

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

مدل سازی ریاضی تشکیل کک، ناشی از تخریب حرارتی سیالات نفتی، درون لوله های

کوره های صنعتی

استاد راهنما:

دکتر علیرضا سلیمانی نظر

پژوهشگر:

ساره احمدزاده

مهرماه ۱۳۸۸

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابداعات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است

چکیده

در این تحقیق مدل سازی ریاضی تشکیل کک، ناشی از تخریب حرارتی سیالات نفتی، درون لوله های کوره های صنعتی انجام شد. در مدل سازی ریاضی، معادلات حاکم شامل بقای اندازه حرکت، انرژی و جرم با تلفیق مدل های سینتیکی متفاوتی در دو رژیم جریان آرام و آشفته درون لوله های تخریب حرارتی تبیین شده اند. در مدل سازی رژیم جریان آشفته، از معادلات $k-\varepsilon$ استاندارد استفاده شده است. معادلات حاکم با استفاده از روش حجم محدود بصورت عددی حل شده اند. پیش بینی پروفیل سرعت و دمای سیال، میزان و ضخامت رسوب، درصد تبدیل ترکیبات و افت فشار جریان در طول لوله از قابلیت های مدل توسعه داده شده در این تحقیق می باشد. مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی در این تحقیق با داده های آزمایشگاهی دما و درصد تبدیل ترکیبات خروجی از رآکتور تخریب حرارتی اتان حاکی از دقت نسبتاً بالای پیش بینی های انجام شده است. نتایج پیش بینی شده مدل در چهار مطالعه موردی شکست حرارتی پروپان، اتان و دو نمونه نفتا نشان می دهد با افزایش زمان عملیاتی در طول فرآیندهای شکست حرارتی، پارامترهایی نظیر ضخامت رسوب، افت فشار و دمای دیواره لوله افزایش می یابد. افزایش دبی سیال ورودی نیز کاهش رسوب تشکیل شده در طول لوله را در پی خواهد داشت. مطالعات انجام شده نشان داد با توجه به اینکه ثوابت سینتیکی مدل های سینتیکی پیشنهادی در مدارک علمی موجود با توجه به یک رفتار جمعی حاصل از چند زیرمدل های تشکیل دهنده یک مدل اصلی تخریب حرارتی در لوله تنظیم شده اند اصولاً با بکارگیری زیرمدل های کامل تر و بر پایه شرایط واقعی اعتبار این ثوابت مورد سؤال قرار خواهند گرفت. بنابراین ضرورت انجام مطالعات تجربی سیستماتیک در توسعه مدل های تئوری آتی اجتناب ناپذیر است.

واژگان کلیدی: تشکیل کک، مدل سازی ریاضی، شکست حرارتی، کوره.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: کک
۱-۱	مقدمه
۲-۱	کک
۳-۱	تأثیرات رسوب کک بر عملکرد سیستم
۱-۳-۱	کاهش نرخ انتقال حرارت
۲-۳-۱	افزایش افت فشار در رآکتور
۳-۳-۱	افزایش سوخت مصرفی
۴-۳-۱	افزایش درجه حرارت دیواره رآکتور
۵-۳-۱	کربونیزاسیون لوله‌های رآکتور
۳-۶-۱	کاهش عمر کویل‌ها
۷-۳-۱	پایین آمدن درصد تبدیل خوراک
۴-۱	تئوری‌های تشکیل رسوب کک
۵-۱	ترکیبات پیشران کک
۶-۱	مکانیسم رشد کک
۱-۶-۱	مکانیسم کاتالیستی هتروژنی
۲-۶-۱	مکانیسم غیرکاتالیستی هتروژنی
۳-۶-۱	مکانیسم غیرکاتالیستی هموژنی
۷-۱	شکل ظاهری کک
۱-۷-۱	کک فیلامنتی
۲-۷-۱	کک گرافیتی
۳-۷-۱	کک آمورفی
۸-۱	سرعت تشکیل کک
۱-۸-۱	نوع خوراک

- ۱۴-۸-۲ شرایط عملیاتی (متغیرهای طراحی) ۱۴
- ۱۴-۸-۳ جنس لوله های رآکتور ۱۴
- ۱۴-۸-۴ آماده سازی سطح رآکتور ۱۴
- ۱۴-۹-۱ کک زدایی ۱۴
- ۱۵-۱۰-۱ خواص فیزیکی رسوب کک ۱۵

