

## شبیه سازی فرآیند گوگردزدائی از نفتا به صورت هتروژن و بررسی اثر متغیرهای عملیاتی بر حذف گوگرد

علی بخشی آئی<sup>۱</sup>، حبیب آل ابراهیم<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر(پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

دریافت: ۹۴/۲/۱ پذیرش: ۹۴/۷/۱۲

### چکیده

امروزه با توجه به وضع قوانین زیست محیطی سختگیرانه برای کاهش ترکیبات گوگردی، فرآیند گوگردزدایی از برش های نفتی اهمیت بسیار زیادی یافته است. در پالایشگاه های امروزی واحد تصفیه هیدروژنی وظیفه حذف ناخالصی هایی نظیر گوگرد را بر عهده دارد. راکتور شیمیایی فرآیند تصفیه هیدروژنی می تواند به دو روش شبه هموژن و هتروژن مدلسازی گردد. در مدل شبه هموژن تاثیر نفوذ در قرص کاتالیست نظر گرفته نمی شود، در حالی که در مدل هتروژن معادله نفوذ در درون حفرات کاتالیست مدنظر قرار می گیرد. در بیشتر کوشش هایی که تاکنون برای شبیه سازی این فرآیند صورت گرفته است، عموماً از مدل هموژن استفاده گردیده است که این فرض در خصوص راکتورهای موجود در مقیاس صنعتی همواره صحیح نمی باشد. در پژوهش حاضر، راکتور فرآیند گوگردزدایی نفتا با استفاده از یک مدل هتروژن شبیه سازی گردیده است. مقادیر حاصل از این مدل تطابق بسیار خوبی با داده های آزمایشگاهی گزارش شده در مراجع دارد. نتایج حاصل از شبیه سازی بیانگر آن است که ضریب تاثیر کاتالیست مقادیر بسیار کوچکی دارد. همچنین، اثر متغیرهای مهم عملیاتی شامل: دما، فشار و سرعت فاز گاز بررسی گردیده است. نتایج نشان می دهد که افزایش دما و فشار تاثیر مثبتی بر حذف ترکیبات گوگردی دارد در حالی که افزایش سرعت فاز گاز تاثیر منفی بر حذف این ترکیبات دارد.

**واژگان کلیدی:** شبیه سازی، گوگرد زدائی نفتا، مدل هتروژن، اثر متغیرهای عملیاتی

### مقدمه

در سال های اخیر با توجه به وضع قوانین سختگیرانه زیست محیطی برای کاهش ترکیبات گوگردی در سوخت های فسیلی بخصوص بنزین و دیزل، فرآیند گوگرد زدایی اهمیت بیشتری یافته است. به عنوان

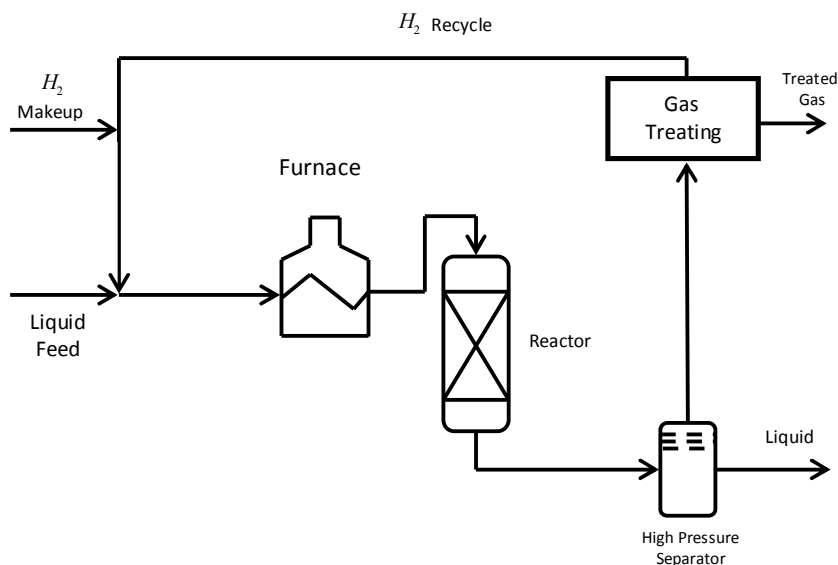
\*Alebrm@aut.ac.ir

مثال اتحادیه اروپا در سال ۲۰۰۹ میلادی حداکثر میزان گوگرد مجاز در بنزین و دیزل را ۱۰٪ ppmw تعیین کرده است [۱].

در پالایشگاه های امروزی واحد تصفیه هیدروژنی (HT) به منظور حذف کردن جریان پالایشگاهی از ترکیباتی نظیر گوگرد مورد استفاده قرار می گیرد. به علت گرانی هیدروژن این روش تا مدت ها توسعه چندانی نیافته بود، ولی از زمانی که هیدروژن ارزان قیمت از واحد فرمینگ تهیه شد، این فرآیند در پالایشگاه ها به سرعت توسعه پیدا کرد. عملیات تصفیه هیدروژنی روی تمامی برش های نفتی از نفتا تا باقیمانده های سنگین قابل انجام است.

