

# بررسی سینتیکی و مقایسه فعالیت کاتالیستهای هیدروتربیتینگ در فرایند گوگرد زدایی تیوفن در گازوئیل

## شهره فاطمی

مری گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

## گیتی ابوالحمد

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

## محمدعلی موسویان

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

## یدالله مرتضوی

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۸/۱۰/۸، تاریخ تصویب ۸۰/۴/۳۰)

## چکیده

در مقاله حاضر، نتایج بررسی فرایند گوگرد زدایی توسط هیدروژن<sup>۱</sup> بر روی دو نوع کاتالیست هیدروتربیتینگ<sup>۲</sup>، در شرایط مشابه با شرایط عملیاتی، ارائه شده و مورد مقایسه قرار گرفته است. فعالیت دو نوع کاتالیست تجارتي که تفاوت قابل ملاحظه ای از نظر خواص فیزیکی ساختار داخلی شامل سطح مخصوص و حجم حفرات، اندازه و شکل ظاهری، دارند در دماهای مختلف و فشارهای بالا به منظور گوگرد زدایی از گازوئیل بررسی شده است. کاتالیست (A) از نوع کاتالیستهای حفره ریز<sup>۳</sup> و کاتالیست (U) از نوع کاتالیستهای حفره متوسط<sup>۴</sup> می باشد. در این تحقیق، مدل سرعت ذاتی واکنش گوگرد زدایی در یک راکتور انتگرالی در شرایط بستر جویباری بدست آمده است. این مدل بصورت یک مدل تجربی قابل انطباق با شرایط عملی در فشارهای بالاتر از ۱/۲ MPa، در دماهای بالاتر از ۲۵۰ °C و در سرعتهای فضایی ۴ hr<sup>-1</sup> تا ۷/۵ استخراج شده است. به منظور تعیین ضریب پیچش کاتالیست<sup>۵</sup>، فعالیت کاتالیستهای مورد نظر در واکنش گوگرد زدایی با توجه به اندازه و شکل دانه ها در شرایط وجود مقاومت نفوذی مجدداً در راکتور انتگرالی مورد بررسی قرار گرفته است و پس از تعیین درصد تبدیل، با کمک ارائه یک مدل ریاضی قابل انطباق با شرایط آزمایش، ضریب تاثیر پذیری، مدول تیل، ضریب نفوذ موثر و در نتیجه ضریب پیچش کاتالیستها تعیین شده است و در دو نوع کاتالیست مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفته است. به نظر می رسد از پارامترهای حاصل در این تحقیق بتوان در مدلسازی و طراحی راکتورهای بستر جویباری در فرایند گوگرد زدایی استفاده کرد.

**واژه های کلیدی:** گوگرد زدایی، سینتیک واکنش، گازوئیل، کاتالیست نیکل و مولیبدن، ضریب پیچش

## مقدمه

ترکیبات گوگردی باعث مسمومیت برخی کاتالیستها از جمله کاتالیست های فرآیند فرمینگ شده که لازم است قبلاً از خوراک حذف شوند. فرآیندهای تصفیه با هیدروژن غالباً بر روی کاتالیست های اکسید فلزی با پایه گاما - آلومینا انجام می شود. اطلاعات زیادی در مورد

فرآیند گوگرد زدایی توسط هیدروژن بر روی فرآورده های نفتی بطور گسترده ای در دنیا مورد استفاده قرار می گیرد. دی اکسید گوگرد حاصل از سوختن خوراکیهای هیدروکربنی، و آلودگی حاصل از آن، حذف یا کاهش ترکیبات گوگردی را ایجاب می کند. از طرفی وجود

اینست که استفاده از تیوفن امکان مدل کردن گوگردگیری از خوراکیهای واقعی را میسر می سازد [۸].

از آنجایی که خواص ظاهری، شامل شکل و اندازه کاتالیست، با توجه به نوع خوراک و راکتور اهمیت زیادی دارد [۹-۱۱]، لذا در این تحقیق، اثرات شکل و اندازه کاتالیست نیز در فعالیت آن مورد بررسی قرار گرفته است. اثر اندازه و شکل کاتالیست ها در راندمان فرآیند در مراجع مختلفی مورد بررسی قرار گرفته اند که می توان به گرد آوری [۱۱] Pereira در مورد کاتالیست های هیدروتريتینگ اشاره کرد. اشکال متداول مانند دانه ای و استوانه ای برای خوراکیهای سبک فرآیندهای تصفیه با هیدروژن مناسب هستند، در حالیکه در مورد خوراکیهای سنگین، انتخاب شکل کاتالیست باید با دقت و بررسی بیشتری انجام شود.

Cooper و همکارانش [۹] فعالیت نسبی کاتالیست ها را از نظر شکل و اندازه موثر (نسبت حجم دانه به سطح خارجی) مورد بررسی و مقایسه قرار داده اند و مشخص شده است که در یک نوع کاتالیست هر چه اندازه موثر دانه کمتر باشد، فعالیت آن کاتالیست بیشتر است. تأثیر اندازه موثر دانه بطور مستقیم در مدول تیل<sup>۷</sup> دانه ظاهر می شود، بطوریکه با کم شدن اندازه موثر دانه، مدول تیل کم می شود و در صورت کاهش مدول تیل، ضریب تأثیرپذیری کاتالیست افزایش می یابد. با کمک مدول تیل می توان ضریب نفوذ موثر و در نهایت ضریب پیچش کاتالیست را بدست آورد. ضریب پیچش پارامتری است که به خواص بافتی و ساختار داخلی یک کاتالیست ارتباط دارد. ضریب پیچش برای برخی از کاتالیست ها توسط Satterfield [۱۲] جمع آوری شده است.

