CATEGORY Page

1- Metal-Organic Framework $Cu_2(OBA)_2(BPY)$ as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane 2
- *Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam*

2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization 10
- *Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha*

3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon 16
- *Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan*

4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO 23
- *Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien*

5- Study on preparation of TiO_2 Sol using $TiCl_4$ as a Precursor for catalytic applications 30
- *Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha*

6- Synthesis of TiO_2-V_2O_5 composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation 36
- *Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si*

7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe_3O_4–ZnO composite 43
- *Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien*

8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light 49
- *Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu*

9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution 54
- *Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh*

10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution 61
- *Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy*

11- Study on building Sylop graph of H_2S after activated carbon layer 67
- *Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu*

12- Research on column adsorption of Pb^{2+} by hydroxyapatite granules 71
- *Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh*

13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO_2 80
- *Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung*

14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein 86
- *Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang*

15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe_3O_4NP@SiO_2 and testing it's catalytic activity 92
- *Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung*

16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication 98
- *Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung*

17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil 105
- *Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia*

18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline 111
- *Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai*

19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment 116
- *Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu*

20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol 122
- *Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don*

21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production 128
- *Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy*

Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Mô hình toán và mô phỏng thiết bị phản ứng xúc tác dị thể cho quá trình reforming xăng nặng

Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline

Nguyễn Hữu Dương, Vũ Hồng Thái*

Bộ môn Máy và Thiết bị Công nghiệp Hoá chất - Dầu khí, Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Phòng 311, Nhà C3-4, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
**Email: thai.vuhong@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 05/5/2018
Accepted: 31/5/2018

Keywords:
reforming, heterogeneous catalyst, modelling, fix-bed catalytic reactor

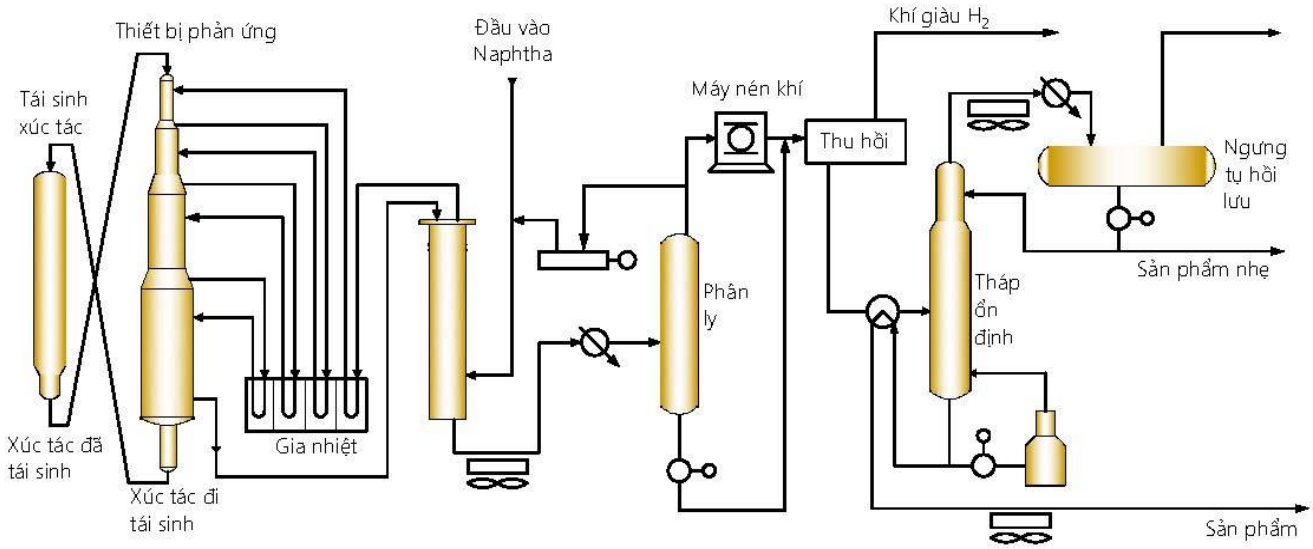
ABSTRACT

In the petroleum refinery industry, catalytic reforming is a heterogeneous chemical process that aims to convert heavy and medium gasoline into high-quality gasoline. It can convert paraffinic hydrocarbons into fine hydrocarbons as well. The knowledge of the process is very important for calculating, designing and operating a catalytic reforming system in the oil processing industry. This research work establishes a homogeneous simulation model to describe a heavy-duty catalytic reformer based on the use of two major reaction types, the de-hydrocarbon reaction to paraffin and the paraffin hydrocracking reaction. The work provides a set of differential equation of the problem. An algorithm to solve the problem is introduced. The calculation results by using MATLAB will be presented and discussed. From these results the calculation of mass, the height of the catalyst needed can be made.

