

Poboľšanje kvalitete motornih benzina modeliranjem procesa izomerizacije

KUI 26/2003
Prispjelo 25. travnja 2003.
Prihvaćeno 8. rujna 2003.

I. Lukec, K. Sertić Bionda* i D. Lukec

MODEL d.o.o., Pazinska 36, Zagreb

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Provedena je sinteza i analiza procesa izomerizacije lakog benzina primjenom matematičkog modeliranja i simuliranja. Prema eksperimentalnim podacima s industrijskog procesa izomerizacije u Rafineriji nafte Rijeka, postavljen je matematički model reaktora. Rezultati matematičkog modela reaktora poslužili su kao osnova za postavljanje modela cjelovitog procesa izomerizacije koji je izveden u programskom sustavu za simuliranje procesa ChemCad.

Simuliranjem postojećeg industrijskog procesa izomerizacije postignuta su dobra slaganja s industrijskim procesom, pa je provedeno istraživanje i tri unaprijeđena procesa. Rezultati dobiveni simuliranjem procesa unaprijeđenog dodatkom kolone za deizopentanizaciju pokazali su povećanje iscrpka izomerizata, dok su izvedbe procesa s molekulskim sitima i procesa s deizoheksanizerom rezultirale povećanjem vrijednosti istraživačkog oktanskog broja proizvoda.

Ključne riječi: *Matematičko modeliranje, izomerizacija, unapređenje kvalitete proizvoda*

Uvod

Proces izomerizacije ima važnu činidbu u poboljšanju svojstava motornih benzina. Izomerizacijom ravnolančanih ugljikovodika u odgovarajuće izomere postiže se povišenje oktanskog broja lakog benzina.¹

Smanjenjem dopuštenih koncentracija olova i benzena u motornom benzinu povećava se važnost i zastupljenost ovog procesa u rafinerijama širom svijeta. Visoko-oktanski izomerizat postaje nužna nadopuna u smjesi motornog benzina.

Povećana potreba za primjenom tog procesa u rafinerijskoj preradi nafte rezultirala je mnogim poboljšanjima procesa. Unaprijeđena su svojstva katalizatora, kao i procesa u cjelini.

U ovom je radu naglasak postavljen na unapređenje postojećeg procesa primjenom matematičkog modeliranja. U tu svrhu primijenjen je odgovarajući programski sustav za simulaciju procesa, a u sklopu cjelovitog simulacijskog modela procesa² nezavisno je izveden i matematički model reaktora izomerizacije.³

Shema cjelovitog simulacijskog modela procesa prikazana je slikom 1.

Postavljeni simulacijski model procesa omogućava provođenje detaljne analize i sinteze procesa. Primjenom simuliranja moguće je odrediti optimalnu proizvodnost procesa, mogućnosti poboljšanja, povišenje oktanskog broja i druge veličine.

Za ciljeve poboljšanja postojećeg procesa RN Rijeka postavljeni su: povišenje oktanskog broja i povećanje iscrpka proizvoda, izomerizata. U tu svrhu izvedena su četiri simulacijska modela različitih procesa:

- postojećeg procesa bez unaprijeđenja,
- procesa unaprijeđenog uvođenjem kolone deizopentanizera (DIP),
- procesa unaprijeđenog uvođenjem molekulskih sita,
- procesa unaprijeđenog uvođenjem kolone deizoheksanizera (DIH).

Sheme unapređenja prikazane su u poglavlju Eksperimentalni dio, slike 2–4.

Eksperimentalni dio

Sirovina i katalizator

Sirovina:

Laki benzin dobiven atmosferskom destilacijom, kemijski sastav sirovine prikazan je tablicom 1.

Katalizator:

Bifunkcionalni katalizator: platina na nosaču Al_2O_3 , uz kloride kao promotore kisele funkcije katalizatora (HCl , CCl_4), u struji vodika.

Opis procesa

Proces Rafinerije nafte Rijeka izgrađen je u svrhu izomerizacije C_5 i C_6 parafina. Reakcije se odvijaju na krutom bifunkcionalnom katalizatoru u struji vodika. Neki od najvažnijih uvjeta procesa prikazani su tablicom 2.

Zbog svojstava bifunkcionalnih katalizatora, voda, sumporovi spojevi te nezasićeni ugljikovodici utječu negativno na

Tablica 1 – Sastav sirovine
Table 1 – Raw composition

Komponenta Component	Sastav sirovine Raw composition	
	mol. protok mol. flow rate	mol. udjel mol. fraction
Vodik Hydrogen	6,97	0,019
Klorovodik Hydrogen chloride	0,00	0,000
Sumporovodik Hydrogen sulfide	0,00	0,000
Metan Methane	1,47	0,004
Etan Ethane	0,02	0,000
Propan Propane	0,02	0,000
<i>i</i> -butan <i>i</i> -butane	0,19	0,001
<i>n</i> -butan <i>n</i> -butane	1,98	0,005
<i>i</i> -pentan <i>i</i> -pentane	117,68	0,320
<i>n</i> -pentan <i>n</i> -pentane	117,53	0,320
2,2-dimetilbutan 2,2-dimethylbutane	0,36	0,001
2,3-dimetilbutan 2,3-dimethylbutane	4,38	0,012
2-metilpentan 2-methylpentane	34,05	0,093
3-metilpentan 3-methylpentane	25,75	0,070
<i>n</i> -heksan <i>n</i> -hexane	47,61	0,129
Benzen Benzene	0,00	0,000
Metilciklopentan Methylcyclopentane	7,52	0,020
Cikloheksan Cyclohexane	2,17	0,006
Ukupno: Total:	367,72	1,000

njegovu aktivnost i selektivnost. Sirovina se zato prethodno obrađuje procesima hidrodesulfurizacije i hidrogenacije.¹

Tok šarže nakon obrade vodikom dijeli se u dva dijela. Prvi tok, manji, odvodi se u apsorber, u kojem se sakuplja klorovodik iz plinske faze. U dnu apsorbera izdvaja se kapljevinu ugljikovodika bogata HCl-om i odvodi u tok šarže izo-

Tablica 2 – Ulazne i izlazne veličine
Table 2 – Process variables

Procesna jedinica Process unit	Ulazne veličine Inlet variables	
	Veličina Variable	
Reaktor Reactor	1. Ulazni protok Inlet flow rate	43,2 m ³ h ⁻¹
	2. Temperatura Temperature	160 °C
	3. Tlak Pressure	27,6 bar
Striper HCl-a HCl Stripper	1. Temperatura Temperature	138 °C
	2. Tlak Pressure	15,7 bar
Apsorber Absorber	1. Ulazni protok Inlet flow rate	13,0 m ³ h ⁻¹
Izlazne veličine Outlet variables		
Procesna jedinica Process unit	Veličina Variable	
Reaktor Reactor	1. Pad tlaka Pressure drop	1,38 bar
	2. Izlazna temperatura Outlet temperature	170 °C
Striper HCl-a HCl stripper	1. Protok pretoka Reflux flow rate	152,5 m ³ h ⁻¹
	2. Protok izomerata Isomerase flow rate	42,5 m ³ h ⁻¹

merizacije. S vrha apsorbera, odvodi se plin u sustav plina za loženje.

