

# مدل سینتیکی مصرف هیدروژن برای فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاً

سپهر صدیقی<sup>۱</sup>، سیدرضا سیف محدثی<sup>۲\*</sup>

۱- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- مربی مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۸/۲۴

پیام‌نگار: seifsr@ripi.ir

## چکیده

فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاً در پالایشگاه نفت برای رسیدن به سوخت پاک و بدون گوگرد از اهمیت بالایی برخوردار است. تهیه و تدوین مدل ریاضی معتبری برای بررسی متغیرهای عملیاتی چون دما، فشار و سرعت فضایی، می‌تواند در شناخت دقیقتر و بهینه‌سازی این واحد، مؤثر باشد. به این منظور، در این تحقیق، برپایهٔ آزمون‌های آزمایشگاهی انجام شده با خوراک هیدروکراکینگ یکی از پالایشگاه‌های کشور و کاتالیست تجاری، مدلی برای برآورد مقدار محصولات سبک و سنگین هیدروکراکینگ، گاز هیدروژن سولفور و آمونیاک، مقدار آروماتیک محصول و سرانجام، مقدار مصرف هیدروژن، ارائه شده است. نتایج نشان دادند که این مدل می‌تواند متغیرهای یادشده را، به ترتیب، با خطای متوسط مطلق ۱۰/۷۵، ۴/۱، ۱/۴، ۲۷/۷۱، ۶/۵۴ و ۷/۹۹ درصد برآورد کند که برای بررسی دقیق اقتصادی و زیست‌محیطی فرایند بسیار مهم است. همچنین آنالیز حساسیت انجام شده توسط مدل، نشان می‌دهد که افزایش شدت سرعت فضایی، افزایش فشار هیدروژن و دما، بر کیفیت محصولات تولیدی، تأثیر بسزایی دارند.

کلیدواژه‌ها: هیدروکراکینگ، گازوییل خلاً، مصرف هیدروژن، مدل‌سازی.

## ۱. مقدمه

امروزه تولید فرآورده‌های میان تقطیر مرغوب از قبیل بنزین، سوخت جت و گازوئیل حاصل از هیدروکراکینگ برش‌های سنگین نفت خام روند فزاینده‌ای یافته که مهمترین دلایل آن افزایش تقاضا، مسائل فنی- اقتصادی و الزامات زیست‌محیطی در پالایشگاه‌های نفت است. شناخت صحیح و دقیق فرایند هیدروکراکینگ در توسعه و بهره‌وری

آن در صنعت پالایش نقش بسزایی دارد که امکان استفاده از خوراک‌های مختلف را برای صنعت پالایش فراهم می‌آورد [۱]. معمولاً در فرایند هیدروکراکینگ از راکتورهای بستر چکنده ثابت<sup>۱</sup> یا بستر سیال<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. کاتالیست به کار گرفته شده در این راکتورها نیز بر پایه سیلیکا- آلومینا و یا زئولیت و فلزات نیکل- مولیبدن یا کبالت- مولیبدن استوار است [۲].

\* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست، گروه مهندسی واکنش‌های کاتالیستی

1. Fixed Trickle-Bed Reactor  
2. Ebullated Bed

بررسی شده است. در این مدل، هیدروکراکینگ، گوگردزدایی، نیتروژن زدایی و آروماتیک زدایی گازوییل خلأ به عنوان واکنش‌های اصلی، منظور شده و پس از پیاده‌سازی مدل در نرم افزار اسپن کاستم مدلر<sup>۷</sup> (شرکت AspenTech، نسخه ۲۰۰۶)، برآورد ضرایب مدل با اطلاعات به دست آمده از طرح آزمایشی هیدروکراکینگ پژوهشگاه صنعت نفت، انجام شده است. سپس نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی مقایسه و درباره آن بحث شده و حساسیت کیفیت محصول با متغیرهای اصلی فرایند شامل فشار، دما و سرعت فضایی خوراک، بررسی شده است.

## ۲. روش تحقیق

### ۲-۱ شرح فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلأ در مقیاس

#### آزمایشی

فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلأ مورد مطالعه در این تحقیق، در آزمایشی تحت امتیاز شرکت BASF موجود در پژوهشگاه صنعت نفت (شکل (۱)) و با شرایط عملیاتی مطابق جدول (۱)، انجام گرفت. راکتور این فرایند شامل لوله‌ای به طول ۲۱۶۰ میلی‌متر و قطر داخلی ۱۶ میلی‌متر است. راکتور از بالا به پایین، به ترتیب، با ۲۰ سانتی‌متر مکعب ذرات سیلیس-کربونیم، ۵۵ سانتی‌متر مکعب کاتالیست هیدروتربیتینگ (به عنوان محافظ)، ۱۵۰ سانتی‌متر مکعب کاتالیست هیدروکراکینگ، مجدداً ۲۰ سانتی‌متر مکعب سیلیس کربونیم پر شد. به کار بردن سیلیس-کربونیم در ابتدا و انتهای بستر کاتالیستی به منظور جلوگیری از اغتشاش در بستر است. دما در بستر به صورت یکنواخت توسط چهار ترموکوپل تنظیم شده، و در نتیجه می‌توان فرایند را تکدما فرض کرد.

### ۲-۲ کاتالیست

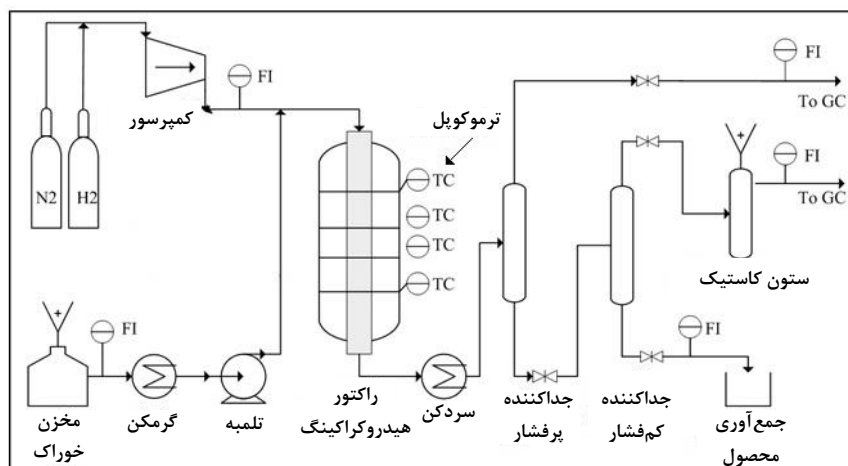
کاتالیست به کار رفته در این تحقیق، کاتالیست موجود در بازار بر پایه زئولیت است که مشخصات کاتالیست‌های هیدروتربیتینگ (به عنوان بستر محافظ) و هیدروکراکینگ، در جدول (۲) درج شده است. قبل از بارگذاری، کاتالیست‌ها، به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس خشک و سپس بعد از بارگذاری، از طریق گازوییل حاوی ۲ درصد دی‌متیل-دی‌سولفاید (DMDS) فعال شدند.

