

شبیه سازی نشست کک در مبدل خط انتقال واحد اولفین با مکانیزم چگالش فیزیکی

مجتبی صدر عاملی

دانشیار بخش مهندسی شیمی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

حسین مناف زاده

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد بخش مهندسی شیمی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

جعفر توفیقی

دانشیار بخش مهندسی شیمی - دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت ۷۹/۳/۱۷، تاریخ تصویب ۸۰/۷/۷)

چکیده

یکی از مهمترین مسائل در فرآیند شکست حرارتی هیدروکربنها، نشست و تشکیل لایه کک در دیواره داخلی راکتور و مبدل خط انتقال (TLE) می باشد. تشکیل و نشست کک در این نوع از مبدلها بدو صورت انجام میشود. در مکانیزم اول تشکیل کک در نیمه اول TLE بدلیل بالا بودن دمای گازهای شکست حرارتی و در اثر ادامه این واکنشها اتفاق می افتد. در نیمه دوم TLE بدلیل افت دمای محسوس ($T < 500^{\circ}\text{C}$)، نشست کک توسط مکانیزم چگالش فیزیکی ادامه می یابد.

در این مقاله در ادامه مدلسازی و شبیه سازی مبدلهای خط انتقال (TLE) در واحدهای اولفین [۱]، با ارائه یک مدل ریاضی، شبیه سازی نشست کک در این مبدل با در نظر گرفتن پدیده چگالش فیزیکی انجام و بصورت یک نرم افزار کامپیوتری ارائه شده است. قابلیت های نرم افزار مورد نظر شامل پیش بینی زمان عملکرد مبدل، توزیع درجه حرارت گاز و افت فشار در طول مبدل می باشد. در پایان برای اطمینان از صحت محاسبات انجام شده، نتایج بدست آمده با نتایج موجود از داده های عملی واحد اولفین پتروشیمی اراک مقایسه شده است. این مقایسه صحت نتایج و دقت مدل ریاضی بکار رفته را نشان می دهد.

واژه های کلیدی: شکست حرارتی، مبدل خط انتقال، شبیه سازی، تشکیل کک، چگالش فیزیکی

مقدمه

می گردد. نشست کک همچنین موجب خوردگی لوله راکتور در اثر پدیده کربونیزاسیون^۱ شده که این امر باعث کاهش عمر کویلها می گردد. در صورت افزایش افت فشار کک زدایی امری اجتناب ناپذیر بوده و این عمل باعث کاهش تولید محصولات منبذ در واحد میگردد.

برای مقابله با واکنشهای ثانویه می بایست جریان خروجی از راکتور سریعاً خنک شود و به درجه حرارت مناسب (که از انجام واکنشهای ثانویه جلوگیری نماید) برسد. در نتیجه استفاده از مبدلهای خط انتقال (TLE) در واحد ضرورت پیدا می کند. استفاده از اینگونه مبدلها، علاوه بر کاهش هزینه های جداسازی، تولید بخار با فشار بالا (قابل استفاده در توربینها) را نیز به همراه خواهد داشت که در

به لحاظ اینکه مواد اولفینی، پایه اولیه برای مواد پلیمری هستند، ایجاد زنجیره های سنگین هیدروکربنی در ادامه عملیات شکست حرارتی امری اجتناب ناپذیر است. بعبارتی این واکنشها در چهار چوب واکنشهای ثانویه بروز می کنند، همین امر در کاهش تولید محصولات اصلی فرآیند موثر بوده و در ضمن مشکلات مربوط به نشست کک بر روی جداره داخلی لوله های راکتور از جمله افزایش افت فشار را نیز به دنبال دارد. تشکیل و نشست کک در جداره داخلی لوله ها موجب کاهش قطر داخلی لوله های مربوط به کوره و مبدل TLE می شود و در نتیجه باعث افزایش افت فشار شده و همچنین باعث افزایش بیش از حد درجه حرارت سطح کویل و درجه حرارت خروجی TLE (عدم خنک سازی مناسب)

۴- اضافه نمودن مواد بازدارنده تشکیل کک (ترکیبات گوگردی و فسفوری) به خوراک ورودی

مکانیزمهای نشست کک

بطور کلی در مورد واحدهای پیرولیز، اعم از راکتور و مبدل حرارتی خط انتقال مراجع سه نوع مکانیسم برای تشکیل کک ارائه داده‌اند:

۱- تشکیل کک ناشی از واکنشهای کاتالیستی سطحی (نیکل و کروم) با هیدروکربنهای فاز گاز

۲- تشکیل ترکیبات سنگین اروماتیک پلی‌سیکلیک در فاز گازی که در دمای زیاد در داخل کوره بصورت واکنشهای شیمیایی تشکیل و در دمای پایین (نیمه دوم مبدل) با چگالش فیزیکی نشست میکنند.

در اثر چگالش فیزیکی، هیدروکربنهای حلقوی تشکیل شده، هسته لازم برای تراکم را ایجاد مینمایند. قطرات تراکم شده توسط سطح جذب گردیده و در طی فرایند دی هیدروژناسیون تبدیل به کک میگردد. این نوع از کک میتواند بصورت فیلمی یا شکل کروی روی سطح تشکیل گردد.

۳- نوعی از کک میتواند در اثر واکنش موضعی اجزاء فاز گازی با سایت های فعال روی سطح رشد نماید. اجزاء فاز گازی میتوانند استیلن، دی‌اولفینها، رادیکالهای ازاد متیل، اتیل، وینیل، فینیل یا رادیکال بنزیل باشد.

بجز مکانیزم نوع دوم در داخل مبدل TLE، مکانیزمهای فوق با افزایش دما بسیار تسریع می‌شوند، اگرچه انجام مکانیزم دوم در داخل مبدل نیز نیاز به تشکیل مواد پلی‌اروماتیک در دمای بالا در داخل راکتور دارد.

چگالش فیزیکی

چگالش فیزیکی بر خلاف نشست شیمیایی هیچ نوع واکنش شیمیایی را در بر نمی‌گیرد بلکه مواد پلی‌اروماتیک که در دمای بالا در کوره تشکیل شده‌اند در اثر افت درجه حرارت در داخل مبدل (در نیمه دوم) تراکم می‌شوند و به صورت کک قیری شکل به دیوار مبدل خط انتقال می‌چسبند. این نوع مکانیزم توسط زیمرمن Zimmermann [۲] مورد مطالعه قرار گرفته است. او در این تحقیق توسط علامتگذاری کربن هیدروکربنها، اجزاء خوراک اولیه را که در تشکیل کک شرکت داشته‌اند شناسایی و میزان نسبی تشکیل آنها را در شکل (۱) مقایسه نموده است. شروع این تحقیق

صرفه‌جویی انرژی کاهش هزینه‌های واحد سهم بسزایی دارد. بی تردید مدلسازی و شبیه سازی فرآیندها در واحدهای صنعتی از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. امروزه شبیه سازی بمعنای استفاده از کامپیوتر در حل مدل‌های ریاضی سیستم است. که ابزار کار طراح بوده و طراح را قادر به مطالعه فرآیند می‌کند. مزیت اصلی مدلسازی و شبیه سازی در این است که با صرف کمترین هزینه و در کوتاه‌ترین مدت زمان، می‌توان اثرات حاصل از تغییرات پارامترهای فرایند را با دقت بالایی پیش‌بینی نمود.

مهمترین فاکتورهای موثر در تشکیل کک عبارتند از:

۱- نوع خوراک ورودی

۲- فشار جزئی هیدروکربورها

۳- درجه حرارت راکتور

۴- درصد تبدیل

۵- جنس راکتور

۶- زمان اقامت

کک شامل ترکیبات اروماتیک پلی‌سیکلیک (همچون اسنافتیلن^۲، آنتراسن^۳، متیل آنتراسن^۴ و کرایزن^۵)، کربنهای فاز گاز یا کربنهای سطح می‌باشد که بر روی سطح بشکل مواد جامد نشست می‌نماید. تشکیل کربن‌های سطح می‌تواند بوسیله طبیعت مواد جامد موجود در سطح تسریع شود. قیر عموماً شامل اروماتیک‌های پلی‌سیکلیک با دمای جوش بالا می‌باشد که می‌تواند در دمای بالا به صورت مایع و در دمای پایین‌تر بصورت جامد در آید. آلبرایت Albright [۲] انواع کک در راکتورهای شکست حرارتی را به نوع زیر تقسیم بندی نموده است:

۱- کک آمورف

۲- کک گرافیتی

۳- کک رشته‌ای

تشکیل هر کدام از انواع ککهای فوق تابع عوامل متعدد در فرایند و مکانیزمهای نشست کک می‌باشد.

