

# تعیین پارامترهای عملیاتی راکتور واحد HDS جهت شیرین سازی میعانات گازی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد سرخس با استفاده از شبیه سازی

مهدی نیک نام شاهرک، یونس دادمحمدی، فرهاد شهرکی\*

زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: fshahraki@eng.usb.ac.ir

## چکیده

روش‌های بسیاری بمنظور شیرین سازی انواع مایعات هیدروکربنی با توجه به خصوصیات هر جریان وجود دارد که با توجه به کاربردها و محدودیت‌های هر یک از روش‌های موجود و همچنین با توجه به خصوصیات میعانات گازی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد سرخس، فرایند ترکیبی شستشو با کاستیک (سدیم هیدروکسید) و گوگرد زدایی به کمک هیدروژن (HDS) بمنظور شیرین سازی میعانات گازی این واحد پالایشگاهی پیشنهاد گردید. راکتور ثابت بستر چکنده (قطره‌ای) واحد HDS اساسی ترین نقش را در کاهش میزان ترکیبات گوگردی ایفا می‌کند. لذا بررسی و تعیین پارامترهای موثر بر افزایش بازدهی راکتور در جهت کاهش میزان ترکیبات گوگردی، مورد مطالعه قرار گرفت. اثر ۴ پارامتر دما، فشار، حجم و نسبت طول به قطر بر بازدهی راکتور این واحد توسط شبیه سازی بوسیله نرم افزار هایسیس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان‌دهنده بالاترین کارایی راکتور در تحت شرایط دمایی  $350^{\circ}\text{C}$ ، فشار ۳۰ bar، حجم  $20\text{ m}^3$  و نسبت طول به قطر ۱۰ می‌باشد. در نهایت نیز، صحت پیش بینی تاثیر برخی از پارامترهای فوق الذکر بر بازدهی راکتور به کمک شبیه‌سازی، در مقایسه با کارهای آزمایشگاهی سایر منابع، بررسی گردید که بررسی‌ها حاکی از تطابق نتایج حاصل از شبیه سازی با کارهای آزمایشگاهی گزارش شده است.

کلمات کلیدی: شیرین سازی، میعانات گازی، گوگردزدایی، راکتور چکنده، شبیه سازی

## ۱- مقدمه

تشدید قوانین زیست محیطی [۲]، مسمومیت کاتالیزرها، خوردگی دستگاهها و عدم امکان صادرات فراورده‌های سوختی با آلودگی بالا از مهمترین اهداف هر واحد پالایشگاهی محسوب می‌گردد. روش‌های متعددی جهت تصفیه انواع جریان‌های هیدروکربنی موجود است [۳-۵]؛ اما گزینش هر یک از این روش‌ها با توجه به خصوصیات هر خوراک، نوع ترکیبات گوگردی موجود در خوراک، و از همه مهم‌تر، هدف اصلی طرح، انجام می‌پذیرد. حذف ترکیبات گوگردی

انواع ترکیبات گوگردی موجود در مایعات هیدروکربنی را می‌توان در هفت گروه اصلی گوگرد پایه ای (آزاد (S))، سولفیدها مانند کربنیل سولفید (COS)، دی سولفیدها مانند دی سولفید کربن ( $\text{CS}_2$ )، مرکاپتان‌ها و تیول‌ها (R - SH)، سولفید هیدروژن ( $\text{H}_2\text{S}$ )، پلی سولفیدها و تیوفن‌ها مانند بنزوتیوفن (BT) و دی بنزوتیوفن (DBT) تقسیم بندی کرد [۱]. حذف انواع ترکیبات گوگردی به دلایلی مانند

کمک هیدروژن (HDS) است. فرایند گوگرد زدایی هیدروژنی (HDS) یک فرایند کاتالیزی ناهمگن است که در یک راکتور ثابت بستر (معمولاً از نوع راکتورهای چکنده<sup>۱</sup>) و در محدوده دمایی و فشاری بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس و محدوده فشاری ۳۰ تا ۱۳۰ اتمسفر انجام می‌گیرد [۹]. شکل (۱) نمایی اجمالی از این فرایند را نشان می‌دهد.

با توجه به اینکه مهمترین بخش در فرایند HDS مربوط به راکتور می‌باشد و همچنین با توجه به محدوده وسیع دما و فشار عملیاتی راکتور، تعیین شرایط عملیاتی مناسب در جهت افزایش بازدهی و کاهش هزینه‌های تمام شده راکتور از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بررسی و تعیین دقیق تأثیر پارامترهای مختلف بر افزایش بازدهی راکتور، متناسب با نوع خوراک (از نظر درصد گوگرد موجود در خوراک) متفاوت است و مستلزم انجام آزمایش‌های مختلف می‌باشد. اکثر کارهای صورت گرفته نشان دهنده تأثیر مشابه پارامترهای مختلف مورد بررسی، بروی بازدهی راکتور است. به عنوان مثال، از مهم‌ترین این پارامترها می‌توان به افزایش بازدهی راکتور (کاهش غلظت گوگرد خروجی از راکتور) بر اثر افزایش فشار جزئی هیدروژن و کاهش بازدهی راکتور بر اثر افزایش سرعت فضایی<sup>۵</sup> (کاهش مدت اقامت) اشاره کرد [۱۰ و ۲۰]. کار حاضر نیز جهت بررسی و تعیین پارامترهای مؤثر بر بازدهی راکتور واحد HDS و با نمونه مطالعاتی میعانات گازی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد سرخس صورت گرفته است.

