



مدل سازی سینتیکی ایزومریزاسیون هیدروژنی نرمال آلکان ها به روش لامپ و آزمایش های تجربی با نرمال هگزادکان

مهدی رازی فر^۱، سعید مقصودی^۲

دانشگاه علم و صنعت ایران - دانشکده مهندسی شیمی

Email : m_razifar@yahoo.com

چکیده

موم گیری به کمک حلال و موم گیری به روش کاتالیستی از جمله فرآیند های متداول برای جداسازی موم از محصولات تقطیر شده پالایشگاهی است. امروزه در بین فرآیندهای مختلف موم گیری ، فرآیند آیزودیوکسینگ (ایزومریزاسیون هیدروژنی) به دلیل کیفیت و راندمان بالای تولید محصول ارجح است. در این مقاله ابتدا به معرفی و در ادامه به مدلسازی سینتیکی این فرآیند پرداخته شده است. در بخش مربوط به مدلسازی سینتیکی ، ۶ مدل ممکن برای این فرآیند پیشنهاد شده است. معادلات حاصل به روش تحلیلی حل شده و در نهایت ثوابت شدت واکنش ها از روش حداقل کردن یک تابع هدف تعیین می شوند که حل آن با استفاده از روش مینیمم سازی Nedler-Mead در نرم افزار MATLAB منجر به یک مجموعه از ثوابت شدت واکنش می شوند. بخش آخر این مقاله شامل آزمایش های تجربی می شود. در این بخش ابتدا راکتوری برای این منظور طراحی و ساخته شد. ۵ آزمایش با خوراک نرمال هگزادکان در دمای ۳۶۰ درجه سانتیگراد ، فشار ۶۰ بار و نسبت کاتالیست به خوراک ۱۰٪ در زمان های مختلف ۰/۵ ، ۱/۵ ، ۳ ، ۵ و ۷ ساعت صورت گرفته و با توجه به نتایج آزمایش ها مدل سینتیکی مناسب هم پیشنهاد شد. یک آزمایش دیگر نیز با شرایط مشابه با تغییر در نسبت کاتالیست به خوراک ۱۵٪ و زمان ۳ ساعت انجام شد. در این آزمایش افزایش ۵ درصدی نسبت کاتالیست به خوراک باعث افزایش حدوداً ۲۰۰ درصدی میزان تبدیل کلی شده است. آنالیز نمونه های آزمایش ها به روش کروماتوگرافی جرمی (GC/MS) انجام شده است.

واژه های کلیدی : ایزومریزاسیون هیدروژنی - آیزودیوکسینگ - مدل سازی سینتیکی لامپ - نرمال هگزادکان

۱ - مقدمه

ترکیبات پارافینی نرمال با زنجیره های کربنی مستقیم و بلند و تعداد شاخه های بسیار کم ، به عنوان موم شناخته می شوند که به دلیل نقطه ذوب و در نتیجه ریزش زیاد این نوع ترکیبات ، جداسازی تمامی یا بخش عمده ای از موم در ترکیبات نفتی ضروری است . به دلیل اینکه پارافین ها نقطه ذوب بالایی دارند و وجودشان در روغن باعث افزایش نقطه ریزش آن شده و خواص نامطلوبی به روغن می دهد . در گذشته برای این منظور از روش های استخراج با حلال استفاده می شد که از آن جمله می توان به استخراج با پروپان و استخراج با متیل اتیل کتون اشاره نمود . با کاهش ارزش محصولات پارافینی استحصال شده و افزایش تقاضا برای سوخت هایی مثل بنزین و دیزل ، فرآیندهایی توسعه یافتند که علاوه بر خارج کردن موم ها ، آنها را به مواد با ارزش مثل

