دانشگاه صنعتی شریف (صنعتی آریامهر سابق)

دانشکده مهندسی شیمی

پروژه رآکتور پیشرفته

شبیه سازی راکتور تولید استایرن از طریق هیدروژن زدایی اتیل بنزن بر اساس مدل کاتالیستی هتروژن

اعضای گروه:

بهنام جباری ۹۹۲۰۶۷۶۹

رضا نظری ۹۹۲۰۶۸۶۹

امیرحسین علی وندی ۹۹۲۰۶۸۲۵

استاد راهنما:

دکتر فرهاد خراشه

بهمن ۱۴۰۰

فهرست

مقدمه ۳
استخراج مدل ۴
شرایط راکتور ۴
واکنش ها ۵
معادلات بقای جرم ، انرژی و مومنتوم ۷
معادلات ذره کاتالیست و ضریب موثر کاتالیست ۹
مواد و روش حل: ۱۱
روش حل مسئله ۱۱
کد برنامه ۱۳
مقدمه برنامه ۱۳
حلقه اصلی حل ۱۳
نتایج و رسم نمودار ۱۴
تابعها ۱۵

مقدمه

استایرن چهارمین مونومر پر استفاده در صنعت است و در مقیاس تن هیدروژن زدایی بنزن اصلی ترین روش برای تولید آن است. که یک جزء اصلی در بسیاری از محصولات پلیمری است و تقاضای آن تا سال های آینده در جهان روبه افزایش است. حدود ۶۰٪ استایرن تولید شده برای تولید پلی استایرن و پلی استایرن اکسپند شده (EPS) که در صنایع ساخت و ساز و بسته بندی استفاده می شوند مصرف می شود. هر سال واحد های جدیدتر و با ظرفیت بیشتری در جهان احداث می شوند و یا واحد های قدیمی بهینه می شوند که این دو مورد احتیاج به مطالعات فرآیندی و بهینه سازی های عملیاتی راکتورها دارد.

تا کنون مدل های سینتیکی زیادی برای این واکنش ها پیشنهاد شده است که رفتار واکنش ها برروی کاتالیست های مختلف و شرایط دما و فشار متفاوت بیان می کند. مدلی که در این پروژه استفاده است مدلی است که Lee (2005) ارائه داده است. در این مدل واکنش های کاتالیستی و گرمایی برروی یک کاتالیست مدرن عملیاتی اتفاق می افتند. مزیت اصلی این روش معتبر بودن نتایج برروی انواع هندسه کاتالیست است. هرچند که مدل های هتروژنی حجم محاسبات کامپیوتری را بالا می برند اما امکان پیش بینی رفتار فرآیند حتی فراتر از مرزهای عملیاتی را نیز فراهم می کنند.

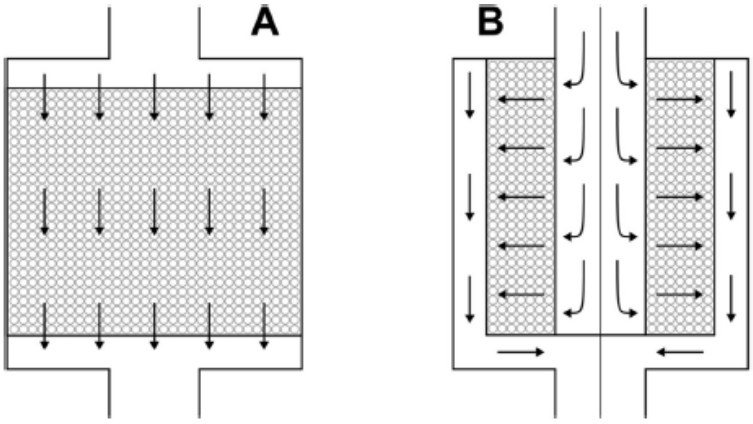
استخراج مدل

شرایط راکتور

استایرن معمولا از طریق هیدروژن زدایی اتیل بنزن برروی کاتالیست اکسید آهن در حضور بخار آب انجام می شود. بخار آب جهت تامین گرمای واکنش های گرما گیر ، جلوگیری از تشکیل کک برروی کاتالیست و کاهش فشار جزئی محصولات ،که نتیجه آن افزایش درصد تبدیل است ،تزریق می شود. بخار یک عامل اصلی در قیمت تمام شده محصول است و استفاده از سرایط عملیاتی مناسب جهت کم کردن میزان بخار یک عامل مهم در توسعه تجاری این فرآیند است.

راکتورهای صنعتی معمولا دارای دونوع الگوی جریان هستند که در بحث مدل سازی شناخت دقیق الگوی جریان بسیار مهم است.

