

# مدلسازی و شبیه سازی راکتورهای چند فازي

## برای گوگرد زدائی از سوخت دیزل

سعید شکری قلعه<sup>۱</sup> - سعید زرین پاشنه<sup>۱</sup> - محمد سلطانیه<sup>۲</sup>

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، واحد مدل سازی و کنترل فرآیندها

۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی

### چکیده

گوگرد موجود در سوخت دیزل باعث بروز مشکلات زیادی در ارتباط با آلودگی محیط زیست و خوردگی اجزاء موتورهای دیزلی می‌گردد. در حال حاضر میزان گوگرد در سوخت دیزل ایران حدود ۰/۸ درصد وزنی است که بسیار بالاتر از استاندارد قابل قبول جهانی است (در حدود ۰/۰۵ درصد وزنی). به علاوه در میان فرآورده‌های نفتی، بیشترین میزان تقاضا و مصرف مربوط به برشهای میان تقطیر نفتی از قبیل سوخت دیزل می باشد. لذا کاهش میزان گوگرد این برشها قسمت مهمی از برنامه توسعه پالایشگاههای کشور می باشد که این هدف را می توان بوسیله فرآیند گوگردزدایی با هیدروژن (HDS) در راکتورهای با بستر قطره‌ای (Trickle bed) که حالت خاصی از راکتورهای سه فازي می باشند تأمین کرد. با توجه به اینکه در گوگردزدایی عمیق از گازوئیل، باید گوگرد موجود در حلقه‌های تیوفنی جدا شود، لذا در این نوشتار، مدلسازی سینتیکی و شبیه‌سازی راکتور با بستر قطره‌ای، در واکنشهای گوگردزدایی با هیدروژن (HDS) برای ترکیب دی بنزوتیوفن (DBT) موجود در گازوئیل انجام شده است. سپس معادلات مدل از نظر سینتیک، هیدرودینامیک و انتقال جرم و حرارت در راکتور تنظیم شده است و با استفاده از پارامترهای سینتیکی و خواص فیزیکی فازها به روش عددی Runge-Kutta رتبه چهار حل شده است.

## ۱- مقدمه:

روشهای تصفیه با هیدروژن (Hydrotreating) در پالایش فرآورده‌های نفتی از اهمیت بالایی برخوردارند. به علت گرانی هیدروژن، این روشها تا مدتها توسعه چندانی نیافته بودند ولی از زمانی که توانستند هیدروژن ارزان قیمت از واحد رفرمینگ بدست آورند، بسرعت در پالایشگاهها گسترش پیدا کردند.

در نفت خام و برشهای نفتی، مقداری از ترکیبات حاوی گوگرد، نیتروژن، اکسیژن، فلزات و نیز ترکیبات سیر نشده وجود دارند که می توانند نقش مهمی در آلودگی محیط زیست، مسمومیت، کاتالیزورها، خوردگی دستگاهها و غیره داشته باشند، که هدف عملیات تصفیه با هیدروژن، حذف یا کاهش این گونه ترکیبات مزاحم است [۱].  
 چنانچه هدف این عملیات صرفاً حذف یا کاهش ترکیبات گوگردی باشد، فرآیند را گوگردزدائی با هیدروژن (Hydrodesulfurization) می نامند.

عملیات گوگردگیری با هیدروژن در راکتور با بستر قطره‌ای (Trickle bed) انجام می شود که شامل یک بستر ثابت از ذرات جامد کاتالیستی است که از میان آن جریان همسوی گاز - مایع به سمت پائین در جریان است. در اکثر راکتورهای قطره‌ای واکنش در سطح و درون حفره‌های کاتالیست صورت می گیرد.

برخی مطالعات انجام شده نشان می دهد که افزودن ذرات خنثی و ریز به کاتالیست می تواند ضریب خیس شدن

کاتالیستها و در نتیجه راندمان کار را بالا ببرد [۲].

