

مطالعه تاثیر شرایط عملیاتی روی عملکرد فرآیند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با بکارگیری شبیه‌ساز پتروسیم

ابوالفضل عسکری^{۱*}، هجیر کریمی^۲ و محمودرضا رحیمی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

^۲ استادیار دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

* aboalfazl_askari@yahoo.com

پذیرش: ۹۱/۰۲/۰۹

دریافت:

چکیده

در این مطالعه، واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با استفاده از نرم افزار پتروسیم^۱ شبیه‌سازی شده و اثر حضور برشهای مختلف در خوراک، تغییرات دما راکتورها و نسبت H_2/HC بر روی خاصیت‌های محصول مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این، واحد تبدیل کاتالیستی براساس سینتیک مدل اسمیت نیز شبیه‌سازی شده است و دقت مدل نسبت به داده‌های واقعی مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که چنانچه کل جریان محصول تولیدی نفتای سنگین واحد آیزوماکس که بعنوان یکی از جریان‌های تامین کننده خوراک واحد تبدیل کاتالیستی در نظر گرفته شده است، به خوراک واحد اضافه گردد، دبی جریان و عدد اکتان محصول نهایی افزایش نسبی می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که افزایش نسبت H_2/HC در خوراک، اگرچه باعث افزایش عدد اکتان می‌گردد ولی بازدهی^۲ محصولات آروماتیکی را کاهش می‌دهد. در حالت کلی، افزایش دما باعث افزایش عدد اکتان و بازدهی محصولات آروماتیکی می‌گردد.

واژگان کلیدی: واحد تبدیل کاتالیستی، شبیه‌ساز پتروسیم، مدل اسمیت

¹ Petro-SIM

² Yield

مقدمه

خوراک واحد تبدیل کاتالیستی نفتا نام دارد. در این واحد هیدروکربن‌ها با عدد اکتان پایین، به هیدروکربن‌ها با عدد اکتان بالا تبدیل می‌شوند. نفتای تبدیل شده دارای هیدروکربن‌های پیچیده شامل پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها در محدوده ۵ تا ۱۲ کربنه می‌باشند.

ترکیبات نفتا: پارافین‌ها یا آلکان‌ها، هیدروکربن‌های اشباع آلیفاتیک با فرمول عمومی C_nH_{2n+2} که بصورت هیدروکربن‌های خطی (نرمال پارافین‌ها) و یا به صورت شاخه‌دار (پارافین‌های ایزومری) می‌باشند. نقطه جوش پارافین‌ها به ازای هراتم کربن در مولکول حدود ۲۵-۳۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. در تعداد کربن یکسان نقطه جوش نرمال پارافین‌ها از ایزو پارافین‌ها بیشتر است. آلکن‌ها یا اولفین‌ها، هیدروکربن‌های غیراشباع آلیفاتیک با فرمول عمومی C_nH_{2n} که همانند پارافین‌ها بصورت خطی و یا شاخه‌دار می‌باشند. نفتن‌ها یا سیکلو آلکن‌ها، هیدروکربن‌های سیکلی اشباع با فرمول عمومی C_nH_{2n} می‌باشند که ساختار آن‌ها دارای حداقل یک حلقه می‌باشد. در خوراک‌های نفتی حلقه‌های ۵-۶ کربنه به فراوان دیده شده است. این حلقه‌ها می‌تواند زنجیره‌های هیدروکربنی به آنها متصل شده باشد. در تعداد کربن‌های یکسان، نقطه جوش و دانسیته نفتن‌ها از پارافین‌ها بیشتر است. آروماتیک‌ها، هیدروکربن‌های یک یا چند حلقوی پلی غیر اشباع شده^۱ با فرمول عمومی C_nH_{2n-6} می‌باشند. این حلقه‌های بنزنی می‌تواند زنجیره‌های پارافینی یا حلقه‌های نفتنی یا بنزنی به آن متصل شده باشد. در تعداد کربن‌های یکسان، نقطه جوش و

دانسیته آروماتیک‌ها از پارافین‌ها و نفتن‌ها بیشتر است. واکنش پذیری از باندهای غیراشباع باعث شده تولید هیدروکربن‌های ۸،۷،۶ کربنه^۲ شود، این دسته از آروماتیک‌ها در صنعت پتروشیمی به عنوان محصول با ارزش تولید می‌شوند. آروماتیک‌ها دارای عدد اکتان بالاتری نسبت به پارافین‌ها و نفتن‌ها و همچنین نفتن‌ها دارای عدد اکتان بیشتری نسبت به پارافین‌ها می‌باشند. نفتایی که مستقیماً از برج تقطیر اتمسفری حاصل می‌شود، SRG گفته می‌شود. نفتا، همچنین از دیگر فرآیندهای جزء سنگین نفت خام نیز حاصل می‌شود (از قبیل نفتای کراکینگ کاتالیزوری، نفتای شکست ویسکوز، نفتای کک‌سازی و....). دمای جوش اکثر جزءهای تشکیل شده نفتای سبک بین $90^{\circ}C$ - $50^{\circ}C$ و بیشتر حاوی هیدروکربن‌های ۵ و ۶ کربنه می‌باشد. دمای جوش اکثر جزءهای تشکیل شده نفتای متوسط زیر $150^{\circ}C$ و بیشتر حاوی هیدروکربن‌های ۹-۷ کربنه می‌باشد. دمای جوش اکثر جزءهای تشکیل شده نفتای سنگین بین $180^{\circ}C$ - $90^{\circ}C$ و بیشتر حاوی هیدروکربن‌های ۹ و ۱۰ کربنه می‌باشد. ترکیب نفتا بستگی به نوع نفت خام، محدوده دمای جوش نفتا و اینکه آیا مستقیماً از برج تقطیر اتمسفری پالایشگاه یا واحدهای دیگر از جمله کراکینگ حرارتی^۳ یا کاتالیستی^۴ جزءهای سنگین تر برش‌های نفتی تولید شده باشند، بستگی دارد. یک نمونه نفتای میان برشی از تقطیر اتمسفری شامل ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی پارافین‌ها، ۵۰-۲۰ درصد وزنی نفتن‌ها، ۲۰-۵ درصد وزنی آروماتیک‌ها و فقط دارای صفر تا ۲ درصد وزنی اولفین‌ها می‌باشد.

² Benzene, Toluene, Xylene

³ Thermal cracking

⁴ Catalytic cracking

¹ Conjugated double bonds

شبیه سازی و مدل سازی فرآیند

شکل (۱)، شمای ساده شده فرآیند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان در شبیه‌ساز پتروسیم را نشان می‌دهد. خوراک نفتای ورودی با هیدروژن جریان برگشتی با خلوص ۹۰-۷۰ درصد مولی، ترکیب شده و پس از عبور از مبدل حرارتی و کوره به دمای عملیاتی طراحی شده برای راکتورها می‌رسد.

