

شبیه سازی راکتور بستر ثابت سنتز فیشر- تروپش در فرایند GTL با استفاده از فناوری دینامیک سیالات محاسباتی

حسام سلیمی، شاهرخ شاه حسینی*⁺

آزمایشگاه تحقیقاتی طراحی، شبیه سازی و کنترل فرآیندها، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: در این مطالعه تبدیل گاز سنتز استاندارد به هیدروکربن های خطی در یک راکتور فیشر- تروپش بستر ثابت تک لوله ای با استفاده از فناوری دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از یک مدل جامع دو بعدی شبه همگن شامل معادله های بقای جرم، انرژی، مومنتوم و اجزا و همچنین سرعت واکنش استفاده و توسط کدهای محاسباتی، حل عددی شده است. راکتور از نوع پوسته و لوله بوده که با کاتالیست های کروی پایه کبالت پر شده بود. شرایط عملیاتی بدین قرار بود: دمای سیال خنک کننده ۵۵۵ کلوین، فشار ۱۷ بار و شدت جریان مولی گاز سنتز ورودی معادل با 0.335 gmole/s . رفتار پیش بینی شده میزان تبدیل کربن مونوکسید و هیدروژن، میزان تولید هیدروکربن ها، افت فشار و دمای سیال در طول محور راکتور مورد تجزیه قرار گرفت. نتیجه های به دست آمده از این شبیه سازی با داده های تجربی موجود، اعتباری سنجی شد. مدل ریاضی مورد استفاده، میزان تبدیل کربن مونوکسید و هیدروژن را به ترتیب برابر با ۴۶ و ۴۹ درصد پیش بینی کرد که در مقایسه با مقادیرهای تجربی، به ترتیب خطای مثبت ۱۵ و ۱۴ درصدی را نشان داد. در مورد فرآورده های واکنش، بیشترین خطای به دست آمده در پیش بینی میزان تولید پروپان با ۱۴ درصد به دست آمد که نشان از تطابق خوب بین نتیجه های به دست آمده از مدل و داده های تجربی دارد.

واژه های کلیدی: سنتز فیشر- تروپش؛ راکتور بستر ثابت؛ کاتالیست کبالت؛ مدل ریاضی دو بعدی؛ دینامیک سیالات محاسباتی.

KEYWORDS: Fischer-Tropsch synthesis; Fixed bed reactor; Cobalt catalyst; 2D mathematical model; Computational fluid dynamics.

مقدمه

در چارچوب فناوری هایی مانند GTL^(۳)، CTL^(۳)، BTL^(۴) قرار می گیرد [۱]. سنتز فیشر- تروپش، فرایندی است کاتالیستی که طی آن از گاز سنتز، متشکل از CO و H₂، هیدروکربن های مایع تولید می شوند. گستره فرآورده های به دست آمده

یکی از راه های استفاده از گاز طبیعی تبدیل آن به مواد ارزشمند دیگر است. سنتز فیشر- تروپش^(۱) روشی مناسب برای تبدیل گاز طبیعی، زغال سنگ و یا پسماند زیستی به فرآورده های با ارزش تر مانند سوخت های مایع می باشد. فرایند سنتز فیشر- تروپش

*عهد دار مکاتبات

+E-mail: shahrokh@iust.ac.ir

(۱) Fischer-Tropsch

(۲) Gas To Liquid

(۳) Coal To Liquid

(۴) Biomass To Liquid

جدول ۱- واکنش‌های سنتز فیشر - تروپش.

واکنش‌های اصلی	گرمای واکنش (kJ/mol)
پارافین‌ها: $(\gamma n + 1)H_{\gamma} + nCO \rightarrow C_n H_{\gamma n + \gamma} + nH_{\gamma}O$	-۱۷۰
الفین‌ها: $\gamma n H_{\gamma} + nCO \rightarrow C_n H_{\gamma n} + nH_{\gamma}O$	-۱۵۲
جابجایی گاز - آب: $CO + H_{\gamma}O \leftrightarrow CO_{\gamma} + H_{\gamma}$	-۴۱
واکنش‌های جانبی	
الکل‌ها: $\gamma n H_{\gamma} + nCO \rightarrow C_n H_{\gamma n} + \gamma O + (n-1)H_{\gamma}O$	—
اکسایش کاتالیستی: $M_x O_y + \gamma H_{\gamma} \leftrightarrow H_{\gamma}O + xM$	—

سنتز فیشر - تروپش نیز مورد توجه واقع شده است. در این پژوهش فرایند سنتز - فیشر تروپش دما پائین در راکتور بستر ثابت لوله‌ای با استفاده از فناوری دینامیک سیالات محاسباتی مورد مطالعه قرار گرفته است و هدف از انجام آن، پیش بینی عملکرد راکتور شامل پروفایل‌های دما، فشار و غلظت، میزان پیشرفت واکنش و توزیع فراورده‌ها می‌باشد.

