Archive of SID

تعیین مدل و شبیه‌سازی راکتور تولید گاز سنتز*

حسین آتشی[۱] آرش آراء[۲] قاسم یعقوبی[۳]

چکیده فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی توسط بخار، مهمترین و اقتصادی‌ترین روش برای تولید هیدروژن و گاز سنتز است. گاز سنتز ماده اولیه در تولید بسیاری از مواد پایه صنعت پتروشیمی، از قبیل متانول می‌باشد. مدلسازی راکتور تولید گاز سنتز به عنوان قلب یک واحد عملیاتی در صنعت پتروشیمی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این مقاله شبیه‌سازی راکتور تولید گاز سنتز واحد ۲-اتیل هگزانول پتروشیمی اراک با استفاده از معادلات بقای جرم، سینتیک واکنش‌ها، دینامیک سیالات و انتقال حرارت انجام شده است. همچنین میزان تأثیر محدودیت انتقال جرم که پارامتر کلیدی مدلسازی راکتور می‌باشد، با مدل بر روی دانه کاتالیست معین می‌شود، که نتایج حاصل از آن می‌تواند در روش تولید کاتالیست واحد مربوطه، پیشنهاداتی ارائه نماید که خود از صرفه اقتصادی بالایی بر خوردار خواهد بود. سینتیک واکنش به کار رفته در شبیه‌سازی، از مقایسه میان سینتیک‌های ارائه شده از سوی پژوهشگران انتخاب شده است و از خطای کمتری با مقادیر صنعتی خود برخوردار می باشد. مدل فوق در تنظیم شرایط عملیاتی، پیشگویی‌هایی در جهت پیشبرد و افزایش محصولات مطلوب دارد که با توجه به میزان بالای تولید سالیانه واحد، می‌تواند از ارزش اقتصادی قابل توجهی برخوردار باشد.

واژه‌های کلیدی شبیه سازی، راکتور ریفرمینگ، واکنش‌های ریفرمینگ، مدل، سینتیک.

Model Identification and Simulation of Synthesis Gas Reactor

H. Atashy A. Ara G. Yaghooby

Abstract *The natural gas steam reforming process is the most important and economic method for producing hydrogen and synthesis gas. Synthesis gas is the primary material for production of many chemicals such as methanol in petrochemical plants. Modelling of the synthesis gas reactor, as the heart of the plant, has specific importance in petrochemical industries. In this paper, simulation of the syngas reactor of 2-ethyle hexanol of Arak petrochemical complex is performed by use of mass conservation, reaction kinetics, fluid dynamics and heat transfer equations. In addition, the effect of mass transfer constraint, which is a key parameter in modeling of the reactor, is determined by modelling of the catalyst pellets, where its results can be used in catalyst production method of the unit. This will have a large economic benefit. The reaction kinetics used in this paper is obtained by comparison of kinetics presented by many researchers which has minimum error when used for experimental data. The model presented has predictions for improvement of desired products, which will have considerable economic value with respect to the large annual production of the plant.*

Key Words Simulation, Reforming Reactor, Reforming Reactions, Model, Kinetics.

* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۳/۱۰/۳ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۵/۷/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشیار، دانشگاه سیستان بلوچستان، گروه مهندسی شیمی

(۲) کارشناس ارشد، پتروشیمی اراک

(۳) کارشناس ارشد، دانشگاه سیستان بلوچستان، گروه مهندسی شیمی

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

گاز سنتز گازی بی بو، بی رنگ و سمی است که ترکیبی از هیدروژن و مونوکسیدکربن می‌باشد. نخستین بار، این گاز از گرمادهی زغال چوب در مجاورت اکسید روی به دست آمد و هویت آن تا سال ۱۸۰۰ میلادی مجهول بود. در اواسط قرن نوزدهم میلادی از هر نظر توسط آمریکایی‌ها شناسایی شد و به عنوان سوخت برای گرم کردن منازل استفاده گردید[1,2]. گاز سنتز در فرآیندهای مختلفی از صنایع پتروشیمی تا صنایع متالورژی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به صورت ترکیبی از $(CO+H_2)$ یا به صورت محصولات جداگانه‌ای همچون هیدروژن و مونوکسیدکربن خالص، کاربرد دارد. چنانچه به صورت ترکیب $(CO+H_2)$ استفاده شود، در سنتز متانول، سنتز فیشرتراپش و اکسو الکل‌ها و یا به عنوان گاز احیاءکننده سنگ آهن، در صنعت متالورژی به کار برده می‌شود و نیز اگر به عنوان محصولات جداگانه‌ای چون هیدروژن و مونوکسیدکربن استفاده گردد، در فرآیندهای پالایشگاهی یا تولید آمونیاک و تهیه بعضی محصولات شیمیایی می‌تواند نقش کلیدی داشته باشد[3,4,5].

روش‌های مختلفی برای تولید گاز سنتز وجود دارد که امروزه، بیشتر از طریق ریفرمینگ بخار گازطبیعی یا هیدروکربن‌های سبک مانند نفتا انجام می‌شود[6,7]. گاز طبیعی که عمدتاً حاوی متان است، با بخار آب درون راکتورهای لوله ای در دمای بالا و با جذب مقدار زیادی حرارت، درحضور کاتالیست نیکل-آلومینا واکنش داده و نتیجه نهایی مجموعه واکنش‌ها، مصرف بخار آب و متان، و تولید هیدروژن و مونواکسیدکربن می‌باشد[8].

نسبت H_2/CO، معیار اصلی طراحی راکتورهای تولید گاز سنتز می باشد و بسته به نوع کاربرد این گاز در واحدهای گوناگون، این نسبت متفاوت است. با توجه به اهمیت واحدهای گاز سنتز، شبیه سازی و مدلسازی فرآیند ریفرمینگ از دیر باز مورد توجه بوده است. Hyman M.H در سال ۱۹۶۸ میلادی مطالعاتی را برای شبیه سازی واکنش‌های ریفرمینگ متان توسط بخار آب، انجام داد[9]. در این کار یک المان دیفرانسیلی از لوله راکتور در نظر گرفته شده و معادلات بقای جرم و انرژی، سرعت واکنش و افت فشار برای آن نوشته می شود. از مهمترین نقاط ضعف کار وی صرفنظر کردن از مقاومت داخلی کاتالیست بود که موجب خطای فاحشی در محاسبات و سینتیک به کار رفته گردید.

در سال۱۹۷۹میلادی Chandrapp Singh & Deoki N.Saral این مدلسازی و شبیه سازی را انجام دادند. در زمینه انتقال جرم آنان نیز چون Hyman از مقاومت انتقال چشم‌پوشی کردند که این از بزرگترین اشکالات کار بود. از نظر سینتیک واکنش برای متان از معادله بهتری استفاده شد و برای دی اکسید کربن نیز، از معادله سرعت تولید آن استفاده گردید[10].

در سال‌های اخیر(۱۹۸۹میلادی)، مطالعات دقیقی در مورد واکنش‌های ریفرمینگ توسط Xu & Froment انجام شده است. سینتیک و معادلات سرعت ارائه شده آنها تقریباً کلیه جوانب و پدیده های مهم را در نظر گرفته و صحت نتایج حاصل از آنها آزمایش شده است[11].

در این مقاله، با مبنا قرار دادن راکتور ریفرمینگ واحد ۲- اتیل هگزانول پتروشیمی اراک، شبیه‌سازی بر مبنای معادلات بقای جرم، معادلات سینتیک واکنش‌ها، دینامیک سیالات و انتقال حرارت انجام پذیرفته و با نتایج صنعتی آن مقایسه شده است.

توصیف فرآیند

پس از گوگردزدایی، گاز طبیعی با بخار آب و دی اکسیدکربن مخلوط شده و توسط گازهای دودکش

www.SID.ir

Archive of SID

کوره، مطابق شکل(۱)، قبل از ورود به کوره ریفرمینگ تا دمای واکنش، پیش‌گرم می‌شود. راکتور، تعدادی لوله با طول زیاد و قطر اندک حاوی کاتالیست نیکل- آلومینا می‌باشد. این لوله‌ها به طور عمودی در داخل کوره قرار گرفته و از طریق مشعل‌هایی که در اطراف و نزدیکی آن‌ها قرار گرفته‌اند، گرم می‌شوند. شرایط ریفرمینگ به همراه بالا بودن دمای کوره سبب می‌شود که تمام هیدروکربن موجود به هیدروژن و مونوکسیدکربن تبدیل گشته و گاز فرآیندی، حاوی مقدار زیادی هیدروژن و مونوکسیدکربن، و باقیمانده آن شامل گازهای CH_4, CO_2, N_2 به همراه بخار تبدیل نشده گردد. در این واحد دی‌اکسیدکربن مورد نیاز از برگشت تمام دی‌اکسیدکربن تولیدی و نیز مقدار قابل توجهی از بیرون واحد، تأمین می‌گردد.