1 - فوق لیسانس مهندسی شیمی - طراحی فرآیند

2 - دکتری مهندسی شیمی



بنزین یا دیزل نیز تبدیل نمایند. فرآیند های موم گیری کاتالیستی با استفاده از کاتالیست های دارای گزینش پذیری بالا، برای تبدیل پارافین های نرمال زنجیره بلند به مواد سبکتر مثل سوخت های تقطیری مختلف، این خواسته را تأمین می کند. همواره ایزومریزاسیون به عنوان یکی از رقبا عمده واکنش کراکینگ محسوب شده است. بر این مبنا فرآیند موم گیری ایزومری کاتالیستی با هدف به حداقل رساندن واکنش کراکینگ و در نتیجه رسیدن به حداکثر ایزومریزاسیون توسعه یافت. واکنش اصلی در فرآیند موم گیری ایزومری، ایزومریزاسیون هیدروکربورهای مومی سنگین برای تولید محصولات با اندیس گرانی بالا است و واکنش جنبی این فرآیند شکسته شدن هیدروکربورهای مومی و هیدروکربورهای با اندیس گرانی بالا به فرآورده های میان تقطیر بنزین و گاز است. از برتری های فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی افزایش بازده تولید محصول است. در فرآیند موم گیری با حلال قسمتی از خوراک به شکل موم خارج می شود و در موم گیری کاتالیستی بخشی از خوراک ورودی به واحد شکسته شده و به صورت محصول سوخت از دستگاه خارج می گردد و لذا بازده تولید در این روش ها در مقایسه با فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی کاهش می یابد. روش های قدیمی موم گیری (موم گیری کاتالیستی و موم گیری به روش استخراج با حلال) در مقایسه با روش ایزومریزاسیون هیدروژنی بر حسب درصد پارافین های نرمال در خوراک، کاهش بازدهی بین ۱۵٪-۱۰٪ دارند. پس این روش در مقایسه با روش های قدیمی یک گزینه برتر به شمار می آید. متأسفانه از جمله معایب فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی این است که وقوع یکسری از واکنش های هیدروکراکینگ در کنار واکنش های ایزومریزاسیون هیدروژنی، اجتناب ناپذیر است. پیچیدگی این موضوع زمانی آشکار می شود که بدانیم ایزومرهای پارافینی ایجاد شده دارای فعالیت واکنشی بالایی هستند و پیش از این که ایزومریزاسیون پارافین های نرمال به میزان بالایی برسد، محصولات ایزومری دچار کراکینگ می شوند. بنابراین هدف از کلیه مطالعات انجام شده در این زمینه دسترسی به درجه بالای ایزومریزاسیون و کاهش میزان انجام واکنش های کراکینگ بوده است تا بازده ایزومریزاسیون افزایش یابد [2].

۲ - کاتالیست های فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی

اکثر کاتالیست های مورد استفاده در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی بر پایه ترکیبات زئولیتی به کار برده می شوند. برای رسیدن به گزینش پذیری مطلوب در موم گیری، کاتالیست ها معمولاً بر پایه زئولیت هایی ساخته می شوند که اندازه حفره آنها، تنها اجازه ورود پارافینهای نرمال زنجیره کربنی مستقیم و یا پارافین های دارای تعداد محدودی شاخه های جانبی را می دهند و ورود ایزومرهای دارای شاخه های جانبی زیاد در این حفره ها امکان پذیر نیست [4]. اندازه حفره های غربال های مولکولی^۱ یک تأثیر مهم در انتخاب پذیری این کاتالیست ها دارد. اگر اندازه حفره ها به حدی کوچک باشد که مانع از واکنش ایزوپارافین های بزرگتر در بخش های اسیدی موجود در داخل حفره ها شود، کاتالیست انتخاب پذیری خوبی را برای تبدیل پارافین های نرمال نشان خواهد داد. یک کاتالیست مؤثر برای ایزومریزاسیون هیدروژنی باید امکان وقوع واکنش های هیدروکراکینگ را به حداقل برساند. به این منظور کاتالیست های دو عملکردی توسعه یافته است. لذا کاتالیست های مورد استفاده در فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی بر خلاف کاتالیست های فرآیند کراکینگ کاتالیستی که یک عاملی هستند و ترکیبات زئولیتی آنها برای انجام واکنش های کراکینگ دارای ویژگی های اسیدیته خاصی هستند، از نوع دو عاملی هستند و در آنها بخش های فلزی نقش هیدروژن دهی - هیدروژن گیری و بخش های اسیدی نقش کراکینگ - ایزومریزاسیون را به عهده دارند. عمده پایه های اسیدی به شرح ذیل می باشند:

- اکسید های بی شکل یا مخلوط اکسیدهای (Al_2O_3 فرآوری شده با HF، سیلیکا - آلومینا و ZrO_2/SO_4^{2-})
- زئولیت ها (β ، γ ، Mordenite، ZSM-5 و ZSM-22)



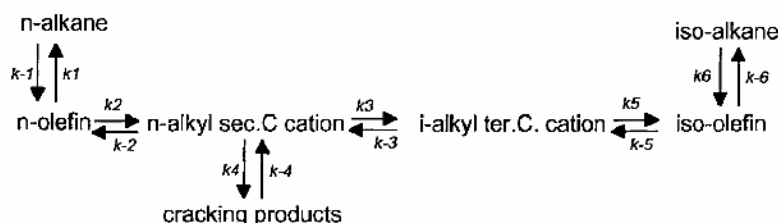
- سیلیکو آلومینا فسفات ها (SAPO-11 ، SAPO-31 و SAPO-41)

فلز های مورد استفاده که بیشترین کاربرد را دارند عبارتند از :