Drugi, veći tok šarže izomerizacije, miješa se s recirkulirajućim plinom izomerizacije obogaćenim svježim vodikom, predgrijava kroz izmjenjivače topline te uvodi u reaktor izomerizacije. Proizvodi reaktora nakon hlađenja u izmjenjivaču topline s ulaznim tokom reaktora i kroz zračni hladnjak provode se u visokotlačni separator. Plinovita faza s vrha separatora odvodi se na usis kompresora te vraća u proces kao recirkulirajući tok.

Kapljivita faza s dna separatora prije uvođenja u striper HCl-a grije se kroz izmjenjivač topline izomerizatom s dna stripera. Pare s vrha stripera koje sadrže klorovodik, vodik i lake ugljikovodike kondenziraju se, a ukapljeni dio se sakuplja u prihvatnoj posudi pretoka i pomoću crpke vraća u striper kao pretok.

Pare bogate klorovodikom odvede se s vrha stripera u apsorber. Proizvod s dna stripera, izomerizat nakon hlađenja kroz vodeni i zračni hladnjak izdvaja se kao proizvod.

Pojednostavljena shema procesa prikazana je slikom 1.

Procesni uvjeti (ulazne i izlazne veličine)

Pri proučavanju procesa sagledana su sva utjecajna djelovanja proučavanjem uzročno posljedične veze karakterističnih veličina i parametara na osnovi sustavnog pristupa.⁴

U tablici 2 prikazane su ulazne veličine, koje karakteriziraju tvar i energiju što ih procesni prostor izmjenjuje s okolinom te izlazne veličine, koje karakteriziraju stanje akumulacije tvari i energije u sustavu.⁴

Izgradnja cjelovitog simulacijskog modela procesa izomerizacije

Za savladavanje svih utjecajnih djelovanja, na osnovi sustavnog pristupa, postavlja se simulacijski model postojećeg procesa izomerizacije. Matematički model izrađen je u programskom sustavu za simuliranje procesa ChemCad.² U svrhu definiranja reaktora u sklopu cjelovitog simulacijskog modela procesa nezavisno je izrađen matematički model reaktora na osnovi poznavanja ravnoteže reakcija izomerizacije, kinetike i stehiometrije reakcija.⁵ Za postavljanje konkretnog matematičkog modela reaktora primijenjeni su eksperimentalni podaci procesa izomerizacije Rafinerije nafte Rijeka.

Matematički model reaktora izomerizacije

Matematički model reaktora izrađen je radi dobivanja podatka o konverzijama pojedinih reakcija koje su temelj za zadavanje reaktora u sklopu cjelovitog simulacijskog modela procesa.⁶

Pri razvoju matematičkog modela reaktora postavljene su određene pretpostavke:

(1) U radnim uvjetima koji vladaju u reaktoru kemijska ravnoteža reakcija izomerizacije uvijek je pomaknuta ka stvaranju "granatijih" spojeva.

(2) U radnim uvjetima koji vladaju u reaktoru moguće su reakcije cijepanja ugljikovodika. Pretpostavljeno je cijepanje samo ravnih lanaca ugljikovodika na najviše dvije nove molekule. Najkraća molekula koja se može cijepati je n-butan.

(3) Unutar reaktora pretpostavljeno je cijepanje cikličkih spojeva u ravne lance, uz trošenje prisutnog vodika.

(4) Klorovodik u reaktoru ima promotorsko djelovanje na katalitički proces. Dakle, smatra se da klorovodik ne sudjeluje u kemijskim reakcijama.

Moguće kemijske reakcije pretpostavljene su prema eksperimentalnim podacima o materijalnoj bilanci reaktora, kao i prema poznavanju kemizma reakcija izomerizacije.⁷ Sve pretpostavljene kemijske reakcije prikazane su tablicom 3.

Prema pretpostavljenim kemijskim reakcijama (1) do (20) izvedena je ukupna materijalna bilanca reaktora po masi. Ukupna masa komponenata na ulazu u reaktor mora biti jednaka ukupnoj masi komponenata koje izlaze iz reaktora.⁵

Tablica 3 – Pretpostavljene kemijske reakcije u reaktoru izomerizacije

Table 3 – Presumed chemical reactions in isomerization reactor

Pretpostavljene kemijske reakcije Presumed chemical reactions	
Reakcije izomerizacije Isomerization reactions	
(1)	$nC_4 \Rightarrow iC_4$
(2)	$nC_5 \Rightarrow iC_5$
(3)	$nC_6 \Rightarrow 2,2 \text{ DMB}$
(4)	$nC_6 \Rightarrow 2,3 \text{ DMB}$
(5)	$nC_6 \Rightarrow 2MP$
(6)	$nC_6 \Rightarrow 3MP$
(7)	$2MP \Rightarrow 2,2 \text{ DMB}$
(8)	$2MP \Rightarrow 2,3 \text{ DMB}$
(9)	$3MP \Rightarrow 2,2 \text{ DMB}$
(10)	$3MP \Rightarrow 2,3 \text{ DMB}$
Reakcije cijepanja (krekinga) Cracking reactions	
(11)	$nC_4 \Rightarrow C_3 + C_1$
(12)	$nC_4 \Rightarrow 2C_2$
(13)	$nC_5 \Rightarrow C_4 + C_1$
(14)	$nC_5 \Rightarrow C_2 + C_3$
(15)	$nC_6 \Rightarrow C_5 + C_1$
(16)	$nC_6 \Rightarrow C_4 + C_2$
(17)	$nC_6 \Rightarrow 2C_3$
(18)	$MCP \Rightarrow CH$
(19)	$MCP + H_2 \Rightarrow nC_6$
(20)	$CH + H_2 \Rightarrow nC_6$