در تحقیق حاضر پس از بدست آوردن معادله سرعت ذاتی واکنش برای دو نوع کاتالیست اثر مقاومت نفوذ دانه با توجه شرایط عملیاتی بکار گرفته شده مورد مطالعه قرار گرفته است و به کمک ارائه یک مدل ریاضی از واکنش همراه با مقاومت نفوذ دانه ها و تطبیق آن با شرایط آزمایشی، ضریب نفوذ موثر ماده واکنشگر در مایعی که حفرات کاتالیست را پر کرده است در چند دمای مختلف بدست آمده و مورد مقایسه و ارزیابی قرار گرفته

این فرآیند در کلیه زمینه ها اعم از کاتالیست، نوع خواص و روش تهیه آن، جنبه های سینتیکی و ترمودینامیکی فرآیند، نوع خوراک، شرایط عملیاتی، نوع راکتور و طراحی آن در مراجع متعدد علمی ارائه شده است [۱-۴]. کاتالیست های فرآیند تصفیه با هیدروژن برای واکنش های مختلفی از جمله گوگردزدایی (HDS)، نیترورژن زدایی (HDN)، اکسیژن زدایی (HDO)، آروماتیک زدایی (HDA)، فلززدایی (HDM) و اشباع اولفین ها (HYD) فعال می باشند.

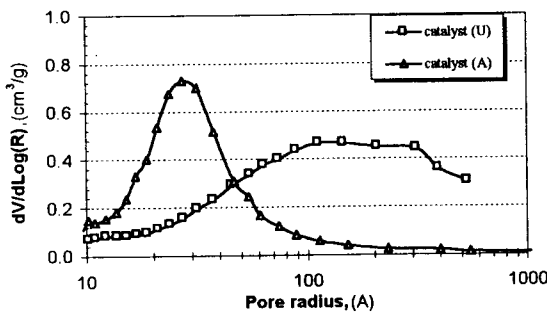
روشهای تهیه کاتالیستهای این نوع فرآیندها بطور مشروح در مراجع [۵] و [۶] بررسی شده اند. مکان های فعال این کاتالیست ها معمولاً از دو نوع اکسید فلزی تشکیل شده است. اکسید فلزات گروه VIB به عنوان فعال کننده و گروه VIIIIB به عنوان ارتقا دهنده که بر روی پایه  $\gamma$ -آلومینا نشانده شده اند.

بررسی های سینتیکی فرآیند گوگردزدایی نیز توسط محققین مختلف انجام شده است از جمله می توان به تحقیق Vrinat و همکارانش [۷] در ارائه مدل های سینتیکی اشاره کرد که در فاز گاز مطرح شده است. البته اکثر بررسی های سینتیکی در شرایطی دور از شرایط عملی در صنعت انجام شده و یا در محدوده کوچکی از متغیرهای عملیاتی مورد بررسی قرار گرفته است، در صورتیکه غالباً فرآیندهای هیدروتريتینگ در راکتورهای بستر جویباری<sup>۶</sup> و در شرایط سه فازی انجام می شوند. کاربرد این نوع راکتورها توسط Beaton و همکارانش [۸] مورد بررسی قرار گرفته است.

به منظور بهینه کردن پارامترهای طراحی و شبیه سازی فرآیند لازم است که مدل های سرعت مناسبی که بتوانند شرایط واقعی رفتار کاتالیست را توجیه کند ارائه داد.

در مقاله حاضر سعی شده است مدل ذاتی سرعت واکنش گوگردزدایی، در شرایط مشابه با شرایط واقعی از نظر فشار و دما و سرعت فضایی سیال و نیز نحوه تماس فازها، تعیین گردد. همچنین انتخاب خوراک به گونه ای است که با برش گازوئیل متوسط از نظر نقطه جوش و خواص فیزیکی دیگر مطابقت داشته باشد. در این تحقیق علت استفاده از تیوفن در گازوئیل به عنوان خوراک مدل،

چنانچه ملاحظه می شود این دو کاتالیست unimodal هستند. ملاحظه می شود که شعاع متوسط حفره و پراکندگی اندازه حفرات در کاتالیست U بیشتر از کاتالیست A می باشد.



شکل ۱: توزیع دیفرانسیلی حجم حفرات کاتالیستهای پیش سولفیده شده.

وضعیت فاز کریستالی اکسیدهای نیکل و مولیبدن در این دو نوع کاتالیست توسط آزمایش تفرق اشعه ایکس (XRD) بررسی شده است و میزان پراکندگی فاز فعال این کاتالیستها بالاتر از ۹۰ درصد مشخص شده است.

### خوراک

خوراک مورد بررسی نوعی گازوئیل، بنام گازوئیل ایزوماکس<sup>۹</sup> می باشد که محصول تصفیه شده واحد ایزوماکس پالایشگاه تهران است. در این خوراک فلزات و نیتروژن و مواد آسفالتی عملاً وجود ندارد، و گوگرد آن نیز پایین است. مشخصات خوراک در جدول (۲) ملاحظه می شود. این خوراک از نظر تنوع ترکیبات و محدوده نقطه جوش مشابه خوراکیهای گازوئیل متوسط است. به این ماده مقدار معینی تیوفن اضافه می شود که در این صورت گوگرد خوراک معادل ۲٪ وزنی خواهد شد. این مخلوط به عنوان خوراک فرآیند گوگردزدایی مورد مطالعه قرار میگیرد. آنالیز نمونه خوراک و نمونه مایع خروجی پس از واکنش و پس از شستشو با محلول پتاس ۲۰٪، توسط اشعه ایکس (XRF) انجام می شود و به این ترتیب درصد وزنی گوگرد موجود در مایع بدست می آید.

است، و در نهایت ضریب پیچش هر نوع کاتالیست بدست آمده است.

