

بررسی تأثیر فشار و نحوه گرمایش بر عملکرد برج واکنشی گوگردزدایی با هیدروژن^۱

حمید رضا مهدی پور^{۱*}، مهدی محمدی^۲، جواد علایی^۳، مرتضی تاجریان^۴، سعید بروجردی^۱

۱- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده مهندسی فرایند

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش

پیام‌نگار: mahdipoorhr@ripi.ir

چکیده

در فرایند جدید گوگردزدایی با هیدروژن (HDS) با برج واکنشی، با حذف جداکننده‌ها^۲ و برج دفع^۳، ضمن کاهش سرمایه‌گذاری مورد نیاز، امکان تعدیل شرایط عملیاتی نظیر دما و فشار وجود دارد. برای بررسی کلیه جوانب طراحی و عملیاتی برج‌های واکنشی، انجام شبیه‌سازی رایانه‌ای امری ضروری است. این کار با استفاده از شبیه‌ساز توسعه یافته در پژوهشگاه صنعت نفت ایران که از انعطاف‌پذیری بالایی برخوردار است، در شرایط متفاوتی، از جمله شرایط دمایی و فشاری مختلف، برای خوراک گازوئیل انجام شد. در این مقاله نتایج جایگزینی معادلات سینتیکی (لانگمویر - هینشلوود)^۴ بجای معادله سینتیک توانی^۵ در شبیه‌سازی جهت بررسی اثر تغییرات فشار و نتایج حاصل از تغییر دمای خوراک و نحوه گرمایش برج، ارائه شده است. نتایج حاصله ضمن اثبات کارایی شبیه‌ساز در بکارگیری مدل‌های پیچیده سینتیکی و حصول جواب، تأثیر فشار عملیاتی و نحوه گرمایش را بر عملکرد برج واکنشی HDS مشخص نمود.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی با هیدروژن، شبیه‌سازی برج واکنشی، معادله سینتیکی (لانگمویر - هینشلوود)

۱- مقدمه

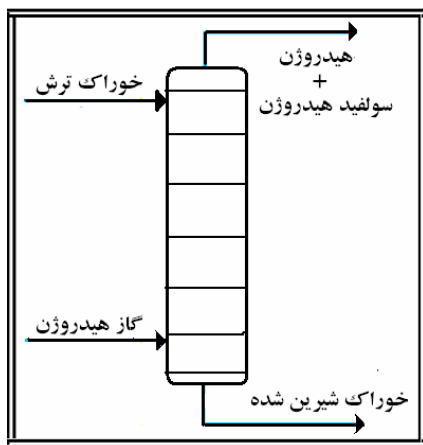
است. توزیع ترکیبات گوگردی در برش‌های مختلف نفتی متغیر است و این تغییرات بیشتر در حوزه جوشش آنهاست. ترکیبات گوگردی، بسیار متنوع هستند. بطور مثال در نفت خام حدود ۱۹۵ نوع ترکیب مختلف شناخته شده است. در برش گازوئیل قسمت اعظم ترکیبات گوگردی شامل بنزوتیوفن‌ها، دی‌نیتروتیوفن‌ها، نفتا بنزوتیوفن‌ها و ترکیبات همرده و ایزومر این ترکیبات می باشند. برخی گروههای ترکیبات حلقوی و زنجیره‌ای گوگرد نیز در گازوئیل وجود دارند [۱].

یکی از متداول‌ترین فرایندهایی که امروزه از آن جهت گوگردزدایی از ترکیبات نفتی مانند گازوئیل، نفت سفید و سایر برشها استفاده می‌شود، فرایند HDS یا گوگردزدایی با هیدروژن است. در نوع

ترکیبات گوگردی که در نفت خام و یا محصولات کراکینگ یافت می‌شوند، اصولاً بصورت گوگرد عنصری، هیدروژن سولفید، تیول‌ها (مرکاپتان‌ها)، سولفیدها با زنجیر باز (آلیفاتیک) یا آلکن سولفیدها و سولفیدهای آروماتیک، دی‌سولفیدها، سولفیدهای حلقوی اشباع و تیوفن‌ها می‌باشند. نوع ترکیب گوگرد براساس اینکه مربوط به کدامیک از برش‌های نفتی و یا کدام منبع نفت خام باشد، متفاوت

1. Hydrodesulphurization (HDS)
2. Separators
3. Stripper
4. Langmuir – Hinshelwood
5. Power Law

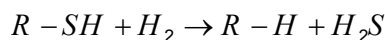
مدلهای رایج استفاده کرد که در این تحقیق، دو مورد اول مورد استفاده و تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند. شکل مربوط به هر کدام از این معادلات و ثابت‌های مربوط به آنها در بخش بعدی ارائه شده‌اند. در حالتی که برج واکنشی HDS، بصورت یک عریانساز واکنشی و فاقد چگالنده و کمک‌گرمکن باشد، خوراک از بالا و هیدروژن از پایین برج وارد می‌شود. البته هیدروژن که می‌تواند نقش خنک‌کننده را نیز ایفا کند، در صورت نیاز می‌تواند از نقاط و بخش‌های مختلف وارد برج گردد. هیدروژن، ضمن حرکت به سمت بالا و عبور از روی بسترهای کاتالیزی، با ترکیبات گوگردی (که در اینجا برای خوراک گازوئیل، دی‌بنزوتیوفن در نظر گرفته شده‌است) واکنش می‌دهد و H_2S تولیدی را به سمت بالا هدایت می‌کند. نمای اجمالی برج واکنشی HDS در شکل (۱) نشان داده شده‌است.



شکل ۱- نمای اجمالی برج دفع واکنشی HDS

همانگونه که عنوان گردید، فرایند گوگردزدایی با هیدروژن به منظور کاستن از سرمایه‌گذاری مورد نیاز جهت ساخت واحد و همچنین بالا بردن کارایی فرایند گوگردزدایی ابداع گردیده است. از آنجاییکه فرایند مذکور یک فرایند جدید به شمار می‌رود، ساخت واحد نیمه‌صنعتی و انجام تست‌های پایلوت، قبل از ساخت واحد صنعتی آن، ضروری است. قبل از ساخت واحد نیمه‌صنعتی، لازم است تا از تأثیر پارامترهای عملیاتی نظیر دما و فشار بر عملکرد برج به طور تقریبی اطلاع داشته باشیم و همچنین تعداد مراحل مورد نیاز جهت انجام واکنش و جداسازی و همچنین نحوه گرمایش و یا سرمایش برج در مقاطع مختلف مشخص گردد. بدین منظور، ابتدا لازم است