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- ۱۶-۱-۲ مقدمه ۱۶
- ۱۶-۲-۲ مروری بر مدل های انتقال در سیستم های تخریب حرارتی ۱۶
- ۱۷-۱-۲-۲ هانتروودز ۱۷
- ۱۸-۲-۲ معصومی و صدرعاملی ۱۸
- ۱۹-۲-۲ سوزا ۱۹
- ۲۱-۳-۲ مروری بر مدل های سینتیکی شکست حرارتی ۲۱
- ۲۱-۱-۳-۲ دسته بندی مدل های سینتیکی ۲۱
- ۲۲-۱-۳-۲ مدل تجربی ۲۲
- ۲۲-۲-۳-۲ مدل مولکولی ۲۲
- ۲۲-۳-۳-۲ مدل رادیکالی ۲۲
- ۲۳-۲-۳-۲ مدل های سینتیکی شکست حرارتی هیدروکربن ها ۲۳
- ۲۳-۱-۲-۳-۲ مدل های فرامنت و ساندرام ۲۳
- ۲۷-۲-۳-۲ مدل آلبرایت و مارک ۲۷
- ۲۹-۳-۳-۲ مدل چنگ لی ۲۹
- ۳۱-۴-۳-۲ مدل توفیقی ۳۱
- ۳۴-۵-۳-۲ مدل نیایی ۳۴
- ۳۶-۶-۳-۲ مدل ادمیستر ۳۶
- ۳۹-۷-۳-۲ مدل کنزرو و کومار ۳۹
- ۴۵-۸-۳-۲ مدل سوزا ۴۵
- ۴۷-۳-۳-۲ نتیجه گیری ۴۷

فصل سوم: مدل ریاضی

- ۴۸..... ۱-۳ مقدمه.....
- ۴۸..... ۲-۳ ساختار مدل.....
- ۴۹..... ۳-۳ مشخصات سیستم مورد مطالعه (فیزیک سیستم).....
- ۵۰..... ۴-۳ مدل ریاضی.....
- ۵۰..... ۱-۴-۳ مدل انتقالی.....
- ۵۱..... ۱-۱-۴-۳ معادلات بقا در رژیم جریان آرام.....
- ۵۱..... ۱-۱-۱-۴-۳ معادلات اندازه حرکت.....
- ۵۴..... ۲-۱-۱-۴-۳ معادلات توزیع فشار.....
- ۵۴..... ۳-۱-۱-۴-۳ معادله بقای انرژی.....
- ۵۶..... ۴-۱-۱-۴-۳ معادله بقای جرم.....
- ۵۷..... ۲-۱-۴-۳ معادلات بقا در رژیم جریان آشفته.....
- ۵۷..... ۱-۲-۱-۴-۳ معادلات اندازه حرکت.....
- ۶۰..... ۲-۲-۱-۴-۳ معادله $k-\varepsilon$
- ۶۳..... ۳-۲-۱-۴-۳ معادله بقای انرژی.....
- ۶۳..... ۴-۲-۱-۴-۳ معادله بقای جرم.....
- ۶۴..... ۲-۴-۳ مدل سینتیکی.....
- ۶۵..... ۳-۴-۳ مدل رسوبی.....

فصل چهارم: حل عددی

- ۶۷..... ۱-۴ مقدمه.....
- ۶۷..... ۲-۴ شبکه محاسباتی.....
- ۶۹..... ۳-۴ شکل گسسته معادلات بقا در رژیم جریان آرام.....
- ۷۰..... ۱-۳-۴ معادله بقای اندازه حرکت.....
- ۷۵..... ۲-۳-۴ معادلات توزیع فشار.....
- ۷۷..... ۴-۴ شکل گسسته معادلات در نواحی مرزی.....
- ۷۸..... ۱-۴-۴ معادلات اندازه حرکت.....

۷۸	۲-۴-۴ معادله بقای انرژی.....
۷۸	۳-۴-۴ معادله بقای جرم.....
۸۱	۵-۴ شکل گسسته معادلات بقا در رژیم جریان آشفته.....
۸۱	۱-۵-۴ معادلات اندازه حرکت.....
۸۳	۲-۵-۴ معادلات $k-\varepsilon$
۸۶	۶-۴ شکل گسسته معادلات در نواحی مرزی.....
۸۶	۱-۶-۴ معادلات اندازه حرکت.....
۸۶	۲-۶-۴ معادلات $k-\varepsilon$
۸۷	۳-۶-۴ معادله بقای انرژی.....
۸۸	۴-۶-۴ معادله بقای جرم.....
۹۱	۷-۴ حل عددی معادلات گسسته.....
۹۳	۸-۴ الگوریتم‌های محاسباتی.....
۹۵	۱-۸-۴ الگوریتم حل معادلات فشار.....
۹۶	۲-۸-۴ الگوریتم محاسباتی حل معادلات بقای سرعت در رژیم جریان آرام.....
۹۸	۳-۸-۴ حل معادلات اندازه حرکت در رژیم جریان آشفته.....
۱۰۰	۴-۸-۴ الگوریتم محاسباتی معادلات بقای جرم و انرژی.....
۱۰۲	۹-۴ زیربرنامه‌ها.....

