

شبیه سازی واحد تبدیل کاتالیستی نفتای سنگین توسط نرم افزار Aspen Plus

سپهر صدیقی^{۱*}، سید رضا سیف محدثی^۲، فرید ریخته گر^۳

^۱دکتر، مدیر پروژه، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست و نانو فناوری، واحد مهندسی واکنش های کاتالیستی
^۲فوق لیسانس، مدیر طرح، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست و نانو فناوری، واحد مهندسی واکنش های کاتالیستی
^۳فوق لیسانس، شرکت بهینه سازی مصرف سوخت، مدیریت بهینه سازی انرژی در بخش صنعت

پذیرش: ۹۲/۶/۱۷

دریافت: ۹۲/۲/۱۴

چکیده

شبیه سازی واحدهای پالایشگاهی با توجه به پیچیدگی فرآیند و عدم وجود سینتیک مناسب همواره با مشکلات فراوانی همراه می باشد. در سال های اخیر نرم افزارهایی چون اسپن پلاس جهت شبیه سازی و بررسی فرآیندهای پالایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته که در این خصوص تا حدودی موجب تسهیل و دستاورد مناسب شده است. در این مقاله شبیه سازی واحد تبدیل کاتالیستی نفتا با استفاده از نرم افزار اسپن پلاس نسخه ۲۰۱۲ انجام شده است. نتایج شبیه ساز پس از تنظیم ضرایب سینتیکی واکنش ها با اطلاعات جمع آوری شده از واحد، مورد مقایسه قرار گرفته اند. این نتایج نشان می دهند درصد خطای مطلق میانگین برای دماهای خروجی از سه رآکتور به ترتیب ۶/۳۵، ۰/۷۹ و ۰/۷۴ درصد و برای ترکیب نسبی پارافین و آروماتیک در جریان خروجی به ترتیب ۲/۱۷ و ۲/۴۶ درصد بوده که نشانه صحت ضرایب سینتیکی تصحیح شده و شبیه ساز می باشد.

کلمات کلیدی: شبیه سازی، مدل سازی، تبدیل کاتالیستی نفتا، اسپن پلاس

مقدمه

هر سال اتومبیل های جدیدی وارد بازار مصرف می شوند که نیاز به سوخت هایی با عدد اکتان بالا را توجیه می نماید [۱]. بنزینی که از تقطیر مستقیم نفت خام بدست آمده عدد اکتان پائینی دارد که لازم است در واحدهای مختلف پالایش، بنزین نامرغوب به بنزین مرغوب با عدد اکتان بالا تبدیل شود که این عمل در واحد تبدیل کاتالیستی نفتا^۱ انجام می گیرد [۲]. امروزه این فرآیند علاوه بر تولید بنزین با عدد اکتان بالا، جهت تولید آروماتیک های گران بها نظیر بنزن، تولوئن و زایلن نیز به کار می رود. فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتا یکی از واحدهای اساسی هر پالایشگاه است که اهداف آن را می توان به صورت زیر دسته بندی نمود:

۱- تولید بنزین با عدد اکتان بالا

* Sadighis@ripi.ir

^۱ Catalytic Naphtha Reforming Unit

۲- تهیه آروماتیک‌ها برای صنایع پتروشیمی

۳- تولید هیدروژن برای مصارف صنعتی از قبیل: هیدروکراکینگ و گوگردگیری خوراک این واحد، بنزین سنگین و نفتا می‌باشد. که از هیدروکربن‌های مختلف پارافینی، نفتنی و آروماتیکی شامل ۵ الی ۱۰ کربن (C_5-C_{10}) تشکیل شده، اما اکثریت آنها شامل هیدروکربن‌های ۶ تا ۹ کربنی است. محصول اصلی این واحد، بنزینی با عدد اکتان بالا و هیدروژن، پروپان و بوتان به عنوان فرآورده‌های فرعی می‌باشد. هیدروژن تولیدی نیز در خود واحد یا در واحدهای دیگر پالایشگاهی مصرف می‌گردد [۱-۳].

برای فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتای بستر ثابت، تاکنون با نرم افزارهایی از قبیل هایسیس^۱ و پتروسیم^۲ شبیه سازی‌هایی انجام شده است [۴-۹]. هدف از این مقاله، شبیه‌سازی بخش واکنش واحد تبدیل کاتالیستی نفتا به کمک نرم افزار اسپن پلاس^۳ است که شامل ۳ راکتور پلاگ و یک جداساز یک مرحله‌ای^۴ می‌باشد. خوراک ورودی که در عمل ترکیبی از هیدروکربن‌های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی به صورت شبه جز^۵ است، به صورت مدل لامپی^۶ (ترکیبی از اجزا مشخص) فرض شده است [۱۱-۱۳]. نتایج شبیه‌سازی با نتایجی که توسط پادمواتی^۷ [۱۴] ارائه شده، مقایسه شده‌اند. سپس ثوابت و فرضیات ارائه شده، به منظور شبیه‌سازی واحد تبدیل کاتالیستی نفتای پالایشگاه تهران به کار رفته و نتایج با اطلاعات عملیاتی مقایسه شده‌اند.

شبیه سازی بخش واکنش واحد تبدیل کاتالیستی نفتا

۱- خوراک ورودی

خوراک ورودی به این واحد، نفتای سنگین می‌باشد که مخلوطی از برش‌های پارافینی، نفتنی و آروماتیکی شامل ترکیبات ۵ تا ۱۰ کربنی است. برای شبیه‌سازی این واحد، خوراک به صورت مخلوطی از نرمال پارافین‌ها (NP)، ایزوپارافین‌ها (IP)، آلکیل سیکلو پنتان‌ها (ACP)، آلکیل سیکلو-هگزان‌ها (ACH) و آروماتیک‌های (A_n) ۶ تا ۹ کربنی (C_6-C_9) در نظر گرفته می‌شود. از هر کدام از گروه‌های مذکور یک ماده به عنوان هیدروکربن شرکت کننده در واکنش انتخاب می‌شود (جدول ۱).

