

# سینتیک واکنش گوگردزدایی عمیق هیدروژنی برای برش نفتی گازوئیل

سعید شکری (کارشناس ارشد)

مرتضی تاجریان (کارشناس ارشد)

مهدی محمدی (کارشناس ارشد)

حمید گنجی (استادیار)

اشرف دهقانی (کارشناس ارشد)

هومن جواهری زاده (کارشناس ارشد)

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده مهندسی توسعه فرایندها

آلودگی‌های نفتی پدیده‌ی نامطلوب با تأثیرات جدی و مخرب بر روی محیط زیست و سلامتی انسان است. از آنجا که ترکیبات سولفوردار یکی از مهم‌ترین آلوده‌کننده‌های مواد نفتی و یکی از اهداف مهم پالایش به شمار می‌روند، در این تحقیق یک بررسی نظام‌مند به منظور تعیین سینتیک واکنش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) برش نفتی گازوئیل با استفاده از کاتالیست تجاری  $\text{NiS}-\text{NiO}$  انجام شد. آزمایش‌ها در یک ریز واکنش‌گر بستر قطره‌ای<sup>۲</sup> در دمای  $380^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$ ، فشار  $70\text{ bar} - 55\text{ bar}$  و سرعت فضایی (LHSV)  $2 - 5\text{ h}^{-1}$  انجام شد. با توجه به این که گوگردزدایی از تیوفن‌ها و به خصوص مشتقات بنزوتیوفنی و دی‌بنزوتیوفنی دشوار است و در گوگردزدایی عمیق مطرح می‌شود، لذا در اینجا سینتیک واکنش (HDS) برای ماده‌ی گوگرددار دی‌بنزوتیوفن و به صورت مدل توانی تعیین شد. نتایج حاصله حاکی از آن است که درجه‌ی واکنش HDS دی‌بنزوتیوفن در خوراک گازوئیل برابر  $1/4$  است. انرژی فعال‌سازی واکنش HDS نیز برابر  $15\text{ kcal/mol}$  تعیین شد.

shokris@ripi.ir  
tadjerianm@ripi.ir  
mohamadim@ripi.ir  
ganjih@ripi.ir  
dehghania@ripi.ir  
javaherizadehh@ripi.ir

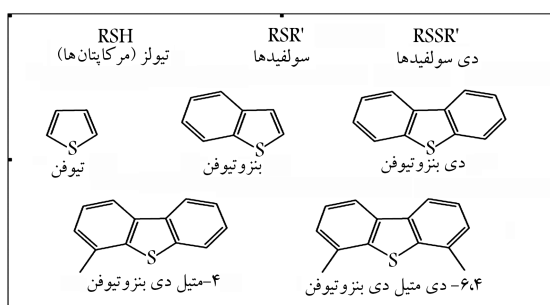
واژگان کلیدی: گوگردزدایی هیدروژنی، سینتیک، کاتالیست، دی‌بنزوتیوفن، برش‌های نفتی.

## ۱. مقدمه

در صنعت پالایش نفت و در محصولات تقطیر، گوگرد به شکل ترکیبات آلی وجود دارد که طی فرایندی موسوم به «گوگردزدایی هیدروژنی» (HDS) برطرف می‌شود. برای این منظور ترکیبات گوگرددار (شکل ۱) در حضور کاتالیست با هیدروژن واکنش داده و به سولفید هیدروژن و هیدروکربن تبدیل می‌شوند؛  $\text{H}_2\text{S}$  به دست آمده گازی شکل است و به آسانی جدا می‌شود. گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) در مورد ترکیبات خطی به طور شماتیک مطابق فرمول ۱ انجام می‌شود [۱-۳]:



گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) در مورد ترکیبات حلقوی (آروماتیک) و چندحلقه‌یی (پلی‌آروماتیک) نیز تقریباً به طور مشابه انجام می‌شود، که محصول نهایی آن یک هیدروکربن مایع بدون گوگرد و گاز  $\text{H}_2\text{S}$  است. البته سازوکار واکنش ترکیبات



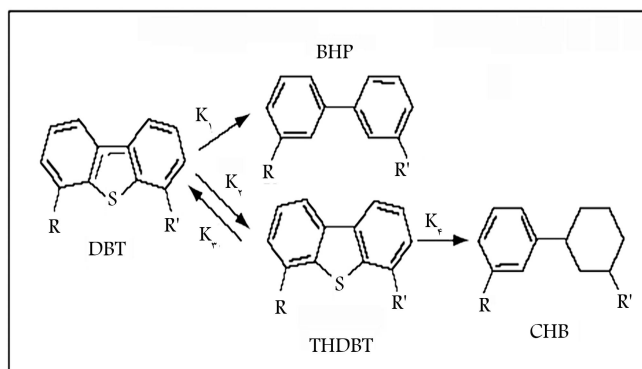
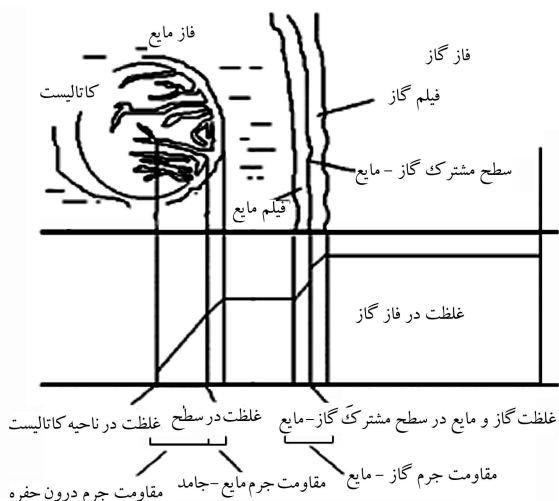
شکل ۱. مولکول‌های گوگردی در نفت خام.