نفتای تولید شده در واحدهای کراکینگ کاتالیستی بستر سیال^۱ واحد کک سازی^۲، واحد شکست ویسکوز^۳ شامل ۳۰-۵۰ درصد وزنی اولفین‌ها می‌باشد. در جدول (۱)، چند نوع جریان نفتا با ترکیب‌های متفاوت نشان داده شده است [۱]. در پالایشگاه اصفهان، حدود ۸۰ درصد حجمی خوراک واحد تبدیل کاتالیستی از محصولات نفتای برج تقطیر اتمسفری و مابقی آن از نفتای سنگین واحد آیزوماکس^۴ (واحد هیدروکراکینگ) تامین می‌شود. در این مطالعه اثر ترکیبات مختلف خوراک بر ویژگی محصول تولید شده از واحد، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جدول ۱- یک نمونه آنالیز ترکیبات متفاوت خوراک (برحسب درصد وزنی) در جریان نفتا با نوع نفت خام ورودی یکسان به پالایشگاه را نشان می‌دهد. [۱]

جریان	پارافین	ولفین	نفتا	آروماتیک-	$IBP^a - FBP^b$ (°C)
Light SR ^c	۵۵	-	۴۰	۵	C_8-90
Medium SR	۳۱	-	۵۰	۱۹	۹۰-۱۵۰
Heavy SR	۳۰	-	۴۴	۲۶	۱۵۰-۱۸۰
FCC	۳۴	۲۳	۱۱	۳۲	C_8-220
Light VB	۶۴	۱۰	۲۵	۱	C_8-90
Heavy VB ^d	۴۶	۳۰	۱۶	۸	۹۰-۱۵۰

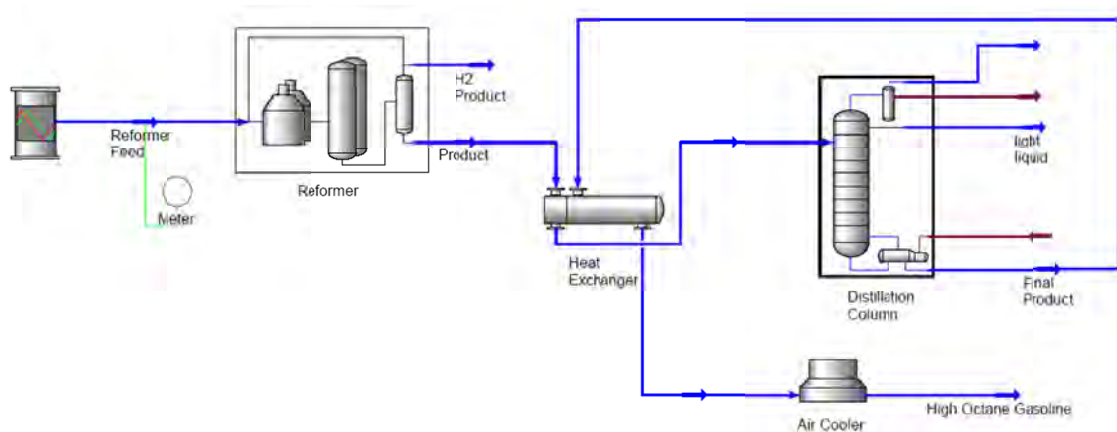
IBP^a: دمای جوش اولیه، FBP^b: دمای جوش نهایی، SR^c: محصولات نفتای برج تقطیر اتمسفری، VB^d: محصولات نفتای واحد شکست

- 1 FCC
- 2 Coking
- 3 Visbreaking
- 4 Isomax unit

می‌شود و محصول نهایی بعد از جداسازی گازهای سبک تولید می‌شود. محصول نهایی واکنش‌هایی که بیشتر تولید مواد آروماتیک در آنها مورد نظر است بر روی کاتالیست دو عاملی مانند Pt-Re/Al₂O₃ در ۴ راکتور پشت سر هم انجام می‌گیرد.

تعداد واکنش‌های انجام شده در واحد تبدیل کاتالیستی بسیار زیاد می‌باشد، این واکنش‌ها تاکنون به ۶ گروه کلی طبقه بندی شده است. ۱- هیدروژن زدایی ۲- ایزومریزاسیون ۳- هیدروکراکینگ ۴- حلقه‌زایی ۵- هیدروژنولیز ۶- آروماتیک سازی.

تعداد راکتورهای واحد ریفرمینگ ۴ عدد و بصورت بستر ثابت می‌باشد. از آنجا که واکنش اصلی واحد ریفرمینگ یعنی تبدیل نفتن به آروماتیک گرماگیر می‌باشد و برای حفظ دمای عملیاتی واکنش‌ها بین راکتورها، کوره‌هایی تعبیه شده است. سیال خروجی از آخرین راکتور پس از سرد شدن وارد ستون تقطیر آبی می‌شود. بخشی از گازهای تولید شده از ستون به عنوان گاز برگشتی با خوراک ترکیب می‌شود و گازهای مازاد به واحدهای تولیدی هیدروژن فرستاده می‌شود. مایع خروجی از ستون به همراه گازهای سبک به عنوان محصول، به برج تثبیت کننده فرستاده



شکل ۱: دیاگرام ساده شده فرآیند واحد تبدیل کاتالیستی در شبیه ساز پتروسیم

راکتور شماره ۳: دمای ورودی 503°C ، فشارورودی $25/7\text{ bar}$ ، افت دما 14°C ، حجم کاتالیست بارگیری شده $19/4\text{ m}^3$
 راکتور شماره ۴: دمای ورودی 503°C ، فشارورودی $23/5\text{ bar}$ ، افت دما 6°C ، حجم کاتالیست بارگیری شده $38/8\text{ m}^3$
 دانسیته کاتالیست 5.106 kg/m^3 ، دمای پیش‌گرم خوراک 413°C ، افت فشارآخرین راکتور 1 bar ، دبی جریان برگشتی $151/5\text{ MMSCFD}$.

اطلاعات عملیاتی مورد نیاز برای شبیه

سازی واحد تبدیل کاتالیستی

راکتور شماره ۱: دمای ورودی 503°C ، فشارورودی $28/5\text{ bar}$ ، افت دما 60°C ، حجم کاتالیست بارگیری شده $7/76\text{ m}^3$
 راکتور شماره ۲: دمای ورودی 503°C ، فشارورودی $27/1\text{ bar}$ ، افت دما 35°C ، حجم کاتالیست بارگیری شده $11/64\text{ m}^3$

فشارکندانسور جزیی ۱۶/۵ bar، فشارریویلر ۲۷/۵ bar
جدول (۲) آنالیز یک نمونه خوراک نفتای ورودی به واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان را نشان می‌دهد:

ستون تبخیر ناگهانی: دما 38°C ، فشار ۲۰ bar، خلوص هیدروژن ۰/۷۹
ستون تقطیر: تعداد سینی ۳۶، سینی خوراک ۱۹، دمای خوراک 147°C ، دمای کندانسور جزیی 38°C ، دمای اولین سینی بالای برج 125°C ، دمای آخرین سینی پایین برج 230°C ، دبی حجمی جریان بالای برج ۱۲۰۰ bbl/day

جدول ۲: یک نمونه خوراک آنالیز شده

درصد حجمی	خوراک نفتا
۰/۰	هیدروژن، متان، اتان، پروپان، ایزوبوتان، نرمال بوتان، پارافین‌های ۵ کربنه
۵۶/۳	پارافین‌های ۶،۷،۸،۹،۱۰،۱۱ کربنه
۳۱/۲	نفتن‌های ۶،۷،۸،۹،۱۰،۱۱ کربنه
۱۲/۵	بنزن، تولوئن، آروماتیک‌های ۶،۷،۸،۹،۱۰،۱۱ کربنه

