

## بررسی عملکرد گوگردزدایی هیدروژنی ترکیبات مختلف گوگردی با کاتالیست های متفاوت توسط شبیه سازی راکتور سه فازی تصفیه هیدروژنی

میلاد محمد نژاد<sup>۱</sup>، حبیب آل ابراهیم<sup>۲\*</sup>، ایمان سلیمانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۹/۲۱ پذیرش: ۹۴/۴/۲

### چکیده

در مقاله حاضر شبیه سازی راکتور سه فازی تصفیه هیدروژنی گازی انجام گردیده است. مدل سازی ریاضی بر پایه تئوری انتقال جرم دو فیلمی برای رژیم جریان همسوی گاز و مایع بوده است. از روش رانگ-کاتای مرتبه چهار جهت حل دستگاه معادلات دیفرانسیل حاصله استفاده شده و تغییرات غلظت ترکیب گوگردی در طول راکتور حاصل شده است. اثر افزایش دما، فشار هیدروژن، و نسبت گاز به مایع باعث افت بیش تر غلظت ترکیب گوگردی شده در حالی که افزایش فشار سولفید هیدروژن اثر معکوس داشته است. همچنین برای ترکیبات متفاوت گوگردی و کاتالیست های مختلف، پیش بینی های شبیه سازی عملکرد راکتور انجام شده است.

**کلمات کلیدی:** تصفیه هیدروژنی، شبیه سازی، راکتور سه فازی، کاتالیست های متفاوت، ترکیبات مختلف گوگردی

### مقدمه

تصفیه هیدروژنی یک فرآیند کاتالیستی است که برای حذف مواد مزاحم گوگردی، نیتروژنی، اکسیژن دار، و فلزات از برش های نفتی مایع مورد استفاده قرار می گیرد. این مواد آلاینده در صورتی که از سیالات نفتی جدا نشوند، مادامی که در واحدهای پالایشی حضور دارند، می توانند اثرات مخربی روی تجهیزات، کاتالیست ها، و کیفیت محصولات نهایی داشته باشند. اکثر ترکیبات گوگردی موجود در گازیول بسیار

\* alebrm@aut.ac.ir

خورنده بوده و بعد از احتراق، گاز سمی و خطرناک دی اکسید گوگرد حاصل می‌شود که این گاز اسیدی اثرات مخربی روی سلامتی انسان و محیط زیست دارد [۱].

بنابراین قوانین محدود کننده در مورد حضور این ترکیبات در انواع گوناگون سوخت‌ها به‌ویژه گازوئیل از سوی سازمان‌ها و نهاد های حامی محیط زیست اعمال شده است. از مهم‌ترین استانداردها در مورد میزان کل گوگرد موجود در گازوئیل استاندارد یورو ۵ می‌باشد که بر اساس آن حداکثر میزان مجاز گوگرد موجود در گازوئیل نباید بیش از ۱۰ ppm باشد [۱].

تصفیه هیدروژنی یک فرآیند کاتالیستی می‌باشد که ترکیب های گوگردی موجود در برش‌های نفتی را در حضور پایه آلومینا به همراه فلزات فعال کبالت، نیکل، و مولیبدن و فشار متوسط هیدروژن (حدود ۳۰-۶۰ بار) و در دمای حدود ۳۳۰-۳۸۰ درجه سانتی‌گراد به سولفید هیدروژن تبدیل نموده و از برش نفتی مربوطه جدا می‌نماید. بررسی مکانیزم واکنش گوگردزایی یکی از مهم‌ترین فرآیندهای شیمیایی پالایش نفت می‌باشد و تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. سرعت واکنش گوگرد زدایی هیدروژنی به اندازه و ساختار مولکول گوگردی بستگی دارد. هر چه این ساختار پیچیده تر باشد از سرعت واکنش کاسته خواهد شد [۲].

راکتورهای سه فازی بسترهای ثابتی هستند که از قرص‌های کاتالیست پر شده اند و تحت تماس با ورودی و خروجی‌های جریان گاز و مایع با سرعت‌های ظاهری کم می‌باشند. این راکتورها دارای اهمیت بسیاری در سیستم‌های واکنشی سه فازی گاز-مایع-جامد هستند [۳]. فاز گاز هیدروژن، فاز مایع برش نفتی، و فاز جامد در این راکتورها کاتالیست می‌باشند.

#### روش تحقیق

تحقیقات زیادی در مورد مدل‌سازی ریاضی راکتورهای سه فازی انجام شده است. مدل‌هایی که از راکتورها در مقالات ارائه شده‌اند به دو دسته عمده مدل‌های هیدرودینامیکی و مدل‌های سینتیکی تقسیم می‌شوند. مدل‌های سینتیکی معمولاً بر اساس سرعت ذاتی واکنش‌ها است و اثرات هیدرودینامیکی و پدیده‌های مرتبط با آن‌را بررسی نمی‌کنند. معمولاً این مدل‌ها برای تست و تعیین مشخصات کاتالیست در راکتورهای با مقیاس آزمایشگاهی استفاده می‌شوند اما نمی‌توانند برای اهداف افزایش مقیاس استفاده گردند، چون از اثرات هیدرودینامیکی صرف‌نظر می‌کنند [۳]. مدل‌های هیدرودینامیکی بر جنبه های هیدرودینامیکی راکتور از قبیل میزان مایع، تر شدن کاتالیست‌ها، و پراکندگی محوری تاکید می‌کنند و معمولاً جریان را قالبی و سینتیک واکنش را درجه اول فرض می‌کنند. مدل‌های هیدرودینامیکی معمولاً یک ثابت سرعت ظاهری را به جای ثابت سرعت ذاتی قرار می‌دهند. البته تاکید مقاله حاضر بر مدل های سینتیکی بوده که اکنون برخی از مهم‌ترین آنها بیان می‌شوند.

Valerie و همکارانش گوگرد زدایی هیدروژنی دی بنزو تیوفن را با کاتالیست  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در یک راکتور سه فازی بررسی کردند [۴]. در این مقاله دو نوع مختلف موضع فعال که شامل  $\sigma$  برای هیدروژنولیز و  $\tau$  برای هیدروژناسیون بوده بررسی شده است. مسیرهای واکنش دی بنزو تیوفن از طریق این دو موضع فعال در

شکل ۱ آمده است. همچنین معادلات سرعت مربوط به این دو موضع فعال در معادلات ۱ و ۲ ارائه شده است.