Giới thiệu chung

Reforming xúc tác là quá trình chuyển hóa phân đoạn naphta nặng được chưng cất trực tiếp từ dầu thô hoặc từ một số quá trình chế biến thứ cấp có chỉ số octan thấp (thường từ 30 đến 50) thành hợp phần cơ sở của xăng thương phẩm có chỉ số octan cao (thường lớn hơn 95). Đây là quá trình chuyển hóa các n-paraffin và naphten có mặt trong phân đoạn thành các hydrocacbon thơm có chỉ số octan cao [1, 2, 3]. Với việc đóng góp rất quan trọng của quá trình reforming, tính toán và mô hình hóa quá trình đã và đang nhận được sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học [5, 6, 7]. Trong quá trình reforming xúc, các phản ứng chính bao gồm: dehydro hoá các hydrocacbon naphten; dehydro vòng hoá các hydrocacbon paraffin; đồng phân hoá; hydro cracking [7, 9]. Hiện nay, có hai công nghệ reforming: công nghệ bán tái sinh và công nghệ tái sinh liên tục. Công nghệ bán tái sinh là công nghệ truyền thống trong đó lớp xúc tác là cố định, hệ thống dòng nguyên liệu được chuyển động từ thiết bị phản ứng này sang thiết bị phản ứng khác. Lớp xúc tác được tái sinh tại chỗ khi ngừng hệ thống. Trong công nghệ tái sinh liên tục, lớp xúc tác chuyển động liên tục trong hệ thống, toàn bộ hệ thống được vận hành liên tục, lớp xúc tác được tái sinh riêng bên ngoài bởi hệ thống tái sinh riêng. Nhờ được lấy ra từng phần và tái sinh liên tục mà hoạt tính xúc tác ổn định cao hơn so với trong trường hợp lớp xúc tác cố định (công nghệ bán tái sinh). Do đó công nghệ tái sinh liên tục hiện nay

được sử dụng phổ biến hơn. Trong nghiên cứu này các tính toán được xác định với công nghệ tái sinh liên tục [10]. Nghiên cứu sẽ trình bày thiết lập mô hình tính toán: các phản ứng, hệ phương trình cân bằng chất, cân bằng nhiệt. Từ đó xây dựng thuật toán và đưa ra các kết quả tính toán: kích thước hình học của thiết bị, độ chuyển hoá, nồng độ ra, khối lượng xúc tác cần thiết. Bên cạnh đó ảnh hưởng của các thông số đến độ chuyển hóa như: ảnh hưởng của lưu lượng nguyên liệu vào, ảnh hưởng của nhiệt dung riêng hỗn hợp, ảnh hưởng của tốc độ phản ứng cũng được trình bày, thảo luận.



Hình 1: Sơ đồ công nghệ PLATFORMING của UOP [10]

Phương pháp nghiên cứu và mô hình toán

Trong nghiên cứu này, các tính toán sử dụng công nghệ PLATFORMING của UOP (Hình 1). Trong hệ thống thiết bị này, xúc tác đi từ trên xuống qua hệ thống thiết bị phản ứng, sau đó tập trung lại và được nâng lên thiết bị tái sinh nhờ khí nâng. Sau khi tái sinh, chất xúc tác được đưa trở lại thiết bị phản ứng thứ nhất. Hệ thống thiết bị phản ứng giúp cho dòng hỗn hợp nguyên liệu và khí giàu hidro (khí tuần hoàn) đạt được nhiệt độ phản ứng và bù trừ nhiệt năng từ các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình reforming. Nhiệt độ giảm nhanh trong lò thứ nhất do sự xuất hiện của các phản ứng thu nhiệt quan trọng (chủ yếu là phản ứng dehydro hóa naphten), lượng xúc tác tiêu thụ cho giai đoạn này chiếm 10 ÷ 15%.