¹ Hysys

² Petro-sim

³ Aspen plus

⁴ Flash drum

⁵ Pseudo Component

⁶ Lump model

⁷ Padmavathi

جدول ۱. هیدروکربن های فرض شده در خوراک ورودی

شاخص ترکیب در اسپن پلاس	گروه	نام ترکیب	وزن مولکولی فرمول مولکولی	
N-HEX-01	NP ₆	N-HEXANE	C ₆ H ₁₄	86.18
3-MET-01	IP ₆	3-METHYL-PENTANE	C ₆ H ₁₄	86.18
CYCLO-01	ACH ₆	CYCLOHEXANE	C ₆ H ₁₂	84.16
METHY-01	ACP ₆	METHYLCYCLOPENTANE	C ₆ H ₁₂	84.16
BENZE-01	A ₇	BENZENE	C ₆ H ₆	78.11
N-HEP-01	NP ₇	N-HEPTANE	C ₇ H ₁₆	100.20
3-MET-02	IP ₇	2-METHYLHEXANE	C ₇ H ₁₆	100.20
METHY-02	ACH ₇	METHYLCYCLOHEXANE	C ₇ H ₁₄	98.19
1,1-D-01	ACP ₇	1,1-DIMETHYLCYCLOPENTANE	C ₇ H ₁₄	98.19
TOLUE-01	A ₇	TOLUENE	C ₇ H ₈	92.14
N-OCT-01	NP ₈	N-OCTANE	C ₈ H ₁₈	114.23
2,2,4-01	IP ₈	2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	C ₈ H ₁₈	114.23
ETHYL-01	ACH ₈	ETHYLCYCLOHEXANE	C ₈ H ₁₆	112.22
1-MET-01	ACP ₈	1-METHYL-1-ETHYLCYCLOPENTANE	C ₈ H ₁₆	112.22
ETHYL-02	A ₈	ETHYLBENZENE	C ₈ H ₁₀	106.17
N-NON-01	NP ₉	N-NONANE	C ₉ H ₂₀	128.26
3,3-D-01	IP ₉	3,3-DIETHYLPENTANE	C ₉ H ₂₀	128.26
N-PRO-01	ACH ₉	N-PROPYLCYCLOHEXANE	C ₉ H ₁₈	126.24
N-BUT-01	ACP ₉	N-BUTYLCYCLOPENTANE	C ₉ H ₁₈	126.24
1,2,4-01	A ₉	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	C ₉ H ₁₂	120.19

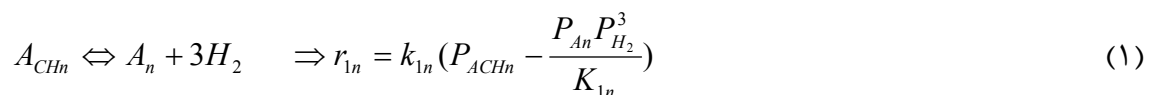
در نتیجه خوراک نفتای ورودی شامل ۲۰ هیدروکربن یا به عبارتی ۲۰ لامپ می باشد. با توجه به اینکه خوراک ورودی با هیدروژن ترکیب شده و جریان برگشتی حاوی نرمال پارافین های ۱ تا ۵ کربنی است، لذا جمعا ۲۶ جز در واکنش شرکت نموده یا محصول واکنش می باشند.

۲- واکنش ها

برای واکنش های تبدیل کاتالیستی، مشابه تحقیقات انجام شده توسط دیگر محققین، ۲۰ هیدروکربن به عنوان اجزا شرکت کننده در واکنش، در نظر گرفته شده است [۱۱-۱۵].

۲-۱- واکنش هیدروژن زدایی

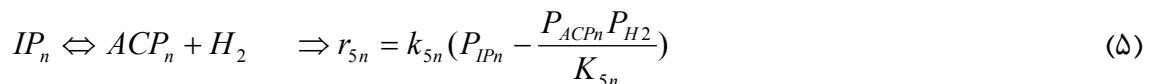
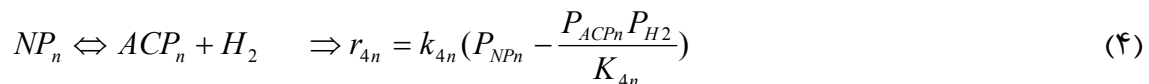
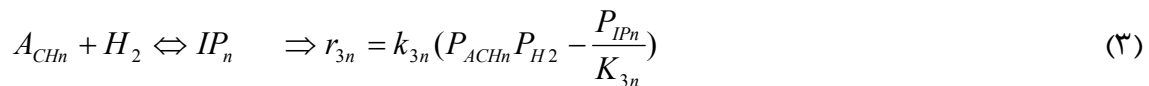
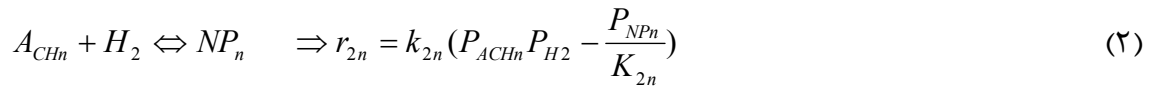
این واکنش گرماگیر و بسیار سریع بوده و سیکلو آلکانها را به آروماتیکها تبدیل می نماید، در نتیجه تاثیر قابل ملاحظه ای بر عدد اکتان محصول خواهد داشت [۱۴-۱۱].





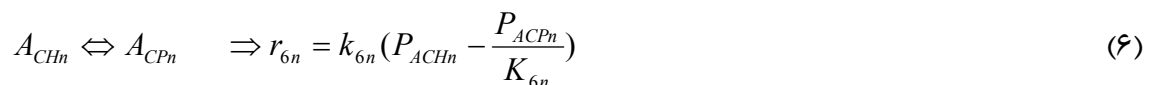
۲-۲- واکنش های حلقوی شدن

این واکنش ها اصلی ترین واکنش های تبدیل کاتالیستی نفتا و نیز کندترین آنهاست. حلقوی شدن توام با هیدروژن زدایی پارافین ها و تبدیل آنها به آروماتیک هاست [۱۴-۱۱].