- راکتورهای جریان شعاعی : در این راکتورها همان گونه که در شکل ۱ B قابل مشاهده است جریان به صورت شعاعی برروی کاتالیست حرکت می کند. این رآکتورها به علت افت فشار کم امکان انجام فرآیند در فشار های پایین تر را دارند و بیشتر در صنعت استفاده می شوند.



شکل ۱- شماتیک انواع مختلف الگوی جریان راکتور تولید استایرن

- راکتورهای جریان محوری : در این راکتورهای جریان در راستای طول راکتور حرکت می کند که باعث ایجاد افت فشار بیشتر می شود. هم چنین به علت زیاد شدن دبی حجمی در طول راکتور به علت انجام شدن واکنش ها باعث سرعت گرفتن سیال در قسمت های انتهایی بستر می شود.

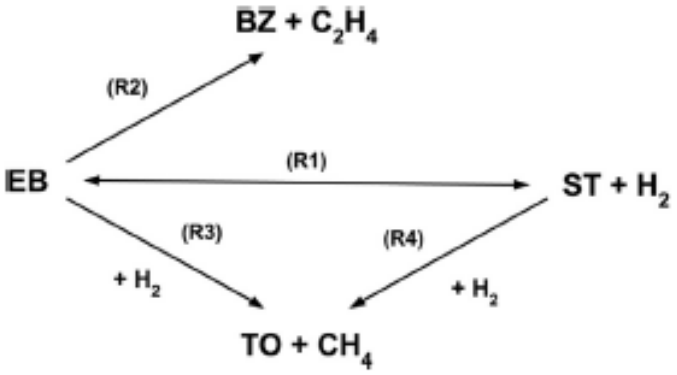
هر دو الگو می توانند آدیاباتیک و یا با گرمایش میانی به صورت تزریق خوراک داغ و یا بخار و یا گرم کن میانی باشند. در این مطالعه بستر ها آدیاباتیک فرض شده اند. هم چنین راکتورهای صنعتی معمولا به صورت چند راکتور سری یا موازی قرار داده می شوند.

واکنش در فشار های پایین بهتر و ایمن تر انجام می شود. حتی برخی از واحد ها در فشار های خلآ واکنش را انجام می دهند. راکتورهای اولیه در فشار 20 psia کار می کردند تا احتیاجی به کمپرسور برای حذف هیدروژن از جریان میعان شده خروجی راکتور نباشد از سال ۱۹۷۰ طراحی خلا به علت درصد تبدیل بالا و احتیاج کمتر به بخار که مزایای بیشتری از عدم وجود کمپرسور داشت، تجاری شد. فشار های حدود 6 psia یا کمتر در خروجی راکتور. در این مطالعه فشار 0.5 bar به عنوان حد بالای فشار خروجی راکتور انتخاب شده است.

دمای خوراک تا 640 C است. هرچند دماهای بالاتر همراه با تزریق بخار درصد تبدیل را افزایش می دهد اما در دماهای بالاتر واکنش های جانبی بیشتر انجام می شوند که باعث بالا رفتن دبی حجمی و افت فشار زیاد بستر می شوند.

واکنش ها

چهار واکنش در این مطالعه بر اساس مدل Lee (2008) در نظر گرفته شده است. واکنش اصلی هیدروژن زدایی اتیل بنزن است که باعث تولید استایرن و هیدروژن می شود. در سایر واکنش های جانبی بنزن، اتیلن، تولوئن و متان تولید می شوند. واکنش های انجام شده در ادامه قابل مشاهده اند. هم چنین شبکه واکنش ها در شکل ۲ موجود است.



شکل ۲- شبکه واکنش های انجام شده در راکتور

$$EB \rightarrow ST + H_2 \quad (۱$$
$$EB \rightarrow BZ + C_2H_4 \quad (۲$$
$$EB + H_2 \rightarrow TO + CH_4 \quad (۳$$
$$ST + 2H_2 \rightarrow TO + CH_4 \quad (۴$$

واکنش های گرمایی (واکنش های 3-1) در تمامی مناظق راکتور با یا بدون کاتالیست اتفاق می افتند. معادلات واکنش های گرمایی(3-1) برحسب kmol/(cum.hr) اتیل بنزن و راکتورهای کاتالیستی (7-4) برحسب kmol/(kgcat.hr) اتیل بنزن (به جز معادله آخر (7) که بر حسب استایرن است) بیان شده اند. معادله تعادلی (8) نیز برای واکنش اصلی چه گرمایی و چه کاتالیستی به صورت مشابه بیان شده است.

