





مدلسازی سینتیکی واکنش های هیدروکراکینگ گازوئیل خلا در واحد آیزوماکس پالایشگاه اراک

توسط:

نسرین امینی

استاد راهنما:

دکتر عبدالرضا مقدسی

اساتید مشاور:

دکتر مجید بهمنی

مهندس امید فدوی

دانشگاه اراک

زمستان ۸۸

این پایان نامه با حمایت و پشتیبانی شرکت ملی پالایش و
پخش فرآورده های نفتی ایران (پالایشگاه شازند اراک) انجام
شده است.

تقدیم به

پدر و مادرم که گرامی اند و عزیز

و

برادران عزیزم

مهدی، محمد و حامد

و

همسر مهربانم

سیاوش

لازم است قبل از هر چیز از راهنمایی های بسیار ارزشمند استاد بزرگووارم، جناب آقای دکتر عبدالرضا مقدسی نهایت تشکر را داشته باشم. همچنین از همکاری و راهنمایی های جناب آقای دکتر مجید بهمنی به عنوان استاد مشاور دانشگاهی، بسیار سپسگزارم. از آقای مهندس امید فدوی به عنوان مشاور صنعتی بخاطر زحماتشان در طول انجام پروژه، کمال تشکر و قدردانی را دارم. در نهایت از خانواده و همسرم بخاطر همراهی و همدلی صمیمانه شان قدر دانی و تشکر می کنم.

.. ()

.

:

.

.

.

.

.

.

.

:

¹ Lumped modeling approach



فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
	فصل اول-مقدمه
۲-۱-۱-۱	مقدمه
	فصل دوم- مروری بر فرایندها و واکنش های هیدروکراکینگ
۱۱-۱-۲	مقدمه
۱۳-۲-۲	هیدروکراکینگ گردشی یک مرحله ای
۱۷-۳-۲	هیدروکراکینگ یکبار گذر
۱۸-۴-۲	هیدروکراکینگ دو مرحله ای
۲۰-۵-۲	فرایند هیدروکراکینگ با تصفیه هیدروژنی جدا
۲۲-۶-۲	طراحی و عملیات راکتورهای هیدروکراکینگ
۲۵-۷-۲	شیمی هیدروکراکینگ
۲۵-۱-۷-۲	شیمی تصفیه هیدروژنی
۲۵-۱-۱-۷-۲	حذف سولفور
۲۶-۲-۱-۷-۲	حذف نیتروژن
۲۶-۳-۱-۷-۲	حذف اکسیژن
۲۷-۴-۱-۷-۲	اشباع اولفین ها
۲۷-۲-۷-۲	حذف فلزات
۲۷-۳-۷-۲	حذف هالیدها
۲۸-۸-۲	جنبه های سینتیکی واکنش های هیدروکراکینگ
۲۹-۹-۲	جنبه های ترمودینامیکی
۳۱-۱۰-۲	کاتالیست هیدروکراکینگ
۳۳-۱-۱۰-۲	فعالیت کاتالیست هیدروکراکینگ
۳۴-۱۱-۲	شرح فرایند هیدروکراکینگ پالایشگاه اراک
۳۴-۱-۱۱-۲	جریان خوراک تازه و مایع گردشی