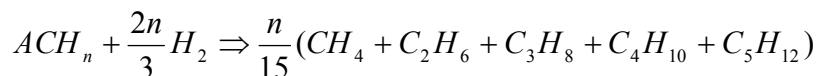
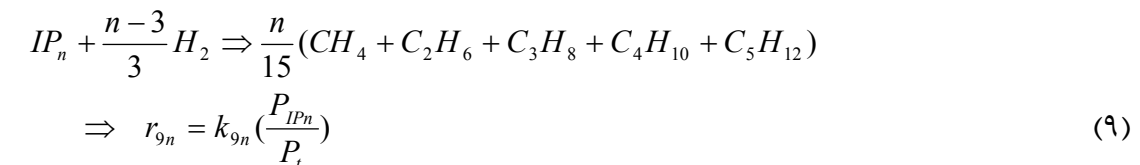
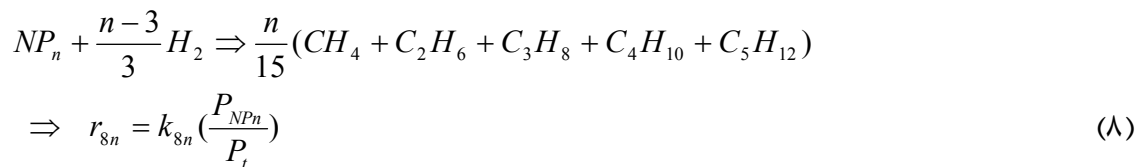
۲-۳- واکنش های ایزومری شدن

ایزومری شدن آلکیل سیکلو پنتان ها به آلکیل سیکلو هگزان ها با تبدیل آلکیل سیکلو هگزان ها به آروماتیک ها کامل می شود. ایزومری شدن نرمال پارافین ها به ایزوپارافین ها بسیار مطلوب است. چون خوراک نفتای ورودی حاوی مقدار قابل توجهی از نرمال پارافین ها بوده و با تبدیل نرمال پارافین ها به ایزو پارافین ها، عدد اکتان محصول افزایش می یابد [۱۴-۱۱].

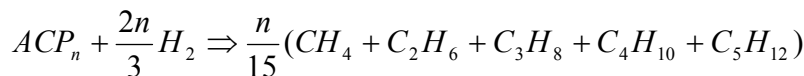


۲-۴- شکسته شدن توسط هیدروژن (هیدروکراکینگ)

واکنش هیدروکراکینگ گرمازا بوده و یک طرفه می باشد. هیدروکراکینگ نفتن ها کمتر از پارافین ها است. در گروه نفتن ها، سیکلوپنتان ها سریعتر از سیکلو هگزان ها شکسته می شوند [۱۴-۱۱].



$$\Rightarrow r_{10n} = k_{10n} \left(\frac{P_{ACHn}}{P_t} \right) \quad (10)$$

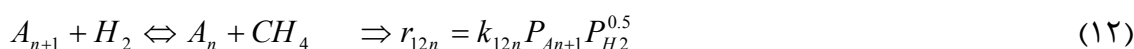


$$\Rightarrow r_{11n} = k_{11n} \left(\frac{P_{ACPn}}{P_t} \right) \quad (11)$$

(برای تمامی واکنش های ۱ تا ۱۱، n از ۶ تا ۹ می باشد)

۲-۵- هیدرو دی آلکیلاسیون

این واکنش یکطرفه و بسیار آهسته صورت می گیرد و آروماتیک های با کربن بیشتر به آروماتیک های با کربن کمتر تبدیل می شوند [۱۱-۱۴].



(برای واکنش ۱۲، n از ۶ تا ۸ می باشد)

سرعت نسبی و وضعیت گرمایی واکنش های فوق در جدول (۲) خلاصه ارائه شده اند.

جدول ۲. سرعت نسبی و وضعیت گرمایی واکنش های تبدیل کاتالیستی نفتا

نوع واکنش	سرعت نسبی واکنش	وضعیت گرمایی واکنش
هیدروژن زدایی	سریع	حرارت گیر
حلقوی شدن	آهسته	حرارت گیر
ایزومری شدن	سریع	حرارت زا
هیدروکراکینگ	آهسته ترین	حرارت زا
دی هیدروآلکیلاسیون	آهسته	حرارت زا

در واکنش های ۱ تا ۱۲، k_{12n} تا k_{1n} ثابت سرعت واکنش رفت و K_{7n} تا K_{1n} ثابت تعادل فشاری واکنش دو طرفه (K_p) است. برای تمامی واکنش ها نیز مطابق تحقیقات گزارش شده در منابع علمی [۱۱-۱۴]، از مدل سینتیکی توانی یا آرنیوسی مطابق معادله (۱۳) استفاده شده و انرژی اکتیواسیون و ضریب آرنیوس واکنش ها از جدول (۳) بدست می آید.

$$r_n = AT^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (13)$$

مقدار K_p از طریق ثابت تعادل ترمودینامیکی (K) مطابق معادله (۱۴) محاسبه می شود:

$$K_p = K \cdot (P^0)^{D_n} \quad (14)$$

D_n در رابطه فوق، تفاضل مول های محصول (سمت راست واکنش) از مول های واکنش دهنده (سمت چپ واکنش) و P^0 فشار استاندارد می باشند.

مقدار K نیز از رابطه (۱۵) قابل محاسبه است:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (15)$$



در معادله (۱۵)، ΔG تغییرات انرژی گیبس در شرایط واکنش، T دمای مطلق و R ثابت گازهاست. با محاسبه K_p مقدار ثابت سرعت واکنش برگشت نیز مطابق رابطه (۱۶) محاسبه می‌گردد:

$$k_{backward} = \frac{k_{forward}}{K_p} \quad (16)$$

برای تعریف واکنش‌ها در محیط اسپن نیاز به فرم توانی ثابت سرعت واکنش برگشت است که با استفاده از توضیحات ارائه شده و استخراج انرژی‌های گیبس واکنش دهنده‌ها و محصولات از بانک اطلاعاتی اسپن، فرم توانی استفاده شده است.