$$1)\ r_{t1} = k_{t1}.(P_{EB} - \frac{P_{ST}.P_{H_2}}{K_{eq}})$$

$$2)\ r_{t2} = k_{t2}.P_{EB}$$

$$3)\ r_{t3} = k_{t2}.P_{EB}$$

$$4)\ r_{c1} = \frac{k_{c1}.K_{EB}.(P_{EB} - \frac{P_{ST}.P_{H_2}}{K_{eq}})}{(1 + K_{EB}.P_{EB} + K_{ST}.P_{ST} + K_{H_2}.P_{H_2})^2}$$

$$5)\ r_{c2} = \frac{k_{c2}.K_{EB}.P_{EB}}{\left(1 + K_{EB}.P_{EB} + K_{ST}.P_{ST} + K_{H_2}.P_{H_2}\right)^2}$$

$$6)\ r_{c3} = \frac{k_{c3}.K_{EB}.P_{EB}.K_{H_2}.P_{H_2}}{\left(1 + K_{EB}.P_{EB} + K_{ST}.P_{ST} + K_{H_2}.P_{H_2}\right)^2}$$

$$7)\ r_{c4} = \frac{k_{c4}.K_{ST}.P_{ST}.K_{H_2}.P_{H_2}}{(1 + K_{EB}.P_{EB} + K_{ST}.P_{ST} + K_{H_2}.P_{H_2})^2}$$

$$8)\ K_{eq} = \exp(\frac{-\Delta G^0}{R.T})$$

مقادیر ثوابت واکنش ها نیز در جدول ۱ ارائه شده اند. در واکنش های فوق Pj فشار جزئی جزء J برحس bar و برابر با Pj=(Fj/Ft).Pt است. و F نیز دبی مولی است.

برای محاسبه Keq با توجه به زیاد شدن محاسبات از معادله ارائه شده توسط Abdalla (1994) که صریحا برحسب دماست استفاده شده است که به شرح زیر است:

$$8-1)\ K_{eq} = \exp(\frac{(a + bT + cT^2)}{R.T})$$

$a = 122725.157\ [kJ/kmol], b = -126.27\ [\text{kJ/(kmol. K)}]$, c
$= -0.002194\ [\text{kJ/(kmol.}K^2)]$

جدول1 -ثوابت واکنش های شیمیایی

Thermal Reactions		
Coefficient	A [kmol/(cum.hr.bar)]	Ea [kJ/mol]
k_{t1}	2.2215e16	272.23
k_{t2}	2.4217e20	352.79
k_{t3}	3.8224e17	313.06
Catalytic Reactions		
Coefficient	A [kmol/(kgcat.hr)]	Ea [kJ/mol]
k_{c1}	4.594e9	175.38
k_{c2}	1.060e15	296.29
k_{c3}	1.246e26	474.76
k_{c4}	8.024e10	213.78
Adsorption		
Coefficient	A [1/bar]	ΔHaj [kJ/mol]
K_{EB}	1.014e-5	-102.22
K_{ST}	2.678e-5	-104.56
K_{H_2}	4.519e-7	-117.95

معادلات بقای جرم ، انرژی و مومنتوم

معادله بقای جرم برای هر جزء به صورت زیر است:

$$9)\ \frac{dF_j}{dW} = \frac{\varepsilon_b}{\rho_b}.\sum_i r_{tji} + \sum_i \eta_i\,.\,r_{cji}$$

که در این معادله W جرم کاتالیست برحسب kg، ηi ضریب موثر کاتالیست برای واکنش i است که در ادامه توضیح داده خواهد شد، ρ_b و ε_b به ترتیب چگالی بالک کاتالیست بستر با واحد kg/cum وضریب تخلخل بستر هستند. برای هرجزء معادلات به صورت زیر می شوند.

$$10)\ \frac{dF_{EB}}{dW} = \frac{\varepsilon_b}{\rho_b}.(-r_{t1} - r_{t2} - r_{t3}) + (-\eta_1.r_{c1} - \eta_2.r_{c2} - \eta_3.r_{c3})$$

$$11)\ \frac{dF_{ST}}{dW} = \frac{\varepsilon_b}{\rho_b}.(r_{t1}) + (\eta_1.r_{c1} - \eta_4.r_{c4})$$

$$12)\ \frac{dF_{H_2}}{dW} = \frac{\varepsilon_b}{\rho_b}.(r_{t1} - r_{t3}) + (-\eta_1.r_{c1} - \eta_3.r_{c3} - 2.\eta_4.r_{c4})$$

$$13)\ \frac{dF_{BZ}}{dW} = \frac{dF_{C_2H_4}}{dW} = \frac{\varepsilon_b}{\rho_b}.r_{t2} + \eta_2.r_{c2}$$

$$14)\ \frac{dF_{TO}}{dW} = \frac{dF_{CH_4}}{dW} = \frac{\varepsilon_b}{\rho_b}.r_{t3} + (\eta_3.r_{c3} + \eta_4.r_{c4})$$

$$15)\ \frac{dF_{H_2O}}{dW} = 0$$

معادله انرژی نیز به صورت زیر بیان می شود:

$$16)\ \frac{dT}{dW} = \frac{\sum -\Delta H_{ri}.(\frac{\varepsilon_b}{\rho_b}.r_{ti} + (\eta_i.r_{ci}))}{\sum C_{pj}.F_j}$$

Cp ظرفیت گرمایی هرجزء برحسب kJ/(kmol.K) و ΔH_{ri} گرمای واکنش i برحسب kJ/kmol است که هر دو مقدار فقط تابع دما در نظر گرفته شده اند (فرض گاز ایده آل). که با توجه به پایین بودن فشار فرض قابل قبولی است.