تاکنون پژوهش‌های زیادی بر روی مدل‌سازی این فرایند انجام پذیرفته است. اتوود^(۲) و همکاران [۵] مدلی یک بعدی و ناهمگن را برای بررسی تاثیر پارامترهای گوناگون بر عملکرد راکتورهای صنعتی ارائه دادند. باب^(۳) و همکاران [۶] مدلی دو بعدی و شبه همگن را برای پیش‌بینی توزیع فراورده ارائه کردند. لیو^(۴) و همکاران [۷] با استفاده از مدلی دو بعدی و ناهمگن رفتار پایا و پویای راکتور بستر ثابت فرایند سنتز فیشر - تروپش را مورد مطالعه قرار دادند. ونگ^(۵) و همکاران [۸] مدلی یک بعدی و ناهمگن را برای شبیه‌سازی عملکرد راکتورهای بستر ثابت تولید هیدروکربن ارائه کردند. جس^(۶) و همکاران [۹] از یک مدل دو بعدی و شبه همگن برای مقایسه عملکرد کاتالیست‌های پایه آهن و پایه کبالت در راکتور بستر ثابت چند لوله‌ای، بهره گرفتند. مشاهده‌های آن‌ها نشان داد که سرعت موثر واکنش با کاتالیست کبالت بیش از کاتالیست آهن می‌باشد. گوتل^(۷) و همکاران [۱۰] با استفاده از مدلی یک بعدی انواع راکتورها را شبیه‌سازی و عملکرد آن‌ها را با یکدیگر مقایسه کردند. رحیم‌پور و همکاران [۱۱]

با توجه به شرایط عملیاتی و نوع کاتالیست به کار رفته از C_{γ} تا C_6 است. سوخت‌های تولید شده با استفاده از این روش مانند برش‌های میان تقطیر نفت خام هستند با این تفاوت که بدون ترکیب‌های آلاینده گوگردی و نیتروژنی می‌باشند و درصد هیدروکربن‌های آروماتیکی آن‌ها بسیار ناچیز است [۲]. در نتیجه این فرایند از نظر زیست محیطی بسیار مورد توجه بوده و می‌توان گفت سوخت‌های تولید شده از این روش به دلیل نداشتن مواد سنگین و دارا بودن عدد ستان^(۱) بالا، به لحاظ احتراقی کیفیت بالایی نیز دارند. جدول ۱ مجموعه واکنش‌های درگیر در سنتز فیشر - تروپش را نشان می‌دهد.

فرایند سنتز فیشر - تروپش بسته به فراورده‌های مورد نظر، فرایندی دما پائین، در بازه‌ی دمایی ۲۵۰-۲۰۰ درجه سلسیوس، و یا دما بالا، در بازه‌ی دمایی ۳۵۰-۳۰۰ درجه سلسیوس، می‌باشد. سه نوع راکتور شامل راکتورهای بستر ثابت چند لوله‌ای، راکتورهای ستون حبابی دوغابی و راکتورهای بستر سیال برای این فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرند. سنتز فیشر - تروپش به طور معمول بر روی کاتالیست‌های پایه آهن و پایه کبالت انجام می‌پذیرد [۳]. توزیع فراورده‌ها متأثر از متغیرهای فرایندی همچون دمای واکنش، شدت جریان خوراک ورودی، چگالی کاتالیست، فشار عملیاتی و نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید در خوراک می‌باشد [۴].

با پیشرفت فناوری‌های عددی در حل مسئله‌های پیچیده، استفاده از دینامیک سیال‌های محاسباتی در زمینه شبیه‌سازی راکتورهای

(۱) Cetane

(۲) Atwood et al

(۱) Bub et al

(۱) Liu et al

(۳) Wang et al

(۴) Jess et al

(۳) Guettel et al

همچنین برای برقراری موازنه جرم، از ۵ درصد نیتروژن به عنوان ماده بی اثر در ترکیب گاز سنتز ورودی استفاده شده است. فراورده‌ها واکنش به همراه گاز سنتز واکنش نداده از انتهای راکتور خارج می‌شوند. به علت گرمازا بودن شدید واکنش، در پوسته راکتور از آب اشباع تحت فشار برای حذف گرمای واکنش استفاده شده است.

دیگر شرایط عملیاتی در جدول ۲ و ویژگی‌های کاتالیست مورد استفاده در جدول ۳ آورده شده است [۱۵].

مدل ریاضی

برای شبیه‌سازی راکتور لوله‌ای سنتز فیشر - تروپش، از یک مدل شبه همگن دو بعدی در راستای محور و شعاع استفاده شده و با توجه به تقارن زاویه‌ای موجود، محور لوله به عنوان محور تقارن فرض شده است. در ورودی راکتور از شرط مرزی جرم ورودی و در خروجی آن از شرط مرزی فشار خروجی استفاده شده است. با توجه به استفاده از آب اشباع برای حذف گرمای واکنش، بر جداره خارجی راکتور نیز شرط مرزی انتقال گرمای جابه‌جایی اعمال شده است. همچنین بستر پر شده نیز با استفاده از دیدگاه محیط متخلخل مدل شده و جریان عبوری از آن دارای رژیم آرام می‌باشد. معادله‌های حاکم بر مدل به شرح زیر می‌باشد:

معادله موازنه جرم

شکل کلی معادله موازنه جرم، یا معادله پیوستگی، به قرار زیر می‌باشد:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) = S_m \quad (1)$$

ترم چشمه S_m مربوط به جرم اضافه شده از فاز پیوسته به فاز پراکنده یا هر منبع اضافه شده دلخواه است که در شرایط مسئله حاضر، صفر می‌باشد.

در هندسه دو بعدی با تقارن محوری معادله پیوستگی به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho v_r) + \frac{\rho v_r}{r} = 0 \quad (2)$$

که در آن x راستای محور، r راستای شعاع، v_x مولفه محوری سرعت و v_r مولفه شعاعی آن می‌باشد.

شرایط عملیاتی را برای بیشینه کردن تولید بنزین، بهینه کردند. آن‌ها راکتوری را شامل دو بستر ثابت برای واکنش‌های گرمای فیشر - تروپش و گرماگیر هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان در تولید بنزن، پیشنهاد دادند.