جدول ۳. انرژی اکتیواسیون و ضریب آرنیوس واکنش‌های ۱ تا ۱۲ (مسیر رفت) [۱۴]

		$(E/R) \cdot 10^{-3}$ K	$\ln(A)$ kmol/h.kgcat.kPa
$ACH_n \leftrightarrow A_n + 3H_2$	C6	19.5	18.88
	C7	19.5	19.36
	C8	19.5	19.53
	C9	19.5	20.38
$ACH_n + H_2 \leftrightarrow IP_n^{**}$	C6	33.11	24.37
	C7	33.11	24.43
	C8	33.11	27.61
	C9	33.11	29.76
$ACH_n + H_2 \leftrightarrow IP_n^{**}$	C6	33.11	26.36
	C7	33.11	26.76
	C8	33.11	28.96
	C9	33.11	29.76
$NP_n \leftrightarrow ACP_n + H_2$	C6	33.11	29.07
	C7	33.11	29.13
	C8	33.11	31.38
	C9	33.11	32.96
$IP_n \leftrightarrow ACP_n + H_2$	C6	33.11	29.07
	C7	33.11	29.13
	C8	33.11	31.38
	C9	33.11	32.96
$ACH_n \leftrightarrow ACP_n$	C6	26	26.08
	C7	26	26.08
	C8	26	26.08
	C9	26	26.08
$NP_n \leftrightarrow IP_n$	C6	26	26.08
	C7	26	26.08
	C8	26	26.08
	C9	26	26.08
$NP_n + (n-3)/3 H_2 \xrightarrow{n/15 (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})^*}$	C6	34.61	40.3
	C7	34.61	40.5
	C8	34.61	40.6
	C9	34.61	42.5
$IP_n + (n-3)/3 H_2 \xrightarrow{n/15 (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})^*}$	C6	34.61	40.5
	C7	34.61	40.6
	C8	34.61	40.7
	C9	34.61	42.5
$ACH_n, ACP_n + 2n/3 H_2 \xrightarrow{n/15 (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})^*}$	C6	34.61	42
	C7	34.61	42.5
	C8	34.61	43.5
	C9	34.61	44
$A_{n+1} + H_2 \xrightarrow{-A_n} CH_4^+$	C6 -C7	17.92	5.57

Units of A: ** kmol/h.kg cat.kPa²
* kmol/h.kg cat
+ kmol/h.kg cat.kPa^{1.5}

۳- شرح فرآیند

دیاگرامی از بخش واکنش واحد تبدیل کاتالیستی نفتا، در شکل (۱) نشان داده شده است. کاتالیزیت در بین سه راکتور آدیباتیک (R-1، R-2 و R-3) با درصد معین، توزیع می‌شود. خوراک قبل از ورود به هر راکتور، توسط پیش گرم‌کن‌های بین مرحله‌ای^۱ (پیش گرم کن‌های H-1، H-2 و H-3) گرم می‌گردد.

خوراک نفتای ورودی با جریان برگشتی از جداکننده مخلوط شده، سپس قبل از ورود به اولین راکتور، تا دمای مورد نظر، پیش گرم می‌گردد. دما در اولین راکتور به علت انجام واکنش هیدروژن زدایی (تبدیل نفتن به آروماتیک) به سرعت افت خواهد نمود. جریان خروجی از راکتور اول مجدداً پیش گرم شده (H-2) و وارد راکتور دوم (R-2) می‌گردد. در این راکتور بیشتر واکنش‌های ایزومری شدن، صورت می‌گیرد. خروجی از راکتور دوم مجدداً حرارت داده شده (H-3) و وارد راکتور سوم (R-3) می‌شود. در این راکتور بیشتر واکنش‌های کراکینگ رخ می‌دهد. بعلاوه گرما را با بودن این واکنش‌ها، افت دما در راکتور سوم کمتر از دو راکتور قبلی خواهد بود.

جریان خروجی از راکتور سوم تا دمای فلاش (حدود ۳۰ تا ۴۰ درجه سانتیگراد) سرد شده (E-2) و وارد جداکننده تعادلی می‌شود. بخش عمده (بین ۶۰ تا ۹۰ درصد مولی) گازهای خروجی از جداکننده، هیدروژن و مابقی آن گازهای سبک متان، اتان، پروپان و مقدار کمی بوتان و پنتان می‌باشد. این جریان، جریان برگشتی واحد بوده و به ورودی اولین راکتور باز می‌گردد تا با خوراک نفتای ورودی (نسبت مولی هیدروژن به خوراک نفتا حدود ۴/۵ تا ۱۰، با توجه به شرایط عملیاتی و نوع خوراک متغیر است) ترکیب شود. مایع خروجی از محفظه فلاش، بنزین واحد تبدیل کاتالیستی نفتا، که محصول اصلی فرآیند تبدیل کاتالیستی است. این جریان جهت پایداری و جدا نمودن هیدروکربن‌های C₁ تا C₄ و هیدروژن باقیمانده به برج تثبیت فرستاده می‌شود.

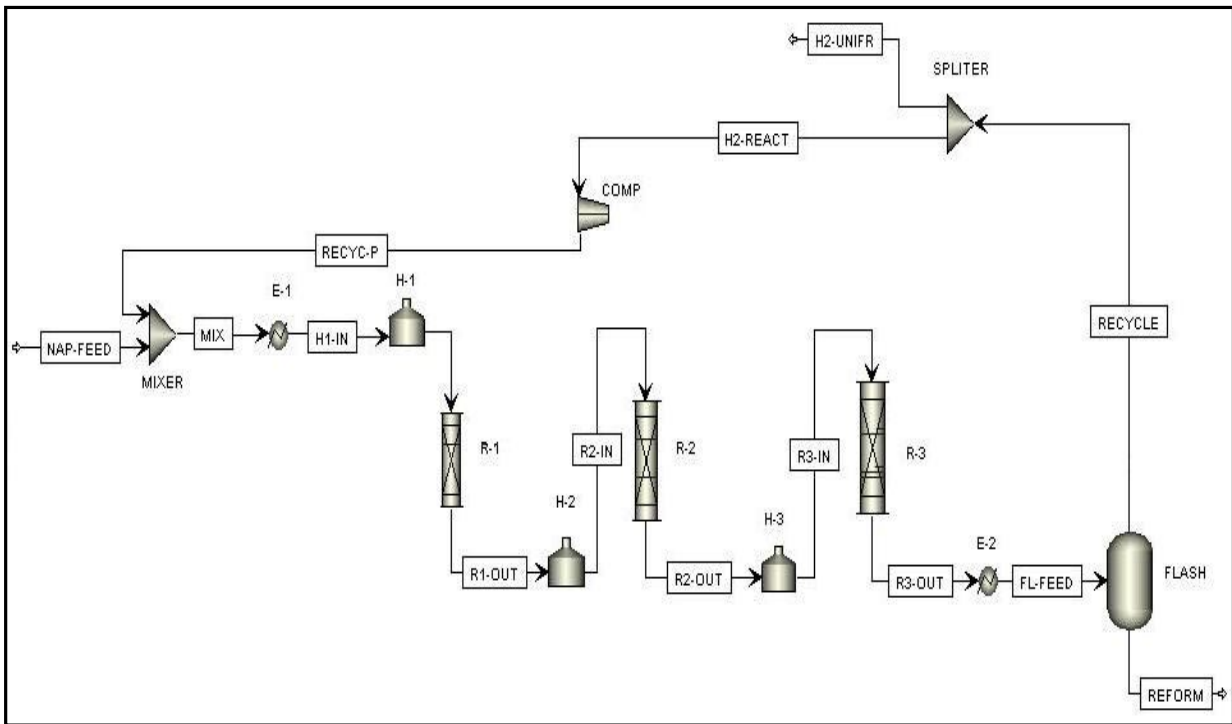
برای مورد های مطالعاتی ۱ و ۲، اولین راکتور (R-1) همیشه کوچکترین راکتور بوده و بین ۸ تا ۲۰ درصد کل کاتالیست در آن بارگذاری می‌گردد. در فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتای پالایشگاه تهران توزیع وزنی کاتالیست از راکتور اول به راکتور سوم، به ترتیب ۲۰، ۳۰ و ۵۰ درصد می‌باشد.

