به نام خدا

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی‌تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی شیمی

پایان‌نامه

جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

عنوان

طراحی و مدل سازی فرایند هیدروتریتینگ جهت حذف گوگرد و ترکیبات آروماتیک از برش های نفتی

نگارش

طیبه صالحی

استاد راهنما

دکتر عباس نادری فر

اساتید مشاور

دکتر محمد رحمانی

دکتر یعقوب روحانی

بهمن ۱۳۸۶

دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی‌تکنیک تهران)

بسمه تعالی

شماره : .....
تاریخ : .....

معاونت پژوهشی
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی ارشد و دکترا

مشخصات دانشجو:

نام ونام خانوادگی: طیبه صالحی　　**دانشجوی آزاد** ■　**بورسیه** □　**معادل** □

شماره دانشجویی : ۸۴۱۲۲۰۴۲　　**دانشکده:** مهندسی شیمی　　**رشته تحصیلی:** مهندسی شیمی

نام ونام خانوادگی استاد راهنما: دکتر عباس نادری فر

عنوان به فارسی: طراحی و مدل سازی فرایند هیدروتریتینگ جهت حذف گوگرد و ترکیبات آروماتیک از برش های نفتی

عنوان به انگلیسی: Design and modeling of hydrotreating process for removal of sulfur and aromatic compounds from petroleum

نوع پروژه : کارشناسی ارشد　**کاربردی** ■　**بنیادی** □　**توسعه‌ای** ■　**نظری** □

تاریخ شروع: ۸۵/۸/۱　**تاریخ خاتمه :** ۸۶/۱۱/۲۹　**تعداد واحد:** ۶

سازمان تأمین کنندهٔ اعتبار: -

واژه‌های کلیدی به فارسی: فراورش هیدروژنی- راکتور بستر ثابت سه فازی- گوگرد زدایی هیدروژنی- هیدروژناسیون ترکیبات آروماتیک- هیدروژن

واژه‌های کلیدی به انگلیسی: Hydrogen- Hydrogenation of aromatics- Hydrodesulphurization- Trickle-bed reactor

نظرها و پیشنهادها به منظور بهبود فعالیت های پژوهشی دانشگاه:

استاد راهنما:

دانشجو: فراهم آوردن امکانات جهت ارتباط بیشتر با صنعت- تخصیص اعتبار مالی بیشتر به این بخش

امضاء استاد راهنما:　**تاریخ:**

نسخه ۱: معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

تقدیم به پدر و مادر عزیزم که در تمام دوران تحصیلی همواره پشتیبان و مشوق من بوده‌اند.

اکنون که به توفیق الهی موفق به تهیه تحقیقی هر چند ناچیز و مختصر گردیده‌ام بر خود واجب می‌دانم که از جناب آقای دکتر نادری فر، جناب آقای دکتر رحمانی و جناب آقای دکتر روحانی اساتید راهنما و مشاور این پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی نموده و از خداوند متعال برای همه این عزیزان توفیق بیشتر را آرزومندم.

طیبه صالحی

بهمن ماه ۱۳۸۶

چکیده

نفت خام اساساً از هیدروکربن های پارافینی، نفتنی و آروماتیک ها تشکیل شده است. علاوه بر این، ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و اکسیژن دار و مقدار جزیی فلزات نیز در نفت خام وجود دارد. این ترکیبات از مهم ترین آلاینده های مواد نفتی محسوب می شوند و موجب وقوع مشکل به هنگام پالایش، انتقال و در نهایت مصرف محصول می گردند. همچنین جهت تولید هر چه بیشتر فراورده های میان تقطیر پاک تر و محصولاتی مطابق با استانداردها و قوانین زیست محیطی، حذف این ترکیبات یکی از اهداف مهم پالایش به شمار می رود. فرایند فراورش هیدروژنی روش توسعه یافته ای است که در طی آن ناخالصی ها توسط هیدروژن حذف و ترکیبات آروماتیکی اشباع می گردند.

در این پروژه به بررسی و مدل سازی فرایند فراورش هیدروژنی پرداخته شده است و هدف اصلی از انجام آن بررسی میزان تاثیرگذاری مقاومت انتقال جرم در اطراف کاتالیست بر روی نتایج است. در این راستا مدل راکتور بستر ثابت سه فازی در مقیاس نیمه صنعتی انتخاب و واکنش های اشباع آروماتیک ها و گوگرد زدایی هیدروژنی برش های نفتی به عنوان نمونه ای از واکنش های اصلی هیدروتریتینگ مورد مدلسازی قرار گرفته اند. به عنوان خوراک واحد نیز، از برش دیزل استفاده شده است.