$$\sum n_A \cdot M_A = 0 \quad (1)$$

Iz jednadžbe (1) slijedi ukupna bilanca tvari za reaktor:

$$\begin{aligned} & n_{H_2} \cdot M_{H_2} + n_{mC_5} \cdot M_{mC_5} + n_{3MP} \cdot M_{3MP} + n_{nC_6} \cdot M_{nC_6} + n_{MCP} \cdot M_{MCP} = \\ & = n_{C_1} \cdot M_{C_1} + n_{C_2} \cdot M_{C_2} + n_{C_3} \cdot M_{C_3} + n_{iC_4} \cdot M_{iC_4} + n_{nC_4} \cdot M_{nC_4} + n_{iC_5} \cdot M_{iC_5} + \\ & + n_{2,2DMB} \cdot M_{2,2DMB} + n_{2,3DMB} \cdot M_{2,3DMB} + n_{2MP} \cdot M_{2MP} + n_{CH} \cdot M_{CH} \end{aligned} \quad (2)$$

Bilance tvari po komponentama izvedene su iz opće jednadžbe bilance množine tvari A.⁵

$$\boxed{\text{Množina tvari A unijeta u reaktor}} - \boxed{\text{Množina tvari A iznijeta iz reaktora}} \pm \boxed{\text{Množina tvari A nastala (nestala) kemijskom reakcijom}} = \boxed{\text{Akumulacija tvari A}} \quad (3)$$

Reakcije izomerizacije odvijaju se u protočnom reaktoru i ne dolazi do akumulacije tvari A unutar reaktora. Opća bilanca množine tvari (3) tada poprima sljedeći oblik:

$$\boxed{\text{Množina tvari A}} - \boxed{\text{Množina tvari A}} \pm \boxed{\text{Množina tvari A nastala}} = 0 \quad (4)$$

unijeta u reaktor iznijeta iz reaktora (nestala) kemijskom reakcijom

Tablicom 4 prikazane su jednadžbe bilance množine tvari po komponentama izvedene prema kemijskim jednadžbama (1) do (20).

U jednadžbama od (5) do (26) nepoznate su množine pojedinih komponenata nastalih/nestalih kemijskom reakcijom. Poznate su vrijednosti množine tvari na ulazu i izlazu. Kako se radi o sustavu linearnih algebarskih jednadžbi u kojem je broj nepoznanica veći od broja jednadžbi, za izračunavanje nepoznatih vrijednosti postavlja se kriterij optimiranja i uvodi nepoznanica «Delta», tj. *odstupanje*:

Tablica 4 – Bilanca množine tvari po komponentama

Table 4 – Balance amount of every component

Komponenta Comonent	Jednadžba Equation
<i>n</i> -butan <i>n</i> -butane	$n_{nC_4(IN)} - n_{nC_4(OUT)} - n_{iC_4(INC_4)} - n_{C_3(INC_4)} - n_{C_2(INC_4)} + n_{nC_4(INC_4)} + n_{nC_4(INC_5)} = 0$ (5)
	$n_{C_3(INC_4)} = n_{C_1(INC_4)}$ (6)
	$n_{C_2(INC_4)} = n_{C_2(INC_4)}$ (7)
<i>i</i> -butan <i>i</i> -butane	$n_{iC_4(IN)} - n_{iC_4(OUT)} + n_{iC_4(INC_4)} = 0$ (8)
<i>n</i> -pentan <i>n</i> -pentane	$n_{nC_5(IN)} - n_{nC_5(OUT)} - n_{iC_5(INC_5)} - n_{C_4(INC_5)} - n_{C_3(INC_5)} + n_{nC_5(INC_6)} = 0$ (9)
	$n_{nC_4(INC_5)} = n_{C_1(INC_5)}$ (10)
	$n_{C_3(INC_5)} = n_{C_2(INC_5)}$ (11)
<i>i</i> -pentan <i>i</i> -pentane	$n_{iC_5(IN)} - n_{iC_5(OUT)} + n_{iC_5(INC_5)} = 0$ (12)
<i>n</i> -heksan <i>n</i> -hexane	$n_{nC_6(IN)} - n_{nC_6(OUT)} - n_{2,2DMB(INC_6)} - n_{3,2DMB(INC_6)} - n_{2MP(INC_6)} - n_{3MP(INC_6)} - n_{nC_5(INC_6)} - n_{C_4(INC_6)} - n_{C_3(INC_6)} + n_{nC_6(CH)} + n_{nC_6(MCP)} = 0$ (13)
	$n_{nC_5(INC_6)} = n_{C_1(INC_6)}$ (14)
	$n_{nC_4(INC_6)} = n_{C_2(INC_6)}$ (15)
3-metilpentan 3-methylpentane	$n_{3MP(IN)} - n_{3MP(OUT)} - n_{2,2DMB(3MP)} - n_{3,2DMB(3MP)} + n_{3MP(INC_6)} = 0$ (16)
2-metilpentan 2-methylpentane	$n_{2MP(IN)} - n_{2MP(OUT)} - n_{2,2DMB(2MP)} - n_{3,2DMB(2MP)} + n_{2MP(INC_6)} = 0$ (17)
2,2-dimetilbutan 2,2-dimethylbutane	$n_{2,2DMB(IN)} - n_{2,2DMB(OUT)} + n_{2,2DMB(INC_6)} + n_{2,2DMB(3MP)} + n_{2,2DMB(2MP)} = 0$ (18)
2,3-dimetilbutan 2,3-dimethylbutane	$n_{2,3DMB(IN)} - n_{2,3DMB(OUT)} + n_{2,3DMB(INC_6)} + n_{2,3DMB(3MP)} + n_{2,3DMB(2MP)} = 0$ (19)
Metilciklopentan Methylcyclopentane	$n_{MCP(IN)} - n_{MCP(OUT)} - n_{CH(MCP)} - n_{nC_6(MCP)} = 0$ (20)
	$n_{nC_6(MCP)} = n_{H_2(MCP)}$ (21)
Cikloheksan Cyclohexane	$n_{CH(IN)} - n_{CH(OUT)} - n_{nC_6(CH)} = 0$ (22)
Metan Methane	$n_{C_1(IN)} - n_{C_1(OUT)} + n_{C_1(INC_6)} + n_{C_1(INC_5)} + n_{C_1(INC_4)} = 0$ (23)
Etan Ethane	$n_{C_2(IN)} - n_{C_2(OUT)} + n_{C_2(INC_6)} + n_{C_2(INC_5)} + 2 \cdot n_{C_2(INC_4)} = 0$ (24)
Propan Propane	$n_{C_3(IN)} - n_{C_3(OUT)} + 2 \cdot n_{C_3(INC_6)} + n_{C_3(INC_5)} + n_{C_3(INC_4)} = 0$ (25)
Vodik Hydrogen	$n_{H_2(IN)} - n_{H_2(OUT)} - n_{H_2(MCP)} - n_{H_2(CH)} = 0$ (26)

$$\sum_{i=1}^z \text{Delta } i = \min. \quad (27)$$

Pritom je $\text{Delta } i \geq 0$, za $i = 1 \dots z$.

