مدل سازی اثرات دما و فشار بر تشکیل نقطه داغ در راکتور بستر ثابت سنتز فيشر –ترويش

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

ىكيدە

فرآیند فیشر– ترویش، برای تبدیل گاز سنتز به محصولات پارافینی و اولفینی، یکی از فرآیندهای در حال گسترش در جهان و به خصوص در ایران می باشد. هدف از این مطالعه بررسی اثر فشار و دمای خوراک برتشکیل نقطه داغ توسط شبیه سازی راکتور فرآیند می باشد. 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. مدل سازی به صورت دو بعدی انجام گرفته و جریان درون راکتور آرام می باشد. 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 تمركز واكنشها بيشتر است. افزايش دماى راكتور باعث افزایش میزان تبدیل واکنش گرها و راندمان تولید محصولات می شود. افزایش دمای خوراک ورودی افزایش دمای نقطه داغ را به دنبال خواهد داشت. با توجه به نتایج مدلسازی، دما و

jebreilia@ripi.ir

پژه*رش نف*ت پر و شرفت سال بیست و چهارم

شماره ۷۸ صفحه، ۱۳۹۷ – ۱۲۷ تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۴/۲۴ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۳/۸

فشار بهینه معادل K ۵۳۵ و ۲۰ bar میباشد. همچنین مشخص شد که با افزایش فشار و به تبع آن افزایش دما، راندمان تولید محصول ⁺C7 افزایش یافته و همین امر باعث افزایش تولید هیدروکربنهای خطی می شود.

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 ناخالصی های کمی هستند (سوخت های پاک) امکانپذیر می سازد [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

^{*}مسؤول مكاتبات آدرس الكترونيكي

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

افزایش کیفیت محصولات فیشر- تروپش عموماً از طریق تغییر ساختار و ایزومریزاسیون صورت می گیرد و عدد اکتان پایین با هیدروکراکینگ واکسها و تبدیل آنها به سوخت دیزل را ارتقاء می بخشد [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 می باشد. به همین دلیل به تعدیل دمایی مناسبی برای این فرآیند نیازمندیم [٤].

امروزه چهار نوع راکتور برای این فرآیند در نظر گرفته می شود. برای فرآیندهای دما پایین (C° ۲۵۰ T<) راکتورهای بستر ثابت چند لولهای و راکتورهای دوغابی و برای فرآیندهای دما بالا (C° ۳۰۰ T) راکتورهای بستر سیال چرخشی و راکتورهای بستر سیال حبابی در نظر گرفته می شود. راکتورهای دما پایین باید بر سیستم سه فازی غلبه نمایند (گاز سنتز, هیدروکربنها، واکس مایع و کاتالیست جامد) در حالی که راکتورهای دما بالا در رژیم دو فازی عمل می کنند (گاز سنتز، هیدروکربنهای گازی و کاتالیست جامد) [۵ و ۲].

سنتز هیدرو کربن ها توسط کاتالیست هایی چون کبالت، آهن و روتینیم صورت می گیرد. هر دو کاتالیست آهن و کبالت به صورت صنعتی در محدوده دمایی C^o ۲۰۰۰-۲۰ و فشارهای bar ما۰-۱۰ استفاده می شوند. واکنش های سنتز فیشر – تروپش برروی کاتالیست آهن را می توان به صورت مجموعهای از واکنش های فیشر – تروپش و واکنش جابه جایی گاز آب در نظر گرفت [۷].

$$CO + \left(1 + \frac{m}{2n}\right)H_2 \Leftrightarrow \frac{1}{n}C_nH_m + \frac{1}{2}H_2O$$

(FT Reaction), $\Delta H = -165\frac{kj}{mol}$ (1)