### آزمایشات کاتالیست

دو نوع کاتالیست مورد بررسی، از نوع اکسیدهای مولیبدن و نیکل بر روی پایه گاما - آلومینا هستند کاتالیست A، با شکل میله ای چهار پر<sup>۸</sup> با قطر معادل ۱/۳ میلی متر و از نوع کاتالیست های حفره ریز می باشد. کاتالیست U با شکل کروی و قطر متوسط ۱/۷ میلی متر از نوع کاتالیست های حفره متوسط می باشد. کاتالیست ها قبل از انجام عملیات اصلی آماده سازی می شوند، یعنی فلزات فعال آن باید از فرم اکسیدی به فرم سولفیدی تبدیل شوند، این مرحله را پیش سولفیداسیون کاتالیست گویند [۱۳]، مشخصات این دو نوع کاتالیست در جدول (۱) ملاحظه می شود. در این جدول مشخصات هر دو نوع کاتالیست قبل و بعد از آماده سازی ارائه شده است. کاتالیستهای سولفیده شده از نظر حجم حفرات و سطح مخصوص کاهش قابل توجهی دارد که علت آن تشکیل دو الی سه درصد وزنی کک در عملیات پیش سولفیداسیون می باشد.

جدول ۱: مشخصات کاتالیستها.

Property	Catalyst(A)	Catalyst(U)
Mo, %wt	10	6.8
Ni, %wt	2.2	3.2
surface area (BET), m <sup>2</sup> /gr	296.5 - 242 *	172 - 152*
pore volume, cm <sup>3</sup> /gr	0.465 - 0.377*	0.71 - 0.55*
average pore radius, A°	30	72
pellet density ( ρ <sub>p</sub> ), gr/cm <sup>3</sup>	1.37	1.15
particle porosity,	0.46	0.58
shape & size	quadrolobe(1.3mm)	sphere (1.7mm)

\* : property for the pretreated catalyst

در شکل (۱) منحنی توزیع حجم منافذ این دو نوع کاتالیست توسط روش جذب با نیتروژن ارائه شده است.

در مرحله دوم، فرآیند گوگردزدایی با تغییر خوراک و اعمال شرایط جدید بدون قطع گاز هیدروژن شروع می شود و تا رسیدن به شرایط پایدار ادامه می یابد. سعی شده است که نسبت حجمی هیدروژن به خوراک به نسبت اضافی برقرار باشد، بطوریکه بتوان از تغییرات غلظت هیدروژن در داخل بستر صرفنظر کرد. نسبت حجم گاز ورودی به حجم مایع خوراک ۱۱۰ برابر در نظر گرفته شده است. محصولات حاصل همراه با گاز هیدروژن مصرف نشده وارد سرد کننده و سپس جدا کننده های فشار بالا و بعد فشار محیط می شود و مایع از گاز جدا می گردد. در فواصل معین مقداری نمونه مایع جمع آوری می شود، سپس به منظور جدا کردن  $H_2S$  موجود، با محلول پتاس ۲۰٪ شستشو داده می شود. به این ترتیب نمونه مایع باقیمانده از نظر گوگرد توسط روش XRF مورد آنالیز قرار میگیرد.

## مدل واکنش همراه با مقاومت نفوذی دانه در راکتور لوله ای

مدل راکتور - واکنش HDS در یک راکتور انتگرالی انجام می شود. معادله راکتور انتگرالی برای دانه های کاتالیست را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\frac{W}{F_0} = \int_0^{X_{out}} \frac{dx}{\mu(-R_T)} \quad (1)$$

به منظور تعیین معادله و پارامترهای سینتیک نیز، از معادله (۱) استفاده میشود با این تفاوت که ضریب تاثیر پذیری در این حالت معادل یک خواهد بود زیرا کاتالیست به صورت خرد شده و بدون مقاومت نفوذی مورد آزمایش قرار میگیرد. بنابراین با کمک اطلاعات آزمایشی و مدل راکتور انتگرالی، معادله سرعت ذاتی بدست می آید. پس از آن، از معادله (۱) مجدداً برای دانه استفاده می شود تا ضریب تاثیر پذیری کاتالیست تعیین گردد و در نهایت در مدل دانه بکار رود.

مدل دانه - به منظور دستیابی به ضریب نفوذ مؤثر و در نهایت ضریب پیچش کاتالیست، معادلات زیر برای رفتار

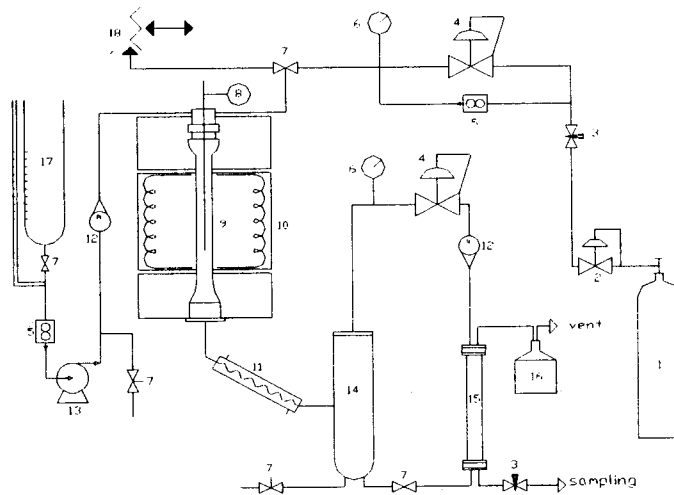
جدول ۲: مشخصات خوراک گازوئیل ایزوماکس.

