

# ارائه الگوی سینتیکی تولید کک در فرایند شکست حرارتی گازوئیل در میکروراکتور پیرولیز

قوام رحمانی<sup>i</sup>؛ رامین کریمزاده<sup>ii</sup>؛ جعفر توفیقی<sup>iii</sup>؛ میثم حسین‌نیا<sup>iv</sup>

## چکیده

در تحقیق حاضر، الگوی سینتیکی تولید کک در فرایند شکست حرارتی گازوئیل با بخار آب در میکروراکتور پیرولیز ارائه شده است. برای مطالعه آزمایشگاهی تولید کک، راکتور شکست با بخار لوله‌ای در مقیاس آزمایشگاهی طراحی و ساخته شد. تعیین الگوی سینتیکی تولید کک در راکتورهای شکست حرارتی گازوئیل نیازمند ارائه مدل ریاضی راکتور بر پایه الگوی سینتیکی شکست حرارتی گازوئیل است. الگوی شکست حرارتی گازوئیل از نوع مولکولی فرض شده است که ثوابت سینتیکی آن به کمک داده‌های آزمایشگاهی اصلاح شد. روش‌های طراحی آزمایش بطور گسترده و برای مقاصد گوناگون در تحقیقات به کار می‌روند. در تحقیق حاضر، از روش طرح آزمایش مرکزی (CCD) برای کم کردن تعداد آزمایشها، و نیز کاستن از وقت و هزینه استفاده شده است. متغیرهای طراحی شامل: دما، شدت جریان آب و گازوئیل (زمان ماند) و نسبت بخار به گازوئیل هستند. آزمایشها در فشار اتمسفری، دمای ۱۰۷۳/۱۵ تا ۱۱۷۳/۱۵ کلوین، نسبت بخار به گازوئیل ۰/۵ تا ۱ و شدت جریان جرمی کل ۱ تا ۲ گرم بر دقیقه انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که دما و شدت جریان بیشترین تاثیر را بر بازده اتیلن، پروپیلن و کک دارد. همچنین کمترین سرعت تولید کک در دمای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت بخار به گازوئیل ۰/۹ و شدت جریان ۱/۸ گرم بر دقیقه و بیشترین آن در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت بخار به گازوئیل ۰/۷۵ و شدت جریان ۱/۵ گرم بر دقیقه تولید می‌شود.

## کلمات کلیدی

تولید کک، شکست حرارتی گازوئیل، میکروراکتور پیرولیز، طراحی آزمایش، الگوی سینتیکی

## *Kinetic Modeling of Coke Formation During Steam Cracking of Gasoil in Pyrolysis Microreactor*

G. Rahmani, R. Karimzadeh, J. Towfighi, M. Hosseinnia

### ABSTRACT

In this paper, a kinetic model for coke formation during steam cracking of gasoil has been developed in a pyrolysis microreactor. A laboratory tubular steam-cracking reactor was designed, built and tested in order to study coke formation. Developing a coking model in gas oil cracking reactors requires a mathematical model of the reactor based on a reliable kinetic model for gasoil cracking. For this purpose, a molecular kinetic model was used and tuned by experimental data. Experimental design methods are widely used in research as well as in industrial settings in wide purposes. Central composite design (CCD) approach was used to reduce the number of experimental costs and times.

<sup>i</sup> - کارشناسی ارشد مهندسی شیمی از دانشگاه تربیت مدرس: Email: ghavam\_rahmani@yahoo.com

<sup>ii</sup> - دانشیار بخش مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس، عهده دار مکاتبات : Email: [ramin@modares.ac.ir](mailto:ramin@modares.ac.ir)

<sup>iii</sup> - استاد بخش مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس : Email: [towfighi@modares.ac.ir](mailto:towfighi@modares.ac.ir)

<sup>iv</sup> - کارشناسی ارشد مهندسی شیمی از دانشگاه تربیت مدرس: Email: [hosseinnia@modares.ac.ir](mailto:hosseinnia@modares.ac.ir)

Pyrolysis temperature, flow rate, and steam ratio, at five different levels were selected as main factors in the experiments. The experiments performed at atmospheric pressure, temperatures of 1073.15-1173.15K, steam ratio of 0.5-1 and total feed flow rate between 1-2 gr/min. The results show that the temperature and the flow rate have the most effective impact on Ethylene and Propylene production and the coke formation. Moreover, the minimum rate of coke formation obtained at operating conditions of temperature, steam ratio and mass flow rate values of 820 °C, 0.9 and 1.8 gr/min respectively. Moreover, the maximum rate of coke formation obtained at operating conditions of temperature, steam ratio and mass flow rate values of 900°C, 0.75 and 1.5 gr/min respectively.

#### KEYWORDS

Coke Formation, Gas oil Thermal Cracking, Pyrolysis Microreactor, Experimental Design, Kinetic Model

#### ۱- مقدمه

سطح فلز از کک پوشیده شد نقش این مکانیسم در تشکیل کک کم رنگ می‌شود [۷]، [۴]. بعد از تشکیل یک لایه کک بر سطح لوله، طبق سازوکار رادیکالی در سطح تماس گاز با کک، ترکیبات چند حلقه‌ای در معرض واکنش‌های هیدروژن زدایی هستند. رادیکال‌های آزاد موجود در فاز گاز، هیدروژن را از سطح کک جدا کرده و سایت‌های فعال در این سطح ایجاد می‌کند. رادیکال‌های متیل، اتیل و هیدروژن فعال‌ترین این رادیکال‌ها هستند و بسته به نوع خوراک هرچه غلظت این رادیکال‌ها بیشتر باشد، سایت‌های فعال بیشتری وجود دارد. علاوه بر رادیکال‌ها، مولکول‌های غیراشباع نیز بعنوان هسته اولیه تشکیل دهنده کک در این مکانیزم حائز اهمیت می‌باشند.

