

Analiza uticaja ovlaženosti katalizatora u industrijskom TBR reaktoru na reakcije hidrodesulfurizacije i hidrodearomatizacije

IVANA M. MIJATOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

SANDRA B. GLIŠIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

ALEKSANDAR M. ORLOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.097.3

DOI: 10.5937/tehnika1504581M

Mnogi reaktori sa pakovanim slojem katalizatora (TBR) u industrijskim procesima za hidroobradu rade pri malim površinskim brzinama tečne faze (<0,5 cm/s) pri čemu su čestice katalizatora samo delimično ovlažene. Ovaj fenomen delimične ovlaženosti katalizatora detaljno je ispitivan, kao i uticaj stepena ovlaženosti na brzine reakcija koje se odvijaju u procesu, na konverzije, selektivnost, i na porast temperature u reaktoru. U ovom radu upoređeni su rezultati nekoliko različitih modela za izračunavanje ovlaženosti u industrijskom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora, kao i uticaj ovlaženosti na brzine hemijskih reakcija i na rad industrijskog reaktora.

Ključne reči: hidroobrada, katalitički reaktor, pakovani sloj katalizatora, matematičko modelovanje, efektivna ovlaženost katalizatora

1. UVOD

Visoke koncentracije sumpora i aromata u gorivima imaju ogroman uticaj na emisiju štetnih gasova [1, 2], zbog čega su zakonske regulative koje propisuju njihov sadržaj u gorivu sve strožije, a procesi obrade naftnih derivata u prisustvu vodonika postaju sve razvijeniji kako bi ispunili zahteve tih regulativa kao i stalno rastuće zahteve tržišta.

Modelovanje ovakvih procesa je veoma značajno za određivanje procesnih parametara i za razumevanje celokupnog procesa. Glavne reakcije u procesu hidroobrade su hidrodearomatizacija (HDA) i hidrodesulfurizacija (HDS). Proces se odvija u katalitičkom reaktoru gde sastav ulazne smeše, karakteristike katalizatora, pritisak, temperatura, isparljivost reakcione smeše, ovlaženost katalizatora i čistoća vodonika određuju kvalitet proizvoda na izlazu. Da bi matematički model što realnije predstavljao proces, on mora biti dovoljno kompleksan, sa dobro postavljenim bilansima, odgovarajućim kinetičkim izrazima i parametrima, ravnotežom faza i termodinamičkim proračunima za

više-komponentnu smešu, izrazima za brzine reakcija u obe faze, izrazima za faktore efektivnosti i efektivne ovlaženosti katalizatora.

Ovlaženost katalizatora se definiše kao frakcija spoljašnje površine čestice katalizatora koja je prekrivena tečnošću i u industrijskim reaktorima katalitički sloj je obično samo delimično ovlažen jer se proces odvija pod visokim pritiscima i temperaturama, reakcione smeše su veoma isparljive, reakcije su egzotermne a površinske brzine tečne faze male [3]. Ovlaženost je do sada merena u laboratorijskim i pilot reaktorima pomoću raznih metoda, međutim, merenje ovlaženosti u industrijskim uslovima je skoro neizvodljivo.

U ovom radu analiziran je uticaj različitih izraza za izračunavanje ovlaženosti uz pomoć već potvrđenog matematičkog modela za industrijski katalitički reaktor za hidroobradu smeše gasnog ulja i lakog cikličnog ulja. Izrazi za izračunavanje ovlaženosti su preuzeti iz literature, a dobijeni su različitim eksperimentalnim pristupima.

Utvrđen je uticaj ovlaženosti katalizatora na konverziju sumpornih i aromatskih jedinjenja i na porast temperature u reaktoru. Ovi rezultati upoređeni su sa ekperimentalnom tačkom iz industrijskog testa i određen je najbolji model za posmatrani industrijski reaktor.

Adresa autora: Ivana Mijatović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegijeva 4

Rad primljen: 13.03.2015.

