

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک

عنوان:

مدلسازی سرعت تشکیل کک کاتالیستی در حضور H_2S در
شکست حرارتی اتان

گردآورنده:

نازنین کافی

استاد راهنما:

دکتر علی حقیقی اصل

دکتر رامین کریمزاده

بهار ۱۳۹۰

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

پس از حمد و سپاس فراوان به درگاه ایزد یکتا که مرا در تمام مراحل پر فراز و نشیب زندگی یاری نموده است بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌دریغ اساتید محترم جناب آقای دکتر حقیقی اصل و آقای دکتر کریم‌زاده که در طول انجام این تحقیق از راهنمایی‌های ارزشمند ایشان بهره‌مند بودم، تشکر و قدردانی نمایم.

چکیده

در طی شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، معمولاً کربن (کک) بر روی دیواره‌های راکتور یا در فاز گازی تشکیل می‌شود. تشکیل کک معمولاً یک فرآیند غیرمطلوب و ناخواسته می‌باشد، از این رو معمولاً از ترکیبات سولفوردار به عنوان یک اضافه کننده به منظور جلوگیری از تشکیل کک و تولید مونوکسید کربن استفاده می‌شود. در این پروژه در ابتدا شکست حرارتی هیدروکربن‌ها و اثر ترکیبات سولفوردار بر روی شکست و تشکیل کک مورد بررسی قرار گرفته است. سپس مکانیسم‌های کک و مدل‌های سرعت کک پیشنهاد شده از گزارشات قبلی مورد مطالعه قرار گرفته اند. مهم‌ترین مکانیسم در تشکیل کک اولیه در شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، مکانیسم کاتالیستی کک می‌باشد. در این تحقیق مکانیسم کاتالیستی تشکیل کک در حضور H_2S در شکست حرارتی اتان مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور تعیین مدل قابل قبول، از داده‌های آزمایشگاهی موجود در مقالات مربوط به خوراک اتان در حضور H_2S استفاده شده است. دو مکانیسم و معادله‌ی سرعت به منظور بررسی تشکیل کک پیشنهاد شده است. مکانیسم اول شامل دو گام جذب شیمیایی و واکنش شیمیایی سطحی برای تشکیل کک از اتان و اما مکانیسم دوم شامل سه گام جذب شیمیایی، واکنش سطحی و دفع می‌باشد. هم چنین مکانیسم برای H_2S در هر دو حالت یکسان است و شامل سه گام جذب شیمیایی، واکنش سطحی و دفع سولفور می‌باشد. ضرایب سرعت موجود در مدل‌ها با استفاده از روش بهینه سازی غیر خطی مارکوارت-لونبرگ تعیین شده اند. مجموع مربعات انحرافات بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل به عنوان تابع هدف انتخاب شده است و به حداقل مقدار خود رسیده است. در آخر، برای هر مکانیسم، نتایج خروجی آزمایشگاهی و مدل با هم مقایسه شدند و بهترین مدل شناسائی شده است.

کلمات کلیدی: شکست حرارتی، مکانیسم کاتالیستی کک، ضرایب سرعت، مجموع مربعات انحرافات

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
	فصل اول
	شکست حرارتی هیدروکربن ها
۶	۱-۱- مقدمه
۷	۲-۱- شکست حرارتی اتان
۸	۳-۱- شکست حرارتی پروپان
۱۱	۴-۱- شکست حرارتی نرمال نونان
	فصل دوم
	اثر ترکیبات گوگرددار و فسفردار در شکست حرارتی هیدروکربن ها
۱۵	۱-۲- مقدمه
۱۶	۲-۲- اثر ترکیبات سولفوردار در شکست حرارتی هیدروکربن ها
۱۶	۱-۲-۲- اثر ترکیبات سولفوردار در شکست حرارتی اتان
۱۶	۱-۲-۲-۱- اثر دی متیل سولفید
۱۹	۱-۲-۲-۲- اثر دی متیل دی سولفید
۲۰	۱-۲-۲-۳- اثر اسیدسولفوریک و دی متیل دی سولفید در شرایط عملیاتی یکسان
۲۲	۲-۲-۲- اثر اسیدسولفوریک در شکست حرارتی پروپان
۲۳	۲-۲-۳- اثر دی سولفیدکربن، دی متیل دی سولفید، تیوفن و بنزوتیوفن در شکست حرارتی نرمال هگزان
۲۷	۲-۲-۴- اثر ترکیبات سولفوردار در شکست حرارتی نرمال نونان
۳۱	۲-۲-۵- اثر تیوفن در شکست حرارتی نفتا
۳۳	۲-۳- اثر ترکیبات فسفوری بر روی شکست حرارتی هیدروکربن ها
	فصل سوم
	مکانیسم های تشکیل کک و اثر سولفور بر روی مکانیسم ها
۳۷	۱-۳- مقدمه
۳۷	۲-۳- انواع مکانیسم تشکیل کک