زمانیکه خوراک شامل ترکیبات سنگین حلقوی است و یا هنگامیکه در شرایط سخت (دمای بالای ۱۱۷۳ کلوین، میزان تبدیل بالا و ..) کار می‌کند، مکانیسم چگالش قطره‌ای اهمیت پیدا می‌کند. مکانیسم چگالش قطره‌ای با تشکیل آروماتیک‌های چند حلقه‌ای در داخل جریان گازی درون راکتور آغاز می‌شود. در نتیجه هسته اولیه تشکیل کک در این مکانیسم آروماتیک‌ها هستند. رشد این مولکول‌های بزرگ، منجر به تولید قطرات قیری شکل می‌شود که بسته به شرایط دمایی داخل راکتور می‌توانند مایع و یا جامد باشند. ککی که توسط نفتا و گازوییل ایجاد می‌شود ضریب انتقال حرارتی به میزان ۳-۵ kcal/m.hr.C دارد. این کک آمورفی بوده و هنگام لمس نرم می‌باشد. ککی که توسط اتان و LPG تولید می‌شود دارای ضریب انتقال حرارتی در حدود ۱۰ الی ۱۲ kcal/m.hr.C بوده و از کک نفتا سخت‌تر است. مهمترین سازوکار تولید کک در راکتورهای صنعتی، سازوکار رادیکالی است. این سازوکار در کل زمان کاری راکتور فعال بوده و در نتیجه لایه کک حاصل از این روش نسبت به لایه متخلخل کک کاتالیستی ضخیم‌تر است [۷]، [۵].

واحد الفین بعنوان یکی از صنایع مهم بالا دستی پتروشیمی، عمده‌ترین روش تولید آروماتیک‌ها و الفین‌های سبک در دنیا به حساب می‌آید. محصولات اصلی واحد الفین، اتیلن و پروپیلن می‌باشد. بر اساس تحقیقات انجام شده توسط مجله نفت و گاز، میزان تولید اتیلن دنیا در اول ژانویه ۲۰۰۵ حدود ۱۱۳ میلیون تن در سال بوده، که نسبت به سال قبل آن ۲/۱۳ میلیون تن افزایش ظرفیت داشته است. پیش بینی می‌شود که تا اول ژانویه ۲۰۰۸، ظرفیت تولید اتیلن در دنیا به ۱۲۳ میلیون تن در سال برسد [۳]. یکی از محصولات جانبی و ناخواسته در فرایند تولید الفین‌ها، کک است. برخلاف تمامی تلاش‌های انجام گرفته برای کاهش و حذف تولید کک، این مشکل همچنان در واحدهای الفین وجود دارد.

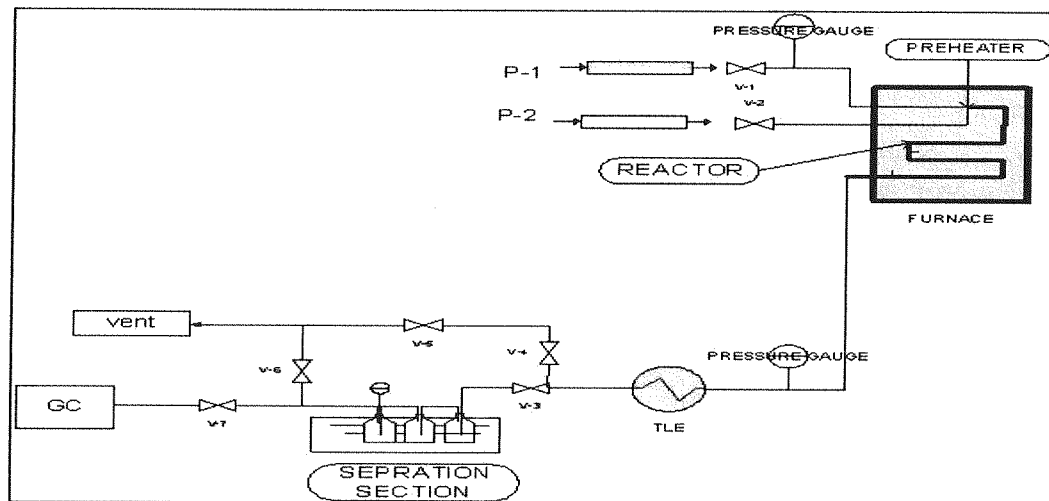
نشست کک در راکتور شکست حرارتی و مبدل TLE موجب بروز مشکلاتی از قبیل: کاهش انتقال حرارت از سطح لوله به جریان داخل آن، افزایش دمای لوله که منجر به ایجاد نقاط داغ و آسیب رسیدن به لوله می‌شود، کاهش سطح مقطع عبور جریان از داخل لوله و در نتیجه افزایش افت فشار و کاهش عملکرد کوره می‌شود. در نتیجه بررسی عوامل موثر در تولید کک و پیش‌بینی میزان کک تولیدی در شرایط عملیاتی مختلف از جمله موارد مورد توجه محققان صنعت پتروشیمی است. ارائه الگوی سینتیکی برای تولید کک روشی رایج برای رسیدن به هدف است. برای تعیین الگوی مناسب برای تولید کک ابتدا باید مکانیسم‌های تولید کک را به خوبی مطالعه کرد. واکنش‌های منجر به تولید کک بیشتر از ۳ سازوکار کاتالیستی، رادیکالی و چگالش قطره‌ای پیروی می‌کنند [۷]، [۹]. جنس لوله‌های راکتور آلیاژی از نیکل، آهن و کروم است. در سازوکار کاتالیستی لوله راکتور همانند یک کاتالیست عمل کرده و باعث تبدیل گازهای حاصل از شکست حرارتی به کک می‌شود. مکانیسم کاتالیستی تشکیل کک در شروع به کار واحد و زمانی که هنوز کک بر روی لوله تشکیل نشده است، اهمیت دارد و پس از اینکه