کاتالیزورهائی که معمولاً در عملیات تصفیه با هیدروژن به کار می روند، اکسیدها و یا سولفیدهای فلزاتی چون CO و Ni و Fe و Mo و W بر روی پایه آلومین می باشند.

## گوگردزدائی از سوخت دیزل [۳]

گوگرد به فرمهای مختلفی در ترکیبات نفتی وجود دارد که عبارتند از مرکاپتانها (R-SH)، دی سولفیدها (R-S-S-R) پلی سولفیدها (R-S<sub>n</sub>-R) - تیوفن - بنزوتیوفن (BT) و دی بنزوتیوفن (DBT) و دیگر مشتقات آلکیلی آن.

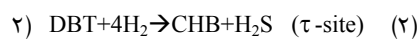
با بررسیهای انجام شده روی واکنشهای گوگردی با هیدروژن مشخص شده است که مرکاپتانها، سولفیدها و دی سولفیدها به سهولت گوگردگیری می شوند و هیدروکربنهای مربوطه را به همراه H<sub>2</sub>S تولید می کنند، در حالیکه گوگردگیری از تیوفنها و بخصوص مشتقات بنزوتیوفنی و دی بنزوتیوفنی دشوار است.

## مدلسازی ریاضی

### الف - صورتبندی مدل

گوگردزدائی بوسیله هیدروژن از برشهای دیزل در یک راکتور چند فازی انجام می شود. سه فاز در راکتور وجود دارد: بستر ثابت از ذرات کاتالیستی خلل و فرج دار، یک فاز بخار و یک فاز مایع که به

6) BCH (بی سیکلو هگزیل), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub> شبکه واکنشهای شیمیائی و ماتریس ضرایب استوکیومتری آنها به صورت زیر است.

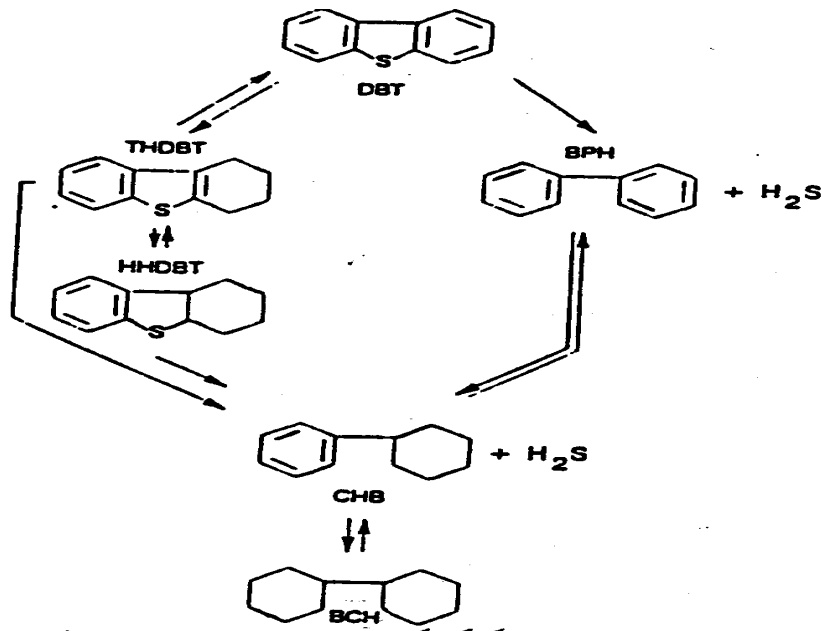


$$v = \begin{bmatrix} -1 & -4 & -3 & -3 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

صورت همسو به پائین جریان دارند. در اینجا فاز گاز را به صورت ترکیبی از هیدروژن (H<sub>2</sub>) و سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S) در نظر می‌گیریم. فاز مایع شامل دیزل، ترکیبات گوگردی (DBT) و مشتقات آن و گازهای حل شده هیدروژن و سولفید هیدروژن و فاز جامد را کاتالیست کبالت مولیبدن بر پایه آلومینا در نظر می‌گیریم (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و جریان هم به صورت قطره‌ای (Trickle) در فرض می‌شود. فاز گاز، فاز پیوسته است که مایع پراکنده (Dispersed) درون آن به صورت یک فیلم یکنواخت و آرام یا همچون جویباری روی ذرات در جریان است. مدلی که در اینجا بیان شده یک مدل ناهمگن (Heterogeneous) و یک بعدی با فاز گاز و مایع به صورت جریان Plug است.