حلقوی گوگرددار به سادگی فرمول ۱ نیست، بلکه واکنش از مسیرهای متعددی پیش می‌رود. [۵،۴]

ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام به این زیرگروه‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱. گوگرد خالص آزاد<sup>۲</sup>؛

تاریخ: دریافت ۱۵/۷/۸۶، داری ۳/۳/۸۷، پذیرش ۱۸/۶/۸۷



شکل ۲. شماتیک واکنش (HDS) دی بنز تیوفن. [۱۵]

شکل ۳. شمایی از فازهای مختلف موجود روی سطح کانالیست HDS و درون واکنش گر سه فاز. [۱۵]

جدول ۱. مشخصات خوراک گازوییل.

| مشخصات     | مقادیر   |
|------------|----------|
| T.SULPHUR  | %wt ۱٫۱  |
| SP.GR@۶۰ F | ۰٫۸۵۲۰   |
| IBP        | ۲۲۳°C    |
| ۵vol.٪     | ۲۴۹°C    |
| ۱۰ vol.٪   | ۲۵۹°C    |
| ۳۰ vol.٪   | ۲۸۰°C    |
| ۵۰ vol.٪   | ۳۰۰°C    |
| ۷۰ vol.٪   | ۳۲۰°C    |
| ۹۰ vol.٪   | ۳۵۴°C    |
| ۹۵ vol.٪   | ۳۶۶°C    |
| FBP        | ۳۷۸°C    |
| MeABP      | ۲۹۶٫۸۲°C |

مجاز سوخت (۵-۱۰ ppm)، به بازار عرضه می شوند. برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه ی کانالیست درمورد خوراک های متنوع نفتی و برای طراحی واکنش گره های جدید که در آنها از کانالیست و خوراک جدیدی استفاده می شود، لازم است سینتیک واکنش HDS مشخص باشد. کانالیست جدید شرکت Nippon (با نام تجاری NHS-۲۰۴) قادر به انجام فرایند گوگردزایی تا حد ULSD<sup>۵</sup> است. [۲۴] در پژوهش حاضر از این کانالیست، ضمن طراحی واکنش گر مربوطه، برای بررسی سینتیک واکنش HDS با استفاده از خوراک گازوییل شیراز و ماده ی دی بنز تیوفن در پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شد. مشخصات خوراک گازوییل در جدول ۱ ارائه شده است.

کانالیست مورد استفاده در تعیین سینتیک واکنش HDS با نام تجاری NHS-۲۰۴ و از نوع کانالیست های CoMo با پایه ی  $\gamma$ -آلومینا است. مشخصات فیزیکی این کانالیست در جدول ۲ و مشخصات شیمیایی آن در جدول ۳ ارائه شده است.

۲. مرکاپتان ها و تیول ها (R-SH)؛
  ۳. سولفید هیدروژن؛
  ۴. سولفیدها؛
  ۵. دی سولفیدها (R-S-S-R') از قبیل دی متیل دی سولفید (CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>) و دی اتیل دی سولفید (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)؛
  ۶. پلی سولفیدها (R-S<sub>n</sub>-R')؛
  ۷. تیوفن ها و مشتقات آنها که در ترکیبات سنگین تر وجود دارند و نقطه ی جوش بالایی نیز دارند: بنزوتیوفن (BT)، و دی بنزوتیوفن (DBT) و دیگر مشتقات آلکیلی آن.
- با بررسی های انجام شده درخصوص واکنش های گوگردزایی هیدروژنی مشخص شده است که مرکاپتان ها، سولفیدها و دی سولفیدها به آسانی گوگردزایی می شوند و هیدروکربن های مربوطه را به همراه H<sub>2</sub>S تولید می کنند، در حالی که گوگردزایی از تیوفن ها، به ویژه از مشتقات بنزوتیوفنی و دی بنزوتیوفنی دشوار است. لذا در اینجا به عنوان نقطه ی شروع، گوگردزایی از دی بنزوتیوفن را بررسی کرده ایم. سازگار واکنش دی بنزوتیوفن به طور شماتیک در شکل ۲ آورده شده است. درمورد سایر ترکیبات چندحلقه یی نیز شبکه ی مشابهی از واکنش ها وجود دارد.

