

مدل سازی راکتور بازیابی در فرایند شکست کاتالیستی بستر سیال

پژوهش نفت

سال بیستم

شماره ۶۲

صفحه ۲۷-۱۶، ۱۳۸۹

مریم سعدی^{*}، جعفر صادق زاده اهری و امیر فرشی

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده مهندسی توسعه

Sadim@ripi.ir

واژه‌های کلیدی: راکتور بازیابی، مدل سازی، فرایند شکست کاتالیستی بستر سیال، سینتیک

مقدمه

تقاضای روزافزون فرآورده‌های نفتی سبک مانند بنزین و گاز مایع، تغییراتی را در عملکرد واحدهای پالایشگاهی ایجاد می‌کند که احداث واحدهایی برای تبدیل برش‌های سنگین نفتی به فرآورده‌های سبک‌تر در پالایشگاه‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است.

یکی از واحدهایی که وظیفه تبدیل فرآورده‌های سنگین به محصولات سبک را برعهده دارد، واحد شکست کاتالیستی بستر سیال (FCC) است. در واحد FCC که یکی از مهمترین واحدهای فرایندی پالایشگاه‌های نفتی به شمار می‌رود، برش‌های نفتی سنگین طی یک فرایند شکست کاتالیستی به محصولاتی با ارزش بیشتر و جرم مولکولی پایین‌تر تبدیل می‌شوند.

این فرایند علاوه بر اهمیت اقتصادی از نظر تولید محصولات با ارزش‌تر، از لحاظ کاهش آلودگی و رفع مشکلات زیست محیطی نیز حائز اهمیت است. بدین

چکیده

در این تحقیق بر اساس یک مدل جامع ریاضی، راکتور بازیابی فرایند شکست کاتالیستی بستر سیال مدل سازی شد. در این مدل، راکتور بازیابی به دو ناحیه متراکم و رقیق تفکیک شد که در هر ناحیه معادلات جرم و انرژی به صورت همزمان حل می‌شود. سینتیک در نظر گرفته شده که بیانگر واکنش‌های روی داده در راکتور بازیابی است، شامل دو واکنش احتراق کک و دو واکنش احتراق منوکسید کربن از دو مسیر هموزن و هتروژن می‌باشد.

با در نظر گرفتن واکنش‌های روی داده در راکتور بازیابی و با حل همزمان معادلات جرم و انرژی، مدل سازی فرایند شکست کاتالیستی بستر سیال در راکتور بازیابی از طریق تهیه کد کامپیوتری آن با استفاده از نرم افزار MATLAB انجام گرفت. سپس در شرایط عملیاتی مختلف، نتایج مدل سازی با داده‌های تجربی موجود در مقالات و همچنین داده‌های به دست آمده از پایلوت موجود در پژوهشگاه مقایسه شدند. نتایج این مقایسه نشان می‌دهد که مدل سازی فرایند این تحقیق، قادر است با دقت بالایی عملکرد سیستم را در شرایط عملیاتی متفاوت پیش‌بینی و تغییرات غلظتی اجزاء مختلف در طول راکتور و همچنین در خروجی راکتور را محاسبه کند.

1- Fluidized Catalytic Cracking

برای واحد FCC از نوع بستر کراکینگی را مورد مطالعه قرار دادند [۱۱]. Lopez-Isunza، یک مدل توزیع پارامتری را برای موازنه جرم و انرژی به کار برد که در این مدل از جنبه هیدرودینامیکی واحد FCC صرف نظر شده و همچنین تاثیر مشخصه های اختلاط کاتالیست روی عملکرد قسمت بازیابی لحاظ نمی شود [۱۲]. علی و روحانی نیز یک مدل دینامیکی متشکل از چندین معادله دیفرانسیلی معمولی (ODE) را معرفی کرده و سپس با ثابت دانستن فرض شبه پایدار، راه حل تحلیلی معادلات را ارائه کردند [۱۳]. مشکل این مدل عدم توانایی در پیش بینی واکنش های سوختن ثانویه به دلیل صرف نظر کردن از ناحیه رقیق در قسمت بازیابی می باشد. Fernandes و همکاران نیز یک مدل ریاضی برای کل فرایند در دو حالت پایا و دینامیک به منظور استفاده در مطالعات کنترلی و بهینه سازی زمان واقعی فرایند FCC ارائه دادند [۱۴]. اخیرا نیز برای شبیه سازی فرایند FCC و انجام مطالعات و محاسبات هیدرودینامیکی این فرایند از تکنیک های محاسباتی جدید نظیر دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) استفاده می شود [۱۵-۲۰].

شماتیکی از فرایند FCC در شکل ۱ آورده شده است. همان گونه که در شکل هم دیده می شود، واحد FCC از دو قسمت مهم راکتور رایزر و بازیابی تشکیل می شود که عملیات شکست هیدروکربنی در راکتور رایزر و فرایند احیاء و فعال سازی مجدد کاتالیست غیرفعال شده، در قسمت بازیابی اتفاق می افتد. در راکتور بازیابی که در حالت سیالی کار می کند، کک موجود روی کاتالیست در اثر دمیدن هوای تازه از قسمت انتهایی بستر راکتوری، سوزانده شده و طی واکنش احتراق، کاتالیست مجددا فعال می شود.

راکتور بازیابی اغلب واحدهای FCC که در شرایط بستر سیالی کار می کنند را می توان متشکل از دو بخش اصلی فاز متراکم و فاز رقیق در نظر گرفت که قسمت عمده عملیات احیاء کاتالیست در فاز متراکم روی می دهد [۲۱].

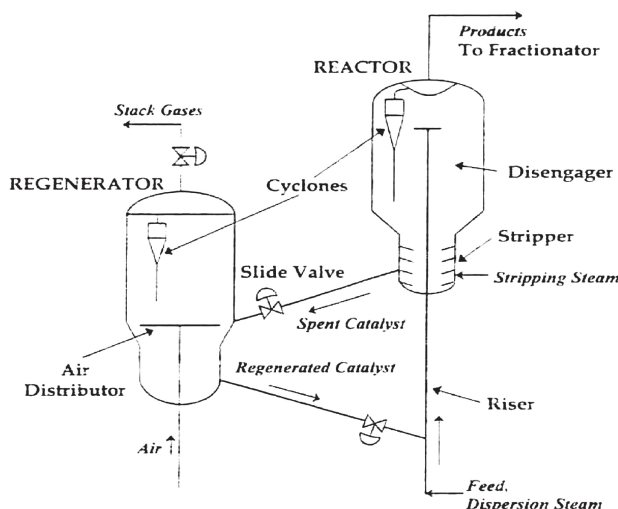
مدل سازی ریاضی راکتور بازیابی

در این قسمت بر اساس مدل های موجود و توانایی ها و نواقص هر یک از آنها، یک مدل جامع انتخاب و بر مبنای