Rad prihvaćen: 17.03.2015.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Industrijski reaktor za katalitičku hidroobradu je punjen konvencionalnim katalizatorom (Co-Mo/ γ -Al₂O₃) čije su čestice oblika trilobe, poroznosti 0,52 cm³/g. Ulazna smeša u reaktor je gasno ulje kome je tokom rada periodično dodavano lako ciklično ulje i krekovana nafta. U ulaznoj smeši prisutno je više različitih klasa sumpornih jedinjenja: supstituisani benzotiofeni (C1-C4-BT), dibenzotiofeni i naftotiofeni (DBT i NT), i supstituisani dibenzotiofeni i naftotiofeni (C1-C3-DBT i C1-C3-NT). Raspodela sumpornih jedinjenja u ulaznoj smeši je utvrđena pomoću GC-MS analize [4]. Pritisak u reaktoru je 40 bar, ulazna temperatura je 602 K a ukupna masa katalizatora je 18000 kg. Detaljniji opis industrijskog reaktora, katalizatora i celokupnog procesa je prethodno dat u literaturi [4].

3. MATEMATIČKI MODEL

Katalitički reaktor za hidroobradu lakih dizel frakcija je opisan pomoću jednodimenzionog determinističkog matematičkog modela. Matematički model uzima u obzir isparljivost reakcione smeše, a takav pristup omogućava praćenje hemijskih reakcija hidrodesulfurizacije i hidrodearomatizacije u obe faze (tečnoj i gasovitoj) pa je izračunavanje ovlaženosti od presudne važnosti za delimično ovlažen katalitički sloj.

Sastav reakcione smeše koja je aproksimirana pomoću 7 pseudokomponenta (n-dodekan, n-heksadekan, n-oktadekan, tetralin, fenantren, metan i vodonik) dat je u tabeli 1. Pomoću Peng-Robinson jednačine stanja (PR EOS) računata je ravnoteža faza komponenta celom dužinom reaktora.

Tabela 1. Sastav ulazne smeše i aproksimacija korišćena u modelu

Sastav ulazne smeše	Pseudokomponenta	Molski udeo
Vodonik	Vodonik	0,7101
Metan	Metan	0,2120
BT	n-dodekan	0,0057
DBT1	n-oktadekan	0,0006
DBT2	n-oktadekan	0,0007
DBT3	n-oktadekan	0,0007
laka frakcija bez sumpora	n-dodekan	0,0142
srednja frakcija bez sumpora	n-heksadekan	0,0295
teška frakcija bez sumpora	n-oktadekan	0
di-aromati	fenantren	0,0076
mono-aromati	tetralin	0,0189

Materijalni i energetski bilansi su izvedeni za sve pseudokomponente u parnoj i tečnoj fazi, a detaljan opis matematičkog modela je prethodno objavljen [5], zajedno sa kinetičkim izrazima i parametrima za reakcije HDS i HDA. Prenos mase je u model uključen preko izračunavanja efektivnosti katalizatora [5].

Efektivna ovlaženost katalizatora se izračunava pomoću izraza koji su dati u tabeli 2. Izrazi preuzeti iz literature [6-11], dobijeni su različitim metodama

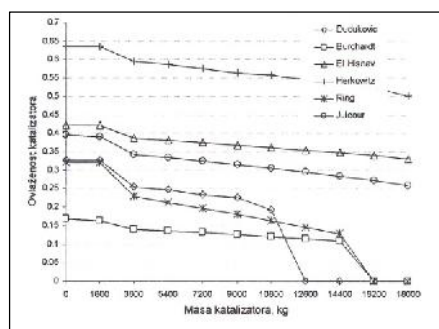
Tabela 2. Izrazi za izračunavanje ovlaženosti korišćeni u modelu