۴- اطلاعات ورودی

۴-۱- اجزا خوراک

اجزا خوراک برای دو مورد مطالعاتی ۱ و ۲ در جدول (۴) ارائه شده‌اند. طیف خوراک ورودی نمونه‌های مطالعاتی ۱ و ۲ و پالایشگاه تهران نیز در جدول (۵) ارائه شده است. منظور از مورد های مطالعاتی ۱ و ۲ در این گزارش، نمونه‌هایی هستند که پادماواتی در مرجع [۱۴] در بررسی مدل خود از آنها استفاده نموده است. شرایط عملیاتی هر یک از این مورد های مطالعاتی و شرایط عملیاتی پالایشگاه تهران، در جدول (۶) ارائه شده است.

¹Interstage heaters



شکل ۱. بخش واکنش واحد تبدیل کاتالیستی نفتا

جدول ۴. ترکیب درصد اجزا خوراک در مورد های مطالعاتی [۱۴]

اجزا خوراک	گروه کربنی	مورد مطالعاتی ۱ (درصد جرمی)	مورد مطالعاتی ۲ (درصد جرمی)
پارافین ها (P)	C ₆	۳۷	۱۱/۵۱
	C ₇	۸	۲۷/۴۷
	C ₈	-	۲۵/۸۷
	C ₉	-	۱/۹۱
نفتنی ها (N)	C ₆	۲۸	۵/۵۸
	C ₇	۴	۱۴
	C ₈	-	۶/۶۰
	C ₉	-	۰/۴۷
آروماتیک ها (P)	C ₆	۲۲/۹	۰
	C ₇	۰/۱	۰/۴۹
	C ₈	-	۴/۰۸
	C ₉	-	۲/۰۲

نسبت بین، نرمال پارافین به ایزو پارافین، ۱ به ۲ و نسبت سیکلو هگزانها به سیکلو پنتانها، ۱ به ۱، فرض شده است. این نسبتها بر مبنای خوراک ورودی به پالایشگاه تهران می‌باشد. در نتیجه برای بدست آوردن مدل لامپی که در آن کلیه اجزا مشخص هستند، بجای اجزای جدول (۴) از جدول (۵) استفاده می‌گردد.

جدول ۵. جز جرمی هیدروکربنهای فرض شده در خوراک نفتای سنگین

ورودی به واحد تبدیل کاتالیستی نفتا

نام ترکیب	جز جرمی در خوراک (مورد مطالعاتی ۱)	جز جرمی در خوراک (مورد مطالعاتی ۲)	جز جرمی در خوراک (پالایشگاه تهران)
N-HEXANE	0.1233	0.0384	0.0362
3-METHYL-PENTANE	0.2467	0.0767	0.0172
CYCLOHEXANE	0.1400	0.0279	0.0222
METHYLCYCLOPENTANE	0.1400	0.0279	0.0192
BENZENE	0.2290	0.0000	0.0092
N-HEPTANE	0.0267	0.0916	0.082
2-METHYLHEXANE	0.0533	0.1831	0.076
METHYLCYCLOHEXANE	0.0200	0.0700	0.065
1,1-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0.0200	0.0700	0.055
TOLUENE	0.0010	0.0049	0.043
N-OCTANE	0.0000	0.0862	0.1758
2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	0.0000	0.1725	0.1195
ETHYLCYCLOHEXANE	0.0000	0.0330	Not Specified
1-METHYL-1-ETHYLCYCLOPENTANE	0.0000	0.0330	Not Specified
ETHYLBENZENE	0.0000	0.0408	0.1135
N-NONANE	0.0000	0.0064	0.097
3,3-DIETHYLPENTANE	0.0000	0.0127	0.032
N-PROPYLCYCLOHEXANE	0.0000	0.0024	Not Specified
N-BUTYLCYCLOPENTANE	0.0000	0.0024	Not Specified
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	0.0000	0.0202	0.013
HYDROGEN	0.0000	0.0000	0
METHANE	0.0000	0.0000	0
ETHANE	0.0000	0.0000	0
PROPANE	0.0000	0.0000	0
N-BUTANE	0.0000	0.0000	0
N-PENTANE	0.0000	0.0000	0
Total	1.00	1.00	0.9758¹

۴-۲- مشخصات خوراک و جریانهای ورودی به راکتورها

مشخصات فرآیندی (دما، فشار، دبی) خوراک ورودی به راکتورها و نسبت مولی هیدروژن بازگشتی به مول خوراک ورودی برای هر مورد مطالعاتی و پالایشگاه تهران، در جدول (۶) ارائه شده است.

¹ برای خوراک ورودی پالایشگاه تهران، بعضی از اجزا دقیقاً در آنالیز مشخص نشده اند. آنالیز ورودی به نرم افزار ASPEN، توسط نرم افزار Normalize می‌گردد.