۳۷	۱-۲-۳- مکانیسم تشکیل کک کاتالیستی
۳۹	۲-۲-۳- مکانیسم تشکیل کک غیر کاتالیستی ناهمگن
۴۱	۱-۲-۲-۳- پارامترهای موثر در تشکیل کک غیر کاتالیستی ناهمگن
۴۱	۳-۲-۳- مکانیسم تشکیل کک غیر کاتالیستی همگن
۴۲	۱-۳-۲-۳- پارامترهای موثر در تشکیل کک توسط مکانیسم غیر کاتالیستی همگن
۴۲	۳-۳- اثر سولفور بر روی مکانیسم ها
۴۲	۱-۳-۳- اثر سولفور بر روی مکانیسم کاتالیستی تشکیل کک
۴۳	۲-۳-۳- اثر سولفور بر روی مکانیسم غیر کاتالیستی ناهمگن

فصل چهارم

مدل های سینتیکی تشکیل کک ارائه شده تاکنون

۴۵	۱-۴- مقدمه
۴۵	۲-۴- مدل ها در شکست حرارتی اتان
۴۷	۳-۴- مدل ها در شکست حرارتی پروپان
۵۱	۴-۴- مدل ها در شکست حرارتی نرمال هگزان
۵۶	۵-۴- مدل در شکست حرارتی نرمال اکتان
۵۷	۶-۴- مدل در شکست حرارتی گازوئیل
۵۸	۷-۴- مدل ها برای شکست حرارتی نفتا
۶۲	۸-۴- مدل در شکست حرارتی متان و مونوکسیدکربن در حضور سولفور

فصل پنجم

ارائه های مکانیسم و تعیین معادلات سرعت تشکیل کک در حضور H_2S در شکست حرارتی اتان

۶۵	۱-۵- مقدمه
۶۸	۲-۵- مکانیسم های پیشنهادی و تعیین معادلات سرعت
۶۸	۱-۲-۵- مکانیسم پیشنهادی اول
۶۹	۱-۱-۲-۵- تعیین معادلات سرعت
۷۲	۲-۲-۵- مکانیسم پیشنهادی دوم
۷۳	۱-۲-۲-۵- تعیین معادلات سرعت
۷۵	۳-۵- مدل سازی ریاضی برای تعیین ضرایب معادله ی سرعت
۷۵	۱-۳-۵- بیان مسئله
۷۶	۲-۳-۵- بهینه سازی
۷۶	۱-۲-۳-۵- هدف از بهینه سازی

۷۶	۵-۳-۲-۲-متغیر طراحی
۷۷	۵-۳-۲-۳-انواع متغیرهای موجود در بهینه سازی
۷۷	۵-۳-۲-۴-تابع هدف
۷۷	۵-۳-۲-۵-مدل فرآیند و شرایط محدود کننده
۷۸	۵-۳-۲-۶-درجه‌ی آزادی
۷۹	۵-۳-۳-روش های بهینه سازی توابع چندمتغیره بدون شرط محدودکننده
۷۹	۵-۳-۳-۱-روش های مستقیم
۷۹	۵-۳-۳-۱-۱-روش جستجوی مستقیم
۷۹	۵-۳-۳-۲-روش جستجوی تک متغیره
۸۰	۵-۳-۳-۳-روش جهت های جستجوی مزدوج
۸۰	۵-۳-۳-۲-روش های غیر مستقیم
۸۱	۵-۳-۳-۱-۲-روش مارکوارت لونبرگ و الگوریتم آن
۸۳	۵-۴-توضیح برنامه نوشته شده در MATLAB

فصل ششم

بحث و نتیجه گیری

۸۸	۶-۱-مقدمه
۸۸	۶-۲-اطلاعات آزمایشگاهی مورد نیاز
۹۰	۶-۳-بررسی سینتیک تشکیل کک کاتالیستی
۹۰	۶-۳-۱-سینتیک اول
۹۴	۶-۳-۲-سینتیک دوم
۹۹	۶-۴-نتیجه گیری

