

توسعه مدل CFD جهت شبیه‌سازی راکتور بستر قطره‌ای (TBR) سولفور و آروماتیک‌زدا

امیرحیدری و سیدحسن هاشم‌آبادی*

آزمایشگاه تحقیقاتی CFD، گروه مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۵

چکیده

در این تحقیق اثر پارامترهای عملیاتی بر بازدهی راکتور بستر قطره‌ای سولفورزدایی (HDS) و آروماتیک‌زدایی (HDA) در مقیاس آزمایشگاهی توسط روش دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور شبیه‌سازی رفتار چند فازی راکتور از دیدگاه اولری-اولری استفاده شد که در آن نیروهای بین فازهای بر اساس مدل‌های ارائه شده برای محاسبه مقدار برهم‌کنش جریان‌های چند فاز در محیط متخلخل و در شرایط جریانی راکتور بستر قطره‌ای در معادله مومنتوم اعمال گردیده است. با توجه به اهمیت تابع توزیع تخلخل در رفتار هیدرودینامیک راکتور و همچنین اثر آن در پیش‌بینی بازدهی واکنش‌ها، رفتار تخلخل بستر بر اساس مدل‌های موجود برای کاتالیست‌های سه‌پر در شبیه‌سازی محاسبه شده است. پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل بررسی دما، فشار، سرعت فاز مایع و غلظت سولفید هیدروژن فاز گاز بر میزان بازدهی راکتور با استفاده از مدل CFD می‌باشد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی گزارش شده انطباق خوبی را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی CFD، دیدگاه اولری-اولری، راکتور بستر قطره‌ای، سولفورزدایی و آروماتیک‌زدایی، تابع توزیع تخلخل.

مقدمه

راکتورهای بستر قطره‌ای^۱ به صورت گسترده‌ای برای فرآوری ترکیبات نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. صرف نظر از مباحث مربوط به کاتالیست و شیمی فرآیند، موفقیت واحدهای فرآوری هیدروکربن‌ها، به خصوص واحدهای مربوط به راکتورهای بستر قطره‌ای، تحت تأثیر طراحی و عملکرد مناسب این دسته از راکتورها قرار دارد.

امروزه با توجه به اینکه ظرفیت جهانی فرآوری مواد نفتی در حال افزایش می‌باشد، نیاز به روش‌های جدید، توسعه عملکرد و یا بهبود طراحی فرآیندها مورد توجه می‌باشد. در کنار پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه فرآیندهای هیدروکربنی [۱]،

می‌باشیم. مفهوم مدل‌سازی و شبیه‌سازی چند مقیاسی به عنوان یک استراتژی به منظور بررسی موثر مسائل پیچیده ارائه شده است. استفاده از شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی در فرآیندهای چند مقیاسی به عنوان ابزاری قدرتمند توانسته است با شبیه‌سازی دقیق‌تر سیستم‌های فرآیندی، ویژگی‌های حقیقی این دسته از سیستم‌ها را بر اساس وارد نمودن بیشتر پدیده‌های موثر در مقیاس‌های مختلف و ترکیب با روش‌های نوین شبیه‌سازی مورد بررسی قرار دهد.

تحقیقات انجام شده در زمینه شبیه‌سازی CFD هیدرو دینامیک راکتورهای بستر قطره‌ای (افت فشار و ماندگی فاز مایع) بسیار مورد توجه می‌باشد. جیانگ و همکاران [۷ و ۸] بر اساس مدل "k-سیالی" افت فشار و ماندگی مایع را مورد بررسی قرار داده‌اند. گانجال و همکاران [۹] بر اساس مدل اولری-اولری، هیدرو دینامیک راکتور بستر قطره‌ای را در شرایط عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار دادند. آتا و همکاران [۱۰] یک مدل اولری دو فاز بر اساس مفهوم نفوذپذیری نسبی [۱۱] برای پیش‌بینی خواص هیدرو دینامیکی راکتور ارائه نمودند و نتایج عددی را با داده‌های آزمایشگاهی، ارزیابی کردند. همچنین ایشان [۱۲] با استفاده از روابط مختلف نفوذپذیری نسبی، افت فشار و ماندگی مایع را در راکتور بستر قطره‌ای فشار بالا مورد بررسی قرار دادند. بزومی و همکاران [۱۳ و ۱۴] افت فشار، ماندگی مایع و همچنین توزیع فاز مایع در راکتور بستر قطره‌ای با کاتالیست‌های سه‌پر را توسط روش CFD و همچنین آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند. نتایج ارائه شده در این کار با داده‌های آزمایشگاهی انطباق خوبی داشته است. سلیمی و همکاران [۱۵]

استفاده مناسب از راکتور نه تنها به کاهش هزینه‌های قبل و بعد از فرآیند کمک می‌نماید، بلکه باعث کاهش آلودگی‌های زیست محیطی می‌گردد. از جمله کاربردهای راکتورهای بستر قطره‌ای، فرآورش هیدروژنی^۱ ترکیبات نفتی می‌باشد. فرآورش هیدروژنی یک فرآیند کاتالیستی است که در آن ترکیبات گوگردی، نیتروژنی، آروماتیک‌های اشباع و الفین‌های موجود در خوراک نفتی با هیدروژن واکنش داده و از سیستم حذف می‌گردد [۲ و ۳]. در این میان فرآیند حذف گوگرد به عنوان فرآیند HDS^۱ و حذف نیتروژن فرآیند HDN^۲، حذف آروماتیک‌ها فرآیند HDA^۳ شناخته می‌شود [۳].

با توجه به پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه کاربرد و استفاده از راکتورهای چند فاز، هنوز فرآیندهای سه فاز (گاز-مایع-جامد) واکنش‌دار در مرحله رشد و توسعه قرار دارند [۴]. با توجه به نیاز صنایع برای طراحی قابل اطمینان فرآیندها، مهندسين، نیازمند غلبه بر پیچیدگی‌های حاکم بر فرآیند می‌باشند. این دسته از پیچیدگی‌ها برای راکتورهای بستر قطره‌ای واکنش‌دار شامل شناخت تبادل بین فاز، جرم، مومنتوم و انتقال حرارت، سینتیک واکنش، ترمودینامیک و الگوی جریان در بستر به منظور شبیه‌سازی فرآیند می‌باشد [۴].

دینامیک سیال در راکتورهای بستر قطره‌ای بسیار پیچیده بوده و وابستگی شدیدی به مقیاس راکتور دارد [۵]. بنابراین می‌توان گفت که رهیافت‌های عمومی، توانایی پاسخگویی به پارامترها و پدیده‌های موثر در این فرآیند را نخواهند داشت. پیشرفت‌های اخیر در دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) نشان‌دهنده نتایج موفق در شناخت دینامیک^۵ سیال فرآیندها و تأثیر واکنش شیمیایی بر رفتار دینامیک سیال می‌باشد [۵]. علاوه بر پیچیدگی حاکم بر هیدرو دینامیک راکتورهای بستر قطره‌ای، در این نوع از راکتورها به علت حضور پدیده‌های چند مقیاسی و مسائل مربوط به افزایش مقیاس [۶]، نیازمند شناخت دقیق پدیده‌های حاکم و مدل‌سازی آنها

1. Hydrotreating
2. Hydrodesulfurization
3. Hydrodenitrogenation
4. Hydrodearomatization
5. Computational Fluid Dynamics

توزیع تخلخل مناسب، پارامترهای مختلف عملیاتی مانند دما، فشار، سرعت فاز مایع و غلظت سولفید هیدروژن فاز گاز در بازدهی راکتور توسط روش CFD بررسی شود و عوامل موثر بر میزان بازدهی راکتور مورد بررسی قرار گیرد.