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{K_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3} \quad (1)$$

$$r_{DBT,r} = \frac{K_{DBT,r} K_{H,r} K_{DBT,r} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,r} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,r} C_{H_2}} + K_{BPH,r} C_{BPH}\right)^3} \quad (2)$$

Dacosta و همکارانش نیز در تحقیق دیگری گوگردزدایی عمیق هیدروژنی سوخت‌های دیزل را روی کاتالیست‌های کاربید مولیبدن با پایه آلومینا مطالعه کردند [۵]. گوگردزدایی عمیق از سوخت‌های دیزل با  $Mo_2C$  روی پایه آلومینا تحت دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳۰ بار انجام شد. میزان تبدیل نشان داد که کاتالیست‌های کاربید با پایه آلومینای بهبود داده شده با فسفر فعالیتی معادل کاتالیست تجاری  $CoMo/Al_2O_3$  برای سطوح مختلف گوگرد در خوراک دارد علاوه بر این ترکیبات مقاوم مانند (4,6DMDBT) تنها روی کاتالیست کاربید مولیبدن در شرایط صنعتی برای گازوئیل‌های تصفیه شده، از مخلوط جدا شدند. همچنین مشخص شد که برای سطوح گوگرد پایین تر از ۵۰ ppm وزنی، این کاتالیست‌ها فعالیت بیشتری از کاتالیست‌های تجاری برای هیدروژناسیون آروماتیک‌ها و گوگردزدایی هیدروژنی از خوراک دارند.

در سال ۱۹۹۶ Hoffman و Korsten مدلی را ارائه کردند با فرض این‌که غلظت گوگرد در خوراک و غلظت هیدروژن اثر مثبتی روی واکنش گوگردزدایی دارند و جذب سولفید هیدروژن روی مواضع فعال کاتالیست واکنش را کند می‌کند. همچنین در معادله سینتیکی (۳) از نوع Langmuir-Hinshelwood استفاده شده است [۶]:

$$r_c = k_{app} \cdot \frac{(C_1^S)^{m_1} \cdot (C_2^S)^{m_2}}{(1 + K_4 \cdot C_4^S)^2} \quad (3)$$

که  $m_1$ ,  $m_2$  درجه واکنش را نسبت به ترکیبات گوگردی و هیدروژن مشخص می‌کنند.  $k_{app}$  ثابت سرعت ظاهری واکنش است و  $K_4$  ثابت تعادل جذب  $H_2S$  روی سطح کاتالیست می‌باشد.

کیم و همکارانش سینتیک گوگرد زدایی هیدروژنی 4,6DMDBT و دی بنزو تیوفن را تحت کاتالیست‌های سولفید  $CoMo$  و  $NiMo$  و فسفید نیکل بررسی کردند [۷]. سرعت واکنش کلی گوگرد زدایی هیدروژنی 4,6DMDBT ضمن فرآیند در تقریب اولیه ترکیبات گوگردی از سینتیک شبه مرتبه اول (معادله ۴) تبعیت می‌کند:

$$\ln \left( \frac{C_{DMDBT}}{C_{DMDBT_0}} \right) = -(k_1 + k_2) t \quad (4)$$

در معادله ۴ فوق  $k_1$  ثابت سرعت برای Hydrogenation و  $k_2$  ثابت سرعت برای Hydrogenolysis و  $k_1+k_2$  ثابت سرعت کلی فرآیند گوگرد زدایی هیدروژنی ترکیب 4,6DMDBT را می دهد. این مقادیر از روی داده های تجربی حاصل شده و در جدول ۱ ارائه شده اند.

لوئیس و همکارانش از روش مدل سازی Monte Carlo برای فرآیند Hydrotreating استفاده کردند [۸]. این روش از دو مرحله تشکیل شده است. اولین مرحله تبدیل اطلاعات تحلیلی موجود به مجموعه ای از مولکول ها که خواص مشابه به عنوان خورک اولیه فرایند دارند است. در مرحله دوم، اثر واکنش Hydrotreating در مجموعه ای از مولکول ها به نمایندگی از مواد خام شبیه سازی شده است. این الگوریتم هر مولکول را، گام به گام، در یک روش احتمالی تبدیل می کند.

Mejdell و همکارانش مدل سینتیکی معادله ۵ را برای فرآیند Hydrotreating پیشنهاد کرده اند [۹]:

$$r_i = \frac{k_i c_i c_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2} \cdot C_{H_2S})^2} \quad k_i = k_{i,573} \cdot e^{-\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{573} \right)} \quad (5)$$

در مقاله حاضر شبیه سازی راکتور سه فازی جهت انجام واکنش های تصفیه هیدروژنی برش های نفتی انجام گرفته است. شبیه سازی بر اساس تئوری دو فیلمی برای رژیم جریان های همسو و کاتالیست نیکل-مولیبدن با پایه آلومینا انجام شده است. دستگاه معادلات دیفرانسیل به دست آمده با روش رانگ کاتای مرتبه چهار و به کمک نرم افزار MATLAB نسخه ۷.۳ حل شده و پروفیل غلظت ترکیبات مختلف در طول راکتور به دست آمده است. اثر پارامترهای مختلف عملیاتی روی چنین سیستم راکتور سه فازی بررسی گردیده است. این شرایط عملیاتی شامل دما، فشار، نسبت هیدروژن به برش نفتی، میزان ترکیبات گوگردی موجود در خوراک، و فشار سولفید هیدروژن در گاز ورودی به راکتور می باشند. بدین ترتیب نرم افزار شبیه سازی عملکرد راکتور های سه فازی جهت انجام واکنش های تصفیه هیدروژنی طراحی و تهیه شده است. در نهایت با استفاده از مدل های سینتیکی مختلف گزارش شده در مقالات برای ترکیبات متفاوت گوگردی و کاتالیست های مختلف، پیش بینی های شبیه سازی عملکرد راکتور ارائه گردیده و در نتیجه گستره نرم افزار افزایش داده شده و تغییر مدل سینتیکی واکنش و نوع کاتالیست در نرم افزار اعمال شده است.

### مدل سازی ریاضی

در این مقاله شبیه سازی راکتور های سه فازی برای به دست آوردن پروفیل غلظت و میزان تبدیل اجزاء در طول راکتور انجام شده است. از اثرات اختلاط محوری صرف نظر شده و جریان به صورت قالبی در نظر گرفته شده است. به این ترتیب غلظت ترکیبات فقط تابعی از طول راکتور خواهد بود و در جهت شعاع هم گرادیان غلظت وجود نخواهد داشت. مدل سازی بر اساس تئوری دو فیلمی انجام گرفته است [۱۰].

هیدروژن در فاز گاز حضور دارد و با پدیده انتقال جرم به داخل فاز مایع وارد می شود. در فاز مایع ترکیبات نفتی و هیدروژن به کاتالیست انتقال می یابند و در سطح کاتالیست واکنش شیمیایی انجام می شود. ترکیبات



گوگردی با هیدروژن واکنش داده و سولفید هیدروژن تولید می کنند و این گاز پس از عبور از فاز مایع به فاز گاز منتقل می شود. این واکنش به صورت غیر برگشتی انجام می گیرد. آروماتیک ها نیز روی سطح کاتالیست با هیدروژن واکنش می دهند اما واکنش های اشباع آروماتیک ها به صورت تعادلی است [۱۰].