فصل هفتم

نتایج و پیشنهادات

۱۰۲	۷-۱-نتایج
۱۰۴	۷-۲-پیشنهادات
۱۰۵	مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- نمودار سرعت تشکیل کک و مقدار وزنی کک در مدت زمان عملکرد در شکست حرارتی اتان ۷
- شکل ۲-۱- سرعت های تشکیل کک در درصد تبدیل های مختلف اتان در محدوده‌ی دمای $T < 800$ ، $800 < T < 830$ و $T > 830$ ۸
- شکل ۳-۱- درصد محصولات بر حسب درصد تبدیل پروپان ۹
- شکل ۴-۱- مقایسه‌ی بین نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی ها در شکست حرارتی نرمال نونان ۱۱
- شکل ۱-۲- درصد CO در حضور و عدم حضور سولفور ۱۷
- شکل ۲-۲- درصد کک کلی (گرم) در غیاب سولفور و در حضور $50, 25$ ppm و 100 سولفور و در حضور پاک کننده ۱۸
- شکل ۳-۲- غلظت CO در مواد خروجی از راکتور بر حسب تابعی از زمان جریان طی شکست حرارتی اتان در واحد آزمایشگاهی ۱۹
- شکل ۴-۲- مقدار کک بر حسب DMDS اضافه شده به طور پیوسته در طی شکست حرارتی اتان در واحد آزمایشگاهی ۲۰
- شکل ۵-۲- توزیع محصولات حاصل از تجزیه ی اتان/بخار کاتالیز شده با آهن-نیکل شامل مقادیر متفاوتی از DMDS در دمای 815 درجه ی سانتی گراد ۲۰
- شکل ۶-۲- محصولات حاصل از تجزیه ی اتان/بخار کاتالیز شده با آهن-نیکل شامل مقادیر متفاوتی از DMDS در دمای 815 درجه ی سانتی گراد ۲۱
- شکل ۷-۲- نمودار درصد توزیع محصولات را بر حسب غلظت سولفور در خوراک پروپان ۲۲
- شکل ۸-۲- نمودار سرعت اولیه ی تشکیل کک بر حسب غلظت سولفور در شکست حرارتی پروپان ۲۲
- شکل ۹-۲- سرعت نهایی تشکیل کک بر حسب غلظت سولفور در شکست حرارتی پروپان ۲۳
- شکل ۱۰-۲- نرخ تشکیل کک در شکست حرارتی نرمال هگزان با و بدون حضور دی سولفیدکربن بر روی اینکنل 600 ۲۴
- شکل ۱۱-۲- مقدار مونوکسیدکربن تولید شده در شکست حرارتی نرمال هگزان با ۲۴

- و بدون حضور دی سولفیدکربن بر روی اینکنل ۶۰۰
- شکل ۲-۱۲- اثر دی سولفیدکربن، دی متیل دی سولفید، تیوفن و بنزوتیوفن بر روی نرخ کک رسوب کرده در شکست حرارتی نرمال هگزان بر روی اینکنل ۶۰۰
 ۲۵ از پیش احیا شده
- شکل ۲-۱۳- اثر دی سولفیدکربن، دی متیل دی سولفید، تیوفن و بنزوتیوفن بر روی تولید مونوکسیدکربن در شکست حرارتی نرمال هگزان بر روی اینکنل ۶۰۰
 ۲۶ از پیش احیا شده
- شکل ۲-۱۴- نرخ تشکیل کک در شکست حرارتی نرمال هگزان بر روی اینکنل ۶۰۰ بر حسب غلظت سولفور در خوراک
 ۲۶
- شکل ۲-۱۵- ارزیابی نرخ تشکیل رسوبات کربنی در دمای ۸۰۰ درجه ی سانتی گراد بر حسب درصد وزنی سولفور اضافه شده
 ۳۰
- شکل ۲-۱۶- نرخ تشکیل کک را در طی شکست حرارتی نفتای اصلاح شده در غلظت های مختلف تیوفن بر حسب درصد جرمی
 ۳۳
- شکل ۳-۱- مکانیسم کاتالیستی تشکیل کک
 ۳۹
- شکل ۳-۲- نمونه ای از مکانیسم کاتالیستی رشد فیلامنتی کربن
 ۴۰
- شکل ۳-۳- واکنش رادیکال متیل با نواحی فعال در سطح کک
 ۴۱
- شکل ۳-۴- رشد لایه ی کک با واکنش ۱-هگزن با سطح کک در مکانیسم رادیکالی
 ۴۲
- شکل ۴-۱- کربن تشکیل شده بر حسب مساحت راکتور در چهار نوع راکتور در دماهای مختلف در شکست حرارتی اتان
 ۴۶
- شکل ۴-۲- سرعت تشکیل کک بر حسب S در $\tau < 0/35$ و $\tau > 0/35$ در شکست حرارتی نرمال اکتان
 ۵۶
- شکل ۴-۳- مقایسه ی نتایج سینتیکی سرعت تشکیل کک با داده های آزمایشگاهی
 ۶۲
- شکل ۵-۱- نقش درصدتبدیل به عنوان متغیرطراحی
 ۷۷
- شکل ۶-۱- نمودار درصدکربن کاتالیستی آزمایشگاهی بر حسب غلظت های مختلفی از H_2S در شکست حرارتی اتان در دمای $815^\circ C$
 ۸۹
- شکل ۶-۲- نمودار ریت تولید کک آزمایشگاهی بر حسب غلظت های مختلفی از H_2S در شکست حرارتی اتان در دمای $815^\circ C$
 ۸۹
- شکل ۶-۳- نمودار سرعت تشکیل کک مدل بر حسب غلظت های مختلفی از H_2S در شکست حرارتی اتان در دمای $815^\circ C$
 ۹۱
- شکل ۶-۴- مقایسه ی بین نمودارهای ریت کک کاتالیستی آزمایشگاهی و مدل بر
 ۹۲