پژوهشگران زیادی نیز از کدهای دینامیک سیال‌های محاسباتی برای شبیه سازی واکنش‌های همگن و ناهمگن استفاده کرده‌اند. برونر^(۱) [۱۲] از مدلی یک بعدی و شبه همگن برای پی‌بردن به اثر شکل و اندازه کاتالیست بر تخلخل بستر، ضریب انتقال گرما کلی و ضریب تأثیر کاتالیست، استفاده کرد. علی‌قلی‌زاده [۱۳] از فناوری دینامیک سیالات محاسباتی برای شبیه سازی میزان تبدیل و توزیع فراورده‌ها در راکتور بستر ثابت، بهره گرفت. چپوت^(۲) [۱۴] در شبیه سازی خود، از یک مدل دو بعدی شبه همگن برای بررسی تأثیر اندازه لوله بر رفتار گرمایی و عملکرد راکتور بستر ثابت در فرایند دما پائین، استفاده کرد. نتیجه‌های به دست آمده وابستگی بالای رفتار گرمایی راکتور را نسبت به ضریب هدایت گرمایی مخلوط در مقابل ظرفیت گرمایی و گرانش آن، نشان داد.

بیش‌تر پژوهش‌های بسیاری که پیرامون مدل‌سازی و شبیه‌سازی عددی راکتورهای بستر ثابت سنتز فیشر - تروپش صورت پذیرفته است، مدل‌های ریاضی ساده‌ای شده‌ای می‌باشند که به منظور کاهش بار و زمان محاسباتی از برخی جمله‌های معادله‌های همچون نفوذ محوری و جابه‌جایی شعاعی در آن‌ها صرف نظر شده است. حال آن‌که در شرایط جریانی آرام و شدت جریان‌های پائین خوراک ورودی به راکتور، حذف برخی از ترم‌های معادله‌های بقا در مقایسه با دیگر جملف‌ها چندان منطقی به نظر نمی‌رسد. از این رو هدف پژوهش حاضر به کارگیری و حل عددی یک مدل جامع دو بعدی و بررسی توانایی آن در پیش‌بینی عملکرد یک راکتور بستر ثابت سنتز فیشر - تروپش با شرایط مشخص می‌باشد.

بخش تجربی

سامانه مورد شبیه‌سازی شامل راکتوری عمودی و بستر ثابت بوده که مجموعه واکنش‌های سنتز فیشر - تروپش در بستر پر شده از کاتالیست‌های کرومی رخ می‌دهد. طول راکتور ۲ متر، قطر داخلی آن ۲۷٫۲ میلی‌متر و ضخامت دیواره آن ۳٫۰۵ میلی‌متر می‌باشد. خوراک گازی با نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید ۲ از بالای راکتور وارد شده و به سمت پائین جریان می‌یابد.

جدول ۲- شرایط عملیاتی رآکتور.

۱۱۱	سرعت حجمی گاز ورودی (GHSV (Nml/g _{cat} .h)
۴۷۳	دمای خوراک (کلوین)
۲۰	فشار رآکتور (بار)
۶۱	کسر مولی هیدروژن (درصد)
۳۴	کسر مولی کربن مونوکسید (درصد)
۵	کسر مولی نیتروژن (درصد)

جدول ۳- ویژگی‌های کاتالیست مورد استفاده.

واحد	مقدار	خاصیت
درصد وزنی	۸۷	آلمینیوم اکسید
درصد وزنی	۹٫۴	کبالت
m ^۲ /g	۲۶۰	سطح ویژه
cm ^۲ /g	۰٫۳۴	حجم حفره
kg/m ^۳	۷۰۰	چگالی توده
درصد وزنی	۳٫۶	محتوی رطوبت
mm	۳	قطر

معادله موازنه مومنتوم

معادله موازنه مومنتوم به قرار زیر است:

$$\alpha = \frac{d_p^r \varepsilon^r}{150(1-\varepsilon)^r} \quad (5)$$

$$C_r = \frac{3/5(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^r} \quad (6)$$

$$\frac{\partial(\rho \bar{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v}) = -\nabla_p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \bar{g} + \bar{F} \quad (3)$$

که در آن p فشار استاتیک، $\bar{\tau}$ تنسور تنش، $\rho \bar{g}$ نیروی حجمی گرانش و \bar{F} هر نیروی خارجی دیگر می‌باشد. در مسئله حاضر \bar{F} ترم چشمه ناشی از محیط متخلخل بوده که وارد محاسبه‌ها می‌شود.

در یک محیط متخلخل همگن، ترم چشمه ناشی از تخلخل برابر است با:

$$\bar{F}_i = -\left(\frac{\mu}{\alpha} v_i + C_r \frac{1}{r} \rho |v| v_i \right) \quad (4)$$

که در آن μ گرانیوی مولکولی و $|v|$ اندازه سرعت می‌باشد. همچنین α و C_r به ترتیب تراوایی و ضریب مقاومت اینرسی محیط بوده و طبق روابط زیر محاسبه می‌شوند.

در معادله‌های بالا d_p قطر متوسط ذره‌ها و ε تخلخل بستر می‌باشد.

برای تنسور تنش داریم:

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \bar{v} + \nabla \bar{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \bar{v} I \right] \quad (7)$$

که در آن I تنسور واحد و ترم دوم در سمت راست معادله، تأثیر انبساط حجمی است.

