

# مدلسازی سرعت تشکیل کک کاتالیزگر در حضور $H_2S$ در شکست حرارتی اتان

نازنین کافی<sup>۱</sup>، علی حقیقی اصل<sup>۱\*</sup>، رامین کریمزاده<sup>۲</sup>

۱- سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

پیامنگار: ahaghighi@Semnan.ac.ir

## چکیده

در طی شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، معمولاً کربن (کک) بر روی دیواره‌های راکتور یا در فاز گازی تشکیل می‌شود. تشکیل کک معمولاً یک فرایند غیرمطلوب و ناخواسته می‌باشد، از این رو معمولاً از ترکیبات گوگرددار به عنوان یک اضافه کننده به منظور جلوگیری از تشکیل کک و تولید مونوکسید کربن استفاده می‌شود. مهم‌ترین مکانیسم در تشکیل کک اولیه در شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، مکانیسم کاتالیزگری کک می‌باشد. در این مقاله مکانیسم کاتالیزگری تشکیل کک در حضور  $H_2S$  در شکست حرارتی اتان مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات سرعت تشکیل کک از طریق مکانیسم‌های پیشنهادی به دست آمده است. ضرایب سرعت موجود در مدل‌ها با استفاده از روش بهینه سازی ناخطی (مارکوارت-لونبرگ) تعیین شده اند. از مجموع مربعات انحرافات<sup>۱</sup> بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل به عنوان تابع هدف استفاده شده و به حداقل مقدار خود رسیده است. در آخر، نتایج خروجی آزمایشگاهی و مدل مقایسه شدند و یکی از مدل‌ها با دقت بهتری با نتایج آزمایشگاهی منطبق شده است.

**کلمات کلیدی:** شکست حرارتی، مکانیسم کک کاتالیزگر، ضرایب سرعت، مجموع مربعات انحرافات

## ۱- مقدمه

در فرایند شکست حرارتی به منظور تولید ترکیب اولفینی مورد نیاز در پتروشیمی مانند اتیلن و پروپیلن، جریان سیالی شامل یک هیدروکربن اشباع مانند اتان، پروپان، بوتان، نفتا و یا مخلوطی از هیدروکربن‌ها به داخل کوره شکست حرارتی وارد می‌شود. در این فرایندها کک توسط یک سری واکنش‌های جانبی ناخواسته، به شکل کربن بر روی دیواره‌های راکتور تشکیل می‌شود. تشکیل کک در شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، انتقال حرارت از کوره به گاز فرایندی را کاهش می‌دهد و باعث افزایش افت فشار بر روی کویل

(مارپیچ) راکتور می‌شود، که این مسئله تا حدی تشکیل محصول مطلوب اتیلن را کاهش می‌دهد [۱-۳]. به طور معمول از ترکیبات گوگرددار به منظور کاهش تشکیل کک و یا مونوکسید کربن استفاده می‌شود. در برخی مواقع این ترکیبات با به وجود آوردن یک لایه گوگرد بر روی دیواره راکتورها و تشکیل سولفید فلزی، سرعت تشکیل کک را کاهش می‌دهند. اثر ترکیبات گوگرددار از قبیل دی‌متیل‌دی‌سولفید، تیوفن بر روی شکست حرارتی هیدروکربن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که با افزایش این ترکیبات، تشکیل کک کاهش یافته است [۴-۶].

1. The Sum of Squares of the Deviations

گرفتند و ثوابت سینتیکی را از روش حداقل مربعات به دست آوردند [۱۵].

هنوز مدل‌های معتبری برای تشکیل کک کاتالیزگر در حضور ترکیبات گوگرددار در شکست حرارتی هیدروکربن‌ها ارائه نشده است. ارائه یک مکانیسم یا مدل مولکولی معتبر و دستیابی به معادله سرعت کک قابل قبول از طریق این مکانیسم، و همچنین، حضور ترکیب گوگرددار در مدل‌ها، از جمله مزایای این کار به حساب می‌آیند.

## ۲- مکانیسم‌های تشکیل کک

محققان از مشاهدات آزمایشگاهی و آنالیز نمونه‌های کک، دریافتند که کک از طریق سه نوع مکانیسم تشکیل می‌شود. در ابتدا، هنگامی که هیدروکربن‌ها در تماس با سطح فلزی تمیز قرار می‌گیرند، سطح فلزی به عنوان یک کاتالیزگر عمل می‌کند و کک از طریق مکانیسم کاتالیزگری تشکیل می‌شود. در این حالت کک رشته‌ای<sup>۱</sup> تشکیل می‌شود. با افزایش زمان عملکرد، سطح فلزی شروع به پوشیده شدن توسط کک می‌کند و فعالیت کاتالیزگری سطح فلزی کاهش می‌یابد. سپس مکانیسم دیگری که مکانیسم غیر کاتالیزگری نام‌هاگن نام دارد، آغاز می‌شود. در این مکانیسم، کک از طریق واکنش‌های رادیکالی آزاد بین لایه کک موجود و مواد تشکیل‌دهنده کک موجود در فاز گاز تشکیل می‌شود [۱۶].

در دماهای خیلی بالا و یا خوراک‌های سنگین، یک مکانیسم غیر کاتالیزگری همگن موجود می‌باشد. در این مکانیسم، عمدتاً کک در فاز گاز، از طریق پلی‌آروماتیک‌ها که به عنوان مواد واسطه می‌باشند، تشکیل می‌شود. در دماهای خیلی بالا که در کویل‌های شکست حرارتی رایج می‌باشد، کک می‌تواند به شکل قطرات مایع و یا ذرات جامد ظاهر شود. آن‌ها می‌توانند به دیواره راکتور برخورد کرده و بر روی سطح کک بچسبند و سرانجام به لایه کک بپیوندند [۱۶].