Odstupanje *Delta*, tablica 5, uvedeno je u ključne jednadžbe modela, kako je prikazano tablicom 4.

Kriterij optimiranja glasi:

$$\text{Delta1} + \text{Delta2} + \text{Delta3} + \text{Delta4} + \text{Delta5} = \min. \quad (33)$$

Tako je model reaktora opisan s 23 linearne algebarske jednadžbe i s 37 nepoznanica. Nepoznanice modela izračunate su pomoću programskog sustava za rješavanje sustava linearnih i nelinearnih jednadžbi pronalaženjem ekstremna ciljne funkcije (33) Lingo.³

Rješenje je prikazano u poglavlju Rezultati i rasprava.

Cjeloviti simulacijski model procesa izomerizacije

Rješenjem modela reaktora stvorena je osnovica za postavljanje simulacijskog modela procesa i proučavanje procesa simuliranjem. Za karakteristične veličine i parametre potrebne za postavljanje simulacijskog modela primijenjene su vrijednosti s industrijskog postrojenja izomerizacije u Rafineriji nafte Rijeka. Cjeloviti simulacijski model, osim reaktora, obuhvaća kolone, izmjenjivače topline, crpke,

kompresore, kondenzatore i isparivače te miješalice. Shema simulacijskog modela procesa prikazana je slikom 1.

Unaprijeđena procesa

S obzirom na važnost i namjenu procesa izomerizacije temeljni cilj rada bio je utvrditi mogućnosti poboljšanja kvalitete kao i iscrpka izomerizata. Postavljanjem cjelovitog simulacijskog modela postojećeg procesa izomerizacije stvorena je podloga za analizu mogućih unaprijeđenja procesa simuliranjem. U tu svrhu izvedena su još tri cjelovita simulacijska modela procesa:¹

- proces unaprijeđen uvođenjem kolone deizopentanizera (DIP),
- proces unaprijeđen uvođenjem molekulskih sita,
- proces unaprijeđen uvođenjem kolone deizoheksanizera (DIH).

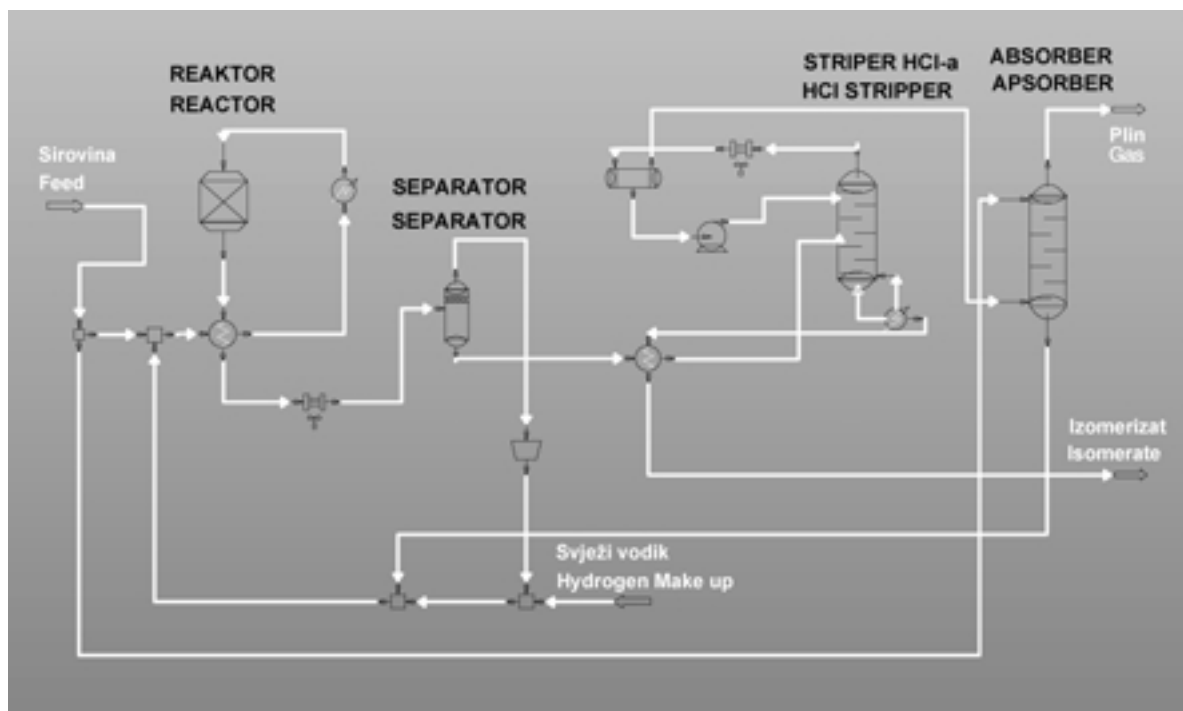
Proces s deizopentanizerom

U sirovini koja ulazi u proces izomerizacije postoji znatna količina izopentana. Predfrakcionacija sirovine u koloni deizopentanizera omogućava izdvajanje izopentana u vrhu kolone, te njegovo korištenje kao proizvoda ili pak vraćanje u proizvod izomerizacije, izomerizat, kako je prikazano slikom 2. Time se povećava kapacitet postrojenja i iscrpak izomerizata.¹