## ۲- میکرو راکتور پیرولیز

و شرایط برای آغاز واکنش‌های شکست حرارتی گازوئیل فراهم می‌شود. دمای گازهای حاصل از واکنش شکست حرارتی پس از خروج از راکتور، در مبدل TLE به سرعت کاهش می‌یابد. توزیع دما در طول راکتور به کمک ۲ ترموکوپل که بر روی دیواره خارجی راکتور قرار دارند محاسبه می‌شود. در مرحله بعد برای جدا کردن آب و ترکیبات سنگین از جریان خروجی راکتور از ۳ مخزن کوچک شیشه‌ای در داخل حمام آب و یخ، استفاده شده است. جریان گازی تا قبل از حالت پایدار از مسیر عبور هوا به خارج آزمایشگاه تخلیه می‌شود. بعد از حالت پایدار و خالص سازی جریان گاز از ترکیبات سنگین و آب، برای بررسی ترکیبات موجود از دستگاه GC برای آنالیز استفاده می‌شود. دستگاه GC مورد استفاده مجهز به سیستم کامپیوتری ساخت شرکت Varian-Chrompack مدل CP-3800 که دارای دو ستون و دو آشکار ساز مجزا از نوع FID می‌باشد. ستون اول جهت آنالیز ترکیبات هیدروکربنی سبک (متان، اتان، اتیلن، پروپان، پروپیلن، بوتان، بوتادی‌ان، و C5+) و ستون دوم جهت آنالیز CO و CO<sub>2</sub> بکار گرفته شده است. در این دستگاه امکان اندازه‌گیری ترکیبات بیشتر از ۵ کربنی بصورت جداگانه و آنالیز H<sub>2</sub> وجود ندارد درصد حجمی هیدروژن موجود در نمونه گازی از طریق موازنه و بالانس درصد حجمی گازهای آنالیز شده محاسبه می‌گردد.

برای مطالعه هرچه آسانتر فرایند شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، گروه الفین دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس بر آن شد که واحد آزمایشگاهی این فرایند را طراحی و برپا نماید. مطابق شکل (۱) آب و گازوئیل به کمک ۲ پمپ و بطور جداگانه به داخل قسمت پیش‌گرمکن کوره پمپ می‌شوند. پمپ ۱ برای گازوئیل و پمپ ۲ برای تزریق آب به کار می‌رود. سیستم کنترل به کار گرفته شده برای تعیین دبی پمپاژ هر پمپ بصورت جداگانه عمل کرده و قابلیت تعیین دبی تا ۲ رقم اعشار را دارد. گفتنی است که استفاده از این نوع پمپ‌ها برای تزریق سیال در دبی پایین و دقت بالا، از نکات مثبت این تحقیق است. پس از این مرحله آب و گازوئیل وارد قسمت پیش‌گرمکن کوره می‌شوند.

قسمت پیش‌گرمکن شامل ۲ لوله استیل ۳۱۶ به قطر داخلی ۶ میلیمتر و طول ۱۵ سانتیمتر است که در آن آب و گازوئیل به ترتیب به حالت بخار و گاز تبدیل می‌شوند. در اینجا دمای گازوئیل تا حدی بالا می‌رود که واکنش‌های شکست حرارتی اتفاق نیفتد. سپس بخار آب و گازوئیل در قسمت ابتدایی راکتور با هم مخلوط می‌شوند. راکتور شکست حرارتی، لوله‌ای از جنس استیل ۳۱۶ به طول ۱۱۰ سانتیمتر و قطر داخلی ۶ میلی‌متر است. در این قسمت دمای جریان گاز در طول لوله افزایش یافته



شکل (۱): شمای کلی میکرو راکتور

جدول (۲): سطوح بکار رفته برای متغیرهای طراحی

	$\alpha$	+۱	0	-۱	$-\alpha$
T	۹۰۰	۸۸۰	۸۵۰	۸۲۰	۸۰۰
F	۲	۱/۸	۱/۵	۱/۲	۱
SR	۱	۰/۹	۰/۷۵	۰/۶	۰/۵

### ۵- مدلسازی ریاضی راکتور

مدل ریاضی راکتور با حل همزمان معادله های بقای جرم، انرژی و مومنتوم در این سیستم تهیه می شود. برای این منظور یکسری فرضیات ساده کننده در نظر گرفته می شود:

- جریان گاز در داخل راکتور بصورت جریان یک بعدی و Plug فرض می شود.

- با توجه به محدوده دمائی بالا و فشار پایین جهت انجام واکنش ها در داخل راکتور، می توان گاز داخل راکتور را ایده ال در نظر گرفت.

- بخار آب بعنوان عنصر بی اثر در نظر گرفته می شود.