مدل‌سازی سینتیک و تهیه شبیه‌ساز، ابزاری ضروری برای طراحی راکتورها و بهینه‌سازی در واحدهای نفتی به‌شمار می‌آید [۳]. تاکنون مطالعات و تلاش‌های زیادی برای مدل‌سازی سینتیک فرایند هیدروکراکینگ باقیمانده‌های سنگین نفتی انجام شده و مدل‌های مختلفی تدوین و به کار گرفته شده‌اند. هر مدل سینتیکی در شرایط آرمانی باید همه واکنش‌هایی را در نظر گیرد که اجزای خوراک دستخوش آن شده‌اند. اما عملاً، انجام چنین امری به دلیل شیمی پیچیده هیدروکربن‌ها در خوراک و مخلوط واکنشی، تعداد زیاد اجزا و واکنش‌ها و کمبود داده‌های سینتیکی، بسیار دشوار است [۴]. معمولاً، برای مدل‌سازی سینتیک فرایندهای پالایشگاهی از سه روش توده گسسته<sup>۱</sup>، توده پیوسته<sup>۲</sup> و مدل مولکولی تفصیلی<sup>۳</sup> استفاده می‌شود [۵].

از جمله مسائل عمده‌ای که پالایشگاه‌ها در عملیات روزانه واحدهیدروکراکینگ با آنها مواجه‌اند، می‌توان بازده و کیفیت محصول، دمای راکتور و هیدروژن مصرفی را برشمرد که تجربه نشان داده است که مدل‌های توده گسسته، به نحو رضایت‌بخشی قادر به پیشگویی این کمیت‌هاست و ضمناً چنین مدلی می‌تواند به آسانی حتی هنگامی که داده‌های صنعتی محدود است و با کیفیت خوراک تغییر کرده، پیاده‌سازی شوند. در حالی که مدل‌های سینتیکی مولکولی بر اساس طرح واکنشی مولکولی نیاز به آنالیز دقیق خوراک دارند. موفقیت این دیدگاه به انتخاب تعداد توده‌ها بستگی دارد به گونه‌ای که تعداد زیاد توده‌ها، به پیشگویی‌های دقیق‌تر منجر می‌شود، اما تعداد پارامترهای سینتیکی مدل نیز افزایش می‌یابد [۶]. تاکنون مدل‌های مختلفی برای هیدروکراکینگ نفت گاز (گازوئیل) خلأ ارائه شده که می‌توان به مدل سه توده‌ای یوئی و سانسفورد<sup>۴</sup>، چهار توده‌ای ابولگیت<sup>۵</sup>، پنج توده‌ای آیس و همکاران<sup>۶</sup> و شش توده‌ای صدیقی و همکاران اشاره کرد [۷-۱۲]. در این مدل‌ها، به برآورد بازدهی محصولات فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلأ پرداخته شده و محاسبه مصرف هیدروژن و کیفیت محصول در خروجی‌های مدل لحاظ نشده‌اند. در این تحقیق، مدل مصرف هیدروژن برای کاتالیست تجاری فرایند هیدروکراکینگ،

1. Discrete Lumping
2. Continuous Lumping
3. Single Event
4. Yui and Sanford,
5. Aboul-Gheit
6. Ayasse et al

7. Aspen Custom Modeler



شکل ۱. نمودار فرایندی آزمایشی BASF پژوهشگاه صنعت نفت.

جدول ۱. شرایط عملیاتی فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلأ در مقیاس آزمایشگاهی.

شماره آزمون	دبی خوراک (گرم بر ساعت)	سرعت فضایی (بر ساعت)	دما (سلسیوس)	فشار هیدروژن (بار)
LP1	۱۳۹/۳۹	۰/۷۵	۳۶۰	۱۳۷
LP2	۱۳۶/۵۵	۰/۷۳	۳۷۵	۱۳۷
LP3	۲۰۸/۲۸	۱/۱۲	۳۷۵	۱۳۷
LP4	۱۱۰/۵۷	۰/۵۹	۳۷۵	۱۳۷
LP5	۱۳۳/۵۸	۰/۷۲	۳۸۵	۱۳۷
LP6	۱۳۵/۳۱	۰/۷۳	۳۹۰	۱۳۷
LP7	۱۳۲/۴۵	۰/۷۱	۳۷۵	۱۶۳
LP8	۱۳۷/۹۶	۰/۷۴	۳۷۵	۱۱۳

جدول ۲. مشخصه‌های کاتالیست‌های هیدروتربیتینگ و هیدروکراکینگ تجاری بر پایه زئولیت.

مشخصه	واحد	هیدروتربیتینگ	هیدروکراکینگ
اندازه و شکل	اینچ	۱/۱۶ و استوانه‌ای	۱/۱۶ و استوانه‌ای
چگالی ظاهری	کیلوگرم بر متر مکعب	۷۵۰	۸۵۰
سطح BET	متر مربع بر گرم	۱۸۶/۵	۱۹۹/۴
متوسط قطر حفرات	نانومتر	۸/۹	۶/۹
فلزات فعال اصلی	-	نیکل و مولیبدن	نیکل و تنگستن

### ۳-۲ خوراک و محصولات

به ترتیب، به نسبت ۸۳/۳ و ۱۶/۷ درصد حجمی تشکیل شده است.

مشخصات گازوییل خلأ و جریان برگشتی، در جدول (۳) درج شده است.

خوراک فرایند هیدروکراکینگ، از آمیختن گازوییل خلأ و جریان برگشتی از انتهای فرایند آیزوماکس یکی از پالایشگاه‌های کشور،

جدول ۳. مشخصه‌های خوراک گازوییل خلأ جریان برگشتی.

مشخصه	یکا	گازوییل خلأ تازه	جریان برگشتی
چگالی ویژه (۱۵/۵۶°C)	-	۰/۸۷۷	۰/۸۷۴
نیتروژن	جزء در میلیون وزنی	۸۰۰	۲۰۰
گوگرد	درصد وزنی	۱/۴	۰/۰۳
آسفالت و رزین	درصد وزنی	۰/۱<	۰/۱<
منحنی تقطیر (درصد حجمی) ASTM D-1160			
نقطه آغازین	سلسیوس	۳۲۹/۷	۲۸۷/۸
۱۰ درصد	سلسیوس	۳۹۰/۶	۳۹۰/۷
۳۰ درصد	سلسیوس	۴۲۳/۲	۴۳۰/۱
۵۰ درصد	سلسیوس	۴۴۵/۶	۴۵۲/۹
۷۰ درصد	سلسیوس	۴۷۵/۱	۴۷۸/۳
۹۰ درصد	سلسیوس	۵۲۳/۷	۵۱۷/۱
نقطه جوش نهایی	سلسیوس	۵۶۷/۱	۵۶۱/۳

علاوه بر گاز هیدروژن دی سولفید، آمونیاک و هیدروژن، مدل از ۷ توده (یا لامپ) تشکیل شده است که از طریق جرم مولکولی و چگالی، شناسایی می‌شود. این توده‌ها عبارتند از: خوراک گازوییل خلأ (Feed)، ترکیبات سبک شامل گازوئیل، کروسین و نفتا (سبک)، گاز حاوی ترکیبات هیدروکربنی سبک، پروپان و بوتان (گاز)، ترکیبات گوگردی (S-Lump)، ترکیبات نیتروژنی (N-Lump)، آروماتیک‌ها (Arom-Lump) و ترکیبات اشباع (Sat-Lump)، که مشخصه آنها در جدول (۴) درج شده است.