فصل پنجم: بحث و تفسیر نتایج

۱۰۵	۱-۵ مقدمه.....
۱۰۵	۲-۵ مطالعه موردی I - شکست حرارتی پروپان.....
۱۰۶	۱-۲-۵ پیش‌بینی پروفیل سرعت.....
۱۰۸	۲-۲-۵ پیش‌بینی پروفیل دما.....
۱۱۲	۳-۲-۵ پیش‌بینی پروفیل جزء مولی ترکیبات.....
۱۱۶	۴-۲-۵ پیش‌بینی ضخامت رسوب کک.....
۱۱۹	۳-۵ مطالعه موردی II - شکست حرارتی اتان.....
۱۱۹	۱-۳-۵ پیش‌بینی پروفیل دما.....
۱۲۲	۲-۳-۵ پیش‌بینی پروفایل درصد وزنی اجزاء.....

- ۱۲۵ پیش‌بینی ضخامت رسوب کک ۳-۳-۵
- ۱۲۹ مطالعه موردی III - شکست حرارتی نفتا (مدل سوزا) ۴-۵
- ۱۳۰ پیش‌بینی پروفیل دما ۱-۴-۵
- ۱۳۱ پیش‌بینی جزء مولی کک ۲-۴-۵
- ۱۳۴ مطالعه موردی IV - شکست حرارتی نفتا (مدل توفیقی) ۵-۵
- ۱۳۵ پیش‌بینی پروفیل دما ۱-۵-۵
- ۱۳۷ پیش‌بینی پروفیل درصد وزنی اجزاء ۲-۵-۵
- ۱۳۹ پیش‌بینی ضخامت رسوب کک ۳-۵-۵
- ۱۳۹ بررسی اثر متغیرهای عملیاتی بر نتایج پیش‌بینی شده مدل ۶-۵
- ۱۴۰ بررسی اثر تغییرات دمای سیال ورودی بر جزء مولی اجزا در خروجی لوله ۱-۶-۵
- ۱۴۱ بررسی اثر دبی سیال ورودی بر ضخامت رسوب ۲-۶-۵
- ۱۴۲ بررسی اثر تشکیل رسوب کک بر دمای دیواره لوله ۳-۶-۵
- ۱۴۴ بررسی اثر تشکیل رسوب کک بر افت فشار سیال در رآکتور ۴-۶-۵
- ۱۴۵ نتیجه‌گیری ۷-۵

فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

- ۱۴۷ نتیجه‌گیری ۱-۶
- ۱۴۹ پیشنهادها ۲-۶
- ۱۵۱ پیوست الف ۱-۶
- ۱۶۲ پیوست ب ۲-۶
- ۱۶۵ پیوست ج ۳-۶
- ۱۶۶ منابع و مآخذ ۴-۶