ترتیب که در صورت جایگزینی فرایند FCC با روش های قبلی برای تولید بنزین در پالایشگاه ها، می توان بر محدودیت های زیست محیطی نظیر محدودیت آروماتیک، بنزن، سرب و فشار بخار اعمالی بر فرمولاسیون بنزین تولیدی نیز غلبه کرد. علی رغم همه فواید موجود در این فرایند، تجزیه و تحلیل و کنترل فرایند FCC یکی از مشکلات جدی گسترش این واحد به شمار می آید که دلایل آن به طور خلاصه عبارتند از [۱]: پیچیدگی زیاد و ناشناخته بودن هیدرودینامیک سیستم، سینتیک پیچیده واکنش های شکست و سوزاندن کک، ارتباط تنگاتنگ بین عملکرد راکتور رایزر و بازیابی، تاثیر خروجی های هر یک از این واحدها روی دیگری و محدودیت های عملیاتی فراوان. بنابر پیچیدگی های ذاتی فرایند FCC، مقالاتی که به مدل سازی این فرایند اختصاص دارند، به لحاظ دیدگاه و هدف از مدل سازی و همچنین سختی و یا سهولت مدل، تفاوت زیادی با یکدیگر دارند. برخی از مقالات تنها به بررسی قسمت محدودی از فرایند اکتفا کرده و برخی دیگر کل فرایند را با در نظر گرفتن سینتیک های واکنشی مختلف مدل سازی کرده اند [۲-۷].

در مورد مدل های دینامیکی می توان به Faltsi-Saravelou و همکارانش اشاره کرد که یک مدل بستر سیالی متشکل از دو فاز متراکم و رقیق را برای راکتور بازیابی توسعه دادند. مدل پیشنهادی ایشان بر پایه تئوری دو فاز استوار بود و آنها توانستند بر اساس اطلاعات آزمایشگاهی، چندین معادله تجربی برای استفاده در مدل بستر سیالی را ارائه کنند [۸]. Theologos و Marktos یک مدل دینامیکی دقیق را برای راکتور رایزر معرفی کردند [۹]. مدل ایشان دربرگیرنده مجموعه ای از معادلات دیفرانسیلی جزئی (PDE) سه بعدی است که پراکندگی سرعت فاز گاز و کاتالیست، فشار، درصد ترکیب اجزاء و دما را شامل می شود. Penteado نیز در کار خود از یک مدل دینامیکی برای مدل سازی راکتور بازیابی فرایند FCC استفاده کرده است [۱۰]. در سال های گذشته در تعدادی از مقالات به بررسی

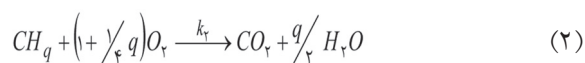
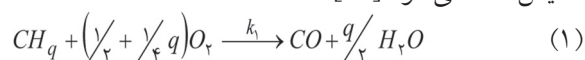
مدل دینامیکی کل فرایند پرداخته شده است. از جمله Elnashaie و Elshishini، یک مدل پایدار را برای حالت دینامیکی ساده تعمیم داده و حساسیت و پایداری مدل،



شکل ۱ - شمایی کلی از واحد FCC [۲۱]

سینتیک واکنش

واکنش‌های روی داده در راکتور بازیابی به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۲۲].



واکنش‌های (۱) و (۲)، واکنش احتراق کک نام دارد که شدت وقوع آن متناسب با غلظت کک روی کاتالیست و فشار جزئی اکسیژن می‌باشد. واکنش‌های (۳-الف) و (۳-ب)، واکنش احتراق منوکسید کربن می‌باشد که از طریق دو مکانیسم هموزن و هتروژن روی می‌دهد و شدت وقوع این دو واکنش به فشار جزئی اکسیژن و منوکسید کربن بستگی دارد.

شدت واکنش‌های فوق به صورت زیر تعیین می‌شود [۳]:

$$r_1 = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_1 \frac{C_{ck}}{Mw_{ck}} C_{O_r} \quad (4)$$

$$r_2 = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_2 \frac{C_{ck}}{Mw_{ck}} C_{O_r} \quad (5)$$

$$r_{r-a} = k_r \varepsilon C_{CO} C_{O_r} \frac{1}{r} C_{H_2O} \frac{1}{r} \quad (6)$$

$$r_{r-b} = k_r (1 - \varepsilon) \rho_{cat} C_{CO} C_{O_r} \frac{1}{r} \quad (7)$$

$$r_r = r_{r-a} + r_{r-b} \quad (8)$$

1. Continuous Stirred Tank Reactor

آن، مدل‌سازی راکتور بازیابی واحد FCC انجام گرفت. در این مدل، راکتور بازیابی متشکل از دو ناحیه متراکم و رقیق است. برای انجام مدل‌سازی در این روش، فرضیات در نظر گرفته شده به شرح زیر می‌باشد:

۱- فاز گازی در کل فضای راکتور بازیابی به فرم لوله‌ای جریان دارد.

۲- کاتالیست در فاز متراکم کاملاً مخلوط می‌شود. مقدار اندکی از کاتالیست که وارد فاز رقیق می‌شود، به صورت لوله‌ای در جریان است.

۳- از طریق کنترل سریع شدت جریان گاز خروجی، فشار ثابت فرض می‌شود.

۴- زمان پاسخ در ناحیه بازیابی تحت تاثیر مقدار بالای جرم کاتالیست موجود می‌باشد. بنابراین زمان پاسخ برای دما و غلظت کک روی کاتالیست در این قسمت در مقایسه با زمان اقامت فاز گازی و یا تغییرات دانسیته، بسیار بالاتر است. بنابراین می‌توان در هر لحظه برای محاسبه درصد ترکیب و خواص بستر از تقریب شبه‌پایدار استفاده کرد.

فرض بالا این امکان را فراهم می‌آورد تا بتوان جریان لوله‌ای را بر اساس چند راکتور اختلاط کامل پشت سرهم که ^۱CSTR نامیده می‌شود، شرح داد. برای این منظور هر فاز به تعدادی ناحیه کوچک که هر یک از این نواحی مانند یک راکتور کوچک CSTR عمل می‌کنند، تقسیم می‌شود. با ارائه این مقدمات، سینتیک واکنش مورد بررسی قرار می‌گیرد.