معادلات مدل

برای مدلسازی راکتور بستر ثابت در مختصات استوانه ای، المانی از لوله به طول δz و شعاع δr در نظر می‌گیریم. با چشم‌پوشی از مقاومت انتقال جرم در توده سیال، از مدل شبه هموژن استفاده می نماییم، به طوری که غلظت و دمای سطح کاتالیست با مقدار آن در توده گاز برابر باشد. با فرض این که سرعت تنها در جهت z وجود دارد، بقای جرم را برای جزء iام می‌نویسیم:

$$\varepsilon_B \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(v_s C_i) + \frac{\partial}{\partial z}\left\{(Da_i)\frac{\partial C_i}{\partial z}\right\} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left\{(Dr)_i\, r\frac{\partial C_i}{\partial r}\right\} - (1-\varepsilon_B)R_{Gi} \qquad (۱)$$

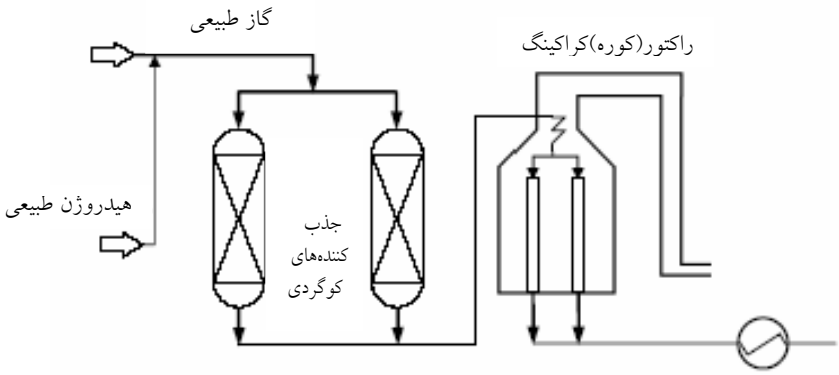
در رابطه(۱)، Da، Dr و v_s به ترتیب ضرایب نفوذ موثر محوری و شعاعی مبتنی بر مساحت کل فضای خالی در المان و سرعت ظاهری گاز می باشند. با ضرب سرعت کل واکنش جزء i ام(R_{Gi})، در $(1-\varepsilon_B)$ این سرعت بر پایه حجم کاتالیست در المان بیان می شود. برای سرعت و ضرایب نفوذ ثابت، رابطه(۱) چنین بیان می‌گردد:

بقای جرم.

$$\varepsilon_B \frac{\partial C_i}{\partial t} + v_s \frac{\partial C_i}{\partial z} - (Da_i)\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (Dr)_i\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r}\right) = -(1-\varepsilon_B)R_{Gi} \quad i = 1,2,\ldots,N-1 \qquad (۲)$$

بقای انرژی.

$$\varepsilon_B \frac{\partial T_b}{\partial t} + v_s \frac{\partial T_b}{\partial z} - Ka\frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} - Kr\left(\frac{\partial^2 T_b}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T_b}{\partial r}\right) = \frac{(1-\varepsilon_B)}{e_g C_{pg}}\sum_i^N\left(-\Delta H_{f_i}\right)R_{Gi} \qquad (۳)$$



شکل۱ شماتیک واحد

www.SID.ir

Archive of SID

در رابطه(۳)، Ka و Kr ضرایب ثابت نفوذ حرارتی شعاعی و محوری می باشند. همچنین زیروند b بیانگر مقادیر T در توده گاز است. برای راکتورهای غیر آدیاباتیک و غیر دما ثابت چنانچه شرایط زیر بر قرار باشد معادلات جرم و حرارت قابل ساده سازی می گردند[12]:

$$\frac{R_{tube}}{dp} \le 4 \qquad (۴)$$

$$Re > 30 \qquad (۵)$$

در روابط (۴) و (۵)، R_{tube} شعاع لوله راکتور (تیوب)، dp قطر معادل کاتالیست و Re، عدد رینولدز می باشد. این روابط در حالت همگنی راکتور(حالت پایا)، معادل با فرضیات زیر می باشند:

- گرادیان شعاعی سرعت وجود ندارد.
- جریان به صورت قالبی در نظر گرفته می شود.
- پراکندگی محوری غلظت و دما وجود ندارد.
- گرادیان‌های شعاعی دما و غلظت وجود ندارد.

با ساده‌سازی‌های فوق روابط(۲) و (۳) به شکل زیر بازنویسی می شوند:

$$v_s \frac{dC_i}{dz} = -(1-\varepsilon_B)R_{Gi} = -(1-\varepsilon_B)\eta r_i e_B$$
$$C_i = C_{i,in} \ \text{ at } \ z = 0 \quad i = 1,2,\ldots,N-1 \qquad (۶)$$

$$e_g C_{pg} v_s \frac{dT_b}{dz} = (1-\varepsilon_B)\sum_1^N (-\Delta H_{f_i})\eta r_i e_B + Q_{in}$$
$$T_b = T_{in} \ \text{ at } \ z = 0 \qquad (۷)$$

در رابطه‌های بالا η فاکتور تأثیر، r_i سرعت ذاتی جزء iام و e_B چگالی بستر کاتالیستی المان می‌باشند. Qinگرمای ورودی به المان از دیواره راکتور است و با رابطه زیر محاسبه می شود:

$$Q_{in} = UA_{in}(T_w - T_b) \qquad (۸)$$

T_W دمای دیواره خارجی المان بوده و با توجه به داده‌های تجربی، تابعی خطی از دما در نظر گرفته می‌شود:

$$T_w = 866 + 31\delta z \qquad (۹)$$

در رابطه(۹)، δz طول المان است.

U ضریب کلی انتقال حرارت در رابطه(۸) بوده و در بسترهای کاتالیستی به صورت زیر بیان می‌شود[13]:

$$\frac{1}{U} = \frac{d_{ti}}{2\lambda_{st}}\left(\frac{d_{te}}{d_{ti}}\right) + \frac{1}{\alpha_i} \qquad (۱۰)$$

برای افزایش دقت مدل یک‌بعدی، در پیشگویی دماها و درصد تبدیل‌های میانگین مقطع متوسط (به طوری که از یک مدل دو بعدی نتیجه می شود)، در رابطه(۱۰)، پارامتر α_i وارد شده و از روابط دو بعدی زیر محاسبه می‌گردد:

$$\alpha_i = \frac{8\lambda_{er}\alpha_w}{8\lambda_{er} + \alpha_w d_{ti}} \qquad (۱۱)$$

$$\alpha_w = \alpha_w^\circ + 0.444 \ Re\,Pr\frac{\lambda_g}{d_p} \qquad (۱۲)$$

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^\circ + 0.14\lambda_g Re\,Pr \qquad (۱۳)$$

در رابطه(۱۲)، α_w° با رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\alpha_w^\circ = \frac{8.694}{(d_{ti})^{1.33}}\lambda_{er}^\circ \qquad (۱۴)$$

در روابط(۱۲) و (۱۳)، λ_{er}و α_w از دو قسمت استاتیک و دینامیک در نظر گرفته شده اند که به نوع و اندازه کاتالیست بستگی دارند. برای محاسبه λ_{er}°، روابط زیر به کار می روند:

$$\frac{\lambda_{er}^\circ}{\lambda_g} = \varepsilon_B\left(1+\beta\frac{d_p\alpha_{rv}}{\lambda_g}\right) + \frac{\beta(1-\varepsilon_B)}{\dfrac{1}{\frac{1}{\varphi}+\frac{\alpha_{rs}d_p}{\lambda_g}} + \gamma\dfrac{\lambda_g}{\lambda_s}} \qquad (۱۵)$$

$$\alpha_{rv} = \frac{0.227\times10^{-3}}{1+\dfrac{\varepsilon_B}{2(1-\varepsilon_B)}\dfrac{1-e_B}{e_B}}\left(\frac{T}{100}\right)^3 \qquad (۱۶)$$

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۱ مقایسه نتایج شبیه سازی با روابط گوناگون، ارائه شده از سوی برخی محققان