در ابتدا باید الگوی سینتیکی مربوط به شکست حرارتی گازوئیل و تولید کک را انتخاب کرد [۹]. Zou و همکاران مدلی مولکولی برای شکست گازوئیل ارائه کردند که نتایج قابل قبولی برای پیش بینی شکست حرارتی گازوئیل پیش بینی کرد. در این تحقیق با فرض مولکولی بودن واکنش های شکست حرارتی گازوئیل، مدل Zou که شامل ۲۰ واکنش و ۱۶ ترکیب است برای نشان دادن واکنش های شکست حرارتی انتخاب می شود [۹]. همه واکنش های در نظر گرفته شده از نوع واکنش های اولیه می باشند که ثابت سرعت هر واکنش بصورت  $K=K_0 \exp(-E/RT)$  است [۹].

در این واکنش ها ابتدا گازوئیل به هیدروژن، متان و ترکیبات الفینی تبدیل می شود. سپس این ترکیبات با یکدیگر و یا بصورت جداگانه واکنش انجام داده و دستخوش تغییر و تحول می شوند که مهمترین محصولات تولید شده در این واکنش ها، بنزن، تولوئن، و اتیل بتزن است. سازوکار اصلی در الگوی سینتیکی کک ارائه شده، سازوکار رادیکالی است [۷]. همانطور که پیشتر گفته شد، در سازوکار رادیکالی، ترکیبات غیر اشباع نظیر آلکن ها، و آروماتیکها در اثر واکنش با سطوح فعال روی سطح کک باعث گسترش کک می شوند. ۸ ترکیب: اتیلن، پروپیلن، بوتن، بوتادین، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن بعنوان هسته اولیه تشکیل کک

شناسایی برش های سنگین با استفاده از داده های معمولی مانند جرم حجمی، محدوده جوش، چسبندگی، مقدار هیدروژن، گوگرد و کربن موجود در هیدروکربن و آنالیز PINA امکان پذیر است. آنالیز PINA تنها برای تعداد کمی از برش ها در دسترس است. علاوه بر این می توان از کروماتوگرافی مایع و اسپکتروسکوپی H-NMR برای تشخیص ساختار مولکولی اجزای سنگین استفاده کرد [۸].

خوراک گازوئیل پیرولیز شده در این واحد آزمایشگاهی مقداری ترکیبات گوگردی دارد که این ترکیبات باعث ایجاد مشکلات زیادی از جمله خوردگی شدید جداره راکتور و سوراخ شدن راکتور خواهد شد. تا کنون مطالعات وسیعی روی اثر ترکیبات گوگردی بر نشست کک صورت گرفته است. گزارشات نشان می دهد که با افزودن سولفید هیدروژن و اتیل سولفید در پیرولیز نرمال اکتان میزان کک در سطح راکتور کوارتز کاهش می یابد [۷]. همچنین اثر بازدارندگی گوگرد در پیرولیز پروپان اتان و پروپیلن بسیار مثبت گزارش شده است. آنالیز و مشخصات گازوئیل مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱): مشخصات خوراک گازوئیل

مقدار	گروه
۶۲/۳۰	پارافین (درصد مولی)
۲۹/۳۰	ایزو پارافین (درصد مولی)
۷/۴۰	نفتن ها (درصد مولی)
۱	آروماتیکها (درصد مولی)
۸۵۰	گوگرد (ppm)
۲۱۸-۲۸۷	نقطه جوش (درجه سانتی گراد)
۰/۸۲	چگالی نسبی

### ۴- طراحی آزمایش

در این تحقیق از روش CCD و نرم افزار Minitab برای طراحی آزمایش استفاده شده است. مطابق

جدول (۲) متغیرهای طراحی شامل دمای خروجی از راکتور (T)، نسبت بخار به گازوئیل (S) و شدت جریان کلی آب و گازوئیل (F) است که در ۵ سطح انتخاب شده اند. دمای خروجی از راکتور بین ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد، شدت جریان کلی خوراک بین ۱ تا ۲ گرم بر دقیقه و نسبت وزنی بخار به

انتخاب می‌شود. برای تعیین الگوی سینتیکی تولید کک، از روش تکه کردن استفاده شده است [۶].

به این ترتیب که مطابق جدول (۳) برای کاهش تعداد مجهولات و ثوابت سینتیکی واکنش‌ها این ۸ ترکیب در ۳ گروه الفین‌ها، دی‌ان‌ها (نظیر بوتادی ان) و آروماتیک‌ها دسته بندی شده‌اند. در مرحله بعد، مدل کک به الگوی شکست گازوئیل اضافه می‌شود. لوله راکتور را به المان‌های کوچک تقسیم کرده و معادلات موازنه جرم، انرژی و مومنتوم برای هر المان بطور همزمان حل می‌شود. به این ترتیب توزیع غلظت، دما و فشار در طول راکتور به دست می‌آید.

موازنه جرم (غلظت):

$$\frac{dF_i}{dz} = \frac{\pi d_t^2}{4} \sum_{j=1}^{Nr} S_{ji} r_j \quad (1)$$

موازنه انرژی (دما):

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{Nr} F_i C_{P_i}} \left[ Q_c(z) \pi d_t + \frac{\pi d_t^2}{4} \sum_{i=1}^{Nr} r_i (\Delta H_j) \right] \quad (2)$$

موازنه مومنتوم (فشار):

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\frac{d}{dz} \left( \frac{1}{M_m} \right) + \frac{1}{M_m} \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + Fr \right)}{\frac{1}{M_m P} - \frac{P}{aRTG^2}} \quad (3)$$

برای قسمت مستقیم لوله راکتور، ضریب اصطکاک از رابطه:

$$Fr = 0.092 \operatorname{Re}^{-0.2} / d_t \quad (4)$$

و برای قسمت خمیده لوله، ضریب اصطکاک از رابطه:

$$Fr = 0.092 \frac{\operatorname{Re}^{-0.2}}{dt} + \frac{\xi}{\pi R_b} \quad (5)$$

بدست می‌آید.

$$\xi = (0.7 + 0.35 \frac{\Lambda}{90}) (0.051 + 0.19 \frac{d_t}{R_b})$$

$R_b$  به ترتیب زاویه خم‌های لوله و شعاع لوله می‌باشند.