کاتالیست های فرآیند گوگردزدایی اکسیدها و یا سولفیدهای فلزاتی چون کبالت، نیکل، آهن روی پایه آلومینا می باشند. تحقیقات نشان داده است که کاتالیست کبالت - مولیبدن در مورد حذف ترکیبات گوگردی موثرتر است [۲،۳].

شکل ۱ شماتیک ساده ای از این فرآیند را نشان می دهد. در این فرآیند ابتدا خوراک مایع ورودی با هیدروژن مخلوط می شود و سپس به منظور رسیدن به دمای مناسب واکنش (حدود ۳۷۰ درجه سانتی گراد) وارد گرم کن می شود. خروجی گرم کن وارد قسمت بالایی راکتور بستر ثابت می شود و در این راکتور هیدروژن در حضور کاتالیست با خوراک واکنش می دهد و گاز  $H_2S$  تولید می نماید [۴].



شکل ۱. شماتیک ساده ای از فرآیند گوگردزدایی نفتا

راکتور های شیمیایی می توانند به روش های مختلفی مدلسازی شوند. این مدل ها به دو دسته کلی تقسیم می شوند: مدل های شبه هموزن و هتروژن. مدل های شبه هموزن تاثیر نفوذ در کاتالیست ها را در معادلات راکتور در نظر نمی گیرد، در حالی که در مدل هتروژن معادله نفوذ در درون حفرات کاتالیست نیز در نظر گرفته می شود. مدلی که در بیش تر مطالعات استفاده گردیده است شبه هموزن یک بعدی است که تنها انتقال را در جهت محوری و توسط جریان قالبی در نظر می گیرد. مدل هتروژن نیز فقط انتقال را توسط

جریان قالبی در نظر می‌گیرد، اما میان شرایط سیال در توده و کاتالیست تمایز قائل می‌شود و گرادیان‌ها را در درون کاتالیست در نظر می‌گیرد [۵].

تاکنون تلاش‌های زیادی به منظور شبیه‌سازی فرآیند تصفیه هیدروژنی صورت گرفته است. بیش‌تر این مطالعات به صورت هموزن انجام شده است و از تاثیرات نفوذ ترکیبات واکنش به درون خلل و فرج کاتالیست صرف نظر شده است. فرضی که برای یک راکتور در مقیاس صنعتی همواره صحیح نمی‌باشد. مجموعه‌ای از دستگاه معادلات دیفرانسیل مرتبه اول به‌وسیله Korsten و Hoffmann برای شبیه‌سازی راکتور پایلوت سه‌فازی گوگردزدایی (HDS) گازوئیل خلا حل‌گردید. ضرایب انتقال جرم، افت فشار و خواص فیزیکی به‌وسیله روابط گزارش شده در مراجع محاسبه شده است و ثوابت سینتیکی معادله لانگموئر-هینشل وود بوسیله اطلاعات حاصل از راکتور آزمایشگاهی محاسبه شده است. مدلسازی آن‌ها تطابق خوبی با نتایج تجربی داشت. آن‌ها در ادامه اقدام به افزایش مقیاس راکتور پایلوت به راکتور صنعتی نمودند [۶]. Lopez و Dassori مدلی یک‌بعدی را برای شبیه‌سازی راکتور سه‌فازی مقیاس صنعتی ارائه کردند. جریان سیال در گاز و مایع به صورت جریان قالبی فرض شده است. سینتیک لانگموئر-هینشل وود برای واکنش-های HDS و نیتروژن زدایی (HDN) در نظر گرفته شده است. همچنین در مدل ارائه شده اثر غیرفعال شدن کاتالیست‌ها توسط ذرات فلزی، کک و کاهش ضریب نفوذ موثر در نظر گرفته شده است. پارامترهای مدل توسط روابط ارائه شده در مراجع محاسبه گردیده است. آن‌ها در کار خود پروفایل آمونیاک را نیز رسم کرده‌اند [۷].

Bhaskar و همکاران از یک مدل هتروژن برای بررسی عملکرد راکتور سه‌فازی پایلوت HDS گازوئیل استفاده کردند و در کار خود اثر هیدرودینامیک، فشار، دما، سرعت فضایی و نسبت  $H_2/oil$  را بر حذف گوگرد بررسی نمودند. آن‌ها مدل هتروژن خود را بر اساس تئوری دو فیلمی توسعه دادند و واکنش‌های اصلی شامل HDS، HDN، اشباع آروماتیک‌ها (HDA) و هیدروکراکینگ را در نظر گرفتند. این پژوهش جزو اولین مطالعاتی است که اکثر واکنش‌های فرآیند تصفیه هیدروژنی را در نظر گرفته است [۸]. Rodriguez و Ancheyta در سال ۲۰۰۴ مدل ارائه شده توسط Korsten و Hoffmann را گسترش دادند و واکنش‌های HDN و HDA را به آن اضافه نمودند. معادله سرعت HDS توسط سینتیک لانگموئر-هینشل وود توصیف شده و HDN به صورتی مدل شده که ابتدا ترکیبات غیرقلیایی نیتروژنی به ترکیبات قلیایی هیدروژناسیون می‌شوند و سپس با انجام واکنش‌های بیشتر اتم نیتروژن از مولکول حذف می‌شود. واکنش HDA هم توسط سینتیک مرتبه اول برگشت پذیر ارائه شده است. آن‌ها مدل خود را با استفاده از اطلاعات حاصل از HT گازوئیل خلا اعتبار سنجی کردند [۹].