- فاز رقیق:

$$F_{ent}(C_{ck,in} - C_{ck,out}) + ((f_{CO} + f_{CO_2})_{in} - (f_{CO} + f_{CO_2})_{out})Mw_{ck} = 0 \quad (21)$$

از حل معادلات بالا که از فرض شبه پایدار حاصل شده، می توان تغییرات غلظت کک در هر CSTR را به طور جداگانه محاسبه کرد. مساله حائز اهمیت در رابطه اخیر، محاسبه F_{ent} (شدت جریان کاتالیست ورودی به فاز رقیق) است که برای تعیین آن از رابطه زیر استفاده می شود:

$$F_{ent} = \rho_{dil} A_{reg} u \quad (22)$$

برای نوشتن موازنه انرژی نیز مشابه موازنه جرم عمل می شود. بنابراین در دو فاز متراکم و رقیق، موازنه انرژی به صورت زیر است:

$$Q_{in} - Q_{out} = 0 \quad (23)$$

$$Q_{in} = Q_{cat,in} + Q_{gas,in} + Q_{reac} \quad (24)$$

$$Q_{out} = Q_{cat,out} + Q_{gas,out} \quad (25)$$

$$Q_{cat,in} = F_{cat} Cp_{cat} (T_{cat,in} - T_{ref}) \quad (26)$$

$$Q_{cat,out} = F_{cat} Cp_{cat} (T_{reg} - T_{ref}) \quad (27)$$

$$Q_{gas,in} = \sum_i f_{i,in} \int_{T_{ref}}^{T_{gas,in}} Cp_i dT \quad (28)$$

$$Q_{gas,out} = \sum_i f_i \int_{T_{ref}}^{T_{reg}} Cp_i dT \quad (29)$$

$$Q_{reac} = -\sum_i (f_i - f_{i,in}) \Delta H_{f_i} \quad (30)$$

معادلات فاز رقیق هم مشابه معادلات فوق است با این تفاوت که برای محاسبه حرارت های ورودی و خروجی کاتالیست F_{ent} جایگزین F_{cat} می شود.

همان گونه که مشاهده می شود پارامترهایی در معادلات ظاهر می شوند که لازم است روابطی برای محاسبه آنها ارائه شود. این روابط عبارتند از [۳]:

$$\rho_{gas} = \frac{M_w P_{reg}}{RT_{reg}} \quad (31)$$

$$u = \frac{F_{air}}{\rho_{gas} A_{reg}} \quad (32)$$

$$\varepsilon_{den} = \frac{0.305 u_f + 1}{0.305 u_f + 2} \quad [23] \quad (33)$$

$$u_f = 3/28.084 \cdot u \quad (34)$$

$$\rho_{den} = \rho_{cat} (1 - \varepsilon_{den}) \quad (35)$$

k_1^* و σ به صورت زیر تعریف می شود:

$$k_1^* = \frac{k_1}{1 + \sigma} \quad (9)$$

$$k_2^* = k_1^* \sigma \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{CO_2}{CO} \Big|_{Surface} = 1/83428 \quad (11)$$

موازنه های جرم و انرژی راکتور بازیابی

همان گونه که پیشتر نیز بدان اشاره شد، برای نوشتن موازنه اجزاء، راکتور بازیابی به صورت چندین راکتور CSTR که پشت سر هم قرار گرفته اند، در نظر گرفته می شود به طوری که خروجی از CSTR قبلی، ورودی CSTR بعدی محسوب می شود. بنابراین در هر CSTR با فرض برقرار بودن حالت پایدار، معادلات موازنه جرمی برای هر جزء به صورت زیر است:

$$f_{i,out} = f_{i,in} + rate_i, \quad i = O_2, CO, CO_2, H_2O \quad (12)$$

بر اساس واکنش ها و شدت آنها می توان برای هر جزء روابط زیر را ارائه کرد:

$$rate_{O_2} = -\left(\frac{1}{\nu} + \frac{1}{\nu} q\right)r_1 + \left(1 + \frac{1}{\nu} q\right)r_2 + \frac{1}{\nu} r_3 \Big\} V \quad (13)$$

$$rate_{CO} = (r_1 - r_2) V \quad (14)$$

$$rate_{CO_2} = (r_2 + r_3) V \quad (15)$$

$$rate_{H_2O} = \frac{q}{\nu} (r_1 + r_2) V \quad (16)$$

این معادلات در هر CSTR به طور جداگانه و برای اجزاء مختلف به صورت توأم حل می شود. برای شرط مرزی هم خروجی از CSTR قبلی ورودی به CSTR بعدی محسوب می شود. در مورد CSTR اولی ($z=0$)، شرایط ورودی به صورت زیر می باشد:

$$f_{O_2,in} = f_{O_2}(Entrance Air) \quad (17)$$

$$f_{CO,in} = f_{CO,in} = f_{H_2O,in} = 0 \quad (18)$$

$$f_{N_2,in} = f_{N_2}(Entrance Air) \quad (19)$$

پس از نوشتن موازنه جرمی اجزاء فاز گازی، نوبت به تعیین تغییرات غلظت کک روی کاتالیست در دو فاز متراکم و رقیق می رسد که معادله مربوط به آن را می توان به صورت زیر ارائه کرد:

- فاز متراکم:

$$F_{cat}(C_{ck,in} - C_{ck,out}) + ((f_{CO} + f_{CO_2})_{in} - (f_{CO} + f_{CO_2})_{out})Mw_{ck} = 0 \quad (20)$$

در راکتور بازیابی از طریق سوختن کک همراه، احیا می‌شود و برای استفاده در واکنش‌های کراکینگ به رایزر واحد FCC بازگردانده می‌شود.