(شیرین سازی) میعانات گازی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد سرخس نیز بعنوان اولین گام جهت تولید فرآورده‌هایی با ارزش افزوده بیشتر مانند بنزین و سوخت جت مورد توجه است. خصوصیات میعانات گازی به همراه میزان حضور انواع مختلف ترکیبات گوگردی این واحد پالایشگاهی را می‌توان در جدول (۱) مشاهده کرد.

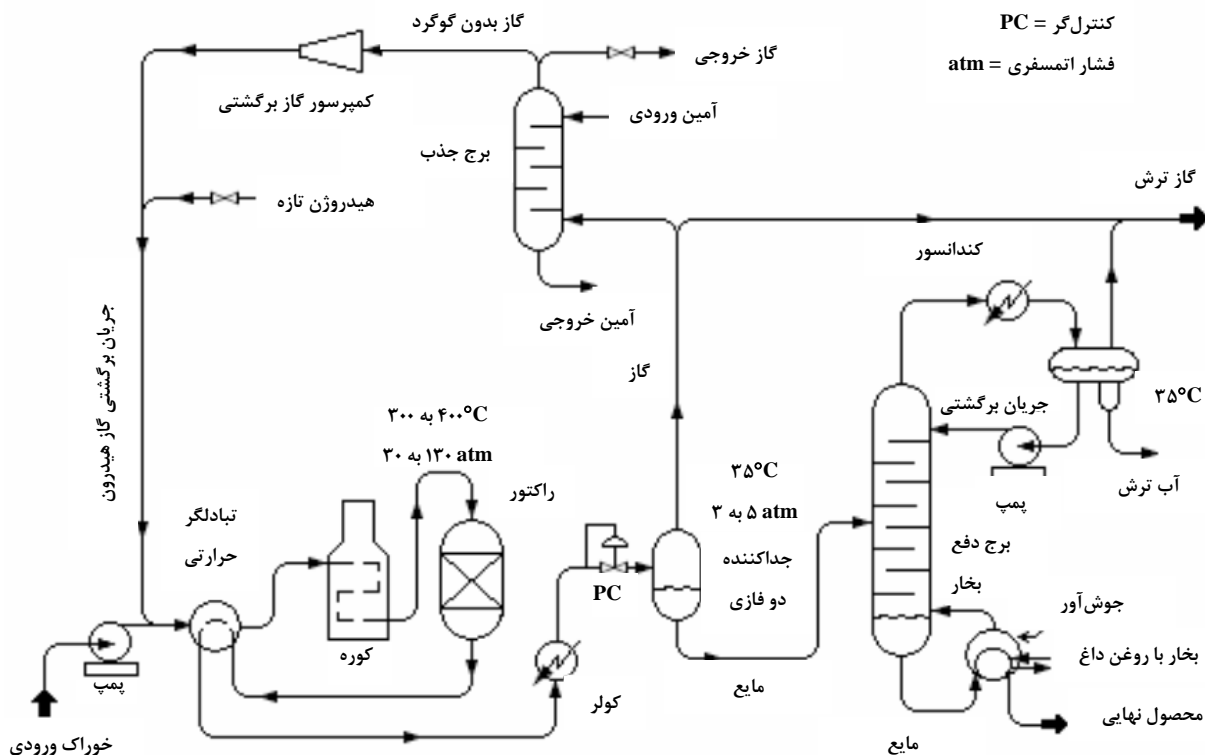
آنالیز دقیق‌تر جریان توسط دستگاه گازکروماتوگرافی جرمی، اصلی‌ترین ترکیب موجود در حدود ۴۰۰۰ ppm از ترکیبات گوگردی ناشناخته را ترکیب حلقوی دی بنزوتیوفن معین نمود. بنابراین اولین معیار جهت انتخاب روش مناسب، قابلیت روش جهت حذف ترکیب حلقوی دی بنزوتیوفن است، زیرا در صورت گوگردزدایی از این ترکیب حلقوی، دیگر ترکیبات گوگردی خطی موجود در میعانات گازی مانند هیدروژن سولفید و مرکاپتان‌ها را می‌توان براحتی حذف کرد [۶]. از نخستین کار مربوط به تصفیه نفت توسط ایشلر در سال ۱۸۶۵ میلادی در باکو [۷] تا نوین‌ترین فرایندهای امروزی، فرایند گوگرد زدایی به کمک هیدروژن<sup>۱</sup> (HDS) به علت دامنه وسیع کاربرد در جریان‌های نفتی، گازی و محصولات پالایشگاهی مانند بنزین<sup>۲</sup>، سوخت جت، کروسین (نفت چراغ)، سوخت دیزل و همچنین توانایی در حذف انواع ترکیبات گوگردی اعم از خطی و حلقوی و عدم وجود مشکل تامین هیدروژن ارزان قیمت، بطور خاصی مورد توجه می‌باشد [۸ و ۹]. به طور کلی روش‌های تصفیه به کمک هیدروژن<sup>۳</sup> از سال ۱۹۳۳ در جهان شناخته شده می‌باشند که از مهمترین زیر مجموعه‌های این فرایند، روش گوگرد زدایی به

جدول ۱- آنالیز خوراک واحد

SP.GR (60/60 F)	گوگرد (Wt%)	هیدروژن سولفید (ppm)	مرکاپتان (ppm)	آب (ppm)	ASTM D-86		
					F.B.P.	%۵۰	I.B.P.
۰/۷۸ - ۰/۸	حداکثر ۰/۵	حداکثر ۲۰۰	۹۰۰-۱۰۰۰	کمتر از ۲۰۰			
					۲۲۰ - ۲۶۰	۱۷۰ - ۱۸۵	۷۵ - ۹۰