می‌توان اجزاء واکنش را به صورت زیر شماره گذاری کرد و معادلات واکنشها را نوشت.

- 1) H<sub>2</sub> (هیدروژن)
- 2) H<sub>2</sub>S (سولفید هیدروژن)
- 3) DBT (دی بنزوتیوفن) C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S
- 4) BPH (بی فنیل) C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>
- 5) CHB (سیکلو هگزیل بنزن) C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>



شکل ۱- شبکه واکنش ها برای گوگردگیری از دی بنزوتیوفن توسط هیدروژن

بقای جرم و انرژی را در فازهای مایع و بخار به صورتهای ذیل نوشت:

۱- موازنه جرم برای اجزاء ۱ و ۲ در فاز گاز (بقیه اجزاء در فاز گاز غایب فرض شده اند).

$$u_G = \frac{dc_i^G}{dz} = K_L a_L \left( \frac{C_i^G}{H_i^i} - C_i^L \right)$$

که در آن:

$K_L$  = ضریب کلی انتقال جرم در سطح تماس مایع - گاز

$C_i^G$  = غلظت مولار جزء  $i$  در توده گاز ( $mol/m^3$ )

$C_i^L$  = غلظت مولار جزء  $i$  در توده مایع ( $mol/m^3$ )

$a_L$  = گاز-مایع در واحد حجم راکتور سطح تماس ( $m^2/m^3$ )

$u_G$  = سرعت ظاهری گاز ( $m^3/m^2s$ )

بر اساس مطالعه ای که G.F.Froment و همکارانش [۴] انجام دادند شبکه واکنشهای DBT به دو بخش هیدروژناسیون و هیدروژنولیز تقسیم بندی می شوند که این واکنشها روی دو نوع سایت فعال از کاتالیست انجام می شوند:  $\sigma$  برای هیدروژنولیز و سایت  $\tau$  برای هیدروژناسیون.

در این مدل همچنین از معادلات سرعتی که اخیراً G.F.Froment و همکارانش [۴] منتشر کرده اند استفاده شده است.

#### معادلات مدل

با توجه به شکل (۱) می توان معادلات

۴- موازنه انرژی در فاز مایع

$$\begin{aligned}
 (9) \quad u_L \rho_L C_{PL} \frac{dT_L}{dz} &= \sum_{i=1}^4 (1-\varepsilon_i) \rho_c \eta_j r_j^s (-\Delta H_j) + \\
 &h_L a_L (T_G - T_L) + \sum_{i=1}^2 N_L a_L \Delta H_i^{sol} (T_L) \\
 \Delta H_i^{sol} &= \text{گرمای انحلال (J/mol)} \\
 (-\Delta H_i) &= \text{گرمای واکنش (J/mol)} \\
 U_L &= \text{سرعت ظاهری مایع } (m_i^3 / m_r^2 S)
 \end{aligned}$$

۵- موازنه جرم در دانه کاتالیست:

$$\begin{aligned}
 (10) \quad \frac{D_e}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc_i^s}{dr} \right) &= \rho_c \sum_{j=1}^4 v_{ij} \\
 (c_i^s, \dots, c_4^s, T_i) &= 1, 2, \dots, 6
 \end{aligned}$$

و ضریب تأثیر واکنش  $j$  از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$(11) \quad \eta_j = \frac{3 \int_0^{R_C} r^2 r_j (c_1^s, c_2^s, \dots, c_4^s, T_L) dr}{R_C^3 r_j (c_1^s, \dots, c_4^s, T_L)}$$

که در آن  $R_C$  شعاع یک دانه کاتالیست است.