پس از حل معادلات انتقال جرم و واکنش ها، نمودار تغییرات غلظت ترکیبات بر حسب طول راکتور، دمای راکتور، WHSV و نسبت هیدروژن به خوراک در دو حالت تک-فیلمی و دو-فیلمی رسم گردیده است. جهت حل معادلات سیستم از نرم افزار Matlab کمک گرفته شده است. مقایسه نتایج بدست آمده و نمودار ها با داده های تجربی موجود در مقالات نشان می دهد که در نظر گرفتن و یا صرف نظر کردن از مقاومت فیلمی روی سطح کاتالیست در فاز مایع تاثیری بر روی نتایج بدست آمده ندارد و می توان به هنگام نوشتن معادلات از آن صرف نظر نمود و یا به عبارت دیگر غلظت ترکیبات را بر روی سطح کاتالیست برابر با غلظت آن ها در فاز مایع در نظر گرفت.

همچنین به منظور اطمینان از روند کار و صحت نتایج بدست آمده، برشی سنگین تر (VGO) نیز به عنوان خوراک انتخاب شده و مجدداً سیستم مدل گردیده است. از نتایج حاصل از مدل سازی فرایند فراورش هیدروژنی برش های متفاوت چنین بر می آید که نتیجه بیان شده برای انواع خوراک ها صادق می باشد.

کلید واژه: فراورش هیدروژنی (Hydrotreating)- راکتور بستر ثابت سه فازی (Trickle-bed Reactor)- گوگرد زدایی هیدروژنی (Hydrodesulphurization)- هیدروژناسیون ترکیبات آروماتیک (Hydrogenation of Aromatics)- هیدروژن (Hydrogen)

علایم اختصاری

a_j	سطح مخصوص در مرز فاز j، cm^{-1}
A	سطح المان، cm^2
$C_{i,j}$	غلظت مولی جزء i در فاز j، $mol\ cm^{-3}$
D_i	ضریب نفوذ پراکندگی جزء i، $cm^2\ s^{-1}$
D_{ij}	ضریب نفوذ مولکولی جزء i در فاز j، $cm^2\ s^{-1}$
$E_{a,j}$	انرژی اکتیواسیون واکنش، $J\ mol^{-1}$
E_j	انرژی اکتیواسیون واکنش j، $cal\ mol^{-1}$
F_i	دبی مولی جزء i، $mol\ s^{-1}$
G_L	سرعت جرمی ظاهری مایع، $g\ cm^{-2}\ s^{-1}$
H_i	ثابت هنری جزء i، $MPa\ cm^3\ mol^{-1}$
ΔH_{ads}	انتالپی واکنش، $J\ mol^{-1}$
ΔH_j	گرمای واکنش j، $kcal\ mol^{-1}$
k_{bj}	ثابت سرعت واکنش برگشت HDA، $cm^3\ g^{-1}\ s^{-1}$
k_{bj}^0	مقدار اولیه ثابت سرعت واکنش برگشت HDA، $cm^3\ g^{-1}\ s^{-1}$
k_f	ثابت سرعت واکنش رفت HDA، $MPa^{-1}\ s^{-1}$
k_f^0	مقدار اولیه ثابت سرعت واکنش رفت، $MPa^{-1}\ s^{-1}$
k_{fj}	ثابت سرعت واکنش رفت HDA، (PA: $cm^3\ bar^{-0.5}\ g^{-1}\ s^{-1}$, MA: $cm^3\ bar^{-1}\ g^{-1}\ s^{-1}$)
k_{fj}^0	مقدار اولیه ثابت سرعت واکنش رفت
$(k_j)_i$	ضریب انتقال جرم جزء i در مرز فاز j، s^{-1}
k_{HDS}	ثابت سرعت واکنش HDS، (برای دیزل: $-(cm^3)^{2.19}\ mol^{-1.19}\ g^{-1}\ s^{-1}$ برای VGO: $(cm^3)^{1.45}\ mol^{-0.45}\ g\ s$)