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان	شماره شکل
۲.....	نمایی از ساختمان رسوب کک.....	شکل ۱-۱
۷.....	مراحل تشکیل کک بر اساس مکانیسم کاتالیستی هتروژنی.....	شکل ۲-۱
۸.....	مراحل تشکیل کک بر اساس مکانیسم غیر کاتالیستی هتروژنی.....	شکل ۳-۱
۹.....	مراحل تشکیل کک بر اساس مکانیسم غیر کاتالیستی هموژنی.....	شکل ۴-۱
۱۰.....	کک فیلامنتی.....	شکل ۵-۱
۱۱.....	کک گرافیتی.....	شکل ۶-۱
۱۲.....	کک آمورفی.....	شکل ۷-۱
۱۷.....	نمایی از کوئل حرارتی.....	شکل ۱-۲
۳۷.....	نمایی از مکانیسم واکنش تخریب حرارتی نفتا.....	شکل ۲-۲
۴۰.....	مقایسه نتایج حاصل از مدل کومار و داده‌های آزمایشگاهی (مدل اول).....	شکل ۳-۲
۴۱.....	مقایسه نتایج حاصل از مدل کومار و داده‌های آزمایشگاهی (مدل دوم).....	شکل ۴-۲
۴۲.....	مقایسه نتایج حاصل از مدل کومار و داده‌های آزمایشگاهی (مدل سوم).....	شکل ۵-۲
۴۴.....	مقایسه نتایج حاصل از مدل کومار و داده‌های آزمایشگاهی (مدل چهارم).....	شکل ۶-۲
۴۶.....	نمایی از سینتیک واکنش‌ها در شکست حرارتی نفتا (مدل سوزا).....	شکل ۷-۲
۵۰.....	نمایی از تغییر قطر داخلی لوله.....	شکل ۱-۳
۵۱.....	المان مفروض برای استخراج معادلات اساسی مدل.....	شکل ۲-۳
۶۸.....	نمایی شبکه ایجاد شده در نیمه بالایی لوله.....	شکل ۱-۴
۶۹.....	نمایی از حجم کنترل.....	شکل ۲-۴
۹۴.....	الگوریتم محاسباتی کلی.....	شکل ۳-۴
۹۵.....	الگوریتم محاسباتی توزیع فشار به روش سیمپل.....	شکل ۴-۴
۹۷.....	الگوریتم محاسباتی حل معادلات بقا در رژیم جریان آرام.....	شکل ۵-۴
۹۹.....	الگوریتم محاسباتی حل معادلات بقا در رژیم جریان آشفته.....	شکل ۶-۴

- شکل ۴-۷ الگوریتم محاسباتی حل معادلات بقای جرم و انرژی ۱۰۱
- شکل ۵-۱ مقایسه نتایج پیش‌بینی شده تغییرات نسبت بدون بعد سرعت بر حسب نسبت بدون بعد
شعاعی با نتایج تجربی..... ۱۰۷
- شکل ۵-۲ توزیع سرعت شعاعی بدون بعد در طول‌های مختلفی از لوله (شکست حرارتی
پروپان)..... ۱۰۸
- شکل ۵-۳ تغییرات شار حرارتی در طول راکتور در زمان عملیاتی هزار ساعت..... ۱۱۰
- شکل ۵-۴ تغییرات دمای گاز درون راکتور (شکست حرارتی پروپان) ۱۱۱
- شکل ۵-۵ تغییرات جزء مولی پروپان در طول راکتور پس از هزار ساعت عملیاتی..... ۱۱۲
- شکل ۵-۶ تغییرات جزء مولی پروپان بر حسب نسبت بدون بعد شعاعی در انتهای راکتور پس از هزار
ساعت زمان کارکرد ۱۱۳
- شکل ۵-۷ تغییرات بازده مولی اجزا بر حسب یک مول پروپان ورودی پس از هزار ساعت زمان عملیاتی
..... ۱۱۴
- شکل ۵-۸ تغییرات بازده مولی اجزا بر حسب یک مول پروپان ورودی پس از هزار ساعت زمان عملیاتی
..... ۱۱۴
- شکل ۵-۹ تغییرات بازده مولی کک بر حسب یک مول پروپان ورودی پس از هزار ساعت زمان عملیاتی
..... ۱۱۵
- شکل ۵-۱۰ ضخامت رسوب در طول راکتور ۱۱۷
- شکل ۵-۱۱ تغییرات ضخامت رسوب بر حسب زمان در انتهای لوله ۱۱۸
- شکل ۵-۱۲ تغییرات دمای گاز در طول راکتور (شکست حرارتی اتان)..... ۱۲۰
- شکل ۵-۱۳ مقایسه تغییرات دمای پیش‌بینی شده گاز در طول راکتور با نتایج تجربی، در مطالعه موردی
شکست حرارتی اتان بعد از زمان عملیاتی ۸۰۰ ساعت ۱۲۱
- شکل ۵-۱۴ تغییرات درصد وزنی اتان در طول راکتور (شکست حرارتی اتان)..... ۱۲۲
- شکل ۵-۱۵ تغییرات درصد وزنی اتیلن در طول راکتور (شکست حرارتی اتان) ۱۲۳
- شکل ۵-۱۶ تغییرات درصد وزنی متان در طول راکتور (شکست حرارتی اتان) ۱۲۴
- شکل ۵-۱۷ تغییرات درصد وزنی هیدروژن در طول راکتور (شکست حرارتی اتان) ۱۲۴
- شکل ۵-۱۸ تغییرات درصد وزنی بوتادی‌ان در طول راکتور (شکست حرارتی اتان) ۱۲۵
- شکل ۵-۱۹ تغییرات ضخامت کک در طول لوله بر حسب زمان‌های مختلف عملیات در تخریب حرارتی