شرایط مرزی (B.C):

$$\text{At: } Z=0 \quad C_i^G = C_{io}^G, \quad I=1,2,$$

$$C_i^L = C_{io}^L, \quad T_G = T_{Go}, \quad T_L = T_{Lo}$$

$H_i^s =$  ضریب هنری

$$\left[ H_i^s = \frac{H_i}{RT} \right], H_i \text{ (J/mol)}$$

۲- موازنه انرژی در فاز گاز:

$$u_G \rho_G C_{pG} \frac{dT_G}{dz} = h_L a_L (T_G - T_L) - \sum_{i=1}^2 N_i a_L C_{pi} G (T_G - T_L)$$

$\rho_G =$  چگالی گاز ( $kg / m^3$ )

$H =$  ضریب انتقال حرارت گاز مایع ( $J / m_i^2 / sk$ )

$N_i =$  سرعت انتقال جرم جزء  $i$  از توده گاز به توده مایع ( $mol / m_i^2 s$ )

$T =$  دمای مطلق ( $^{\circ}k$ )

۳- موازنه جرم در فاز مایع

$i = 1, 2, \dots, 6$  (۷)

$$u_L \frac{dc_i^L}{dz} = N_i a_L + \sum_{j=1}^4 (1-\varepsilon_j) \rho_c v_{ij} r_j^s \eta_j$$

که در آن:

$$N_i = K_L \left( \frac{C_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad (8)$$

$r_j^s =$  سرعت واکنش شماره  $j$  براساس غلظتهای توده فاز مایع

$\varepsilon_1 =$  تخلخل بستر کاتالیست ( $m^3 l / m^3 p$ )

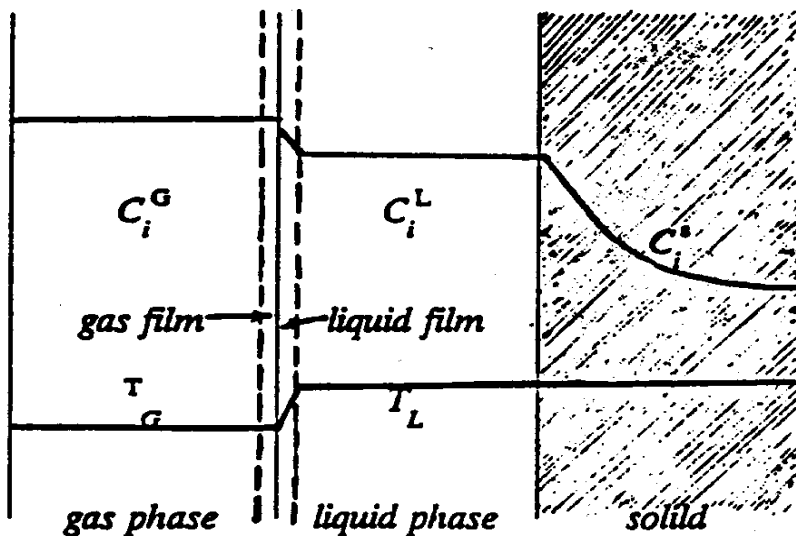
$\rho_e =$  دانسیته کاتالیست ( $kg_{cat} / m_3 P$ )

$V_{ij} =$  عنصر  $ij$  از ماتریس ضرایب استوکیومتری

$\eta_j =$  ضریب تأثیر واکنش شماره  $j$

- ۵- شرایط فرآیند در فشار ثابت می باشد ولی در اینجا بر خلاف کار Hoffman فرض ایزو ترم بودن برداشته شده است.  
 ۶- از اختلاف دما و غلظت بین توده مایع و سطح کاتالیست صرف نظر شده است.  
 ۷- واکنشهای شیمیائی فقط در کاتالیست انجام می شوند.  
 ۸- بازده خیس شدن (Wetting efficiency) صد در صد فرض شده است.  
 نیمرخ های غلظت و دما در راکتور سه فاز (Trickle bed) به صورت زیر می باشد.

