

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۹۲۱۱۲



دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی
گرایش طراحی فرایند

شبیه سازی راکتورهای واحد ریفرینگ نفتا با استفاده از مکانیسم

پاتماواتی - چادری

و بررسی اثر افت فشار و پارامترهای عملیاتی بر کیفیت محصول

استاد راهنما :

دکتر جمشید بهین

نگارش:

کامران حسن زاده

گروه مهندسی شیمی
دانشکده فنی و مهندسی
شاهراه رازی

۱۳۸۶ / ۱۱ / ۱۸

مهرماه ۱۳۸۶

۹۳۱۱۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.



دانشگاه رازی

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی

گرایش طراحی فرایند

دانشجو: کامران حسن زاده

تحت عنوان :

شبیه سازی راکتورهای ریفرمینگ نفتا با استفاده از مکانیسم
پاتماواتی - چادری و بررسی اثر افت فشار و پارامترهای عملیاتی بر کیفیت محصول

در تاریخ ۱۳۹۷/۷/۲۳ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه بسیار خوب به تصویب نهائی رسیده است.

۱- استاد راهنمای دکتر جمشید بهین با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء

۲- استاد داور داخل گروه دکتر شهرام شریف نیا با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء

۳- استاد داور خارج از گروه دکتر عبدالرضا مقدسی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضاء

من علمنی عرفاً، فقد صیرنی عبدا

سپاس خداوندی را که معلم اول است، هم او که علم و دانش را چراغ راه پر فراز و نشیب زندگانی بشر قرار داد. بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر بهین به خاطر زحمات عدیده ایشان در راستای انجام این پایان نامه بجا می آورم؛ همچنین از جناب آقای دکتر جوشقانی که در مراحل آغازین کار از راهنمایی های ارزنده شان مرا بی نصیب نگذاشتند، بسیار ممنون و سپاسگزارم. در اینجا لازم می دانم از دوستان عزیز آقایان مهندس مختار آقاجری و مهندس معصوم معصومی که همراه و همکار من بودند، مراتب سپاس و امتنان را بجا آورم. در پایان از کلیه دوستان و عزیزانی که به نحوی در انجام این مهم به من یاری رساندند، تشکر و قدردانی می کنم.

۱۳۸۶/۷/۱۵

تقدیم به

پدرم که صبر و تلاش را از او آموختم

و

مادرم که هرگز محبتش را از من دریغ نکرد

چکیده

واحد ریفرمینگ یکی از واحدهای پایین دستی در پالایشگاه‌های تقطیر و تصفیه نفت خام است که هدف آن بالا بردن عدد اکتان بنزین می‌باشد. خوراک مورد نیاز این واحد مخلوط بنزین و نفتای سنگین است که دارای عدد اکتان پایینی بوده و مقدار آروماتیک‌ها در آن اندک است. ترکیبات موجود در نفتا پس از حرارت دهی و واکنش در حضور هیدروژن بر روی کاتالیست، به ریفرمیت دارای عدد اکتان بالا تبدیل می‌شوند. مدل ریاضی واکنش‌ها بر اساس مدل پاتماواتی و چادری که از دقیق‌ترین مدل‌های ارائه شده برای ریفرمینگ نفتا می‌باشد، در نظر گرفته شده است. در طول انجام عملیات در ریفرمرها پس‌ماند کربنی، عموماً در اثر تشکیل کک، بر روی سطح کاتالیست باعث کاهش سرعت واکنش‌ها شده و در نتیجه باعث کاهش تولید ریفرمیت می‌شود. اثر افت فعالیت کاتالیست به سبب نشست کک و همچنین اثر افت فشار بر روی کمیت و کیفیت محصول خروجی در مدل منظور شده‌اند. لازم به ذکر است که در پژوهش حاضر، افت فعالیت کاتالیست به صورت یک تابع نمایی کاهش از مقدار کک موجود بر روی کاتالیست داده شده است که این مدل نسبت به دیگر مدل‌های ارائه شده برای افت فعالیت کاتالیست دارای تطابق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. مدل‌سازی این فرایند با زبان برنامه نویسی 7 MATLAB انجام شده است. متغیرهای عملیاتی، دمای ورودی راکتورها، نسبت هیدروژن به هیدروکربن، ترکیب درصد اجزای موجود در خوراک و سرعت حجمی خوراک می‌باشند. در بین کمیت‌های فوق اثر دما و نسبت هیدروژن به هیدروکربن بر روی کمیت و کیفیت محصول ریفرمیت بسیار بیشتر است، بنابراین لازم است که مقادیر دماهای ورودی راکتورها و همچنین نسبت هیدروژن به هیدروکربن به منظور تولید بنزین با کیفیت بیشتر بهینه شوند. در نهایت با استفاده از پروفایل مقدار کک نشسته بر روی کاتالیست واحد می‌توان میزان کک ترسیب شده بر روی بستر کاتالیست را در زمان‌های مختلف پس از شروع به کار واحد پیش‌گویی کرد. در این تحقیق راکتورهای واحد ریفرمینگ نفتا در پالایشگاه کرمانشاه، مورد مطالعه قرار گرفته است. این واحد دارای سه راکتور بستر ثابت سری بوده و کاتالیست موجود در آن پلاتین/رنیوم بر پایه آلومینا می‌باشد و جریان سیال در این راکتورها از نوع محوری است. راکتورهای واحد ریفرمینگ، در پالایشگاه کرمانشاه با ۹ تن کاتالیست پر شده‌اند؛ که به دلیل گرمازا بودن شدید واکنش‌ها و نیاز به وجود گرمکن میانی، ۲۰٪ آن (معادل ۱۸۰۰ کیلوگرم) در راکتور اول، ۳۰٪ آن (معادل ۲۷۰۰ کیلوگرم) در راکتور دوم و ۵۰٪ باقیمانده (معادل ۴۵۰۰ کیلوگرم) در راکتور سوم بارگیری شده است. فشار و دمای ورودی راکتورها به ترتیب ۵۵۰ psi و ۷۷۳ K می‌باشد. نتایج در ابتدای شروع به کار واحد برای دو حالت با و بدون در نظر گرفتن افت فشار به دست آمده‌اند. کسر مولی آروماتیک‌ها، نفتن‌ها و پارافین‌ها در خروجی از راکتور سوم با در نظر گرفتن افت فشار به ترتیب برابر با: ۰/۵۴۶، ۰/۱۱۳ و ۰/۴۴۱ و برای حالت بدون در نظر گرفتن افت فشار برابر با: ۰/۵۴۱، ۰/۱۱۵ و ۰/۴۴۳ است و این در حالی است که مقادیر صنعتی مربوطه به ترتیب برابر با: ۰/۵۶، ۰/۱ و ۰/۴۴ است. بنابراین ملاحظه می‌شود که لحاظ کردن افت فشار در محاسبات سبب نزدیک‌تر شدن نتایج مدل به داده‌های آزمایشگاهی و صنعتی می‌شود. عملکرد ریفرمرها و بازده آنها در زمان‌های مختلف پس از شروع به کار واحد نیز در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفته است. در نهایت اثر دو پارامتر مهم عملیاتی بر بازده آروماتیک‌ها بررسی شده است. با توجه به نتایج دیگران، و همان‌طور که انتظار می‌رفت، نتایج مدل نشان دادند که با افزایش دما بازده آروماتیک‌ها افزایش می‌یابد اما افزایش نسبت هیدروژن به هیدروکربن اثر عکس داشته و باعث کاهش بازدهی آروماتیک‌ها می‌گردد.