## ۳- مکانیسم کاتالیزگری کک

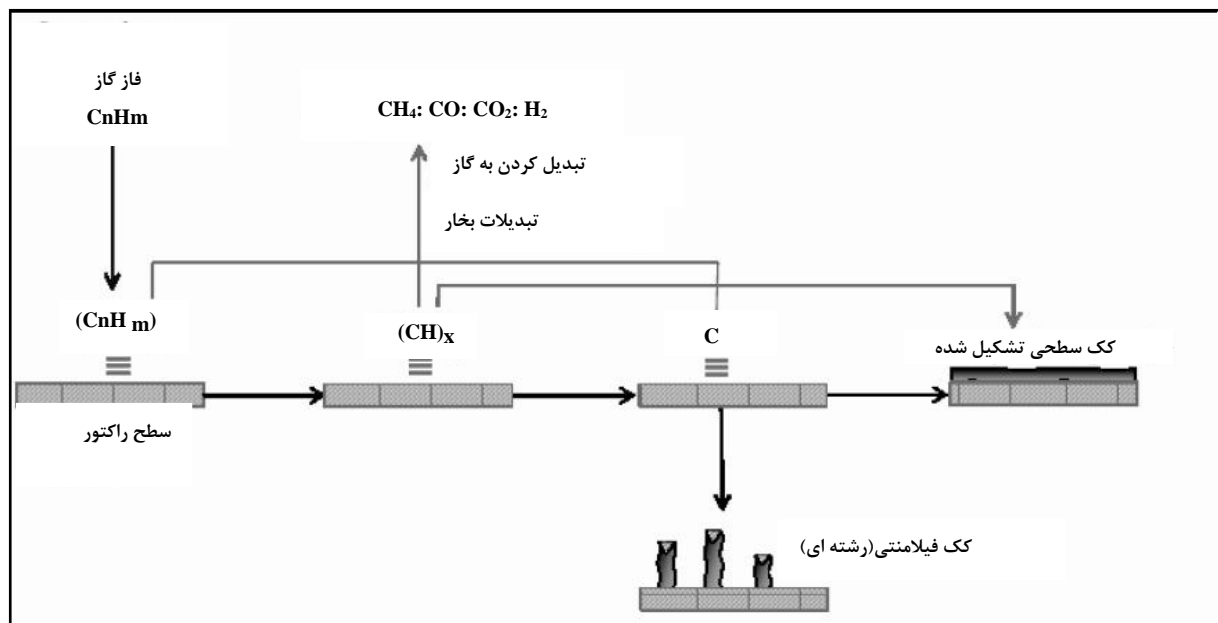
اما مکانیسم بررسی شده در این مقاله مکانیسم کاتالیزگری کک می‌باشد که در شکل (۱) نمونه‌ای از چگونگی تشکیل کک کاتالیزگر ارائه شده است. مطابق شکل (۱) در ابتدای راه‌اندازی کوره، مخلوط

برخی از محققین، به بررسی اثر گوگرد بر روی کربوریزاسیون آلیاژهای فلزی از قبیل آهن، کروم و غیره در شکست حرارتی هیدروکربن‌های گوناگون پرداختند. گوگرد به خاطر لایه‌ای که بر روی سطح فلزی تشکیل می‌دهد در بیش‌تر مواقع از کربوریزاسیون جلوگیری می‌کند [۷ و ۸].

آن چه که در طراحی و مدلسازی فرایندهای شکست حرارتی بسیار حائز اهمیت می‌باشد، مدل سینتیکی واکنش‌های شکست و پارامترهای سرعت مربوط به آن‌ها می‌باشد، به طوری که دقت شبیه‌سازی کاملاً به مدل سینتیکی ارائه شده بستگی خواهد داشت. تاکنون مدل‌های تجربی بسیاری برای تعیین سرعت تشکیل کک توسط محققین ارائه شده است. آن‌ها در ابتدای هر تحقیق، چندین مدل تجربی پیشنهاد دادند و از بین مدل‌های پیشنهادی، آن مدل را که مجموع مربعات انحرافات بین مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر مدل آن از همه کم‌تر بود به عنوان بهترین مدل برگزیدند [۹-۱۱]. به عنوان مثال لاهی<sup>۱</sup>، سینتیک تشکیل کک را در شکست حرارتی هیدروکربن‌های سیکلوهاگزان، نرمال هگزان و تولوئن، بر مبنای سرعت تشکیل مواد کربن‌دار به دست آورد. در این کار یک سری اجزای میانی بین هیدروکربن اولیه و کربن تشکیل شده تولید شد و سرعت تشکیل کربن متناسب با سرعت تشکیل اجزای میانی و زمان عملکرد فرایند به دست آمد [۱۲].