شرایط هندسی و عملیاتی راکتور مورد بررسی

نوع نفت دیزل و کاتالیزور

ابعاد راکتور و خواص برش هیدروکربن مورد بررسی در این کار بر اساس اطلاعات ارائه شده توسط چادهاری و همکاران [۱۹] تعیین گردیده است. خواص نفت مورد استفاده در این کار در جدول ۱ ارائه شده است. نوع کاتالیست‌های مورد بررسی از نوع کاتالیست‌های سه‌پر با طول ۳/۵ mm و قطر ۱/۶ mm و بر پایه ۷-آلومینا با فلز مولیبدن همراه با ارتقا دهنده نیکل می‌باشد.

ابعاد هندسی راکتور، نحوه پر کردن با کاتالیست و

شرایط آزمایشگاهی

راکتور مورد بررسی در این کار مطابق شکل ۱ دارای قطر ۱۹ mm و ارتفاع ۵۰۰ mm می‌باشد. در حدود ۲۵۰ mm از بستر با کاتالیست و ذرات بی‌اثر کاربرد سیلیکون با قطر متوسط ۰/۲ mm، با نسبت حجمی ۱ به ۱/۲۵ پر شده و نواحی بالا و پایین از محفظه واکنش به ترتیب به طول ۱۵۰ mm، و ۱۰۰ mm با کاربرد سیلیکون پر گردیده است. همچنین راکتور دارای متوسط تخلخل ۰/۵ می‌باشد.

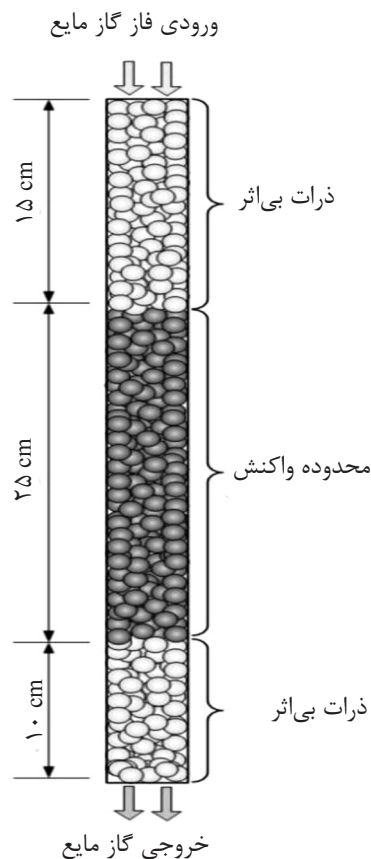
به بررسی CFD و آزمایشگاهی راکتور بستر قطره‌ای با سطح مقطع مستطیلی پرداختند. در این کار اثر ساختار هندسی راکتور بر افت فشار و توزیع مایع مورد بررسی قرار گرفته است.

جیانگ و همکاران [۱۶] بر اساس روش شبکه سلولی، راکتور بستر قطره‌ای واکنش‌دار را مورد بررسی قرار دادند. در روش شبکه سلولی، واکنش در راکتور بستر قطره‌ای بر اساس چیدمان تعداد مشخصی از راکتورهای CSTR که با یکدیگر ارتباط دارند، مدل شده و میزان تبدیل واکنش در این راکتورها محاسبه می‌گردد. گانجال و راناد [۵] با شبیه‌سازی راکتور واکنش‌دار سولفورزدایی در مقیاس آزمایشگاهی و اعتبارسنجی مدل‌های مورد استفاده در شبیه‌سازی، به بررسی این دسته از راکتورها در مقیاس صنعتی پرداختند. لویز و همکاران [۱۷ و ۱۸] با استفاده از دیدگاه اولری، بازدهی راکتورهای بستر قطره‌ای تصفیه آب را در شرایط عملیاتی مختلف فشار و دما مورد بررسی قرار دادند. همچنین آنها نتایج CFD را با داده‌های آزمایشگاهی برای ماندگی مایع و افت فشار مقایسه نمودند.

با بررسی تحقیقات انجام شده در زمینه شبیه‌سازی CFD راکتورهای بستر قطره‌ای، می‌توان گفت که بیشتر تحقیقات حاضر مربوط به بررسی هیدرودینامیک این نوع از راکتورها می‌باشد و شبیه‌سازی راکتور در شرایط واکنش کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. در این تحقیق سعی شده است با استفاده از دیدگاه چند فاز اولری و در نظر گرفتن تابع

جدول ۱- خواص نفت دیزل مورد بررسی [۱۹]

آروماتیک‌ها و نفتن‌ها (ASTM 2549 – ASTM 3239)		منحنی تقطیر (ASTM D2887)
مقدار (درصد وزنی)	مواد	
۱۷/۹۶	مونو-آروماتیک	دمای اولین نقطه جوشش در ۵٪ حجمی: ۱۸۰ °C
۸/۷۷	دی-آروماتیک	دمای جوشش در ۵۰٪ حجمی: ۳۳۷ °C
۱/۶۴	تری-آروماتیک	دمای آخرین نقطه جوشش در ۹۹/۵٪ حجمی: ۴۳۴ °C
۰/۹۵	تترا-آروماتیک	مقدار گوگرد (S): ۱۶۲۹۸ ppm
۱۹/۲۵	نفتن	مقدار نیتروژن (N): ۲۱۸ ppm
۱/۶۲	آروماتیک گوگرددار	دانسیته: ۸۶۵ kg/m ³
۴۹/۸۱	پارافین	



شکل ۱- نمایی از راکتور آزمایشگاهی چادهاری و همکاران [۱۹]

حل معادله انرژی).
 - تغییرات دانسیته گاز به علت فشار بالای عملیاتی در طول بستر کاتالیستی تغییر نمی‌کند.
 - به علت وزن ملکولی بالای فاز نفت، تبخیر صورت نمی‌گیرد [۱۹].
 - مقاومت انتقال جرم در سطح گاز-مایع قرار دارد. مقاومت مربوط به انتقال جرم فاز مایع-جامد و محیط متخلخل کاتالیست‌ها در نظر گرفته نمی‌شود [۲۱].
 - فاز گاز و مایع در سطح مشترک دارای شرایط تعادلی می‌باشند.
 - واکنش سولفورزدایی از ترکیبات آروماتیک (Ar_S) به شکل زیر و به صورت برگشت ناپذیر تعریف می‌گردد:

$$Ar_S + 2H_2 \rightarrow Ar + H_2 S \quad (1)$$

- سینتیک واکنش سولفورزدایی به صورت زیر تعریف می‌گردد [۱۹]:

لازم به ذکر است که اهمیت وجود مواد بی‌اثر قبل از کاتالیست‌ها، ایجاد توزیع مناسب جریان قبل از ورود به ناحیه واکنشی می‌باشد [۲۰]. در این راکتور نحوه انتقال حرارت از بستر به محیط بر اساس خنک‌سازی دیواره بستر صورت گرفته است و از چهار سیستم کنترلی به منظور ثابت نگه داشتن دمای کل راکتور استفاده شده است. شرایط استفاده شده در شبیه‌سازی CFD که منطبق بر شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی توسط چادهاری و همکاران [۱۹] می‌باشد، در جدول ۲ نشان داده شده است.