Literaturni izvor	Izraz
Al-Dakhan i Duduković, 1995, [6]	$f = 1,104 \cdot Re_L^{0,71} \cdot \left[\frac{1 + \left[\frac{(\Delta p / \Delta z) / \rho_L g}{Ga_L} \right]^{0,9}}{Ga_L} \right]^{0,9}$ Metoda sa obeleživačem (Tracer)
Burchardt i sar., 1995 [7]	$f = 3,38 \cdot Re_L^{0,722} \cdot Re_G^{0,087} \cdot \left[d_p \left(\frac{g \cdot \rho_L}{\mu_L^2} \right)^{0,3} \right]$ Metoda sa obeleživačem (Tracer)
El-Hinnawi i sar., 1982, [8]	$f = 1,617 \cdot Re_L^{0,145} \cdot Re_G^{0,071}$ Metoda sa obeleživačem (Tracer)
Herskowitz, 1981, [9]	$f = 1,301 + 0,0739 \cdot \ln U_L$ Metoda određivanja brzine reakcije 0,0002 < U _L m/s < 0,01
Ring i Missen, 1991, [10]	$f = 1 - \exp(-118 \cdot U_L^{0,655})$ Metoda sa obeleživačem (Tracer) 0,00014 < U _L m/s < 0,00083
Juilcour-Lebigue i sar., 2009, [11]	$f = 1 - \exp(-1,986 \cdot U_L^{0,439} \cdot M_G^{0,075} \cdot S_B^{-1,55})$ Adsorpciona metoda

4. REZULTATI I DISKUSIJA

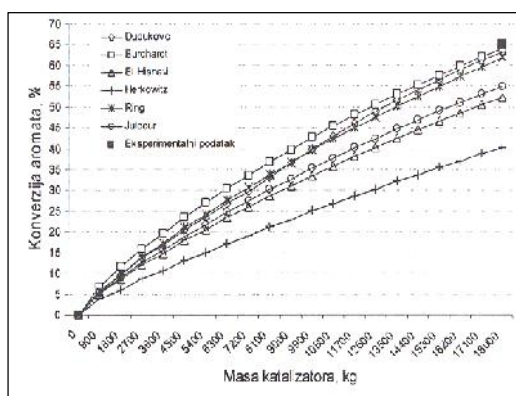
U programskom paketu MATLAB and Simulink Release 2010b izvršena je simulacija rada katalitičkog reaktora uz pomoć različitih izraza za izračunavanje ovlaženosti katalizatora. Koncentracije komponenta u parnoj i tečnoj fazi, promene temperature, efektivnosti i ovlaženosti katalizatora računata su po masi katalizatora duž reaktora. Konverzije sumpornih jedinjenja, aromata i promena temperature su upoređivani sa eksperimentalnom tačkom iz industrijskog testa. Na taj način odabrani su izrazi za izračunavanje ovlaženosti koji se najbolje uklapaju u opis posmatranog procesa.

Na slici 1 prikazani su rezultati za efektivne ovlaženosti katalizatora u reaktoru.



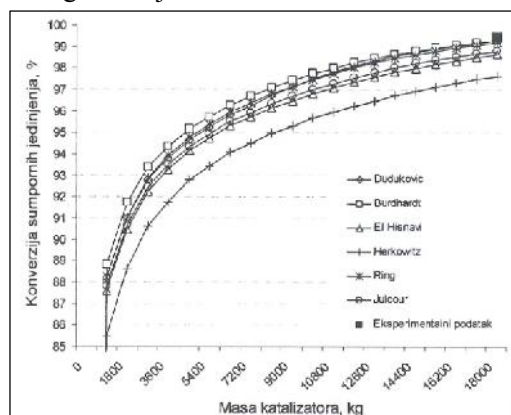
Slika 1 - Efektivna ovlaženost katalizatora u reaktoru

Izrazi za efektivnu ovlaženost sloja katalizatora dobijenim po El-Hisnawi [8], Herkowitz [9] i Julcour [11], katalitički sloj je ovlažen tokom celog procesa, dok jednačine Duduković [6], Burdhardt [7] i Ring [10], predviđaju potpuno isušivanje katalitičkog sloja u drugoj polovini reaktora. Ranije je pokazano da stepen ovlaženosti katalizatora veoma utiče na brzinu hemijske reakcije [12] i da se smanjenjem količine tečne faze u reaktoru ubrzavaju hemijske reakcije i postiže intenzifikacija procesa [13, 14]. Na slici 2 prikazane su konverzije aromatskih jedinjenja u reaktoru. U ovom radu zabeležena je najveća konverzija aromata u modelu koji predviđa najmanje tečne faze u reaktoru što se slaže sa prethodnim istraživanjima [12-14].