زو<sup>۲</sup> و همکاران، سینتیک تشکیل کک را در شکست حرارتی پروپان در یک راکتور لوله‌ای مجهز به الکتروبالانس مورد مطالعه قرار دادند. آنها، ۲۱ مدل پیشنهادی برای تشکیل کک ارائه دادند و برای هر مدل پارامترهای سینتیکی را از روش حداقل مربعات به دست آوردند. از میان مدل‌های پیشنهادی در نهایت اتیلن و پروپیلن را به عنوان هسته‌های اولیه تشکیل کک در نظر گرفتند [۱۳]. زو و همکاران، هم‌چنین مدلی برای نشست کک در فرایند شکست حرارتی گازوئیل اتمسفری ارائه دادند. در این مدل قسمت عمده کک از اتیلن و ترکیبات آروماتیک حاصل شد [۱۴]. محمدعلی‌زاده و همکاران، مکانیسم‌های متفاوتی را برای تشکیل کک در شکست حرارتی نفتا ارائه دادند و هم‌چنین برای به دست آوردن مدل خود از مدل پیشنهادی آلبرایت در سال ۱۹۸۸، که معادله سرعت را به صورت مجموع کک کاتالیزگر و غیر کاتالیزگر به دست آورده بود، کمک

1. Lahaye  
2. Zou



شکل ۱- مکانیسم کاتالیزگری تشکیل کک [۱۷]

عمل می‌کند، تشکیل می‌شود. به طور کلی جذب به دو دسته جذب فیزیکی<sup>۱</sup> و جذب شیمیایی<sup>۲</sup> تقسیم می‌شود [۱۸]. جذب فیزیکی بر اساس نیروهای واندروالسی بنا نهاده شده است و در طی جذب، لایه‌های پوششی<sup>۳</sup> (بیشتر از یک لایه) به وجود می‌آیند. اما جذب شیمیایی بر اساس پیوندهای شیمیایی کووالانسی می‌باشد و در طی جذب تنها یک لایه پوششی تشکیل می‌شود. منظور از لایه پوششی لایه‌ای است که واکنش‌های جذب سطحی بر روی آن انجام می‌شود. برای وقوع یک واکنش کاتالیزگری سطحی، پیوندهای شیمیایی کووالانسی درگیر واکنش می‌شوند و بنابراین عمدتاً جذب شیمیایی صورت می‌گیرد. جدول (۱) طبقه بندی انواع فلزات گوناگون را که می‌توانند باعث جذب شیمیایی گازها شوند، نشان داده است [۱۸].

این عناصر، عناصری هستند که جذب آن‌ها بارها در فرایندهای گوناگون مشاهده شده است. نکته ای که در این جدول باید ذکر شود، این است که این نوع واکنش‌ها بر اساس طبیعت الکترونیکی اوربیتال‌های d فلزات، رخ داده اند [۱۸].

گازی خوراک با دیواره تمیز راکتور در تماس قرار می‌گیرد. جنس این دیواره آلیاژی از آهن، کروم، نیکل و غیره می‌باشد. ابتدا یک مولکول هیدروکربن بر اثر جذب سطحی به سطح فلز چسبیده و تولید گروه‌های  $CH$ ،  $CH_2$ ،  $CH_3$  و گروه‌های دیگر می‌کند [۱۷]. این گروه‌ها به تدریج اتم‌های هیدروژن خود را از دست می‌دهند که این هیدروژن دوباره با سایر ترکیبات واکنش داده و به درون گاز باز می‌گردد. از طرفی اتم‌های کربن باقی مانده در سطح لوله راکتور به داخل شبکه فلزی نفوذ می‌کنند و در میان مرز لایه‌های فلز جای می‌گیرند. به تدریج و با گذشت زمان مقدار رسوبات کربنی افزایش یافته و به ذرات فلز فشار می‌آورند. در نهایت با رسیدن این فشار به استحکام کششی فلز، ذرات کربن به صورت رشته‌هایی از سطح فلز بیرون می‌آیند به گونه‌ای که ذرات فلز در نوک این رشته‌ها قرار می‌گیرند. فلز راکتور به عنوان کاتالیزگر عمل می‌کند و سرعت تشکیل کک را افزایش می‌دهد [۱۷].

#### ۴- پیشرفت مدل

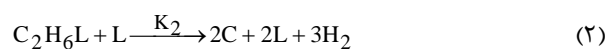
کک کاتالیزگر بر اساس جذب ماده واکنشگر گازی شکل هیدروکربنی بر روی سطح جامد فلزی که به صورت یک کاتالیزگر

1. Physisorption  
2. Chemisorption  
3. Layer Coverage

جدول ۱- طبقه‌بندی فلزات گوناگون بر اساس جذب شیمیایی گازها [۱۸]

O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	فلزات	گروه
							Ca, Sr, Ba, Ti, Z, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Re,	A
+	+	+	+	+	+	+		
+	+	+	+	+	+	-	Ni, Co	B <sub>1</sub>
+	+	+	+	+	-	-	Rh, Pd, Pt	B <sub>2</sub>
							Al, Mn	C
+	+	+	+	-	-	-	Cu, Au	
+	+	-	-	-	-	-	K	D
							Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	E
+	-	-	-	-	-	-		
-	-	-	-	-	-	-	Se, Te	F

طبق گزارشات موجود، اتان به عنوان یک خوراک هیدروکربنی می‌تواند به عنوان یک عامل تشکیل‌دهنده کک به حساب آید، در نتیجه می‌تواند بر روی سطح جذب شود و تشکیل کک دهد. در ابتدا فرض شد که بتوان این پدیده را به صورت سینتیک زیر نمایش داد:



در این واکنش‌ها، L سطح جذب (یک سطح فلزی جامد)، LC<sub>2</sub>H<sub>6</sub> اتان جذب شده بر روی سطح و C کربن (کک) تشکیل شده می‌باشد.

در این حالت کک کاتالیزگر طی دو مرحله تشکیل می‌شود، که عبارتند از:

مرحله اول - واکنش جذب که در این مرحله، عامل تشکیل کک بر روی سطح جذب می‌شود.

مرحله دوم - واکنش سطحی که در این مرحله عامل تشکیل کک بر روی سطح، کربن تولید کرده است.

