دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران جنوب
دانشکده تحصیلات تکمیلی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد"M.Sc"
مهندسی شیمی– طراحی فرآیند

عنوان:

مدلسازی کاهش فعالیت کاتالیست $Pt-Sn/Al_2O_3$ فرآیند دهیدروژناسیون پارافین‌های سنگین در تولید آلکیل بنزن خطی

استاد راهنما:

استاد مشاور:

نگارش:

فهرست مطالب

عنوان مطالب	شماره صفحه
چکیده	۱
مقدمه	۲
فصل اول: کلیات فرآیند هیدروژن‌زدایی از پارافین‌های سنگین	**۴**
۱-۱ هدف	۵
۱-۲ پیشینه تحقیق (اولفین‌ها)	۶
۱-۲-۱ خصوصیات اولفین‌ها	۶
۱-۲-۲ روش‌های تولید اولفین‌ها	۷
۱-۲-۳ کاربرد اولفین‌ها	۷
۱-۳ روش کار و تحقیق	۷
۱-۴ تکنولوژی‌های تولید آلکیل بنزن خطی	۹
۱-۵ تولید آلکیل بنزن خطی به روش UOP	۱۰
۱-۶ تولید نرمال پارافین خطی	۱۱
۱-۷ تولید آلکیل بنزن خطی از پارافین‌های خطی	۱۱
۱-۸ فرآیند دهیدروژناسیون	۱۲
۱-۸-۱ هیدروژن‌زدایی اکسایشی	۱۳
۱-۸-۲ هیدروژن‌زدایی کاتالیستی (غیر اکسایشی)	۱۳
۱-۸-۳ کاتالیست هیدروژن‌زدایی	۱۳
۱-۹ شیمی فرآیند دهیدروژناسیون	۱۸

۱-۱۰ نقش کاتالیست‌ها و پایه‌های کاتالیست‌ها در فرآیند دهیدروژناسیون ۲۰
۱-۱۰-۱ پایداری و احیاء کاتالیست ۲۴
۱-۱۰-۲ گرمای واکنش فرآیند هیدروژن‌زدایی ۲۵
۱-۱۱ جریان فرآیند و مشخصات راکتور ۲۷
۱-۱۱-۱ فرآیند های چرخه‌ای ۲۷
۱-۱۱-۲ فرآیندهای پیوسته ۲۹
۱-۱۲ مشکلات واکنش‌های هیدروژن‌زدائی ۳۱
۱-۱۳ طراحی‌های راکتوری ۳۱
۱-۱۴ کاتالیست‌های دهیدروژناسیون ۳۲
۱-۱۵ فرآیند پاکول ۳۳
فصل دوم: بررسی سینتیکی هیدروژن‌زدایی از نرمال پارافین‌ها ۳۶
۲-۱ مرور تاریخی ۳۷
۲-۲ نتایج آزمایشات Chaudhuri برای هیدروژن‌زدایی از نرمال‌دودکان ۳۹
۲-۲-۱ تحلیل سینتیکی واکنش هیدروژن‌زدایی پارافین ۳۹
۲-۳ تخمین پارامتر و تشخیص مدل سینتیک ۴۳
۲-۴ تاثیر پارامترهای عملیاتی ۴۹
فصل سوم: راکتورهای بستر ثابت با جریان شعاعی ۵۶
۳-۱ راکتورهای پر شده ۵۷
۳-۲ راکتورهایی با جریان شعاعی ۵۸
۳-۲-۱ راکتورهای جریان شعاعی با بستر متحرک ۵۹

۳-۲-۲ راکتورهای با جریان شعاعی در بستر ثابت (RFBR) ۶۰
۳-۳ مدلسازی راکتور بستر ثابت دهیدروژناسیون ۶۲
۳-۴ شرح فرآیند ۶۳
۳-۴-۱ واحد دهیدروژناسیون مجموعه پتروشیمی بیستون ۶۳
۳-۴-۲ راکتور دهیدروژناسیون ۶۴
فصل چهارم: ارائه مدل ریاضی و فرمولاسیون برای راکتورهای بستر ثابت با جریان شعاعی
۴-۱ مروری بر سینتیک واکنش‌های دهیدروژناسیون ۶۷
۴-۱-۱ مدل سینتیکی ۶۷
۴-۲ مدل‌سازی ریاضی ۶۹
۴-۳ فعالیت کاتالیست ۶۹
۴-۳-۱ ارائه مدل ساده ۶۹
۴-۳-۲ آنالیز (تحلیل) خط سیر زمان – دما، سینتیک واکنش‌های برگشت ناپذیر ۷۱
۴-۳-۳ آنالیز (تحلیل) خط سیر زمان – دما، سینتیک واکنش‌های برگشت‌پذیر ۷۲
۴-۳-۴ روش انتگرالی آنالیزها – سینتیک واکنش‌های برگشت‌پذیر ۷۳
۴-۴ اعمال معادلات مربوط به راکتور جریان شعاعی با در نظر گرفتن واکنش‌های اصلی و جانبی ۷۳
۴-۴-۱ موازنه مومنتوم ۷۳
۴-۴-۲ موازنه جرم و بیان تغییرات غلظت در طول بستر ۷۵
۴-۵ حل عددی ۷۸
فصل پنجم: نتایج مدل، تفسیر نتایج و مقایسه با داده‌های صنعتی ۸۳
۵-۱ تغییرات سرعت ظاهری و فشار در بستر راکتور ۸۴