متداول این فرایند پس از انجام واکنش ترکیبات گوگردی با هیدروژن، گازهای حاصل پس از عبور از چند جداکننده و برج دفع، از فاز مایع جدا می‌شوند. اما در فرایند جدید HDS، با استفاده از یک برج واکنشی به جای جداکننده‌ها و برج دفع، ضمن کاهش سرمایه‌گذاری اولیه مورد نیاز، امکان تعدیل در شرایط عملیاتی نظیر دما و فشار عملیاتی نیز وجود دارد. از راکتورهای بستر قطره‌ای گاز - مایع با جریان همسوی رو به پایین، به صورت گسترده‌ای در فراوری هیدروژنی گازوئیل، استفاده می‌شود. در حالت جریان همسوی این راکتورها، تشکیل گاز هیدروژن سولفید باعث کاهش فشار جزئی هیدروژن و در نتیجه کاهش کارایی کاتالیزگر و راکتور می‌شود. این درحالی است که با استفاده از برج واکنشی، به علت وجود جریان ناهمسوی گاز و مایع، این مشکل تا حد زیادی برطرف می‌گردد [۲]. ترکیبات گوگردار در حضور کاتالیزگر، با هیدروژن واکنش می‌دهند و به هیدروژن سولفید و هیدروکربن تبدیل می‌شوند، که H_2S به حالت گاز است و به آسانی جدا می‌شود. واکنش HDS در مورد ترکیبات خطی به طور اجمالی به صورت زیر انجام می‌شود [۳-۵]:



واکنش HDS در مورد ترکیبات حلقوی و پلی‌آروماتیک نیز تقریباً بطور مشابه انجام می‌شود، و طی آن یک هیدروکربن مایع عاری از گوگرد و گاز H_2S به عنوان محصولات نهایی بدست می‌آیند. همانگونه که گفته شد، طیف گسترده‌ای از مواد گوگردار در هر برش نفتی وجود دارد که نوع این مواد به دامنه جوش آن برش نفتی بستگی دارد. هر چه برش نفتی، سنگین‌تر باشد ترکیبات گوگردار موجود در آن با دشواری بیشتری قابل حذف می‌باشند. برای تعیین سینتیک واکنش گوگردزدایی در شرایط آزمایشگاهی، سخت‌ترین ماده گوگردار از بین ترکیبات گوگردی موجود در برش نفتی در نظر گرفته می‌شود که برای انتخاب آن باید به دامنه جوشش آن برش توجه کرد [۶]. در مورد برش نفتی گازوئیل، با توجه به دامنه جوشش آن، دی‌بنزوتیوفن (DBT) به عنوان ماده مرجع گوگردار برای تعیین سینتیک انتخاب می‌گردد. در حقیقت با این کار، راکتور برای ماده‌ای طراحی می‌شود که کمترین سرعت واکنش را دارد. برای مدلسازی سینتیکی یک واکنش می‌توان از مدل‌هایی نظیر مدل توانی، معادلات (لانگمویر - هینشلوود)، معادله ریدل و سایر

برج با نرم‌افزاری مناسب شبیه‌سازی گردد. طبق بررسی‌های انجام

$$E_{i,j} = y_{i,j} - k_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2)$$

- معادلات مجموع اجزاء:

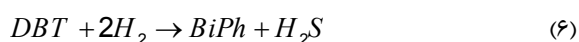
$$(Sy)_i = \sum_{j=1}^C y_{i,j} - 1/0 = 0 \quad (3)$$

$$(Sx)_i = \sum_{j=1}^C x_{i,j} - 1/0 = 0 \quad (4)$$

- موازنه انرژی:

$$H_j = L_{j-1}h_{L_{j-1}} + V_{j+1}h_{V_{j+1}} + F_j h_{F_j} - (L_j + V_j)h_{L_j} - (V_j + W_j)h_{V_j} - Q_j + Q_r = 0 \quad (5)$$

معادلات فوق با استفاده از یک الگوریتم سینی به سینی جدید و به کارگیری روش قلق‌گیری برای همگرایی و رسیدن به جواب، برای برج جذب عادی و در صورت افزودن جملات مربوط به واکنش، برای برج واکنشی قابل حل است. از آنجایی که در این مقاله تنها به نتایج حاصل از شبیه‌سازی پرداخته شده‌است، از ذکر جزئیات مربوط به مدل و روش حل آن خودداری می‌گردد. واکنش دی‌بنزوتیوفن (DBT) و هیدروژن که به تولید بی‌فیل (BiPh) و H_2S منجر می‌گردد، بصورت زیر است:



مدل سینتیکی در نظر گرفته شده در واکنش‌های انجام شده در برج واکنشی HDS از نوع توانی و به شکل زیر می‌باشد:

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_p^{n-1}} - \frac{1}{C_f^{n-1}} \right] = \frac{k}{LHSV} \quad (7)$$

که در آن C_p و C_f به ترتیب غلظت‌های واکنشگر در جریان محصول و خوراک بر اساس درصد وزنی، n درجه واکنش و LHSV پارامتر سرعت فضایی واکنش‌های کاتالیزی ناهمگن می‌باشد که برابر است

شده مشخص گردید که نرم‌افزارهای تجاری موجود قادر به شبیه‌سازی چنین برجی نیستند و یا با سختی فراوان و با انعطاف‌پذیری پایین به سمت جواب همگرا می‌شوند. بنابراین، جهت شبیه‌سازی برج واکنشی فوق از نرم‌افزار توسعه داده شده در پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شد. این نرم‌افزار با استفاده از یک الگوریتم سینی به سینی جدید و به کارگیری روش قلق‌گیری^۱ برای همگرایی و رسیدن به جواب، قادر است علاوه بر معادلات نوع توانی، معادلاتی به شکل (لانگمویر - هینشلوود) را نیز پشتیبانی کند. همچنین قابلیت انعطاف‌پذیری فراوان برای انواع عملیات سرمایه‌ی و یا گرمایشی از قابلیت‌های برجسته دیگر این نرم‌افزار به شمار می‌رود. بطوریکه موارد ذکر شده در نرم‌افزارهای تجاری مانند هایسیس^۲ و یا اسپن^۳ وجود ندارد و یا همگرایی جواب با دشواری بسیار همراه خواهد بود [۷].

در بخش‌های آتی، نتایج شبیه‌سازی برج واکنشی HDS با خوراک گازوئیل در حالت استفاده از معادلات سینتیکی توانی و (لانگمویر - هینشلوود) ارائه خواهند شد. در هر یک از این حالت‌ها، شدت جریان خوراک، یک لیتر در ساعت در مد نظر قرار گرفته‌است. از جمله نتایجی که ارائه می‌گردد تغییرات دما و تغییر شدت جریان‌های مایع و بخار و تغییرات محتوای گوگرد در طول برج است.