www.SID.ir

$$CO + H_2 \Leftrightarrow CO_2 + H_2O(WGS \operatorname{Re}action)$$

پروش نفت • شماره ۷۸

 $\Delta H = -41.3 \frac{KJ}{mol} \tag{(1)}$

شبيهسازى راكتور بستر ثابت سنتز فيشر تروپش بسترهای ثابت دارای کاربردهای فراوانی در صنایع نفت می باشند. این بسترها این قابلیت را دارند که محدوده وسيعي از فرآيندها را تسهيل كنند كه اين محدوده مي تواند از سنتز آمونیاک تا واکنش،های اکسیداسیون را شامل می شود. این تنوع وسیع فرآیندها در طیف گستردهای از انواع راکتورهای بستر ثابت حاصل می گردد. 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 می توان تاثیر دیواره را نادیده گرفت. واکنش هایی که در این گونه از راکتورها روی میدهد را می توان آدیاباتیک در نظر گرفت. در مواردی که انتقال حرارت از اهمیت بسزایی برخوردار است، بستر به قسمتهای مختلف تقسیم می گردد که در بین آنها حرارت انتقال پیدا می کند. به دلیل اهمیت موضوع و همچنین یافتن نقاط داغ گرمایی نفوذ حرارتی را در نظر می گیریم [۹]. مدل های قدیمی بسترهای ثابت برمبنای نسبت بالای قطر لوله به ذره قرار دارند که در آنها پروفایل جریان و دما به صورت متوسط بیان می گردند. در صورتی که در عمل، بسترهایی با نسبت کم قطر بستر به قطر ذره کاتالیست در واکنش های گرمازا یا گرماگیر مورد استفاده قرار می گیرند. با استفاده از شبیهسازی بسترهای ثابت میتوان جزییات مربوط به رفتار جريان درون بستر را به دست آورد که براي 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 ـ تروپش براساس مقاله یانگ و همکاران [۱۱] در معادلات ۳ تا ۱۶ ارایه شده است. کاتالیزور مورد استفاده

$$K_{3}^{\prime} \frac{P_{H_{2}}^{2} P_{CO}}{P_{H_{2}O}} + K_{1} K_{2} P_{CO} P_{H_{2}} + K_{6} K_{4}^{0.5} K_{3}^{\prime} \frac{P_{H_{2}}^{2.5} P_{CO}}{P_{H_{2}O}} + K_{3}^{\prime} \frac{P_{H_{2}}^{2} P_{CO}}{P_{H_{2}O}} (1 + K_{6} \sqrt{K_{4} P_{H_{2}}}) \sum_{i=2}^{n} \prod_{j=2}^{i} (\alpha_{j})] (n \ge 2)$$

$$\alpha_n = \frac{\frac{K_5 K_3' \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}}}{K_5 K_3' \left(\frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2O}}\right) + k_7 K_4 K_6 P_{H_2} + K_8^+ (1 - \beta_n)} (n \ge 2)$$
(Y.)

$$\beta_{n} = \left(\frac{k_{8}}{k_{8}}\right) \{P_{C_{n}H_{2n}} / [\alpha_{A}^{n-1}K_{3}'P_{CO}\frac{P_{H_{2}}^{2}}{P_{H_{2}O}} + \frac{k_{8}^{-}}{k_{8}K_{3}'P_{CO}P_{H_{2}}^{2}} \times \frac{k_{8}}{k_{8}K_{3}'P_{CO}P_{H_{2}}^{2}} + \frac{k_{8}}{k_{8}} + \frac{k$$

$$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$$

$$\sum_{i=2}^{n} (\alpha_A^{i-2} P_{C_{(n-i+2)}H_{2(n-i+2)}})]\}(n \ge 2)$$
(Y1)

اطلاعات مدل سینتیکی در جدول ۱ ارائه شده است.
وابستگی پارامترهای سرعت واکنش با دما را می توان با
رابطه آرنیوسی ۲۳ توصیف نمود.
$$k_i(T) = k_{i,0} \exp(-\frac{E}{RT})$$
 (۲۳)

معادلات حاکم بر شبیهسازی

برای همه جریانها معادلات بقای جرم و حرکت حل میشود. برای جریانهایی که شامل انتقال حرارت نیز میباشد یک معادله اضافی برای بقای انرژی حل میشود، و برای جریانهایی که شامل اختلاط اجزاء' یا واکنش شیمیایی است معادله بقای اجزاء نیز حل میشود.