۴-۳- مشخصات راکتورهای تبدیل کاتالیستی نفتا

راکتورهای تبدیل کاتالیستی نفتا از نوع پلاگ^۱ و آدیاباتیک در نظر گرفته می‌شود [۱-۲]. کل کاتالیست موجود در راکتورها، درصد توزیع کاتالیست در هر راکتور، دانسیته کاتالیست بارگذاری شده در راکتورها و ابعاد راکتورها در جدول (۷) ارائه شده‌اند.

جدول ۶. مشخصات فرآیندی موردهای مطالعاتی

مشخصات فرآیندی	مورد ۱	مورد ۲	پالایشگاه تهران
دبی جرمی خوراک ورودی (kg/hr)	۲۸۷۵۰	۱۰۱۷۰	۷۵۵۳۶
نسبت مول هیدروژن برگشتی به مول خوراک	۴/۸	۵/۵	۴/۶۶
دمای ورودی به راکتور اول (°C)	۵۱۱/۴	۴۸۵	۴۹۷/۸
دمای ورودی به راکتور دوم (°C)	۵۱۱/۲	۴۸۵	۴۹۷/۸
دمای ورودی به راکتور سوم (°C)	۵۱۱/۷	۴۸۵	۴۹۸/۹
فشار خوراک ورودی به اولین راکتور (kPa)	۲۸۸۹	۲۷۳۶	~۳۱۰۰
افت فشار در هر راکتور (kPa)	~۱۰۱/۳۲۵	~۱۰۱/۳۲۵	~۱۰۰
فشار فلاش (kPa)	~۲۲۳۰	~۲۲۳۰	~۲۲۳۰

جدول ۷- مشخصات راکتورها برای موردهای مطالعاتی و پالایشگاه تهران

مشخصات راکتورها	مورد مطالعاتی ۱	مورد مطالعاتی ۲	پالایشگاه تهران
وزن کل کاتالیست (kg)	۱۸۴۱۵	۶۰۹۰	۴۵۳۱۸
دانسیته ظاهری کاتالیست در راکتورها (kg/m ³)	~۷۳۰/۸	~۷۳۰/۸	~۷۳۰/۸
توزیع جرمی کاتالیست در راکتور اول (درصد)	۲۰	۱۹/۲	۲۰
توزیع جرمی کاتالیست در راکتور دوم (درصد)	۴۰	۴۰/۴	۳۰
توزیع جرمی کاتالیست در راکتور سوم (درصد)	۴۰	۴۰/۴	۵۰
قطر راکتور اول (m)	۱/۳۲۴	۰/۹۰۳	۱/۷۵۵
قطر راکتور دوم (m)	۱/۶۹۱	۱/۱۷۳	۲/۱۰۱
قطر راکتور سوم (m)	۱/۶۸۶	۱/۱۷۰	۲/۴۲۲
طول راکتور اول (m)	۳/۶۶۴	۲/۴۹۹	۴/۸۵۹
طول راکتور دوم (m)	۴/۴۸۹	۳/۱۱۵	۵/۵۷۷
طول راکتور سوم (m)	۴/۶۱۲	۳/۲	۶/۶۲۵

نتایج

۱- مقایسه نتایج بدست آمده از شبیه ساز اسپن با نتایج پادماواتی

مقایسه تغییرات دمایی مدل پادماواتی [۱۴] با شبیه ساز اسپن در جداول (۸) و (۹) ارائه شده‌اند. منظور از T_{in} در این جدول، دمای ورودی به هر راکتور، بعد از خروج جریان از گرم کن های مربوطه (H-1، H-2 و H-3) می باشد.

¹Plug Reactor

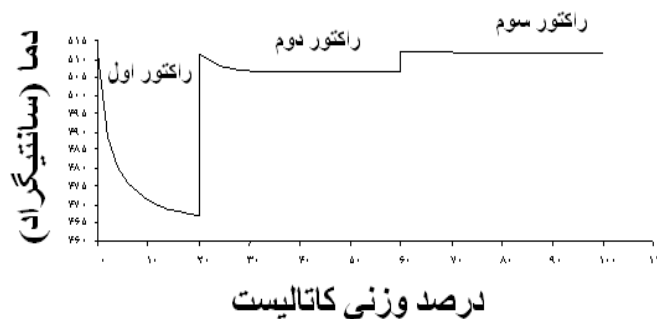
پروفایل دماهای خروجی از راکتورهای ۱ تا ۳ برای موردهای مطالعاتی ۱ و ۲ در شکل‌های (۲) و (۳) ارائه شده‌اند. همان طوری که پیش بینی می‌شد، راکتور ۱ بیشترین تغییرات دمایی و راکتور ۳ کمترین تغییرات دمایی را داراست.

جدول ۸. مقایسه تغییرات دمایی راکتور ها در مورد مطالعاتی ۱

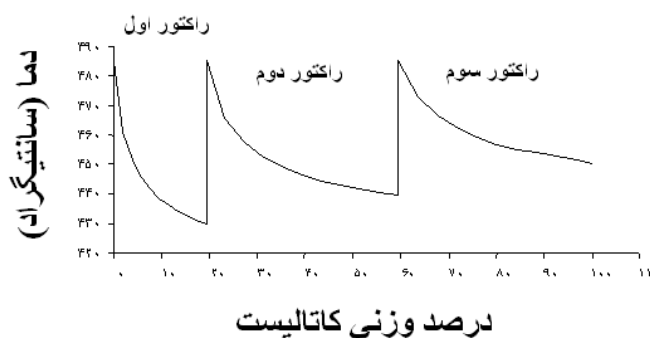
	دمای ورودی (درجه سانتیگراد)	اختلاف دما (اسپن)	اختلاف دما (پادماواتی)
راکتور اول	۵۱۱/۴	-۴۴/۴۵	-۴۲/۶
راکتور دوم	۵۱۱/۲	-۵/۰۳	-۲/۷
راکتور سوم	۵۱۱/۷	-۰/۰۸	۳/۶

جدول ۹. مقایسه تغییرات دمایی راکتور ها در مورد مطالعاتی ۲

	دمای ورودی (درجه سانتیگراد)	اختلاف دما (اسپن)	اختلاف دما (پادماواتی)
راکتور اول	۴۸۵	-۵۴/۸۸	-۵۸/۳
راکتور دوم	۴۸۵	-۴۵/۴۹	-۲۱/۲
راکتور سوم	۴۸۵	-۳۴/۴	-۴/۱



شکل ۲. پروفایل دما در برابر درصد وزنی کاتالیست در راکتورهای مورد مطالعاتی ۱



شکل ۳. پروفایل دما در برابر درصد وزنی کاتالیست در راکتورهای مورد مطالعاتی ۲



در جدول (۱۰)، مقایسه ای بین درصد آروماتیک های خروجی (C₆ تا C₉) از شبیه ساز اسپن با مدل پادماواتی صورت گرفته است. در مرجع [۱۴] برای مورد مطالعاتی ۲، نتایجی گزارش نشده است.