روش‌های جلوگیری از تشکیل کک

به موازات مطالعه روی مکانیزمهای تشکیل کک، روشهای جلوگیری از تولید آن نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. تکنیکهای عمومی که امروزه جهت کاهش تشکیل کک وجود دارد عبارتند از:

۱- اصلاح خوراک ورودی

۲- تغییر و بهبود جنس راکتور

۳- پوشش سطح راکتور توسط مواد شیمیایی

سازی مبدل TLE به کار رفته است و فقط نشست کک در نیمه اول TLE را پیش بینی کرده است [۱].

مدلسازی ریاضی

برای شبیه سازی، معادلات موازنه جرم و معادله انرژی و معادله مومنوم و همچنین معادله مربوط به نشست کک بکار رفته اند. مدل جریان در فضا یک بعدی و حرکت بصورت قالبی در نظر گرفته شده و از تغییرات شعاعی غلظت صرف نظر شده است. فرضیات دیگر مدل عبارتند از:

- ثابت بودن درجه حرارت دیواره خارجی لوله (قسمت بخار و آب اشباع)

- رفتار گازهای شکست حرارتی ایده آل در نظر گرفته میشود.

- از انتقال حرارت تشعشی صرف نظر میشود.

- بخار رقیق کننده بعنوان یک جزء بی اثر فرض میشود

- از اثرات حرارتی و هیدرودینامیکی در ناحیه ورودی صرف نظر می شود

معادلات موازنه جرم

موازنه جرم جزیی برای تعداد J جزء و تعداد i واکنش در طول dz از مبدل بصورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{dF_j}{dz} = A \sum_{i=1}^N S_{ij} r_i \quad i=1,2,\dots,N \quad j=1,2,\dots,nc \quad (1)$$

r_i : سرعت تولید با مصرف جزء z در واکنش i

S_{ij} : ضریب استوکیومتری جزء z در واکنش i

F_j : شدت جریان مولی

A: سطح مقطع مبدل

r_i : سرعت واکنش شماره i برای واکنشهای ابتدایی بصورت زیر بیان می گردد:

$$r_i = k_i \pi C_J^{s_{ij}} \quad (2)$$

در این معادله زیر نویس J نشانگر اجزاء ترکیب شونده بوده و S_{ij} قدر مطلق ضریب استوکیومتری ترکیب شونده z در واکنش شماره i می باشد.

C_j : غلظت مولی ترکیب شونده z و k_j : ثابت سرعت واکنش شماره i C_j در معادله سرعت از رابطه زیر محاسبه می گردد.

بر اساس چهار اصل پذیرفته شده زیر ارائه شده است.

(i): واکنشهای کراکنینگ حرارتی توسط بخار یکی از مهم ترین فرایندهای شیمیایی می باشد.

(ii): عملیات صنعتی کوره های شکست حرارتی بسیار پیچیده می باشد.

(iii): نشست محصولات ناخواسته (کک) در ناحیه گرم فرآیند اولفین اجتناب ناپذیر است.

(iv): اطلاعات موجود در مورد شیمی تشکیل کک بسیار ناچیز است. ته نشینی جامد در کراکنینگ همراه با بخار در دو موقعیت مکانی اتفاق می افتد. در دیواره های کویل راکتور و در دیواره های مبدل خط انتقال (TLE). هر نوع ته نشینی می تواند در جریان عملیات کوره ها محدودیت ایجاد کند. آروماتیکهای پلی سیکلیک همانند اسنافتیلن، آنتراسن، متیل آنتراسن و کرایزن از اجزاء بسیار مهم رسوب هستند. هیدروکربن های آروماتیک ساده همچون بنزن یا نفتالین بسیار کم اهمیت هستند. از بین هیدروکربنهای غیرآروماتیک، تنها استیلین و سیکلوپنتادین پتانسیل رسوب دهی بالایی دارند [۶]. در مورد اینکه کدام مکانیزم رسوب زایی در TLE راتقویت میکند، یک نکته با اطمینان زیاد میتواند پذیرفته شود و آن اینکه رسوب در TLE ادامه تولید کک در راکتور در دمای کاهش یافته نبوده و چهار پیشنهاد ارائه شده زیر احتمال داده میشود:

(الف) چگالش فیزیکی اجزاء با نقطه جوش بالای خروجی راکتور در دیواره های سرد TLE

(ب) ته نشینی مکانیکی قطرات قیری که در ناحیه کراکنینگ بسرعت تشکیل می شوند.

(ج) واکنش شیمیایی بین لایه کک رشد یافته و اجزاء فعال فازگازی

(د) واکنش شیمیایی همانند مرحله (ج) اما کاتالیز شده توسط اجزاء فلزی پخش شده از منشاء کک.

مدل سینتیکی که در مدلسازی و شبیه سازی نیمه اول مبدلهای TLE نفتا در نظر گرفته شده است یک مدل مولکولی بوده و به دو قسمت واکنش اولیه و واکنشهای ثانویه تقسیم بندی شده است. که در مرحله واکنش اولیه، خوراک با یک واکنش درجه اول به محصولات میانی تبدیل می شود و در مرحله واکنش ثانویه محصولات میانی در طی یکسری واکنشهای مولکولی تجزیه شده و یا با مولکولهای محصولات میانی دیگر واکنش می دهند. و در نهایت محصول نهایی تولید میشود.

در این مدل فرض می شود که آروماتیکها در واکنش شرکت نمی کنند و فقط به کک تبدیل می شوند. این مدل قبلاً برای شبیه

که در آن D قطر داخلی مبدل، C_{pj} ظرفیت حرارتی جزء j در دمای T می باشد که از رابطه (۲-۳-۴) تخمین زده می شود:

$$C_{pj} = R(\alpha_j + \beta_j T + \gamma_j T^2 + \delta_j / T^2) \quad (11)$$

مقادیر عددی α_j ، β_j ، γ_j ، δ_j برای هر ماده خالص از منابع بدست می آید. ظرفیت حرارتی مخلوط واکنش (C_p) از رابطه زیر محاسبه می گردد: که y_j کسر مولی جزء j در مخلوط واکنش است.

$$C_p = \sum y_j C_{pj}$$

ΔH_i گرمای واکنش شماره i می باشد که بصورت زیر قابل محاسبه است:

$$\Delta H_i(T) = H_i + A_i T + \frac{1}{2} B_i T^2 + \frac{1}{3} C_i T^3 - D_i / T \quad (12)$$

$$H_i = \sum_j S_{ij} H_{f_j} - A_i \cdot T_R - \frac{1}{2} B_i \cdot$$

$$T_R^2 - \frac{1}{3} C_i \cdot T_R^3 + D_i / T_R \quad (13)$$

که در آن

$$A_i = \sum_j S_{ij} \alpha_j$$

$$B_i = \sum_j S_{ij} \beta_j$$

$$C_i = \sum_j S_{ij} \gamma_j$$

$$D_i = \sum_j S_{ij} \delta_j$$

و مقدار ضریب کلی انتقال حرارت از رابطه زیر محاسبه میشود:

$$\frac{1}{U} = \frac{D \cdot ff_i}{D_i} + \frac{D \cdot t_c D}{h_i D} + \frac{1}{k_c D} + \frac{1}{h} + \frac{X_w D}{k_w D} + ff \quad (14)$$

ترمه های موجود در معادله (۱۴) بترتیب مبین: ضریب آلودگی^۷ درونی، مقاومت جابجایی خارجی^۸ و ضریب آلودگی خارجی^۹ می باشد. معادله (۱۴) از انتقال حرارت تشعشی که سهم قابل

$$C_j = y_j \frac{P}{RT} \quad (3)$$

که در آن P فشار کل، R ثابت گازها، T درجه حرارت مطلق، y_j نیز کسر مولی جزء j می باشد که از رابطه زیر بدست می آید:

$$y_j = \frac{F_j}{\sum F_j} \quad (4)$$

$\sum F_j$ شامل کلیه اجزاء موجود در مخلوط واکنش، از جمله بخار آب می باشد. توسعه معادله جرم:

بدلیل اینکه در این تحقیق مکانیزم چگالش فیزیکی به مکانیزم های قبلی تشکیل کک افزوده شده است، پس معادلات جرم زیر با در نظر گرفتن توسعه مدل در قسمت قبل به معادلات قبلی افزوده می شود

$$\frac{dF(\text{Acenaph.})}{dz} = (-A) * r(24) \quad (5)$$

$$\frac{dF(\text{Anth.})}{dz} = (-A) * r(25) \quad (6)$$

$$\frac{dF(\text{M - Anth})}{dz} = (-A) * r(26) \quad (7)$$

$$\frac{dF(\text{Chrysen})}{dz} = (-A) * r(27) \quad (8)$$

معادله مربوط به تغییرات کک نیز بصورت زیر تغییر می کند:

$$\frac{dF(\text{Coke})}{dz} = A * (r(23) + r(24) + r(25) + r(26) + r(27)) \quad (9)$$

لازم به ذکر است که بسته به مقادیر دمای شبنم^۶ هیدروکربنهای آروماتیکی سنگین، ترم های سرعت در نقاط مختلف TLE به معادله بالا افزوده می شوند.

معادله موازنه انرژی

برای طول dz از مبدل موازنه انرژی بصورت زیر نوشته می شود.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A \sum (-\Delta H_R(T)_i r_i) - U \pi D (T - T_w)}{\sum_{j=1}^{nc} F_j C_{pj}} \quad (10)$$

$$\Gamma = 210 \left(\frac{T_c MW^2}{PC^2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (20)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (21)$$

معادله موازنه مومنتم

برای محاسبه افت فشار که از موازنه مومنتم حاصل می‌شود می‌توان از روابط کلی زیراستفاده کرد در مختصات استوانه‌ای جریان عبوری از لوله خواهیم داشت. (فقط جهت جریان (Z) در نظر گرفته می‌شود).

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_z}{\partial t} + U_r \frac{\partial U_z}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \frac{\partial U_z}{\partial \theta} + U_z \frac{\partial U_z}{\partial z} = \\ - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + D \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial U_z}{\partial r} + \frac{D}{r^2} \frac{\partial^2 U_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (22)$$

با توجه به فرضیات اساسی ارائه شده و در نظر گرفتن سرعت جریان در جهت r و θ به رابطه زیر می‌رسیم:

$$U_z \frac{\partial U_z}{\partial z} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (23)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - G \frac{\partial U_z}{\partial z} \quad (24)$$

با استفاده از رابطه (۲۳) می‌توان تغییرات فشار جریان گاز در طول مبدل را با داشتن شیب تغییرات سرعت جریان نسبت به طول مبدل محاسبه کرد.

بعلت وجود ضریب دیفرانسیلی سرعت در رابطه (۲۳) می‌توان از رابطه زیر برای افت فشار که تابعی از ضریب اصطکاک جداره داخلی لوله می‌باشد استفاده کرد.

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{2fG^2}{\rho D} \quad (25)$$

که در رابطه فوق G شار جرمی و D قطر داخلی لوله می‌باشد که بدلیل نشست کک متغیر می‌باشد. ضریب f، ضریب اصطکاک می‌باشد که از رابطه (۲۵) قابل محاسبه است:

$$f = 0.046 Re^{-0.2} \quad Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (26)$$

این رابطه جهت جریانات آشفته در لوله‌ها قابل استفاده است که با

اغماض در مقایسه با جریان کلی انتقال حرارت دارد صرفنظر کرده است. تغییرات ضریب هدایت حرارتی لوله بر حسب دما بر اساس معادله زیر داده می‌شود:

$$k_w = 24.4 + 0.0041 (T - 977.6) \quad (15)$$

ضریب انتقال حرارت جابجایی درون لوله بر اساس معادله دیتوس - بولتر^{۱۰} بصورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$(N_{NU})_z = \Psi \left[0.023 (N_{Re})_z^{\cdot 4} (N_{Pr})_z^{\cdot 33} \right] \quad (16)$$

در معادله (۱۶)، Ψ مربوط به اثرات تداخل می‌باشد که می‌توان از آن صرفنظر کرد.

محاسبه اعداد رینولدز و پراندل موضعی در معادله (۱۶) نیازمند محاسبه خواص متوسط گاز انتقال (Cp, K, μ) دارد که در مورد μ در مباحث بعدی به توابع مورد استفاده اشاره خواهد شد. ضریب هدایت حرارتی گاز نیز از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$K_j = A_j = B_j T + C_j T^2 + D_j T^3 \quad (17)$$

که ضرایب A_j و B_j و C_j و D_j برای هر ماده ثابت، T دما بر حسب درجه کلوین و K_j ضریب هدایت حرارتی جزء زبر حسب w/m.k می‌باشد. جهت تخمین ضریب هدایت حرارتی مخلوط گازها از روش اصلاح شده ماسن و ساکسنا^{۱۱} استفاده شده است با توجه به روابط زیر این روش تنظیم می‌شود:

$$k_m = \frac{\sum_i y_i k_i}{\sum_j y_j A_{ij}} \quad (18)$$

$$A_{ij} = \frac{[1 + (\lambda_i/\lambda_j)^2 (MW_j/MW_i)^2]^2}{[\lambda(1 + MW_i/MW_j)]^2}$$

برای j=i: A_{ij}=1

$$\frac{\lambda_i}{\lambda_j} = \frac{\Gamma_j [\exp(0.0464 Tr_i) - \exp(-0.2412 Tr_i)]}{\Gamma_i [\exp(0.0464 Tr_j) - \exp(-0.2412 Tr_j)]} \quad (19)$$

زمانی متوالی می‌باشد.

مدل مربوط به چگالش فیزیکی

با توجه به تغییرات بیشتر دما در طول مبدل خط انتقال (TLE) یعنی از ۸۷۰ درجه سانتیگراد تا ۳۶۰ درجه سانتیگراد، دومکانیزم مجزا نقش اساسی در تشکیل و نشست رسوب در مبدلهای TLE دارند. مکانیزم اول که در حقیقت ادامه تشکیل کک کوره می‌باشد در قسمتی از TLE که دمای بالای ۶۰۰ درجه سانتیگراد دارد، نقش اساسی بازی می‌کند و مکانیزم دیگر که مکانیزم چگالش فیزیکی می‌باشد در دماهای پایین یعنی نیمه دوم TLE نقش اساسی بازی می‌کند. مدلی که برای مکانیزم اول انتخاب شده عبارت است از:

Aromatic → Coke

که در آن آروماتیکها شامل بنزن، اتیل بنزن، زایلنها و استایرن می‌باشند و مدلی که برای مکانیزم دوم انتخاب شده است از تحقیقات زیمرمن Zimmermann [۳] استنتاج شده است.

زیمرمن Zimmermann [۳] در لیست نتایج تجربی جدولی را حاوی پارامترهای زیر ارائه داده است: KReL: ثابت سرعت نسبی برابر نسبت ثابت سرعت تبدیل هیدروکربن به کک به ثابت سرعت تبدیل نفتا به کک (K*): نسبت سرعت تشکیل کک در مبدل TLE از هیدروکربن مورد نظر را به سرعت تشکیل نفت کوره^{۱۴} از هیدروکربن مورد نظر بیان می‌دارد. که از آن می‌توان بعنوان نسبت مقدار هیدروکربن شرکت کرده در کک TLE به مقدار هیدروکربن مورد نظر موجود در نفت کوره نیز استفاده نمود (Kopink) [۶].

