

مدل‌سازی اثرات دما و فشار بر تشکیل نقطه داغ در راکتور بستر ثابت سنتز فیشر-تروپش

پژوهش‌نفت

سال بیست و چهارم
شماره ۷۸

صفحه، ۱۳۷-۱۲۷ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۴/۲۴

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۳/۸

علی جبرئیلی جلودار^{۱*} و حامد علی گل‌زاده^۲

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، گروه پژوهش مرجع و نیمه صنعتی

۲- دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

فشار بهینه معادل ۵۶۵ K و ۲۰ bar می‌باشد. همچنین مشخص شد که با افزایش فشار و به تبع آن افزایش دما، راندمان تولید محصول C_7^+ افزایش یافته و همین امر باعث افزایش تولید هیدروکربن‌های خطی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: دینامیک سیالات محاسباتی، نرم افزار متلب، راکتور بستر ثابت، سنتز فیشر- تروپش، فرآیند تبدیل گاز به مایع

مقدمه

سنتز کاتالیستی فیشر- تروپش یکی از روش‌های تبدیل گاز به مایع جهت نقل و انتقال گاز طبیعی است. این سنتز، انتقال سوخت‌های هیدروکربوری را که دارای ترکیبات گوگردی و ناخالصی‌های کمی هستند (سوخت‌های پاک) امکان‌پذیر می‌سازد [۱].

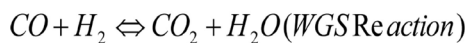
با توجه به رشد روز افزون قیمت سوخت، جلوگیری از وابستگی به تهیه این محصول از خارج و همچنین مسائل زیست محیطی در آینده نزدیک انتظار می‌رود که منابع صنایع شیمیایی از نفت خام به گاز طبیعی تغییر یابد. برای این منظور ابتدا گاز طبیعی به گاز سنتز که مخلوطی از

چکیده

فرآیند فیشر- تروپش، برای تبدیل گاز سنتز به محصولات پارافینی و اولفینی، یکی از فرآیندهای در حال گسترش در جهان و به خصوص در ایران می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی اثر فشار و دمای خوراک بر تشکیل نقطه داغ توسط شبیه‌سازی راکتور فرآیند می‌باشد. شبیه‌سازی راکتور بستر ثابت فرآیند GTL با تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی توسط نرم‌افزار متلب انجام شده است. همچنین سینتیک‌های ارائه شده در مقالات برای فرآیند فیشر- تروپش مورد مقایسه قرار گرفته است. مدل‌سازی به صورت دو بعدی انجام گرفته و جریان درون راکتور آرام می‌باشد. همچنین برای حل معادلات از روش حجم محدود استفاده شده است. نتایج حاصل از مدل‌سازی سنتز فیشر- تروپش حاکی از آن است که امکان ایجاد نقاط داغ در قسمت ابتدایی بستر به علت تمرکز واکنش‌ها بیشتر است. افزایش دمای راکتور باعث افزایش میزان تبدیل واکنش‌گرها و راندمان تولید محصولات می‌شود. افزایش دمای خوراک ورودی افزایش دمای نقطه داغ را به دنبال خواهد داشت. با توجه به نتایج مدل‌سازی، دما و

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

jebreilia@ripi.ir



$$\Delta H = -41.3 \frac{kJ}{mol} \quad (2)$$

شبیه‌سازی راکتور بستر ثابت سنتز فیشر تروپش

بسترهای ثابت دارای کاربردهای فراوانی در صنایع نفت می‌باشند. این بسترها این قابلیت را دارند که محدوده وسیعی از فرآیندها را تسهیل کنند که این محدوده می‌تواند از سنتز آمونیاک تا واکنش‌های اکسیداسیون را شامل می‌شود. این تنوع وسیع فرآیندها در طیف گسترده‌ای از انواع راکتورهای بستر ثابت حاصل می‌گردد. مشخصه اصلی این راکتورها در بزرگی نسبت اندازه قطر به اندازه ذرات است [۸]. در راکتورهای بستر ثابت با نسبت قطر لوله به قطر ذره بین ۵۰ الی ۵۰۰ می‌توان تاثیر دیواره را نادیده گرفت. واکنش‌هایی که در این گونه از راکتورها روی می‌دهد را می‌توان آدیاباتیک در نظر گرفت. در مواردی که انتقال حرارت از اهمیت بسزایی برخوردار است، بستر به قسمت‌های مختلف تقسیم می‌گردد که در بین آنها حرارت انتقال پیدا می‌کند. به دلیل اهمیت موضوع و همچنین یافتن نقاط داغ گرمایی نفوذ حرارتی را در نظر می‌گیریم [۹].

مدل‌های قدیمی بسترهای ثابت بر مبنای نسبت بالای قطر لوله به ذره قرار دارند که در آنها پروفایل جریان و دما به صورت متوسط بیان می‌گردند. در صورتی که در عمل، بسترهایی با نسبت کم قطر بستر به قطر ذره کاتالیست در واکنش‌های گرمازا یا گرماگیر مورد استفاده قرار می‌گیرند. با استفاده از شبیه‌سازی بسترهای ثابت می‌توان جزئیات مربوط به رفتار جریان درون بستر را به دست آورد که برای شبیه‌سازی لازم است که مدل مناسب برای هندسه مورد نظر به کار گرفته شود [۱۰].

واکنش‌های فرآیند فیشر - تروپش

واکنش‌های صورت گرفته و نیز اطلاعات سینتیکی سنتز فیشر - تروپش بر اساس مقاله یانگ و همکاران [۱۱] در معادلات ۳ تا ۱۴ ارایه شده است. کاتالیزور مورد استفاده

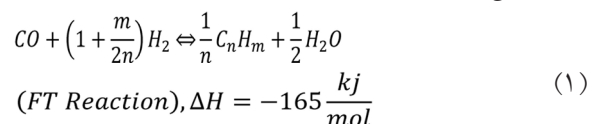
منوکسید کربن و هیدروژن است تبدیل می‌شود. سپس گاز سنتز طی فرآیندی موسوم به سنتز فیشر - تروپش، تبدیل به مایعات ارزشمندی مثل بنزین، متانل و دی اتیل اتر و غیره می‌گردد. کل این فرآیند از ابتدا یعنی تبدیل گاز سنتز تا تولید هیدروکربن‌های مایع به فرآیند گاز به مایع^۲، شهرت دارد [۲].

افزایش کیفیت محصولات فیشر - تروپش عموماً از طریق تغییر ساختار و ایزومریزاسیون صورت می‌گیرد و عدد اکتان پایین با هیدروکراکینگ واکس‌ها و تبدیل آنها به سوخت دیزل را ارتقاء می‌بخشد [۳].