جدول ۴. مشخصات شبه جزیهای مدل مصرف هیدروژن فرایند هیدروکراکینگ.

توده (لامپ)	وزن مولکولی	چگالی (کیلو گرم بر متر مکعب)
خوراک (باقیمانده)	۳۷۲	۸۶۲/۷
ترکیبات سبک	۱۵۲	۷۸۴/۶
گاز	۴۶	۳۰۰
S- توده	۱۸۴	۸۶۲/۷
N- توده	۱۲۹	۸۶۲/۷
توده آروماتیک لامپ	۱۴۸	۸۶۲/۷
توده اشباع	۱۵۲	۸۶۲/۷

## ۳. مدل فرایند

به منظور مدل سازی راکتور فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاً، فرضی های زیر اعمال شدند [۱۳]:

- راکتور در رژیم پلاگ (بسته) قرار دارد و اختلاط محوری چشم پوشیدنی است.
- شرایط واکنش همدماست و موازنه انرژی ضرورتی ندارد.
- واکنش های هیدروکراکینگ از درجه اول اند.
- با توجه به بالا بودن فشار جزئی هیدروژن، از غلظت آن در معادلات سرعت واکنش، چشم پوشی می شود.
- فرض می شود خوراک (Feed)، ترکیبات گوگردی (S-Lump)، نیتروژنی (N-Lump) و آروماتیک (Arom-Lump) از شبکه سینتیکی که در شکل (۲) مشاهده می شوند، به محصولات شامل گاز در محدوده متان تا بوتان و ترکیبات سبک در محدوده نفتای سبک تا گازوئیل، تبدیل شده اند.
- به دلیل کوتاه بودن زمان آزمون های آزمایشی (حدود ۱۰ روز) از نافع شدن کاتالیست چشم پوشی شده است.
- فرض می شود که هر مول ترکیب گوگردی، نیتروژنی و آروماتیک، به ترتیب، با ۲، ۷ و ۲ مول هیدروژن به ترکیبات سبک و اشباع (Sat-Lump) تبدیل شده اند.

مدل سازی راکتور هیدروکراکینگ را انجام می دهند [۱۵]. با توجه به فرضی های بالا، موازنه جرم در راکتور هیدروکراکینگ مورد مطالعه، در معادلات (۱) تا (۹) ارائه شده است.

$$C_F(i) = C_F(i-1) - RT \times R_F(i) \quad (1)$$

$$C_L(i) = C_L(i-1) - RT \times R_L(i) \quad (2)$$

$$C_G(i) = C_G(i-1) - RT \times R_G(i) \quad (3)$$

$$C_A(i) = C_A(i-1) - RT \times R_A(i) \quad (4)$$

$$C_{Sat}(i) = C_{Sat}(i-1) + RT \times R_A(i) \quad (5)$$

$$C_N(i) = C_N(i-1) - RT \times R_N(i) \quad (6)$$

$$C_S(i) = C_S(i-1) - RT \times R_S(i) \quad (7)$$

$$C_{H_2S}(i) = C_{H_2S}(i-1) + RT \times R_S(i) \quad (8)$$

$$C_{NH_3}(i) = C_{NH_3}(i-1) + RT \times R_N(i) \quad (9)$$

$$RT = \frac{V_{cat}}{n_t \times v} \quad (10)$$

در معادلات بالا، R ثابت سرعت واکنش است که برای هر جز، بنا بر رابطه (۱۰)، مطابق روابط (۱۱) تا (۱۶) قابل محاسبه است.

$$R_F(i) = k_{FL}(i) \times C_F(i) + k_{FG}(i) \times C_F(i) \quad (11)$$

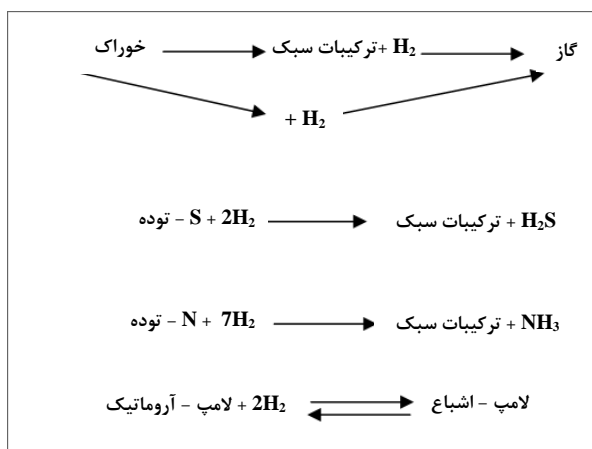
$$R_L(i) = k_{LG}(i) \times C_L(i) + k_{SL}(i) \times C_S(i) + k_{NL}(i) \times C_N(i) \quad (12)$$

$$R_G(i) = k_{FG}(i) \times C_F(i) + k_{LG}(i) \times C_L(i) \quad (13)$$

$$R_A(i) = k_{Asa_F}(i) \times C_A(i) - k_{Asa_B}(i) \times C_{Sat}(i) \quad (14)$$

$$R_S(i) = k_{SL}(i) \times C_S(i) \quad (15)$$

$$R_N(i) = k_{NL}(i) \times C_N(i) \quad (16)$$



شکل ۲. شبکه واکنشی مدل مصرف هیدروژن.

برای مدل سازی راکتور پلاگ، می توان فرض کرد که بستر کاتالیستی به ۲۰۰ راکتور مختلط به صورت سری قابل تقسیم است [۱۴] که در مطالعات قبلی اثبات شده این شبکه سلولی با دقت زیادی

در رابطه (۲۳)، exp و sim، به ترتیب، مقادیر به دست آمده از آزمون‌های آزمایشی و خروجی حاصل از مدل‌اند. به علاوه، Resid، Light، H<sub>2</sub>S، NH<sub>3</sub> و Arom، به ترتیب، شدت جریان محصول سنگین (باقیمانده گازوئیل خلأ)، محصول سبک، گاز هیدروژن سولفید، آمونیاک و مقدار درصد وزنی آروماتیک در محصول خروجی از راکتور است. با توجه به آنکه مقدار گوگرد و نیتروژن موجود در محصول مایع خروجی از راکتور کمتر از ۱۰۰ جزء در میلیون وزنی است و امکان اندازه‌گیری دقیق آن ممکن نبود، مقدار شدت جریان H<sub>2</sub>S و NH<sub>3</sub> به عنوان معیاری برای فرایند سولفورزدایی و نیتروژن زدایی اختیار شدند. برای ارزیابی دقت مدل، خطای مطلق متوسط به کمک رابطه (۲۴) به دست آمده و گزارش شده است:

$$AAD\% = \frac{\sum_{LP1}^{LP8} \sqrt{\frac{(Y^{exp} - Y^{sim})^2}{(Y^{exp})^2}}}{N_t} \times 100 \quad (24)$$

که در رابطه (۲۴)، Y خروجی مدل و N<sub>t</sub> تعداد آزمون‌های آزمایشی (LP1 تا LP8) هستند.