همچنین Yamada و Goto مدل هتروژن ارائه شده توسط Korsten و Hoffman را برای بررسی حالت‌های مختلف عملیاتی شامل هم سو و ناهم سو استفاده کردند. آن‌ها اثر سرعت هیدروژن را بر حذف ترکیبات گوگردی بررسی نمودند و متوجه شدند تحقیقات بیش‌تری برای مدلسازی جریان ناهم‌سو به علت وجود اختلاط محوری نیاز است [۱۰].

Cheng و دیگران عملکرد راکتور بستر ثابت را در حالت های جریان هم سو و ناهم سو را در حذف گوگرد و آروماتیک از دیزل بررسی نمودند. آن ها مدل خود را به صورت یک بعدی و هتروژن و شامل واکنش های HDS و HDA ارائه کردند و پروفایل واکنش دهنده ها و محصولات را در فازهای گاز، مایع و جامد رسم نمودند. آن ها متوجه شدند زمانی که راکتور به صورت جریان ناهم سو عمل نماید، عملکرد بسیار بهتر است [۱۱].

برای حداقل سازی هزینه فرآیند تصفیه هیدروژنی، Al-Adwani و همکاران در سال ۲۰۰۵ مدل هتروژن ارائه شده توسط Lababidi که شامل غیر فعال شدن ذرات کاتالیست نیز می باشد مورد استفاده قرار داد. این مدل دارای وابستگی به زمان است و تمام متغیرهای عملیاتی با زمان تغییر می کنند، اما با توجه به این که غیر فعال شدن کاتالیست ها یک فرآیند آهسته است، فرآیند به صورت شبه پایا در نظر گرفته شده است. مطالعه آن ها نشان داد که هزینه بهینه برای فرآیند به شدت تحت تاثیر هزینه کاتالیست و میزان حذف ترکیبات گوگردی است [۱۲].

Jimenez و همکاران یک مدل پایا و یک بعدی هتروژن را برای مدلسازی TBR (بر اساس اطلاعات به دست آمده از واحد پایلوت) به منظور پیش بینی کیفیت محصولات در طی فرآیند به کار بردند. این مدل شامل واکنش های HDS، HDN و HDA (مونو، دی و تری) و با مدل های ارائه شده توسط Froment و Korsten-Hoffmann ترکیب شده است. آن ها متوجه شدند آب به طور قابل ملاحظه ای توانایی حذف گوگرد و نیتروژن را در طی فرآیند افزایش می دهد [۱۳].

Chen و Ring راکتور بستر ثابت فرآیند تصفیه هیدروژنی نفتا را با استفاده از یک مدل شبه هموزن دو بعدی، به صورت پایا و دینامیک مدلسازی نمودند. نتایج شبیه سازی آن ها تطابق بسیار خوبی با داده های آزمایشگاهی دارد [۱۴].

Ghosh و همکاران فرآیند گوگرد زدایی از نفتای حاصل از کراکینگ کاتالیستی بستر سیال را به صورت دقیق مدلسازی نمودند. در پژوهش انجام شده ترکیب نفتا به ۳۴۸ لامپ بر اساس جرم مولکولی تقسیم بندی شده است. آن ها ثوابت سینتیکی را با استفاده از داده های حاصل از یک واحد پایلوت آزمایشگاهی به دست آوردند [۱۵].

در سال ۲۰۱۲ میلادی، Mederos و همکاران فرآیند تصفیه هیدروژنی گازوئیل حاصل از نفت خام سنگین را به صورت دینامیک شبیه سازی نمودند. آن ها در کار خود واکنش های اصلی شامل گوگردزدایی، نیتروژن زدایی و آروماتیک زدایی را در نظر گرفتند. سپس داده های سینتیکی را با استفاده از یک پایلوت هم دمای آزمایشگاهی به دست آوردند [۱۶].

Elizade و Ancheyta از یک روش سه مرحله ای به منظور مدلسازی دوره غیر فعال شدن کاتالیست در فرآیند تصفیه هیدروژنی نفت سنگین استفاده نمودند. در این پژوهش کاهش فعالیت کاتالیست در شرایط ثابت عملیاتی دما، فشار، سرعت فضایی فاز مایع و نسبت هیدروژن به هیدروکربن مطالعه شده است. آن ها متوجه شدند در اثر واکنش گوگردزدایی، کاتالیست ها با سرعت بیش تری نسبت به سایر واکنش ها غیرفعال می شوند [۱۷].