شبیه‌سازی CFD

فرضیات حاکم

مدل توسعه یافته در شبیه‌سازی CFD بر اساس فرضیات زیر استوار است:
 - راکتور در شرایط هم‌دما می‌باشد (عدم نیاز به

جدول ۲- شرایط آزمایشگاهی [۱۹] و آزمایش‌های شبیه‌سازی شده توسط CFD

شماره آزمایش	دمای خوراک (K)	فشار ورودی (MPa)	*LHSV	درصد حجمی H ₂ S فاز گاز	نسبت دبی حجمی گاز به مایع
T-1	۵۷۳	۴	۲	۱/۴	۲۰۰
T-2	۵۹۳	۴	۲	۱/۴	۲۰۰
T-3	۶۳۳	۴	۲	۱/۴	۲۰۰
T-5	۶۵۳	۴	۲	۱/۴	۲۰۰
P-1	۵۷۳	۲	۲	۱/۴	۲۰۰
P-2	۵۷۳	۴	۲	۱/۴	۲۰۰
P-3	۵۷۳	۸	۲	۱/۴	۲۰۰
L-1	۵۷۳	۴	۲	۱/۴	۲۰۰
L-2	۵۷۳	۴	۴	۱/۴	۲۰۰
L-3	۵۷۳	۴	۶	۱/۴	۲۰۰
L-4	۵۷۳	۴	۸	۱/۴	۲۰۰
H ₂ S-1	۵۷۳	۴	۲	۰	۲۰۰
H ₂ S-2	۵۷۳	۴	۲	۱/۴	۲۰۰
H ₂ S-3	۵۷۳	۴	۲	۳/۰	۲۰۰
H ₂ S-4	۵۷۳	۴	۲	۸/۰	۲۰۰

LHSV: Liquid Hourly Superficial Velocity* (نسبت دبی حجمی فاز مایع بر اساس ساعت به حجم راکتور)

می‌باشد [۲۲]. معادلات زیر به منظور تعریف واکنش هیدروژن‌دار کردن آروماتیک‌ها ارائه شده است:

$$r_{\text{Poly}} = -k_{\text{Poly}} C_{\text{Poly}} P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{Poly}} C_{\text{Di}} \quad (۶)$$

$$r_{\text{Di}} = -k_{\text{Di}} C_{\text{Di}} P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{Di}} C_{\text{Mono}} \quad (۷)$$

$$r_{\text{Mono}} = -k_{\text{Mono}} C_{\text{Mono}} P_{\text{H}_2}^1 + k_{\text{Poly}} C_{\text{Naph}} \quad (۸)$$

که $P_{\text{H}_2}^{n_1}$ ، $P_{\text{H}_2}^{n_2}$ و $P_{\text{H}_2}^{n_3}$ در فشار ثابت عملیاتی، ثابت است. همچنین زیرنویس‌های Di، poly و Mono به ترتیب بیانگر ترکیبات پلی، دی و مونو آروماتیک‌ها و همچنین زیرنویس Naph بیانگر ترکیبات نفتنی و علامت منفی (-) بیانگر ثابت واکنش برگشت است. توجه به مرتبه واکنش‌های موثر که پیش‌تر تعریف گردید، مجموعه معادلات فوق را می‌توان به صورت زیر ارائه نمود:

$$r_{\text{Poly}} = -k^*_{\text{Poly}} C_{\text{Poly}} + k_{\text{Poly}} C_{\text{Di}} \quad (۹)$$

$$r_{\text{Ar-S}} = -\frac{k C_{\text{Ar-S}}^{m_1} C_{\text{H}_2}^{m_2}}{1 + k_{\text{ad}} C_{\text{H}_2 S}} \quad (۲)$$

که ثابت m_1 و m_2 به ترتیب برابر ۱/۶ و ۰/۵۶ می‌باشد.

در جدول ۳ سایر ثوابت معادله ۲ ارائه شده است.

- ضریب جذب سولفید هیدروژن، k_{ad} ، در واکنش سولفورزایی به دما وابستگی ندارد [۱۹].

- واکنش گروه‌های آروماتیک تعریف شده دارای شرایط برگشت‌پذیر واکنشی بوده و به صورت زیر تعریف می‌گردد:



- در واکنش‌های (۳ تا ۵)، واکنش رفت دارای مرتبه شبه درجه اول در حضور هیدروژن اضافی [۲] و واکنش برگشت دارای مرتبه اول نسبت به محصولات

جدول ۳- ثوابت سنتیک معادلات واکنش [۱۹]

رابطه ارائه شده	ثوابت سرعت واکنش
۵۰۰۰۰	k_{ad}
$۲/۵ \times ۱۰^{۱۲} \exp(-۱۹۳۸۴/T)$	k
$۶/۰۴ \times ۱۰^{۲} \exp(-۱۲۴۱۴/T)$	k_{Mono}^*
$۸/۵ \times ۱۰^{۲} \exp(-۱۲۱۴۰/T)$	k_{Di}^*
$۲/۶۶ \times ۱۰^{۵} \exp(-۱۵۱۷۰/T)$	k_{Poly}^*

کرستن و هافمن [۲۵] به ترتیب برابر ۱/۸ و ۲ می‌باشد. به منظور محاسبه نفوذ ملکولی هیدروژن و سولفید هیدروژن در معادله بالا، از رابطه تاین-کالوس^۲ [۲۶]، محاسبه دانسیته فاز مایع از رابطه ارائه شده توسط استندینگ-کاتز^۳ [۲۷] و برای محاسبه ویسکوزیته فاز مایع از رابطه گلاسو [۲۷] استفاده شده است.

معادلات حاکم

معادلات پیوستگی و مومنتوم

به منظور شبیه‌سازی جریان چند فاز و برهمکنش میان فازها درون راکتور بستر قطره‌ای، از مدل اولری-اولری استفاده شده است. معادلات پیوستگی و مومنتوم برای فاز گاز و مایع به صورت زیر ارائه می‌گردد:

$$\frac{\partial(\varepsilon_k \rho_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_k \rho_k u_k) = \sum_{i=r}^k (\dot{m}_{rk} - \dot{m}_{kr}) + S_q \quad (۱۷)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon_k \rho_k u_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_k \rho_k u_k^2) = -\varepsilon_k \nabla P_k + \nabla \cdot (\varepsilon_k \mu \nabla u_k) + \varepsilon_k \rho_k g + \sum_{i=r}^k (u_{rk} \dot{m}_{rk} - u_{kr} \dot{m}_{kr}) + F_{kr}(u_k - u_r) \quad (۱۸)$$