معادله مومنتوم

معادلات مقدار حرکت با استفاده از قانون دوم نیوتن به دست می آید. معادله حرکت در حالت استاندارد به صورت معادله ۲۵ می باشد [۱۲]: $\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla .(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla .p + \nabla .(\overline{\overline{\tau}}) + (\rho \vec{g}) + \vec{F}^{(7\Sigma)}$

1. Species

$$Hs_{1}+CO \Leftrightarrow Hs_{1}CO \tag{(1)}$$

$$Hs_1CO+H_2 \Longleftrightarrow Hs_1C+H_2O \tag{6}$$

$$Hs_1C + H_2 \Longleftrightarrow Hs_1CH_2 \tag{(7)}$$

$$Hs_{1}CH_{2} \Longleftrightarrow CH_{3}s_{1} \tag{V}$$

$$CH_{3}s_{1} + H_{2} \Longrightarrow CH_{4} + Hs_{1} \tag{(A)}$$

$$C_{n-I}H_{2n-I}s_{I} + CO \Longrightarrow C_{n-I}H_{2n-I}s_{I} - CO \tag{(4)}$$

$$C_{n-1}H_{2n-1}S_{1}CO+H_{2} \bigoplus C_{n-1}H_{2n-1}S_{1}C+H_{2}O \qquad (1)$$

$$C \overset{H}{\to} C \overset{$$

$$C_{n-1}H_{2n-1}s_{1}H_{2} \longrightarrow C_{n}H_{2n+2}H_{s_{1}}$$
(11)
$$C_{n}H_{2n+1}s_{1}H_{2} \longrightarrow C_{n}H_{2n+2}+H_{s_{1}}$$
(11)

$$C_n H_{2n+1} s_1 \Longrightarrow C_n H_{2n} + H s_1 \tag{12}$$

$$R_{CO_2} = \frac{k_v \left(\frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5}}{K_p}\right)}{1 + K_v \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}}}$$
(10)

$$K_{\rm p} = \frac{5078.0045}{\rm T} - 5.8972089 + 13.958689 \times (17)$$

$$10^{-4}T - 27.592844 \times 10^{-8}T^{2}$$

$$R_{CH_{4}} = \frac{k_{7M}K_{4}K_{6}K_{3}^{P_{H_{2}}^{2}P_{CO}}}{\left[\frac{1+\sqrt{K_{4}P_{H_{2}}}+K_{1}P_{CO}+K_{3}'\frac{P_{H_{2}}^{2}P_{CO}}{P_{H_{2}O}}+K_{1}K_{2}P_{CO}P_{H_{2}}+K_{1}K_{2}+K$$

$$(\mathbf{N})$$

$$K_1 K_2 P_{CO} P_{H_2} + K_6 K_4^{0.5} K_3' \frac{P_{H_2}^{2.5} P_{CO}}{P_{H_2O}} + \qquad (1\Lambda)$$

$$K_{3}' \frac{P_{H_{2}}^{2} P_{CO}}{P_{H_{2}O}} \left(1 + K_{6} \sqrt{K_{4} P_{H_{2}}}\right) \sum_{i=2}^{n} \prod_{j=2}^{i} (\alpha_{j})]^{2} (n \ge 2)$$

$$R_{C_{n}H_{2n}} = \left[k_{8}^{+} (1 - \beta_{n}) K_{3}' P_{H_{2}}^{2} P_{CO} / P_{H_{2}O} \prod_{j=2}^{n} \alpha_{j} \right] / [1 + (1 q)]$$

$$\sqrt{K_{4} P_{H_{2}}} + K_{1} P_{CO} + K_{1} P_{$$

پژهش نفت و شماره ۷۸

پارامتر	مقدار	واحد	پارامتر	مقدار	واحد			
K _{5,0}	۷/۸۸×۱۰۳	Mol g ⁻¹ s ⁻¹ bar	E _v	٥٨/٤٣	kJ mol ⁻¹			
E ₅	٧٥/٥٢	kJ mol ⁻¹	k8	۲/۷۷×۱۰ ^{-۰}	mol g ⁻¹ s ⁻¹ bar ⁻¹			
K _{7M,0}	۲/•۱×۱۰ ^٦	Mol g ⁻¹ s ⁻¹ bar ⁻¹	K _v	۲/V٦×1۲	bar-0.5			
E _{7M}	۹۷/۳۹	kJ mol ⁻¹	К ₁	۲/0٩	bar ⁻¹			
K _{7,0}	1/1•×1• ^٦	Mol g ¹ s ⁻¹ bar ⁻¹	K ₂	1/7V×1"	bar ⁻¹			
E ₇	111/24	kJ mol ⁻¹	K ₃	٨/٣٤×١٠ ^{-٢}				
K _{8,0}	۸/۷۹×۱۰ ^۳	Mol g ⁻¹ s ⁻¹	K4	1/71	bar ¹			
E ₈	٩٧/٣٧	kJ mol ⁻¹	K ₆	•/\•				
K _{v,0}	٣/٤٧	Mol g ⁻¹ s ⁻¹ bar ^{-1.5}						