در پژوهش حاضر فرآیند گوگردزدایی از نفتا به صورت هتروژن شبیه سازی گردید و اثر متغیرهای مهم عملیاتی شامل دما، فشار گاز هیدروژن و سرعت فاز گاز بر حذف ترکیب گوگردی بررسی گردید.

### مدلسازی ریاضی فرآیند

۱- مدل سینتیکی واکنش گوگردزدایی:

سینتیک واکنش گوگردزدایی (حذف ترکیبات تیوفنی) توسط کاتالیست کبالت-مولیبدن به وسیله سینتیک لانگموئر-هینشل وود و به صورت زیر توصیف می گردد [۱۸]:

$$r_{HDS} = \frac{k P_{Tiophene} P_{H_2}}{(1 + K_T P_{Tiophene} + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (1)$$

که در این رابطه  $P_{Tiophene}$  فشار جز تیوفن بر حسب Pa،  $P_{H_2}$  فشار هیدروژن بر حسب Pa و  $P_{H_2S}$  فشار سولفید هیدروژن بر حسب Pa می باشد. مقادیر ثابت سینتیکی این واکنش در جدول ۱ ارائه گردیده است. واکنش های گوگردزدایی با هیدروژن گرمازا هستند و بر حسب نوع ترکیب اولیه با و یا بدون تغییر حجم انجام می شوند. پایین تر از ۴۰۰ درجه سانتی گراد و تحت فشار متوسط هیدروژن می توان این واکنش را کامل در نظر گرفت.

جدول ۱. مقادیر ثوابت سینتیکی برای واکنش گوگردزدایی توسط کاتالیست کبالت-مولیبدن [۱۸]

مقدار	ثابت
$1.948 * 10^{-6} \exp(4658.4/T)$	$k (mol \cdot kg^{-1} \cdot Pa^{-2} \cdot s^{-1})$
$2.0725 * 10^{-9} \exp(5045.2/T)$	$K_T (Pa^{-1})$
$9.237 * 10^{-6} \exp(818.93/T)$	$K_{H_2S} (Pa^{-1})$

۲- مدلسازی راکتور:

با توجه به شرایط عملیاتی فرآیند گوگردزدایی نفتا، راکتور شامل دو فاز گاز و جامد می باشد. فاز گاز محتوی مخلوط هیدروژن و نفتا و فاز جامد شامل ذرات کاتالیست می باشد. موازنه جرم برای فاز گاز به صورت زیر است [۵]:

$$u_g \frac{dC_i^g}{dz} + k_i^s a_s (C_i^g - C_i^s) = 0 \quad (2)$$

که در این رابطه  $u_g$  سرعت ظاهری فاز گاز،  $C_i^g$  غلظت ترکیب i در فاز گاز و  $C_i^s$  غلظت ترکیب i در سطح کاتالیست،  $k_i^s a_s$  ضریب انتقال جرم گاز - جامد و جزء i هیدروژن، گوگرد و یا سولفید هیدروژن است. موازنه جرم در سطح کاتالیست به صورت زیر است [۵]:

$$k_i^s a_s (C_i^g - C_i^s) = -\rho_B \eta_{HDS} r_{HDS} \quad (۳)$$

که در این رابطه  $\rho_B$  چگالی توده ای کاتالیست،  $\eta_{HDS}$  ضریب موثر کاتالیست برای واکنش گوگردزایی و  $r_{HDS}$  نرخ واکنش گوگردزایی بر اساس غلظت ها در سطح کاتالیست می باشد. ضریب موثر کاتالیست توسط رابطه زیر محاسبه می گردد [۵]:

$$\eta_j = \frac{-r_{HDS,act}}{-r_{HDS,surface}} = \frac{3 \int r^2 (-r_{HDS}) dr}{R_p^3 - r_{HDS,surface}} \quad (۴)$$

که در این رابطه  $R_p$  شعاع کاتالیست،  $-r_{HDS,act}$  سرعت واقعی واکنش و  $-r_{j,surface}$  سرعت واکنش بر اساس غلظت ها در سطح کاتالیست می باشد.

برای محاسبه سرعت واقعی واکنش لازم است موازنه جرم برای قرص کاتالیست حل گردد تا غلظت واکنش دهنده ها در درون خلل و فرج کاتالیست تعیین گردد. معادله موازنه جرم برای قرص کاتالیست به صورت زیر است [۵]:

$$\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \left( \frac{dC_i}{dr} \right) - r_{HDS} = 0 \quad (۵)$$

که  $r$  شعاع قرص کاتالیست،  $C_i$  غلظت در درون خلل و فرج کاتالیست و  $i$  هیدروژن، گوگرد و یا سولفید هیدروژن است.