برای محاسبه ضخامت کک تولید شده در هر المان از رابطه ۶ استفاده می‌شود:

$$\Delta t_c = \frac{\alpha}{\rho_c} R_c \times \Delta t \quad (6)$$

در رابطه ۶،  $\alpha$  ضریبی است بین صفر و یک،  $\Delta t_c$  ضخامت کک،  $\rho_c$  چگالی کک،  $R_c$  سرعت تولید کک و  $\Delta t$  بازه زمانی بین المان  $z$  و  $z + \Delta z$  است. با محاسبه ضخامت کک تولید شده در هر المان، قطر لوله راکتور در المان بعدی به صورت  $D - 2\Delta t_c$  تعریف شود که  $D$  قطر داخلی لوله راکتور در المان قبلی است. برای محاسبه ثوابت سینتیکی مربوط به الگوی گازوئیل و الگوی سینتیکی کک، باید از روش بهینه‌سازی استفاده شود.

### ۶- بهینه‌سازی ثوابت سینتیکی

برای بهینه کردن ثوابت سینتیکی الگوی گازوئیل و کک، باید نتایج حاصل از مدل را با داده‌های آزمایشگاهی حاصل از میکرو راکتور مقایسه کرده و اختلاف بین آنها به حداقل رسانده شود. برای این منظور تابع کمکی  $f$  برای هر خروجی و تابع هدف  $F$  بصورت دو رابطه:

$$f = \text{Yield}_{\text{experimental}} - \text{Yield}_{\text{Model}} \quad (7)$$

$$F = \sum_{i=1}^{150} (f_i)^2 = \text{Min} \quad (8)$$

تعریف می‌شود.

به کمک الگوریتم مارکوارت - لورنبرگ تابع هدف  $F$  با تعیین ثوابت سینتیکی بهینه الگوی کک و گازوئیل مینیمم می‌شود. در این تحقیق از ارائه نتایج مربوط به الگوی کک صرفنظر شده است. نتایج بهینه‌سازی الگوی کک در جدول ۴ محاسبه شده است.

جدول (۳): الگوی سینتیکی تولید کک

واکنش	نوع هسته اولیه تشکیل کک
	الفین‌ها
	آروماتیک‌ها
	دی‌ان

$$r_{cOlefin} = k_0 \cdot e^{-E/RT} (C_{C_2H_4} + C_{C_3H_6} + C_{C_4H_8})^{n_1}$$

$$r_{cAromatics} = k_0 \cdot e^{-E/RT} (C_{Benz} + C_{Toluene} + C_{EB} + C_{MB})^{n_2}$$

$$r_{cButadien} = k_0 \cdot e^{-E/RT} (C_{Butadiene})^{n_3}$$

جدول (۴): ثوابت بهینه الگوی سینتیکی کک

n	$k_0(1/s)$	E(J/mole)	هسته های اولیه
۱/۷۸	$۶/۵۳ \times 10^{-11}$	۲۴۱/۲۵	الفین‌ها
۰/۱۹	$۴۵/۱۶ \times 10^{-۷}$	۲۱۲/۲۶	بوتادین
۲/۶	$۱/۵ \times 10^{-۱۱}$	۱۸۹/۵۶	آروماتیک‌ها

اقامت، باعث کاهش پیشرفت واکنش‌های ابتدایی و کاهش بازده محصولات چون اتیلن می‌شود. اما از طرف دیگر با افزایش این نسبت، فشار جزئی هیدروکربن‌ها را کاهش و در نتیجه آن، پیشرفت واکنش‌های ثانویه کم شده که باعث کاهش میزان مصرف محصولات مطلوب می‌شود. اثر سوم که اثر گزینش-پذیری نسبت به اولفین‌های سبک را تقویت می‌کند، افزایش نسبت بخار به خوراک است که به دلیل بالا بودن ظرفیت گرمایی ویژه بخار آب، دمای خروجی راکتور افزایش می‌یابد و در نتیجه آن، اتیلن بیشتری تولید می‌شود. با توجه به شرایط و محدوده عملیاتی، هر کدام از این سه عامل که اثر بیشتری داشته باشند، تغییرات توزیع محصولات را نیز بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهند. در پایان باعث کاهش سرعت کلی واکنش و سرعت تولید کک می‌شود.