Property	Method	Pproperty
sp.gravity @15.56°C	ASTM-D4052	0.83
Mw (g/gmol)		269
k.viscosity(C.S.): @ 40° c	ASTM-D454	5.12
@ 100° c		1.82
distillation (°C):	ASTM-D86	
I.B.P.		161.2
10 vol%		276.6
50 vol%		329.2
90 vol%		373.3
F.B.P.		387
carbon contents:	ASTM-D3238	
aromatics(C%)		5.74
paraffins (C%)		71.7
naphthens(C%)		22.56
total sulfur*(%wt)	XRF	2%
* : Thiophene added to gas oil		

## واکنش

فرآیند گوگردزدایی در یک راکتور لوله ای به حجم ۶۰ ml انجام می شود جریان گاز هیدروژن و خوراک مایع بصورت مداوم و هم جهت از بالا وارد راکتور می شود. مشخصات کامل دستگاه در شکل (۲) ملاحظه می شود. به منظور حذف پراکندگی محوری و نیز پخش کامل تر جریان سیال و جلوگیری از ایجاد نقاط داغ، کاتالیست های خرد شده با ذرات ماده بی اثر (سیلیس) به نسبت حجمی یک به دو مخلوط کرده و در راکتور استفاده می شود [۱۴].

فرآیند شامل دو مرحله می شود: در مرحله اول سولفیداسیون کاتالیست به کمک خوراکی شامل گازوئیل و ۱٪ وزنی دی متیل دی سولفید با سرعت حجمی  $12 \text{ ml/hr}$  و دمای  $310^\circ \text{C}$  و فشار کل ۳۰ اتمسفر همراه با جریان گاز هیدروژن با درصد خلوص ۹۹٪ و سرعت حجمی  $12 \text{ STPlit/hr}$  انجام می شود که پس از رسیدن به شرایط پایدار به مدت ۱۲ ساعت ادامه می یابد [۱۳].



شکل ۲: دیاگرام دستگاه گوگردزایی از گازوئیل و تعیین فعالیت کا تا لیست. ۱- مخزن گاز هیدروژن. ۲- تنظیم کننده فشار. ۳- شیر سوزنی. ۴- شیر فشار برگشتی. ۵- فلومتر. ۶- فشارسنج. ۷- شیر. ۸- ترموکوپل و چاهک آن. ۹- راکتور لوله ای. ۱۰- ژاکت حرارتی. ۱۱- کندانسور. ۱۲- روتا متر. ۱۳- پمپ مایع تحت فشار. ۱۴- جدا کننده تحت فشار. ۱۵- جدا کننده اتمسفری. ۱۶- تله H<sub>2</sub>S.

$$\tau = D_{iM} \varepsilon_P / D_{eff}$$

(۷)

پارامتر  $a$  مربوط به شکل دانه است و برای شکل کروی معادل دو، و برای شکل استوانه ای معادل یک می باشد. با استفاده از ضریب تاثیرپذیری حاصل از نتایج آزمایشی، و سپس باحل معادلات (۲) تا (۷)، مدول تیل، پروفیل غلظت در حفرات دانه، ضریب نفوذ موثر و در نتیجه ضریب پیچش کاتالیست بدست می آید

### نتایج و بحث

نتایج حاصل در این پژوهش شامل دو بخش است: بخش اول مربوط به بررسی سینتیکی واکنش و تعیین پارامترهای معادله سینتیک می باشد، بخش دوم مربوط به تعیین ضریب تاثیرپذیری کاتالیست و خواص نفوذی آن می باشد.

#### بخش اول - بررسی های سینتیکی و پارامترهای آن

به منظور تشخیص اثر مقاومت های فیلمی و نفوذی و تعیین محدوده عملیاتی مورد نظر برای حذف این مقاومت ها آزمایش های زیر انجام و نتیجه گیری شد:

دانه کاتالیست در شرایط وجود مقاومت نفوذی نوشته شده و به روش عددی حل میشود. برای انجام یک واکنش از درجه  $n$  در شرایط پایدار بدون وجود مقاومت فیلمی اطراف دانه، معادلات بصورت زیر می باشد:

$$\frac{\delta^2 \bar{C}}{\delta \bar{r}^2} + \frac{a}{\bar{r}} \frac{\delta \bar{C}}{\delta \bar{r}} - \phi^2 \bar{C}^n = 0$$

(۲)

شرایط مرزی:

$$\bar{r} = 0 \quad \frac{\delta \bar{C}}{\delta \bar{r}} = 0$$

(۳)

$$\bar{r} = 1 \quad \bar{C} = 1$$

(۴)

رابطه مدول تیل با ضریب نفوذ موثر:

$$\phi = R \sqrt{\frac{K \rho_P C_0^{n-1}}{D_{eff}}}$$

(۵)

رابطه ضریب تاثیر پذیری با مدول تیل:

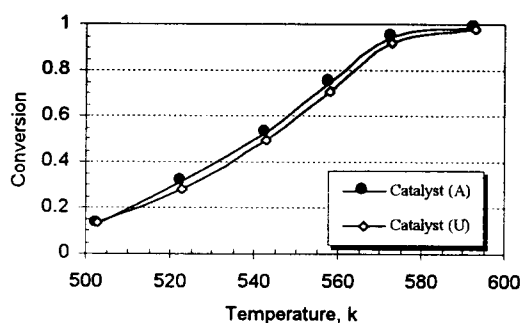
$$\varepsilon = \frac{(a+1)}{\phi^2} \left( \frac{\delta \bar{C}}{\delta \bar{r}} \right)_{\bar{r}=1}$$

(۶)

رابطه ضریب پیچش و ضریب نفوذ موثر:

در دماهای مختلف مورد مقایسه قرار گرفته اند. چنانچه ملاحظه می شود، فعالیت کاتالیست A، در دماهای بالاتر، از کاتالیست U بیشتر است.