## نتایج و بحث

### ۱- شرایط مرزی و اولیه

برای حل معادلات دیفرانسیل توصیف کننده سیستم لازم است تا شرایط اولیه و مرزی به صورت زیر تعریف گردند:

الف) راکتور:

$$\begin{aligned} at \ z = 0, & p_{H_2}^G = (p_{H_2}^G)_0 \\ p_i^G &= 0, i = H_2 S \\ C_i^S &= 0, i = H_2, H_2 S \text{ and } S \\ T &= T_0 \end{aligned}$$

ب) قرص کاتالیست

$$\begin{aligned} at \ r = 0, & \frac{dC_i^S}{dr} = 0, \\ at \ r = R_p, & k_g (C_{i,surf}^S - C_i^g) = -D_e \frac{dC_i^S}{dr}, (i = H_2, H_2 S \text{ and } S) \end{aligned}$$

با توجه به شرایط مرزی، معادلات دیفرانسیل راکتور (معادله ۲) از نوع معمولی (ODE) مقدار اولیه (IVP) و معادله نفوذ در کاتالیست (معادله ۵) از نوع معمولی مقدار مرزی (BVP) می باشند. دستگاه معادلات دیفرانسیل شامل معادلات دیفرانسیل معمولی (ODE) برای توصیف تغییرات محوری ترکیبات هیدروژن ( $H_2$ )، سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) در فاز گاز است که می بایست به صورت همزمان با معادلات معمولی مقدار مرزی (BVP) نفوذ در درون حفرات کاتالیست حل گردد. مقادیر عددی شرایط مرزی و اولیه با توجه به داده های آزمایشگاهی به دست آمده است که در بخش اعتبار سنجی مدل به آن اشاره خواهد گردید. معادلات دیفرانسیل مقدار اولیه با استفاده از روش عددی رانج-کوتا و معادلات مقدار مرزی نیز با استفاده از روش تفاضل محدود (تابع bvp4c) در نرم افزار Matlab<sup>®</sup> حل گردید [۱۹].

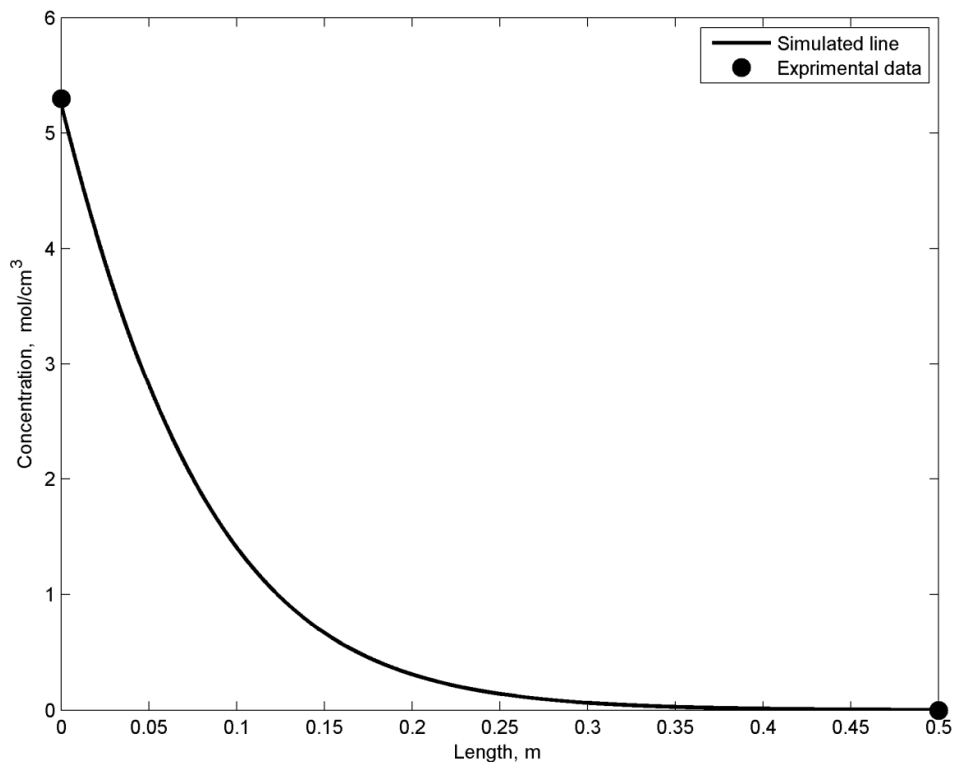
## ۲- اعتبار سنجی مدل

به منظور بررسی صحت مدل ریاضی در پیش بینی عملکرد راکتور، غلظت خروجی پیش بینی شده توسط مدل با داده های آزمایشگاهی گزارش شده در مرجع [۲۰] مقایسه گردید. شرایط عملیاتی راکتور پایلوت آزمایشگاهی در جدول ۲ بیان گردیده است. شکل ۲ نشان دهنده مقایسه ای بین مقدار پیش بینی شده و داده آزمایشگاهی است. با توجه به شکل می توان نتیجه گرفت که مدل به خوبی توانسته است مقدار تجربی را پیش بینی نماید و این موضوع بیانگر توانایی مدل در پیش بینی صحیح غلظت خروجی گوگرد در راکتور می باشد.