به پارافین‌ها ۳- هیدروکراکینگ پارافین‌ها ۴- هیدروکراکینگ نفتن‌ها. مدل سینتیک آرنیوس برای مدل اسمیت در نظر گرفته شده است. مدل‌های سینتیک دیگری از جمله زهروف، هنینگسن، کمارک و مارین [۳-۶] برای فرآیند ریفرمینگ ارایه شده است. کمارک برای اولین بار، از مدل سینتیک لانگمیر در فرآیند تبدیل کاتالیستی استفاده کرد. در مدل سینتیکی دیگری که توسط مارین و همکارانش پیشنهاد شده است، نفتا شامل هیدروکربن‌های ۵ تا ۱۰ کربنه و مجموعه شبکه واکنش‌ها در این مدل شامل ۲۳ شبه اجزاء می‌باشد. در سال ۱۹۹۷، مدل فرمنت [۷] توسط تسکار گسترش پیدا کرد و خوراک در این مدل شامل ۳۵ شبه اجزا و ۳۶ واکنش در مجموعه شبکه واکنش‌ها تعریف شده است [۸]. در سال ۱۹۹۷، یک مدل معروف توسط پادماواچی [۹] ارایه شد.

به دلیل تعداد زیاد مواد واکنش دهنده و واکنش‌ها در واحد تبدیل کاتالیستی، مدل‌سازی این واحد می‌تواند بر اساس تعداد مواد شرکت کننده و سینتیک واکنش‌ها انجام گیرد. برای کاهش پیچیدگی‌ها در گروه‌های محدود و مشخص به نام شبه اجزاء، اجزای واکنش دهنده‌ها طبقه بندی می‌شوند. تعداد شبه اجزاء انتخاب شده در خوراک، مشخصه اصلی مدل‌های ارایه شده می‌باشد. در اینجا بعضی از مدل‌های ارایه شده، بصورت مختصر ذکر می‌شوند:
اولین مدل سینتیکی، توسط اسمیت [۲] برای فرآیند تبدیل کاتالیستی پیشنهاد شد. در این مدل او فرض کرد که نفتا شامل ۳ گروه بنیادی پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها می‌باشد. در مدل اسمیت، هیدروژن و گازهای سبک متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان نیز در نظر گرفته شده است. واکنش‌های مدل اسمیت عبارتند از: ۱- تبدیل نفتن‌ها به آروماتیک‌ها ۲- تبدیل نفتن‌ها

ترکیبات متفاوت خوراک فرآیند تبدیل کاتالیستی بر خاصیت محصولات، مورد مطالعه قرار نگرفته است.

محصول نهایی واحد تبدیل کاتالیستی بنزین با عدد اکتان بالا می‌باشد. دو ویژگی اصلی محصول نهایی، دبی حجمی جریان و عدد اکتان می‌باشد. دو پارامتر کاهش فعالیت کاتالیست در اثر تشکیل کک بر روی سطح آن در طول زمان و تغییر در ترکیبات مختلف خوراک باعث تغییر در این دو ویژگی می‌گردد. در این مقاله، واحد تبدیل کاتالیستی، با استفاده از نرم افزار Petro-SIM 3.2 [۱۴] شبیه‌سازی شده است. داده‌های عملیاتی مربوط به شروع راه اندازی می‌باشد، به دلیل اینکه در شروع از راه‌اندازی اثر غیر فعال شدن کاتالیست ناچیز و قابل صرف نظر می‌باشد، پس تنها تغییرات در ترکیبات مختلف خوراک بر دو ویژگی اصلی محصول تاثیر گذار می‌باشد که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است در این مطالعه، اثر تغییرات دما و نسبت H_2/HC در خوراک بر عدد اکتان و بازدهی محصولات آروماتیکی، نفتنی و پارافینی قابل مشاهده است. علاوه بر این، بار دیگر واحد تبدیل کاتالیستی بر اساس مدل سینتیک اسمیت برای راکتورها شبیه‌سازی شده است.

مدل سینتیک اسمیت برای فرآیند تبدیل

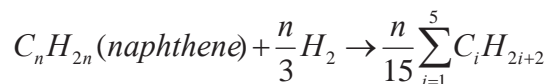
کاتالیستی

خوراک مدل اسمیت در سه گروه طبقه بندی می‌شود: پارافین‌ها، نفتن‌ها، آروماتیک‌ها، علاوه بر این هیدروژن، متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان در نظر گرفته شده است.

در این مدل خوراک شامل ۲۶ شبه اجزا در یک مجموعه شبکه واکنش می‌باشند. مجموعه شبه اجزاء خوراک در این مدل عبارتند از: ۱- آلکیل سیکلو هگزان ۲- آلکیل سیکلوپنتان ۳- نرمال پارافین‌ها ۴- ایزو پارافین‌ها ۵- آروماتیک‌ها ۶- هیدروژن ۷- هیدروکربن‌های سبک (از ۵-۱ کربنه). مدل اصلاح شده کرن، مدل آنچیتا [۱۰] نام دارد که در آن خوراک نفتا شامل ۱۱:۱۱ پارافینی، ۶:۱۱ نفتنی و هیدروکربن‌های آروماتیکی می‌باشد. در واقع تفاوت مدل آنچیتا با کرن در این است که در مدل آنچیتا واکنش شکل گیری سیکلو هگزان از سیکلوپنتان و ایزومرهای پارافین‌ها در نظر گرفته شده است. لیانگ و همکاران، [۱۱] یک مدل فیزیکی برای شبیه‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی با ۴ راکتور پشت سرهم ارائه کردند. معادلات حاکم ترمودینامیکی و سینتیکی در واکنش‌های تبدیل کاتالیستی، بر اساس ایده‌آل سازی مخلوط نفتا، حاوی گروه‌های تک ترکیبی از نفتن، پارافین و آروماتیک می‌باشد. سیف محدثی و همکاران در سال (۲۰۰۸) [۱۲] واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه تهران را با نرم‌افزار هایسیس ریفاینری شبیه‌سازی کردند و تاثیر پارامترهای LHSV، دما را روی عدد اکتان مورد بررسی قرار دادند و نهایتاً در نتایج آنها، توزیع بار وزنی کاتالیست روی راکتورها به حالت بهینه رسید. پیشتر، سیف محدثی و همکاران در سال (۲۰۰۶) [۱۳] راکتورهای فرآیند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه تهران را به کمک پتروسیم شبیه‌سازی و ارزیابی مدل استفاده شده توسط پتروسیم را با دمای خروجی راکتورها در طول زمان راه‌اندازی مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داده است که مدل پتروسیم با داده‌های واقعی سازگاری داشته است. تاکنون هیچ‌کاری در مورد تاثیر



۳- هیدروکراکینگ نفتن‌ها:



ثابت سرعت واکنش عبارت است از:

