## مدلسازی راکتور بازیابی در فرایند شكست كاتاليستي بستر سيال

مریم سعدی\*، جعفر صادقزاده اهری و امیر فرشی پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده مهندسی توسعه Sadim@ ripi.ir

# صفحه ۲۷–۱۶، ۱۳۸۹

سال بيستم

شماره ۶۲

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 شــد که در هر ناحیه معادلات جرم و انرژی به صورت همزمان حل می شود. سینتیک در نظر گرفته شده که بیانگر واکنش های روی داده در راکتور بازیابی است، شامل دو واکنش احتراق کک و دو واکنش احتراق منوکسید کربن از دو مسیر هموژن و هتروژن میباشد.

با درنظر گرفتن واکنش های روی داده در رآکتور بازیابی و با حل همزمان معادلات جرم و انرژی، مدلسازی فرایند شكست كاتاليستي بستر سيال در راكتور بازيابي از طريق تهيه کد کامپیوتری آن با اســتفاده از نرم افزار MATLAB انجام گرفت. سپس در شرایط عملیاتی مختلف، نتایج مدلسازی با دادههای تجربی موجود در مقالات و همچنین دادههای بهدست آمده از پایلوت موجود در پژوهشگاه مقایسه شدند. نتایج این مقایسه نشان میدهد که مدلسازی فرایند این تحقيق، قادر است با دقت بالايي عملكرد سيستم را در شرايط عملياتي متفاوت پيشبيني و تغييرات غلظتي اجزاء مختلف در طول راکتور و همچنین در خروجی راکتور را محاسبه کند.

واژههای کلیدی: راکتور بازیابی، مدلسازی، فرایند شکست كاتاليستى بستر سيال، سينتيك

#### مقدمه

تقاضای روزافزون فرآوردههای نفتی سـبک مانند بنزین و گاز مایع، تغییراتی را در عملکرد واحدهای پالایشگاهی ایجاب میکند که احداث واحدهایی برای تبدیل برشهای ســنگین نفتی به فرآوردههای ســبکتر در پالایشگاهها از اهميت بالايي برخوردار است.

یکے از واحدہایے کے وظیفہ تبدیل فر آوردہ ہای 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 می رود، برش های نفتی سنگین طی یک فرایند شکست كاتاليستى به محصولاتي باارزش بيشتر و جرم مولكولي پائين تر تبديل مي شوند.

این فرایند علاوه بر اهمیت اقتصادی از نظر تولید محصولات با ارزش تر، از لحاظ كاهش الايندگي و رفع مشكلات زيست محيطي نيز حائز اهميت است. بدين

www.SID.ir

<sup>1-</sup> Fluidized Catalytic Cracking

مدلسازى راكتور بازيابى ...

تر تیب که در صورت جایگزینی فرایند FCC با روش های قبلے برای تولید بنزیےن در پالایشگاہھا، میتوان بر محدودیتهای زیست محیطی نظیر محدودیت آروماتیک، بنزن، سرب و فشرار بخار اعمالي بر فرمولاسيون بنزين توليدي نيز غلبه كرد. على رغم همه فوائد موجود در اين فرايند، تجزيه و تحليل و كنترل فرايند FCC يكي از مشكلات جدى گسترش اين واحد به شمار مي آيد كه دلايل آن به طور خلاصه عبارتند از [۱]: پیچیدگی زیاد و ناشناخته بودن هیدرودینامیک سیستم، سینتیک پیچیده واکنشهای 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 پیچیدگیهای ذاتر فرایند FCC، مقالاتی که به

مدلسازی این فرایند اختصاص دارند، به لحاظ دیدگاه و هدف از مدلسازي و همچنين سختي و يا 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 سینتیکهای واکنشی مختلف مدلسازی کر دہاند[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 فازی 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 دربر گیرنده مجموعهای از معادلات دیفرانسیلی جزئی (PDE) سے بعدی است کہ پراکندگی سے عت فاز گاز و كاتاليست، فشار، درصد تركيب اجزاء و دما را شامل مي شود. Penteado نیے در کار خود از یک مدل دینامیکی برای مدل سازی راکتو ربازیابی فر ایند FCC استفاده کر ده است [۱۰]. در سالهای گذشته در تعدادی از مقالات به بررسی مــدل دینامیکی کل فرایند پرداخته شــده اســت. از جمله Elnashaie و Elshishini، یک مدل پایدار را برای حالت دینامیکی ساده تعمیم داده و حساسیت و پایداری مدل،

