

# بررسی عملکرد راکتور و اثرات واکنش‌های شکست هیدروژنی در واحد ایزومریزاسیون نفتای سبک

رضا حیاتی<sup>۱\*</sup>، سرود زاهدی عبقری<sup>۱</sup>، محمود بیات<sup>۲</sup> و سپهر صدیقی<sup>۳</sup>

۱- گروه پژوهش توسعه و کنترل فرآیند، پژوهشکده توسعه فرآیند و فناوری تجهیزات پژوهشگاه صنعت نفت

۲- پردیس پژوهش و توسعه صنایع پایین دستی نفت پژوهشگاه صنعت نفت

۳- گروه مهندسی واکنش‌های کاتالیستی، پژوهشکده کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

تاریخ دریافت: ۹۲/۶/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۱۸

## چکیده

فرآیند ایزومریزاسیون فرآیندی مناسب برای تبدیل هیدروکربن‌های پارافینی خطی با عدد اکتان پایین به هیدروکربن‌های شاخه‌دار با عدد اکتان بالا است. در این فرآیند خوراک نفتای سبک به بنزین تبدیل می‌شود. در پژوهش حاضر، اهمیت واکنش‌های شکست هیدروژنی که به صورت سری و موازی در کنار واکنش‌های رایج در این فرآیند مثل ایزومریزاسیون پارافین‌های خطی، بازشدن حلقه‌های نفتنی و اشباع‌سازی ترکیبات غیر اشباع هیدروکربنی روی می‌دهد، مورد بررسی قرار گرفته و شبکه واکنشی متشکل از ۱۵ شبه جزء و ۱۶ واکنش توسعه یافته است. مدل‌سازی سینتیکی با کمک شبکه واکنش و اخذ داده‌های تجربی از سامانه نیمه‌صنعتی در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی مختلف برای طیف گسترده‌ای از خوراک‌های صنعتی انجام شد. مقادیر ترکیب درصد مولی اجزاء در خروجی راکتور حاصل از مدل با داده‌های تجربی تطابق خوبی دارد. نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که وجود واکنش‌های شکست هیدروژنی تاثیر زیادی بر دمای بهینه راکتور برای رسیدن به بیشترین عدد اکتان محصول بالاترین راندمان تولید دارد به گونه‌ای که بهترین دما متناظر با بیشترین عدد اکتان محصول و قبل از تسریع واکنش‌های شکست هیدروژنی می‌باشد. لازم به ذکر است که دمای بهینه راکتور با تغییر نسبت هیدروژن به خوراک و سرعت فضایی مایع تغییر می‌کند.

**کلمات کلیدی:** شکست هیدروژنی، ایزومریزاسیون، شبکه واکنش، سینتیک، پارامترهای عملیاتی، عدد اکتان

## مقدمه

پالایشگاه‌ها، نفتای سبک خروجی از واحد تقطیر که دارای عدد اکتان پایین می‌باشد را به محصولی با عدد اکتان بالا تبدیل می‌نمایند. در این فرآیند پارافین‌های خطی که دارای عدد اکتان پایین می‌باشند، به ترکیبات شاخه‌دار با عدد اکتان بالا تبدیل می‌شوند. در نتیجه، این واحد نقش بسزایی در تولید بنزین با عدد اکتان مناسب و مقدار آروماتیک پایین دارد [۱]. در یک واحد نمونه ایزومریزاسیون نفتای سبک، هیدروژن و نفتای سبک که به‌طور عمده دارای هیدروکربن‌های خطی پارافینی می‌باشد، وارد یک راکتور کاتالیزوری با بستر ثابت می‌شود.

امروزه به دلیل اهمیت مسائل زیست محیطی، قوانین سخت‌گیرانه‌ای جهت حفظ و احیای این رکن اساسی زندگی بشری تعریف شده است. از جمله آن می‌توان به محدودیت استفاده از آروماتیک‌ها در بنزین اشاره داشت (قوانین Euro-4 و Euro-5). بر این اساس این ترکیبات با ترکیبات دیگری که دارای عدد اکتان بالا می‌باشند، لازم است تا جایگزین شوند. فرآیند ایزومریزاسیون نفتا در

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

hayatir@ripi.ir

واکنش‌ها مثل ایزومریزاسیون پارافین‌های خطی، باز شدن حلقه‌های نفتنی و اشباع‌سازی بنزن در نظر گرفته شده است و اثر متغیرهای عملیاتی مانند دما، نسبت هیدروژن به خوراک و زمان اقامت مواد در راکتور بررسی شده است [۱۸] و [۱۹]. بنابراین در مدل‌های سینتیکی موجود بهترین دمای عملکرد راکتور ایزومریزاسیون از تقابل بین محدودیت‌های ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌های ایزومریزاسیون پارافین‌های خطی و بدون توجه به اثر واکنش‌های شکست هیدروژنی<sup>۱</sup> به دست آمده است [۲۰ و ۲۱].

در این مطالعه توجه ویژه‌ای به تاثیر واکنش‌های شکست هیدروژنی بر عملکرد واحد ایزومریزاسیون شده است. به طوری که با تکیه بر کسب داده‌های تجربی از سامانه راکتور نیمه صنعتی ایزومریزاسیون در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی و خوراک‌های متنوع صنعتی، شبکه واکنشی متشکل از ایزومریزاسیون پارافین‌های خطی، باز شدن حلقه‌های نفتنی، اشباع‌سازی بنزن و شکست هیدروژنی هیدروکربن‌ها توسعه یافته است. سپس با توسعه مدل سینتیکی، اثر متغیرهای کلیدی همچون دمای خوراک ورودی به راکتور، نسبت هیدروژن به خوراک و سرعت فضایی مایع در راکتور بررسی شده است.

### تجهیزات آزمایشگاهی و مواد مورد نیاز

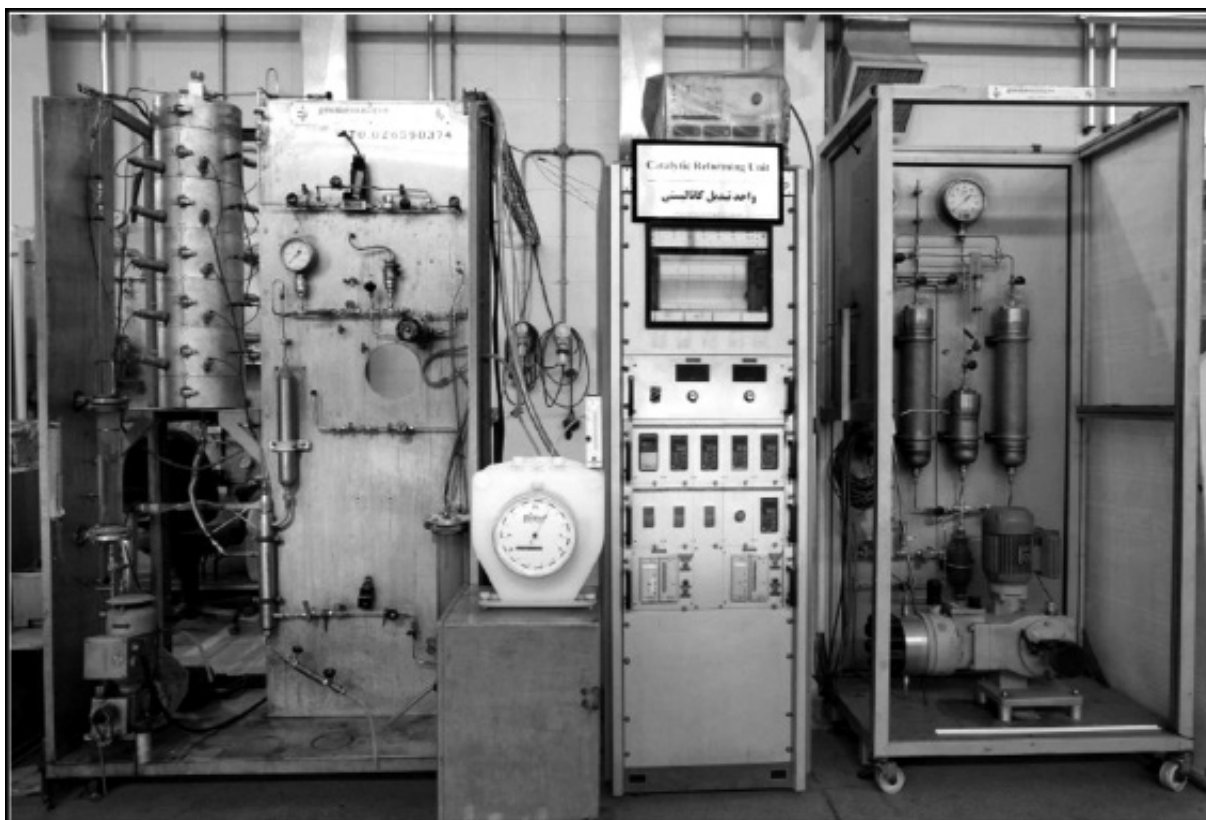
#### مشخصات واحد نیمه صنعتی و ابزار اندازه‌گیری