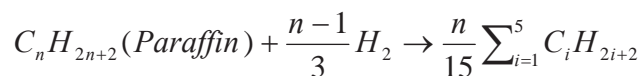
$$-r_{\text{naphthene-cracking}} = \frac{k_{f3}}{P_t} P_p$$

$$k_{f3} = e^{\left(\frac{42.97 - 62300}{T}\right)}, \frac{\text{moles}}{(\text{hr})(\text{lbcats})}$$

ثابت آرنیوس و انرژی فعال سازی واکنش عبارت است از:

$$k_0 = 42.97, E_a/R = 61224$$

۴- هیدروکراکینگ پارافین‌ها:



ثابت سرعت واکنش عبارت است از:

$$-r_{\text{paraffin-cracking}} = \frac{k_{f4}}{P_t} P_p$$

$$k_{f4} = e^{\left(\frac{42.97 - 62300}{T}\right)}, \frac{\text{moles}}{(\text{hr})(\text{lbcats})}$$

ثابت آرنیوس و انرژی فعال سازی واکنش عبارت است از:

$$k_0 = 42.97, E_a/R = 62857$$

واکنش‌های مدل اسمیت به چهار گروه مطابق زیر

طبقه بندی شده است [۱۳]:

۱- تبدیل نفتن‌ها به پارافین‌ها:



ثابت سرعت واکنش عبارت است از:

$$K_{e1} = e^{\left(\frac{-7.12 - 8000}{T}\right)}, \text{atm}^{-1}$$

$$k_{f1} = e^{\left(\frac{3598 - 59600}{T}\right)}, \frac{\text{moles}}{(\text{hr})(\text{lbcats})(\text{atm})^2}$$

ثابت آرنیوس و انرژی فعال سازی واکنش عبارت

است از:

$$k_0 = 26.74, E_a/R = 58591$$

۲- تبدیل نفتن‌ها به آروماتیک‌ها:



ثابت سرعت واکنش عبارت است از:

$$K_{e2} = e^{\left(\frac{4615 - 46045}{T}\right)}, \text{atm}^3$$

$$k_{f2} = e^{\left(\frac{2321 - 34750}{T}\right)}, \frac{\text{moles}}{(\text{hr})(\text{lbcats})(\text{atm})^2}$$

ثابت آرنیوس و انرژی فعال سازی واکنش عبارت

است از:

$$k_0 = 18.59, E_a/R = 34807$$

نتایج و بحث‌ها

نرم افزار پتروسیم یک شبیه ساز فرآیندهای پالایشگاهی است که با استفاده از این نرم افزار و مدل‌های دقیق تعریف شده در آن، می‌توان فرآیندهای پالایشگاهی را به دقت شبیه‌سازی کرد و در ادامه با تغییر پارامترهای فرآیندی، نتایج را مشاهده و شرایط بهینه را محاسبه کرد. به بیان دیگر، با استفاده از این نرم افزار می‌توان در هر واحد تصمیم‌گیری‌های عملیاتی را بهبود بخشید و در نتیجه خطاهای انسانی و فرآیندی را کاهش داد. واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با استفاده از نرم افزار پتروسیم و با اعمال شرایط عملیاتی شبیه‌سازی شده است. بار دیگر واحد تبدیل کاتالیستی با استفاده از تعریف واکنش‌های مدل اسمیت و اعمال سینتیک آرنیوس در چهار راکتور پشت سرهم جریان قالبی^۱، شبیه‌سازی شده است. نتایج این دو شبیه‌سازی در جدول شماره ۳ ارائه شده است. نتایج نشان داده است که مدل سینتیک اسمیت در شروع از راه‌اندازی واحد، با داده‌های واقعی از پالایشگاه اصفهان، سازگاری نداشته است.

خوراک واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان حدود 22500 bbl/day بنزین با عدد اکتان ۴۵

می‌باشد و محصول نهایی واحد حدود bbl/day اکتان $18200-16700$ بنزین با محدوده‌ی عدد اکتان $88-95/5$ تولید می‌شود. علت تغییرات در محدوده دبی جریان و عدد اکتان، کاهش فعالیت کاتالیست با گذر زمان از شروع راه‌اندازی و تغییرات در ترکیبات خوراک می‌باشد. در پالایشگاه اصفهان، حدود ۸۰ درصد حجمی خوراک از واحد تقطیر اتمسفری و حدود ۲۰ درصد حجمی از نفتای سنگین واحد آیزوماکس تامین می‌شود.

نمونه‌برداری‌هایی از خوراک واحد در زمان‌های مختلف نشان داده است که ترکیب حجمی خوراک (پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها) و همچنین توزیع غلظت اجزای خوراک متفاوت است. با استفاده از واحد شبیه‌سازی شده، تاثیر تغییر ترکیبات اجزای خوراک روی ویژگی‌های محصول نهایی مطالعه گردید، نتایج در شکل‌های (۴-۲) ارائه شده است. (خط توپر و خط بریده به ترتیب مربوط به تغییرات عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی می‌باشد). علایم و نشانه معادل فارسی کلیه محورهای نمودارها در بخش انتهایی مقاله ذکر شده است.

1. Plug

جدول ۳: مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های واقعی

داده های عملیاتی	نرم افزار پتروسیم	مدل اسمیت	داده های واقعی
دبی جریان محصول نهایی [bbl/day]	۱۷۸۷۰	۱۸۸۳۰	۱۷۹۰۰
عدد اکتان محصول نهایی	۹۴/۹۴	۹۳/۳	۹۵/۲

