

مدل سازی سینتیکی شش توده‌ای برای فرایند شکست کاتالیستی گازوییل سنگین بر روی زئولیت Y با در نظر گرفتن غیرفعال شدن کاتالیست

زهرا نرگسی^۱ و رامین کریمزاده^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران، تهران، zahra.nargessi@modares.ac.ir

۲- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران، تهران، ramini@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۹/۱۰/۲۱، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۹/۱۲/۱۹، پذیرش: ۹۹/۱۲/۳۰)

چکیده: در این پژوهش، مدل سینتیکی توده‌ای گسسته شامل ۶ توده برای توصیف شکست کاتالیستی گازوییل بر روی زئولیت Y ارائه شده است. خوراک و محصولات به ۶ توده خوراک، نفت سفید، بنزین، گاز مایع، گاز خشک و کک تقسیم می‌شوند. از تابع غیرفعال شدن وابسته به زمان واکنش برای توصیف مکانیزم غیرفعال شدن استفاده می‌شود. اطلاعات تجربی برای به دست آوردن پارامترها در ۵ دما بین ۵۰۰ °C تا ۶۰۰ °C و برای زمان ماند ۶۰ تا ۱۲۰ s به دست آمده است. مقدار انرژی فعال سازی، در محدوده ۳۵-۸۵ kJ mol⁻¹ است و برای واکنش‌های اولیه نسبت به واکنش‌های ثانویه کمتر است. با افزایش دمای واکنش از ۵۰۰ °C تا ۶۵۰ °C در زمان واکنش ۲۴۰ min، پیشرفت واکنش‌های ثانویه تولید کک افزایش یافته و تابع غیرفعال شدن از ۰/۹۵۵ تا مقدار ۰/۷۳۵ کاهش می‌یابد و پس از گذشت ۳۰۰ min به ترتیب به ۰/۸۹۲ و ۰/۴۶۶ می‌رسد. به عبارتی، در دمای بالاتر کاتالیست سریع‌تر غیرفعال می‌شود. همچنین، تحلیل نتایج حاصله در شرایط عملیاتی مختلف برای توزیع محصولات نشان می‌دهد که دمای متوسط ۵۵۰ °C و زمان ماند ۶۰ s برای تولید بنزین و نفت سفید بهینه است.

کلیدواژگان: شکست کاتالیستی، گازوییل سنگین، زئولیت Y، سینتیک، مدل توده‌ای

مقدمه

امروزه تقاضا برای سوخت‌هایی مانند دیزل و بنزین و فرآورده‌های سبک، که دارای ارزش بالاتری‌اند، رشد قابل توجهی یافته است. مطابق آمارهای ارائه شده، تقریباً نیمی از ذخایر نفتی جهان به پایان رسیده است، با توجه به این وضعیت استفاده هرچه بهینه‌تر از ذخایر فعلی به‌ویژه تبدیل باقی‌مانده‌های سنگین نفتی و نفت سنگین به ترکیبات سبک‌تر و با ارزش‌تر ضروری است [۱]. همچنین، افزایش فشار قوانین محیط زیستی نیز سبب شده تا گرایش برای بهره‌برداری از پسماندهای پالایشگاه‌ها افزایش یابد. به همین منظور، تمایل برای استفاده از برش‌های نفتی با کیفیت و قیمت پایین‌تر، مانند گازوییل تحت خلا، پسماند اتمسفری و خلا، به عنوان خوراک واحدهای ارتقا، افزایش یافته است [۲،۳]. در میان تکنولوژی‌های توسعه یافته برای ارتقاء نفت سنگین و پسماندها، شکست کاتالیستی نقش مهمی را در صنعت برای تولید محصولات سبک و با ارزش، مانند بنزین و دیزل، ایفا می‌کند [۴]. در این فرایند، با استفاده از کاتالیست، مکانیزم واکنش نسبت به شکست حرارتی تغییر کرده و سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد. همچنین، برخلاف واکنش شکست حرارتی که در دماهای بالا انجام می‌شود، در این فرایند به دمای پایین‌تر نیاز است. به عبارتی، کاتالیست منجر به کاهش دمای واکنش، بهبود درصد تبدیل و انتخاب پذیری محصولات می‌شود [۵،۶].

تاکنون کاتالیست‌های متنوعی برای فرایندهای شکست کاتالیستی توسعه یافته است. در میان آن‌ها، کاتالیست‌های زئولیتی بهترین عملکرد را در تبدیل هیدروکربن‌های سنگین و انتخاب‌پذیری بالای محصولاتی مانند بنزین، دیزل و نفت سفید از خود نشان داده‌اند [۷]. زئولیت Y یکی از متداول‌ترین زئولیت‌های مورد استفاده است که با توجه به پایداری حرارتی بالا، ماهیت اسیدی قوی و ارزان قیمت بودن به‌طور گسترده در فرایند FCC^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. یکی از ابزارهای مهم برای درک فرایند شکست کاتالیستی و عملکرد کاتالیست مطالعات سینتیکی و بررسی مکانیزم واکنش است. همچنین، تخمین پارامترهای سینتیکی برای طراحی راکتور و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی امری ضروری است [۹، ۱۰]. در بسیاری از فرایندهای صنعتی، همچون شکست کاتالیستی، خوراک مورد استفاده شامل هزاران مولکول است و شبکه واکنش میان این ترکیبات بسیار پیچیده بوده و شامل صدها میلیون مرحله است. این امر منجر به پیچیده شدن محاسبات و افزایش نمایی تعداد مسیره‌های واکنش و ثابت‌ها شده است و برای به‌دست‌آوردن پارامترهای موجود تعداد آزمایش‌های بسیاری مورد نیاز است. به همین دلیل نمی‌توان از روش‌های نیمه‌تجربی و ابتدایی و همچنین روش‌هایی در سطح مولکول برای تعیین سینتیک این نوع از واکنش‌ها استفاده کرد. یکی از روش‌های متداول برای توصیف سینتیک واکنش‌های شکست هیدروکربن‌های سنگین و سیستم‌های پیچیده استفاده از روش سینتیک توده‌ای گسسته است [۱۱، ۱۲]. مدل توده‌ای گسسته خود به دو دسته تقسیم می‌شود. در حالت اول، خوراک و محصولات براساس نقطه جوش، وزن مولکولی یا تعداد کربن توده‌بندی می‌شوند، در حالی که در حالت دوم، توده‌بندی براساس ساختار مولکولی و گروه‌های عاملی، شامل پارافین‌ها، اولفین، نفتن و آروماتیک، است. علاوه بر این دو حالت، در برخی از پژوهش‌ها از ترکیب این دو مدل برای دسته‌بندی اجزا استفاده شده است. اولین مدل توده‌ای گسسته در سال ۱۹۷۰ برای فرایند FCC توسط ویک من و همکاران توسعه یافت. به‌علت دردسترس نبودن ابزارهای آنالیز نفت و همچنین محدودیت در محاسبات کامپیوتری، این مدل تنها شامل ۳ توده خوراک، بنزین و مجموع کک و گاز بود که به‌صورت تحلیلی نیز ثابت‌های سرعت محاسبه شد [۱۳]. در سال ۱۹۸۹، لی و همکاران، مدل سینتیک شامل ۴ توده گازوییل، بنزین، گاز و کک ارائه داد. تا پیش از این پژوهشگران کک و گاز را به‌صورت یک توده در نظر می‌گرفتند، ولی در این پژوهش، با جدا کردن کک از گاز، امکان اندازه‌گیری نرخ تشکیل کک فراهم شد [۱۴]. در پژوهش دیگری، در سال ۲۰۰۶، منگ و همکاران [۱۵] مدل سینتیکی شامل ۸ توده برای پیرولیز کاتالیستی نفت سنگین بر روی کاتالیست CEP-1 ارائه دادند. در مدل مذکور، خوراک به دو توده ترکیبات آروماتیکی و غیرآروماتیکی براساس ساختار تقسیم‌بندی شده است. محصولات نیز شامل ۶ توده دیزل-بنزین، پروپان-بوتان، پروپن-بوتن، اتیلن، اتان-متان-هیدروژن، کک‌اند. از اطلاعات به‌دست‌آمده در راکتور بستر سیال آزمایشگاهی نیز برای به‌دست‌آوردن پارامترهای سینتیکی استفاده شده است. صدیقی و همکاران [۱۶] نیز، در سال ۲۰۱۰، مدل سینتیکی شامل ۶ توده برای شکست کاتالیستی هیدروژنی VGO^۲ بر روی کاتالیست اکسیدفلزی NiO، MoO₃ برای یک واحد صنعتی توسعه دادند. در این پژوهش، توده‌ها شامل VGO، دیزل، نفت سفید، نفتای سبک، نفتا سنگین و گاز بوده و غیرفعال شدن کاتالیست نیز در این مدل در نظر گرفته شده است. ژانگ و همکاران [۱۷] نیز، در سال ۲۰۱۶، مدل سینتیکی واکنش شکست کاتالیستی گازوییل را با استفاده از اطلاعات آزمایشگاهی بر روی ترکیبی از زئولیت HZSM-5، زئولیت بتا و Y را توسعه دادند. این مدل شامل ۹ توده پارافین‌ها، آروماتیک‌ها، نفتن‌ها، بنزین، پروپان-بوتان، پروپن-بوتن، اتان، هیدروژن-متان-اتان و کک است. ۲۴ مسیر واکنش بین توده‌ها در نظر گرفته شده است. ثانی و همکاران نیز، در سال ۲۰۱۸ [۱۸]، مدل سینتیکی برای توصیف واکنش شکست در فرایند FCC با تاکید بر محصولات اولفینی ارائه داده‌اند. توده‌بندی شامل ۸ توده، VGO، دیزل،