که ε_k ، ρ_k ، u_k ، m_{kr}^* و S_q به ترتیب جزء حجمی، دانسیته، سرعت، انتقال جرم بین فاز و جمله تولید و مصرف می‌باشند. در این تحقیق به منظور بیان تبادل مومنتوم بین فازهای (F_{kr}) ، از رابطه ارائه شده توسط آتو و فرشنايدر [۲۸] که برای شرایط جریانی راکتور بستر قطره‌ای توسعه

$$r_{Di} = -k_{Di}^* C_{Di} + k_{-Di} C_{Mono} \quad (۱۰)$$

$$r_{Mono} = -k_{Mono}^* C_{Mono} + k_{-Di} C_{Naph} \quad (۱۱)$$

در جدول ۳ مقادیر ضرایب سرعت واکنش رفت ارائه گردیده است. به منظور محاسبه ثوابت سرعت برای واکنش برگشت، ثوابت تعادلی دینامیکی به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$K_{Poly} = \frac{k_{Poly}^*}{k_{-Poly}} \quad (۱۲)$$

$$K_{Di} = \frac{k_{Di}^*}{k_{-Di}} \quad (۱۳)$$

$$K_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{k_{-Di}} \quad (۱۴)$$

که به کمک رابطه وانت هف^۱، (معادله ۱۵)، می‌توان ثوابت تعادلی دینامیک را در دماهای متفاوت محاسبه نمود:

$$r_{Ar-S} = -\frac{k C_{Ar-S}^{m_1} C_{H_2}^{m_2}}{1 + k_{ad} C_{H_2S}} \quad (۱۵)$$

ΔH گرمای واکنش می‌باشد و مقدار متوسط آن برای هیدروژن‌دار کردن آروماتیک‌ها (واکنش‌های HDS و HDA) برابر ۶۷ kJ/mol H_2 گزارش شده است [۲۳]. البته در این کار و بر اساس نتایج چادهاری و همکاران [۱۹] مقادیر ۶۷، ۶۶، ۱۳۳ و $۱۹۹ \text{ kJ/mol of H}_2$ به ترتیب برای واکنش‌های (۱) و (۳) تا (۵) در نظر گرفته شده است.

ضریب انتقال جرم بین فاز گاز و مایع

انتقال جرم گاز-مایع برای هیدروژن و سولفید هیدروژن به شکل زیر ارائه شده است [۲۴]:

$$\frac{K_{L,i} \alpha_L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{\rho_L \mu_{L,i}}{\mu_L} \right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{L,i}} \right)^{0.5} \rightarrow i: H_2 \text{ or } H_2S \quad (۱۶)$$

که در رابطه فوق مقادیر α_1 و α_2 بر اساس رابطه نتایج

1. Van't Hoff
2. Tyn-Calus
3. Standing-Katz

با توجه به در نظر گرفتن شرایط تعادلی در سطح مایع و گاز، لازم است ضریب هنری H_i برای هیدروژن و سولفید هیدروژن در معادله ۲۰ تعیین شود. برای محاسبه این ضریب می‌توان از اطلاعات ارائه شده توسط کرستن و هافمن [۲۵] استفاده نمود.

شرایط مرزی، مش‌بندی و روش حل

با توجه به تقارن هندسی و همچنین متقارن بودن رفتار سیالاتی درون راکتور مورد بررسی نسبت به محور آن، می‌توان بر اساس توسعه یک دامنه محاسباتی دوبعدی (2D) حجم و زمان محاسبات را به طور قابل توجهی کاهش داد. در شکل ۲ دامنه محاسباتی و شرایط مرزی مورد استفاده در شبیه‌سازی CFD ارائه شده است. در شبیه‌سازی‌های صورت گرفته از الگوریتم SIMPLE در حل معادلات فشار-سرعت استفاده گردیده و معادلات حاکم در حالت ناپایا و با روش گسسته‌سازی QUICK حل شده‌اند. تعداد مش استفاده شده در شبیه‌سازی‌ها برابر با ۲۲۰۰۰ سلول محاسباتی می‌باشد که بر اساس دستیابی به بهترین جواب در کمترین زمان از میان مش‌های مختلف انتخاب شده است.

داده شده، استفاده گردیده است. با توجه به شکل سه‌پر کاتالیست‌های مورد مطالعه در این تحقیق، از تابع توزیع تخلخل ارائه شده توسط بزمی و همکاران [۱۴] در شبیه‌سازی استفاده گردیده است.

معادله انتقال جرم اجزاء

موازنه جرم اجزاء در هر فاز بر اساس مدل اولری به صورت زیر بیان می‌گردد:

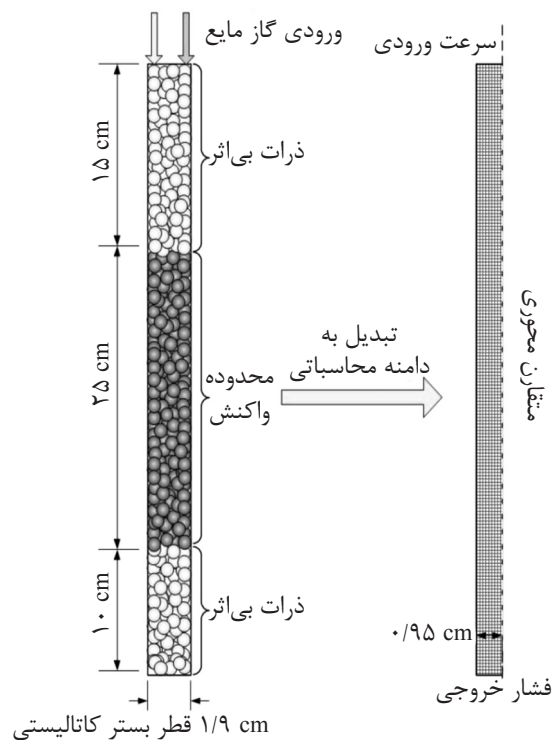
$$\frac{\partial \varepsilon_k \rho_k x_{k,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_k \rho_k x_{k,i} U_k) = \nabla \cdot (\varepsilon_k \rho_k D_{i,k} \nabla x_{k,i}) + \sum_{i=r}^k (\dot{m}_{r,k,i} - \dot{m}_{kr,i}) + \varepsilon_k R_{k,i} \quad (19)$$

در رابطه فوق ضریب نفوذ هیدروژن و سولفید هیدروژن، در فاز مایع ($k=L$)، توسط رابطه تاین-کالوس [۲۶] محاسبه می‌گردد. جمله $R_{k,i}$ در معادله ۱۹ مربوط به واکنش اجزاء می‌باشد که بر اساس معادلات ۲ و ۹ تا ۱۱ قابل محاسبه است. میزان انتقال جرم بین فازی را می‌توان بر اساس روابط زیر محاسبه نمود:

$$\dot{m}_{G,i} = K_{GL,i} a_{GL} \left(\frac{P_{G,i}}{H_i} - C_{L,i} \right), \quad (20)$$

$$\dot{m}_{L,i} = -\dot{m}_{G,i} \quad i = H_2, H_2S \quad (21)$$

که $K_{GL,i} a_{GL}$ بر اساس معادله ۱۶ قابل محاسبه می‌باشد.