- ب- فرضیات مدل:  
 در صورت مدل فرضیات زیر اعمال شده است:  
 ۱- سرعت های گاز و مایع در سراسر راکتور ثابت هستند (هم در سطح مقطع و هم در طول راکتور)  
 ۲- گرادیان غلظت شعاعی در راکتور وجود ندارد.  
 ۳- فعالیت کاتالیست با زمان تغییر نمی کند.  
 ۴- راکتور در شرایط پایدار (Steady state) کار می کند.



شکل ۲- نیمرخ های غلظت و دما در سیستم راکتور سه فاز

## نتایج

برای مدل ریاضی معرفی شده، یک روش Runge-Kutta مرتبه چهار [۵] حل شده است.

مدل ارائه شده قابلیت‌های زیادی را در ارائه و پیش بینی رفتار بسترهای قطره‌ای برای ترکیبات دی بنزوتیوفنی در حالت پایدار داراست و پس از اجرای برنامه می‌توان برحسب نیاز نتایج مختلفی از مدل بدست آورد.

برای ارزیابی مدل، آن را با کار Korsten, Hoffmann که یک شبیه‌سازی بر روی گوگردزدائی از گازوئیل خلاء با ترکیبات شامل مرکاپتانها (R-SH)، سولفیدها ( $R_2S$ )، دی‌سولفیدها ( $RS_2$ ) و تیوفنها ( $C_4H_4S$ ) بود در شرایط عملیاتی یکسان مقایسه کردیم و از صحت مدل ریاضی اطمینان یافتیم.

Korsten, Hoffmann از یک معادله سینتیکی مبتنی بر مکانیزم Langmuir-Hinshelwood برای محاسبه سرعت گوگردزدائی از ترکیبات گوگردی استفاده شده است ولی در مدل ما از معادله سرعت دقیق‌تری که منحصرأً برای ترکیب دی‌بنزوتیوفن (که گوگردگیری از آن بسیار مشکل است) و اخیراً توسط G.F.Froment [۴] منتشر گردید استفاده شده و با در دست داشتن معادلات سرعت برای دیگر گروه‌های الکیل دی بنزوتیوفنی نیز قابل توسعه می‌باشد.

برنامه ارائه شده در اینجا دارای قابلیت‌های مختلفی می‌باشد که عبارتند از:

برنامه کامپیوتری به زبان Fortran تهیه شد و در آن معادلات دیفرانسیل مدل بار محاسبه تغییرات غلظت هر یک از اجزاء و ترکیبات واکنش دهنده در طول راکتور

۱- تغییرات دمای ایجاد شده بر اثر حل شدن مواد از فاز گاز به درون فاز مایع و گرمایی آزاد شده در اثر واکنش

۲- تغییرات درصد وزنی گوگرد به صورت ترکیبات دی بنزوتیوفن موجود در گازوئیل در طول راکتور

۳- میزان گازهای  $H_2$  و  $H_2S$  حل شده در گازوئیل

۴- اثرات دما و فشار روی فرآیند گوگردزدائی در حضور هیدروژن (HDS)

۵- تأثیر نوع کاتالیست در میزان گوگردگیری هیدروژنی در راکتور با بستر قطره‌ای (چنانچه معادلات سرعت مربوطه در اختیار باشند).

شکلهای (۳) و (۴) بخشی از پیش‌بینی‌های مدل ریاضی ارائه شده را نشان می‌دهند. پارامترهای فیزیکی کاتالیست، خواص فیزیکی فاز گاز و مایع و شرایط اولیه عملیاتی در جداول (۱) تا (۳) نشان داده شده‌اند.