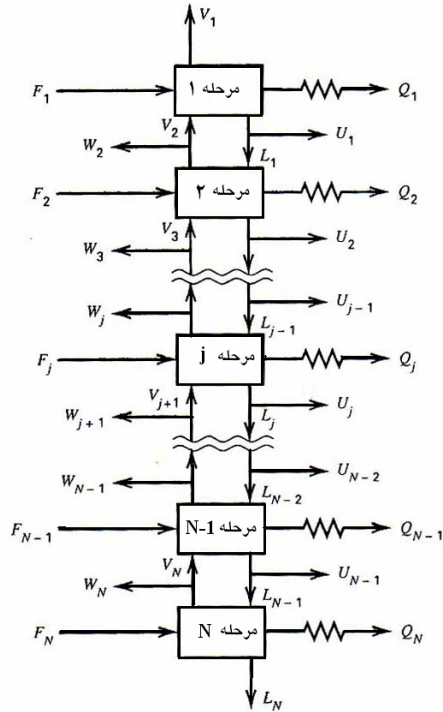
۲- مدل‌سازی ریاضی برج و مشخصات سینتیکی واکنش

معادلات اصلی که در مدل‌های پایای تقطیر از آنها استفاده می‌شود (معادلات MESH) با توجه به شکل (۲) به صورت زیر می‌باشند [۸]:

- موازنه جرم جزئی:

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} + V_{H_j} \sum_{n=1}^{NR} v_{i,n} r_{j,n} = 0 \quad (1)$$

1. Shooting Method
2. Hysys
3. Aspen



شکل ۲- شکل کلی N مرحله متوالی نا همسو

$$r_{hs} = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2} \cdot \frac{1}{(1 + K_{H_2}C_{H_2})} \quad (10)$$

$$r_{hm} = \frac{k'K'_{DBT}K'_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{1 + K'_{DBT}C_{DBT}} \quad (11)$$

که در آن ضرائب سینتیکی به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$k = k_{a1} e^{(k_{a2}/RT)} \quad (12)$$

$$K_{DBT} = k_{a3} e^{(k_{a4}/RT)} \quad (13)$$

$$K_{H_2} = k_{a5} e^{(k_{a6}/RT)} \quad (14)$$

$$K_{H_2S} = k_{a7} e^{(k_{a8}/RT)} \quad (15)$$

$$k'K'_{H_2} = k_{b1} e^{(k_{b2}/RT)} \quad (16)$$

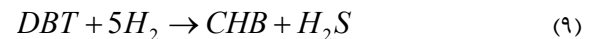
$$K'_{DBT} = k_{b3} e^{(k_{b4}/RT)} \quad (17)$$

با نسبت حجم کاتالیزگر به شدت جریان خوراک و واحد آن در محاسبات انجام شده hr^{-1} است. همچنین k ثابت سرعت واکنش است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

که در آن k_0 ثابت آرنیوس، E انرژی فعالسازی واکنش و R ثابت تعادل گازها $(kJ/mol.K)$ و T دما بر حسب کلوین (K) است. با بررسی‌ها و آزمایش‌های انجام شده، درجه واکنش HDS برای خوراک گازوئیل مساوی $1/5$ و همچنین $k_0 = 2/Y \times 10^9$ و $E = 92660$ $(kJ/kmol)$ به دست آمدند [۹]. همچنین با توجه به شدت جریان خوراک در شبیه‌سازی، با انتخاب حجم کاتالیزگر مساوی یک لیتر، LHSV مساوی $1 hr^{-1}$ خواهد شد که مقداری مناسب برای خوراک گازوئیل است. حال اگر ۲۰ مرحله تعادلی مفروض باشد، حجم هر مرحله (در واقع حجم کاتالیزگر هر مرحله) مساوی $1/20$ خواهد شد. حجم مراحل واکنشی برای موارد دیگر و با تعداد مراحل متفاوت، بسادگی از همین روش قابل محاسبه خواهد بود.

علاوه بر این، با استفاده از مدل ارائه شده از سوی وارگاس و همکاران [۱] که از نوع معادله (لانگمویر-هینشلوود) و به فرم زیر می‌باشد، امکان در نظر گرفتن تأثیر تغییرات فشار و همچنین غلظت H_2 و H_2S در نتایج شبیه‌سازی فراهم گردید. در این حالت، واکنش DBT و هیدروژن از دو مسیر هیدروژنکافت^۱ و هیدروژن‌دار کردن^۲ تشکیل می‌گردد که فرم واکنش هیدروژنکافت بصورت معادله (۶) و واکنش هیدروژن‌دار کردن که محصول آن سیکلو هگزیل بنزن (CHB) است، به صورت زیر می‌باشد:



معادله سرعت واکنش مربوط به واکنش‌های هیدروژنکافت و هیدروژن‌دار کردن، به ترتیب به صورت روابط (۱۰) و (۱۱) می‌باشد.

1. Vargas et al.
2. Hydrogenolysis
3. Hydrogenation

مقادیر K_{ai} و K_{bi} در جدول (۱) ارائه شده‌اند [۱].

جدول ۳- مشخصات گاز هیدروژن ورودی به برج واکنش HDS

مقدار	ویژگی
۰/۰۲۲۲ (kg/hr)	دبی جرمی
۳۷۰ °C	دما
۷۰ bar	فشار

جدول ۱- مقادیر K_{ai} و K_{bi} در معادلات ۱۲ تا ۱۷ [۱].

۷۸۷۰۰۰	$k_{a_1} (mol / (g_{CAT} \cdot s))$
-۳۰۱۱۵	$k_{a_2} (cal / mol)$
۰/۱۸	$k_{a_3} (l / mol)$
۴۵۴۱	$k_{a_4} (cal / mol)$
۴۰۰۰	$k_{a_5} (l / mol)$
-۸۳۶۵	$k_{a_6} (cal / mol)$
۰/۷	$k_{a_7} (l / mol)$
۵۲۵۸	$k_{a_8} (cal / mol)$
۴۲۱۹۴	$k_{b_1} (l / (g_{CAT} \cdot s))$
-۲۷۷۲۸	$k_{b_2} (cal / mol)$
۱/۹۹۹	$k_{b_3} (l / mol)$
۱۴۳۳/۸	$k_{b_4} (cal / mol)$

جدول ۴- مشخصات TBP جریان گازوئیل ورودی به برج واکنش

درصد حجمی مایع	دما (°C)
۰	۲۴۵/۷
۵	۲۸۹/۰
۱۰	۲۹۵/۴
۲۰	۳۰۳/۳
۳۰	۳۱۰/۴
۴۰	۳۱۷/۰
۵۰	۳۲۴/۲
۶۰	۳۳۲/۳
۷۰	۳۴۲/۷
۸۰	۳۵۶/۹
۹۰	۳۷۸/۲
۹۵	۳۸۸/۴
۱۰۰	۳۸۸/۶