## ۲. گوگردزایی هیدروژنی

گوگردزایی هیدروژنی (HDS) یک واکنش کانالیستی ناهمگن است. فلزات سولفیدی که بر روی یک پایه ی متخلخل تثبیت شده اند، بهترین انتخاب به عنوان کانالیست های واکنش HDS محسوب می شوند. امروزه، در سراسر دنیا از کانالیست های مولیبدن برای این منظور استفاده می شود. فلزات مختلفی نیز به عنوان ترقی دهنده<sup>۴</sup> استفاده شده اند که از میان آنها نیکل و کبالت بالاترین فعالیت را نشان می دهند. [۱۰-۱۶] در میان پایه های کانالیستی، آلومینا نقش مهمی در فعالیت و پایداری کانالیست HDS دارد و آلومینای با فاز گاما (  $\gamma$  ) مناسب ترین پایه است. شکل ۳ شمایی از فازهای مختلف موجود روی سطح کانالیست HDS و درون واکنش گر سه فاز را نشان می دهد. [۱۵-۱۱]

بهینه سازی پارامترهای طراحی و شرایط عملیاتی و عملکرد کانالیست فقط با داشتن مدل سینتیکی مناسب امکان پذیر است. [۲۳-۱۶] از این رو تاکنون در این زمینه کارهای تحقیقاتی متعددی در سطح جهان انجام شده است. امروزه انواع مختلفی از کانالیست های جدید، برای دست یابی به شرایط سخت گیرانه تر میزان گوگرد

جدول ۲. مشخصات فیزیکی کاتالیست ۲۰۴-NHS.

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| سطح ویژه ( $m^2/g$ )     | ۲۰۰        |
| تخلخل ( $cc/g$ )         | ۰٫۳-۰٫۶    |
| شکل کاتالیست             | استوانه‌یی |
| سایز کاتالیست ( $inch$ ) | ۱٫۱۶       |

جدول ۳. مشخصات شیمیایی کاتالیست ۲۰۴-NHS.

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| اکسید کبالت ( $mass\%$ )       | ۲٫۷   |
| اکسید مولیبدن ( $mass\%$ )     | ۲۰-۲۵ |
| AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۶۰-۸۰ |
| SiO <sub>2</sub>               | ۱-۴   |
| Na <sub>2</sub> O+Fe           | ۰٫۵   |

### ۳. طراحی آزمایش‌ها و تعیین معادله‌ی سینتیکی

برای بررسی سینتیک واکنش HDS لازم است گوگرد موجود در خوراک از یک نوع ماده‌ی گوگرددار باشد. بنابراین خوراک اولیه‌ی گازوییل که از شیراز تهیه شده بود (جدول ۱) ابتدا با عبور از روی بستر کاتالیست کاملاً گوگردزایی شد تا گوگرد آن به زیر ۱۰ ppm برسد. البته در ضمن انجام این کار شرایط بهینه‌ی عملکرد کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت و محدوده‌ی انجام آزمایش‌های سینتیک چنین تعیین شد:

دما:  $380^{\circ}C - 360^{\circ}C$ ؛ فشار:  $70\text{ bar} - 55$ ؛ سرعت فضای (LHSV):  $2\text{ hr}^{-1} - 5$ ؛ برای طراحی آزمایش‌ها، پارامترهای عملیاتی و سطوح آنها طبق جدول ۴ تعیین شده و با استفاده از روش طراحی بهینه<sup>۶</sup> جدول طراحی آزمایش‌های تعیین سینتیک، طراحی شد. در این روش از طراحی آزمایش‌ها، کم‌ترین تعداد آزمایش‌ها به صورت بهینه به دست می‌آید که به وسیله‌ی آنها می‌توان پارامترهای سینتیکی را با دقت بالا مشخص کرد.

واکنش‌گر بستر قطره‌یی مورد استفاده در این تحقیق یک ریزواکنش‌گر کاتالیست (به شکل لوله‌یی عمودی با قطر ۱ اینچ و ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر) است. داخل این لوله حجم مشخصی از کاتالیست براساس LHSV مورد نظر در بین دو قسمت پر شده از گلوله‌های شیشه‌یی قرار می‌گیرد. گرمایش واکنش‌گر از طریق یک گرم‌کن برقی استوانه‌یی که روی جداری خارجی واکنش‌گر نصب شده انجام می‌گیرد. این گرم‌کن مجهز به کنترل‌کننده‌های دقیق دمایی است و کنترل دما از طریق یک PLC انجام می‌شود.

در شروع کار ریزواکنش‌گر لازم است ابتدا عمل آماده‌سازی کاتالیست انجام شود. برای این منظور فلزات فعال کاتالیست که به صورت اکسید هستند، بر اثر واکنش با دی‌متیل‌دی‌سولفاید (DMDS) به سولفید فلزات کبالت و مولیبدن تبدیل می‌شوند. در واقع بخشی از کاتالیست که به صورت سولفید فلزی باشد فعال خواهد بود و قادر به انجام واکنش HDS است. عمل سولفاته‌کردن با استفاده از تزریق مخلوط DMDS و گازوئیل آیزوماکس به همراه هیدروژن بر روی بستر کاتالیستی انجام می‌شود. این کار با یک برنامه‌ی دمایی مشخص و با توجه به نوع کاتالیست و دستورالعمل ارائه شده از سوی سازنده انجام می‌گیرد. معمولاً عمل سولفاته‌کردن کاتالیست به حدود ۲۴ ساعت زمان نیاز دارد. سازوکار فعال‌سازی به این صورت است که ابتدا DMDS

در حضور کاتالیست با هیدروژن واکنش داده و به متان و H<sub>2</sub>S تبدیل می‌شود، H<sub>2</sub>S آزاد شده در ادامه با اکسیدهای فلزی کاتالیست واکنش داده و آنها را سولفاته می‌کند.