کلید واژه‌ها: ریفرمینگ، تبدیل کاتالیستی نفتا، شبیه‌سازی ریفرمینگ، نشست کک، افت فعالیت

۱	فصل اول: فرایند تبدیل کاتالیستی
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- تاریخچه
۶	۳-۱- فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا
۶	۱-۳-۱- خوراک و فراورده‌ها
۸	۲-۳-۱- شرح راکتورها
۹	۳-۳-۱- شرح فرایند
۱۱	۴-۱- متغیرهای عملیات تبدیل کاتالیستی
۱۲	۱-۴-۱- متغیرهای مستقل
۱۶	۲-۴-۱- متغیرهای وابسته
۱۸	۵-۱- شیمی فرایند تبدیل کاتالیستی
۱۹	۱-۵-۱- واکنش‌های آروماتیکی شدن
۲۰	۲-۵-۱- واکنش‌های ایزومریزاسیون
۲۰	۳-۵-۱- واکنش‌های سیکلیزاسیون (تشکیل حلقه)
۲۱	۴-۵-۱- واکنش‌های هیدروژناسیون
۲۱	۵-۵-۱- واکنش‌های هیدروکراکینگ
۲۲	۶-۵-۱- واکنش شکست هیدروژنی
۲۳	۷-۵-۱- فرایند تشکیل کُک
۲۷	فصل دوم: غیر فعال شدن کاتالیست
۲۸	۱-۲- مقدمه
۲۸	۲-۲- کاتالیست و تعریف آن
۲۹	۳-۲- خصوصیات کاتالیست
۲۹	۱-۳-۲- فعالیت
۳۰	۲-۳-۲- گزینش پذیری
۳۱	۳-۳-۲- پایداری
۳۱	۴-۲- اجزاء کاتالیست‌ها
۳۱	۱-۴-۲- پایه کاتالیست
۳۱	۲-۴-۲- تقویت کننده‌ها (ارتقاء دهنده‌ها)
۳۲	۳-۴-۲- تسریع کننده‌ها
۳۲	۵-۲- غیر فعال شدن کاتالیست‌ها
۳۳	۶-۲- ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و سینتیکی حاکم بر فرایند غیرفعال شدن