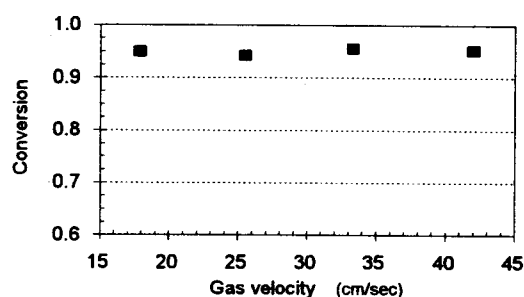
بررسی اثر فشار - گاز ورودی تقریباً "هیدروژن خالص و دارای ۹۹٪ حجمی هیدروژن می باشد. ملاحظه شد که در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و فشار کل ۲۵ اتمسفر گاز نیدروژن خروجی به اندازه ۸۸٪ حجمی هیدروژن دارد بنابراین می توان در این شرایط غلظت نیدروژن را در بستر تقریباً ثابت در نظر گرفت. فشار گاز هیدروژن در واقع تابعی است از فشار کل و چون هیدروژن بکار رفته تقریباً خالص است می توان به جای اثر فشار جزئی هیدروژن اثر فشار کل را در سرعت واکنش بررسی کرد در بررسی اثر فشار کل مطابق شکل (۶) سعی شد که میزان تبدیل در فشارهای مختلف روی یک کاتالیست مطالعه شود. ملاحظه شد که در فشارهای پائین تغییرات فشار کل در میزان تبدیل و در نتیجه سرعت واکنش موثر است ولی از فشار ۱۲ اتمسفر به بالا دیگر تغییرات فشار نقش چندانی در میزان تبدیل ندارد. از آنجا که شرایط عملیاتی در این نوع فرآیندها در فشارهای بالا، مورد توجه است می توان اثر فشار را بصورت یک پارامتر مستتر در ثابت سرعت در نظر گرفت.



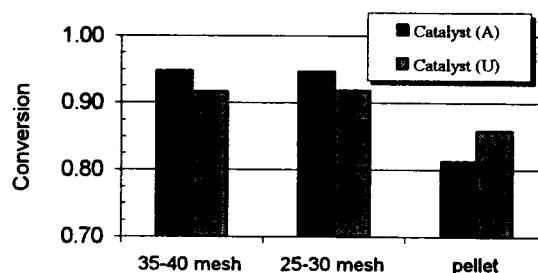
شکل ۵: مقایسه فعالیت ذاتی دو کاتالیست در دماهای مختلف.

بررسی اثر غلظت تیوفن - در سیستم راکتور انتگرالی مورد بحث، با شرایط غلظت ثابت خوراک، تغییرات میزان تبدیل در اثر تغییر در سرعت فضایی در محدوده  $250^{\circ}\text{C}$  تا  $320^{\circ}\text{C}$  در فشار کل ۲۵ اتمسفر بررسی

بررسی مقاومت فیلمی - بر روی یکی از کاتالیست ها بصورت خرد شده، میزان تبدیل خوراک بر حسب سرعت گاز بررسی شد. مطابق شکل (۳) ملاحظه شد که می توان در محدوده موردنظر، از مقاومت فیلمی کاتالیست صرف نظر کرد، زیرا با تغییر سرعت خطی گاز، تاثیر قابل ملاحظه ای در میزان تبدیل ایجاد نمی شود.



شکل ۳: اثر سرعت خطی گاز بر میزان تبدیل. دما:  $300^{\circ}\text{C}$ ، فشار: ۲۵ اتمسفر کاتالیست A.

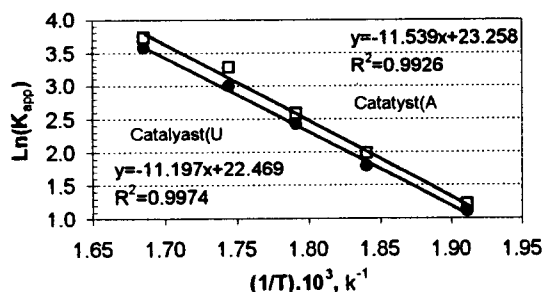


شکل ۴: اثر اندازه دانه بر میزان تبدیل. دما:  $300^{\circ}\text{C}$ ، فشار: ۲۵ اتمسفر، سرعت فضایی خوراک:  $0.7/4\text{ h}^{-1}$ .

بررسی مقاومت نفوذی - برای تعیین اندازه ای از کاتالیست که بتوان از مقاومت نفوذی دانه صرف نظر کرد، تبدیل خوراک برای اندازه های مختلف کاتالیست بررسی شد. بر اساس شکل (۴) ملاحظه می شود که می توان از مقاومت نفوذی کاتالیست در اندازه های متوسط  $0.7\text{ mm}$  (۲۵-۳۰ mesh) و کمتر از آن صرف نظر کرد. بررسی اثر دما - در شکل (۵) دو نوع کاتالیست در شرایط عملیاتی یکسان و بدون مقاومت های نفوذی و فیلمی

نوع کاتالیست به ترتیب ۹۵/۹ و  $93/1 \text{ kJ/mol}$  بدست می آید که در محدوده قابل قبول برای فرآیند HDS در این نوع کاتالیست ها می باشد [۳].

برای اطمینان از تطبیق نقاط آزمایشی و نتایج مدل سعی شد که در فشار دیگری اطلاعات آزمایشی با نتایج مدل مقایسه گردد. چنانچه در شکل (۹) برای کاتالیست A مشاهده می شود نتایج مدل در چهار دمای مختلف با نتایج آزمایشی در فشار ۱۲ اتمسفر مقایسه شده است. نتیجه می شود در این محدوده از فشار، دقت مدل سینتیکی در دماهای بالاتر بیشتر است. از اطلاعات حاصل در این مرحله می توان در بخش دوم استفاده کرد.