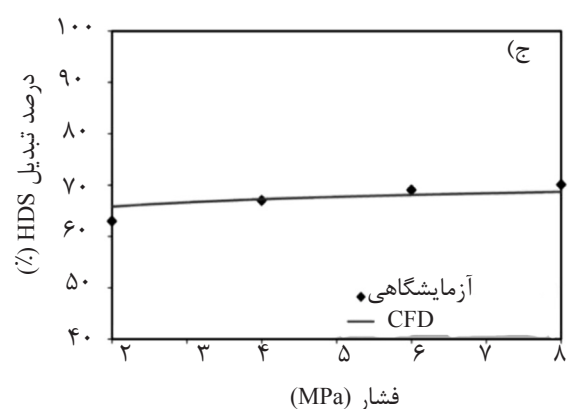
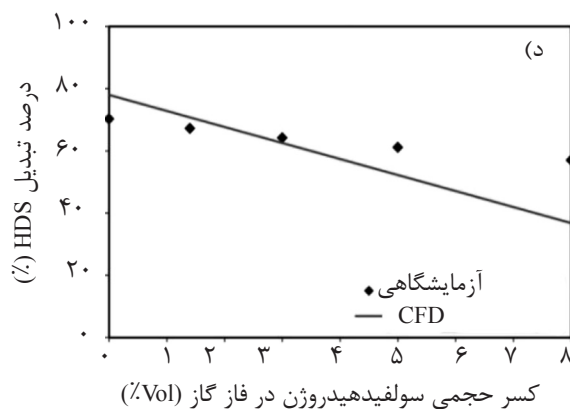
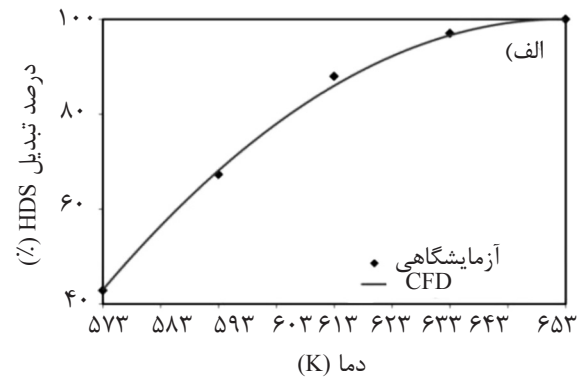
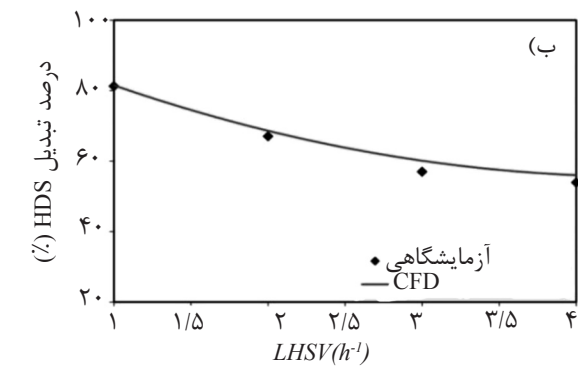


شکل ۲- دامنه محاسباتی و شرایط مرزی

بررسی نتایج

اعتبارسنجی نتایج

در شکل ۳ نتایج حاصل از شبیه‌سازی CFD و داده‌های آزمایشگاهی در پیش‌بینی میزان واکنش HDS در شرایط عملیاتی مختلف ارائه شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌گردد، نتایج CFD حاصل از بررسی دما (شکل ۳-الف)، سرعت فاز مایع (شکل ۳-ب) و فشار عملیاتی راکتور (شکل ۳-ج) توافق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد. باید به این نکته توجه داشت که معادلات سینتیکی مورد مطالعه در این تحقیق بر مبنای جریان قالبی و بدون در نظر گرفتن اثرات تخلخل بستر بر هیدرودینامیک راکتور و در نتیجه توسعه سنتیک واکنش‌های HDS و HDA می‌باشد. بنابراین با توجه به رفتار هیدرودینامیک پیچیده راکتورهای بستر قطره‌ای و تأثیر آن بر سایر پدیده‌های حاکم در فرآیند، احتمال وجود خطا



شکل ۳- مقایسه نتایج شبیه‌سازی CFD و آزمایشگاهی بر میزان تبدیل واکنش HDS، الف) اثر دما، ب) اثر $LHSV$ ، ج) اثر فشار عملیاتی راکتور و د) اثر غلظت سولفید هیدروژن

به اینکه مدل‌های توسعه داده شده برای ارائه روابط سینتیکی [۱۹] بدون در نظر گرفتن شرایط هیدرودینامیکی همانند اثر توزیع تخلخل بستر می‌باشد، بنابراین خطای حاصل در پیش‌بینی میزان تبدیل واکنش HDA را می‌توان متأثر از مدل‌های سینتیکی توسعه داده شده برای ترکیبات آروماتیک دانست. همان‌گونه که پیشتر نیز به آن اشاره شد، مبنای سینتیک‌های توسعه یافته بر اساس جریان قالبی درون راکتور و بدون در نظر گرفتن اثرات توزیع تخلخل بر هیدرودینامیک جریان و همچنین سینتیک واکنش‌ها می‌باشد. البته با توجه به برگشت‌پذیر بودن واکنش‌های HDA، به نظر می‌رسد که عامل اصلی ایجاد خطا در نتایج، سینتیک‌های ارائه شده برای واکنش‌های برگشت می‌باشد که باعث کاهش میزان تبدیل مواد واکنش‌دهنده در مدل CFD و ایجاد خطا در محاسبات می‌گردد.

اثر فشار در هیدرودینامیک راکتور و واکنش HDS

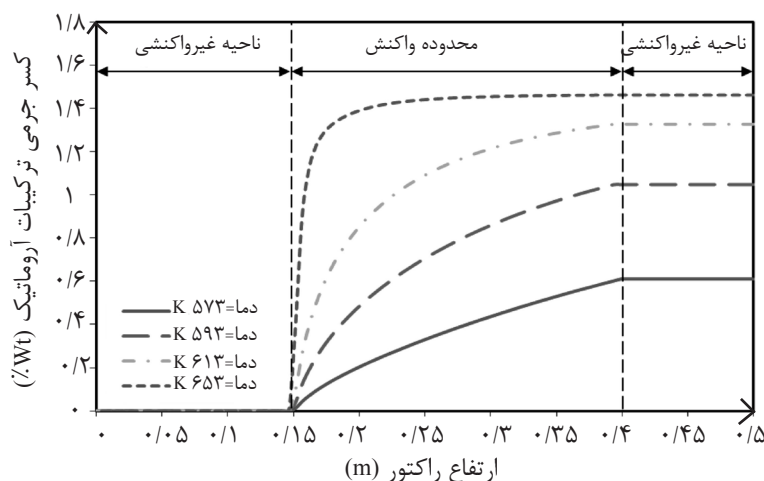
همان‌طور که در شکل (۳-ج) نشان داده شده، با افزایش فشار عملیاتی راکتور، میزان بازدهی راکتور افزایش می‌یابد. افزایش فشار درون راکتور باعث متراکم شدن فاز گاز می‌گردد، در نتیجه سرعت فاز گاز کاهش می‌یابد (شکل ۶).