در این دو شکل تغییرات غلظت گوگرد،  $H_2$  و  $H_2S$  در طول راکتور نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که غلظت گوگرد در طول راکتور از مقدار اولیه آن کاهش می‌یابد و غلظت هیدروژن در فاز گاز در طول راکتور کم شده و در فاز مایع حل می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با

افزایش طول راکتور فشار جزئی سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) زیاد می شود که این می تواند بر فعالیت کاتالیست هائی که در شرایط عملیاتی کار می کنند تأثیر منفی بگذارد و گوگردزدائی بوسیله هیدروژن به مقدار زیادی بوسیله سولفید هیدروژن کاهش یابد. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل (۳) معلوم می شود که واکنشهای HDS عملاً در  $0/35^m$  طول اولیه راکتور تکمیل می شوند و در مابقی راکتور واکنشی انجام نمی شود ولی باید توجه داشت که از فعالیت کاتالیست به مرور زمان کاسته شده و جبهه واکنش به سمت نقاط انتهائی راکتور جابجا می شود تا هنگامی که میزان گوگردگیری راکتور افت کند که در این حالت لازم است کاتالیست احیاء شده و یا تعویض گردد.

شکل (۵) تأثیر فشار روی عملکرد گوگردگیری را نشان می دهد، مشاهده می شود که درصد تبدیل ترکیب گوگردی با افزایش فشار افزایش می یابد و با افزایش فشار روند تأثیر آن روی تبدیل ترکیبات گوگردی کند شده تا به یک نقطه مینیمم می رسیم. پس از آن، افزایش فشار باعث کاهش میزان تبدیل ترکیبات گوگردی می شود که این امر بخاطر جذب  $H_2S$  روی سطوح فعال کاتالیست در فشارهای بالاست که میزان فعالیت کاتالیست را کاهش می دهد [۶].

شکل (۶) نیز تأثیر دما روی عملکرد راکتور HDS را نشان می دهد،

پارامترهای زیر وابسته به دمای عملیاتی راکتور هستند.

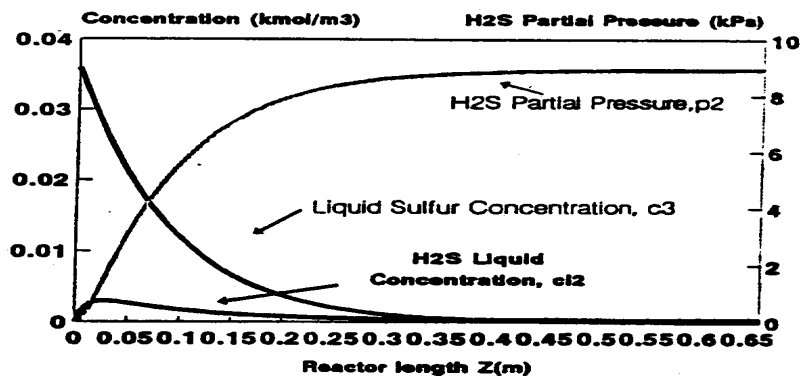
- ۱- ضریب نفوذ ترکیبات
- ۲- انتقال جرم در سطح مشترک گاز - مایع و مایع - جامد
- ۳- ضرایب هنری مربوط به هیدروژن و سولفید هیدروژن در ترکیب نفتی
- ۴- ویسکوزیته ترکیبات
- ۵- دانسیته ترکیبات

روابط مورد نیاز برای محاسبه پارامترهای فوق بر حسب دما در جای دیگری آورده شده است [۷].