۳۳	۲-۶-۱- معادله سرعت واکنش‌های کاتالیستی هتروژن
۳۵	۲-۷- معادله سرعت غیرفعال شدن کاتالیست
۳۵	۲-۸- دلایل غیرفعال شدن کاتالیست‌ها
۳۷	۲-۸-۱- مسموم شدن
۳۹	۲-۸-۲- کلوخه شدن
۴۰	۲-۸-۳- چرکین شدن
۴۳	۲-۹- غیرفعال شدن در راکتورهای کاتالیستی
۴۳	۲-۹-۱- طراحی راکتور کاتالیستی
۴۵	۲-۹-۲- معادله طراحی راکتور
۴۶	۲-۱۰- کاتالیست‌های ریفرمینگ
۴۹	۲-۱۱- سموم کاتالیست‌های ریفرمینگ
۴۹	۲-۱۱-۱- فلزات
۴۹	۲-۱۱-۲- غیر فلزات
۵۱	۲-۱۱-۳- آب
۵۲	۲-۱۲- شرح واحدهای تصفیه و پلاتفرمینگ پالایشگاه کرمانشاه
۵۲	۲-۱۲-۱- بخش تصفیه
۵۳	۲-۱۲-۲- واحد پلاتفرمینگ
۵۶	فصل سوم: مدل سازی فرایند تبدیل کاتالیستی
۵۷	۳-۱- مقدمه
۵۸	۳-۲- مدل‌های ارائه شده برای ریفرمینگ
۵۸	۳-۲-۱- مدل اسمیت
۶۱	۳-۲-۲- مدل کرین
۶۲	۳-۲-۳- مدل آنچیتا-ادواردو
۶۵	۳-۲-۴- مدل کی مین-یان
۶۷	۳-۲-۵- مدل پاتماواتی-چادری
۷۲	۳-۳- مدل‌های دیگر فرایند ریفرمینگ
۷۲	۳-۳-۱- مدل زوروف
۷۳	۳-۳-۲- مدل هنینگ سن
۷۳	۳-۳-۳- مدل فرومنت
۷۴	۳-۴- مدل‌های افت فعالیت کاتالیست
۷۷	۳-۴-۱- نشست کک در طی انجام ریفرمینگ کاتالیستی
۸۴	فصل چهارم: تحلیل نتایج مدل
۸۵	۴-۱- مقدمه
۸۵	۴-۲- انتخاب مدل واکنش‌ها
۸۶	۴-۳- مدل واکنش اصلی

۸۶	۱-۳-۴- واکنش‌ها
۹۱	۲-۳-۴- مدل جریان در راکتورهای ریفرمینگ
۹۲	۳-۳-۴- حل معادلات
۹۴	۴-۴- نتایج و خروجی‌های مدل
۹۹	۵-۴- افت فشار
۱۰۲	۶-۴- افت فعالیت کاتالیست
۱۰۴	۱-۶-۴- نتایج با در نظر گرفتن اثر آفت فعالیت
۱۰۸	۷-۴- اثر متغیرهای عملیاتی
۱۰۹	۱-۷-۴- اثر دما
۱۱۰	۲-۷-۴- اثر نسبت هیدروژن به هیدروکربن
۱۱۰	۸-۴- پروفایل مقدار کک
۱۱۲	بحث و نتیجه گیری
۱۱۴	مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۹	شکل ۱-۱ اجزای یک راکتور کاتالیستی با بستر ثابت
۱۰	شکل ۲-۱ شمای کلی واحد ریفرمینگ کاتالیستی نفتا در پالایشگاه کرمانشاه
۲۴	شکل ۳-۱ مکانیسم تشکیل کک بر روی فلز
۲۵	شکل ۴-۱ مکانیسم تشکیل کک بر روی پایه اسیدی
۲۶	شکل ۵-۱ شبکه واکنش تشکیل کک بر روی پایه‌های فلزی و اسیدی کاتالیست
۲۹	شکل ۱-۲ مقایسه فعالیت دو کاتالیست
۳۰	شکل ۲-۲ مقایسه گزینش پذیری دو کاتالیست
۴۲	شکل ۲-۲ افت سه مرحله‌ای فعالیت کاتالیست در فرایند تصفیه با هیدروژن
۵۵	شکل ۴-۲ شماتیک واحدهای تصفیه نفتا و ریفرمینگ پالایشگاه کرمانشاه
۶۰	شکل ۱-۳ شمای کلی واکنش‌ها در مدل اسمیت
۶۲	شکل ۲-۳ شبکه واکنش‌های تولید بنزن
۶۶	شکل ۳-۳ مدل فیزیکی راکتور شعاعی ریفرمینگ کاتالیستی
۷۲	شکل ۴-۳ مدل ارائه شده توسط زوروف
۷۳	شکل ۵-۳ مدل ارائه شده توسط هنینگ سن
۷۴	شکل ۶-۳ مدل فرومنت
۷۴	شکل ۷-۳ فرم ساده تر مدل فرومنت
۷۸	شکل ۸-۳ پروفایل مقدار کک بر حسب زمان در دماهای مختلف مربوط به خوراک پروپیلن
۹۱	شکل ۱-۴ مدل فیزیکی راکتور واحد ریفرمینگ به المان‌های حجمی
۹۴	شکل ۲-۴ تغییرات غلظت آروماتیک‌ها در طول راکتورهای ریفرمینگ
۹۵	شکل ۳-۴ تغییرات غلظت نفتن‌ها در طول راکتورهای ریفرمینگ
۹۵	شکل ۴-۴ تغییرات غلظت پارافین‌ها در طول راکتورهای ریفرمینگ
۹۶	شکل ۵-۴ پروفایل تغییر دما در بستر کاتالیست
۹۷	شکل ۶-۴ پروفایل تغییرات غلظت هیدروژن در بستر کاتالیست
۹۸	شکل ۷-۴ تغییرات غلظت آروماتیک‌ها در طول راکتورهای ریفرمینگ