برای نوشتن معادلات موازنه جرم بین فازهای گاز و مایع و سطح کاتالیست و همچنین روی سطح کاتالیست فرض شده است که با توجه به مقدار کم ترکیبات واکنش دهنده در فاز مایع، دبی مایع در طول راکتور ثابت می ماند و از اثرات تبخیر و میعان در شرایط عملیاتی صرف نظر شده است. همچنین راکتور در حالت پایدار مدل و از تغییرات فعالیت کاتالیست ها در طی زمان صرف نظر شده و شرایط راکتور ایزوترمال و ایزوبار فرض شده است. در نهایت به علت اندازه کوچک قرص های کاتالیست، ضریب تاثیر یک فرض شده است. واکنش گوگردزایی که در راکتور های تصفیه هیدروژنی انجام می شود به صورت زیر فرض میشود:

(۶)  $v$ 

ترکیبات گوگردی زیادی در ترکیبات نفتی وجود دارند که به علت وابستگی به نوع ترکیب نفتی و همچنین مشخص نبودن سینتیک واکنش هر کدام از آنها معمولاً نمی توان آنها را به صورت جداگانه مدل سازی کرد. به این منظور کل ترکیبات گوگردی موجود در ترکیب نفتی مورد تصفیه را به صورت یک گروه در نظر گرفته و پروفایل غلظت کل ترکیبات گوگردی را به دست می آوریم.

فرض بر آن بوده است که در فاز گاز،  $H_2S$  و هیدروژن حضور دارند. معادلات موازنه جرم برای این ترکیبات به صورت زیر خواهد بود.

$$\frac{u_G}{R.T} \cdot \frac{dP_{H_2}}{dZ} + K_{H_2}^L \cdot a_L \left( \frac{P_{H_2}}{H_{H_2}} - C_{H_2}^L \right) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{u_G}{R.T} \cdot \frac{dP_{H_2S}}{dZ} + K_{H_2S}^L \cdot a_L \left( \frac{P_{H_2S}}{H_{H_2S}} - C_{H_2S}^L \right) = 0 \quad (8)$$

که در آنها  $u_G$  سرعت ظاهری گاز،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دمای راکتور،  $P_{H_2}$ ،  $P_{H_2S}$  به ترتیب فشار جزئی هیدروژن و سولفید هیدروژن در فاز گاز،  $H_{H_2}$ ،  $H_{H_2S}$  ضرایب هنری برای هیدروژن و سولفید هیدروژن و  $C_{H_2}^L$ ،  $C_{H_2S}^L$  به ترتیب غلظت هیدروژن و سولفید هیدروژن در فاز مایع می باشند.

عبارت های  $K_{H_2}^L \cdot a_L$ ،  $K_{H_2S}^L \cdot a_L$  به ترتیب ضریب انتقال جرم برای هیدروژن و سولفید هیدروژن از فاز گاز به فاز مایع می باشند. عبارت های  $\frac{P_{H_2}}{H_{H_2}}$ ،  $\frac{P_{H_2S}}{H_{H_2S}}$  هم مقدار غلظت هیدروژن و سولفید هیدروژن را در سطح تماس گاز - مایع مشخص می کنند. در این جا فرض بر این بوده است که این ترکیبات از قانون هنری تبعیت می کنند.

در فاز مایع به جز هیدروژن و سولفید هیدروژن، ترکیبات هیدروکربنی، آروماتیک ها، ترکیبات نفتنی و ترکیبات نفتی گوگرد دار نیز حضور دارند.

با توجه به معادلات بالا مشخص است که فرض بر این بوده که در فاز گاز و مایع واکنشی رخ نمی دهد و واکنش های گوگردزدایی فقط روی سطح کاتالیست اتفاق می افتد. به این ترتیب معادلات موازنه جرم روی سطح کاتالیست به قرار زیر خواهد بود :

$$K_{H_2}^S \cdot a_s (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) = -v_2 \cdot r = -v_2 \cdot \rho_B \cdot \xi \cdot \eta \cdot r_c \quad (9)$$

$$K_{H_2S}^S \cdot a_s (C_{H_2S}^L - C_{H_2S}^S) = -v_4 \cdot r = -v_4 \cdot \rho_B \cdot \xi \cdot \eta \cdot r_c \quad (10)$$

$$K_{RS}^S \cdot a_s (C_{RS}^L - C_{RS}^S) = -v_1 \cdot r = -v_1 \cdot \rho_B \cdot \xi \cdot \eta \cdot r_c \quad (11)$$

$$K_{RH}^S \cdot a_s (C_{RH}^L - C_{RH}^S) = -v_3 \cdot r = -v_3 \cdot \rho_B \cdot \xi \cdot \eta \cdot r_c \quad (12)$$

که در آن ها  $\rho_B$  دانسیته توده کرات کاتالیست در بستر است و  $\eta$  ضریب تأثیر کاتالیست ها را نشان می دهد،  $r_c$  سرعت ذاتی واکنش گوگردزدایی به ازای واحد جرم کاتالیست ها و  $\xi$  میزان رقیق شدگی ذرات کاتالیست با ذرات خنثی است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$\xi = \frac{V_c}{V_c + V_i} \quad (13)$$

که در آن  $V_c$  حجم ذرات کاتالیست و  $V_i$  حجم ذرات خنثی است.

ضرایب هنری را می توان به کمک ضرایب حلالیت و با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$H_i = \frac{V_N}{\lambda_i \cdot \rho_L} \quad (14)$$

که در آن  $V_N$  حجم مولی گاز در شرایط استاندارد و  $\rho_L$  دانسیته مایع در شرایط عملیاتی می باشد. برای ضرایب حلالیت هیدروژن و سولفید هیدروژن در مخلوط های هیدروکربنی روابط زیر ارائه شده است:

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 \cdot T + \frac{a_2 \cdot T}{\rho_{20}} + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (15)$$

$$\lambda_{H_2S} = \exp(3.3670 - 0.008470 \cdot T) \quad (16)$$

که در آن ها  $T$  بر حسب درجه سانتیگراد و  $\rho_{20}$  دانسیته در ۲۰ درجه سانتیگراد است. ثوابت رابطه عبارتند از:



$$a_0 = -0.559729$$

$$a_1 = -0.42947 \times 10^{-3}$$

$$a_2 = 3.07539 \times 10^{-3}$$

$$a_3 = 1.94593 \times 10^{-6}$$

$$a_4 = 0.835783$$

دانسیته مایع را می توان به صورت تابعی از دما و فشار با استفاده از رابطه تجربی زیر محاسبه نمود [۱۱]:

$$\rho_L = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (۱۷)$$

که در آن تغییرات دانسیته با فشار از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\Delta\rho_P = \left[ 0.167 + 16.18 \times 10^{-0.0425 \rho_0} \right] \times \left[ \frac{P}{1000} \right] - 0.01 \times \left[ 0.299 + 263 \times 10^{-0.0603 \rho_0} \right] \times \left[ \frac{P}{1000} \right]^2 \quad (۱۸)$$