موازنه مومنتوم نیز بر حسب افت فشار از طریق معادله ارگان محاسبه می شود:

$$17)\ \frac{dP}{dW} = -10^{-5}.\frac{1}{Ac.\rho_b}.\frac{G}{\rho_{gas}.dp}.\frac{(1-\varepsilon_b)}{{\varepsilon_b}^3}.(\frac{b.(1-\varepsilon_b).\mu}{dp} + a.G)$$

که در آن Ac سطح مقطع بستر برحسب sqm، ρ_{gas} چگالی گاز برحسب kg/cum ، dp قطر معادل ذرات کاتالیست بر حسب m ، G دبی جرمی ظاهری برحسب kg/(sqm.s) و μ ویسکوزیته گاز بر حسب kg/(m.s) است.

دو پارامتر a و b نیز طبق مقاله Hicks (1970) برای مقادیر Re/(1-ε_b) کمتر از 500 به ترتیب برابر با 1.75 و 150 و برای بیشتر از ۱۰۰۰ برابر با 1.24 و 368 است . در این پژوهش برای جریان شعاعی این مقدار همیشه مکتر از 500 و برای جریان محوری کمی بالاتر از 500 است. مقدایر a و b استفاده شده به ترتیب 1.75 و ۱۵۰ هستند.

مقدار چگالی گاز نیز از معادله گاز ایده آل محاسبه می شود.M وزن مولکولی مخلوط است.

$$18)\rho_{gas} = \frac{PM}{RT}$$

دبی جرمی ظاهری نیز از رابطه زیر بدست می آید. که در آن A سطح مقطع راکتور است.

$$20)G = \frac{Ft.M}{A}$$

نکته مهم در معادله فوق ثابت بودن Ac در جریان محوری و متغیر بودن آن در جریان محوری است که تفاوت اصلی در افت فشار را ایجاد می کند.

معادلات ذره کاتالیست و ضریب موثر کاتالیست

مدل مورد استفاده شده برای ذرات کاتالیست با فرضیات زیر بیان شده است:

۱- مقاومت نفوذ جرمی در داخل کاتالیست قابل صرف نظر کردن است.
۲- ذره کاتالیست ایزوترمال است.
۳- نفوذ از قانون اول فیک پیروی می کند و ضریب نفوذ ثابت است.
۴- فشار کل داخل ذره کاتالیست یکنواخت است.
۵- شرایط پایا برقرار است.

با استفاده از فرض های فوق معادلات داخل دانه کاتالیست به همراه شرایط مرزی به صورت زیر می شوند:

$$20)\ \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dP_{sj}}{dr}\right) = -\frac{R_g.T}{D_{ej}}.r_j$$

$$21)\ \frac{dP_{sj}}{dr} = 0\ at\ r = 0$$

$$22)\ P_{sj} = P_j\ at\ r = rs$$

در این معادلات Psj فشار جزئی اجزا داخل دانه کاتالیست بر حسب bar ، rs شعاع دانه ها برحسب m ، Rg ثابت گاز ایده آل (8.314e2) بر حسب cum.bar/(kmol.K) وDe_j ضریب نفوذ مواد بر حسب sqm/hr است.

معادلات برای هر واکنش دهنده به صورت زیر است:

$$23)\ \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dP_{s,EB}}{dr}\right) = -\frac{R_g.T}{D_{eEB}}.[(\varepsilon_s.(r_{t1}+r_{t2}+r_{t3}) + \rho_s.(r_{c1}+r_{c2}+r_{c3})]$$

$$24)\ \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dP_{s,ST}}{dr}\right) = -\frac{R_g.T}{D_{eST}}.[\varepsilon_s.r_{t1} + \rho_s.(r_{c1}-r_{c4})]$$

$$25)\ \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dP_{s,H_2}}{dr}\right) = -\frac{R_g.T}{D_{eH_2}}.[(\varepsilon_s.(r_{t1}-r_{t3}) + \rho_s.(r_{c1}-r_{c3}-2.r_{c4})]$$

در این معادلات نیز چگالی و ضریب تخلخل بستر با همان واحد های قبلی بیان شده اند.