مولف	رابطه سینتیکی	Toutle (k)	خطا(٪)	Poutlet (bar)	خطا(٪)
A ker and Camo (1995) [21]	$-r_{CH_4} = k_\circ e^{-E/RT} PCH_4$	۱۰۳۷۲	۱۱/۶	۸/۴	۳۰
Boudart (1967) [22]	$-r_{CH_4} = k_\circ e^{-E/RT} PCH_4$	۱۰۴۲/۱۵	۱۱/۲	۸/۲	۳۲
Allen (1975) [23]	$-r_{CH_4} = k_\circ e^{-E/RT} PCH_4$	۱۱۲۷۳۲	۴	۹/۶۷	۲۰
Rostrup- Nielsen (1973) [24]	$-r_{CH_4} = k_\circ e^{-E/RT} [P_{CH_4} - (1-(Q_r/K_P))]$	۱۱۰۰/۴	۶	۹/۳	۲۲/۵
Hyman(1968)[9]	$-r_{CH_4} = k_\circ e^{-E/RT} (K_{E1} P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - P_{H_2O}^4 P_{CO_2})$	۱۱۲۰/۵۷	۴/۴	۸/۷۷	۲۷
Xu&Fromet (1989) [11]	در متن به این روابط اشاره شده است	۱۱۶۵/۱۴	۰/۶۹	۱۱/۴۳	۴/۷۵

دمای خروجی راکتور صنعتی (K) = ۱۱۷۳/۱۵

فشار خروجی راکتور صنعتی (bar) = ۱۲

$$\alpha_{rs} = 0.277 \times 10^{-3} \frac{e_B}{2-e_B} \left(\frac{T}{100}\right)^3 \qquad (۱۷)$$

β ضریبی است که به شکل هندسی ذره و دانسیته بستر بستگی دارد و مقدار آن بین ۰/۹ – ۱ می‌باشد. φ که به تخلخل بستر کاتالیستی بستگی دارد و بیانگر اثر آن است، از روابط زیر محاسبه می‌گردد [14]:

$$\varphi = \varphi_2 + (\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\varepsilon_B - 0.260}{0.476 - 0.260} \qquad (۱۸)$$

در رابطه (۱۵)، $\gamma = \frac{2}{3}$ می‌باشد.

سینتیک واکنش. برای واکنش ریفرمینگ متان، معادلات بسیاری برای سرعت توسط محققان ارائه شده است. برای انتخاب رابطه سرعتی که با مقادیر صنعتی از همخوانی بیشتری برخوردار باشد، در شبیه‌سازی توسط برنامه کامپیوتری نوشته شده در کار حاضر، صحت هر یک از این روابط مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج به دست آمده از مقایسه با داده‌های واحد پتروشیمی، در جدول(۱) آورده شده است.

همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود تنها رابطه‌ای که در مقایسه با مقادیر صنعتی از خطای کمتری برخوردار است، رابطه سرعت ارائه شده از سوی Xu & Froment می باشد که در این مقاله نیز از آن استفاده می گردد. بر طبق رویه به کار گرفته شده در استنتاج این روابط، واکنش‌های اصلی که در فرآیند تولید گاز سنتز از آنالیز ترمودینامیکی به دست می‌آیند[11] عبارتند از:

$$CH_4 + +H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$
$$\Delta H_{298} = +206.1 \ \ KJ/Kmol \qquad (۱۹)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
$$\Delta H_{298} = -41.15 \ \ KJ/Kmol \qquad (۲۰)$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$$
$$\Delta H_{298} = +165 \ KJ/Kmol \qquad (۲۱)$$

روابط سرعت متناظر با واکنش‌های فوق چنین‌اند :

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۲ مقادیر ضرایب A معادلات آرنیوس و وانتهوف

$A(k_1)$	$A(k_2)$	$A(k_3)$	$A(K_{CO})$	$A(K_{H_2})$	$A(K_{CH_4})$	$A(K_{H_2O})$
$4/225\times10^{15}$	$1/955\times10^{6}$	$1/020\times10^{15}$	$8/23\times10^{-5}$	$6/12\times10^{-9}$	$6/65\times10^{-4}$	$1/77\times10^{5}$

جدول۳ مقادیر E و H معادلات آرنیوس و وانتهف (kJ/mol)

E_1	E_2	E_3	ΔH_{CO}	ΔH_{H_2}	ΔH_{CH_4}	ΔH_{H_2O}
۲٤۰/۱	٦۷/۱۳	۲٤/۹	-۷۰/٦٥	-۸۲/۹	-۳۸/۲	۸۸/٦

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2/5}}\left(P_{CH_4}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1}\right)\Big/(DEN)^2 \quad (۲۲)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}}\left(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}P_{CO_2}}{K_2}\right)\Big/(DEN)^2 \quad (۲۳)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3/5}}\left(P_{CH_4}P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3}\right)\Big/(DEN)^2 \quad (۲۴)$$

$$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O}P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

سرعت واکنش برای سایر اجزاء نیز عبارتند از:

(۲۵) سرعت تشکیل CO : $r_{CO} = r_1 - r_2$

(۲۶) سرعت تشکیل CO_2 : $r_{CO_2} = r_2 + r_3$

(۲۷) سرعت مصرف CH_4: $r_{CH_4} = r_1 + r_3$

ثابت‌های سرعت واکنش و جذب در معادلات فوق به صورت زیر به دست می‌آیند:

معادله آرنیوس:

$$k_i = A_i\, e^{-E_i/RT}, \quad i = 1,2,3 \quad (۲۸)$$

معادله وانتهف:

$$K_j = A_j\, e^{-E_j/RT}, \quad j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (۲۹)$$

در رابطه(۲۹)، E انرژی اکتیواسیون و ΔH، آنتالپی جذب روی سطح کاتالیست می باشد. مقادیر این ضرایب در جدول‌های (۲) و (۳) آورده شده‌اند.

افت فشار در راکتور. به دلیل انجام واکنش در یک بستر کاتالیستی، با افت فشار گاز در بستر مواجه می‌باشیم. با توجه به اینکه روابط سرعت بر حسب فشار جزئی اجزاء بیان می‌شوند، افت فشار درون بستر در عملکرد و راندمان آن تأثیر داشته و باید در نظر گرفته شود[14]:

$$\frac{\delta P_t}{\delta z} = -10^{-5} f \frac{e_g\, v_s^2}{d_p} \quad (۳۰)$$

در رابطه(۳۰)، P_t برحسب atm است و f چنین تعریف می‌گردد:

$$f = \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B}\left[a + \frac{b(1-\varepsilon_B)}{Re}\right]$$

$$a = 1.75 \quad b = 150 \quad Re/(1-\varepsilon_B) < 500$$

$$a = 1.24 \quad b = 368 \quad 1000 < Re/(1-\varepsilon_B) < 5000$$

$$a = 1.75 \quad b = 4/2Re^{5/6} \quad 5000 \le Re/(1-\varepsilon_B) \quad (۳۱)$$

فاکتور تأثیر η. برای کاتالیست‌های صنعتی که اندازه آنها بزرگ است به خاطر وجود محدودیت نفوذ، معادله سرعت باید تصحیح شود. بنابراین سرعت واقعی ذرات با ضرب کردن در یک ضریب به نام ضریب تأثیر، به دست می آید. ضریب تأثیر برابر است با نسبت سرعت در شرایط داخل کاتالیست، به سرعت در شرایط سطح خارجی کاتالیست. در محاسبه ضریب تأثیر η، فرضیات

www.SID.ir

Archive of SID

زیر اعمال شده است:

- دمای سراسر یک ذره کاتالیست یکسان می باشد.
- ذرات کاتالیست کروی هستند.

با در نظر گرفتن فرضیات اخیر، ضریب تأثیر به صورت زیر بیان می گردد:

$$\eta_i = \frac{\int_0^V r_i(P_s) e_s \frac{dV}{V}}{r_i(P_s^s) e_s} \qquad (۳۲)$$

در رابطه فوق V حجم دانه کاتالیست، e_s چگالی دانه کاتالیست P_s^s فشار جزئی در سطح کاتالیست و $r_i(P_s^s)$ سرعت واکنش جزء iام با فشار روی سطح کاتالیست می باشند.

برای به دست آوردن مقدار η_i و سرعت واکنش‌ها باید پروفیل فشار جزئی اجزاء در دانه کاتالیست را به دست آورد. با انتخاب دو جزء کلیدی CO_2 و CH_4 و نوشتن معادلات پیوستگی در دانه کاتالیست، پروفیل فشار جزئی آنها نتیجه می‌گردد [11]:

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(D_{e,CH_4}\,\xi^2\,\frac{dP_{s,CH_4}}{d\xi}\right) = 10^{-2} R T . R_p^2 . r'_{CH_4}(P_s) e_s \qquad (۳۳)$$

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(D_{e,CO_2}\,\xi^2\,\frac{dP_{s,CO_2}}{d\xi}\right) = 10^{-2} R T . R_p^2 . r'_{CO_2}(P_s) e_s \qquad (۳۴)$$

شرایط مرزی:

$$dP_{s,CO_2}/d\xi = dP_{s,CH_4}/d\xi = 0 \qquad \text{at } \xi = 0$$
$$P_{s,CO_2} = P_{CO_2}, P_{s,CH_4} = P_{CH_4} \qquad \text{at } \xi = 1$$

r'_{CH_4} و r'_{CO_2} به ترتیب، مقادیر سرعت مصرف CO_2 در معکوس واکنش‌های (۲۰) و (۲۱)، و سرعت تشکیل CH_4 در معکوس واکنش‌های(۱۹) و (۲۱)، می‌باشند. همچنین ζ طول بی بعد دانه کاتالیست است که به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\zeta = \frac{r_P}{R_P}$$

در رابطه فوق R_P شعاع دانه و r_P فاصله از سطح کاتالیست می باشد.