جدول ۱– اطلاعات مدل سينتيكح

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 ٔ برای حل معادله مومنتوم استفاده شده است.

$$\frac{\rho}{\varepsilon}\frac{\partial u}{\partial t} + \left(\frac{\eta}{\kappa} + Q\right)u = \nabla \cdot \left[-pI + \frac{1}{\varepsilon}\left\{\eta(\nabla u + (\nabla u)^T\right) - \left(\frac{2}{\varepsilon}n - u\right)\right\} + \frac{1}{\varepsilon}\left\{\eta(\nabla u + (\nabla u)^T\right) - \left(\frac{2}{\varepsilon}n - u\right)\right\}$$

$$\left(\nabla u\right)^{r}\left[-\left(\frac{-\eta}{3}-\kappa_{dv}\right)\left(\nabla u\right)I\right]+F$$
(10)

معادله پيوستگى

معادله بقای جرم یا پیوستگی به صورت زیر میباشد:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho) + \nabla .(\rho \vec{v}) = Q$$
(۲٦)

۲۹ با توجه به برقراری شرایط پایا، ترم ناپایداری از معادله
حذف شده و معادله به فرم معادله ۲۷ ساده می شود:
$$\frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}(\rho r v_r) + \frac{\delta}{\delta Z}(\rho v_Z) = 0$$
(۲۷)

معادله انرژی

معادله انرژی از نوشتن تعادل انرژی بر طبق قانون اول www.SID.ir

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

 $\rho \frac{Dh}{Dt} - \nabla .k \nabla T - \nabla . \left(\sum_{j} \gamma_{j} \mathbf{h}_{j} \nabla_{\mathbf{m}j} \right) - \mu \mathcal{O} - \frac{Dp}{Dt} - S = 0 \quad (\uparrow \Lambda)$ aklip of the set of the

معادله بقاى اجزا شيميايي

در بسیاری از فرآیندهای مهندسی شیمی جریانهای همراه واکنش وجود دارد. نحوه شبیهسازی آنها به کمک تکنیکهای گسستهسازی معادلات در شبیهسازی به کمک

^{1.} Brinkman Equation

^{2.} Staggered Mesh

مدلسازی اثرات دما و فشار...

نرمافزار متلب انجام شده است. موازنه عمومی یک جزء از
نرمافزار متلب انجام شده است. موازنه عمومی یک جزء از

$$dr = \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} + \frac{v_{\beta}}{\partial r} \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} + \frac{v_{\beta}}{\partial \theta} \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial z} = - (r, r)$$

 $\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rJ_{\alpha}^{*}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial J_{\alpha\theta}^{*}}{\partial \theta} + \frac{\partial J_{\alphaz}^{*}}{\partial z}\right] + r_{\alpha}$
 $\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rJ_{\alpha}^{*}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial J_{\alpha\theta}^{*}}{\partial \theta} + \frac{\partial J_{\alphaz}^{*}}{\partial z}\right] + r_{\alpha}$
 $\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} + v_{z}\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial \theta} + \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} + \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r}$
 $\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} + v_{z}\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial z} = -\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rJ_{\alpha}^{*}\right) + \frac{\partial J_{\alphaz}^{*}}{\partial z}\right] + r_{\alpha}^{(m_{1})}$
 $\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial r} + v_{z}\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial z} = -\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rJ_{\alpha}^{*}\right) + \frac{\partial J_{\alphaz}^{*}}{\partial z}\right]$

۳۵ به فرم معادله ۳۳ و ماتریس B به فرم معادله ۳٤ میباشد.