Tại thiết bị phản ứng thứ hai nhiệt độ giảm ít hơn, lượng xúc tác tiêu thụ chiếm 20 ÷ 30%. Tại thiết bị phản ứng cuối cùng, nhiệt độ gần như ổn định do có sự bù trừ nhiệt giữa các phản ứng thu nhiệt nhẹ [2, 10]. Trong khuôn khổ nghiên cứu này, mô hình toán và mô phỏng thiết bị phản ứng dị thể lớp tĩnh được xây dựng cho thiết bị phản ứng thứ nhất. Lớp xúc tác trong các thiết bị phản ứng này là lớp xúc tác tĩnh.

2.1. Các phương trình phản ứng

Mô hình toán các thiết bị phản ứng có lớp xúc tác tĩnh cho đến nay vẫn sử dụng mô hình giả đồng thể bởi những lý do: kích thước tương đương của hạt xúc tác rất nhỏ so với kích thước thiết bị; các hạt xúc tác thường phân bố khá đều trong không gian chứa xúc tác nên môi trường liên tục bao quanh các phần tử xúc tác thường khá đồng nhất [3, 8]. Trong công nghệ flat reforming xúc tác, các thiết bị phản ứng chứa lớp xúc tác có dạng hình trụ cho nên vấn đề xây dựng phương trình cân bằng chất tổng quát được xây dựng trong hệ tọa độ trụ. Hai phản ứng chính trong quá trình reforming [2, 3]:

Phản ứng dehydrocacbon thành paraffin:

$$n\ C_nH_{2n+2} \longleftrightarrow C_nH_{2n-6} + 4\ H_2 + Q_1 \quad (1)$$

Phản ứng hydrocracking paraffin:

$$n\ C_nH_{2n+2} + H_2 \longleftrightarrow C_mH_{2m-2} + C_qH_{2q+2} - Q_2 \quad (2)$$

Vận tốc phản ứng dehydro đồng phân hóa n-paraffin:

$$r_1 = k_{10} \exp\left[\frac{-EA_1}{RT}\right] . p_0 \frac{(1-u_k)(a+1)}{8(a+1)+4u_k a} \quad (3)$$

Vận tốc phản ứng hydrocrackingn-paraffin:

$$r_2 = k_{20}\exp\left[\frac{-EA_2}{RT}\right].p_0\frac{(1-u_k)(a+1)}{8(a+1)+4u_k a} \quad (4)$$

Trong tính toán này k_{10} và k_{20} là các hằng số ($k_{10} = e^{21}$ và $k_{20} = e^{19,7}$); EA_1 và EA_2 là năng lượng hoạt hoá của phản ứng dehydro và hydrocracking (kJ/kmol); p_0 là áp suất của hệ (MPa); u_k: là độ chuyển hóa; $a = k_{10}/k_{20}$ là tỷ lệ tốc độ phản ứng; R là hằng số khí (8,314 kJ/kmol.K) và T là nhiệt độ tuyệt đối (K).

2.2. Các thông số đầu vào của mô hình

Với thông số năng suất giả định là 300 000 tấn sản phẩm/năm, có thể tính toán được lưu lượng thể tích (V^0, m^3/h), lưu lượng khối lượng (m_r, kg/h). Giá trị các thông số này và các thông số đầu vào của mô hình được trình bày trên Bảng 1 [3, 4].

2.3. Phương trình cân bằng chất

Với bài toán một chiều, bỏ qua ảnh hưởng của khuếch tán hướng kính và dọc trục, ta có phương trình cân bằng chất của thiết bị [3]:

$$V_R = C_p^0 V^0 \int_0^{u_k}\frac{du_k}{(r_1+r_2)\rho_b(1-\varepsilon)} \quad (5)$$

Trong đó: V_R là thể tích của thiết bị phản ứng (m^3); V^0: lưu lượng thể tích (m^3/h); C_p^0 là nhiệt dung riêng của hydrocacbon ở trạng thái lý tưởng (kJ/kg.K); ρ_b là khối lượng riêng xúc tác (kg/m^3) và ε là độ xốp của lớp xúc tác.