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 صرفنظر شده و همچنین تاثير مشخصههاي اختلاط كاتاليست روى عملكرد قسمت بازیابی لحاظ نمی شـود [۱۲]. علی و روحانی نیز یک مدل دینامیکی متشـکل از چندین معادله دیفرانسـیلی معمولی (ODE) را معرفی کرده و سیس با ثابت دانستن فرض شبه یایدار، راه حل تحلیلی معادلات را ارائه کردند [۱۳]. مشکل این مدل عدم توانایی در پیش بینے واکنش های سـوختن ثانویه به دلیل صرفنظر 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 بهینهسازی زمان واقعی فرایند FCC ارائه دادند [۱٤]. اخیرا نیز برای شبیهسازی فرايند FCC و انجام مطالعات و محاسبات هيدروديناميكي این فرایند از تکنیکهای محاسباتی جدید نظیر دینامیک سيالات محاسباتي (CFD) استفاده مي شود [۲۰-۲۰].

شـماتیکی از فراینـد FCC در شـکل ۱ آورده شـده است. همانگونه 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 فعالسازی مجدد کاتالیست غیرفعال شده، در قســمت بازیابی اتفاق میافتد. در راکتور بازیابی که در حالت سياليت كار ميكند، كك موجود روى كاتاليست در اثر دميدن هواي تازه از قسمت انتهايي بستر راكتوري، سوزانده شده و طي واكنش احتراق، كاتاليست مجددا فعال مى شود.

راکتـور بازیابی اغلب واحدهای FCC که در شـرایط بستر سیالی کار میکنند را میتوان متشکل از دو بخش اصلي فاز متراكم و فاز رقيق در نظر گرفت كه قسمت عمده عمليات احياء كاتاليست در فاز متراكم روى مىدهد [٢١].

### مدلسازی ریاضی راکتور بازیابی

در این قسمت بر اسماس مدلهای موجود و تواناییها و نواقص هر یک از آنها، یک مدل جامع انتخاب و بر مبنای

www.SID.ir

Archive of SID بروش نفت • شماره ۶۲



**شکل ۱** - شمایی کلی از واحد FCC [۲۱]

سينتيك واكنش

واکنش های روی داده در راکتور بازیابی به صورت زیر نمایش داده می شود [۲۲].

$$CH_{q} + \left( \bigvee_{\Upsilon} + \bigvee_{\Upsilon} q \right) O_{\Upsilon} \xrightarrow{k_{1}} CO + \frac{q}{\chi} H_{\Upsilon}O \tag{1}$$

$$CH_{q} + \left( 1 + \bigvee_{\Upsilon} q \right) O_{\chi} \xrightarrow{k_{\Upsilon}} CO_{\chi} + \frac{q}{H_{\chi}O} \tag{1}$$

$$CH_q + [i + j]_{\varphi} q]O_{\varphi} \xrightarrow{q} CO_{\varphi} + j]_{\varphi} H_{\varphi}O$$

$$CH_q + [i + j]_{\varphi} q]O_{\varphi} \xrightarrow{k_{\tau-q}} CO_{\varphi} + j]_{\varphi} H_{\varphi}O$$

$$CH_q + [i + j]_{\varphi} q]O_{\varphi} \xrightarrow{k_{\tau-q}} CO_{\varphi} + j]_{\varphi} H_{\varphi}O$$

$$CH_q + [i + j]_{\varphi} q]O_{\varphi} \xrightarrow{k_{\tau-q}} CO_{\varphi} + j]_{\varphi} H_{\varphi}O$$

$$CH_q + [i + j]_{\varphi} q]O_{\varphi} \xrightarrow{k_{\tau-q}} CO_{\varphi} + j]_{\varphi}$$

$$CO + \bigvee_{\mathsf{Y}} O_{\mathsf{Y}} \xrightarrow{k_{\mathsf{Y}-a}} CO_{\mathsf{Y}} \qquad ( ( \underline{\bullet} )$$

$$CO + \bigvee_{\Upsilon} O_{\Upsilon} \xrightarrow{\kappa_{\Upsilon-b}} CO_{\Upsilon} \qquad (-\Upsilon)$$