پلاتین ، پالادیم و یا سیستم های دو فلزی مانند (Ni/MO ، Ni/W ، Ni/CO) و W/MO به شکل سولفید شده [5]. کاتالیست های بارگذاری شده با فلزات نجیب (Pt یا Pd) گزینش پذیری بسیار بالاتری نسبت به فلزات دیگر همانند نیکل ، کبالت ، مولیبدن و تنگستن نشان می دهند . سیستم های دو فلزی به طور عمده در مورد خوراک هایی با غلظت بالای گوگرد به کار برده می شوند . در مورد پارافین های نرمال با زنجیره های بلند ، بازدهی های بالای ایزومریزاسیون برای کاتالیست ZSM-22 با اندازه حفره های متوسط ، کاتالیست سیلیکوآلومینا فسفات SAPO11 با اندازه حفره های متوسط و سیلیکا آلومینای آمورف گزارش شده است [2]. به طور کلی کاتالیست دو عملکردی بر پایه مواد ژئولیتی نسبت به سایر کاتالیست های بی شکل دارای برتری هستند . دلیل آن نیز فعالیت و گزینش پذیری زیاد ایزومریزاسیون در آنهاست [9] .

۲-۱- سینتیک واکنش های کاتالیستی دو عاملی ایزومریزاسیون هیدروژنی

ساز و کار کلاسیک دو عاملی برای واکنش های ایزومریزاسیون هیدروژنی می تواند در کاتالیست های دو عاملی به صورت زیر نشان داده شود :



شکل (۱) : مکانیزم واکنش برای کاتالیست دو عاملی

نرمال پارافین های زنجیره بلند در حضور سایت های فلزی قوی ، هیدروژن گیری شده و منجر به تشکیل الفین های خطی می شوند . الفین ها در فاز گازی به داخل سایت های اسیدی نفوذ کرده و در آنجا جهت تشکیل یون های کربونیوم ، پروتون دهی می شوند . ایزومریزاسیون بنیادی آنها به سرعت در داخل منافذ ژئولیتی (سایت های اسیدی) اتفاق می افتد . میزان شاخه دار شدن و طول زنجیره های جانبی توسط هندسه حفره ژئولیتی کنترل می شود . یون های کربونیوم ایزومره شده ، در مرحله بعد پروتون ها را به ژئولیت داده و به محصولات با وزن مولکولی سبکتر می شکنند یا اینکه پروتون ها را به الفین دیگر انتقال می دهند . الفین های حاصل از یون کربونیوم ، به سایت های فلزی مهاجرت کرده و در آنجا ، هیدروژن دهی می شوند .

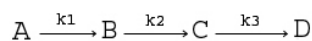
۳- مدلسازی سینتیکی فرآیند ایزومریزاسیون هیدروژنی

مطالعات انجام شده روی هایدروکراکینگ/ایزومریزاسیون هیدروژنی پارافین های زنجیره بلند روی کاتالیست های دو عاملی مشخص می کند که ، با کاتالیست هایی که دارای یک تعادل خوب بین توابع اسیدی و هایدرو/دی هایدروژناسیون هستند ، واکنش از طریق یک سری از واکنش های متوالی اتفاق می افتند که در آن ابتدا نرمال آلکان به ایزومرهای تک شاخه و سپس به ایزومرهای چند شاخه تبدیل می شود . با توجه به این الگو محصولات کراکینگ عمدتاً از طریق برش بتا^۱ ایزومر های چند شاخه



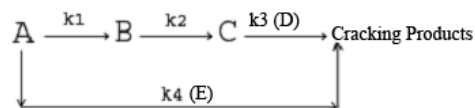
ایجاد می شوند و به میزان کمتری از شکست ایزومرهای تک شاخه و مولکول های خطی حاصل می شوند [12]. برای یک واکنش معلوم، یک روش عمومی برای تشخیص محصولات ابتدایی (مستقیماً از واکنش دادن واکنشگر ایجاد می شوند) از محصولات ثانویه (از طریق واکنش های متوالی یک محصول واسطه تشکیل می شوند) ترسیم گزینش پذیری محصولات (بازدهی تولید بر درجه تبدیل (y/X)) در برابر میزان تبدیل خوراک است. برون یابی نتایج در درصد تبدیل صفر برای محصولات اولیه، منجر به تقاطع مثبت در محور y می شود و محصولات غیر ابتدایی به سمت تبدیل صفر پیش می روند. به جزئیات این روش که کاربرد عمومی زیادی دارد و به شناسایی محصولات غیر ابتدایی کمک می کند، در مرجع [13] بیشتر اشاره شده است. در این مطالعه به منظور تعیین شبکه واکنش، محصولات کراکینگ و تمامی ایزومرهای با تعداد اتمهای کربن یکسان حاصل از نرمال پارافین واکنش داده را، بدون تمایز میان شاخه های جانبی، به صورت مجموعه های متمرکز^۱ (لامپ) در نظر می گیریم. به طور کلی ۶ مسیر واکنش برای این فرآیند ها متصور است. برای هر کدام از این مسیر های واکنش پیشنهادی، معادلات سرعت واکنش به صورت مجزا برای خوراک واکنش داده، محصولات ایزومر تک شاخه، چند شاخه و کراکینگ محاسبه شده و نهایتاً غلظت هر کدام از این اجزا از حل تحلیلی این معادلات محاسبه شده اند. از آنجاییکه طبق نتایج حاصل از مقالات منتشر شده کلیه واکنش های مذکور برگشت ناپذیر و درجه اول فرض می شوند، ۶ مسیر ممکن برای این فرآیند متصور است که عبارتند از:

مدل ۱



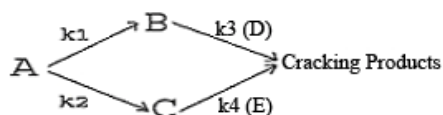
(B: Mono Branch C: Multi Branch D: Cracking Pr o.)

مدل ۲



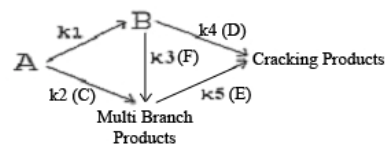
(B: Mono Branch C: Multi Branch D + E: Cracking Pr o.)

مدل ۳



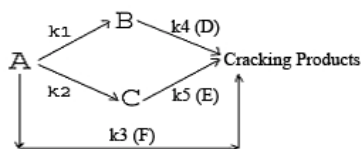
(B: MonoBranch C: MultiBranch D + E: CrackingPr o.)

مدل ۴



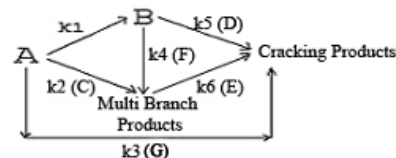
(B: MonoBranch C + F: Multi Branch D + E: CrackingPr o.)

مدل ۵



(B: MonoBranch C: MultiBranch D + E + F: CrackingPr o.)

مدل ۶



(B: Mono Branch C + F: Multi Branch D + E + G: Cracking Pr o.)



۳-۱- محاسبه ثوابت شدت واکنش از روی داده های تجربی

ثوابت شدت واکنش ها از روش حداقل کردن یک تابع هدف که شامل مجموع مربعات اختلاف های غلظت های محاسبه شده و غلظت های تجربی می شود تعیین می شوند که حل آن با استفاده از یک روش مینیمم سازی منجر به یک مجموعه از ثوابت شدت واکنش می شوند. در این تحقیق از الگوریتم Nedler-Mead برای کمینه سازی این تابع هدف استفاده شده است. جهت حل این الگوریتم و نهایتاً محاسبات ثوابت واکنش از محاسبه گر Matlab استفاده شده است. برای مثال حل تحلیلی شدت های واکنش مسیر ۶ منجر به معادلات توزیع غلظت زیر می شوند:

$$C_A = C_{A_0} e^{-(k_1+k_2+k_3)t} \quad (1)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_5 + k_4 - k_1 - k_2 - k_3} (e^{-(k_1+k_2+k_3)t} - e^{-(k_1+k_3)t}) \quad (2)$$

$$C_C = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_6 - k_1 - k_2 - k_3} (e^{-(k_1+k_2+k_3)t} - e^{-k_6 t}) \quad (3)$$

$$C_D = \frac{k_1 k_5 C_{A_0}}{k_5 + k_4 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}}{k_1 + k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-(k_4+k_5)t}}{k_4 + k_5} \right) \quad (4)$$

$$C_G = \frac{k_3 C_{A_0}}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}) \quad (5)$$

$$C_F = \frac{k_1 k_4 C_{A_0}}{k_5 + k_4 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{e^{-(k_1+k_2+k_3)t} - e^{-k_6 t}}{k_6 - k_3 - k_2 - k_1} - \frac{e^{-(k_4+k_5)t} - e^{-k_6 t}}{k_6 - k_5 - k_4} \right) \quad (6)$$

$$C_E = \frac{k_1 k_3 k_6 C_{A_0}}{k_5 + k_4 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1}{k_6 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}}{k_1 + k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-k_6 t}}{k_6} \right) - \frac{1}{k_6 - k_5 - k_4} \left(\frac{1 - e^{-(k_4+k_5)t}}{k_4 + k_5} - \frac{1 - e^{-k_6 t}}{k_6} \right) \right) + \frac{k_2 k_6 C_{A_0}}{k_6 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}}{k_1 + k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-k_6 t}}{k_6} \right) \quad (7)$$