جدول ۲. شرایط عملیاتی راکتور پایلوت آزمایشگاهی [۲۰]

$T(^{\circ}C)$	250
$P(kPa)$	2757
$(kg/m^3)$ دانسیته توده ای کاتالیست	710
$Q_{H_2}(L/min)$	2
$C_{Tiophene,in}(ppm)$	5000
$C_{Tiophene,out}(ppm)$	5
Length (m)	0.5
Diameter (cm)	2.7 cm

با توجه به شکل ۲ می توان دریافت که در ابتدای راکتور سرعت حذف ترکیب گوگردی به علت بالا بودن غلظت این ترکیبات زیاد است، اما به تدریج و با کاهش غلظت واکنش دهنده ها سرعت حذف این ترکیبات کاهش می یابد.



شکل ۲. مقایسه ای بین پروفایل غلظت ترکیبات گوگردی تیوفن شبیه سازی شده با مقادیر آزمایشگاهی [۲۰]

### ۳- ضریب تاثیر کاتالیست

جدول ۳ بیانگر مقادیر ضریب موثر کاتالیست در نقاط مختلف طول راکتور می باشد. همانطور که ملاحظه می گردد مقدار این ضریب در طول راکتور افزایش می یابد چرا که با کاهش غلظت ترکیبات گوگردار در طول راکتور از سرعت واکنش گوگردزدائی کاسته می شود و به تدریج توانایی پدیده نفوذ برای جبران کمبود غلظت واکنش دهنده ها در درون خلل و فرج کاتالیست بیش تر می گردد. همچنین با توجه به مقادیر ضریب تاثیر کاتالیست می توان نتیجه گرفت که در نظر گرفتن سیستم هموزن برای این فرآیند امکان پذیر نبوده و می تواند خطای قابل توجهی را ایجاد نماید.

جدول ۳. مقادیر ضریب موثر کاتالیست در طول راکتور

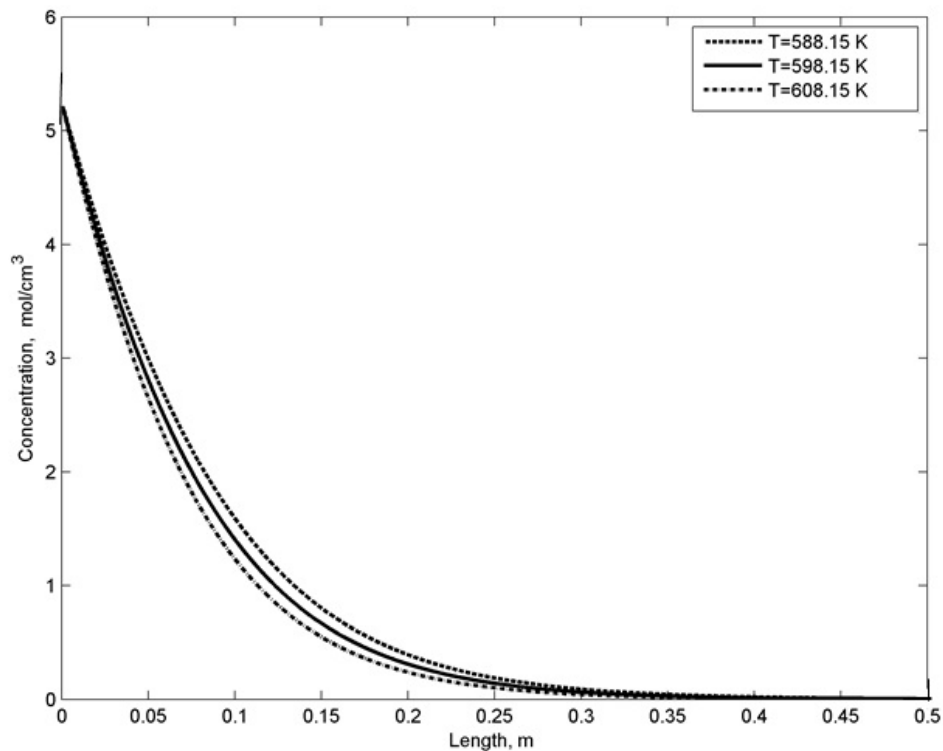
طول راکتور (m)	۰	۰.۰۶	۰.۱۶	۰.۲۶	۰.۳۶	۰.۵
$\eta$	۰.۰۰۴۹	۰.۰۱۰۴	۰.۰۱۵۹	۰.۰۱۷۴	۰.۰۱۷۷	۰.۰۱۷۷