1. Fluid Catalytic Cracking
2. Vacuum Gasoil

LPG^۱، گاز، کک، بوتیلن، پروپیلن و اتیلن است و از اطلاعات واحد صنعتی برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی استفاده شده است. همان طور که مشاهده می شود، پژوهشگران با توجه به هدف خود و محصولات مورد نظر، توده بندی جدیدی را در هر واکنش ارائه داده اند. همچنین، در بیشتر مطالعات انجام شده، برای شکست کاتالیست هیدروکربن های سنگین، کک به صورت یک محصول جداگانه در نظر گرفته شده است. تخمین کک تولید شده در طی واکنش، به علت رسوب آن بر روی سطح کاتالیست و غیرفعال شدن کاتالیست، بسیار حائز اهمیت است. بنابراین، علاوه بر تخمین کک، به منظور دقت بهتر نتایج در مطالعات سینتیکی، تابع غیرفعال شدن کک نیز در نظر گرفته می شود.

پارامترهای سینتیکی برای هر خوراک و کاتالیست منحصر به فردند. به عبارتی، واکنش خوراک یکسان بر روی کاتالیست های مختلف منجر به تغییر پارامترهای سینتیکی و مکانیزم واکنش می شود و محصولات مختلف با مقادیر متفاوت به دست می آید. به همین منظور، نمی توان از سینتیک موجود در مراجع با دقت قابل قبول استفاده کرد. در این پژوهش، از خوراک گازوییل سنگین تامین شده از پالایشگاه اراک و زئولیت Y استفاده شده است. مدل ارائه شده شامل ۶ توده، خوراک، نفت سفید، بنزین، LPG، گاز خشک و کک است. مدل شامل ۱۲ مسیر و ۲۴ پارامتر است که دو پارامتر دیگر نیز به منظور غیرفعال شدن کاتالیست توسط رسوب کک در نظر گرفته شده است. پارامترهای سینتیکی با استفاده از اطلاعات تجربی و روش رانج-کاتا مرتبه ۴ و با استفاده از الگوریتم بهینه سازی لوببرگ مارکوارت^۲ تخمین زده می شوند. آزمایش ها در ۵ دمای ۶۰۰، ۵۷۵، ۵۵۰، ۵۲۵ و ۵۰۰ °C و برای زمان ماند ۶۰-۱۲۰ s در راکتور بستر ثابت آزمایشگاهی بر روی زئولیت Y تجاری انجام شده است. با استفاده از مدل ارائه شده، توزیع محصولات بر حسب تغییرات زمان ماند، تغییرات تابع غیرفعال شدن بر حسب زمان واکنش و تغییرات دما مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

مواد لازم

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل کاتالیست زئولیت Y تجاری بوده که به صورت NaY خریداری شده است و برای استفاده به تعویض یونی نیاز دارد. مشخصات کاتالیست و مواد مورد نیاز برای آماده سازی آن در جدول ۱ آورده شده است. علاوه بر مواد موجود در جدول از آب مقطر نیز به عنوان حلال استفاده می شود.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده برای آماده سازی کاتالیست

Table 1-material used for preparing catalyst

Materials	Formula	Application	Company
Zeolite NaY	Na ₅₆ (AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆	Catalyst	Chemical Pingxiang Naike
ammonium nitrate	NH ₄ NO ₃	Ion exchange agent	Merck
bentonite	Al ₂ O ₃ .4(SiO ₂).H ₂ O	binder	Daejung

آماده سازی کاتالیست

به منظور آماده سازی زئولیت تجاری خریداری شده، زئولیت NaY با استفاده از یون های آمونیوم تعویض یونی می شوند تا به فرم NH₄-Y تبدیل شوند. برای این منظور، محلول یک مولار آمونیوم نیترات به نسبت حجمی محلول به جرم زئولیت برابر ۱۰ (به ازای هر گرم زئولیت ۱۰ میلی لیتر از محلول) به زئولیت NaY اضافه می شود. محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ °C و

1 Liquefied Petroleum Gas

2 Levenberg-Marquardt

تحت شرایط برگشت^۱ تعویض یونی می‌شود. سپس، نمونه فیلترشده توسط آب مقطر شست‌وشو داده می‌شود. در ادامه، نمونه در آون در دمای °C ۱۱۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌شود. به منظور کاهش غلظت سدیم موجود در زئولیت، فرایند تعویض یونی ۳ مرتبه دیگر تکرار می‌شود. در انتها، نمونه نهایی، برای تبدیل شدن به فرم پروتون‌دار، به مدت ۴ ساعت در کوره قرار می‌گیرد. دمای کوره °C ۵۵۰ و هوا با دبی ۵۰ ml/min در کوره در جریان است [۱۹]. مراحل انجام تعویض یونی زئولیت در شکل ۱ نشان داده شده است. مشخصات کاتالیست آماده‌شده نیز در جدول ۲ آورده شده است. جزئیات تعیین مشخصه کاتالیست در پژوهش انجام‌شده توسط اروجی و همکاران به تفصیل ارائه شده است [۱۹].

