

## تولید دیزل کم گوگرد مطابق استاندارد یورو ۵ به وسیله هیدروکراکینگ گازوییل خلاء در مقیاس پایلوت

سپهر صدیقی<sup>۱\*</sup> و سید رضا سیف محدثی<sup>۲</sup>

۱- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- مربی مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۲، بازنگری: مرداد ۱۳۹۲، پذیرش: مرداد ۱۳۹۲

**چکیده:** براساس استاندارد دیزل در اروپا (یورو ۵)، دیزل با گوگرد کمتر از ۱۰ ppm وزنی به عنوان دیزل کم گوگرد یا ULSD شناخته می‌شود. در این پژوهش، تولید دیزل کم گوگرد با استاندارد یاد شده از هیدروکراکینگ گازوییل خلاء، در مقیاس پایلوت مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور، از سه بستر متوالی شامل کاتالیست‌های تصفیه هیدروژنی (هیدروترتینگ)، هیدروکراکینگ و دوباره تصفیه هیدروژنی استفاده شده که در مقایسه با روش معمول آزمون‌های پایلوت، بستر سوم (حاوی کاتالیست تصفیه هیدروژنی) پس از بستر هیدروکراکینگ افزوده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما در دبی، فشار و نسبت هیدروژن به هیدروکربن ثابت، بازده تولید فراورده‌های سبک افزایش یافته به طوری که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد که به عنوان دمای شروع فرایند در مقیاس صنعتی انتخاب شده، بازده تولید نفتای سبک، سنگین، نفت سفید و دیزل در حدود ۴۷ درصد می‌شود. افزون‌بر آن، در این دما، تولید دیزلی با گوگرد حدود ۱۰ ppm وزنی، محقق شده است. در نهایت هیدروژن مصرفی فرایند نیز در حدود ۱/۲ درصد وزنی خوراک گازوییل خلاء بوده که در حد مقادیر گزارش شده برای فرایند صنعتی است و افزایشی نداشته است.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروکراکینگ، تصفیه هیدروژنی، گازوییل خلاء، دیزل، مصرف هیدروژن

### مقدمه

شده<sup>۱</sup>، نفتای سبک و سنگین، نفت سفید و دیزل است [۲]. در بین انواع متفاوت این فرایند، فرایندهایی با واکنشگاه‌های بستر ثابت که در آن‌ها بسترهای سری حاوی کاتالیست‌هایی با عملکرد متفاوت بارگذاری شده، بسیار متداول و از لحاظ عملکرد مورد قبول هستند [۳]. برای هیدروکراکینگ جریان‌های خروجی از برج خلاء مانند گازوییل خلاء<sup>۲</sup>، قبل از کاتالیست هیدروکراکینگ، باید بستری حاوی کاتالیست تصفیه هیدروژنی (هیدروترتینگ)<sup>۳</sup> قرار داده شود تا ترکیب‌های گوگردی و نیتروژنی، ترکیب‌های فلزی (به‌طور عمده نیکل و وانادیم) و آروماتیک‌های سنگین را

نفت خام حاوی ترکیب‌های سنگینی است که به دلیل تقاضای بسیار بالای جهانی برای فراورده‌های سبک و میان تقطیر (دیزل<sup>۱</sup> و نفت سفید<sup>۲</sup>) قبل از استفاده باید مورد تصفیه یا ارتقا<sup>۳</sup> قرار بگیرند [۱]. در نتیجه استفاده از فرایندهای ارتقا ترکیب‌های سنگین به سبک، در یک پالایشگاه امری اجتناب ناپذیر است. فرایند هیدروکراکینگ<sup>۴</sup>، از جمله فرایندهای بسیار رایج، انعطاف پذیر و اقتصادی برای تبدیل انواع متفاوت جریان‌های سنگین به طیف وسیعی از فراورده‌های مورد نیاز بازار از جمله گازهای مایع

- |                         |                         |              |                         |                                  |
|-------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|----------------------------------|
| 1. Diesel               | 2. Kerosene             | 3. Upgrading | 4. Hydrocracking or HDC | 5. Liquefied petroleum gas (LPG) |
| 6. Vacuum gas oil (VGO) | 7. Hydrotreating or HDT |              |                         |                                  |