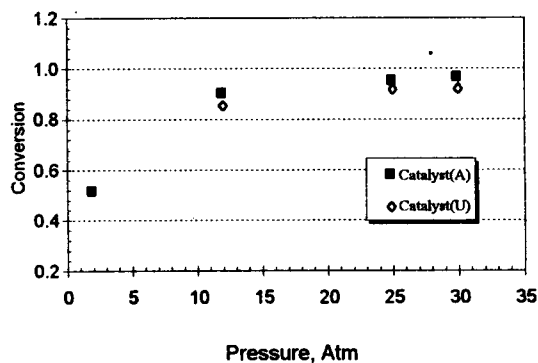


شکل ۸: تعیین ثوابت معادله آرنیوس در ثابت سرعت واکنش.

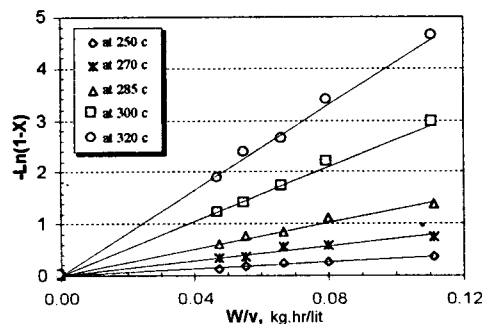
### بخش دوم - بررسی و مقایسه خواص نفوذی دانه کاتالیست

مقایسه فعالیت دو نوع کاتالیست - در شکل (۱۰) مقایسه ای میان فعالیت دو نوع کاتالیست A و U در شرایط عملیاتی یکسان انجام شده است که برای هر کاتالیست در دو حالت خرد شده (بدون مقاومت نفوذی) و دانه ای (همراه با مقاومت نفوذی) ملاحظه میشود. چنانچه دیده می شود، در حالت عدم وجود مقاومت نفوذی، کاتالیست A فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیست U دارد، در صورتیکه همین کاتالیست با شکل و اندازه ظاهری خود دارای فعالیت کمتری نسبت به کاتالیست U می باشد. در اینجا اثر شکل و اندازه ظاهری در فعالیت کاتالیست کاملاً مشهود است، بطوریکه وجود شکل ظاهری و اندازه

شکل (۷) نشان دهنده تابعیت خطی سرعت واکنش با غلظت مولی تیوفن در فاز مایع می باشد. این بررسی در مورد هر دو نوع کاتالیست انجام شده است و با استفاده از ضریب زاویه خطوط رسم شده، رابطه ثابت سرعت واکنش بر حسب دما بدست آمده است.



شکل ۶: میزان تبدیل بر حسب فشار در دمای ۳۰۰.



شکل ۷: بررسی درجه واکنش گوگردزایی از نوع درجه یک در دماهای مختلف در فشار ۲۵ اتمسفر.

تعیین پارامترهای ثابت سرعت واکنش - مطابق شکل (۸) انرژی فعالسازی و ثابت فرکانس برخورد برای هر دو نوع کاتالیست بر اساس رابطه آرنیوس بدست می آید. به این ترتیب رابطه سرعت واکنش برای فشارهای بالاتر از ۱۲ اتمسفر حاصل می شود، که در جدول (۳) ملاحظه میشود. با توجه به این جدول، انرژی فعالسازی در این دو

جدول ۳: ثابت سرعت و پارامترهای آرنیوس در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۳۲۰ و در فشارهای بالاتر از ۱۲ اتمسفر.

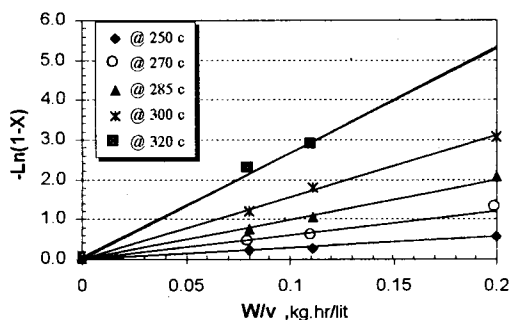
Catalyst	E/R, °k	Ln(k <sub>0</sub> )	K <sub>0</sub> , lit/hr.kg	E, kj/mol
A	11539	23.258	1.26E+10	95.9
U	11197	22.469	5.73E+09	93.1

$K_{app,A} = 1.26E+10 \cdot \text{Exp}(-11539/T, k^\circ)$ , lit/hr.kgcat  
 $K_{app,U} = 5.73E+09 \cdot \text{Exp}(-11197/T, k^\circ)$ , lit/hr.kgcat

$$-\ln(1 - X_{out}) = \mu K (W/v)$$

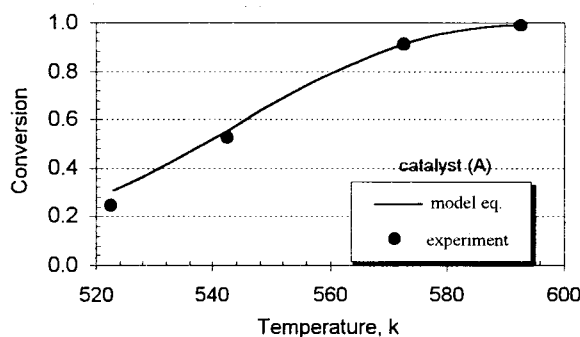
(۸)

در صد تبدیل خوراک در آزمایشات گوگردزایی از گازوفیل در فشار ۲۵ اتمسفر و در دماهای ۲۵۰ تا ۳۲۰ °C، با غلظت اولیه ثابت در سرعتهای فضایی مختلف، بر روی دانه ها، بدست آمده است، و بر اساس معادله (۸) در شکلهای (۱۱) و (۱۲) رسم شده است. در این شکلها میزان دقت در خطی بودن سرعت ظاهری واکنش نشان داده شده است. ضریب زاویه خطوط حاصل با توجه به معادله (۸) نشان دهنده ثابت سرعت ظاهری ( $\mu K$ ) می باشد، که مقدار آن در جدول (۴) برای دو کاتالیست استخراج شده است.