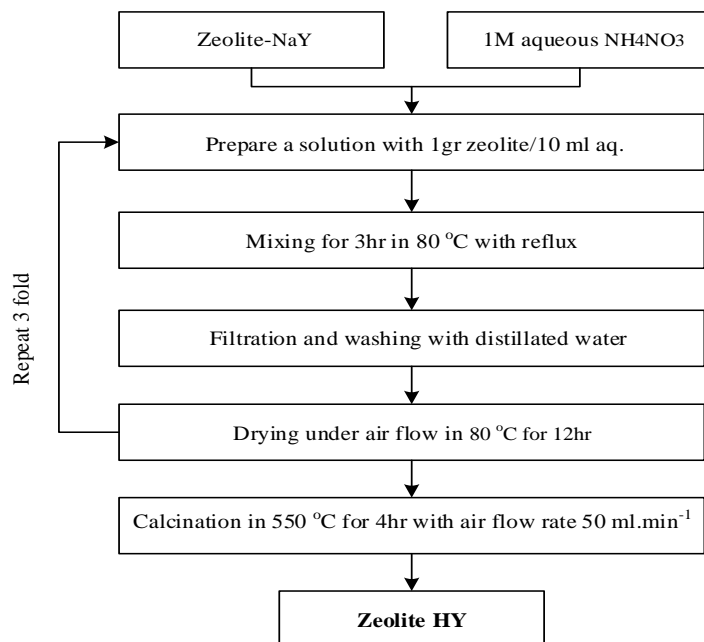


Figure 1- Steps for ion exchange of zeolite NaY

شکل ۱- مراحل تعویض یونی زئولیت NaY

جدول ۲- مشخصات کاتالیست

Table 2- Properties of the catalyst

Parameter	Value
Average pore diameter (nm)	2.1239
Pore volume ^a (cm ³ /g)	0.362
Surface area ^b (m ² /g)	812.6
Relative Crystallinity ^c (%)	100
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^d	5.18
Acidity (mmol/NH ₃ .g ⁻¹)	0.88

^a Total pore volumes were estimated from the adsorbed amount at P/P0 = 0.99.

^b Measured by BET

^c ASTM D5758-01 was applied as XRD relative crystallinity.

^d determined by XRF

به منظور کاهش افت فشار در بستر ثابت، پودر کاتالیست به قرص تبدیل می‌شود. برای تبدیل پودر زئولیت به قرص، به منظور استحکام و چسبندگی کاتالیست، از یک ماده چسبنده یا به اصطلاح بایندر^۲ استفاده می‌شود. در این پژوهش، از بنتونیت با درصد وزنی ۵٪ (وزن بنتونیت نسبت به وزن کاتالیست) استفاده می‌شود. زئولیت Y و بنتونیت با نسبت مذکور با هم

1 Reflux
2 Binder

مخلوط شده و توسط آب مقطر به حالت خمیری تبدیل می‌شود. در نهایت، با استفاده از قالب به صورت استوانه‌های کوچک با ابعاد ۳×۴ mm تبدیل می‌شود. پس از خروج ژئولیت از قالب، قرص‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ °C در آون تاحدی خشک شده، در نهایت قرص‌ها در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۴ ساعت در تماس با هوا با دبی ۵۰ ml/min درون کوره قرار گرفته و کاملاً خشک می‌شوند.

سامانه آزمایشگاهی شکست کاتالیستی

نمایی از سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده، به منظور انجام تست شکست کاتالیستی گازوییل سنگین، در شکل ۲ نشان داده شده است. راکتور مورد استفاده از جنس فولاد ضدزنگ به قطر داخلی ۳ cm و طول ۴۰ cm است. برای هر تست مقدار یک گرم قرص کاتالیست بین دو قطعه پشم کوارتز در وسط راکتور قرار می‌گیرد. به منظور اطمینان از تبخیر کامل خوراک، مقدار شیشه کوارتز در قسمت بالای بستر ریخته می‌شود. همچنین، از برش هیدروکربنی سنگین (گازوییل) تهیه شده از پالایشگاه اراک به عنوان خوراک در فرایند شکست کاتالیستی استفاده شده که مشخصات آن در جدول ۳ آورده شده است.

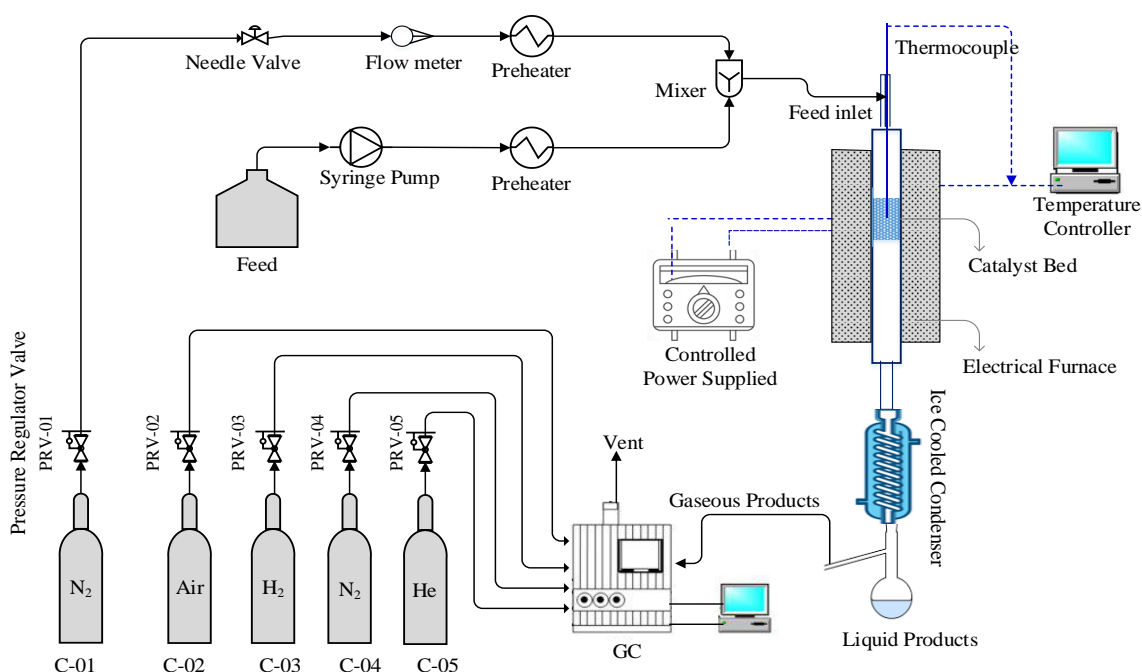


Figure 2- Schematic diagram of the catalytic cracking experimental setup

شکل ۲- نمایی از سامانه شکست کاتالیستی آزمایشگاهی

جدول ۳- مشخصات خوراک

Table 3- Properties of feed

Properties	Amount
Density (g.cm ⁻³)	0.89
Refractive Index	1.56
MW (g mole ⁻¹)	230
Nitrogen (ppmw)	350
Sulphur content (wt %)	0.05
Aromatics (wt %)	50
Distillation	
10%	241
50%	275
90%	305
Final boiling point	330

گرمای لازم برای گرم شدن راکتور برای انجام واکنش از طریق کوره تامین می‌شود. دمای کوره توسط یک ترموکوپل که در سطح خارجی راکتور قرار دارد اندازه‌گیری و به‌صورت دستی تنظیم می‌شود. دمای بستر کاتالیستی نیز توسط ترموکوپل از نوع K، که در وسط بستر قرار داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود. از جریان نیتروژن به‌عنوان گاز حامل استفاده می‌شود. میزان دبی نیتروژن قبل از ورود به پیش‌گرم‌کن به‌میزان ۵۰ ml/min تنظیم می‌شود. نیتروژن تا دمای 200°C گرم شده و وارد بستر راکتور می‌شود. قبل از تزریق خوراک، نیتروژن به‌مدت ۳۰ دقیقه از روی بستر عبور داده می‌شود. سپس، در حضور جریان نیتروژن کوره روشن شده و دمای آن به‌میزانی تنظیم می‌شود که دمای راکتور را به دمای عملیاتی مورد نظر برساند. پس از آنکه دمای راکتور به مقدار مطلوب رسید، خوراک با دبی مشخص توسط پمپ سرنگی تزریق شده و پس از عبور از پیش‌گرم‌کن با جریان نیتروژن ترکیب شده و وارد راکتور می‌شود.