برای بررسی سینتیک واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن، چون علاوه بر سینتیک شیمیایی سرعت انتقال جرم نیز می‌تواند مؤثر باشد، لازم است ابتدا تأثیر عوامل انتقال جرم بررسی شوند. در صورتی که مقاومت انتقال جرم در مقایسه با مقاومت سینتیک واکنش بسیار کوچک باشد، می‌توان از تأثیر آن صرف‌نظر کرد و سینتیک واکنش را معادل سینتیک ظاهری واکنش‌گر در نظر گرفت.

مقاومت‌های انتقال جرم در کاتالیست‌ها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: مقاومت نفوذ حفره‌یی<sup>۷</sup> و مقاومت فیلمی<sup>۸</sup>. طبق تعریف، مقاومت نفوذ حفره‌یی عبارت است از مقاومتی که خلل و فرج کاتالیست در مقابل ورود واکنش‌دهنده‌ها<sup>۹</sup> و خروج محصولات<sup>۱۰</sup> اعمال می‌کند. مقاومت فیلمی نیز عبارت است از مقاومتی که فیلم گاز اطراف کاتالیست در برابر ورود و خروج واکنش‌دهنده‌ها و محصولات ایجاد می‌کند.<sup>[۲۲]</sup>

برای بررسی اثر مقاومت حفره‌یی، یک‌بار کاتالیست با ابعاد واقعی و یک‌بار به صورت پودر با ابعاد ( $18 < mesh < 25$ ) در ریزواکنش‌گر شارژ شد. بدین منظور اثرات مقاومت حفره‌یی در گستره‌یی از میزان تبدیل، طی دو سری آزمایش و در شرایط دما و فشار متفاوت بررسی شد. درصد تبدیل واکنش HDS که با استفاده از این دو میزان متفاوت کاتالیست و تحت شرایط مختلف واکنش‌گر به دست آمده، در شکل ۴ رسم شده است. چنان که مشاهده می‌شود به‌ازای مقادیر یکسان سرعت فضای (LHSV) هر دو نقطه‌ی متناظر بر روی دو منحنی (مربوط به دو اندازه‌ی مختلف کاتالیست) تفاوت قابل ملاحظه‌یی ندارند. این امر بیان‌گر بی‌اثر بودن مقاومت نفوذ حفره‌یی است.

جدول ۴. طراحی آزمایش‌های تعیین سینتیک واکنش.

| سرعت فضای مایع ( $hr^{-1}$ ) | فشار (bar) | دما ( $^{\circ}C$ ) |    |
|------------------------------|------------|---------------------|----|
| ۰٫۵                          | ۵۵         | ۳۶۰                 | ۱  |
| ۰٫۵                          | ۶۰         | ۳۷۰                 | ۲  |
| ۱                            | ۶۰         | ۳۷۰                 | ۳  |
| ۲                            | ۶۵         | ۳۸۰                 | ۴  |
| ۲                            | ۷۰         | ۳۷۰                 | ۵  |
| ۱٫۵                          | ۶۵         | ۳۷۰                 | ۶  |
| ۲                            | ۶۰         | ۳۶۰                 | ۷  |
| ۱٫۵                          | ۷۰         | ۳۶۰                 | ۸  |
| ۱                            | ۷۰         | ۳۸۰                 | ۹  |
| ۲                            | ۵۵         | ۳۸۰                 | ۱۰ |
| ۱٫۵                          | ۵۵         | ۳۷۰                 | ۱۱ |
| ۱                            | ۶۵         | ۳۶۰                 | ۱۲ |
| ۰٫۵                          | ۵۵         | ۳۸۰                 | ۱۳ |
| ۱٫۵                          | ۶۰         | ۳۷۰                 | ۱۴ |
| ۰٫۵                          | ۷۰         | ۳۷۰                 | ۱۵ |

دخالته مقاومت‌های انتقال جرم می‌توان از معادلات دیگری نظیر معادلات لانگمیر-هینشلوود یا معادله‌ی ریپدل نیز استفاده کرد.<sup>[۱۶]</sup> با توجه به آزمایش‌های قبلی و اثبات عدم دخالت این مقاومت‌ها، در این تحقیق از یک معادله‌ی توانی<sup>۱۲</sup> مطابق معادله‌ی ۲ استفاده شد.

$$r_A = -kC_{DBT}^n \quad (2)$$

که در آن  $r_A$  سرعت واکنش،  $C$  غلظت گوگرد،  $t$  زمان اقامت،  $k$  ثابت سرعت ظاهری و  $n$  درجه‌ی واکنش است. از حل معادله‌ی ۲ خواهیم داشت:

$$\ln(C_f/C_p) = k/LHSV \quad (n = 1) \quad (3)$$

اگر درجه‌ی واکنش صفر یا بزرگ‌تر از ۱ باشد، حل معادله‌ی ۲ به شکل معادله‌ی ۴ است<sup>[۱۶]</sup>:

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{C_p^{n-1}} - \frac{1}{C_f^{n-1}} \right] = \frac{k}{LHSV} \quad (4)$$