KReL در بخش کوپل با K(cc) و در بخش TLE با K(TLE-c) نمایش داده شده است و همینطور K(cc1) به نیمه اول کوپل و K(cc2) به نیمه دوم کوپل مربوط است. همچنین در آن جدول نسبت K(cc2) به K(cc1) نشان داده شده است که موقعیت تبدیل به کک هیدروکربنها را در کوپل مشخص می‌سازد برای مثال نسبت فوق برای تولوئن مساوی ۱/۳۹ می‌باشد و بدان معناست که تشکیل کک در نیمه دوم کوپل ۱/۳۹ برابر تشکیل کک از تولوئن در نیمه اول کوپل می‌باشد.

مشخص است مقدار K(TLE-C) برای چهار مورد از مواد پلی آروماتیک سنگین بمراتب بیشتر از مقدار آن برای سایر هیدروکربن‌ها می‌باشد که آن چهار ماده حلقوی عبارتند از:

اسنافتیلن: K(TLE-C)=۳۰
آنتراسن: K(TLE-C)=۱۲

مسئله موجود تطابق دارد. μ نیز ویسکوزیته مخلوط گازی می‌باشد که ویسکوزیته هر جزء خالص بصورت تابع درجه دو از دما منظور می‌شود:

$$\mu_j = A_j + B_j T + C_j T^2 \quad (27)$$

جهت محاسبه ویسکوزیته مخلوط واکنش از رابطه (۲۷) استفاده می‌گردد که این رابطه بر مبنای تئوری جنبشی گازها استوار است.

$$\mu_m = \sum_i \frac{y_i \mu_i}{\sum_j y_j \phi_{ij}} \quad (28)$$

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} (m w_j / m w_i)^{1/2}]^2}{[\lambda(1 + m w_i / m w_j)]^{1/2}} \quad (29)$$

μ_m ویسکوزیته مخلوط می‌باشد.

مدل نشست کک

مدل قابل استفاده برای نشست کک در این پروژه بر اساس معادله ضخامت کک که توسط لیسن اسین (۱۹۸۹)^{۱۲} اثبات شده است می‌باشد.

معادله زیر سرعت تغییرات ضخامت کک در جهت محوری را ارائه می‌دهد (Richard 1989).

$$\frac{\partial t_c}{\partial t} \Big|_z = (D_i - \gamma t_c) \left[\frac{\alpha M_c \Gamma_c}{4 \rho_c} \right] \quad (30)$$

که α فاکتور چگونگی نشست کک^{۱۳} می‌باشد و بصورت کسری از ککهای تشکیل شده که روی دیواره لوله نشست می‌کند تعریف می‌گردد و Γ_c نیز سرعت تشکیل کک که بوسیله سینتیک واکنش پیش بینی می‌گردد می‌باشد.

باید توجه کرد که وابستگی t_c بصورت محوری ناشی از وابستگی Γ_c به درجه حرارت می‌باشد.

انتگرال‌گیری از معادله (۲۸) نتیجه می‌دهد:

$$\Delta t_c = \frac{\alpha m_c \Gamma_c}{\rho_c} \Delta t \quad (31)$$

معادله (۲۹) تغییرات ضخامت کک t_c را در یک فاصله زمانی Δt می‌دهد. این معادله برای تغییرات در ضخامت کک در هر فاصله زمانی در جهت محوری قابل حل می‌باشد. این تغییرات قابل اضافه کردن به مقادیر قبلی برای بدست آوردن ضخامت کل کک در فواصل

آروماتیک های فوق داریم: $rc(j) = kcj * c(i)$
 که در آن ز نشان دهنده شماره واکنش و i نشان دهنده هیدروکربن های سنگین می باشد.

حل مدل ریاضی

معادلات موازنه جرم، انرژی، مومنتم و معادله مربوطه به نشست کک باید به صورت همزمان حل شوند. ولی همانگونه که مشخص است معادلات تابعی از زمان و طول مبدل هستند و باید معادلات مشتقات جزئی^{۱۵} را حل نمود. از طرف دیگر تغییرات نسبت به زمان بسیار کمتر از تغییرات نسبت به طول است لذا می توان فرض حالت شبه یکنواخت^{۱۶} را اعمال کرد. بدین صورت که در یک گام زمانی Δt معادلات موازنه جرم، انرژی، مومنتم را حل کنیم. سپس مقدار کک رسوب کرده بر روی جداره لوله را بدست آوریم و از قطر کم نمائیم و در گام زمانی بعد مقدار کک رسوب کرده بر روی جداره لوله را بدست آوریم و از قطر کم نماییم و در گام زمانی بعد با این قطر جدید معادلات را بصورت همزمان حل می کنیم.

تغییرات ضخامت کک از رابطه (۴-۵-۲) محاسبه می گردد. معادلات به روش عددی رانج - کوتا^{۱۷} درجه چهار حل شده است. در شکل (۱) الگوریتم محاسباتی بتفصیل ارائه شده است.

برنامه شبیه سازی

برنامه کامپیوتری که برای شبیه سازی مبدلهای خط انتقال (TLE) در این پروژه نوشته شده است، به زبان کوئیک بیسیک^{۱۸} می باشد. برنامه شامل یک برنامه اصلی می باشد که داده های مربوط به شبیه سازی در این برنامه خوانده می شود و سپس وارد زیر برنامه اصلی^{۱۹} می شود که محور اصلی برنامه شبیه سازی می باشد و بدنیال آن ۱۰ تا زیر برنامه مختلف در جاهای مختلف فراخوانی می شود که کل برنامه شبیه سازی را تشکیل می دهند.

حال به توضیح هر کدام از مراحل بالا می پردازیم:

- برنامه اصلی: این برنامه تمامی داده های مربوط به شبیه سازی را که باید از طرف برنامه نویس داده شود و اکثر داده ها مربوط به خواص هیدروکربنها می باشد، دریافت می دارد و ضمناً با ظاهر کردن منوهای، برنامه را معرفی می نماید و در نهایت زیر برنامه Main را فراخوانی می کند.

- زیر برنامه Main: همانطوریکه در بالا اشاره شد، این زیر برنامه محور اصلی برنامه شبیه سازی را تشکیل می دهد. حل دستگاه

متیل آنتراسن : $K(TLE-C)=29$

کرایزن : $K(TLE-C)=21$

با در نظر گرفتن مقادیر بالا و نتایج تئوری مطرح شده توسط زیمرمن درباره پدیده چگالش فیزیکی چنین برمی آید که اگر شبیه سازی مبدل خط انتقال TLE با در نظر گرفتن پدیده چگالش فیزیکی با چهار ماده پلی آروماتیک انجام گیرد، میزان نسبتاً دقیقی از نشست کک در مبدل را پیش بینی مینماید.

بنابراین می توان مدل زیر را برای تشکیل کک از طریق مکانیزم چگالش فیزیکی در مبدل خط انتقال (TLE) بکار گرفت.

واکنش اول $Acenaphene - KC 1 \rightarrow Coke$

واکنش دوم $Antheracene - KC 2 \rightarrow Coke$

واکنش سوم $M-Antheracene - KC 3 \rightarrow Coke$

واکنش چهارم $Chrysene - KC 4 \rightarrow Coke$

در اینجا فرض شده است که پلی آروماتیک های فوق در واکنش دیگری شرکت نمی کنند زیرا شرکت آنها در واکنشهای دیگر قابل صرف نظر میباشد.

ثابتهای سرعت در واکنشهای فوق به صورت زیر تعریف می شوند:

$$KC1 = KReL(Acen.) * KC(Naphtha)$$

$$KC3 = KReL(M - Anth.) * KC(Naphtha)$$

$$KC4 = KReL(chrys.) * KC(Naphtha)$$

KReL اشاره شده در فرمولهای بالا، ثابت سرعت نسبی تشکیل کک از هیدروکربن های مورد نظر در TLE می باشد. که مقدار آن برای هیدروکربن های فوق به ترتیب ۳۰، ۱۲، ۲۹ و ۱۲ می باشد. $KC(naphtha)$ ، ثابت سرعت تشکیل کک از نفتا می باشد.