Tablica 5 – Modificirane jednadžbe bilance tvari

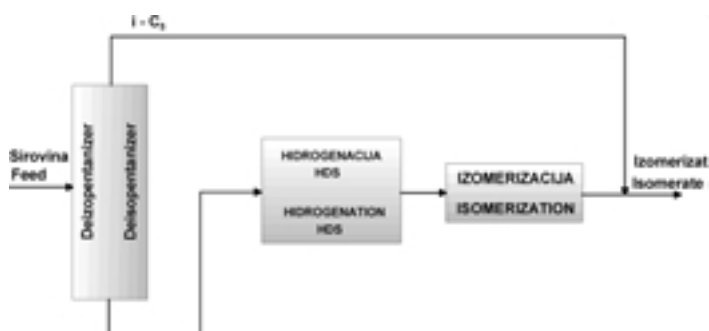
Table 5 – Modified material balance equations

Jednadžba (2) ⇒ (28) Equation (2) ⇒ (28)	
$\begin{aligned} & n_{H_2} \cdot M_{H_2} + n_{mC_5} \cdot M_{mC_5} + n_{3MP} \cdot M_{3MP} + n_{mC_6} \cdot M_{mC_6} + n_{MCP} \cdot M_{MCP} + \text{Delta1} = \\ & = n_{C_1} \cdot M_{C_1} + n_{C_2} \cdot M_{C_2} + n_{C_3} \cdot M_{C_3} + n_{iC_4} \cdot M_{iC_4} + n_{nC_4} \cdot M_{nC_4} + n_{iC_5} \cdot M_{iC_5} + \\ & + n_{2,2DMB} \cdot M_{2,2DMB} + n_{2,3DMB} \cdot M_{2,3DMB} + n_{2MP} \cdot M_{2MP} + n_{CH} \cdot M_{CH} \end{aligned}$	(28)
Jednadžba (5) ⇒ (29) Equation (5) ⇒ (29)	
$n_{nC_4(IN)} - n_{nC_4(OUT)} - n_{iC_4(nC_4)} - n_{C_3(nC_4)} - n_{C_2(nC_4)} + n_{nC_4(nC_4)} + n_{nC_4(nC_5)} + \text{Delta2} = 0$	(29)
Jednadžba (9) ⇒ (30) Equation (9) ⇒ (30)	
$n_{nC_5(IN)} - n_{nC_5(OUT)} - n_{iC_5(nC_5)} - n_{C_4(nC_5)} - n_{C_3(nC_5)} + n_{nC_5(nC_6)} + \text{Delta2} = 0$	(30)
Jednadžba (13) ⇒ (31) Equation (13) ⇒ (31)	
$n_{nC_6(IN)} - n_{nC_6(OUT)} - n_{2,2DMB(nC_6)} - n_{3,2DMB(nC_6)} - n_{2MP(nC_6)} - n_{3MP(nC_6)} - n_{nC_5(nC_6)} - n_{C_4(nC_6)} - n_{C_3(nC_6)} + n_{nC_6(CH)} + n_{nC_6(MCP)} + \text{Delta4} = 0$	(31)
Jednadžba (26) ⇒ (32) Equation (26) ⇒ (32)	
$n_{H_2(IN)} - n_{H_2(OUT)} - n_{H_2(MCP)} - n_{H_2(CH)} + \text{Delta5} = 0$	(32)



Slika 1 – Simulacijski model procesa izomerizacije

Fig. 1 – Simulation model of isomerization process



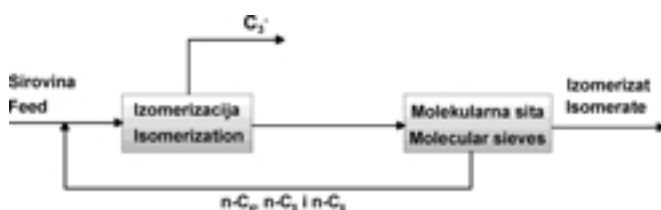
Slika 2 – Unaprijeđenje sirovine sa predfrakcionacijom sirovine u deizopentanzizeru

Fig. 2 – Process advancement with feed pre-fractionation in the deisopentane column

Proces s molekulskim sitima

Ovom izvedbom procesa omogućen je povrat n-ugljikovodika u tok sirovine te viši oktanski broj izomerizata zbog višeg udjela visokooktanskih izomera (2,2-dimetilbutan; 2,3-dimetilbutan).¹

Shema procesa prikazana je slikom 3.

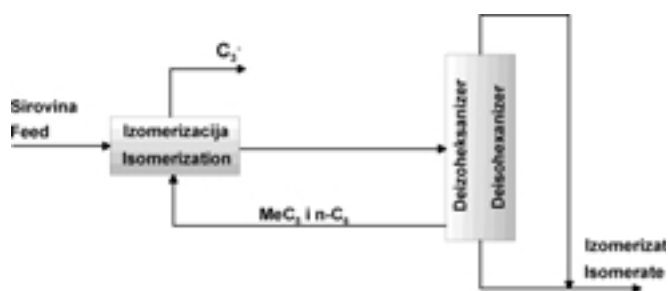


Slika 3 – Shema procesa unaprijeđenog molekulskim sitima

Fig. 3 – Process advancement with molecular sieves

Proces s deizoheksanizerom

Ovim je unapređenjem procesa omogućen povrat metilpentana i n-heksana koji se izdvajaju kao bočni proizvod kolone deizoheksanizera, slika 4. Slično kao u primjeru s molekulskim sitima, posljedica je povišenje oktanskog broja izomerizata.¹



Slika 4 – Proces s deizoheksanizerom

Fig. 4 – Process advancement with deisohexane column

Rezultati i rasprava

Rezultati prilagodbe simulacijskog modela

U poglavlju *Matematički model reaktora izomerizacije* opisane su kemijske jednadžbe koje su uzete u obzir pri izradi matematičkog modela reaktora. Prema postavljenim bilancama množine, dobiveni su podaci o konverziji, i to prema jednadžbi:⁵

$$X_A = \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} \quad (34)$$

Dobiveni rezultati konverzija prikazani su tablicom 6.