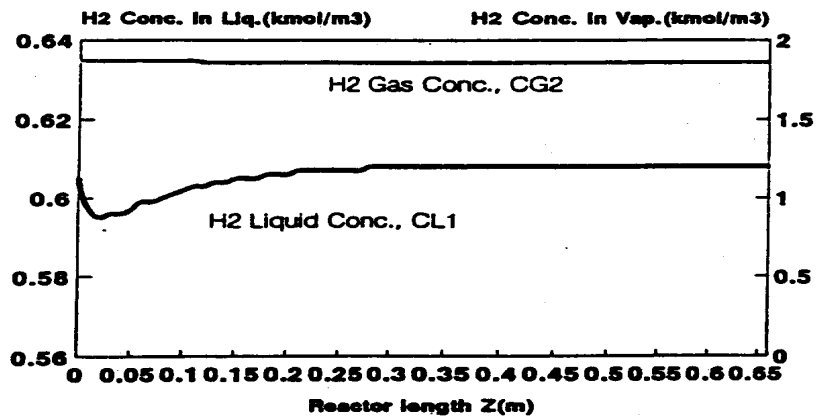
مشاهده می شود که افزایش دما باعث کاهش بیشتر درصد وزنی گوگرد می شود و این به خاطر این است که با افزایش دما سرعت واکنشهای گوگردگیری افزایش می یابد.

با اینکه افزایش دما اثر مساعدی بر گوگردگیری دارد ولی باید از دماهای بیش از حد اجتناب شود زیرا تولید کک را افزایش می دهند که در نهایت باعث غیرفعال شدن کاتالیست ها می شوند.

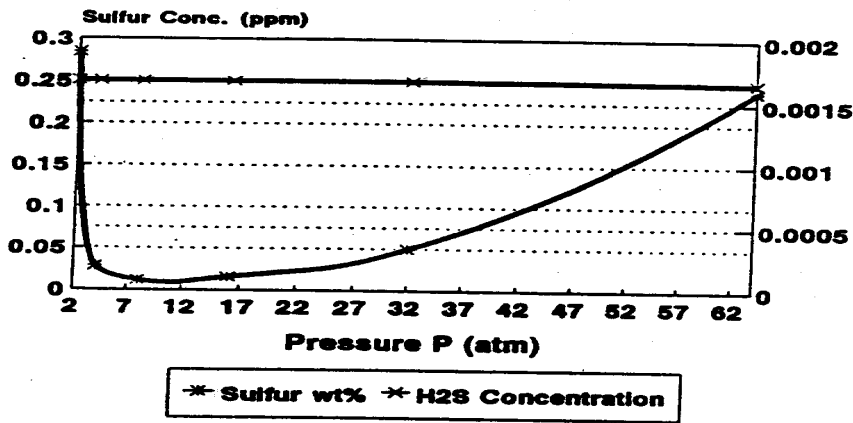
نرم افزار حاضر این امکان را فراهم می کند که عملکرد راکتورهای در مقیاس کوچک و بزرگ را به ازاء شرایط هندسی و عملیاتی مختلف از قبل پیش بینی نمود و به این ترتیب ابزار مهمی برای طراحی و بهینه سازی راکتورهای HDS مخصوصاً برای گوگردزدائی عمیق تهیه شده است



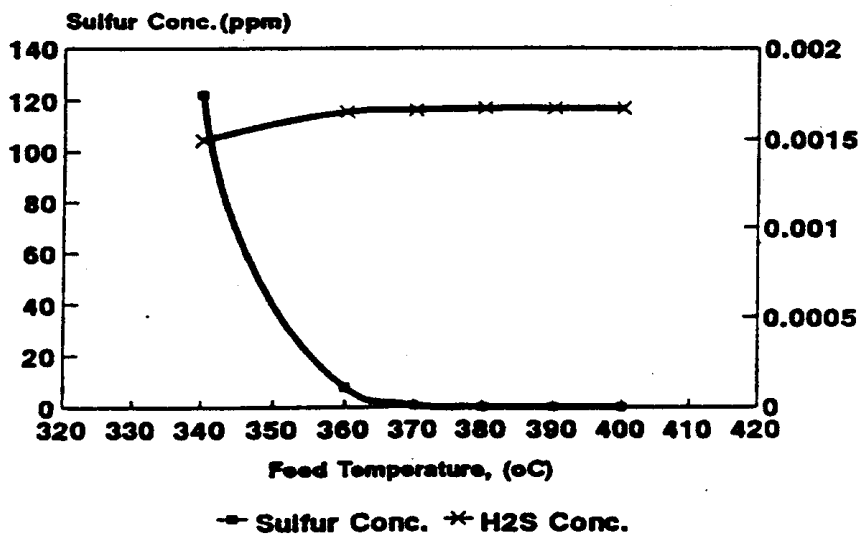
شکل ۳- تغییرات غلظت گوگرد و  $H_2S$  در طول راکتور (بر اساس مشخصات ارائه شده در جدول ۲)