- حسب غلظت های مختلفی از H_2S در شکست حرارتی اتان
- ۹۲ شکل ۵-۶- مقایسه ی بین نمودارهای درصد کربن کاتالیستی تشکیل شده ی آزمایشگاهی و مدل
- ۹۳ شکل ۶-۶- درصد خطا نقطه به نقطه بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل
- ۹۶ شکل ۷-۶- نمودار سرعت تشکیل کک مدل بر حسب غلظت های مختلفی از H_2S در شکست حرارتی اتان در دمای $815\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ۹۶ شکل ۸-۶- مقایسه ی بین نمودارهای سرعت کک کاتالیستی آزمایشگاهی و مدل
- ۹۷ شکل ۹-۶- مقایسه ی بین نمودارهای درصد کربن کاتالیستی تشکیل شده ی آزمایشگاهی و مدل
- ۹۷ شکل ۱۰-۶- درصد خطا نقطه به نقطه بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- تاثیر دما و زمان اقامت بر روی درصد تبدیل پروپان ۹
- جدول ۱-۲- درصد ترکیب محصولات و درصد کک در شکست حرارتی پروپان ۱۰
- جدول ۱-۳- اثر دما بر روی توزیع محصولات شکست حرارتی نرمال نونان برای نسبت بخار به نونان برابر ۱/۳ ۱۲
- جدول ۱-۴- اثر دما بر روی توزیع محصولات شکست حرارتی نرمال نونان برای نسبت بخار به نونان برابر ۲/۵ ۱۳
- جدول ۱-۲- مقایسه ی درصد کربن جامد از تجزیه ی اتان کاتالیز شده با آهن- نیکل در دمای ۸۱۵ درجه ی سانتی گراد بر حسب تابعی از غلظت اضافه کننده های سولفیدی ۲۱
- جدول ۲-۲- نتایج به دست آمده از اضافه کردن $(CH_3)_2SO$ ۲۹
- جدول ۳-۲- نتایج به دست آمده از اضافه کردن $(C_2H_5)_2S$ ۲۹
- جدول ۲-۴- توزیع محصولات شکست حرارتی به همراه تخمین رسوبات کربنی در دمای ۸۰۰ درجه ی سانتی گراد بر حسب درصد وزنی سولفور اضافه شده ۳۱
- جدول ۲-۵- تشکیل کک در شکست حرارتی نفتای اصلاح شده در دمای ۸۲۰ درجه ی سانتی گراد و زمان اقامت ۰/۲۵ ثانیه ۳۲
- جدول ۲-۶- توزیع محصولات حاصل از شکست حرارتی نفتا شامل ترکیبات فسفری و گوگردی ۳۴
- جدول ۴-۱- مدل های پیشنهادی تشکیل کک در شکست حرارتی اتان ۴۵
- جدول ۴-۲- مقادیر سرعت و ثوابت سینتیکی سرعت در محدوده ی دمایی از $750^{\circ}C$ تا $850^{\circ}C$ ۴۷
- جدول ۴-۳- مکانیسم های تشکیل کک در شکست حرارتی پروپان ۴۸
- جدول ۴-۴- مقادیر ثوابت سینتیکی معادله ی سرعت در شکست حرارتی پروپان ۴۹
- جدول ۴-۵-۲۱ مدل های پیشنهادی برای تشکیل کک در شکست حرارتی پروپان ۵۰
- جدول ۴-۶- مدل های پیشنهادی برای تشکیل کک در شکست حرارتی نرمال هگزان ۵۱
- جدول ۴-۷- ثوابت سینتیکی مدل کک در شکست حرارتی نفتا ۶۰
- جدول ۴-۸- پارامترهای سینتیکی به دست آمده از مکانیسم ارائه شده در شکست ۶۲

حرارتی نفتا

- ۶۷ جدول ۱-۵- طبقه بندی فلزات گوناگون بر اساس جذب شیمیایی گازها
- ۸۸ جدول ۱-۶- اطلاعات استخراج شده از مقاله
- ۹۰ جدول ۲-۶- ضرایب معادله‌ی سرعت پیشنهادی اول
- ۹۴ جدول ۳-۶- تعداد مراحل تکرار محاسبه و مقدار باقیمانده‌ی مجموع تفاضل حداقل مربعات
- ۹۵ جدول ۴-۶- ضرایب معادله‌ی سرعت پیشنهادی دوم
- ۹۸ جدول ۵-۶- تعداد مراحل تکرار محاسبه و مقدار باقیمانده‌ی حداقل مربعات

