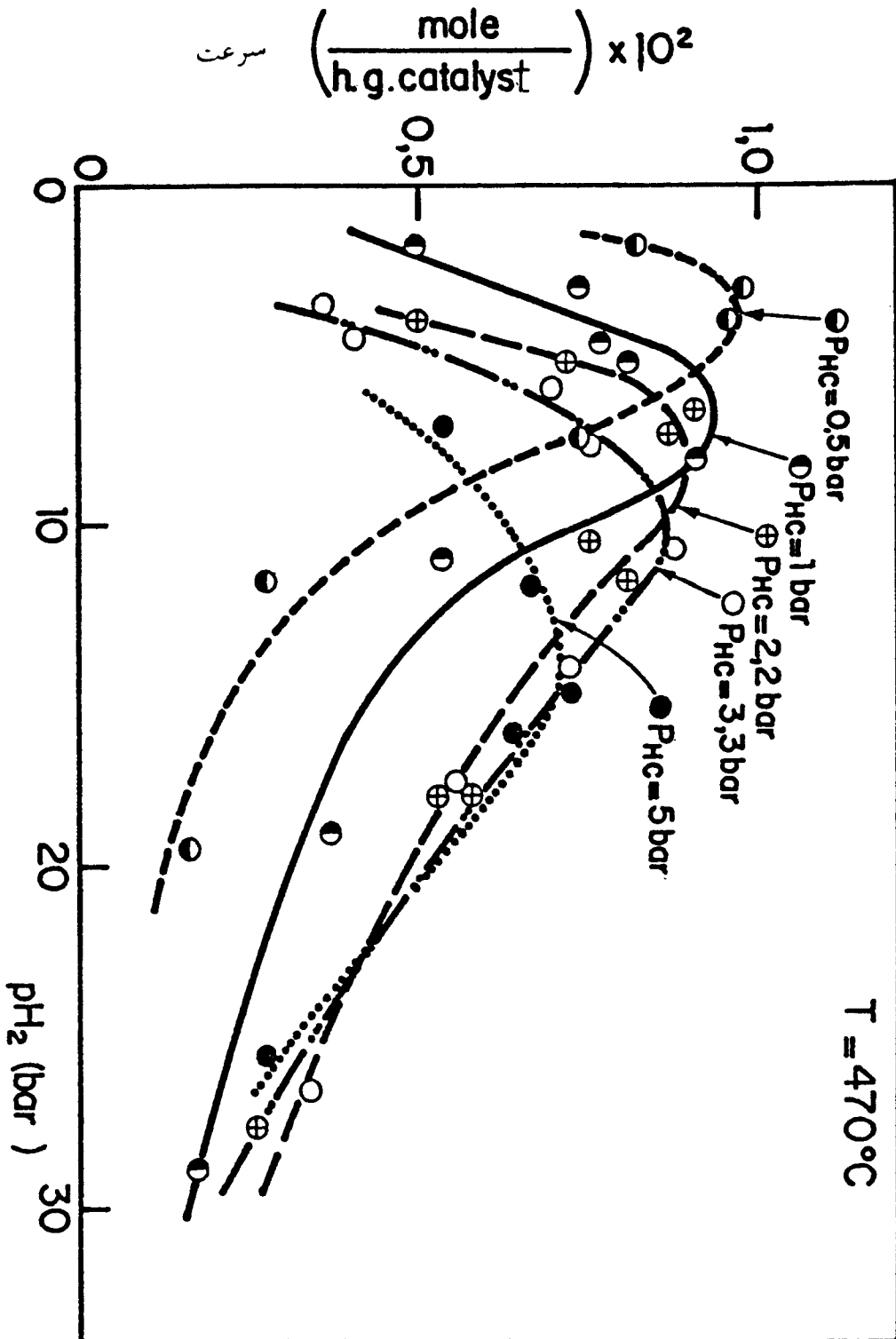
از استوکیومتری واکنش چنین برمی‌آید که حضور هیدروژن برای تبدیل نرمال هپتان لازم نباشد ولی آزمایش نشان می‌دهد که با کاهش فشار هیدروژن، سرعت به سمت صفر میل می‌کند.