#### ۴. بحث‌ها و نتایج

##### ۴-۱ اعتبارسنجی مدل

پس از پیاده‌سازی مدل، حل معادلات در محیط نرم‌افزار ACM و برآورد ضرایب با بهره‌گیری از اطلاعات تجربی، نتایج به دست آمده از مدل با اطلاعات تجربی حاصل از آزمون‌های آزمایشی مقایسه شدند. در شکل (۳)، محیط نموداری نرم‌افزار تدوین شده در قالب نرم‌افزار ACM، را مشاهده می‌کنید.

در شکل‌های (۴) و (۵)، به ترتیب، نتایج حاصل از مدل برای برآورد شدت جریان محصولات سبک (شامل نفتای سبک و سنگین، کروسین و گازوئیل) و محصول سنگین (باقیمانده هیدروکراکینگ) برای ۸ نقطه آزمون آزمایشی (جدول (۱)) مقایسه شده است. این شکل نشان می‌دهد که مدل، آهنگ محصولات یادشده در بالا را با تغییرات سرعت فضایی، دما و فشارهای مختلف، به خوبی پیش‌بینی کرده است.

ضرایب سینتیکی در روابط (۱۱) تا (۱۶)، از روابط (۱۷) تا (۲۲) محاسبه شده‌اند.

$$k_{FL} = k_{0FL} \times \exp\left(-\frac{E_{FL}}{R \times T}\right) \times \left(\frac{P_{H_2}}{P_{Ref}}\right)^{n_{FL}} \quad (17)$$

$$k_{FG} = k_{0FG} \times \exp\left(-\frac{E_{FG}}{R \times T}\right) \times \left(\frac{P_{H_2}}{P_{Ref}}\right)^{n_{FG}} \quad (18)$$

$$k_{LG} = k_{0LG} \times \exp\left(-\frac{E_{LG}}{R \times T}\right) \times \left(\frac{P_{H_2}}{P_{Ref}}\right)^{n_{LG}} \quad (19)$$

$$k_{ASat\_F} = k_{0ASat\_F} \times \exp\left(-\frac{E_{ASat\_F}}{R \times T}\right) \times \left(\frac{P_{H_2}}{P_{Ref}}\right)^{n_{ASa}} \quad (20)$$

$$k_{SL} = k_{0SL} \times \exp\left(-\frac{E_{SL}}{R \times T}\right) \quad (21)$$

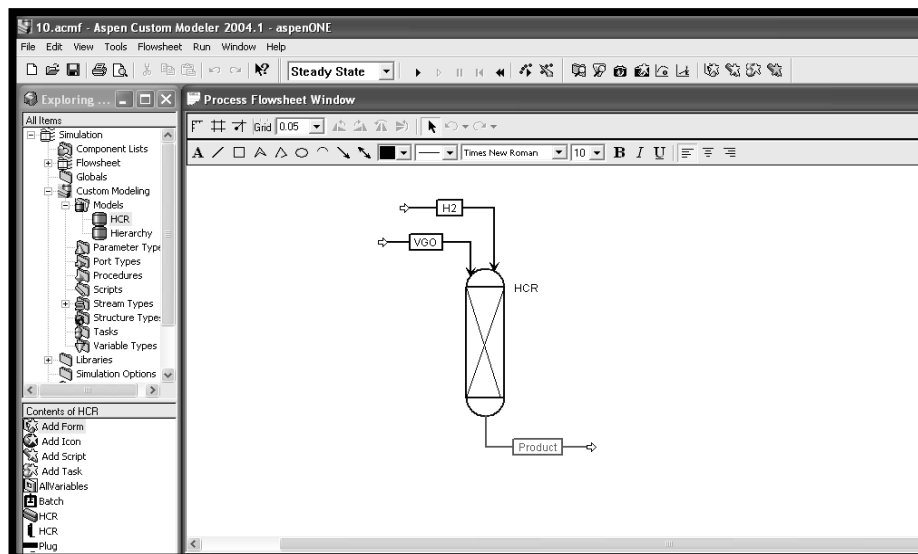
$$k_{NL} = k_{0NL} \times \exp\left(-\frac{E_{NL}}{R \times T}\right) \quad (22)$$

در این رابطه‌ها، n<sub>ASa</sub>، n<sub>LG</sub>، n<sub>FL</sub>، n<sub>FG</sub> و n<sub>ASa</sub> توان فشار جزئی هیدروژن نامیده می‌شوند و تأثیر فشار راکتور را بر سینتیک فرایند هیدروکراکینگ نشان می‌دهند. فشار هیدروژن نیز از طریق فشار مرجع (P<sub>Ref</sub>) که کمترین فشار مورد استفاده در آزمون‌های راکتوری (۱۱۳ بار) بوده، بدون بعد شده است.

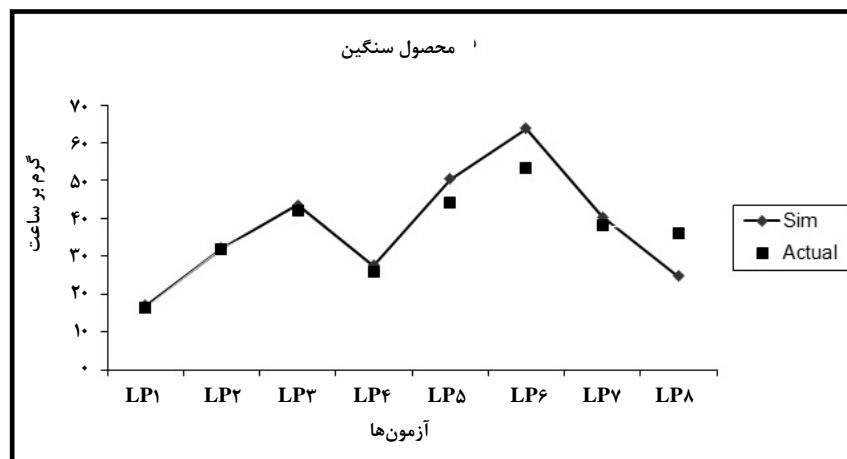
برای برآورد کردن ضرایب بسامدی و انرژی فعالسازی مورد نیاز در روابط (۱۷) تا (۲۲)، لازم است تا از آزمون‌های آزمایشی بهره برده شود. به این منظور، روابط بالا در مدلساز اسپن کاستم مدل<sup>۱</sup> پیاده‌سازی و مجموع مربعات خطا در رابطه (۲۳) از طریق الگوریتم‌های بهینه‌سازی گوسی-نیوتن<sup>۲</sup> و نلد-مید<sup>۳</sup>، کمینه‌سازی می‌شود:

$$Q = \sum_{i=LP1}^{LP8} \left( (Resid_{exp} - Resid_{sim})_i^2 + (Light_{exp} - Light_{sim})_i^2 + (H_2S_{exp} - H_2S_{sim})_i^2 + (NH_3_{exp} - NH_3_{sim})_i^2 + (Arom_{exp} - Arom_{sim})_i^2 \right) \quad (23)$$