در هندسه‌های دو بعدی متقارن، معادله‌های موازنه مومنتوم محوری و شعاعی توسط معادله‌های زیر معرفی می‌شوند:

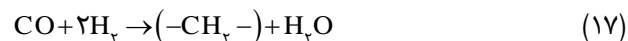
$$S_f = \sum_i \frac{h_i^\circ}{M_i} R_i \quad (14)$$

در معادله (۱۴) h_i° آنتالپی تشکیل جز i در دمای مرجع و M_i جرم مولکولی آن می‌باشد. همچنین R_i نرخ حجمی تشکیل یا مصرف جز i بوده که در ادامه معرفی می‌شود.

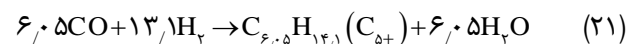
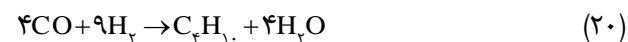
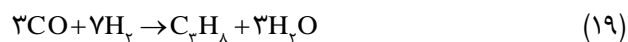
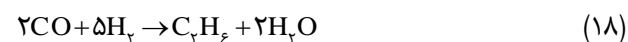
معادله موازنه اجزا

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} Y_i) = -\nabla \cdot \bar{J}_i + R_i \quad (15)$$

همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد، سنتز فیشر - تروپیش شامل تولید طیف گسترده‌ای از فراورده‌های هیدروکربنی اشباع و غیر اشباع، و در برخی موارد مواد اکسیژن‌دار ناشی از رخداد واکنش‌های جانبی است. از این رو در نظر گرفتن تمامی آن‌ها در شبیه‌سازی‌های عددی، به علت افزایش شدید زمان محاسباتی و در نتیجه هزینه حل، امری دشوار و چه بسا ناشدنی است. از سوی دیگر بسیاری از پژوهشگران بیان داشته‌اند که میزان ترکیب‌های اکسیژن‌دار در میان فراورده‌های واکنش بسیار اندک بوده و از این رو قابل چشم پوشی می‌باشند [۱۵]. همچنین به علت نرخ پائین واکنش جابه‌جایی گاز - آب بر روی کاتالیست کبالت، این واکنش نیز در نظر گرفته نمی‌شود [۱۶].
سنتز فیشر - تروپیش شامل طیفی از واکنش‌های پلیمریزاسیون به شکل کلی زیر می‌باشد:



برای سادگی، واکنش‌های تولید C_1 تا C_4 را به شکل مستقیم در نظر گرفته و فراورده‌های بعدی با یک شبه ماده به اسم C_{5+} به عنوان فراورده‌ی دلخواه، تخمین شده می‌وند [۳].



معادله نرخ کلی واکنش فیشر - تروپیش از معادله (۲۲) محاسبه می‌شود:

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_x) = \quad (8)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \left(\frac{2}{3} \nabla \cdot \bar{v} \right) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial x} \right) \right] + F_x$$

$$\frac{\partial(\rho v_r)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_x v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_r) = \quad (9)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial x} \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} + \left(\frac{2}{3} \nabla \cdot \bar{v} \right) \right) \right] - 2\mu \frac{v_r}{r^2} + \frac{2}{3} \mu \frac{1}{r} (\nabla \cdot \bar{v}) + \rho \frac{v_z}{r} + F_r$$

که در آن داریم:

$$\nabla \cdot \bar{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} \quad (10)$$

در محاسبه افت فشار از رابطه پیشنهادی ارگان برای بسترهای پر شده یکنواخت استفاده شده است.

$$\frac{dp}{dx} = \frac{15 \cdot \mu (1-\varepsilon)}{d_p^2 \varepsilon^3} v_\infty + \frac{1.75 \rho (1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} v_\infty^2 \quad (11)$$

معادله موازنه انرژی

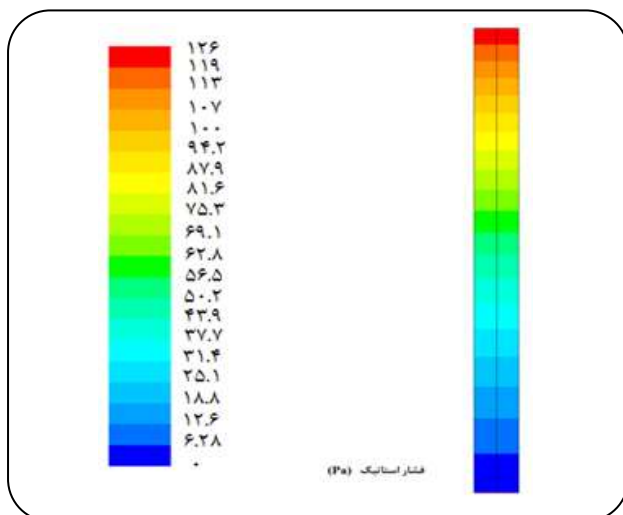
با فرض این‌که محیط واکنش و جریان سیال در تعادل گرمایی با یکدیگر باشند، شکل کلی معادله بقای انرژی در یک محیط متخلخل به شرح زیر است:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon \rho_f E_f + (1-\varepsilon) \rho_s E_s] + \nabla \cdot [\bar{v} + (\rho_f E_f + p)] = \quad (12)$$

در معادله‌ی بالا ρ_s ، E_s ، ρ_f ، E_f به ترتیب انرژی کلی سیال، انرژی کلی محیط جامد، چگالی سیال و چگالی محیط جامد می‌باشند. همچنین k_{eff} ضریب هدایت گرمایی مؤثر محیط بوده و داریم:

$$k_{eff} = \varepsilon k_f + (1-\varepsilon) k_s \quad (13)$$

در معادله (۱۲) h_i آنتالپی جز i و J_i شار نفوذی آن می‌باشد. همچنین S_f جمله چشمه ناشی از گرمای واکنش می‌باشد و برابر است با:



شکل ۱- کانتور فشار استاتیک راکتور.