پروفیل اجزاء وابسته با استفاده از روابط جبری زیر به دست می‌آیند:

$$P_{s,CO} - P_{CO} = (D_{e,CO_2}/D_{e,CO})(P_{CO_2} - P_{s,CO_2}) - (D_{e,CH_4}/D_{e,CO})(P_{s,CH_4} - P_{CH_4}) \qquad (۳۵)$$

$$P_{s,H_2O} - P_{H_2O} = (D_{e,CO_2}/D_{e,H_2O})(P_{CO_2} - P_{s,CO_2}) + (D_{e,CH_4}/D_{e,H_2O})(P_{s,CH_4} - P_{CH_4}) \qquad (۳۶)$$

$$P_{s,H_2} - P_{H_2} = (D_{e,CO_2}/D_{e,H_2})(P_{s,CO_2} - P_{CO_2}) - (3D_{e,CH_4}/D_{e,H_2})(P_{s,CH_4} - P_{CH_4}) \qquad (۳۷)$$

در این روابط D_{e,CO_2} و D_{e,CH_4} ضرایب نفوذ موثر CO_2 و CH_4 در داخل دانه کاتالیست اند.

در شکل(۲)، نتایج به دست آمده از شبیه سازی کامپیوتری تغییرات فشار جزئی اجزاء داخل دانه کاتالیست، در طول معینی از راکتور واحد پتروشیمی نمایش داده شده است.

معادلات محاسبه خواص فیزیکی سیال

دانسیته مخلوط. با فرض ایده‌آل بودن گاز فرآیند خواهیم داشت:

$$PV = nRT, \qquad n = m/M$$
$$P = e_g \frac{R}{M} T \qquad (۳۸)$$
$$M = \sum_{i=1}^{N} y_i M_i$$

M_i جرم مولکولی جزء iام و R ثابت گازها می باشد.

گرمای ویژه مخلوط. گرمای ویژه مخلوط گاز ایده‌آل طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود[15]:

$$C_{Pg}^{ig} = \sum_{i=1}^{n} y_i C_{Pi}^{ig}$$

$$C_{Pi}^{ig}/RT = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \qquad (۳۹)$$

www.SID.ir

Archive of SID

y_i کسر مولی جزء iام در مخلوط می باشد. ضرایب رابطه(۳۹)، در جدول(۴) آورده شده‌اند.

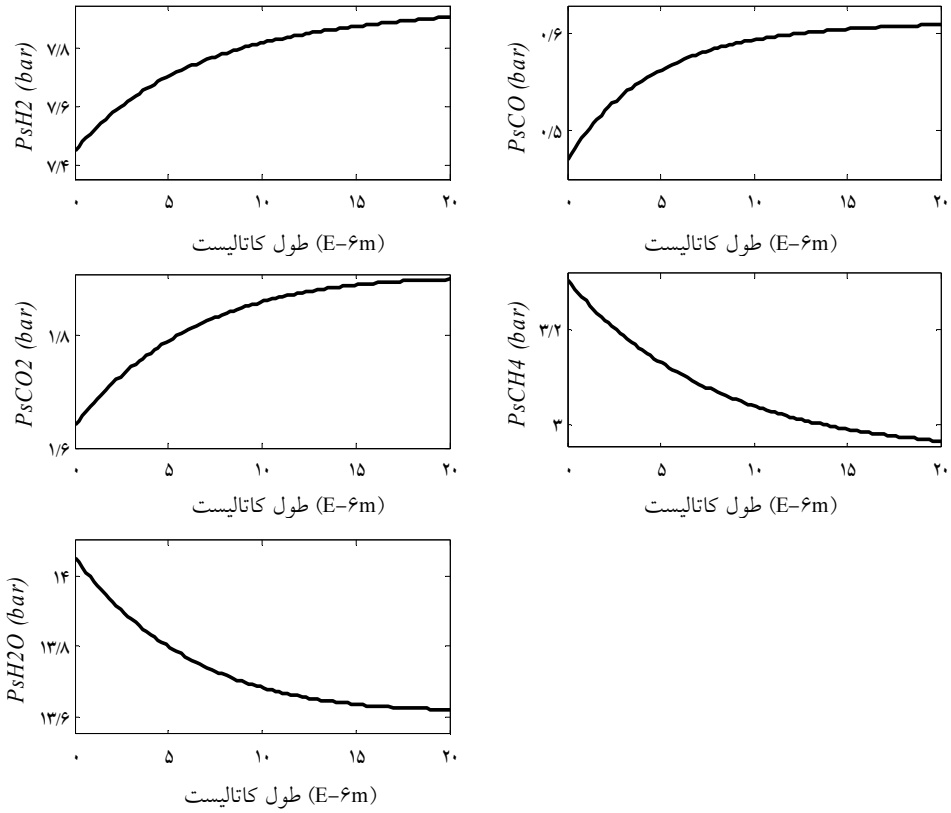
هدایت حرارتی مخلوط. هدایت حرارتی مخلوط گاز را از رابطه زیر می توان به دست آورد[16]:

$$\lambda_g = \sum_{1}^{N} y_i \lambda_i \qquad (۴۰)$$

λ_g هدایت حرارتی مخلوط گاز ایده‌ال، λ_i هدایت حرارتی جزء iام و y_i درصد مولی آن در مخلوط گاز فرآیند می‌باشد. λ_i تابعی از دما و فشار است. تقریباً به ازاء هر bar ۱ افزایش فشار، هدایت

جدول٤ مقادیر ضرایب گرمای ویژه

i	A	B ×۱۰^۳	C ×۱۰^٦	D×۱۰^٦
$CH_۲$	۱/۷۰۲	۹/۰۸۱	−۲/۱٦٤	-
$H_۲$	۳/۲٤	۰/٤۲۲	-	۰/۰۸۳
CO	۳/۳۷٦	۰/٥٥۷	-	−۰/۰۳۱
$CO_۲$	۳/٤۷٥	۱/۰٤٥	-	−۱/۱٥۷
$N_۲$	۳/۲۸۰	۰/٥۹۳	-	۰/۰٤۰
$H_۲O$	۳/٤۷	۱/٤٥۰	-	۰/۱۲۱



شکل۲ توزیع فشار جزئی اجزاء گاز فرآیند در لایه فعال داخل دانه کاتالیست

www.SID.ir

Archive of SID

حرارتی گاز در حدود ۱درصد افزایش می یابد بنابراین خواهیم داشت:

$$\lambda_g = (1+0.01\,P)\sum_{1}^{N} y_i\lambda_i$$

$$\lambda_i = A + BT + CT^2 + DT^3 \qquad K\,(W/m.K) \quad (۴۱)$$

ضرایب در جدول(۵) آورده شده اند.

ویسکوزیته مخلوط. ویسکوزیته مخلوط گاز را از رابطه زیر می توان به دست آورد[16]:

$$\mu_g = \sum_{1}^{N} y_i\mu_i \quad (۴۲)$$

μ_i تابع دما و فشار می باشد، اما وابستگی آن به دما بیشتر است و تنها در فشارهای بالا به طرز محسوسی تغییر می‌کند. بستگی μ_i نسبت به دما از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\mu_i \times AJ = \left[0.807\ T_{ri}^{0.618} - 0.357\exp(-0.449\ T_{ri}) + 0.34\exp(-4.058\ T_{ri}) + 0.18\right] F_P^\circ F_Q^\circ \quad (۴۳)$$

$$AJ = 0.176\left(\frac{T_{ci}}{M_i^3 P_{ci}^4}\right)^{0.166} \quad (۴۴)$$

$$F_P^\circ = 1 \quad 0 \le dr \le 0.022$$

$$F_P^\circ = 1 + 30.55(0.292 - Z_{ci})^{1.72} \quad 0.022 \le dr \le 0.075$$

$$F_P^\circ = 1 + 30.55(0.292 - Z_{ci})^{1.72} \times 0.96 + \ldots 0.075 \le dr \qquad 0.1(T_{ri} - 0.7)$$

$$dr_i = 52.46\frac{d_i^2 P_{ci}}{T_{ci}^2}$$

در روابط بالا d ممنتم دو قطبی می‌باشد و F_Q° برای گازهای کوانتمی(H_2, He و D_2) به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$F_Q^\circ = 1.22\ Q^{0.15}\left\{1 + 0.00385\ \left[(T_r - 12)^2\right]\right.$$

$$Q = 1.38 \quad (He)$$
$$= 0.76 \quad (H_2)$$
$$= 0.52 \quad (D_2) \quad (۴۵)$$

بسته به اینکه مقدار داخل پرانتز مثبت یا منفی باشد،۱+ یا۱- به جای sign قرار می‌گیرد.