آزمایشات در یک سامانه نیمه صنعتی کاتالیزوری با نام Geomechanique BI-2 که تحت لیسانس شرکت IFP می‌باشد، انجام گرفت. این ابزار در پژوهشگاه صنعت نفت نصب و راه اندازی شده است. از لحاظ عملیاتی این سامانه نیمه صنعتی در محدوده دمایی تا  $500^{\circ}\text{C}$  و فشار تا  $300\text{ bar}$  عمل می‌نماید. نمودار جریان ساده شده این سامانه نیمه صنعتی و تصویر آن که برای ایزومریزاسیون نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد، در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. برای انجام آزمایشات،  $20\text{ ml}$  کاتالیزور با قطر  $2\text{ mm}$ ، درون راکتور ریخته می‌شود.

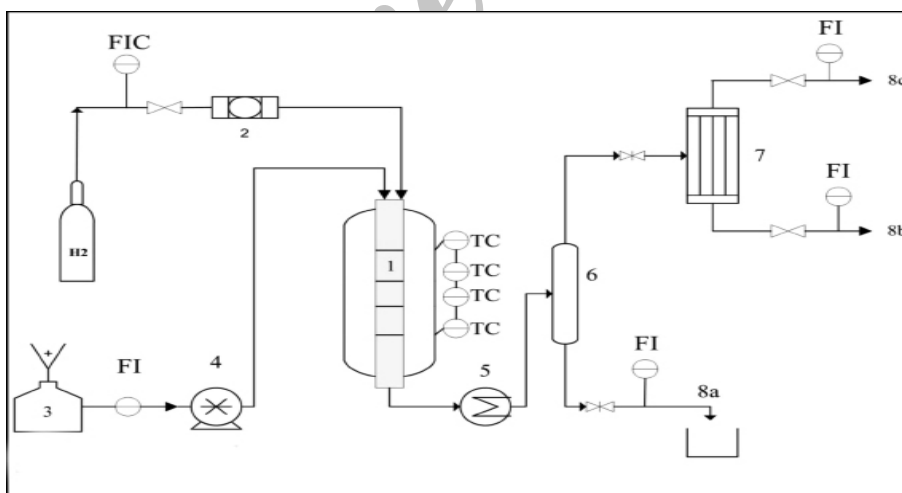
کاتالیزورهای موجود در این راکتور، کاتالیزورهای فعال با خاصیت اسیدی می‌باشند [۲ و ۳]. کاتالیزورهای مورد استفاده در این راکتورها معمولاً کاتالیزورهای پایه زئولیتی با مکان‌های فعال تشکیل شده از پلاتین هستند [۴-۹]. همچنین از کاتالیزورهای آلومینای کلردار شده نیز استفاده می‌شود. این کاتالیزورها که به صورت ذرات کره‌ای و یا استوانه‌ای تولید می‌شوند، شامل  $0/2$  و  $0/4$  وزنی فلز فعال پلاتین می‌باشند [۵]. در مورد خوراک‌های سنگین‌تر که دارای مقدار بیشتری از ترکیبات  $C_6$  و  $C_7$  می‌باشند، استفاده از کاتالیزورهایی با ساختار  $(\text{Metal})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  باعث می‌شود واکنش‌های ایزومریزاسیون در دمای عملیاتی پایین‌تر و با بازدهی بیشتری انجام شود [۶]. در این راستا تحقیقات گسترده‌ای برای چگونگی تولید و اصلاح کاتالیزور، تعیین مقدار بازده و توسعه فرآیند مطلوب برای انجام این مجموعه واکنشی انجام شده است [۷-۹]. از مهم‌ترین مشکلات این واحدها، تغییر کیفیت خوراک و کاهش فعالیت کاتالیزور است که در یک دوره کارکردی مشخص، می‌تواند باعث افت زیادی در مقدار عدد اکتان محصول و بازده فرآیند شود. مانند بسیاری از واحدهای پالایشگاهی، برای دسترسی به سوددهی بیشینه لازم است شرایط بهینه عملیاتی مدنظر قرار گرفته و تعیین گردد. برای این مهم توسعه یک مدل مناسب از واحد بسیار با اهمیت می‌باشد. این مدل‌ها برای سنجش مقدار بازده، کیفیت و همچنین بررسی تاثیر متغیرهای عملیاتی بر عملکرد واحد توسعه داده شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین به وسیله مدل‌های توسعه داده شده، تاثیر متغیرهایی نظیر دمای راکتور، شدت جریان برگشتی، فشار، نسبت هیدروژن به هیدروکربن، سرعت سیال در داخل راکتور و متغیرهای عملیاتی مربوط به برج‌های تقطیر بر روی بازده محصولات و کیفیت آنها مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۱۰]. همچنین از یک مدل توسعه یافته مناسب می‌توان برای افزایش مقیاس و اعمال سیستم کنترل و اتوماسیون مناسب استفاده کرد [۱۱]. در این راستا، تلاش‌های زیادی برای توسعه مدل‌هایی بر پایه مدل‌های سینتیکی برای واحد ایزومریزاسیون صورت گرفته است [۱۲-۱۷].

در مدل‌های سینتیکی در نظر گرفته شده فقط دسته‌ای از

1. Hydrocracking



شکل ۱- تصویر سامانه نیمه صنعتی سیستم Geomecanique



شکل ۲- نمودار جریان ساده شده برای سامانه راکتور نیمه صنعتی ایزو مریزاسیون . (FIC: تشخیص دهنده و کنترل کننده جریان، FI: نشان دهنده جریان، TC: کنترل کننده دما، ۱- راکتور، ۲- خشک کننده گاز، ۳- مخزن نفتای سبک، ۴- پمپ خوراک، ۵- کندانسور، ۶- جداکننده گاز- مایع، ۷- کندانسور گاز، ۸a، ۸b، ۸c- محصولات جدا شده مایع و گاز)

علاوه بر این، معادل کاتالیزور از ذرات کوارتز استفاده شده است. بنابراین واکنش‌های ایزومریزاسیون در محدوده‌ای به ارتفاع ۴۰ mm و قطر ۱۸ mm انجام می‌شود. علاوه بر این برای داشتن توزیع بهتری از جریان خوراک بر روی بستر کاتالیزورها، بالا و پایین بستر کاتالیزوری از پرکننده‌هایی از جنس کوارتز به قطر ۲-۴ mm پر شده است. برای آنالیز گاز خروجی از GC با نام Aligent استفاده شده است. علاوه بر آن محصولات مایع به وسیله آنالایزر DHA، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

علاوه بر این، معادل کاتالیزور از ذرات کوارتز استفاده شده است. بنابراین واکنش‌های ایزومریزاسیون در محدوده‌ای به ارتفاع ۴۰ mm و قطر ۱۸ mm انجام می‌شود. علاوه بر این برای داشتن توزیع بهتری از جریان خوراک بر روی بستر کاتالیزورها، بالا و پایین بستر کاتالیزوری از پرکننده‌هایی

## کاتالیزور

کاتالیزور مورد استفاده در این آزمون، کاتالیزوری با ساختار ژئولیتی می باشد که از فلز پلاتینیوم در مکان های فعال استفاده شده است. مشخصات این کاتالیزور در جدول ۱ ارائه شده است. قبل از بارگذاری کاتالیزور در راکتور، آن را تا دمای  $130^{\circ}\text{C}$  گرم کرده و در این دما در حدود ۶ ساعت نگهداری می کنیم تا فرآیند خشک شدن کاتالیزور انجام شود.