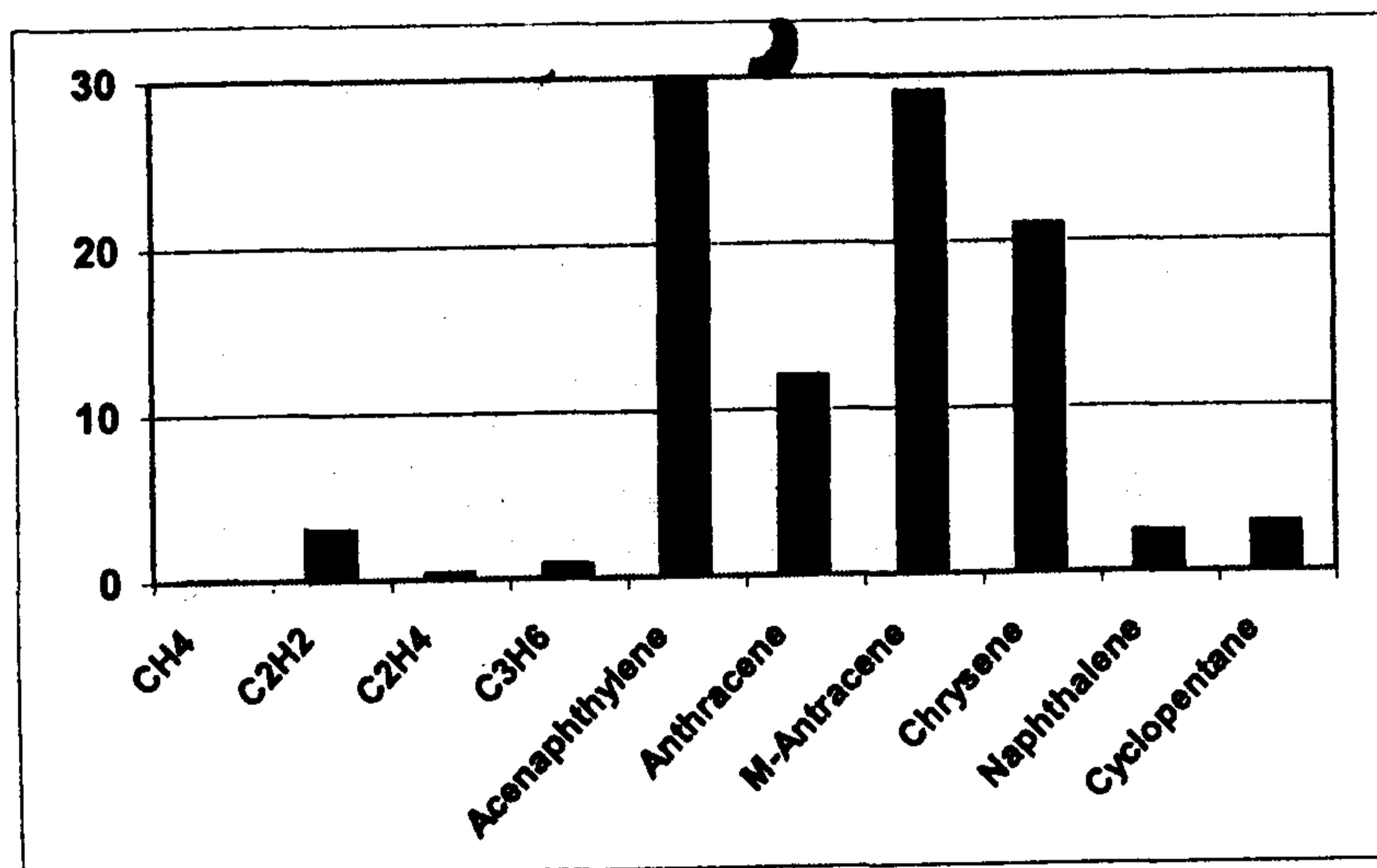
[۴] kopinke مقادیر $K(TLE-C)$ و $K(cc)$ را برای اجزاء نفتا یعنی پارافین ها و نفتن ها و آروماتیکها در یک جدول لیست کرده است. طبق این جدول ۵۶/۱ درصد از کربنهای موجود در نفتا مربوط به پارافین ها و ۳۰/۱ درصد از کربنهای نفتا مربوط به نفتن ها و ۱۳/۸ درصد مربوط به آروماتیکها می باشد و نیز می توان نتیجه گرفت که ثابت سرعت تشکیل کک از آروماتیک حدوداً ۲/۴ برابر ثابت سرعت تشکیل کک از نفتا در TLE می باشد [۴]. بنابراین اگر متوسط ثابت سرعت تشکیل کک از آروماتیک مشخص باشد، می توان ثابت سرعت مربوط به نفتا را محاسبه نمود. پس برای پلی

است به محاسبه ضریب هدایت حرارت مخلوط گازهای حاصل از واکنش می پردازد. این برنامه توسط برنامه فرعی nu فراخوانی می شود.

- زیر برنامه $Viscosit$: این برنامه نیز همانند برنامه $conductm$ عمل می کند و با گرفتن ثوابت معادله ویسکوزیته بر حسب دما و محاسبه ویسکوزیته اجزاء، ویسکوزیته مخلوط گازها را از طریق قانون اختلاط مربوطه محاسبه می کند. این برنامه توسط برنامه فرعی nu و Fun فراخوانی می شود.

- زیر برنامه $Heatcapm$: این برنامه ظرفیت حرارتی مخلوط گازهای حاصل از واکنش را محاسبه میکند و توسط برنامه فرعی Nu فراخوانی می شود.

- زیر برنامه $Uoveral$: این برنامه از طریق فراخوانی برنامه nu و رابطه ضریب انتقال حرارت کلی، U ، ضریب انتقال حرارت کلی را محاسبه می کند و توسط برنامه Fun فراخوانی می شود.



شکل ۱: میزان نسبی ترکیبات پلیاروماتیک در آنالیز کک TLE.

- زیر برنامه $Weight$: این برنامه جرم مولکولی مخلوط گازهای محصول را محاسبه می کند و توسط برنامه Fun فراخوانی می شود. جهت مقایسه نتایج شبیه سازی اطلاعات عملیاتی مربوط به واحد اولفین پتروشیمی اراک در نظر گرفته شده است. نتایج در سه مرحله زمانی از عملیات، شامل شروع دوره عملیات (SOR)، میانه دوره (MOR) و درنهایت پایان دوره عملیاتی (EOR) در واحد بدست آمده است. بدین ترتیب تاثیرات زمان عملیات بر عملکرد واحد مشخص می گردد. در قسمت دیگر نتایج، اثرات تغییر پارامتر مربوط به نشست کک (α) بررسی شده است. این پارامتر در محاسبات نقش یک فاکتور اصلاح کننده را دارد و با

معادلات جرم، انرژی و مومنتم بعهده این برنامه می باشد، این برنامه در قسمتهای مختلف برنامه فرعی Fun را فراخوانی می کند و اطلاعات لازم در زمینه حل دستگاه را بدست آورده و سپس به حل دستگاه معادلات از طریق رانج - کوتا می پردازد. و نیز چاپ نتایج بعهده این برنامه می باشد.

- زیر برنامه Fun : این برنامه محاسبه توابع لازم در رانج - کوتا را بعهده می گیرد.

و گردآوری کلیه اطلاعات لازم جهت حل دستگاهها چه از نقطه نظر محاسباتی و چه از نقطه نظر خواص فیزیکی، توسط این برنامه انجام می گیرد.

- زیر برنامه $Capacity$: این برنامه با خواندن ثوابت لازم از فایل های اطلاعاتی متناظر در جهت بدست آوردن ثوابت معادله ظرفیت حرارتی نسبت به دما، عملیات محاسبه ظرفیت حرارتی هر کدام از اجزاء مخلوط گازهای حاصل از شکست را انجام داده و این مقادیر را به برنامه مربوطه ارجاع می دهد. این برنامه توسط برنامه Fun فراخوانی می شود.