توزیع غلظت ترکیبات گوگردزایی شده در طول راکتور

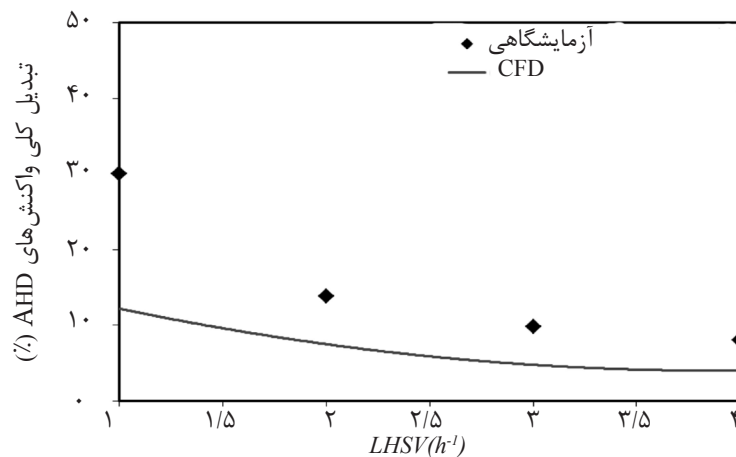
در شکل ۴ اثر تغییرات دما بر کسر جرمی ترکیبات گوگردزایی شده در طول راکتور رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در طول ناحیه واکنشی، واکنشی، $(0/4 m < x < 0/15)$ ، با شروع واکنش، غلظت ترکیبات گوگردزایی شده به تدریج افزایش یافته و تا انتهای محدوده واکنش ادامه دارد. همان‌طور که در این شکل نیز نشان داده شده، با افزایش دمای راکتور، غلظت ترکیبات گوگردزایی شده در دماهای بالاتر افزایش می‌یابد که ناشی از اثر مثبت دما در افزایش سرعت واکنش HDS، (معادله ۲)، می‌باشد. در دمای $653 K$ ، بر خلاف سایر دماهای مورد بررسی که در آنها تبدیل 10% مواد در طول ناحیه واکنش روی نمی‌دهد، از طول $0/25 m$ به علت سرعت بالای انجام واکنش، ترکیبات گوگرددار در فاز مایع به سرعت تمام می‌شود. در نتیجه واکنش متوقف شده و غلظت محصول ثابت باقی می‌ماند.

اثر دبی حجمی مایع در بازدهی واکنش HDA

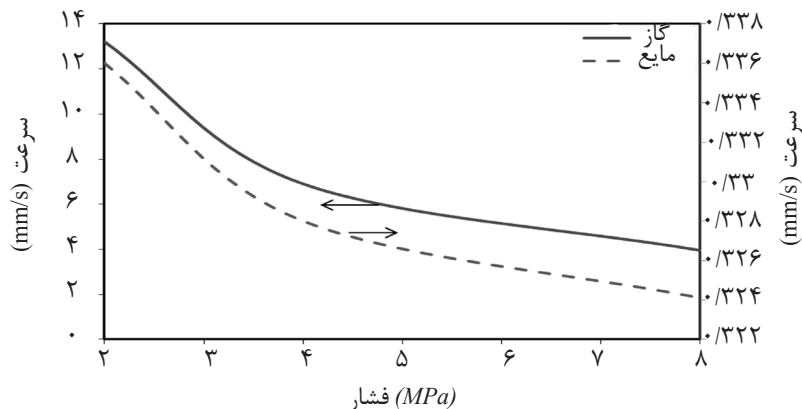
در شکل ۵ اثر تغییرات LHSV بر میزان تبدیل واکنش HDA نشان داده شده است. برخلاف توافق خوب نتایج آزمایشگاهی [۱۹] و CFD در پیش‌بینی میزان تبدیل ترکیبات گوگرددار طی واکنش HDS، اختلاف زیادی بین نتایج CFD و آزمایشگاهی در خصوص میزان تبدیل فرآیند HDA به ویژه در سرعت‌های پایین مایع مشاهده می‌گردد. با توجه



شکل ۴- اثر دما بر توزیع درصد جرمی آروماتیک بدون گوگرد در طول راکتور



شکل ۵- اثر LHSV بر میزان کل تولید واکنش HDA



شکل ۶- اثر فشار عملیاتی راکتور بر سرعت متوسط فاز گاز و مایع

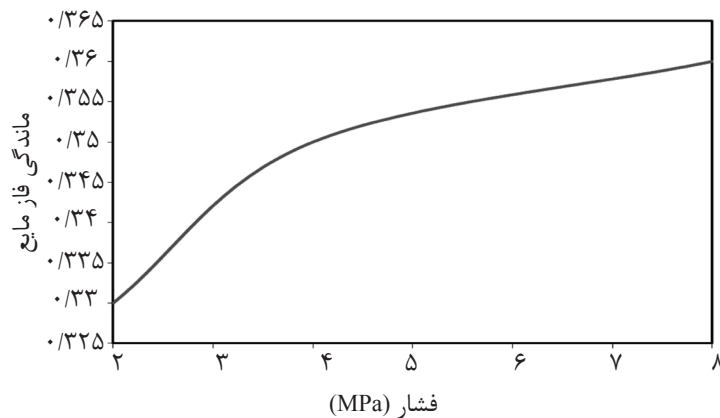
با کاهش سرعت فاز گاز و کاهش میزان نیروهای برهم کنش بین فازی، سرعت فاز مایع درون راکتور نیز کاهش می‌یابد (شکل ۶) که باعث افزایش زمان اقامت مواد درون راکتور می‌گردد. از سوی دیگر افزایش زمان اقامت باعث افزایش ماندگی فاز مایع می‌گردد (شکل ۷). همچنین باید توجه داشت که با افزایش فشار سیستم، میزان انتقال جرم بین فازی افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش زمان اقامت فاز مایع، افزایش ماندگی و همچنین افزایش غلظت هیدروژن فاز مایع به علت افزایش انتقال جرم بین فازی، میزان تبدیل مواد واکنش دهنده در فشارهای بالای عملیاتی افزایش می‌یابد که باعث بازدهی بیشتر راکتور در تبدیل مواد واکنش دهنده خواهد شد.

نحوه توزیع کسر جرمی مواد در طول راکتور

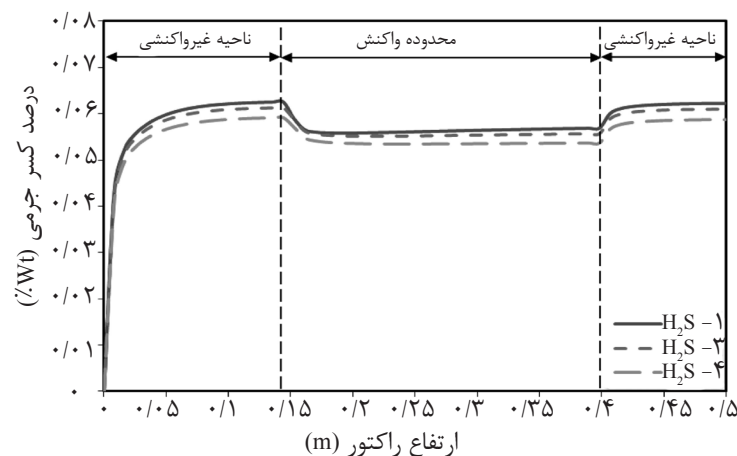
در این قسمت نحوه توزیع کسر جرمی هیدروژن در فاز مایع و همچنین کسر جرمی ترکیبات فاز گاز در طول راکتور و شرایط عملیاتی مربوط به تغییرات