محاسبه ضریب نفوذ. در این مقاله ضرایب نفوذ مؤثر اجزاء در داخل دانه کاتالیست از رابطه زیر محاسبه شده است[11]:

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_s}{\tau} D_i \quad (۴۶)$$

در رابطه(۴۶)، ε_s تخلخل دانه کاتالیست و τ پیچ و خم و انحناء آن می‌باشد. مقدار D_i با رابطه زیر محاسبه می‌شود[11]:

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{ik}} \quad (۴۷)$$

D_{im} ترم نفوذمولکولی در مخلوط گاز و D_{ik} ترم نفوذ نادسن درون کاتالیست در رابطه (۴۷) می‌باشد، که برای محاسبه آنها از روابط زیر استفاده می‌نماییم:

ترم نفوذ نادسن[17]:

$$D_{ik} = a_p \frac{\varepsilon_s}{\tau}\frac{2}{3}\left[\frac{8RT}{\pi M_i}\right]^{0.5} \quad (۴۸)$$

ترم نفوذمولکولی [18]:

$$\frac{1}{D_{im}} = \frac{1}{1-y_i}\sum_{j=2}^{N}\frac{y_j}{D_{ij}} \quad (۴۹)$$

a_p متوسط شعاع روزنه کاتالیست می باشد و D_{ij} ضریب نفوذ دو جزئی بوده که از روابط زیر به دست می‌آید:

$$D_{ij} = \frac{10^{-4}\left(1/084 - 0/249\sqrt{\frac{1}{M_i}+\frac{1}{M_j}}\right)T^{1/5}\sqrt{\frac{1}{M_i}+\frac{1}{Mj}}}{P_t\,(r_{ij})^2\,f\left(kT/\varepsilon'_{ij}\right)}$$

$$r_{ij} = \frac{r_i + r_j}{2}$$

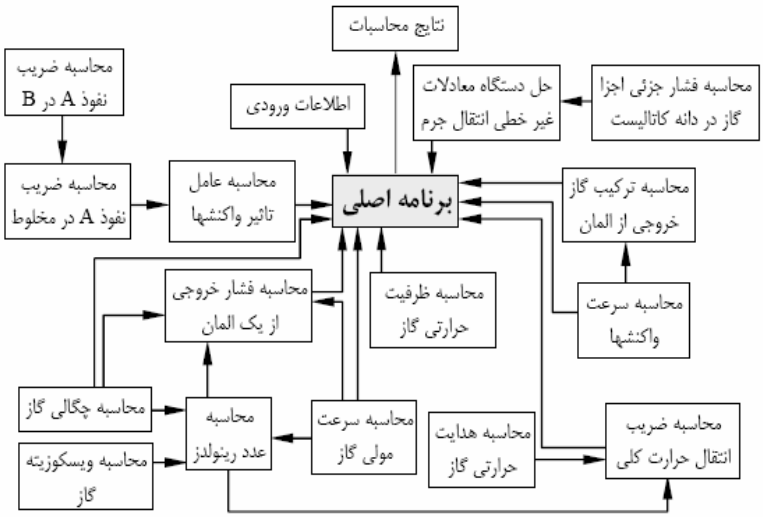
$$\varepsilon'_{ij} = \sqrt{\varepsilon'_i\varepsilon'_j} \quad (۵۰)$$

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۵ مقادیر ضرایب هدایت حرارتی

i	A	B	C	D
H_2	8.099×10^{-3}	6.689×10^{-4}	-4.158×10^{-7}	1.562×10^{-10}
CO	5.067×10^{-4}	9.125×10^{-5}	-3.524×10^{-8}	8.199×10^{-12}
CO_2	-7.215×10^{-3}	8.015×10^{-5}	5.477×10^{-9}	-1.053×10^{-11}
H_2O	7.341×10^{-3}	-1.015×10^{-5}	1.801×10^{-7}	-9.100×10^{-11}
N_2	3.919×10^{-4}	8.727×10^{-5}	-5.067×10^{-8}	1.504×10^{-11}
CH_4	-1.869×10^{-3}	8.099×10^{-3}	1.179×10^{-7}	-3.614×10^{-11}



شکل۳ روند حل فرآیند

در رابطه(۵۰)، P_t فشار کل است و بر حسب atm می‌باشد.

حل معادلات

برای انجام شبیه سازی راکتور، روابط(۶)، (۷) و تمامی پارامترهای موجود در این روابط اعم از خصوصیات فیزیکی، سرعت واکنش‌ها و ضرایب تأثیر، باید به طور همزمان حل شوند. این روابط از نوع دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی با شرایط اولیه بوده وبرای حل عددی آنها از تابع آماده ODE15S در نرم افزار MATLAB استفاده می نماییم[19]. به همین منظور ابتدا راکتور به n قسمت مساوی تقسیم شده و با حل روابط فوق در هر قسمت در طول راکتور پیش می رویم. مراحل انجام عملیات در شکل(۳) مشاهده می شود. همچنین مشخصات راکتور و کاتالیست و ترکیب خوراک ورودی، در جدول‌های (۶) و (۷)آورده شده اند[20]. در جدول (۸) نیز، نتایج حاصل از شبیه سازی با مقادیر صنعتی آن ملاحظه می گردد. مقایسه

www.SID.ir

Archive of SID

میان نتایج، توافق خوبی را نشان می‌دهد که بیانگر تأیید مدل سینتیکی انتخاب شده می‌باشد.

جدول ٦ مشخصات راکتور و کاتالیست آن

قطر داخلی تیوب (m)	۰/۱۰۱۴
قطر خارجی تیوب (m)	۰/۱۳۲۰
طول کل تیوب(m)	۱۲/۲
طول حرارت دیده تیوب(m)	۱۱/۶۸
قطر بیرونی حلقه کاتالیست(m)	۰/۰۱۷۲
قطر داخلی حلقه کاتالیست(m)	۰/۰۰۸۴
ارتفاع کاتالیست(m)	۰/۰۱
چگالی کاتالیست (Kg/m^3)	۲۳۵۵/۲
ε_s	۰/۵۲۸
τ	۳/۵۴

جدول۷ مشخصات خوراک ورودی راکتور پتروشیمی اراک

دمای ورودی	۷۹۳/۱۵(K)
فشار ورودی	۱۵/٤ (bar)
مقادیر مولی اجزاء خوراک در هر لوله (kmol/hr)	
CH_4	۲/٦۳۸
H_2	۰/۱۰۱
CO_2	۸/۹۷
CO	۰/۰
H_2O	۸/۱۱
N_2	۰/۰۲۷
C_2H_6	۰/۲۸
C_3H_8	۰/۱۰
$i-C_4H_8$	۰/۰۲
$n-C_4H_8$	۰/۰۲
مقدار متان معادل	۱/۰۳٤٤
مقدار خوراک در هر لوله	۲۰/۲۹

جدول۸ مقایسه نتایج صنعتی با نتایج حاصل از شبیه سازی

پارامتر	صنعتی	شبیه سازی	مقدار خطا
دمای خروجی(K)	۱۱۷۳/۱۵	۱۱٦۵/۱٤	٪۰/٦۹
فشارخروجی(bar)	۱۲	۱۱/٤۳	٪٤/۷۵
مقدار محصولات خروجی از راکتور(kmol/hr)			
H_2	۷/۱٤	۷/۱٤۷	٪۰/۰۹۸
CO	٦/۹۱	٦/۷٤	٪۲/۳
CO_2	۵/٦۵۱	۵/۸	٪۲/٦
N_2	۰/۰۲۷۵	۰/۰۲۷۵	٪۰
CH_4	۰/۰۳۵	۰/۰۳٤	٪۳/۱۳
H_2O	۷/۷۷۳	۷/٦۷٦	٪۱/۲٤
H_2/CO	۱/۰۳	۱/۰٦	٪۲/۹