در دانش زمین‌شناسی نفتی و شیمیائی، کراکینگ^۱ فرآیندی است که در آن مولکول‌های آلی پیچیده و یا هیدروکربن‌های سنگین، توسط شکسته شدن پیوندهای کربن-کربن، به مولکول‌های سبک‌تر و ساده‌تری تبدیل می‌شوند. نرخ شکست حرارتی و محصولات نهائی، شدیداً به دما و حضور کاتالیست‌ها وابسته می‌باشند. شکست حرارتی همراه با بخار، یک فرآیند پتروشیمیائی می‌باشد، که در آن هیدروکربن‌های اشباع شده به هیدروکربن‌های کوچک‌تر که اغلب غیراشباع می‌باشند، شکسته می‌شوند. این روش، روش صنعتی مهمی برای تولید آلکن‌های سبک‌تر و یا اولفین‌هایی مانند اتیلن و پروپیلن می‌باشد. در این فرآیند یک خوراک هیدروکربنی گازی شکل یا مایع، مانند نفتا یا اتیلن توسط بخار رقیق می‌شوند و به طور مختصر در یک کوره بدون حضور اکسیژن گرم می‌شوند. دمای واکنش خیلی بالا و در حدود ۸۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد. در کوره‌های شکست حرارتی جدید، زمان اقامت درون راکتور حتی به میلی ثانیه کاهش یافته است، در نتیجه در این فرآیندها سرعت‌های گاز سریع‌تر از سرعت صوت می‌باشد. بعد از این که به دمای شکست حرارتی رسیدیم، گاز به سرعت در یک مبدل حرارتی خط انتقال^۲ خنک می‌شود تا واکنش را متوقف کند. محصولاتی که در حین واکنش تولید می‌شوند، به ساختار خوراک، نسبت هیدروکربن به بخار، دمای شکست حرارتی و زمان اقامت در کوره، بستگی دارند [۱].

خوراک‌های هیدروکربنی سبک مانند اتان یا نفتای سبک، آلکن‌های سبکی مانند اتیلن، پروپیلن و بوتادین تولید می‌کنند. هیدروکربن‌های سنگین‌تر و حتی نفتاهای سنگین هم، چنین محصولاتی تولید می‌کنند اما علاوه بر این‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک، بنزین و یا نفت کوره نیز، تولید می‌کنند. در دماهای بالاتر شکست حرارتی، تولید اتیلن و بنزن قابل توجه می‌باشد، اما در دماهای پائین‌تر، بیش‌تر، پروپان، هیدروکربن‌های چهار کربنه و محصولات مایع تولید می‌شود [۱].

در این فرآیندها کک توسط یک سری واکنش‌های جانبی ناخواسته، به شکل کربن بر روی دیواره‌های راکتور تشکیل می‌شود. تشکیل کک در شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، انتقال حرارت از کوره به گاز فرآیندی را کاهش می‌دهد و باعث افزایش افت فشار بر روی کویل راکتور می‌شود، که این مسئله تا حدی تشکیل اتیلن را کاهش می‌دهد. در کک زدائی نیاز است که کوره از فرآیند دور باشد و سپس بخار یا مخلوط بخار با هوا را از

¹ Cracking

² TLE

میان کویل های کوره می گذرانند. این حرکت، لایه ی کربنی سخت جامد را به مونوکسید کربن و دی اکسید کربن تبدیل می کند. سپس هنگامی که این واکنش کامل شد، کوره می تواند دوباره به فعالیت خود باز گردد [۱].

مقادیر کوچکی از ترکیبات شیمیائی سولفوردار به منظور جلوگیری از تشکیل کک و واکنش های شیمیائی ناخواسته ی دیگر مانند تشکیل مونوکسید کربن، در شکست حرارتی هیدروکربن ها مورد استفاده قرار می گیرد. ترکیبات سولفوردار می توانند به سه طریق وارد راکتور شوند. از پیش سولفیددهی، اضافه کردن پیوسته ی ترکیب و هم چنین از پیش سولفیددهی و اضافه کردن پیوسته هر دو با هم، از روش های اضافه کردن ترکیبات سولفوردار می باشند. تاکنون، محققین بسیاری اثر ترکیبات سولفوردار را بر روی درصد توزیع محصولات، تشکیل کک و تولید CO مورد بررسی قرار دادند. از جمله ترکیبات سولفوردار به کار رفته در این فرآیندها، می توان به دی متیل سولفید، اسید سولفوریک، دی سولفید کربن، تیوفن، دی متیل دی سولفید اشاره کرد، که هر کدام با توجه به ساختار شیمیایی متفاوتشان، رفتارهای متفاوتی را از خود نشان می دهند.