که در آن  $k$  ثابت ظاهری سرعت واکنش HDS با واحد  $(wt\%)^{-n} h^{-1}$  و یک تابع نمایشی است؛  $n$  درجه‌ی واکنش؛  $C_P$  غلظت وزنی گوگرد در محصول؛  $C_f$  غلظت وزنی گوگرد در خوراک و  $LHSV$  سرعت فضایی مایع با واحد  $h^{-1}$  است. براساس معادله‌ی آرنیوس ثابت سرعت واکنش چنین است:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (5)$$

که در آن  $k_0$  ثابت آرنیوس،  $E$  انرژی فعال‌سازی با واحد  $kJ/mol$ ،  $T$  دما با واحد  $K$ ، و  $R$  ثابت عمومی گازها با واحد  $kJ/mol K$  است. فرضیات اساسی مطالعه‌ی سینتیک عبارت است از<sup>[۱۶]</sup>:

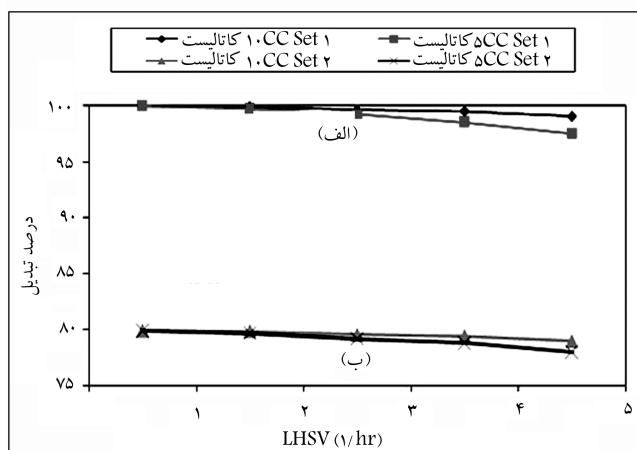
- واکنش‌گر در شرایط هم‌دما (ایزوترمال) کار می‌کند؛

- جریان Plug کامل است.

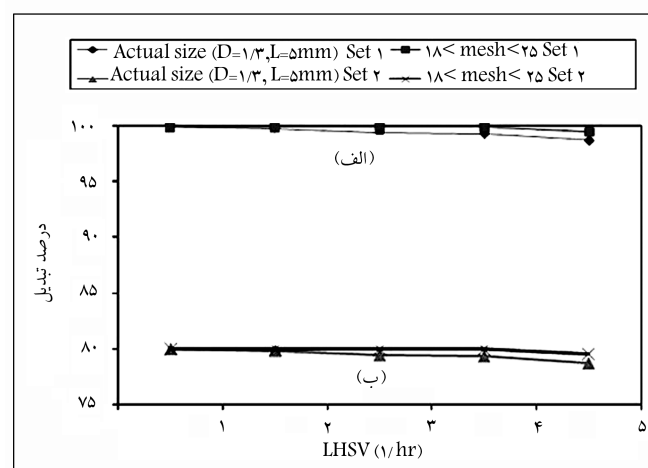
نکته‌ی دیگر این که افزایش نقطه‌ی جوش بر درجه‌ی واکنش تأثیر دارد و ممکن است حتی باعث شود که درجه‌ی واکنش یک عدد مختلط<sup>۱۳</sup> شود. تحت شرایط جریان Plug با رسم پارامتر سمت چپ معادلات ۳ و ۴ در مقابل  $\frac{1}{LHSV}$ ، در دما و فشار ثابت، باید خط راستی به دست آید که از مبدأ می‌گذرد.<sup>[۱۶]</sup> هر درجه‌ی واکنشی که حاصل آن خطی هموارتر باشد، به‌عنوان درجه واقعی واکنش انتخاب می‌شود. نتایج حاصل از عبور یک خط راست به‌ازای درجات متفاوت واکنش در جدول ۵ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که داده‌های آزمایشگاهی واکنش HDS از سینتیک درجه ۱/۴ پیروی می‌کند. شکل ۶ نشان می‌دهد که رسم پارامتر سمت چپ معادله‌ی ۴ برحسب  $\frac{1}{LHSV}$  در دما و فشار ثابت خط راستی ایجاد می‌کند که از مبدأ می‌گذرد. در رسم این شکل‌ها از روش انتگرال استفاده شده است، به این صورت که یک درجه برای واکنش مورد نظر فرض شده و با توجه به آن محور عمودی محاسبه شده است. سپس با رسم مقادیر آن برحسب زمان اقامت و با بررسی دقت رگرسیون ( $R^2$ ) صحت درجه‌ی واکنش مورد نظر بررسی شده است. با استفاده از

جدول ۵. مقایسه‌ی مقادیر ضرایب انطباق خطی مدل توانی با درجات واکنش مختلف.

| درجه واکنش             | $n=1/4$ | $n=1/5$ |
|------------------------|---------|---------|
| ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) | ۰٫۹۸۷۰  | ۰٫۹۵۴۶  |



شکل ۴. تأثیر مقاومت نفوذ حفره‌یی در دو سری آزمایش: (الف) دمای  $37^\circ C$  و فشار ۵۰ bar؛ (ب) دمای  $60^\circ C$  و فشار ۲۳۰ bar.



شکل ۵. تأثیر مقاومت فیلمی در دو سری آزمایش: (الف) دمای  $37^\circ C$  و فشار ۵۰ bar؛ (ب) دمای  $60^\circ C$  و فشار ۲۳۰ bar.