شکل ۱-۲: گارانتی



شکل ۳- تعییرات سرعت حلقوی شدن بر حسب فشار هیدروژن



شکل ۴- تغییرات سرعت حلقوی شدن در فشارهای مختلف هیدرو کربن

می‌کند و در فشارهای بالا باعث کندی آن می‌شود.

## ۲- تفسیر نتایج و تعیین رابطه ریاضی:

در حضور یک کاتالیزور پلاتین بر روی آلومین، نمودار تغییرات سرعت حلقوی شدن بر حسب فشار هیدروژن، دارای یک ماکزیمم است که با توجه به اثر مضاعف هیدروژن تفسیر شده است:

- در فشار کم، اثر هیدروژن محدود کردن غلظت ترکیبات هیدروژن‌گیری شده در سطح کاتالیزور است.

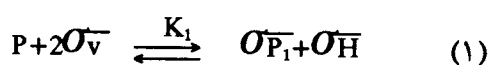
- در فشار بالا، جذب هیدروژن باعث کاهش تعداد ستهای خالی لازم برای حلقوی شدن می‌شود.

در اینجا سعی شده است با استفاده از فرضیه‌های کلاسیک، رابطه‌ای برای سرعت حلقوی شدن تعیین شود که تا حد امکان جوابگوی وضعیت منحنیهای تجربی سرعت باشد.

می‌دانیم که جذب پارافین بر روی قسمت فلزی کاتالیزور باعث پیدایش واسطه‌های هیدروژن‌گیری شده می‌شود. یکی از این واسطه‌ها می‌تواند حلقوی شده، تبدیل به نفتن سیکلوهگزان‌ی بشود که در نهایت پس از هیدروژن زدایی، آروماتیک مربوطه را می‌دهد.

در اینجا حلقوی شدن را مرحله محدودکننده واکنش در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که آخرین واسطه‌ای که حلقوی می‌شود، سه اتم هیدروژن از دست داده باشد. (۲)

همچنین فرض می‌شود واکنشهای متوالی هیدروژن زدایی پارافین جذب شده، به سرعت به تعادل می‌رسند. جذب پارافین (P) نیاز به دو سیت خالی برای تثبیت اولین واسطه هیدروژن‌گیری شده ( $P_1$ ) و اتم هیدروژن، دارد، شکل (۶):



و به همین ترتیب:

در فشارهای هیدروژن نزدیک صفر، به علت غیر فعال شدن سریع کاتالیزور، نمی‌توان سرعت حلقوی شدن را اندازه گرفت.

## ۳-۲- اثر فشار جزئی هیدروکربن:

برای مشخص کردن اثر فشار جزئی هیدروکربن بر سرعت حلقوی شدن، بررسی قبلی را در فشارهای مختلف نرمال هیتان انجام دادیم و شبکه‌ای از منحنیهای ماکزیمم‌دار، مطابق شکل (۴) بدست آوردیم.

این شبکه نشان می‌دهد که افزایش فشار جزئی نرمال هیتان، ماکزیمم سرعت را به سمت فشارهای بالاتر هیدروژن جابجا می‌کند و مقدار ماکزیمم سرعت را کاهش می‌دهد.

همچنین در فشارهای بالای هیدروژن و در فشارهای هیدروکربن بیش از ۲ بار، منحنیها به یکدیگر نزدیک شده، نهایتاً همدیگر را قطع می‌کنند به طوری که اثر هیدروکربن قابل صرف نظر می‌شود.

