

مدل سازی بستر سیال فرایند FCC بر مبنای تغییر اندازه ذرات کلاستر در طول رایزر

فاطمه یحیی زاده ساروی^{۱*}، محمد رضا قاسمی^۲ و علی حکمت ناظمی^۲

اطلاعات مقاله	چکیده
واژگان کلیدی: مدل سازی، FCC، رایزر، بستر سیال، کلاستر.	کراکینگ کاتالیستی بستر سیال یا FCC (Fluid Catalytic Cracking) از روش های مهم تبدیل برش های سنگین نفتی به برش های سبکی چون بنزین و LPG (Liquid Petroleum Gas) است. در این مطالعه، مدل سازی پایا و یک بعدی رایزر (بالا برنده) فرایند FCC، با در نظر گرفتن مدل سینتیکی ۴ لامپ (Lump)، انجام شد. مدل با استفاده از موازنه جرم، مومنتوم و انرژی به کمک MATLAB برنامه نویسی گردید. مدل بر اساس این واقعیت که ذرات کاتالیست در طول رایزر به صورت کلاستر (Cluster) حرکت می کنند، ایجاد شده است. در این مقاله، از فرض ثابت بودن قطر کلاستر در طول رایزر صرف نظر شده و مدل سازی با در نظر گرفتن تغییرات قطر کلاستر در طول رایزر انجام شده است. با استفاده از مدل حاصل، بازده محصولات، پروفایل دمای درون رایزر، سرعت فاز گاز و جامد، سرعت کاهش فعالیت کاتالیست و تغییر اندازه قطر کلاستر در طول رایزر بررسی شده است. صحت این مدل با ۴ نمونه صنعتی گزارش شده در مقالات، معتبر سازی شده است. نتایج به دست آمده در انتهای رایزر با درصد خطای میانگین ۳/۱۲ درصد برای بازده بنزین، ۵/۳۵ درصد برای بازده کک و ۱/۸۱ درصد برای دمای رایزر، مطابقت خوبی با داده های صنعتی نشان داده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که درصد خطا نسبت به حالتی که قطر کلاستر در طول رایزر مقدار ثابتی فرض شده، کاهش می یابد.

۱- مقدمه

مهمترین بخش این فرایند رایزر یا راکتور می باشد که واکنش های کراکینگ در آن جا رخ می دهد [۱]. خوراک این فرایند که اغلب باقی مانده سنگین حاصل از برج تقطیر در خلا (VGO^۲) می باشد، توسط نازل هایی که در ورودی رایزر تعبیه شده است، به قطرات بسیار کوچکی تبدیل می گردد. این قطرات کوچک مایع در برخورد با کاتالیست های داغ احیا شده، تبخیر می شوند. ذرات کاتالیست همراه با خوراک تبخیر شده و فاز سیال ساز، به

فرایند کراکینگ کاتالیستی بستر سیال، از مهمترین روش های تولید بنزین در پالایشگاه ها می باشد. در این فرایند برش های سنگین نفتی تبدیل به محصولات سبکی چون بنزین، LPG و الفین های سبک می شوند. این فرایند شامل سه بخش اصلی است: رایزر، سیکلون و احیا کننده^۱.

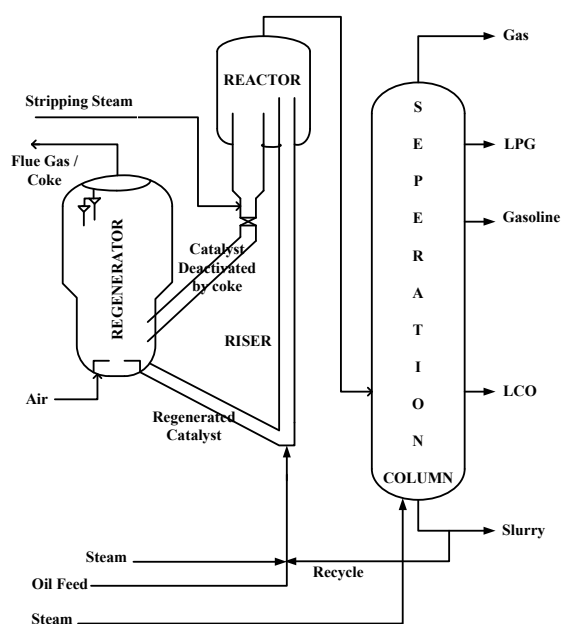
* پست الکترونیک نویسنده مسئول: f_yahyazadeh64@yahoo.com

۱. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد تهران شمال

۲. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد تهران شمال

^۱ Regenerator

^۲ Vacuum gas oil



شکل ۱- شمای کلی فرایند [FCC ۱]

مدل‌سازی هیدرودینامیکی نیز توسط Bollas و همکاران [۶] برای محاسبه متوسط ماندگی جامد^۱ برای رایزرهایی در مقیاس آزمایشگاهی با قطر کوچک ارائه شد که شامل روابط تجربی به همراه تئوری هیدرودینامیک و سینتیک می‌باشد. نتایج نشان داد، در رایزرهای با قطر کوچک، هر افت فشاری دارای اهمیت بوده‌است و قابل صرف‌نظر کردن نمی‌باشد. به دلیل تاثیر مهم افت فشار در دقت مدل‌سازی، تاثیر افت فشار بر شبیه‌سازی رایزرهای صنعتی FCC توسط Becerril و همکاران [۷] در سال ۲۰۰۴ مورد مطالعه قرارگرفت و نتایج نشان داد که تخمین درصد تبدیل^۲ و میزان بازده محصولات با تغییر افت فشار بهبود یافته است و از این رو مدل‌سازی باید با در نظر گرفتن افت فشار انجام گیرد.

واحدهای FCC با دو احیاکننده، (2R) RFCC، توسط Fernandes و همکاران [۸] در سال ۲۰۰۷، مدل‌سازی شدند. این مدل‌سازی براساس رفتار دینامیکی این واحد انجام گردید. نتایج حاصل از مدل‌سازی تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشت.