علایم اختصاری

k_{HDS}^{0}	مقدار اولیه ثابت سرعت واکنش *HDS* ، (برای دیزل: $(cm^3)^{2.19}\ mol^{-1.19}\ g^{-1}\ s^{-1}$ - برای VGO: $(cm^3)^{1.45}\ mol^{-0.45}\ g\ s$)
k_r	ثابت سرعت واکنش برگشت *HDA* ، s^{-1}
k_r^0	مقدار اولیه ثابت سرعت واکنش برگشت *HDA* ، s^{-1}
K_{ad}	ثابت تعادل جذب H_2S ، $cm^3\ mol^{-1}$
K_{H_2S}	ثابت تعادل جذب H_2S، $cm^3\ mol^{-1}$
K_j	ثابت تعادل واکنش *HDA* ، (PA: $bar^{-0.5}$, MA: bar^{-1})
L	بستر کاتالیست، cm
M	جرم مولکولی
P	فشار راکتور، MPa
P_i	فشار جزئی i ، MPa
P_L	فشار راکتور، psi
r_{bj}	سرعت برگشت واکنش j ، $mol\ g^{-1}\ s^{-1}$
r_{fj}	سرعت رفت واکنش j ، $mol\ g^{-1}\ s^{-1}$
r_{HDA}	سرعت واکنش *HDA*، $mol/cm^3\ s$
r_{HDS}	سرعت واکنش *HDS* ، $mol\ g^{-1}\ s^{-1}$
R	ثابت جهانی گازها، $cal\ mol^{-1}\ K^{-1}$
R_i	تغییرات مولی جزء i در واحد حجم در واحد زمان، $mol\ cm^{-3}\ s^{-1}$
S	سطح رکتور، cm^2
Δt	تغییرات زمان، s
T	دمای راکتور، $^{\circ}C$

علایم اختصاری

T_L	دمای شرایط عملیاتی، R
u_j	سرعت ظاهری فاز j، $cm\ s^{-1}$
v_C	حجم ذرات کاتالیست
v_i	حجم ذرات بی اثر
ΔV	حجم المان، cm^3
w_i	درصد وزنی جزء i
x_i	درصد مولی جزء i
yi	بی بعد شده غلظت جزء i
z	مختصات محوری، cm

حروف یونانی

$\Delta\rho_T$	اصلاح کننده دمایی دانسیته مایع، $lb\ ft^{-3}$
$\Delta\rho_P$	وابسته فشاری دانسیته مایع، $lb\ ft^{-3}$
ε_b	تخلخل بستر
ε_j	ماندگی در فاز j
η_j	ضریب مؤثر کاتالیست برای واکنش j
λ_i	ضریب حلالیت جزء i، $Nl\ kg^{-1}\ MPa^{-1}$
ρ_b	دانسیته توده کاتالیست، $g\ cm^{-3}$
ρ_L	دانسیته مایع در شرایط عملیاتی، $lb\ ft^{-3}$
ρ_p	دانسیته ذرات کاتالیست، $g\ cm^{-3}$
ρ_0	دانسیته مایع در شرایط استاندارد (۱۵/۶ °C و ۱۰۱/۳ kPa)، $lb\ ft^{-3}$

علایم اختصاری

ρ_{20}	دانسیته مایع در دمای ۲۰ °C ، $g\ cm^{-3}$
μ_L	ویسکوزیته مایع، mPa s
v_N	حجم مولی گاز در شرایط استاندارد، $Nl\ mol^{-1}$
ε_b	تخلخل بستر

زیر نویس ها

0	شرایط ورودی راکتور
A	آروماتیک
HC	هیدروکربن های گوگرد زدایی شده
H_2	هیدروژن
H_2S	هیدروژن سولفید
j	واکنش (*HDS , HDA*)
MA	مونو آروماتیک ها
naph	نفتن ها
PA	پلی آروماتیک ها
R-s	ترکیب گوگرد دار
G	فاز گاز
L	فاز مایع
S	سطح روی کاتالیست

LHSV	سرعت فضایی به ازای واحد حجم در زمان، (l/l/h)