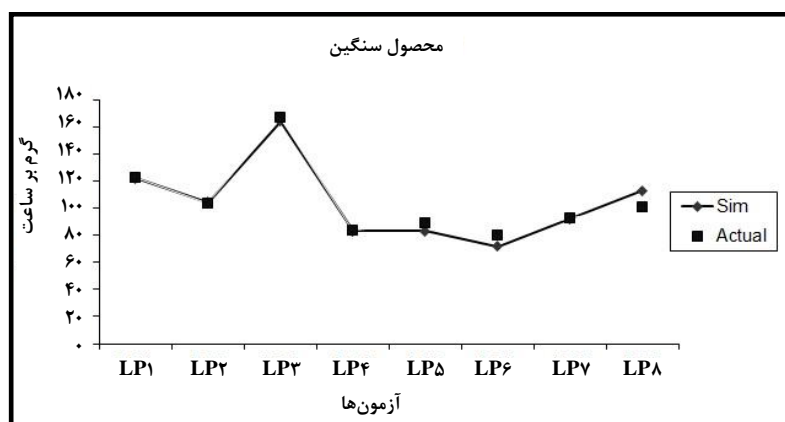
1. Aspen Custom Modeler (ACM)
2. Quasi Newton
3. Nelder-Mead



شکل ۳. محیط نموداری مدل فرایند هیدروکراکینگ در ACM.



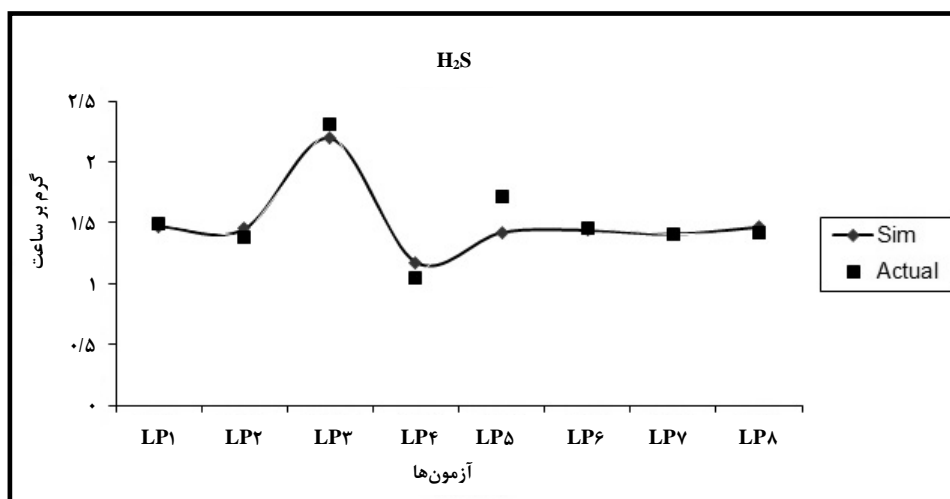
شکل ۴. مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی برای محصول سبک.



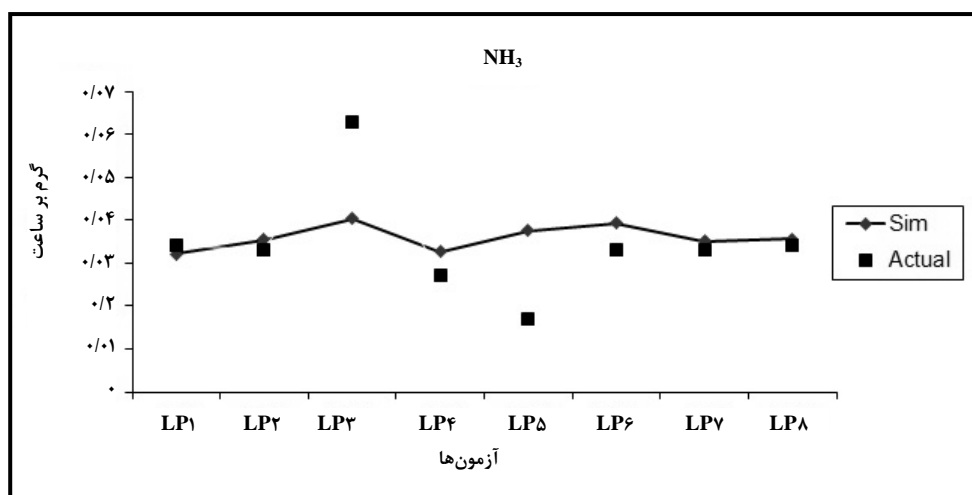
شکل ۵. مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی برای محصول سنگین.

این متغیر نتیجه‌گیری می‌شود. سرانجام، در شکل (۹)، بر اساس واکنش‌های هیدروکراکینگ، سولفورزدایی، نیتروژن‌زدایی و اشباع آروماتیک‌ها، مصرف هیدروژن با اطلاعات به‌دست آمده از آزمایش مقایسه شده است. نتایج دقت بالای مدل را برای محاسبه هیدروژن مصرفی به عنوان مهمترین شاخص فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلا، نشان داده است که با توجه به مقدار ناچیز ترکیبات نیتروژنی در خوراک (جدول (۳)) دقت کمتر مدل در محاسبه آمونیاک به عنوان شاخصی برای فرایند نیتروژن‌زدایی، تاثیری بر محاسبه مصرف هیدروژن نداشته است.

در شکل‌های (۶) و (۷)، نتایج حاصل از مدل برای برآورد کردن شدت جریان  $H_2S$  و  $NH_3$  با نقاط اندازه‌گیری شده در مدل آزمایشی مقایسه شده‌اند. از شکل‌های یادشده می‌توان نتیجه گرفت که مدل برای محاسبه شدت جریان  $H_2S$  از دقت قابل قبولی برخوردار بوده اما در چند نقطه نتوانسته است مقدار  $NH_3$  را به‌خوبی برآورد کند. خطای حاصل می‌تواند ناشی از عدم دقت در اندازه‌گیری این ترکیب توسط GC باشد. در شکل (۸)، برآورد مدل برای مقدار آروماتیک موجود در محصولات در مقایسه با اطلاعات آزمایشی، ارائه شده است. با توجه به این شکل، دقت بالای مدل در محاسبه

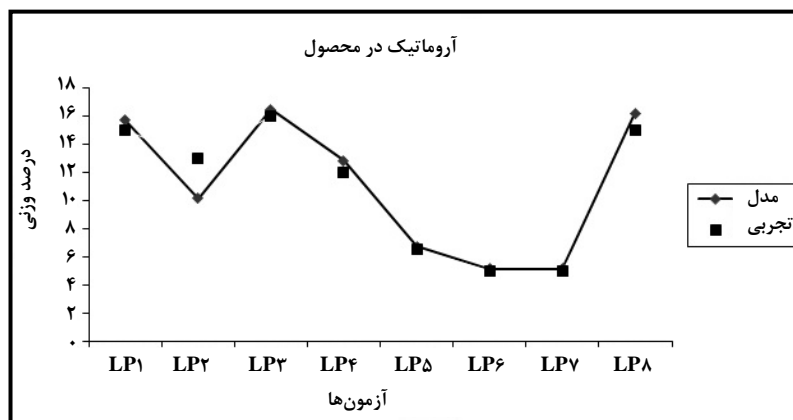


شکل ۶. مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی برای هیدروژن سولفید تولیدی.