سمت بالای رایزر حرکت می‌کنند و در طی این فرایند، محصولات هیدروکربنی تولید می‌گردد. کک تولیدشده از عملیات کراکینگ با رسوب بر روی سطح کاتالیست باعث کاهش فعالیت آن می‌شود. در انتهای رایزر سیکلون‌هایی تعبیه شده که بخار محصولات را از کاتالیست‌های کک گرفته جدا می‌کند. بخار محصولات وارد ستون جداسازی شده و محصولات از یکدیگر تفکیک می‌گردد. کاتالیست‌ها نیز وارد احیاکننده شده و کک روی سطح کاتالیست، در برخورد با هوا در دمای بالا می‌سوزد و تبدیل به CO₂ و H₂O می‌شود. کاتالیست‌های داغ عاری از کک دوباره وارد ورودی رایزر شده و گرمای لازم برای تبخیر و عملیات کراکینگ را تامین می‌کنند [۱-۳]. شمای کلی فرایند FCC در شکل ۱ نشان داده شده‌است.

با این‌که بیش از ۶ دهه از ابداع فرایند FCC می‌گذرد، همچنان تلاش برای بهبود طراحی و حصول بازده بیشتر محصولات ادامه دارد. مکانیسم پیچیده هیدرودینامیک و سینتیک این فرایند یکی از چالش‌های مهم برای محققان در زمینه مدل‌سازی فرایند FCC می‌باشد.

یکی از روش‌های بررسی مدل سینتیکی، قراردادن اجزای مشابه در گروه‌های محدودی به نام لامپ است. اولین مدل سینتیکی ۳ لامپه توسط Weekman و همکاران [۴] در سال ۱۹۶۸ ارائه شد. در این مدل محصولات در ۳ گروه اصلی طبقه‌بندی شدند: خوراک تبدیل نشده (VGO)، بنزین و گازهای سبک. با جداسدن کک از لامپ گاز، مدل سینتیکی ۴ لامپه تشکیل شد، که در آن لامپ گاز به دو لامپ C₁-C₄ و کک تقسیم شده‌است [۵]. با افزایش تعداد لامپ‌ها، مدل‌های سینتیکی دیگری برای دقت بیشتر در مدل‌سازی ارائه شد که سبب افزایش تخمین پارامترهای سینتیکی و پیچیدگی در عملیات محاسباتی نیز می‌شد.

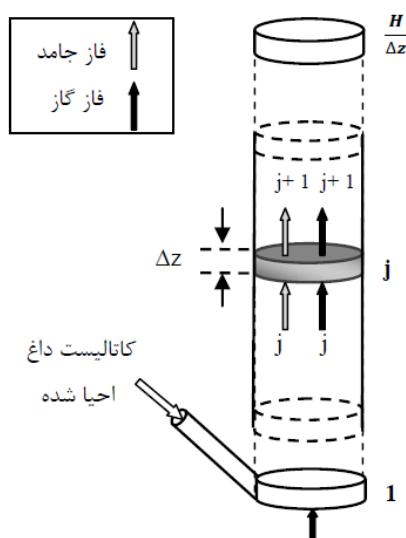
¹ Average solid holdup

² Conversion

در تمام طول رایزر از رابطه Xu و Kato [۱۲] تعیین شده است. این مدل سازی به کمک مدل سینتیکی ۴ لامپه برای کل رایزر در شرایط پایا و یک بعدی انجام شد. مدل شامل معادلات موازنه جرم، مومنتوم و انرژی می باشد که با نرم افزار MATLAB کدنویسی شده است. نتایج حاصل از مدل، با ۴ نمونه صنعتی معتبر سازی شد. همچنین نتایج حاصل از مدل سازی وقتی قطر کلاستر ثابت و برابر ۶ میلی متر فرض شد نیز، محاسبه و با نتایج ارائه شده توسط Gupta [۱۳] نیز، مورد مقایسه قرار گرفت.

۲- مدل سازی

برای مدل سازی، ابتدا رایزر به المان های کوچک و مساوی به ارتفاع Δz ، تقسیم بندی شد (شکل ۲).



شکل ۲- المان حجمی درون رایزر

این المان ها از پایین رایزر شماره گذاری شده است. فرض شده است که خوراک مایع در ورودی رایزر در برخورد با کاتالیست داغ، در همان المان اول به سرعت تبخیر شده و واکنش کراکینگ آغاز می گردد [۲]. در نتیجه به هر المان دو فاز وارد شده است: فاز گازی شامل بخار محصولات و بخار سیال ساز (مثل نیتروژن)، و فاز جامد شامل کاتالیست کک گرفته. سینتیک واکنش ۴ لامپه

مدل سازی تبخیر خوراک مایع در بخش تزریق رایزر توسط Nayak و همکاران [۹] به کمک نرم افزار FLUENT و کدنویسی CFD انجام شد و تاثیر قطر ذرات خوراک بر عملکرد رایزر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با تعبیه نازل هایی با پاشش ریزتر قطرات خوراک، بازده بنزین افزایش یافته است. در این مدل سازی همچنین سرعت تبخیر قطرات خوراک با سرعت برخورد به ذرات کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر ناحیه ریز سازی^۱ خوراک توسط Gupta و Rao [۳] بررسی شد. با بررسی ۳ نازل مختلف با پاشش متفاوت اندازه قطرات، مشخص شد که نازل های اسپری با پاشش قطرات خوراک به اندازه ۵۰ میکرون، درصد تبدیل و بازده بنزین را به طور قابل ملاحظه ای نسبت به نازل های چندلوله ای با پاشش اندازه قطرات ۲۵۰ و ۵۰۰ میکرون، بهبود داده اند.

در مطالعه دیگری، حرکت ذرات کاتالیست به صورت کلاستر (حرکت مجموعه ای از ذرات با سرعت یکسان) توسط Flinger و همکاران [۱۰] مورد بررسی قرار گرفت. آن ها دلیل این حرکت خوشه ای ذرات را وجود فاکتور لغزشی^۲ زیاد درون رایزر بیان کردند.