- شکل ۸-۴ تغییرات غلظت نفتن‌ها در طول راکتورهای ریفرمینگ ۹۸
- شکل ۹-۴ تغییرات غلظت پارافین‌ها در طول راکتورهای ریفرمینگ ۹۹
- شکل ۱۰-۴ مقایسه پروفایل‌های غلظت آروماتیک‌ها برای دو حالت با و بدون در نظر گرفتن افت فشار ۱۰۰
- شکل ۱۱-۴ مقایسه پروفایل‌های غلظت نفتن‌ها برای دو حالت با و بدون در نظر گرفتن افت فشار ۱۰۱
- شکل ۱۲-۴ مقایسه پروفایل‌های غلظت پارافین‌ها برای دو حالت با و بدون در نظر گرفتن افت فشار ۱۰۱
- شکل ۱۳-۴ پروفایل غلظت آروماتیک‌ها در زمان‌های مختلف پس از شروع به کار واحد ۱۰۶
- شکل ۱۴-۴ پروفایل غلظت نفتن‌ها در زمان‌های مختلف پس از شروع به کار واحد ۱۰۷
- شکل ۱۵-۴ پروفایل غلظت پارافین‌ها در زمان‌های مختلف پس از شروع به کار واحد ۱۰۷
- شکل ۱۶-۴ پروفایل دما در زمان‌های مختلف پس از شروع به کار واحد ۱۰۸
- شکل ۱۷-۴ پروفایل مقدار کک برحسب زمان ۱۱۱

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۷	جدول ۱-۱ درصد مولی اجزای خوراک نفتنی
۷	جدول ۲-۱ درصد مولی اجزای خوراک پارافینی
۸	جدول ۳-۱ مقایسه مشخصات دو نوع خوراک نفتنی و پارافینی
۱۶	جدول ۴-۱ اثر متغیرهای عملیاتی بر مشخصات محصول در فرایند تبدیل کاتالیستی
۱۹	جدول ۵-۱ درصد حجمی هیدروکربن‌ها در خوراک و محصول واحد ریفرمینگ کاتالیستی
۲۳	جدول ۶-۱ اثر متغیرهای عملیاتی بر پیشرفت واکنش‌های ریفرمینگ
۳۷	جدول ۱-۲ انواع مکانیسم‌های غیرفعال شدن کاتالیست‌ها
۴۸	جدول ۲-۲ اثر اضافه کردن پلاتین و ایریدیوم بر میزان مسمومیت در اثر کک گرفتگی
۶۳	جدول ۱-۳ انرژی اکتیواسیون واکنش‌های ریفرمینگ
۶۴	جدول ۲-۳ فاکتور تأثیر فشار
۸۲	جدول ۳-۳ معادلات سرعت و پارامترهای معادله سرعت کک گرفتگی هیدروکربن‌های C ₇
۸۹	جدول ۱-۴ مقادیر گرمای واکنش و پارامترهای سینتیکی واکنش‌های مختلف ریفرمینگ
۹۰	جدول ۲-۴ ثابت‌های تعادلی واکنش‌ها
۹۲	جدول ۳-۴ شرایط عملیاتی واحد ریفرمینگ پالایشگاه کرمانشاه
۹۲	جدول ۴-۴ ترکیب درصد گاز برگشتی
۹۳	جدول ۵-۴ شرایط و ترکیب درصد خوراک ورودی راکتورهای ریفرمینگ
۱۰۲	جدول ۶-۴ مقایسه خروجی راکتورها در دو حالت با و بدون لحاظ کردن افت فشار
۱۰۴	جدول ۷-۴ معادلات سرعت و پارامترهای معادله سرعت کک گرفتگی هیدروکربن‌های C ₇
۱۰۵	جدول ۸-۴ داده‌های صنعتی فعالیت کاتالیست بر حسب مقدار کک
۱۰۹	جدول ۹-۴ اثر تغییر دمای ورودی راکتورها بر بازده آروماتیک‌ها
۱۱۰	جدول ۱۰-۴ اثر تغییر نسبت H ₂ /HC بر روی بازده آروماتیک‌ها و ΔT

کشور ایران اگر چه یکی از بزرگترین صادرکنندگان نفت در دنیاست، اما با مصرف روزانه ۶۲ میلیون لیتر بنزین یکی از بزرگترین واردکنندگان این کالای نفتی نیز هست. با افزایش سالانه ۱۰ درصد به میزان مصرف بنزین، واردات آن تا پایان برنامه چهارم توسعه به ۹۸ میلیون لیتر در روز می‌رسد و در سال ۱۴۰۰ هجری شمسی به حدود ۳۰۸ میلیون لیتر در روز خواهد رسید. علیرغم روند صعودی مصرف بنزین در ایران به نظر می‌رسد که تولید آن در پالایشگاه‌های داخلی از رشد چندانی در سال‌های اخیر برخوردار نبوده است. میزان تولید بنزین در پالایشگاه‌های داخل کشور به طور متوسط ۳۸۷/۵ میلیون لیتر در روز است. این در حالی است که در سال‌های پیش از انقلاب، ایران نه تنها نیازی به واردات بنزین نداشت بلکه در سال ۱۳۵۷ روزانه ۶۰۰ هزار لیتر بنزین به کشورهای همسایه خود صادر می‌کرد. در سال‌های بعد عدم تناسب تولید بنزین و رشد مصرف آن کار را به جایی رساند که در سال ۱۳۸۱ واردات بنزین به حدود ۱۰/۵ میلیون لیتر در روز رسید. از ابتدای سال ۱۳۸۳ تا پایان مرداد ماه سال جاری در مجموع میزان واردات بنزین ایران از کشورهای خارجی به بیش از ۳ میلیارد و ۶۹۰ میلیون دلار رسیده است. ایران اکنون از ۱۷ کشور اروپایی، آسیایی و آمریکای جنوبی بنزین وارد می‌کند. ایران در طی این مدت (از ابتدای سال ۱۳۸۳ تا پایان مرداد ماه سال جاری) از کشور امارات بیش از ۱ میلیارد و ۷۹۶ میلیون دلار بنزین وارد کرده است که این کشور از این لحاظ رتبه نخست را در میان ۱۷ کشور به خود اختصاص داده است. هند از طریق واردات بنزین ظرف ۱۷ ماه به کشورمان بیش از ۸۷۸ میلیون دلار درآمد کسب کرده و فرانسه نیز در این مدت بیش از ۱۸۷ میلیون دلار و روسیه بیش از ۲ میلیون و ۲۶۰ هزار دلار بنزین به ایران فروخته‌اند. کشورهای چین، سنگاپور، ترکمنستان، کویت، عربستان و هنگ‌کنگ نیز شش کشور آسیایی هستند که فروش بنزین آنها به ایران در این مدت مجموعاً بیش از ۱ میلیارد و ۲۲ میلیون دلار بوده است. به علاوه ایران از کشورهای ترکیه، برزیل، آذربایجان، رومانی، هلند، سوئیس و یونان مجموعاً حدود ۲۹۷ میلیون دلار بنزین خریداری کرده است. اکنون واردات بنزین به کشور به مرز ۴ میلیارد دلار رسیده است. این در حالی است که صادرات غیر نفتی کشور حدود ۷ میلیارد دلار در سال است، یعنی حدوداً معادل ۶۰ درصد از ارزی که به عنوان کالای صادراتی وارد کشور می‌شود، به منظور خرید بنزین از کشور خارج می‌شود.