۳۷..... ۲-۱۱-۲- جریان گاز گردشی

فصل سوم- پردازش داده های صنعتی مورد استفاده

۴۰..... ۱-۳- داده های صنعتی

فصل چهارم- مدل افت فعالیت کاتالیست هیدروکراکینگ

۴۸..... ۱-۴- مقدمه

۵۰..... ۲-۴- ارائه مدل ریاضی افت فعالیت کاتالیست

۵۲..... ۳-۴- نتایج و بحث ها

فصل پنجم- مدل های سینتیکی مختلف برای واکنش های هیدروکراکینگ

۶۱..... ۱-۵- مقدمه

۶۳..... ۲-۵- نرم افزار Matlab 7.8.0

۶۴..... ۳-۵- فرضیات مدل سازی سینتیکی

۶۵..... ۴-۵- مدل سینتیکی اول

۶۸..... ۵-۵- مدل سینتیکی دوم

۷۲..... ۶-۵- مدل سینتیکی سوم

۷۵..... ۱-۶-۵- بازده کلی محصولات مایع

۷۷..... ۲-۶-۵- محاسبه پارامترهای سینتیکی مدل سوم

۷۸..... ۳-۶-۵- پارامترها و نمودارهای مدل سینتیکی سوم

۸۲..... ۷-۵- مدل سینتیکی چهارم

۸۷..... ۸-۵- مدل سینتیکی پنجم

۸۸..... ۱-۸-۵- معادلات حاکم

۸۹..... ۲-۸-۵- روابط سینتیکی

۹۰..... ۳-۸-۵- نتایج و نمودارهای مدل سینتیکی پنجم

۹۷..... ۹-۵- مقایسه مدل های سینتیکی

فصل ششم- نتیجه گیری و پیشنهادها

۱۰۰..... ۱-۶- نتیجه گیری

۱۰۳..... ۲-۶- پیشنهادها

ضمیمه الف- محاسبات سینتیکی و آنالیز داده ها ۱۰۵

ضمیمه ب- حل عددی معادلات دیفرانسیل ۱۱۲

مراجع ۱۱۴

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- شرایط عملیاتی فرایند هیدروکراکینگ []	۱۲
جدول ۲-۲- []	
جدول ۳-۲- محصولات مایع هیدروکراکینگ از بخش جداسازی []	۱۵
جدول ۴-۲- گرمای واکنش های تصفیه هیدروژنی	۲۸
جدول ۵-۲- خواص ترمودینامیکی واکنش های عمده در فرایند هیدروکراکینگ [۲۷]	۳۰
جدول ۶-۲- گرمای تقریبی واکنش های هیدروکراکینگ [۴۳]	۳۰
جدول ۱-۳- گستره ی نقطه جوش محصولات واحد هیدروکراکر	۴۳
جدول ۲-۳- مشخصات خوراک هیدروکراکینگ	۴۴
جدول ۳-۳- بازده محصولات مختلف هیدروکراکر (wt%)	۴۴
جدول ۴-۳- مشخصات راکتور و کاتالیست هیدروکراکر	۴۵
جدول ۵-۳- خواص گاز هیدروژن مصرفی و گاز گردشی	۴۵
جدول ۶-۳- خواص مخلوط واکنشی مورد استفاده	۴۶
جدول ۱-۴- ضرایب ثابت رابطه ۴-۶	۵۴
جدول ۲-۴- پارامترهای تابع فعالیت کاتالیست بر حسب عمر کاتالیست	۵۵
جدول ۳-۴- ضرایب رابطه سرعت افت فعالیت کاتالیست (رابطه ۴-۹)	۵۷
جدول ۱-۵- شرایط عملیاتی مدل قادر و هیل [۳] و شرایط عملیاتی پالایشگاه اراک	۶۵
جدول ۲-۵- پارامترهای سینتیکی بر اساس مدل سینتیکی اول برای پالایشگاه اراک	۶۶
جدول ۳-۵- ثابت سرعت برای هیدروکراکینگ باقیمانده مایا [۵]	۶۸
جدول ۴-۵- پارامترهای سینتیکی بر اساس مدل دوم برای پالایشگاه اراک	۶۹
جدول ۵-۵- خطای نسبی مدل دوم در تخمین بازده محصولات	۷۱
جدول ۶-۵- شرایط عملیاتی یو و سانفورد [۵۸] و پالایشگاه اراک	۷۲
جدول ۷-۵- پارامترهای مدل یو و سانفورد [۵۸] و پالایشگاه اراک	۷۵
جدول ۸-۵- پارامترهای سینتیکی گزارش شده توسط یو و سانفورد [۵۸] و پارامترهای سینتیکی پالایشگاه	۷۸

- جدول ۹-۵- پارامترهای مدل سینتیکی چهارم برای هیدروکراکر پالایشگاه اراک ۸۳
- جدول ۱۰-۵- خطای نسبی مدل ۴ در تخمین بازده محصولات ۸۶
- جدول ۱۱-۵- پارامترهای سینتیکی مدل پنجم برای هر کدام از بسترها ۹۱
- جدول ۱۲-۵- انرژی فعالسازی و گرمای واکنش برای هیدروکراکینگ، سولفور زدایی و نیتروژن زدایی ۹۱
- جدول ۱۳-۵- تخمین میزان مصرف هیدروژن در هر بستر کاتالیستی توسط مدل سینتیکی پنجم ۹۲
- جدول ۱۴-۵- مقایسه ی خطای نسبی مدل ها ۹۸