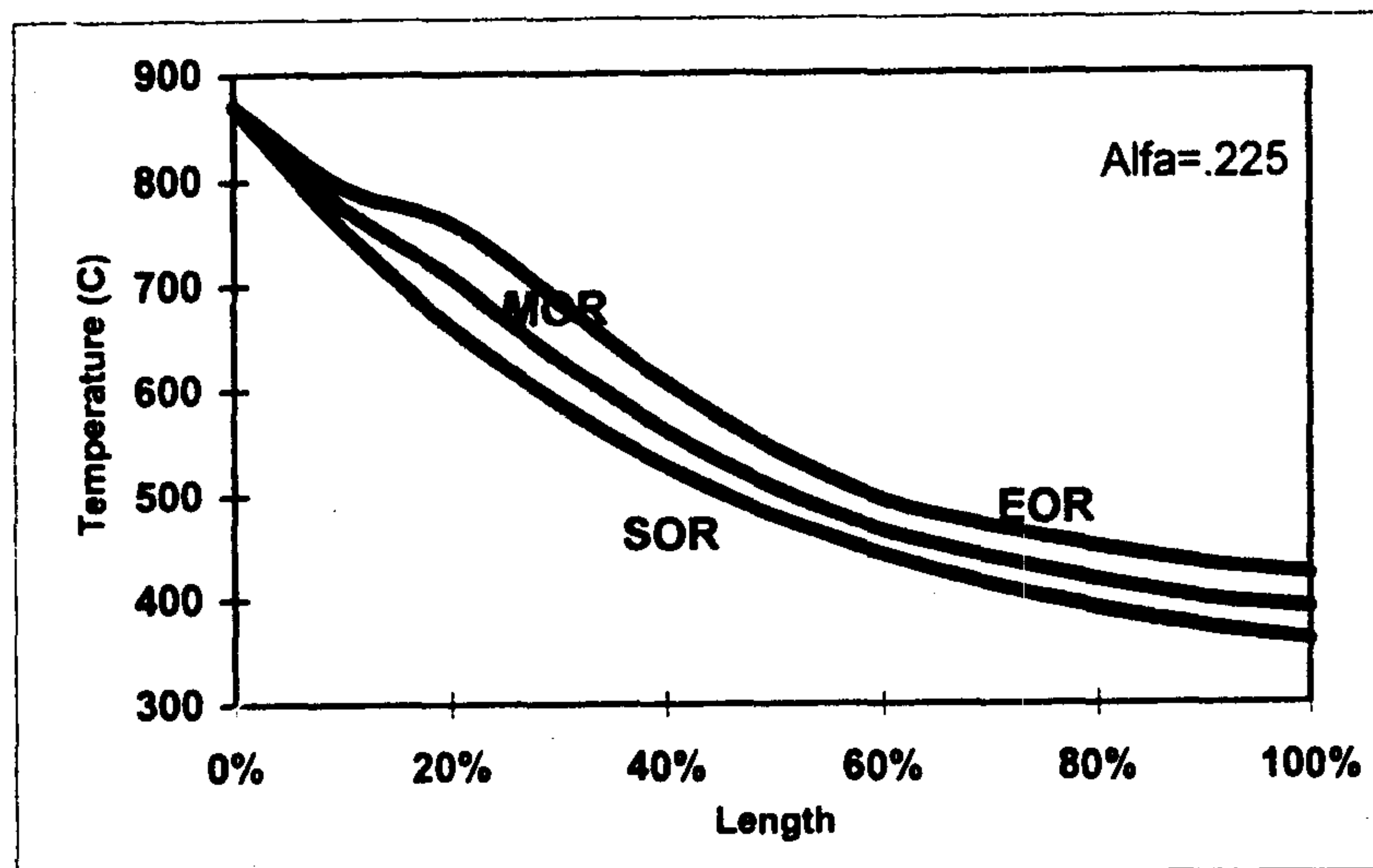
- زیر برنامه $React$: این برنامه، اطلاعات لازم در زمینه ضریب فرکانسی ثابت سرعت در معادله آرنیوس، آنتالپی واکنشها، ثوابت بکاررفته در انتگرال محاسبه شده جهت تعیین آنتالپی در دمای مورد نظر T و نهایتاً انرژی آزاد گیبس مربوط به واکنشهای برگشت پذیر موجود در سینتیک انتخابی را از فایل های اطلاعاتی دریافت می کند و سپس به محاسبه سرعت واکنشها می پردازد و مقادیر محاسبه شده سرعت را به برنامه مورد نظر بر می گرداند. این برنامه توسط برنامه Fun فراخوانی می شود.

- زیر برنامه $Enth$: این برنامه محاسبه آنتالپی واکنشهای مختلف موجود را بعهده دارد. این برنامه نیز توسط برنامه Fun فراخوانی می شود.

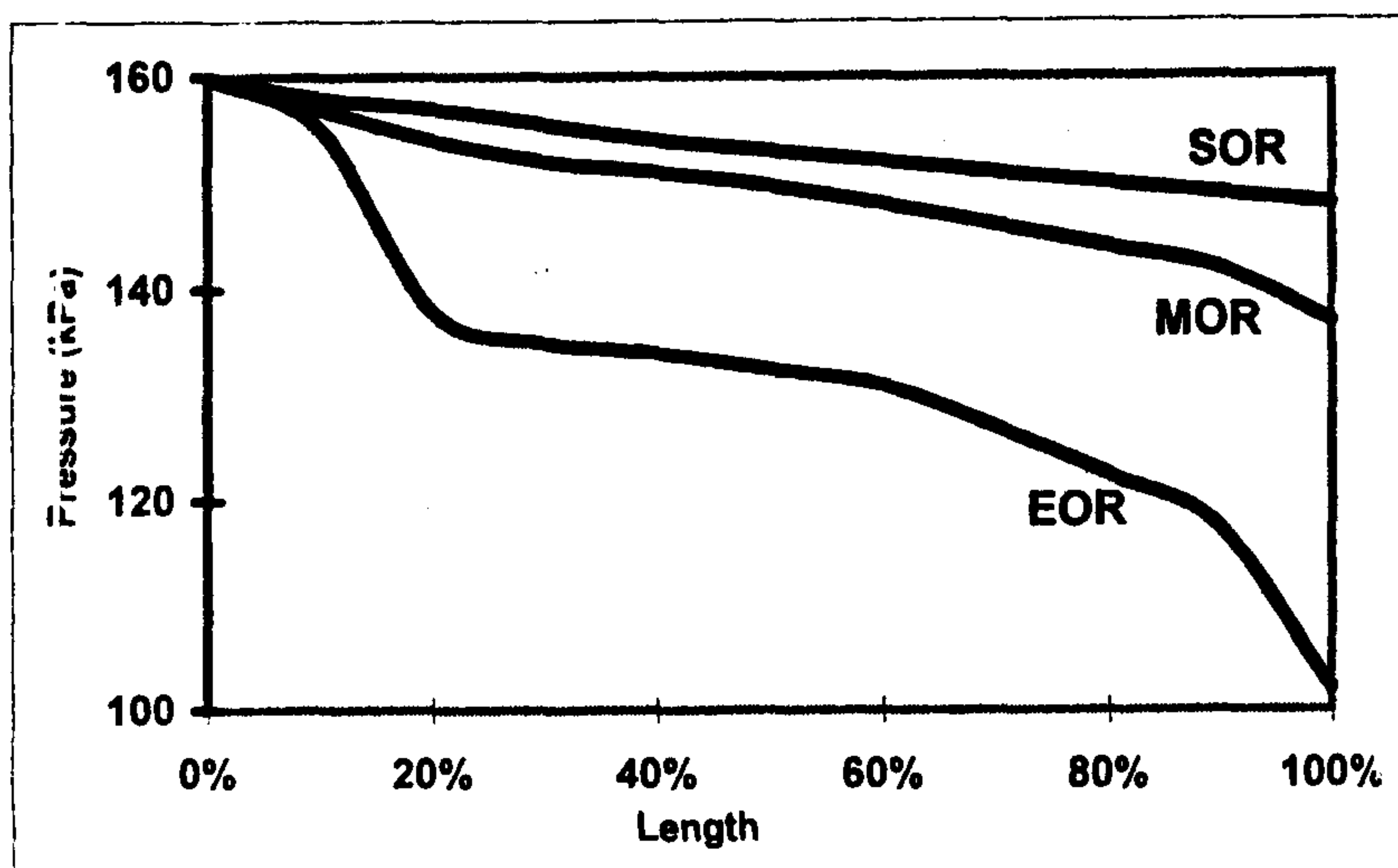
- زیر برنامه nu : این برنامه ضریب انتقال حرارت جابجایی در درون لوله های مبدل را حساب می کند. و توسط برنامه $uoveral$ فراخوانی می شود.