$$C_C + C_F = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_6 - k_3 - k_2 - k_1} (e^{-(k_1+k_2+k_3)t} - e^{-k_6 t}) + \frac{k_1 k_4 C_{A_0}}{k_5 + k_4 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{e^{-(k_1+k_2+k_3)t} - e^{-k_6 t}}{k_6 - k_3 - k_2 - k_1} - \frac{e^{-(k_4+k_5)t} - e^{-k_6 t}}{k_6 - k_5 - k_4} \right) \quad (8)$$

$$C_D + C_E + C_G = \frac{k_1 k_5 C_{A_0}}{k_5 + k_4 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}}{k_1 + k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-(k_4+k_5)t}}{k_4 + k_5} \right) + \frac{k_1 k_4 k_6 C_{A_0}}{k_5 + k_4 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1}{k_6 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}}{k_1 + k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-k_6 t}}{k_6} \right) - \frac{1}{k_6 - k_5 - k_4} \left(\frac{1 - e^{-(k_4+k_5)t}}{k_4 + k_5} - \frac{1 - e^{-k_6 t}}{k_6} \right) \right) + \frac{k_2 k_6 C_{A_0}}{k_6 - k_3 - k_2 - k_1} \left(\frac{1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}}{k_1 + k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-k_6 t}}{k_6} \right) + \frac{k_3 C_{A_0}}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}) \quad (9)$$

که تخمین مقادیر اولیه ثوابت شدت واکنش برای حل الگوریتم کمینه سازی مدل شش به شرح ذیل است:

۱. رگرسیون خطی معادله ۱ منجر به محاسبه $k_1 + k_2 + k_3$ می شود.
۲. داده های مربوط به تبدیل صفر محصولات ایزومر تک شاخه و چند شاخه منجر به محاسبه $\frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}$ و $\frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3}$ می شوند.
۳. با معلوم شدن مقادیر k_1 ، k_2 و k_3 ، رگرسیون غیر خطی معادله ۲ منجر به محاسبه $k_4 + k_5$ می شود.
۴. با معلوم شدن مقادیر k_1 ، k_2 ، k_3 و $k_4 + k_5$ و با فرض اینکه $k_6 = yk_3$ مقدار k_6 توسط رگرسیون غیر خطی معادله ۸ تعیین می شود.
۵. با معلوم شدن مقدار k_6 ، مقادیر k_4 و k_5 نیز محاسبه می شوند.



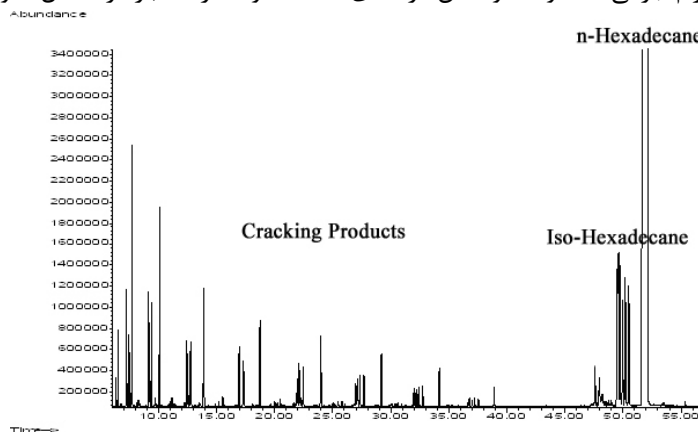
۴- آزمایش های تجربی با خوراک نرمال هگزادکان

آزمایش های مربوط به این مقاله با خوراک نرمال هگزادکان و با کاتالیست با پایه زئولیتی مخلوط SAPO-11 و ZSM-5 و با فلز Pt انجام شده است. از آنجاییکه برای مطالعات سینتیکی واکنش های کاتالیستی در مقیاس آزمایشگاهی، راکتور ناپیوسته راکتور مناسبی می باشد لذا آزمایش ها در یک راکتور ناپیوسته که نقشه آن در شکل (۴-۱) ملاحظه می شود انجام شدند. جهت کاهش مقاومت نفوذی انتقال جرمی، کاتالیست ها با اندازه مش ۸۰-۱۰۰ مورد استفاده واقع شدند. در تمامی آزمایش ها وزن کاتالیست ۱۵/۴ گرم و حجم نرمال هگزادکان برابر ۲۰۰ سی سی است. به عبارت دیگر نسبت وزنی کاتالیست به خوراک تقریباً برابر ۱۰٪ وزنی است. قبل از بارگذاری راکتور جهت آماده سازی کاتالیست ها برای واکنش، آنها را وارد راکتور احیا کرده و به مدت ۲ ساعت در فشار اتمسفریک و دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد نگه می داریم. پس از عملیات احیا، کاتالیست ها مش بندی شده و سپس به دقت توزین شده و به همراه نرمال هگزادکان وارد محفظه راکتور می شود. آزمایش ها در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد و فشار ۶۰ بار برای زمان های اقامت ۰/۵، ۱/۵، ۳ و ۷ ساعت انجام شدند. در کلیه آزمایش ها موتور با دور ۹۰۰ rpm (فرکانس ۳۰ Hz) و المنت در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به صورت همزمان در سرویس قرار می گیرند. در طول مدت آزمایش فشار روی ۶۰ بار ثابت بوده و دما با اختلاف $\pm 2^{\circ}C$ روی $360^{\circ}C$ ثابت باقی می ماند. نمونه گیری ها از محصول مایع جهت انجام آزمایشات GC/MS پس از خنک شدن کامل راکتور انجام شدند.