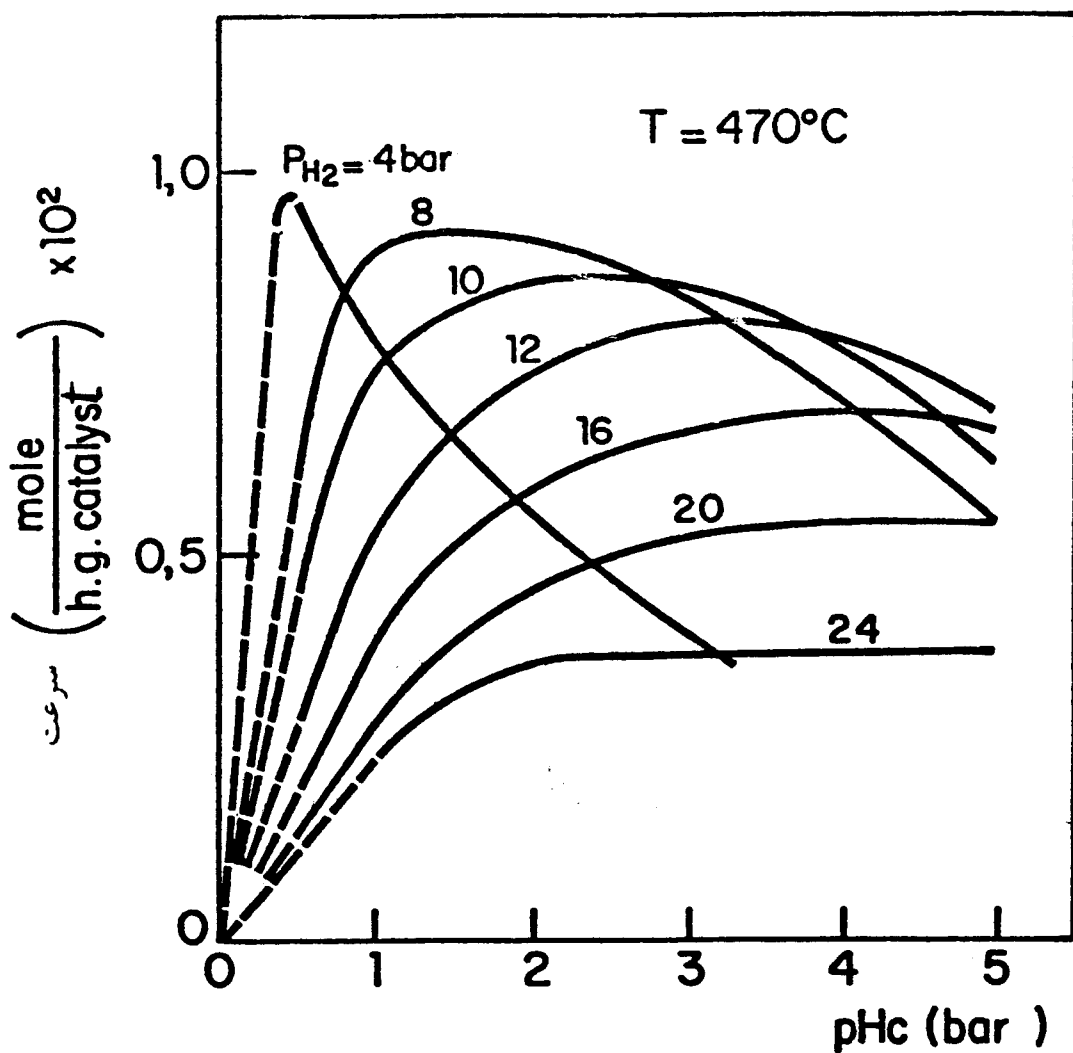
با تبدیل شکل (۴) به شکل (۵)، شبکه جدیدی از منحنیهای ماکزیمم‌دار به دست می‌آوریم که تغییرات سرعت حلقوی شدن را بر حسب فشار جزئی هیدروکربن ارائه می‌دهد. از این منحنیها بر می‌آید که افزایش فشار هیدروکربن بر سرعت حلقوی شدن، در فشارهای پایین اثر مثبت و در فشارهای بالا، اثر منفی دارد.