علایم اختصاری

TBR	راکتور بستر ثابت سه فازی
VGO	گازوییل بدست آمده از برج تقطیر خلأ

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	ج
علایم اختصاری	ه
فهرست مطالب	ی
فهرست شکل ها و نمودارها	م
فهرست جداول	س
فصل اول: سرآغاز	۱
فصل دوم: آشنایی با فرآیند فرآورش هیدروژنی	۷
۲-۱- *فرایند فراورش هیدروژنی*	۸
۲-۱-۱- *ناخالصی ها و منبع آن ها*	۹
۲-۱-۲- *واکنش های فراورش هیدروژنی*	۱۰
۲-۱-۳- *خواص ترمودینامیکی*	۱۰
۲-۱-۴- *مکانیزم واکنش*	۱۱
۲-۱-۵- *کاتالیست*	۱۳
۲-۱-۶- *متغیرهای عملیاتی*	۱۴
۲-۱-۷- *تکنولوژی فرایند*	۱۶
۲-۱-۷-۱- *راکتور*	۱۶
۲-۱-۷-۲- *شرح فرایند*	۱۸
۲-۱-۸- *توزیع جریان*	۲۱

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۲-۱-۸-۱- TBR با جریان همسو گاز- مایع پایین رونده ۲۲

۲-۱-۸-۲- TBR با جریان های ناهمسو گاز- مایع ۲۴

۲-۲- مروری بر فعالیت های پیشین ۲۸

فصل دوم: مدل سازی ریاضی ۳۱

۳-۱- مدل انتخابی ۳۲

۳-۲- برش دیزل ۳۳

۳-۲-۱- سینتیک واکنش ها ۳۳

۳-۲-۱-۱- سینتیک واکنش HDS ۳۳

۳-۲-۱-۲- سینتیک واکنش های HDA ۳۴

۳-۲-۲- مدل سازی ریاضی ۳۸

۳-۲-۲-۱- مدل سازی حالت دو- فیلمی ۴۰

۳-۲-۲-۲- مدل سازی حالت تک- فیلمی ۴۸

۳-۲-۳- تعیین پارامتر های مدل ۵۱

۳-۳- برش VGO ۵۷

فصل چهارم: شبیه سازی و بررسی نتایج ۶۲

۴-۱- نتایج حاصل از مدل سازی برش دیزل ۶۳

۴-۱-۱- مقایسه نتایج دو حالت تک فیلمی و دو فیلمی ۶۴

۴-۱-۲- بررسی اثر دما ۶۹

۴-۱-۳- بررسی اثر WHSV ۷۱

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۴-۱-۴- بررسی اثر نسبت هیدروژن به خوراک	۷۴
۴-۲- نتایج حاصل از مدل سازی برش VGO	۷۷
فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات	۸۰
۵-۱- نتایج	۸۱
۵-۲- پیشنهادات	۸۳
مراجع	۸۴
پیوست ها	۸۷

فهرست شکل ها و نمودارها

عنوان		صفحه
شکل ۱-۱:	واکنش های شیمیایی فرایند فراورش هیدروژنی	۳
شکل ۲-۱:	مقدار گوگرد و نیتروژن در برابر رنج تقطیر	۹
شکل ۲-۲:	نسبت واکنش پذیری ترکیبات گوگرد دار در نفت گاز	۱۲
شکل ۲-۳:	انواع کاتالیست های مورد استفاده در فرایند فراورش هیدروژنی	۱۳
شکل ۲-۴:	راکتور فراورش هیدروژنی به همراه تجهیزات داخلی آن	۱۷
شکل ۲-۵:	راکتور بستر ثابت کاتالیستی (a) سه فازی با جریان های پایین رونده همسو ، (b) سه فازی ناهمسو	۲۲
شکل ۳-۱:	روند تغییرات غلظت در فاز گاز و مایع	۴۱
شکل ۳-۲:	پروفایل غلظت در فاز مایع	۴۲
شکل ۳-۳:	پروفایل غلظت در فاز مایع برای حالت تک فیلمی	۴۸
شکل ۴-۱:	(a) فشار جزئی H_2 و (b) غلظت H_2 در فاز مایع در دو حالت تک-فیلمی و دو فیلمی	۶۵
شکل ۴-۲:	(a) فشار جزئی H_2S و (b) غلظت H_2S در فاز مایع در دو حالت تک-فیلمی و دو فیلمی	۶۶
شکل۴-۳:	غلظت گوگرد در فاز مایع در دو حالت تک فیلمی و دو فیلمی	۶۷
شکل ۴-۴:	(a) غلظت پلی آروماتیک ها، (b) مونو آروماتیک ها و (c) نفتن ها در فاز مایع در دو حالت یک و دو فیلمی	۶۸
شکل ۴-۵:	پروفایل تغییرات غلظت ترکیبات گوگرد با دما	۶۹
شکل ۴-۶:	پروفایل تغییرات غلظت ترکیبات پلی آروماتیک با دما	۷۰
شکل ۴-۷:	پروفایل تغییرات غلظت نفتن ها با دما	۷۰
شکل ۴-۸:	پروفایل تغییرات غلظت گوگرد با WHSV	۷۱
شکل ۴-۹:	(a) تغییرات غلظت H_2S در فاز مایع و (b) تغییرات فشار جزئی H_2S با WHSV	۷۲