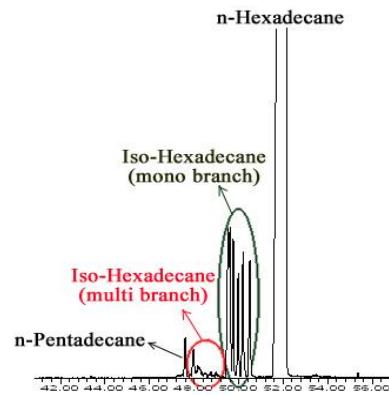


شکل (۲): نمای بیرونی راکتور مورد استفاده با متعلقات

یک نمونه از کروماتوگرام جرمی محصولات واکنش در دمای $350^{\circ}C$ و فشار ۶۰ بار در اشکال ۳ و ۴ ملاحظه می شوند.

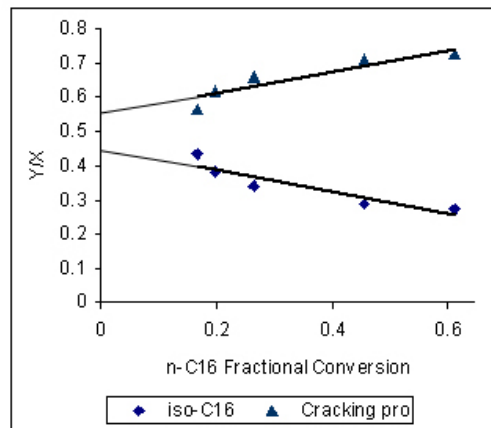


شکل (۳): نمونه کروماتوگرام جرمی محصولات واکنش در دمای $350^{\circ}C$ و فشار ۶۰ بار



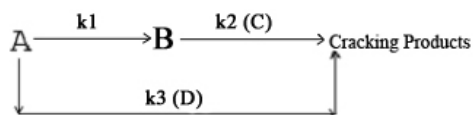
شکل (۴): نمونه کروماتوگرام جرمی محصولات واکنش
به تفکیک ایزومر های تک شاخه و چند شاخه

از نتایج کروماتوگرام حاصل از آزمایش ها دیده می شود که ایزومر های نرمال هگزادکان از نوع تک شاخه و چند شاخه هستند ولی بیشتر ایزومر ها از نوع تک شاخه می باشند. در بین ایزوهگزادکان های تک شاخه ، متیل پنتادکان ها بسیار مطلوب هستند . زیرا باعث افزایش شاخص ویسکوزیته می شوند. نتایج مطالعه اخیر نشان می دهد که در دمای $350^{\circ}C$ ، بیشتر محصولات ایزومری حاصل از تبدیل هیدروژنی نرمال هگزادکان از نوع تک شاخه ای هستند به طوری که از محصولات چند شاخه ای می توان صرف نظر کرد یا اینکه آنها را همراه با محصولات تک شاخه به صورت مجموعه لامپ در نظر گرفت. نمودار مرتبه اول گزینش پذیری محصولات ایزومره و کراکینگ در برابر درصد تبدیل (شکل (۵)) نشان می دهد که محصولات ایزومره و کراکینگ محصولات ابتدایی هستند.



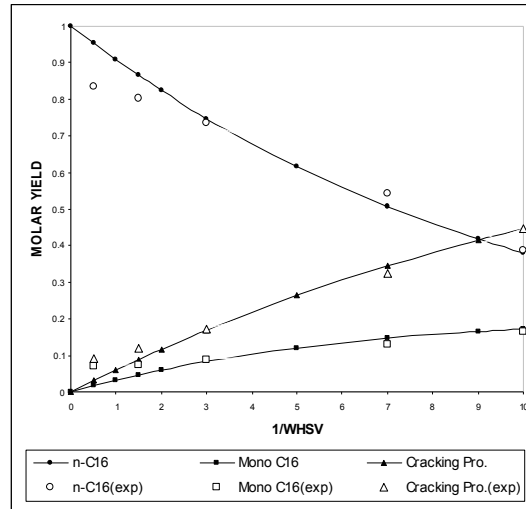
شکل (۵) : نمودار مرتبه اول گزینش پذیری محصولات ایزومره و کراکینگ
در برابر درصد تبدیل برای کاتالیست مورد آزمایش در دمای $350^{\circ}C$ درجه سانتیگراد

بنابراین شبکه واکنش پیشنهادی به صورت زیر خواهد بود :





و نهایتاً نمودار غلظت بدست آمده توسط مسیر واکنش انتخابی با استفاده از حل الگوریتم بهینه سازی Nedler-Mead در نرم افزار Matlab مطابق شکل (۶) خواهد بود.