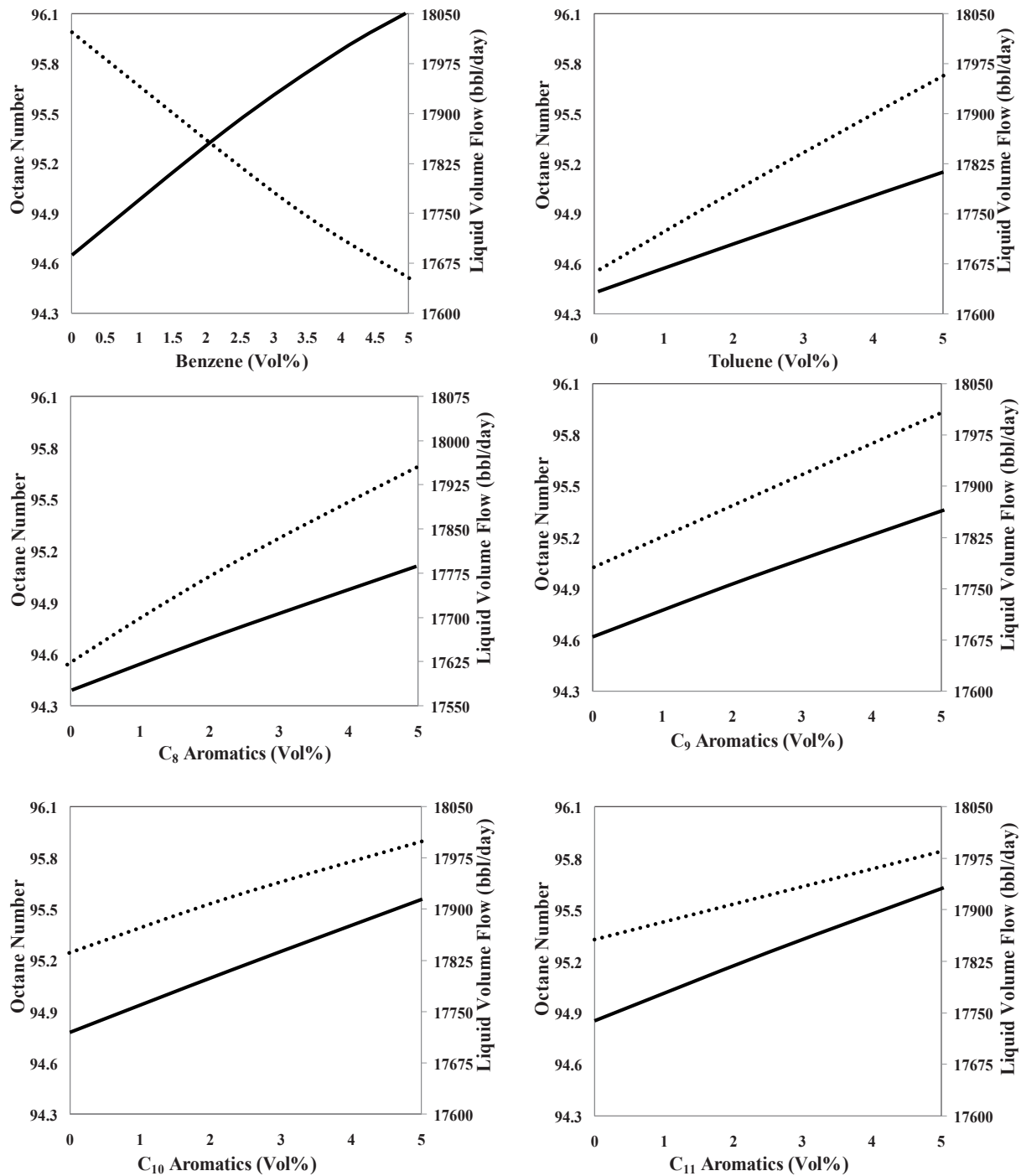
در مورد هیدروکربن‌های ۶ کربنه، دبی جریان کاهش یافته است. با افزایش هیدروکربن‌های ۶، ۸، ۱۰ و ۱۱ کربنه عدد اکتان افزایش و با افزایش هیدروکربن‌های ۷ کربنه، عدد اکتان کاهش یافته است. در مورد هیدروکربن‌های ۹ کربنه، عدد اکتان ثابت می‌باشد.

خوراک نفتای سنگین، بیشتر حاوی هیدروکربن‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ کربنه می‌باشند. در آنالیز خوراک نفتای سنگین، مشاهده شده است که سهم هیدروکربن‌های نفتنی نسبت به خوراک نفتا واحد تقطیر مستقیم بیشتر بوده است. با توجه به نتایج شکل‌ها می‌توان نتیجه گرفت، در صورتیکه تمام محصول نفتای سنگین تولید شده واحد آیزوماکس پالایشگاه اصفهان به خوراک ورودی تزریق گردد، عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی افزایش نسبی خواهد یافت.

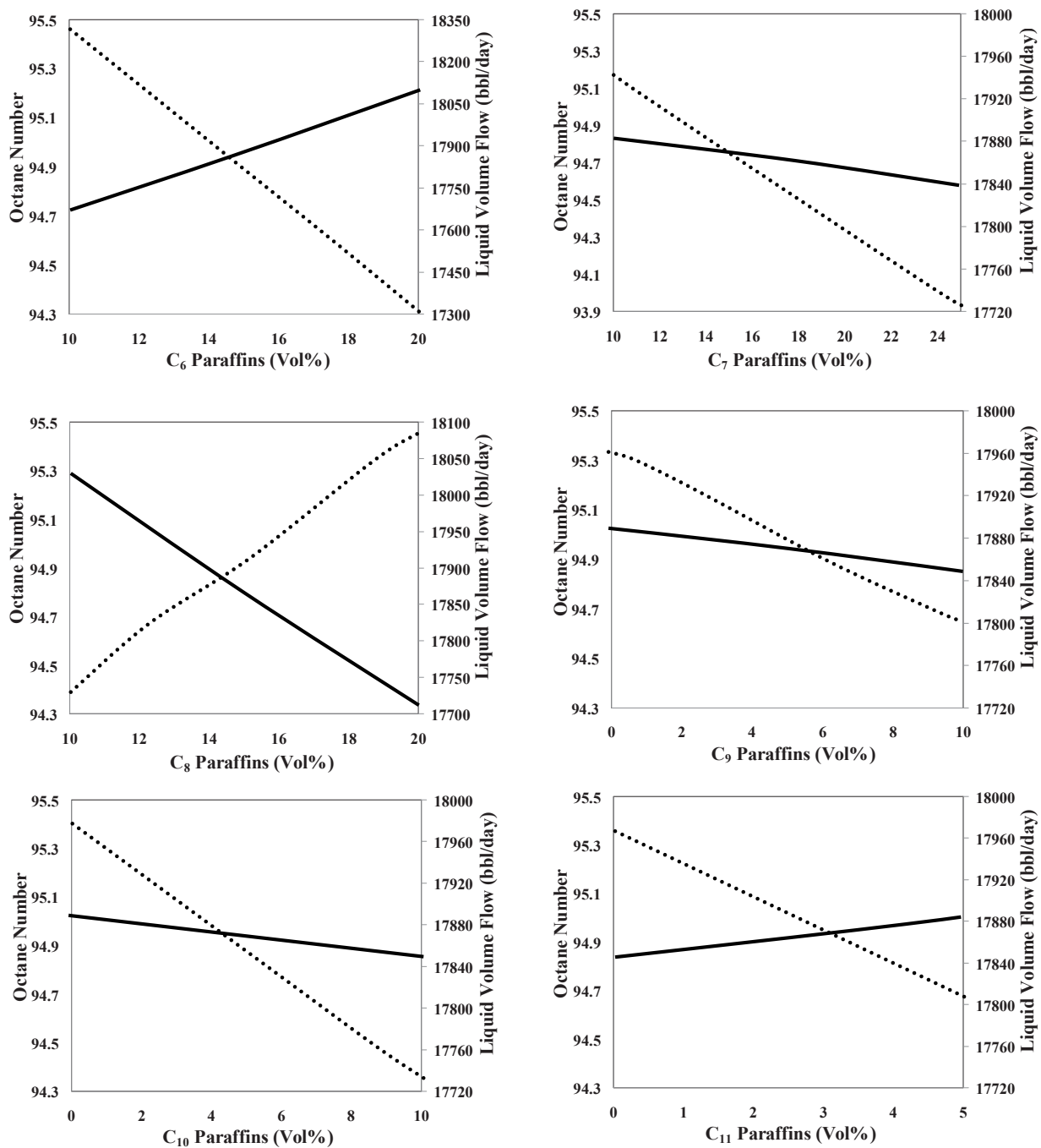
اگرچه نمودارهای شکل (۴-۲) بطور دقیق میزان افزایش یا کاهش مقدار خواص محصول در تمامی اجزای خوراک را نشان می‌دهد. ولی در واحدهای عملیاتی، افزایش یا کاهش هر کدام از گروه‌های خوراک از قبیل آروماتیکی، نفتنی و پارافینی، سبب افزایش یا کاهش تقریبی یکنواخت اکثر اجزاء آن گروه در خوراک می‌گردد. بنابراین افزایش غلظت آروماتیک‌ها در خوراک بصورت برآیند کلی تاثیر مثبت بر خواص محصولات از جمله عدد اکتان و دبی جریان دارد و این بدین معناست که افزایش آروماتیک‌ها باعث این نمی‌شود که آروماتیک‌ها بیشتر به سمت تولید نفتن

شکل (۲) اثر توزیع حجمی ترکیبات مختلف خوراک آروماتیکی بر عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی را نشان می‌دهد که در آن اثر افزایش درصد حجمی آروماتیک‌های ۷ تا ۱۱ کربنه، عدد اکتان و دبی جریان به صورت خطی افزایش می‌یابد.