در طول زمان واکنش محصولات مایع و گاز با عبور از میان کندانسور جدا می‌شوند. محصول مایع هر ۶۰ دقیقه جمع‌آوری و وزن آن اندازه‌گیری می‌شود و محصول گازی نیز سوزانده می‌شود. محصولات مایع توسط آنالیز کروماتوگرافی گاز به‌همراه طیف‌سنجی جرمی^۱ از نوع Agilent 6890 ساخت کشور آمریکا آنالیز شده و ترکیبات موجود در محصولات گازی نیز با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی آنلاین Agilent 780 مشخص و اندازه‌گیری می‌شود. پس از پایان زمان واکنش، جریان خوراک قطع می‌شود، ولی به‌منظور اطمینان از باقی‌نماندن هیدروکربن در کاتالیست، جریان نیتروژن به‌مدت ۱ ساعت با دبی ۱۰۰ ml/min از روی بستر عبور داده می‌شود. پس از سرد شدن راکتور، قرص‌های کاتالیست از راکتور خارج و میزان کک رسوب‌کرده روی سطوح آن توسط آنالیز TGA^۲ مدل Q600 و ساخت شرکت TA کشور آمریکا اندازه‌گیری می‌شود.

مدل سینتیکی گسسته پیشنهادی

توسعه مدل

مدل سینتیکی پیشنهادی در این پژوهش شامل ۶ توده، خوراک تبدیل‌نشده (265°C)، نفت سفید^۳ ($205-265^{\circ}\text{C}$)، بنزین ($205-300^{\circ}\text{C}$)، LPG (C_3-C_4)، گاز خشک (C_1-C_2) و کک است که براساس نقطه جوش و تعداد کربن توده‌بندی انجام شده است. شبکه واکنش بین توده‌های پیشنهادی در شکل ۳ نشان داده شده است که شامل ۱۲ مسیر است.

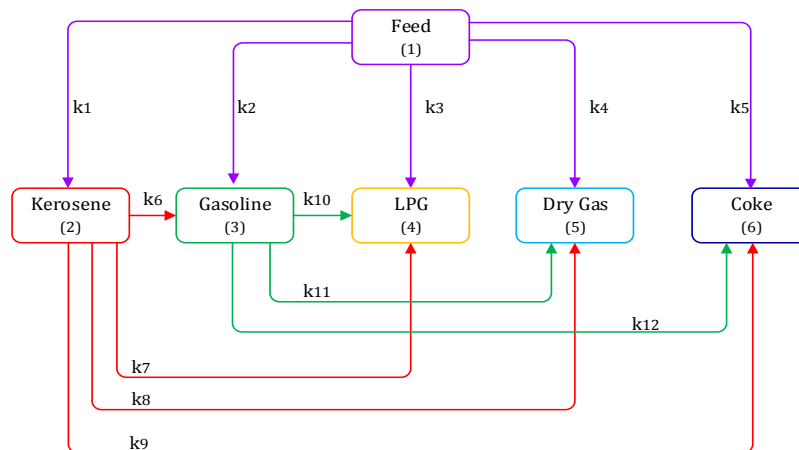


Figure 3- Proposed reaction network of the six-lump kinetic model

شکل ۳- شبکه واکنش پیشنهادی برای مدل سینتیک ۶ توده‌ای

1. Gas Chromatography - Mass Spectroscopy (GC-MS)
2. Thermo Gravimetric Analysis (TGA) 2
3. Kerosene

فرضیات در نظر گرفته شده برای حل مدل سینتیکی توده‌ای گسسته و توسعه معادلات عبارت‌اند از:

- ۱- خوراک کاملاً در ورودی بستر به صورت بخار است و کاملاً تبخیر شده است.
 - ۲- راکتور به صورت هم‌دما فرض می‌شود و از گرادیان دمایی درون راکتور صرف نظر می‌شود.
 - ۳- جریان گاز به صورت یک‌بعدی، ایدئال و یکنواخت است. اختلاط و برگشت جریان در جهت محوری وجود ندارد و از پخش در جهت شعاعی نیز صرف نظر می‌شود.
 - ۴- همه واکنش‌ها به صورت درجه اول و برگشت‌ناپذیر فرض می‌شوند.
 - ۵- از تبدیل LPG و گاز خشک به کک صرف نظر شده است [۱۱، ۱۴].
- واکنش در یک راکتور لوله‌ای بستر ثابت هم‌دما انجام می‌شود. با نوشتن معادله کلی پیوستگی و جای‌گذاری سرعت‌های هر توده در معادله پیوستگی، معادلات حاصل از مدل سینتیکی ۶ توده را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dy_1}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)y_1\varphi \quad (1)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = [k_1y_1 - (k_6 + k_7 + k_8 + k_9)y_2]\varphi \quad (2)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = [k_2y_1 + k_6y_2 - (k_{10} + k_{11} + k_{12})y_3]\varphi \quad (3)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = (k_3y_1 + k_7y_2 + k_{10}y_3)\varphi \quad (4)$$

$$\frac{dy_5}{dt} = (k_4y_1 + k_8y_2 + k_{11}y_3)\varphi \quad (5)$$

$$\frac{dy_6}{dt} = (k_5y_1 + k_9y_2 + k_{12}y_3)\varphi \quad (6)$$

در این روابط، t زمان ماند و k_i ثابت سرعت واکنش است که به دما وابسته است و براساس معادله آرنیوس و به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (7)$$

که در این رابطه، $k_{0,i}$ فاکتور فرکانسی^۱ و E_i انرژی فعال‌سازی است. همچنین، φ نیز تابع غیرفعال‌شدن کاتالیست بر اثر رسوب کک است که به صورت زیر است:

$$\varphi = \exp(-k_d t_{os}) \quad (8)$$

در این رابطه نیز t_{os} زمان واکنش و k_d ثابت غیرفعال‌شدن کاتالیست است که با استفاده از معادله آرنیوس و به صورت زیر معرفی می‌شود:

$$k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (9)$$

که در این رابطه نیز k_{d0} ضریب فرکانسی برای غیرفعال‌شدن کاتالیست و E_d نیز انرژی فعال‌سازی برای غیرفعال‌شدن کاتالیست است.