افزایش فشار هیدروژن نیز ماکزیمم را به سمت فشارهای بالاتر هیدروکربن جابجا می‌کند و مقدار ماکزیمم سرعت را کاهش می‌دهد.

منحنیها را تا فشار صفر هیدروکربن، برونیابی کرده‌ایم زیرا واضح است که در این وضعیت واکنش صورت نمی‌گیرد.

## ۳-۳- اثر فشار جزئی ترکیب شونده‌ها:

این منحنیها اثر پیچیده فشار ترکیب شونده‌ها را بر روی یک کاتالیزور دو عاملی نشان می‌دهد. در فشارهای پایین، افزایشی در فشارهای جزئی، واکنش را تسریع



شکل ۵- تغییرات سرعت حلقوی شدن بر حسب فشار جری هیدروکربن



$$\sigma_{\bar{V}} + \sigma_{\bar{H}} + \sigma_{\bar{P}_3} = 1 \quad (9)$$

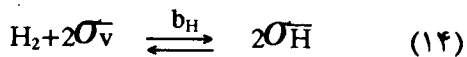
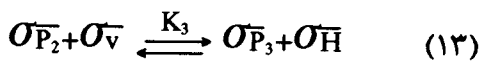
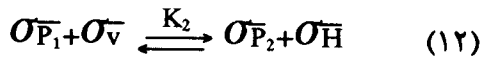
در نهایت به معادله سرعت (۱۰) می‌رسیم:

$$r = k \frac{K \cdot P_p}{(b_H P_{H_2})^{1/2} [1 + (b_H P_{H_2})^{1/2} + K \cdot P_p]} \quad (10)$$

عبارت سرعت به دست آمده، دارای درجه مثبت نسبت به فشار جزئی هیدروکربن و درجه منفی نسبت به فشار جزئی هیدروژن است.

این عبارت، درجه مثبت نسبت به فشار هیدروژن را مشخص نمی‌کند، بنابراین باید نمودار پیچیده‌تری برای واکنش در نظر گرفت و واسطه‌های  $\sigma_{\bar{P}_2}$  و  $\sigma_{\bar{P}_1}$  را نیز به حساب آورد (۳).

در این صورت، تعادلهای جذب به صورت زیر خواهند بود:

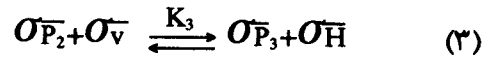
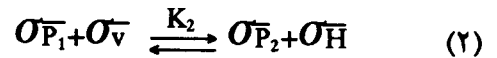


از این روابط، خواهیم داشت:

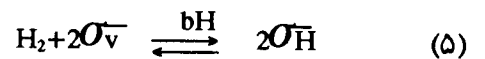
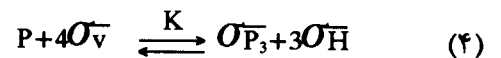
$$\frac{\sigma_{\bar{V}}}{1} = \frac{\sigma_{\bar{H}}}{(b_H P_{H_2})^{1/2}} = \frac{\sigma_{\bar{P}_1}}{\frac{P_p \cdot K_1 \cdot \sigma_{\bar{V}}}{(b_H P_{H_2})^{1/2}}} = \frac{\sigma_{\bar{P}_2}}{\frac{P_p \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot \sigma_{\bar{V}}}{(b_H P_{H_2})}} = \frac{\sigma_{\bar{P}_3}}{\frac{P_p \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \sigma_{\bar{V}}}{(b_H \cdot P_{H_2})^{3/2}}} = \frac{1}{\sum \text{مخرجها}} \quad (15)$$

$$r = k \cdot \sigma_{\bar{P}_3} \quad (16)$$

مرحله کند، حلقوی شدن  $\sigma_{\bar{P}_3}$  است. پس:



پس تعادلهای جذب را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:



روابط ترمودینامیکی به صورت زیر خواهند بود:

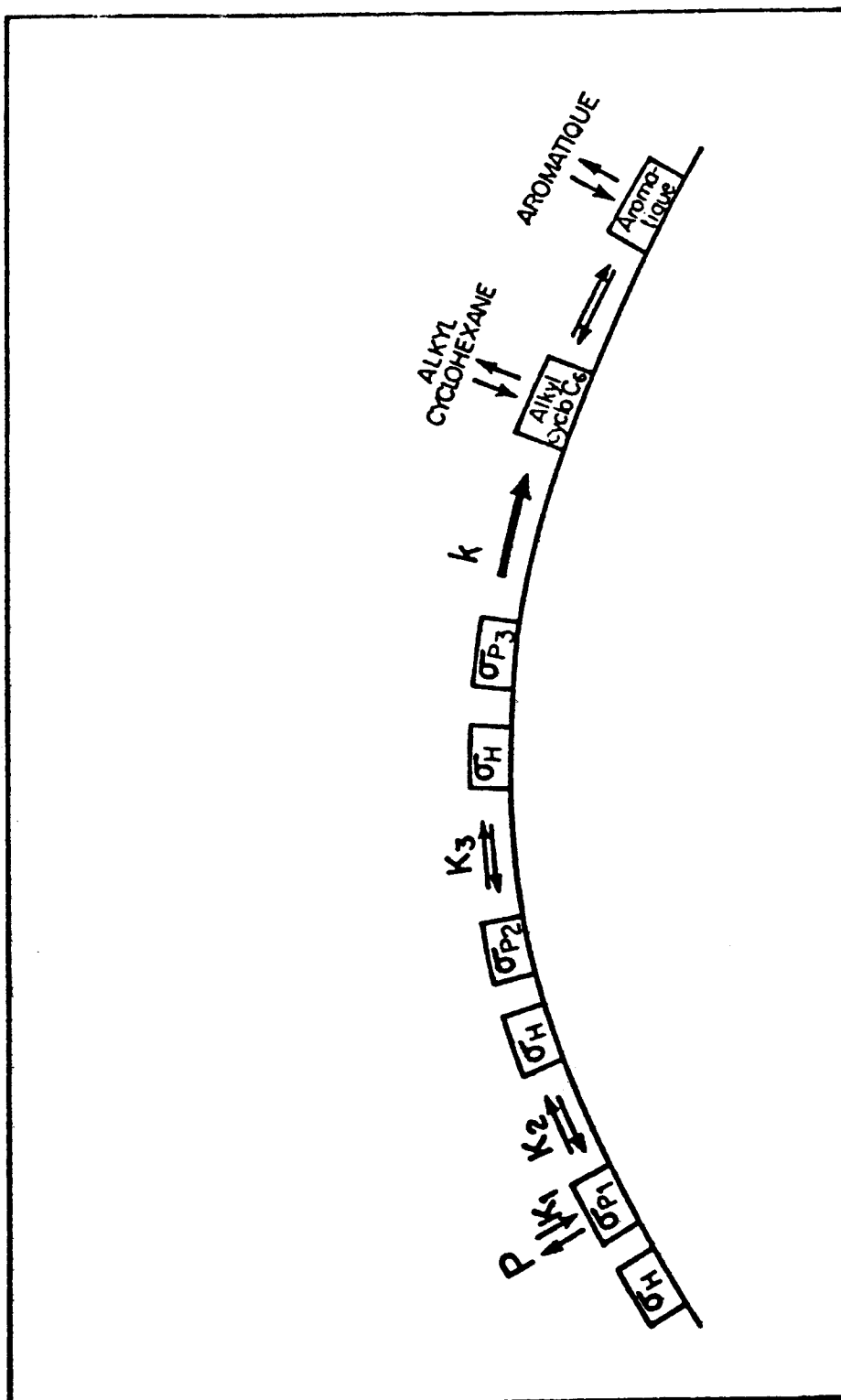
$$K_p \cdot P_p \cdot \sigma_{\bar{V}}^4 = \sigma_{\bar{P}_3} \cdot \sigma_{\bar{H}}^3 \quad (6)$$