1. Hydrodesulphurization  
3. Hyro-Treating  
5. Space Velocity

2. Petrol  
4. Trickle Bed



شکل ۱- نمای اجمالی فرایند HDS [۱۰]

## ۲- شبیه سازی

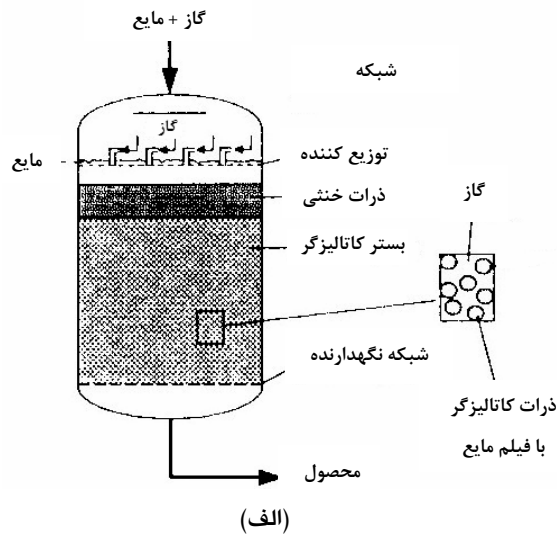
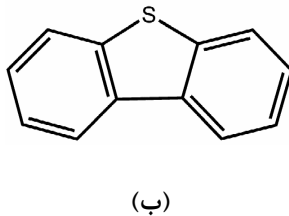
استفاده از هر یک از نرم افزارهای شبیه سازی در فرایندهای شیمیایی علاوه بر صرفه جویی در وقت و کاهش هزینه ها، امکان بررسی سناریوهای مختلف بر بازدهی فرایند را نیز فراهم می آورد. لذا به منظور بررسی و امکان سنجی طرح شیرین سازی میعانات گازی پالایشگاه سرخس به کمک فرایند HDS، این فرایند بطور کامل توسط نرم افزار هایسیس نسخه ۳/۱ شبیه سازی شد و سپس عوامل موثر بر افزایش بازدهی راکتور به کمک این نرم افزار بررسی گردید. لازم بذکر است که به منظور حفظ کیفیت کاتالیزگرهای راکتور واحد HDS و همچنین جلوگیری از انحراف مسیر اصلی واکنش، میزان هیدروژن سولفید موجود در خوراک میعانات گازی پالایشگاه، قبل از ورود این خوراک به واحد HDS، توسط فرایند شستشو با سدیم هیدروکسید تا حد استانداردهای موجود کاهش می یابد، که در این مرحله، از شرح و نتایج حاصل از این فرایند صرف نظر می گردد.

## ۲-۱ راکتور و سینتیک

اصلی ترین مرحله شبیه سازی، مربوط به شبیه سازی راکتور فرایند HDS است. واکنش درون راکتور، جهت حذف ترکیبات خطی و ناخطی گوگرد انجام می گردد. تعیین دما، فشار و فاز انجام واکنش، با توجه به نوع خوراک تعیین می شود. به طور کلی، اگر خوراک، سبک (مانند نفتا) باشد و توانایی تبخیر شدن به طور کامل در شرایط عملیاتی را داشته باشد، واکنش در فاز گاز و اگر خوراک سنگین باشد و امکان تبخیر کامل خوراک در شرایط عملیاتی وجود نداشته باشد، واکنش در فاز مایع انجام می گردد [۱۱]. این نوع واکنش ها در انواع مختلفی از راکتور ها، از جمله بسترهای چکنده، راکتورهای دوغابی<sup>۲</sup> و بسترهای جاری سه فازی<sup>۳</sup> می تواند انجام پذیرد. [۱۲] که راکتور واحد HDS اغلب از نوع راکتورهای چکنده است؛ که شکل (۲- الف)، نمایی اجمالی از این نوع راکتورها را نشان می دهد.

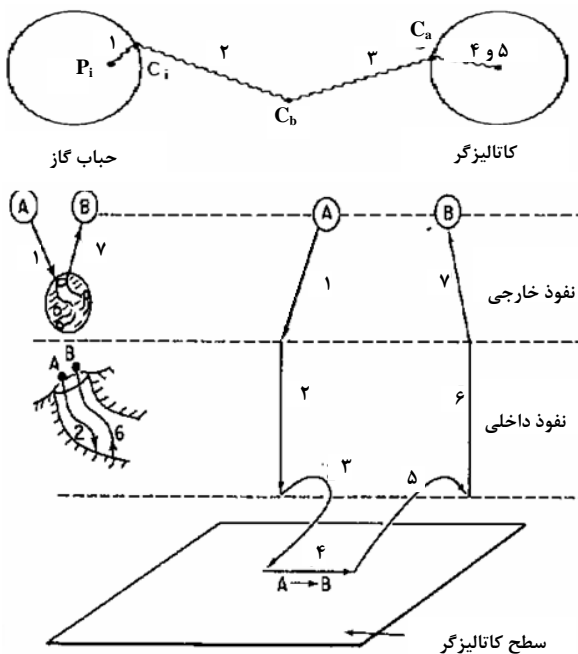
2. Slurry  
3. Three - Phase Fluidized Beds

1. HYSYS 3.1



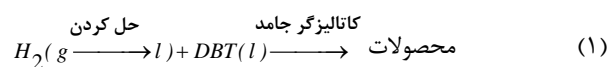
شکل ۲- نمایی اجمالی از راکتورهای چکندۀ ثابت بستر و حلقه دی بنزوتیوفن [۱۲].