شکل (۶) : نمودار های غلظت بدست آمده توسط مسیر واکنش انتخابی و داده های تجربی

مقایسه بین داده های تجربی و نمودار غلظت محاسبه شده حاکی از انطباق خوب داده های تجربی با نتایج شبیه سازی است. نسبت کاتالیست به خوراک یک پارامتر مهم است. و انتخاب مقدار بهینه آن در رسیدن به میزان گزینش پذیری بالای ایزومریزاسیون تأثیر به سزایی دارد. جهت بررسی این موضوع یک آزمایش دیگر با شرایط کاملاً برابر با آزمایش های قبلی ولی با نسبت کاتالیست به خوراک ۱۵٪ و با زمان اقامت ۳ ساعت انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایش بیانگر این است که افزایش ۵ درصدی نسبت کاتالیست به خوراک باعث افزایش قابل توجهی در میزان گزینش پذیری ایزومریزاسیون و کراکینگ شده است.

۵- نتیجه گیری

- کاتالیست های گزینش پذیر برای ایزومریزاسیون هیدروژنی کاتالیست هایی هستند که توانایی به حداقل رساندن واکنش های کراکینگ و به حداکثر رساندن محصولات ایزومری را داشته باشند.
- با توجه به اینکه واکنش های کراکینگ از نوع واکنش های ثانویه هستند و بعد از واکنش های ایزومریزاسیون اتفاق می افتند ، می توان نتیجه گرفت که حداکثر گزینش پذیری ایزومریزاسیون در مقادیر تبدیل پایین خوراک پارافین نرمال بین ۴۰٪- ۳۰٪ وزنی ، حاصل می شود. غلظت محصولات کراکینگ به طور پیوسته با زمان افزایش می یابد.
- مطالعات انجام شده روی هایدروکراکینگ/ایزومریزاسیون هیدروژنی پارافین های زنجیره بلند روی کاتالیست های دو عاملی مشخص می کند که ، با کاتالیست هایی که دارای یک تعادل خوب بین توابع اسیدی و هیدرو/ادی هایدروژناسیون هستند ، واکنش از طریق یک سری از واکنش های متوالی اتفاق می افتد که در آن در ابتدا نرمال آلکان به ایزومرهای تک شاخه و سپس به ایزومرهای دو و سه شاخه تبدیل می شود.
- بکار گیری زئولیت های گزینش پذیر و استفاده از کاتالیست هایی با اسیدیته ضعیف و یا کاتالیست هایی با میزان پخش شونده فلزی بالا ، از جمله روش های افزایش گزینش پذیری ایزومریزاسیون هیدروژنی است.



- در مورد پارافین های نرمال با زنجیره های بلند ، بازدهی های بالای ایزومریزاسیون برای کاتالیست ZSM-22 با اندازه حفره های متوسط ، کاتالیست سیلیکواآلومینافسفات SAPO11 با اندازه حفره های متوسط و سیلیکا آلومینای آمورف گزارش شده است.
- در یک تبدیل ثابت ، دماهای واکنش بالاتر به سوی محصولات کراکینگ با نسبت پایین تر ایزوآلکان به نرمال آلکان هدایت می شوند بنابراین دمای پایین تر و وجود بخش های هیدروژن دهی - هیدروژن گیری با فعالیت نسبتاً بالا در درون کاتالیست از شرایط مطلوب برای واکنش ایزومریزاسیون محسوب می شوند.
- برای یک واکنش معلوم ، یک روش عمومی برای تشخیص محصولات ابتدایی از محصولات ثانویه ترسیم گزینش پذیری محصولات (y/X) در برابر میزان تبدیل خوراک است . برون یابی نتایج در درصد تبدیل صفر برای محصولات اولیه ، منجر به تقاطع مثبت در محور y می شود و محصولات غیر ابتدایی به سمت تبدیل صفر پیش می روند.
- در مدل سازی کلاسیک به منظور تعیین شبکه و سینتیک واکنش های ایزومریزاسیون هیدروژنی، محصولات کراکینگ و تمامی ایزومرهای با تعداد اتمهای کربن یکسان را به صورت مجموعه های متمرکز (لامپ) در نظر می گیریم. در این حالت به طور کلی ۶ مسیر واکنش ممکن خواهد بود.
- بر اساس نتایج حاصل از آزمایش ها نسبت کاتالیست به خوراک یک پارامتر مهم است و انتخاب مقدار بهینه آن در رسیدن به میزان گزینش پذیری بالای ایزومریزاسیون تأثیر به سزایی دارد.