در میان این محصولات، سوخت دیزل به دلیل خواص مطلوب آن از اهمیت خاصی برخوردار است. یکی از مشکلات طراحی فرآیند راکتورهای فیشر - تروپش، مسأله گرمازا بودن و وابستگی شدید انتخاب‌پذیری این فرآیند به دما می‌باشد. به همین دلیل به تعدیل دمایی مناسبی برای این فرآیند نیازمندیم [۴].

امروزه چهار نوع راکتور برای این فرآیند در نظر گرفته می‌شود. برای فرآیندهای دما پایین ($T < 250^\circ C$) راکتورهای بستر ثابت چند لوله‌ای و راکتورهای دوغابی و برای فرآیندهای دما بالا ($T > 300^\circ C$) راکتورهای بستر سیال چرخشی و راکتورهای بستر سیال حبایی در نظر گرفته می‌شود. راکتورهای دما پایین باید بر سیستم سه فاز غلبه نمایند (گاز سنتز، هیدروکربن‌ها، واکس مایع و کاتالیست جامد) در حالی که راکتورهای دما بالا در رژیم دو فاز عمل می‌کنند (گاز سنتز، هیدروکربن‌های گازی و کاتالیست جامد) [۵ و ۶].

سنتز هیدروکربن‌ها توسط کاتالیست‌هایی چون کبالت، آهن و روتینیم صورت می‌گیرد. هر دو کاتالیست آهن و کبالت به صورت صنعتی در محدوده دمایی $200-300^\circ C$ و فشارهای ۶۰-۱۰ bar استفاده می‌شوند. واکنش‌های سنتز فیشر - تروپش بر روی کاتالیست آهن را می‌توان به صورت مجموعه‌ای از واکنش‌های فیشر - تروپش و واکنش جابه‌جایی گاز آب در نظر گرفت [۷].



1. FTS
2. GTL

$$K'_3 \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}} + K_1 K_2 P_{CO} P_{H_2} + K_6 K_4^{0.5} K'_3 \frac{P_{H_2}^{2.5} P_{CO}}{P_{H_2O}} +$$

$$K'_3 \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}} (1 + K_6 \sqrt{K_4 P_{H_2}}) \sum_{i=2}^n \prod_{j=2}^i (\alpha_j) \quad (n \geq 2)$$

$$\alpha_n = \frac{K_5 K'_3 \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}}}{K_5 K'_3 \left(\frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}} \right) + k_7 K_4 K_6 P_{H_2} + K_8^+ (1 - \beta_n)} \quad (n \geq 2) \quad (20)$$

$$\beta_n = \left(\frac{k_8^-}{k_8^+} \right) \left\{ P_{C_n H_{2n}} / \left[\alpha_A^{n-1} K'_3 P_{CO} \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}} + \right. \right.$$

$$\left. \frac{k_8^-}{k_5 K'_3 P_{CO} P_{H_2}^2 / P_{H_2O} + k_7 K_6 K_4 P_{H_2} + k_8^+} \right\} \times$$

$$\sum_{i=2}^n (\alpha_A^{i-2} P_{C_{(n-i+2)} H_{2(n-i+2)}}) \quad (n \geq 2) \quad (21)$$

اطلاعات مدل سینتیکی در جدول ۱ ارائه شده است. وابستگی پارامترهای سرعت واکنش با دما را می توان با رابطه آرنیوسی ۲۳ توصیف نمود.

$$k_i(T) = k_{i,0} \exp(-E/RT) \quad (23)$$

معادلات حاکم بر شبیه سازی

برای همه جریان ها معادلات بقای جرم و حرکت حل می شود. برای جریان هایی که شامل انتقال حرارت نیز می باشد یک معادله اضافی برای بقای انرژی حل می شود، و برای جریان هایی که شامل اختلاط اجزاء یا واکنش شیمیایی است معادله بقای اجزاء نیز حل می شود.

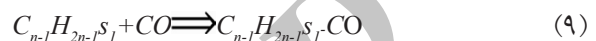
معادله مومنتوم

معادلات مقدار حرکت با استفاده از قانون دوم نیوتن به دست می آید. معادله حرکت در حالت استاندارد به صورت معادله ۲۴ می باشد [۱۲]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla \cdot p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + (\rho \vec{g}) + \vec{F} \quad (24)$$

1. Species

در این فرآیند Fe-Mn تقویت شده شامل ۰/۵٪ وزنی منیزیم و ۱/۵٪ وزنی آهن می باشد که بر پایه اکسید زیرکونیوم سولفات ۱ با درصد ترکیب وزنی ۹۸٪ نشانده شده است.



مدل سینتیکی ارائه شده برای واکنش های ۳ تا ۱۴ به صورت معادلات زیر می باشد:

$$R_{CO_2} = \frac{k_v \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{K_p} \right)}{1 + K_v \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}}} \quad (15)$$

$$K_p = \frac{5078.0045}{T} - 5.8972089 + 13.958689 \times 10^{-4} T - 27.592844 \times 10^{-8} T^2 \quad (16)$$

$$R_{CH_4} = \frac{k_{7M} K_4 K_6 K'_3 \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{H_2O}}}{\left[1 + \sqrt{K_4 P_{H_2}} + K_1 P_{CO} + K'_3 \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}} + K_1 K_2 P_{CO} P_{H_2} + \right.}$$

$$\left. \left[K_6 K_4^{0.5} K'_3 \frac{P_{H_2}^{2.5} P_{CO}}{P_{H_2O}} + K'_3 \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}} (1 + K_6 \sqrt{K_4 P_{H_2}}) \sum_{i=2}^n \prod_{j=2}^i (\alpha_j) \right] \right]^2} \quad (17)$$

$$K_1 K_2 P_{CO} P_{H_2} + K_6 K_4^{0.5} K'_3 \frac{P_{H_2}^{2.5} P_{CO}}{P_{H_2O}} +$$

$$K'_3 \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}} (1 + K_6 \sqrt{K_4 P_{H_2}}) \sum_{i=2}^n \prod_{j=2}^i (\alpha_j) \quad (n \geq 2)$$

$$R_{C_n H_{2n}} = \left[\frac{k_8^+ (1 - \beta_n) K'_3 P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O} \prod_{j=2}^n \alpha_j} \right] / [1 + (19)$$

$$\sqrt{K_4 P_{H_2}} + K_1 P_{CO} +$$

جدول ۱- اطلاعات مدل سینتیکی

پارامتر	مقدار	واحد	پارامتر	مقدار	واحد
$K_{5,0}$	$7/88 \times 10^3$	$\text{Mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}$	E_v	۵۸/۴۳	kJ mol^{-1}
E_5	۷۵/۵۲	kJ mol^{-1}	k_8	$2/77 \times 10^{-5}$	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$
$K_{7M,0}$	$2/01 \times 10^6$	$\text{Mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	K_v	$2/76 \times 10^{-2}$	bar-0.5
E_{7M}	۹۷/۳۹	kJ mol^{-1}	K_1	۲/۵۹	bar ⁻¹
$K_{7,0}$	$1/10 \times 10^6$	$\text{Mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	K_2	$1/67 \times 10^{-3}$	bar ⁻¹
E_7	۱۱۱/۴۸	kJ mol^{-1}	K_3	$8/34 \times 10^{-2}$	
$K_{8,0}$	$8/79 \times 10^3$	$\text{Mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	K_4	۱/۲۱	bar ⁻¹
E_8	۹۷/۳۷	kJ mol^{-1}	K_6	۰/۱۰	
$K_{v,0}$	۳/۴۷	$\text{Mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1.5}$			