که در آن فشار بر حسب psia و دانسیته در شرایط استاندارد (101.3 kPa, 15.6°C) بر حسب lb/ft<sup>3</sup> می باشد. تغییرات دانسیته با دما از رابطه زیر محاسبه می شود که در آن T بر حسب درجه رانکین است:

$$\Delta\rho_T = \left[ 0.0133 + 152.4 \times (\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.54} \right] \times (T - 520) - \left[ 8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764(\rho_0 + \Delta\rho_P)} \right] (T - 520)^2 \quad (۱۹)$$

تابعیت ویسکوزیته با دما را می توان با استفاده از معادله زیر بیان نمود:

$$\mu = 3.141 \times 10^{10} \times (T - 460)^{-3.444} \times [\text{Log}(API)]^a \quad (۲۰)$$

که در آن T بر حسب درجه رانکین است و a و API از روابط زیر محاسبه می شوند:

$$a = 10.313 \times \log(T - 4060) - 36.447 \quad (۲۱)$$

$$API = \frac{141.5}{\text{Spgr}(60^\circ F)} - 131.5 \quad (۲۲)$$

برای محاسبه ضریب انتقال جرم به مقادیر ضرایب نفوذ حل شونده ها در فاز مایع نیاز داریم. با فرض غلظت بسیار کم ضرایب نفوذ را می توان با استفاده از رابطه تجربی زیر محاسبه کرد:

$$D_i^L = 8.93 \times 10^{-8} \times \frac{V_L^{0.267}}{V_i^{0.433}} \cdot \frac{T}{\mu_L} \quad (۲۳)$$

که در آن  $T$  بر حسب درجه کلوین و  $\mu_L$  ویسکوزیته مایع بر حسب mPa.s می باشد. حجم مولی حلال و حل شونده در نقطه جوش نرمال را می توان با رابطه زیر محاسبه کرد:

$$V = 0.285 \times V_c^{1.048} \quad (24)$$

که در آن  $V_c$  بر حسب  $\text{cm}^3/\text{mol}$  است و برای ترکیبات مایع می توان از رابطه زیر جهت محاسبه  $V_c$  استفاده کرد:

$$V_c = 7.5214 \times 10^{-3} \times T_{MeABP}^{0.2896} \times d_{15.6}^{-0.7666} \cdot M \quad (25)$$

که در آن  $T_{MeABP}$  متوسط نقطه جوش بر حسب رانکین و  $d_{15.6}$  وزن مخصوص در  $15.6^\circ\text{C}$  است و  $M$  وزن ملکولی ترکیب می باشد.

برای محاسبه ضرایب انتقال جرم از فاز گاز به فاز مایع از رابطه تجربی زیر استفاده شده است [۱۱]:

$$K_i^L \cdot a_L = \alpha_1 \cdot D_i^L \cdot \left( \frac{G_L}{\mu_L} \right)^{\alpha_2} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_i^L} \right)^{1/2} \quad (26)$$

که در آن  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  تابعی از قطر ذرات کاتالیست است.

برای محاسبه ضرایب انتقال جرم بین فاز مایع و سطح کاتالیست نیز رابطه ارائه شده به صورت زیر بوده است [۱۱]:

$$K_i^S \cdot a_s = 1.8 D_i^L \cdot a_s^2 \cdot \left( \frac{G_L}{a_s \cdot \mu_L} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_i^L} \right)^{1/3} \quad (27)$$

که در آن  $a_s$  سطح ویژه کاتالیست است و از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$a_s = k_{app} \cdot \frac{6}{d_p} (1 - \epsilon) \quad (28)$$

که در آن  $d_p$  قطر معادل ذرات و  $\epsilon$  میزان تخلخل بستر کاتالیستی می باشد.

برای واکنش گوگردزایی در سطح کاتالیست ها سرعت زیر از نوع Langmuir-Hinshelwood مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱ و ۱۰]:

$$r_c = k_{app} \cdot \frac{(C_{RS}^S)^{m_1} \cdot (C_{H_2}^S)^{m_2}}{(1 + K_{ad} \cdot C_{H_2S}^S)^2} \quad (29)$$





که در آن  $K_{ad}$  ثابت تعادل جذب سولفید هیدروژن روی سطح کاتالیست است و از رابطه Vant Hoff به دست می آید:

$$K_{ad}(T) = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{ad}}{R.T}\right) \quad (30)$$

$k_{app}$  ثابت سرعت ظاهری واکنش می باشد و از رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$k_{app} = \frac{1}{\frac{1}{k_{in}} + \frac{A}{G \frac{B}{L}}} \quad (31)$$

که در آن  $k_{in}$  ثابت سرعت ذاتی واکنش است و با آزمایش تعیین می گردد. مقادیر A, B ثابت معادله بوده و به ترتیب برابر با 1.40, 0.21 هستند.

### نتایج شبیه سازی

برای تعیین میزان اعتبار مدل و نتایج شبیه سازی نیاز به مقایسه با داده های تجربی موجود در مقالات است که شرایط عملیاتی در شبیه سازی همانند شرایط عملیاتی مقالات در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از شبیه سازی واکنش های گوگرد زدایی با نتایج مرجع [۱۱] مقایسه شده اند. بدین منظور خصوصیات و کاتالیست مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین شرایط عملیاتی و دبی مایع و گاز نیز در جدول ۳ گزارش شده است.

دستگاه معادلات به دست آمده شامل تعدادی معادله دیفرانسیل و چند معادله جبری با روش رانگ کاتای مرتبه ۴ و با استفاده از نرم افزار MATLAB نسخه ۷.۳ حل شده و پروفیل غلظت اجزاء در طول راکتور به دست آمد.

شکل ۲ نمودار به دست آمده از شبیه سازی برای فشار جزئی سولفید هیدروژن در طول بستر کاتالیستی را نشان می دهد. مشاهده می شود که فشار جزئی سولفید هیدروژن در طول بستر افزایش می یابد که این موضوع به دلیل تولید سولفید هیدروژن در واکنش تصفیه هیدروژنی می باشد. با توجه به این که غلظت ترکیبات گوگردی در طول بستر کاهش می یابد، سرعت واکنش شیمیایی و در نتیجه سرعت تولید سولفید هیدروژن در طول بستر نیز کاهش می یابد. به همین دلیل شیب نمودار در ابتدای راکتور بیشترین مقدار را دارد و به مرور کم می شود. نقطه تجربی در انتهای راکتور هم بخوبی توسط مدل پیش بینی شده است.

شکل ۳ نمودار به دست آمده از شبیه سازی برای غلظت سولفید هیدروژن در فاز مایع را در طول بستر کاتالیستی نشان می دهد. مشاهده می شود که غلظت سولفید هیدروژن در ابتدای راکتور در فاز مایع به شدت افزایش می یابد و پس از گذشتن از یک نقطه بیشینه شروع به کاهش می کند و این کاهش تا پایان بستر کاتالیستی ادامه می یابد. انتقال جرم سولفید هیدروژن از فاز مایع به فاز گاز علت افت غلظت سولفید هیدروژن در فاز مایع (و افزایش فشار جزئی سولفید هیدروژن در فاز گاز) در طول راکتور است. در ابتدای راکتور به دلیل بالا بودن غلظت ترکیبات گوگردی، سرعت واکنش گوگردزدایی هیدروژنی بالا است که حجم زیادی از سولفید هیدروژن را تولید و وارد فاز مایع می کند.