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

شدت واکنش های فوق به صورت زیر تعیین می شود [۳] :

$$r_{1} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_{1}^{*} \frac{C_{ck}}{M w_{ck}} C_{O_{\tau}}$$

$$(\varepsilon)$$

$$r_{\rm r} = (v - \varepsilon) \rho_{cat} k_{\rm r}^* \frac{C_{ck}}{M w_{ck}} C_{O_{\rm r}}$$
<sup>(6)</sup>

$$r_{r-a} = k_r \varepsilon C_{CO} C_{O_r} \gamma_r C_{H_rO} \gamma_r$$
(7)

$$r_{r-b} = k_{r} (1 - \varepsilon) \rho_{cat} C_{CO} C_{O_{r}} / \tau$$
 (V)

$$r_{r} = r_{r-a} + r_{r-b} \tag{A}$$

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 اســت. برای انجام مدلسـازی در این روش، فرضیات در نظر گرفته شده به شرح زیر میباشد: ۱- فاز گازی در کل فضای راکتور بازیابی به فرم لولهای جريان دارد. ۲- کاتالیست در فاز متراکم کاملا مخلوط می شود. مقدار اندکی از کاتالیست که وارد فاز رقیق می شود، به صورت لولهای در جریان است. ۳- از طریق کنترل سریع شدت جریان گاز خروجی، فشار ثابت فرض می شود. ٤- زمان پاســخ در ناحیه بازیابی تحــت تاثیر مقدار بالای جرم كاتاليســت موجود ميباشد. بنابراين زمان ياسخ براي دما و غلظت کک روی کاتالیست در این قسمت در مقایسه با زمان اقامت فاز گازي و يا تغييرات دانسـيته، بسيار بالاتر است. بنابراین می توان در هر لحظه برای محاسبه درصد ترکیب و خواص بستر از تقریب شبه یایدار استفاده کرد.

فرض بالا این امکان را فراهم می آورد تا بتوان جریان لولهای را بر اساس چند راکتور اختلاط کامل پشت سرهم که 'CSTR نامیده می شود، شرح داد. برای این منظور هر فاز به تعدادی ناحیه کوچک که هر یک از این نواحی مانند یک راکتور کوچک CSTR عمل می کنند، تقسیم می شود. با ارائه این مقدمات، سینتیک واکنش مورد بررسی قرار می گیرد.

www.SID.ir

۱۸

مدلسازى راكتور بازيابى ...

– فاز رقیق:  

$$F_{ent}(C_{ck,in} - C_{ck,out}) + (f_{co} + f_{co})_{in} - (f_{co} + f_{co})_{out}) M_{w_{ck}} = . (۲۱)$$
  
از حل معادلات بالا که از فرض شبه پایدار حاصل شده،  
می توان تغییرات غلظت کک در هر STR را به طور  
جداگانه محاسبه کرد. مساله حائز اهمیت در رابطه اخیر،  
محاسبه محاسبه کرد. مساله حائز اهمیت در رابطه اخیر،  
محاسبه آرشدت جریان کاتالیست ورودی به فاز رقیق)  
محاسبه می آن از رابطه زیر استفاده می شود:  
 $F_{ent} = \rho_{dil} A_{reg} u$   
(۲۲)  
 $F_{ent} = \rho_{dil} A_{reg} u$   
می شود. بنابراین در دو فاز متراکم و رقیق، موازنه انرژی به  
مورت زیر است:

$$Q_{in} = Q_{cat,in} + Q_{gas,in} + Q_{reac} \tag{75}$$

$$Q_{out} = Q_{cat,out} + Q_{gas,out} \tag{Y0}$$

$$Q_{cat,in} = F_{cat} C p_{cat} \left( T_{cat,in} - T_{ref} \right)$$
(77)

$$Q_{cat,out} = F_{cat} C p_{cat} \left( T_{reg} - T_{ref} \right)$$
 (YV)

$$Q_{gas,in} = \sum_{i} f_{i,in} \int_{\Gamma_{ref}}^{gas,in} Cp_i \, dT \tag{YA}$$

$$Q_{gas,out} = \sum_{i} f_i \int_{\Gamma_{ref}}^{\Gamma_{reg}} Cp_i \, dT \tag{79}$$

$$Q_{reac} = -\sum_{i} \left( f_i - f_{i,in} \right) \Delta H_{f_i} \tag{(7.1)}$$