ترمودینامیک در یک حجم کنترل جزیی به دست می‌آید. همچنین رابطه توزیع دما درون راکتور کاتالیستی بستر ثابت از حل معادله انرژی همراه با معادلات مقدار حرکت حاصل می‌شود. معادله انرژی در حالت استاندارد برای محیط متخلخل به صورت معادله ۲۸ می‌باشد. البته با این تفاوت که ترم های مربوط به فلاکس هدایت و همچنین ترم های گذرا بر اساس تخلخل محیط تصحیح می‌شوند. برای تصحیح فلاکس هدایت از هدایت مؤثر و برای ترم های گذرا از اینرسی دمایی ناحیه جامد محیط متخلخل استفاده می‌شود [۹].

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \nabla \cdot k \nabla T - \nabla \cdot \left(\sum_j \gamma_j h_j \nabla_{mj} \right) - \mu \phi - \frac{Dp}{Dt} - S = 0 \quad (28)$$

هدایت مؤثر در محیط متخلخل به صورت میانگین حجمی هدایت سیال و جامد بیان می‌شود:

$$k_{ef} = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon) k_s \quad (29)$$

با در نظر گرفتن شرایط مسأله و فرض پایا بودن جریان و همچنین نادیده گرفتن ترم های اتلاف انرژی، معادله ۲۸ ساده می‌گردد.

معادله بقای اجزا شیمیایی

در بسیاری از فرآیندهای مهندسی شیمی جریانهای همراه واکنش وجود دارد. نحوه شبیه سازی آنها به کمک تکنیک های گسسته سازی معادلات در شبیه سازی به کمک

با توجه به مختصات سیستم استوانه‌ای با انتقال معادلات به وسیله تبدیل از سیستم استوانه‌ای به مختصات کارتزین به حل معادلات پرداخته شد. به عنوان نمونه نحوه انتقال معادله مومنتوم از مختصات استوانه‌ای به کارتزین با جزییات در بخش معادلات انتقال در این مقاله اشاره شده است.

در مختصات استوانه‌ای برای راکتور کاتالیستی در محیط متخلخل از معادله برینکمن^۱ برای حل معادله مومنتوم استفاده شده است.

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(\frac{\eta}{\kappa} + Q \right) u = \nabla \cdot \left[-pI + \frac{1}{\varepsilon} \{ \eta (\nabla u + (\nabla u)^T) - \left(\frac{2}{3} \eta - \kappa_{dr} \right) (\nabla \cdot u) I \} \right] + F \quad (25)$$

پروفایل فشار از حل همزمان معادلات پیوستگی و حرکت در شبکه جابه جا شده^۲ به دست می‌آید.

معادله پیوستگی

معادله بقای جرم یا پیوستگی به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho) + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = Q \quad (26)$$

با توجه به برقراری شرایط پایا، ترم ناپایداری از معادله ۲۶ حذف شده و معادله به فرم معادله ۲۷ ساده می‌شود:

$$\frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} (\rho r v_r) + \frac{\delta}{\delta z} (\rho v_z) = 0 \quad (27)$$

معادله انرژی

معادله انرژی از نوشتن تعادل انرژی بر طبق قانون اول

1. Brinkman Equation
2. Staggered Mesh

مدل‌سازی و فرضیات

برای مدل کردن راکتور از نرم‌افزار MATLAB استفاده شده است. برای بالابردن دقت محاسبات شبیه‌سازی در نرم‌افزار متلب، دامنه محاسبات (مش‌ها) با نسبت جمع شدگی متفاوت در شرایط مرزی نسبت به نواحی مرکزی راکتور تعریف شده است. برای حل در محیط MATLAB از روش حجم محدود استفاده شده است. اگر نسبت جمع شدگی به هر میزان باشد، بازه‌ی تعریف حل مساله بین ۰ تا ۱ می‌باشد. شکل ۱ نمایش دو بعدی شبکه بندی راکتور با مش‌های بزرگ که در محیط MATLAB ایجاد شده را نمایش می‌دهد. برای مدل کردن راکتور در این برنامه تعداد گره‌های ایجاد شده در راستای طول و شعاع راکتور به ترتیب برابر با ۸۰ و ۱۰۰ می‌باشد همچنین برای محاسبه دقیق اثرات دیواره و همچنین اثرات هیدرودینامیکی سیال در ورودی و خروجی راکتور، از نسبت جمع شده‌گی ۱/۰۵ در هر دو سوی دامنه محاسباتی استفاده شده است (شکل ۱). بنابراین تعداد سل‌های ایجاد شده با در نظر گرفتن مستقل بودن گره‌ها^۲ برابر ۸۰۰۰ عدد می‌باشد.

هندسه سیستم و شرایط مرزی

جهت شبیه‌سازی راکتور بستر ثابت فرآیند، یک سیستم دوبعدی با ابعاد 7×0.046 m در نظر گرفته شد. شرایط مرزی اعمال شده بر مدل عبارتند از:

در مرکز راکتور با فرض تقارن محوری، غلظت، سرعت و دما در امتداد محور راکتور ثابت در نظر گرفته شد.

نرم‌افزار متلب انجام شده است. موازنه عمومی یک جزء از حجم راکتور به فرم معادله ۳۰ بیان می‌شود:

$$\left(\frac{\partial C_a}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_a}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_a}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) = - \quad (30)$$

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_\alpha^*) + \frac{1}{r} \frac{\partial J_{\alpha\theta}^*}{\partial \theta} + \frac{\partial J_{\alpha z}^*}{\partial z} \right] + r_\alpha$$

با توجه به این که سرعتی در جهت θ نداریم و همچنین با فرض پایا بودن جریان معادله ۳۰ به فرم معادله ۳۱ تبدیل می‌شود:

$$\left(v_r \frac{\partial C_a}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) = - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_\alpha^*) + \frac{\partial J_{\alpha z}^*}{\partial z} \right] + r_\alpha \quad (31)$$

با محاسبه J^* از روابط استفان ماکسول^۱ خواهیم داشت [۱۳]:

$$J_\alpha^* = C_A (V_A - V^*) = -CB_{i,j} \nabla X_i \quad (32)$$

∇X_i به فرم معادله ۳۳ و ماتریس B به فرم معادله ۳۴ می‌باشد.