غلظت سولفید هیدروژن در فاز گاز مورد بررسی قرار می‌گیرد. تأثیر افزایش غلظت سولفید هیدروژن فاز گاز در میزان جذب هیدروژن در فاز مایع، در شکل ۸ رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان کسر جرمی هیدروژن در غلظت‌های بالای سولفید هیدروژن فاز گاز در راکتور کاهش می‌یابد. در نتیجه با توجه به وابستگی سینتیک HDS به غلظت هیدروژن فاز مایع، با کاهش غلظت هیدروژن، کاهش تبدیل ترکیبات گوگرددار در طی فرآیند مشاهده می‌گردد شکل (۳-۵). همچنین در شکل ۸ توزیع کسر جرمی هیدروژن فاز مایع در طول راکتور نشان داده شده است. در ابتدای راکتور ($0 < y < 0.15$) غلظت هیدروژن در فاز مایع به علت عدم وجود هیدروژن و میزان انتقال جرم بالا از فاز گاز به مایع، به سرعت افزایش می‌یابد و به حالت تعادلی با فاز گاز می‌رسد.

در این قسمت نحوه توزیع کسر جرمی هیدروژن در فاز مایع و همچنین کسر جرمی ترکیبات فاز گاز در طول راکتور و شرایط عملیاتی مربوط به تغییرات



شکل ۷- اثر فشار عملیاتی راکتور بر ماندگی فاز مایع درون راکتور

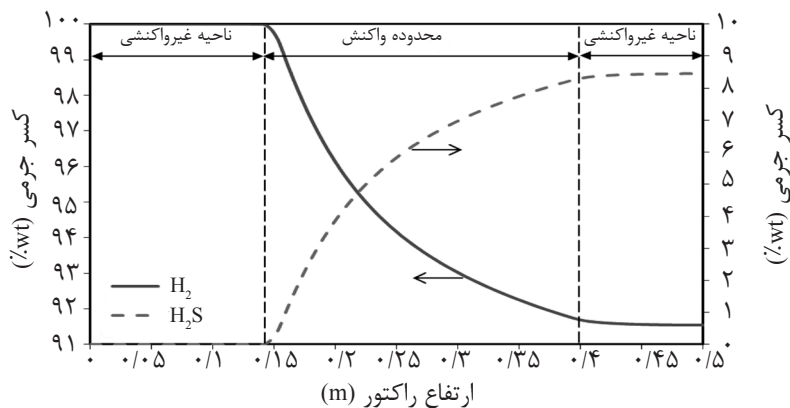


شکل ۸- اثر درجه کسر جرمی هیدروژن در فاز مایع در طول بستر (در سه غلظت متفاوت H_2S ، جدول ۲)

فاز گاز پس از رسیدن به ناحیه واکنشی به سرعت کاهش یافته و در طرف مقابل غلظت سولفید هیدروژن افزایش می‌یابد. افزایش غلظت سولفید هیدروژن فاز گاز به دلیل انجام واکنش در فاز مایع و تولید این ماده می‌باشد. در این حالت و بر اساس شرایط تعادلی بین فاز گاز و مایع و نرخ انتقال جرم تعریف شده در معادلات، سولفید هیدروژن به فاز گاز انتقال می‌یابد. در نتیجه غلظت سولفید هیدروژن در فاز گاز در طول ناحیه واکنشی روند افزایشی پیدا می‌کند. پس از اتمام ناحیه واکنشی و رسیدن غلظت هیدروژن و سولفید هیدروژن به شرایط تعادلی با فاز مایع، غلظت مواد تا انتهای راکتور ثابت باقی می‌ماند.

در ابتدای ناحیه واکنش ($y=0.15$)، به علت غلظت بالای مواد واکنش‌دهنده و انجام واکنش، غلظت هیدروژن فاز گاز به سرعت کاهش یافته و پس از مصرف مقدار قابل توجهی از مواد واکنش‌دهنده در فاز مایع و غالب شدن اثر سرعت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز مایع، غلظت هیدروژن به تدریج در طول راکتور افزایش می‌یابد. به نحوی که پس از رسیدن به انتهای ناحیه واکنشی، ($y=0.4$)، غلظت هیدروژن به حالت تعادلی با فاز گاز می‌رسد و تا انتهای راکتور مقدار آن ثابت باقی می‌ماند.

در شکل ۹ تغییرات کسر جرمی هیدروژن و سولفید هیدروژن در فاز گاز در شرایط شبیه‌سازی H_2S-1 بر اساس جدول ۲ رسم شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌گردد، غلظت هیدروژن



شکل ۹- توزیع کسر جرمی هیدروژن و سولفید هیدروژن در فاز گاز در شرایط شبیه‌سازی H_2S-1

نتیجه‌گیری

اقامت راکتور، نرخ انتقال جرم هیدروژن از فاز گاز به مایع و در نتیجه میزان تبدیل راکتور افزایش می‌یابد.

- با افزایش غلظت سولفید هیدروژن در فاز گاز، بازدهی راکتور کاهش می‌یابد. با توجه به اختلاف میان مقادیر آزمایشگاهی و نتایج CFD می‌توان علت این اختلاف را در عدم تابعیت مناسب سینتیک واکنش‌های ارائه شده از غلظت هیدروژن و سولفید هیدروژن و همچنین مدل استفاده شده در بیان انتقال جرم بین‌فازی دانست.

- عوامل اصلی خطا بین نتایج CFD و آزمایشگاهی را می‌توان به سینتیک‌های ارائه شده، نسبت داد. سینتیک‌های واکنش HDS و HDA بر اساس فرض جریان قالبی در راکتور ارائه شده‌اند. در نتیجه با توجه به رفتار هیدرودینامیکی مورد بررسی در این تحقیق که در آن اثر توزیع تخلخل در توزیع سرعت نشان داده شد، فرض جریان قالبی از شرایط واقعی راکتور فاصله دارد. بنابراین مقدار نامناسب برخی از ضرایب و ثوابت سینتیک‌ها که متأثر از رفتار هیدرودینامیکی راکتور می‌باشد، از عوامل اصلی ایجاد خطا در محاسبات محسوب می‌شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت نفت و گاز پارس به علت حمایت مالی این کار تشکر می‌نمایند.