Tablica 6 – Konverzije kemijskih reakcija izomerizacije i cijepanja

Table 6 – Conversions of isomerization and cracking reactions

Kemijska reakcija Chemical reaction	Konverzija Conversion
$nC_4 \Rightarrow iC_4$ (1)	0,7737
$nC_5 \Rightarrow iC_5$ (2)	0,2792
$nC_6 \Rightarrow 2,2$ DMB (3)	0,6398
$nC_6 \Rightarrow 2,3$ DMB (4)	0,0554
$nC_6 \Rightarrow 2MP$ (5)	0,0454
$3MP \Rightarrow 2,3$ DMB (10)	0,2146
$nC_5 \Rightarrow C_4 + C_1$ (13)	0,0019
$nC_6 \Rightarrow C_4 + C_2$ (16)	0,0043
$nC_6 \Rightarrow 2C_3$ (17)	0,0087
$MCP \Rightarrow CH$ (18)	0,1386
$MCP + H_2 \Rightarrow nC_6$ (29)	0,3237

Uvrštenjem konverzija pojedinih reakcija u cjeloviti simulacijski model procesa, uz podatke o ulaznim i izlaznim veličinama, dobiveni su rezultati matematičkog modela reaktora unutar cjelovitog modela procesa, a prikazani su tablicom 7, uspoređeni s eksperimentalnim podacima.

Rezultati cjelovitog simulacijskog modela procesa

Tablica 8 prikazuje usporedbu kemijskog sastava izomerizata dobivenih simulacijskim modelom s eksperimentalnim rezultatima. Eksperimentalni rezultati dostupni su samo za proces bez unapređenja i za proces s deizopentanizacijom, pa su prikazane samo te dvije usporedbe. Dobro slaganje rezultata simulacijskog modela s eksperimentalnim podacima, potvrđuje djelotvornost primjene matematičkog modeliranja pri unapređenju procesa.

Tablicom 9 prikazani su sastavi izomerizata dobiveni s četiri različita cjelovita simulacijska modela procesa izomerizacije. Rezultati procesa s molekulskim sitima i kolonom deizohexanizera pokazuju, u odnosu na proces bez unapređenja, očekivano povećanje molarnog udjela izo-spojeva (2,2-dimetilbutan, 2,3-dimetilbutan i 3-metilpentan, 2-metilpentan).

Tablica 10 prikazuje oktanske brojeve sirovine i izomerizata dobivene simulacijskim modelima različitih procesa.^{8,9} Posljedica promjene sastava primjenom procesa s molekulskim sitima je povišenje IOB-a za čak 9 jedinica ili oko 12 %. Povišenje oktanskog broja procesom s DIH-om je

Tablica 7 – Rezultati matematičkog modela reaktora izomerizacije u usporedbi s eksperimentalnim podacima

Table 7 – Results of mathematical reactor model in comparison with experimental data

$p = 27,6$ bar $T = 160$ °C $V_r = 21,4$ m ³ $S = 2,0$ h ⁻¹				
Komponenta Component	Eksperimentalni podaci Experimental data		Podaci dobiveni matematičkim modelom reaktora Reactor model results	
	ulaz inlet F/kmol h ⁻¹	izlaz outlet F/kmol h ⁻¹	ulaz inlet F/kmol h ⁻¹	izlaz outlet F/kmol h ⁻¹
Vodik Hydrogen	672,518	667,965	674,771	672,292
Klorovodik Hydrogen chloride	4,930	4,485	0,378	0,378
Sumporovodik Hydrogen sulfide	0,000	0,000	0,000	0,000
Metan Methane	79,335	79,585	60,310	60,557
Etan Ethane	18,512	18,720	1,217	1,424
Propan Propane	3,669	4,512	1,333	2,169
<i>i</i> -butan <i>i</i> -butane	2,304	4,413	1,300	3,035
<i>n</i> -butan <i>n</i> -butane	0,349	3,075	2,254	0,972
<i>i</i> -pentan <i>i</i> -pentane	148,467	184,652	144,532	179,660
<i>n</i> -pentan <i>n</i> -pentane	129,624	92,024	130,103	94,728
2,2-dimetilbutan 2,2-dimethylbutane	3,515	34,403	2,484	33,254
2,3-dimetilbutan 2,3-dimethylbutane	5,356	13,723	5,034	13,407
2-metilpentan 2-methylpentane	36,620	38,811	35,735	37,918
3-metilpentan 3-methylpentane	27,029	21,228	26,599	20,891
<i>n</i> -heksan <i>n</i> -hexane	48,280	14,385	48,093	14,330
Benzen Benzene	0,000	0,000	0,000	0,000
Metilciklopentan Methylcyclopentane	7,691	4,136	7,661	4,119
Cikloheksan Cyclohexane	2,268	3,333	2,272	3,334
Ukupno: Total:	1190,465	1189,449	1144,076	1142,469

Tablica 8 – Sastav proizvoda procesa izomerizacije: usporedba rezultata simulacijskog modela procesa izomerizacije s eksperimentalnim podacima

Table 8 – Composition of the isomerization process products: comparison of the isomerization process simulation model with experimental data

Komponenta Component	Proces bez unapređenja Process without improvement		Proces s deizopentanizerom Process with deisopentanizer column	
	eksp. podaci exp. data mol. udjel mol. fraction	sim. model simulation model mol. udjel mol. fraction	eksp. podaci exp. data mol. udjel mol. fraction	sim. model simulation model mol. udjel mol. fraction
Vodik Hydrogen	0,000	0,000	0,000	0,000
Klorovodik Hydrogen chloride	0,000	0,000	0,000	0,000
Sumporovodik Hydrogen sulfide	0,000	0,000	0,000	0,000
Metan Methane	0,000	0,001	0,000	0,008
Etan Ethane	0,001	0,001	0,001	0,001
Propan Propane	0,002	0,002	0,002	0,003
<i>i</i> -butan <i>i</i> -butane	0,006	0,005	0,006	0,000
<i>n</i> -butan <i>n</i> -butane	0,005	0,002	0,000	0,001
<i>i</i> -pentan <i>i</i> -pentane	0,427	0,424	0,316	0,324
<i>n</i> -pentan <i>n</i> -pentane	0,221	0,227	0,164	0,155
2,2-dimetilbutan 2,2-dimethylbutane	0,087	0,087	0,139	0,129
2,3-dimetilbutan 2,3-dimethylbutane	0,035	0,036	0,054	0,054
2-metilpentan 2-methylpentane	0,101	0,101	0,153	0,153
3-metilpentan 3-methylpentane	0,055	0,056	0,084	0,084
<i>n</i> -heksan <i>n</i> -hexane	0,038	0,038	0,057	0,057
Benzen Benzene	0,000	0,000	0,000	0,000
Metilciklopentan Methylcyclopentane	0,011	0,011	0,017	0,017
Cikloheksan Cyclohexane	0,009	0,009	0,013	0,015
Ukupno: Total:	1,000	1,000	1,000	1,000

nešto niže, oko 4,5 jedinica. S druge pak strane, proces izomerizacije sa smanjenim udjelom izopentana u sirovini daje neznatno viši istraživački oktanski broj, što je u skladu s odgovarajućim razlikama u sastavu.