2.4. Phương trình cân bằng nhiệt

Với hệ phản ứng với hai phản ứng chính là đồng phân dehydro hoá và hydrocracking hoá, phương trình cân bằng nhiệt của mô hình giả đồng thể mô tả quá trình reforming xăng nặng đoạn nhiệt [3]:

$$\frac{d(C_p T)}{dV_R} = \frac{[(-\Delta_R H)_1 r_1 + (-\Delta_R H)_2 r_2]\rho_b(1-\varepsilon)}{m_r} \quad (6)$$

Bảng 1: Các thông số đầu vào của mô hình

STT	Thông số	Ký hiệu	Đơn vị	Giá trị
1	Lưu lượng thể tích	V^0	m^3/h	2717
2	Lưu lượng khối lượng	m_r	kg/h	34 722
3	Độ xốp lớp xúc tác	ε	-	0,67
4	Khối lượng riêng lớp xúc tác	ρ_b	kg/m^3	1040
5	Nồng độ nguyên liệu (NP) trong hỗn hợp vào thiết bị	C_k^0	kmol/m^3	0,095
6	Nhiệt dung riêng của hỗn hợp	C_p	kJ/kg.K	3,6
7	Khối lượng riêng hỗn hợp vào	ρ_{hh}^0	kg/m^3	12,78
8	Nhiệt độ ban đầu	T_0	K	793
9	Áp suất ban đầu	p_0	Mpa	5
10	Năng lượng hoạt hoá của phản ứng dehydro	EA_1	kJ/mol	165
11	Năng lượng hoạt hoá của phản ứng hydrocracking	EA_2	kJ/mol	165
12	Hiệu ứng nhiệt của phản ứng 1	ΔRH_1	kJ/mol	-92
13	Hiệu ứng nhiệt của phản ứng 2	ΔRH_2	kJ/mol	23

Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả tính toán đối với thiết bị phản ứng thứ nhất

Các kết quả tính toán đối với thiết bị phản ứng thứ nhất được trình bày tại Bảng 2.

Bảng 2: Kết quả tính toán đối với thiết bị phản ứng thứ nhất

STT	Thông số	Ký hiệu	Đơn vị	Giá trị
1	Thể tích thiết bị	V_R	m^3	26,76
2	Độ chuyển hoá	u_{k1}	-	0,29
3	Nồng độ ra khỏi thiết bị thứ nhất	C_{k01}	$kmol/m^3$	0,06745
4	Nồng độ vào thiết bị thứ hai	C_{k02}	$kmol/m^3$	0,06745
5	Khối lượng xúc tác cần cho thiết bị thứ nhất	M_s	kg	9182,53

3.2. Ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến độ chuyển hoá u_k

3.2.1. Ảnh hưởng của lưu lượng nguyên liệu vào thiết bị V^0

Để đánh giá ảnh hưởng của lưu lượng nguyên liệu vào thiết bị V^0 đến độ chuyển hoá u_k và chiều cao thiết bị L, chương trình đã được chạy với 10 giá trị thay đổi của V^0. Các kết quả tính toán được trình bày trên Bảng 3. Khi tăng lưu lượng dòng nguyên liệu đầu vào thì độ chuyển hóa đạt được trong thiết bị sẽ giảm, đồng thời kích thước thiết bị cũng giảm theo. Với lưu lượng thể tích ban đầu V^0 = 2717 m^3/h, giá trị tính toán độ chuyển hoá u_k = 0,29. Và chiều cao thiết bị là L = 4,345 m.

Bảng 3: Ảnh hưởng của lưu lượng nguyên liệu vào thiết bị V^0

STT	V^0 (m^3/h)	u_k	L (m)
1	1 630	0,48	10,304
2	1 902	0,42	8,338
3	2 174	0,36	6,03
4	2 445	0,32	4,976
5	**2 717**	**0,29**	**4,345**
6	2 989	0,27	4,140
7	3 260	0,24	3,246
8	3 532	0,23	3,351
9	3 804	0,21	2,84
10	4 076	0,20	2,797

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt dung riêng hỗn hợp C_p

Các kết quả tính toán ảnh hưởng của nhiệt dung riêng hỗn hợp C_p đến độ chuyển hoá uk và chiều cao thiết bị L được trình bày trên Bảng 4. Ta thấy khi C_p tăng thì giá trị u_k cũng tăng, điều đó có nghĩa là hiệu quả của quá trình chuyển hóa trong thiết bị cũng tăng theo, đồng thời kích thước thiết bị cũng tăng. Tuy nhiên trong khi uk tăng gần như tuyến tính, L không tăng theo hàm bậc nhất.