ضریب موثر نیز برای واکنش های کاتالیستی از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$26)\ \eta_i = \frac{\int_0^V [\rho_s.r_{ci}.(P_{s,i},T) + \varepsilon_s.r_{ci}.(P_{s,i},T)]\,dV}{[\rho_s.r_{ci}.(P_{s,i},T) + \varepsilon_s.r_{ci}.(P_{s,i},T)V}$$

مواد و روش حل:

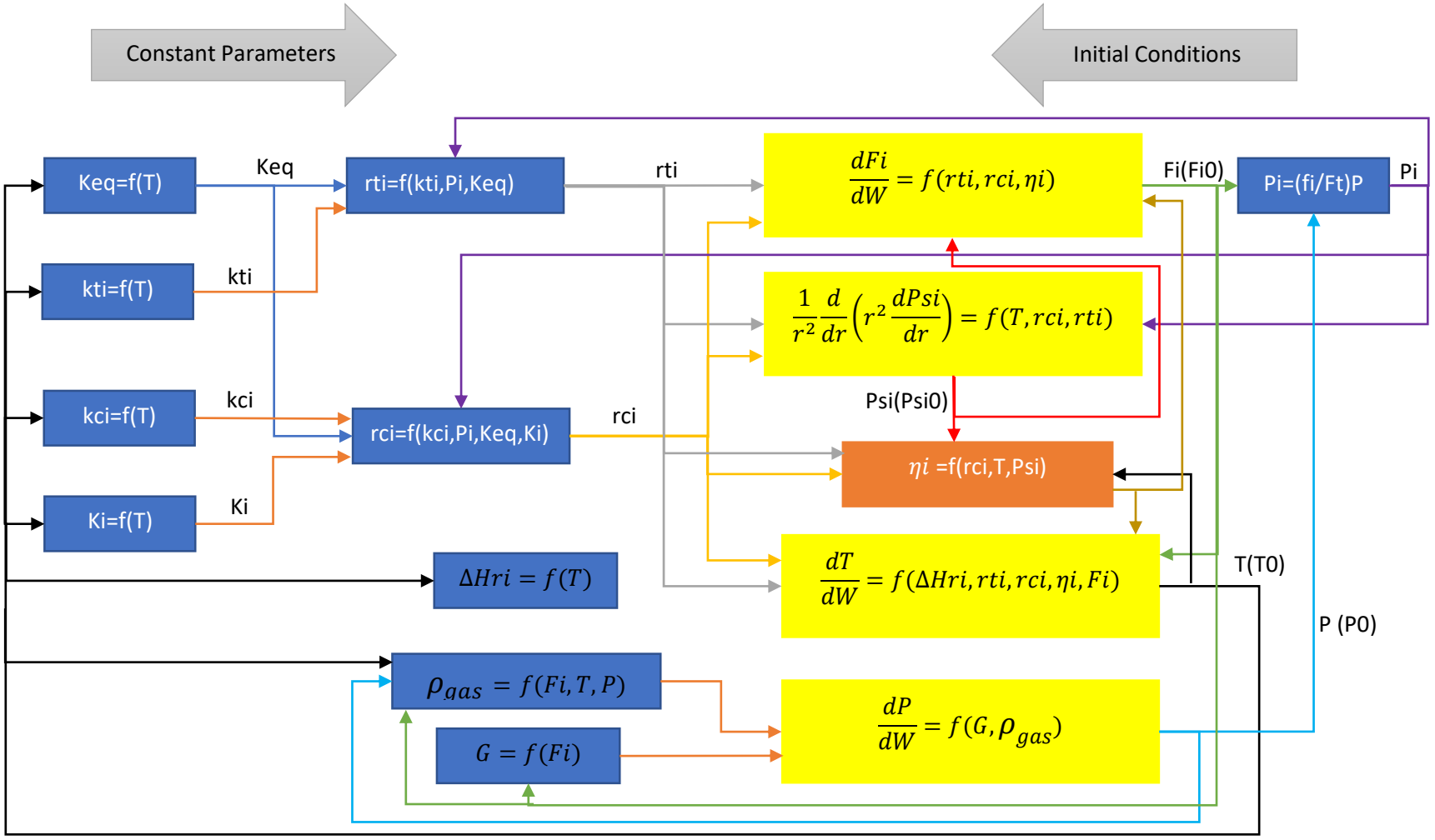
روش حل مسئله

مدل سازی برای سه بستر آدیاباتیک همراه با گرم سازی میانی محصول هر قسمت با مشخصات داده شده در جدول ۲ انجام شده است. فشار و دبی مولی ورودی مرحله ۲ و ۳ فشار خروجی مرحله قبل است. از افت فشار گرم کن ها صرف نظر شده است.