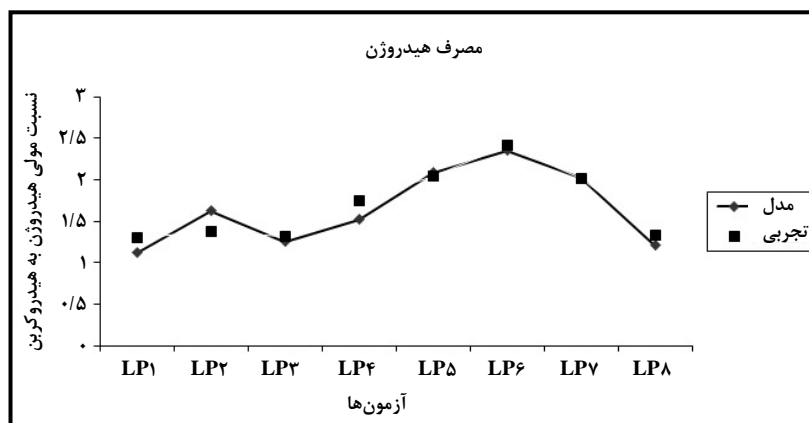


شکل ۷. مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی برای آمونیاک تولیدی.





شکل ۸. مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی برای آروماتیک محصول.



شکل ۹. مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی برای مصرف هیدروژن.

در جدول (۵)، مقدار مطلق متوسط خطا (AAD%) مدل و نتایج تجربی درج شده است. همان‌طور که ذکر شد، مقدار خطای آمونیاک به دلیل عدم دقت در اندازه‌گیری آن از طریق GC است. در ضمن، خطای بیشتر محصولات سبک در مقایسه با محصولات سنگین، تبخیر نفتای سبک و سنگین موجود در محصول هیدروکراکینگ خروجی از راکتور است که به دلیل گرانی نسبتاً بالای محصول و عدم امکان کاهش دما به کمتر از ۶۰ درجه، این خطا اجتناب‌ناپذیر است.

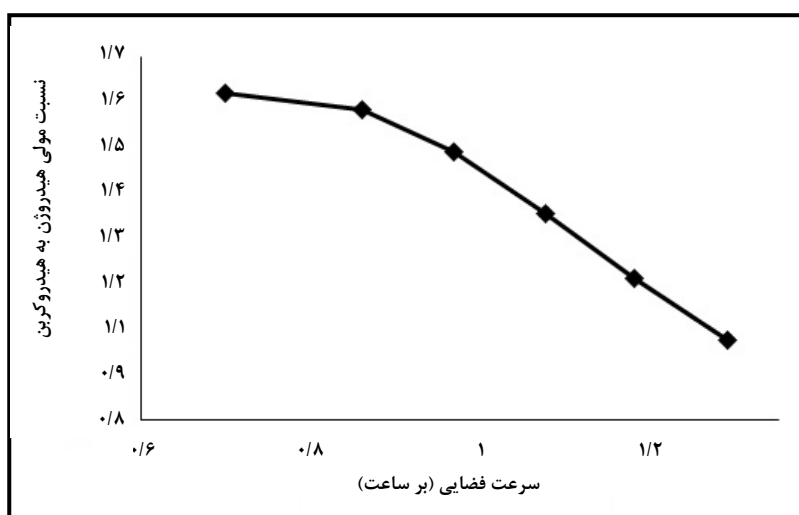
جدول ۵. خطای متوسط مطلق مدل در مقایسه با اطلاعات به‌دست آمده از پایلوت.

مشخصه هیدروکراکینگ	واحد	درصد خطا (ADD%)
شدت جریان محصول سبک تولیدی	(کیلوگرم بر ساعت)	۱۰/۷۵
شدت جریان محصول سنگین تولیدی	(کیلوگرم بر ساعت)	۴/۱۰
شدت جریان گاز هیدروژن سولفید در خروجی	(کیلوگرم بر ساعت)	۱/۴۱
شدت جریان آمونیاک در خروجی	(کیلوگرم بر ساعت)	۲۷/۷۱
مقدار آروماتیک محصول	(درصد وزنی)	۶/۵۴
مصرف هیدروژن	(مول بازای مول خوراک)	۷/۹۹

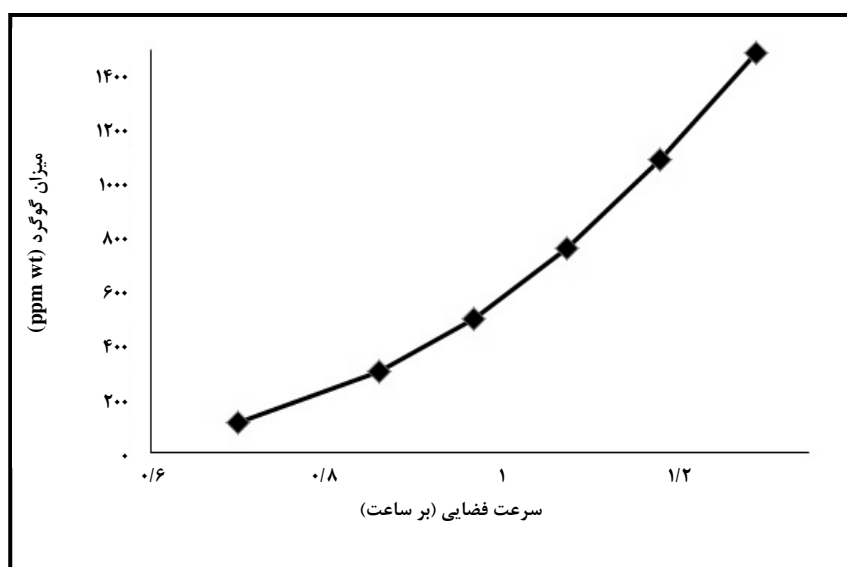
## ۴-۲ آنالیز حساسیت

گوگردزدایی با افزایش سرعت فضایی کاهش یافته که با افزایش سرعت فضایی، شیب این تغییر، به شدت افزایش می‌یابد. سرانجام، به دلیل کاهش زمان اقامت در راکتور هیدروکراکینگ، می‌توان نتیجه گرفت که واکنش‌های هیدروتربیتینگ شامل گوگردزدایی، نیتروژن زدایی و آروماتیک زدایی، پیشرفت کمتری دارد که به علت کاهش کیفیت محصول، سرعت فضایی باید در محدوده مجاز به دقت کنترل شود.