۶. انجام واکنش در روی مکان‌های فعال سطح کاتالیزگر  
 ۷. دفع سطحی محصولات واکنش و بازگشت مجدد مراحل برای ورود به فاز گاز یا مایع  
 نمایی اجمالی از مراحل فوق را می‌توان در شکل (۳) مشاهده کرد.



شکل ۳- نمایی اجمالی از مراحل نظری واکنش‌های گاز مایع در حضور کاتالیزگر

اختصاص بیشترین میزان ترکیبات گوگردی و همچنین دشواری در جداسازی گوگرد بعلت شکل حلقوی، سبب انتخاب دی بنزوتیوفن بعنوان ماده گوگردی مرجع در انتخاب سینتیک واکنش HDS و همچنین در طراحی راکتور گردید. شکل (۲-ب) نمایی اجمالی از حلقه دی بنزوتیوفن را نشان می‌دهد. با توجه به نوع راکتور می‌توان نحوه انجام واکنش در راکتور واحد HDS را بشکل معادله (۱) نمایش داد [۱۲].



که مراحل انجام واکنش را در این حالت می‌توان به صورت زیر نشان داد:

۱. نفوذ گاز هیدروژن از توده فاز گاز به سطح مشترک گاز-مایع
۲. نفوذ گاز هیدروژن از سطح مشترک (گاز-مایع) به توده فاز مایع
۳. نفوذ مشترک هیدروژن و دی بنزوتیوفن از توده فاز مایع به سطح کاتالیزگر
۴. نفوذ مشترک هیدروژن و دی بنزوتیوفن به درون حفرات سطح کاتالیزگر
۵. جذب سطحی یک یا هر دو ماده واکنش دهنده به روی مکان‌های فعال کاتالیزگر

عملیاتی بهینه و طراحی راکتور به کمک نرم افزار، به دست آمد، که در این نتایج، اثر دما، فشار، حجم و نسبت طول به قطر مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

جدول ۳- مشخصات فیزیکی کاتالیزگر

۲۵۰	سطح ویژه ( $\frac{m^2}{g}$ )
۰/۵	تخلخل ( $\frac{cc}{g}$ )
۱۰۰	قطر حفرات ( $A^\circ$ )
۱/۰۵	استحکام مکانیکی (MPa)
۰/۹۲	چگالی توده‌ای ( $\frac{g}{cc}$ )

### ۳-۱- تاثیر دما

تعیین دقیق دمای بهینه در واکنش HDS وابسته به نوع خوراک و انجام آزمایشات عملی در مقیاس نیمه صنعتی امکان پذیر است. اما به طور کلی اثر دما بر واکنش های HDS را می توان مثبت ارزیابی کرد بدین معنا که میزان درصد تبدیل واکنش، با افزایش دما افزایش می یابد یا به عبارت دیگر میزان درصد گوگرد در جریان خروجی از راکتور کاهش می یابد. با توجه به نوع خوراک و به کمک نرم افزار هایسیس، نتایج مختلفی در فشارهای متفاوت، جهت بررسی تاثیر دما بر انجام واکنش و انتخاب دمای بهینه به دست آمد که نتایج حاصل از این بررسی به همراه شرایط محاسبات در نمودار (۴) نشان داده شده است. لازم به توضیح است که برای بررسی تاثیر دما، تمامی نتایج در شرایط ثابت جدول (۴) بررسی شدند.

جدول ۴- پارامترهای ثابت در استخراج نتایج

مقدار	پارامتر
۲۰ m <sup>3</sup>	حجم راکتور
۵	نسبت طول به قطر
۵/۱ (kg/hr)	شدت جریان هیدروژن
۴۸۰۰ (ppm)	غلظت دی بنزوتیوفن

کارهای متعددی در جهت تعیین سینتیک واکنش HDS با استفاده از ماده تیوفن و دی بنزوتیوفن به صورت مدل توانی ارائه گردیده [۱۹-۱۳] که استفاده از هر یک از مدل های سینتیکی با توجه به نوع کاتالیزگر و خصوصیات میعانات گازی، جایز است. معادله سینتیکی مورد استفاده در این شبیه سازی به صورت معادله (۲) ارائه شده است.

$$-r_i = K C_i^n, \quad K = K_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

