

مدل سازی سینتیکی فرآیند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء با کاتالیست های زنئولیتی و آمورف

داود فرجی^{1*}، سپهر صدیقی²، حسین مظاهری³

¹ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، کارشناس مهندسی واحد هیدروکراکینگ پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند، شازند، ایران
² دکترای مهندسی شیمی، عضو هیئت علمی - استادیار پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشگاه کاتالیست، تهران، ایران
³ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران
دریافت: 94/12/9 پذیرش: 95/5/23

چکیده

در این تحقیق، به منظور توصیف بازده محصولات هیدروکراکینگ گازوییل خلاء، یک مدل سینتیکی پنج توده‌ای (5-Lump)، برای کاتالیست زنئولیتی و آمورف مورد استفاده در این فرایند، توسعه داده شده است. در این مدل، خوراک و مواد تبدیل نشده، دیزل، نفت سفید، نفتا و گاز، توده‌های گسسته مدل را تشکیل می‌دهند. برای انجام این مهم، ابتدا بستر راکتور هیدروکراکینگ به عنوان یک راکتور پلاگ (Plug)، توسط روش شبکه سلولی مدل سازی شده و سپس یک شبکه سینتیکی با بیست ضریب و ده مسیر در نظر گرفته شد. پس از ارزیابی داده‌های واقعی و آنالیز مدل، مشخص گردید که شبکه واکنش برای هر دو کاتالیست شامل چهار مسیر اصلی می‌باشد. بنابراین تعداد ضرایب مدل به هشت ضریب کاهش یافته و در نتیجه درصد متوسط انحراف مطلق (AAD%) برای کاتالیست زنئولیتی از 20/15% به 19/25% و برای کاتالیست آمورف از 6/70% به 4/15% بهبود یافت.

کلمات کلیدی: نفت گاز خلاء، هیدروکراکینگ، مدل سینتیکی لامپ، کاتالیست زنئولیتی

مقدمه

نفت خام حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات سنگین بوده و محصولات مورد پذیرش بازار که مستقیماً از آن تولید شده، دارای گستره محدودی است. با توجه به افزایش روز افزون تقاضا برای محصولات سبک و میان تقطیر [1 و 2]، ارتقای برش‌های سنگین نفت خام و تبدیل آن به محصولات سبک‌تر امری ضروری به نظر می‌رسد [3]. هیدروکراکینگ فرایندی است که طی آن مولکول‌های سنگین نفتی با گستره‌ی جوش بالا

*d_faraji83@yahoo.com

در حضور کاتالیست و در فضایی غنی از هیدروژن به مولکول‌های کوچک‌تر و با ارزش تبدیل می‌شوند. این فرآیند نخستین بار در آلمان در اوایل سال 1920 برای استخراج سوخت مایع مناسب از ذخایر زغال سنگ توسعه داده شد [4]. تطبیق پذیری و انعطاف پذیری این واحد در تولید محصولات متنوع و با ارزشی نظیر دیزل، نفت سفید، نفتای سبک و سنگین و گاز مایع آن را به یکی از اقتصادی‌ترین واحدهای پالایشگاهی تبدیل نموده است [5].

امروزه استفاده از مدل ریاضی برای پیش بینی بازده و کیفیت محصولات، همچنین تاثیر پارامترهای عملیاتی مانند دمای راکتور، فشار و سرعت فضایی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. به علاوه این مدل‌ها می‌توانند برای آنالیز حساسیت، بهینه‌سازی، کنترل فرایند، طراحی واحدهای جدید و انتخاب کاتالیست مناسب فرآیند نیز مورد استفاده قرار گیرند [6]. اما در فرآیند هیدروکراکینگ، پیچیدگی خوراک موجب شده که توصیف سینتیکی و مشخص کردن آن در سطح مولکولی بسیار دشوار باشد [7]. یک مدل سینتیکی ایده‌آل باید تمامی واکنش‌ها و مسیرهای اصلی را در نظر بگیرد. اما در اغلب اوقات به کارگیری این شیوه برای هیدروکراکینگ خوراک‌های واقعی به علت تعداد بسیار زیاد ترکیبات، پیچیدگی‌های آنالیز و محدودیت‌های محاسباتی، دشوار است. یکی از روش‌ها برای رفع این مشکل، در نظر گرفتن ترکیبات در کلاس‌هایی هم‌ارز و مستقل است که روش توده یا گروه‌سازی¹ نامیده می‌شود [8]. این رویکرد، برای مدل‌سازی سینتیکی مخلوط‌های پیچیده به دلیل کاربردی بودن آن، پذیرفته شده است [9].

قدیمی‌ترین مدل سینتیکی هیدروکراکینگ گازوئیل خلا، توسط قادر و هیل¹ [10] در راکتوری لوله‌ای به صورت پیوسته با بستر ثابت، توسعه یافته است. سپس کالجاس و مارتینز² [11]، سینتیک هیدروکراکینگ باقیمانده مایا را مطالعه نمودند. آنها از یک طرح سینتیکی مرتبه اول شامل سه گروه: باقیمانده اتمسفری (343°C)، نفت‌های سبک (343°C) و گازها، استفاده و دریافتند که سرعت هیدروکراکینگ نسبت به غلظت خوراک از مرتبه اول بوده و انرژی فعال سازی آن $21/1 \text{ kcal/mol}$ می‌باشد. در ادامه، یک مدل سینتیکی دیگر برای هیدروکراکینگ گازوئیل خلا، توسط یوئی و سانفورد³ [12] پیشنهاد شده که آزمایش‌های مربوطه در یک واحد پایلوتی با یک راکتور بستر ثابت در رژیم چکه‌ای، تحت شرایط عملیاتی مختلف انجام گرفت. در این تحقیق قیر آتاباسکا، مشتق شده از گازوئیل‌های سنگین هیدروکراکینگ و کک ساز تاخیری، به عنوان خوراک و دو نوع مختلف کاتالیست تجاری $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، استفاده گردید. سپس مدلی با سه توده شامل گازوئیل سنگین، گازوئیل سبک و نفتا توسعه داده شد. از مدل‌های مختلف دیگر میتوان به مدل چهار توده‌ای ابولگیت⁴ [13]، پنج توده‌ای آياس و همکاران⁵ [14] و شش توده‌ای صدیقی و همکاران [15] اشاره نمود.