جدول ۲-مشخصات راکتورها کاتالیست

Parameter	Bed 1	Bed 2	Bed 3
W [kg]	77950	82020	78330
Inner radius [m]			3.5
Length [m]	1.33	1.5	1.43
$\rho_b[\frac{kg}{cum}]$		1422	
ε_b		0.4312	
$\rho_s\ [\frac{kg}{cum}]$		2500	
ε_s			0.4
Dp [m]			0.055
Inlet T [K]	886	898.2	897.6
Inlet P [bar]	1.35		
Inlet FH2O/FEB	11		
Inlet Ft [kmole/hr]	8496.37		
Inlet FEB [kmole/hr]	707		
Inlet SFT [kmole/hr]	7.104		
Inlet FBZ [kmole/hr]	0.293		
Inlet FTO [kmole/hr]	4.968		
Inlet FH2O [kmole/hr]	7777		

حال معادلات فوق باید با توجه به دیاگرام زیر(شکل ۳) و با استفاده از روش های حل عددی حل شوند.



شکل ۳ دیاگرام حل معادلات

کد برنامه

مقدمه برنامه

برای حل این ساختار از نرم‌افزار متلب ورژن 2020a بهره گرفته شد. برای حل از مقاله ضمیمه شده قسمت رآکتور محوری در نظر گرفته شده است.

در ابتدای برنامه به تعریف داده های اولیه(عموما خواص مواد و شرایط واکنش) و ساختار پارامترهای موجود پرداخته شد. خواص مواد طبق مقاله از کتاب خواص گازها و مایعات نوشته راید و پرازنتیتز[1]استفاده گردید. اگر در ابتدا ساختار(طول و عرض ماتریس) پیش تخصیص[2]شوند، برنامه بسیار سریعتر عمل خواهد کرد. چندین پارامتر به صورت جهانی[3](گلوبال) تعریف گردیده تا در داخل هر تابع[4]به راحتی استفاده گردد. ثابت جهانی گازها به سه صورت مختلف با واحدهای متفاوت بر حسب معادله مرتبط استفاده گردیده است. سپس متغیرهای اصلی نظیر دما، فشار و دبی مولی مواد مختلف وارد گردیده است. برای حل مسئله برای دبی مواد، ترتیب خاصی وجود دارد. مواد به ترتیب اتیل‌بنزن (EB)، استایرن (ST)، هیدروژن (H2)، بنزن (BZ)، اتیلن (C2H4)، تولوئن (TO)، متان (CH4) و در نهایت آب (H2O) بایستی وارد شوند.

حلقه اصلی حل

در این حلقه ابتدا Fs به عنوان دبی ورودی به حلقه تخصیص داده می‌شود. برای معادلات بقای جرم، به ازای هشت ماده،هشت معادله دیفرانسیل موجود است که برای دو ماده اتیلن و بنزن و هم‌چنین دو ماده متان و تولوئن معادلات یکسان است. هم چنین معادله ۸ مربوط به بقای جرم آب است که تغییراتی ندارد. معادلات مربوط در تابع myfun با شماره های ۱-۴ و ۶ تعریف گردیده است. طبیعتا شماره های ۵ و ۷ به دلیل مساوی بودن به ترتیب با شماره های ۴ و ۶ نیازی به تعریف مجدد نبود. و شماره ۸ مربوط به آب نیز نیازی به تعریف تابع نبود. توضیحات مربوط به myfun در ادامه پرداخته خواهد شد. معادله نهم(معادله ۱۷)، در تابع myfun شماره ۹ مربوط به موازنه مومنتوم، افت فشار بستر بر حسب معادله ارگان نیز تعریف شده است. معادله دهم مورد استفاده (معادله ۱۶) در تابع myfun شماره ۱۰ مربوط به موازنه انرژی تعریف شده است. تابع‌های مذکور تابع وزن کاتالیست بستر رآکتور (Wvar)، دما (T)، دبی مولی مواد (Fs)فشار (P) می باشند. Wvar به دلیل اینکه جزو متغیرهای ورودی هر تابع نیست اما از متغیرهای ورودی کل مجموعه دستگاه است، به صورت جهانی تعریف گردید و داخل حلقه تغییر می‌کند. با هرگردش حلقه مقادیر جدید بر اساس وزن کاتالیست به دست می‌آید.