تخمین پارامترهای سینتیکی

معادلات توسعه‌یافته برای به‌دست‌آوردن پارامترهای سینتیکی واکنش شکست کاتالیستی مجموعه‌ای شامل ۶ معادله دیفرانسیل معمولی به هم پیوسته را تشکیل می‌دهند. برای حل مدل از اطلاعات تجربی به‌دست‌آمده در دماهای 575 ، 600 ، 550 و 525 استفاده می‌شود. با استفاده از کد نوشته‌شده در نرم‌افزار MATLAB، دستگاه معادلات سینتیکی توسط تابع ODE45، که براساس روش رانج-کاتای مرتبه ۴ استوار است، حل می‌شود. تابع هدف مورد استفاده در به‌دست‌آوردن پارامترهای سینتیکی به صورت اختلاف بین بازده محصولات حاصل از آزمایش و مدل سینتیکی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$E_a^{min} = \sum_{i=1}^n (y_i^m - y_i^{exp})^2 \quad (10)$$

1. Frequency factor

که در این رابطه، y_i^{exp} و y_i^m به ترتیب جزء وزنی توده به دست آمده از مدل و اطلاعات آزمایشگاهی است. برای انجام محاسبات بهینه سازی و کمینه کردن تابع هدف از روش لونیبرگ مارکوارت استفاده شده است. الگوریتم حل مدل در شکل ۴ نشان داده شده است.

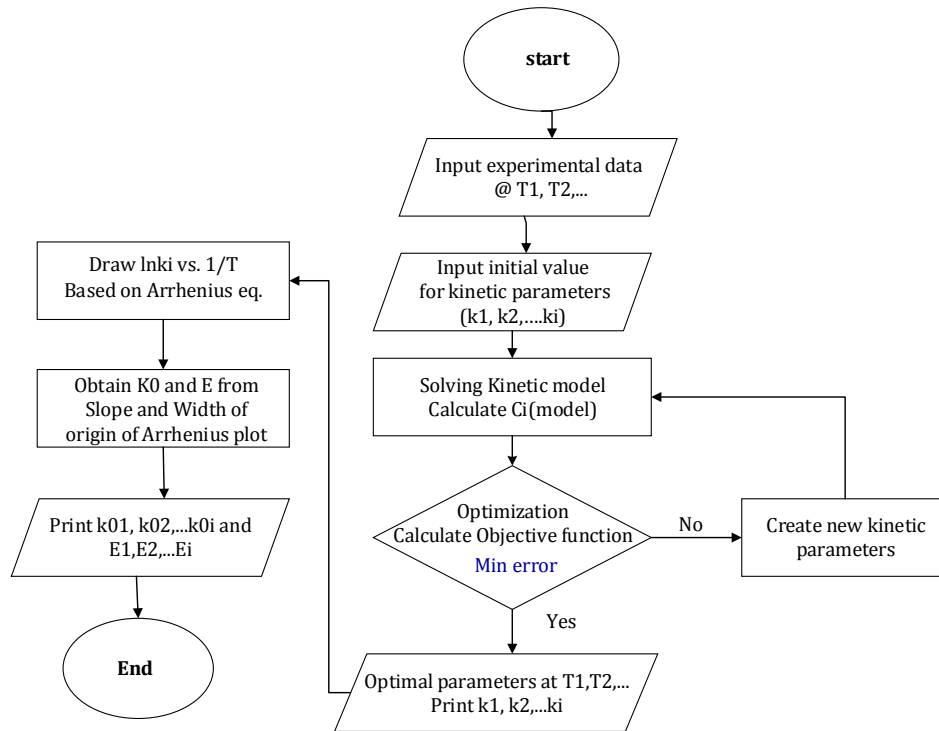


Figure 4- Algorithm for solving discrete lumping kinetic model for calculation kinetic parameters based on experimental data
 شکل ۴- الگوریتم حل مدل سینتیک توده ای گسسته برای محاسبه پارامترهای سینتیکی با استفاده از اطلاعات آزمایشگاهی

با حل معادلات توسعه یافته براساس فرضیات در نظر گرفته شده و طبق الگوریتم ارائه شده، برای هر دما ثابت های سرعت k_i به دست می آید. با رسم نمودار آرنیوس و رسم لگاریتم k_i بر حسب $1/T$ و با استفاده از عرض از مبدا و شیب نمودارها، ضریب فرکانسی و انرژی فعال سازی برای هر مسیر محاسبه می شود. پارامترهای سینتیکی برای مسیرهای واکنش و تابع غیرفعال شدن در جدول ۴ و نمودار آرنیوس در شکل ۵ ارائه شده اند.

جدول ۴- فاکتورهای فرکانسی و انرژی فعال سازی برای مسیرهای واکنش و غیرفعال شدن کاتالیست

Table 4- Frequency factors and apparent activation energies for reaction paths and deactivation function

Reaction path No.	Frequency factor (1/h)	Activation energy (kJ/mole)
1	226640	48.8
2	486512	44.56
3	9840	39.87
4	2795	35.98
5	1540.8	34.78
6	15746	57.85
7	176420	65.52
8	45906	64.76
9	1610.91	67.47
10	484391	79.51
11	234180	81.04
12	1118.875	78.30
Deactivation function	22.31	74.99

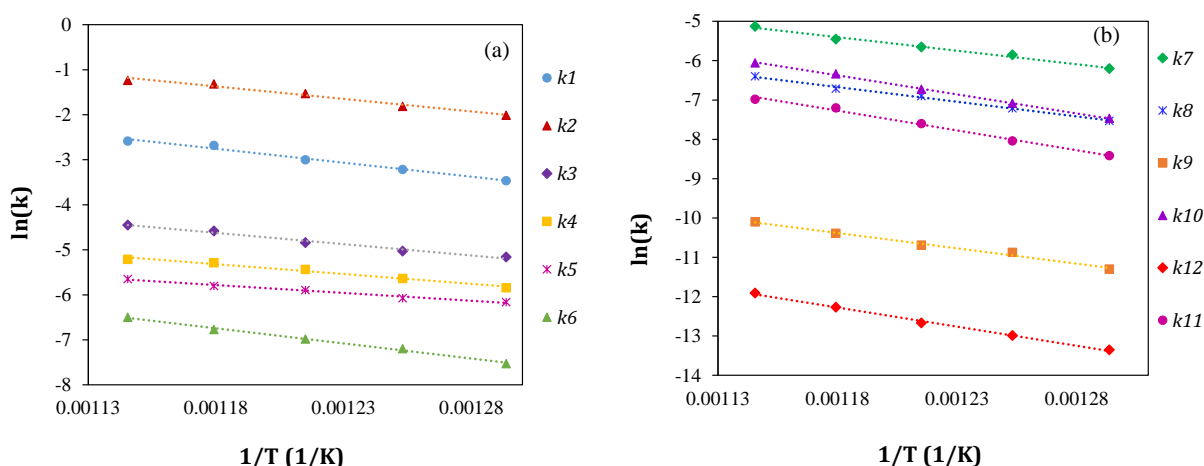


Figure 5- Arrhenius plots for reaction paths in the proposed discrete lumping kinetic model network
 شکل ۵- نمودارهای آرنیوس برای مسیرهای واکنش در شبکه سینتیک توده‌ای گسسته پیشنهادی

نتایج و بحث

همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، مقدار انرژی فعال‌سازی برای مسیرهای پیشنهادشده در محدوده ۳۵ تا 88 kJ.mol^{-1} است که به مقادیر موجود در مراجع برای شکست کاتالیستی هیدروکربن‌ها نزدیک است [۲۰]. همچنین، از مقادیر گزارش‌شده برای شکست حرارتی هیدروکربن‌ها (۲۱۰ تا 290 kJ.mol^{-1}) بسیار کوچک‌تر است [۲۱، ۱۶]. مقادیر انرژی فعال‌سازی واکنش‌های اولیه (مسیرهای ۱ تا ۵) کمتر از سایر واکنش‌ها است. به عبارتی، این واکنش‌ها راحت‌تر انجام می‌شوند. این در حالی است که مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش‌های ثانویه، به خصوص واکنش تبدیل بنزین به محصولات دیگر، یعنی مسیرهای ۱۰، ۱۱ و ۱۲، بسیار بیشترند که نشان‌دهنده سختی این واکنش‌هاست. به عبارتی، تبدیل نفت سفید به LPG راحت‌تر از تولید LPG از بنزین است. واکنش‌هایی که دارای انرژی فعال‌سازی بالایی‌اند در دماهای بالا انرژی بیشتری را کسب کرده و نسبت به دماهای پایین‌تر پیشرفت بیشتری دارند. به همین دلیل است در دماهای بالا محصولات سبک و کک بیشتری نسبت به دماهای پایین‌تر تولید می‌شود. علاوه بر ثابت‌های سرعت، مقادیر ثابت سینتیکی برای غیرفعال‌شدن کاتالیست نیز در جدول ۴ آورده شده است. با داشتن پارامترهای سینتیکی برای تابع غیرفعال‌شدن می‌توان تغییرات تابع غیرفعال‌شدن کاتالیست را برحسب دمای واکنش رسم کرد (شکل ۶).