کاتالیستی ارایه شده‌اند [۱۲] که برخی از آن‌ها به مدل‌سازی سینتیکی فرایند و رفع مشکلات آن‌ها پرداخته و برخی نیز کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری را مورد بررسی قرار داده است [۱۲ تا ۱۶]. اسریواستا<sup>۸</sup> [۱۷] در یکی از آخرین پژوهش‌ها در این زمینه، به این نتیجه رسیده که برای تولید ULSD، استفاده از واکنشگاه‌های کاتالیستی با بستر ثابت هم‌چنان اقتصادی‌ترین و عملی‌ترین روش است که انتخاب اولیه پالایشگاه‌ها است. در نتیجه پالایشگاه‌ها می‌توانند با تعویض کاتالیست‌های فعلی خود (پایه نیکل-کبالت) با کاتالیست‌های تقویت شده با فلزات دیگر (مانند روتنیم و مولیبدن)، بدون تغییر آرایش و تجهیزات موجود، به دیزل با استاندارد یورو ۵ دست یابند. در آخرین کار گزارش شده در این زمینه که توسط زیانگچن<sup>۹</sup> و همکارانش [۱۸] انجام شده، دو نوع کاتالیست با اسامی FHUDS-5 (مولیبدن-کبالت) و FHUDS-6 (مولیبدن-نیکل) معرفی شده که تولید ULSD را بدون تشدید شرایط عملیاتی یا تغییر آرایش تجهیزات در پالایشگاه‌ها، محقق می‌سازد. البته برآورد اقتصادی از کاتالیست ساخته شده و آزمون‌های انجام شده در مقیاس پایلوت یا صنعتی، ارایه نشده است. نتیجه‌های آزمون‌های واکنشگاهی با یک بستر کاتالیست تصفیه هیدروژنی و هیدروکراکینگ در مقیاس پایلوت که آزمون متداول کاتالیست‌های تجاری هیدروکراکینگ گازوییل خلاء<sup>۱۰</sup> در مقیاس پایلوت است، نشان داده‌اند که غلظت گوگرد در دیزل تولیدی در حدود ۵۰ ppm وزنی است که با استاندارد یورو ۵ مطابقت ندارد [۱۹ و ۲۰].

در این پژوهش، تولید دیزل حاوی گوگرد با غلظت ۱۰ ppm وزنی از گازوییل خلاء با استاندارد یورو ۵ در مقیاس پایلوت تنها با افزودن یک بستر اضافی به واکنشگاه هیدروکراکینگ، مورد بررسی قرار گرفته است. خوراک مورد استفاده در پایلوت، مطابق خوراک واحد آیزوماکس یکی از واحدهای هیدروکراکینگ پالایشگاه‌های کشور بوده و کاتالیست مورد استفاده، یک کاتالیست معمول تجاری است. شرایط عملیاتی به‌کار رفته دما، فشار، نسبت هیدروژن و سرعت فضایی<sup>۱۱</sup> نیز در گستره عملیاتی واحدهای پالایشگاهی قرار

از خوراک جدا کند. در غیر این‌صورت، این مواد به‌عنوان سم کاتالیست برای بستر هیدروکراکینگ عمل کرده و موجب افت شدید فعالیت و توقف پیش از موعد فرایند می‌شود [۴]. به‌دلیل انجام عمده واکنش‌های تصفیه هیدروژنی در نخستین بستر، دیزل تولیدی از این فرایند حاوی گوگرد تا غلظت حدود ۵۰ ppm وزنی است که در گستره استاندارد یورو ۴ است. در پالایشگاه‌های ایران، فرایند هیدروکراکینگ به‌عنوان آیزوماکس شناخته می‌شود که دیزل تولیدی از آن با غلظت گوگرد کمتر از ۱۰۰ ppm وزنی به‌طور مستقیم به حوضچه اختلاط<sup>۱</sup> فرستاده می‌شود تا با دیزل‌های تولیدی از واحدهای دیگر مخلوط و به بازار عرضه شود.

از سال ۲۰۰۹، اتحادیه اروپا، مقررات جدیدی را برای سوخت وسایل نقلیه وضع کرده (یورو ۵) که آن‌ها را موظف به استفاده از سوخت‌هایی با گوگرد کمتر از ۱۰ ppm وزنی (ULSD)<sup>۲</sup> می‌کند که بزودی رعایت این امر در کشورهای دیگر نیز الزامی می‌شود [۵ و ۶]. در نتیجه پالایشگاه‌ها برای تولید سوختی با شرایط اجباری فوق، لازم است فرایندهای تصفیه هیدروژنی و هیدروکراکینگ خود را بهبود بخشند [۷].

لی<sup>۳</sup> و همکارانش [۸] روش جذب سطحی را برای تولید ULSD از گازوییل با گوگرد بالا پیشنهاد کردند. در این روش، ابتدا ترکیب‌های نیتروژن دار که برای زدودن ترکیب‌های گوگردی تولید مزاحمت می‌کنند، جدا شده و فرآورده به واکنشگاه‌های گوگرد زدایی فرستاده می‌شود. هرناندز<sup>۴</sup> و همکارانش [۹] روش یادشده را با جاذب‌های زئولیتی انجام داده و تولید ULSD را در مقیاس آزمایشگاهی گزارش کردند. تولید ULSD با روش‌های جذب سطحی توسط دیگر پژوهشگران از جمله کیم<sup>۵</sup> [۱۰] و همکارانش با جاذب‌های از جمله کربن فعال و آلومینای فعال گزارش شده است. گونزالز<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۱] تولید ULSD را در مقیاس آزمایشگاهی با روش سولفوردایی اکسیدی<sup>۷</sup> و امواج فراصوت مورد مطالعه قرار دادند که نتیجه‌ها نشان داد، تولید ULSD با این روش نیز امکان‌پذیر است. پژوهش‌های متعددی در مورد تولید ULSD توسط فرایندهای