در ورودی بیشینه بوده و مطابق معادله ارگان، معادله (۱۱)، با پیشروی در طول راکتور به صورت خطی کاهش می‌یابد. میزان افت فشار در کل طول بستر ۱۲۶ پاسکال بوده که با توجه به سرعت کم خوراک ورودی قابل توجه است. شکل ۲ نمودار تغییرهای دمای راکتور را روی محور آن نشان می‌دهد.

مطابق شکل ۲، دمای راکتور ابتدا تا یک مقدار بیشینه افزایش یافته، و دوباره با پیشروی در طول راکتور کاهش می‌یابد. علت این امر غلظت بالای واکنش دهنده‌ها در ورودی راکتور و در نتیجه بالا بودن نرخ واکنش و به دنبال آن میزان بالای گرمای آزاد شده می‌باشد. همچنین مطابق شکل ۳ با کاهش غلظت واکنش دهنده‌ها در طول راکتور، نرخ واکنش نیز کاهش یافته و موجب کاهش دمای راکتور می‌شود.

نمودار کسرهای جرمی واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ی دلخواه به صورت مقایسه‌ای در شکل ۴ رسم شده است. مطابق انتظار کسر جرمی واکنش دهنده‌ها در طول محور راکتور کاهش و کسر جرمی فراورده‌ی دلخواه افزایش یافته است. تغییرهای کسرهای جرمی یک روند خطی را نشان می‌دهد. همچنین نیتروژن به عنوان ماده بی اثر در جریان گاز ورودی حاضر بوده و بدون تغییر از انتهای راکتور خارج می‌شود.

تغییرهای چگالی جریان گاز درون راکتور در شکل ۵ نشان داده شده است. از آنجایی که سنتر فیشر - تروپش منجر به تولید طیف از هیدروکربن‌های خطی می‌شود، در طول راکتور و با افزایش کسر جرمی فراورده‌ی دلخواه، چگالی جریان نیز افزایش می‌یابد.

$$r_{FT} = \frac{a \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2}}{\left[1 + b \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot C_{CO}\right]} \quad (22)$$

برای هر یک از فراورده‌ها به طور خاص داریم:

$$r_{C_1} = d \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \cdot r_{FT} \quad (23)$$

$$r_{C_2} = d \cdot \exp\left(\frac{-E_e}{RT}\right) \cdot r_{FT} \quad (24)$$

$$r_{C_3} = \beta \cdot r_{C_1} \quad (25)$$

$$r_{C_4} = \beta \cdot r_{C_2} \quad (26)$$

$$r_{C_{O_2}} = \beta \cdot r_{C_{FT}} \quad (27)$$

مقدارهای پارامترهای سینتیکی معادله‌های (۲۲) تا (۲۷) در جدول ۲ مقاله منتشر شده توسط رفیق^(۱) و همکاران [۱۵] موجود می‌باشد.

روش حل

در گسسته سازی معادله‌های حاکم، از روش حجم محدود استفاده شده است. مطابق این روش ابتدا یک بار از تمامی معادله‌های حاکم روی حجم کنترلی انتگرال گرفته شده و سپس خروجی انتگرال توسط طرح‌های تفاضل، گسسته سازی می‌شود. از آنجایی که این روش بر موازنه بین ورود و خروج حجم کنترلی استوار است، از دقت بالایی در مقایسه با دیگر روش‌های حل عددی معادله‌های دیفرانسیل برخوردار می‌باشد. همچنین برای برقراری ارتباط بین پروفایل فشار و میدان سرعت از الگوریتم SIMPEL استفاده شده است.

با مشخص شدن پروفایل غلظت، میزان تبدیل اجزا واکنش دهنده برابر است با:

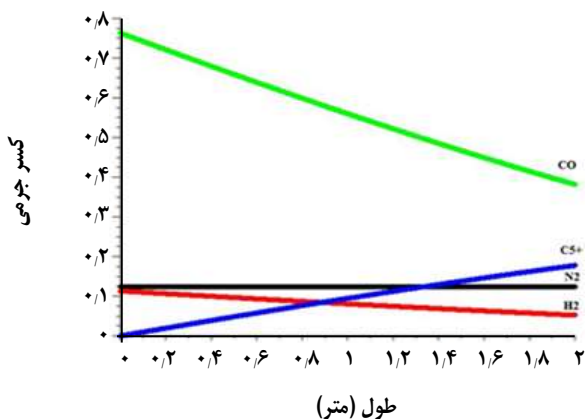
$$\text{میزان تبدیل} = \frac{\text{غلظت خروجی} - \text{غلظت ورودی}}{\text{غلظت ورودی}} \quad (28)$$

نتیجه‌ها و بحث

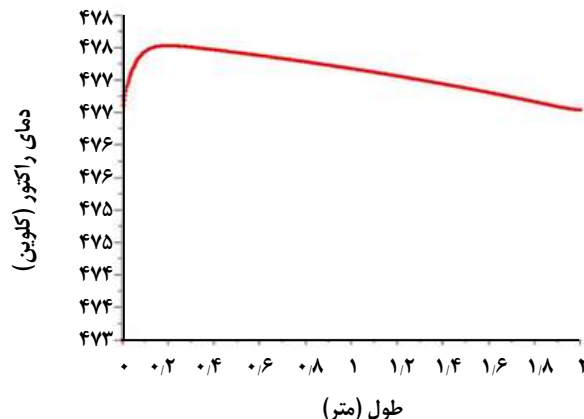
شکل ۱ کانتور^(۲) فشار استاتیک درون راکتور را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل ۱ قابل دیدن است، فشار راکتور

(۱) Rafiq et al.