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش دمای واکنش از 500°C تا 650°C در زمان واکنش ۲۴۰ min، تابع غیرفعال‌شدن از ۰/۹۵۵ تا مقدار ۰/۷۳۵ کاهش می‌یابد. با افزایش دما، تولید کک به‌علت پیشرفت واکنش‌های ثانویه با انرژی فعال‌سازی بالاتر افزایش می‌یابد که سبب رسوب آن بر روی سطح کاتالیست و غیرفعال‌شدن کاتالیست می‌شود. بنابراین، در دماهای پایین‌تر میزان تولید کک کمتر است. شکل ۷ نیز تابع غیرفعال‌شدن کاتالیست را برحسب زمان واکنش و در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با گذشت زمان، کاتالیست به میزان بیشتری غیرفعال می‌شود و تابع غیرفعال‌شدن کاهش می‌یابد. برای دماهای پایین‌تر، سرعت غیرفعال‌شدن کاتالیست کمتر است که در نتیجه آن زمان استفاده از کاتالیست و نیاز به احیا طولانی‌تر خواهد بود. برای دمای 500°C مقدار تابع غیرفعال‌شدن پس از گذشت ۶ ساعت به ۰/۸۹۲ می‌رسد. این درحالی است که تابع غیرفعال‌شدن برای دمای 650°C پس از ۶ ساعت ۰/۴۶۶ خواهد بود. از این رو، در واکنش‌های کاتالیستی، علی‌رغم اینکه با افزایش دمای واکنش درصد تبدیل افزایش می‌یابد، ولی دما باید در مقدار بهینه قرار گیرد تا در غیرفعال‌شدن کاتالیست تاخیر ایجاد شود. همان‌طور که در جدول ۴ برای مقادیر انرژی فعال‌سازی مشاهده شد،

استفاده از کاتالیست در فرایندهای شکست نسبت به فرایند شکست حرارتی منجر به کاهش انرژی فعال سازی می شود؛ در نتیجه به دمای واکنش بالا برای شروع و پیشرفت واکنش نیاز نیست.

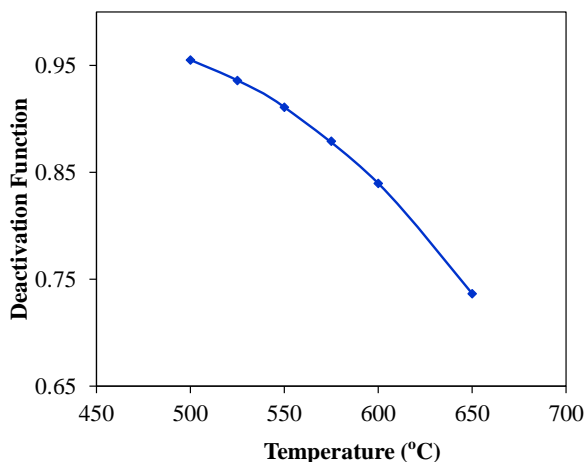


Figure 6- Variation of deactivation function versus operating temperature at $t=240$ min
 شکل ۶- تغییرات تابع غیرفعال شدن بر حسب دما در $t=240$ min

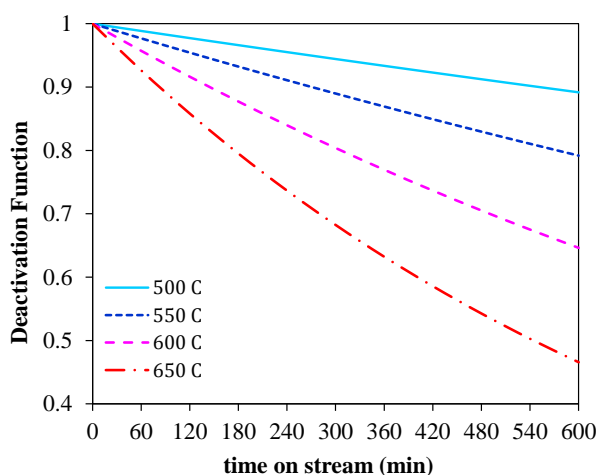


Figure 7- Variation of deactivation function versus operating time at various temperature
 شکل ۷- تغییرات تابع غیرفعال شدن کاتالیست بر حسب زمان واکنش در دماهای مختلف

با استفاده از مدل سینتیکی ارائه شده توزیع محصولات را نیز می توان بر حسب زمان ماند به دست آورد. شکل ۸ توزیع محصولات و میزان خوراک تبدیل شده را برای دماهای 500 ، 550 ، 600 ، 650 و 500 و زمان ماند مختلف در راکتور نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، هر قدر زمان ماند خوراک بر روی بستر و دمای واکنش بیشتر شود، تبدیل خوراک نیز افزایش می یابد. در دماهای 500 ، 550 و 600 و زمان ماند 60 s میزان تبدیل خوراک به ترتیب برابر با $60/6$ ، $71/95$ و $74/89$ است. در زمان ماند 90 s تبدیل برابر 82 ، 85 و 88 درصد خواهد شد. همچنین، افزایش زمان ماند و دما منجر به پیشرفت واکنش های ثانویه و افزایش شیب تولید محصولاتی مانند LPG و کک می شود. درصد وزنی نفت سفید از حدود 31% در دمای 500 °C و زمان ماند 120 s تا 24% در دمای 600 °C کاهش می یابد و میزان LPG نیز از 13% تا حدود 21% افزایش می یابد.

به عبارتی، پیشرفت واکنش‌های ثانویه با انرژی فعال‌سازی بالاتر، با افزایش دما افزایش می‌یابد. همچنین، در دماهای بالاتر، در منحنی تولید نفت سفید یک نقطه بیشینه ایجاد می‌شود. پس از نقطه بیشینه و با افزایش زمان ماند، نفت سفید به محصولات دیگر، به خصوص LPG، تبدیل می‌شود و روند تولید آن کاهش می‌یابد؛ یعنی با افزایش زمان ماند، محصولات اولیه تولید شده نیز شکسته خواهند شد. مقدار بنزین تولیدی نیز با افزایش دما از ۵۰۰ تا ۵۵۰ °C و در زمان ماند یکسان ۶۰ s حدود ۷ درصد افزایش می‌یابد، ولی با افزایش دمای بیشتر تا دمای ۶۰۰ °C مقدار بنزین تولیدی تنها ۱ درصد افزایش می‌یابد.