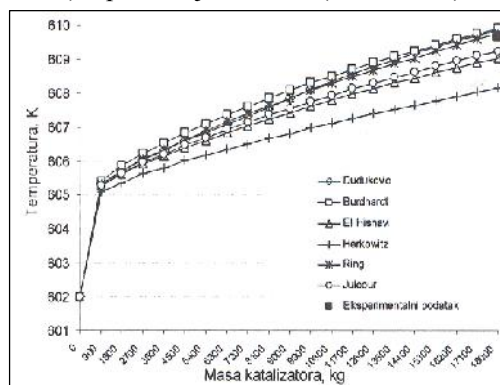
Slika 2 - Konverzija aromata u industrijskom reaktoru za hidrobradu lakih dizel frakcija

Sličan trend zabeležen je sa konverzijom sumpornih jedinjenja, prikazanim na slici 3. Uticaj ovlaženosti na HDS je nešto manji u odnosu na HDA reakciju ali ja za model Herkowitz [9] konverzija dosta manja dok je najveća konverzija sumpora i ujedno najbolje slaganje sa eksperimentalnom tačkom dobijeno za modele koji predviđaju potpuno isparavanje tečne faze jer su brzine reakcija i odgovarajući koeficijenti prenosa veći u gasovitoj fazi.



Slika 3 - Konverzija sumpornih jedinjenja u industrijskom reaktoru za hidrobradu lakih dizel frakcija

Reakcije HDA i HDS koje se odvijaju u procesu su egzotermne pa je porast temperature duž reaktora očekivan. Kada je ovlaženost velika, porast temperature je najmanji (slika 4) i obrnuto. Modeli koji su predvideli nestanak tečne faze, odnosno isušivanje sloja katalizatora, rezultuju znatno većim porastom temperature do koga dolazi zbog veće količine toplote koja se oslobađa usled intenzivnijih reakcija u gasovitoj fazi, posebno HDA koja ima znatno veću toplotu reakcije (-85 kJ/mol) u poređenju sa HDS (-40 kJ/mol).



Slika 4 - Promena temperature u reaktoru

U tabeli 3 data su odstupanja rezultata simulacija od eksperimentalne tačke za korišćene izraze. Najveća odstupanja su zabeležena za konverzije aromata. Najbolje slaganje sa eksperimentalnom tačkom sa industrijskog testa dali su modeli koji predviđaju potpuno isparavanje tečne faze, Dudukovic [6], Burdhardt [7], i Ring [10], dok je najveća odstupanja za posmatrani sistem dao model Herkowitz [9].

Tabela 3. Odstupanje od eksperimentalne vrednosti, %

Model	Konverzija aromata	Promena temperature	Konverzija sumpora
Duduković	1,41	2,28	0,10
Burdhardt	2,71	2,98	0,11
El Hisnawi	19,65	8,42	0,78
Herkowitz	37,92	19,98	1,77
Ring	4,95	0,84	0,20
Julcour	15,49	5,79	0,60

Od svih korišćenih izraza za efektivnu ovlaženost sloja katalizatora najbolje rezultate u pogledu konverzija i promena temperature za posmatrani industrijski reaktor dao je model koji koristi izraz dobijen po Dudukovic-u [6].