با بررسی مطالعات انجام شده مشاهده شد که تاکنون در مدل های پیشنهاد شده برای رایزر FCC، فرض ثابت بودن قطر کلاستر در طول رایزر لحاظ شده است. این قطر توسط Flinger و همکاران [۱۰]، ۶ میلی متر و توسط Parssinen [۱۱] بین ۲ تا ۱۵ میلی متر گزارش شده است. همچنین در تحقیق دیگری که توسط Fernandes و همکاران [۸] انجام شد، قطر کلاستر در فرایند RFCC (2R)، با استفاده از رابطه Xu و Kato [۱۲] یک مقدار ثابت (۲ میلی متر) پیشنهاد شده است.

اما در تحقیق حاضر، برای دقت بیشتر در مدل سازی، مدل جدیدی با در نظر گرفتن متغیر بودن قطر کلاستر در طول رایزر پیشنهاد گردید. برای تخمین این تغییر، قطر کلاستر

^۱ Atomization

^۲ Slip factor

سرعت واکنش از روابط زیر قابل محاسبه است:

$$r_{a(j)} = k_{a(j)} y_{1(j)}^2 \phi_{(j)} \quad (۴)$$

$$r_{b(j)} = k_{b(j)} y_{1(j)}^2 \phi_{(j)} \quad (۵)$$

$$r_{d(j)} = k_{d(j)} y_{1(j)}^2 \phi_{(j)} \quad (۶)$$

$$r_{e(j)} = k_{e(j)} y_{2(j)} \phi_{(j)} \quad (۷)$$

$$r_{f(j)} = k_{f(j)} y_{2(j)} \phi_{(j)} \quad (۸)$$

k در روابط فوق، ثابت سرعت واکنش و ϕ ، ضریب فعالیت کاتالیست می باشد. کراکینگ خوراک از نوع واکنش های درجه دو و کراکینگ بنزین از نوع واکنش های درجه یک در نظر گرفته شده است و فرض شده است که واکنش فقط در فاز گاز رخ داده است [۳]. ضریب فعالیت کاتالیست، با رابطه تجربی (۹)، تخمین زده شده است:

$$\phi_{(j)} = \frac{1+B}{B+\exp(A \cdot Cc_{(j)})} \quad (۹)$$

$$A = 4.29, B = 10.4.$$

Cc درصد وزنی کک بر روی سطح کاتالیست در هر المان می باشد [۱۴].

۲-۳- موازنه مومنتوم

موازنه مومنتوم برای فاز جامد در حالت پایا، به صورت زیر بیان شده است [۲]:

$$\frac{d(\overline{\rho_c} \delta_c U_c^2)}{dz} = \sum F = F_D + F_B + F_G \quad (۱۰)$$

در رابطه (۱۰)، $\overline{\rho_c}$ و δ_c به ترتیب دانسیته فاز جامد و کسر حجمی کلاستر می باشد. سمت راست این معادله، مجموع نیروهای موثر بر کلاستر را در رایزر بیان می کند که شامل نیروی کششی^۲ (F_D)، نیروی شناوری^۳ (F_B) و نیروی گرانش^۴ (F_G) می باشد. نیروی کششی، ناشی از اختلاف سرعت فاز گاز و جامد است که باعث حرکت رو به بالای ذرات کاتالیست می شود [۱۵]، نیروی شناوری براساس اختلاف فشار بین دیواره و جامد [۲] و نیروی گرانشی، برابر با وزن کلاستر تعریف شده است. این نیروها به ترتیب با روابط (۱۱)، (۱۲) و (۱۳) بیان شده است:

در نظر گرفته شد که شامل خوراک (VGO)، بنزین، گازهای سبک و کک می باشد. در هر المان، موازنه جرم، مومنتوم و انرژی به صورت زیر بیان شده است.

۲-۱- موازنه جرم

برای فاز گاز:

$$y_{i(j+1)} \times F_{rate} - y_{i(j)} \times F_{rate} = r_{i(j)} \times C_{rate} \times \tau_{(j)} \\ \rightarrow y_{i(j+1)} = y_{i(j)} + r_{i(j)} \times CTO \times \tau_{(j)} \quad (۱)$$

$$i=1- VGO, 2- Gasoline, 3- Light gases$$

برای فاز جامد:

$$C_{rate} + y_{4(j+1)} \times F_{rate} - C_{rate} - y_{4(j)} \times F_{rate} = \\ r_{coke(j)} \times C_{rate} \times \tau_{(j)} \\ \rightarrow y_{4(j+1)} = y_{4(j)} + r_{coke(j)} \times CTO \times \tau_{(j)} \quad (۲)$$

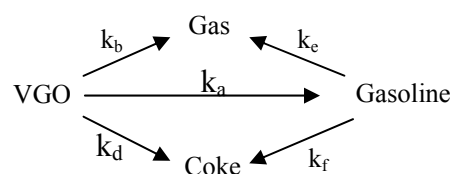
C_{rate} و F_{rate} به ترتیب دبی جرمی کاتالیست و خوراک، و CTO ^۱ نسبت دبی جرمی کاتالیست به خوراک می باشد. y_i و y_4 ، به ترتیب درصد جرمی محصولات گازی و درصد جرمی کک و τ سرعت تولید یا مصرف لامپ ها می باشد. $\tau_{(j)}$ ، زمان اقامت ذرات کاتالیست در هر المان، از رابطه ۳ قابل محاسبه است.

$$\tau_{(j)} = \frac{\Delta z}{U_{c(j)}} \quad (۳)$$

$U_{c(j)}$ ، سرعت فاز جامد در هر المان می باشد.

۲-۲- مدل سینتیکی

در این مقاله از مدل سینتیکی ۴ لامپه (شکل ۳) استفاده شد: VGO (خوراک)، بنزین (C_5^+)، گاز (متان، اتان، هیدروژن، C_3 و C_4) و کک [۲].