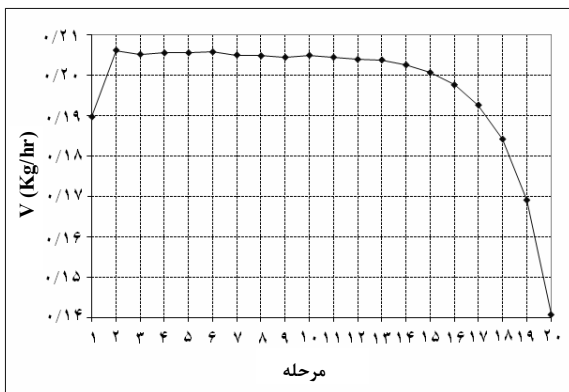
۳- شبیه‌سازی برج واکنش بدون گرمایش

در این بخش، برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی شبیه‌سازی شده‌است. مشخصات گازوئیل ورودی از بالای برج و هیدروژن ورودی از پایین برج، در جدول (۲) و جدول (۳) ارائه شده‌اند. همچنین مشخصات TBP خوراک گازوئیل که از قسمت فوقانی وارد برج واکنش می‌گردد در جدول (۴) ارائه شده‌است. این خوراک دارای ۶/۹۱ درصد وزنی دی‌بنزوتیوفن به عنوان ترکیب گوگردی است و چگالی آن $۸۶۳/۲ \text{ kg/m}^3$ است.

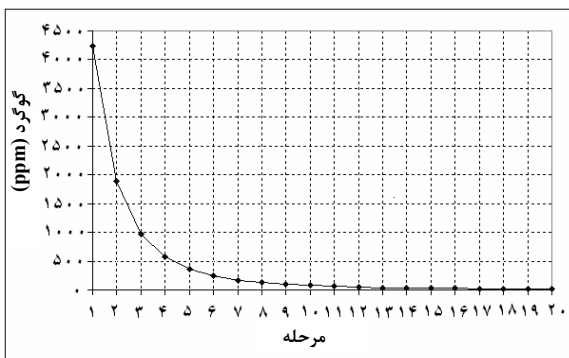
جدول ۲- مشخصات سیال حاوی مرکاپتان ورودی به برج واکنش HDS

مقدار	ویژگی
۱ (lit/hr)	دبی حجمی
۳۷۰ °C	دما
۷۰ bar	فشار
۶/۹۱	درصد جرمی DBT

شکل (۳) نشان دهنده تغییرات دما در طول برج واکنش است. چنانچه در شکل (۳) مشاهده می‌شود، دمای مراحل ۱ تا ۱۶ تقریباً ثابت و برابر با ۳۷۰ °C باقی می‌ماند. پس از مرحله ۱۶ بعلاوه گرماگیر بودن اختلاط گازوئیل و هیدروژن، دما افت کرده و کاهش می‌یابد. همچنین شکل (۴) و شکل (۵)، به ترتیب، تغییرات شدت جریان جرمی مایع و بخار را در طول برج نشان می‌دهند. با دقت در شکل (۴)، سیر کاهشی در شدت جریان جرمی مایع مشاهده می‌گردد. علت این کاهش در شدت جریان جرمی مایع را می‌توان با تبدیل دی‌بنزوتیوفن مایع به H_2S گازی و در نتیجه کاهش شدت جریان جرمی مایع مرتبط دانست. شکل (۵) روند مشابهی را برای تغییرات شدت جریان جرمی بخار در طول برج نشان می‌دهد که درحقیقت می‌توان گفت که با صعود جریان گاز در طول برج، شدت



شکل ۵- تغییرات شدت جریان جرمی بخار در طول برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش

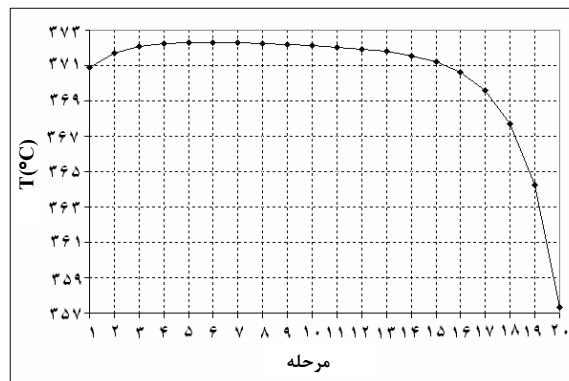


شکل ۶- تغییرات محتوای گوگرد در جریان مایع در طول برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش

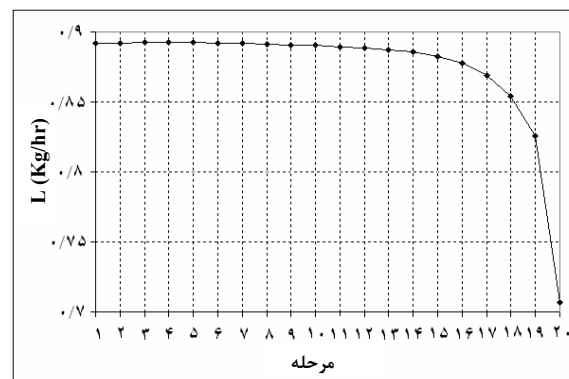
جهت بررسی تأثیر تغییرات فشار بر روی نتایج شبیه‌سازی، با استفاده از معادلات (لانگمویر - هینشلوود) (معادلات (۱۰) و (۱۱))، سه شبیه‌سازی در فشارهای ۷۰ bar، ۴۰ bar و ۱۰ bar انجام شد. سایر شرایط، همچون دما و شدت جریان خوراک و هیدروژن، و میزان DBT در خوراک، مشابه جدول‌های (۲) و (۳) می‌باشند و در این سری از شبیه‌سازی‌ها، در هیچ یک از مراحل برج، گرمایش صورت نمی‌گیرد.

شکل (۷) نشان دهنده تغییرات دما در طول برج واکنش، در حالت استفاده از معادلات (لانگمویر - هینشلوود) در فشارهای ذکر شده است. چنانچه در این شکل دیده می‌شود، در حالت فشار برابر با ۷۰ bar، دما تا حدود ۳۹۰ °C بالا می‌رود. علت این افزایش زیاد دما گرمازا بودن واکنش و گرمای زیاد آزاد شده در واکنش است. کاهش دمای مشاهده شده در مراحل پایانی، به علت گرماگیر بودن اختلاط

جریان جرمی آن افزایش می‌یابد که دلیل آن مشابه دلیل کاهش شدت جریان جرمی مایع، یعنی تبدیل دی‌بنزوتیوفن مایع به H₂S گازی می‌باشد. هرچند مقدار اندکی گاز هیدروژن نیز از فاز گاز جذب مایع می‌شود که این پدیده اندکی از شدت جریان جرمی گاز می‌کاهد و به شدت جریان جرمی مایع می‌افزاید.