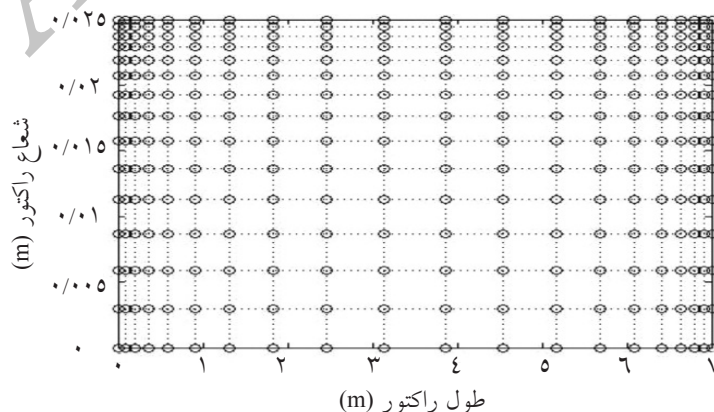
$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^N \frac{X_i X_j (V_j - V_i)}{D_{ij}} \quad (33)$$

$$B_{i,j} = -X_i \left(\frac{1}{D_{i,j}} - \frac{1}{D_{i,N}} \right) \quad (34)$$

با توجه به اینکه مقدار J^* از روابط ۳۲ تا ۳۴ محاسبه می‌شود، لذا معادله ۳۱ دارای دو دیفرانسیل مرتبه اول می‌باشد که با در نظر گرفتن دو شرط مرزی ۳۵ و ۳۶، حل عددی معادله بقای اجزاء شیمیایی صورت می‌پذیرد.

$$z=0 \quad C_i = C_{0,i} \quad i=1, \dots, n \quad (35)$$

$$r=0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad i=1, \dots, n \quad (36)$$



شکل ۱- تصویر شماتیک دوبعدی راکتور و نحوه شبکه‌بندی با مش‌های درشت در شبیه‌سازی در محیط نرم‌افزار MATLAB

1. Stefan-Maxwell Equations
2. Grid Independency

ساده تر و x و y محورهای مختصات استوانه‌ای می‌باشند. در این تبدیل اگر $\alpha=0$ باشد، شبکه فقط در نزدیکی دیواره راکتور ریز خواهد شد و اگر $\alpha=1/2$ باشد، شبکه در نزدیکی دیواره و مرکز راکتور به صورت یکسان ریز خواهد شد. معادله مومنتوم در راستای محور راکتور پس از گسسته‌سازی به صورت زیر برای شرایط مسأله تغییر خواهد کرد:

$$\begin{aligned} & \left[(F_n * A_n / \varepsilon * (V_{ZN} + V_{ZP})) - (F_s * A_s / \varepsilon * (V_{ZS} + V_{ZP})) \right] + \left(\frac{\delta \eta}{\delta r} \right) \\ & + \left[(F_e * A_e / \varepsilon * (V_{ZE} + V_{ZP})) - (F_o * A_o / \varepsilon * (V_{ZO} + V_{ZP})) \right] * \left(\frac{\delta \omega}{\delta Z} \right) = \\ & + (P_o - P_e) * A_e * \left(\frac{\delta \omega}{\delta Z} \right) + \rho g_z * \Delta V + \\ & \left[\left(\frac{\mu_n}{\varepsilon * r} * A_n * (V_{ZN} + V_{ZP}) \right) - \left(\frac{\mu_s}{\varepsilon * r} * A_s * (V_{ZS} + V_{ZP}) \right) \right] \left(\frac{\delta \eta}{\delta r} \right) \\ & + \left(\frac{\delta \eta}{\delta r} \right)^2 \left[\frac{\mu_n}{\varepsilon} * A_n * \left(\frac{V_{ZN} - V_{ZP}}{\delta \eta_n} \right) - \frac{\mu_s}{\varepsilon} * A_s * \left(\frac{V_{ZS} - V_{ZP}}{\delta \eta_s} \right) \right] + \\ & \left(\frac{\delta^2 \eta}{\delta r^2} \right) * \left[\frac{\mu_n}{\varepsilon} * A_n * (V_{ZN} + V_{ZP}) - \frac{\mu_s}{\varepsilon} * A_s * (V_{ZS} + V_{ZP}) \right] + \\ & \left(\frac{\delta \omega}{\delta Z} \right)^2 \left[\frac{\mu_e}{\varepsilon} * A_e * \left(\frac{V_{ZE} - V_{ZP}}{\delta \omega_e} \right) - \frac{\mu_o}{\varepsilon} * A_o * \left(\frac{V_{ZO} - V_{ZP}}{\delta \omega_o} \right) \right] + \\ & \left(\frac{\delta^2 \omega}{\delta Z^2} \right) \left[\frac{\mu_e}{\varepsilon} * A_e * (V_{ZE} + V_{ZP}) - \frac{\mu_o}{\varepsilon} * A_o * (V_{ZO} + V_{ZP}) \right] \quad (39) \end{aligned}$$

عدم وابستگی به شبکه

در ابتدا به بررسی استقلال جواب‌ها از شبکه‌بندی پرداخته شده است، یعنی نشان داده می‌شود که دقت نتایج محاسباتی به اندازه شبکه‌بندی حساس نیست. لذا در ابتدا به بررسی این موضوع در محیط شبیه‌سازی شده نرم‌افزار MATLAB پرداخته می‌شود. در همین راستا کسر جرمی خوراک CO به عنوان نمونه برای دو شبکه با تعداد گره‌های محاسباتی $N=64000$ و $N=48000$ با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج این مقایسه برای دو حالت یک بعدی و دوبعدی در شکل ۲ به تصویر درآمده است. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که با کوچک تر کردن شبکه محاسباتی، تغییری در پروفایل غلظت ایجاد نخواهد شد.

مقایسه نتایج تجربی و نتایج شبیه‌سازی

نتایج شبیه‌سازی با نتایج حاصل از کار یانگ و همکاران [۱۱] مقایسه شده است. شرایط داده‌های تجربی موجود در این مقاله که شامل مشخصات کاتالیست و راکتور می‌باشد، در جدول ۲ ارائه شده است. به منظور اطمینان از نتایج شبیه‌سازی، این نتایج با داده‌های تجربی مقاله [۱۱] مقایسه شده و در جدول ۳ ارائه شده است.

در بخش ورودی راکتور شرط مرزی سرعت ورودی حاکم است و در بخش خروجی راکتور، از میزان دبی جرمی خروجی که وابسته به سرعت خوراک در ابتدای راکتور و میزان درصد تبدیل فرآیند و سینتیک آن می‌باشد، به عنوان شرط مرزی خروجی به کار گرفته شد. برای سایر بخش‌های سیستم فرض دیواره در نظر گرفته شده است. برای جداسازی ترم‌های جا به جایی در معادله مومنتوم و کوپل کردن میدان سرعت و فشار از تکنیک‌های گسسته‌سازی معادلات استفاده شده است.