۱۲۶.....	
۱۲۷.....	شکل ۵-۲۰ تغییرات ضخامت کک بر حسب زمان در انتهای لوله.....
	شکل ۵-۲۱ نمودار توزیع دمای سیال بر حسب طول رآکتور ($Re=2000$) پس از پانصد ساعت زمان
۱۳۰.....	عملیاتی.....
	شکل ۵-۲۲ نمودار توزیع دمای سیال بر حسب طول رآکتور ($Re=12000$) پس از پانصد ساعت زمان
۱۳۱.....	عملیاتی.....
	شکل ۵-۲۳ نمودار جزء مولی کک بر حسب طول رآکتور ($Re=2000$) پس از پانصد ساعت زمان عملیاتی
۱۳۱.....	
	شکل ۵-۲۴ نمودار جزء مولی کک بر حسب طول رآکتور ($Re=12000$) پس از پانصد ساعت زمان.....
	شکل ۵-۲۵ تغییرات دمای سطح کک بر حسب طول لوله پس از ۱۷۰۰ ساعت زمان عملیات
	شکل ۵-۲۶ نمودار تغییرات دمای گاز در طول رآکتور پس از ۱۷۰۰ ساعت زمان عملیات
	شکل ۵-۲۷ نمودار درصد وزنی اجزاء در طول لوله برای زمان عملیاتی ۱۷۰۰ ساعت.....
	شکل ۵-۲۸ درصد وزنی اجزاء در طول رآکتور با بکارگیری مدل سینتیکی پیشنهاد شده توسط نیایی
۱۳۸.....	
	شکل ۵-۲۹ مقایسه اثر مدل های سینتیکی پیشنهادی شکست حرارتی نفتا بر پیش بینی ضخامت رسوب
۱۳۹.....	در طول لوله، پس از ۱۷۰۰ ساعت زمان عملیات.....
	شکل ۵-۳۰ تغییرات جزء مولی بر حسب دمای ورودی (شکست حرارتی پروپان).....
	شکل ۵-۳۱ تغییرات درصد وزنی اجزاء بر حسب دمای ورودی (شکست حرارتی اتان).....
	شکل ۵-۳۲ تغییرات جزء مولی کک بر حسب عدد رینولدز در خروجی رآکتور برای زمان عملیاتی ۵۰۰
۱۴۲.....	ساعت.....
	شکل ۵-۳۳ مقایسه تغییرات دمای دیواره بر اثر تشکیل رسوب.....
۱۴۳.....	
	شکل ۵-۳۴ تغییرات افت فشار بر حسب زمان عملکرد در انتهای لوله در تخریب حرارتی پروپان
۱۴۵.....	

فهرست جدول‌ها

شماره جدول	عنوان	صفحه
جدول ۱-۲	پارامترهای سینتیکی واکنش‌ها در مدل‌های شکست حرارتی پروپان	۲۴.....
جدول ۲-۲	واکنش‌ها و پارامترهای سینتیکی شکست حرارتی پروپان در مدل ۲	۲۵.....
جدول ۳-۲	واکنش‌ها و پارامترهای سینتیکی شکست حرارتی اتان	۲۶.....
جدول ۴-۲	واکنش‌ها و پارامترهای سینتیکی شکست حرارتی نفتا (مدل کومار)	۳۳.....
جدول ۵-۲	پارامترهای سینتیکی مدل کومار (مدل سوم)	۴۳.....
جدول ۶-۲	پارامترهای سینتیکی مدل کومار (مدل چهارم)	۴۵.....
جدول ۱-۳	ثوابت مدل $k-E$ استاندارد	۶۱.....
جدول ۱-۴	ضرایب و ثوابت معادلات بقای جرم، انرژی در رژیم جریان آرام	۸۰.....
جدول ۲-۴	ضرایب و ثوابت معادلات بقای جرم، انرژی، k و E ، در رژیم جریان آشفته	۸۹.....
جدول ۱-۵	مشخصات رآکتور و خوراک ورودی برای شکست حرارتی پروپان	۱۰۶.....
جدول ۲-۵	مقایسه جزء مولی ترکیبات، پیش‌بینی شده توسط مدل فرامنت و مدل حاضر در انتهای رآکتور پس از ۱۰۰۰ ساعت زمان عملیاتی	۱۱۶.....
جدول ۳-۵	مشخصات رآکتور و خوراک ورودی در شکست حرارتی اتان	۱۱۹.....
جدول ۴-۵	مقایسه نتایج غلظت ترکیبات اجزاء در خروجی از رآکتور، حاصل از مدل سازی و داده‌های آزمایشگاه و خطاها برای مطالعه موردی II	۱۲۷.....
جدول ۵-۵	مشخصات فیزیکی سیستم در شکست حرارتی نفتا (مدل سوزا)	۱۲۹.....
جدول ۶-۵	جزء مولی خوراک ورودی نفتا (مدل سوزا)	۱۲۹.....
جدول ۷-۵	مقایسه نتایج پیش‌بینی شده‌ی دما و جزء مولی کک، حاصل از مدل حاضر و مدل سوزا در خروجی رآکتور پس از ۵۰۰ ساعت زمان عملیاتی	۱۳۳.....
جدول ۸-۵	اطلاعات ورودی جهت اجرای مدل در مطالعه موردی IV	۱۳۴.....
جدول ۹-۵	تکلیب درصد اجزای خوراک ورودی	۱۳۵.....
جدول ۱۰-۵	مقایسه درصد وزنی اجزاء در خروجی رآکتور برای زمان عملیاتی ۱۷۰۰ ساعت	۱۳۸.....