¹ Lumping

¹ Qader & Hill

² Callejas & Martinez

³ Yui & Sanford

⁴ Aboul-Gheit

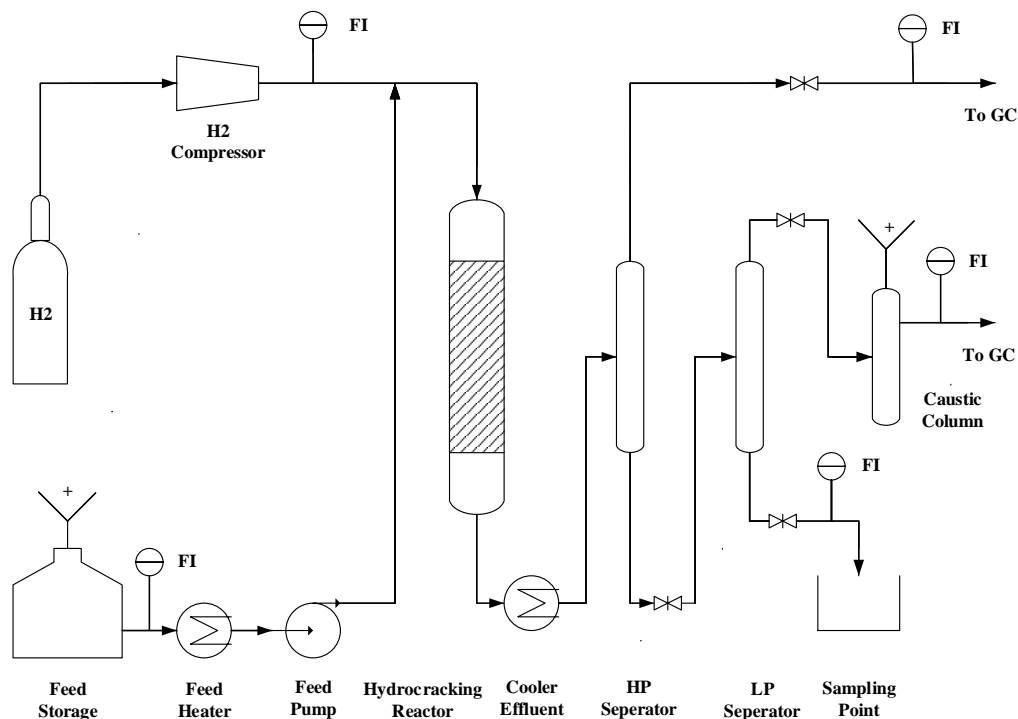
⁵ Ayasse et al

در این تحقیق، بر اساس اطلاعات جمع آوری شده از واحد پایلوت هیدروکراکینگ با خوراک و کاتالیست مورد استفاده در مقیاس صنعتی، مدلی 5 توده‌ای (5-Lump) برای کاتالیست زئولیتی و آمورف واحد هیدروکراکینگ توسعه داده شده و سپس با تفسیر مسیره‌های واکنش و حذف واکنش‌های غیرمحمول، خطای مدل برای رسیدن به مقدار قابل اطمینان، کاهش یافته است. این تحقیق با همکاری شرکت ملی پالایش و پخش و پژوهشگاه صنعت نفت ایران برای رسیدن به مدلی که توسط آن بتوان بر اساس آزمون‌های راکتوری، محصولات فرآیند هیدروکراکینگ را پیش بینی و امکان سنجی جایگزینی کاتالیست‌ها میسر شود، انجام گرفته است.

شرح تجهیزات و روش آزمون

پایلوت واحد هیدروکراکینگ

آزمون هیدروکراکینگ گازوییل خلا در این تحقیق، با استفاده از پایلوت تحت لیسانس شرکت BASF نصب و راه‌اندازی شده در پژوهشگاه صنعت نفت، انجام گرفته است. این پایلوت (به شکل 1 رجوع شود) قابلیت تحمل فشار تا 300 bar و دما تا 500°C را دارا می‌باشد.



شکل 1. نمودار فرآیندی ساده شده از پایلوت واحد هیدروکراکینگ

راکتور به شکل یک لوله با قطر 16 mm و طول 2160 mm است که به سه بخش تقسیم بندی شده است. در بخش بالای راکتور، توزیع کننده فنری (V2A) به عنوان توزیع کننده مایع و گاز در سطح کاتالیست، در

بخش میانی کاتالیست هیدروکراکینگ و در نهایت یک ماده بی اثر در انتهای راکتور بارگذاری می شود. قابل ذکر است که برای جلوگیری از کاهش زود هنگام فعالیت کاتالیست زئولیتی در اثر تماس با سموم موجود در خوراک، از یک بستر کاتالیستی محافظ به منظور انجام فعالیت هیدروتزئولیتی در بالای کاتالیست زئولیتی استفاده شده است. در طول آزمایش مقدار کاتالیست ها ثابت بوده و تغییر نمی نمایند. همچنین دمای بستر کاتالیستی توسط چهار ترموکوپل در دمای ثابت کنترل می شود. شرایط عملیاتی هیدروکراکینگ و آزمون راکتوری در جدول (1) ارائه شده است.