شکل ۴ هم نمودار به دست آمده از شبیه سازی برای غلظت ترکیبات گوگردی در سطح کاتالیست را در طول بستر آکنده نشان می دهد. مشاهده می شود که غلظت این ترکیبات با انجام واکنش تصفیه هیدروژنی کاهش یافته و روند تغییرات این مقاله با مرجع [۱۱] تطبیق دارد.

اثر تغییر دما- با افزایش دما، ثابت سرعت واکنش گوگردزدایی نیز افزایش می یابد در نتیجه انتظار می رود افزایش دما منجر به بهبود گوگردزدایی از ترکیبات نفتی شود. نتایج شبیه سازی هم با توجه به واکنش غیربرگشتی این مطلب را تأیید می کند. شکل ۵ غلظت ترکیبات گوگردی باقیمانده در فاز مایع را در دماهای مختلف نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش دما میزان گوگردزدایی افزایش یافته و ترکیبات گوگردی کمتری در فاز مایع خواهیم داشت.

اثر تغییر فشار- با توجه به این که سرعت واکنش گوگردزدایی تابعی از غلظت هیدروژن روی سطح کاتالیست است، با افزایش غلظت هیدروژن سرعت واکنش نیز افزایش می یابد. شکل ۶ پروفیل غلظت ترکیبات گوگردی در فاز مایع را در فشارهای مختلف هیدروژن نشان می دهد.

اثر نسبت  $gas/oil$ - بر آیند تاثیر سرعت گاز و مایع روی گوگردزدایی در فشار ۲ MPa در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش نسبت  $gas/oil$  گوگردزدایی بهبود یافته و غلظت ترکیبات گوگردی در برش نفتی کاهش می یابد.

اثر تغییر فشار سولفید هیدروژن موجود در خوراک- شکل ۸ اثر افزایش فشار سولفید هیدروژن بر غلظت ترکیبات گوگردی در طول راکتور را ارائه می کند. با افزایش فشار سولفید هیدروژن، سرعت واکنش تصفیه هیدروژنی کاهش یافته در نتیجه میزان ترکیبات گوگردی باقیمانده بیش تر می شود.

اثر تغییر غلظت ترکیبات گوگردی موجود در خوراک- شکل ۹ پروفیل غلظت ترکیبات گوگردی موجود در فاز مایع در طول راکتور را در غلظت های اولیه مختلف ترکیب گوگردی موجود در خوراک نشان می دهد. با افزایش غلظت ترکیبات گوگردی در خوراک ورودی به راکتور، سرعت واکنش گوگردزدایی (شیب افت منحنی ها) نیز افزایش می یابد که بیان کننده افزایش سرعت واکنش ها می باشد.

اثر نوع کاتالیست - شکل ۱۰ تغییرات غلظت ۴ و ۶ دی متیل دی بنزو تیوفن را برای کاتالیست های سولفید NiMo و سولفید CoMo و فسفیدهای نیکل نشان می دهد که ثابت های سرعت مربوطه از جدول ۱ استخراج شده اند [۷]. با توجه به فعالیت هر کدام از کاتالیست ها، نتایج منطقی در طول راکتور حاصل شده است. به این صورت که انرژی اکتیواسیون کاتالیست سولفید NiMo نسبت به کاتالیست سولفید CoMo کمتر بوده پس در دمای ثابت، میزان تبدیل کاتالیست سولفید NiMo بیش تر و در نتیجه مقدار ترکیب گوگردی باقیمانده ناشی از آن کم تر است. وضعیت کاتالیست های فسفید نیکل هم بین دو کاتالیست مذکور فوق قرار گرفته است.

اثر نوع ترکیب گوگردی- در ادامه با تفکیک ترکیبات گوگردی و بررسی روند واکنش و اثر نوع ترکیب بر سرعت گوگردزدایی هم شکل ۱۱ به دست آمده است. ثابت های سرعت شبه مرتبه اول برای انواع ترکیبات گوگردی در مرجع [۱۲] ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود با سنگین تر شدن ترکیب گوگردی خانواده تیوفن، واکنش گوگردزدایی کندتر می شود.

### نتیجه گیری

در این مقاله شبیه سازی راکتور سه فازی جهت انجام واکنش های تصفیه هیدروژنی برش های نفتی انجام گردید. مدل سازی ریاضی بر اساس تئوری دو فیلمی برای رژیم جریان همسو و کاتالیست سولفید نیکل-مولیبدن بر پایه آلومینا بوده است. دستگاه معادلات دیفرانسیل حاصله با روش رانگ کاتای مرتبه چهار حل شده و پروفیل غلظت ترکیبات مختلف در طول راکتور به دست آمده است. اثر پارامترهای مختلف عملیاتی مثل دما، فشار هیدروژن و سولفید هیدروژن، و نسبت گاز به مایع بر چنین سیستم راکتور سه فازی بررسی گردید. همچنین با استفاده از مدل های سینتیکی مختلف ارائه شده در مقالات برای ترکیبات متفاوت گوگردی و کاتالیست های مختلف، پیش بینی های شبیه سازی عملکرد راکتور برای انواع کاتالیست ها و ترکیبات مختلف گوگردی انجام شد.

### اشکال و جداول

جدول ۱. انرژی اکتیواسیون کاتالیست های مختلف در مدل سینتیکی کیم و همکاران [۷]

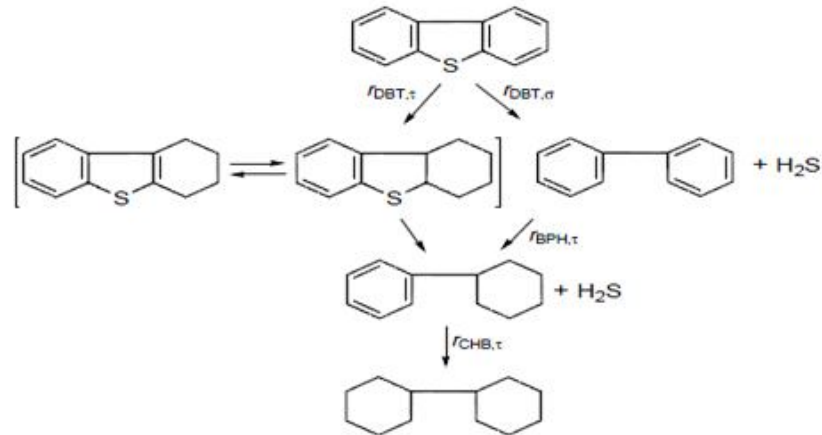
Catalyst	Activation Energy (kcal/mol)
NiMo sulfide catalyst	
$E_{k_1+k_2}$	12.6
$E_{k_1}$	11.2
$E_{k_2}$	17.4
CoMo sulfide catalyst	
$E_{k_1+k_2}$	20.8
$E_{k_1}$	17.5
$E_{k_2}$	26.2