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

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

با توجه به اینکه مقدار *J از روابط ۳۲ تا ۳۵ محاسبه می شود، لذا معادله ۳۱ دارای دو دیفرانسیل مرتبه اول می باشد که با در نظر گرفتن دو شرط مرزی ۳۵ و ۳۲، حل عددی معادله بقای اجزاء شیمیایی صورت می پذیرد. z=0 $C_i=C_{0,i}$ i=1,...,n (۳0)

$$r = 0 \qquad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \qquad i = 1, \dots, n \tag{(Y7)}$$

مدلسازی و فرضیات

برای مدل کردن راکتور از نرمافزار MATLAB استفاده شده است. برای بالابردن دقت محاسبات شبیهسازی در نرم افزار متلب، دامنه محاسبات (مش ها) با نسبت جمع شد گی 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 بازه ی تعریف حل مساله بین • تا ۱ میباشد. شکل ۱ نمایش دو بعدی شبکه بندی راکتور با مش های بزرگ که در محیط MATLAB ایجاد شده را نمایش می دهد. برای مدل کردن راکتور در این برنامه تعداد گرههای ایجاد شده در راستای طول و شعاع راکتور به ترتیب برابر با ٤٨٠ و ١٠٠ مي باشد همچنین برای محاسبه دقیق اثرات دیواره و همچنین اثرات هیدرودینامیکی سیال در ورودی و خروجی راکتور، از نسبت جمع شده گی ۱/۰۵ در هر دو سوی دامنه محاسباتی استفاده شده است (شکل ۱). بنابراین تعداد سل های ایجاد شده با در نظر گرفتن مستقل بودن گرهها برابر ٤٨٠٠٠ عدد مى باشد.

هندسه سیستم و شرایط مرزی

جهت شبیهسازی راکتور بستر ثابت فرآیند، یک سیستم دوبعدی با ابعاد ۷×۰/۰٤٦ 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.



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

سادهتر و x و y محورهای مختصات استوانهای میباشند. در این تبدیل اگر 0=۵ باشد, شبکه فقط در نزدیکی دیواره راکتور ریز خواهد شد و اگر 1/2 =۵ 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:

پروش نفت و شماره ۷۸

$$\begin{split} & \left[(F_n * A_n / \varepsilon * (\frac{V_{ZN} + V_{ZP}}{2})) - (F_S * A_S / \varepsilon * (\frac{V_{ZS} + V_{ZP}}{2})) \right] + (\frac{\delta \eta}{\delta r}) \\ & + \left[(F_e * A_e / \varepsilon * (\frac{V_{ZE} + V_{ZP}}{2})) - (F_{\omega} * A_{\omega} / \varepsilon * (\frac{V_{Z\omega} + V_{ZP}}{2})) \right] * (\frac{\delta \omega}{\delta Z}) = \\ & + (P_{\omega} - P_e) * A_e * (\frac{\delta \omega}{\delta Z}) + \rho g_z * \Delta V + \\ & \left[(\frac{\mu_n}{\varepsilon \times r} * A_n * (\frac{V_{ZN} + V_{ZP}}{2})) - (\frac{\mu_S}{\varepsilon \times r} + A_S * (\frac{V_{ZP} + V_{ZS}}{2})) \right] (\frac{\delta \eta}{\delta r}) \\ & + (\frac{\delta \eta}{\delta r})^2 \left[\frac{\mu_n}{\varepsilon} * A_n * (\frac{V_{ZN} - V_{ZP}}{\delta \eta_n}) - \frac{\mu_S}{\varepsilon} * A_S (\frac{V_{ZP} - V_{ZS}}{\delta \eta_S}) \right] + \\ & \left(\frac{\delta \omega}{\delta Z} \right)^2 \left[\frac{\mu_e}{\varepsilon} A_e (\frac{V_{ZE} - V_{ZP}}{\delta \omega_e}) - \frac{\mu_{\omega}}{\varepsilon} \mu_{\omega} A_{\omega} (\frac{V_{ZP} - V_{Z\omega}}{\delta \omega_{\omega}}) \right] + \\ & \left(\frac{\delta \omega}{\delta Z} \right)^2 \left[\frac{\mu_e}{\varepsilon} A_e (\frac{V_{ZE} - V_{ZP}}{\delta \omega_e}) - \frac{\mu_{\omega}}{\varepsilon} A_{\omega} (\frac{V_{ZP} + V_{Z\omega}}{\delta \omega_{\omega}}) \right] + \\ & \left(\frac{\delta^2 \omega}{\delta Z^2} \right) \left[\frac{\mu_e}{\varepsilon} A_e (\frac{V_{ZE} + V_{ZP}}{2}) - \frac{\mu_{\omega}}{\varepsilon} A_{\omega} (\frac{V_{ZP} + V_{Z\omega}}{2}) \right] \right]$$

عدم وابستگی به شبکه

در ابتدا به بررسی استقلال جوابها از شبکهبندی پرداخته شده است، یعنی نشان داده می شود که دقت نتایج محاسباتی به اندازه شبکهبندی حساس نیست. لذا در ابتدا به بررسی این موضوع در محیط شبیه سازی شده نرمافزار MATLAB پرداخته می شود. در همین راستا کسر جرمی خوراک CO به عنوان نمونه برای دو شبکه با تعداد گرههای محاسباتی ۲۰۰۰ N= ۹ و ۲۵۰۰۰ علا 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.