Za potpunu analizu procesa potrebno je znati dobivene količine izomerizata. Protoci izomerizata u $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ pri standardnim uvjetima tlaka i temperature prikazani su tablicom 11. Iz tablice je vidljivo da je volumni protok izomerizata kod procesa s molekulskim sitima i DIH-om gotovo jednak procesu bez unapređenja. Međutim, izvedbom procesa s DIP-om postiže se znatno poboljšanje iscrpka izomerizata, te je volumni protok od $62,3 \text{ m}^3 \text{h}^{-1}$, čak za 45 % veći u odnosu na proces bez unapređenja. Tako velik porast iscrpka izomerizata posljedica je znatnog udjela izopentana u sirovini.

Odabir unapređenja ovisi o rafineriji i njihovim ciljevima i nedostacima.

Ovisno o različitim poboljšanjima, kao i o različitim investicijskim i pogonskim troškovima predstavljenih procesa, odabir najboljeg ovisi o prioritetima i potrebama pojedine rafinerije.

Zaključci

Na osnovi eksperimentalnih podataka iz industrijskog procesa, postavljen je matematički model reaktora i cjelovitog procesa izomerizacije, primjenom programskog sustava za rješavanje sustava linearnih i nelinearnih jednačbi Lingo te programskog sustava za simuliranje procesa ChemCad. Provedene su određene usporedbe različitih procesa s ciljem poboljšanja oktanskog broja i iscrpka izomerizata, a sve u svrhu poboljšanja kakvoće motornih benzina.

Na osnovi dobivenih podataka i provedene rasprave mogu se izvesti sljedeći zaključci:

– Dobro slaganje rezultata simulacijskog modela s eksperimentalnim pokazalo je učinkovitost primjene matematičkog modeliranja pri proučavanju i unapređenju procesa, tablica 8.

– Primjenom simulacijskog modela provedeno je istraživanje procesa, a rezultati usporedbe unaprijeđenih procesa s procesom bez unapređenja pokazali su sljedeće:

1. Primjenom procesa s deizopentanizerom, postiže se povećanje iscrpka izomerizata za 45 %, uz gotovo nepromijenjeni oktanski broj.

2. Povećanje oktanskog broja izomerizata za 9 jedinica postiže se primjenom procesa s molekulskim sitima, uz održavanje jednakog iscrpka izomerizata.

3. Primjenom procesa s deizoheksanizerom, uz isti protok izomerizata, oktanski broj se povećava za 4,5 jedinica.

– Postavljeni simulacijski modeli, osnovica su za daljnja istraživanja i unapređenja u praksi.

Tablica 9 – Sastav izomerizata za sva četiri simulacijska modela procesa izomerizacije

Table 9 – Isomerase composition of four different isomerization simulation models

Komponenta Component	Proces bez unapređenja Process without improvement		Proces s DIP kolonom Process with DIP column		Proces s mol. sitima Process with mol. sieves		Proces s DIH kolonom Process with DIH column	
	mol.protok mol.flow rate	mol.udjel mol.frac.	mol.protok mol.flow rate	mol.udjel mol.frac.	mol.protok mol.flow rate	mol.udjel mol.frac.	mol.protok mol.flow rate	mol.udjel mol.frac.
Vodik Hydrogen	0,01	0,000	0,05	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
Klorovodik Hydrogen chloride	0,05	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
Sumporovodik Hydrogen sulfide	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
Metan Methane	0,33	0,001	2,73	0,008	0,00	0,000	0,00	0,000
Etan Ethane	0,22	0,001	0,31	0,001	0,02	0,000	0,01	0,000
Propan Propane	0,86	0,002	1,23	0,003	1,18	0,003	0,96	0,003
<i>i</i> -butan <i>i</i> -butane	1,92	0,005	1,13	0,000	3,21	0,009	1,88	0,006
<i>n</i> -butan <i>n</i> -butane	0,69	0,002	6,30	0,001	0,00	0,000	0,79	0,002
<i>i</i> -pentan <i>i</i> -pentane	152,19	0,424	222,96	0,324	230,97	0,649	150,52	0,441
<i>n</i> -pentan <i>n</i> -pentane	81,66	0,227	105,36	0,155	0,00	0,000	83,77	0,245
2,2-dimetilbutan 2,2-dimethylbutane	31,13	0,087	45,917	0,129	42,78	0,120	44,52	0,130
2,3-dimetilbutan 2,3-dimethylbutane	12,75	0,036	19,15	0,054	13,70	0,038	24,81	0,073
2-metilpentan 2-methylpentane	36,19	0,101	54,43	0,153	37,00	0,104	29,80	0,087
3-metilpentan 3-methylpentane	20,03	0,056	29,87	0,084	20,07	0,056	4,34	0,013
<i>n</i> -heksan <i>n</i> -hexane	13,81	0,038	20,19	0,057	0,00	0,000	0,20	0,001
Benzen Benzene	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
Metilciklopentan Methylcyclopentane	3,98	0,011	5,93	0,017	3,99	0,011	0,05	0,000
Cikloheksan Cyclohexane	3,23	0,009	5,25	0,015	3,22	0,009	0,04	0,000
Ukupno: Total:	359,03	1,000	520,81	1,000	356,13	1,000	341,69	1,000

Tablica 10 – Oktanski brojevi
Table 10 – Octane numbers

Procesni tok Process Stream	IOB RON	MOB MON
Sirovina Feed	68,6	68,2
Proizvod Product		
Proces bez unapređenja Process without improvement	79,4	77,8
Proces s DIP kolonom Process with DIP column	79,9	79,6
Proces s molekulskim sitima Process with molecular sieves	88,9	87,7
Proces s DIH kolonom Process with DIH column	83,9	82,3

Tablica 11 – Obujamni protoci izomerata
Table 11 – Isomerase volume flow rates

Proces bez unapređenja Process without improvement	43,0
Proces s DIP kolonom Process with DIP column	62,3
Proces s molekulskim sitima Process with molecular sieves	42,8
Proces s DIH kolonom Process with DIH column	43,0