علائم و نمادها:

نشانه	بعد	تعریف
A	(m^2)	سطح مقطع عرضی لوله
C	$(kmol/m^3)$	غلظت اجزا
\bar{C}	$(kmol/m^3)$	غلظت متوسط
C_c	$(kmol/m^3)$	غلظت کک
C_P	$(J/kmol.K)$	ظرفیت گرمایی ویژه
D	(m)	قطر لوله
D_{AB}	(m^2/s)	ضریب نفوذ مولکولی
D_{eff}	(m^2/s)	ضریب نفوذ مؤثر
D_{iM}	(m^2/s)	ضریب نفوذ مولکولی جزء در مخلوط
E	(kJ/mol)	انرژی فعال سازی
f	(بدون بعد)	ضریب اصطکاک
F	$(kmol/s)$	دبی مولی
G	$(kg/m^2.s)$	فلاکس جرمی
h	$(W/m^2.K)$	ضریب انتقال حرارت جابجایی
ΔH	$(kJ/kmol.K)$	گرمای واکنش
k	$(1/s)$	ثابت سرعت واکنش
K	$(W/m.K)$	ضریب انتقال حرارت هدایتی
P	(kPa)	فشار
Q	$(kJ/m^2.s)$	فلاکس حرارتی
r	(m)	شعاع لوله
r_i	$(kmol/m^2.s)$	سرعت واکنش
R	$(N.m/kmol.K)$	ثابت گازها
R_0	(m)	شعاع اولیه لوله

S_{ij}	(بدون بعد)	ضریب استوکیومتری
T	(K)	دمای سیال
T_s	(K)	دمای دیواره کوره
T_w	(K)	دمای دیواره لوله
Δt_c	(mm)	ضخامت کک
u	(m/s)	مؤلفه افقی سرعت
\bar{u}	(m/s)	مؤلفه افقی سرعت متوسط زمانی
U	(W/m ² K)	ضریب کلی انتقال حرارت
v	(m/s)	مؤلفه عمودی سرعت
\bar{v}	(m/s)	مؤلفه عمودی سرعت متوسط زمانی
w	(بدون بعد)	درصد وزنی اجزاء

علائم یونانی:

α	(m ² /s)	ضریب نفوذ حرارتی
φ	(kg/m ³ s)	جمله منبع
μ	(Pa.s)	ویسکوزیته
μ_t	(Pa.s)	ویسکوزیته آشفتگی
σ	(W/m ² K ⁴)	ثابت استفان-بولتزمن
ρ	(kg/m ³)	چگالی
ν	(m ² /s)	ویسکوزیته سینماتیک
ν_e	(m ² /s)	ویسکوزیته سینماتیک مؤثر

پیش‌گفتار:

پدیده تشکیل رسوب کک ناشی از تخریب حرارتی، سبب بروز مشکلات عملیاتی متعددی در فرآیندهای صنایع نفت می‌شود. این پدیده معمولاً در تجهیزات حرارتی واحدهای شکست حرارتی ترکیبات نفتی نظیر کوره‌ها و مبدل‌های حرارتی و یا رآکتورهای شکست حرارتی، رخ می‌دهد. بنابراین مدل‌سازی این پدیده به منظور پیش‌بینی عوامل عملیاتی مؤثر بر میزان و ضخامت رسوبات جامد کک تشکیل شده، افت فشار سیال نفتی در لوله حامل و تغییرات دمای سیال در نتیجه تشکیل رسوب، دارای اهمیت است. این پیش‌بینی‌ها می‌توانند جهت کنترل شرایط برای کاهش میزان رسوبات و در نتیجه افزایش زمان سرویس واحدهای شکست حرارتی و همچنین برآورد زمان خروج از سرویس این واحدها بکار گرفته شوند. نظر به اهمیت مدل‌سازی در طراحی سناریوهای مقابله با حل مشکل رسوب، در این پایان‌نامه به این موضوع پرداخته شده است. در فصل اول این پژوهش، ماهیت رسوب کک و مشکلات ناشی از آن، مکانیسم‌های تشکیل و رشد رسوب و اشکال مختلف کک مرور می‌شود. سپس ترکیباتی که قابلیت تشکیل کک دارند معرفی شده و عوامل مؤثر بر میزان تشکیل رسوب بررسی می‌شود.