شکل ۳- مدل سینتیکی چهار لامپ

² Drag force

³ Buoyancy force

⁴ Gravity force

¹ Catalyst to Oil

به همراه کک، عدد رینولدز و ضریب کششی [۱۷] در هر المان به ترتیب از روابط زیر به دست آمده است:

$$\rho_{c(j)} = \rho_p(1 - \varepsilon_c) + \rho_{g(j)} \times \varepsilon_c \quad (19)$$

$$\overline{\rho_{c(j)}} = \frac{C_{rate} + y_{4(j)} \times F_{rate}}{C_{rate} + y_{4(j)} \times F_{rate} + \rho_{c(j)} \times \rho_{coke}} \quad (20)$$

$$Re_{(j)} = \rho_{g(j)} \times (1 - \varepsilon_c) |U_{g(j)} - U_{c(j)}| \times d_c / \mu_g \quad (21)$$

$$\begin{cases} Re_{(j)} < 1000 \rightarrow \\ C_{D(j)} = \frac{24}{Re_{(j)}} (1 + 0.15 \times Re_{(j)}^{0.687}) \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{cases} and \\ Re_{(j)} > 1000 \rightarrow C_{D(j)} = 0.44 \end{cases} \quad (23)$$

در رابطه (۲۱)، μ_g ، ویسکوزیته فاز گاز می باشد. برای به دست آوردن دانسیته فاز گاز، از فرض قانون گاز ایده آل استفاده شده است. همچنین سرعت فاز گاز و کسر حجمی کلاستر به صورت روابط زیر نشان داده شده است:

$$\rho_{g(j)} = \left(\frac{p_{(j)} \times M_{ave(j)}}{R \times T_{(j)}} \right) \quad (24)$$

$$U_{g(j)} = \frac{F_{rate} \times (1 - y_{4(j)}) + S_{rate}}{A_r \rho_{g(j)} (1 - \delta_{c(j)})} \quad (25)$$

$$\delta_{c(j)} = \frac{C_{rate} + y_{4(j)} \times F_{rate}}{A_r \rho_{c(j)} U_{c(j)}} \quad (26)$$

R ثابت جهانی گاز، P فشار در هر ارتفاع از رایزر، T، M_{ave} و A_r ، به ترتیب دمای گاز (یا جامد، فرض تعادل گرمایی در نظر گرفته شده است)، میانگین جرم ملکولی فاز گاز و سطح مقطع رایزر می باشد.

پس از محاسبه پارامترهای مورد نظر در هر المان با حل عددی معادله (۱۰)، با استفاده از روش تفاضلات محدود، سرعت فاز جامد به صورت معادله (۲۷) به دست آمده است:

$$U_{c(j+1)} = U_{c(j)} + \frac{A_r \Delta z}{C_{rate} + y_{4(j)} \times F_{rate}} \times \left[\sum F_{(j)} - \frac{F_{rate}}{A_r} U_{c(j)} \times \left(\frac{y_{4(j+1)} - y_{4(j)}}{\Delta z} \right) \right] \quad (27)$$

۴-۲- موازنه انرژی

از موازنه انرژی حول المان j، رابطه (۲۸) به دست آمده است.

$$[C_{rate} C_{peat} + y_{4(j)} F_{rate} C_{pcoke} + S_{rate} C_{psteam} + y_{1(j)} F_{rate} C_{pvgo} + y_{2(j)} \times F_{rate} C_{pgasoline} + y_{3(j)} F_{rate} C_{pgas}] (T_{(j)} - T_{(j+1)}) =$$

$$F_{D(j)} = 0.5 C_{D(j)} A_{p(j)} \rho_{g(j)} (U_{g(j)} - U_{c(j)})^2 \quad (11)$$

$$F_{B(j)} = \frac{2 f_s \delta_{c(j)} \overline{\rho_{c(j)}} U_{c(j)}^2}{D_r} \quad (12)$$

$$F_{G(j)} = - \varepsilon_c \overline{\rho_{c(j)}} g \quad (13)$$

در این روابط، C_D ، ضریب کششی^۱، A_p ، کل مساحت تصویر شده بر واحد حجم، ρ_g و U_g به ترتیب دانسیته و سرعت فاز گاز می باشند. همچنین، f_s ضریب اصطکاک فاز جامد، D_r قطر رایزر، ε_c و g به ترتیب تخلخل کلاستر و شتاب جاذبه می باشند. A_p از رابطه (۱۴) محاسبه شده است:

$$A_{p(j)} = 1.5 \frac{\varepsilon_c}{d_{c(j)}} \quad (14)$$

در این رابطه، d_c ، قطر کلاستر می باشد. در مدل حاضر، تخمین قطر کلاستر در هر المان در طول رایزر با استفاده از رابطه Xu و Kato [۱۲] پیشنهاد شده است.

$$\frac{d_c}{d_p} = A \left(\frac{\rho_p}{\rho_c} \right) \quad (15)$$

$$A = \frac{(3333 U_d - M_2)(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)}{(Q_1 - 2 M_2) \rho_p} \quad (16)$$

$$Q_1 = \frac{(\rho_p - \rho_g) g}{\rho_p} \times \left[U_0 + \frac{U_d \varepsilon_{mf}}{(1 - \varepsilon_{mf})} + \frac{U_t \varepsilon_{mf}^{4.7}}{4} \right] \quad (17)$$

$$M_2 = \left(U_{mf} + \frac{U_d \varepsilon_{mf}}{(1 - \varepsilon_{mf})} \right) g \quad (18)$$

در بسترهای سیال کاتالیستی به دلیل انجام واکنش های کراکینگ و تولید محصولات سبک، سرعت فاز گاز (محصولات) افزایش می یابد و استفاده از این روابط به دلیل وابستگی به پارامتر مهمی چون سرعت گاز می تواند نشان دهنده تغییر این قطر در طول رایزر باشد. با توجه به این رابطه، Xu و Kato [۱۲] قطر کلاستر را به پارامترهای هیدرودینامیکی نظیر: قطر کاتالیست (d_p)، دانسیته کلاستر (ρ_c)، دانسیته گاز، دانسیته کاتالیست (ρ_p) و همچنین سرعت ظاهری گاز (U_0) و سرعت ظاهری کاتالیست (U_d)، حداقل سرعت سیال سازی (U_{mf}) و سرعت پایانی تک ذره (U_t) مربوط دانستند. در روابط فوق، ε_{mf} کسر فضای خالی در حداقل سیالیت می باشد [۱۶]. دانسیته کلاستر، متوسط دانسیته کلاستر

^۱ Drag coefficient

جدول ۲- شرایط عملیاتی رایزر صنعتی [۱۸]