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu analiziran je uticaj različitih izraza za izračunavanje ovlaženosti uz pomoć već potvrđenog matematičkog modela za industrijski katalitički reaktor za hidrobradu smeše gasnog ulja i lakog cikličnog ulja. Izrazi za izračunavanje ovlaženosti su preuzeti iz

literature, a dobijeni su različitim eksperimentalnim pristupima. Dobijeni rezultati pokazuju potpuno različite profile ovlaženosti duž reaktora koji imaju značajan uticaj na konverzije aromata i sumpornih jedinjenja, i na promenu temperature u reaktoru. Sledeći zaključci se mogu doneti na osnovu simulacija:

- Kao posledica različitih eksperimentalnih metoda na osnovu kojih su izrazi za izračunavanje ovlaženosti nastali, dobijeni rezultati ovlaženosti se veoma razlikuju.
- Step en ovlaženosti katalitičkog sloja ima veliki uticaj na brzinu reakcija i na rad industrijskog reaktora.
- Konverzije aromata se kreću u rasponu od 40% do 64% u zavisnosti od stepena ovlaženosti u reaktoru što dovodi do odstupanja od eksperimentalne vrednosti i do 38%.
- Uticaj ovlaženosti na konverziju sumpornih jedinjenja nije značajan i maksimalno odstupanje od eksperimentalne tačke je 1,77%.
- Najmanje odstupanje temperature, konverzija sumpornih jedinjenja i aromata dao je model koji koristi izraz dobijen po Dudukoviću [6] za izračunavanje ovlaženosti što implicira da ovaj model najbolje opisuje rad posmatranog industrijskog reaktora.

LITERATURA

- [1] Hayashida K., Haji K., Fossil Fuel and the Environment, ISBN: 978-953-51-0277-9, 2012.
- [2] Kidoguchi Y., Yang C., Miwa K., SAE Technical Paper, doi:10.4271/2000-01-1851, 2000.

- [3] Sie S., Krishna R.; Rev. Chem. Eng. p. 203-252. 1998.
- [4] Đukanović Z., Glišić S.B., Jančić Čobanin V., Nićiforović M., Georgiou C.A., Orlović A.M., Fuel Process. Technol. 106 p.160-165. 2013.
- [5] Mijatović I.M., Glisic S.B., Orlović A.M., Ind. Eng. Chem. Res., p. 19104–19116, 2014.
- [6] Al-Dahhan M.H., Duduković M.P., Chem. Eng. Sci., p. 2377–2389, 1995.
- [7] Burghardt A., Bartelmus G., Jaroszynski M., Kolo-dziej A., Chem. Eng. J., p. 83–99, 1995.
- [8] El-Hisnawi A.A., Duduković M.P., Mills P.L., ACS Symposium Series, p. 421–440, 1982.
- [9] Herskowitz M., Chem. Eng. J., p. 167–175, 1981.
- [10] Ring Z. E., Missen R. W., AIChE J., 1821–1828, 1989.
- [11] Julcour-Lebigue C., Augier F., Maffre H., Wilhelm A., Delmas H., Ind. Eng. Chem. Res., p. 6811–6819, 2009.
- [12] Cheng ZM., Zhou ZM., Yuan WK., AIChE J., p. 741–745, 2007.
- [13] Cheng ZM, Anter AM, Yuan WK. AIChE J. p. 1185–1192, 2001.
- [14] Cheng ZM, Anter AM, Fang XC, Xiao Q, Yuan WK, Bhatia SK. AIChE J. p. 225–231, 2003.

SUMMARY

ANALYSIS OF CATALYST WETTING EFFICIENCY INFLUENCE ON PERFORMANCES OF INDUSTRIAL TBR FOR HYDRODESULFURIZATION AND HYDRODEAROMATIZATION REACTIONS

Many industrial scale trickle bed reactors (TBR) operate at lower liquid superficial velocities (<0.5 cm/s) at which the catalyst particles are not completely wetted. This phenomenon of incomplete wetting has therefore received significant attention and numerous studies have addressed the influence of wetting on the overall rate, conversion/selectivity behaviour, and heat effects in TBR. The incomplete wetting conditions correspond to stagnant liquid pockets due to lower liquid superficial velocity which could cause significant influence on reactor performances. In this paper, several models for wetting efficiency in TBR on industrial level are examined and influence on reaction rate and reactor performance is discussed.

Key words: Hydrotreating, Trickle bed reactors, Mathematical modelling, Catalyst Wetting Efficiency