خوراک های مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است.

## شرایط عملیاتی

مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار بر روی عملکرد راکتور ایزومریزاسیون شامل دمای راکتور، نسبت هیدروژن به خوراک و سرعت فضایی مایع می باشد که سرعت فضایی مایع از تقسیم دبی خوراک بر حجم کاتالیزور پر شده در راکتور به دست می آید. جدول ۳ بازه تغییر شرایط عملیاتی را نشان می دهد.

## مدل سازی راکتور ایزومریزاسیون

در پژوهش حاضر، راکتور ایزومریزاسیون به صورت مدل سینتیکی دقیق در نظر گرفته می شود. این مدل سینتیکی شامل واکنش های ایزومریزاسیون، شکست هیدروژنی، باز شدن حلقه های هیدروکربنی و اشباع سازی ترکیبات غیر اشباع هیدروکربنی می باشد. مدل سازی واکنشی با کمک ۱۵ شبه جزء و ۱۶ واکنش مطابق با شبکه واکنش شکل ۳ در نظر گرفته می شود. در این شبکه، واکنش های ایزومریزاسیون و هیدروژناسیون به صورت برگشت پذیر و بقیه واکنش ها برگشت ناپذیر می باشد.

## جدول ۱- مشخصات کاتالیزور مورد استفاده در واحد ایزومریزاسیون

ایزومریزاسیون	
عناصر تشکیل دهنده کاتالیزور Si, Pt, Ca, Fe, Ti	
خواص کاتالیزور	
سطح ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	۴۵۰
حجم حفرات ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	۰/۴
شعاع متوسط حفرات ( $\text{A}^{\circ}$ )	۴۰
دانشیه توده ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	۷۰۰

## خوراک

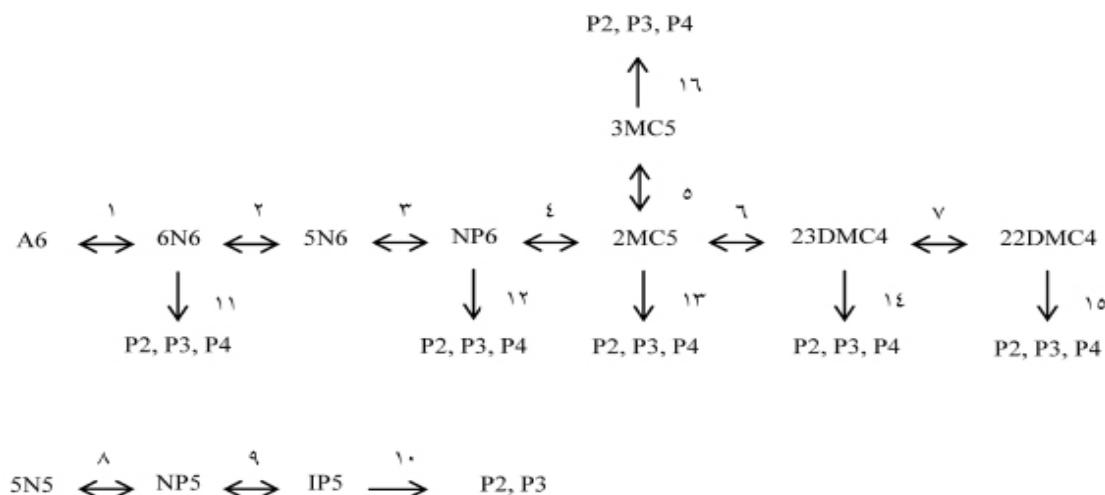
خوراک مورد استفاده در این سامانه نیمه صنعتی، نفتای سبک بود که از واحد صنعتی اخذ شده است. مشخصات

## جدول ۲- مشخصات و آنالیز کامل خوراک های مورد استفاده در آزمایشات ایزومریزاسیون نفتای سبک

اجزاء	خوراک ۱ (%mole)	خوراک ۲ (%mole)	خوراک ۳ (%mole)	خوراک ۴ (%mole)	خوراک ۵ (%mole)	خوراک ۶ (%mole)
iC5 (isopentane)	۸/۷۲۲	۵/۲۲۲	۵/۲۴۸	۱/۶۵۲	۴/۳۴۴	۱/۹۸۹
nC5 (normal pentane)	۳۱/۰۲۱	۲۷/۱۹۰	۲۷/۳۷۶	۱۶/۷۶۸	۳۰/۶۷۳	۱۶/۷۹۷
CC5	۰/۷۵۳	۰/۸۳۳	۰/۵۲۶	۰/۹۵۱	۰/۵۳۹	۰/۷۲۰
2-2DMB	۰/۲۱۳	۰/۱۷۴	۰/۱۰۹	۱/۱۴۵	۰/۳۱۸	۰/۲۹۶
2-3DMB	۱/۷۶۵	۱/۱۲۱	۲/۴۳۷	۳/۹۸۵	۳/۱۳۷	۳/۵۷۲
2MP	۹/۷۷۹	۸/۱۴۱	۱۴/۸۷۵	۲۰/۴۸۰	۱۵/۳۲۲	۱۷/۷۲۹
3MP	۷/۵۱۵	۹/۴۳۸	۱۴/۶۹۰	۱۷/۲۴۴	۱۲/۲۵۲	۱۴/۰۱۷
nC6	۲۰/۵۳۱	۲۸/۸۹۲	۲۳/۵۵۵	۲۳/۶۸۷	۲۲/۰۶۳	۲۵/۶۶۷
MCP	۱۳/۶۴۲	۱۵/۳۴۰	۸/۷۴۵	۱۰/۴۲۸	۸/۸۳۶	۱۳/۷۵۳
CHX	۴/۲۵۰	۳/۳۲۰	۱/۶۷۹	۳/۰۵۸	۱/۸۲۴	۴/۳۲۶
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	۰/۸۳۳	۰/۰۰۰	۰/۷۴۸	۰/۴۹۸	۰/۶۸۷	۱/۰۰۱
1-Butene	۰/۰۰۰	۰/۱۲۸	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
nC7	۰/۱۱۷	۰/۰۳۳	۰/۰۰۲	۰/۰۱۵	۰/۰۰۱	۰/۰۲۳
2MC6	۰/۴۵۰	۰/۰۸۲	۰/۰۰۵	۰/۰۴۷	۰/۰۰۲	۰/۰۵۵
3MC6	۰/۴۰۹	۰/۰۸۶	۰/۰۰۵	۰/۰۴۲	۰/۰۰۲	۰/۰۵۵

جدول ۳- بازه تغییر شرایط عملیاتی در آزمایشات ایزومریزاسیون نفتای سبک

شرایط عملیاتی	
۲۰۰-۲۶۰	دمای ورودی خوراک به راکتور (C°)
۰/۹-۲	سرعت فضایی مایع <sup>۱</sup> (h <sup>-۱</sup> )
۱/۲-۲	نسبت مولی هیدروژن به خوراک (H <sub>2</sub> /Oil)



شکل ۳- شبکه واکنشی راکتور ایزومریزاسیون

در مدل سازی راکتور، سینتیک واکنش های ارائه شده به صورت توانی در نظر گرفته می شود و پارامترهای آرنیوسی آن با توجه به مجموعه آزمایشات انجام شده بر روی خوراک های مختلف در شرایط عملیاتی موجود برای کاتالیزوری با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ تنظیم<sup>۲</sup> می شوند. در مدل سازی راکتور فرض می شود که الگوی جریان به صورت قالبی<sup>۳</sup> می باشد و از تغییرات شعاعی و همچنین از اتلاف حرارتی صرف نظر می شود. همچنین سامانه راکتور نیمه صنعتی به صورت همدم<sup>۴</sup> شبیه سازی می شود. برای توسعه شکل کلی مدل راکتور ایزومریزاسیون، یکپارچه سازی دسته معادلات پیوستگی برای هر جزء به همراه معادلات موازنه انرژی ضروری می باشد. شکل کلی معادلات به صورت زیر می باشد:

حرارتی ویژه جزء  $i$  ام،  $z$  طول کاتالیزور در بستر پر شده و  $\Delta H_i$  آنتالپی واکنش می باشد. بر اساس فرض راکتور همدم<sup>۴</sup> برای سامانه راکتور نیمه صنعتی، معادله موازنه انرژی از دسته معادلات فوق حذف می شود. در نتیجه، معادلات موازنه جرم تنها معادلاتی هستند که برای مدل سازی راکتور در مقیاس نیمه صنعتی باید حل شوند.