در شکل (۱۰)، تغییرات مصرف هیدروژن نسبت به تغییرات سرعت فضایی (فشار ثابت ۱۵۰ بار و دمای ۳۸۵ درجه سلسیوس) که به کمک مدل محاسبه شده، مشاهده می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش سرعت فضایی، مصرف هیدروژن به ازای هر مول هیدروکربن کاهش یافته است. برای بررسی این پدیده، منحنی تغییرات گوگرد محصول نسبت به سرعت فضایی در همان شرایط در شکل (۱۱) ترسیم شده است. از این نمودار می‌توان نتیجه گرفت که



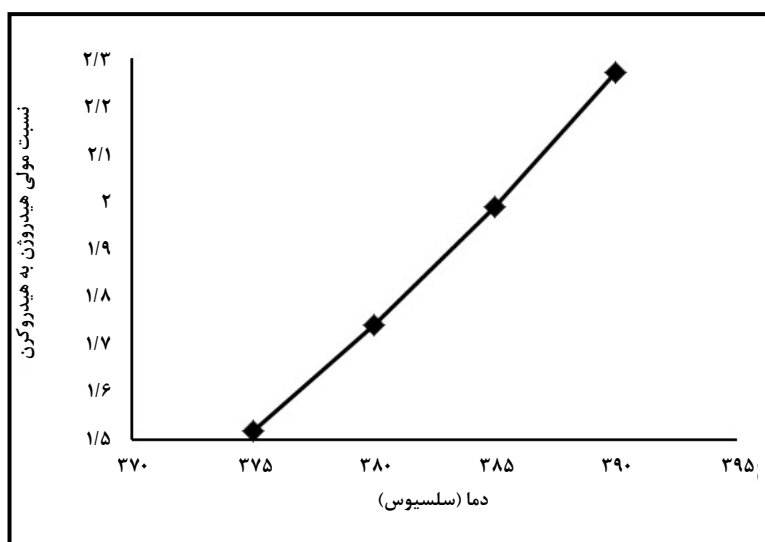
شکل ۱۰. تغییرات مصرف هیدروژن با سرعت فضایی در دمای ۳۸۵ درجه سلسیوس و فشار ۱۵۰ بار.



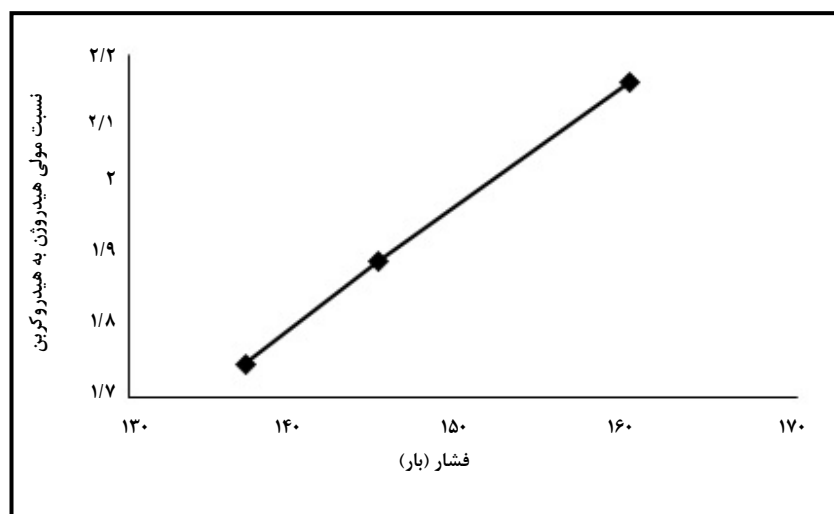
شکل ۱۱. تغییرات گوگرد محصول با سرعت فضایی در دمای ۳۸۵ درجه سلسیوس و فشار ۱۵۰ بار.

آن را تأمین کرده، مشاهده می‌شود. از این شکل برمی‌آید که واکنش‌های هیدروتربیتینگ با افزایش فشار هیدروژن، شتابان پیشرفت می‌کند. با توجه به کاهش نشست کک بر روی کاتالیست به تناسب افزایش فشار هیدروژن، افزایش دما به همراه فشار، می‌تواند افزایش سرعت خطی را برای ثابت نگه‌داشتن بازده هیدروکراکینگ جبران کند که البته برای تعیین محدوده‌ای دقیق برای این متغیرها، نیاز به توسعه مدلی برای پیش‌بینی غیرفعال شدن کاتالیست هیدروکراکینگ با زمان و متغیرهای دیگر عملیاتی است.

در شکل (۱۲)، تغییرات مصرف هیدروژن نسبت به دما در فشار ۱۵۰ بار و بالاترین سرعت فضایی قابل حصول در شرایط آزمایشی هیدروکراکینگ (۱/۳ بر ساعت) مشاهده می‌شود. از این منحنی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما، واکنش‌های هیدروتربیتینگ که مصرف‌کننده هیدروژن‌اند، پیشرفت چشمگیری کرده و افزایش دما می‌تواند جبران‌کننده افزایش سرعت فضایی در فرایند هیدروکراکینگ باشد. اما، به دلیل تسریع در فرایند تشکیل کک بر روی کاتالیست و شتاب در غیرفعال شدن آن، افزایش بیش از حد دما، راه‌حل مناسبی برای رفع این مشکل نیست. در شکل (۱۳)، در شرایط مشابه، تغییرات مصرف هیدروژن با فشار راکتور که هیدروژن



شکل ۱۲. تغییرات مصرف هیدروژن با دما در سرعت فضایی ۱/۳ بر ساعت و فشار ۱۵۰ بار.



شکل ۱۳. تغییرات مصرف هیدروژن با فشار در سرعت فضایی ۱/۳ بر ساعت و فشار ۱۵۰ بار.

## ۵. نتیجه‌گیری کلی

با توجه به ارزش اقتصادی و زیست‌محیطی فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلأ در پالایشگاه، در این تحقیق مدلی برای برآورد متغیرهای خروجی عمدتاً این فرایند شامل شدت جریان محصولات سبک و سنگین، آهنگ جریان گاز هیدروژن سولفید و آمونیاک تولیدی، درصد آروماتیک محصول، و سرانجام مقدار مصرف هیدروژن به عنوان یک متغیر با اهمیت، ارائه شده است.

نتایج نشان دادند که مدل یادشده در بالا قادر است متغیرهای ذکرشده را با دقت قابل قبولی برآورد کند که خطای متوسط مطلق مدل (AAD%) برای تخمین مقدار محصولات سبک و سنگین و مصرف هیدروژن که بر اقتصاد فرایند بسیار مؤثر است، به ترتیب، ۱۰/۷۵، ۱/۴ و ۷/۹۹ درصد است. خطای متغیرهای زیست‌محیطی چون مقدار آروماتیک محصولات، شدت جریان گاز هیدروژن سولفید و آمونیاک تولیدی نیز، به ترتیب، ۱/۴۱، ۲۷/۷۱ و ۶/۵۴ درصد است که خطای بالا برای تخمین مقدار شدت جریان آمونیاک تولیدی، ناشی از دقت پایین آنالیز این گاز در آزمایشگاه است.