جدول 1. شرایط عملیاتی هیدروکراکینگ

پارامتر	واحد	مقدار
نسبت هیدروژن به خوراک (H ₂ /Oil)	Nlit/kg	1550
دماهای عملیاتی	°C	375-385-395
فشار عملیاتی	barg	171
سرعت فضایی مایع (LHSV)	h ⁻¹	0.94
نسبت خوراک گردشی به خوراک تازه	-	0.587

معمولاً مقدار فشار عملیاتی و نسبت هیدروژن به خوراک توسط شرکت سازنده کاتالیست توصیه می شود. همچنین مقدار سرعت فضایی مایع و دما برای یک واحد تجاری از 0/9 و 380°C آغاز می شود. لذا برای بررسی جامع تر، در این تحقیق شرایط آزمون راکتوری، فراتر از محدوده فوق، انتخاب شده اند.

مشخصات خوراک و محصولات

خوراک واحد هیدروکراکینگ با ترکیبی از 63 درصد حجمی خوراک تازه¹ و 37 درصد حجمی خوراک برگشتی² با هم مخلوط شده و به عنوان خوراک اصلی واحد هیدروکراکینگ مورد استفاده قرار می گیرد. جدول (2) نشان دهنده ی خصوصیات خوراک تازه و خوراک برگشتی می باشد. محصولات اصلی این فرایند عبارتند از گاز، نفتا³، نفت سفید⁴، دیزل⁵ و خوراک تبدیل نشده که فرض شده دارای همان خصوصیات خوراک است. با توجه به جدول (2) به دلیل نزدیک بودن خصوصیات تقطیر، چگالی و نقطه جوش ابتدایی و انتهایی، این فرض قابل قبول می باشد. جدول (3) نیز خصوصیات توده های در نظر گرفته شده در مدل واحد هیدروکراکینگ را نشان می دهد.

¹ Fresh Feed

² Recycle Feed

³ Naphtha

⁴ Kerosene

⁵ Diesel

جدول 2. مشخصات خوراک تازه و خوراک برگشتی هیدروکراکینگ

خواصیت	خوراک گردشی	خوراک تازه
15.56°C @ چگالی مخصوص	0.8537	0.8595
تقطیر در 760mmHg @		
ASTM D1160	°C	°C
نقطه جوش اولیه	258	229
10%	355	384
30%	403	417
50%	416	435
70%	429	453
90%	460	511
نقطه جوش نهایی	580	520
مقدار نیتروژن (ppm)	1270	111
درصد جرمی گوگرد	<0.01	1.98
مقدار مواد آسفالتین (ppm)	<0.1	<0.1

جدول 3. خواصیات متوسط محصولات هیدروکراکینگ

توده	15°C @ چگالی مخصوص	(°C) نقطه جوش اولیه و نهایی
گاز	0.35	-40
نفثا	0.75	40-160
نفث سفید	0.796	148-267
دیزل	0.823	266-377

کاتالیست ها

کاتالیست‌های تجاری مورد استفاده در این تحقیق برای آزمون‌های راکتوری، سیلیکا آلومینای آمورف با نام تجاری (RK-442MNi) و کاتالیست زئولیتی نوع Y با نام تجاری (RK-442NiY) می‌باشد که مشخصات آنها در جدول (4) ارائه شده است. ضمناً در این تحقیق برای آنالیز ترکیبات از روش دیفراکترومتر با اشعه ایکس¹ و دستگاه با مدل Philips PW 1840 استفاده شده است.

توسعه مدل سینتیکی برای هیدروکراکینگ گازوییل خلا

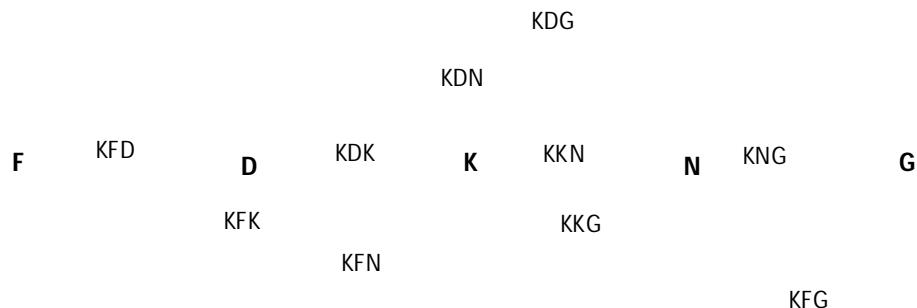
در این کار با استفاده از شیوه‌ی مدل‌سازی لامپ گسسته یک مدل سینتیکی کامل با پنج توده برای گازوییل خلا واحد هیدروکراکینگ توسعه داده شد. نفت گاز خلا و مواد تبدیل نشده در گروه خوراک، نفتای سبک و سنگین در گروه نفتا و گاز خشک و مایع در گروه گاز و در نهایت دیزل و نفت سفید، پنج گروه مورد

¹X-ray diffractometer (XRF)

نظر در مدل سینتیکی را تشکیل دادند. بدین ترتیب یک مدل سینتیکی پنج توده با شبکه کامل برای این فرایند توسعه داده شد. شکل (2) مسیر واکنش‌ها و رویکرد به کار رفته در این تحقیق را نشان می‌دهد.