برای تعیین ضرایب سینتیکی شبکه واکنشی ارائه شده، آزمایشات مختلفی با توجه به تنوع خوراک های صنعتی و تغییر شرایط عملیاتی در نظر گرفته می شود و تابع هدف که متشکل از مجموع قدر مطلق خطای نسبی ترکیب درصد مولی اجزاء در خروجی راکتور می باشد، توسعه می یابد. شکل کلی مساله بهینه سازی به صورت زیر می باشد.

$$\min \sum_{i=1}^N \omega_i \left| \frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right| \quad (3)$$

$k_{f,n}, K_{r,n}, E_{f,n}, E_{r,n} \quad (N=1,2,\dots,16)$

$$\text{Subject to} \quad h_j(x) = 0 \quad (j=1, 2, \dots, m) \quad (4)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial z} = \sum_{k=1}^I R_{ik} \quad (1)$$

موازنه انرژی:

$$\sum_{i=1}^N (F_i C_{pi}) \frac{\partial T}{\partial z} = \sum_{i=1}^N \left( \sum_{k=1}^I R_{ik} \times \Delta H_k \right) + Q \quad (2)$$

در معادلات فوق  $F_i$  شار مولی جزء  $i$  ام،  $R_{ik}$  نرخ انجام واکنش جزء  $i$  در واکنش  $k$  ام،  $Q$  شار حرارتی،  $C_{pi}$  ظرفیت

1. Liquid Hourly Space Velocity (LHSV)  
2. Tune  
3. Plug Flow  
4. Isothermal



با کمک ساختار فوق قابل دستیابی است. فلوجارت مراحل انجام کار در شکل ۴ مشاهده می‌شود.

بر اساس الگوریتم توسعه داده شده در شکل (۴)، ابتدا مقادیر اولیه‌ای به متغیرهای تصمیم‌گیری ضرایب برخورد و انرژی اکتیواسیون هر واکنش توسط الگوریتم بهینه‌سازی توسعه یافته در نرم‌افزار Matlab اختصاص می‌یابد و پس از حل معادلات، خروجی راکتور توسط تکنیک COM به برنامه شبیه‌ساز منتقل شده و معادلات سیستم کندانسور و جداکننده توسط نرم‌افزار Aspen Hysys حل می‌گردد. اگر تمامی معادلات مدل شامل مدل راکتور، کندانسور و جداکننده مایع - بخار، به همگرایی مطلوب برسد، مقدار تابع هدف محاسبه شده و ذخیره می‌گردد. سپس الگوریتم بهینه‌سازی مقادیر جدیدی را برای متغیرهای تصمیم‌گیری تولید نموده و حلقه فوق تا جایی که الگوریتم بهینه‌سازی به همگرایی مطلوب برسد، ادامه می‌یابد. ملاک همگرایی الگوریتم بهینه‌سازی داشتن اختلافی کمتر از  $10^{-7}$  برای دو مقدار متوالی از متغیرهای تصمیم‌گیری، داشتن اختلافی کمتر از  $10^{-4}$  برای دو مقدار متوالی از تابع هدف و یا رسیدن به بیشترین تکرار حلقه که برابر ۱۰۰۰۰ است، می‌باشد. چنانچه معادلات مدل به همگرایی مطلوب که برابر  $10^{-6}$  می‌باشد نرسد، الگوریتم بهینه‌سازی عدد بزرگی را به‌عنوان نتیجه تابع هدف در نظر می‌گیرد که به مفهوم غیر قابل قبول بودن مقادیر متغیرهای تصمیم‌گیری است.

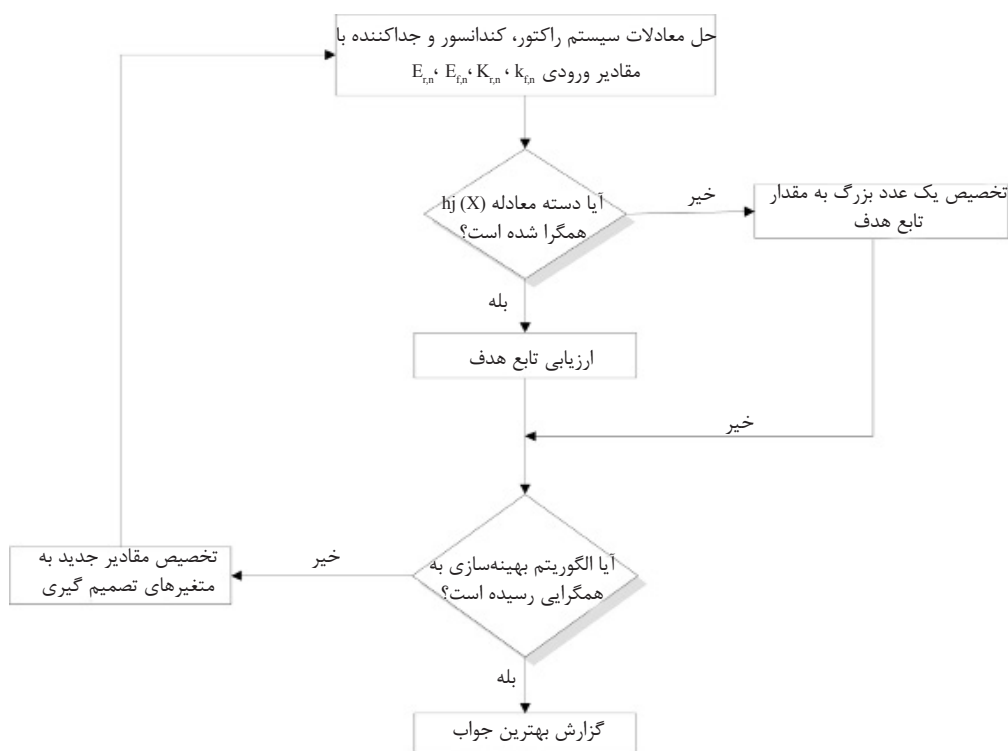
### نتایج و بحث

با در نظر گرفتن شبکه واکنشی ارائه شده در شکل ۳ و اخذ داده‌های تجربی از سامانه نیمه صنعتی ایزومریزاسیون در محدوده‌ای از شرایط عملیاتی، می‌توان پارامترهای سینتیکی واکنش‌ها را با کمینه‌سازی مجموع قدر مطلق خطاهای نسبی ترکیب درصد مولی اجزاء در خروجی راکتور تنظیم نمود. جدول ۴ نتایج حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای سینتیکی را نشان می‌دهد.

در معادلات فوق معادله ۳ تابع هدف و معادله ۴ شامل معادله ۱ برای راکتور و موازنه جرم، انرژی و تعادل ترمودینامیکی برای کندانسور و جداکننده‌های مایع-بخار می‌باشد. در معادله ۳  $w_i$  فاکتور وزنی برای هر جزء می‌باشد که مقادیر آن با توجه به انحراف نتایج مدل از داده‌های تجربی تعیین می‌شود و برای مولکول‌های ۵ کربنی ایزوپنتان و نرمال پنتان جهت تطابق بیشتر برابر ۲ و برای بقیه اجزاء برابر یک تنظیم می‌شود. متغیرهای تصمیم‌گیری مدل بهینه‌سازی، ضرایب برخورد<sup>۱</sup> واکنش‌های رفت و برگشت  $k_{f,n}$  و  $k_{r,n}$  و همچنین انرژی اکتیواسیون  $E_{f,n}$  و  $E_{r,n}$ ، ۱۶ واکنش ارائه شده در شبکه فوق می‌باشد. دسته معادلات ۴ نقش قیود مساوی در مساله بهینه‌سازی را بر عهده دارند.