نظریه‌ای که در این کار برای مدلسازی تشکیل کک کاتالیزگر در نظر گرفته شده است، نظریه کلاسیک لانگ مایر<sup>۱</sup> است. نظریه لانگ مایر بر اساس فرض‌های زیر بنا نهاده شده است:

(۱) یکنواخت و یکسان فرض کردن نواحی جذب سطحی

(۲) به وجود آمدن تنها یک لایه سطحی

(۳) عدم واکنش و فعل و انفعال بین مولکول‌های جذب شده

این فرض‌ها، مناسب‌ترین فرض‌ها برای توصیف جذب شیمیایی و جذب فیزیکی سطحی کم، جایی که تنها یک لایه سطحی تشکیل می‌شود، می‌باشند [۱۸].

## ۵- مکانیسم‌های پیشنهادی

### ۵-۱ بررسی مکانیسم اول

به منظور نوشتن مکانیسم تشکیل کک از نظریه لانگ مایر کمک گرفته شد که در این نظریه محقق فرض نموده است که می‌توان قوانین اثر جرم را به صورت گام‌های جداگانه بررسی کرد [۱۸]، از اینرو مدل تجربی ارائه شده در زیر بر اساس نظریات و فرضیات نظری لانگ مایر، بنا نهاده شده است.

1. Langmuir

$$r_{C_2H_6} = -r_{a1} \quad (10)$$

$$r_{(C_2H_6)L} = r_{a1} - r_{sr1} \quad (11)$$

$$r_C = r_{sr1} \quad (12)$$

اگر فرض کنیم که واکنش‌ها در حالت پایدار اتفاق می‌افتند، به این معنی که سرعت ناپدیدشدن مواد واکنشگر تقریباً برابر با سرعت تولید محصولات باشد، در این صورت مواد میانی، هم عمر کوتاهی و هم غلظت پایینی دارند و سرعت آن‌ها باید برابر با صفر در نظر گرفته شوند:

$$r_C \cong -r_{C_2H_6} \quad (13)$$

$$r_{(C_2H_6)L} = r_{a1} - r_{sr1} \cong 0 \quad (14)$$

در نتیجه از رابطه ۱۴ خواهیم داشت:

$$K_1 C_{C_2H_6} C_L = K_2 C_{C_2H_6} C_L \quad (15)$$

بنابراین غلظت ماده میانی C<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>L</sub> برابر می‌شود با:

$$C_{C_2H_6L} = \frac{K_2 C_{C_2H_6}}{K_2} \quad (16)$$

#### ۵-۱-۲ معادلات سرعت برای H<sub>2</sub>S

بر طبق قانون اثر جرم سرعت واکنش جذب H<sub>2</sub>S به صورت زیر نوشته می‌شود: ۳ K<sub>3</sub>

$$r_{as1} = K_3 C_{H_2S} C_L - K'_3 C_{H_2S} L \quad (17)$$

سرعت واکنش سطحی برای واکنش (۴) برابر است با:

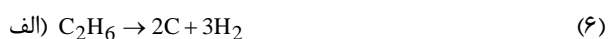
$$r_{(sr)sl} = K_4 C_{H_2S} L \quad (18)$$

اما مکانیسمی که برای جذب H<sub>2</sub>S بر روی سطح در نظر گرفته شده، به صورت زیر است.



که در این واکنش‌ها، H<sub>2</sub>SL اسیدسولفوریک جذب شده بر روی سطح، SL گوگرد تشکیل شده بر روی سطح فلز و S<sub>2</sub> گوگرد جدا شده از سطح می‌باشد. محققین دریافتند که ترکیبات گوگرددار می‌توانند جذب سطح فلزی شده و گوگرد عنصری تولید کنند [۷و۸]. بنابراین، در مکانیسم حاضر نیز فرض شده است که سولفید هیدروژن مستقیماً تولید گوگرد عنصری می‌نماید.

اکنون می‌توان واکنش‌های اصلی در فرایند تشکیل کک از شکست حرارتی اتان در حضور H<sub>2</sub>S را استخراج کرد.



#### ۵-۱-۱ تعیین معادلات سرعت برای مکانیسم اول

بر طبق قانون اثر جرم سرعت واکنش جذب برای واکنش (۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$r_{a1} = K_1 C_{C_2H_6} C_L \quad (8)$$

سرعت واکنش سطحی برای واکنش (۲) برابر است با:

$$r_{sr1} = K_2 C_{C_2H_6} C_L \quad (9)$$

اما سرعت مواد برابرند با:

و سرعت واکنش دفع برای واکنش (۵):

$$r_{(d)sl} = K_5 C_{SL} \quad (19)$$

در نتیجه، با در نظر گرفتن فرض پایا، غلظت‌ها عبارتند از:

$$C_{H_2SL} = \frac{K_3 C_{H_2S} C_L}{K_4 + K'_3} \quad (20)$$

$$C_{SL} = \frac{K_3 K_4 C_{H_2S} C_L}{(K_4 + K'_3) K_5} \quad (21)$$

در نتیجه غلظت کل سایت‌های فعال که جذب بر روی آنها صورت می‌گیرد، برابر می‌شود با:

$$C_t = C_L + C_{C_2H_6L} + C_{H_2SL} + C_{SL} \quad (22)$$

$$C_t = C_L + \frac{K_1 C_{C_2H_6}}{K_2} + \frac{K_3 C_{H_2S} C_L}{K_4 + K'_3} + \frac{K_3 K_4 C_{H_2S} C_L}{(K_4 + K'_3) K_5} \quad (23)$$