حدود ۱۰۰ سال است که در ایران نفت را به صورت خام از کشور خارج می‌کنیم، در حالی که اگر میزان ۸۰ میلیارد دلار درآمد سالیانه نفت خام به فرآورده تبدیل شود، دو یا سه برابر ارزش افزوده خواهد داشت. در طی ۸ سال گذشته قریب به ۱۰ میلیارد دلار بنزین وارد کشور شده است و پیش‌بینی می‌شود در ۴ سال آینده هزینه واردات بنزین به ۲۰ میلیارد دلار برسد. این در حالی است که هزینه احداث هر پالایشگاه حدود ۲ میلیارد دلار است. با این توصیف می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تأسیس پالایشگاه موجب کاهش نیاز کشور به واردات نفتی می‌شود، بنابراین در بلندمدت با تقویت پالایشگاه‌ها می‌توان نیاز کشور را به طور کامل برطرف کرده و اقدام به صادرات فرآورده‌های نفتی کنیم. بنابراین تبدیل خام فروشی به فرآورده فروشی موضوعی است که باید مورد توجه قرار گیرد تا بتوان به این سؤال اساسی که "چرا باید با وجود ذخایر بنزین، بنزین وارد کنیم؟" پاسخ داد.

با توجه به آنچه ذکر شد واضح است که فرآیند تولید بنزین در پالایشگاه‌ها یکی از اساسی‌ترین موضوعاتی است که باید مورد توجه قرار گیرد. برای دستیابی به این مهم دو راه پیش روی ما قرار دارد: یکی همان طور که ذکر شد، ساخت و احداث پالایشگاه‌های جدید است و دیگری انجام تحقیقات و پژوهش‌های وسیع و

گسترده بر روی پالایشگاه‌های موجود جهت رفع تنگناها و گلوگاه‌های موجود در سر راه تولید این فرآورده حیاتی است. به همین منظور و در راستای پاسخ به این نیاز اساسی، این طرح تحقیقاتی بر روی واحد ریفرمینگ پالایشگاه کرمانشاه که واحد تولید بنزین است، انجام شده است.

در این پایان نامه شبیه‌سازی عملکرد ریفرمرهای کاتالیستی نفتا در طول سیکل عملیاتی در یک دوره کاری مد نظر قرار گرفته است. شبیه‌سازی ریفرمرها با استفاده از زبان برنامه نویسی MATLAB 7 انجام شده است. در فصل اول پس از توضیح خصوصیات خوراک و فرآورده‌های واحد ریفرمینگ، فرایند و واکنش‌های انجام شده در راکتورهای ریفرمینگ شرح داده شده‌اند. اثر متغیرهای عملیاتی بر کیفیت و کمیت محصول خروجی نیز تشریح شده است. شیمی فرایند ریفرمینگ نیز در فصل اول آمده است. در فصل دوم ضمن بررسی و تشریح خصوصیات و اجزای کاتالیست‌ها مکانیسم‌های غیرفعال شدن آنها به طور کامل توضیح داده شده است. در این فصل همچنین کاتالیست‌های واحد ریفرمینگ به طور خاص شرح داده شده‌اند. در انتهای فصل نیز به تشریح دو واحد تصفیه نفتا و پلاتفرمینگ پالایشگاه کرمانشاه پرداخته شده است. در فصل سوم مدل‌های مختلف ارائه شده برای ریفرمینگ نفتا توضیح داده شده‌اند. در ابتدا مهمترین مدل‌های ریفرمینگ شامل مدل‌های اسمیت، کرین، آنچیتا- ادواردو و کی‌مین- یان به طور کامل تشریح شده و در ادامه مدل پاتماواتی- چادری، که مدل انتخاب شده در این پژوهش برای شبیه‌سازی راکتورهای ریفرمینگ پالایشگاه کرمانشاه می‌باشد، به طور مفصل‌تری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. این مدل یکی از دقیق‌ترین مدل‌های ارائه شده برای ریفرمینگ است که اکثر اجزاء و واکنش‌های انجام شده در راکتورهای ریفرمینگ را در نظر می‌گیرد. در نهایت، مدل‌های ارائه شده برای افت فعالیت کاتالیست توضیح داده شده‌اند؛ که با توجه به نتایج دیگران، در تحقیق حاضر، افت فعالیت کاتالیست به صورت یک تابع نمایی کاهشی از مقدار کک موجود بر روی کاتالیست داده شده است. در فصل چهارم به بررسی و تحلیل جواب‌های حاصل از برنامه پرداخته شده، که نتایج مدل در ابتدای شروع به کار واحد با و بدون در نظر گرفتن افت فشار با داده‌های آزمایشگاهی و صنعتی مقایسه شده‌اند، نتایج نشان می‌دهند که لحاظ کردن افت فشار در محاسبات باعث بالا رفتن دقت خروجی‌های مدل می‌شود. سپس جواب مدل برای یک دوره کاری دو ساله واحد با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست ارائه شده است. در انتها اثر دو پارامتر مهم عملیاتی واحد ریفرمینگ، یعنی دما و نسبت هیدروژن به هیدروکربن، بر روی کیفیت محصول خروجی واحد (ریفرمیت) بررسی شده است.