معادلات انتقال

معادلات پیوستگی، حرکت، حرارت و جرم باید در مختصات استوانه‌ای حل شوند. می‌توان با استفاده از تابع انتقال $\omega = \omega(r, z)$ ، $\eta = \eta(r, z)$ مسأله را در دامنه محاسباتی ساده‌تر حل کرد و پس از حل، جواب را در دستگاه مختصات استوانه‌ای مشاهده نماییم. با این تبدیل خواهیم داشت:

$$\frac{\delta V_r}{\delta r} = \frac{\delta V_r}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r} + \frac{\delta V_r}{\delta \omega} \times \frac{\delta \omega}{\delta r} \rightarrow \frac{\delta V_r}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$$

$$\frac{\delta^2 V_r}{\delta r^2} = \frac{\delta^2 V_r}{\delta \eta^2} \times \left(\frac{\delta \eta}{\delta r} \right)^2 + \frac{\delta^2 \eta}{\delta r^2} \times \frac{\delta V_r}{\delta \eta}$$

$$\frac{\delta V_z}{\delta Z} = \frac{\delta V_z}{\delta \omega} \times \frac{\delta \omega}{\delta Z}$$

$$\frac{\delta^2 V_z}{\delta Z^2} = \frac{\delta^2 V_z}{\delta \omega^2} \times \left(\frac{\delta \omega}{\delta Z} \right)^2 + \frac{\delta^2 \omega}{\delta Z^2} \times \frac{\delta V_z}{\delta \omega}$$

$$\frac{-\delta p}{\delta Z} = - \left[\frac{\delta p}{\delta \omega} \times \frac{\delta \omega}{\delta Z} \right]$$

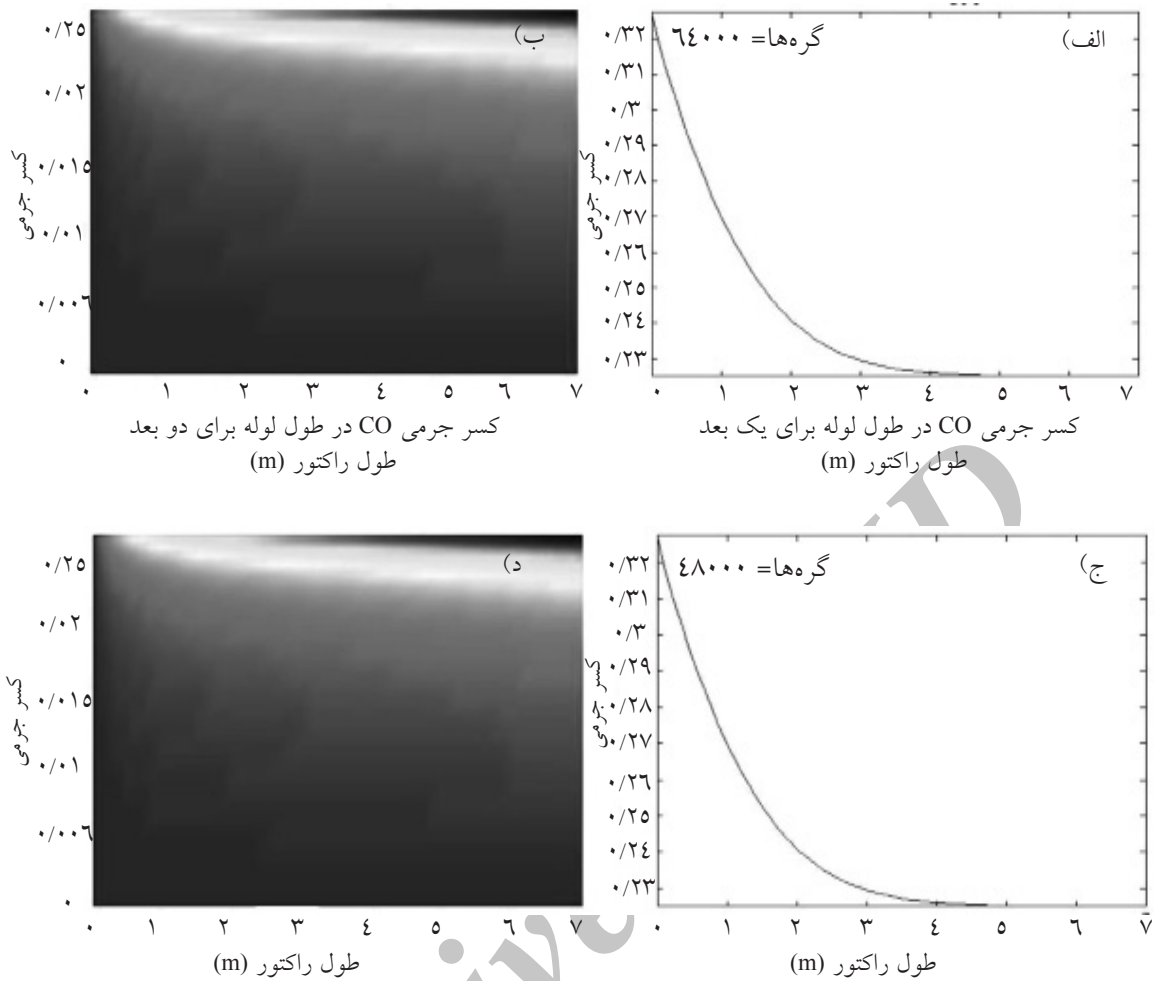
$$\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$$

لذا معادلات حاکم تغییر می‌کنند که برای تبدیل دامنه فیزیکی مورد نظر به دامنه محاسباتی ساده‌تر می‌توان از معادلات ۳۷ و ۳۸ استفاده کرد.

$$\begin{aligned} & \text{Ln} \left\{ \frac{\left\{ \beta + \left[\frac{x(2\alpha+1)}{h_1} \right] - 2\alpha \right\}}{\left\{ \beta - \left[\frac{x(2\alpha+1)}{h_1} \right] + 2\alpha \right\}} \right\} \\ & \bar{x} = \alpha + (1-\alpha) \frac{\text{Ln} \left[\frac{\beta+1}{\beta-1} \right]}{\text{Ln} \left[\frac{\beta+1}{\beta-1} \right]} \quad (37) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Ln} \left\{ \frac{\left\{ \beta + \left[\frac{y(2\alpha+1)}{h_2} \right] - 2\alpha \right\}}{\left\{ \beta - \left[\frac{y(2\alpha+1)}{h_2} \right] + 2\alpha \right\}} \right\} \\ & \bar{y} = \alpha + (1-\alpha) \frac{\text{Ln} \left[\frac{\beta+1}{\beta-1} \right]}{\text{Ln} \left[\frac{\beta+1}{\beta-1} \right]} \quad (38) \end{aligned}$$

در معادلات فوق β نسبت جمع شده‌گی، h_1 طول راکتور در مختصات استوانه‌ای، h_2 شعاع راکتور در مختصات استوانه‌ای، \bar{x} و \bar{y} محورهای مختصات دامنه محاسباتی