بنابراین  $C_L$ ، غلظت سطح خالی، برابر است با:

$$C_L = \frac{C_t - \frac{K_1 C_{C_2H_6}}{K_2}}{1 + \frac{K_3 C_{H_2S} C_L}{K_4 + K'_3} + \frac{K_3 K_4 C_{H_2S} C_L}{(K_4 + K'_3) K_5}} \quad (24)$$

در نتیجه معادله سرعت کک حاصل از سینتیک اول برابر می‌شود با:

$$r_{Cl} = K_2 C_{C_2H_6} C_L = K_2 \frac{K_1 C_{C_2H_6} (C_t - \frac{K_1 C_{C_2H_6}}{K_2})}{(1 + \frac{K_3 C_{H_2S}}{K_4 + K'_3} + \frac{K_3 K_4 C_{H_2S}}{(K_4 + K'_3) K_5})} \quad (25)$$

### ۵-۱-۳ تعیین ضرایب سرعت

به منظور تعیین ضرایب معادله سرعت، از یک روش بهینه سازی به نام روش (مارکوارت- لونیبرگ) در نرم افزار مطلب استفاده کردیم. در

این روش بایستی یک تابع هدف تعریف کرد، تا بتوان ضرایب معادله سرعت را به دست آورد. هدف از این کار مینیمم کردن تابع هدف است تا نتایج مناسبی به دست آید. تابع هدف ما در این کار، مجموع تفاضل مربعات انحرافات بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل انتخاب شده است، که به شکل زیر تعریف می‌شود [۱۹]:

$$f = \sum (r_{exp} - r_{cal})^2 = \min \quad (26)$$

که در این رابطه  $r_{exp}$  سرعت آزمایشگاهی و  $r_{cal}$  سرعت مدل یا سرعت محاسبه شده می‌باشد.

داده‌های آزمایشگاهی از مقاله مربوطه استخراج شده‌اند [۲۰].

بنابراین معادله کلی سرعت کک برای سینتیک اول به صورت زیر به دست آمد:

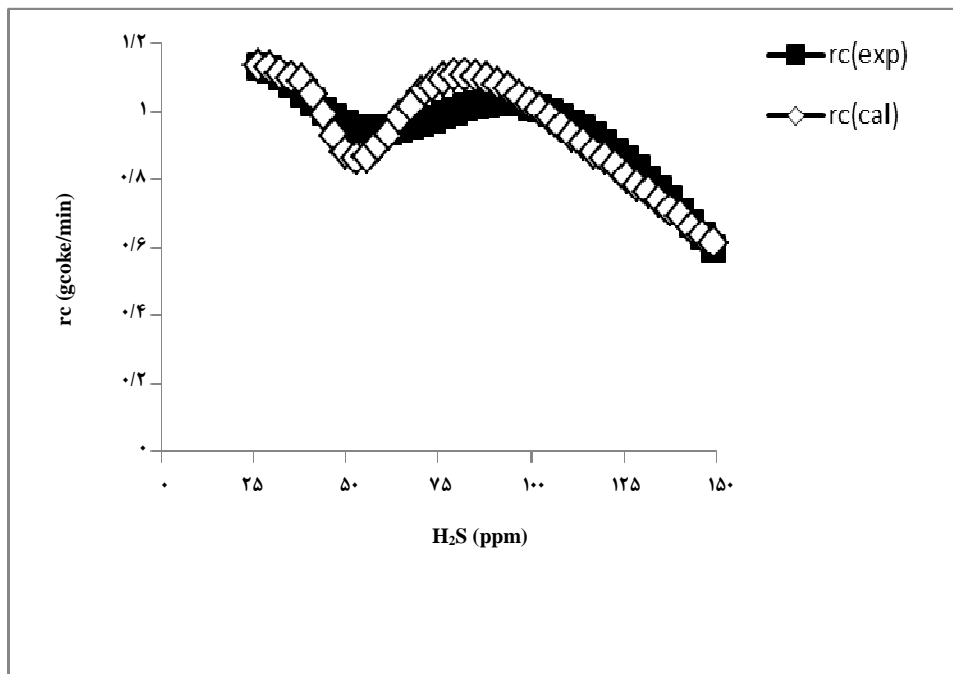
$$r_{cl} = \frac{-0/087C_{C_2H_6}^2 + 0/9330C_{C_2H_6}}{(12/3207 + 0/00061C_{H_2S})} \quad (27)$$

که در این رابطه  $r_{cl}$  بر حسب (grcoke/min) (گرم کک بر دقیقه) می‌باشد.