$$b_H \cdot \sigma_{\bar{V}}^2 \cdot P_{H_2} = \sigma_{\bar{H}}^2 \quad (7)$$

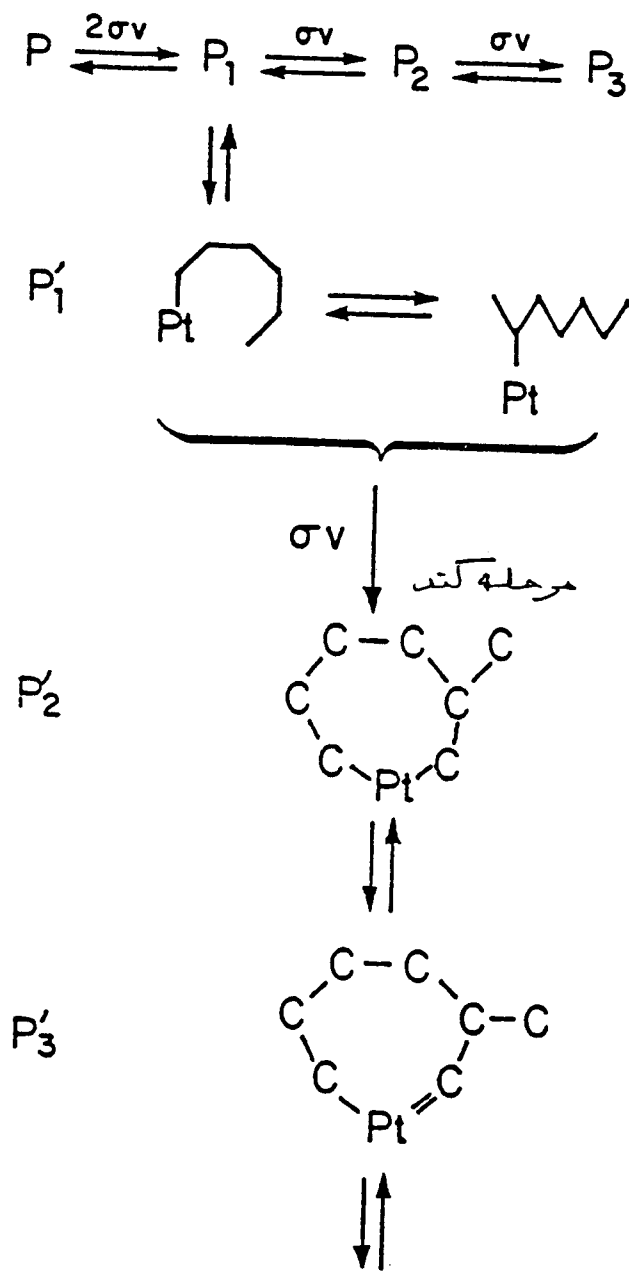
مرحله حلقوی شدن واسطه  $P_3$  به نفتن سیکلو هگزانی تعیین‌کننده سرعت کلی واکنش است. بنابراین عبارت سرعت به صورت زیر خواهد بود:

$$r = k \sigma_{\bar{P}_3} \quad (8)$$

با استفاده از فرمولهای جذب و تعادل ترمودینامیکی و با در نظر گرفتن رابطه زیر:



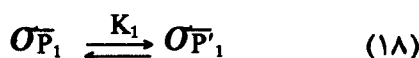
شکل ۶- مراحل حلقوی شدن بر روی فلز



شکل ۷- مراحل حلقوی شدن بر روی فلز

$$r=k \frac{K_1 K_2 K_3 P_p}{(b_H P_{H_2})^{3/2} + (b_H P_{H_2})^2 + P_p \cdot K_1 [(b_H P_{H_2}) + K_2 (b_H P_{H_2})^{1/2} + K_2 K_3]} \quad (17)$$