مقايسه نتايج تجربي و نتايج شبيهسازي

نتایج شبیه سازی با نتایج حاصل از کار یانگ و همکاران [۱۱] مقایسه شده است. شرایط داده های تجربی موجود در این مقاله که شامل مشخصات کاتالیست و راکتور می باشد، در جدول ۲ ارائه شده است. به منظور اطمینان از نتایج شبیه سازی، این نتایج با داده های 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 می باشد، به عنوان شرط مرزی خروجی به کار گرفته شد. برای سایر بخش های 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 گسسته سازی معادلات استفاده شده است.

معادلات انتقال معادلات پیوستگی، حرکت، جرارت و جرم باید در مختصات استوانهای حل شوند. می توان با استفاده از تابع مختصات استوانهای حل شوند. می توان با استفاده از تابع انتقال (r,z), $\eta = \eta(r,z)$ (در دامنه محاسباتی ساده تر حل کرد و پس از حل، جواب را در دستگاه مختصات استوانهای مشاهده نماییم. با این تبدیل خواهیم داشت: $\frac{\delta V_r}{\delta r} = \frac{\delta V_r}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r} + \frac{\delta V_r}{\delta \omega} \times \frac{\delta \eta}{\delta r} + \frac{\delta V_r}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta^2 V_r}{\delta \gamma^2} = \frac{\delta^2 V_r}{\delta \eta^2} \times \frac{\delta \eta}{\delta r} + \frac{\delta V_r}{\delta r} \times \frac{\delta V_r}{\delta \eta}$ $\frac{\delta V_z}{\delta Z} = \frac{\delta V_z}{\delta \omega^2} \times \frac{\delta \omega}{\delta Z}$ $\frac{\delta V_z}{\delta Z^2} = \frac{\delta^2 V_z}{\delta \omega^2} \times \frac{\delta \omega}{\delta Z}$ $\frac{\delta V_z}{\delta Z^2} = \frac{\delta^2 V_z}{\delta \omega^2} \times \frac{\delta \omega}{\delta Z}$ $\frac{\delta V_z}{\delta Z} = \frac{\delta V_z}{\delta \omega^2} \times \frac{\delta \omega}{\delta Z}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \omega}{\delta Z}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$ $\frac{\delta V_z}{\delta r} = \frac{\delta V_z}{\delta \eta} \times \frac{\delta \eta}{\delta r}$

$$\overline{x} = \alpha + (1 - \alpha) \frac{Ln \left[\frac{\left\{ \beta + \left[\frac{x(2\alpha + 1)}{h_1} \right] - 2\alpha \right\}}{\left\{ \beta - \left[\frac{x(2\alpha + 1)}{h_1} \right] + 2\alpha \right\}} \right]}{Ln \left[\frac{\beta - \left[\frac{x(2\alpha + 1)}{h_1} \right] + 2\alpha \right\}}{Ln \left[\frac{\beta - 1}{h_1} \right]} \right]}$$
(YV)

$$\overline{y} = \alpha + (1 - \alpha) \frac{Ln\left[\frac{\beta + \left[\frac{y(2\alpha + 1)}{h_2}\right] - 2\alpha}{\left[\beta - \left[\frac{y(2\alpha + 1)}{h_2}\right] + 2\alpha\right]}\right]}{Ln\left[\frac{\beta + 1}{\beta - 1}\right]}$$
(YA)

در معادلات فوق β نسبت جمع شده گی، h_1 طول راکتور در مختصات استوانهای، h_2 شعاع راکتور در مختصات استوانهای، \overline{x} و \overline{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 ۲٤۰۰۰ گره ب) در حالت یک بعدی با ۲٤۰۰۰ گره چ) در حالت دوبعدی با ٤٨٠٠٠ گره د) در حالت یک بعدی با ٤٨٠٠٠ گره