بررسی تأثیر شرایط عملیاتی

در خصوص واکنش‌های ریفرمینگ نکته‌ای که باید مورد توجه قرار گیرد، انجام واکنش‌های هیدروکراکینگ در ورودی لوله می‌باشد. در گاز طبیعی ترکیبات سنگین‌تر از متان نیز وجود دارد. اما تحقیقات و آزمایشات به عمل آمده نشان می‌دهد، که در فاصله خیلی کوتاهی از ورودی لوله اثری از این ترکیبات وجود ندارد. این مطلب نشان دهنده انجام واکنش‌های هیدروکراکینگ می‌باشد. واکنش‌های هیدروکراکینگ مطابق رابطه زیر اتفاق می‌افتند:

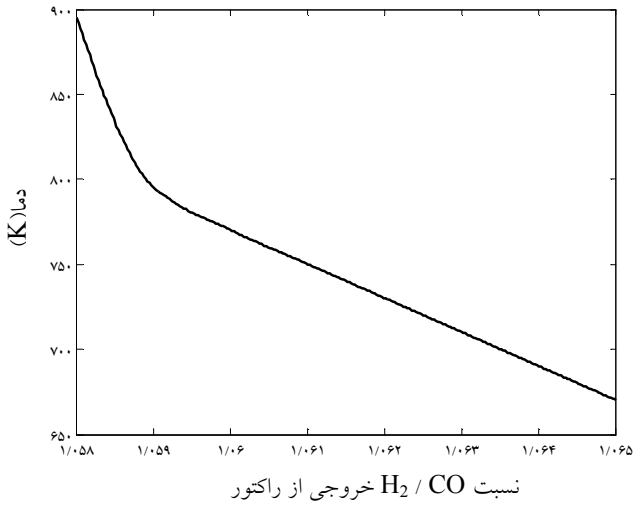
$$C_kH_{2k+2} + (k-1)H_2 \Leftrightarrow kCH_4 \qquad (۴۱)$$

در ورودی لوله، ترکیبات سنگین تر از متان شکسته شده و تولید متان معادل می نمایند. در مدل ارائه شده، مقدار متان معادل، به متان موجود در خوراک اصلی اضافه شده و نیز، هیدروژن معادل مصرفی در این واکنش‌ها، از مقدار هیدروژن تولیدی کسر می گردد.

در ادامه با استفاده از برنامه کامپیوتری نوشته شده، تأثیرات هر یک از پارامترهای عملیاتی بر میزان گاز سنتز خروجی از راکتور را مورد بررسی قرار می دهیم.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ٤ تغییر دمای خوراک و اثر آن بر نسبت H_2/CO خروجی از راکتور

جدول۹ اثر دمای گاز فرآیند، در فشار ورودی (bar) ۱۲، بر فشار و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر

T_{in} (K)	%CH_4	%CO	%CO_2	%H_2	P_{out} (bar)
۷۹۳/۱۵	۰/۱۲۲	۲٤/۵۷	۲۰/۱٦	۲۵/۱	۹/۵۹
۹۲۳/۱۵	۰/۱۲۱	۲٤/۸	۲۰/۱۵	۲۵/۲۳	۹/۵۷

اثر افزایش دما در فشار ثابت. با افزایش دمای گاز ورودی، درصد متان و دی اکسید کربن کاهش یافته و درصد هیدروژن و بخار آب افزایش می‌یابند. این افزایش با افت فشار همراه می‌باشد. کاهش فشار در دمای ثابت نیز همین اثرات را خواهد داشت. چگونگی تأثیر افزایش دمای گاز ورودی بر فشار و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر در جدول(۹) آورده شده است.

مطابق شکل (۴) با افزایش دما در ورودی راکتور و نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 ثابت، نسبت H_2/CO کاهش می یابد. دلیل این امر استوکیومتری واکنش‌ها است. افرایش دما باعث پیشرفت واکنش ریفرمینگ (واکنش ۱۹) به سمت راست و پیشرفت واکنش شیفت گاز – آب (واکنش۲۰) به سمت چپ می‌شود. پیشرفت واکنش ریفرمینگ به سمت راست، به تولید H_2و CO با نسبت(H_2/CO) حدود ۳ منجر می‌گردد. از طرفی پیشرفت واکنش شیفت گاز – آب به سمت چپ، سبب مصرف هیدروژن و تولید CO گشته که مجموع این عوامل به مصرف یک مول H_2 در مقابل تولید دو مول CO ختم می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می گردد، با افزایش دما نسبت H_2/CO تولیدی در خروجی راکتور تنزل می‌یابد، به طوری که به مقدار یک نزدیک می شود.

اثر افزایش فشار در دمای ثابت. افزایش فشار در دمای ثابت و یا کاهش دمای گاز ورودی در فشار ثابت، موجب افزایش درصد متان، و کاهش درصد هیدروژن و مونواکسیدکربن و بخار آب خواهد شد. از آنجا که تعداد مولها در واکنش شیفت آب–گاز تغییر نمی کند، این واکنش با فشار تأثیر پذیر نیست اما واکنش ریفرمینگ با فشار تأثیرپذیر است و این موجب کاهش نسبت H_2/CO نیز خواهد شد. اثر فشار گاز ورودی ریفرمر و ترکیب مولی گازهای خروجی از آن، در جدول(۱۰) آورده شده است.

www.SID.ir

Archive of SID

اثر مقدار بخـار ورودی. اثـر تغییـرات مقـدار بخـار ورودی بر فشار، دما و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر، در جدول(۱۱) آورده شده است. همان‌طور کـه ملاحظه مـی‌شـود بـا افـزایش مقـدار H_2O در ورودی، نسبت H_2/CO تولیدی افزایش و درصد مولی متان در خروجـی کـاهش مـی یابـد. دلیـل ایـن امـر پیـشرفت واکنش‌ها در اثر حضور بخار آب اضافی می باشد.

تـأثیر شـرایط عملیـاتی و ترکیـب خـوراک بـر نسبت H_2/CO در گاز سنتز تولیدی. از عوامل مـؤثر بر ترکیب گاز سنتز دما، فـشار عملیـاتی و نـسبت‌هـای مـولی H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 خـوراک مـی‌باشـد. تغییر این پارامترها، اولین ابزاری است که می‌توان به کار گرفـت تـا از یـک فرآینـد تبـدیل متـان، نـسبت‌هـای مختلف H_2/CO را برای مصارف گوناگون تولید نمود. با توجه به اینکه اثر فشار نسبت به سایر متغیرهـا کمتـر می‌باشد، این متغیر ثابت در نظر گرفته می‌شود. از آنجـا که واکنش ریفرمینگ بسیار گرمـاگیر اسـت، دمـای بـالا باعث پیشرفت واکنش و تبدیل بیشتر متان می شود.

همچنین، بـه خـاطر اینکـه واکـنش شـیفت گـاز - آب، گرمازا است دمای بالا این واکنش را فرو مـی نـشاند. بنـابراین افزایش دما باعـث تبـدیل بیـشتر متـان بـه CO_2، CO و H_2 و تبدیل کمتر CO به CO_2 می شود.

واکنش‌های ریفرمینگ واکنش‌هایی تعادلی می باشـند، بنـابراین ترکیـب درصـد خـوراک بـه شـدت بـر نسبت H_2/CO تولیدی تأثیر می‌گذارد. در صورتی کـه عامـل تبـدیل کننـده، بخـار آب باشـد سـبب افـزایش نسبت H_2/CO تولیدی شده و در صـورتی کـه عامـل تبدیل‌کننده، مخلوط بخار آب و دی اکـسیدکربن باشـد، بـسته بـه مقـدار هـر یـک از آنهـا، مقـادیر متفـاوتی از نسبت H_2/CO در محصول به دست مـی‌آیـد. افـزایش مقدار CO_2 در خوراک باعث پیـشرفت واکـنش شـیفت گاز- آب بـه سـمت چـپ و کـاهش نـسبت H_2/CO تولیـدی مـی شـود. در شـکل(۵) بـا افـزایش نـسبت H_2O/CH_4 ورودی، در نـسبت CO_2/CH_4 ورودی ثابت و دمای ثابـت، نـسبت H_2/CO تولیـدی افـزایش مـی یابـد. همچنـین بـا افـزایش نـسبت CO_2/CH_4 ورودی، در نسبت H_2O/CH_4 ورودی ثابـت و دمـای ثابت، نسبت H_2/CO تولیدی کاهش می‌یابـد کـه ایـن کاهش در شکل(۶) مشاهده می‌گردد.