شکل ۲- بررسی استقلال حل از شبکه‌بندی برای کسر جرمی CO در راکتور فیشر- تروپش برنامه نوشته شده در محیط نرم‌افزار متلب (الف) در حالت دوبعدی با 64000 گره (ب) در حالت یک بعدی با 64000 گره (ج) در حالت دوبعدی با 48000 گره (د) در حالت یک بعدی با 48000 گره

جدول ۲- مشخصات کاتالیست و راکتور مورد استفاده در مقیاس صنعتی مورد مقایسه

مقدار	پارامتر
$7 \times 0.05 \text{ m}$	ابعاد راکتور در مقیاس صنعتی
0.046 m	قطر داخلی راکتور
۱	تعداد لوله‌ها
1100 g/m^3	دانشیته بستر
mm	قطر ذرات کاتالیست
0.3894	تخلخل بستر

جدول ۳- مقایسه نتایج تجربی داده شده در مقاله یانگ [۱۱] و نتایج حاصل از شبیه‌سازی

NO	T(K)	P(bar)	CO/H _v	(%).CO conv Experimental	(%).CO conv Experimental	Error(%) CO	F _{in} (ml/min)
۱	۵۷۰/۱۷	۲۰/۲	۱/۰۳	۳۴	۳۵/۷۱	۵/۰۲۷	۴۴۹,۷
۲	۵۷۰/۱۷	۱۵	۲/۰۷	۳۷	۳۵/۱۱	-۵/۱۱۳	
۳	۵۵۶/۲۷	۱۵	۱/۰۳	۲۲	۲۱/۸	-۰/۹۱۷	

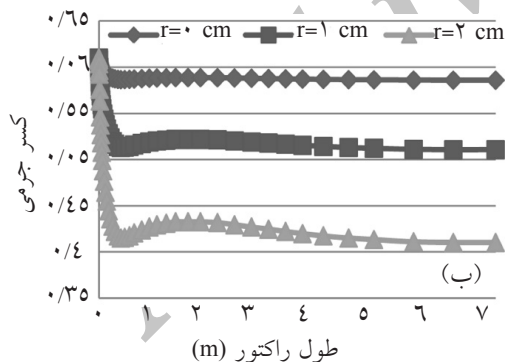
نتایج

پروفایل دوبعدی غلظت خوراک

نمونه در شکل ۴ رسم شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود در شرایط برابر از نظر تعداد اتم کربن در زنجیره هیدرووکربوری، مقدار تولید پارافین‌ها، بیشتر از اولفین‌ها می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان به تمایل سیستم برای رسیدن به حالت پایدار، و بیشتر بودن سرعت نسبی تولید پارافین‌ها نسبت به اولفین‌ها نسبت داد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در ۳ m ابتدایی راکتور، شیب افزایش غلظت محصول بیشتر می‌باشد و در ادامه با شیب ملایم تری به تعادل می‌رسد. بر اساس شکل‌های ۴ و ۵ می‌توان طول بهینه راکتور یا به عبارت دیگر فاصله رسیدن واکنش‌ها به تعادل را تعیین کرد.

بررسی اثر تغییر فشار بر تشکیل نقطه داغ

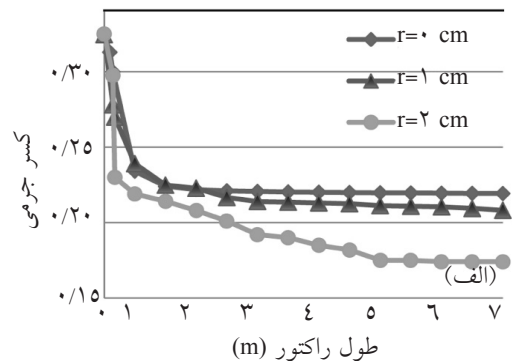
در این مقاله اثر فشار واکنش بر روی پروفایل محوری دمای راکتور در چهار فشار عملیاتی ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ bar شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که می‌دانیم در محیط‌های گازی افزایش فشار باعث افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها شده و سرعت واکنش را بالا می‌برد. با افزایش فشار، دما در نقطه داغ افزایش یافته و به تبع آن، دمای خروجی راکتور نیز افزایش می‌یابد.



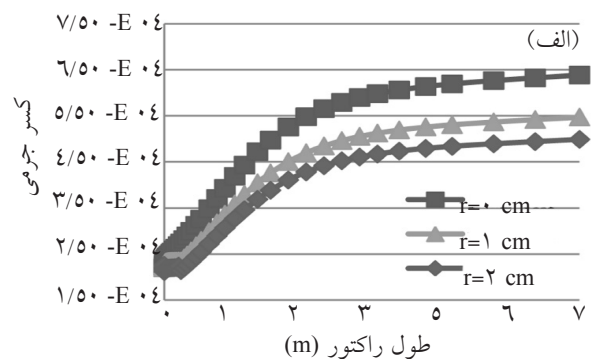
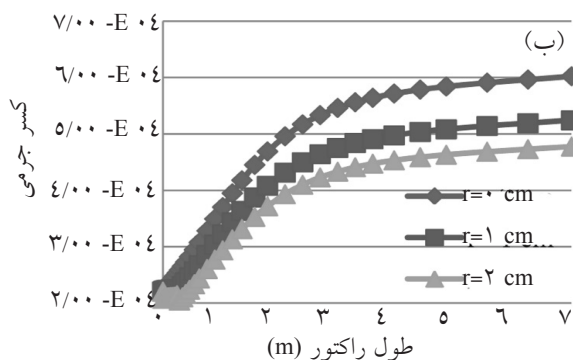
خوراک استفاده شده در این شبیه‌سازی مخلوط H_2 و CO می‌باشد که در شرایط عملیاتی فشار ۲۴ bar و دمای ۴۹۳ K به نسبت استوکیومتری انجام شده است. شبیه‌سازی غلظت خوراک در دو بعد شعاع و طول راکتور صورت گرفت. مطابق شکل ۳ در ابتدای راکتور غلظت هیدروژن و منواکسید کربن به دلیل مصرف در واکنش به شدت افت می‌کند. سپس به علت واکنش شیفت آب و گاز مقداری هیدروژن تولید می‌شود که در ادامه طول راکتور با مصرف آن غلظت هیدروژن مجدداً کاهش می‌یابد. از طرفی بررسی غلظت مواد واکنش دهنده در محور شعاعی راکتور در تمام طول راکتور بیان گر این مطلب است که سرعت واکنش در مرکز راکتور نسبت به دیواره آن کمتر است، چون غلظت H_2 و CO با نزدیک شدن به دیواره کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه بیشترین سرعت واکنش در نزدیک دیواره مشاهده می‌شود، نتیجه می‌گیریم با کاهش قطر راکتور می‌توان متوسط سرعت واکنش را در سطح مقطع راکتور افزایش داد.