جدول ۱- ثوابت سینتیکی به کار رفته در معادلات [۲۵]

نام واکنش	ثابت آرنیوسی	انرژی اکتیواسیون (kJ/kgmol)
سوختن کک	$1/48 \times 10^8$	۱۲۵۰۰۰
اکسیداسیون CO (هموزن)	$3/50 \times 10^9$	۱۶۵۰۰۰
اکسیداسیون CO (هتروژن)	۲۴۷/۷۵	۷۰۴۸۰

جدول ۲- مشخصه‌های کک

نام ماده	دانسیته (kg/m ³)	ظرفیت حرارتی ((kJ/(kg.K)	جرم مولکولی
کک	۹۷۰	۱/۱۵	۱۳/۲

روش حل

برای مدل‌سازی ریاضی فرایند، لازم است که معادلات مربوط به تغییرات غلظت اجزاء مختلف و موازنه‌های انرژی به صورت همزمان حل شوند. برای برقراری موازنه‌های جرمی، معادله (۱۲) برای همه اجزاء گازی و معادلات (۲۰) و (۲۱) برای تعیین غلظت کاتالیست در دو ناحیه متراکم و رقیق به طور همزمان برای هر CSTR حل می‌شوند. برای این منظور شدت تولید و مصرف اجزاء مختلف با روابط (۸)–(۴) و (۱۶)–(۱۳) محاسبه می‌شوند. از طرف دیگر معادلات (۳۰)–(۲۳) نیز برای تعیین تغییرات دمایی سیستم در هر CSTR برای دو ناحیه متراکم و رقیق به صورت همزمان محاسبه می‌شوند. همان‌گونه که پیشتر نیز اشاره شد، روش محاسبه پارامترهای به کار رفته در این معادلات در روابط (۵۶)–(۳۱) به طور کامل ارائه شده است. برای مدل‌سازی سیستم با استفاده از نرم‌افزار MATLAB کد کامپیوتری تهیه شد که قادر است علاوه بر تغییرات جرمی اجزاء مختلف، تغییرات دمایی سیستم را در طول و خروجی راکتور پیش بینی کند.

$$f_i = f_{O_2} + f_{CO} + f_{CO_2} + f_{H_2O} + f_{N_2} \quad (36)$$

$$y_i = \frac{f_i}{f_i}, \quad i = O_2, CO, CO_2, H_2O, N_2 \quad (37)$$

$$P_i = y_i P_{reg} \quad (38)$$

$$c_i = \frac{P_i}{RT} \quad (39)$$

$$\rho_{dil f} = \text{Max}\left\{ \left(\frac{1}{582 u_f - 0.1878} \right) \right\} \quad [2] \quad (40)$$

$$\rho_{dil} = \frac{(3/28.84)^T}{2/2.4623} \rho_{dil f} \quad (41)$$

$$\varepsilon_{dil} = 1 - \frac{\rho_{dil}}{\rho_{cat}} \quad (42)$$

$$z_{den} = \frac{W_{reg}}{A_{reg} (\rho_{den} - \rho_{dil})} \quad (43)$$

$$z_{dil} = H_{reg} - z_{den} \quad (44)$$

$$W_{reg} = F_{cat} t_{res} \quad (45)$$

$$k_i = k_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad i = 1, 2, 3 \quad (46)$$

همچنین روابط دمایی مورد استفاده برای محاسبه گرمای تشکیل و ظرفیت حرارتی اجزای مختلف به شرح زیر است [۲۴]:

$$\Delta H_{f, Ck} = -4800/22 + 16/1 T \quad (47)$$

$$\Delta H_{f, O_2} = -10364/88 + 34/60 T + 0/00055 T^2 \quad (48)$$

$$\Delta H_{f, CO} = -118975/04 + 27/61 T + 0/00251 T^2 \quad (49)$$

$$\Delta H_{f, CO_2} = -406909/11 + 43/26 T + 0/00575 T^2 \quad (50)$$

$$\Delta H_{f, H_2O} = -252111/38 + 34/39 T + 0/000315 T^2 \quad (51)$$

$$Cp_{O_2} = 1/081 + 0/000034 T \quad (52)$$

$$Cp_{CO} = 0/986 + 0/00018 T \quad (53)$$

$$Cp_{CO_2} = 0/983 + 0/00026 T \quad (54)$$

$$Cp_{H_2O} = 1/91 + 0/00035 T \quad (55)$$

$$Cp_{N_2} = 0/971 + 0/00015 T \quad (56)$$

جدول ۱، مقادیر مربوط به پارامترهای سینتیکی و جدول ۲ مشخصه‌هایی از جزء کک که در مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است را نشان می‌دهد. کاتالیستی که در رایزر فرایند FCC برای انجام عملیات کراکینگ مورد استفاده قرار می‌گیرد نوعی زئولیت است که دانسیته آن حدود (1040 kg/m^3) می‌باشد. کاتالیست غیر فعال که ذرات کک روی آن نشسته

نتایج

برای بررسی صحت مدل‌سازی فرایند و توانایی آن در پیش بینی عملکرد سیستم، نتایج مدل‌سازی در پیش بینی تغییرات غلظت اجزاء مختلف در طول راکتور در شرایط عملیاتی متفاوت، مورد مطالعه قرار گرفت. اطلاعات مربوط به جریان‌های ورودی، شرایط عملیاتی و ابعاد راکتور که برای بررسی صحت مدل‌سازی راکتور بازیابی مورد استفاده قرار گرفته، در جداول ۳ و ۴ ارائه شده است [۱۳].

جدول ۳- اطلاعات مربوط به شرایط عملیاتی

۲۵۰	فشار (kPa)
۱۵/۸	شدت جریان هوا (kg/s)
۳۷۸	دمای هوا (K)
۵۰۰۰۰	جرم کاتالیست (kg)
۱۱	طول راکتور بازیابی (m)
۵/۸	قطر راکتور بازیابی (m)

نتایج مربوط به مدل‌سازی سیستم برای حالت اول بر اساس داده‌های ورودی جداول ۳ و ۴ در شکل ۲ نشان داده شده است. با مراجعه به شکل مشخص می‌شود که تغییرات غلظت اجزاء مختلف مانند اکسیژن در قسمتی از طول راکتور با شدت زیادی انجام می‌شود و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند. این مساله به وجود نواحی مختلف در راکتور بازیابی و تفاوت ویژگی‌های این دو ناحیه در وقوع واکنش بازمی‌گردد. پیشتر در فرضیات مدل عنوان شد که بخش عمده کاتالیست غیر فعال در ناحیه متراکم راکتور

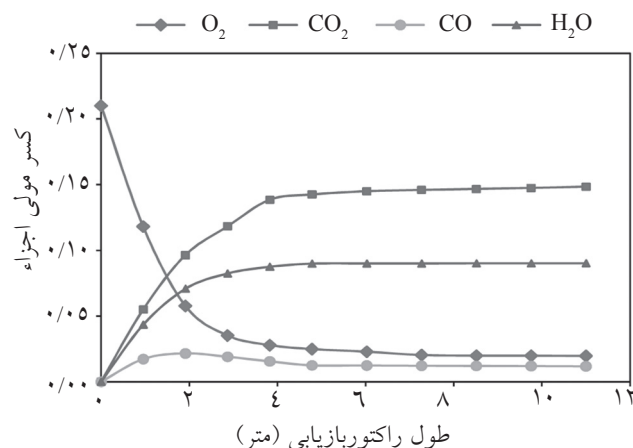
بازیابی قرار دارد. بنابراین انتظار می‌رود که واکنش‌های احتراق کک و منوکسید کربن در این ناحیه اتفاق بیفتد و در ناحیه رقیق تغییرات چندانی در غلظت اجزاء مختلف روی ندهد. بنابراین به دلیل وقوع بخش عمده واکنش در ناحیه متراکم راکتور، تغییرات غلظت اجزاء مختلف در این ناحیه با شدت انجام می‌شود و پس از آن، در ناحیه رقیق، واکنش چندانی روی نداده و منحنی تغییرات به صورت تقریباً ثابت است. بنابراین روند تغییرات غلظت اجزاء مختلف در شکل ۲، با فرضیات و تئوری‌های حاکم کاملاً همخوانی دارد.