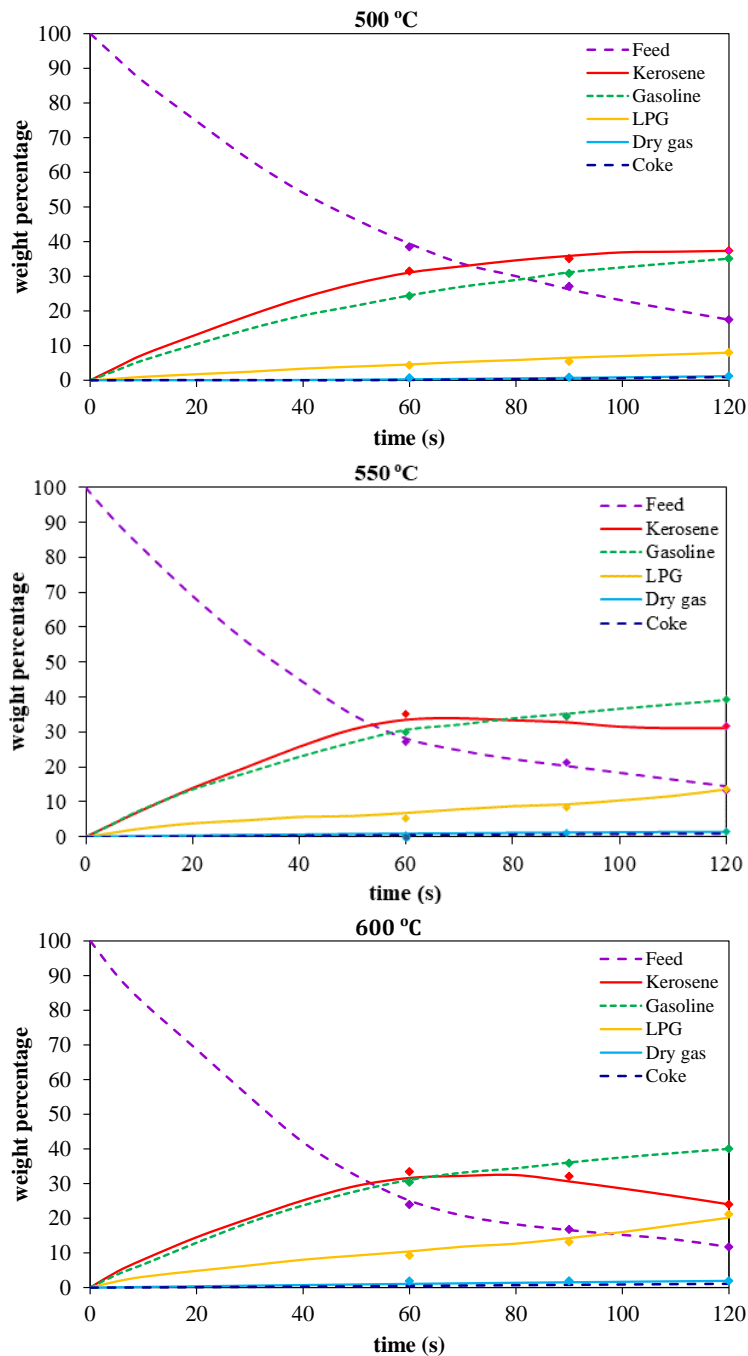


Figure 8- Variation of weight percentage of components versus resistance time at temperatures of 500, 550 and 600 °C

شکل ۸- تغییرات درصد وزنی اجزا بر حسب زمان ماند خوراک در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ °C

مقدار کک تولیدی نیز، با وجود اینکه نسبت به سایر محصولات کم است، ولی، با توجه به رسوب و غیرفعال کردن کاتالیست تاثیر محسوسی بر روی توزیع محصولات دارد. میزان کک در دمای 600°C و زمان ماند ۱۲۰ S، نسبت به زمان ماند مشابه در دمای 550°C ، حدود ۱۰ درصد افزایش یافته است. همچنین، میزان تولید کک در زمان ماند ۱۲۰ ثانیه حدود ۷٪ نسبت به زمان ماند ۶۰ S در دمای یکسان بیشتر است. بنابراین، علی‌رغم اینکه افزایش زمان ماند و دمای واکنش منجر به تبدیل بیشتر می‌شود، ولی محصولات نامطلوب بیشتری ایجاد می‌شود. از طرفی، زمان ماند بالاتر یعنی دبی ورودی کمتر در زمان مشخص. به عبارتی، با وجود اینکه تبدیل بیشتر شده، ولی خوراک ورودی کمتری استفاده شده است و کاتالیست نیز زودتر غیرفعال می‌شود. با تحلیل نتایج حاصله از نمودارهای به‌دست‌آمده شرایط معتدل، یعنی دمای 550°C و زمان ماند ۶۰ S، برای شکست کاتالیستی هیدروکربن سنگین و تولید محصولات مطلوب بنزین و نفت سفید مناسب است و در این شرایط نیز کاتالیست دیرتر غیرفعال می‌شود.

اعتبارسنجی مدل

برای اعتبارسنجی مدل سینتیکی، مقادیر به‌دست‌آمده از مدل با مقادیر آزمایشگاهی متناظر برای هر توده مقایسه شده که در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف اندکی بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل برای بازده محصولات وجود دارد که نشان‌دهنده دقت و اعتبار مدل سینتیکی است. بیشترین اختلاف بین نتایج آزمایشگاهی و مدل ۴/۳٪ است.

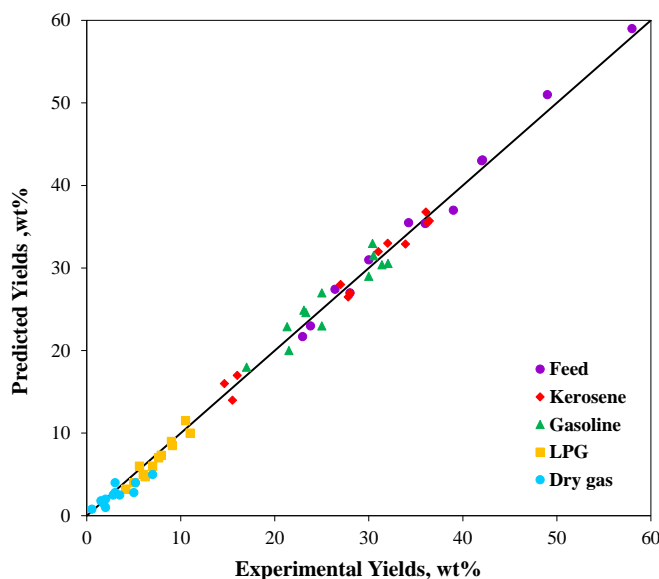


Figure 9- Comparison between modeling and experimental data
 شکل ۹- مقایسه نتایج حاصل از مدل و نتایج آزمایشگاهی.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مدل‌سازی سینتیکی توده‌ای فرایند شکست کاتالیستی گازوییل بر روی کاتالیست زئولیت Y مورد بررسی قرار گرفته است. مدل ارائه‌شده شامل ۱۲ مسیر برای ۶ توده خوراک، نفت سفید، بنزین، گاز مایع، گاز خشک و کک است. از تابع وابسته به زمان واکنش برای توصیف غیرفعال شدن کاتالیست در مدل استفاده شده است. برای تخمین پارامترهای سینتیکی و غیرفعال شدن از کد نوشته‌شده در نرم‌افزار MATLAB با استفاده از روش رانج-کاتا و الگوریتم بهینه‌سازی لوبنبرگ مارکوارت و اطلاعات تجربی به‌دست‌آمده از آزمایشگاه در ۵ دما در محدوده 600°C - 500°C و زمان ماند بین ۶۰-۱۲۰ S استفاده شده است.