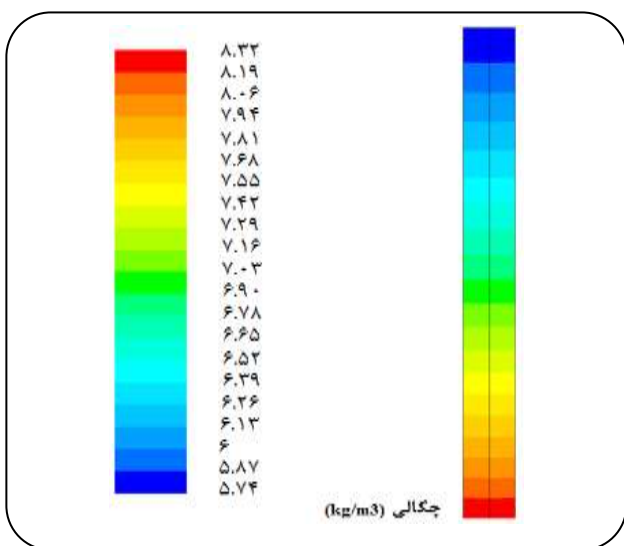
نمودار برجسته (۲)



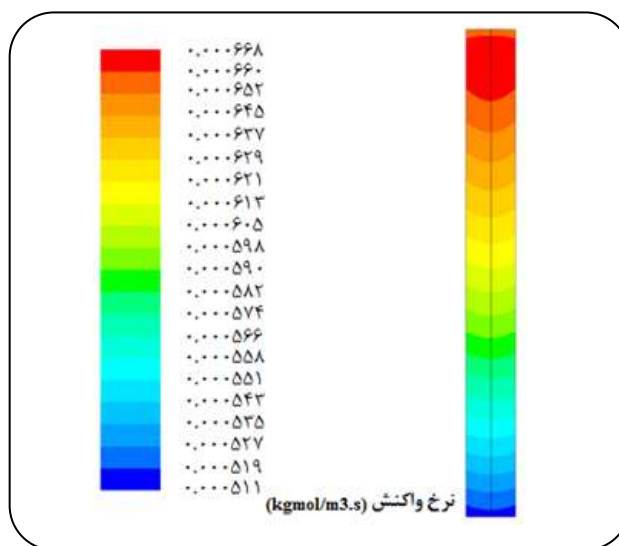
شکل ۴- تغییر کسر جرمی اجزا در طول محور راکتور.



شکل ۲- کانتور فشار استاتیک راکتور.



شکل ۵ - تغییر چگالی جریان گاز درون راکتور.



شکل ۳- کانتور سرعت واکنش تولید فراورده دلخواه.

همان گونه که قابل مشاهده است، واکنش تولید فراورده‌ی دلخواه، واکنش شماره ۵، با اختلاف چشمگیر نسبت به دیگر واکنش‌ها دارای بیشترین نرخ بوده و پس از آن واکنش شماره ۱، تولید متان، قرار دارد. همچنین نرخ واکنش‌های تولید اتان، پروپان و بوتان به تقریب به یک اندازه و ناچیز می‌باشند. میزان گرمای آزاد شده از واکنش در نقاط گوناگون راکتور در شکل ۸ نشان داده شده است.

مطابق شکل ۸، میزان گرمای آزاد شده از مجموع واکنش‌ها در مرکز راکتور کمینه بوده و با حرکت شعاعی به سمت دیواره آن، افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار (۷)، بیش‌تر گرمای آزاد شده در راکتور ناشی از واکنش پنجم می‌باشد و از طرفی طبق معادله‌های

تغییرهای سرعت جریان درون راکتور در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق این شکل سرعت جریان در ورودی راکتور بیشینه بوده و همزمان با پیشروی در طول راکتور، کاهش می‌یابد. این امر به واسطه‌ی پیشرفت واکنش و افزایش چگالی جریان، همان گونه که در شکل ۵ توضیح داده شد، قابل توجیه است. در واقع با تولید فراورده‌های سنگین‌تر و ثابت ماندن جرم جریان عبوری از بستر، حجم جریان کاهش یافته و موجب کاهش سرعت آن می‌شود. همچنین با توجه به استفاده از شرط مرزی نبود لغزش روی دیواره، سرعت جریان در ناحیه‌های نزدیک دیواره به یک‌باره کاهش یافته و بر روی آن صفر می‌شود. شکل ۷ نمودار تغییرهای نرخ واکنش‌های پنج‌گانه درگیر در راکتور را از ورودی تا خروجی آن به صورت مقایسه‌ای نشان می‌دهد.