معادلات فاز رقیق هم مشابه معادلات فوق است با این تفاوت که برای محاسبه حرارتهای ورودی و خروجی کاتالیست F<sub>ent</sub> جایگزین F<sub>cat</sub> میشود. همانگونه که مشاهده می شود پارامترهایی در معادلات ظاهر می شوند که لازم است روابطی برای محاسبه آنها ارائه شود. این روابط عبارتند از [۳]:

$$\rho_{gas} = \frac{M_w r_{reg}}{RT_{reg}} \tag{(1)}$$

$$u = \frac{\Gamma_{air}}{\rho_{gas} A_{reg}} \tag{(YY)}$$

$$\varepsilon_{den} = \frac{\cdot/\tau \cdot \omega u_f + v}{\cdot/\tau \cdot \omega u_f + \tau} \qquad [\Upsilon T] \qquad (\Upsilon T)$$

$$u_f = \mathbf{r} / \mathbf{x} \cdot \mathbf{x} \mathbf{f} \cdot \mathbf{u} \tag{(42)}$$

$$\rho_{den} = \rho_{cat} \left( v - \varepsilon_{den} \right) \tag{ro}$$

ی می شود: 
$$\sigma$$
 به صورت زیر تعریف می شود:  $k_1^{**} k_1^{*} = \frac{k_1}{1}$  (۹)

$$1 + \sigma$$

$$k_2^* = k_1^* \sigma \tag{(1)}$$

$$\sigma = \frac{CO_{\tau}}{CO} |_{Surface} = 1/\Lambda \mathfrak{r} \mathfrak{L} \mathfrak{r} \Lambda \qquad (11)$$

#### موازنههای 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 گرفتهاند، در نظر گرفته می شود بهطوری 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:

$$f_{i,out} = f_{i,in} + rate_i, \quad i = O_{\gamma}, CO, CO_{\gamma}, H_{\gamma}O(\gamma)$$

$$rete_{O} = -\frac{V}{\gamma} \left( r_{\gamma} + \frac{V}{\gamma} \right) r_{\gamma} + \frac{V}{\gamma} \left( r_{\gamma} + \frac{V}{\gamma} \right) r_{\gamma}$$

$$rate_{O_r} = -\left(\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma} q\right)r_1 + \left(1 + \frac{1}{\gamma} q\right)r_r + \frac{1}{\gamma} r_r \left(1r\right)$$

$$rate_{CO} = (r_1 - r_{\tau})V \tag{12}$$

$$fue_{CO_{\gamma}} - (f_{\gamma} + f_{\gamma})$$
 (10)

$$rate_{H_{\tau}O} = \frac{q}{\gamma} \left( r_{\gamma} + r_{\gamma} \right) V \tag{17}$$

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

$$f_{O_{r},in} = f_{O_{r}} \left( Entrance \ Air \right) \tag{1V}$$

$$f_{CO,in} = f_{CO,in} = f_{H,O,in} = . \tag{11}$$

$$f_{N_{\tau},in} = f_{N_{\tau}} \left( Entrance \ Air \right) \tag{19}$$

پس از نوشــتن موازنـه جرمی اجزاء فــاز گازی، نوبت به ( تعییــن تغییرات غلظـت کک روی کاتالیســت در دو فاز می توان می متراکم و رقیق می رسـد که معادله مربوط به آن را می توان ( به صورت زیر ارائه کرد: – فاز متراکم:  $F_{cal}(C_{ck,in} - C_{ck,out}) + (f_{CO} + f_{CO})_{in} - (f_{CO} + f_{CO})_{out})$ 

www.SID.ir

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

جدول۱- ثوابت سینتیکی به کار رفته در معادلات [۲۵]

انرژی اکتیواسیون (kJ/kgmol)	ثابت آرنيوسي	نام واکنش
170	۱/٤٨×۱۰ <sup>۸</sup>	سوختن کک
170	٣/0·×١·٩	اکسیداسیون CO (هموژن)
٧٠٤٨٠	720/00	اکسیداسیون CO (هتروژن)

جدول۲- مشخصه های کک

جرم	ظرفیت حرارتی	دانسیته	نام ماده
مولکولی	(kJ/(kg.K))	(kg/m <sup>r</sup> )	
۱۳/۲	1/10	٩٧.	کک

#### 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 STR حل می شوند. برای این منظور شدت تولید و مصرف اجزاء مختلف با روابط (۸)–(٤) و (۲۱)–(۳۱) محاسبه می شوند. از طرف دیگر معادلات (۳۰)–(۳۱) نیز برای تعیین تغییرات دمایی سیستم در هر STR برای دو ناحیه متراکم و رقیق به صورت همزمان محاسبه می شوند. همان گونه که پیشتر نیز اشاره شد، روش محاسبه پارامترهای به کار رفته در این

برای مدلسازی سیستم با استفاده از نرمافزار MATLAB کد کامپیوتری تهیه شـد که قادر اسـت علاوه بر تغییرات جرمی اجزاء مختلف، تغییرات دمایی سیستم را در طول و خروجی راکتور پیش بینی کند.