با توجه به شکل ۲، طول ناحیه متراکم راکتور FCC برای این حالت برابر ۳/۸۳ متر می‌باشد. در این ناحیه که بخش متراکم راکتور را تشکیل می‌دهد به دلیل وجود مقادیر زیاد کاتالیست غیر فعال، واکنش‌ها با شدت انجام می‌گیرد. شکل ۲ نشان دهنده این واقعیت است که غلظت جزء اکسیژن در ناحیه متراکم راکتور کاهش می‌یابد. علت کاهش غلظت اکسیژن به دلیل مصرف آن طی واکنش‌های احتراق می‌باشد. با توجه به واکنش‌های احتراق که به تولید آب و دی‌اکسید کربن نیز می‌انجامد، انتظار می‌رود که غلظت آب و دی‌اکسید کربن در طول راکتور افزایش یابد که این افزایش در شکل ۲ به وضوح دیده می‌شود.

همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود تغییرات مربوط به جزء منوکسید کربن به این ترتیب است که در ابتدا غلظت این ماده افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود می‌رسد و سپس تا انتهای ناحیه متراکم غلظت منوکسید کربن کاهش می‌یابد.

جدول ۴- اطلاعات مربوط به جریانات ورودی در حالات مختلف

حالت ۴	حالت ۳	حالت ۲	حالت ۱	داده‌های ورودی
۱۹/۹۵	۲۳/۶۱	۲۶/۹۳	۲۵/۷۰	خوراک ورودی (kg/s)
۲۲/۲۸	۲۲/۷۳	۲۲/۹۸	۲۱/۷۶	کیفیت خوراک (API)
۷/۲۴	۶/۰۷	۵/۴۳	۶/۳۳	نسبت کاتالیست به خوراک
۷۹۵	۸۰۶	۸۰۵	۸۰۸	دمای کاتالیست (K)
۰/۰۰۷۵	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۹۷	۰/۰۰۷۴	نسبت کک به کاتالیست

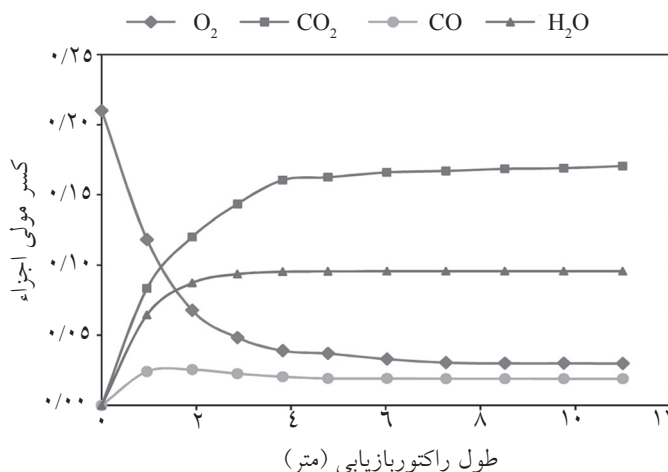


شکل ۲- تغییرات درصد مولی اجزاء گازی در طول راکتور بازیابی در حالت ۱

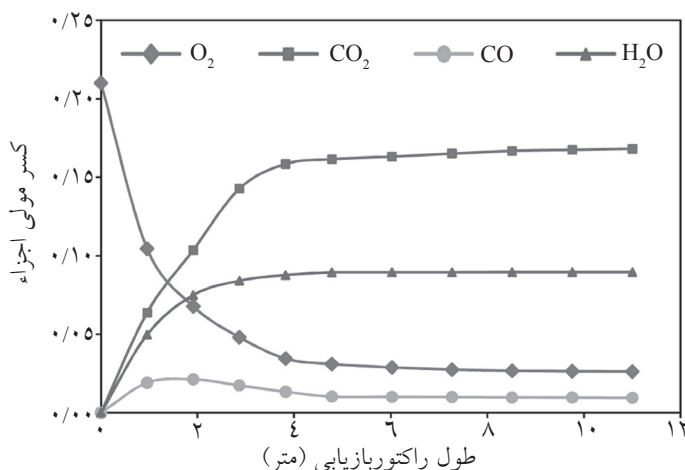
مساله و سینتیک واکنش کاملا مطابقت دارد. در شکل های ۳ تا ۵ نیز مشابه شکل ۲، در قسمت اول راکتور بازیابی که ناحیه متراکم را تشکیل می دهد، واکنش های احتراق کک با شدت زیادی روی می دهد. این امر موجب می شود که در این ناحیه، میزان اکسیژن در طول راکتور کاهش یابد. همچنین به دلیل تشکیل اجزایی مانند منوکسید کربن، دی اکسید کربن و آب طی واکنش های اول و دوم، غلظت این اجزاء در این ناحیه افزایش می یابد. در ناحیه رقیق به دلیل کمی غلظت کاتالیست غیرفعال، واکنش های مربوط به احتراق منوکسید کربن بیشتر می شود و این مساله سبب می شود که غلظت منوکسید کربن کاهش و غلظت دی اکسید کربن افزایش یابد. این تغییرات همان گونه که پیشتر نیز عنوان شد، با فرضیات مساله و سینتیک واکنش های موثر کاملا همخوانی دارد.

دلیل این مساله را می توان بر اساس سینتیک واکنش های فرایند توضیح داد. بر اساس واکنش های فرایند، ابتدا طی واکنش احتراق کک (واکنش اول)، منوکسید کربن تولید شده و طبق شکل غلظت آن در قسمت اولیه راکتور بازیابی (ناحیه متراکم) افزایش می یابد. سپس منوکسید کربن تولیدی در واکنش های احتراق منوکسید کربن شرکت کرده و به دی اکسید کربن تبدیل شده که این مساله باعث کاهش غلظت منوکسید کربن می شود. در شکل ۲، افزایش اولیه و سپس کاهش غلظت منوکسید کربن به خوبی مشاهده می شود.