با توجه به اینکه شبکه واکنشی در نظر گرفته شده شامل ۱۵ جزء می‌باشد، دسته معادلات ۴ شامل تعداد زیادی معادله موازنه جرم، انرژی و تعادل ترمودینامیکی مایع-بخار می‌باشد که برای حل آنها پایگاه داده‌ای وسیعی از خواص فیزیکی اجزاء مورد نیاز است. با توجه به گستردگی حجم معادلات، مساله بهینه‌سازی مقید<sup>۲</sup> به دو قسمت تقسیم می‌شود. تابع هدف و مدل سینتیکی راکتور که فقط شامل موازنه جرم می‌باشد در نرم‌افزار Matlab 7.6 توسعه می‌یابد. برای سایر معادلات موجود در دسته معادله (۴) که شامل موازنه جرم، انرژی و تعادل ترمودینامیکی برای کندانسور و جداکننده‌های مایع-بخار از شبیه‌ساز Aspen Hysys V7.3 به‌منظور شبیه‌سازی سیستم کندانسور و جداکننده استفاده می‌شود. در این تحقیق الگوریتم بهینه‌سازی Nelder-Mead برای یافتن ضرایب سینتیکی بهینه به کار رفته است. ارتباط بین مدل توسعه یافته سینتیکی راکتور با مدل‌های کندانسور و جداکننده با کمک تکنولوژی COM<sup>۳</sup> انجام می‌شود. در این تکنیک با در دسترس بودن پایگاه خواص فیزیکی اجزاء و توانایی انجام محاسبات تعادل فازی، قسمتی از معادلات ۴ با استفاده از شبیه‌ساز Aspen Hysys حل می‌شود و الگوریتم بهینه‌سازی، کنترل برنامه شبیه‌سازی و حل مدل سینتیکی راکتور جهت برقراری قیود موازنه جرم در داخل راکتور و همچنین ارزیابی تابع هدف در هر تکرار را برعهده دارد. بنابراین بهترین ضرایب سینتیکی شبکه واکنشی ارائه شده

1. Frequency Factor  
2. Constrained Optimization  
3. Component Object Model



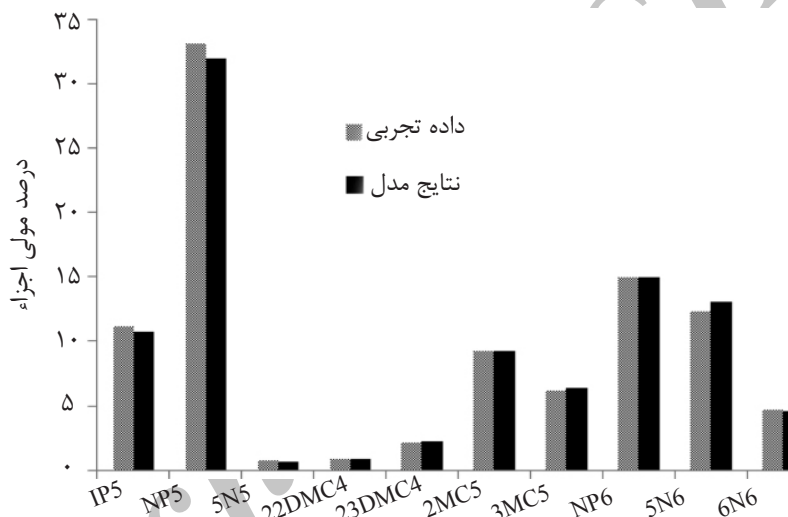
شکل ۴- الگوریتم تعیین ضرایب سینتیکی بهینه

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی شبکه واکنشی ایزومریزاسیون

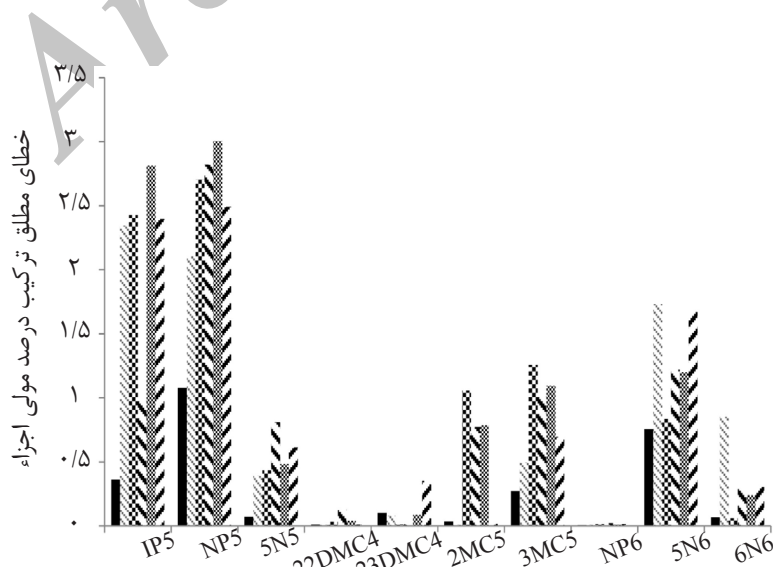
$E_r$ (kJ/kg.mole)	$E_f$ (kJ/kg.mole)	$k_f$ ( $s^{-1}$ )	$k_r$ ( $s^{-1}$ )	واکنش	
۲۱۵/۲	۱۴۸/۷۲	۰/۰۰۱	۰/۰۱	$A6+3H_2 \leftrightarrow 6N6$	۱
۱۸۰/۳۶	۱۶۷/۳۶	۰/۰۰۱۳	۰/۰۱۲	$6N6 \leftrightarrow 5N6$	۲
۳۵۶/۴	۲۷۸/۹۳	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۱	$5N6+H_2 \leftrightarrow NP6$	۳
۷۹۰/۴۰	۱۱۴/۰۷	۰/۰۰۱۴۳۸	۰/۰۱۶۷۹۹	$NP6 \leftrightarrow 2MC5$	۴
۱۹۴/۳۵	۱۷۶/۶۳	۰/۰۰۱۵	۰/۰۱۳	$2MC5 \leftrightarrow 3MC5$	۵
۱۶۸/۴۴	۱۵۷/۳۴	۰/۰۰۱۲	۰/۰۱۱	$2MC5 \leftrightarrow 23DMC4$	۶
۹۶۱/۹۲	۱۴/۷۴۳	۰/۰۲۶۹۵	۰/۰۳۸۷۳	$23DMC4 \leftrightarrow 22DMC4$	۷
۶۷۰/۲	۳۲۵/۴۱	$1/2 \cdot 10^{-4}$	۰/۰۰۱۵	$5N5+H_2 \leftrightarrow NP5$	۸
۷۱۴/۹۴	۱۰۷/۲۹	۰/۰۰۱۲۱۳	۰/۰۰۵۳۸۹	$NP5 \leftrightarrow IP5$	۹
---	۳۷۱/۹۷	---	۰/۰۰۱۱	$IP5+H_2 \rightarrow P2+P3$	۱۰
---	۲۷۴۶/۲	---	$1/4172 \times 10^{-5}$	$6N6+H_2 \rightarrow P2+P3+P4$	۱۱
---	۳۵۴۶/۹	---	$1/50.26 \times 10^{-6}$	$NP6+H_2 \rightarrow P2+P3+P4$	۱۲
---	۱۵۵۲/۶	---	$6/0.334 \times 10^{-5}$	$2MC5+H_2 \rightarrow P2+P3+P4$	۱۳
---	۲۳۲/۴۴	---	۰/۰۰۱۳	$23DMC4+H_2 \rightarrow P2+P3+P4$	۱۴
---	۲۴۱/۷۱	---	۰/۰۰۱۹	$22DMC4+H_2 \rightarrow P2+P3+P4$	۱۵
---	۴۴۰/۴۵	---	۰/۰۱۴۷	$3MC5+H_2 \rightarrow P2+P3+P4$	۱۶

به دست آمده از سامانه نیمه صنعتی مقایسه شده است. شکل ۶ نشان می‌دهد که بیشترین انحراف پیش‌بینی مدل در اجزاء ۵ کربنه نرمال پنتان و ایزو پنتان می‌باشد و در تمامی موردهای مطالعاتی، خطای مطلق ترکیب درصد مولی اجزاء در خروجی راکتور کمتر از ۳٪ برای نرمال پنتان و ایزو پنتان، کمتر از ۱/۵٪ برای متیل سیکلو پنتان و برای بقیه اجزاء کمتر از ۱٪ و حتی نزدیک به صفر می‌باشد. مثلاً خطای مطلق در پیش‌بینی نرمال هگزان، دو-دی متیل بوتان و دو-سه دی متیل بوتان تقریباً برابر صفر است و برای اجزاء دو متیل پنتان و سه متیل پنتان زیر ۱٪ می‌باشد.