## ۷- بررسی نتایج آزمایشات مربوط به کک

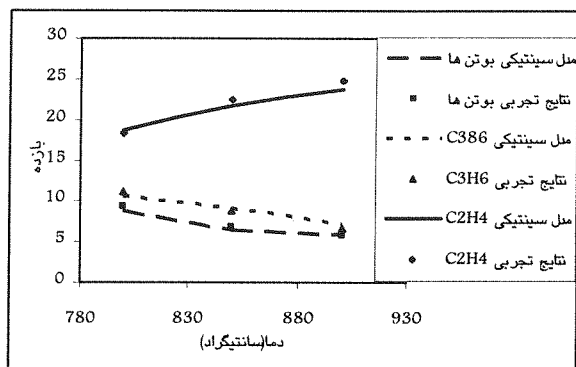
در ۱۵ آزمایش انجام شده، بازده محصولات گازی و کک تولید شده در هر آزمایش اندازه‌گیری شده و اثر دمای خروجی از راکتور، شدت جریان کلی ورودی به راکتور و نسبت بخار به گازوئیل بر بازده کک و محصولات، مورد بررسی قرار گرفت. بازده بصورت نسبت شدت جریان جرمی ترکیبات تولیدی در جریان گاز خروجی و راکتور به شدت جریان جرمی گازوئیل ورودی تعریف شده است. جدول (۵) شرایط عملیاتی و سرعت تولید کک را برای هر آزمایش نشان می‌دهد. سرعت تولید کک با تقسیم وزن کک تولید شده به مدت زمان انجام آزمایش که برای همه آزمایش‌ها ۴۰ دقیقه است به دست می‌آید. همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت بخار به گازوئیل، سرعت تولید کک کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت وزنی بخار به هیدروکربن سه اثر ایجاد می‌شود که با هم در رقابت هستند. اول اینکه افزایش این نسبت به دلیل کاهش زمان

جدول (۵): شرایط انجام آزمایش و سرعت تولید کک در هر آزمایش

شماره آزمایش	نسبت بخار به هیدروکربن	دما (C)	شدت جریان خوراک (گرم بر دقیقه)	بازده کک ( $\times 100$ ) (شدت جریان گازوئیل / شدت کک تولیدی)
۱	۰/۷۵	۸۰	۱/۵	۱/۱۲۲۴
۲	۰/۶	۸۲	۱/۲	۱/۷۸۷۰
۳	۰/۹	۸۲	۱/۲	۱/۵۵۹۳
۴	۰/۶	۸۲	۱/۸	۰/۸۵۴۸
۵	۰/۹	۸۲	۱/۸	۰/۵۲۲۹
۶	۰/۵	۸۵	۱/۵	۱/۵۷۸۰
۷	۱	۸۵	۱/۵	۱/۱۷۰۶
۸	۰/۷۵	۸۵	۱	۲/۰۰۵۴
۹	۰/۷۵	۸۵	۲	۱/۲۵۱۲
۱۰	۰/۷۵	۸۵	۱/۵	۱/۴۲۳۸
۱۱	۰/۶	۸۸	۱/۲	۲/۳۹۳۰
۱۲	۰/۹	۸۸	۱/۲	۲/۰۸۰۰
۱۳	۰/۶	۸۸	۱/۸	۱/۷۵۶۴
۱۴	۰/۹	۸۸	۱/۸	۱/۷۱۶۴
۱۵	۰/۷۵	۹۰	۱/۵	۲/۲۵۳۸

## ۸- اثر پارامتر های عملیاتی بر بازده محصولات

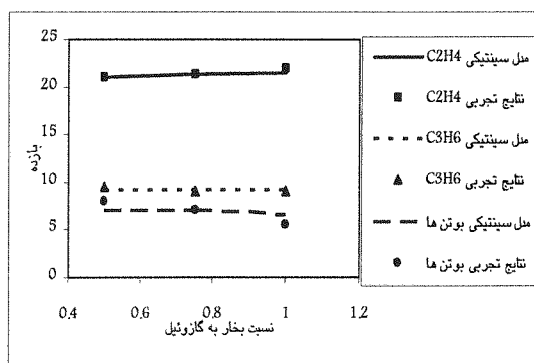
با تغییر دما، نسبت بخار به گازوئیل و شدت جریان کلی خوراک، بازده محصولات الفینی در خروجی از راکتور تغییر می‌کند. در شکل (۵) تاثیر دما بر بازده اتیلن پروپن و ترکیبات ۴ کربنی غیر اشباع در نسبت بخار به گازوئیل ۰/۷۵ و شدت جریان خوراک ۱/۵ گرم بر دقیقه مشاهده می‌شوند.



شکل (۵): اثر دما بر بازده محصولات

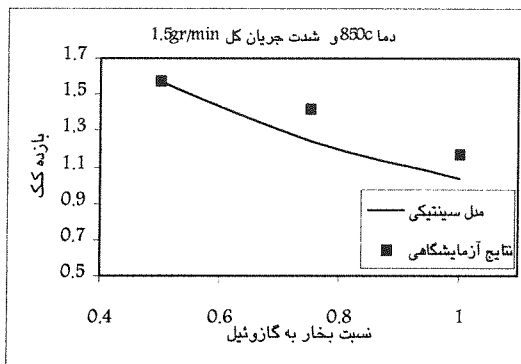
با افزایش دما، بازده اتیلن افزایش یافته اما از طرفی بازده پروپن، بوتن و بوتادین کاهش می‌یابد. واکنش‌های شکست حرارتی و نیز واکنش‌های تولید کک به شدت گرماگیر هستند. با افزایش دما، سرعت واکنش‌های تولید الفین و نیز سرعت واکنش مصرف آنها در تولید کک، افزایش می‌یابد. کاهش پروپن و ترکیبات ۴ کربنی غیر اشباع با افزایش دما نشان‌دهنده مصرف شدن آنها در واکنش‌های تولید کک است.

مطابق شکل (۶) با افزایش نسبت بخار به گازوئیل، در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد و شدت جریان ۱/۵ گرم بر دقیقه، بازده اتیلن افزایش یافته اما بازده پروپن و ترکیبات ۴ کربنی غیر اشباع کاهش می‌یابد.