	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
Feed rate (kg/s)	۱۹/۹۵	۲۵/۷	۲۶/۹۳	۲۳/۶۱
CTO (kg/kg)	۷/۲۴	۶/۳۳	۵/۴۳	۶/۰۷
Inlet press (atm)	۲/۹	۲/۹	۲/۹	۲/۹
Feed temp (K)	۴۹۶	۴۹۶	۴۹۶	۴۹۶
Cat temp (K)	۹۶۰	۱۰۳۳	۱۰۰۴	۱۰۰۶
Steam (wt%)	۷	۵/۵	۵	۵/۷۵
Steam temp (K)	۷۷۳	۷۷۳	۷۷۳	۷۷۳

به کمک این مدل، مقدار پارامترهای مختلف را می توان در هر ارتفاع از رایزر محاسبه نمود. در این تحقیق روند تغییرات بازده محصولات، سرعت فاز گاز و جامد، دمای رایزر، فعالیت کاتالیست و تغییرات قطر کلاستر در طول رایزر مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج حاصل از مدل پیشنهاد شده برای نمونه ۲، در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴-الف مشهود است، میزان درصد جرمی بخار هیدروکربنی VGO بر اثر فرایند کراکینگ و تبدیل به محصولات، در طول رایزر کاهش یافته و به موازات آن، بازده محصولات در طول رایزر افزایش می یابد. این روند افزایشی، در ابتدای رایزر سریعتر می باشد.

چون کاتالیست های خروجی از احیاکننده، طی عملیات گرمای احتراق کک، علاوه بر بازیابی فعالیت خود، با داشتن دمای بالا سبب افزایش سرعت فرایند کراکینگ در ورودی رایزر می شوند. همچنین با افزایش تولید محصولات جانبی، شیب تند بازده بنزین در ابتدای رایزر، کمتر شده و در طول رایزر با روند ملایمی افزایش می یابد. زیرا سرعت واکنش های ثانویه تبدیل بنزین به کک و گاز، افزایش می یابد. همان طور که در شکل ۴-ب نشان داده شده است سرعت فاز گاز و جامد در طول رایزر افزایش می یابد. افزایش در سرعت گاز به علت تبخیر خوراک هیدروکربنی و کراکینگ مواد سنگین به مواد سبکی با دانسیته و جرم مولکولی کمتر می باشد. سرعت کاتالیست نیز متأثر از سرعت گاز در طول رایزر افزایش می یابد. افزایش سریع اولیه سرعت کاتالیست، به علت کاهش شدید

$$C_{rate} \times \tau_{(j)} \sum r_i \Delta H_i \quad (28)$$

گرمای کاتالیست صرف افزایش دمای خوراک و گاز سیال ساز شده، و گرمای لازم را برای واکنش کراکینگ فراهم می کند. با استفاده از معادله (۲۹) دما در هر المان محاسبه شده است.

$$\rightarrow T_{(j+1)} = T_{(j)} - \frac{C_{rate} \times \tau_{(j)} \sum r_i \times \Delta H_i}{[C_{rate} \times C_{pcat} + S_{rate} \times C_{psteam} + F_{rate} \times \sum y_{i(j)} \times C_{pi}]} \quad (29)$$

, $l = a, b, d, e$ and f .

که در آن، r و ΔH به ترتیب سرعت و آنتالپی واکنش تبدیل توده های هیدروکربنی^۱ می باشد.

۳- نتایج و بحث

مدل با استفاده از برنامه MATLAB7,2010 کدنویسی شد. ارتفاع هر المان حجمی (Δz)، ۱۰ میلی متر در نظر گرفته شد. برای بررسی صحت مدل از ۴ نمونه صنعتی، که توسط Ali و Rohani [۱۸] گزارش شده است، (رایزر به ارتفاع ۳۳ متر و قطر ۰/۸ متر) استفاده گردید. شرایط عملیاتی در هر نمونه به عنوان ورودی به MATLAB داده شد و به کمک معادلات بخش مدل سازی، پارامترهای هیدرودینامیکی و سینتیکی در هر المان تعیین گردید.

داده های استفاده شده برای مدل سازی در جدول ۱ و ۲ آورده شده است.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی [۱۹]

Reaction	k_0	E (kJ/mol)	ΔH (kJ/kg)
Gasoil to gasoline	۱۱۵۰	۵۹/۶۶	۳۹۳
Gasoil to light gas	۷۳/۶	۴۷/۸۲	۷۹۵
Gas oil to coke	۱/۷۹	۳۰/۹۵	۱۲۰۰
Gasoline to light gas	۴۲۶	۶۸/۸۳	۱۱۵۰
Gasoline to coke	۰/۰۰۰۵۹	۵۷/۷۴	۱۵۱