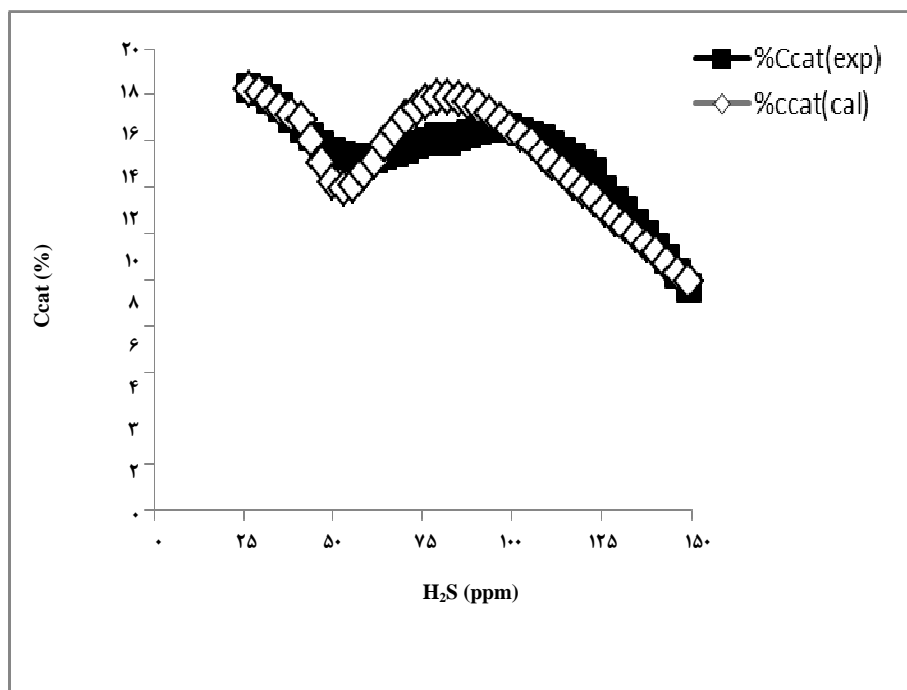
حال می‌توانیم مقایسه‌ای بین نمودارهای سرعت کک کاتالیزگر آزمایشگاهی و مدل و همچنین نمودارهای درصد کربن کاتالیزگر تشکیل شده آزمایشگاهی و مدل داشته باشیم.

شکل‌های (۲) و (۳) به ترتیب میزان همپوشانی بین نمودارهای سرعت کک کاتالیزگر آزمایشگاهی و مدل و همچنین نمودارهای درصد کربن کاتالیزگر تشکیل شده آزمایشگاهی و مدل را برای سینتیک پیشنهادی اول نشان می‌دهند.

همان‌طور که از شکل‌های (۲) و (۳) پیداست، مقادیر مدل در غلظت‌های ۲۵ تا ۱۰۰ ppm  $H_2S$  چندان تطابق خوبی را بر مقادیر آزمایشگاهی نشان نمی‌دهد، اما به هم‌پوشانی خوبی در غلظت‌های ۱۰۰ تا ۱۵۰ ppm رسیده است. بنابراین تقریباً می‌توان گفت به علت این که این مدل در برخی از نواحی غلظت‌های  $H_2S$  همپوشانی مناسبی نداشته است، نمی‌تواند پدیده تشکیل کک را به خوبی توجیه کند. در سینتیک اول مقدار مجموع تفاضل حداقل مربعات سرعت‌های آزمایشگاهی و مدل که هدف مینیمم سازی آن بود، ۰/۱۲۰۵۴۸ به دست آمده است.



شکل ۲- مقایسه بین نمودارهای سرعت کک کاتالیزگر آزمایشگاهی و مدل پیشنهادی اول بر حسب غلظت‌های مختلفی از  $H_2S$  در شکست حرارتی اتان



شکل ۳- مقایسه بین نمودارهای درصد کربن کاتالیزگر تشکیل شده آزمایشگاهی و مدل پیشنهادی اول بر حسب غلظت‌های مختلفی از  $H_2S$  در شکست حرارتی اتان

## ۲-۵ بررسی مکانیسم دوم

در نتیجه در این حالت غلظت  $C_{CL}$  به کل سایت‌های فعال اضافه می‌شود [۱۸]:

$$C_t = C_L + C_{C_2H_6L} + C_{CL} + C_{H_2SL} + C_{SL} \quad (۳۲)$$

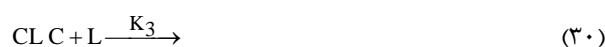
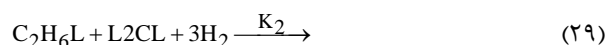
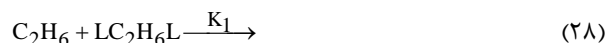
$$C_L + \frac{K_1 C_{C_2H_6}}{K_2} + \frac{K_1 C_{C_2H_6}}{K_3} C_L + \frac{K_2 C_{H_2S} C_L}{K_4 + K'_3} + \frac{K_3 K_4 C_{H_2S} C_L}{(K_4 + K'_3) K_5} \quad (۳۳)$$

با جایگذاری  $C_L$  از رابطه (۳۳) و تعیین ضرایب با استفاده از روش بهینه‌سازی، سرعت کک برای مکانیسم دوم به صورت رابطه زیر در می‌آید:

$$r_{C2} = \frac{-0/1212 C_{C_2H_6}^2 + 1/8976 C_{C_2H_6}}{(1/7997 + 0/7394 C_{C_2H_6} + 0/0091 C_{H_2S})} \quad (۳۴)$$

که در این رابطه  $r_{C2}$  بر حسب (grcoke/min) می‌باشد. شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب میزان همپوشانی بین نمودارهای سرعت کک کاتالیزگر آزمایشگاهی و مدل و هم‌چنین نمودارهای درصد کربن کاتالیزگر تشکیل شده آزمایشگاهی و مدل را در سینتیک پیشنهادی دوم نشان می‌دهند.