- زیر برنامه $conductm$: این برنامه اطلاعات لازم در زمینه ضرایب معادله چند جمله ای مربوط به تابعیت ضریب هدایت حرارتی نسبت به دما را از فایل های اطلاعاتی دریافت کرده و سپس ضریب هدایت حرارتی نسبت به دما را از فایل های اطلاعاتی دریافت کرده و سپس ضریب هدایت حرارتی تک تک اجزاء مخلوط گازی حاصل از شکست را محاسبه می نماید در نهایت با استفاده از قوانین حاکم بر اختلاط در زمینه ضریب هدایت حرارت که در فصل قبل ارائه شده

ارائه شده است و برای نشان دادن روند تغییرات درجه حرارت جریان گاز، نتایج در روزهای مختلف ارائه شده است. نشست کک باعث کاهش راندمان انتقال حرارت و افزایش درجه حرارت خروجی گاز می‌گردد، این موضوع با افزایش زمان عملیات مشهود است. تغییرات فشار گاز در طول مبدل در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود افت فشار در روزهای نخستین عملیات به میزان قابل توجهی کمتر از روزهای پایان دوره عملیات می‌باشد که این به سبب گرفتگی بیش از حد لوله در روزهای پایانی است. افزایش میزان انباشتگی کک، میزان افت فشار لوله را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد. قسمت اعظم این افزایش در خروجی لوله که بیشترین میزان نشست کک را داراست ظاهر می‌گردد. نتایج تجربی با این نتایج نسبتاً همخوانی دارد.



شکل ۲: تغییرات درجه حرارت در طول مبدل در سه زمان عملیات.



شکل ۳: تغییرات فشار در طول مبدل در سه زمان عملیات.

تطبيق نتایج با نتایج تجربی مقدار واقعی آن محاسبه می‌گردد. در پایان عوامل ایجاد کننده خطا در شبیه سازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و پیشنهادهایی در این زمینه جهت دقت محاسبات شبیه سازی ارائه می‌گردد.

نتایج شبیه سازی

در این مرحله برای ارزیابی عملکرد برنامه شبیه سازی TLE، نتایج حاصله با اطلاعات عملیاتی مقایسه شده است. مبنای محاسبات مبدلهای TLE واحد الفین پتروشیمی اراک در نظر گرفته شده و خوراک ورودی به مبدل نیز با درصدهای وزنی در نظر گرفته شده از خروجی برنامه شبیه سازی کوره های شکست حرارتی وارد برنامه شده است. شرایط عملیاتی و اندازه های مبدل جهت مقایسه کاملاً با شرایط موجود در این واحد یکسان می باشد و در جدول (۱) خلاصه می‌گردد. برنامه شبیه سازی در سه زمان متفاوت اجرا گردیده که عبارتند از:

- ۱- در زمان شروع عملیات شکست حرارتی یا به اختصار SOR^{۲۰}، که ابتدای شروع به کار واحد پس از کک زدائی می باشد.
 - ۲- در مرحله میانی دوره عملیاتی واحد که حدود ۵۰ الی ۵۵ روز از شروع فعالیت واحد پس از عملیات کک زدایی می‌گذرد (MOR) ^{۲۱}
 - ۳- در انتهای دوره عملیاتی واحد که حدود ۱۱۰ روز از فعالیت واحد می‌گذرد (EOR) ^{۲۲}
- علاوه بر موارد فوق برای مقادیر مختلف ضریب نشست کک ^{۲۳} در زمان عملیاتی ۵۵ روز نتایج ارائه شده است.

جدول ۱: اطلاعات ورودی به برنامه شبیه سازی TLX.

۲۱۴۴۰ (kg/hr)	دبی جرمی
۱۱۴۳ (K)	درجه حرارت خوراک
۵۹۳ (K)	درجه حرارت دیواره
۸/۷ (m)	طول مبدل
۰/۰۳۴۲ (m)	قطر داخلی
۰/۰۴۴۵	قطر خارجی
۱۶۰ kpa	فشار خوراک
۰/۷ (kgH ₂ O/kg hydrocarbon)	نسبت بخار رقیق کننده

شکل (۲) توزیع درجه حرارت گازهای شکست حرارتی را در داخل لوله‌های مبدل نشان می‌دهد. نتایج بر حسب درصد طول لوله

650°C) واکنش تشکیل کک از نوع دوم (تشکیل کک در اثر مکانسیم چگالش فیزیکی) نیز اغلب در نیمه دوم مبدل انجام می‌گیرد. (بدلیل افت شدید دما به کمتر از 600°C درجه سانتیگراد) مطالب بالا کاملاً در شکل (۴) مشهود است.

شکل (۵) نتایج تجربی و نتایج شبیه سازی را در مورد دمای خروجی مبدل در زمان عملیاتی 50° روز در یک نمودار نشان می‌دهد. نتایج تجربی از واحد اولفین پتروشیمی اراک گرفته شده است.