در این تحقیق اثر تغییر پارامترهای مختلف عملیاتی بر بازدهی راکتور بستر قطره‌ای سولفورزدا و آروماتیک‌زدا مورد بررسی قرار گرفت. اهمیت استفاده از روش شبیه‌سازی CFD در این تحقیق را می‌توان در توانایی این روش برای بیان خواص محلی راکتور بستر قطره‌ای دانست. با توجه به ابعاد راکتور مورد بررسی و تابعیت خواص هیدرودینامیکی از توزیع تخلخل، تمام پدیده‌های حاکم در فرآیند همانند انتقال جرم و همچنین میزان و سرعت انجام واکنش‌ها به شدت متأثر از رفتار هیدرودینامیکی راکتور می‌باشد. مقایسه نتایج شبیه‌سازی CFD و آزمایشگاهی نشان دهنده توافق خوب میان نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی CFD می‌باشد. با بررسی اثر پارامترهای مختلف در میزان تبدیل راکتور نتایج زیر حاصل گردید:

- در دمای 653 K به علت سرعت بالای انجام واکنش مواد اولیه در فاز مایع، میزان حداکثری تبدیل واکنش HDS قبل از رسیدن به انتهای ناحیه واکنش صورت می‌گیرد. در حالی که در سایر شرایط دمایی، میزان تبدیل واکنش HDS در طول بستر راکتور به حداکثر مقدار خود نمی‌رسد.

- با افزایش فشار عملیاتی راکتور مشاهده گردید که در فشارهای بالای راکتور به علت کاهش سرعت فاز گاز و همچنین سرعت فاز مایع، به واسطه برهم‌کنش بین فازی گاز و مایع، زمان

مراجع

- [1]. Babich I. V. and Moulijn J. A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review," *Fuel*. Vol. 82, No. 6, pp. 607-631, 2003.
- [2]. Girgis M. J. and Gates B. C., "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing," *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 30, No. 9, pp. 2021-2058, 1991.
- [3]. Mapiour M., Sundaramurthy V., Dalai A. K., Adjaye J., "Effects of hydrogen partial pressure on hydrotreating of heavy gas oil derived from oil-sands bitumen: experimental and kinetics," *Energy and Fuels*, Vol. 24, No. pp. 772-784, 2010.
- [4]. Lopes R. J. G. and Quinta-Ferreira R. M., "Assessment of CFD-VOF method for trickle-bed reactor modeling in the catalytic wet oxidation of phenolic wastewaters," *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 49, No. 6, pp. 2638-2648, 2010.
- [5]. Gunjal P. R. and Ranade V. V., "Modeling of laboratory and commercial scale hydro-processing reactors using CFD," *Chem. Eng. Sci.* Vol. 62, No. 18-20, pp. 5512-5526, 2007.
- [6]. Sie S. T. and Krishna R., "Process development and scale up III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes," *Reviews in Chemical Engineering*. Vol. 14, No. 3, pp. 203-252, 1998.
- [7]. Jiang Y., Khadilkar M. R., Al-Dahhan M. H., and Dudukovic M. P., "CFD of multiphase flow in packed-bed reactors: II. Results and applications," *AIChE Journal*. Vol. 48, No. 4, pp. 716-730, 2002.
- [8]. Jiang Y., Khadilkar M. R., Al-Dahhan M. H., and Dudukovic A. P., "CFD of multiphase flow in packed-bed reactors: I. k-fluid modeling issues," *AIChE Journal*. Vol. 48, No. 4, pp. 701-715, 2002.
- [9]. Gunjal P. R., Kashid M. N., Ranade V. V., and Chaudhari, R.V., "Hydrodynamics of trickle-bed reactors: experiments and CFD modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44, No. 16, pp. 6278-6294, 2005.
- [10]. Atta A., Roy S. and Nigam K. D. P., "Investigation of liquid maldistribution in trickle-bed reactors using porous media concept in CFD," *Chem. Eng. Sci.* Vol. 62, No. 24, pp. 7033-7044, 2007.
- [11]. Sáez A. E. and Carbonell R. G., "Hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds," *AIChE Journal*. Vol. 31, No. 1, pp. 52-62, 1985.
- [12]. Atta A., Roy S. and Nigam K. D. P., "A two-phase Eulerian approach using relative permeability concept for modeling of hydrodynamics in trickle-bed reactors at elevated pressure," *Chem. Eng. Res. Des.* Vol. 88, No. 3A, pp. 369-378, 2010.
- [13]. Bazmi M., Hashemabadi S. H., and Bayat M., "CFD simulation and experimental study of liquid flow maldistribution through the randomly trickle bed reactors," *Int. Commun. Heat Mass*. Vol. 39, No. 5, pp. 736-743, 2012.
- [14]. Bazmi M., Hashemabadi S. H., and Bayat M., "CFD simulation and experimental study for two-phase flow through the trickle bed reactors, sock and dense loaded by trilobe catalysts," *Int. Commun. Heat. Mass*. Vol. 38, No. 3, pp. 391-397, 2011.
- [15]. Salimi M., Hashemabadi S. H., Noroozi S., Heidari A., and Bazmi M., "Numerical and experimental study of catalyst loading and body effects on a gas-liquid trickle-flow bed," *Chem. Eng. Technol.* Vol. 36, No. 1, pp. 43-52, 2013.
- [16]. Jiang Y., Guo J., and Al-Dahhan M. H., "Multiphase flow packed-bed reactor modeling: Combining CFD and

- cell network model*," Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 44, No. 14, pp. 4940-4948, 2005.
- [17]. Lopes R. J. G., Silva A. M. T., and Quinta-Ferreira R. M., "Kinetic modeling and trickle-bed CFD studies in the catalytic wet oxidation of vanillic acid," Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 46, No. 25, pp. 8380-8387, 2007.
- [18]. Lopes R. J. G. and Quinta-Ferreira R. M., "Trickle-bed CFD studies in the catalytic wet oxidation of phenolic acids," Chem. Eng. Sci. Vol. 62, No. 24, pp. 7045-7052, 2007.
- [19]. Chowdhury R., Pedernera E., and Reimert R., "Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel," AIChE Journal. Vol. 48, No. 1, pp. 126-135, 2002.
- [20]. Al-Dahhan M. H. and Duduković M. P., "Catalyst bed dilution for improving catalyst wetting in laboratory trickle-bed reactors," AIChE Journal. Vol. 42, No. 9, pp. 2594-2606, 1996.
- [21]. Valerius G., Zhu X., and Hofmann H., "Modelling of a trickle-bed reactor I. Extended definitions and new approximations," Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. Vol. 35, No. 1, pp. 1-9, 1996.
- [22]. Wilson M. F. and Kriz J. F., "Upgrading of middle distillate fractions of a syncrude from Athabasca oil sands," Fuel., Vol. 63, No. 2, pp. 190-196, 1984.
- [23]. Stanislaus A. and Cooper B. H., "Aromatic hydrogenation catalysis: A review," Catalysis Reviews. Vol. 36, No. 1, pp. 75-123, 1994.
- [24]. Goto S. and Smith J. M., "Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects," AIChE Journal, Vol. 21, No. 4, pp. 706-713, 1975.
- [25]. Korsten H. and Hoffmann U., "Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors," AIChE Journal., Vol. 42, No. 5, pp. 1350-1360, 1996.
- [26]. Reid R. C., Prausnitz J. M., and Poling B. E., "The properties of gases and liquids," 4th ed./Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Bruce E. Poling. ed., McGraw-Hill, New York, London, 1987.
- [27]. Ahmed T. H., "Equations of state and PVT analysis: Applications for improved reservoir modeling," Gulf Pub., Houston, Texas, 2007.
- [28]. Attou A. and Ferschneider G., "A two-fluid model for flow regime transition in gas-liquid trickle-bed reactors," Chem. Eng. Sci. Vol. 54, No. 21, pp. 5031-5037, 1999.