مقدار	پارامتر
V×∙/•o m	ابعاد راکتور در مقیاس صنعتی
•/•٤٦ m	قطر داخلي راكتور
١	تعداد لولهها
$1 \cdot \cdot g/m^3$	دانسيته بستر
mm	قطر ذرات كاتاليست
•/٣٨٩٤	تخلخل بستر

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

حاصل از شبیهسازی	[۱۱] و نتايج	در مقاله یانگ	تجربي داده شده ا	۳– مقایسه نتایج	جدول
------------------	--------------	---------------	------------------	-----------------	------

.NO	T(K)	P(bar)	CO/H _y	(⅔).CO conv Experimental	(٪).CO conv Experimental	Error(%) CO	F _{in} (ml/min)
١	04.11	۲۰/۲	۱/۰۳	٣٤	30/V1	0/* 77	
۲	04./14	١٥	۲/•۷	٣٧	30/11	-0/118	٤٤٩,v
٣	007/77	10	۱/۰۳	۲۲	۲١/٨	-•/٩١٧	

پروش نفت • شماره ۷۸

نمونه در شکل ٤ رسم شده است. همان گونه که ملاحظه

می شود در شرایط برابر از نظر تعداد اتم کربن در زنجیره

هیدرووکربوری، مقدار تولید پارافینها، بیشتر از اولفینها

میباشد. دلیل این امر را می توان به تمایل سیستم برای رسیدن

به حالت پايدار، و بيشتر بودن سرعت نسبي توليد پارافينها

نسبت به اولفین ها نسبت داد. همچنین نتایج نشان می دهد که

در m ابتدایی راکتور، شیب افزایش غلظت محصول بیشتر

می باشد و در ادامه با شیب ملایم تری به تعادل میرسد. بر

اساس شکل های ٤ و ٥ می توان طول بهینه راکتور یا به عبارت

در این مقاله اثر فشار واکنش بر روی پروفایل محوری

دمای راکتور در چهار فشار عملیاتی ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ bar شکل ٦ 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،

دیگر فاصله رسیدن واکنش ها به تعادل را تعیین کرد.

بررسی اثر تغییر فشار بر تشکیل نقطه داغ

دمای خروجی راکتور نیز افزایش می یابد.

نتايج

پروفایل دوبعدی غلظت خوراک

خوراک استفاده شده در این شبیه سازی مخلوط H₂ و CO میباشد که در شرایط عملیاتی فشار Xt bar بار و دمای X۹۳K به نسبت استوکیومتری انجام شده است. شبیه سازی 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 می کند. سپس به علت واکنش شیفت آب و گاز مقداری هیدروژن تولید می شود که در ادامه طول راکتور با مصرف آن غلظت هیدروژن مجدداً کاهش می یابد. از طرفی بررسی غلظت مواد واکنش دهنده در محور شعاعی راکتور در تمام طول راکتور بیان گر این مطلب است که سرعت واکنش و OD با نزدیک شدن به دیواره آن کمتر است، چون غلظت ₁ بیشترین سرعت واکنش در نزدیک دیواره مشاهده می شود، نتیجه می گیریم با کاهش قطر راکتور می توان متوسط سرعت واکنش را می گیریم با کاهش قطر راکتور می توان متوسط سرعت واکنش را

پروفايل جزء جرمى محصولات

نتایج کسر جرمی محصولات واکنش شامل اتان و اتیلن





136



شکل ۲– بررسی اثر تغییر فشار بر دمای محوری در راکتور بستر ثابت سنتز فیشر– تروپش

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 نقوذ 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 شبیه سازی نشان می دهد که برآیند این دو افزایش فشار خواهد شد.

دمای خوراک ورودی برتشکیل نقطه داغ در چهار دمای متفاوت بررسی شد. افزایش دمای خوراک باعث افزایش آنتالپی مواد واکنش دهنده می شود که این عامل می تواند باعث بالا رفتن دما درون راکتور شود. از طرفی افزایش دمای خوراک می تواند 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 می یابد. در شبیه سازی صورت گرفته ترکیب درصد خوراک مطابق شبیه سازی طری انایج مال از شبیه سازی با نتایج مقاله یانگ و همکاران [11] سازگاری کامل دارد.