^۱ Lump

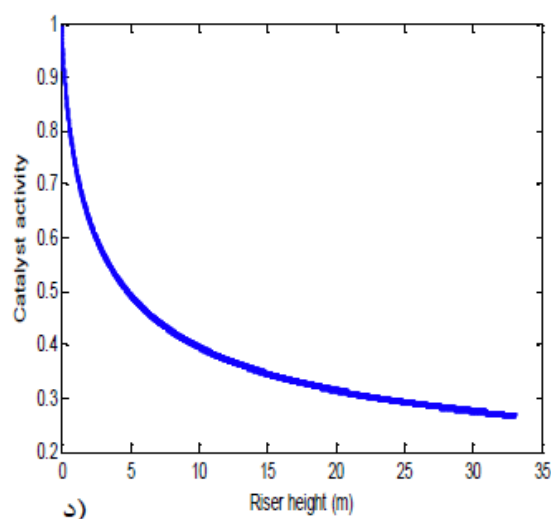
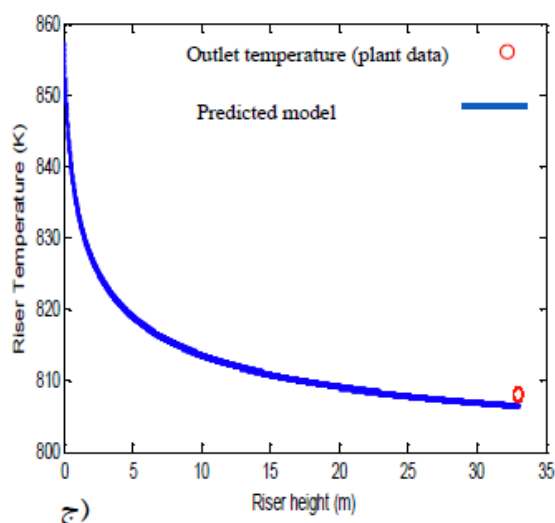
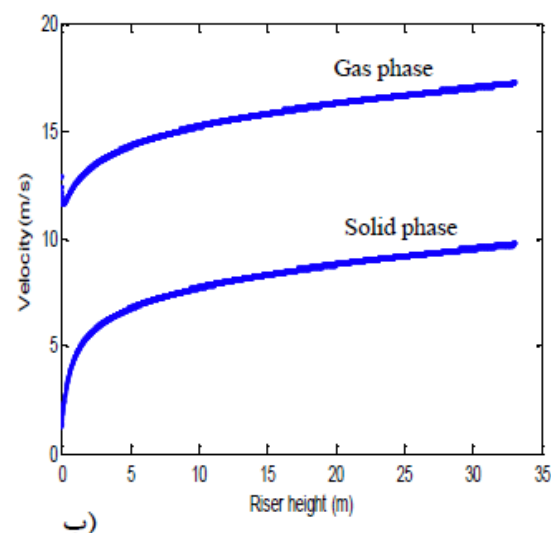
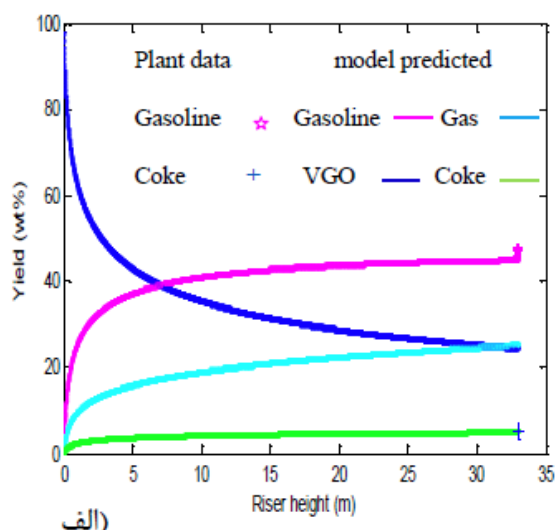
موثر آن، سبب کاهش فعالیت کاتالیست می‌گردد. به دلیل افزایش میزان کک در طول رایزر، کاهش فعالیت کاتالیست در طول رایزر بدیهی است.

از آنجایی که سرعت گاز و به تبع آن سرعت جامد، در طول رایزر افزایش می‌یابد، قطر تجمعات کاتالیست که به صورت کلاستر در طول رایزر حرکت می‌کنند، دستخوش تغییر می‌گردد. به کمک رابطه Xu و $kato$ [۱۲]، در تمام طول رایزر، این قطر قابل تخمین است. در شکل ۵، تغییر قطر کلاستر در طول رایزر براساس مدل پیشنهاد شده، نشان داده شده است.

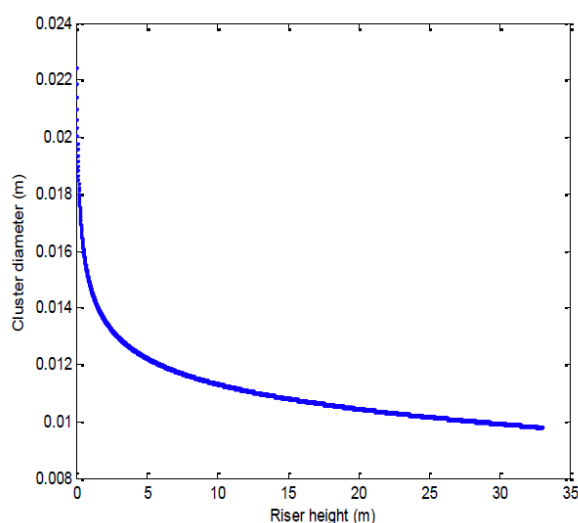
کسر حجمی کاتالیست در ابتدای رایزر [۲] و نیروی درگ اعمال شده توسط فاز گاز می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۴-ج مشهود است، دما در طول رایزر روند کاهشی دارد. این کاهش دما به علت انجام واکنش گرماگیر کراکینگ در طول رایزر است. از آنجایی که سرعت واکنش کراکینگ در چند متر اول رایزر بیشتر است، افت دما در این ناحیه بیشتر می‌باشد.

در شکل ۴-د روند کاهشی فعالیت کاتالیستها در طول رایزر نشان داده شده است. کک حاصل از عملیات کراکینگ، با رسوب روی سطح کاتالیست و کاهش سطح



شکل ۴- نتایج حاصل از مدل پیشنهاد شده برای نمونه ۲: نمودار الف) بازده محصولات، ب) سرعت فاز گاز و جامد، ج) دمای رایزر و د) فعالیت کاتالیست، در طول رایزر



شکل ۵- تغییر قطر کلاستر در طول رایزر بر اساس مدل پیشنهاد شده برای نمونه ۲

۳/۱۲٪ برای بازده بنزین، ۵/۳۵٪ برای بازده کک و ۱/۸۱٪ برای دمای رایزر، مطابقت خوبی با داده‌های صنعتی نشان داده‌است. همچنین، درصد خطای مدل وقتی که قطر کلاستر در طول رایزر ثابت فرض شده‌است محاسبه گردید. درصد خطای میانگین برای بازده بنزین ۴/۲۱٪، برای بازده کک ۶/۵۹٪ و برای دمای رایزر ۱/۴۹٪ محاسبه شده‌است.

این نتایج نشان می‌دهد، هنگامی که تغییر قطر کلاستر در طول رایزر لحاظ شده‌است میزان درصد خطای بازده بنزین و کک، نسبت به هنگامی که قطر کلاستر ثابت فرض شده، بهبود یافته است. همچنین مدل با درصد خطای اندکی، دمای خروجی از رایزر را به خوبی پیش بینی می‌نماید (متغیر در نظر گرفتن اندازه کلاستر در طول رایزر، در دقت پیش بینی دمای رایزر تأثیر چندانی نداشته است).