فهرست علائم

$KP\epsilon\Delta$: ثابت سرعت نسبی

K^* : نسبت ثابت سرعت تشکیل کک

$K(XX)$: ثابت سرعت تشکیل کک در کویل

$K(T\Delta E-X)$: ثابت سرعت تشکیل کک در مبدل

$\rho\chi$: سرعت تشکیل کک

X: غلظت

Φ : دبی مولی

$\tau\chi$: ضخامت کک

A: سطح مقطع

Σ : ضریب استوکیومتری

H: آنتالپی

Y: ضریب کلی انتقال حرارت

Δ : قطر لوله

T: دما

Π : فشار

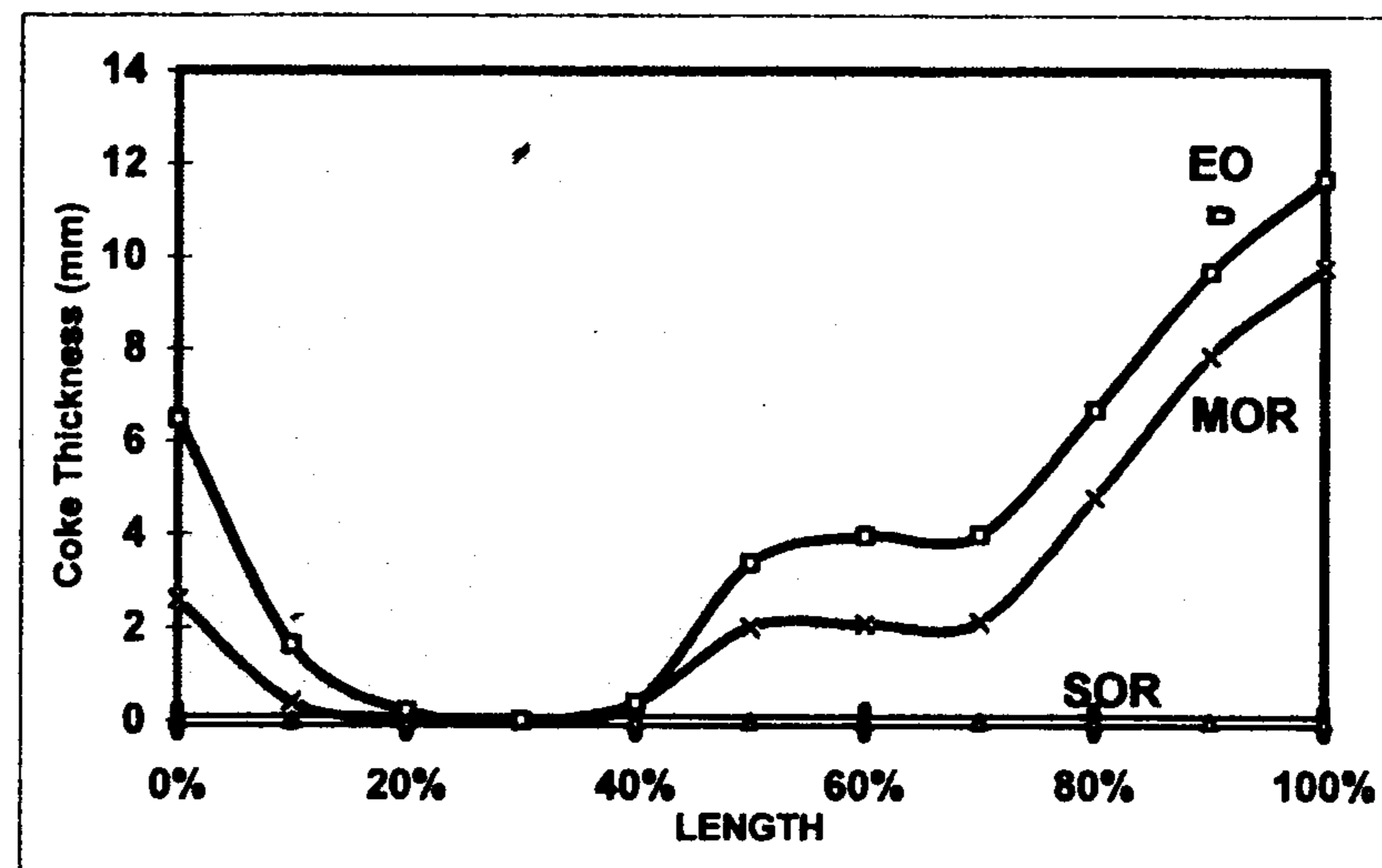
Z: طول

$X\Pi$: ظرفیت حرارتی

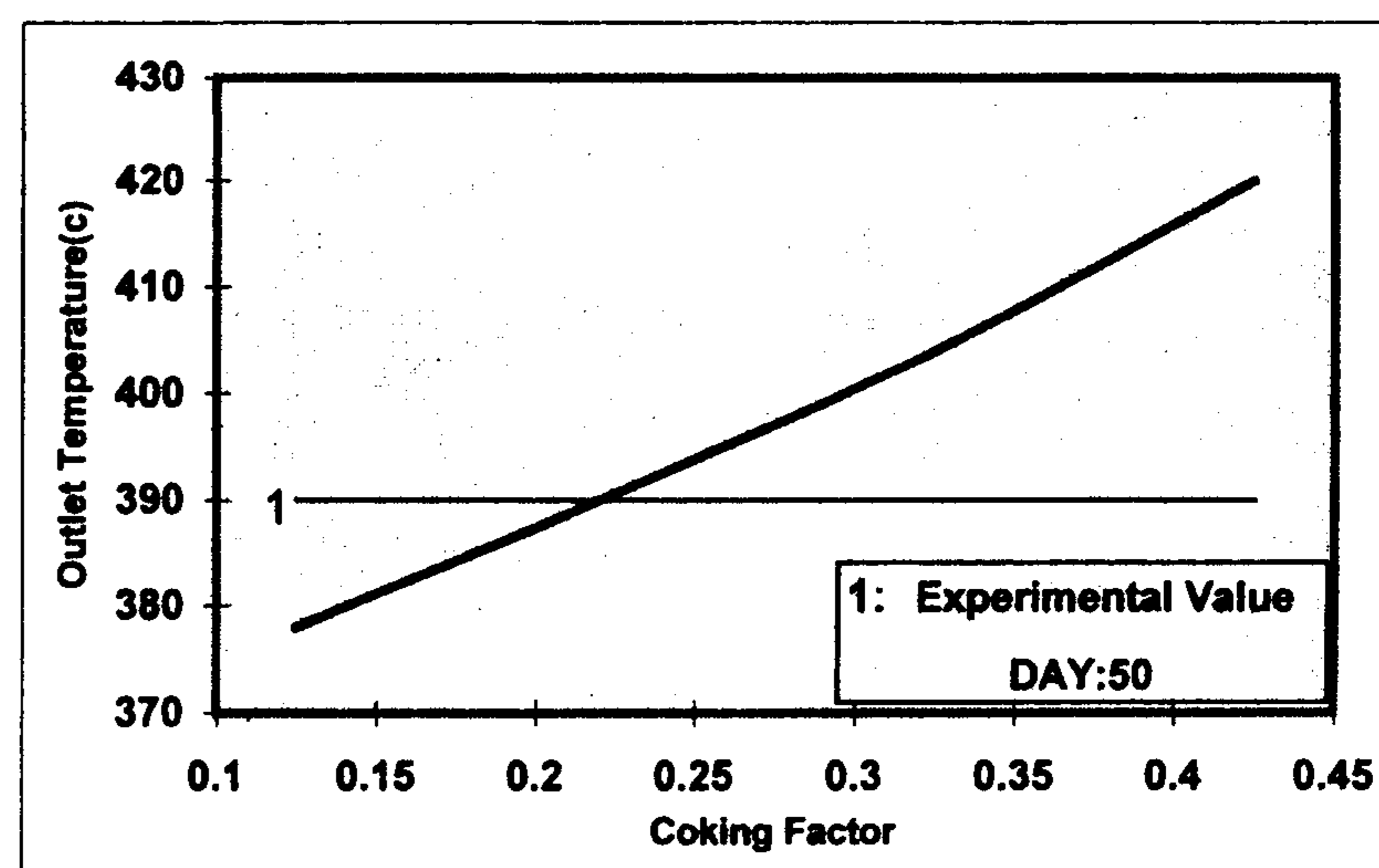
ϕ : ضریب اصطکاک

Γ : دبی جرمی

MX: جرم مولکولی کک



شکل ۴: تغییر ضخامت کک در طول مبدل تا پایان دوره عملیات.



شکل ۵: مقایسه تجربی و نتایج شبیه سازی برای درجه حرارت TLE.

شکل (۴) تغییرات ضخامت کک در داخل لوله‌های مبدل را نشان می‌دهد. واکنش تشکیل کک از نوع اول (ادامه تشکیل کک کوره) در حدود 40% درصد از ابتدای طول لوله اتفاق می‌افتد که بالاترین میزان آن در 20% درصد اولیه طول لوله می‌باشد که علت آن بالا بودن درجه حرارت در این قسمت از لوله می‌باشد (بالاتر از

مراجع

- 1 - Sadrameli, M., et al. (1999). "Simulation of quench section in olefin plant." *Petroleum Technology Quarterly*, Autumn Issue, PP. 123-134.
- 2 - Albright, L. F. and James, C. M. (1983). "Analysis of coke produced in ethylene furnaces." *Ind Eng.*

Chem. Res., Vol. 27, No. 5, PP. 751.

3 - Kopinke, F.D., Zimmermann, Reiniers, G. C. and Froment, G. F. (1993). "Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha, III- Aromatic hydrocarbons." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, No. 11, PP. 2620.

4 - Albright, L. F. and James C. M. (1988). "Mechanistic model for formation of coke in Pyrolysis units Producing Ethylene." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, No. 5, PP. 755.

5 - Kumar, P. and Kunzru, D. (1985). "Kinetics of coke deposition in naphtha pyrolysis." *Canadian Chem. Eng.*, Vol. 63, PP. 598.

6 - Kopinke, F. D., Bach, G. and Zimmermann, G. (1993). "New results about TLE fouling." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 27, PP. 45-55.

۷- صدرعاملی، م. و شریف‌نیا، ش. "مدلسازی و شبیه‌سازی مبدل‌های خنک‌کننده در واحد اولفین." *مجله بین‌المللی مهندسی، دانشگاه علم و صنعت ایران*، شماره ۱-ب، ص ۲۷-۳۶.

۸- نیایی، ع. "تشکیل کک و روشهای جلوگیری از آن." *سمینار پتروشیمی اراک*، (۱۳۷۷).

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - Carbonization
- 2 - Acenaphthylene
- 3 - Anthracene
- 4 - M-Anthracene
- 5 - chrysene
- 6 - Dew point
- 7 - Internal Fouling Resistance
- 8 - External Convection Resistance
- 9 - External Fouling Resistance
- 10 - Ditus Bolter
- 11 - Mason and Saxena
- 12 - Lichenstein
- 13 - Coke Laydown Factor
- 14 - Fuel Oil
- 15 - Partial Differential Equations
- 16 - Quasi Steady
- 17 - Rung - Kutta
- 18 - Quick basic
- 19 - SUB Main

20 - Start of Run

21 - Middle of Run

22 - End of Run

23 - Coke Laydown Factor (α)