1. Diesel pool  
2. Ultra low sulfur diesel (ULSD)  
7. Oxidative Desulfurization (ODS)  
8. Srivastava  
11. Liquid hourly space velocity (LHSV)

3. Lee  
4. Hernandez  
5. Kim  
6. Gonzalez  
9. Xiangchen  
10. Vacuum gas oil (VGO)

دارد. در ضمن، نوع بارگذاری واکنشگاه و روش آزمون، مطابق با روش معمول به کار رفته برای کاتالیست‌های فعلی تجاری بوده است. برای این پژوهش، از دو نوع کاتالیست معمول تجاری تصفیه هیدروژنی و هیدروکراکینگ استفاده شده است. ویژگی‌های تجاری این کاتالیست‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ ویژگی‌های کاتالیست‌های مورد استفاده در این پژوهش

ویژگی‌ها	هیدروکراکینگ	تصفیه هیدروژنی
اندازه و شکل	۱/۱۶ اینچ و استوانه‌ای	۱/۲۲ اینچ و حلقه‌ای ۴ سویه
رنگ	قهوه‌ای	سبز
چگالی ظاهری (kg/m <sup>3</sup> )	۸۵۰	۹۱۰

#### شرح فرایند پایلوت

نمودار فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء در مقیاس پایلوت در شکل ۱ نشان داده شده است. این پایلوت بر اساس لیسانس شرکت BASF<sup>۲</sup> آلمان ایجاد، راه‌اندازی و بهره برداری شده است. در شکل (۱)، FI<sup>۴</sup> نشان‌دهنده جریان، TC<sup>۵</sup> کنترل کننده دما، GC<sup>۶</sup> دستگاه گاز کروماتوگراف، HP<sup>۷</sup> محفظه فلاش فشار بالا و LP<sup>۸</sup> محفظه فلاش فشار پایین هستند. واکنشگاه این پایلوت شامل یک استوانه به طول ۲ متر و قطر ۱۹ میلی‌متر است که از بالا (بخش ۱) به پایین (بخش ۵) مطابق جدول ۳ و شکل ۲ بارگذاری شده است.

مطابق جدول ۳ و شکل ۲، بخش ابتدایی و انتهایی بستر کاتالیستی (بخش ۱ و ۵) با سیلیکون کاربرد با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و با قطر ۲/۵ میلی‌متر پر شده است که موجب اختلاط کامل هیدروژن و گازوییل خلاء و توزیع یکنواخت دما در ورودی بستر کاتالیستی می‌شود. در ضمن در ورودی و خروجی بستر، از اغتشاشات جریان جلوگیری خواهد شد. افزون بر آن، در هر بستر کاتالیستی (بخش ۲ تا ۴)، کاتالیست با حجم معادل از سیلیکون کاربرد مخلوط شده است تا از نقاط داغ، توزیع نامتناسب دما در جهت شعاعی جلوگیری به عمل آید. در ضمن با این روش، از تماس ذرات کاتالیست با یک‌دیگر جلوگیری شده و تأثیر دیواره نیز به حداقل خواهد رسید. در نتیجه بر اساس بارگذاری انجام

دارد. در ضمن، نوع بارگذاری واکنشگاه و روش آزمون، مطابق با روش معمول به کار رفته برای کاتالیست‌های فعلی تجاری بوده است.

#### روش تجربی

##### خوراک گازوییل خلاء و کاتالیست مورد استفاده

خوراک فرایند هیدروکراکینگ مطابق با ترکیب ورودی به واکنشگاه در یکی از پالایشگاه‌های کشور (فرایند آیزوماکس) تهیه شده است. این خوراک شامل ۸۳/۳ درصد حجمی از گازوییل تازه خلاء (خروجی از برج خلاء) و ۱۶/۷ درصد حجمی خوراک برگشتی<sup>۱</sup> از انتهای فرایند گازوییل خلاء تبدیل نشده<sup>۲</sup> است. این ترکیب مشابه با خوراک ورودی به واحد هیدروکراکینگ گازوییل خلاء پالایشگاهی (معروف به آیزوماکس) تهیه شده است. ویژگی‌های فوق در جدول ۱ ارائه شده است.