## ۴- اثر متغیرهای عملیاتی

اثر دما

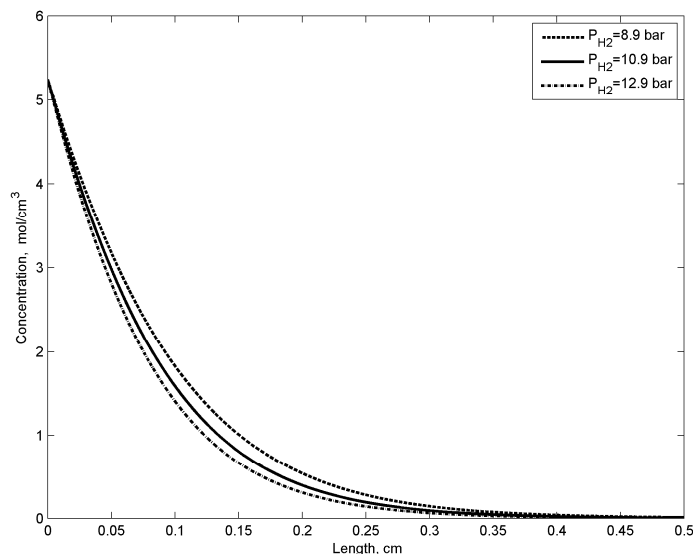
شکل ۳ نشان دهنده اثر دما بر روی پروفایل ترکیبات گوگردی در طول راکتور است. همان طور که مشاهده می شود افزایش دما موجب سریع تر شدن سرعت حذف ترکیب گوگردی می شود. با توجه به پیروی ثابت سرعت واکنش گوگردزدایی نفتا از قانون آرنیوس، افزایش دما موجب افزایش ثابت سرعت این واکنش می گردد و در نتیجه حذف ترکیبات گوگردی با سرعت بالاتری انجام می شود.



شکل ۳. نشان دهنده اثر دما بر روی پروفایل ترکیبات گوگردی در طول راکتور

اثر فشار هیدروژن

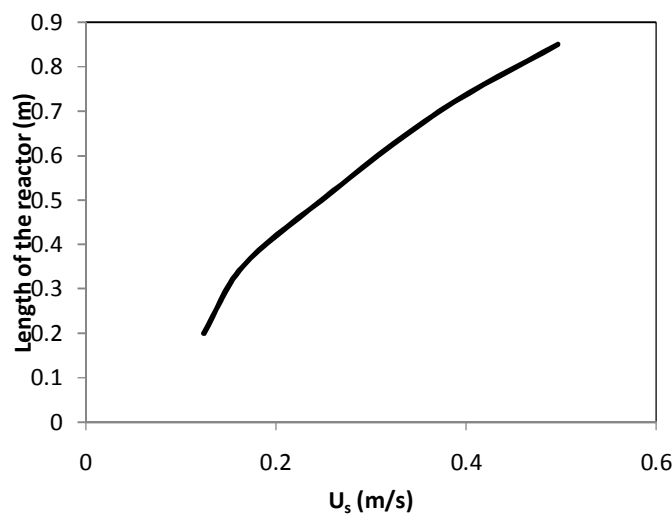
شکل ۴ نشان دهنده اثر فشار هیدروژن بر روی پروفایل ترکیبات گوگردی تیوفن در درون راکتور است. با توجه به این که معادله سرعت شیمیایی گوگردزدایی نفتا (معادله ۱) تابع مستقیمی از فشار هیدروژن است، افزایش فشار هیدروژن موجب افزایش سرعت حذف ترکیب گوگردی می گردد.



شکل ۴. اثر فشار گاز هیدروژن بر پروفایل ترکیبات گوگردی تیوفن در طول راکتور

اثر سرعت فاز گاز

شکل ۵ بیانگر اثر سرعت گاز بر طول مورد نیاز برای حذف کامل ترکیبات گوگردار است. همان طور که مشاهده می گردد با افزایش سرعت فاز گاز در اثر افزایش دبی خوراک ورودی، طول مورد نیاز راکتور افزایش می یابد. علت این اتفاق هم کاهش زمان اقامت به علت افزایش سرعت فاز گاز می باشد و در نتیجه راکتور نیازمند طول بیش تری برای جبران کاهش زمان اقامت می باشد.



شکل ۵. اثر سرعت فاز گاز بر طول راکتور مورد نیاز برای حذف ترکیبات گوگردی تیوفن

## نتیجه گیری

در سال های اخیر با توجه به وضع قوانین سختگیرانه زیست محیطی برای کاهش ترکیبات گوگردی در سوخت های فسیلی به خصوص بنزین و دیزل، فرآیند گوگرد زدایی اهمیت بیش تری یافته است. به عنوان مثال اتحادیه اروپا در سال ۲۰۰۹ میلادی حداکثر میزان گوگرد مجاز در بنزین و دیزل را ppmw ۱۰٪ تعیین کرده است.

در پالایشگاه های امروزی واحد تصفیه هیدروژنی (HT) به منظور حذف کردن جریان پالایشگاهی از ترکیباتی نظیر گوگرد مورد استفاده قرار می گیرد. عملیات تصفیه هیدروژنی روی تمامی برش های نفتی از نفتا تا باقیمانده های سنگین قابل انجام است.