هم چنین، بررسی های متعددی توسط محققین برای به دست آوردن مدل های مناسب به منظور دستیابی به سرعت تشکیل کک صورت گرفته است. برخی از آن ها، به منظور به دست آوردن یک مدل مناسب برای سرعت تشکیل کک، چندین مدل متفاوت را پیشنهاد کردند و از بین آن مدل ها، مدلی که با نتایج تجربی بیش تر مطابقت داشت را برگزیدند.

به عنوان مثال، ساندرام^۱ و همکاران سه مدل برای سرعت تشکیل کک در فرآیند شکست حرارتی اتان ارائه دادند و از بین مدل ها مدل سوم را که کک از ترکیبات چهار کربنه به بالا تشکیل می شد، ترجیح دادند و هم چنین ثوابت سینتیکی مدل را از طریق روش حداقل مربعات^۲ به دست آوردند [۲]. آلبرایت^۳ و همکاران سرعت تشکیل کک را بر حسب زمان عملکرد برای کک کاتالیستی و کک غیرکاتالیستی مدلسازی کردند و به نتایج قابل قبولی رسیدند [۳]. ساندرام و همکاران مکانیسم های تشکیل کک را در فرآیند شکست حرارتی پروپان در محدوده ی دمایی ۷۲۰ تا ۸۳۰ درجه ی سانتی گراد و فشار اتمسفریک، بررسی کردند و بهترین مکانیسم را از میان مکانیسم های پیشنهادی انتخاب کردند [۴].

¹ Sundaram

² Least Square

³ Albright

رینیر^۱ و همکاران به مدلسازی تشکیل کک غیر کاتالیستی در شکست حرارتی نفتا پرداختند. این مدل بر اساس وجود سایت‌های فعال در سطح کک موجود بر روی دیواره، نوشته شده است [۵]. دکتر توفیقی و همکاران مدل سینتیکی برای شکست حرارتی نفتا و معادله‌ی سرعت ارائه دادند. هم‌چنین ثوابت سینتیکی معادلات تشکیل کک را به کمک بهینه‌سازی غیرخطی و مینیمم کردن تابع هدف به دست آوردند [۶]. محمدعلی زاده و همکاران در سال مکانیسم‌های متفاوتی را برای تشکیل کک در شکست حرارتی نفتا ارائه دادند و در آخر مکانیسمی را پیدا کردند که به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی سازگار بود [۷]. گربک^۲ و همکاران سینتیک و مکانیسم‌های واکنش را برای مخلوط‌های متان-هیدروژن و مونوکسیدکربن-هیدروژن-آب به دست آوردند و هم‌چنین نقش سولفور را در کربریزاسیون روی سطح فلزی راکتور مورد بررسی قرار دادند [۸].

هدف از این پروژه به دست آوردن مدل سینتیکی مناسب برای تشکیل کک کاتالیستی، تعیین مکانیسم واکنش، دستیابی به یک معادله‌ی سرعت قابل قبول و سازگار با داده‌های تجربی و تعیین ضرایب موجود در معادله‌ی سرعت می‌باشد. این کار در حضور خوراک اتان به عنوان هیدروکربن و ترکیب سولفوردار اسیدسولفوریک انجام می‌شود. دمای فرآیند ۸۱۵ درجه‌ی سانتیگراد در نظر گرفته شده است. به منظور تعیین ضرایب سرعت از یکی از روش‌های بهینه‌سازی^۳ به نام روش مارکوارت-لونبرگ^۴، توسط نرم افزار MATLAB استفاده شده است.

در این تحقیق در فصل اول، شکست حرارتی هیدروکربن‌های مختلف از جمله اتان، پروپان، نرمال هگزان و غیره مورد بررسی قرار گرفته است. هیدروکربن‌ها به واسطه‌ی ساختار شیمیایی متفاوتشان، می‌توانند رفتارهای متفاوتی نسبت به هم داشته باشند. در این فصل، تفاوت رفتار هیدروکربن‌ها به خوبی نشان داده می‌شود و هم‌چنین اثر عوامل مختلف هم چون دما، بخار و ... بر روی شکست حرارتی آن‌ها بررسی شده است.

در فصل دوم اثر ترکیبات مختلف سولفوردار از جمله دی‌سولفیدکربن، دی‌متیل‌دی‌سولفید، اسیدسولفوریک، تیوفن بر روی شکست حرارتی هیدروکربن‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. هم‌چنین بررسی‌های نموداری از اثرات این ترکیبات سولفوردار بر روی سرعت تشکیل کک و تولید مونوکسیدکربن انجام شده است. هم‌چنین در این فصل، مطالبی راجع به اثر ترکیبات فسفردار به عنوان یکی دیگر از ترکیبات بازدارنده نیز آورده شده است.