شکل ۴- تغییرات غلظت  $H_2$  در طول راکتور (بر اساس مشخصات ارائه شده در جدول ۲)



شکل ۵- تأثیر فشار روی میزان گوگردزدائی توسط هیدروژن



شکل ۶- تأثیر دما روی میزان گوگردزدائی توسط هیدروژن

جدول ۱- مشخصات هندسی کاتالیست و راکتور بررسی شده در مدل

طول راکتور که با کاتالیست پر شده (m)	قطر راکتور (m)	قطر کاتالیست (m)	حجم خالی بستر ( $m_f^3 / m_r^3$ )	حجم خالی ذره کاتالیست ( $m_f^3 / m_p^3$ )	دانشیه کاتالیست ( $Kg/m^3$ )
$6/67 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-2}$	$1/3 \times 10^{-2}$	۰/۵	۰/۶	۱۴۲۰

جدول ۲- شرایط عملیاتی مربوط به کار Korsten, Hoffmann [5]

دمای گاز TG(°C)	دمای مایع TL(°C)	دبی گاز QG( $m^3/hr$ )	دبی مایع QL( $m^3/hr$ )	فشار PT(atm)
۳۷۰	۳۷۰	$4/08 \times 10^{-2}$	$1/914 \times 10^{-4}$	۹۸/۷

جدول ۳- شرایط اولیه خوراک ورودی به راکتور HDS.

وزن مولکولی خوراک (MW)	۴۲۰
دانشیه خوراک در $15/6^\circ C$ ( $Kg/m^3$ )	۹۱۴/۶
نقطه جوش متوسط MeABP ( $^\circ C$ )	۴۵۱
خوراک API	۲۲/۷
درصد مولی هیدروژن در خوراک گازی	٪۱۰۰
درصد مولی سولفید هیدروژن در خوراک گازی	٪۰
درصد مولی گاز بی اثر در خوراک گازی	٪۰
درصد مولی گوگرد در خوراک گازوئیل	۰/۱۲۶

## مراجع

۱- ابوالحمد، گیتی "مبانی پالایش نفت"، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ اول، بهار (۱۳۷۵)

- 2- M,H.AL-dahhan, M.P. dudukovic. "Catalyst bed dilution for improving Catalyst Wetting in laboratory trickle-bed reactor,," AICHE.J,VOL 42, NO.9,September, (1996)
- 3- Gilbert F.Froment, cuy A. Depauw, V.vanrysselberghe "Kinetic Modeling and "reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions". Ind. Eng. Chem. Res, 33, P.2975-2988. (1994)
- 4- V. Vanrysselbergne, G.F.Froment. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a Co.Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: reaction network and kinetics". Ind. Eng. Chem . Res, 35, 3311-3318, (1996)
- 5- R.G. Rice, D. DO. "Applied mathematics and modeling for chemical engineers." John Wiley & Sons, Canada, (1995).
- 6- Hans. Korsten and u. Hoffmann "Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors" AICHE.J,Vol, 42,NO.5, May(1996)
- ۷- شکری قلعه، سعید. "شبیه سازی راکتورهای چندفازی برای گوگردزدائی از سوخت دیزل"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم و فنون مازندران ، مهر ۱۳۷۸