این معادله با اینکه از معادله (۱۰) پیچیده تر است ولی درجه مثبت نسبت به هیدروژن را نشان نمی دهد. با دقت بیشتر در مراحل قبلی حلقوی شدن ( $P_3$ ) مطابق شکل (۷)، می توان فرض کرد که از بین واسطه های هیدروژن گیری شده  $P_1$ ، تنها یک قسمت  $P'_1$  می تواند پیشگام حلقوی شدن  $P'_2$  را تولید کند. این مرحله مشکلتتر از تبدیل  $P'_2$  به  $P'_3$  است که بعداً حلقوی خواهد شد (۴). پس می توانیم تشکیل  $P'_2$  را به عنوان مرحله کند واکنش در نظر بگیریم.



مرحله کند عبارت است از:



$$r=k \cdot K'_1 \cdot O\overline{P}'_1 \cdot O\overline{V} \quad (20)$$

تعادلهای جذب مانند حالت قبلی برقرار است. با توجه به اینکه  $P'_1$  در حال تعادل با سایر واسطه های  $P_1$

$$r=k \cdot K'_1 \cdot K_1 = \frac{P_p (b_H P_{H_2})^{5/2}}{\{ (b_H P_{H_2})^{3/2} + (b_H P_{H_2})^2 + P_p K_1 [(b_H P_{H_2}) + K_2 (b_H P_{H_2})^{1/2} + K_2 K_3] \}^2} \quad (21)$$

بررسی حدود معادله (۲۱) و محاسبه مشتق آن نسبت به هر یک از مواد ترکیب شونده، امکان تعیین خواص منحنی را داده است بدین ترتیب که سرعت نسبت به فشارهای جزئی هیدروژن و هیدروکربن دارای ماکزیمم است و برای مقادیر حدی این فشارها (صفر و بینهایت) صفر می شود:

$O\overline{V}$ : جزء آزاد فلز

$b_H$ : ضریب جذب هیدروژن

$K'_1, K_3, K_2, K_1$ : ثابتهای تعادل

$k$ : ثابت سرعت

### ۵- نتیجه گیری:

بررسی اثر فشارهای جزئی مواد ترکیب شونده (هیدروکربن و هیدروژن) بر سرعت حلقوی شدن نشان داد که هنگام جذب، یک وضعیت رقابتی بین هیدروژن و واسطه های کم و بیش هیدروژن گیری شده پیش می آید. با وجود پیچیدگی این پدیده، سعی شد با استفاده از مکانیزمهای پذیرفته شده و فرضیه های منطقی، روابط سرعت به نحوی برقرار شود که توجیه کننده وضعیت منحنیهای تجربی سرعت باشد.

نشانه های به کار رفته:

$P$ : هیدروکربن پارافینی

$P_p$ : فشار جزئی هیدروکربن

$PH_2$ : فشار جزئی هیدروژن

$P_1$  و  $P_2$  و  $P_3$ : رادیکالهای هیدروکربنی تثبیت

شده بر روی فلز که به ترتیب ۱، ۲، ۳ اتم هیدروژن از دست داده اند.

$O\overline{P}_3, O\overline{P}_2, O\overline{P}_1$ : جزء سیتهای فلزی اشغال شده

به وسیله واسطه های ذکر شده.