پس از اعتبار سنجی مدل، آنالیز حساسیت نشان داد که با افزایش سرعت فضایی (LHSV)، مقدار مصرف هیدروژن به شدت کاهش می‌یابد که نمایانگر عدم پیشرفت واکنش‌های تصفیه هیدروژنی و عدم دستیابی به استانداردهای زیست‌محیطی است و باید از آن اجتناب کرد. اثبات این ادعا، افزایش شدید مقدار گوگرد در محصول خروجی است که از طریق آنالیز حساسیت مربوطه، به اثبات رسیده است. با توجه به حساسیت کاتالیست هیدروکراکینگ به نشست کک در دماهای بالا، افزایش فشار هیدروژن به همراه دما، می‌تواند گزینه مناسبی برای پیشرفت بیشتر واکنش‌های هیدروتیرتینگ گازوییل خلأ باشد.

## نمادها و نشانه‌ها

H <sub>2</sub>	-	هیدروژن
H <sub>2</sub> S	kg.h <sup>-1</sup>	شدت جریان هیدروژن سولفید
i	-	شماره سلول‌ها راکتورهای متوالی
k	m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup> cat <sup>-1</sup>	ثابت آهنگ واکنش
k <sub>0</sub>	m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup> cat <sup>-1</sup>	ضریب بسامدی
Light	kg.h <sup>-1</sup>	شدت جریان محصولات سبک
LP	-	شماره نمونه
NH <sub>3</sub>	kg.h <sup>-1</sup>	شدت جریان آمونیاک
nASa	-	توان فشار جزئی هیدروژن برای تبدیل آروماتیک به اشباع
nFG	-	توان فشار جزئی هیدروژن برای تبدیل خوراک به گاز
nFL	-	توان فشار جزئی هیدروژن برای تبدیل خوراک به محصول سبک
nLG	-	توان فشار جزئی هیدروژن برای تبدیل محصول سبک به گاز
n <sup>t</sup>	-	تعداد سلول‌های راکتورهای متوالی (۲۰۰)
N <sub>t</sub>	-	تعداد آزمون‌ها
N-Lump	-	توده ترکیبات نیتروژنی
P	bar	فشار راکتور هیدروکراکینگ
Q	-	مربعات خطا
R	kcal.kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	ثابت گازهای کامل
R <sub>j</sub>	kg. (m <sup>3</sup> cat) <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	ثابت سرعت واکنش
Resid	kg.h <sup>-1</sup>	شدت جریان محصولات سنگین
RT	-	زمان اقامت
S-Lump	-	توده ترکیبات گوگردی
T	K	دمای واکنش هیدروکراکینگ
v	m <sup>3</sup> .h	شدت جریان حجمی جریان در راکتور
V <sub>cat</sub>	m <sup>3</sup>	حجم کاتالیست
Y	-	متغیر خروجی مدل

AAD	%	خطای مطلق متوسط
Arom	kg.h <sup>-1</sup>	مقدار آروماتیک
Arom-Lump	-	توده ترکیبات آروماتیکی
C	kg.m <sup>-3</sup>	غلظت خوراک و محصولات
E	kcal.mol <sup>-1</sup>	انرژی فعالساز

- heavy residues", *Industrial and Engineering Chemistry*, 12- 24, (2015).
- [3] Mohamed, A., Beshir, D., Rabah, A., "Simulation and characterization in the refining industry: A review", *Petroleum Technology and Alternative Fuels*, Vol.5(3), 26-30 , (2014).
- [4] Longnian1, H., Xiangchen, F., Chong, P., Tao1, Z., "Application of discrete lumped kinetic modeling on vacuum gas oil hydrocracking", *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* , Vol. 15, No. 2, 67-73, (2013).
- [5] Sadighi, S., Arshad, A., "An optimisation approach for increasing the profit of a commercial VGO hydrocracking Process", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91, 1077-1091, (2013).
- [6] Canan, Ü., Arkun, Y., "Steady-state modeling of an industrial hydrocracking reactor by discrete lumping approach", *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2012 Vol II WCECS 2012, San Francisco, USA*, 1154-1158, (2012).
- [7] Yui, S., Sanford, E., "Mild hydrocracking of bitumen-driven coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetic product yield and product properties", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 319-320, (1989).
- [8] Aboul-Gheit, K., "Hydrocracking of vacuum gas oil (VGO) for fuels production-reaction kinetics", *Erdol Erdgas Kohle*, 105 (7/8), 319-320, (1989).
- [9] Ayasse, A., Nagaishi, H., Chan, E., "Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen", *Fuel*, 76(11), 1025-1033, (1997).
- [10] Sadighi, S., Ahmad, A., Seif Mohaddecy, R., "6-Lump kinetic model for a commercial vacuum gas oil hydrocracker", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Published by The Berkeley Electronic Press, 1-24, (2010).
- [11] Manek, E., Haydary, J., "Modelling of catalytic hydrocracking and fractionation of refinery vacuum residue", *Chemical Papers*, 68 (12) ,1716–1724, (2014).
- [12] Kumar, A., Sinha, S., "Steady state modeling and simulation of hydrocracking reactor", *Petroleum & Coal* 54 (1), 59-64, (2012).
- [13] Sadighi, S., Ahmad, A., Shirvani, M., "Comparison of lumping approaches to predict the product yields in a dual bed VGO hydrocracker", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9(1):1-25, (2012).
- [14] Jing, G., Jiang, Y., Al-Dahhan, M., "Modeling of trickle-bed reactors with exothermic reactions using cell network approach", *Chemical Engineering Science*, 63-75, (2008).
- [15] Sadighi, S., Ahmad, A., Rashidzadeh, M., "4-Lump kinetic model for vacuum gas oil hydrocracker involved of hydrogen consumption", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 1099-1108, (2010).

## زیرنویس‌ها

A	-	توده ترکیبات آروماتیک
ASat_B		توده آروماتیک به اشباع در مسیر برگشت
ASat_F		توده آروماتیک به اشباع در مسیر رفت
exp		متغیر خروجی پایلوت
F	-	خوراک یا باقیمانده
FG		خوراک به گاز
FL		خوراک به محصول سبک
G	-	محصول گاز
H <sub>2</sub>		هیدروژن
H <sub>2</sub> S		هیدروژن سولفید
LG		محصول سبک به گاز
NH <sub>3</sub>		آمونیاک
L	-	محصول سبک
N	-	توده نیتروژن
NL		توده نیتروژن به محصول سبک
Ref		مرجع
sim		متغیر خروجی مدل
S	-	توده گوگرد
Sat		توده ترکیبات اشباع
SL		توده گوگرد به محصول سبک

## مراجع

- [1] Valavarasu, G., Bhaskar, M., Balaraman, K., "Mild hydrocracking—A review of the process, catalysts, reactions, kinetics, and advantages", *Petroleum Science and Technology*, Vol. 21, Nos. 7 & 8, 1185–1205, (2003).
- [2] Sahu, R., Song, B., Sun Im, J., Jeon, Y., Lee, C., "A review of recent advances in catalytic hydrocracking of