Bảng 4: Ảnh hưởng của nhiệt dung riêng hỗn hợp

STT	C_p (kJ/kg.K)	u_k	L (m)
1	3,2	0,26	3,356
2	3,3	0,27	3,719
3	3,4	0,28	4,108
4	3,5	0,28	3,94
5	**3,6**	**0,29**	**4,345**
6	3,7	0,30	4,777
7	3,8	0,31	5,238
8	3,9	0,32	5,732
9	4,0	0,32	5,528
10	4,1	0,33	6,039

3.2.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ tốc độ phản ứng a

Trong khuôn khổ nghiên cứu với hai phản ứng, ảnh hưởng của tỷ lệ tốc độ phản ứng a (a =k_{10}/k_{20}) được trình bày trên Bảng 5. Ta thấy khi a tăng thì cả hệ số chuyển hoá u_k và chiều cao thiết bị L đều giảm. Tuy nhiên sự thay đổi của hai giá trị này là không tuyến tính.

Bảng 4: Ảnh hưởng của tỷ lệ tốc độ phản ứng a

STT	a	u_k	L (m)
1	0,6 a	0,38	8,62
2	0,7 a	0,35	6,99
3	0,8 a	0,33	6,07
4	0,9 a	0,31	5,09
5	**a**	**0,29**	**4,345**
6	1,1 a	0,29	4,52
7	1,2 a	0,28	4,07
8	1,3 a	0,27	3,81
9	1,4 a	0,27	3,72
10	1,5 a	0,27	3,64

Kết luận

Nghiên cứu đã trình bày mô hình toán cho thiết bị phản ứng thứ nhất của dây chuyền reforming xăng nặng theo công nghệ PLATFORMING của UOP, xác lập cân bằng chất, cân bằng nhiệt, giải mô hình với hệ xúc tác dị thể với hai phản ứng dehydrocacbon và hydrocracking paraffin. Đánh giá ảnh hưởng của một số thông số công nghệ đến độ chuyển hoá và kích thước thiết bị. Các kết quả tính toán có thể được sử dụng và mở rộng cho bài toán mô phỏng các thiết bị phản ứng thứ hai và thứ ba. Hướng nghiên cứu tiếp theo cũng có thể mở rộng đối với hệ nhiều hơn hai phản ứng.

Tài liệu tham khảo

1. Đinh Thị Ngọ, Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Hóa học dầu mỏ và khí, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà nội (2010).
2. Lê Văn Hiếu, Công nghệ chế biến dầu mỏ, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà nội (2000).
3. Mai Xuân Kỳ, Thiết bị phản ứng trong Công nghiệp Hóa học, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà nội (2006).
4. Nguyễn Hữu Dương, Mô hình hóa toán học và tính toán thiết bị phản ứng xúc tác dị thể cho quá trình reforming xăng nặng, Luận văn Thạc sỹ kỹ thuật, Trường ĐHBK Hà nội, (2012).
5. Enefiok Akpan, Abayomi Akande, Ahmed Aboudheir, Hussam Ibrahim, Raphael Idem, Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor, Chemical Engineering Science, Vol. 62, Issue 12 (2007), pp. 3112-3126.
6. Hou, Weifeng; Su, Hongye; HU, Yongyou; Chu, Jian, Modeling, Simulation and Optimization of a Whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 14, Issue 5 (2006), pp. 584-591.
7. Little, D. M, Catalytic Reforming, Pennwell Books, Tulsa, United States (1985).
8. Maria S. Gyngazova, Anatoliy V. Kravtsov, Emilia D. Ivanchina, Mikhail V. Korolenko, Nikita V. Chekantsev, Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process, Chemical Engineering Journal, Vol. 176-177 (2011), pp. 134-143.
9. William E. Winter, Gerald E. Markley, Catalytic Reforming Process, United States Patent, No. 482.509, Exxon Research and Engineering Co., Florham Park, N.J (1984).
10. https://www.uop.com/reforming-ccr-platforming/