بررسی اثر دمای خوراک ورودی بر تشکیل نقطه داغ اثر

جدول ٥- شرایط خوراک ورودی در شبیهسازی

تركيب خوراك	CO	H_2	CO_2	N ₂	CH_4	Recycle	P (bar)
(/.)	٣•/٥٩	0V/VA	٧/ • •	٤/٠٨	•/0/	١	70

180



نتيجهگيرى

نتایج حاصل از شبیه سازی سنتز فیشر - ترویش 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 پارافینها، 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 ۳۳ 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 واکنشها، و در نتیجه افزایش میزان تبدیل واکنش سرعت واکنشها، و در نتیجه افزایش میزان تبدیل واکنش نتیجه گرفت که افزایش دما بر کارکرد راکتور تأثیر مثبت دارد. اما باید افزایش دما به اندازهای صورت پذیرد که باعث تخریب کاتالیست در نقطه داغ راکتور نشود. لذا با

توجه به شبیه سازی صورت گرفته دمای مطلوب و بهینه ۵٦٥ K در فشار ۲۰ bar میباشد.

علائم و نشانهها

$$F$$
 فشار استاتیک (N/m²)
 $P_{\rm edde}$ (Ω_{AB}
 Ω_{AB} برخورد Ω_{AB}
 T : تنسور تنش (N/m²)
 T : دما (A)
 T : دما (A)
 T : شرح متوسط مولی (m/s)
 T : شرح متوسط مولی (m/m².s)
 T : شرح تولید خالص جزء α به وسیله واکنش شیمیایی
 T : شرح تولید خالص جزء α به وسیله واکنش شیمیایی
 T : شرح تولید خالص جزء α به وسیله واکنش شیمیایی
 T : شرح تولید خالص جزء (α به موسیله واکنش شیمیایی
 T : شرح تولید خالص جزء (α (mol/m².s)
 T : شرح مریب نفوذ دو جزیی اجزاء (α /m)
 T : ضریب هدایت جامد (α /m)
 T : ضریب هدایت میماد (α /m)
 T : فاصله بین ملکولی ($\overline{e^{a}}$)
 T : نیروی بدنه خارجی (α /m)
 T : نیروی بدنه خارجاری (α /m)
 T : نیروی بدنه خارجاری (α /m)
 T

188

مدلسازی اثرات دما و فشار...

(mol g⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹) فاکتور پیش نمایی رشد زنجیره (K₅₀ K، ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۲ برای سنتز فیشر – ترویش K (mol g⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹) ذاکتور پیش نمایی تشکیل پارافین (K₇₀ (mol g⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹) اوليفين (K_{s} (mol g⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹) اوليفين (K₈₀ (mol g-1 s-1 bar-1) CO, ثابت نرخ تشکیل: K_{v} (mol g-1 s-1 bar-1) CO₂ ذاکتو رییش نمایی تشکیل (K_{v0} S₁: سایت فعال برای تشکیل هیدروکربن

(kJ mol⁻¹) انرژی فعالسازی برای تشکیل پارافین: (-kJ mol) (kJ mol⁻¹) انرژی فعال سازی برای تشکیل اولیفین: E_8 (mol g⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹) نارژی فعالسازی برای واکنش تبدیل گاز به مایع (kJ mol⁻¹) نارژی فعالسازی برای واکنش تبدیل گاز به مایع (kJ mol⁻¹) ۲٪ ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۱ برای سنتز فیشر− تروپش *K* (bar^{-1})

. ≲£: ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۲ برای سنتز فیشر− تروپش (bar^{-1})

K₃: ثابت تعادل واکنش ابتدایی ۳ برای سنتز فیشر− تروپش K_{8}^{-1} : ثابت تعادل واکنش ابتدایی ٤ برای سنتز فیشر – تروپش (bar¹) – K₈⁻¹: ثابت نرخ واکنش جذب الفین (mol g⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹) (mol g⁻¹ s⁻¹ bar⁻¹) ثابت نرخ رشد زنجیرهای K_s

مراجع

مراجع [۱] احمدی مروست م.، سنتز فیشر ــ تروپش به کمک کاتالیست دو عامل آهن ــ زئولیت: بررسی سینتیک واکنش ها و مدل سازی راکتور، رساله دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸٤.

[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 FranzZdravistch., "CFDmodeling of slurry bubble column reactors for Fisher-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 fischertropsch 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 Llibrary, 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.