فصل اول

فرایند تبدیل کاتالیستی

پیشرفت صنعت اتومبیل و استفاده از موتورهای بنزینی روند فزاینده‌ای دارد که باعث درخواست روزافزون سوخت‌هایی با عدد اکتان بالا می‌شود. هیدروکربن‌های دارای درجه اکتان بالا خاصیت ضد انفجاری بیشتری دارند و یا به عبارت دیگر باعث آرام‌سوزی می‌شوند که این خاصیت بستگی به پایه هیدروکربنی دارد که به عنوان سوخت مصرف می‌شود. قبلاً برای بالا بردن عدد اکتان سوخت‌ها از افزودنی‌های اُرگانو-متالیک و بیشتر به صورت الکیل‌های سرب (ترا اتیل سرب) استفاده می‌شد که باعث آلودگی محیط زیست می‌شدند. بنزین‌هایی که از تقطیر مستقیم نفت خام به دست می‌آیند دارای عدد اکتان پایین هستند، بنابراین لازم است که بنزین نامرغوب در واحدهای مختلف پالایشگاه به بنزین مرغوب دارای عدد اکتان بالا، بدون اضافه کردن مواد افزودنی، تبدیل شوند. این عملیات توسط واکنش‌های ریفرمینگ کاتالیستی امکان‌پذیر است [۱].

واحد ریفرمینگ یکی از واحدهای پایین‌دستی در پالایشگاه‌های تقطیر و تصفیه نفت خام است که هدف آن بالا بردن عدد اکتان بنزین می‌باشد. ترکیبات موجود در نفتا پس از حرارت دهی و واکنش در حضور هیدروژن بر روی کاتالیست، به ریفرمیت دارای عدد اکتان بالا تبدیل می‌شوند. در حالتی که هیدروکربن‌ها پارافینی باشند، هر چه تعداد شاخه افزایش یابد عدد اکتان بالاتر می‌رود و حلقوی شدن و آروماتیکی شدن نیز سبب افزایش عدد اکتان می‌شود. بنابراین پُر واضح است که تبدیل هیدروکربن‌های نرمال پارافینی به ایزوپارافینی، نفتنی و آروماتیکی منجر به افزایش عدد اکتان می‌شود. به طور کلی اهداف واحد ریفرمینگ کاتالیستی در هر پالایشگاه به صورت ذیل است:

- تولید بنزین با عدد اکتان بالا

- تهیه آروماتیک (B.T.X) برای صنایع پتروشیمی

- تولید هیدروژن برای مصارف صنعتی از قبیل هیدروکراکینگ و گوگردزدایی

خوراک مورد نیاز این فرایند مخلوط بنزین و نفتای سنگین است که دارای عدد اکتان پایینی است و مقدار آروماتیک‌ها در آن کم بوده و دارای نقطه جوشی بین ۴۷-۱۹۷ درجه سانتیگراد می‌باشد. این هیدروکربن‌ها معمولاً دارای ۱۱-۵ اتم کربن هستند که درصد بالایی از آنها دارای تعداد اتم کربن بین ۷-۹ می‌باشند. به دلیل اینکه هیدروکربن‌های گوگرددار نظیر تیوفن و هیدروکربن‌های ازت‌دار مانند پیریدین سم کاتالیست ریفرمینگ هستند، باید قبل از تزریق خوراک بر روی این کاتالیست‌ها، مواد اولیه از واحد

گوگردگیری (H.D.S) عبور داده شوند. فرایند ریفرمینگ نقش کلیدی در عملیات پالایشگاهی ایفا می کند، چون انعطاف پذیری آن زیاد است و برعکس تمام فرایندهای دیگر پالایشگاهی مانند کراکینگ کاتالیستی، الکیلاسیون ایزومریزاسیون و پلیمریزاسیون کاتالیستی و ... که فرآورده هایی با عدد اکتان مشخص تولید می کنند، می تواند محصولات با عدد اکتان متفاوت تولید نماید [۲۱]. ریفرمیت تولید شده در واحد تبدیل کاتالیستی برای تولید بنزین با درجات مختلف جهت فروش در بازار و ایستگاه های پمپ بنزین با ترکیبات دارای عدد اکتان پایین تر مخلوط می شود. محصولات جانبی واحد، هیدروژن، متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان بوده که در دیگر فرایندهای صنعتی به مصرف می رسند.