جدول 4. مشخصات کاتالیست‌ها

نمونه	اجزای تشکیل دهنده ی کاتالیست			مشخصات ظاهری کاتالیست	
	درصد جرمی	کاتالیست زئولیتی	کاتالیست آمورف	ویزگی کاتالیست	کاتالیست زئولیتی
Al ₂ O ₃		44	56	اندازه	1.6
NiO		3.3	4.4	شکل	استوانه‌ای
MoO ₃		16.1	13.5	رنگ	سبز
SiO ₂		14.4	1.7	دانسیتته ظاهری (kg/m ³)	760
XRF	Al-Ni-Mo-Si		Al-Ni-Mo	سطح فعال (m ² /g)	۳۸۵
XRD	Zeolite Y		Al ₂ O ₃	تشکیل دهنده‌های اصلی	Al-Ni-Mo-Si
					Al-Ni-Mo



شکل 2. مدل سینتیکی پنج توده با شبکه کامل

روابط سینتیک

برای هر واکنش یک عبارت سینتیکی (R) به عنوان تابع غلظت جرمی منظور شده است. ثابت‌های سینتیکی (k₀, E) مدل پیشنهادی برای خوراک، دیزل، نفت سفید، نفتا در روابط (1) تا (4) ارائه شده که R ثابت گازهای ایده آل و T دمای بستر می‌باشد.

$$\text{Vacuum gas oil or Feed (F): } k_{Fj} \exp\left(\frac{-E_{Fj}}{RT}\right) \quad (1)$$

در معادله (1)، ز دیزل (D)، نفت سفید (K)، نفتا (N) و گاز (G) می‌باشد.

$$\text{Diesel (D): } k_{Dj} = k_{Dj} \exp\left(\frac{-E_{Dj}}{RT}\right) \quad (2)$$

ز در معادله (2) نشان دهنده ی نفت سفید، نفتا و گاز می‌باشد.



$$Kerosene(k): k_{kj} = k_{okj} \exp\left(\frac{-E_{kj}}{RT}\right) \quad (3)$$

”زدر معادله (3) نشان دهنده نفتا و گاز می باشد.

$$Naphtha(N): k_{NG} = k_{oNG} \exp\left(\frac{-E_{NG}}{RT}\right) \quad (4)$$

محاسبه ی سرعت واکنش برای توده ها

سرعت واکنش برای خوراک، دیزل، نفت سفید، نفتا و گاز را می توان به ترتیب توسط معادلات (5) تا (9) محاسبه نمود:

$$\text{Vacuum gas oil reaction}(R_F): R_F = \sum_{j=D}^G k_{Fj} C_F \quad (5)$$

$$\text{Diesel}(R_D): R_D = k_{FD} C_F - \sum_{k=D}^G k_{kD} C_D \quad (6)$$

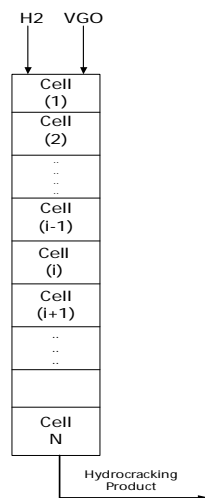
$$\text{Kerosene}(R_k): R_k = k_{Fk} C_F - \sum_{j=N}^G k_{kj} C_k \quad (7)$$

$$\text{Naphtha}(R_N): R_N = k_{FN} C_F + k_{DN} C_D + k_{kN} C_k - k_{NG} C_{NG} \quad (8)$$

$$\text{Gas}(R_G): R_G = k_{FG} C_F + k_{DG} C_D + k_{kG} C_k + k_{NG} C_N \quad (9)$$

موازنه ی جرم در طول بستر کاتالیستی

در این تحقیق، برای مدل سازی راکتور هیدروکراکینگ از روش شبکه سلولی که دقت آن برای راکتورهای بستر چکه ای تایید شده، استفاده گردیده است [16]. همانطور که در شکل (3) نشان داده شده است، بستر کاتالیستی هیدروکراکینگ از ورودی تا خروجی به 200 سلول که در امتداد طول راکتور قرار گرفته، تقسیم شده است. تقسیم بندی راکتور به 200 سلول، رفتار راکتور را همانند یک راکتور پلاگ شبیه سازی نموده و افزایش تعداد سلول ها، تغییری را در دقت مدل و میزان بازده محصولات، ایجاد نمی نماید [16].



شکل 3. طرحی از تقسیم بندی راکتور مدل شده

جهت حل مدل، معادلات (10) تا (16) به طور هم‌زمان برای هر سلول حل خواهند شد تا محصولات هیدروکراکینگ محاسبه گردند.

$$C_j(i-1)v(i-1) \pm \eta \cdot \varepsilon \cdot R_j(i) \times V_{act}(i) = C_j(i)v(i) \quad (10)$$

$$F_m(i) = \sum_{j=F}^G C_j(i)v(i) \quad (11)$$

$$v(i) = \frac{F_m(i)}{\rho(i)} \quad (12)$$

$$V_{cat}(i) = \frac{V_b}{N} \quad (13)$$

$$x_j = \frac{C_j \cdot V}{F_m} \quad (14)$$

$$\frac{1}{\rho_0} = \sum_{j=F}^G \frac{Y_j}{\rho_j} \quad (15)$$

$$Y_j = \frac{C_j(N_j) \cdot V(N_j)}{F_m} \quad (16)$$

در معادله (10)، علامت منفی برای خوراک یا واکنش دهنده و علامت مثبت برای محصولات می‌باشد. همچنین x_j ، V ، Y ، N ، V_b ، V_{cat} ، F_m ، ε ، η ، C ، J به ترتیب غلظت جرمی تمام سل‌ها، دبی حجمی، بازده مدل، تعداد سل‌ها، حجم کاتالیست هیدروکراکینگ، مقدار کاتالیست در هر سل، دبی جرمی، تخلخل بستری، فاکتور موثر، غلظت جرمی توده و توده‌های مدل توسعه یافته می‌باشند.