پروفایل جزء جرمی محصولات

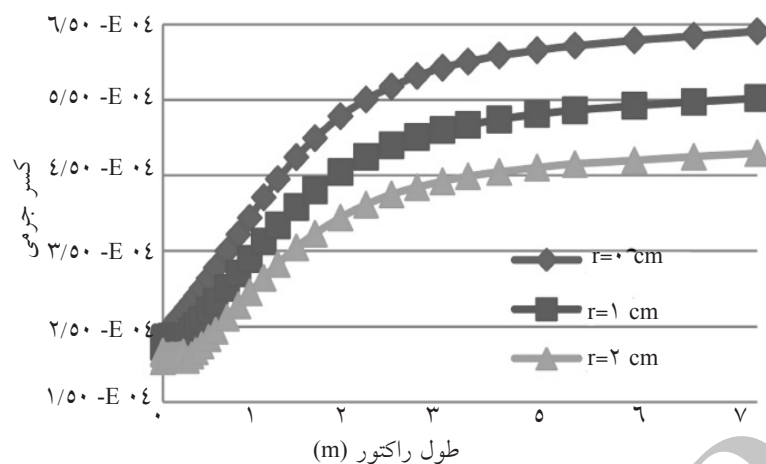
نتایج کسر جرمی محصولات واکنش شامل اتان و اتیلن



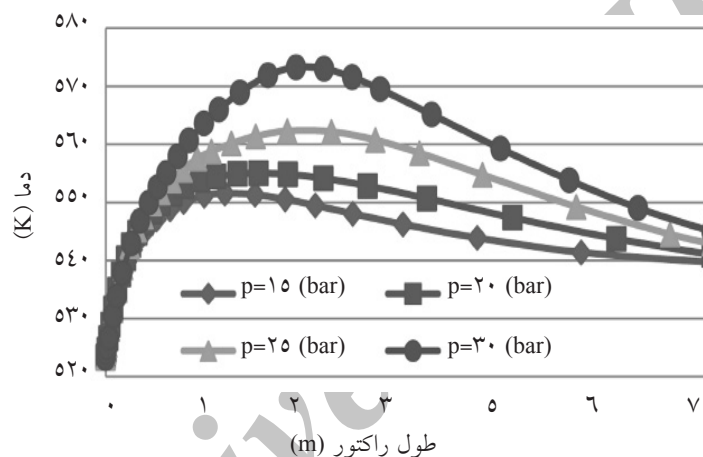
شکل ۳- پروفایل کسر جرمی واکنش دهنده‌ها در طول راکتور الف - منواکسید کربن ب - هیدروژن



شکل ۴- پروفایل کسر جرمی محصولات در طول راکتور الف - C_2H_4 و C_2H_6



شکل ۵- پروفایل کسر جرمی C_7^+ در طول راکتور



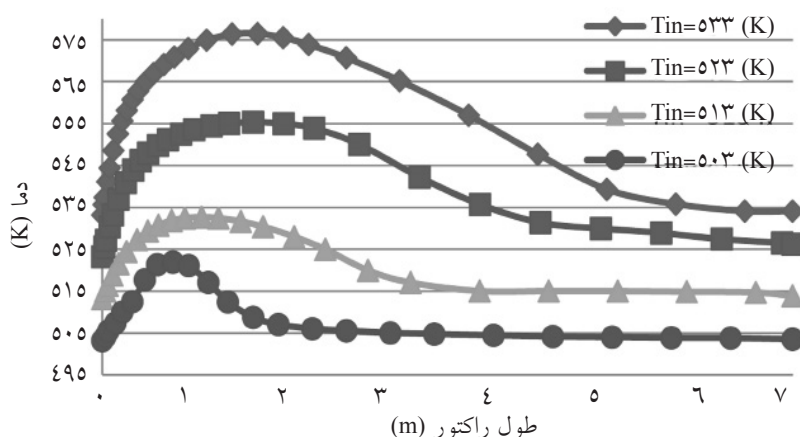
شکل ۶- بررسی اثر تغییر فشار بر دمای محوری در راکتور بستر ثابت سنتز فیشر- تروپش

دمای خوراک ورودی بر تشکیل نقطه داغ در چهار دمای متفاوت بررسی شد. افزایش دمای خوراک باعث افزایش آنتالپی مواد واکنش دهنده می‌شود که این عامل می‌تواند باعث بالا رفتن دما درون راکتور شود. از طرفی افزایش دمای خوراک می‌تواند باعث تسریع در سرعت واکنش از طریق تأمین انرژی فعال‌سازی واکنش درون راکتور شود. این عامل تأثیر به سزایی در بالا رفتن دمای درون راکتور و همچنین تشکیل نقطه داغ دارد. مطابق شکل ۷ با افزایش دمای خوراک ورودی، دمای نقطه داغ افزایش می‌یابد. در شبیه‌سازی صورت گرفته ترکیب درصد خوراک مطابق جدول ۵ می‌باشد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج مقاله یانگ و همکاران [۱۱] سازگاری کامل دارد.

با افزایش فشار و به تبع آن دما، غلظت خوراک افزایش یافته و این عاملی برای انتقال مکان نقطه داغ به سمت نقاط ابتدایی راکتور به شمار می‌آید. از طرفی طبق معادله Chapman-Enskog که نشان دهنده نسبت مستقیم ضریب نفوذ با دما می‌باشد، افزایش دما باعث افزایش ضریب نفوذ و شار مولی (جرمی) خواهد شد. این عامل باعث نفوذ بیشتر خوراک به درون راکتور در امتداد محوری آن می‌شود. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که برآیند این دو عامل باعث انتقال آرام مکان نقطه داغ به درون راکتور با افزایش فشار خواهد شد. بررسی اثر دمای خوراک ورودی بر تشکیل نقطه داغ اثر

جدول ۵- شرایط خوراک ورودی در شبیه‌سازی

ترکیب خوراک	CO	H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	Recycle	P (bar)
(%)	۳۰/۵۹	۵۷/۷۸	۷/۰۰	۴/۰۸	۰/۵۸	۱	۲۵



شکل ۷- بررسی اثر دمای خوراک ورودی بر تشکیل نقطه داغ

نتیجه گیری

نتایج حاصل از شبیه سازی سنتز فیشر- تروپش حاکی از آن است که در ابتدای راکتور غلظت هیدروژن و منواکسید کربن به دلیل مصرف در واکنش به شدت افت می کند. همچنین سرعت واکنش در مرکز راکتور نسبت به دیواره آن کمتر است. نتایج جزء جرمی محصولات واکنش نشان می دهد که در این فرآیند مقدار تولید پارافین ها، بیشتر از اولفین ها می باشد، که دلیل آن تمایل سیستم برای رسیدن به حالت پایدار، و بیشتر بودن سرعت نسبی تولید پارافین ها نسبت به اولفین ها است. همچنین با توجه به شیب زیاد افزایش غلظت محصول در ۳ m ابتدایی راکتور و تثبیت آن در ادامه می توان نتیجه گرفت طول بهینه راکتور در همین محدوده می باشد.