اولین بهره برداری علمی و صنعتی از ریفرمینگ در سال ۱۹۴۹ به وسیله شرکت یو.اوپ^۱ تحت عنوان پلانفرمینگ صورت گرفت. پس از آن با گسترش صنایع اتومبیل سازی و استفاده از موتورهای بنزینی با نسبت تراکم بالا، تقاضا برای سوخت های با اکتان هرچه بیشتر افزایش یافت و به این ترتیب روز به روز بر اهمیت فرآیند ریفرمینگ افزوده شد. در سال های اخیر، به دلایل گوناگون تحولاتی در فرآیند ریفرمینگ ایجاد شده است. مهمترین این دلایل عبارتند از [۱]:

- مبارزه با آلودگی محیط زیست که حذف یا کاهش ترکیبات سرب دار را در بنزین ها ایجاب می کند و در نتیجه باید با اعمال تغییراتی در فرآیند ریفرمینگ، عدد اکتان بنزین ها را از این طریق افزایش بیشتری داد.

- به دلیل توسعه روزافزون صنعت پتروشیمی، نیاز به آروماتیک های نظیر بنزن، تولوئن و زایلن که از طریق ریفرمینگ تولید می شوند، افزایش یافته است.

- کاتالیست های جدیدی که ساخته شده اند، به علت کیفیت بهتر، موجب تحولاتی در فرآیند ریفرمینگ شده اند.

- نیاز به بازدهی بالا در موتور خودروها که از طریق افزایش عدد اکتان حاصل می شود.

۱-۲- تاریخچه

از سال ۱۹۳۰ با کاربرد کاتالیست های جامد در صنعت نفت کوشش هایی در جهت راه اندازی واحدهای ریفرمینگ انجام شد. اولین واحد تبدیل کاتالیستی در سال ۱۹۴۰ در امریکا به منظور برآورده ساختن نیازهای بنزین با عدد اکتان بالا و مواد شیمیایی آروماتیکی ساخته شد. کاتالیست مورد استفاده از نوع مولیبدن بر پایه آلومینا در یک راکتور بستر ثابت بود. این کاتالیست به سرعت کُک گرفته و نیاز به احیا کردن در فواصل کوتاه زمانی داشت، به همین دلیل این فرایند به تدریج منسوخ گردید. پس از گذشت چند سال بیش از ۱۳ فرایند جدید ریفرمینگ تجاری توسط کمپانی های نفتی و مهندسی ابداع گردید [۳]. در دهه ۱۹۵۰ کاتالیست پلاتین بر روی پایه آلومینای اسیدی به کار برده شد که این کاتالیست نیز پس از چند ماه باید احیا می شد. در

^۱- Union Oil Products: U.O.P

اولین کاتالیست ساخت شرکت یو.اوپی در سال ۱۹۴۹ پایه آلومینا حاوی دو ترکیب هالوژنی فلورور و کلر بود. کاتالیست مزبور مقاومت بسیار کمی در مقابل بخار آب تشکیل شده در حین عمل احیا از خود نشان می داد، بدین ترتیب که بخار هالوژن را شستشو داده و آن را حذف می نمود. به این دلیل کمبود هالوژن را با افزودن یک ترکیب آلی هالوژن دار به خوراک که در راکتور تجزیه می شد، جبران می نمودند. پیشرفت بعدی استفاده از پایه سیلیکا- آلومینا بود که در مقابل آب مقاوم بوده و نیازی به هالوژن نداشت [۴]. امروزه پایه سیلیکا- آلومینا را به علت تسریع واکنش های هیدروکراکینگ بکار نمی برند. قدم بعدی استفاده از اتا آلومینا بود که از گاما آلومینا اسیدی تر بوده و احتیاج به هالوژن نداشت، به آسانی احیا می شد و نسبت واکنش های حلقوی شدن به هیدروکراکینگ را افزایش می داد [۵]. در سال ۱۹۷۱ کاتالیست پلاتین- رنیوم بر روی پایه آلومینا نیز مورد بررسی قرار گرفت. اهمیت فوق العاده کاتالیست پلاتین- رنیوم به این جهت است که سبب گزینش پذیری بالا نسبت به محصولات آروماتیکی و مقاومت بیشتر در مقابل کک گرفتگی می شود. از این رو در فشار پایین تری قابل استفاده است [۶ و ۷]. کاتالیست صنعتی فرایند ریفرمینگ کاتالیستی که امروزه مورد استفاده واقع می گردد شامل پایه گاما آلومینا- که پایداری حرارتی بیشتری نسبت به اتا آلومینا دارد- می باشد که فلزات پلاتین، رنیوم، ژرمانیوم و ایریدیوم به میزان کمتر از ۱ درصد وزنی و مواد بهبود دهنده مانند کلر یا فلورور برای افزایش واکنش های ایزومریزاسیون به آن اضافه می شود.