¹ Reynier

² Gerbke

³ Optimization

⁴ Marquardt-Levenberg

فصل اول

شکست حرارتی هیدروکربنها

۱-۱- مقدمه

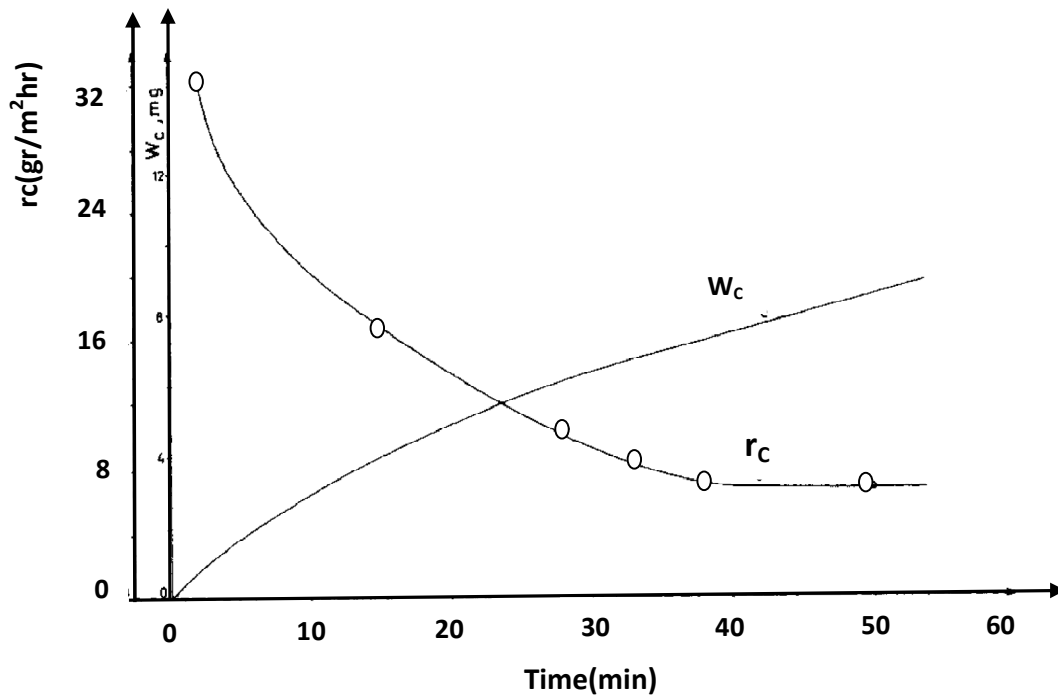
در یک فرآیند به منظور تولید یک ترکیب اولفینی، جریان سیالی شامل یک هیدروکربن اشباع مانند اتان، پروپان، بوتان، نفتا و یا مخلوطی از هیدروکربن‌ها به داخل کوره‌ی راکتور وارد می‌شوند. معمولاً یک سیال رقیق کننده مانند بخار به همراه خوراک هیدروکربنی وارد کوره می‌شود. در حین فرآیند، هیدروکربن‌های اشباع در کوره، ترکیبات اولفینی تولید می‌کنند. به عنوان مثال خوراک اتان وارد شده به داخل یک کوره‌ی شکست حرارتی، می‌تواند اتیلن و ترکیبات هیدروکربنی دیگری را تولید کند. جریان پروپان وارد شده در کوره، می‌تواند اتیلن، پروپیلن و محصولات دیگری نیز تولید کند. از اتیلن به عنوان یک مونومر^۱ برای ساختن پلی اتیلن‌ها استفاده می‌شود. در نتیجه‌ی شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، محصولات دیگری مانند هیدروژن، متان، مونوکسیدکربن، دی اکسیدکربن و غیره تولید می‌شوند. تولید مونوکسیدکربن با مقادیر زیاد، اثرات زیان آوری بر روی تولید محصولات اولفینی دارد، بنابراین محققین معمولاً، سعی در کاهش تولید مونوکسیدکربن دارند [۹].

در برخی از گزارشات موجود از شکست حرارتی، اثر دما، زمان اقامت و درصد تبدیل بر روی درصد توزیع محصولات شکست حرارتی و در برخی دیگر اثر شکست حرارتی بر روی مقدار و سرعت تشکیل کک مورد بررسی قرار گرفته است. همان طور که در مقدمه ذکر شد، کک یک محصول ناخواسته در فرآیند شکست حرارتی هیدروکربن‌ها می‌باشد که سرعت تشکیل آن به نوع خوراک، شرایط عملکرد، تجهیزات فرآیند شکست حرارتی و فرآیندهای انجام شده بر روی دیواره‌ی راکتور بستگی دارد. در حین فرآیند، تشکیل کک روند ثابتی را طی نمی‌کند و مقدار آن در حین زمان عملکرد راکتور تغییر می‌یابد. در این حین پارامترهایی مانند دما وجود دارند که می‌توانند باعث تغییر در مقدار و سرعت تشکیل کک تولید شده شوند. در فصل اول به بررسی تحقیقاتی که در زمینه‌ی فرآیند شکست حرارتی تعدادی از هیدروکربن‌ها انجام شده است، می‌پردازیم.