مراجع

1. M. J. Girgis, Y. P. Tsao, "Impact of catalyst metal-acid balance in n-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking", Ind.Eng.Chem.Res.,35, 1996, 386-396
2. T.Mizan, M.T.Klein, "Computer-assisted mechanistic modeling of n-hexadecane hydroisomerization over various bifunctional catalysts", Catalysis Today, 50, 1999, 159-172
3. T. S. Chou, N. Y. Chen, G. G. Karsner, C. R. Kennedy, R. B. Lapierre, "Method for controlling hydrocracking and isomerization dewaxing", US5419830, 1995
4. K. M. Keville, Q. N. Le, W. T. Mo, M. K. Rubin, "Catalytic hydroisomerization process", US4986894, 1991
5. V.Calemma,S.Peratello,C.Perego , "Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on PI/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst", Applied Catalysis A : General, 190, 2000, 207-218
6. Robert A .Keogh and Burtron H. Davis, " Hydroconversion of n-hexadecane with PI-promoted monoclinic and/or tetragonal sulfated zirconia catalysts", Catalysis Letters, 57, 1999, 33-35
7. S. Zhang, Y.Zhang, J. W. Tierney , I. Wender, "Hydroisomerization of normal hexadecane with platinum-promoted+ tungstate-modified zirconia catalysts", Applied Catalysis A: General, 193, 2000, 155-171
8. K.Fang, W.Weil, J.Ren, Y. Sun, " N-Dodecane hydroconversion over Ni/ALMCM-41 catalysts", Catalysis Letters, 93, 2004, 235-242
9. X.Huang, L. wang, L.Kong, Q. Li, " Improvement of catalytic properties of SAPO-11 molecular sieves synthesized in H₂O- CTAB butanol system", Applied Catalysis A: General, 253, 2003, 461-467
10. V. Calemma, C. Flego, "Process for the hydroisomerization of long-chain n-paraffins and catalyst suitable for the purpose", CA2246729, 1998
11. C. Perego, L. Zanibelli, C. Flego, A. Del bianco, G. Bellussi, "Catalyst for hydroisomerization of long-chain n-paraffins and process for preparing it", EP582347A1, 1993
12. T. E. Helton, T. F. Degnan, D. N. Mazzone, M. P. McGuiness, T. L. Hilbert, R. C. Dougherty, " Catalytic hydroprocessing a good alternative to solvent processing", Oil & Gas Journal, 96, 1998, 58-67
13. Nazeer A. Bhore, Michael T.Klein, Kenneth B. Bischoff , "The Delplot Technique: A New Method for Reaction Pathway Analysis", Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, 313-316



Hydroisomerization of n-alkenes , Lump Kinetic modeling and n-Hexadecane Experiments

M. Razifar¹ , S. Maghsoudi²

*Corresponding Author Address: Chemical Engineering
Department, Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran
Corresponding Author E-mail: m_razifar@yahoo.com*

ABSTRACT

Catalytic and solvent dewaxing are the current major processes for removing wax from refined wax distillate. The proposed hydro-isomerization scheme would be superior to the other lubricant dewaxing processes because of their high yield and high quality of dewaxed products. In this work, at first, it has been collected useful information about hydroisomerization of n-alkenes (isodewaxing process) with various catalysts. Then it is pointed to the kinetic modeling and process reactor simulation approach. For the kinetic modeling it has been developed 6 possible models for this process. We examine hydroisomerization of n-hexadecane as a vehicle to establish a modeling protocol and kinetic parameters. The rate constants were determined by minimizing a merit function which contained the weighted sum of the square of the residual. The non-linear regression analysis was carried out with a computer program which uses nedler-mead algorithm for the minimization of the merit function. In the experimental section of this work a high pressure batch reactor was designed. 5 final experiments has been done with n-hexadecane at 350 °C , 60 bar and with catalyst to feed ratio of 10% in various retention times of 0.5 , 1.5 , 3 , 5 and 7 hr. with respect to the experiment's results , properly model was suggested. Another experiment was carried out with same condition but with difference in catalyst to feed ratio of 15% at 3 hr. it was seen that 5% increasing in the catalyst to feed ratio was led to 200% increasing in total conversion. Analysis of the all experimental samples has been done with mass chromatography.

Key Words: Hydroisomerization, Isodewaxing , Kinetic Lump Modeling, n-Hexadecane

1 - First Author Position or Title

2 - Second Author Position and Affiliation