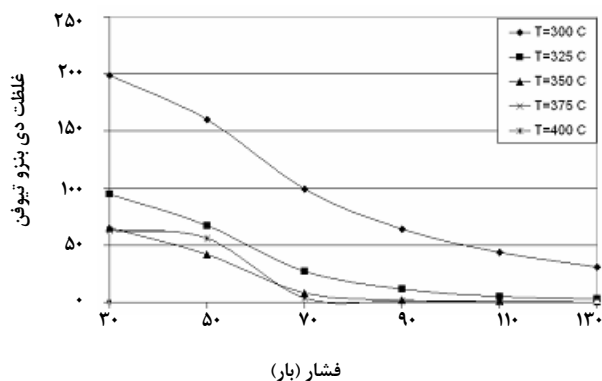
که در این رابطه، درجه واکنش (n) برابر ۱/۳، ثابت آرنیوس (K<sub>0</sub>) برابر ۱۰<sup>۸</sup> × ۱/۸ و انرژی فعالسازی، ۷۷/۵۵ KJ/mol است. لازم بذکر است که از بین مدل های سینتیکی موجود، مدل فوق، با توجه به نزدیکی مشخصات خوراک پالایشگاه سرخس با مشخصات خوراک مورد استفاده در تعیین مدل سینتیکی، برای شبیه سازی انتخاب گردید. همچنین این نکته متذکر می گردد که مدل های توانی تنها مدل های ارائه شده برای واکنش HDS نیستند بلکه مدل های دیگری مانند مدل های مبتنی بر مکان های فعال نیز جهت پیش بینی سینتیک راکتور HDS وجود دارد [۲۰]. کاتالیزگرهای مورد استفاده در واکنش HDS عموماً شامل اکسیدها و سولفیدهای فلزات مولیبدن یا تنگستن با پایه آلومین فاز گاما می باشند که توسط فلزات کبالت یا نیکل فعالیت آنها ارتقاء یافته است و بصورت ذراتی با تخلخل بالا و معمولاً کروی ساخته می شوند [۱۹ و ۱۸]. مشخصات فیزیکی و شیمیایی کاتالیزگر به کار برده شده در تعیین مدل سینتیکی، مطابق جدول های (۲) و (۳) می باشند [۱۸]. لازم بذکر است که در صورت گوگردزدایی از دی بنزوتیوفن، دیگر ترکیبات گوگردی موجود در خوراک میعانات گازی نیز گوگردزدایی خواهند شد [۱۸]؛ لذا لحاظ کردن سینتیک ترکیبات گوگردی، بجز دی بنزوتیوفن ضروری نیست.

جدول ۲- مشخصات شیمیایی کاتالیزگر

۲/۷	کبالت (درصد وزنی)
۱۴	مولیبدن (درصد وزنی)

### ۳- نتایج شبیه سازی

بعد از تکمیل شبیه سازی اولیه، نتایج مختلفی جهت تعیین شرایط

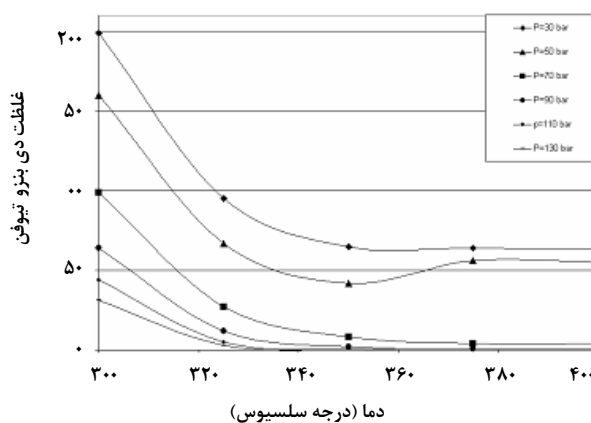


نمودار ۵- تاثیر فشار در کاهش غلظت دی بنزوتیوفن خروجی از راکتور

پنج محاسبه در دماهای مختلف جهت بررسی تأثیر فشار بر غلظت دی بنزوتیوفن خروجی از راکتور انجام گردید. تمامی نمودارها بیان کننده تأثیر مثبت افزایش فشار بر کاهش غلظت دی بنزوتیوفن خروجی از راکتور است که این امر را شاید بتوان ناشی از افزایش انحلال پذیری هیدروژن در مایع در فشارهای بالا و در نتیجه افزایش میزان تبدیل، عنوان نمود. همان طور که می توان مشاهده کرد تقریباً محدوده فشار بین ۷۰ تا ۸۰ بار، بیشترین تأثیر را بر کاهش غلظت دی بنزوتیوفن دارد. به عنوان نمونه در دمای ۳۰۰ سلسیوس با افزایش فشار از ۳۰ به ۷۰ بار، غلظت دی بنزوتیوفن از ۱۹۹ ppm به ۹۹ ppm کاهش می یابد (یعنی در حدود ۱۰۰ ppm کاهش)، اما این در حالی است که با افزایش همان مقدار فشار یعنی از ۷۰ به ۱۱۰ بار، غلظت تنها به میزان تقریبی ۵۰ ppm کاسته می شود و از ۹۹ ppm به ۴۴ ppm کاهش می یابد. اما نکته جالب توجه دیگری که می توان در نمودارها مشاهده کرد، کاهش منظم تر غلظت با افزایش فشار در دماهای پایین است. نتیجه اینکه فشارهای در حدود ۷۰ تا ۹۰ بار فشارهای مطلوبی به نظر می رسند اما تعیین قطعی فشار بهینه را به بعد از بررسی چند عامل تأثیر گذار دیگر بر غلظت خروجی دی بنزوتیوفن موکول می کنیم.