جدول ۱۰. مقایسه نتایج حاصل از شبیه ساز اسپن با مدل پادماواتی

نام ترکیب	مورد مطالعاتی ۱		مورد مطالعاتی ۲	
	درصد جرمی (اسپن پلاس)	درصد جرمی (پادماوات)	درصد جرمی (اسپن پلاس)	درصد جرمی (پادماوات)
بنزن	۳۷/۵۶	۴۱/۵۲	۲/۱۹	گزارش نشده
تولوئن	۵/۲۵	۳/۹۶	۱۲/۱۶	گزارش نشده
اتیل بنزن	۰	۰	۱۹/۶۱	گزارش نشده
۴و۲و۱ تری متیل بنزن	۰	۰	۳/۶۶	گزارش نشده

۲- مقایسه نتایج بدست آمده از شبیه ساز Aspen با نتایج عملیاتی پالایشگاه تهران

نتایج بدست آمده از قرارداد شرایط عملیاتی پالایشگاه تهران در شبیه ساز اسپن و مقایسه آن با شرایط پالایشگاه تهران بر اساس سینتیک پادماواتی، در جدول (۱۱) (مقایسه تغییرات دمایی) و جدول (۱۲) (PONA^۱ محصول خروجی واحد تبدیل کاتالیستی نفتا) آورده شده‌اند. ملاحظه می‌گردد که خطای قابل توجهی بین نتایج شبیه سازی و نتایج عملیاتی وجود دارد که عملاً کاربرد شبیه‌ساز را بصورت عملیاتی غیرممکن می‌سازد. علت اصلی این خطا در این است که سینتیک استفاده شده در مراجع برای کاتالیست و خوراکی خاص بدست آمده و می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از چنین اطلاعاتی بطور عملیاتی از دقت بالایی برخوردار نیست.

در جدول (۱۳)، سینتیک تنظیم شده‌ای برای پالایشگاه تهران ارائه شده است که با استفاده از ابزار بهینه‌سازی و تنظیم ضرایب شبیه ساز اسپن پلاس و با کمینه نمودن اختلاف بین نتایج شبیه‌ساز و نتایج عملیاتی بدست آمده‌اند. همانطور که در جداول (۱۱) و (۱۲) مشاهده می‌گردد، خطای مطلق میانگین^۲ شبیه سازی پس از تنظیم ضرایب قابل قبول بوده و نشان‌دهنده صحت ضرایب سینتیکی بدست آمده برای مدل است.

جدول ۱۱. مقایسه تغییرات دمایی راکتورها با پالایشگاه تهران

	T _{in} (°C)	T _{out} (°C) (عملیاتی)	T _{out} (°C) (پادماواتی)	T _{out} (°C) (تنظیم شده)	درصد خطای مطلق میانگین
راکتور اول	۴۹۷/۸	۴۷۷/۷۸	۴۳۶/۷	۴۴۷/۴	۶/۳۵
راکتور دوم	۴۹۷/۸	۴۷۷/۷۸	۴۴۸/۵	۴۷۴	۰/۷۹
راکتور سوم	۴۹۸/۹	۴۹۵/۸۹	۴۵۴/۷	۴۹۲/۲	۰/۷۴

^۱ Paraffin-Olefin-Naphthene-Aromatic (PONA)

^۲ Absolute average deviation (AAD)

جدول ۱۲. مقایسه PONA محصول خروجی

درصد خطای مطلق میانگین	تنظیم شده	پادماواتی	عملیاتی
۲/۱۷	۳۳/۸۲	۴۲/۵	۳۳/۱
-	۰/۰۱۷	۳/۸	۰
۲/۴۶	۶۴/۴۵	۵۳/۷	۶۲/۹

جدول ۱۳. انرژی اکتیواسیون و ضریب آرنیوس تنظیم شده واکنش‌های ۱ تا ۱۲ (مسیر رفت)

		(E/R)*10 ⁻³ K	ln(A) kmol/h.kgcat.kPa
ACH _n ↔ A _n + 3H ₂	C6	34.61	49.22
	C7	19.50	28.28
	C8	19.50	28.45
	C9	19.50	29.30
ACH _n + H ₂ ↔ IP _n **	C6	33.11	30.98
	C7	33.11	31.04
	C8	33.11	31.92
	C9	33.11	31.77
ACH _n + H ₂ ↔ IP _n **	C6	33.11	32.97
	C7	33.11	33.37
	C8	33.11	35.57
	C9	33.11	36.37
NP _n ↔ ACP _n + H ₂	C6	33.11	30.98
	C7	37.19	41.53
	C8	37.72	44.79
	C9	37.58	46.79
IP _n ↔ ACP _n + H ₂	C6	33.11	30.98
	C7	33.11	35.74
	C8	33.11	42.60
	C9	33.11	44.18
ACH _n ↔ ACP _n	C6	26	32.69
	C7	26	32.69
	C8	26	32.69
	C9	26	32.69
NP _n ↔ IP _n	C6	26	31.09
	C7	26	31.09
	C8	26	36.10
	C9	26	31.49
NP _n + (n-3)/3 H ₂ → n/15 (CH ₄ +C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ +C ₅ H ₁₂)*	C6	34.61	49.216
	C7	34.61	49.416
	C8	34.61	49.516
	C9	34.61	51.416
IP _n + (n-3)/3 H ₂ → n/15 (CH ₄ +C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ +C ₅ H ₁₂)*	C6	34.61	51.719
	C7	34.61	49.516
	C8	34.61	51.919
	C9	34.61	51.416
ACH _n , ACP _n + 2n/3 H ₂ → n/15 (CH ₄ +C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ +C ₅ H ₁₂)*	C6	34.61	48.613
	C7	34.61	49.113
	C8	34.61	50.113
	C9	34.61	50.613
A _{n+1} + H ₂ → A _n + CH ₄ ⁺	C6-C7	17.92	5.57