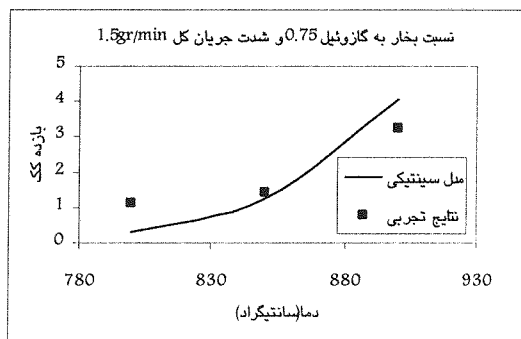
شکل (۶): اثر نسبت بخار به گازوئیل بر بازده محصولات

شکل (۷) اثر افزایش شدت جریان کلی خوراک را بر بازده محصولات در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد و نسبت بخار به گازوئیل ۰/۷۵ نشان می‌دهد.



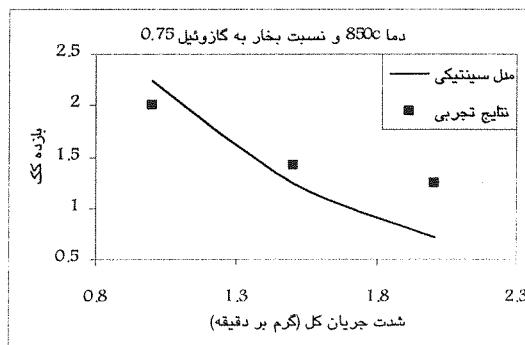
شکل (۷): اثر نسبت بخار به گازوئیل بر سرعت تولید کک

با توجه به شکل (۳) تاثیر دما بر سرعت واکنش شکست حرارتی کاملاً برعکس اثر بخار است. واکنش‌های شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، از جمله واکنش‌های تولید کک به شدت گرماگیر هستند. در نتیجه با افزایش دما سرعت تولید کک بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.



شکل (۳): اثر دما بر سرعت تولید کک

با افزایش شدت جریان کلی خوراک، زمان ماندگاری هیدروکربن‌ها در داخل راکتور کاهش می‌یابد. همین امر باعث محدودیت پیشرفت واکنش‌های شکست حرارتی و نیز واکنش‌های تولید کک می‌شود. مطابق شکل (۴) با افزایش شدت جریان کلی خوراک، سرعت تولید کک کاهش می‌یابد.



شکل (۴): اثر شدت جریان کلی خوراک بر سرعت تولید کک

## ۱۰- مراجع

- [۱] میریان سید مجتبی، شهنازی سنگاچین علی اکبر، *پتروشیمی* کتابخانه ملی ایران، ۱۳۸۲.
- [۲] Dente M., Ranzi E., "Steam cracking of heavy liquid feedstock's", Presentation at 1986 AIChE Meeting.
- [۳] Nakamura, D. N.; Global ethylene producers add 2 million typ of capacity in 2004, *Oil & Gas J.*, Vol. 103 (12), pp 47-53, 2005
- [۴] Reyniers, M.-F. S. G.; Froment, G. F.; Influence of metal surface and sulfur addition on coke deposition in the thermal cracking of hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 34, pp 773-785, 1995
- [۵] Reyniers, G. C.; Froment, G. F.; Kopinke, F. D.; Zimmermann, G.; *Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons. 4. Modeling of coke formation in naphtha cracking*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 33 (11), pp 2584-2590, 1994
- [۶] Towfighi, J., Niaei, A., Hosseini, S.; *Development of a kinetic model for Coke Formation in Pyrolysis of Naphta*, *Iranian J. of Sci. & Tech., Trans. B*, Vol. 26, No. B2, pp 275-284, (2002c)
- [۷] Wang, J.; *The Influence of Additive on the Coke Formation during Steam Cracking*, PhD thesis; pp 36-37, Gent University, 2006
- [۸] Zon R., Aris R., Trimm D.L., "Olefin production by Atmospheric gas oil (AGO) thermal racking", *Hydrocarbon Processing*, September(1988), part2.
- [۹] Zou, R.; Lou, Q.; Mo, S.; Feng, S.; *Study on a kinetic model of atmospheric gas oil pyrolysis and coke deposition*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 32, pp 843-847, 1993

## ۱۱- تقدیر و تشکر

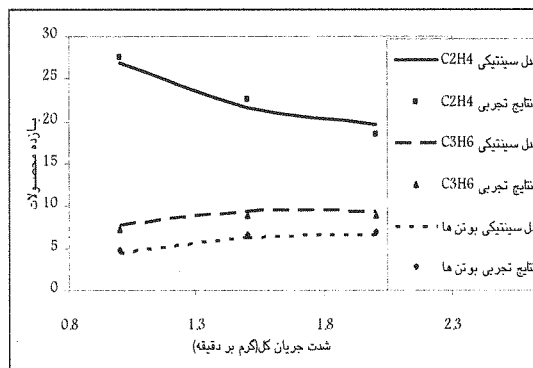
از حمایت‌های مالی قطب مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس در اجرای این طرح تشکر و قدردانی می‌گردد.