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲- نمودار ساده ی فرایند هیدروکراکینگ یک مرحله ای با یک کاتالیست بدون جریان برگشتی [] ... ۱۴	۱۴
شکل ۲-۲- نمودار فرایند یونیکراکینگ یک مرحله ای-دو کاتالیستی با جریان برگشتی [] ۱۶	۱۶
شکل ۳-۲- نمودار ساده ی فرایند یونیکراکینگ دو مرحله ای با جریان برگشتی [] ۱۹	۱۹
شکل ۴-۲- نمودار فرایند ایزوکراکینگ دو مرحله ای چورون [] ۲۰	۲۰
شکل ۵-۲- مزایای مرحله دوم عملیات هیدروکراکینگ [۲۷]..... ۲۱	۲۱
شکل ۶-۲- نمایی از راکتور هیدروکراکینگ ۲۲	۲۲
شکل ۷-۲- تاثیر نوع کاتالیست بر بازده محصولات مایع هیدروکراکینگ در عملیات دو مرحله ای ۳۲	۳۲
شکل ۸-۲- شکل کاتالیست های تجاری هیدروکراکینگ [۲۷] ۳۳	۳۳
شکل ۹-۲- نمایی از قسمت واکنشی واحد هیدروکراکر پالایشگاه اراک ۳۸	۳۸
شکل ۱-۳- انحراف معیار گاز مایع در طول ۵ سال عملکرد راکتور ۴۰	۴۰
شکل ۲-۳- انحراف معیار نفتای سبک در طول پنج سال عملکرد راکتور ۴۱	۴۱
شکل ۳-۳- انحراف معیار نفتای سنگین در طول پنج سال عملکرد راکتور ۴۱	۴۱
شکل ۴-۳- انحراف معیار کروسین در طول پنج سال عملکرد راکتور ۴۲	۴۲
شکل ۵-۳- انحراف معیار دیزل در طول پنج سال عملکرد راکتور ۴۲	۴۲
شکل ۱-۴- متوسط دمای وزنی بستر در مقابل عمر کاتالیست در سه دوره ی عملیاتی متوالی ۵۳	۵۳
شکل ۲-۴- نمودار فعالیت کاتالیست در برابر زمان نرمال شده (عمر کاتالیست) ۵۴	۵۴
شکل ۳-۴- مقایسه بین دمای متوسط وزنی بدست آمده از دو رابطه ۴-۵ و ۴-۶ ۵۶	۵۶
شکل ۴-۴- نمودار سرعت افت فعالیت کاتالیست در مقابل عمر کاتالیست ۵۸	۵۸
شکل ۵-۴- دمای متوسط وزنی در دوره عملیاتی سوم (داده های واقعی و پیش بینی شده) ۵۸	۵۸
شکل ۶-۴- فعالیت کاتالیست در دوره سوم عملیاتی (داده های محاسباتی و مورد انتظار) ۵۹	۵۹
شکل ۱-۵- طرح واکنشی مدل سینتیکی اول ۶۵	۶۵
شکل ۲-۵- نمودار آرنیوس برای هیدروکراکینگ گازوئیل خلا (مدل ۱) ۶۷	۶۷
شکل ۳-۵- مقایسه نتایج حاصل از مدل اول با داده های صنعتی ۶۷	۶۷