برای بررسی اثر مقاومت فیلمی، با تغییر میزان سرعت خطی سیال عبوری از روی بستر کاتالیست، مقادیر درصد تبدیل واکنش HDS را اندازه‌گیری و مقایسه می‌کنند. بدین منظور اثرات مقاومت حفره‌یی در گستره‌یی از میزان تبدیل، طی دو سری آزمایش و در شرایط دما و فشار متفاوت بررسی شد. در شکل ۵ میزان تبدیل واکنش، به‌ازای پنج سرعت مختلف که در شرایط مختلف واکنش‌گر اندازه‌گیری شده ارائه شده است. پرا واضح است که به‌ازاء مقادیر یکسان سرعت فضایی ( $LHSV$ ) با دوبرابر شدن حجم کاتالیست سرعت خطی سیال عبوری نیز دو برابر خواهد شد. چنان که مشاهده می‌شود، هر دو نقطه‌ی متناظر بر روی دو منحنی (مربوط به دو سرعت خطی مختلف) تفاوت قابل ملاحظه‌یی ندارند. این نکته بیان‌گر عدم دخالت مقاوت فیلمی در واکنش HDS است.

با توجه به اطمینان از عدم دخالت مقاومت‌های انتقال جرم در سینتیک واکنش، آزمایش‌های لازم برای تعیین معادله‌ی سینتیکی واکنش HDS دی‌بنزوتیوفن طراحی و در یک ریزواکنش‌گر انجام شد. یکی از روش‌های تعیین معادله‌ی سینتیک، استفاده از داده‌های تجربی و تعیین ثابت‌های معادله‌ی آرنیوس<sup>۱۱</sup> است.<sup>[۱۶]</sup> البته در صورت

جدول ۶. مقایسه درجه واکنش و انرژی فعال‌سازی واکنش HDS مدل‌های توانی مختلف.

| انرژی فعال‌سازی (kJ/mol) | درجه واکنش   | دامنه جوشش خوراک (°C) |                               |
|--------------------------|--------------|-----------------------|-------------------------------|
| ۲۸                       | ۲            | ۶۵۵-۲۱۰               | Bej et al <sup>۴</sup>        |
| ۹۴                       | ۱/۵          | ۵۶۶-۲۴۲               | Yui and Ng <sup>۱۶</sup>      |
| ۱۷۶                      | Pseudo first | ۵۲۴-۳۴۵               | Diaz-Red et al <sup>۳</sup>   |
| ۱۳۸                      | ۱/۵          | ۵۱۵-۱۹۶               | Yui and sanford <sup>۱۶</sup> |
| ۸۷                       | ۱/۵          | ۵۷۶-۱۸۵               | Ferdous et a <sup>۱۶</sup>    |
| ۹۲٫۶۶                    | ۱/۴          | ۳۷۸-۲۲۳               | کار حاضر                      |

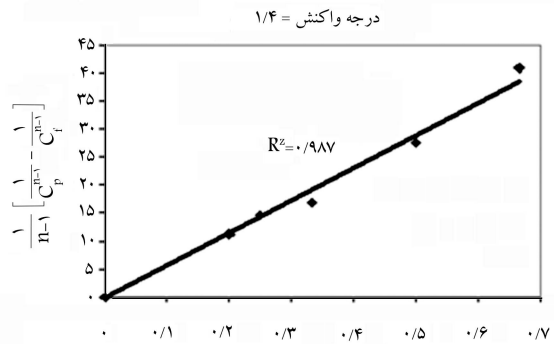
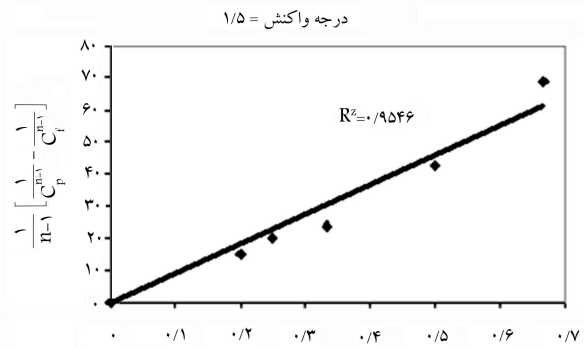
#### ۴. نتایج