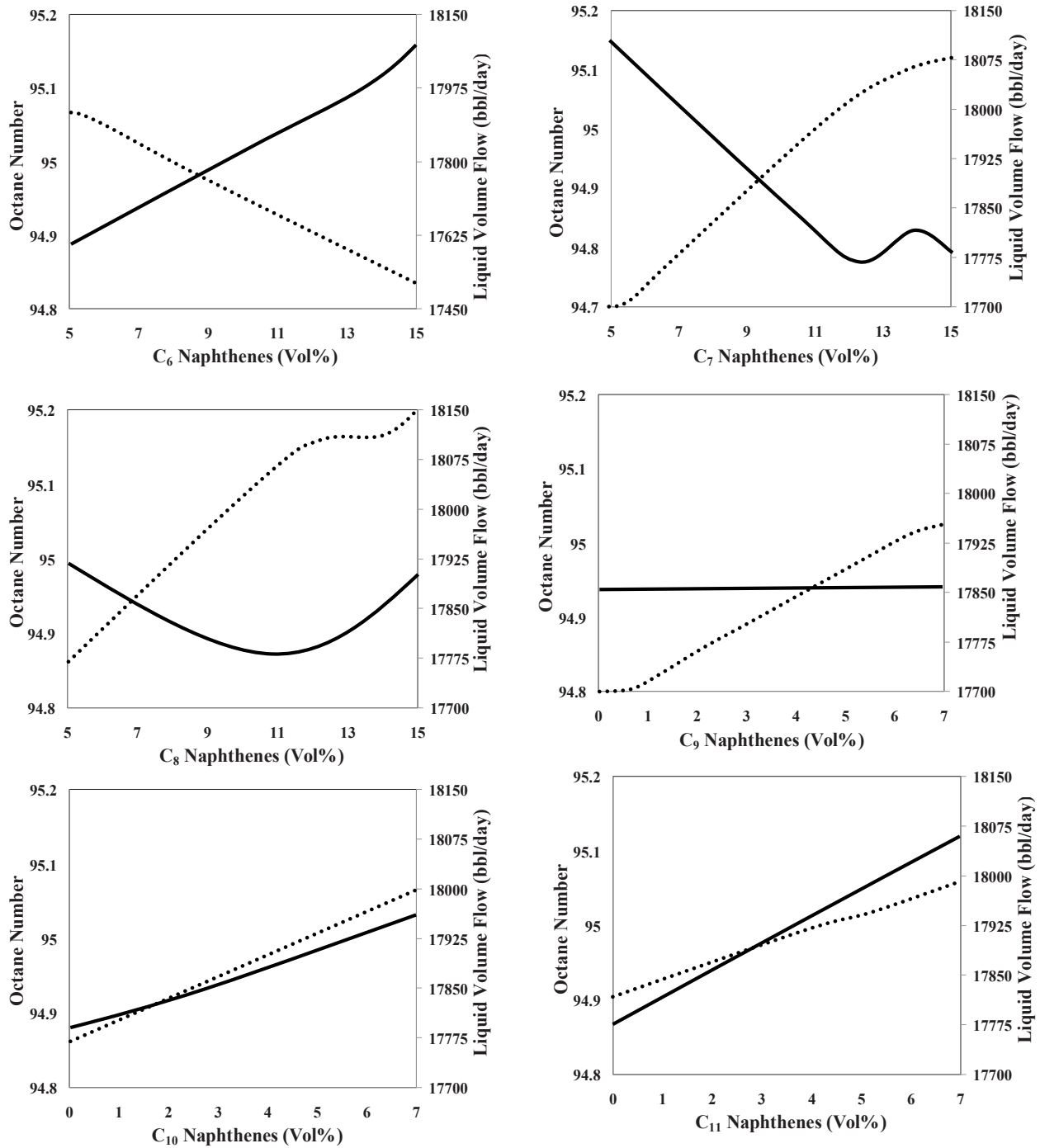
تاثیر بنزن در خوراک، روی ویژگی‌های محصول نهایی تاثیر متفاوتی نسبت به سایر ترکیبات آروماتیکی نشان داده است. با افزایش بنزن در خوراک، عدد اکتان به میزان چشمگیری افزایش و دبی جریان کاهش یافته است. شکل (۳)، اثر توزیع حجمی ترکیبات مختلف خوراک پارافینی بر عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی را نشان می‌دهد. با افزایش هیدروکربن‌های ۶، ۷، ۹، ۱۰، ۱۱ کربنه، دبی جریان محصول نهایی کاهش می‌یابد. در مورد پارافین‌های ۶ کربنه این کاهش چشمگیرتر بوده است. در مورد هیدروکربن‌های ۸ کربنه، دبی جریان افزایش یافته است. با افزایش هیدروکربن‌های ۶، ۱۰ و ۱۱ کربنه، عدد اکتان افزایش و با افزایش هیدروکربن‌های ۷، ۸ و ۹ کربنه، عدد اکتان کاهش یافته است. در واقع اجزای تشکیل دهنده پارافین‌ها در خوراک، رفتار متفاوتی از خود نشان دادند. شکل (۴)، اثر توزیع حجمی ترکیبات مختلف خوراک نفتنی بر عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی را نشان می‌دهد. با افزایش هیدروکربن‌های ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ کربنه، دبی جریان محصول نهایی افزایش می‌یابد.



شکل ۲: اثر ترکیبات آروماتیکی خوراک ورودی بر عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی



شکل ۳: اثر ترکیبات پارافینی خوراک ورودی بر عدد اکتان و دی جریان محصول نهایی



شکل ۴: اثر ترکیبات نفتنی خوراک ورودی بر عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی

می‌یابد. به دلیل اینکه با افزایش این پارامتر، شدت فعالیت کاتالیست و انتخاب پذیری آروماتیک‌ها افزایش می‌یابد. واکنش تبدیل نفتن به آروماتیک‌ها یک واکنش گرماگیر می‌باشد که افزایش دما برای تولید آروماتیک‌ها مورد دلخواه می‌باشد پس افزایش دما منجر به افزایش بازدهی آروماتیک‌ها نیز می‌گردد. از معایب افزایش دما، تشکیل نقاط داغ در داخل راکتور به دلیل افزایش سرعت واکنش هیدروکراکینگ و افزایش سرعت تشکیل کک روی سطح کاتالیست می‌باشد. پس نهایتاً در افزایش دما دچار محدودیت می‌باشیم. اگرچه افزایش دما منجر به افزایش بازدهی آروماتیک‌ها می‌شود ولی از سوی دیگر باعث کاهش بازدهی پارافین‌ها و نفتن‌ها در محصول می‌گردد و نهایتاً منجر به کاهش نرخ جریان محصول می‌شود.