### ۳-۳ تاثیر حجم

تأثیر این پارامتر در برخی مقالات مانند مقاله هو (T.C. HO) در سال ۲۰۰۴ با عنوان بررسی مدت ماند [۲]، مقاله دکتر مرتضی سهرابی در سال ۱۳۸۵ [۶] و نیز مقاله ولاپالی و همکارانش در سال ۲۰۰۷ با عنوان بررسی تأثیر سرعت فضایی نیز مورد بررسی قرار



نمودار ۴- تاثیر دما در کاهش غلظت دی بنزوتیوفن خروجی از راکتور

همان گونه که در نمودار می توان مشاهده کرد، در تمامی فشارها، افزایش دما تا نزدیک دمای ۳۳۰°C تا ۳۵۰°C بخوبی غلظت دی بنزوتیوفن را کاهش می دهد اما افزایش دما بیش از این مقدار تأثیر قابل ملاحظه ای در کاهش غلظت دی بنزوتیوفن خروجی ندارد. به عنوان مثال در فشار ۳۰ بار، با افزایش ۵۰ درجه دما از ۳۰۰ به ۳۵۰ درجه سلسیوس، غلظت دی بنزوتیوفن در خروجی از ۱۹۹ ppm به ۶۵ ppm کاهش می یابد، در حالی که با همین مقدار افزایش دما از ۳۵۰ درجه به ۴۰۰ درجه سلسیوس، تنها ۲ ppm از غلظت دی بنزوتیوفن کاسته می شود و غلظت این ماده از ۶۵ ppm به ۶۳ ppm کاهش می یابد. علت تغییر ناچیز درصد تبدیل در دماهای بیش از ۳۵۰ درجه را شاید بتوان مربوط به اثر افزایش بازدارندگی گاز هیدروژن سولفید در این دماها دانست، نتیجه اینکه دماهایی در محدوده ۳۳۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس مناسب ترین گزینه ها جهت انتخاب دما بنظر می رسد. اما انتخاب دمای بهینه به بررسی دیگر پارامترها وابسته است.

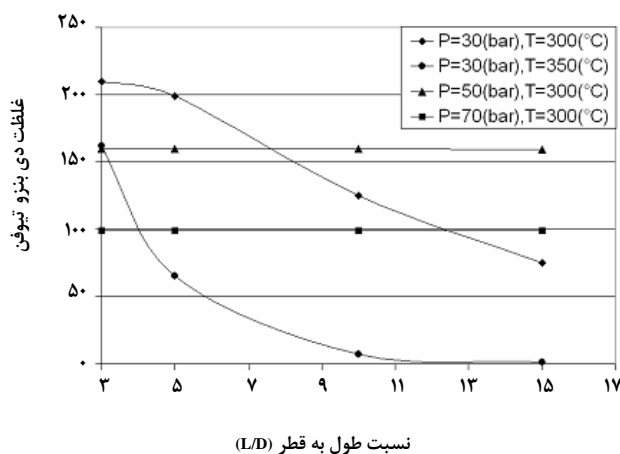
### ۲-۳ تاثیر فشار

مشابه نتایجی که در مورد تعیین دمای بهینه حاصل گردید، نتایج در شرایط مختلف دمایی نیز جهت تعیین فشار بهینه راکتور توسط نرم افزار محاسبه شدند که این محاسبات در نمودار (۵) آمده است. لازم به توضیح است که شرایط ثابت انجام محاسبات، مشابه حالت قبل، در جدول (۴) درج شده است.

با میزان افزایش حجم از ۲۰ به ۳۰ متر مکعب، غلظت تنها در حدود ۵۰ ppm کمتر می‌شود.

### ۳-۴ تاثیر نسبت طول به قطر (L/D)

با توجه به عدم بررسی تاثیر نسبت طول به قطر و یا بررسی اثر طول بر بازدهی راکتور در مقالات گذشته، که به نوعی بیان کننده تاثیر حجم راکتور می‌باشد [۱۰ و ۲۰] سعی شد تا تاثیر این پارامتر بر بازدهی راکتور بررسی گردد. لذا قبل از انجام محاسبات، شرایط متفاوتی جهت انجام آنها طراحی گردید تا بتوان تاثیر این متغیر را بهتر تجزیه و تحلیل کرد. نتایج حاصل از این محاسبات را می‌توان در نمودار (۷) مشاهده نمود. لازم بذکر است که محاسبات برای حجم ۲۰ متر مکعب و شدت جریان هیدروژن برابر ۵/۱ کیلوگرم بر ساعت و در شرایط دمایی و فشاری متنوعی بررسی شدند.



نمودار ۷- تاثیر نسبت طول به قطر، در کاهش غلظت دی بنزوتیوفن خروجی از راکتور

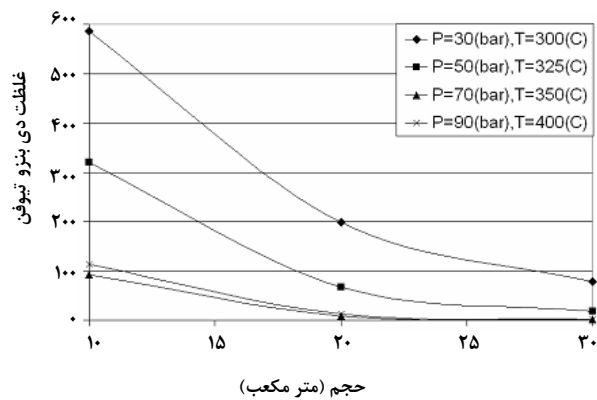
همان طور که از نمودار بالا می‌توان دریافت، در فشارهای پایین با افزایش نسبت طول به قطر، غلظت دی بنزوتیوفن خروجی از راکتور کاهش می‌یابد در حالی که در فشارهای بالا این تاثیر دیده نمی‌شود. به عنوان نمونه در فشار ۳۰ بار و دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس، با افزایش نسبت طول به قطر از ۵ به ۱۰، غلظت از ۱۹۹ ppm به ۱۲۵ ppm کاهش می‌یابد در حالی که در همان دما و فشار ۵۰ بار و با همان افزایش نسبت طول به قطر یعنی از ۵ به ۱۰، تاثیری در کاهش غلظت دی بنزوتیوفن روی نمی‌دهد. این امر را شاید بتوان به چگونگی توزیع مایع بر سطح کاتالیزرها مربوط

گرفته است [۱۰]، که البته تمام نتایج، نشان دهنده تاثیر مشابه موارد ذکر شده بر بازدهی راکتور می‌باشد.