نتایج حاصل از مدل در شکل‌های ۵ و ۶ برای چندین مورد مطالعاتی که در جدول ۵ ارائه شده، رسم شده است. شکل ۵ و جدول ۶ ترکیب درصد مولی اجزاء در خروجی راکتور برای مورد مطالعاتی اول و مقایسه آن با نتایج تجربی اخذ شده از سامانه نیمه صنعتی را نشان می‌دهد. مطابق نتایج به دست آمده می‌توان گفت توافق خوبی بین نتایج مدل و داده‌های تجربی وجود دارد به طوری که خطای مطلق به دست آمده برای مورد مطالعاتی اول در حدود ۲/۷۶٪ می‌باشد و بیشترین خطا مربوط به مولکول‌های نرمال پنتان و ایزو پنتان است. در شکل ۶ نتایج حاصل از مدل در چندین مورد مطالعاتی ذکر شده در جدول ۵ با داده‌های



شکل ۵- مقایسه نتایج حاصل از مدل و داده‌های تجربی برای مورد مطالعاتی اول



شکل ۶- مقایسه نتایج حاصل از مدل و داده‌های تجربی برای موارد مطالعاتی اول تا ششم



جدول ۵- موارد مطالعاتی برای ارزیابی مدل

مورد مطالعاتی	خوراک مورد استفاده	سرعت فضایی مایع (h <sup>-1</sup> )	نسبت مولی هیدروژن به خوراک	دمای ورودی خوراک به راکتور (°C)
۱	خوراک ۱	۱/۰۰	۱/۶۰	۲۲۵
۲	خوراک ۲	۱/۰۰	۱/۶۰	۲۲۶
۳	خوراک ۳	۱/۰۲	۱/۲۰	۲۲۶
۴	خوراک ۴	۱/۲۵	۱/۲۰	۲۲۵
۵	خوراک ۵	۱/۰۰	۱/۲۵	۲۲۶
۶	خوراک ۶	۱/۱۵	۱/۴۵	۲۳۰

جدول ۶- مقایسه نتایج حاصل از مدل و داده‌های تجربی برای مورد مطالعاتی اول

اجزاء	داده تجربی (%mole)	نتایج مدل (%mole)	خطای مطلق
IP5	۱۱/۱۴۲	۱۰/۷۸۰	۰/۳۶۲
NP5	۳۳/۰۴۶	۳۱/۹۷۰	۱/۰۷۶
5N5	۰/۷۷۰	۰/۶۹۷	۰/۰۷۳
22DMC4	۰/۸۸۰	۰/۸۷۰	۰/۰۱۰
23DMC4	۲/۱۳۸	۲/۲۴۰	۰/۱۰۲
2MC5	۹/۲۹۵	۹/۲۶۰	۰/۰۳۵
3MC5	۶/۱۳۴	۶/۴۰۵	۰/۲۷۱
NP6	۱۴/۹۷۴	۱۴/۹۶۷	۰/۰۰۷
5N6	۱۲/۳۳۴	۱۳/۰۸۹	۰/۷۵۵
6N6	۴/۷۰۱	۴/۶۳۳	۰/۰۶۸
		مجموع خطا	۲/۷۵۹

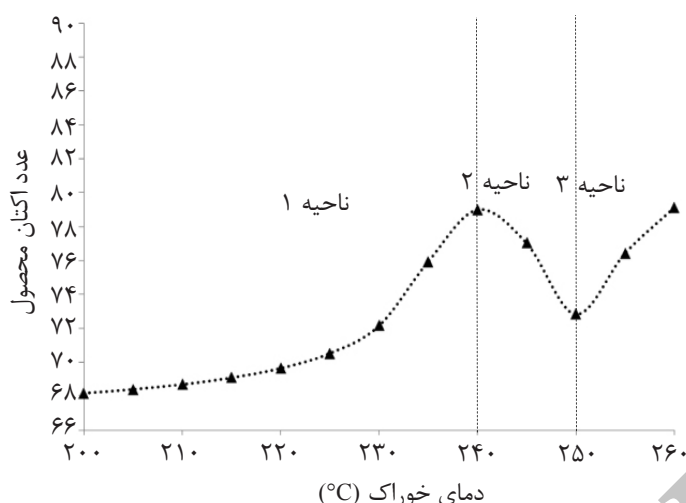
شکل ۷ به سه ناحیه تقسیم شده است. در ناحیه اول با افزایش دما، عدد اکتان محصول افزایش، در ناحیه ۲ با افزایش دما، عدد اکتان کاهش و در ناحیه ۳ با افزایش دما عدد اکتان محصول مجدداً افزایش می‌یابد. علت افزایش عدد اکتان در ناحیه ۱، افزایش واکنش‌های ایزومریزاسیون در این محدوده می‌باشد (افزایش اولیه). اما این افزایش به حد بیشینه خود رسیده و از آنجا به بعد کاهش عدد اکتان را خواهیم داشت که در ناحیه ۲ اتفاق می‌افتد و دوباره از یک دمایی به بالا افزایش عدد اکتان حاصل می‌گردد (افزایش ثانویه در ناحیه ۳).

علت کاهش عدد اکتان در ناحیه ۲ با ترسیم غلظت مواد در خروجی راکتور و در دماهای مختلف قابل تحلیل است که شکل ۸ این موضوع را نشان می‌دهد. در این بازه دمایی (ناحیه ۲)، واکنش‌های شکست هیدروژنی مولکول‌های ۶ کربنی مانند 2,2 DMC4، 2,3 DMC4، 2MC5، 3MC5 و نرمال هگزان با سرعت بیشتری انجام می‌شود.

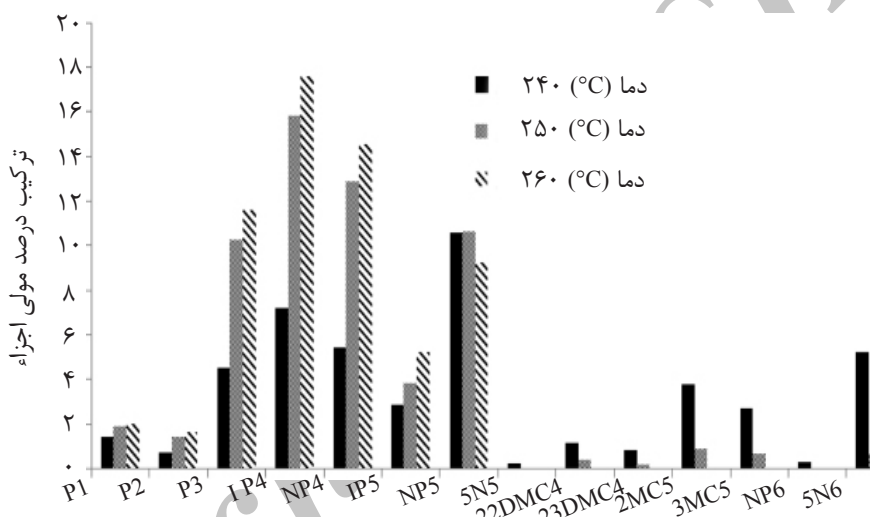
با توجه به اینکه مدل سینتیکی توسعه یافته تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد، از این مدل می‌توان برای پیش‌بینی رفتار راکتور ایزومریزاسیون در شرایط عملیاتی مختلف استفاده نمود. عدد اکتان محصول و یا تغییرات عدد اکتان بین خوراک ورودی به راکتور و محصول، متغیر کلیدی مهمی در عملکرد راکتور محسوب می‌گردد و یکی از متغیرهای مهم در تحلیل عملکرد راکتور ایزومریزاسیون به شمار می‌آید.