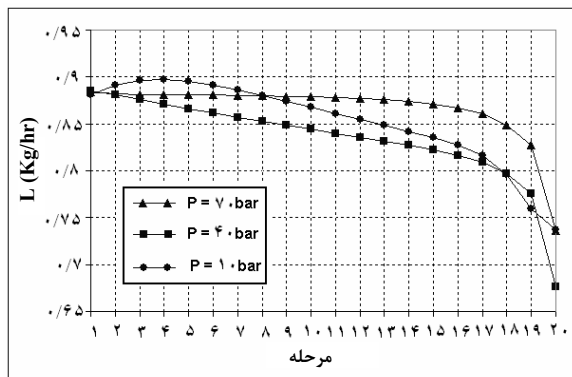
شکل ۳- تغییرات دما در طول برج واکنش در شبیه‌سازی برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش



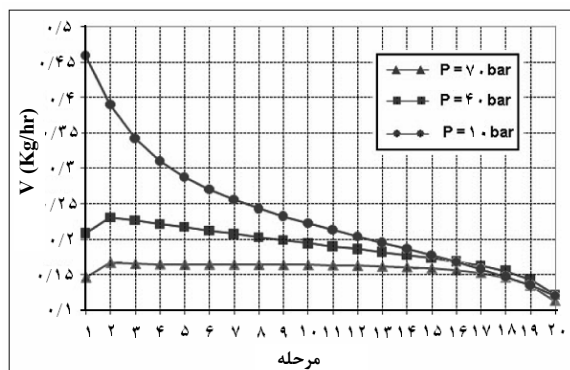
شکل ۴- تغییرات شدت جریان جرمی مایع در طول برج واکنش در شبیه‌سازی برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش

شکل (۶) نیز گوگرد موجود در جریان مایع در طول برج را بر حسب ppm نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل نشان داده شده‌است، گوگرد موجود در جریان مایع، پس از مرحله دهم تقریباً به زیر ۵۰ ppm که میزان قابل قبولی می‌باشد، می‌رسد. البته مراحل ۱۰ به بعد نیز برای رسانیدن دمای گاز به میزان مطلوب مورد نیاز می‌باشند، زیرا اختلاط هیدروژن گرماگیر است و باعث کاهش دمای سیال می‌گردد.

واضح است که شدت جریان حجمی و سرعت بخار در فشارهای مختلف قطعاً متفاوت خواهند بود که این موضوع در طراحی هیدرولیکی و تعیین قطر مناسب برج مؤثر است.



شکل ۸- تغییرات شدت جریان جرمی مایع در طول برج واکنش در شبیه‌سازی برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش، در حالت استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود

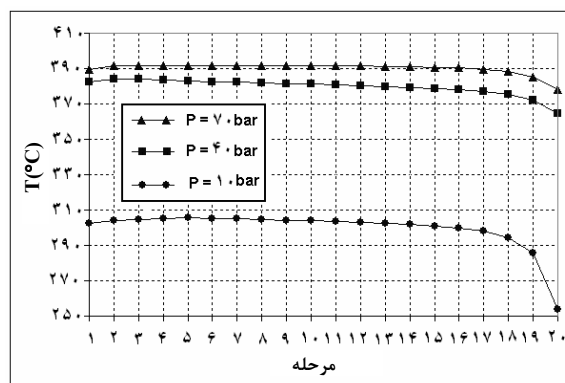


شکل ۹- تغییرات شدت جریان جرمی بخار در طول برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش، در حالت استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود

شکل (۱۰) نیز گوگرد موجود در جریان مایع در طول برج را بر حسب ppm در حالت استفاده از معادلات (لانگمویر - هینشلوود) نشان می‌دهد. همانگونه که پیش‌بینی می‌شد، کاهش گوگرد موجود در فشار ۱۰ bar میزان قابل قبولی ندارد و مقدار نهایی آن در خروجی برج واکنش بیش از ۲۰۰۰ ppm است. درحالی که در فشارهای ۷۰ bar و ۴۰ bar میزان زیادی از گوگرد در همان سینی‌های ابتدایی، واکنش داده‌است. البته همانگونه که قبلاً هم عنوان گردید، داده‌های سینتیکی مربوط به معادله

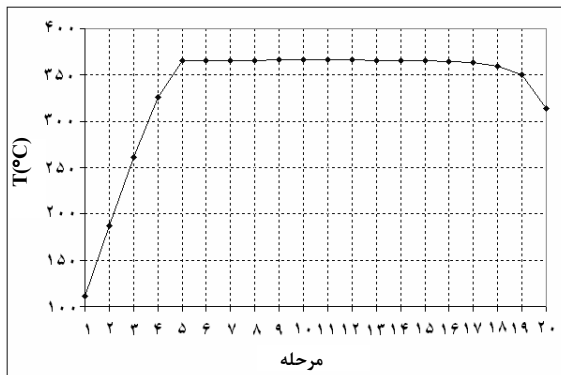
هیدروژن ورودی از قسمت تحتانی در جریان گازوئیل است. در مقایسه با شبیه‌سازی‌های انجام شده در حالت قبلی که با استفاده از معادله سینتیکی از نوع توانی انجام گرفت، همانگونه که در بخش قبلی عنوان گردید، معادله (لانگمویر - هینشلوود) به کار رفته از دو معادله واکنشی تشکیل شده‌است و این در حالی است که مدل توانی تنها از معادله نخست، یعنی معادله هیدروژن‌کافت استفاده نموده‌است.

دما در طول برج واکنش، در حالت استفاده از معادلات (لانگمویر - هینشلوود) در فشار ۷۰ bar، در مقایسه با شبیه‌سازی‌های انجام شده در فشارهای ۴۰ bar و ۱۰ bar، مقدار بیشتری را دارا می‌باشد که علت آن همان انجام واکنش کمتر در فشارهای پایین و در نتیجه تولید گرمای واکنش کمتر است. دما در طول برج در فشار ۱۰ bar، در مقایسه با دو فشار دیگر، افت قابل ملاحظه‌ای دارد. در حالی که تغییرات دمایی در فشارهای ۴۰ bar و ۷۰ bar تفاوت قابل ملاحظه‌ای ندارند.