$$f_t = f_{O_{\rm T}} + f_{CO} + f_{CO_{\rm T}} + f_{H,O} + f_{N_{\rm T}} \tag{(27)}$$

$$y_i = \frac{f_i}{f_t} , \quad i = O_{\rm Y}, CO, CO_{\rm Y}, H_{\rm Y}O, N_{\rm Y}$$
(YV)

$$P_i = y_i \ P_{reg} \tag{(TA)}$$

$$c_i = \frac{P_i}{R T} \tag{Pq}$$

$$\rho_{dil_f} = Max\{ \cdot, (\cdot / \Delta \Lambda \Upsilon u_f - \cdot / \Lambda \Upsilon \Lambda) \}$$
 [Y] (E•)

$$\rho_{dil} = \frac{\left(r / r_{\Lambda \cdot \Lambda F}\right)^{r}}{r / r_{\cdot} r_{F} r_{T}} \rho_{dil f}$$
(E1)

$$\varepsilon_{dil} = \gamma - \frac{\rho_{dil}}{\rho_{cat}} \tag{(ET)}$$

$$z_{den} = \frac{W_{reg}}{A_{reg} \left( \rho_{den} - \rho_{dil} \right)} \tag{(27)}$$

$$z_{dil} = H_{reg} - z_{den} \tag{55}$$

$$W_{reg} = F_{cat} t_{res} \tag{(50)}$$

$$k_i = k_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$
,  $i = 1, r, r$  (£7)

همچنین روابط دمایی مورد استفاده برای محاسبه گرمای تشکیل و ظرفیت حرارتی اجزای مختلف به شرح زیر است [۲٤] :

$$\Delta H_{f,Ck} = -\xi \wedge \cdot \cdot / \Upsilon \Upsilon + 1 \Im / 1 T \qquad (\xi \vee)$$

$$\Delta H_{f,O_2} = -1 \cdot \mathsf{TIE}/\mathsf{AA} + \mathsf{TE}/\mathsf{I} \cdot T + \mathsf{IE}/\mathsf{I} \circ T^* \qquad (\mathsf{EA})$$

$$\Delta H_{f,CO} = -11 \text{Agvo/} \pounds + \text{TV/I} T + \cdot / \cdot \cdot \text{Tol} T^* \quad (\pounds g)$$

$$\Delta H_{f,H_2O} = -\text{TOTINI/WA+WE/WQ} T+ \cdot / \cdot \cdot \cdot \text{WIO} T^*(\text{OI})$$

$$Cp_{O_2} = 1/(\Lambda) + (\cdots T \Sigma T$$
 (ot)

$$Cp_{CO} = \cdot/ \P \wedge \mathbb{I} + \cdot/ \cdots \wedge T \tag{(37)}$$

$$Cp_{CO_2} = \cdot/(\Lambda T + \cdot/ \cdot \cdot \cdot T T T)$$
 (02)

$$Cp_{H_2O} = 1/(1+ \cdot/ \cdots T) T$$
 (00)

$$Cp_{N_2} = \cdot / 9 \vee 1 + \cdot / \cdot \cdot \cdot 10 T \tag{07}$$

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 می گیرد نوعی زئولیت است که دانسیته آن حدود (kg/m<sup>r</sup>) ۱۰٤۰ میباشد. کاتالیست غیر فعال که ذرات کک روی آن نشسته SID.ir

بازیابی قـرار دارد. بنابراین انتظار مـیرود که واکنش های احتراق کک و منوکسید کربن در این ناحیه اتفاق بیفتد و در ناحیه رقیق تغییرات چندانی در غلظت اجزاء مختلف روى ندهـد. بنابرايـن به دليل وقوع بخــش عمده واكنش در ناحيه متراكم راكتور، تغييرات غلظت اجزاء مختلف در این ناحیه با شدت انجام می شود و پس از آن، در ناحیـه رقیق، واکنش چندانی روی نداده و منحنی تغییرات به صورت تقريبا ثابت است. بنابراين روند تغييرات غلظت اجزاء مختلف در شکل ۲، با فرضیات و تئوری های حاکم کاملا همخوانی دارد.

با توجه به شـکل ۲، طول ناحیه متراکم راکتور FCC برای این حالت برابر ۳/۸۳ متر میباشد. در این ناحیه که بخش متراكم راكتور را تشكيل ميدهد بهدليل وجود مقادير زياد كاتاليست غير فعال، واكنشها با شدت انجام مي گيرد. شکل ۲ نشان دهنده این واقعیت است که غلظت جزء اکسیژن در ناحیه متراکم راکتور کاهش می یابد. علت کاهش غلظت اکسیژن به دلیل مصرف آن طی واکنش های احتراق می باشد.