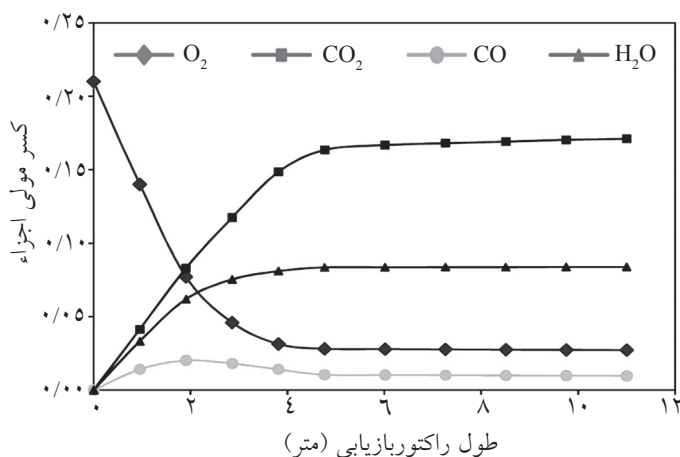
برای سایر شرایط عملیاتی در جدول ۲ (حالت های ۲ تا ۴)، برنامه مدل سازی اجرا شده که نتایج آن در شکل های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. در این شکل ها هم مانند شکل ۲ روند تغییرات غلظت اجزاء مختلف گازی با فرضیات



شکل ۳- تغییرات درصد مولی اجزاء گازی در طول راکتور بازیابی در حالت ۲



شکل ۴- تغییرات درصد مولی اجزاء گازی در طول راکتور بازیابی در حالت ۳



شکل ۵- تغییرات درصد مولی اجزاء گازی در طول راکتور بازیابی در حالت ۴

با دقت در جداول ۵ تا ۸ درمی‌یابیم که تقریباً در همه حالات و به ازاء شرایط مختلف عملیاتی، مدل‌سازی انجام گرفته در این تحقیق با دقت بالایی قادر است عملکرد راکتور بازیابی را پیش‌بینی کند. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد در اکثر موارد اختلاف بین نتایج تجربی و پیش‌بینی‌های مدل ناچیز بوده و مدل‌سازی انجام گرفته با استفاده از داده‌های ورودی اندک، می‌تواند غلظت اجزاء مختلف گازی را در طول راکتور محاسبه کند.

جدول ۵ - مقایسه نتایج مدل‌سازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [۱۳]، حالت ۱

خروجی راکتور بازیابی	نتایج تجربی	مدل‌سازی	خطا (%)
دمای کاتالیست (K)	۱۰۳۳	۱۰۰۹	۲/۳
درصد مولی O ₂	۲/۲	۱/۹۸	۱۰
درصد مولی CO ₂	۱۶/۸	۱۴/۸۵	۱۱/۶

مقایسه مدل با نتایج تجربی مقالات

در شکل‌های ۲ تا ۵، تنها نتایج مدل‌سازی ارائه شده و مقایسه‌ای بین نتایج مدل و داده‌های تجربی انجام نگرفته است. با وجود مطابقت آهنگ تغییرات غلظت اجزاء مختلف با فیزیک مساله و منطق حاکم بر آن، به منظور بررسی دقت و صحت مدل‌سازی ریاضی، نتایج خروجی از مدل با اطلاعات تجربی مقالات که تعدادی از محققین آن را مبنای مقایسه کار خود قرار داده‌اند، مقایسه شده است. نتایج تجربی ارائه شده در مقالات فقط شامل مقادیر خروجی راکتور بازیابی می‌باشد، به همین دلیل نتایج به‌دست آمده از مدل‌سازی در خروجی راکتور مبنای مقایسه قرار می‌گیرد. نتایج مربوط به مقایسه پیش‌بینی‌های مدل با اطلاعات تجربی موجود در مقالات، در جداول ۵ تا ۸ آمده است. وجود نتایج متفاوت در این ۴ حالت به تفاوت شرایط ورودی آنها مربوط می‌شود که این اطلاعات در جدول ۴ آمده است.

جدول ۹- مقایسه نتایج خروجی از مدل ریاضی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی پایلوت پالایشگاه

خطا (%)	مدل سازی	نتایج تجربی	خروجی راکتور بازیابی
۱/۸	۸۸۹	۸۷۳	دمای کاتالیست (K)
۷/۹	۱/۲۲	۱/۱۳	درصد مولی O ₂
۳/۷	۳/۳۳	۳/۲۱	درصد مولی CO ₂
۹/۱	۱/۵۹	۱/۷۵	درصد مولی CO
۴/۱	۲/۷۸	۲/۹۰	درصد مولی H ₂ O
۰/۰۸	۹۱/۰۸	۹۱/۰۱	درصد مولی N ₂

جدول ۱۰- شرایط عملیاتی و داده‌های ورودی در اجراهای پایلوتی

۱/۳	فشار (atm)
۷/۱۳	شدت جریان هوا (kg/hr)
۳۲	شدت جریان کاتالیست (kg/hr)
۷۸۱	دمای کاتالیست (K)
۵/۶	جرم کاتالیست (kg)
۰/۰۰۶۶۲۵	نسبت کک به کاتالیست
۱/۳	طول راکتور بازیابی (m)
۰/۱۵	قطر راکتور بازیابی (m)

بررسی عملکرد راکتوری

در ادامه کار و به منظور مطالعه تاثیر شرایط عملیاتی بر راکتور بازیابی، با استفاده از مدل سازی ریاضی تاثیر دو پارامتر شدت جریان هوا و دمای کاتالیست ورودی به راکتور بازیابی روی درصد سوختن کک به عنوان یکی از مشخصه‌های مهم راکتور بازیابی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل‌های ۶ و ۷ آمده است. شرایط عملیاتی این دو شکل نیز مطابق حالت ۱ است که شرایط عملیاتی متناظر با آن در جداول ۳ و ۴ ارائه شده است با این تفاوت که در شکل ۶ دمای کاتالیست و در شکل ۷ شدت جریان هوای ورودی به راکتور بازیابی در محدوده‌هایی که در شکل دیده می‌شود، تغییر می‌کند. شکل ۶، تاثیر دمای کاتالیست ورودی به راکتور بر میزان

جدول ۶- مقایسه نتایج مدل سازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [۱۳]، حالت ۲

خطا (%)	مدل سازی	نتایج تجربی	خروجی راکتور بازیابی
۱/۷	۹۸۷	۱۰۰۴	دمای کاتالیست (K)
۶/۸	۲/۹۸	۳/۲	درصد مولی O ₂
۶/۳	۱۷/۰۵	۱۸/۲	درصد مولی CO ₂