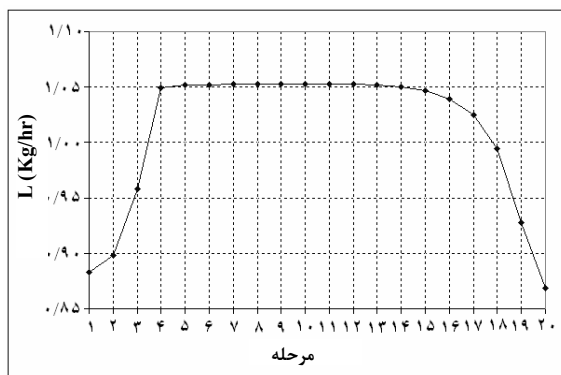
شکل ۷- تغییرات دما در طول برج واکنش در شبیه‌سازی برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش، در حالت استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود

شکل (۸) و شکل (۹) تغییرات شدت جریان جرمی مایع و بخار در طول برج را در حالت استفاده از معادلات (لانگمویر - هینشلوود) و در فشارهای ۷۰ bar، ۴۰ bar و ۱۰ bar نشان می‌دهند. با مقایسه شدت جریان‌های جرمی مایع و بخار بدست آمده در فشارهای ۷۰ bar، ۴۰ bar و ۱۰ bar مشاهده می‌شود که پاسخ‌ها تقریباً مشابه یکدیگرند و تفاوت قابل ملاحظه‌ای همچون حالتی که در مورد تغییرات دما در طول برج واکنش مشاهده شد، وجود ندارد. هرچند



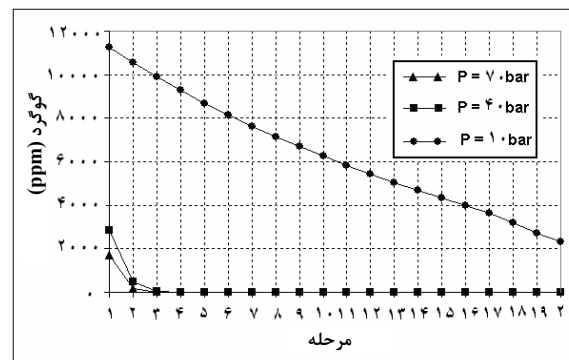
شکل ۱۱- تغییرات دما در طول برج واکنش در شبیه‌سازی برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی به همراه گرمایش

شکل (۱۲) و شکل (۱۳) بترتیب تغییرات شدت جریان جرمی مایع و بخار را در طول برج نشان می‌دهند. علت برآمدگی مشاهده شده در شکل (۱۲) را می‌توان اینطور تفسیر کرد که با گرم شدن گازوئیل که به سمت پایین برج در حرکت است، مقداری از اجزای سبک آن بخار شده و به سمت بالای برج حرکت می‌کند. این اجزای سبک که کمتر از ۱۰ درصد از کل خوراک را تشکیل می‌دهند، پس از رسیدن به مراحل فوقانی که به علت ورود خوراک سرد، دمای پایینی دارند، دوباره مایع شده و به سمت پایین حرکت می‌کنند. ادامه این پدیده چرخه‌ای باعث ایجاد ماندگی مایع در مراحل میانی برج می‌گردد. علاوه بر این، چون انحلال هیدروژن در گازوئیل با کاهش دما افزایش می‌یابد، بنابراین طبیعی است که در مراحل بالاتر که دمای پایین‌تری دارند، هیدروژن بیشتری در جریان مایع جذب



شکل ۱۲- تغییرات شدت جریان جرمی مایع در طول برج واکنش در شبیه‌سازی برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی به همراه گرمایش

(لانگمویر - هینشلوود) ارائه شده در بخش قبلی، از آزمایش‌های انجام شده در منبع [۱] می‌باشد، در نتیجه با استفاده از کاتالیزگری خاص و همچنین خوراک خاص بدست آمده و نتایج آن، به کارگیری کاتالیزگر یا خوراک دیگر توصیه نمی‌شود و علت انجام شبیه‌سازی با داده‌های سینتیکی مربوط به معادله (لانگمویر - هینشلوود) را می‌توان نشان دادن قابلیت‌های مدل توسعه داده شده در طرح HDS پژوهشگاه صنعت نفت و همچنین بررسی و ارزیابی تأثیر فشار بر روی نتایج حاصل از شبیه‌سازی برج واکنش HDS عنوان کرد.

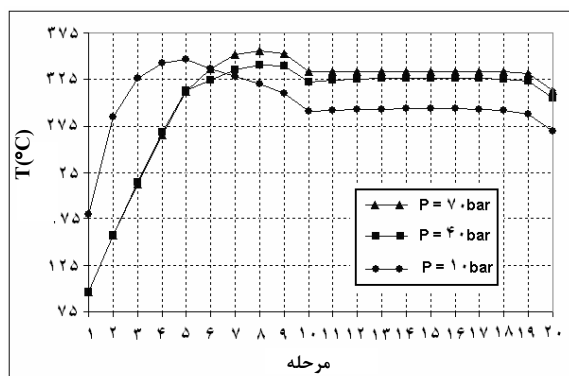


شکل ۱۰- تغییرات گوگرد موجود در جریان مایع در طول برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی بدون گرمایش، در حالت استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود

۴- شبیه‌سازی برج واکنش به همراه گرمایش

در این بخش، برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی شبیه‌سازی شده که از نقطه نظر گرمایشی به دو قسمت تقسیم گردیده است. در بخش نخست که شامل پنج مرحله فوقانی برج می‌گردد، به میزان ۳۵ وات انرژی به هر یک از مراحل داده می‌شود. بخش بعدی که شامل سایر مراحل می‌گردد، انرژی دریافت نمی‌کند. مشخصات خوراک گازوئیل ورودی از بالای برج و هیدروژن ورودی از پایین برج، مشابه جدول (۲) و جدول (۳) است، با این تفاوت که دمای گازوئیل و هیدروژن ورودی به برج ۲۵°C در نظر گرفته شده است. شکل (۱۱) نشان دهنده تغییرات دما در طول برج واکنش است. چنانچه در این شکل ملاحظه می‌شود، دما در طول مراحل فوقانی که عمل گرمایش انجام می‌شود، به تدریج افزایش می‌یابد تا به سطح قابل قبول خود، یعنی حدود ۳۷۰°C برسد. کاهش دمای ایجاد شده در دو مرحله انتهایی برج، همانگونه که قبلاً عنوان گردید، به علت گرماگیر بودن اختلاط هیدروژن و گازوئیل است.

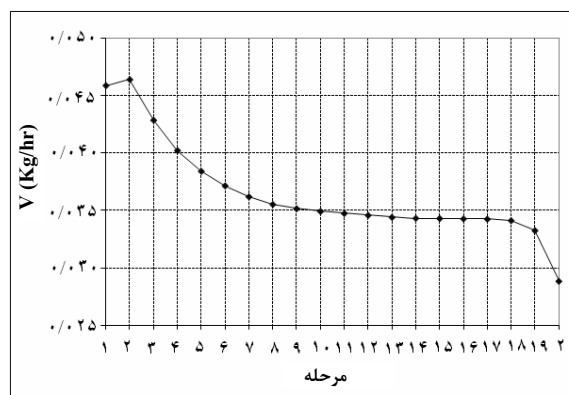
نخست که مراحل گرمایشی هستند، به میزان قابل قبولی افزایش یافته است. این افزایش در مورد فشارهای ۷۰ bar و ۴۰ bar روند افزایشی تقریباً مشابهی داشته است و در سینی هشتم به میزان حداکثری خود رسیده و پس از اندکی افت که ناشی از ورود هیدروژن تازه به برج است، در مقداری ثابت باقی می ماند. اما در حالت فشار مساوی ۱۰ bar، افزایش دما با سرعت بیشتری صورت می گیرد و همچنین میزان افت دمایی نیز بیشتر است که این پدیده ناشی از واکنش اندک دی بنزوتیوفن در این دماست. لازم به یادآوری است که در حالت استفاده از معادلات لانگمویر، به علت اینکه در مقایسه با معادله از نوع توانی یک معادله گرمای بیشتری در نظر گرفته شده و گرمای بیشتری تولید می شود، بنابراین برای رساندن سیال به دمای مطلوب، انرژی کمتری مورد نیاز خواهد بود. طبیعی است که میزان انرژی واقعی مورد نیاز، با انجام آزمایش های لازم در پایلوت تنظیم و محاسبه خواهد شد.