با توجه به واکنش، احتراق که به تولید آب و دىاكسىيد كربن نيز مىانجامد، انتظار مىيرود كه غلظت آب و دی اکسید کربن در طول راکتور افزایش یابد که این افزایش در شکل ۲ به وضوح دیده میشود.

همان گونه که در شکل مشاهده می شود 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 كربن كاهش مي يابد.

ىتلف	<b>جدول ٤</b> - اطلاعات مربوط به جریانات ورودی در حالات مختلف				
حالت ٤	حالت ۳	حالت ۲	حالت ۱	دادههای ورودی	
19/90	22/21	77/98	70/V•	خوراک ورودی (kg/s)	
77/77	22/12	22/91	51/17	کیفیت خوراک (API)	
٧/٣٤	٦/•٧	0/28	7/88	نسبت کاتالیست به خوراک	
٧٩٥	٨٠٦	٨•٥	۸۰۸	دمای کاتالیست (K)	
*/**V0	•/••٨١	•/••٩٧	•/••٧٤	نسبت کک به کاتالیست	

نتايج

برای بررسمی صحت مدلسمازی فرایند و توانایی آن در پیش بینی عملکرد سیستم، نتایج مدلسازی در پیش بینی تغييرات غلظت اجزاء مختلف در طول راكتور در شرايط عملياتي متفاوت، مورد مطالعه قرار گرفت.

اطلاعات مربوط به جریانهای ورودی، شرایط عملیاتی و ابعاد راکتور که برای بررسی صحت مدل سازی راکتور بازیابی مورداستفاده قرار گرفته، در جداول ۳و ٤ ارائه شده است [۱۳].

<b>جدول۳</b> – اطلاعات مربوط به شرایط عملیاتی		
70.	فشار (kPa)	
۱٥/٨	شدت جریان هوا (kg/s)	
۳VA	دمای هوا (K)	
0 • • • •	جرم كاتاليست (kg)	
11	طول راکتور بازیابی (m)	
٥/٨	قطر راکتور بازیابی (m)	

نتایج مربوط به مدلسازی سیستم برای حالت اول بر اساس داده های ورودی جداول ۳ و ٤ در شکل ۲ نشان داده شده است. با مراجعه به شکل مشخص می شود که تغییرات غلظت اجزاء مختلف مانند اکسیژن در قسمتی از طول راکتور با شـدت زیادی انجام می شود و پس از آن تقريبا ثابت ميماند. اين مساله به وجود نواحي مختلف در راکتور بازیابی و تفاوت ویژگیهای این دو ناحیه در وقوع واکنش بازمی گردد. پیشـتر در فرضیات مدل عنوان شد که بخش عمده كاتاليست غير فعال در ناحيه متراكم راكتور



شکل۲- تغییرات درصد مولی اجزاء گازی در طول راکتور بازیابی در حالت ۱

مساله و سینتیک واکنش کاملا مطابقت دارد. در شکلهای ۳ تا ۵ نیز مشابه شکل ۲، در قسمت اول راکتور بازیابی که ناحیه متراکم را تشکیل می دهد، واکنشهای 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 واکنشهای اول و دوم، غلظت این اجزاء در این ناحیه افزایش می یابد. در ناحیه رقیق به دلیل کمی غلظت کاتالیست غیرفعال، واکنشهای مربوط به احتراق منوکسید کربن بیشتر می شود و این مساله سبب می شود که غلظت منوکسید کربن ماهش و غلظت دی اکسید کربن افزایش یابد. این تغییرات همان گونه که پیشتر نیز عنوان شد، با فرضیات مساله و سینتیک واکنشهای 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 مییابد. 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 (حالتهای ۲ تا ٤)، برنامه مدلسازی اجرا شده که نتایج آن در شکلهای ۳ تا ٥ نشان داده شده است. در این شکلها هم مانند شکل ۲ روند تغییرات غلظت اجزاء مختلف گازی با فرضیات



www.SID.ir

۲۲





شکل۵- تغییرات درصد مولی اجزاء گازی در طول راکتور بازیابی در حالت ٤

با دقت در جداول ٥ تا ٨ درمی یابیم که تقریبا در همه حالات و به ازاء شرایط مختلف عملیاتی، مدلسازی انجام گرفته در این تحقیق با دقت بالایی قادر است عملکرد راکتور بازیابی را پیش بینی کند. همان گونه که نتایج نشان میدهد در اکثر موارد اختلاف بین نتایج تجربی و پیش بینیهای مدل ناچیز بوده و مدل سازی انجام گرفته با استفاده از داده های ورودی اندک، می تواند غلظت اجزاء مختلف گازی را در طول راکتور محاسبه کند.