^۱ یک ترکیب شیمیایی ساده با وزن مولوکولی پایین که می‌تواند پلیمریزه شود.

۱-۲- شکست حرارتی اتان

ساندرا م و همکاران در سال ۱۹۸۱ سینتیک‌های شکست حرارتی اتان و تشکیل کک را در محدوده‌ی دمایی بین 750°C تا 870°C مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که سرعت تشکیل کک ابتدایی^۱ بالا می‌باشد اما به سرعت کاهش پیدا می‌کند و سپس به یک مقدار کک ثابت ثانویه^۲ می‌رسد. شکل ۱-۱ نمودار سرعت تشکیل کک و مقدار وزنی کک را بر حسب زمان در شکست حرارتی اتان نشان می‌دهد [۲].

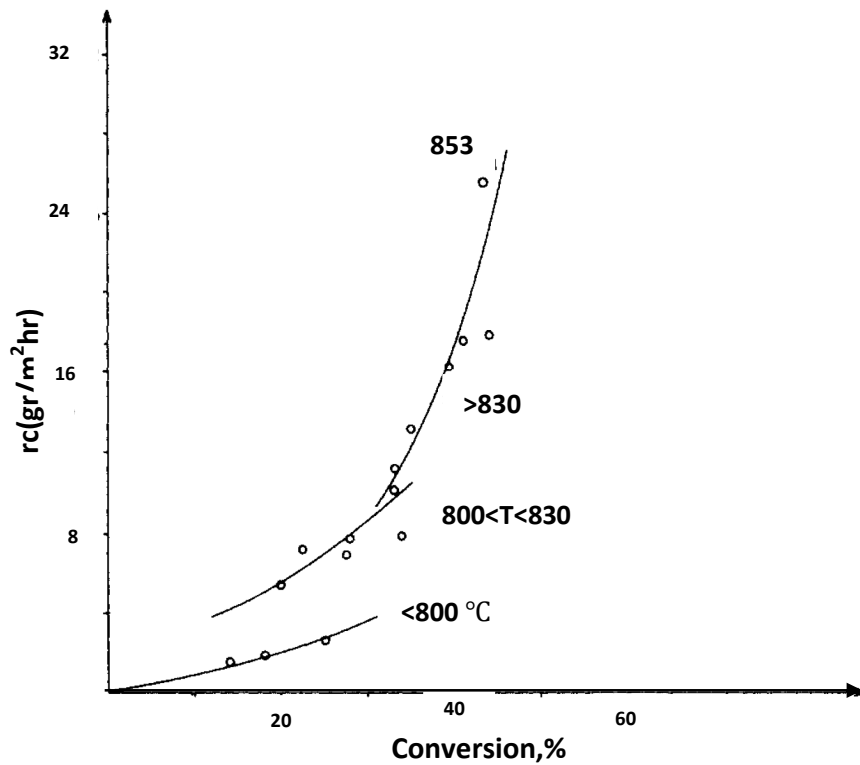


شکل ۱-۱- نمودار سرعت تشکیل کک و مقدار وزنی کک در مدت زمان عملکرد در شکست حرارتی اتان [۲]

همچنین آن‌ها، سرعت تشکیل کک را در درصد تبدیل‌های مختلفی از اتان و در محدوده‌های دمایی مختلف، دمای کمتر از 800°C ، بین 800°C تا 830°C و از 830°C به بالا به خوبی نشان دادند. شکل ۲-۱ نمودار سرعت تشکیل کک را بر حسب درصد تبدیل در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست، سرعت‌های تشکیل کک با افزایش درصد تبدیل اتان و افزایش دما در هر سه محدوده‌ی دمایی متفاوت، افزایش پیدا کرده است [۲].

¹ Initial coking rate

² Asymptotic coking rate



شکل ۱-۲- سرعت‌های تشکیل کک در درصد تبدیل‌های مختلف اتان در محدوده‌ی دمایی $800 < T < 830$ ، $T < 800$ و $T > 830$ [۲]

۱-۳- شکست حرارتی پروپان

کرینز^۱ و همکاران در سال ۱۹۸۹ درصد توزیع محصولات را بر حسب درصد تبدیل پروپان و همچنین تاثیر دما و زمان اقامت را بر روی درصد تبدیل پروپان بررسی کردند. شکل ۱-۳ چگونگی درصد توزیع محصولات حاصل از شکست حرارتی پروپان را در درصد تبدیل‌های متفاوت پروپان نشان می‌دهد [۱۰].

¹ Crynes