جدول۱۰ اثر فشار گاز ورودی به ریفرمر و ترکیب مولی گازهای خروجی از آن

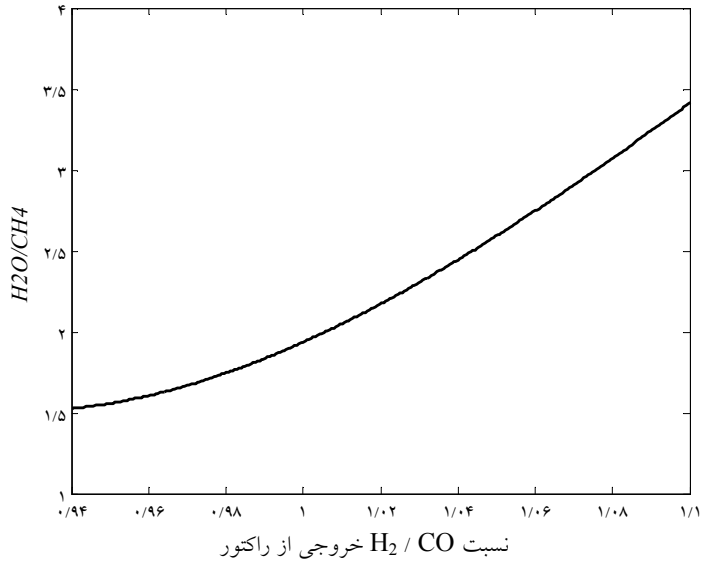
P_{in} (bar)	$\%CH_۴$	$\%CO$	$\%CO_۲$	$\%H_۲$	T_{out} (K)	P_{out} (bar)
۱۲	۰/۱۲۲	۲۴/۵۸	۲۰/۱۵	۲۵/۱۰	۱۱۷۲/۵۲	۹/۵۹
۱۸	۰/۳۲۷	۲۴/۳۵	۲۰/۳۷	۲٤/۸۰	۱۱۷۲/۵۱	۱٦/۵۱

جدول۱۱ اثر تغییر بخار ورودی بر فشار، دما و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر

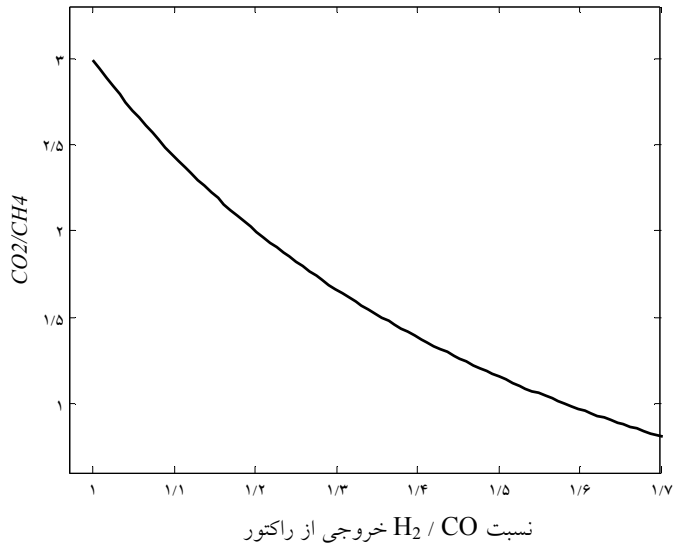
$H_۲O_{in}$ (Kmol/hr)	$\%CH_۴$	$\%CO$	$\%CO_۲$	$\%H_۲$	T_{out} (K)	P_{out} (bar)
۹/۱۲	۰/۱۰۳	۲۳	۲۰/۱۹	۲۵/۳	۱۱۷۲/٤	۹/٤
۸/۱۲	۰/۱۲۲	۲٤/۵۷	۲۰/۱۵	۲۵/۲	۱۱۷۲/۵	۹/۵۹
۷/۱۲	۰/۱٤۵	۲٦/۳	۲۰	۲۵/۱	۱۱۷۲/٦	۹/۷۸

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۵ تغییر نسبت H_2O/CH_4 خوراک و اثر آن بر نسبت H_2/CO خروجی از راکتور

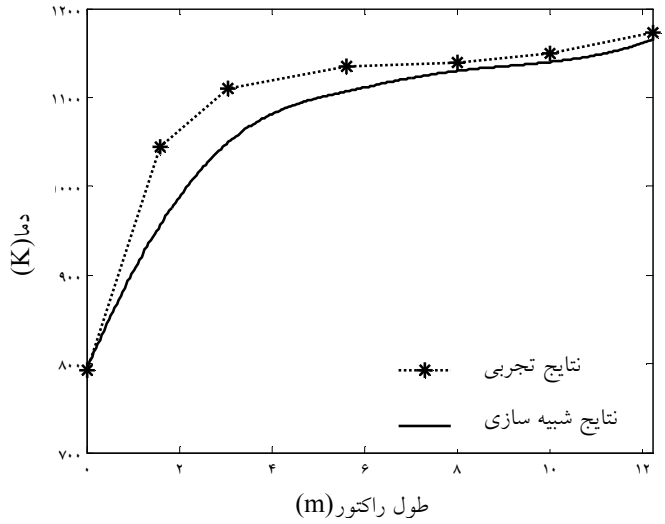


شکل۶ تغییر نسبت CO_2/CH_4 خوراک و اثر آن بر نسبت H_2/CO خروجی از راکتور

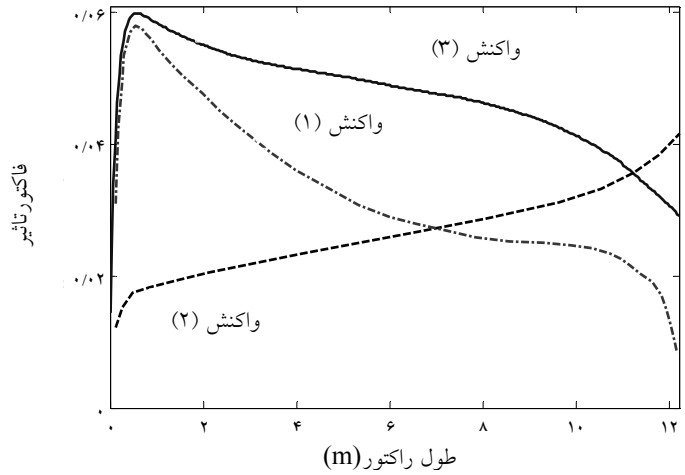
مقایسه چگونگی تغییرات دما در طول راکتور میان نتایج شبیه سازی و مقادیر صنعتی، در شکل(۷) آورده شده است. داده های صنعتی دما در طول راکتور در چند مقطع آن موجود بوده و از پیوستگی دمایی برخوردار نمی باشند. با انطباق بهترین منحنی گذرنده بر آنها، این داده ها به صورت پیوسته در شکل(۷) نمایش داده شده‌اند.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۷ تغییرات دما در طول راکتور



شکل۸ تغییرات فاکتور تأثیر واکنش‌ها در طول راکتور

نتیجه گیری

۱- کم بودن خطا بین نتایج به دست آمده از شبیه سازی با مقادیر صنعتی، درستی مدل و انتخاب معادلات به کار رفته را تأیید می کند.

۲- رابطه سینتیکی که تخمین مناسبی از عملکرد راکتور دارد، رابطه ارائه شده از سوی Xu & Froment می‌باشد نتایج به دست آمده از این رابطه در مقایسه با داده‌های صنعتی، خطای کمتری دارد.

۳- در فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی توسط بخار، گرادیان غلظت اجزاء گاز فرآیند، به لایه بسیار نازکی از قسمت فعال کاتالیست(از درجه 10^{-6}(m)) محدود می‌شود و مقدار عددی عامل تأثیر واکنش‌ها

www.SID.ir

Archive of SID

مطابق شکل (۸)،کوچک می باشد. با توجه به شکل(۲) گرادیان غلظت اجزاء در دانه کاتالیست بسیار تند است و از این رو، در فرآیند یاد شده، مقاومت انتقال جرم اجزاء در دانه کاتالیست، کنترل‌کننده عملکرد فرآیند می‌باشد و عدم لحاظ آن در معادلات مدل منجر به بروز خطای زیادی در نتایج می‌گردد.

۴- از نتایج حاصل از مدل بر روی دانه کاتالیست و تغییرات غلظت اجزاء واکنش دهنده در آن، می‌توان در ساخت کاتالیست‌های واحد ریفرمینگ استفاده نمود. همان‌طور که مشاهده گردید تنها اندکی از لایه فعال کاتالیست در واکنش شرکت می‌کند و عملاً در حدود ۹۵٪ کاتالیست بارگیری شده در لوله ها، برای کاتالیز نمودن واکنش مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. کوچکتر شدن ذرات کاتالیست باعث کاهش مقدار این درصد می‌شود، اما سبب افزایش افت فشار در طول بستر نیز می‌گردد. از آنجا که همواره در صنعت با محدودیت افت فشار مواجه هستیم، می‌توان با ساخت کاتالیست‌هایی با شکل پیچیده به منظور ایجاد سطح داخلی بیشتر، افت فشار کمتر، و با مواد فعال در لایه بیرونی کاتالیست، از یک طرف عامل تأثیر را بهبود بخشید و از طرفی در مصرف فلز فعال که عمدتاً گرانقیمت نیز می‌باشد، صرفه‌جویی نمود.