**جدول ۵** – مقایســه نتایج مدلسـازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [۱۳]، حالت ۱

	_		
خطا (%)	مدلسازى	نتايج تجربي	خروجی راکتور بازیابی
۲/۳	١٠٠٩	١٠٣٣	دمای کاتالیست (K)
۱.	١/٩٨	۲/۲	$\mathrm{O}_{_2}$ درصد مولى
11/7	١٤/٨٥	17/A	درصد مولى CO <sub>2</sub>

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. راکتور بازیابی میباشد، به همین دلیل نتایج به دست آمده از مدلسازی در خروجی راکتور مبنای مقایسه قرار می گیرد. نتایج مربوط به مقایسه پیش بینی های مدل با اطلاعات تجربی موجود در مقالات، در جداول ۵ تا ۸ آمده است. وجود نتایج منفاوت در این ٤ حالت به تفاوت شرایط ورودی آنها مربوط می شود که این اطلاعات در جدول ٤ آمده است. Archive of SID یژهش نفت • شماره ۶۲

**جدول۹**- مقایســه نتایج خروجی از مدل ریاضی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی پایلوت پالایشگاه

خطا (%)	مدلسازى	نتايج تجربي	خروجي راكتور بازيابي
١/٨	٨٨٩	۸۷۳	دمای کاتالیست (K)
٧/٩	۲۲/۱	۱/۱۳	$\mathrm{O_2}$ درصد مولى
٣/٧	٣/٣٣	٣/٢١	درصد مولى CO <sub>2</sub>
٩/١	1/09	١/٧٥	درصد مولى CO
٤/١	T/VA	۲/٩.	درصد مولی H <sub>2</sub> O
•/•٨	۹١/•٨	۹١/•١	درصد مولى <sub>2</sub> N

**جـدول ۱۰** – شـرایط عملیاتـی و دادههـای ورودی در اجراهای بابله تی

١/٣	فشار (atm)	
٧/١٣	شدت جريان هوا (kg/hr)	
٣٢	شدت جريان كاتاليست (kg/hr)	
VAI	دمای کاتالیست (K)	
0/٦	جرم كاتاليست (kg)	
•/••٦٦٢٥	نسبت کک به کاتالیست	
١/٣	طول راکتور بازیابی (m)	
•/10	قطر راکتور بازیابی (m)	

#### بررسي عملكرد راكتوري

در ادامه کار و به منظور مطالعه تاثیر شرایط عملیاتی بر راکتور بازیابی، با استفاده از مدلسازی 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 شکل های ٦ و ۷ آمده است. شرایط عملیاتی این دو شکل نیز مطابق حالت ۱ است که شرایط عملیاتی متناظر با آن در جداول ۳ و ٤ ارائه شده است با این تفاوت که در شکل ٦ دمای کاتالیست و در شکل ۷ شدت جریان هرای ورودی به راکتور بازیابی در محدودههایی که در شکل دیده میشود، تغییر میکند.

شکل ٦، تاثیر دمای کاتالیست ورودی به راکتور بر میزان

**جدول٦-** مقایسه نتایج مدلسازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [١٣]، حالت ۲

خطا (./)	مدلسازى	نتايج تجربي	خروجی راکتور بازیابی
١/٧	٩٨٧	1 * * E	دمای کاتالیست (K)
٦/٨	۲/٩٨	٣/٢	درصد مولى <sub>2</sub> 0
٦/٣	11/+0	١٨/٢	درصد مولى CO <sub>2</sub>

**جدول۷**- مقایسه نتایج مدلسازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [۱۳]، حالت ۳

خطا	مدلسازى	نتايج تجربي	خروجي راكتور بازيابي
١/٢	٩٩٤	١٠٠٦	دمای کاتالیست (K)
٩/٦	۲/٦٢	۲/۹	درصد مولى <sub>2</sub> 0
٦/٥	17/87	١٨	درصد مولى CO <sub>2</sub>

**جدول**۸- مقایسه نتایج مدلسازی راکتور بازیابی با اطلاعات تجربی موجود در مقالات [۱۳]، حالت ٤

	-		<u> </u>
خطا (%)	مدلسازى	نتايج تجربي	خروجی راکتور بازیابی
• / ٤	907	٩٦٠	دمای کاتالیست (K)
٩/٣	۲/۷۲	٣/٠	درصد مولى <sub>2</sub> 0
٣/٣	11/1	1V/V	درصد مولى <sub>2</sub> CO

#### مقايسه مدل با نتايج تجربى پايلوت

برای بررسی بیشتر مدلسازی 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 داده های ورودی پایلوت پژوهشگاه نیز در جدول ۱۰ ارائه شده است.