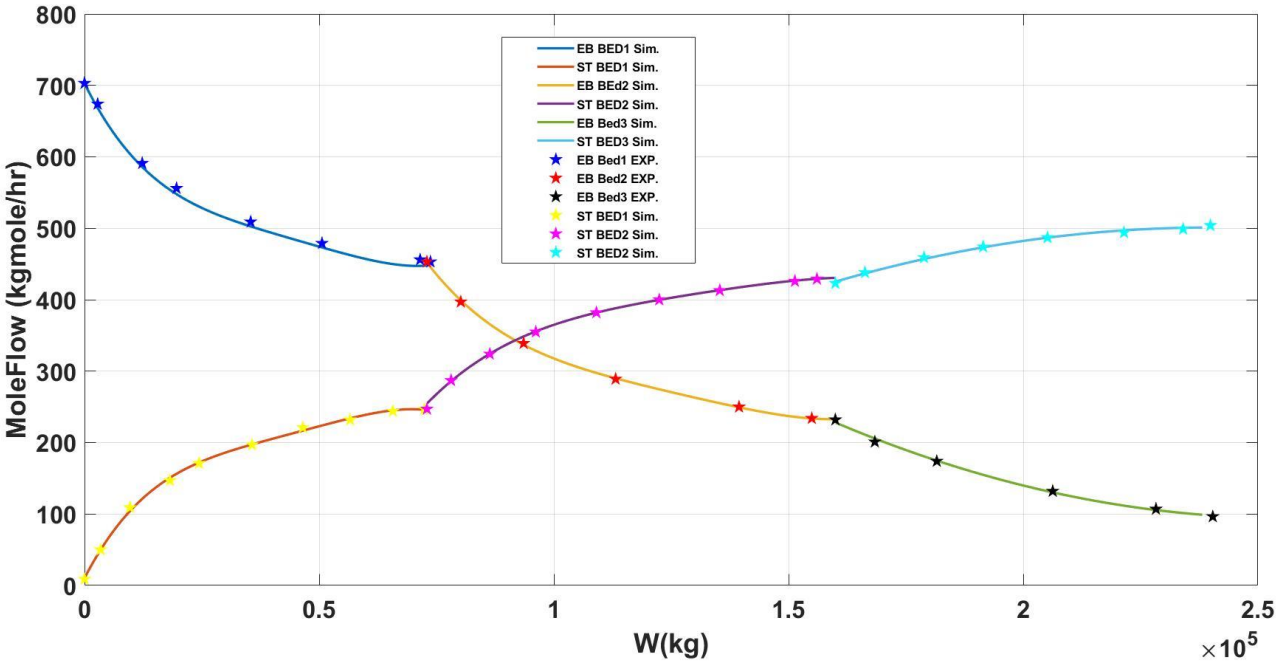
---

[1] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, New York.
[2] Pre-allocation
[3] Global
[4] Function

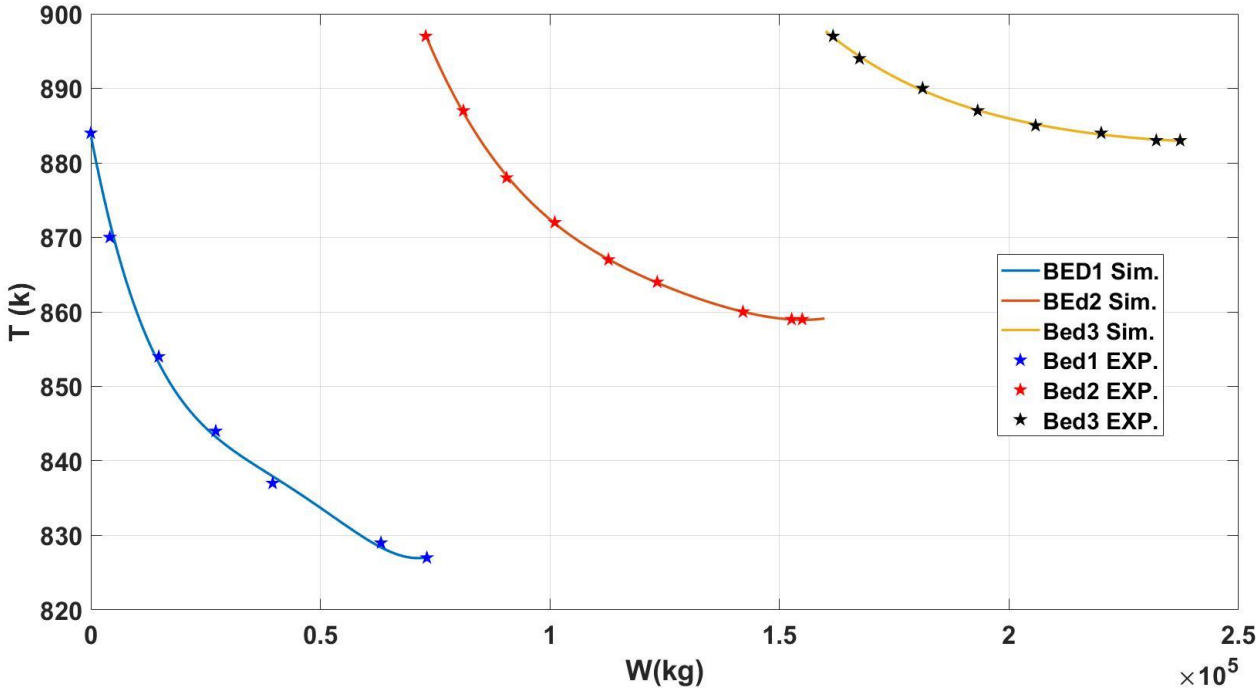
نتایج و رسم نمودار

در این قسمت از نتایج به دست آمده از حل حلقه استفاده گردیده است.