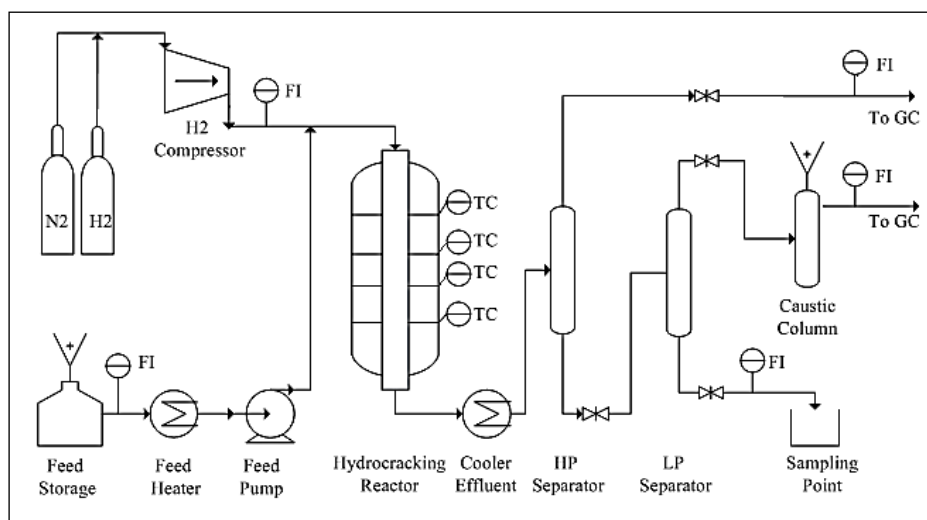
جدول ۱ ویژگی‌های گازوییل تازه خلاء و جریان برگشتی

ویژگی‌ها	گازوییل تازه خلاء	جریان برگشتی	دمای تقطیر (°C)	
			درصد حجمی منحنی تقطیر در فشار ۲mmHg (ASTM D1160)	نقطه جوش آغازین
	۲۸۷٫۸	۳۲۹٫۷	۵٪	
	۳۶۳٫۸	۳۷۴٫۴	۱۰٪	
	۳۹۰٫۷	۳۹۰٫۶	۳۰٪	
	۴۳۰٫۱	۴۲۳٫۲	۵۰٪	
	۴۵۲٫۹	۴۴۵٫۶	۷۰٪	
	۴۷۸٫۳	۴۷۵٫۱	۸۰٪	
	۴۹۵٫۰	۴۹۴٫۸	۹۰٪	
	۵۱۷٫۱	۵۲۳٫۷	۹۵٪	
	۵۳۹٫۸	۵۵۴٫۹	نقطه جوش پایانی	
	۵۶۱٫۳	۵۶۷٫۱		
چگالی ویژه در ۱۵٫۵۶ °C				
	۰٫۸۷۳۸	۰٫۸۷۷۷		
نیتروژن (ppmwt)				
	۸۰۰	۲۰۰		
گوگرد (wt%)				
	۱٫۴۰	۰٫۰۳		
کربن (wt%)				
	۸۵٫۷	۸۴٫۶		
هیدروژن (wt%)				
	۱۲٫۵	۱۳٫۳		
آروماتیک (wt%)				
	۳۴	۱۴٫۵		
ترکیبات اشباع (wt%)				
	۶۴	۸۴		
آسفالت و رزین (wt%)				
	<۰٫۱	<۰٫۱		

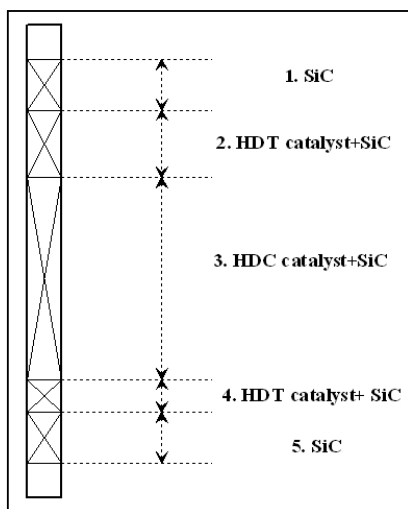
1. Recycle feed  
2. Residue or unconverted VGO  
3. Badische Anilin- und Soda-Fabrik  
4. Flow indicator  
5. Temperature controller  
6. Gas chromatograph  
7. High pressure  
8. Low pressure

جدول ۳ بارگذاری واکنشگاه هیدروکراکینگ گازوییل خلاء در مقیاس پایلوت

مقدار کاتالیست (cm <sup>3</sup> )	سیلیکون کاربرد (mm)	سیلیکون کاربرد (cm <sup>3</sup> )	پر کننده	
-	۱۵۰	-	سیلیکون کاربرد	بخش ۱
۲۳/۱	-	۲۳/۱	کاتالیست تصفیه هیدروژنی + سیلیکون کاربرد	بخش ۲
۹۰	-	۹۰	کاتالیست تصفیه هیدروژنی + سیلیکون کاربرد	بخش ۳
۳/۱	-	۳/۱	کاتالیست تصفیه هیدروژنی + سیلیکون کاربرد	بخش ۴
-	۱۵۰	-	سیلیکون کاربرد	بخش ۵



شکل ۱ شمای فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء در مقیاس پایلوت



شکل ۲ آرایش بسترهای کاتالیستی در واکنشگاه هیدروکراکینگ مقیاس پایلوت

شده، بخش فعال بستر (بخش ۲ تا ۴) به ترتیب شامل ۱۹٫۹ درصد حجمی از کاتالیست تصفیه هیدروژنی، ۷۷٫۴ درصد حجمی هیدروکراکینگ و در انتها ۲٫۷ درصد حجمی کاتالیست تصفیه هیدروژنی است. در فرایندهای معمول ارزیابی کاتالیست تجاری، بخش ۴ وجود نداشته و واکنشگاه فقط شامل کاتالیست تصفیه هیدروژنی و هیدروکراکینگ است.