فهرست شکل ها و نمودارها

عنوان **صفحه**

شکل ۴-۱۰:	تغییرات غلظت پلی آروماتیک ها با WHSV	۷۳
شکل ۴-۱۱:	پروفایل تغییرات غلظت نفتن با WHSV	۷۳
شکل ۴-۱۲:	(a) تغییرات فشار جزئی H_2 و (b) تغییرات غلظت H_2 در فاز مایع با H_2/oil	۷۴
شکل ۴-۱۳:	تغییرات غلظت گوگرد با H_2/oil	۷۵
شکل ۴-۱۴:	تغییرات فشار جزئی H_2S با H_2/oil	۷۵
شکل ۴-۱۵:	تغییرات غلظت پلی آروماتیک ها با H_2/oil	۷۶
شکل ۴-۱۶:	(a) تغییرات غلظت مونو آروماتیک ها و (b) نفتن ها با H_2/oil	۷۶
شکل ۴-۱۷:	پروفایل تغییرات غلظت گوگرد در راکتور	۷۷
شکل ۴-۱۸:	پروفایل تغییرات ترکیبات آروماتیکی در راکتور	۷۸
شکل ۴-۱۹:	(a) پروفایل غلظت گوگرد و (b) ترکیبات آروماتیکی با دما	۷۹

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۲-۱: گرمای واکنش برای تعدادی از ترکیبات حاوی ناخالصی ها در واکنش با هیدروژن	۱۱
جد.ل ۲-۲: انواع مدل های سینتیکی برای واکنش HDS	۳۰
جدول ۳-۱: پارامتر های واکنش	۳۵
جدول ۳-۲: مشخصات خوراک و کاتالیست	۳۶
جدول ۳-۳: شرایط واکنش	۵۳
جدول ۳-۴: مقدار محاسبه شده ثوابت	۵۶
جدول ۳-۵: غلظت اولیه و درصد مولی ترکیبات خوراک (برش دیزل)	۵۷
جدول ۳-۶: مشخصات اصلی خوراک (VGO) و کاتالیست فرایند HDT	۵۸
جدول ۳-۷: شرایط عملیاتی واکنش برای VGO	۶۰
جدول ۳-۸: مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی	۶۰
جدول ۳-۹: مقدارمحاسبه شده ی پارامتر های معادلات و غلظت اولیه مواد	۶۱

فصل اول

سرآغاز

نفت خام و برش های نفتی مخلوط های بسیار پیچیده ای هستند که علاوه بر هیدروکربن-های مختلف دارای ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار، اکسیژن دار و فلزات می باشند. وجود این گونه ترکیبات و مواد دیگری که در طول عملیات پالایشی به وجود می آیند، اشکالات متعددی را چه در هنگام مصرف فرآورده ها و چه در حین پالایش ایجاد می کنند که مهمترین آنها عبارتند از:

- آلوده سازی محیط زیست

- ایجاد خوردگی در دستگاه ها

- مسموم کردن کاتالیزورهای واحدهای پالایشی

- ایجاد ناپایداری در کیفیت فراورده ها

با توجه به اهمیت مساله یکی از عملیات مهم در هر پالایشگاهی، عملیات تصفیه است که به دو صورت انجام می شود:

۱- عملیات تصفیه شیمیایی: که در مورد فراورده های سبک (بنزین، نفتا، نفت سفید) به کار می رود.

۲- عملیات تصفیه با هیدروژن: که بیش از پیش جانشین روش های قدیمی تصفیه شیمیایی می گردد[۱].

انواع واکنشهای شیمیایی که در فرایند تصفیه با هیدروژن رخ می دهند در ذیل آورده و در شکل ۱-۱ نشان داده شده اند.