۵-۲ تغییرات غلظت در شرایط پایا در بستر راکتور ۸۵

۵-۳ نتایج شبیه‌سازی در حالت ناپایا با کاهش فعالیت کاتالیست با زمان ۸۹

۵-۴ نتیجه‌گیری کلی و پیشنهادات ۹۸

پیوست ها ۱۰۱

منابع و مراجع

فهرست منابع لاتین ۱۰۴

چکیده ۱۰۸

فهرست جدول ها

عنوان **شماره صفحه**

جدول ۱-۱ مشخصات آلکیل بنزن خطی ۹

جدول۱-۲ عملکرد فرآیندهای Oleflex و Pacol ۳۱

جدول۱-۳ مشخصه اصلی سیستم‌های راکتوری ۳۲

جدول۲-۱ مدل‌های مختلف سینتیکی نرمال‌دودکان ۴۱

جدول۲-۲ معادله‌های سرعت برای مدل‌های مختلف سرعت ۴۲

جدول۳-۱ مشخصات خوراک راکتور دهیدروژناسیون ۶۵

جدول۳-۲ مشخصات کاتالیست دهیدروژناسیون ۶۵

جدول۵-۱ مقایسه درصد اجزا در خروجی راکتور در مدت زمان‌های مختلف ۹۹

جدول۵-۲ مقایسه درصد تبدیل اجزاء در خروجی در مدت زمان‌های مختلف ۹۹

فهرست شکل‌ها

عنوان **شماره صفحه**

شکل۱-۱ فرآیند تولیدآلکیل بنزن خطی به روش UOP ۱۲

شکل۱-۲ نمودار تعادلی هیدروژن‌زدایی از پارافین در فشار مطلق ۱ اتمسفر ۱۵

شکل ۱-۳ نمودار تعادلی هیدروژن‌زدایی از پروپان در فشار مطلق ۰/۲۳ اتمسفر ۱۶

شکل۱-۴ ثابت های تعادلی برای هیدروژن‌زدایی از نرمال پارافین‌ها در دمای ۵۰۰ ۱۷

شکل ۱-۵ دمای مورد نیاز بر حسب درصد تبدیل وتابعی از تعداد کربن‌ها برای هیدروژن-زدایی از نرمال پارافین‌ها ۱۷

شکل۱-۶ واکنش هیدروژن‌زدایی از پارافین‌های سبک با کاتالیست اصلاح نشده پلاتین و سایت‌های اسیدی ۱۹

شکل۱-۷ واکنش هیدروژن‌زدایی از پارافین‌های سنگین با کاتالیست اصلاح نشده پلاتین و سایت‌های اسیدی ۱۹

شکل۱-۸ هیدروژن‌زدایی از پارافین با استفاده از کاتالیست‌های اصلاح شده ۲۱

شکل۱-۹ شبیه‌سازی گزینش‌پذیری برای هیدروژن‌زدایی از نرمال هپتان ۲۴

شکل۱-۱۰ پروفیل دمایی و درصد تبدیل در فرآیند هیدروژن‌زدایی سه مرحله‌ای از ایزو-بوتان ۲۶