به علت این که مکانیسم پیشنهادی اول چندان رضایتبخش نبود، مکانیسم دیگری پیشنهاد شد. تفاوت این مکانیسم با مکانیسم قبلی در این است که در این مکانیسم اتان طی سه مرحله، کک تشکیل می‌دهد که به قرار زیر است:

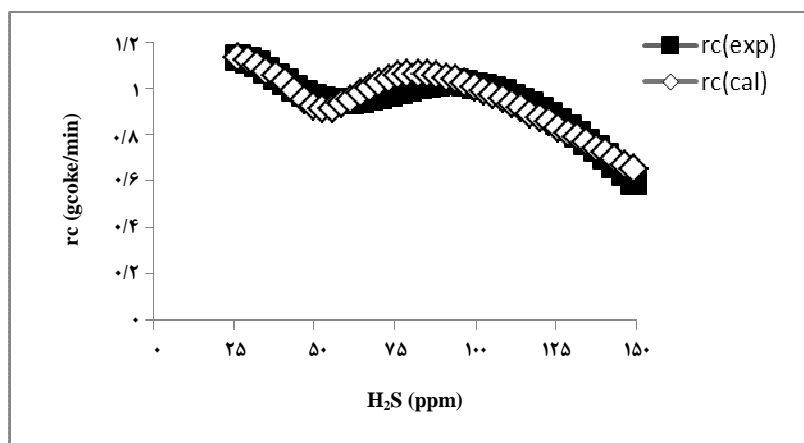


در این واکنش‌ها نیز  $CL$  کربن بر روی سطح،  $C$  کربن (کک) تشکیل شده در اثر واکنش دفع می‌باشد. مکانیسم واکنش برای جذب  $H_2S$  همانند واکنش‌های (۳)، (۴)، (۵) است و واکنش‌های اصلی این مکانیسم، همانند واکنش‌های (۶) و (۷) می‌باشند.

## ۱-۲-۵ تعیین معادلات سرعت برای سینتیک دوم

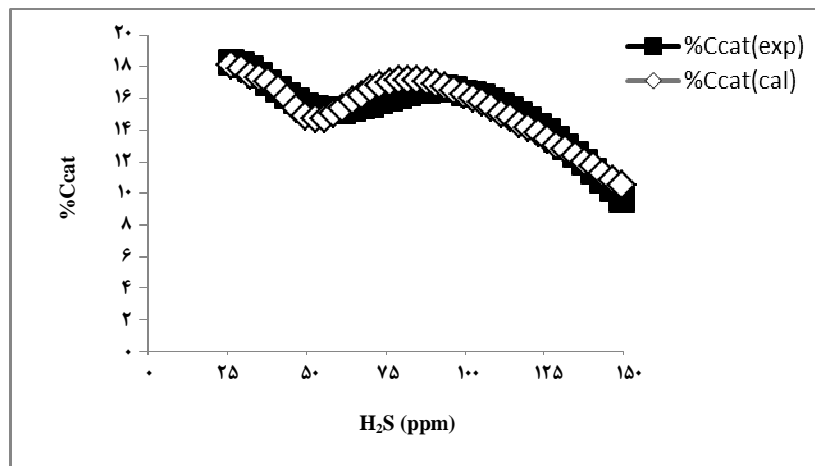
در این حالت سرعت گام اضافه شده که همان واکنش دفع سطحی می‌باشد، به شکل زیر است:

$$r_{d2} = K_3 C_{CL} \quad (۳۱)$$



شکل ۴- مقایسه بین نمودارهای سرعت کک کاتالیزگر آزمایشگاهی و مدل پیشنهادی دوم بر حسب غلظت‌های مختلفی از  $H_2S$  در شکست حرارتی اتان





شکل ۵- مقایسه بین نمودارهای درصد کربن کاتالیزگر تشکیل شده آزمایشگاهی و مدل پیشنهادی دوم بر حسب غلظت‌های مختلفی از  $H_2S$  در شکست حرارتی اتان

و نفوذ کربن در آلیاژ فلزی تغییر ایجاد می‌کند. ارائه مکانیسم برای نمایش اثر گوگرد بر روی تغییرات تشکیل کک، شامل سه گام جذب سطحی، واکنش سطحی و دفع، و همچنین احتساب و حضور آن در معادله سرعت تشکیل کک از نوآوری‌های این مقاله بود، که تا به حال در تحقیقات گذشته مدل‌های معتبری برای تشکیل کک در حضور ترکیبات گوگرددار که بتواند نحوه مراحل واکنش ترکیبات گوگرددار را بر روی سطح فلزی به خوبی نشان دهد، ارائه نشده است. همچنین می‌توان از این مدل سینتیکی ارائه شده، برای دیگر خوراک‌های هیدروکربنی و یا حتی در شرایط عملیاتی متفاوت با اندکی تغییر استفاده کرد.

با توجه به نمودارهای سرعت نشان داده شده، مشاهده کردیم که سرعت تشکیل کک به میزان اضافه کردن گوگرد به فرایند بستگی دارد. در واقع سرعت تشکیل کک، هنگام افزایش غلظت  $H_2S$ ، تغییر روند یکسانی از خود نشان نمی‌دهد، بنابراین مدل ارائه شده برای سرعت تشکیل کک تابعیتی ناخطی با اتان و  $H_2S$  داشت. با در نظر گرفتن سه گام جذب، جذب سطحی و دفع برای تشکیل کک در مکانیسم پیشنهادی دوم، هم از نظر میزان هم‌پوشانی و هم از نظر مقدار باقیمانده مجموع حداقل مربعات، سازگاری بهتری بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل نشان داد. مقدار مربعات انحرافات در سینتیک اول  $0.120548$  و در سینتیک دوم  $0.02602$  به دست آمد.

همان‌طور که از شکل‌های (۴) و (۵) پیداست، مقادیر مدل تقریباً به هم‌پوشانی بسیار خوبی با مقادیر آزمایشگاهی در غلظت‌های ۲۵ تا  $H_2S$  ۱۵۰ ppm رسیده است.

در سینتیک دوم مقدار مجموع تفاضل حداقل مربعات سرعت‌های آزمایشگاهی و مدل که هدف مینیمم سازی آن بود،  $0.02602$  به دست آمد، که مقدار بسیار کم‌تر و مناسب‌تری نسبت به مقدار مجموع تفاضل حداقل مربعات سینتیک پیشنهادی اول می‌باشد.