پس از بهره برداری عملی و صنعتی از ریفرمینگ در سال ۱۹۴۹، مطالعات و پژوهش هایی بر روی مکانیسم و همچنین سینتیک واکنش های این فرآیند صورت گرفت. بخش مهم این مطالعات مربوط به مدل سازی و شبیه سازی و همچنین تعیین سینتیک این فرآیند و فرآیندهای مشابه است. اولین مدل ارائه شده برای فرایند ریفرمینگ نفتا در سال ۱۹۵۹ توسط اسمیت^۱ ارائه شد که این مدل نفتا را به سه گروه هیدروکربنی نفتن ها، پارافین ها و آروماتیک ها تقسیم می کرد. در ضمن اسمیت خواص هیدروکربن دارای تعداد اتم کربن میانگین در گروه مربوط به آن، به عنوان خواص آن گروه در نظر گرفته است. او در مدل خود چهار دسته واکنش اصلی که در فرایند ریفرمینگ اتفاق می افتند، را در نظر گرفت. این چهار دسته واکنش عبارتند از:

- تبدیل نفتن ها به آروماتیک ها

- تبدیل پارافین ها به نفتن ها

- هیدروکراکینگ نفتن ها

- هیدروکراکینگ پارافین ها [۸].

در سال ۱۹۵۹ کرین و همکارانش^۲ مدلی ارائه دادند که نسبت به مدل اسمیت دقیق تر بوده و تعداد اجزاء و واکنش های موجود در این مدل به مراتب بیشتر از مدل اسمیت بود. در مدل کرین ۵۳ معادله درجه اول که

^۱ - Smith

^۲ - Krane et al.

تبدیل ۲۰ ترکیب مختلف را به یکدیگر بیان می‌کند، پیشنهاد شده است. مدل سینتیکی ارائه شده توسط کرین یکی از بهترین مدل‌های ارائه شده برای ریفرمینگ است که همه واکنش‌های ممکن در هر گروه از هیدروکربن‌های نفتنی، آروماتیکی و پارافینی را در نظر می‌گیرد. مدل کرین با اینکه اثرات دما و فشار بر روی ثابت‌های سینتیکی واکنش‌ها را شامل نمی‌شود، مدل رضایت بخشی است. به عبارت دیگر این مدل به عملیات ایزوترمالی محدود می‌شود که کرین پارامترهای مدل را در آن محدوده دمایی آزمایشگاهی (۹۶۰-۸۰۰ درجه فارنهایت) تنظیم کرده است. نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل کرین دارای دقت بسیار بالایی در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی می‌باشد، منتها مدل مذکور علاوه بر ناتوانی پیش‌بینی اثرات دما و فشار بر پارامترهای سینتیکی مشکل دیگری نیز دارد، که آن عدم پیش‌بینی دقیق محتوای بنزن در ریفرمیت است [۹]. در سال ۱۹۸۲، رامچاندرا و همکارانش مدلی برای پیش‌بینی ترکیب محصولات گازی حاصل از فرآیند ریفرمینگ بخار نفتا برای تولید متان ارائه کردند. با این مدل اثر پارامترهای عملیاتی بر روی سرعت و گرینش‌پذیری واکنش قابل پیش‌بینی است، همچنین با استفاده از آن می‌توان رفتار راکتورهای انتگرالی مانند راکتورهای بستر ثابت را در شرایط عملیاتی مختلف پیش‌گویی کرد [۱۰].

در سال ۱۹۹۷ نیز دوپرز بر روی ریفرمینگ بخار ترکیباتی از قبیل تولوئن، آلکیل بنزن‌ها و آلکیل نفتالین‌ها پژوهش‌هایی انجام داد و مکانیسم‌هایی برای این فرآیند که محصول آن تولید آروماتیک‌ها است، ارائه داد. در همان سال نیز مطالعاتی توسط لی و همکارانش^۱ بر روی فرآیند ریفرمینگ نفتا انجام شد. ایشان مدلی برای فرآیندهای ریفرمینگ نفتا که دارای سیستم گردشی بازسازی و احیای کاتالیست می‌باشند ارائه دادند. این مدل دمای خروجی هر راکتور و تغییرات دمایی آنها را تحت دماهای ورودی مختلف در شرایط پایا و همچنین شرایط عملیاتی بهینه را پیش‌بینی می‌کرد. نتایج پیش‌گویی شده توسط این مدل تحت شرایط عملیاتی آزمایشگاهی مشابه، دارای خطایی کمتر از ۲٪ است [۱۱].

پاچکو و همکارانش^۲ در سال ۲۰۰۳ یک مدل در قالب نرم افزار Aspen به منظور تشریح سینتیک واکنش‌های ریفرمینگ اتوترمال هیدروکربن‌ها ارائه کردند. پارامترهای سینتیکی حاصل از مدل فوق برای واکنش‌های اتوترمال ایزواکتان در محدوده وسیعی با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت دارد [۱۲].

اثرات نفوذ مولکولی و جذب سطحی واکنش‌گرهای یک خوراک شامل هپتان، متیل سیکلوگزان و تولوئن بر روی بستر کاتالیستی در فرآیند ریفرمینگ نیز توسط زیگل و همکارانش^۳ (۲۰۰۴) در قالب یک مدل ارائه شد. نتایج حاصل از این مدل نشان می‌دهد که تمایل واکنش‌گرها به جذب سطحی بر روی کاتالیست و همچنین انرژی فعل و انفعال بین آنها بستگی به ضریب نفوذ مولکولی واکنش‌گرها دارد [۱۳].

در مدل ارائه شده توسط کرن^۴ (۲۰۰۵) بازایی و احیای کاتالیست فرآیند ریفرمینگ نفتا و سینتیک

^۱- Lee et al

^۲- Pacheco et al

^۳- Szczygiele et al

^۴- Kern