در این پژوهش برای تخمین عدد اکتان خوراک‌ها و محصولات به‌دست آمده در شرایط عملیاتی گوناگون از روابط توسعه یافته Riazی که بر اساس محاسبات اندیس اختلاط عدد اکتان می‌باشد، استفاده شده است [۲۲].

شکل ۷ اثر تغییرات دمای خوراک ورودی به راکتور را به عنوان یکی از مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی بر راکتور ایزومریزاسیون نشان می‌دهد. این شکل بر اساس مورد مطالعاتی دوم و با تغییر شرایط دمایی به‌دست آمده است.



شکل ۷- اثر تغییر دمای خوراک بر عدد اکتان محصول (خوراک ۲، نسبت هیدروژن به خوراک ۱/۶ و سرعت فضایی مایع  $1 \text{ hr}^{-1}$ )



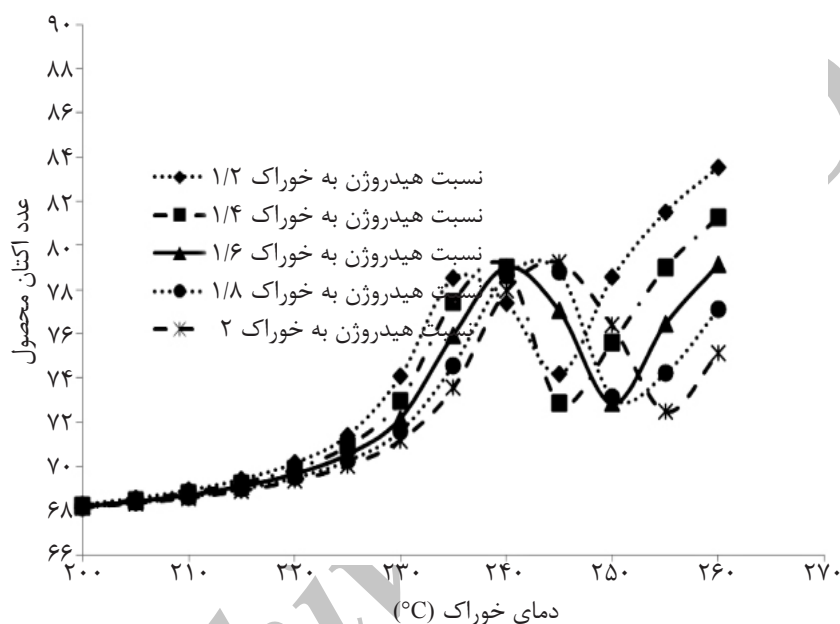
شکل ۸- اثر تغییر دمای خوراک بر ترکیب درصد محصولات خروجی از راکتور (خوراک ۲، نسبت هیدروژن به خوراک ۱/۶ و سرعت فضایی مایع  $1 \text{ hr}^{-1}$ )

کامل مولکول‌های ۶ کربنی ادامه دارد. اما افزایش ثانویه عدد اکتان به دلیل اتمام تقریبی مولکول‌های ۶ کربنی و افزایش بیشتر تبدیل نرمال پنتان به ایزوپنتان می‌باشد. در شکل ۸ با تغییر دما از  $250^\circ\text{C}$  به  $260^\circ\text{C}$  میزان نرمال پنتان کاهش و ایزوپنتان با عدد اکتان بالا افزایش می‌یابد که نهایتاً منجر به افزایش عدد اکتان می‌شود. بنابراین، بهترین دمای عملکرد متناظر با بیشینه شدن عدد اکتان در خروجی راکتور می‌باشد که طبق توضیحات ارائه شده باید در ناحیه ۱ قرار گیرد، زیرا در ناحیه ۳ با افت جدی محصول مواجه هستیم. بهترین دمای راکتور تابع نوع خوراک، نسبت هیدروژن به خوراک و سرعت فضایی مایع می‌باشد.

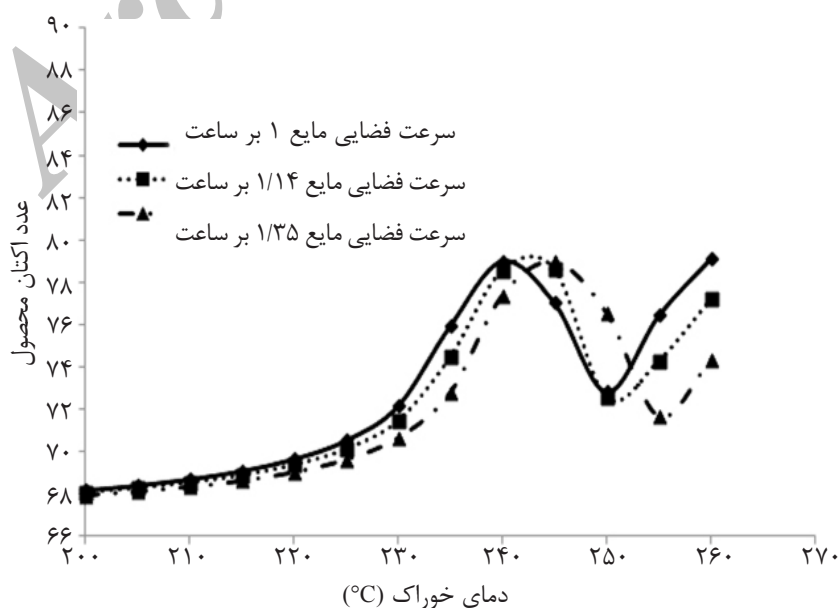
به همین علت عدد اکتان محصول به شدت افت می‌کند. زیرا موادی چون  $2,2 \text{ DMC4}$ ،  $2,3 \text{ DMC4}$ ،  $2\text{MC5}$ ،  $3\text{MC5}$  که دارای عدد اکتان نسبتاً بالایی هستند، به مواد سبک‌تری همچون اتان، پروپان و بوتان تبدیل شده و به صورت گاز از سیستم کندانسور جدا می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، ترکیب درصد اجزاء سبک مثل اتان، متان، پروپان و بوتان با تغییر دما از  $240^\circ\text{C}$  به  $250^\circ\text{C}$  افزایش یافته و ترکیب درصد مولکول‌های ۶ کربنی با عدد اکتان بالا کاهش یافته است که ناشی از تسریع واکنش‌های شکست هیدروژنی برای مولکول‌های ۶ کربنی می‌باشد و در نهایت منجر به کاهش عدد اکتان محصول و راندمان تولید آن می‌گردد. این کاهش عدد اکتان تقریباً تا شکست

به بعد، مجدداً واکنش‌های شکست هیدروژنی مولکول‌های ۶ کربنی شروع می‌شوند. در خصوص تاثیر سرعت فضایی مایع نیز مشابه می‌توان گفت که با کاهش سرعت فضایی فاز مایع، دمای بهینه عملکرد راکتور به دلیل افزایش زمان ماند، کاهش یافته و واکنش‌های شکست هیدروژنی زودتر شروع می‌گردند. شکل ۱۰ اثر تغییر سرعت فضایی مایع را بر عدد اکتان محصول نشان می‌دهد.

شکل ۹ اثر دما و نسبت هیدروژن به خوراک را برای خوراک ۲ و سرعت فضایی مایع  $1 \text{ hr}^{-1}$  نشان می‌دهد. مطابق شکل، دمای بهینه عملکرد راکتور با کاهش نسبت هیدروژن به خوراک کاهش می‌یابد و واکنش‌های شکست زودتر اتفاق می‌افتد که دلیل آن افزایش زمان ماند با کاهش نسبت هیدروژن به خوراک می‌باشد. در شکل ۹ با افزایش نسبت هیدروژن به خوراک به اندازه  $0.4$  دمای بهینه به اندازه  $5^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد و از آنجا



شکل ۹- اثر تغییر دمای خوراک و نسبت هیدروژن به خوراک بر ترکیب درصد محصولات خروجی از راکتور (خوراک ۲ و سرعت فضایی مایع  $1 \text{ hr}^{-1}$ )



شکل ۱۰. اثر تغییر دمای خوراک و سرعت فضایی مایع بر ترکیب درصد محصولات خروجی از راکتور (خوراک ۲ و نسبت هیدروژن به خوراک  $1/6$ )

## نتیجه‌گیری

سینتیکی تشکیل کک و غیر فعال شدن جایگاه‌های کاتالیزور در نظر گرفته نشده، لذا نتایج به‌دست آمده از این تحقیق با فرض عدم تغییر فعالیت کاتالیزور در بازه‌ای از زمان معتبر می‌باشد.