جدول ۲. خصوصیات خوراک VGO و کاتالیست مورد استفاده در شبیه سازی واکنش گوگردزدایی

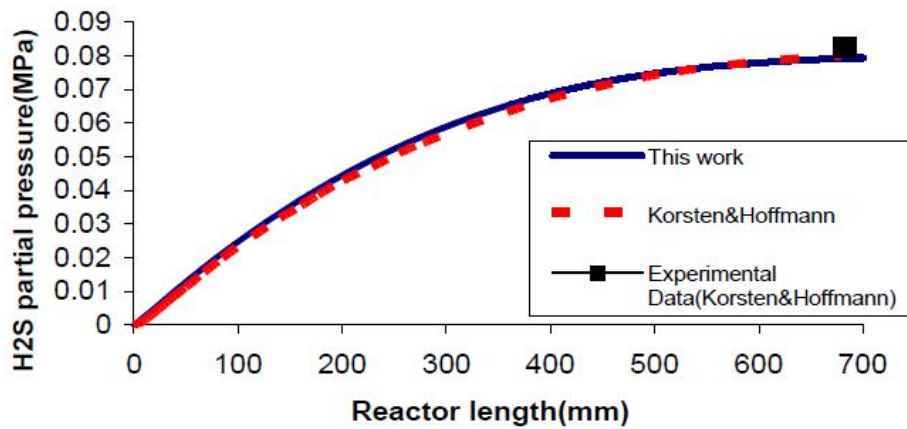
مقدار	کمیت
$0.9146\text{g/cm}^3$	دانسیته در $15.6^\circ\text{C}$
$0.8945\text{g/cm}^3$	دانسیته در $50^\circ\text{C}$
420	جرم ملکولی متوسط (VPO)
$451^\circ\text{C}$	دمای متوسط جوش
$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$	کاتالیست
1.72mm	قطر ذرات کاتالیست
	ثوابت رابطه ضریب انتقال جرم ( $\alpha_1, \alpha_2$ )

جدول ۳. شرایط عملیاتی برای شبیه سازی واکنش گوگردزدایی

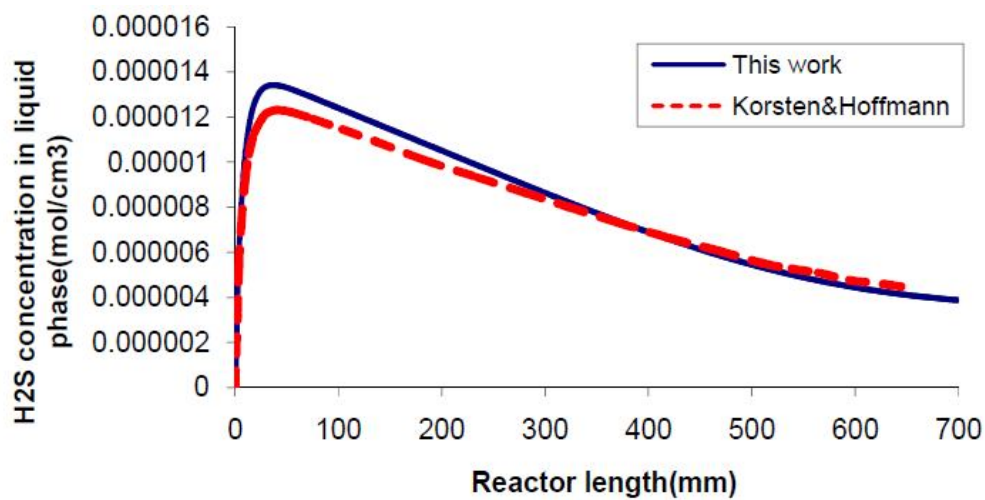
مقدار	کمیت
10MPa	فشار
$370^\circ\text{C}$	دما
$0.85\text{h}^{-1}$	سرعت فضایی مایع (LHSV)
$7.522 \times 10^{-3}\text{Cm/s}$	سرعت ظاهری مایع
$0.1606\text{Cm/s}$	سرعت ظاهری گاز
70Cm	طول بستر کاتالیستی



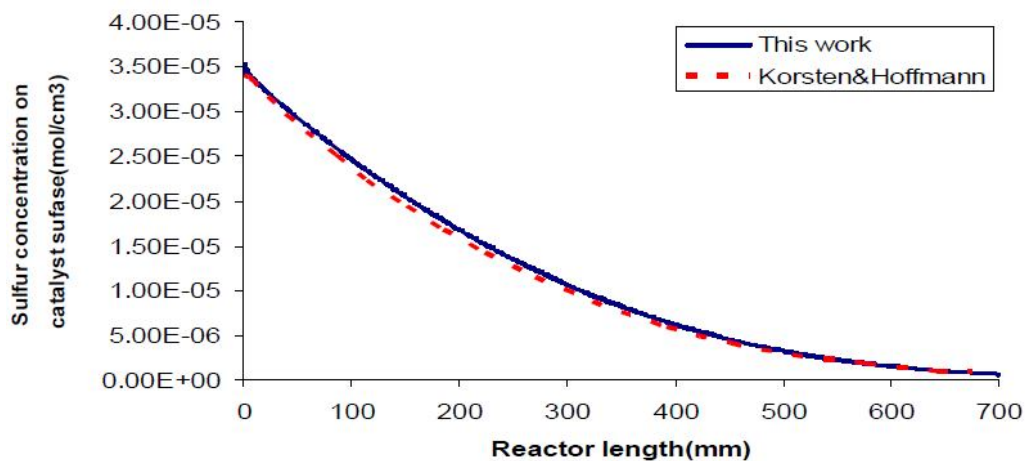
شکل ۱. مسیرهای پیشنهادی واکنش برای گوگرد زدایی هیدروژنی دی بنزو تیوفن [۴]



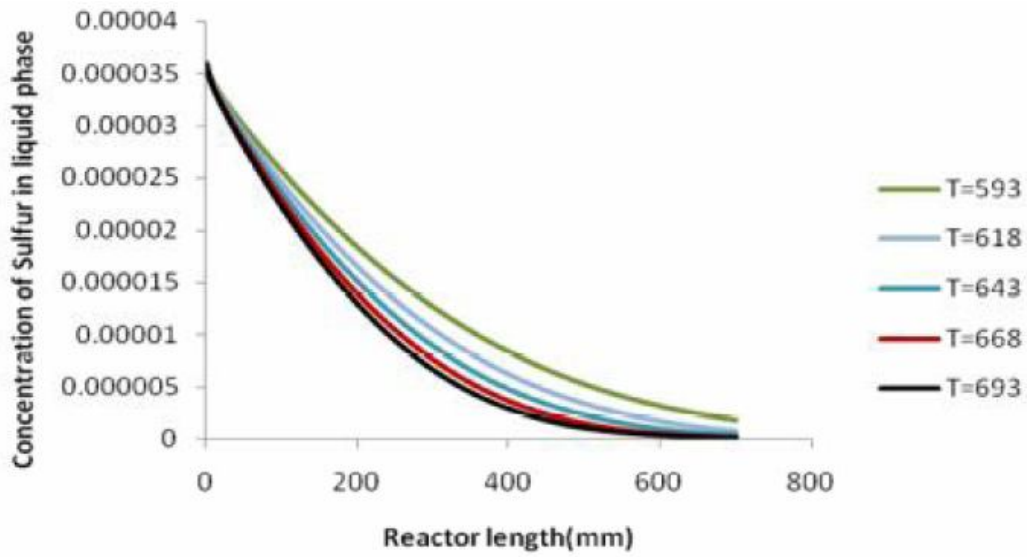
شکل ۲. فشار جزئی سولفید هیدروژن در طول بستر و مقایسه با نتیجه تجربی مرجع [۱]