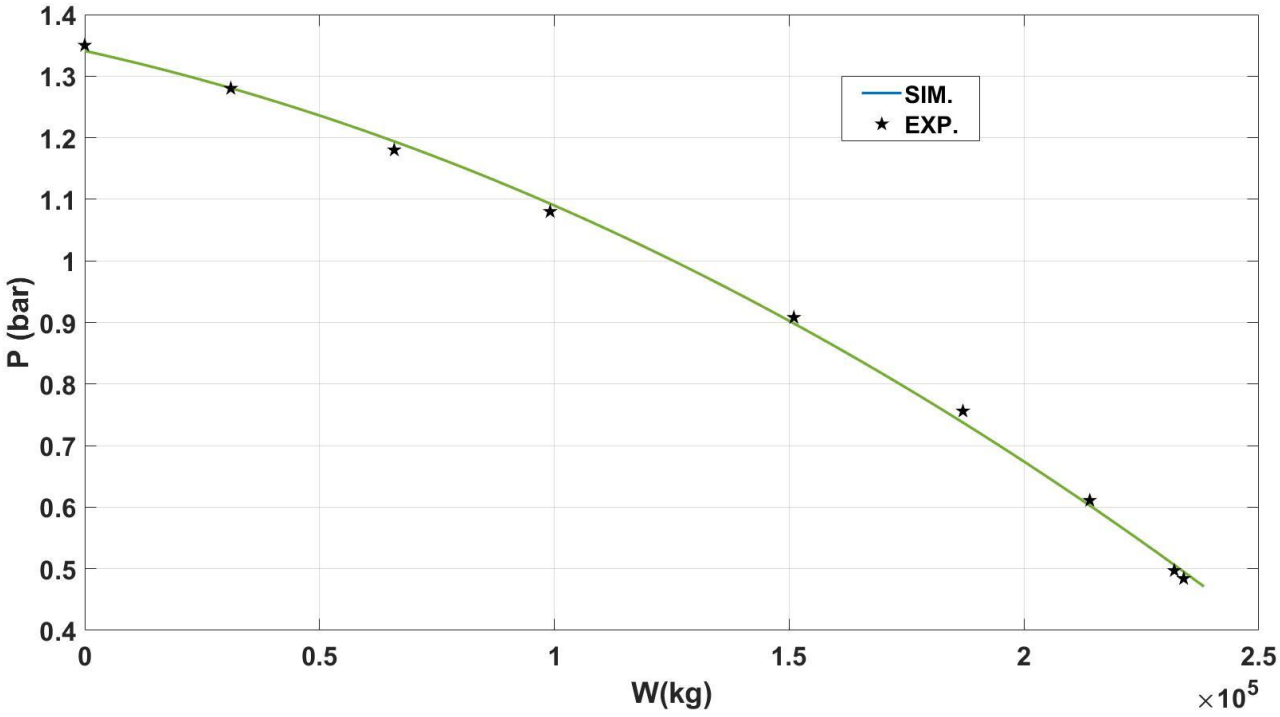
نمودار اول پروفایل دبی اتیل بنزن در طول رآکتور $\left(\frac{kmol}{hr}\right)$ بر حسب وزن کاتالیست (Kg) می‌باشد.



نمودار دوم پروفایل دمای رآکتور (K) بر حسب وزن کاتالیست (Kg) می‌باشد.



نمودار دوم پروفایل فشار رآکتور (bar) بر حسب وزن کاتالیست (Kg) می‌باشد.



تابع‌ها

در این بخش، تابع‌های مورد نیاز تعریف شده است. همانطور که در بخش حلقه اصلی حل ذکر گردید، معادلات بقای جرم ۸ ماده و انرژی و همچنین معادله ارگان در این بخش تعریف گردیده است. پیکره هر بخش تقریبا یکی است و شامل محاسبه η برای هرواکنش کاتالیستی، محاسبه فشار جزئی، محاسبه ثابت واکنش تعادلی، ثابت واکنش حرارتی، ثابت واکنش کاتالیستی و ثابت واکنش جذبی است. برای محاسبه η از روش مقاله رفرنس داده‌شده استفاده گردید. که آن مقاله نیز ضمیمه این گزارش گردیده است. [۵]

[5] Lee, W. J. & Froment, G. F., 2008. Ethylbenzene Dehydrogenation into Styrene: Kinetic Modeling and Reactor Simulation. Industrial & Engineering Chemistry Research, February, 47(23), pp. 9183-9194