برای بررسی تاثیر متغیر حجم بر بازدهی راکتور مورد نظر در محدوده عملکرد فشار و دمای دستگاه، چند محاسبه به کمک نرم‌افزار در شرایط مختلف فشاری و دمایی انجام گردید که نتایج آنها در نمودار (۶) نشان داده شده است که همگی نتایج مشابهی با کارهای انجام شده در قبل را ارائه می‌کنند. لازم بذکر است که در طی انجام واکنش برخی از پارامترهای عملیاتی موجود در جدول (۵) ثابت در نظر گرفته شده اند.

جدول ۵- پارامترهای عملیاتی ثابت در محاسبات

پارامتر	مقدار
نسبت طول به قطر	۵
شدت جریان هیدروژن	۵/۱ kg/hr
غلظت دی بنزوتیوفن	۴۸۰۰ ppm



نمودار ۶- تاثیر حجم بر کاهش غلظت دی بنزوتیوفن خروجی از راکتور

همان گونه که انتظار می‌رفت با افزایش حجم راکتور در هر دما و فشاری، میزان غلظت دی بنزوتیوفن در خروجی از راکتور کاهش می‌یابد (افزایش بازدهی راکتور) که این امر را می‌توان ناشی از افزایش مدت ماند مواد در راکتور دانست اما بیشترین تاثیر حجم در کاهش غلظت دی بنزوتیوفن در این محاسبات را می‌توان در محدوده حجم ۲۰ تا ۲۵ متر مکعب یافت. به عنوان نمونه در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۵۰ بار، با افزایش حجم از ۱۰ به ۲۰ متر مکعب، غلظت در حدود ۲۵۰ ppm کاهش می‌یابد، در حالی که

اجرای طرح، جلوگیری از خوردگی دستگاهها و اجرای قوانین سازمان محیط زیست در جهت کاهش آلاینده‌های خروجی از پالایشگاه باشد، نیازی به اجرای فرایند HDS نیست زیرا که این فرایند بمنظور گوگردزدایی با بازدهی بسیار بالا<sup>۱</sup> طراحی گردیده است؛ و شاید تنها به کمک یکی از فرایندهای شستشو با سدیم هیدروکسید و یا مراکس بتوان به حد مطلوب گوگرد زدایی دست یافت.

لذا تعیین هدف نهایی از اجرای طرح گوگرد زدایی، متناسب با خواسته هر واحد پالایشگاهی، نقش مهمی در انتخاب شرایط بهینه فرایند و هزینه‌های طرح ایفاء می‌کند. در نهایت، بعد از بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر بازدهی راکتور و با توجه به هدف نهایی طرح در تولید فراورده‌هایی با ارزش افزوده بیشتر و در نتیجه نیاز فرایند به گوگرد زدایی در حد بسیار بالا، پارامترهای بهینه راکتور در حالت کمترین هزینه راکتور مطابق جدول (۶) ارائه می‌گردد. همچنین جدول (۷) صحت پیش بینی تأثیر برخی از پارامترهای مورد مطالعه به کمک شبیه‌سازی با کارهای آزمایشگاهی را نشان می‌دهد [۱۰ و ۲۰].

دانست، بدین ترتیب که در نسبت‌های پایین طول به قطر، مایع ورودی از بالای راکتور فرصت کافی جهت پخش شدن مناسب بر سطح کاتالیزرها را نمی‌یابد، بنابراین افزایش فشار به توزیع مناسب مایع کمک می‌کند. اما در فشارهای بالا چون توزیع مایع بر سطح کاتالیزرها متاثر از فشار می‌باشد، لذا افزایش نسبت طول به قطر تأثیر چندانی بر توزیع مایع نخواهد گذاشت. نتیجه مهمی که از بحث بالا می‌توان دریافت این است که در فشارهای پایین، می‌توان بجای افزایش فشار جهت کاهش غلظت دی بنزوتیوفن، از افزایش نسبت طول به قطر در راکتور استفاده کرد (البته تا حد استانداردهای مجاز).

#### ۴- نتیجه گیری

در مورد هر نوع خوراک با توجه به خصوصیات خوراک، می‌توان فرایند یا ترکیبی از فرایندها را برای عملیات شیرین‌سازی به کار گرفت که البته علاوه بر خصوصیات خوراک، هدف نهایی در دستیابی به میزان مطلوب ترکیبات گوگردی نیز مهم است. به عنوان مثال، اگر هدف نهایی پالایشگاه از حذف ترکیبات گوگردی از میعان‌ات گازی، تولید فراورده‌هایی با ارزش افزوده بیشتر نبوده؛ و تنها علت

جدول ۶- پارامترهای بهینه راکتور واحد HDS

پارامتر	دما (سلسیوس)	فشار (بار)	حجم (متر مکعب)	نسبت طول به قطر
میزان	۳۵۰	۳۰	۲۰	۱۰