$O\overline{H}$ : جزء اشغال شده به وسیله هیدروژن

## فهرست مراجع

- 1- P. WUITHIER  
Raffinage et génie Chimique Ed.  
Technip(1972)
- 2- C. ALVAREZ  
These Docteur - ingénieur Poitiers(1977)
- 3- J. F.LEPAGE  
Catalyse de contact Ed. Technip (1978)
- 4- G. ABOLHAMD  
These Docteur - ingénieur Paris(1980)
- 5- A. M. KUGELMAN  
Hydrocarbon Processing P. 95 - 102 (1976)
- 6- E. L. POLLITZER,V. HAENSEL, J. C. HAYES  
Proceedings du 80,. Congrès mondial du  
Pétrole (1971)
- 7- P. DUHAUT, F. ESCHARD, J. C. BARBIER  
Revue A. F. T. P. 220 P. 44(1973)
- 8- J. H. SINFELT  
Advanced chem. Eng. 5, P. 37 - 74 Academic  
Press(1964)
- 9- J. R. ANDERSON  
in Adv. in Catalysis V23, p. 1 - 90 (1973)  
Acad. P.
- 10- J. K. A. CLARKE, J.J. ROONEY  
in Adv in Catalysis V25 P. 125 - 183 (1976)  
Acad. P.
- 11- J. M. MULLER, F. G. GAULT  
J. Catal 24 361 - 365 (1972)
- 12- B. H. DAVIS , P. B. VENUTO  
J. Catal 15 363 - 372 (1969)
- 13- J. H. SINFELT,H. HURWITZ,. J. H.  
ROHRER J. Catal. 1 481 - 483 (1962)
- 14- P. S. NIX , P. B. WEISZ  
J. Catal . 3 179 - 182(1964).
- 15- W. L.CALLENDER,S.G.BRANDEN BERGER  
Actes du 5° Congrès Catalyse (1972)
- 16- Y. M. ZHOROV, G. M. PANCHENKOV  
Kin et Kat 6, P. 986 - 990 (1965)
- 17- W. S. KMAK  
A. I. C. H. E. Nat. Meeting Houston (1971)
- 18-J.HENNINGSEN,M.BUNDGAARD, NIELSON  
Brit. Chem. Eng. 15, P. 1433 - 1436(1970)
- 19- J. C. ROHRER, J. H. SINFELT  
J. Chem. Phys. 65 & 66 (1961, 1962)
- 20- L. G. FOGELBERG, R. GORE, B. RANBY  
Acta Chemica Scand. 21 (1967)
- 21- K. R. CLEM  
These Ph.D.Louisiana State University (1977)
- 22- L. G. FOGELBERG. R. GORE, B. RANBY  
Acta Chemica Scand.21,P.2050 - 2060 (1967)
- 23- J. H. SINFELT, J. C. ROHRER  
J. Chem. Eng. Data 8, 109 - 111 (1963)
- 24- D. ESPINAT  
These Docteur - ingénieur - Paris (1982)
- 25- D. ESPINAT, E. FREUND, H. DEXPERT, G.  
G. MARTH  
J. of Catalysis 126, 496 - 518 (1990)

## بررسی سینتیکی حلقوی شدن در حضور کانالیزور پلاتین بر آلومین

### چکیده

واکنش حلقوی شدن که اساسی ترین واکنش در فرایند فرمینگ است مورد مطالعه سینتیکی قرار گرفته است. در این رابطه اثر فشارهای جزیی مواد ترکیب شونده (هیدروژن و هیدروکربن) بر سرعت حلقوی شدن نرمال هپتان بررسی شده است.

با توجه به رقابتی که هنگام جذب بین هیدروژن و واسطه های اشباع نشده به وجود می آید، سعی کردیم معادله سرعت واکنش را تعیین کنیم.

پس از به دست آوردن چندین معادله که جوابگوی نتایج حاصله نبودند، بالاخره به یک عبارت سینتیکی دست یافتیم که از هر نظر توجیه کننده نتایج تجربی است.

**Etude cinétique de la deshydrocyclisation en  
présence d'un catalyseur platine sur alumine.**

**Giti Abolhamd**

**Résumé:**

La deshydrocyclisation qui est l'une des réactions essentielles du reformage, a été étudiée sur le plan Cinétique. Dans ce but, l'influence des pressions partielles des réactifs, (hydrogène et hydrocarbure) sur la vitesse de deshydrocyclization du n - heptane a été étudiée.

On a essayé d'établir l'équation de vitesse en tenant compte de la compétition d'adsorption

existant entre l'hydrogène et les intermédiaires insaturés.

Après l'obtention de quelques équations qui ne couvraient pas les résultats obtenus, on est finalement arrivé à une expression cinétique qui rendait tout à fait compte des résultats expérimentaux.