معادلات (1) تا (16) ابتدا در محیط برنامه‌نویسی متلب (Matlab 2015) در یک mfile به صورت یک تابع، کدنویسی گردید. سپس تابع حداقل خطای مربعات حاصل از بازده محاسبه شده توسط مدل و مقادیر به دست آمده از آزمون پایلوتی، با تغییرات ضرایب فرکانسی و انرژی اکتیواسیون به عنوان ثوابت مدل توسط تابع Fmincon کمینه شد.

نتایج و بحث

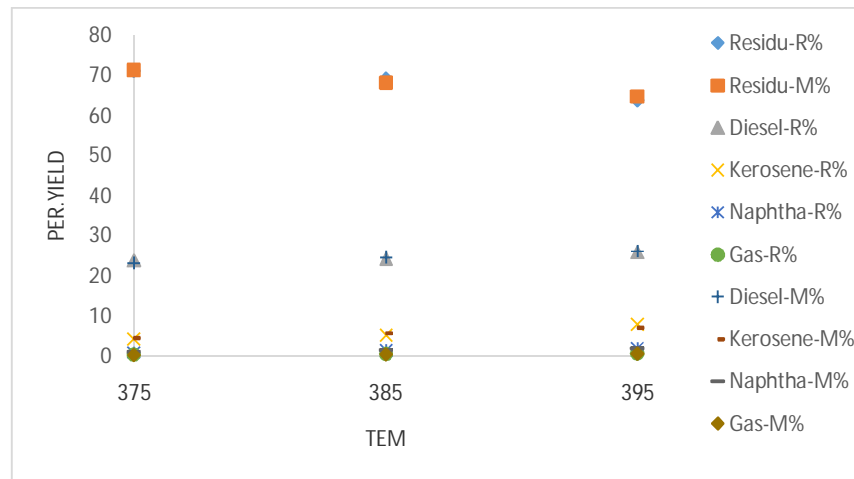
نتایج نشان می‌دهند افزایش دما باعث کاهش مواد تبدیل نشده و متعاقب آن، بالا رفتن میزان تبدیل و مقدار بازده محصولات برای هر دو کاتالیست می‌شود که این میزان برای هر کاتالیست، متفاوت است. جدول (5) میزان بازده به دست آمده از آزمون راکتوری و جدول (6) میزان بازده محاسبه شده توسط مدل را برای کاتالیست‌های آمورف و زئولیتی در سه دمای مختلف نشان می‌دهند. همچنین شکل (4) و (5) اختلاف بازده واقعی توده‌ها که با پسوند (R) و بازده به دست آمده از مدل سینتیکی که با پسوند (M) برای محصولات نشان داده شده را به ترتیب برای کاتالیست آمورف و زئولیتی در سه دمای مختلف نشان می‌دهند.

جدول 5. بازده برآورد شده از آزمون‌های راکتوری در سه دمای مختلف

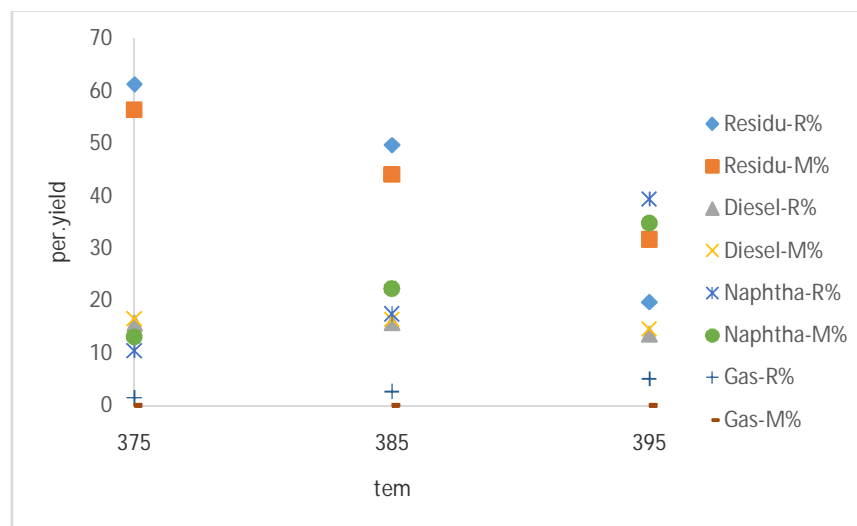
دما بر حسب سانتیگراد	375		385		395	
	Amo.cat	Zeo.cat	Amo.cat	Zeo.cat	Amo.cat	Zeo.cat
نوع کاتالیست						
باقیمانده %	71.01	61.21	69.05	49.67	63.75	19.74
دیزل %	23.74	15.74	24.22	15.9	25.94	13.66
نفت سفید %	4.11	11.08	5.01	14.3	7.78	22.15
نفتا %	0.92	10.46	1.34	17.44	1.97	39.32
گاز %	0.22	1.51	0.39	2.68	0.57	5.12
میزان تبدیل	29	38.79	31	50.32	36.3	80.25
مقدار کل محصولات	100	100	100	99.99	100	99.99

جدول 6. بازده برآورد شده از مدل سینتیکی در سه دمای مختلف

دما بر حسب سانتیگراد	375		385		395	
	Amo.cat	Zeo.cat	Amo.cat	Zeo.cat	Amo.cat	Zeo.cat
نوع کاتالیست						
باقیمانده %	71.14	56.2	67.98	44	64.61	31.6
دیزل %	23.06	16.6	24.59	16.4	26.00	14.7
نفت سفید %	4.49	14.0	5.63	17.3	6.99	18.9
نفتا %	1.03	13.1	1.4	22	1.86	34.2
گاز %	0.28	0.1	0.39	0.2	0.517	0.6
میزان تبدیل	28.86	43.8	32.02	56	35.39	68.39
مقدار کل محصولات	100	100	100	99.99	100	99.99