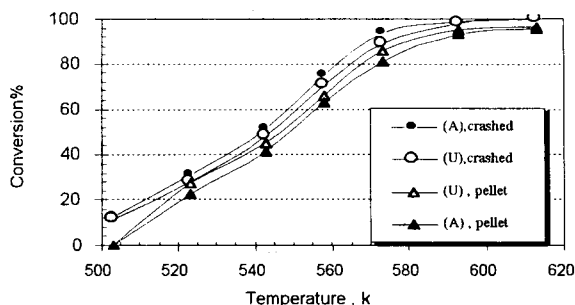


شکل ۱۱: رسم مدل راکتور انتگرالی برای دانه کاتالیست براساس واکنش درجه یک کاتالیست (A).

با داشتن اطلاعات مربوط به ثابت سرعت ذاتی، ضریب تاثیر پذیری کاتالیست در هر دما بدست می آید. با تعیین ضریب تاثیر پذیری از طریق آزمایش و سپس با استفاده از آن در مدل ریاضی دانه می توان مدول تیل متناسب با آن را بدست آورد و سپس توسط معادله (۵) ضریب نفوذ موثر تیوفن و با کمک معادله (۷) ضریب پیچش تعیین



شکل ۹: مقایسه نتایج مدل و آزمایش در فشار ۱۲ اتمسفر.



شکل ۱۰: مقایسه فعالیت کاتالیستها بر اساس تفاوت در اندازه و شکل دانه.

متفاوت کاتالیست A نسبت به کاتالیست U باعث شده است که فعالیت آن بر روی خوراک موردنظر کاهش یابد.

تعیین ضریب پیچش: با توجه به معادله (۱)، برای دانه کاتالیست در راکتور انتگرالی و تبدیل آن به فرم زیر، برای یک واکنش درجه یک، نتیجه می شود:



جدول ۴: ثابت سرعت کلی کاتالیستهای دانه ای و ضریب تاثیر پذیری حاصل از آزمایش.

T, °k	Catalyst (A)			Catalyst (U)		
	K.μ	K, rate cons.	μ, effectiveness	K.μ	K, rate cons.	μ, effectiveness
523	2.878	3.300	0.872	2.796	2.886	0.969
543	6.083	7.437	0.818	6.012	6.349	0.947
558	10.257	13.167	0.779	10.169	11.053	0.920
573	16.200	22.626	0.716	16.560	18.690	0.886
593	28.290	44.624	0.634	30.310	36.126	0.839

جدول ۵: ضریب تاثیر پذیری و مدول تیل کاتالیستها حاصل از مدل.

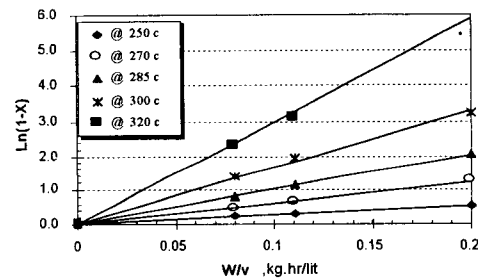
T° k	Catalyst (A)		Catalust(U)	
	μ	φ	μ	φ
558	0.779	1.562	0.920	1.157
573	0.716	1.873	0.886	1.395
593	0.634	2.358	0.839	1.765

جدول ۶: ضریب نفوذ موثر و ضریب پیش کاتالیستهار دماهای مختلف.

T° k	D <sub>iM</sub> , cm <sup>2</sup> /s	Catalyst(A)		Catalyst (U)	
		D <sub>eff</sub> , cm <sup>2</sup> /s	τ, Tortusity	D <sub>eff</sub> , cm <sup>2</sup> /s	τ, Tortusity
558	1.44E-04	9.36E-06	7.1	1.91E-05	4.4
573	1.60E-04	1.12E-05	6.6	2.22E-05	4.2
593	1.84E-04	1.39E-05	6.1	2.68E-05	4.0
			Ave. = 6.6		Ave. = 4.3

آن در مدل ریاضی دانه می توان مدول تیل متناسب با آن را بدست آورد و سپس توسط معادله (۵) ضریب نفوذ موثر تیوفن و با کمک معادله (۷) ضریب پیش تعیین می گردد که در جداول (۵) و (۶) ملاحظه می کنید. قابل ذکر است که، با توجه به خواص گازوئیل در جدول (۲) و خواص تیوفن، و با استفاده از مدل Luis & Ratcliff ضریب نفوذ مولکولی تیوفن در حلال گازوئیل محاسبه شده است [۱۵] و در معادله (۷) بکار رفته است، تیوفن به عنوان جزء نفوذ کننده و گازوئیل به عنوان حلال در نظر گرفته شده است. در جداول (۵) و (۶)، ضریب نفوذ مولکولی، ضریب نفوذ موثر و در نتیجه ضریب پیش کاتالیست محاسبه شده است. ضریب پیش برای کاتالیستهای A و U بطور متوسط در انتهای این جداول ارائه شده است.

هدف از ارائه نتایج در چندین دمای مختلف، بدین علت بوده است که میزان دقت و تکرار پذیری روش بمنظور



شکل ۱۲: رسم مدل راکتور انتگرالی برای دانه کاتالیست براساس واکنش درجه یک کاتالیست (A).

می گردد که در جداول (۵) و (۶) ملاحظه می کنید. با داشتن اطلاعات مربوط به ثابت سرعت ذاتی، ضریب تاثیر پذیری کاتالیست در هر دما بدست می آید. با تعیین ضریب تاثیر پذیری از طریق آزمایش و سپس با استفاده از

استفاده نمود.