Popis oznaka List of symbols

- C_1 – metan, CH_4
– methane, CH_4
- C_2 – etan, C_2H_6
– ethane, C_2H_6
- C_3 – propan, C_3H_8
– propane, C_3H_8
- nC_4 – *n*-butan, C_4H_{10}
– *n*-butane, C_4H_{10}
- iC_4 – izobutan, C_4H_{10}
– isobutane, C_4H_{10}
- nC_5 – *n*-pentan, C_5H_{12}
– *n*-pentane, C_5H_{12}
- iC_5 – izopentan, 2,2-dimetilpropan, C_5H_{12}
– isopentane, 2,2-dimetilpropan, C_5H_{12}
- nC_6 – *n*-heksan, C_6H_{14}
– *n*-hexane, C_6H_{14}
- 2,2 DMB – 2,2-dimetilbutan, C_6H_{14}
– 2,2-dimethylbutane, C_6H_{14}

2,3 DMB – 2,3-dimetilbutan, C_6H_{14}
– 2,3-dimethylbutane, C_6H_{14}

2MP – 2-metilpentan, C_6H_{14}
– 2-methylpentane, C_6H_{14}

3MP – 3-metilpentan, C_6H_{14}
– 3-methylpentane, C_6H_{14}

MCP – metilciklopentan, C_6H_{12}
– methylcyclopentane, C_6H_{12}

CH – cikloheksan, C_6H_{12}
– cyclohexane, C_6H_{12}

X_A – konverzija komponente A
– conversion of component A

F_{Ao} – molarni protok na ulazu u reaktor, $kmol\ h^{-1}$
– reactor inlet molar flow rate, $kmol\ h^{-1}$

F_A – molarni protok na izlazu iz reaktora, $kmol\ h^{-1}$
– reactor outlet molar flow rate, $kmol\ h^{-1}$

M_A – molarna masa, $kg\ kmol^{-1}$
– molar mass, $kg\ kmol^{-1}$

V_r – obujam reaktora, m^3
– reactor volume, m^3

p – tlak, bar
– pressure, bar

T – temperatura, C
– temperature, C

S – prostorna brzina, h^{-1}
– space velocity, h^{-1}

$n_{A(B)}$ – množina komponente A nastala od komponente B, kmol
– amount of component A produced from component B, kmol

RON – istraživački oktanski broj
– research octane number

MON – oktanski broj motora
– motor octane number

Q – obujamni protok, m^3h^{-1}
– volume flow rate, m^3h^{-1}

n – množina, kmol
– amount, kmol

Literatura References

1. A. M. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, Boston, 1996.
2. ChemCad Version 5.1, UserGuide, 2001.
3. Lingo Systems Inc., Lingo, The modeling language and optimizer, Chicago, Illinois 1999.
4. D. Lukec, Doktorska disertacija, Optimalno vođenje procesa fluid-katalitičkog krekinga, Zagreb, 1986.
5. Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998.
6. I. Lukec, Diplomski rad, Poboľšanje kakvoće motornih benzina procesom izomerizacije, FKIT, Zagreb 2002.
7. G. Egloff, G. Hulla, V. I. Komarewsky, Isomerization of pure Hydrocarbons, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1942.
8. E. Cerić, Tehnologija nafte, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
9. B. Prohaska, Tehnologija prerade nafte, Arhitektonsko-građevinsko-geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1987.

SUMMARY

Gasoline Quality Improvement Using Isomerization Process Modeling*I. Lukec, K. Sertić Bionda*, and D. Lukec*

The isomerization process has an important position in the production of motor gasoline due to its role in the quality improvement of the light gasoline fraction. The process causes a conversion of n-paraffins (butane, pentane, hexane) into iso-paraffins, thus increasing the octane number of the light gasoline.

The basic goal of this paper was to show possibilities of mathematical modeling in process advancement and quality improvement. It is performed on the example of real isomerization process included in Rijeka Refinery.

For building the simulation model of the whole isomerization process, process variables and data are included. The most important ones are shown in Table 1 and Table 2.

Before building the model of the whole process, mathematical model of the isomerisation reactor must be solved. Mathematical reactor model is presented with material balance of the reactor, possible chemical reactions are shown in Table 3. Beside the reactions of isomerisation, reactions of cracking are also included. These reactions were presumed on basis of parameters of chemical equilibrium, mechanism and kinetics (Table 4) Also, for model to be solved, the optimization criteria must be defined, because model contains more variables than equations. For this purpose, new variables Delta 1 to Delta 5 are included in equations shown in Table 5. The modified material balance together with optimization criteria makes the mathematical model of the isomerization reactor. The model was solved using Lingo, software for solving systems of linear and non-linear equations.

After solving the reactor model, obtained results are used in creating the simulation model of the whole process, using the process simulation software ChemCad. Simulation model consists of models of all main process equipment: reactor, columns, vessels, heat-exchangers, pumps, compressors, as shown in Figure 1.

To show possibilities of process advancement and product quality improvement, four different simulation models of isomerization process are performed, including the model of the present real process, part of Rijeka Refinery. Beside the simulation model of the process without improvement, other three process models were build and simulated:

- 1) Process advancement with feed prefractionation in the deisopentanizer column, Figure 2.
- 2) Process advancement with molecular sieves, Figure 3.
- 3) Process advancement with deisohexanizer column, Figure 4.

Results are shown in Tables 6 to 11.

Conversions of chemical reactions obtained by reactor model are shown in Table 6. From results in Table 6 can be seen that from 20 presumed chemical reactions, only 11 of them are taking place in reactor. Results of reactor model are compared to experimental data, and as shown in Table 7, they show a good match with the process data. That enables the conversion results to be included in the model of the whole process.

The results from simulations of the whole model are presented in Tables 8 and 9 From chemical compositions of isomerate given in Table 9, octane numbers are calculated.

From calculated octane numbers, shown in Table 10, it is obvious that the process with molecular sieves shows a huge increase of octane number in comparison to the process without improvement. On the other hand, Table 11 shows that process with deisopentanizer column results in the highest isomerate flow-rates increase.

In choosing the best improvement of the isomerization process, the biggest influence has the Refinery's strategy.

MODEL d.o.o., Pazinska 36, Zagreb, Croatia
*Faculty of Chemical Engineering and Technology,
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

Received April 25, 2003
Accepted September 8, 2003