شکل 4. اختلاف بازده واقعی و بازده مدل برای کاتالیست آمورف در سه دمای مختلف



شکل 5. اختلاف بازده واقعی و مدل برای کاتالیست زئولیتی در سه دمای مختلف

در جداول (7) و (8) مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضرایب فرکانس و در نهایت ثابت سرعت واکنشها برای فرآیند هیدروکراکینگ برای دو کاتالیست مورد مطالعه، ارائه شده است. همچنین شکل (6) تفاوت سرعت ثابت واکنش برای کاتالیست آمورف و زئولیتی را نشان می‌دهد.

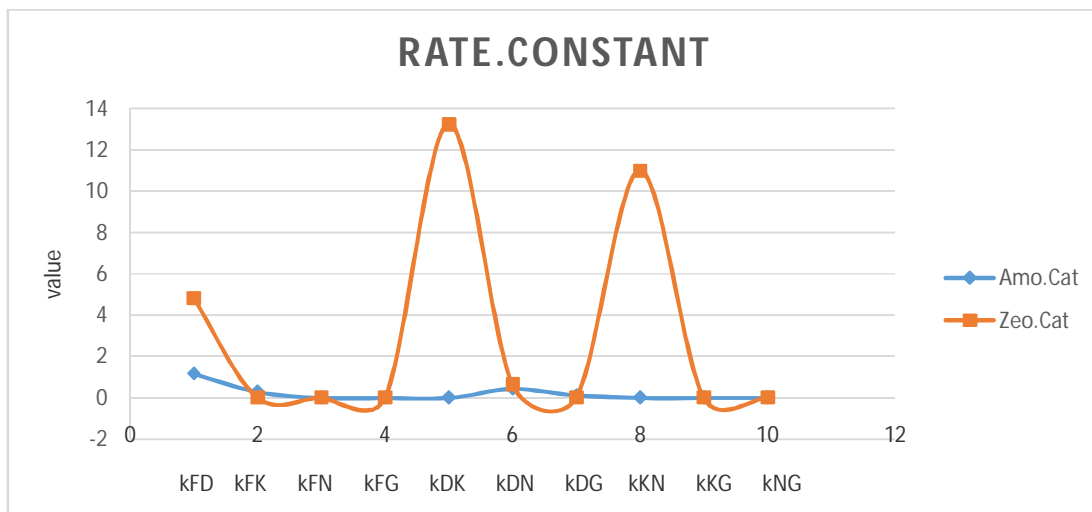


جدول 7. مقادیر ضرایب سینتیکی برای تمامی مسیرها در سه دمای مختلف برای کاتالیست آمورف

فاکتور فرکانس	(h^{-1})	انرژی اکتیواسیون	kcal/mol	ثابت سرعت در دمای 375 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت در دمای 385 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت در دمای 395 درجه سانتیگراد
k_0FD	833.7185	EFD	8.72	0.955	1.059	1.170
k_0FK	2.47E+6	EFK	21.19	0.176	0.226	0.288
k_0FN	2.09E+5	EFN	50.52	1.92E-12	3.49E-12	6.21E-12
k_0FG	6.02E+4	EFG	50.43	5.92E-13	1.07E-12	1.91E-12
k_0DK	4.18E+3	EDK	42.62	1.78E-11	2.49E-11	4.78E-11
k_0DN	9.07E+5	EDN	19.31	0.278	0.349	0.436
k_0DG	4.51E+5	EDG	20.09	0.076	0.096	0.121
k_0KN	8.46E+3	EKN	50.66	6.97E-14	1.27E-13	2.26E-13
k_0KG	2.46E+3	EKG	38.29	3.03E-10	4.76E-10	7.37E-10
k_0NG	4.46E+3	ENG	51.29	2.26E-14	4.15E-14	7.45E-14

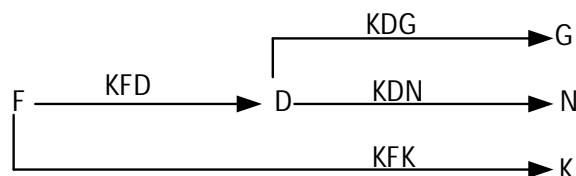
جدول 8. مقادیر ضرایب سینتیکی برای تمامی مسیرها در سه دمای مختلف برای کاتالیست زئولیتی

فاکتور فرکانس	(h^{-1})	انرژی اکتیواسیون	kcal/mol	ثابت سرعت در دمای 375 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت در دمای 385 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت در دمای 395 درجه سانتیگراد
k_0FD	1,0e+11	EFD	31.54	2.3100	3.35	4.81
k_0FK	1.5 e +07	EFK	50.79	1.1 e -10	2.1e -10	3.7 e -10
k_0FN	1.5 e +06	EFN	49.12	4.2 e -11	7.6e -11	1.3 e -10
k_0FG	4.6 e +06	EFG	50.24	5.3 e -11	9.6 e -11	1.7 e -10
k_0DK	6.6e +07	EDK	20.47	8.2400	10.48	13.25
k_0DN	2.3 e +07	EDN	23.13	0.3700	0.4800	0.636
k_0DG	4.9 e +05	EDG	50.58	4.3 e -12	7.8 e -12	1.4 e -11
k_0KN	3.5 e +07	EKN	19.89	7.0 e +00	8.9 e +00	1.1 e +01
k_0KG	1.6 e +08	EKG	49.76	2.7 e -09	4.9e -09	8.7 e -09
k_0NG	6.1 e +07	ENG	49.58	1.2e -09	2.1 e -09	3.7 e -09