۵- نسبت H_2/CO پارامتری کلیدی درطراحی راکتورهای گاز سنتز برای کاربرد در واحدهای گوناگون محسوب می‌گردد. بنابراین هرگونه تغییر در مقدار این نسبت در واحد صنعتی را می‌توان با تغییر در درصد خوراک ورودی، به مقدار استاندارد خویش نزدیک نمود و این مهم را می‌توان با شبیه‌سازی‌های صورت گرفته محقق ساخت که این خود از صرفه جویی اقتصادی بالایی در هزینه های واحد برخوردار می باشد.

فهرست علایم

سطح داخلی المان لوله	m^2	A_{in}
ثابت A در رابطه آرنیوس		A_i
ثابت A در رابطه وانتهف		A_j
متوسط شعاع روزنه کاتالیست	m	a_P
غلظت جزء i	mol/m^3	C_i
ظرفیت حرارتی گاز	J/mol.K	C_{Pg}
نفوذ محوری	m^2/sec	Da
نفوذ شعاعی	m^2/sec	Dr
نفوذ موثر جزء i	m^2/sec	$D_{e,i}$
نفوذ جزء i در j	m^2/sec	D_{ij}
نفوذ جزء i	m^2/sec	D_i
نفوذ مولکولی جزء i	m^2/sec	D_{im}
نفوذ نادسن	m^2/sec	D_{ik}
قطر معادل دانه کاتالیست	m	d_p
قطر داخلی لوله راکتور	m	d_{ti}
قطر خارجی لوله راکتور	m	d_{te}
ممنتم دو قطبی	debyes	d
ممنتم دو قطبی کاهیده		d_r
انرژی اکتیواسیون	KJ/mol	E
چگالی گاز	Kg/m^3	e_g
چگالی جامد کاتالیست	kg cat/m^3 cat	e_s
چگالی بستر	kg/m^3	e_B
فاکتور اصطکاک		f
تابع برخورد		$f\left(\frac{kT}{\varepsilon'_{AB}}\right)$
آنتالپی جذب روی کاتالیست	KJ/mol	ΔH_j
آنتالپی تشکیل	J/mol	$\Delta H_{f\,i}$
هدایت حرارت محوری	J/m.K.sec	Ka
هدایت حرارت شعاعی	J/m.K.sec	Kr

www.SID.ir

Archive of SID

K_1	bar^2	ثابت تعادل واکنش اول
K_2		ثابت تعادل واکنش دوم
K_3	bar^2	ثابت تعادل واکنش سوم
K_j	bar^{-1}	ثابت جذب $j = CO, H_2, CH_4$
K_j		ثابت جذب $j = H_2O$
k	erg/K	ثابت بولتزمن
k_i	$mol.bar^{0/5}/(kg\,cat.sec)$	ثابت سرعت واکنش $i = 1,3$
k_i	$mol/(kg\,cat.sec.bar)$	ثابت سرعت واکنش $i = ۲$
M	kg/kmol	جرم مولکولی
m	kg	جرم گاز
Pr		عدد پرانتل
P_t	atm	فشار کلی
$P_{s,i}$	bar	فشار جزءi درسطح کاتالیست
P_i	bar	فشارجزئی i
P_c	bar	فشاربحرانی
R_{Gi}	$mol/m^3.sec$	سرعت کلی واکنش
R_p	m	شعاع دانه کاتالیست
R	J/mol.K	ثابت‌گازها
R_{tube}	m	شعاع لوله راکتور
Re		عددرینولدز
r'_{CO_2}	mol/kg cat.sec	سرعت‌مصرف $CO_۲$ در معکوس واکنش شیفت آب-گاز
r'_{CH_4}	mol/kg cat.sec	سرعت تشکیل $CH_۴$ در معکوس واکنش شیفت آب-گاز
r_1	mol/kg cat.sec	سرعت ذاتی واکنش۱
r_2	mol/kg cat.sec	سرعت ذاتی واکنش۲
r_3	mol/kg cat.sec	سرعت ذاتی واکنش۳
r_{ij}	nm	فاصله بین دومولکول i و j درحالت برخورد
r	m	موقعیت شعاعی لوله راکتور
r_p	m	فاصله از سطح دانه کاتالیست
T_b	K	دمای توده سیال گاز
T_w	K	دمای دیواره لوله راکتور
T_r		دمای کاهیده
T_c	K	دمای بحرانی
U	$J/m^2.sec$	ضریب‌کلی انتقال حرارت
V	m^3	حجم دانه کاتالیست
v_s	m/sec	سرعت ظاهری سیال
y_i		جزءمولی i
Z_c		ضریب تراکم‌پذیری بحرانی
δz	m	طول المان
λ_{st}	J/m.K.sec	هدایت حرارتی دیواره لوله
λ_{er}	J/m.K.sec	هدایت حرارت موثر در بستر
λ_g	J/m.K.sec	هدایت حرارتی گاز
λ_s	J/m.K.sec	هدایت حرارتی کاتالیست
η		عامل تاثیر
ξ		موقعیت شعاعی بی بعد
μ	kg/m.sec	ویسکوزیته گاز
ε'	erg	انرژی جاذبه مولکولی
ε		کسر خالی کاتالیست
ε_B		تخلخل بستر
τ		فاکتور پیچ وخم وانحناء

www.SID.ir

Archive of SID

مراجع

۱. دبیری اصفهانی، حسن، پتروشیمی، موسسه انتشارات جهاد دانشگاهی، (۱۳۷۰)

2. Goff, S. P and I. Wang,"Syn Gas Production By Reforming", Chemical Eng. (August 1987)

3. Tindall, B. M & M. A. Crews "Alternative Technologies to Steam-Methane Reforming", Hydrocarbon Processing (November, 1995)

4. Wagner, Eric. S and G. F. Froment, "Steam Reforming Analyzed", Hydrocarbons Processing, 69-77 (July 1992)

5. Adris, A. M. and B. B. Pruden,"on The Reported Attempts To Radically Improve The Performance of The Steam Methane Reforming Reactor", The Canadian Journal of Chemical Engineering (April, 1996)

6. E. Supp, "How to Synthesis Methanol and Alcohol Mixtures", PP: 103-145, (1989)

7. F. Fischer and H. Tropsh, Brennst.C hem., 1923, 4, 276 and Ger. Patent, 484, 337, (1925)

8. E. Fielder, G. Grossmann, B. Weiss, and C. Writte,"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", A16, pp: 465-486. (1990).

9. Hyman, M. H.,"Simulate Methane Reformer Reactions", Hydrocarbon Processing, 131-137(July 1968)

10.Chandra P.P Singh and Deoki N. Saraf,"Simulation of Side Fired Steam-Hydrocarbon Reformers", Ind. Eng. Chem. Process Design. Dev. (1979)

11. Xu, J., and G. F. Froment,"Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I, Intrinsic Kinetics", Aiche, 88-96 (January1989)

12. Carberry, J.J., Can. J. Chem. Eng., 36, 207 (1958).

13. De Wasch, A. P., & G. F. Froment,"Heat Transfer In Packed Beds", Chem. Eng. Sci, 27, 567-586 (1972).

14. Froment, G. F. and K. B. Bischoff,"Chemical Reactor Analysis and Design, John Willy (1990).

15. Smith, J. M., and H. C Vanes,"Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Mc Grow Hill (1987).

16. Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases And Liquids", Mc Graw Hill (1987).

17. R. Jackson, "Transport in Porous Catalysts", Elsevier, Amsterdam, (1977).

18. Terybal R.,"Mass Transfer operation",Mc Graw Hill (1990).

19.Shampine, L. F., M. W. Reichelt, and J.A. Kierzenka, "Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink", SIAM Review, Vol. 41, pp 538-552., (1999)

20. 2-EH PLANT operating Manual (AR.P.C)

21. Akers, W. W., and D. P. Camp, "Kinetics of the Methane-Steam Reaction", Aiche J., 1(4), 471 (1955).

www.SID.ir

Archive of SID

22. Boudart, M., D. E. Mears, and M. A. Vannice, "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Congres International Chimie Industrielle, Compte-Rendu 36, Industrie Chimique Belge, 32 (I), 281 (1967).
23. Allen, D. W., E. R. Gerhard, and M. R. Likins, "Kinetics of the Methane-Steam Reaction", Ind. Eng. Chem. P. D. D., 14(3), 256 (1975).
24. Rostrup-Nielsen, J. R., "Activity of Nickel Catalysts For Steam Reforming of Hydrocarbons", J. Catal., 31, 173 (1973).

www.SID.ir