برای فعال سازی کاتالیست نیز در ابتدا مطابق شرایط سازنده کاتالیست، فرایند گوگردزنی کاتالیست انجام می شود که گوگردزنی با مخلوط دیزل و ۲ درصدوزنی دی متیل دی سولفاید در دمای ۲۶۰ درجه سانتی گراد با دبی ۲۰۰ گرم بر ساعت به مدت ۱۶ ساعت انجام شده است.

ارایه شده در جدول ۶ انجام شدند. به دلیل خطاهای بسیار اندک در کنترل متغیرهای فرایند، شرایط نهایی مطابق جدول ۶ ثبت شدند.

جدول ۶ شرایط واقعی آزمون‌های هیدروکراکینگ گازوییل خلاء

ترتیب آزمون	هیدروژن به خوراک (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	فشار (بار)	سرعت فضایی (h <sup>-1</sup> )	دما (°C)
آزمون ۱	۱۶۲۳	۱۴۹	۱,۱۵۱	۳۸۰,۲۴
آزمون ۲	۱۶۱۵	۱۴۹	۱,۱۶۲	۳۸۸,۷۴
آزمون ۳	۱۶۳۲	۱۴۹	۱,۱۳۷	۳۹۸,۴۷
آزمون ۴	۱۶۲۹	۱۴۹	۱,۱۴۱	۴۰۴,۴۱

در شکل ۳ و ۴ بازده فراورده‌های هیدروکراکینگ در شرایط فشار، دبی و نسبت هیدروژن ثابت، نسبت به دما نشان داده شده‌اند. بر اساس این نمودارها، مشخص می‌شود که با افزایش دمای نمودار هم‌دما، تولید فراورده‌های سبک افزایش خواهد یافت که بر این اساس باید دمای ۴۰۵ درجه سانتی‌گراد را برای فرایند مناسب دانست. اما به دلیل کاهش فعالیت کاتالیست در طول زمان، در فرایند صنعتی، دمای متوسط بسترها<sup>۱</sup> از شروع فرایند<sup>۲</sup> تا پایان آن در حدود ۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش خواهد یافت. با توجه به آن که طبق دستورالعمل سازنده کاتالیست، در دماهای بالای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد نشست شدید کک رخ داده و باعث توقف زود هنگام فرایند می‌شود. دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای دمای متوسط بسترها در شروع فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء با سه بستر کاتالیستی پیشنهاد می‌شود. در این دما بازده شکست گازوییل خلاء ۴۶,۶۱ درصد است که این بازده بر اساس بازده به صورت جریان یک‌سویه<sup>۳</sup> و بدون جریان برگشتی است. در ضمن بر اساس شکل‌های ۳ و ۴، مشخص است که بازده تولید دیزل و نفت سفید (فراورده‌های میان تقطیر) بیشتر از نفتای سبک و سنگین است که ناشی از بی‌شکل بودن کاتالیست تجاری مورد استفاده در این پژوهش است [۲۱]. در نتیجه، گرینش پذیری بیشتر فرایند نسبت به نفتا و در نتیجه تولید بنزین بیشتر بدون تغییر آرایش بسترها و شرایط عملیاتی، با استفاده از کاتالیست‌های زئولیتی که قابلیت هیدروکراکینگ بالاتری دارند نیز میسر خواهد بود [۲۲].

### شرایط آزمون پیلوت

شرایط آزمون پیلوت بر اساس شرایط اعلام شده توسط سازنده کاتالیست انجام شده که بر اساس شرایط موجود در مقیاس صنعتی است. بر این اساس، مقدار فشار واکنشگاه ۱۴۹ بار، نسبت هیدروژن به هیدروکربن ۱۶۴۶ Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> و سرعت فضایی ۰,۹ h<sup>-1</sup> است. آزمون‌های واکنشگاهی باید در چهار سطح دمایی ارایه شده در جدول ۴ به صورت هم‌دما انجام شوند.