Units of A: ** kmol/h.kg cat.kPa²
* kmol/h.kg cat
+ kmol/h.kg cat.kPa^{1.5}

منابع خطا

- ۱- ابعاد راکتورهای موردهای مطالعاتی در مرجع [۱۴] گزارش نشده، در نتیجه راکتورها از لحاظ ابعادی مشابه با ابعاد پالایشگاه تهران در نظر گرفته شده است.
- ۲- دانسیته ظاهری کاتالیست، مشابه با پالایشگاه تهران در نظر گرفته شده است.
- ۳- آنالیز خوراک ورودی (نسبت نرمال پارافین‌ها به ایزو پارافین‌ها و سیکلوهگزان‌ها به سیکلو-پنتان‌ها) مشابه با خوراک نفتای ورودی به واحد ریفرمینگ پالایشگاه تهران در نظر گرفته شده است.
- ۴- فشار و دمای فلاش در مرجع [۱۴] گزارش نشده است، فشار و دمای فلاش از تشابه با شرایط پالایشگاه تهران بدست آمده‌اند.
- ۵- بعضی از اجزای خوراک در آنالیز خوراک ورودی پالایشگاه، دقیقاً مشخص نشده‌اند.

جمع بندی

در این فاز، با استفاده از سینتیک ارائه شده توسط پادماواتی، به کمک نرم افزار شبیه ساز اسپن پلاس، یک واحد تبدیل کاتالیستی نفتا بعنوان نمونه، شبیه سازی شده و سپس نتایج بدست آمده با نتایج ارائه شده توسط پادماواتی، مقایسه شدند که نتایج نسبتاً قابل قبول بوده و نمودار PONA بدست آمده با اصول واحد تبدیل کاتالیستی نفتا (کاهش نفتن‌ها و افزایش آروماتیک‌ها) مطابقت دارد. سپس به کمک این ماژول تهیه شده در شبیه ساز اسپن پلاس، واحد تبدیل کاتالیستی نفتای پالایشگاه تهران مورد شبیه سازی قرار گرفت که خطای شبیه سازی با اطلاعات عملیاتی نسبتاً قابل توجه است. علت اصلی این خطا، کاربردی نبودن سینتیک ارائه شده در مراجع برای واحدهای عملیاتی دیگر است که قبل از استفاده باید برای پالایشگاه هدف و بر اساس اطلاعات عملیاتی آن، تنظیم شوند. پس از انجام تنظیمات ثوابت سینتیکی و جایگذاری مجدد آن در شبیه ساز، نتایج بدست آمده، با نتایج عملیاتی پالایشگاه تهران، خطای قابل قبولی را ارائه می‌دهد که اثبات کننده ادعای فوق است.

منابع

1. Little D.M., "Catalytic Reforming", PennWell Book Publishing Company, 1985.
2. Antons G.J., Aitani A.M., "Catalytic Naphtha Reforming", Second Edition, Marcel Dekker Inc., 2004.
3. Nelson W.L., Petroleum Refinery Engineering, 4th Edition, McGraw Hill, New York, 1985
4. Mohaddecy S.R., Sadighi S., Bahmani M., "Optimization of catalyst distribution in the catalytic naphtha reformer of Tehran Refinery", Petroleum & Coal, 50(2), 2008, pp. 60-68.

۵. سید رضا سیف محدثی، سپهر صدیقی، مجید بهمنی، بابک گلزاری، "استفاده از نرم افزار پتروسیم به منظور افزایش عدد اکتان بنزین در فرآیند تبدیل کاتالیستی شرکت پالایش نفت شهید تندگویان با بهینه سازی توزیع کاتالیست"، فرآیند نو، شماره ۱۰، آبان ۱۳۸۶.

۶. ابوالفضل عسگری، هجیر کریمی، محمود رضا رحیمی، "مطالعه تاثیر شرایط عملیاتی روی عملکرد فرآیند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با بکار گیری شبیه ساز پتروسیم"، فرآیند نو، شماره ۳۷، بهار ۱۳۹۱.

7. Iranshahi D., Pourazadi E., Paymooni K., Rahimpour M.R., "Enhancement of aromatic production in naphtha reforming process by simultaneous operation of isothermal and adiabatic reactors", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3), 2011, pp. 2076-2085

8. Hou W., Su H., Hu Y., Chu J., "Modeling, Simulation and Optimization of a Whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(5), 2006, pp. 584-591

9. Weifeng H., Hongye S., Shengjing M. Jian C., "Multiobjective Optimization of the Industrial Naphtha Catalytic Reforming Process", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15(1), 2007, pp. 75-80.

10. Shakoor Z.M., "Catalytic Reforming of Heavy Naphtha, Analysis and Simulation", *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 4(2), 2011, pp. 86-104.

11. Ancheyta J., Villafuerte E., "Kinetic Modeling of Naphtha Catalytic Reforming Reactions", *Energy & Fuels*, 14, 2000, pp. 1032-1037

12. Arani H.M., Shirvani M., Safdarian K., Dorostkar E., "Lumping Procedure for a Kinetic Model of Catalytic Naphtha Reforming", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 2009, pp. 723-732.

13. Wei W., Bennett C.A., Tanaka R., Hou G., Klein M.T., "Detailed kinetic models for catalytic reforming", *Fuel Processing Technology*, 89, 2008, pp. 344-349.

14. Padmavathi G., Chaudhuri K., "Modeling and Simulation of Commercial Catalytic Naphtha Reformers", *Research Centre, Indian Petrochemicals Corporation, The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75, 1997, pp. 930-937.

15. Raouf S.R., Sukkar K.R., Hamied R.S., "Heavy Naphtha Reforming Reactions with Tri-metallic Catalysts, Experimental and Analytical Investigation", *Engineering & Technology Journal*, 29(10), 2011, pp. 1917-1935.