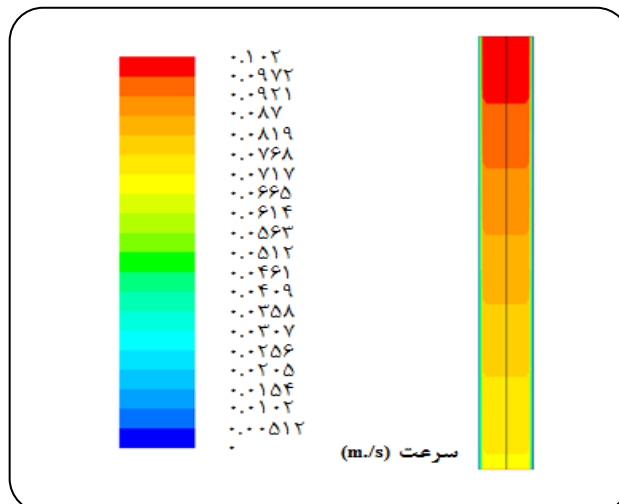
سینتیکی (۲۲) و (۲۷)، نرخ واکنش پنجم، با کاهش دما افزایش می‌یابد. از این رو نرخ واکنش با افزایش شعاع و نزدیک شدن به دیواره راکتور، که در مجاورت محیط جابه‌جایی خارجی قرار دارد، بیش‌تر شده و به دنبال آن میزان گرمای آزاد شده نیز افزایش می‌یابد.

اعتبار سنجی نتیجه‌ها

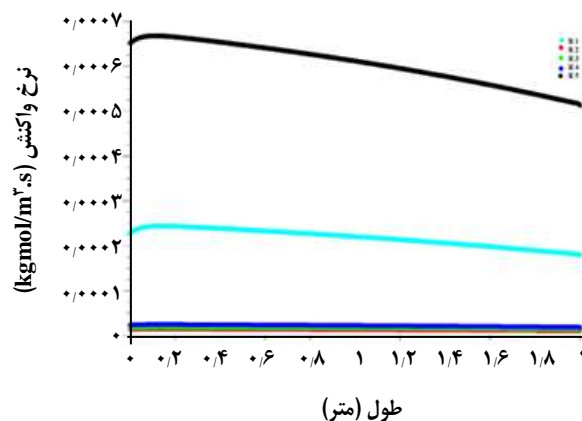
برای اثبات دقت روش حل، از مقایسه بین نتیجه‌های به دست آمده از شبی سازی با داده‌های تجربی ارایه شده توسط رفیقی و همکاران (۲۰۱۱ میلادی) استفاده شده است. جدول ۴ خلاصه‌ای از نتیجه‌های به دست آمده و داده‌های تجربی گزارش شده را ارایه می‌کند. مطابق جدول ۴، میزان تبدیل کربن مونوکسید و میزان تبدیل هیدروژن به ترتیب ۱۵ و ۱۴ درصد با داده‌های تجربی گزارش شده در اختلاف می‌باشند که مبین تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و نتیجه‌های به دست آمده از شبیه سازی عددی است. علت این اختلاف افزون بر خطاهای مرسوم در حل‌های عددی، از جمله خطای گسسته سازی مشتق‌ها و گرد کردن عددها، می‌تواند ناشی از فرض گاز ایده‌آل برای مخلوط گازی باشد.

نتیجه‌گیری

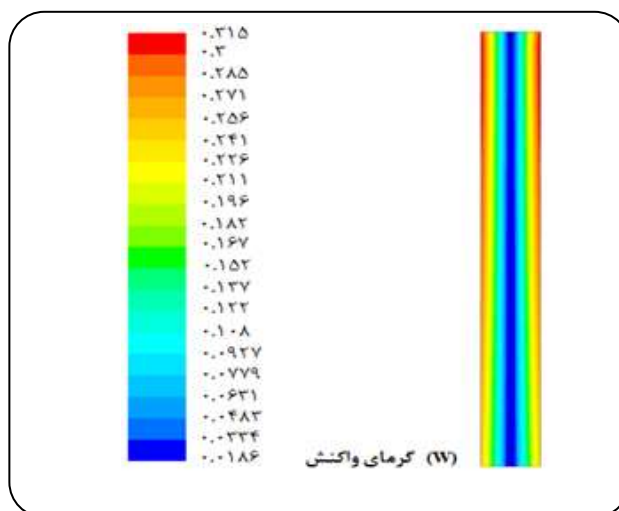
در پژوهش حاضر، با استفاده از یک مدل ریاضی دو بعدی و متقارن شبه همگن، راکتور بستر ثابت سنتز فیشر - تروپش دما پائین با هندسه لوله‌ای، مورد شبیه سازی عددی قرار گرفته است. در این مدل بر خلاف دیگر مدل‌های عددی معمول، به منظور افزایش دقت شبیه سازی، جمله‌های جابه‌جایی شعاعی و نفوذ محوری نیز گنجانده شده است. طول راکتور ۲ متر، قطر آن ۲٫۷۲ سانتی متر، فشار عملیاتی آن ۲۰ بار و دمای خوراک ورودی به آن ۴۷۳ کلوین می‌باشد. به منظور حل مجموعه معادله‌های حاکم از کدهای عددی دینامیک سیال‌های محاسباتی منطبق با روش حجم محدود بهره گرفته شد. برای اطمینان از صحت روش حل، مقایسه‌ای بین نتیجه‌های به دست آمده با داده‌های تجربی موجود صورت پذیرفت و میزان خطای محاسبه شده نشان از انطباق مناسب نتیجه‌های عددی با داده‌های تجربی داشت. بر این اساس، مدل ریاضی مورد استفاده، به ترتیب با پیش‌بینی ۴۶ و ۴۹ درصدی از میزان تبدیل کربن مونوکسید و هیدروژن، خطای مثبت ۱۵ و ۱۴ درصدی را در مقایسه با مقدارهای تجربی نشان داد. همچنین در بین فرآورده‌های تولیدی، بیش‌ترین خطا با مقدار مثبت ۱۴ درصد به میزان تولید پروپان اختصاص داشت.