جدول ۷- مقایسه نتایج مدل سازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [۱۳]، حالت ۳

خطا	مدل سازی	نتایج تجربی	خروجی راکتور بازیابی
۱/۲	۹۹۴	۱۰۰۶	دمای کاتالیست (K)
۹/۶	۲/۶۲	۲/۹	درصد مولی O ₂
۶/۵	۱۶/۸۲	۱۸	درصد مولی CO ₂

جدول ۸- مقایسه نتایج مدل سازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [۱۳]، حالت ۴

خطا (%)	مدل سازی	نتایج تجربی	خروجی راکتور بازیابی
۰/۴	۹۵۶	۹۶۰	دمای کاتالیست (K)
۹/۳	۲/۷۲	۳/۰	درصد مولی O ₂
۳/۳	۱۷/۱	۱۷/۷	درصد مولی CO ₂

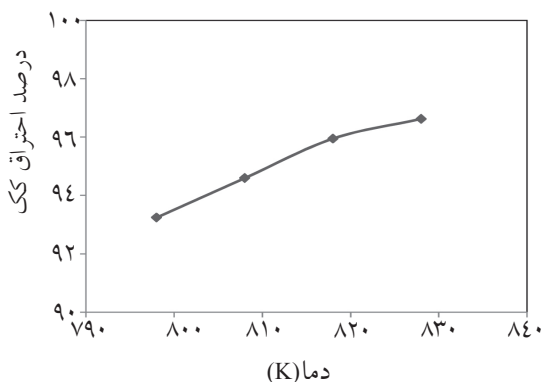
مقایسه مدل با نتایج تجربی پایلوت

برای بررسی بیشتر مدل سازی ریاضی انجام شده در این تحقیق، نتایج مدل ریاضی علاوه بر داده‌های تجربی موجود در مقالات با اطلاعات تجربی پایلوت موجود در پژوهشگاه صنعت نفت نیز مقایسه شدند که نتایج این مقایسه در جدول ۹ آورده شده است. شرایط عملیاتی و داده‌های ورودی پایلوت پژوهشگاه نیز در جدول ۱۰ ارائه شده است.

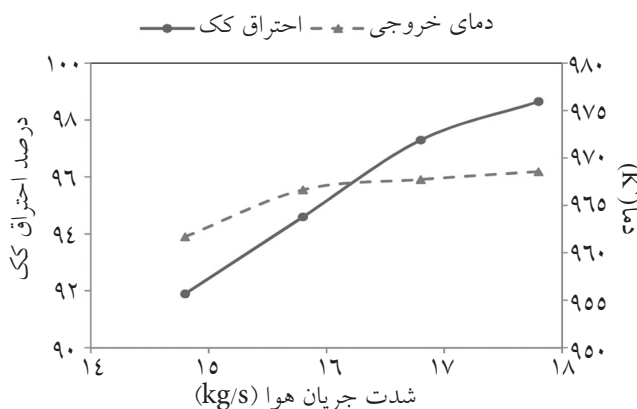
مقایسه خروجی‌های مدل با داده‌های تجربی پایلوت که در جدول ۹ ارائه شده، نشان می‌دهد که مدل مورد استفاده در این تحقیق قادر است عملکرد راکتور بازیابی را با دقت بالایی پیش‌بینی کند زیرا اختلاف بین نتایج مدل سازی و داده‌های تجربی پایلوت ناچیز می‌باشد.

در شکل ۷، تاثیر شدت جریان هوای ورودی به راکتور بر دمای جریان خروجی از راکتور بازیابی و همچنین میزان احتراق کک به عنوان نمادی از میزان احیای کاتالیست در راکتور، نشان داده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رود با افزایش دبی هوای ورودی، میزان اکسیژن برای شرکت در واکنش‌های احتراق افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش اکسیژن واکنش، احتراق کک بیشتر شده و به تبع آن درصد کک سوخته شده نیز افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش وقوع واکنش احتراق کک، دمای خروجی از راکتور بازیابی نیز بیشتر می‌شود. نتایج این بررسی‌ها در شکل ۷ رسم شده است.

احتراق کک را نشان می‌دهد که نمادی از میزان احیای کاتالیست در راکتور بازیابی است. همان‌گونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود با افزایش دمای کاتالیست ورودی به راکتور، واکنش‌های احتراق کک افزایش یافته و به تبع آن درصد کک سوخته شده نیز افزایش می‌یابد. بنابراین همان‌گونه که انتظار می‌رفت با افزایش دمای کاتالیست ورودی به راکتور بازیابی، فرایند سوختن کک و احیای کاتالیست نیز بیشتر روی می‌دهد و میزان احیای کاتالیست نیز افزایش می‌یابد. نتایج شکل مویده این مطلب است که عملیات احیای کاتالیست با موفقیت بالایی انجام گرفته و بیش از ۹۰٪ کک همراه کاتالیست سوخته و از آن جدا می‌شود.



شکل ۶- تاثیر دمای کاتالیست ورودی به راکتور بازیابی روی میزان احتراق کک و احیای کاتالیست



شکل ۷- تاثیر شدت جریان هوای ورودی به راکتور بازیابی روی میزان احتراق کک و دمای خروجی از راکتور بازیابی

سپس عملکرد راکتور بازیابی در شرایط عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای اطمینان از دقت مدل‌سازی انجام شده، نتایج مدل ریاضی علاوه بر مقایسه با داده‌های تجربی مقالات با داده‌های به دست آمده از پایلوت موجود در پژوهشگاه نیز مقایسه شد که نتایج به دست آمده مویده توانایی بالای مدل در پیش‌بینی عملکرد راکتور بازیابی در