مقایسه خروجی های مدل با دادههای تجربی پایلوت که در جدول ۹ ارائه شده، نشان می دهد که مدل مورد استفاده در این تحقیق قادر است عملکرد راکتور بازیابی را با دقت بالایی پیشبینی کند زیرا اختلاف بین نتایج مدلسازی و دادههای تجربی پایلوت ناچیز می باشد.

مدلسازى راكتور بازيابى ...

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. همان گونه که انتظار می رود با افزایش دبی هوای ورودی، میزان اکسیژن برای شرکت در واکنش های احتراق افزایش می یابد. در نتیجه با افزایش اکسیژن واکنش، احتراق کک بیشتر شده و به تبع آن درصد کک سوخته شده نیز افزایش می یابد. همچنین با افزایش وقوع واکنش احتراق کک، دمای خروجی از راکتور بازیابی نیز بیشتر می شود. نتایج این بررسی ها در شکل ۷ رسم شده است. احتراق کک را نشان میدهد که نمادی از میزان احیای کاتالیست در راکتور بازیابی است. همان گونه که در شکل نیز مشاهده می شود با افزایش دمای کاتالیست ورودی به راکتور، واکنش های احتراق کک افزایش مییابد. بنابراین آن درصد کک سوخته شده نیز افزایش مییابد. بنابراین همان گونه که انتظار می رفت با افزایش دمای کاتالیست ورودی به راکتور بازیابی، فرایند سوختن کک و احیای کاتالیست نیز بیشتر روی می دهد و میزان احیای کاتالیست نیز افزایش مییابد. نتایج شکل موید این مطلب است که عملیات احیای کاتالیست با موفقیت بالایی انجام گرفته و بیش از ۹۰% کک همراه کاتالیست سوخته و از آن جدا می شود.



شکل٦- 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 رآکتور بازیابی

#### نتيجهگيرى

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 بهدست آمده از پایلوت موجود در پژوهشگاه نیز مقایسه شد که نتایج بهدست آمده موید توانایی بالای مدل در پیشبینی عملکرد راکتور بازیابی در

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 موازنه های جرم و انرژی در دو ناحیه رقیق و متراکم در راکتور بازیابی تهیه شد و SID.ir *Archive of SID* پژوش نفت • شماره ۶۲

> *t*: زمان (s) شرایط عملیاتی مختلف میباشد. همچنین تاثیر پارامترهای T: دما (K) موثری نظیر دمای کاتالیست و شدت جریان هوای ورودی به راکتور بازیابی روی میزان احیای کاتالیست در راکتور u: سرعت در فاز رقیق (m/s) بازیابی از دیدگاه ریاضی و با استفاده از مدلسازی انجام V: حجم راکتور (m) W: جرم كاتاليست (kg) گرفته در این تحقیق، مورد مطالعه قرار گرفت. y: كسر مولى z:طول، (m) علائم و نشانهها A: سطح راکتور (m' *ρ*: دانسیته، (kg/m<sup>m</sup> ε: تخلخل بستر ci: غلظت جزء i ام (kgmol/m<sup>r</sup>) (kJ/kgmol): گرمای تشکیل مواد،(ΔH Cck: غلظت کک روی کاتالیست (kg coke/kg cat) *Cp*: ظرفیت حرارتی (kJ/(kgmol.K) E: انر ژی اکتبو اسبو ن (kJ/kgmol) زیر نویسها cat: كاتاليست f: فلاكس مولى هر جزء (kgmol/s) ck: کک F: شدت جريان (kg/s) *dil:* فاز رقبق k: ثوابت سينتيكي gas: گاز Mw: جرم مولكولى (kg/kgmol) P: فشار (kPa) in: ورودی q: ميزان هيدروژن در ترکيب کک out: خروجي Q: انرژی حرارتی (kJ/s) reac: واكنش ref: مرجع r: سرعت واكنش ((kgmol/( m<sup>r</sup>.sec)) reg: راکتور بازیابی R: ثابت گاز ها

#### 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,/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 fluidizedbed 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.