در فصل دوم، مروری بر مطالعات پیشین بر موضوع مدل‌سازی تشکیل و رسوب کک در تجهیزات حرارتی انجام می‌شود. بخش‌های اساسی این مدل‌ها شامل مدل‌های انتقالی و مدل‌های سینتیکی و رسوب هستند. در فصل سوم مدل ریاضی توسعه داده شده در یک رآکتور لوله‌ای شکل، ارائه می‌شود. در این مدل با بکارگیری معادلات بقای جرم، انرژی و اندازه حرکت، و تلفیق آن با مدل‌های سینتیکی تخریب حرارتی ترکیبات نفتی، ساختار اصلی مدل در دو رژیم جریان آرام و آشفتگی، تبیین شده است.

در فصل چهارم، شکل گسسته معادلات مدل با استفاده از تکنیک حجم محدود جهت انجام حل عددی با معرفی الگوریتم‌های محاسباتی مورد نیاز ارائه گردیده است. در فصل پنجم نتایج پیش‌بینی شده برای چهار مطالعه موردی، مورد تحلیل و تفسیر قرار گرفته است. این نتایج در مواردی با داده‌های تجربی موجود، مقایسه شده‌اند. در انتهای فصل نیز اثر پارامترهای عملیاتی مانند دما، سرعت، زمان ماند و ... بر پدیده تشکیل رسوب کک بررسی می‌گردد.

در فصل آخر نتایج کلی حاصل از مدل‌سازی پدیده تشکیل کک در لوله‌های تجهیزات حرارتی ارائه شده و پیشنهاداتی در جهت توسعه در پژوهش‌های آتی مطرح می‌گردد.

فصل اول

کک

۱-۱ مقدمه

شکست حرارتی هیدروکربن ها، منبع بسیار مهمی برای تولید الفین ها و آروماتیک ها که خوراک اصلی واحدهای پتروشیمی هستند، به شمار می آید. این فرآیند قادر به تقلید صد هزار تا یک میلیون، تن اتیلن در سال می باشد. شکست حرارتی هیدروکربن ها معمولاً در دمای بالا و فشار پایین اتفاق می افتد، بنابراین با توجه به دمای بالای سیستم، این نوع فرآیندها همیشه با تشکیل رسوب کک همراه است. رسوب کک یک رسوب جامد غنی از کربن است که ساختاری شبیه به آروماتیک ها دارد. تفاوت کک با دوده، در واکنش های تشکیل آنها می باشد. دوده بر اثر واکنش های ناقص سوختن هیدروکربن ها تولید می شود و رسوب کک، حاصل شده از واکنش های تخریب حرارتی است. واکنش های تولید کک بسیار پیچیده بوده و شامل هزاران واکنش است که ماهیت بسیاری از آنها هنوز مشخص نیست. به عنوان مثال برای تشکیل شبکه ای از رسوب کک در شکست حرارتی اتان، ۱۴۰۰۰ واکنش بین ۲۴۰۰ جزء اتفاق می افتد (Wauters, 2000).

این رسوب می تواند در دو نوع خوراک مایع و گاز تشکیل شود اما از آنجایی که تشکیل رسوب کک در دماهای بالا اتفاق می افتد، و در این دما، بیشتر خوراک ها بصورت گازی شکل هستند، اغلب مطالعات و تحقیقات انجام شده در زمینه تشکیل رسوب در فرآیند شکست حرارتی، بر روی خوراک های گازی صورت گرفته است. در این تحقیق نیز در سه مورد از چهار سیستم مختلفی که مورد بحث و بررسی قرار گرفته، از خوراک گازی استفاده شده است.