#### ۶- نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت تشکیل کک در راکتورهای شکست حرارتی، ارائه مکانیسم برای توجیه این پدیده و مدلی معتبر برای تعیین سرعت تشکیل کک از اهمیت بسیاری برخوردار می‌باشد.

به طور کلی به منظور بررسی سینتیک و نوشتن مکانیسم تشکیل کک از خوراک‌های هیدروکربنی در شکست حرارتی هیدروکربن‌ها، می‌توان از دو مدل تجربی و رادیکالی بهره گرفت. در این مقاله نیز از مدل تجربی برای توجیه پدیده تشکیل کک استفاده شد که توانست واکنش‌های اصلی اتفاق افتاده از مرحله جذب ابتدایی هیدروکربن بر روی سطح تا تولید کک را با فرضیات ساده در نظر بگیرد.

ترکیبات گوگرددار می‌توانند سرعت واکنش‌هایی را که باعث رشد لایه کک می‌شوند، تغییر دهند. سایت‌های فلزی توسط لایه‌ای از گوگرد پوشیده می‌شوند. سپس گوگرد با فلز وارد واکنش می‌شود و سولفیدهای فلزی تولید می‌کند. حضور گوگرد بر روی انحلال‌پذیری

- از این رو با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان از مدل دوم در مطالعات بعدی تعیین سرعت تشکیل کک در فرایندهای گوناگون شکست حرارتی بهره گرفت و مدل را برای هیدروکربن‌ها و ترکیبات گوگرددار دیگر توسعه بخشید.
- مراجع**
- [10] Reyniers, G. C., Froment, G. F., Kopinke, F. D., Zimmermann, G., "Coke Formation in the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 4. Modeling of Coke Formation in Naphtha Cracking," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2584-2590, (1994).
- [11] Pramanlk , M., Kunzru, D., "Coke Formation in the Pyrolysis of n-Hexane," *American Chemical Society*, 24, 1275-1281,(1985).
- [12] Lahaye, J., Badie, P., Ducret, J., "Mechanism of Carbon Formation During Steam Cracking of Hydrocarbons," *Carbon*, 15, 87-93, (1977).
- [13] Zou, R., Lou, Q., Liu, H., Niu, F., "Investigation of Coke Deposition during the Pyrolysis Of Hydrocarbon," *Ind. Eng. Chem. Res*, 26, 2528-2532, (1987).
- [14] Zou, R., Lou, Q., Mo, S., "Study on a kinetic model of atmospheric gasoil pyrolysis and coke deposition", *Ind. Eng. Chem. Res*, 32, 843-847, (1993).
- [15] Mohamadlizeh, A., Towfighi, J., Karimzadeh, R., "Modeling of catalytic coke formation in thermal cracking reactors", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82 ,134–139, (2008).
- [16] Wang, J., "The influence of additives on the coke formation during steam cracking," *Labraatoriumvo-orpetrochemische, Univarsiteit gent-academiejaar*, p. 24-32, (2006).
- [17] Françoise, Reyniers, Froment, G., "Influence of Metal Surface and Sulfur Addition on Coke Deposition in the Thermal Cracking of Hydrocarbons," *Ind. Eng. Chem. Res*, 34, 773-785, (1995).
- [18] Froment, G. F., Bischoff, K. B., *Chemical reactor analysis and design*, 2nd ed., Wiley series in chemical engineering, p. 76-90, (1979).
- [19] Towfighi, J., Modarres, J., Omidkhan, M., "Estimation of Kinetic Parameters of Coking Reaction Rate in Pyrolysis of Naphtha," *IJE Transactions*, 17, No. 4, 319-332, (2004).
- [20] Baker, K., Tan, C. D., Terry, R., "The effect of various sulfides on carbon deposition on Nickel-iron particles," *Catalysis Today*, 63, 3-20, (2000).
- [1] Reed, L. E., Inkrott, K. E., USPat. 5777188, *Thermal cracking process.*, (1998).
- [2] Cai, H., Krzywicki, A., Oballa, M. C., "coke formation in steam crackers for ethylene production," *Chemical Engineering and Processing*, 41,199–214, (2002).
- [3] Figueiredo, J. L., "Reactivity of coke deposited on metal surfaces," *Materials and Corrosion*, 50, 696-699,(1999).
- [4] Wang, J., Reyniers, M. F., Marin, G., " Influence of Dimethyl Disulfide on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem. Res*, 46, 4134-4148, (2007).
- [5] Bajus, M., Veseljf, V., Baxa, J., "Steam Cracking of Hydrocarbons. Effect of Thiophene on Reaction Kinetics and Coking", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 20, 741-745, (1981).
- [6] Wang, J., Reyniers, M. F., Marin, G., "Influence of Silicon and Silicon/Sulfur-Containing Additives on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1468-1482,(2008).
- [7] Grabke, H. J., Moszynski, D., Lorenz, E. M., Schneider, A., "Role of sulphur in carbide formation and metal dusting of iron," *Surf. Interface. Anal*, 34, 369–374, (2002).
- [8] Schneider, A., Viefhaus, H., Inden, G., Grabke, H. G., "Influence of H<sub>2</sub>S on metal dusting," *Materials and Corrosion* , 49, 336-339, (1998).
- [9] Wauters, S., Marin, G. B., "Kinetic modeling of coke formation during steam cracking," *Ind. Eng. Chem. Res*, 41, 2379-2391, (2002).