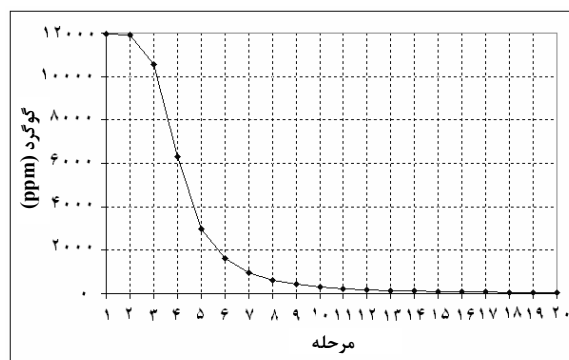
شکل ۱۵- تغییرات دما در طول برج واکنش در شبیه سازی برج واکنش با ۱۰ مرحله واکنشی و ۱۰ مرحله تعادلی، با گرمایش و استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود

شکل (۱۶) و شکل (۱۷) به ترتیب تغییرات شدت جریان جرمی مایع و بخار را در طول برج نشان می دهند. همانگونه که در این شکل ها دیده می شود، تغییرات شدت های جریان جرمی مایع و بخار در دو حالت فشار ۷۰ bar و ۴۰ bar تقریباً مشابه یکدیگرند و با کاهش فشار از ۷۰ bar به ۴۰ bar تنها اندکی افزایش در میزان شدت جریان ها مشاهده می شود. اما در حالت فشار ۱۰ bar وضع کاملاً متفاوت است و میزان این افزایش در شدت جریان های مایع و بخار، بسیار بیشتر است. علت این امر را می توان افزایش میزان

می شود که این پدیده ضمن افزایش شدت جریان جرمی مایع، باعث کاهش شدت جریان گاز به سمت بالای برج نیز می گردد که در شکل (۱۳) مشاهده می شود. البته طبیعی است که علت اصلی این کاهش، مصرف هیدروژن در واکنش مراحل قبلی است. همچنین شکل (۱۴) محتوای گوگرد موجود در جریان مایع را در طول این برج بر حسب ppm نشان می دهد. همانگونه که در این شکل نشان داده شده است، میزان گوگرد پس از طی حدود ۱۵ مرحله، به مقدار قابل قبول خود رسیده است.

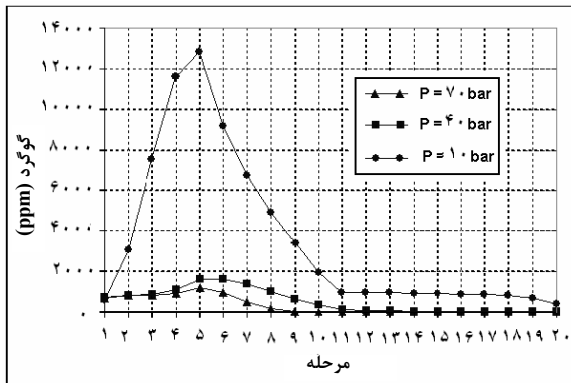


شکل ۱۳- تغییرات شدت جریان جرمی بخار در طول برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی به همراه گرمایش



شکل ۱۴- تغییرات گوگرد موجود در جریان مایع در طول برج واکنش با ۲۰ مرحله واکنشی به همراه گرمایش

جهت بررسی تأثیر تغییرات فشار بر روی نتایج شبیه سازی، با استفاده از معادلات (لانگمویر - هینشلوود) (معادلات (۱۰) و (۱۱))، شبیه سازی ها در فشارهای ۷۰ bar، ۴۰ bar و ۱۰ bar انجام شده اند. شکل (۱۵) نشان دهنده تغییرات دما در طول برج واکنش است. چنانچه در این شکل ملاحظه می شود، دما پس از پنج مرحله

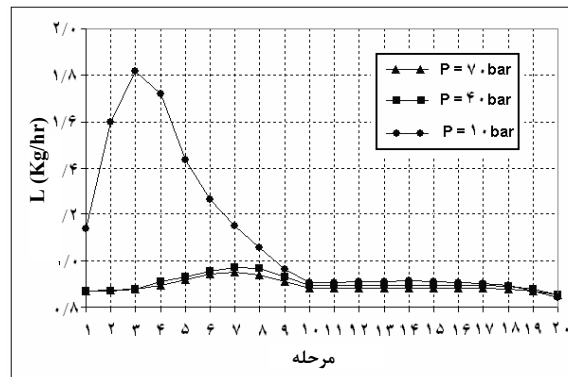


شکل ۱۸- تغییرات گوگرد موجود در جریان مایع در طول برج واکنش با ۱۰ مرحله واکنشی و ۱۰ مرحله تعادلی، با گرمایش و استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود

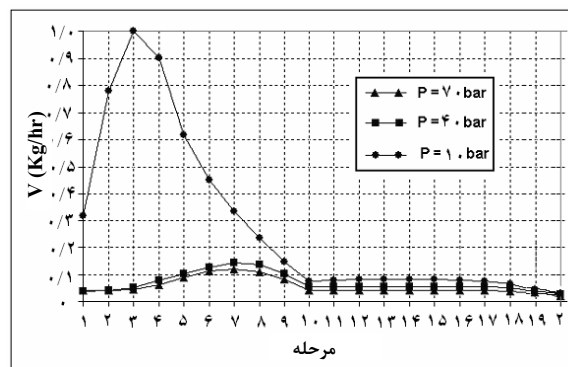
۵- بحث و نتیجه گیری

فرایند جدید گوگردزدایی با هیدروژن (HDS)، با جایگزینی یک برج واکنش به جای جداکننده‌ها و برج دفع، ضمن کاهش سرمایه گذاری مورد نیاز، امکان تعدیل شرایط عملیاتی نظیر دما و فشار را فراهم می‌آورد. انجام شبیه‌سازی رایانه‌ای جهت بررسی کلیه جوانب طراحی و عملیاتی برج‌های واکنش ضروری است. در این مقاله با استفاده از شبیه‌ساز توسعه یافته در پژوهشگاه صنعت نفت، برج واکنش HDS برای خوراک گازوفیل شبیه‌سازی شد و نتایج مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشانگر تأثیر زیاد فشار عملیاتی و نحوه گرمایش برج بر میزان واکنش و همچنین شدت جریان‌های مایع و بخار در طول برج بود. در ضمن، کارایی نرم‌افزار در رسیدن به جواب در شرایط مختلف به اثبات رسید. با توجه به اینکه انتخاب تعداد ۲۰ مرحله واکنشی بصورت تجربی صورت گرفته است، با بررسی نتایج بدست آمده می‌توان دریافت که با تعداد مراحل کمتر نیز می‌توان به واکنش و جداسازی مورد نظر دست یافت. همچنین فشار عملیاتی می‌تواند محدوده‌ای بین ۴۰ bar تا ۷۰ bar را اختیار کند. البته روشن است که این موارد تنها در حد پیشنهاد، مطرح بوده و شکل نهایی یک برج واکنش مستلزم بررسی‌های دقیق‌تر در حالت عملی و در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت خواهد بود. همچنین، همانگونه که قبلاً هم عنوان گردید، داده‌های سینتیکی مربوط به معادله (لانگمویر - هینشلوود) ارائه شده در بخش قبلی، از آزمایش‌های انجام شده در منبع [۱]

بخارات جدا شده از فاز مایع و میعان این بخارات در برخورد با خوراک سرد ورودی از بالای برج، و در نتیجه شکل‌گیری یک چرخه بخار - مایع در طول برج و افزایش شدت جریان‌های مایع و بخار در بخش میانی برج تلقی کرد.



شکل ۱۶- تغییرات شدت جریان جرمی مایع در طول برج واکنش با ۱۰ مرحله واکنشی و ۱۰ مرحله تعادلی، با گرمایش و استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود



شکل ۱۷- تغییرات شدت جریان جرمی بخار در طول برج واکنش با ۱۰ مرحله واکنشی و ۱۰ مرحله تعادلی، با گرمایش و استفاده از معادلات لانگمویر - هینشلوود

شکل (۱۸) نیز گوگرد موجود در جریان مایع در طول برج را بر حسب ppm نشان می‌دهد. همانگونه که پیش‌بینی می‌شد، میزان گوگرد موجود در فشارهای ۷۰ bar و ۴۰ bar پس از طی مراحل در نظر گرفته شده، به حد قابل قبول خود کاهش می‌یابد. درحالی‌که در فشار ۱۰ bar، ضمن شکل‌گیری تجمعی از گوگرد بر اثر جریان‌های چرخه‌ای بخار و مایع، در پایان نیز باز هم میزان گوگرد به حد مطلوبی نمی‌رسد و مقدار بالایی دارد.

می‌باشد، در نتیجه با استفاده از کاتالیزگر خاص و همچنین خوراک خاص بدست آمده و بهره‌گیری از نتایج آن در حالت استفاده از کاتالیزگر یا خوراک دیگر توصیه نمی‌شود و علت انجام شبیه‌سازی با داده‌های سینتیکی مربوط به معادله لانگمویر-هینشلوود را می‌توان نشان دادن قابلیت‌های مدل توسعه داده شده در طرح HDS پژوهشگاه صنعت نفت و همچنین بررسی و ارزیابی تأثیر فشار بر روی نتایج حاصل از شبیه‌سازی برج واکنش HDS عنوان کرد. بنابراین با انجام آزمایش‌های لازم و بدست آوردن سینتیک دقیق‌تر برای کاتالیزگر و خوراک خاص، می‌توان نتایج حاصله از شبیه‌ساز را نیز بهبود بخشید.

فهرست علائم

C: غلظت	W: شدت جریان بخار جانبی
E: انرژی فعالسازی	X: جزء مولی مایع
F: شدت جریان خوراک	Y: جزء مولی بخار
H: آنتالپی	Z: جزء مولی خوراک
h: آنتالپی ویژه	بالانویس
K: ثابت شدت جذب/دفع هیدروژن‌دار کردن	n: مرتبه واکنش
K': ثابت شدت جذب/دفع هیدروژنکافت	VF: خوراک بخار (گاز)
k: ثابت شدت واکنش	VP: محصول بخار (گاز)
k _o : ثابت آرنیوس	زیر نویس
L: شدت جریان مایع	r: واکنش
M: جرم	i: اندیس اجزاء
NC: تعداد اجزاء	j: اندیس مرحله
NR: تعداد واکنش‌ها	p: محصول
NS: تعداد مراحل	f: خوراک
P: فشار	n: مرتبه واکنش
Q: شدت جریان گرمایی	حروف یونانی
R: ثابت گازها	v: ضریب استوکیومتری
r: شدت واکنش	لیست اختصارات
S: جمع	BiPh: BiPhenyl
T: دما	CHB: Cyclohexylbenzene
U: شدت جریان مایع جانبی	DBT: Dibenzothiophene
V: شدت جریان بخار (گاز)	LHSV: سرعت فضایی ساعتی مایع
V _H : ماندگی حجمی مایع	

مراجع

- [1] Vargas-Villamil, F.D., Marroquin, J.O., de la Paz, C., Rodriguez, E., "A catalytic distillation process for light gas oil hydrodesulfurization", *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1309–1316, (2004).
- [2] Taylor, R., Krishna, R., "Modeling reactive distillation", *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5183–5229, (2000).
- [3] Diaz-Real, R. A.; Mann, R. S.; Sambhi, I. S., "Hydrotreatment of Athabasca Bitumen Derived Gas Oil over Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, and Cobalt-Molybdenum Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1354–1358, (1993).
- [4] Bej, S. K.; Dalai, A. K.; Adjaye, J., "Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Non-Basic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil", *Energy Fuels*, 15, 377–383, (2001).

- [5] Whitehurst, D. D.; Isoda, T.; Mochida, I., "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds", *Adv. Catal.*, 42, 345-471, (1998).
- [6] مهدی محمدی، مرتضی تاجریان، سعید شگری، اشرف دهقانی و حمیدرضا مهدی پور، "سینتیک واکنش HDS میعانات گازی پارس جنوبی"، *مجله شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۲۷، ۱، ۹۳-۱۰۱ (۱۳۸۷).
- [7] Mahdipoor, Hamid Reza, Khorsand, Keyvan, Mohammadi, Mehdi, Alaei, Javad, Tajerian, Morteza, "Simulation of HDS reactive column using RPI method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2049-2055, (2009).
- [8] Seader, J. D., Henley, E. J., "Separation Process Principles", *Jon Wiley & Sons*, New York, (1997).
- [9] حمید گنجی، سعید شگری، مرتضی تاجریان، مهدی محمدی، "سینتیک واکنش HDS گازوئیل"، *مجله شریف*، ۵۰، ۱۳۸۸.