جدول ۴ آزمون‌های ارزشیابی کاتالیست‌های فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء

ترتیب آزمون	فشار (بار)	سرعت فضایی (h <sup>-1</sup> )	دما (°C)
آزمون ۱	۱۴۹	۰,۹	۳۸۰
آزمون ۲	۱۴۹	۰,۹	۳۹۰
آزمون ۳	۱۴۹	۰,۹	۴۰۰
آزمون ۴	۱۴۹	۰,۹	۴۰۵

### تجزیه خوراک و فراورده‌ها

خوراک و فراورده‌های فرایند هیدروکراکینگ مورد مطالعه در این پژوهش، بر اساس آزمون‌های استاندارد ارایه شده در جدول ۵ تجزیه شده‌اند. فراورده خروجی از واکنشگاه، در یک برج تقطیر سینی دار به فراورده‌های اصلی شامل نفتای سبک، نفتای سنگین، کروسین، دیزل و گازوییل تبدیل نشده، تفکیک شده‌اند. سپس بازده تولید هر یک از ترکیب‌های فوق بر اساس مقدار فراورده خروجی از برج تفکیک، به‌دست آمده است.

جدول ۵ روش‌های استاندارد تعیین ویژگی‌های خوراک و فراورده‌ها

نوع نمونه	ویژگی	روش تجزیه
گازوییل خلا و جریان برگشتی	منحنی تقطیر	ASTM D1160
فراورده واکنشگاه	منحنی تقطیر	TBP Distillation
فراورده واکنشگاه و گازوییل خلا	چکالی	ASTM D4052
گاز	ترکیب‌ها	GC
فراورده واکنشگاه و گازوییل خلا	گوگرد	ASTM D2622

### نتیجه‌ها و بحث

آزمایش‌های هیدروکراکینگ گازوییل خلاء بر اساس شرایط

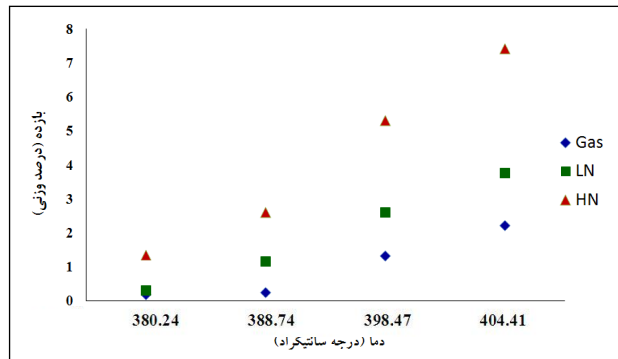
1. Weighted average bed temperature (WABT)

2. Start of run or SOR

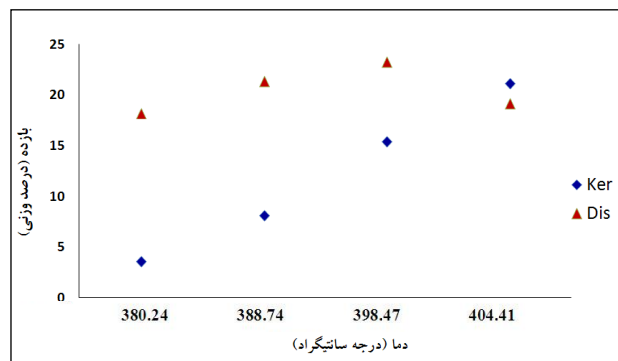
3. Once through

مشخص می‌شود که با افزایش دما، محتوی گوگرد و نیتروژن موجود در دیزل به شدت کاهش یافته به طوری که در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار گوگرد موجود در فراورده دیزل به حدود ۱۰ ppm و مقدار نیتروژن به کمتر از ۲۰ ppm وزنی کاهش خواهد یافت. با توجه به این که این دما برای شروع فرایند مناسب است و در طول زمان افزایش دما تا ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد مجاز است، می‌توان انتظار داشت که افت فعالیت کاتالیست جبران شده و تولید دیزلی با استاندارد یورو ۵ ممکن باشد. با توجه به این که مطابق نظر سازنده کاتالیست، کاهش گوگرد به کمتر از ۱۰ ppm وزنی در دیزل با ۲ بستر کاتالیستی (روش معمول آزمون پیلوت) در دماهای زیر ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد میسر نیست، می‌توان تأثیر بستر سوم را بر افزایش گوگرد زدایی فرایند، نتیجه گرفت.