- شکل ۵-۴- طرح واکنشی مدل سینتیکی دوم ۶۸
- شکل ۵-۵- مقایسه بازده محصولات گازی پیش گویی شده توسط مدل دوم با داده های صنعتی ۷۰
- شکل ۵-۶- مقایسه بازده نفت های سبک پیش گویی شده توسط مدل دوم با داده های صنعتی ۷۰
- شکل ۵-۷- رابطه آرنیوس برای تولید نفت های سبک و گازها ۷۱
- شکل ۵-۸- طرح واکنشی مدل سینتیکی سوم ۷۲
- شکل ۵-۹- بازده کلی محصولات مایع محاسبه شده توسط مدل سوم در مقابل داده های صنعتی ۷۶
- شکل ۵-۱۰- بازده محصولات مایع هیدروکراکر در مقابل متوسط وزنی دمای بسترها در سه فشار مختلف ۷۷
- شکل ۵-۱۱- نمودار آرنیوس برای هیدروکراکینگ مرتبه اول گازوئیل سنگین پالایشگاه اراک (موازی) ۷۹
- شکل ۵-۱۲- نمودار آرنیوس برای هیدروکراکینگ مرتبه اول گازوئیل سنگین پالایشگاه اراک (تبدیل سری) ... ۷۹
- شکل ۵-۱۳- بازده برش LGO در مقابل دمای متوسط وزنی بستر در سه فشار مختلف (طرح واکنشی سری) ۸۰
- شکل ۵-۱۴- بازده برش LGO در مقابل دمای متوسط وزنی بستر در سه فشار مختلف (طرح واکنشی موازی) ... ۸۰
- شکل ۵-۱۵- میزان تبدیل محاسبه شده در مدل سوم در مقابل میزان تبدیل صنعتی ۸۱
- شکل ۵-۱۶- طرح واکنشی مدل سینتیکی چهارم ۸۲
- شکل ۵-۱۷- میزان تبدیل کلی حاصل از مدل چهارم در مقابل میزان تبدیل صنعتی ۸۴
- شکل ۵-۱۸- بازده برش دیزل محاسبه شده توسط مدل چهارم در مقابل بازده صنعتی دیزل ۸۴
- شکل ۵-۱۹- بازده برش بنزین محاسبه شده توسط مدل چهارم در مقابل بازده صنعتی بنزین ۸۴
- شکل ۵-۲۰- بازده محصولات گازی محاسبه شده توسط مدل چهارم در مقابل بازده صنعتی گازها ۸۵
- شکل ۵-۲۱- تخمین بازده برش های مختلف توسط مدل ۴ در مقابل متوسط وزنی دمای بسترها ۸۵
- شکل ۵-۲۲- طرح واکنشی مدل سینتیکی پنجم ۸۷
- شکل ۵-۲۳- تغییرات غلظت مواد هیدروکربنی (خوراک) در طول راکتور ۹۲
- شکل ۵-۲۴- فاکتور فرکانس واکنش های هیدروکراکینگ در مقابل طول راکتور ۹۳
- شکل ۵-۲۵- فاکتور فرکانس واکنش های سولفور زدایی در مقابل طول راکتور ۹۳
- شکل ۵-۲۶- فاکتور فرکانس واکنش های نیتروژن زدایی در مقابل طول راکتور ۹۴
- شکل ۵-۲۷- نمودار آرنیوس برای مدل سینتیکی مرتبه اول هیدروکراکینگ ۹۴
- شکل ۵-۲۸- نمودار آرنیوس برای واکنش های هیدروکراکینگ، سولفور زدایی و نیتروژن زدایی در بستر اول ۹۵
- شکل ۵-۲۹- دمای بسترها محاسبه شده توسط مدل پنجم در مقابل داده های صنعتی ۹۵

شکل ۵-۳۰- مقایسه بین بازده تئوری و بازده تجربی هیدروکراکینگ ۹۶

شکل ۱- تقسیم بندی بازه در روش تفاضل محدود ۱۱۲

:
✓
✓

)

(

² Farben
³ Esso
⁴ Cycle oil

:

:

.[]

:

-۱

-۲

-۳

-۴

:

()

[]

[]

⁶ Discrete Lumping
⁷ Structure oriented Lumping
⁸ Continuous Lumping
⁹ TBP
¹⁰ Weekman

.[]

.[]

.[]

.[]

.[]

MW TBP

.[]

.[]

.[]

¹¹ Single events

¹² Quann and Jaffe

¹³ Martens and Marin

[]

()

(WABT)

(BBP)

Curve Expert

Matlab 7.8.0

¹⁴ Mohanty et al

¹⁵ Pacheco and Dassori