مقدار انرژی فعال سازی به دست آمده برای مسیرهای اولیه کمتر از مسیرهای ثانویه است که نشان دهنده پیشرفت سریع تر واکنش های اولیه در دماهای پایین تر است. با افزایش دمای واکنش، پیشرفت واکنش های ثانویه شدت یافته و به همین دلیل، در دماهای بالا، محصولات سبک و کک بیشتری نسبت به دماهای پایین تر تولید می شود. کاهش تابع غیرفعال شدن کاتالیست نیز برای دماهای بالاتر موید این موضوع است. با افزایش زمان ماند خوراک بر روی بستر کاتالیست، میزان تبدیل خوراک افزایش می یابد. از طرفی، کک و محصولات سبک مانند LPG و گاز خشک بیشتری تولید می شود. به عبارتی، در زمان ماند بالاتر و دمای بیشتر، تبدیل خوراک افزایش یافته، ولی به همین نسبت محصولات حاصل از واکنش های اولیه مانند بنزین و نفت سفید افزایش نمی یابند، بلکه شرایط عملیاتی شدید منجر به شکست محصولات اولیه و افزایش تولید محصولات ثانویه می شود. بنابراین، شرایط معتدل برای تولید محصولات با ارزش مانند بنزین و نفت سفید مناسب است.

منابع

1. Y. M. John, M. A. Mustafa, R. Patel, and I. M. Mujtaba, "Parameter estimation of a six-lump kinetic model of an industrial fluid catalytic cracking unit," *Fuel*, 235, 2019, pp. 1436-1454.
2. T. Kaminski and M. M. Husein, "Kinetic modelling of thermal cracking of Arabian atmospheric and vacuum residue," *Fuel Process. Technol.*, 189, 2019, pp. 89-97.
3. R. Sahu, B. J. Song, J. S. Im, Y.-P. Jeon, and C. W. Lee, "A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues," *J. Ind. Eng. Chem.*, 27, 2015, pp. 12-24.
4. S. Sun, F. Meng, and H. Yan, "A new lumping kinetic model for fluid catalytic cracking," *Pet. Sci. Technol.*, 36, No. 23, 2018, pp. 1951-1957.
5. N. Rahimi and R. Karimzadeh, "Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review," *Appl. Catal. A Gen.*, 398, No. 1-2, 2011, pp. 1-17.
6. M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf, and A. Elkilani, *Fundamentals of petroleum refining*, Elsevier Science, 2009.
7. E. Aghaei, R. Karimzadeh, H. R. Godini, A. Gurlo, and O. Gorke, "Improving the physicochemical properties of Y zeolite for catalytic cracking of heavy oil via sequential steam-alkali-acid treatments," *Microporous Mesoporous Mater.*, 294, 2020, pp. 109854-109869.
8. T. Komatsu, "Catalytic cracking of paraffins on zeolite catalysts for the production of light olefins," *20th Annual Saudi-Japan Symposium*, Saudia Arabia, 2010.
9. X. Meng, C. Xu, J. Gao, and L. Li, "Catalytic pyrolysis of heavy oils: 8-lump kinetic model," *Appl. Catal. A Gen.*, 301, No. 1, 2006, pp. 32-38.
10. Y. Schuurman, "Aspects of kinetic modeling of fixed bed reactors," *Catal. Today*, 138, No. 1-2, 2008, pp. 15-20.
11. S. D. S. Asaee, L. Vafajoo, and F. Khorasheh, "A new approach to estimate parameters of a lumped kinetic model for hydroconversion of heavy residue," *Fuel*, 134, 2014, pp. 343-353.
12. [G. Zong, H. Ning, H. Jiang, and F. Ouyang, "The lumping kinetic model for the heavy oil catalytic cracking MIP process," *Pet. Sci. Technol.*, 28, No. 17, 2010, pp. 1778-1787.
13. L. P. de Oliveira, D. Hudebine, D. Guillaume, and J. J. Verstraete, "A review of kinetic modeling methodologies for complex processes," *Oil Gas Sci. Technol. d'IFP Energies Nouv.*, 71, No. 3, 2016, pp. 45-94.
14. L. Wang, B. Yang, and Z. Wang, "Lumps and kinetics for the secondary reactions in catalytically cracked gasoline," *Chem. Eng. J.*, 109, No. 1-3, 2005, pp. 1-9.
15. X. Meng, C. Xu, J. Gao, and L. Li, "Catalytic pyrolysis of heavy oils : 8-lump kinetic model," *Applied Catalysis A*, 301, 2006, pp. 32-38.
16. S. Sadighi, A. Ahmad, and S. R. S. Mohaddecy, "6-Lump kinetic model for a commercial vacuum gas oil hydrocracker," *Int. J. Chem. React. Eng.*, 8, No. 1, Article A1, 2010.
17. R. Zhang, L. Li, Z. Liu, and X. Meng, "Nine-Lump Kinetic Study of Catalytic Pyrolysis of Gas Oils Derived from Canadian Synthetic Crude Oil," *International Journal of Chemical Engineering*, Article ID 9148925, 2016.
18. A. G. Sani, H. A. Ebrahim, and M. J. Azarhoosh, "8-Lump kinetic model for fluid catalytic cracking with olefin detailed distribution study," *Fuel*, 225, 2018, pp. 322-335.
19. S. Oruji, R. Khoshbin, and R. Karimzadeh, "Preparation of hierarchical structure of Y zeolite with ultrasonic-assisted alkaline treatment method used in catalytic cracking of middle distillate cut: The effect of irradiation time," *Fuel Process. Technol.*, 176, 2018, pp. 283-295.
20. K. Xiong, C. Lu, Z. Wang, and X. Gao, "Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized FCC catalyst," *FUEL*, 142, 2015, pp. 65-72.
21. J. W. Chen and H. C. Cao, *Catalytic Cracking Technology and Engineering*, China Petrochemical Press, Beijing, China, pp. 885-887, 2005.

English Abstract

Six-lumped kinetic model for catalytic cracking of heavy gas oil over zeolite Y; considering deactivation catalyst

Zahra Nargessi¹, Ramin Karimzadeh^{2*}

1- Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, Zahra.nargessi@modares.ac.ir

2- Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, Ramin@modares.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2021.01.10., Received in revised form: 2021.03.09, Accepted: 2021.03.20)

In this study, a six-lump kinetic model is proposed for describing the catalytic cracking of gas oil over Y zeolite. The feedstock and products were classified into six discrete lumps, including feed, kerosene, gasoline, liquefied petroleum gas, dry gas, and coke. A time-on-stream exponential function was used to describe the deactivation mechanism. Experimental data for 5 temperatures between 500-600 °C and residence time of 60-120 s were applied for the estimation of kinetic parameters. The estimated activation energies were in the range of 40–85 kJ.mol⁻¹, the preliminary reactions exhibited lower apparent activation energies than secondary reactions. By increasing the reaction temperature from 500 °C to 650 °C at the reaction time of 240 min, the progress of the secondary reactions of coke production increases, and the deactivation function decreases from 0.955 to 0.735, After 300 min it reached 0.892 and 0.466, respectively. This means that at higher temperatures, the catalyst deactivation occurred faster. Analyzing the results for the distribution of products under different operating conditions showed that a temperature of 550 °C and a residence time of 60 to 80 s are optimal for the production of gasoline and kerosene.

Keywords: Catalytic cracking, heavy gasoil, Zeolite Y, kinetic, lumping model