تشکیل رسوب، سبب بروز مشکلات فراوان عملیاتی در صنایع نفت می شود. مسدود شدن لوله های مبدل های حرارتی و رآکتورها، کاهش راندمان انتقال حرارت و تولید محصولات به دلیل تشکیل رسوب طی فرآیند پیرولیز، افزایش افت فشار، افزایش هزینه های عملیاتی و ... از جمله این مشکلات می باشند (Niaei, 2004; Froment, 1990). از آنجایی که اطلاعات آماری مربوط به واحدهای مختلف صنعتی جزء اطلاعات انحصاری هر شرکت دسترسی به اطلاعاتی نظیر هزینه های نیروی انسانی، تعمیرات و نگهداری و ... امکان پذیر نیست. رسوب کک بر اساس نوع واکنش های تشکیل دهنده آن به دو دسته اصلی تقسیم می شود:

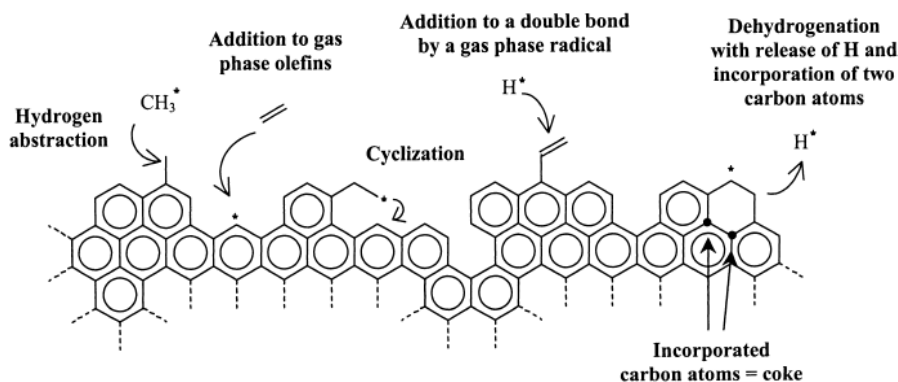
۱- رسوبی که بر اثر واکنش های کاتالستی تشکیل می شود.

۲- رسوبی که بر اثر واکنش های تخریب حرارتی بوجود می آید.

در این تحقیق تنها رسوب کک تشکیل شده بر اثر واکنش های تخریب حرارتی مورد بررسی قرار می گیرد.

۱-۲ کک

کک از ترکیبات آروماتیکی چند حلقه ای موجود در خوراک هیدروکربنی به سیستم و کربن های زنجیره ای موجود در فاز گاز و یا اتم های کربن که بر اثر جذب سطحی به جداره لوله چسبیده اند، تشکیل می شود. کک ساختاری حلقوی مشابه با آروماتیک ها دارد. شکل ۱-۱ نمایی از ساختمان کک تشکیل شده را نشان می دهد. (Wauters, 2000)



شکل ۱-۱ نمایی از ساختمان رسوب کک (Wauters, 2000)

۳-۱ تأثیرات رسوب کک بر عملکرد سیستم

همانطور که قبلاً اشاره شد، تجمع رسوب کک مشکلات فراوانی را در صنایع نفت بوجود می آورد. همچنین بطور مؤثر در شرایط بهینه یک سیستم اثر می گذارد و باعث خاموشی پی در پی و متناوب کوره های شکست حرارتی می شود. تجمع کک اثرات نامطلوب زیر را در بر دارد (Kumar & Kunzuru, 1987; Albright, 1983) (Newsome, 1985):

- (۱) کاهش نرخ انتقال حرارت
- (۲) افزایش افت فشار در رآکتور
- (۳) افزایش سوخت مصرفی در مبدل ها و رآکتورهای شکست حرارتی
- (۴) افزایش درجه حرارت دیواره رآکتور
- (۵) کربونیزاسیون لوله های رآکتور
- (۶) کاهش عمر کویل ها در تجهیزات حرارتی
- (۷) پایین آمدن درصد تبدیل خوراک به محصولات دلخواه در شرایط عملیاتی ثابت

۱-۳-۱ کاهش نرخ انتقال حرارت

با تشکیل رسوب کک بر روی جداره داخلی لوله، رسوب جامد ایجاد شده بر روی دیواره، مانند یک عایق حرارتی عمل کرده و نرخ انتقال حرارت از جداره به مخلوط گازهای واکنش دهنده را کاهش می دهد.

۲-۳-۱ افزایش افت فشار در رآکتور

به دلیل تشکیل رسوب کک بر روی دیواره، سطح مقطع عرضی لوله کاهش یافته و افت فشار در درون لوله افزایش می یابد. با افزایش افت فشار در سیستم درصد تبدیل اجزا کاهش می یابد.