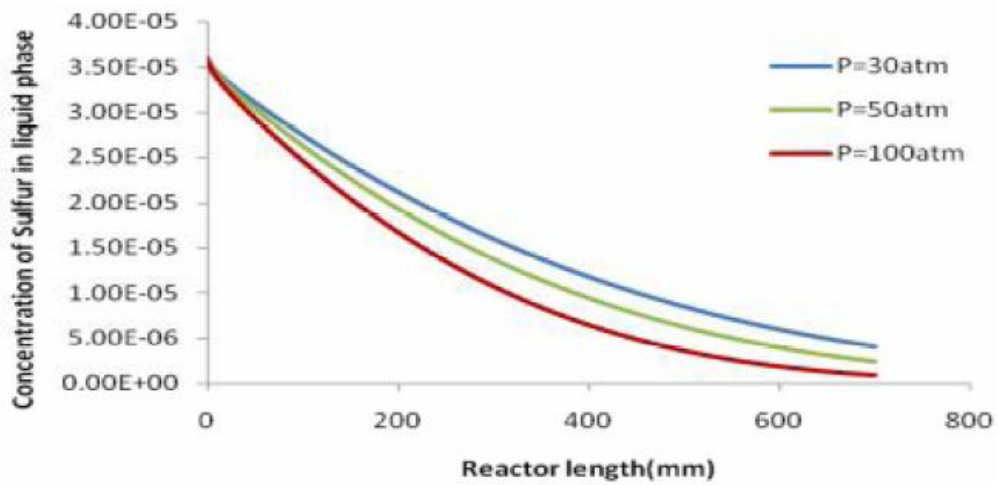
شکل ۳. غلظت سولفید هیدروژن در فاز مایع در طول بستر کاتالیستی و مقایسه با نتایج مرجع ۱۱



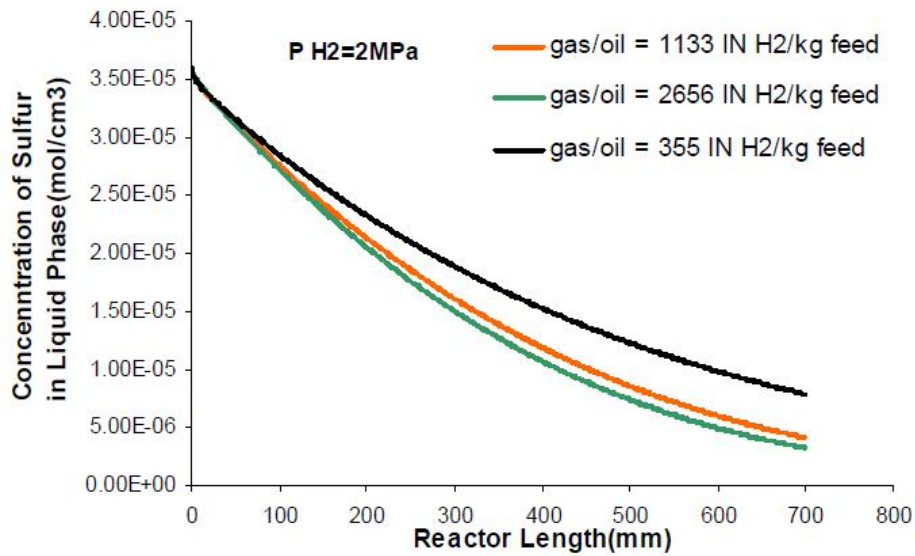
شکل ۴. غلظت ترکیبات گوگردی در سطح کاتالیست در طول بستر کاتالیستی و مقایسه با نتایج مرجع ۱۱



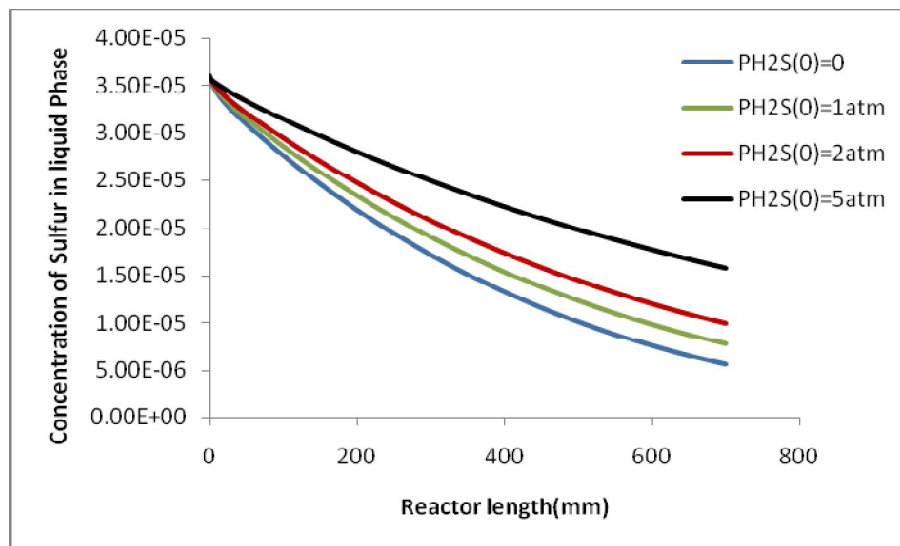
شکل ۵. غلظت ترکیبات گوگردی باقیمانده در فاز مایع در دماهای مختلف