از آنجایی که افزایش بازده بنزین به عنوان محصول اصلی فرایند FCC، حائز اهمیت است، مدلی که با دقت بیشتری ولو اندک، بازده بنزین را بخوبی تخمین بزند، برای طراحی رایزر با حداکثر بازده بنزین و پیش‌بینی دقیق‌تر عملکرد رایزر موثر خواهد بود.

در واقع، افزایش سرعت گاز و جامد سبب از هم گسستن تجمعات کاتالیز و در نتیجه کاهش قطر کلاستر در طول رایزر می‌گردد. همانطور که در شکل ۵ مشهود است، در ابتدای رایزر، روند کاهشی سریعتر از انتهای رایزر است. زیرا سرعت کلاستر در این محدوده، روند افزایشی تندتری داشته است. تغییر قطر کلاستر برای نمونه ۱، از ۹/۵ تا حدود ۴/۷ میلی‌متر در طول رایزر و برای نمونه ۲ و ۳، از حدود ۲۲ تا ۱۰ میلی‌متر و برای نمونه ۴ از ۸/۷ تا ۴/۲ میلی‌متر در طول رایزر تغییر کرده است.

از آنجایی که مقادیر داده‌های صنعتی در فرایند FCC در انتهای رایزر گزارش شده، مقادیر عددی حاصل از مدل پیشنهاد شده نیز در انتهای رایزر با مقادیر صنعتی [۱۸] و مدل Gupta [۱۳]، مورد مقایسه قرار گرفته‌است (جدول ۳). همچنین نتایج مدل‌سازی وقتی قطر کلاستر در طول رایزر ثابت و برابر ۶ میلی‌متر در نظر گرفته شده، محاسبه و در جدول ۳ آورده شده‌است.

در جدول ۴، درصد خطای حاصل از مدل پیشنهاد شده (وقتی قطر کلاستر در طول رایزر متغیر در نظر گرفته شده‌است)، در قیاس با داده‌های صنعتی محاسبه گردید. نتایج به دست آمده با درصد خطای میانگین (۴ نمونه)

جدول ۳- مقایسه نتایج حاصل از مدل پیشنهاد شده با داده‌های صنعتی، مدل قطر ثابت کلاستر (*) و مدل Gupta [۱۳]

	نمونه ۱				نمونه ۲			
	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta	داده صنعتی	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta	داده صنعتی
(wt%) بازده بنزین	۴۴/۰۴	۴۴/۳۷	۴۴/۰۵	۴۳/۸۸	۴۵/۵۱	۴۴/۵۶	۴۱/۳۲	۴۶/۹۰
(wt%) بازده کک	۵/۸۰۱	۵/۸۰۴	۷/۴۱	۵/۸۳	۵/۰۱۳	۴/۹۶	۶/۴۲	۵/۳۴
(k) دمای خروجی	۷۷۹/۴۹	۷۸۷/۸۴	۸۱۹	۷۹۵	۸۲۲/ ۲۰	۸۰۷/۵۸	۷۹۲	۸۰۸
	نمونه ۳				نمونه ۴			
	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta	داده صنعتی	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta	داده صنعتی
(wt%) بازده بنزین	۴۰/۲۳	۴۵/۰۳	۳۸/۴	۴۲/۷۹	۴۲/۶۹	۴۲/۸۸	۴۰/۷۶	۴۱/۷۸
(wt%) بازده کک	۵/۰۵	۵/۱۱	۵/۶۰	۵/۴۳	۵/۱۳	۵/۱۷	۶/۲۶	۵/۶۹
(k) دمای خروجی	۷۷۹/۲۸	۸۰۶/۴	۷۷۰	۸۰۵	۷۹۰/۳۵	۷۹۰/۰۶	۷۸۹	۸۰۶

جدول ۴- مقایسه درصد خطاهای مدل پیشنهاد شده با داده‌های صنعتی، مدل قطر ثابت کلاستر (*) و مدل Gupta [۱۳]

	نمونه ۱			نمونه ۲		
	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta
درصد خطا						
(wt%) بازده بنزین	۰/۳۶	۱/۱۳	۰/۳۹	۳/۹۸	۴/۹۷	۱۲
(wt%) بازده کک	۰/۴۹	۰/۴۳	۲۷/۱۰	۴/۲۰	۶/۹۳	۲۰/۲۲
(k) دمای خروجی	۱/۹۵	۰/۸۹	۳/۰۱	۰/۱۹	۰/۰۵	۱/۹۸
	نمونه ۳			نمونه ۴		
	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta	مدل پیشنهادی	مدل *	مدل Gupta
درصد خطا						
(wt%) بازده بنزین	۵/۹۷	۸/۱۰	۱۰/۴۷	۲/۱۹	۲/۶۴	۲/۴۴
(wt%) بازده کک	۶/۹۰	۹/۸۹	۳/۱۳	۹/۸۴	۹/۱۲	۱۰/۰۱
(k) دمای خروجی	۳/۱۹	۳/۰۵	۴/۳۴	۱/۹۴	۱/۹۷	۲/۱۰

نوشته شده‌است. به کمک موازنه جرم، بازده محصولات در هر المان از رایزر محاسبه شد. تغییرات دما در طول رایزر، از موازنه انرژی به دست آمده‌است. همچنین با حل موازنه مومنتوم، رابطه‌ای برای سرعت کاتالیست در هر المان تعیین گردید.

مدل براساس این واقعیت که ذرات کاتالیست به صورت کلاستر در طول رایزر حرکت می‌کند، نوشته شده‌است. در این مدل از فرض جدیدی استفاده شد، که در آن قطر کلاستر در طول رایزر، ثابت در نظر گرفته نشده‌است. برای تخمین تغییر قطر کلاستر از رابطه Xu و Kato [۱۲] استفاده شده‌است. زیرا این رابطه وابستگی قطر کلاستر را با پارامترهای مهمی چون سرعت گاز و سرعت کلاستر نشان می‌دهد. از آنجایی که سرعت فاز گاز در طول رایزر در فرایند FCC، به علت تبخیر خوراک و انجام واکنش‌های

همچنین مقایسه نتایج حاصل از مدل پیشنهادی با نتایج حاصل از مدل Gupta [۱۳]، نشان دهنده این است که مدل توانسته با دقت بهتری بازده بنزین، کک و دمای خروجی از رایزر را پیش‌بینی نماید.