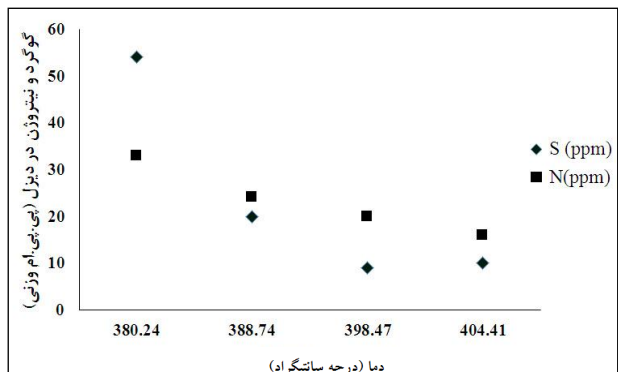
در جدول ۷ مقادارهای مصرف هیدروژن نسبت به خوراک ورودی ارایه شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مقدار مصرف هیدروژن با افزایش دما افزایش یافته که علت اصلی آن افزایش واکنش‌های هیدروکراکینگ با بالا رفتن دما است. نتیجه‌ها نشان دادند که مقدار درصد جرمی هیدروژن نسبت به خوراک ورودی در حدود ۱٫۲ درصد است. بر اساس مقدار هیدروژن مصرفی یک فرایند هیدروکراکینگ در مقیاس پالایشگاهی (به‌طور متوسط ۱ تا ۲ درصد جرمی بازای خوراک گازوییل خلاء ورودی) [۲۳]، نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهند که افزودن بستر سوم، تأثیر قابل توجهی بر هیدروژن مصرفی فرایند نگذاشته و گستره آن با مقادارهای گزارش شده در مقیاس صنعتی، مطابقت دارد. با توجه به اقتصادی بودن فرایند هیدروکراکینگ خلاء به‌عنوان فرایند تجاری ارتقای ترکیب‌های سنگین در پالایشگاه‌ها [۲۳] و همچنین عدم نیاز به تغییرهایی در آرایش و شرایط فرایندی در واحدهای هیدروکراکینگ، می‌توان اقتصادی بودن روش ارایه شده در این پژوهش را انتظار داشت. ضمن آن که دیزل کم گوگرد تولیدی بر اساس استاندارد یورو ۵، از ارزش افزوده بالاتری نسبت به دیزل تولیدی در واحدهای رایج هیدروکراکینگ پالایشگاه‌های کشور، داراست.



شکل ۳ تغییرات بازده تولید گاز، نفتای سبک و سنگین با تغییرات دمای بسترها



شکل ۴ تغییرات بازده تولید کروسین و دیزل با تغییرات دمای بسترها



شکل ۵ تغییرات گوگرد و نیتروژن دیزل با دمای بسترهای کاتالیستی

در شکل ۵ تغییرات غلظت گوگرد و نیتروژن موجود در دیزل تولیدی در فشار، دبی و نسبت هیدروژن به هیدروکربن ثابت، نسبت به دما نشان داده شده‌اند. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده،

در شروع فرایند هیدروکراکینگ گازوییل خلاء با سه بستر کاتالیستی پیشنهاد شد که بستر سوم کمتر از ۳ درصد حجمی کل کاتالیست است. در این دما، بازده تولید محصول گازی (متان، اتان، پروپان و بوتان)، نفتای سبک، نفتای سنگین، نفت سفید و دیزل به ترتیب ۱,۳۲، ۲,۶۱، ۵,۳۱، ۱۵,۴۳ و ۲۳,۲۶ درصد گزارش شدند.

در ضمن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار گوگرد موجود در فراورده دیزل به حدود ۱۰ ppm کاهش خواهد یافت. با توجه به این که مطابق نظر سازنده کاتالیست، تولید دیزلی با گوگرد کمتر از ۱۰ ppm، وزنی، مطابق با روش معمول آزمون‌های پایلوتی (دو بستر کاتالیستی) در دماهای زیر ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد ممکن نیست، می‌توان تأثیر بستر سوم را بر افزایش گوگرد زدایی فرایند، نتیجه گرفت. هم‌چنین نتیجه‌ها نشان دادند که مقدار درصد وزنی هیدروژن مصرفی نسبت به خوراک ورودی در حدود ۱,۲ درصد است که افزودن بستر سوم، تأثیر قابل توجهی بر هیدروژن مصرفی فرایند نگذاشته و گستره آن با مقادیرهای گزارش شده در مقیاس صنعتی (۱ تا ۲ درصد) مطابقت دارد.

جدول ۷ درصد وزنی هیدروژن مصرفی نسبت به خوراک گازوییل خلاء

ترتیب آزمون	درصد وزنی هیدروژن مصرفی نسبت به خوراک	دبی هیدروژن مصرفی (g/h)	دبی خوراک (g/h)
آزمون ۱	۱,۰۵	۱,۲۳	۱۱۶,۸۹
آزمون ۲	۱,۱۳	۱,۳۳	۱۱۸,۰۴
آزمون ۳	۱,۱۷	۱,۳۵	۱۱۵,۵۲
آزمون ۴	۱,۱۸	۱,۳۷	۱۱۵,۹۳

### نتیجه گیری

در این پژوهش، تولید دیزل با گوگرد حداکثر ۱۰ ppm مطابق با استاندارد یورو ۵ با افزودن یک بستر تصفیه هیدروژنی بعد از بستر هیدروکراکینگ در سامانه واکنشگاهی پایلوت، مورد مطالعه قرار گرفت.