شکل۱-۱۱ هیدروژن‌زدایی از ایزو بوتان ۲۷

شکل۱-۱۲ شمای کلی از فرآیند Catofin ۲۸

شکل۱-۱۳ سیکل زمانی برای یک سیستم با پنج راکتور ۲۸

شکل۱-۱۴ شماتیک فرآیند Phillips STAR ۲۹

شکل۱-۱۵ شماتیک فرآیند دهیدروژناسیون بستر سیال شرکت Snamprogetti ۳۰

شکل۱-۱۶ فرآیند UOP Oleflex ۳۰
شکل۱-۱۷ فرآیند دهیدروژناسیون UOP Pacol ۳۵
شکل۲-۱ سرعت مصرف شدن نرمال دودکان برحسب درصد تبدیل ۴۶
شکل۲-۲ ثابت های سرعت بر اساس مدل آرنیوس ۴۷
شکل۲-۳ نمودار ثابت‌های تعادلی جذب سطحی بر اساس دما ۴۸
شکل۲-۴ تاثیر W/F بر درصد تبدیل پارافین ۴۹
شکل۲-۵ تاثیر W/F بر گزینش‌پذیری مونو اولفین ۵۰
شکل۲-۶ تاثیر نسبت H_2/HC بر درصد تبدیل پارافین و گزینش‌پذیری محصولات ۵۱
شکل۲-۷ مقایسه مدل Chaudhuri با داده های تجربی در دمای ۷۳۳ کلوین ۵۲
شکل۲-۸ مقایسه مدل Chaudhuri با داده‌های تجربی در دمای ۷۴۸ کلوین ۵۲
شکل۲-۹ مقایسه مدل Chaudhuri با داده‌های تجربی در دمای ۷۶۳ کلوین ۵۲
شکل۲-۱۰ تاثیر تغییرات دمایی خوراک بر درصد گزینش‌پذیری ۵۵
شکل ۳-۱ راکتورهای با جریان شعاعی و محوری ۵۷
شکل ۳-۲ شماتیک راکتورهای بستر ثابت با جریان شعاعی ۵۸
شکل۳-۳ شماتیک راکتورهای بستر متحرک با جریان شعاعی ۵۹
شکل۳-۴ شماتیک پیکربندی جریان در راکتورهای RFBR ۶۲
شکل۳-۵ شماتیک فرایند دهیدروژناسیون کاتالیستی شرکت IFP ۶۴
شکل ۴-۱ المان شعاعی برای بستر کاتالیستی راکتور ۷۶
شکل ۴-۲ نحوه گسسته سازی، گره‌بندی و نمادگذاری جهت حل معادلات ۷۹
شکل ۴-۳ فلوچارت حل عددی مسئله ۸۲
شکل ۵-۱ پروفیل سرعت در بستر راکتور ۸۴
شکل ۵-۲ کسر مولی پارافین‌ها به صورت تابعی از شعاع راکتور ۸۵

شکل ۵-۳ کسر مولی اولفین‌ها به صورت تابعی از شعاع راکتور ۸۶
شکل ۵-۴ کسر مولی داین‌ها به صورت تابعی از شعاع راکتور ۸۷
شکل ۵-۵ کسر مولی آروماتیک‌ها به صورت تابعی از شعاع راکتور ۸۸
شکل ۵-۶ کسر مولی پارافین‌های سبک به صورت تابعی از شعاع راکتور ۸۸
شکل ۵-۷ کسر مولی هیدروژن به صورت تابعی از شعاع راکتور ۸۹
شکل ۵-۸ کسر مولی پارافین‌ها به صورت تابعی از زمان و شعاع راکتور ۹۰
شکل ۵-۹ کسر مولی الفین‌ها به صورت تابعی از زمان و شعاع راکتور ۹۱و۹۲
شکل ۵-۱۰ کسر مولی داین‌ها به صورت تابعی از زمان و شعاع راکتور ۹۲و۹۳
شکل ۵-۱۱ کسر مولی آروماتیک‌ها به صورت تابعی از زمان و شعاع راکتور ۹۴و۹۵
شکل ۵-۱۲ کسر مولی پارافین‌های سبک به صورت تابعی از زمان و شعاع راکتور ۹۵و۹۶
شکل ۵-۱۳ کسر مولی هیدروژن به صورت تابعی از زمان و شعاع راکتور ۹۷

چکیده:

واکنش دهیدروژناسیون پارافینهای خطی در محدوده $C_{۱۰}$- $C_{۱۴}$ از جمله مراحل مهم فرایند تولید آلکیل بنزنهای خطی (LAB) مورد استفاده در تولید شوینده ها می باشد. از جمله کاتالیست های مورد استفاده، کاتالیست $Pt-Sn/Al_{۲}O_{۳}$ بوده که در اثر نشست کک فعالیت خود را به مرور زمان از دست خواهد داد. در این تحقیق ابتدا مدلسازی ریاضی راکتور بستر ثابت برای دهیدروژناسیون پارافین‌های سنگین بر روی کاتالیست $Pt-Sn/Al_{۲}O_{۳}$ مورد مطالعه قرار گرفت. با استفاده از عبارت‌های سینتیکی مناسب برای واکنش‌های اصلی و جانبی یک مدل جامع برای راکتورهای جریان شعاعی بدست آمد. مدلسازی شامل چندین معادله دیفرانسیل با مشتقات جزئی، معادلات دیفرانسیل عادی و جبری می‌باشد که بصورت عددی و همزمان با هم حل شدند و تغییرات ترکیب درصد اجزای واکنش بصورت تابعی از زمان و شعاع راکتور بدست آمد. بیشترین تغییرات واکنش‌ها در ورودی راکتور و در لحظات اولیه برای تولید اولفین می‌باشد. در این راستا ضمن ارائه یک مدل ریاضی برای رکتورهای بستر ثابت مدلهای سینتیکی واکنش اصلی و واکنش نشست کک نیز بررسی شد. سپس مدل مناسب جهت توصیف پدیده غیر فعال شدن کاتالیست مذکور در دهیدروژناسیون پارافینهای سنگین ارائه شده و کارایی مدل ارائه شده در مقایسه با نتایج صنعتی ارزیابی شد.