۴- نتیجه گیری

به دلیل اهمیت رایزر، به عنوان راکتور بستر سیال فرایند FCC، در تولید بنزین، مدلی که بتواند با دقت بیشتری رفتار رایزر را پیش‌بینی نماید، برای طراحی رایزر و تخمین حداکثر بازده بنزین حائز اهمیت است. مدل حاضر در حالت پایا و یک‌بعدی (از اثر تغییرات در شعاع رایزر صرف نظر شده)، و بر پایه موازنه جرم، مومنتوم و انرژی

نتایج حاصل از مدل با داده های صنعتی تطابق خوبی را نشان داده است. همچنین نتایج مدل نسبت به حالتی که قطر کلاستر در طول رایزر ثابت فرض شده است، دارای درصد خطای کمتری است. این نشان می دهد که در نظر گرفتن تغییر قطر کلاستر در طول رایزر، سبب دقت بیشتری در مدل سازی شده و می توان از این فرض در مدل سازی های رایزر فرایند FCC برای دقت بیشتر، طراحی دقیق تر و تخمین حداکثر بازده بنزین استفاده نمود.

کراکینگ افزایش (تغییر) می یابد، این فرض لحاظ شد که قطر کلاستر نیز تغییر می کند. نتایج حاصل از مدل نشان داد که قطر کلاستر در طول رایزر به علت پراکندگی هرچه بیشتر تجمعات کاتالیستی با افزایش سرعت گاز در طول رایزر، کاهش یافته است. مدل با نرم افزار MATLAB 7, 2010 برنامه نویسی و دقت آن با نتایج حاصل از مقالات [۱۸] مقایسه شد. همچنین تغییرات بازده محصولات، پروپایل دما، سرعت فاز گاز و جامد، کاهش فعالیت کاتالیست و تغییرات قطر کلاستر در طول رایزر مورد بررسی قرار گرفت.

مراجع

- [1] Sadeghbeigi, R. (2000). "A fluid catalytic cracking handbook". 2th Ed., Gulf professional publishing, Woburn, MA.
- [2] Gupta, R.K., Kumar, V., Srivastava, V.K. (2007). "A new generic approach for the modeling of fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor". Chem. Eng. Sci, Vol. 62, pp. 4510-4528.
- [3] Gupta, A., Subba Rao, D. (2001). "Model for the performance of fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: Effect of feed atomization". Chem. Eng. Sci, Vol. 56, pp. 4567-4579.
- [4] Weekman, V.M. (1968). "A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving and fluid-bed reactors". Ind. Eng. Chem. Prod. Res, Vol. 7, pp. 90-95.
- [5] Lee, L.S., Chen, Y.W. (1989). "Four lamp kinetic model for FCC process". Can. J. Chem. Eng, Vol. 67, pp. 615-619.
- [6] Bollas, G.M., Vasalos, I.A., Lappas, A.A., Iatridis, D. (2002). "Modeling small diameter FCC riser reactors: A hydrodynamic and kinetic Approach". Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 41, pp. 5410-5419.
- [7] Becerril, E., Maya, R., Salazar, D. (2004). "Effect of modeling pressure gradient in the simulation of industrial FCC risers". Chem. Eng. J, Vol. 100, pp. 181-186.
- [8] Fernandes, J.L., Verstraete, J.J., Pinheiro, C.I.C., Oliveira, N.M.C., Ribeiro, F.R. (2007). "Dynamic modelling of an industrial R2R FCC unit". Chem. Eng. Sci, Vol. 62, pp. 1184-1198.
- [9] Nayak, S.V., Joshi, S.L., Ranade, V.V. (2005). "Modeling of vaporization and cracking of liquid oil injected in a gas-solid riser". Chem. Eng. Sci, Vol. 60, pp. 6049-6066.
- [10] Flingner, M., Schipper, P.H., Sapre, A.V., Krambeck, F.J. (1994). "Two phase cluster model in riser reactors: Impact of radial density distribution on yields". Chem. Eng. Sci, Vol. 49, pp. 5813-5818.
- [11] Parssinen, J.H. (2002). "Hydrodynamics of low-flux and high-flux circulating fluidized beds". PhD Thesis. Helsinki University of Technology.
- [12] Xu, G., Kato, K. (1999). "Hydrodynamic equivalent diameter for clusters in heterogeneous gas-solid flow". Chem. Eng. Sci, Vol. 54, No. 12, pp. 1837-1847.
- [13] Gupta, R.K. (2007). "Modeling and simulation of fluid catalytic cracking unit". PhD Thesis. Thapar Institute of Engineering and Technology.
- [14] Pitault, I., Forissier, M., Bernald, J.R. (1995). "Determination de constantes cinetiques du craquage catalytique par la modelisation du test de microactive (MAT)". Can. J. Chem. Eng, Vol. 73, pp. 498-503.

- [15] Markatos, N.C., Shinghal, A.K. (1982). "Numerical analysis of one-dimensional, two phase flow in a vertical cylindrical passage". Adv. Eng. Software, Vol. 4, No. 5, pp. 99-107.
- [16] Xu, G., Nomura, K. (2000). "Hydrodynamic dependence on riser diameter for different particles in circulating fluidized bed". Powder Technol. Vol. 113, pp. 80-87.
- [17] Arastoopour, H., Gidaspow, D. (1979). "Vertical pneumatic conveying using four hydrodynamic models". Powder Technol. Vol. 18, No. 2, pp. 123-130.
- [18] Ali, H., Rohani, S. (1997). "Dynamic modeling and simulation of a riser-type fluid catalytic cracking unit". Chem. Eng. Technol. Vol. 20, pp. 118-130.
- [19] Sadeghzadeh, J., Farshi, A., Forsat, Kh. (2008). "A mathematical modeling of the riser reactor in industrial FCC unit". Petroleum & Coal, Vol. 50, pp.15-24.