در این کار سینتیک واکنش گوگردزدایی عمیق هیدروژنی<sup>۱۴</sup> از خوراک گازوئیل شیراز برای ماده گوگردی دی‌بنزوتیوفن<sup>۱۵</sup> مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این که واکنش کاتالیستی به صورت ناهمگن انجام می‌شود، ابتدا تأثیر عوامل انتقال جرم بر سرعت واکنش مطالعه شد. به همین منظور دو عامل مقاومت نفوذ حفره‌یی و مقاومت نفوذ فیلمی مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به نتایج حاصله مشخص شد که در کاتالیست مورد استفاده مقاومت‌های انتقال جرم بی‌تأثیرند. سپس با انجام آزمایش‌های پارامترهای مدل توانی سینتیک واکنش HDS تعیین شد. در آزمایش‌های انجام شده برای تنظیم خوراک از یک پمپ قابل تنظیم با دقت بالا استفاده شده است؛ همچنین دما و فشار از طریق یک سیستم کنترلی PLC تحت کنترل بودند. برای آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده از روش رانی نیکل استفاده شده است که برای مقدار گوگرد کم‌تر از ۱۰ ppm مناسب است. در این تحقیق با توجه به داده‌های تجربی، توان واکنش HDS برابر ۱/۴ و انرژی فعال‌سازی آن برابر ۹۲٫۶۶ kJ/mol به دست آمد. برای مقایسه‌ی درجه‌ی واکنش و انرژی فعال‌سازی حاصل از این تحقیق با مقادیر گزارش شده در دیگر مقالات، جدول ۶ ارائه شده است. در بسیاری از موارد مقادیر انرژی فعال‌سازی و درجه واکنش توافق خوبی با مطالعه‌ی انجام شده دارد. تفاوت‌های موجود به علت اختلاف نوع کاتالیست، نوع خوراک‌ها، ماده مرجع گوگرددار، سازوکار واکنش و پدیده‌های فیزیکی فصل مشترک فازهاست.

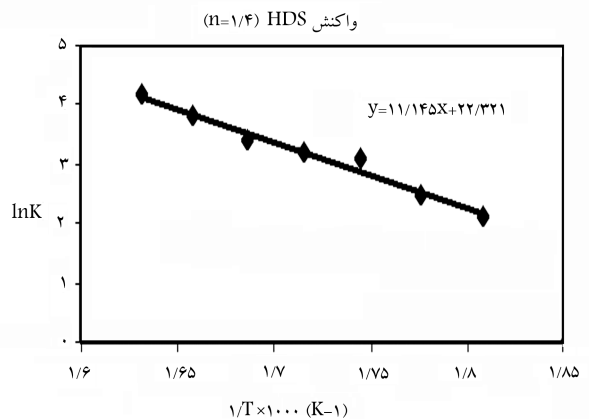
با توجه به جدول ۵ مشخص می‌شود که محدوده‌ی دامنه‌ی درجات واکنش و مقدار انرژی فعال‌سازی، از نظر درجه‌ی بزرگی<sup>۱۶</sup> به خوبی با نتایج کارهای مشابه مطابقت دارد.

#### ۵. نتیجه‌گیری

بهبه‌سازی پارامترهای طراحی و شرایط عملیاتی و عملکرد کاتالیست HDS تنها با داشتن مدل سینتیکی مناسب امکان‌پذیر است. در این پژوهش، سینتیک واکنش HDS با استفاده از خوراک گازوئیل شیراز و ماده‌ی دی‌بنزوتیوفن در پژوهشگاه صنعت نفت بررسی شد. آزمایش‌هایی برای تعیین معادله‌ی سینتیکی واکنش HDS دی‌بنزوتیوفن طراحی و در یک ریزواکنش‌گر انجام شد و مشخص شد که در محدوده‌ی



شکل ۶. انطباق مدل توانی درجات مختلف با داده‌های تجربی.



شکل ۷. منحنی آرنیوسی داده‌های سرعت بر اساس مدل توانی  $n=1/4$ .

این روش و تخمین درجه‌های مختلف واکنش، بهترین درجه که همان ۱/۴ است به دست آمد.

انرژی فعال‌سازی و ثابت سرعت ( $k_0$ ) پارامترهای دیگری هستند که در معادله‌ی آرنیوسی ۵ باید تعیین شوند. برای این منظور میزان تبدیل واکنش HDS در دماهای  $38^\circ\text{C} - 36^\circ\text{C}$  و به‌ازای LHSV، فشار و نسبت H<sub>2</sub>Oil ثابت و به‌ترتیب برابر  $1/5 \text{ h}^{-1}$ ، ۶۰ bar و  $125 \text{ ml/l}$  انجام شد. با توجه به منحنی شکل ۷، که در آن  $\ln(k)$  برحسب  $1/T$  رسم شده است، مقدار انرژی فعال‌سازی براساس نسبت  $\ln(E/R)$  شیب خط به دست می‌آید. همچنین ثابت آرنیوس  $k_0$  از مقدار ( $k_0$ )  $\ln$  (عرض از مبدأ خط) به دست می‌آید. مقادیر محاسباتی انرژی فعال‌سازی برابر ۹۲٫۶۶ kJ/mol و ثابت آرنیوس حدود  $10^9 \times 2/7$  است.

آن با نتایج تحقیقات منتشره مشخص شد که از انطباق خوبی برخوردارند. از این معادله سینتیک می‌توان در شبیه‌سازی فرایند، و به‌عنوان ابزار مهمی برای طراحی و بهینه‌سازی واکنش‌گرهای HDS استفاده کرد.