شکل ۶ - کانتور تغییرهای سرعت جریان درون راکتور.



شکل ۷ - تغییرهای نرخ واکنش‌های درگیر در راکتور.



شکل ۸ - کانتور توزیع گرمای واکنش در راکتور.

جدول ۴- مقایسه بین نتیجه‌های به دست آمده از حل عددی و داده‌های تجربی.

درصد خطا	داده تجربی	حل عددی	کمیت
۱۵	۴۰	۴۶	میزان تبدیل کربن مونوکسید (%)
۱۴	۴۳	۴۹	میزان تبدیل هیدروژن (%)
۶,۶	$5,71 \times 10^{-4}$	$6,09 \times 10^{-4}$	تولید متان (g/g _{cat.h})
۵,۱	$5,27 \times 10^{-5}$	$5,54 \times 10^{-5}$	تولید اتان (g/g _{cat.h})
۷,۱	$۱,۵۴ \times 10^{-۴}$	$۱,۶۵ \times 10^{-۴}$	تولید بوتان (g/g _{cat.h})
۱۴	$۲,۲۱ \times 10^{-۴}$	$۲,۵۲ \times 10^{-۴}$	تولید پروپان (g/g _{cat.h})
۸,۲	$۱,۱ \times 10^{-۴}$	$۱,۹ \times 10^{-۲}$	تولید بخار آب (g/g _{cat.h})
۸	$۷,۷۱ \times 10^{-۴}$	$۸,۳۲ \times 10^{-۳}$	تولید محصول مطلوب (g/g _{cat.h})

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵,۲,۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶,۵,۲۳

مراجع

- [1] Trépanier M., Tavasoli A., Anahid S., Dalai A., *Deactivation Behavior of Carbon Nanotubes Supported Cobalt Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis*, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering (IJCCE)*, **30**(1): 37-47 (2011).
- [2] Tavasoli A., Anahid S., *Effects of Confinement in Carbon Nanotubes on the Performance and Lifetime of Fischer-Tropsch Iron Nano Catalysts*, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **29**(3): 1-12 (2010).
- [3] Marvast A.M., Sohrabi M., Zarrinpashne S., Baghmisheh Gh., *Fischer-Tropsch Synthesis: Modeling and Performance Study for Fe-HZSM5 Bifunctional Catalyst*, *Chemical Engineering and Technology*, **28**(1): 78-86 (2005).
- [4] Ji Y.Y., Xiang H., Yang J., Xu Y., Li W., Zhong B., *Effect of Reaction Condition on the Product Distribution During Fischer-Tropsch Synthesis over an Industrial Fe-Mn Catalyst*, *Journal of Applied Catalysis A: General*, **214**(1): 77-86 (2001).
- [5] Atwood H.E., Bennett C.O., *Kinetics of Fischer-Tropsch Reaction over Iron*, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, **18**(1), 163-170 (1997).
- [6] Bub G., Baerns M., Bussemeier B., Frohning C., *Prediction of the Performance of Catalytic Fixed Bed Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis*, *Chemical Engineering Science*, **35**(1): 348-355 (1980).
- [7] Liu Q.S., Zhang Z.X., Zhou J.L., *Steady State and Dynamic Behaviour of Fixed Bed Catalytic Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **8**(2): 137-180 (1999).

- [8] Wang Y.N., Xu Y.Y., Li Y.W., Zhao Y.L., Zhang B.J., [Heterogeneous Modeling for Fixed-Bed Fischer-Tropsch Synthesis: Reactor Model and Its Application](#), *Chemical Engineering Science*, **58**(3): 867-875 (2003).
- [9] Jess A., Kern C., [Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis](#), *Chemical Engineering and Technology*, **32**(8): 1164-1175 (2009).
- [10] Guettel R., Turek T., [Comparison of Different Reactor Types for Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis: A simulation Study](#), *Chemical Engineering Science*, **64**(5): 955-964 (2009).
- [11] Rahimpour M.R., Khademi M.H., Bahmanpour A.M., [A Comparison of Conventional and Optimized Thermally Coupled Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis in GTL Technology](#), *Chemical Engineering Science*, **65**(23): 6206-6214 (2010).
- [12] Brunner K.M., Perez H.D., Peguin P.R.P., Duncan J.C., Harrison L.D., Bartholomew C.H., Hecker W.C., [Effect of Particle Size and Shape on the Performance of a Trickle Fixed Bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **54**(11): 2902-2909 (2015).
- [13] Aligolzadeh H., Jolodar A.J., Mohammadikhah R., [CFD Analysis of Hot Spot Formation Through a Fixed Bed Reactor of Fischer-Tropsch Synthesis](#), *Cogent Engineering Journal*, **2**(1): 6-16 (2015).
- [14] Chabot G., Guilet R., Cognet P., Gourdon Ch., [A Mathematical Modeling of Catalytic Milli-Fixed Bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of Tube Diameter on Fischer-Tropsch Selectivity and Thermal Behaviour](#), *Chemical Engineering Science*, **127**(1): 72-83 (2015).
- [15] Rafiq M.H., Jakobsen H.A., Schmid R., Hustad J.E., [Experimental Studies and Modeling of a Fixed Bed Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis Using Biosyngas](#), *Fuel Processing Technology*, **92**(5): 893-907 (2011).
- [16] Pontes M., Espinoza R.L., Nicolaidis C.P., Scholz J.H., Scurrrell M.S., [Selection, Design and Scale Up of the Fischer-Tropsch Reactor](#), *Natural Gas Conversion IV Studies in Surface Science and Catalysis*, **107**: 213-218 (1997).