راکتور شیمیایی فرآیند تصفیه هیدروژنی می تواند به روش های مختلفی مدلسازی شوند. این مدل ها به دو دسته کلی تقسیم می شوند: مدل های شبه هموزن و هتروژن. مدل های شبه هموزن تاثیر نفوذ در کاتالیست ها را در معادلات راکتور در نظر نمی گیرد، در حالی که در مدل هتروژن معادله نفوذ در درون حفرات کاتالیست نیز در نظر گرفته می شود.

در پژوهش حاضر راکتور فرآیند گوگردزدایی از نفتا با استفاده از مدل هتروژن شبیه سازی گردید. نتایج حاصل از این مدل تطابق بسیار خوبی با داده های آزمایشگاهی گزارش شده در مراجع دارد. نتایج حاصل از شبیه سازی بیانگر آن است که ضریب تاثیر کاتالیست مقادیر بسیار کوچکی دارد. همچنین اثر متغیرهای مهم عملیاتی شامل: دما، فشار گاز هیدروژن و سرعت فاز گاز بررسی گردید.

افزایش دما تاثیر مثبتی بر حذف گوگرد دارد زیرا این اتفاق موجب بیش تر شدن ثابت سرعت واکنش گوگردزدایی می گردد. افزایش فشار گاز هیدروژن هم موجب حذف بهتر ترکیبات گوگردی می گردد، زیرا سرعت واکنش گوگردزدایی تابع مستقیمی از فشار هیدروژن است.

افزایش سرعت ظاهری فاز گاز تاثیر منفی بر حذف ترکیبات گوگردی دارد و موجب افزایش طول راکتور مورد نیاز برای حذف کامل ترکیب گوگردی می گردد. علت این اتفاق کم تر شدن زمان اقامت واکنش دهنده ها در درون راکتور است.

## منابع

1. European standard for gasoline EN 228: 1999 and for diesel EN 590:2004.
2. Gary, J.H., Handwerk, G.E., *Petroleum Refining*; Marcel Dekker: New York, 2001.
3. Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T.A., Elkilani, A.S., *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier: Oxford, 2010.
4. ابوالحمد، گیتی، مبانی پالایش نفت، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۸.
4. Froment, G. F., Bischof, K. B.; De Wilde, J. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: John Wiley & Sons, 2011.
5. Korsten, H., Hoffman, U. Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors. *AIChE J.*, 1996, 42, 1350-1360.
6. Lopez, R., Dassori, C. G. Mathematical modeling of a VGO hydrotreating reactor. *SPE Int. SPE* 69499, 1-14.



7. Bhaskar, M., Valavarasu, G., Sairam, B., Balaraman, K. S., Balu, K., Three-Phase Reactor Model to Simulate the Performance of Pilot-Plant and Industrial Trickle-Bed Reactors Sustaining Hydrotreating Reactions., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 6654–6669.
8. Rodriguez, M.A., Ancheyta, J., Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater, *Energy Fuels*, 2004, 18, 789-794.
9. Yamada, H., Goto, S. Advantages of counter - current operation for hydrodesulfurization reactors. *Korean J. Chem. Eng.*, 2004, 21, 4, 773.
10. Cheng, Z. -M and et al, Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two - stage concurrently and counter currently operated fixed - bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59, 5465.
11. Al - Adwani, H. A. H. et al. Optimization study of residuum hydrotreating processes. *Can. J. Chem. Eng.*, 2005, 83, 2, 281.
12. Jimenez, F., Kafarov, V., Nunez, M., Modeling of Industrial Reactor for Hydrotreating of Vacuum Gas Oils Simultaneous Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation and Hydrodearomatization Reactions, *Chem. Eng. J.*, 2007, 134, 200-208.
13. Chen, J., Ring, Z., Modeling and Simulation of a Fixed-Bed Pilot-Plant Hydrotreater, 2001, 40, 3294-3300.
14. Ghosh, P., T. Andrews, A., J. Quann, R., R. Halbert, T., Detailed Kinetic Model for the Hydro-desulfurization of FCC Naphtha, 2009, 23, 5743-5759.
15. Mederos, F.S., Ancheyta, J., Elizalde, I., Dynamic modeling and simulation of hydrotreating of gas oil obtained from heavy crude oil, 2012, *Applied Catalysis A: General*, 425-426, 13-27.
16. Elizalde, I., Ancheyta, J., Application of a three-stage approach for modeling the complete period of catalyst deactivation during hydrotreating of heavy oil, 2014, 138, 45-51.
17. Ki Ihm, S.K., Jin Moon, S., Joon Choi, H., Hydrodesulfurization of Thiophene over CoMo, NiMo, and NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Kinetics and Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 1147-1152.
18. Hastaoglu, M.A., Jibril, B.E., Transient modeling of hydrodesulfurization in a fixed bed reactor, *Chem. Eng. Comm.*, 2003, 190, 151-170.