عملیاتی مورد نظر مقاومت نفوذ حفره‌یی و مقاومت فیلمی تأثیری در سینتیک واکنش شیمیایی ندارند. برای تعیین معادله سینتیک با استفاده از داده‌های تجربی و تعیین ثوابت معادله آرنیوس معادله‌ی توانی با درجه‌ی ۱/۴ به دست آمد که از مقایسه‌ی

### پانوشت

1. hydro-desulfurization
2. trickle bed
3. free elemental sulfur
4. promoter
5. ultra low sulfur diesel
6. optional design
7. pore diffusion
8. film diffusion
9. reactants
10. products
11. arrhenius
12. power law
13. complex
14. ultra deep desulfurization
15. dibenzothiophene
16. order of magnitude

### منابع

7. Wang, W.J. and Chen, Y.W. "Alumina-alumina borates as solid acid catalysts", *Catal. Lett.*, **10**, pp.297 (1991).
8. Li, C.; Chen, Y.W.; Yang, S.J. and Wu, J.C. "Hydrodesulfurization reaction of atmospheric gas oil over cobalt-molybdenum/alumina-alumina borate catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, pp.1573 (1993).
9. Chen, Y.W.; Tsai, C.M. and Li, C. "Hydrodesulfurization of residue oils over NiMo/alumina-alumina borate catalysts: effect of boron content", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, pp.2040 (1994).
10. Lulic, P. "Influence of additives on activity of hydro-treatment catalysts", *Oil Gas Eur. Mag.*, **26**, pp.33 (2000).
11. DeCanio, C.E. and Weissman, G.J. "FT-IR analysis of borate-promoted Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts", *Colloids Surf., A*, **105**, pp.123 (1995).
12. Lewandowski, M. and Sarbak, Z. "Effect of boron addition on texture and structure of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Cryst. Res. Technol.*, **32**, pp.499 (1997).
13. Lewandowski, M. and Sarbak, Z. "The effect of boron addition on hydro-desulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Fuel*, **79**, pp.487 (2000).
14. Ferdous, D.; Dalai, A.K. and Adjaye, J. "A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing B and P: part I. synthesis and characterization", *Appl. Catal.*, **260**, pp.137 (2004).
15. Ferdous, D.; Dalai, A. K. and Adjaye, J. "A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing B and P: part II. hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from athabasca bitumen," *Appl. Catal.*, **60**, pp.153 (2004).
16. Ferdous, D.; Dalai, A.K.; Adjaye, J. "Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of heavy gas oil using NiCatalyst containing boron: experimental and kinetic studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, pp.544 (2006).
17. Sun, M. and Prins, R. "A kinetic investigation of the effects of fluorine and nickel on the HDN of toluene on fully sulfided tungsten sulfide catalyst," *J. Catal.*, **203**, pp.192 (2001).
18. Bej, S.K.; Dalai, A.K. and Adjaye, J. "Kinetics of hydrodesulfurization of heavy gas oil derived from oil-sands bitumen," *Pet. Sci. Technol.*, **20**, 867 (2002).
19. de Bruijn, A. *Testing of HDS Catalysts in Small Trickle Phase Reactors*, Proceedings 6th International Congress
1. Yui, S.M. "Hydrotreating of bitumen-derived coker gas oil: kinetics of hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and mild hydrocracking, and correlations to predict product yields and properties". *AOSTRA J. Res.* **5**, pp. 211 (1989).
2. Sanford, E.C. and Yui, S.M. "Hydrotreating characteristics of coked and of hydrocracked gas oils from alberta heavy bituminous oils with commercial nickel-molybdenum catalysts, and prediction of some product properties", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **19**, pp.585-92 (1984).
3. Diaz-Real, R.A.; Mann, R.S. and Sambhi, I.S. "Hydrotreatment of athabasca bitumen derived gas oil over nickel-molybdenum, nickel-tungsten, and cobalt-molybdenum catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, pp.1354 (1993).
4. Bej, S.K.; Dalai, A.K. and Adjaye, J. "Comparison of hydrodenitrogenation of basic and non basic nitrogen compounds present in oil sands derived heavy gas oil", *Energy Fuels*, **15**, pp.377 (2001).
5. Whitehurst, D.D.; Takaaki, I. and Mochida, I. "Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds", *Adv. Catal.*, **42**, pp.344-368(1998).
6. Peil, K.; Galya, L.G. and Marcelin, G. "Acid and catalytic properties of non-stoichiometric alumina borate", *J. Catal.*, **115**, pp.441(1989).

- on Catalysis, Imperial College, London, July, pp. 951 (1976).
20. Chu, C. I. and Wang, I. "Kinetic study on hydrotreating," *Ind. Eng. Chem. Process Des. DeV.*, **21**, pp.338 (1982).
  21. Botchewey, C.; Dalai, A.K. and Adjaye, J. "Two-stage hydrotreating of athabasca heavy gas oil with interstage hydrogen sulphide removal: effect of process conditions and kinetic analysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, pp.5854 (2004).
  22. Leo Alvarado Perea. "The effect of solvent on the kinetics and mass transfer resistance for 4, 6 DMDBT HDS", *Int. J. Chem. React. Eng.*, **3**, A 27, (2005).
  23. Hiroshi Yamada, and Shigeo Goto. "Advantages of counter-current operation for hydrodesulfurization in trickle bed reactors", *Korean J. Chem. Eng.*, **21** (4), pp.773 (2004).
  24. Yao Wang. "Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophend catalyzed by sulfided Co-Mo/MCM-41", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, pp.23-24 (2004).
  25. Borgna, A.; Hensen, E.J.M.; van Veen, J.A.R. and Niemantsverdriet, J.W. "Intrinsic kinetics of thiophene hydrodesulfurization on a sulfided NiMo/SiO<sub>2</sub> planar model catalyst", *Journal of Catalysis*, **221** (2), pp.541 (2004).