جدول ۷- مقایسه بین کارهای آزمایشگاهی و کار حاضر

تأثیر افزایش پارامتر بر بازدهی راکتور				
پارامتر	نتایج آزمایشگاهی سهرابی و همکاران (۱۳۸۵)	نتایج آزمایشگاهی T.C.Ho (2004)	نتایج آزمایشگاهی ولابالی و همکاران (۲۰۰۷)	کار حاضر (۱۳۸۷)
دما	افزایش	افزایش	افزایش	افزایش
فشار	-----	افزایش	-----	افزایش
حجم ( زمان ماند)	افزایش	افزایش	افزایش	افزایش
نسبت طول به قطر	-----	-----	-----	در فشارهای پایین، افزایش
نسبت مقدار هیدروژن به مقدار سوخت	-----	-----	افزایش	-----



- [12] R. A. Diaz-Real, R. S. Mann, I.S. Sambhi, "Hydrotreatment of Athabasca Bitumen Derived Gas Oil over Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, and Cobalt-Molybdenum Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1354, (1993).
- [13] S. K. Bej, A.K. Dalai, J. Adjaye, "Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Non Basic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil", *Energy Fuels*, 15, 377, (2001).
- [14] S.M. Yui, S.H. Ng, "Hydrotreating of a Bitumen-Derived Coker HGO and Evaluation of Hydrotreated HGOs as Potential FCC Feeds Using Microactivity Test Unit", *Energy Fuels*, 9 (4), 665, (1995).
- [15] S.M. Yui, E.C. Sanford, "Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetics, product yields, and product properties", *Ind. Eng. Chem Res.* 28 (9), 1278. (1989).
- [16] D. Ferdous, A. K. Dalai, J. Adjaye, "Hydrodenitrogenation and Hydrodesulfurization of Heavy Gas Oil Using NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Containing Boron: Experimental and Kinetic Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, (2006).
- [۱۷] تاجریان، م؛ محمدی، م؛ "تعیین واکنش HDS میعانات گازی و ماده گوگرد دار تیوفن". یازدهمین کنگره ملی ایران؛ دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۵).
- [۱۸] شکری، س؛ تاجریان، م؛ محمدی، م؛ گنجی، ح؛ سیف محدثی، ر؛ "تعیین معادله سنتیکی واکنش گوگردگیری هیدروژن برای دی بنزوتیوفن موجود در برش‌های نفتی". یازدهمین کنگره ملی ایران؛ دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۵).
- [19] M. Sohrabi, M. Zahedi., "A model for the rate of hydrodesulfurization of thiophene in a continuous catalytic fixed bed reactor". *Chemical Engineering and Technology*, 18 (6), (2004).
- [20] Y. Wang, Z. Sun, A. Wang., "Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co-Mo/MCM-41". *Industrial & engineering chemistry research*, 43 (10), (2004).

همان گونه که در جدول (۷) نیز می‌توان مشاهده کرد، نتایج حاصل از شبیه سازی با نتایج کارهای آزمایشگاهی تطابق دارد. اما این نکته را متذکر می‌شود که مقادیر دقیق هر پارامتر با توجه به متفاوت بودن خصوصیات خوراک‌های مورد استفاده با یکدیگر، متفاوت می‌باشند.

نتایج حاصل از شبیه سازی فرایند، حاکی از کاهش میزان ترکیبات گوگردی از ۵۰۰۰ ppm در خوراک، به ۱۵ ppm در محصول نهایی بود که این نتیجه دلیلی بر صحت انتخاب شرایط راکتور است. لذا می‌توان با بکارگیری صحیح نرم افزار، گام موثری در بهبود کیفیت طرح‌های اولیه در مقیاس آزمایشگاهی و تبدیل آن به طرح‌های قابل اجرا در صنعت برداشت.

## مراجع

- [1] R. N. Maddox, D. J. Morgan, "Gas Conditioning and Processing", Volume 4, (1998).
- [2] T. C. Ho, "Deep HDS of diesel fuel chemistry and catalysis", *Catalyst Today*. 98 (3-18), (2004).
- [3] B. K. Bhaskara Rao, "Modern Petroleum Refining Process", Fourth Edition, 2004.
- [4] D.S. Jones, "Element of Petroleum Processing", pp. 125-152, (1998).
- [۵] نوری، س؛ "شیمی و فن آوری نفت"، دانشگاه ارومیه، صفحات ۹۳-۷۴، (۱۳۸۲).
- [۶] رضایی، ه؛ سهرابی، م؛ "بررسی و تعیین شرایط بهینه گوگرد زدایی بنزوتیوفن در راکتورهای بستر سیال"؛ یازدهمین کنگره ملی ایران؛ دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۵).
- [۷] ابوالحمد، گ؛ "مبانی پالایش نفت"، دانشگاه تهران، صفحات ۸۵-۱۱۰، ۱۳۸۱.
- [8] J. H. Gary, G.E. Handwerk, "Petroleum Refining Technology and Economic", 2<sup>nd</sup> Edition, pp. 137-174, (1984).
- [9] N. Yamaguchi, "Hydrodesulphurization Technology and Cost", *Trans Energy Associates, William and Flora Hewlett Foundation Sulfur Workshop, Mexico City, May 29-30*, (2003).
- [10] C. Murali, R.K. Voolapalli, N. Ravichander, D.T. Gokak, N.V. Choudary, "Trickle bed reactor model to simulate the performance of commercial diesel hydro treating unit", *Fuel*. 86, 1176-1184, (2007).
- [11] O. Levenspiel., "Chemical Reaction Engineering", pp. 212-249, (1999).