نتیجه‌ها نشان دادند که با افزایش دما، تولید محصولات سبک شامل نفتای سبک، نفتای سنگین، کروسین و دیزل افزایش یافته که بر این اساس با در نظر گرفتن نشست کک بر روی کاتالیست در دماهای بالا، دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای دمای متوسط بسترها

### مراجع

- [1] Vestraete, J.J.; Lannic, K.; Guibard, I.; Chem. Eng. Sci., 62, 5402, 2007.
- [2] HSU, C.S.; Robinson, P.R.; Practical Advances in Petroleum Processing, Volume I, Springer Publication, 1st Ed., 2006.
- [3] Alvarez, A.; Ancheyta, J.; Appl. Catal. A: Gen., 351, 148, 2008.
- [4] Alvarez, A.; Ancheyta J.; Chem. Eng. Sci., 63, 662, 2008.
- [5] Mederos, F.S.; Ancheyta, J.; Elizalde, I.; Appl. Catal. A: Gen., 425, 13-27, 2012.
- [6] Largeteau, D.; Ross, J.; Laborde, M.; Wisdom, L.; PTQ Q3, 43-46, 2012.
- [7] Palmer, R.E.; Torrisi, S.P.; PTQ, 15-18, 2004.
- [8] Lee, S.; Wook-Ryu, J.; Min, W.; Catalysis Surveys from Asia 7, 271-279, 2003.
- [9] Hernandez-Maldonado, A.J.; Yang, R.T.; Angewandte Chemie, International Edition, 116, 1022-1024, 2004.
- [10] Kim, J.H.; Ma, X.; Zhou, A.; Song, C.; Catalysis Today, 111, 74-83, 2006.
- [11] Gonzalez, L.A.; Kracke, P.; Green, W.H.; Tester, J.W.; Shafer, L.M.; Timko, M.T.; Energy Fuels, 26, 5164-5176, 2012.
- [12] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.; Catalysis Today, 153, 1-68, 2010.
- [13] Harwell, L.; Thakkar, S.; Polcar, S.; Palmer, R.E.; Desai, P.H.; Oil and Gas Journal, 4, 46-50, 2003.
- [14] Li, D.; Znidarcic, D.; Thiel, Ch.; Lee, C.K.; Oil and Gas Journal, 10, 68-72, 2001.
- [15] Patel, R.H.; Low, G.G.; Knudsen, K.G.;

- Annual meeting NPRA, AM-03-21, 2003.
- [16] Sayles, S.; Bailor, J.; Ohmes, R.; PTQ Autumn, 107–15, 2004.
- [17] Srivastava, V.C.; RSC Advances, 2, 759–783, 2012.
- [18] Xiangchen, F.; Rong, G.; Chengmin, Y.; Chinese Journal of Catalysis, 34, 130–139, 2013.
- [19] Sadighi, S.; Ahmad, A.; Rashidzadeh, M.; Korean Journal of Chemical Engineering, 27, 1099-1108, 2010.
- [20] Sadighi, S.; Ahmad, A.; Irandoukht, A.; Japan Journal of Chemical Engineering, 43 (2), 174–185, 2010.
- [21] Sadighi, S.; Ahmad, A.; Mohaddecy, S.R.; International Journal of Chemical Reactor Engineering, 8, A1, 2010.
- [22] Sadighi, S.; Ahmad, A.; Shirvani, M.; International Journal of Chemical Reactor Engineering, 9(1), 1-25, 2012.
- [23] Sadighi, S.; Ahmad, A.; Canadian Journal of Chemical Engineering, 9, 1077-1091, 2013.



## Producing ultra low sulfur diesel from hydrocracking of vacuum gas oil in a pilot scale plant

S. Sadighi<sup>1,\*</sup> and R. Seif-Mohaddecy<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
2. MSc in Chemical Engineering, Plan Manager in Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Received: June 2013, Revised: August 2013, Accepted: August 2013

**Abstract:** Environmental restrictions will force refineries to increase the severity in the operating conditions in order to match more stringent specifications. In the European Union, automotive fuels have to meet the so-called ultra-low sulfur (ULSD) specifications (10 ppm wt total sulfur in diesel), which are probably to be applied worldwide. In this research, production of ULSD from vacuum gas oil in a pilot scale plant is investigated. To perform experiments, the catalytic bed is charged with three layers consisting of hydrotreating, hydrocracking, and hydrotreating catalysts from top to the bottom, respectively. In comparison to the usual catalytic beds, third layer i.e., an excess hydrotreating section is added to the reactor. Results show that at the constant feed flow rate, hydrogen to hydrocarbon ratio, and pressure the yield of the hydrocracking increases versus temperature, and at the start of run temperature (about 4000C) the yield of naphtha, kerosene, and diesel is about 47%. Moreover, at this temperature, the sulfur content of diesel is about 10 ppm wt. It is concluded that the hydrogen consumption of the process is about 1.2 mass percent of vacuum gas oil feed that is in the range of the hydrogen consumption of commercial scale reactors.

**Keywords:** Hydrocracking, Hydrotreating, Vacuum gas oil, Ultra low sulfur diesel, Hydrogen consumption