شکل 6. تفاوت میزان ثابت سرعت واکنش شیمیایی در هر تبدیل برای کاتالیست زئولیتی و آمورف

از جداول (7) و (8) و شکل (6) می‌توان نتیجه گرفت که مسیر خوراک به نفتا، خوراک به گاز، دیزل به نفت سفید، نفت سفید به نفتا، نفت سفید به گاز و نفتا به گاز برای کاتالیست آمورف و مسیرهای خوراک به نفت سفید، نفتا و گاز، همچنین دیزل به نفتا، دیزل به گاز و در نهایت نفتا به گاز برای کاتالیست زئولیتی به دلیل نرخ ثابت سرعت بسیار پایین نسبت به مسیرهای دیگر، قابل صرف نظر است. با توجه به انتخاب پذیری بالای کاتالیست‌های آمورف هیدروکراکینگ به تولید محصول دیزل و کاتالیست زئولیتی به نفتا، نتیجه فوق قابل قبول می‌باشد. در نتیجه شبکه مدل، از ده مسیر به چهار مسیر اصلی و از بیست ضریب به هشت ضریب سینتیکی برای هر دو کاتالیست کاهش می‌یابد. مقادیر انرژی اکتیواسیون و ضرایب فرکانس و در نهایت ثابت سرعت واکنش‌ها برای فرآیند هیدروکراکینگ از توسعه مدل در جداول (9) و (10) ارائه شده است. می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با این رویکرد، مقدار میانگین انحراف خطای مطلق برای کاتالیست آمورف از 6/7% به 4/15% و برای کاتالیست زئولیتی از 20/15% به 19/25% بهبود بخشیده شد. کاهش میزان میانگین انحراف مطلق از طریق روش شبکه کاهش یافته برای یک مدل سینتیکی و حذف مسیرهایی با ثابت سرعت پایین یک استراتژی جدید در فرآیند هیدروکراکینگ است که در این تحقیق نیز از آن پیروی شده است [3].

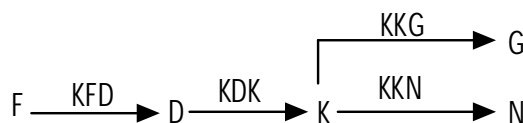


شکل 7. مدل سینتیکی پنج توده با شبکه کاهش یافته برای کاتالیست آمورف

در شکل‌های (7) و (8) شبکه حاصله که «شبکه کاهش یافته 5 توده‌ای» برای فرآیند هیدروکراکینگ نامیده می‌شود، به ترتیب برای کاتالیست آمورف و زئولیتی ارائه شده است.

جدول 8. روابط سینتیکی به‌دست آمده از مدل کاهش یافته برای کاتالیست آمورف

ضریب فرکانس	(h^{-1})	انرژی اکتیواسیون	kcal/mol	ثابت سرعت دمای 375 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت دمای 385 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت دمای 395 درجه سانتیگراد
k_{0FD}	836.4757	EFD	8.73	0.955	1.059	1.170
k_{0FK}	7.63E+7	EFK	25.69	0.165	0.024	0.300
k_{0DN}	1.09E+10	EDN	31.68	0.227	0.330	0.474
k_{0DG}	2.88E+7	EDG	25.62	0.066	0.089	0.120



شکل 8. مدل سینتیکی پنج توده با شبکه کاهش یافته برای کاتالیست زئولیتی

جدول 9. روابط سینتیکی به‌دست آمده از مدل کاهش یافته برای کاتالیست زئولیتی

ضریب فرکانس	(h^{-1})	انرژی اکتیواسیون	kcal/mol	ثابت سرعت دمای 375 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت دمای 385 درجه سانتیگراد	ثابت سرعت دمای 395 درجه سانتیگراد
k_{0FD}	3.42E+7	EFD	21.09	2.62	3.37	4.38
k_{0DK}	1.09E+7	EDK	18.04	9.02	11.16	13.72
k_{0KN}	2.12E+6	EKN	16.07	8.09	9.78	11.75
k_{0KG}	7.87E+6	EKG	92.1	0	0	0

در نهایت جدول (11) میزان انحراف مطلق برای مدل سینتیکی با شبکه کامل و کاهش یافته برای هر کاتالیست را نشان می‌دهد. با توجه به انحراف قابل قبول (کمتر از 5 درصد) نتایج حاصله از مدل، در مقایسه با اطلاعات واقعی برای کاتالیست آمورف، می‌توان به اعتبار مدل اطمینان حاصل نمود. مقدار خطای بالا برای کاتالیست زئولیت نسبت به آمورف، استفاده از بستر هیدروتريتینگ برای کاتالیست زئولیتی به عنوان بستر محافظ می‌باشد. به دلیل آنکه ماهیت‌های واکنش‌های هیدروتريتینگ و هیدروکراکینگ از نظر تولید

محصولات (گاز، نفتا، نفت سفید و دیزل) با یکدیگر متفاوت بوده و این امر در مدل لحاظ نشده، خطای بالایی را در مدل بخصوص برای مواد سبک تر (گاز، نفتا و نفت سفید) به وجود می آورد [17].