شکل ۶. غلظت ترکیبات گوگردی در فاز مایع در فشارهای مختلف هیدروژن

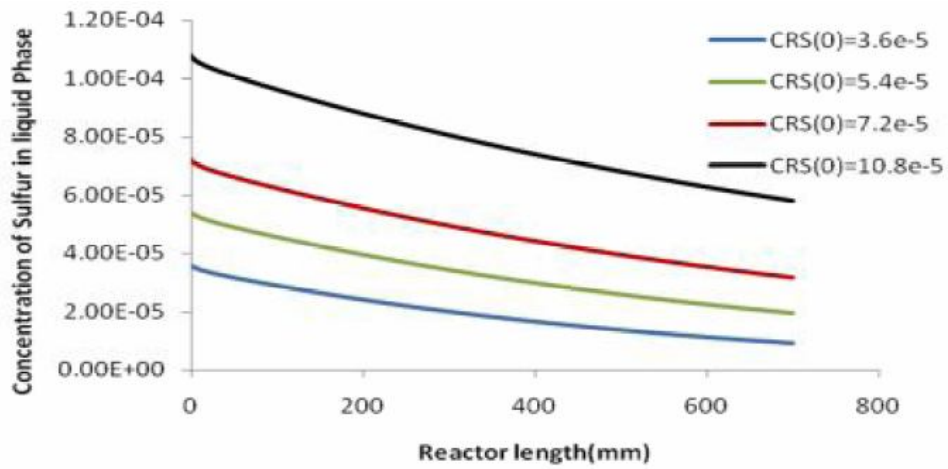


شکل ۷. اثر نسبت gas/oil روی مقدار ترکیبات گوگردی باقیمانده در برش نفتی در فشار 2MPa

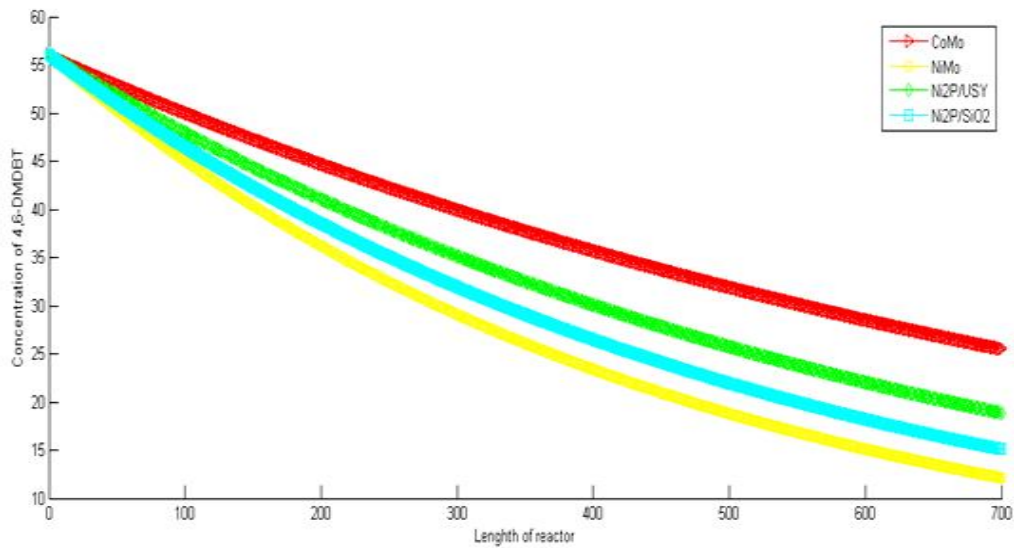


شکل ۸. اثر فشار سولفید هیدروژن روی مقدار ترکیبات گوگردی باقیمانده در برش نفتی

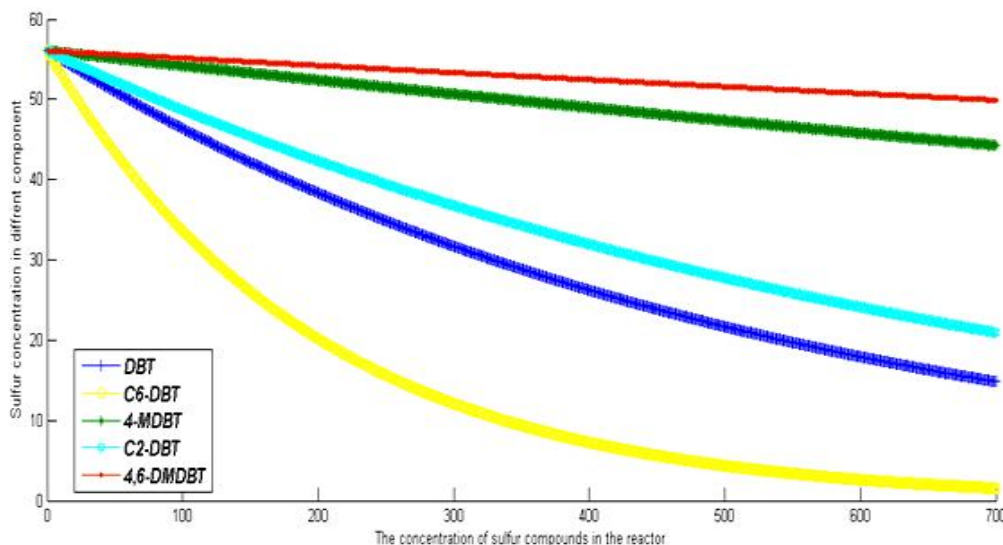




شکل ۹. میزان ترکیبات گوگردی باقیمانده در فاز مایع در غلظت های مختلف ترکیب گوگردی موجود در خوراک



شکل ۱۰. تغییرات غلظت ۴ و ۶ دی متیل دی بنزو تیوفن با توجه به نوع کاتالیست



شکل ۱۱. تغییرات غلظت ترکیبات مختلف گوگردی در طول راکتور

## منابع

۱. دکتر گیتی ابوالحمد، مبنای پالایش نفت، چاپ دوم، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران، ۱۳۸۱.
۲. دکتر وحید حسینی مدیر کل شرکت کنترل کیفیت هوای تهران. به گزارش خبرگزاری مهر
3. M. Bhaskar, G. Valavarasu, B. Sairam, K.S. Balaraman, K. Balu, Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 43, 2004, 6654-6669.
4. V. Vanrysselberghe, G.F. Froment, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Reaction network and kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 35, 1996, 3311-3318.
5. P.D. Costa, C. Potvin, J.M. Manoli, J.L. Lemberon, G. Perot, G.D. Mariadassou, New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4, 6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide, *J. Molecular Catal. A*, V. 184, 2002, 323-333.
6. Y. Yoshimora, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, Oxidative regeneration of spent molybdate and tungstate hydrotreating catalysts, *Energy & Fuels*, V. 8, 1994, 435-445.
7. J.H. Kim, X. Ma, C. Song, Kinetics of two pathways for 4,6 dimethyl dibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts, *Energy Fuel*, V. 19, 2005, 353-364.
8. L.P. Oliveira, J.J. Verstraete, A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes, *Chem. Eng. J.*, V. 207-208, 2012, 94-102.
9. T. Mejdell, R. Myrstad, J. Morud, J.S. Rosvoll, P. Steiner, E. A. Blekkan, A new kinetic model for hydrodesulfurization of oil products. *Studies Surface Sci. Catal.* V. 133, 2001, 189-194.



10. M. Bhaskar, G. Valavarasu, B. Sairam, K.S. Balaraman, K. Balu, Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 43, 2004, 6654-6669.
11. H. Korsten, U. Hoffmann, Three-phase reactor model for hydrotreating in trickle-bed reactors. *AIChE J.*, V. 42, 1996, 1351-1360.
12. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 33, 1994, 218-222.