نتیجه‌گیری

در این تحقیق بر اساس یک مدل ریاضی بهبود یافته، رفتار راکتور بازیابی در فرایند شکست کاتالیستی بستر سیال مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور یک کد کامپیوتری برای حل همزمان موازنه‌های جرم و انرژی در دو ناحیه رقیق و متراکم در راکتور بازیابی تهیه شد و

t : زمان (s)	شرایط عملیاتی مختلف می‌باشد. همچنین تاثیر پارامترهای
T : دما (K)	موثری نظیر دمای کاتالیست و شدت جریان هوای ورودی
u : سرعت در فاز رقیق (m/s)	به راکتور بازیابی روی میزان احیای کاتالیست در راکتور
V : حجم راکتور (m^3)	بازیابی از دیدگاه ریاضی و با استفاده از مدل‌سازی انجام
W : جرم کاتالیست (kg)	گرفته در این تحقیق، مورد مطالعه قرار گرفت.
y : کسر مولی	
z : طول، (m)	
ρ : دانسیته، (kg/m^3)	علائم و نشانه‌ها
ε : تخلخل بستر	A : سطح راکتور (m^2)
ΔH_f : گرمای تشکیل مواد، (kJ/kgmol)	ci : غلظت جزء i ام ($kgmol/m^3$)
	Cck : غلظت کک روی کاتالیست (kg coke/kg cat)
زیر نویس‌ها	Cp : ظرفیت حرارتی (kJ/(kgmol.K))
cat : کاتالیست	E : انرژی اکتیواسیون (kJ/kgmol)
ck : کک	f : فلاکس مولی هر جزء ($kgmol/s$)
dil : فاز رقیق	F : شدت جریان (kg/s)
gas : گاز	k : ثوابت سینتیکی
in : ورودی	Mw : جرم مولکولی (kg/kgmol)
out : خروجی	P : فشار (kPa)
$reac$: واکنش	q : میزان هیدروژن در ترکیب کک
ref : مرجع	Q : انرژی حرارتی (kJ/s)
reg : راکتور بازیابی	r : سرعت واکنش ($kgmol/(m^3 \cdot sec)$)
	R : ثابت گازها

منابع

- [1]. Han, I.S., Chuang, C.B. & Rigges, J.B., "Modeling of a fluidized catalytic cracking process", Comp. Chem. Eng., Vol. 24, pp. 1681-1687, 2000.
- [2]. Mcfarlane, R.C., Reineman, R.C., Bartee, J.F. & Georgakis, C., "Dynamic simulator for a model IV fluid catalytic cracking unit", Comp. Chem. Eng., Vol. 17, pp. 275-300, 1993.
- [3]. Arbel, A., Huang, Z., Rinard, I.H., Shinnar, R. & Sapre, A.V., "Dynamic and control of fluidized catalytic crackers. 1. modeling of the current generation of FCC's", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp. 1228-1243, 1995.
- [4]. Weekman Jr, V.W., & Nace, D.M., "Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluidized bed reactors", AIChE J., Vol. 16, pp. 397-404, 1970.
- [5]. Weisz, P.B. & Goodwin, R.D., "Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles: III. the CO_2/CO product ratio", J. Catalysis, Vol. 6, pp. 425-430, 1966.
- [6]. de Lasa, H.I., Errazu, A., Barreiro, E., & Solioz, S., "Analysis of fluidized bed catalytic cracking regenerator models in an Industrial scale unit", Can. J. Chem. Eng., Vol. 59, pp. 549-553, 1981.
- [7]. Baudrez, E., Heynderickx, G.J., & Marin, G.B., "Steady-State simulation of fluid catalytic cracking riser reactors using a decoupled solution method with feedback of the cracking reactions on the Flow", Chem. Eng. Res. Des.

Vol. 88, pp. 290-303, 2010.

[8]. Faltsi-Saravelou, O., Vasalos, I.A. & Dimogiorgas, G., "FBSim: A Model for fluidized bed simulation-II. simulation of an industrial fluidized catalytic cracking regenerator", *Comp. Chem. Eng.*, Vol. 15, pp. 647-656, 1991.

[9]. Theologs, K.N. & Marktos, N.C., "Advanced modeling of fluidized catalytic cracking riser Type reactors", *AIChE J.*, Vol. 39, pp. 1007-1017, 1993.

[10]. Penteado, J.C., *Dynamic modeling of a FCC regenerator*, Master Dissertation, Curitiba, Brazil, 2003.

[11]. Elnashaie, S.S.E.H., & Elshishini, S.S., "Digital simulation of industrial fluid catalytic cracking unit IV. dynamic behavior", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, pp. 567-583, 1993.

[12]. Lopez-Isunza, F., "Dynamic modeling of an industrial fluid catalytic cracking unit", *Comp. Chem. Eng.*, Vol. 16, pp. S139-S148, 1992.

[13]. Ali H., & Rohani S., "Dynamic modeling and simulation of a riser type fluid catalytic cracking unit", *Chem. Eng. Tech.*, Vol. 20, pp. 118-130, 1997.

[14]. Fernandes, J., Verstraete, J.J., Pinherio, C.C., Oliveria, N. & Riberio, F.R., "Mechanistic dynamic modeling of an industrial FCC unit", *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-15*, Puigjaner, L., Espuna. A., (Editors), Elsevier, 2005.

[15]. Schwarz, M.P., & Lee, J., "Reactive CFD simulation of an FCC regenerator", *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, Vol. 2, pp. 347-354, 2007.

[16]. Schwarz, M.P., Lee J., & Witt, P.J., "CFD Modeling of turbulent fluidization in FCC unit strippers", *5th World Congress on Particle Technology*, Orlando, 23-27 April, 2006.

[17]. Zimmermann, S., & Taghipour, F., "CFD Modeling of the hydrodynamics and reaction kinetics of FCC fluidized-bed reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, pp. 9818-9827, 2005.

[18]. Neri, A., & Gidaspow, D., "Riser hydrodynamics: simulation using kinetic theory. *A.I.Ch.E.*" *Journal* Vol. 46, pp. 52-67, 2000.

[19]. Trujillo, W.R., & De Wilde, J., "Computational fluid dynamics simulation of fluid catalytic cracking in a rotating fluidized bed in a static geometry", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49, pp. 5288-5298, 2010.

[20]. Liua, F., Wei, F., Zhenga, Y., & Jina, Y., "CFD Simulation of fluid catalytic cracking in downer reactors", *China Particuology*, Vol. 4, pp. 160-166, 2006.

[21]. Han I.S. & Chung C.B., "Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process". Part I: *Process Modeling*, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 1951-1970, 2001.

[22]. Weisz, P.B., & Goodwin, R.D., "Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles: II. intrinsic burning rate", *J. Catalysis*, Vol. 6, 227-236, 1966.

[23]. King, D.F., *Estimation of dense bed voidage in fast and slow fluidized beds of FCC catalyst*, *Fluidization VI*, *Proceedings of the International Conference on Fluidization*, Alberta, Canada, Grace R., et al., Eds.: Engineering Foundation, New York, 1989.

[24]. Han, I.S., & Chung, C.B., "Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part II: *property estimation and simulation*", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 1973-1990, 2001.

[25]. Morley, K., & de Lasa, H.I. "On the Determination of kinetic parameters for the regeneration of cracking catalyst", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 65, pp. 773-777, 1987.