جدول 11. مقدار خطای مطلق در شبکه سینتیکی کامل و کاهش یافته برای کاتالیست زئولیتی و آمورف

نوع کاتالیست	کاتالیست آمورف		کاتالیست زئولیتی	
	کامل	کاهش یافته	کامل	کاهش یافته
مدل شبکه سینتیکی				
مواد تبدیل نشده	1.03	0.92	26.55	25.7
دیزل	1.58	1.43	5.34	5.25
نفت سفید	10.69	6.1	20.1	19.8
نفتا	7.34	3.22	21.49	20.11
گاز	12.85	9.1	27.3	25.4
میانگین %	6.70	4.15	20.15	19.25

نتیجه گیری

در این تحقیق پس از انجام آزمون‌های راکتوری با استفاده از خوراک و کاتالیست آمورف و زئولیتی فرآیند هیدروکراکینگ گازوئیل خلا در مقیاس پایلوت، به پیش بینی محصولات فرآیند شامل گاز سبک، نفتا، نفت سفید، دیزل و باقیمانده هیدروکراکینگ، پرداخته شد. برای انجام این مهم، یک مدل سینتیکی پنج توده‌ای با شبکه کامل توسعه داده شده و مقدار ثابت سرعت هر مسیر در شبکه واکنش، تعیین گردید. سپس با توسعه مدل سینتیکی کاهش یافته با استفاده از آنالیز داده‌ها، میانگین انحراف مطلق برای کاتالیست آمورف از 6.70% به 4.15% و برای کاتالیست زئولیتی از 20.15% به 19.25% بهبود یافت. علت خطای مطلق بالا برای کاتالیست زئولیتی را نیز استفاده از دو بستر کاتالیستی در آزمون راکتوری است که در مدل لحاظ نشده است.

بعلاوه، نتایج نشان می‌دهند با افزایش دما و بالا رفتن ثابت سرعت واکنش، میزان تبدیل کاتالیست‌های مربوطه نیز افزایش می‌یابد. ضمناً، کاتالیست زئولیتی در حدود 30 الی 40 درجه سانتیگراد پایین‌تر از کاتالیست آمورف، فعالیت هیدروکراکینگ را آغاز می‌نماید. مقدار ثوابت سرعت واکنش برای کاتالیست آمورف نشان دهنده‌ی گرایش این کاتالیست به تولید محصولات میان تقطیر و برای کاتالیست زئولیتی به تولید محصولات سبک‌تر است. با توجه به پایان رسیدن عمر کاتالیست‌ها در واحد صنعتی و نیاز به جایگزینی آن، مدلی که بتواند محصولات هیدروکراکینگ را با اطمینان بالا از آزمون‌های پایلوتی پیش بینی نماید، حائز اهمیت است.



منابع

1. Martinez-Grimaldo, H., Ortiz-Moreno, H., Sanchez-Minero, F., Ramirez J., Cuevas-Garcia, R. Ancheyta-Juarez, J., Hydrocracking of Maya Crude Oil in a Slurry-phase reactor. I. Effect of Reaction Temperature, *Catal. Today*, 2014, 220-222, 295-300.
2. Sepehr S, Arshad A, Rashidzadeh M, 4-Lump kinetic model for vacuum gas oil hydrocracker involving hydrogen consumption. *Korean J. Chem. Eng.*, 2010, 27(4), 1099-1108.
3. Becker, P.J., Serrand, N., Celse, B., Guillaume, D., Dulot, H., Comparing hydrocracking models: Continuous lumping vs. single events, *Fuel*, 2016, 165, 306-315.
4. J. Thybaut, G.B. Marin; Production of Low Aromatic Fuels; Kinetics and Industrial Application of Hydrocracking; PhD thesis; Ghent University; 2002-2003
5. Sepehr S, Arshad A, Irandoukht A. Kinetic Study on a Commercial Amorphous Hydrocracking Catalyst by Weighted Lumping Strategy. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2010, 8, A60, 1-25.
6. Valavarasu G., Bhaskar M. and Sairam B., A Four Lump Kinetic Model for the Simulation of the Hydrocracking Process, *Petroleum Science and Technology*, 2005, 23, 1323-1332.
7. Ancheyta J., Lopez F. and Aguilar E., 5- Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking, *Applied Catalysis A: General*, 1999, 177, 227-235.
8. Astarita G. and Sandler, S. I., Kinetics and thermodynamics lumping of multi-component mixtures, 1991, Elsevier: Amsterdam, 111-129.
9. Ancheyta J., Sanchez S. and Rodriguez M. A., Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review, *Catalysis Today*, 2005, 109, 76-92.
10. Qader, S. A.; Hill, G. R. Hydrocracking of gas oils, *Ind. Eng. Chem. Process Des. DeV.*, 1969, 8 (1), 98.
11. M.A. Callejas, M.T. Martı́nez, Hydrocracking of a Maya Residue. Kinetics and Product Yield Distributions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 3285-3289.
12. Yui S. M. and Sanford E. C., Mild hydrocracking of bitumen-driven coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetic product yield and product properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 319-320.
13. Aboul-Gheit K., Hydrocracking of Vacuum Gas Oil (VGO) for Fuels Production- Reaction Kinetics, *Erdol Erdgas Kohle*, 1989, 105 (7/8), 319-320.
14. Ayasse A.R., Nagaishi H. and Chan E.W., Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen, *Fuel*, 1997, 76(11), 1025-1033.
15. Sadighi S, Ahmad A, SeifMohaddecy R, 6-Lump Kinetic Model for a Commercial Vacuum Gas Oil Hydrocracker, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010, A1, 1-25.
16. Jing, G., Jiang, Y., Al-Dahhan M. H., Modeling of trickle-bed reactors with exothermic reactions using cell network approach. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 751-762.
17. Sadighi S., Arshad A., Shirvani M., Comparison of Lumping Approaches to Predict the Product Yield in a Dual Bed VGO hydrocracker, 2011, A9, 1-25.