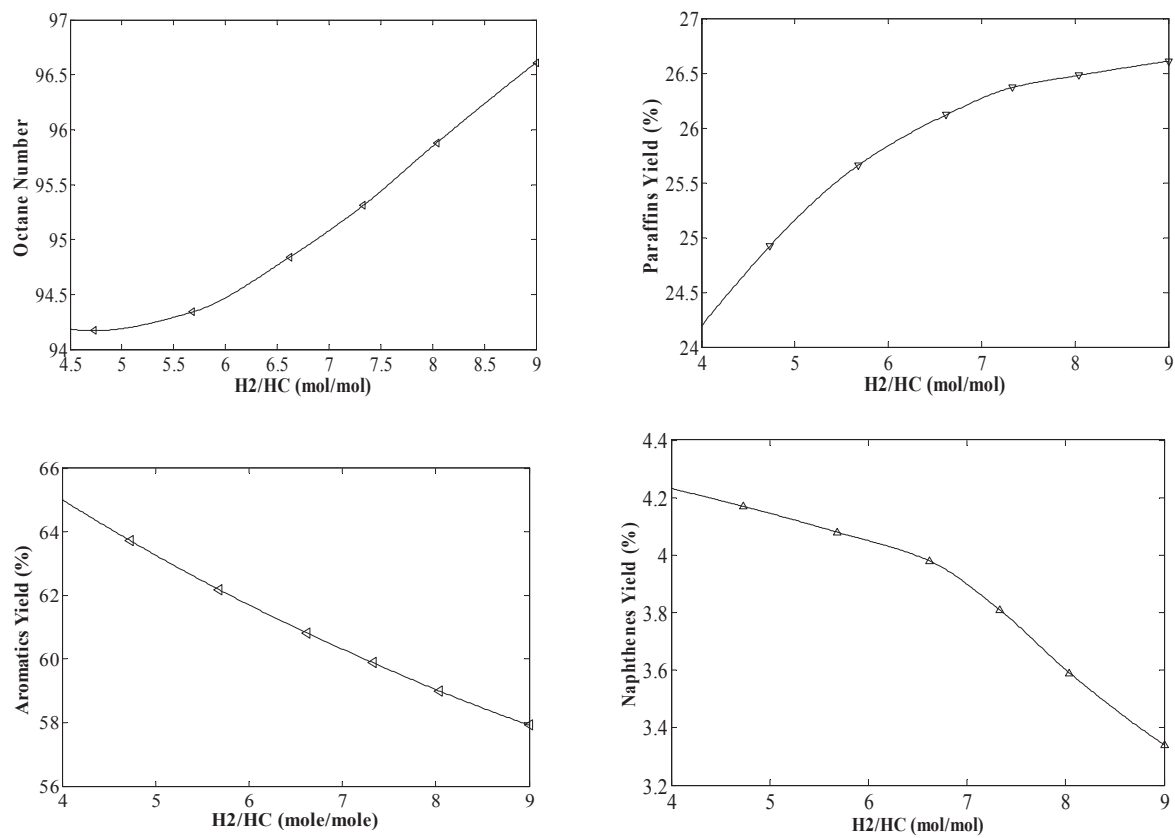
نتیجه‌گیری

بر اساس شکل‌ها و آنالیز خوراک نفتای سنگین، نتایج نشان داد، چنانچه جریان نفتای سنگین واحد آیزوماکس در خوراک افزایش یابد، عدد اکتان و دبی جریان محصول نهایی افزایش می‌یابد. البته اثر آن بر روی سرعت غیر فعال شدن کاتالیست باید مورد بررسی قرار گیرد. نرخ جریان بنزن در خوراک باید مورد کنترل قرار بگیرد زیرا خاصیت‌های محصول نهایی را شدیداً مورد تغییر قرار می‌دهد. در این مطالعه، تاثیر ترکیبات متفاوت خوراک بر روی خواص محصول مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر اجزای خوراک قابل مشاهده می‌باشد. در برآیند کلی، خوراک دارای آروماتیک و نفتن بیشتر بر خلاف پارافین‌ها، سبب افزایش خواص محصول می‌شود.

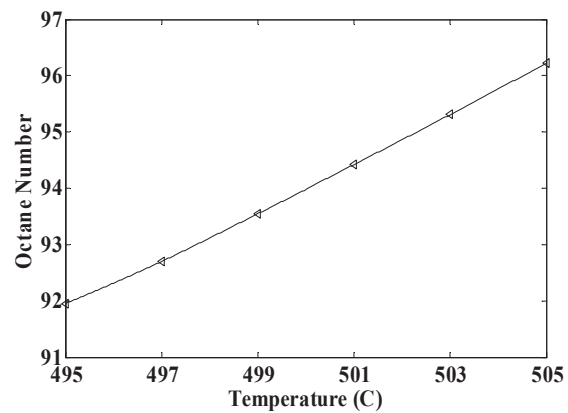
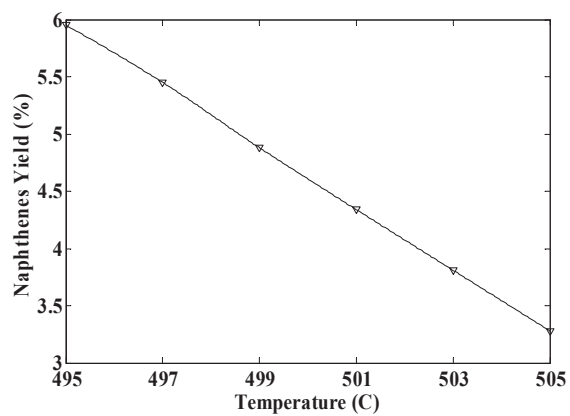
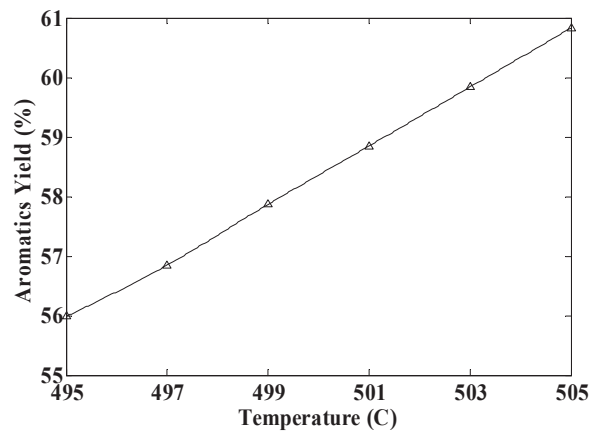
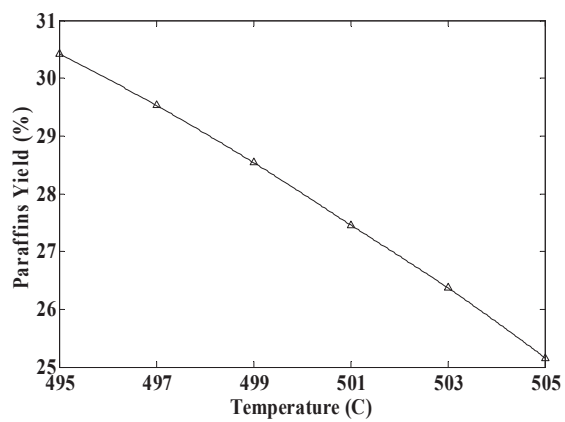
یا به سمت واکنش هیدروکراکینگ و تبدیل به پارافین‌های سبک بروند. همچنین در برآیند کلی، افزایش پارافین‌ها در خوراک تاثیر منفی بر خواص محصول دارد و این بدین معناست که افزایش پارافین‌ها باعث این نمی‌شود که پارافین‌ها بیشتر به سمت واکنش تولید نفتن‌ها و نهایتاً تولید آروماتیک‌ها بروند. در یک خوراک با آروماتیک یکسان، افزایش نفتن‌ها نسبت به پارافین‌ها عملکرد بهتری در خواص محصول ایجاد می‌کند و این بدین معناست که در میان واکنش هیدروکراکینگ نفتن‌ها و واکنش برگشت‌پذیر نفتن‌ها به پارافین‌ها، نهایتاً نفتن‌ها بیشتر به سمت تولید آروماتیک‌ها می‌روند.