تعیین ضریب پیچش کاتالیست مشخص گردد. همچنین اثرپذیری این پارامتر نسبت به دما نیز مورد توجه قرار گیرد.

## تشکر و قدردانی

این تحقیق در واحد کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است. از جناب آقای مهندس فضل الهی و همکارانی که در این پروژه ما را یاری کرده اند تشکر می نمایم.

## نتیجه گیری

بدین وسیله مدل تجربی سینتیک واکنش گوگردزدایی در گازوئیل و پارامترهای آن برای دو نوع کاتالیست نیکل - مولیبدن بدست آمده است. تفاوت دو نوع کاتالیست در شرایط بدون وجود مقاومتهای انتقال جرم عمدتاً در ساختار داخلی و خواص فیزیکی از جمله سطح مخصوص و اندازه حفرات می باشد بطوریکه بدون حضور مقاومتهای انتقال جرم در شرایط یکسان، کاتالیست A فعالیت بیشتری را نشان می دهد. در صورت مطالعه کاتالیستها در حضور مقاومت نفوذ جرم کاتالیست A فعالیت کمتری را نشان داده است بطوریکه ضریب پیچش این کاتالیست بالاتر از کاتالیست U می باشد که این امر احتمال تأثیر تابع محدود کننده<sup>۱۱</sup> را در نفوذ آشکار می کند. علت این امر را می توان وجود حفرات ریز و پراکندگی کمتر در اندازه حفرات کاتالیست A نسبت به U دانست. با این شرایط کاتالیست U به شکل دانه ای در تصفیه گازوئیل و خوراکیهای سنگین تر مناسب تر از کاتالیست A می باشد. می توان گفت علاوه بر ساختار داخلی، شامل سطح مخصوص و توزیع اندازه حفرات، اندازه و شکل ظاهری کاتالیست نیز عامل مهمی در انتخاب نوع کاتالیست برای تصفیه خوراکیهای سنگین می باشد. از پارامترهای سینتیکی و فیزیکی حاصل در این تحقیق می توان برای طراحی و مدلسازی واحدهای گوگردزدایی

## فهرست نشانه ها

a	: پارامتر شکل دانه
$\bar{C}$	: غلظت بدون بعد تیوفن در حفره
$C_0$	: غلظت اولیه تیوفن
$D_{eff}$	: ضریب نفوذ موثر تیوفن
$D_{iM}$	: ضریب نفوذ مولکولی تیوفن
$F_0$	: سرعت مولی تیوفن ورودی
K	: ثابت سرعت ذاتی واکنش
$\bar{r}$	: طول بدون بعد دانه
R	: شعاع دانه کاتالیست
$-R_T$	: سرعت واکنش مصرف تیوفن
v	: دبی حجمی خوراک
W	: جرم کاتالیست
$\mu$	: ضریب تأثیر پذیری
$\epsilon_p$	: کسر تخلخل دانه
$\phi$	: مدول تیل
$\rho_p$	: دانسیته ظاهری دانه
$\tau$	: ضریب پیچش

## مراجع

- 1 - Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, F. E., Anderson, J. R. and Boudart, M. (Eds). (1996). *Hydrotreating catalysis science and technology*. Vol. II, Springer, Berlin.
- 2 - Froment, C. F., Delmen, B. and Grange, P. (1997). *Hydrotreating and hydrocracking of oil fractions*. Elsevier, Science.
- 3 - Le Page, J. F. (1987). *Applied heterogeneous catalysis*. Edition Technip. Paris.

- 4 - Absi – Halabi, M., Beshara, J., Qabazard, H. and Stanislaus, A. (Eds). (1996). *Catalysts in petroleum refining and petrochemical industries*. Elsevier, Amsterdam, Vol 100.
- 5 – Trimm, D. L. (1980). *Design of industrial catalysis*. Elsevier Science, Amsterdam.
- 6- Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P. (Eds), (1983). *Preparation of catalysis*. Elsevier Science, Amsterdam.
- 7 - Vrinat, M. L. and Mourgues, L. (1993). *Appl. Cat.*, Vol. 5, P. 43.
- 8 - Beaton, W. I. and Bertolacini, R. J. (1991). *Cat. Rev. Sei.*, Vol. 33, P. 281.
- 9 - Cooper, B. H., Donnis, B. B. L. and Moyse, B. (1986). *Oil & Gas J.*, Dec. 8, P. 315.
- 10 - Furimsky, E. (1998). *App. Cat. A. General*, Vol. 171, P. 177.
- 11 - Pereira, C. J., Donnelly, R. G., Hegedusin, L. L., Petersen, E. E. and Bell, A. T. (Eds). (1987). *Catalyst deactivation*. Marcel Dekker, New York, P.315.
- 12 – Satterfield, C. N. (1970). *Mass transfer in heterogenous catalysis*. M.I.T. Press Cambridge. Mass.
- 13 - Blashka, S., Bond, G. and Ward, D. (1998). *Oil & Gas J.*, Vol. 5, P.36.
- 14 - Al-Dahhan, N. H. and Duduckovic, M. P. (1996). "Catalyst bed dilution for improving catalyst wetting in laboratory trickle – bed reactors." *AICHE J.*, Vol. 42, No. 9, P. 2594.
- 15 - Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E. (1987). *The properties of gases and liquids*. McGraw Hill.

### واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 – Hydrodesulfurization
- 2 – Hydrotreating
- 3 - Microporous
- 4 - Mesoporous
- 5 - Tortusity Factor
- 6 - Trickle Bed
- 7 - Thiele Modulus
- 8 – Quadrolobe
- 9 - Iso-Max Gasoil
- 10 - Restrictive Function