## علائم و نشانه‌ها

GC: کروماتوگرافی گازی

DHA: شناسایی جزء به جزء هیدروکربن‌ها

LHSV: سرعت فضایی مایع ( $h^{-1}$ )

P1: متان

P2: اتان

P3: پروپان

IP4: ایزوبوتان

NP4: نرمال بوتان

IP5: ایزوپنتان

NP5: نرمال پنتان

5N5: سیکلو پنتان

22DMC4: دو- دو دی متیل بوتان

23DMC4: دو- سه دی متیل بوتان

2MC5: دو متیل پنتان

3MC5: سه متیل پنتان

NP6: نرمال هگزان

5N6: متیل سیکلو پنتان

A6: بنزن

6N6: سیکلو هگزان

$W_i$ : فاکتور وزنی

$X_i$ : غلظت مولی اجزاء

$k_{f,n}$ : ضریب فرکانسی واکنش n ام رفت ( $s^{-1}$ )

$k_{r,n}$ : ضریب فرکانسی واکنش n ام برگشت ( $s^{-1}$ )

$E_{f,n}$ : انرژی اکتیواسیون واکنش n ام رفت (kJ/kg.mole)

$E_{r,n}$ : انرژی اکتیواسیون واکنش n ام برگشت (kJ/kg.mole)

این پژوهش شامل اخذ داده‌های تجربی از سامانه راکتور نیمه صنعتی ایزومریزاسیون با کاتالیزور زئولیت- پلاتین در بازه‌ای از شرایط عملیاتی برای خوراک‌های متنوع صنعتی می‌باشد. بر اساس داده‌های تجربی، شبکه واکنشی شامل ایزومریزاسیون، اشباع‌سازی، باز کردن حلقه‌های کربنی و شکست هیدروژنی توسعه یافته و مدل سینتیکی به‌دست آمد. با کمک این مدل می‌توان تاثیر وقوع واکنش‌های شکست هیدروژنی در فرآیندهای ایزومریزاسیون را ارزیابی نمود. نتایج به‌دست آمده از مدل سینتیکی نشان داد که تطابق خوبی بین مدل و داده‌های تجربی وجود دارد و این مدل توانایی پیش‌بینی دقیق ترکیب درصد مولی اجزاء ۶ کربنی با خطایی کمتر از ۱٪ و اجزاء ۵ کربنی با خطای مطلق کمتر از ۳٪ را در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی و طیف متنوعی از خوراک‌های صنعتی دارا می‌باشد.

نتایج حاصل از مدل سینتیکی نشان می‌دهد که با ثابت بودن نسبت هیدروژن به خوراک و دبی خوراک، افزایش دما باعث افزایش عدد اکتان محصول شده و این افزایش به حد بیشینه خود می‌رسد. از این نقطه به بعد به علت تسریع واکنش‌های شکست هیدروژنی، کاهش عدد اکتان را خواهیم داشت و دوباره از یک دمایی به بالاتر به دلیل تسریع واکنش‌های ایزومریزاسیون مولکول‌های ۵ کربنی، افزایش عدد اکتان حاصل می‌شود. دمای بهینه عملکرد راکتور برای رسیدن به بیشترین عدد اکتان محصول نهایی قبل از تشدید واکنش‌های شکست هیدروژنی تابعی از کیفیت خوراک، نسبت هیدروژن به خوراک، سرعت فضایی و فعالیت کاتالیزور می‌باشد به طوری که با افزایش نسبت هیدروژن به خوراک به میزان ۲۸٪ و یا افزایش سرعت فضایی مایع به میزان ۱۴٪، دمای بهینه عملکرد راکتور ایزومریزاسیون برای رسیدن به بیشترین عدد اکتان محصول باید ۵°C افزایش یابد تا بتواند کاهش زمان ماند خوراک در راکتور را جبران نماید. در انتها با توجه به اینکه در توسعه مدل

## مراجع

- [1]. Estrada-Villagrana A. D. and Paz-Zavala C., "Application of chemical equilibrium for hydrocarbon isomerization analysis", Fuel, 86, pp. 1325-1330, 2007.
- [2]. Leprine P., Conversion Processes, 1<sup>st</sup> ed., Editions Technip, 2001.

- [3]. Ross J. R. H., "Heterogeneous Catalysis", 1st ed., Elsevier, 2012. [4]. Tailleir R. G. and Platin J. B., "Role of Pt on PtGaZr/SiO<sub>2</sub> catalyst in light naphtha isomerization", J. Catal., 255(1),79-93, 2008.
- [5]. Sadighi S., Ahmad A., and Shirvani M., "Dynamic simulation of a pilot scale vacuum gas oil hydrocracking unit by the space Time CE/SE method", Chem. Eng. Technol, 35(5), pp. 919-928, 2012.
- [6]. Watanabe K., Chiyoda N., and Kawakani T., "Development of new isomerization process for petrochemical for petrochemical by-products, 18<sup>th</sup> Saudi Arabia-Japan Joint Symposium Dharan, Saudi Arabia, Nov. 16-17,2008.
- [7]. Issadi R., Garin F., and Chitour C. E., "Palladium-sulfated zirconium pillared montmorillonit;catalytic evaluation in light naphtha hydroisomerization reaction", Catalysis Today 113, pp. 174-177,2006.
- [8]. Tailleir R. G. and Alborno C., "Simulation of light naphtha dimerization using a PtZrGa/Si mesoporous catalyst in swing mode of operation", Catalysis Today 150, pp. 308-318, 2010
- [9]. Wantabe K., Kawakami T., Baba K., Oshio N., and Kimira T., "Simultaneous isomerization and desulfurization of sulfur-Containing light Naphtha over metal/SO<sub>42</sub>-/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", Applied Catalysis A: General, 276, pp. 145-153, 2004.
- [10]. Sadeghzadeh Ahari J., Ahmadpanah S. J., Khaleghinasab A., and Kakavand M., "Investigation of the feed effects of Methyl cyclopentane in feed of Isomerization unit", Petroleum & coal 47(3), pp. 26-31, 2005
- [11]. Medina E.A., Paredes J. I. P., "Artificial neural network modeling techniques applied to the hydrodesulfurization process", Math. Comp. Model., 49, pp. 207-214, 2009.
- [12]. Surla K., Vleeming H., Guillaume D., and Galtier P., "A single events kinetic model: n-butane isomerization", Chem. Eng. Sci., 59, pp. 4773 -4779, 2004.
- [13]. Bernas A. and Murzin D. Y., "Linoleic acid isomerization on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: 2. elementary step mechanism and data fitting", Chem. Eng. J., 115, pp. 23 -43, 2005.
- [14]. Sandelin F., Salmi T., Murzin D. Yu., "Dynamic modeling of catalyst deactivation in fixed bed reactors: skeletal isomerization of 1-pentene on ferrierite, Ind. Eng. Chem. Res., 45, pp. 558-566, 2006.
- [15]. Douwes H. S. A., "The kinetics of the aluminium bromide catalyzed isomerization of 1-propyl bromide", J. Mol. Catal. A: Chemical, 272, pp. 220-226, 2007.
- [16]. Khurshid M. and Al-Khattaf S., "n-Heptane isomerization over Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: a kinetic study", Applied Catalysis A: General, 368, pp. 56-64, 2009.
- [17]. Chekantsev N. V., Gyngazova M. S., and Ivanchina E. D., "Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process", Chem. Eng. J., 2013.
- [18] Ancheyta J., "Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining, 1<sup>st</sup> Ed., John Wiley & Sons, 2011.
- [19]. Jones D. S. G. and Pujado P. R., "Handbook of petroleum processing, 1<sup>st</sup> ed., Springer, 2006.
- [20]. Parkash S., "Refining processes handbook, 1st ed., Elsevier, 2003.
- [21]. Fahim M. A., Alsahhaf T. A., and Elkilani A., "Fundamental of petroleum refining", 1st ed., Elsevier, 2010.
- [22] Riazi M. R., "Characterization and properties of petroleum fractions, 1<sup>st</sup> ed., ASTM International publishing, 2005.