شکل (۵)، تاثیر تغییرات نسبت H_2/HC در LHSV ثابت، بر روی عدد اکتان و بازدهی محصولات آروماتیکی، نفتنی و پارافینی را نشان می‌دهد. با افزایش این نسبت در خوراک، عدد اکتان محصولات افزایش یافته است. به دلیل اینکه با افزایش این نسبت، انتخاب‌پذیری آروماتیک‌ها روی سطح فعال کاتالیست افزایش می‌یابد. در واقع، حضور هیدروژن برای پایداری و سایت فعال کاتالیست نیاز ضروری می‌باشد. از سوی دیگر، با افزایش این نسبت، میزان نرخ جریان هیدروکربن‌ها در خوراک کاهش می‌یابد که با توجه سینتیک واکنش‌ها، سبب کاهش بازدهی محصولات آروماتیکی و نفتنی می‌گردد. اگرچه باعث افزایش نسبی بازدهی پارافین‌ها می‌شود که این بدلیل سینتیک واکنش تبدیل نفتن‌ها به پارافین‌ها در حضور هیدروژن می‌باشد.

شکل (۶) تاثیر تغییرات دما بر روی عدد اکتان و بازدهی محصولات آروماتیکی، نفتنی و پارافینی را نشان می‌دهد. با افزایش دما، عدد اکتان افزایش



شکل ۵: اثر نسبت H₂/HC خوراک بر Yield محصولات آروماتیکی، نفتنی و پارافینی و عدد اکتان محصول
 (Yield = kg/kg Feed *100)



شکل ۶: اثر دما بر Yield محصولات آروماتیکی، نفتنی و پارافینی و عدد اکتان محصول
 (Yield = kg/kg Feed * 100)

نتایج مدل اسمیت در شروع راهاندازی واحد با داده های واقعی سازگاری نداشت و همچنین تاثیر دما و نسبت H_2/HC بر روی بازدهی محصولات آروماتیکی، نفتنی و پارافینی مورد بررسی قرار گرفت.

تقدیر و تشکر

از کلیه کارکنان واحد تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان از جمله مهندس جوزقیان (کارمند اداره مهندسی) و آقای خانی (کارمند اتاق کنترل) در جهت همکاری داده های عملیاتی و همچنین از آقای مهدی قنبری دانشجوی کارشناسی ارشد جهت مشاوره تقدیر و تشکر بعمل می آید.

علائم و نشانه ها

k: ثابت سرعت واکنش رفت
 P: فشار جزئی (اتمسفرد)
 K: ثابت تعادل واکنش
 E_a : انرژی فعال سازی (Btu/mol)
 k° : ضریب فرکانسی واکنش رفت (ضریب آرنیوس)

T: دما ($^{\circ}R$)

n: تعداد اتم های کربن

R: ثابت گازها (Btu/mol $^{\circ}R$)

N: تعداد مول

P_t : فشار کل (اتمسفر)

سرعت فضایی ساعتی مایع:

LHSV: Liquid Hourly Space Velocity

علائم و نشانه های نمودارها:

Octane number: عدد اکتان

Paraffins: پارافین ها

Liquid Volume Flow: جریان حجمی مایع

Naphthenes: نفتن ها

Vol (%): درصد حجمی غلظت

Aromatics: آروماتیک ها

bbl/day: روز/ بشکه

Temperature: دما

C_n : تعداد کربن ها

Benzene: بنزن

Toluene: تولوئن



منابع

1. George J.A., Abdullah M.A., Jose M.P., Catalytic Naphtha Reforming, Second Ed., Marcell Dekker Inc, New York, 2004.
2. Smith R.B., kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst, Chem.Eng.Prog. 55, 1959, pp. 76 – 80.
3. Zhorov Y.M, Mathematical Description of Platforming for Optimization of a Process, Kinetica i Kataliz. 6, 1965, pp. 1092-1098.
4. Henningsen J., Catalytic Reforming, Chem.Eng. 15, 1970, pp. 1073-1087.
5. Marin G.B., Froment G.F., The Development and Use of Rate Equations for Catalytic Refinery Processes, EFCE Publ. 2, 1983, pp. 117.
6. Kmak W.S., A Kinetic Simulation Model of the Power Forming Process, Aiche National Meeting, Houston, TX, 1972.
7. Froment G.F., Modelling of Catalytic Reforming Unit, Chem.Eng.Sci. 42, 1987, pp. 1073-1087.
8. Taskar U., Riggs B., Modelling and Optimization of Semi Regenerative Catalytic Naphtha Reformer, Aiche J. 43, 1997, pp. 740-753.
9. Padmavathi G., Chaudhuri K.K., Modeling and Simulation of Commercial Catalytic Naphtha Reformers, J.Chem. Eng. 75, 1997, pp. 930-937.
10. Ancheyta J., Simulation of Catalytic Reforming unit, Energy And Fuels. 15, 2001, pp. 887-893.
11. Liang K.M., GUO H.Y., Pan Sh.W., A Study On Naphtha Catalytic Reforming Reactor Simulation And Analysis, Journal Of Zhejiang University Science. 6, 2005, pp. 590-596.
12. Mohaddeci S.R., Sadighi S., Bahmani M., Optimization of Catalyst Distribution in the Catalytic Naphtha Reformer of Tehran Refinery, Petroleum & Coal. 50, 2008, pp. 60-68.
13. Mohaddeci S.R., Sadighi S., Zahedi S., Bonyad H., Reactor Modeling & Simulation of Catalytic Reforming Process, Petroleum & Coal. 48, 2006, pp. 28-35.
14. Petro-SIM User Guide, KBC Advanced Technologies, KBC PROFIMATIC.