## ۱۲- پیوست

برای بهینه کردن ثوابت سینتیکی الگوی گازوئیل، باید نتایج حاصل از مدل را با داده‌های آزمایشگاهی حاصل از میکرو راکتورمقایسه کرده و اختلاف بین آنها به حداقل رسانده شود. برای این منظور تابع کمکی  $f$  برای هر خروجی و تابع هدف  $F$  بصورت دو رابطه:

$$f = \text{Yield}_{\text{experimental}} - \text{Yield}_{\text{Model}} \quad (7)$$

$$F = \sum_{i=1}^{150} (f_i)^2 = \text{Min} \quad (8)$$



شکل (۷): اثر شدت جریان کلی خوراک بر بازده محصولات

با افزایش شدت جریان کلی خوراک، زمان ماندگاری هیدروکربن‌ها کاهش یافته و این امر بر بازده اتیلن اثر کاهشی و بر بازده پروپن و ترکیبات ۴ کربنی غیر اشباع اثر افزایشی دارد.

## ۹- نتیجه‌گیری

گازوئیل بعنوان یک ترکیب هیدروکربنی می‌تواند جایگزین مناسبی برای نفتا باشد. تنوع محصولات، ارزانی گازوئیل نسبت به نفتا، تشابه این دو هیدروکربن و نیاز صنعت به یک جایگزین مناسب دلایل اصلی این تحقیق بود. با این اوصاف، زمانی از گازوئیل به جای نفتا برای کراکینگ استفاده می‌شود که قیمت گازوئیل ۱۰ درصد ارزانتر از نفتا باشد [۱]. مصرف گازوئیل بعنوان خوراک الفین در فصول گرم بیشتر است. زیر در فصل سرما از گازوئیل برای تولید گرما و بعنوان سوخت استفاده می‌شود. آنالیز داده‌های تجربی با استفاده از نرم‌افزار SPSS نشان می‌دهد که شرایط بهینه کوره شکست حرارتی، دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، نسبت بخار به گازوئیل ۰/۷۵ و شدت جریان ورودی (بخار آب و گازوئیل) ۱/۵ گرم بر دقیقه است.

- کمترین سرعت تولید کک در دمای ۸۲۰ درجه سانتیگراد، نسبت بخار به گازوئیل ۰/۹ و شدت جریان ۱/۸ گرم بر دقیقه است.
- بیشترین سرعت تولید کک در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، نسبت بخار به گازوئیل ۰/۷۵ و شدت جریان ۱/۵ گرم بر دقیقه است.
- طبق الگوی کک ارائه شده، ترکیبات آروماتیک بیشترین تاثیر را بر روی کک تولیدی دارند
- افزایش نسبت بخار به گازوئیل، شدت کک تولیدی را کاهش می‌دهد.



تعریف می‌شود.

به کمک الگوریتم مارکوارت - لورنبرگ تابع هدف F با تعیین ثوابت سینتیکی بهینه الگوی گازوئیل مینیمم می‌شود. نتایج بهینه‌سازی الگوی گازوئیل در جدول (۶) محاسبه شده است.

جدول (۶) الگوی سینتیکی گازوئیل و ثوابت بهینه آن

شماره واکنش	$k_0(s^{-1})$	$E(J. mol^{-1})$	واکنش
۱	$4.04 \times 10^{11}$	$2.134 \times 10^2$	$Gasoil \rightarrow 0.74H_2 + 1.18CH_4 + 0.34C_2H_6 + 1.94C_2H_4 + 0.053C_3H_8 + 0.87C_3H_6 + 0.087C_4H_{10} + 0.42C_4H_8 + 0.36C_4H_6$
۲	$2.75 \times 10^{15}$	$2.73 \times 10^2$	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$
۳	$6.73 \times 10^{12}$	$2.75 \times 10^2$	$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$
۴	$1.4 \times 10^8$	$2.53 \times 10^2$	$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$
۵	$7.87 \times 10^{10}$	$2.147 \times 10^2$	$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$
۶	$2.83 \times 10^{12}$	$2.118 \times 10^2$	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$
۷	$3.63 \times 10^{10}$	$2.47 \times 10^2$	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$
۸	$4.14 \times 10^{12}$	$2.68 \times 10^2$	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$
۹	$3.87 \times 10^{11}$	$2.08 \times 10^2$	$2C_3H_6 \rightarrow 0.3C_{6.5}H_7 + 0.14L(C_5^+) + 3CH_4$
۱۰	$9.54 \times 10^{15}$	$2.95 \times 10^2$	$C_4H_{10} \rightleftharpoons 2C_2H_4 + H_2$
۱۱	$1.55 \times 10^{14}$	$2.56 \times 10^2$	$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$
۱۲	$3.7 \times 10^{11}$	$2.61 \times 10^2$	$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$
۱۳	$1.19 \times 10^{10}$	$2.12 \times 10^2$	$C_4H_8 \rightarrow 0.41C_{6.5}H_7 + 0.19L(C_5^+)$
۱۴	$1.74 \times 10^{11}$	$2.09 \times 10^2$	$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$
۱۵	$3.59 \times 10^4$	$1.03 \times 10^2$	$C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow Benzen + 2H_2$
۱۶	$4.7 \times 10^4$	$1.4 \times 10^2$	$C_4H_6 + C_3H_6 \rightarrow Toluene + 2H_2$
۱۷	$6.41 \times 10^{12}$	$2.46 \times 10^2$	$C_4H_6 + C_4H_8 \rightarrow EthylBenzen + 2H_2$
۱۸	$5.17 \times 10^{13}$	$2.63 \times 10^2$	$2C_4H_6 \rightarrow MethylBenzen + 2H_2$
۱۹	$1.55 \times 10^{14}$	$3.08 \times 10^2$	$C_2H_4 \rightarrow 0.15C_2H_6 + 0.233C_3H_6 + 0.1C_4H_8$
۲۰	$5.07 \times 10^{13}$	$2.91 \times 10^2$	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$