بررسی اثر فشار بر روی پروفایل محوری دمای راکتور در این مدل سازی نشان می دهد که با افزایش فشار، دما در نقطه داغ افزایش یافته و در نتیجه دمای خروجی راکتور بیشتر می شود. همچنین پس از بررسی اثر دمای خوراک بر محل تشکیل نقطه داغ در راکتور مشخص گردید که افزایش دمای خوراک باعث انتقال این نقطه به داخل راکتور شده و از طرفی دمای نقطه داغ نیز افزایش یابد. افزایش دمای راکتور طبق قانون آرنیوس باعث افزایش سرعت واکنش ها، و در نتیجه افزایش میزان تبدیل واکنش گر ها و راندمان تولید محصولات می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزایش دما بر کارکرد راکتور تأثیر مثبت دارد. اما باید افزایش دما به اندازه ای صورت پذیرد که باعث تخریب کاتالیست در نقطه داغ راکتور نشود. لذا با

توجه به شبیه سازی صورت گرفته دمای مطلوب و بهینه ۵۶۵ K در فشار ۲۰ bar می باشد.

علائم و نشانه ها

P : فشار استاتیک (N/m^2)

تابع برخورد Ω_{AB}

\bar{c} : تنسور تنش (N/m^2)

T : دما (K)

V^* : سرعت متوسط مولی (m/s)

$V^* \alpha$: شار مولی جزء α ($mol/m^2.s$)

V_A : شار نفوذ کننده مولی ($mol/m^2.s$)

r_α : شدت تولید خالص جزء α به وسیله واکنش شیمیایی ($mol/m^2.s$)

h_2 : شعاع راکتور در مختصات استوانه ای (m)

D_{AB} : ضریب نفوذ دو جزیی اجزاء (m^2/s)

K_S : ضریب هدایت جامد (W/m.K)

K_f : ضریب هدایت سیال (W/m.K)

h_1 : طول راکتور در مختصات استوانه ای (m)

C : غلظت کل (mol/m^3)

σ_{AB} : فاصله بین ملکولی ($\rho \bar{g}$)

C_α : کسر جرمی جزء α (mol/m^3)

β : نسبت جمع شدگی

F : نیروی بدنه خارجی (N)

$\bar{p}g$: نیروی بدنه گرانشی (N)

E_5 : انرژی فعال سازی برای رشد زنجیره ($kJ mol^{-1}$)

E_{7M} : انرژی فعال سازی برای تشکیل متان ($kJ mol^{-1}$)

- E_7 : انرژی فعال‌سازی برای تشکیل پارافین (kJ mol^{-1})
- E_8 : انرژی فعال‌سازی برای تشکیل اولیفین (kJ mol^{-1})
- E_9 : انرژی فعال‌سازی برای واکنش تبدیل گاز به مایع (kJ mol^{-1})
- K_1 : ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۱ برای سنتز فیشر-تروپش (bar^{-1})
- K_2 : ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۲ برای سنتز فیشر-تروپش (bar^{-1})
- K_3 : ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۳ برای سنتز فیشر-تروپش
- K_4 : ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۴ برای سنتز فیشر-تروپش (bar^{-1})
- K_5 : ثابت نرخ رشد زنجیره‌ای ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- $K_{5,0}$: فاکتور پیش‌نمایی رشد زنجیره ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- K_6 : ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۶ برای سنتز فیشر-تروپش
- K_7 : ثابت نرخ تشکیل پارافین ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- $K_{7,0}$: فاکتور پیش‌نمایی تشکیل پارافین ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- K_8 : ثابت نرخ تشکیل اولیفین ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- $K_{8,0}$: فاکتور پیش‌نمایی تشکیل اولیفین ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- K_9 : ثابت نرخ تشکیل CO_2 ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- $K_{9,0}$: فاکتور پیش‌نمایی تشکیل CO_2 ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- K_8 : ثابت نرخ واکنش جذب الفین ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$)
- S_1 : سایت فعال برای تشکیل هیدروکربن

مراجع

- [۱] احمدی مروست م.، سنتز فیشر-تروپش به کمک کاتالیست دو عامل آهن-زئولیت: بررسی سینتیک واکنش‌ها و مدل‌سازی راکتور، رساله دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۴.
- [2]. Akhtar A., Pareek V. K., and Tade M. O., "Modern trends in CFD simulation: application to GTL technology", journal of chemical products and process modelling. Vol. 1, pp. 2-30, 2006.
- [3]. Martin J. Keyser Raymond C., Everson and Rafael L., and Espinoza., "Fischer-tropsch kinetic studies with cobalt-manganese oxide catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 39, 48-54, 2000.
- [4]. Burtron H. and Davis., *Fischer-tropsch synthesis: overview of reactor development and future potentialities*, center for applied energy research, University of Kentucky, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511, USA, 2005.
- [5]. Andrey A., Troshko and FranzZdravitsch., "CFD modeling of slurry bubble column reactors for Fischer-Tropsch synthesis", journal of Chemical Engineering Science, 64, pp. 892 – 903, 2009.
- [6]. Anthony G. Dixon Michiel Nijemeisland and Hugh Stitt., "CFD simulation of reaction and heat transfer near the wall of a fixed bed", International Journal Of Chemical Reactor Engineering, Vol. 1, Article A22, 2003.
- [7]. Egbert S. Lox and Gilbert F. Froment., "Kinetics of the fischer-tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst", 2. Kinetic Modeling., journal of Ind.Eng. Chem. Res. 32, pp. 71-82, 1993.
- [8]. Mazzone L.C.A. and Fernandes F.A.N., "Modeling of fischer-tropsch synthesis in a tubular reactor", journal of Latin American Applied Research, m 36: pp. 141-148, 2006.
- [9]. Esteban Duran J., Mohseni M., Taghipour F., "Modeling of annular reactors with surface reaction using computational fluid dynamics (CFD)", journal of Chemical Engineering Science 65 pp. 1201–1211, 2010.
- [10]. Andrei Y. Khodakov, Wei Chu and Pascal Fongarland., "Advances in the development of novel cobalt fischer-tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels", Journal of Chem. Rev. 107, pp. 1692:1744, 2007.
- [11]. Yang J., Liu Y., Chang J., Yi-Ning Wang, Bai L., Xu Y. Y., H. W. Y. W. Li, Xiang, and B. Zhong, *Detailed kinetics of fischer-tropsch synthesis on an industrial Fe-Mn catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. 42, pp. 5066-5090, 2003.
- [12]. *Chemical engineering module model Library*, Porous Reactor with Injection Needle, page 528, Current Density Distribution in a Solid Oxide Fuel Cell, page 683.
- [13]. Maxwell Equations S., Hsu H. W. and Bird R. B., *Multicomponent diffusion problems*, AIChE J. ,6,387-453.