بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اهدنا الصراط المستقيم صراط الذين
انعمت عليهم غير المغضوب عليهم
ولا الضالين

دانشگاه سیستان و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه دکتری در مهندسی شیمی

عنوان:

شبیه سازی راکتور بستر ثابت تولید اولفین های سبک به روش سنتز فیشر- تروپش با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی

استاد راهنما:
دکتر فرهاد شهرکی

اساتید مشاور:
دکتر حسین آتشی
دکتر رامین کریم زاده

تحقیق و نگارش:
علیرضا میراولیایی

تیر ۱۳۹۱

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنـوان **شبیه سازی راکتور بستر ثابت تولید اولفین های سبک به روش سنتز فیـشر-تروپش با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی** قسمتی از برنامه آموزشی دوره دکتری مهندسی شیمی توسط دانشجو علیرضا میراولیایی با راهنمایی استاد پایان نامه جناب آقای دکتر فرهاد شهرکی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

علیرضا میراولیایی

	نام و نام خانوادگی	**امضاء**	**تاریخ**
استاد راهنما:	دکتر فرهاد شهرکی		
استاد راهنما:			
استاد مشاور:	دکتر حسین آتشی		
استاد مشاور:	دکتر رامین کریم زاده		
داور:	دکتر جعفر صادقی		
داور:	دکتر عبدالرضا صمیمی		
داور:	دکتر امین بهزاد مهر		
داور:	دکتر سید حسن هاشم آبادی		
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر سعید فراهت		

دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب علیرضا میراولیایی تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: علیرضا میراولیایی

امضاء

قالُوا سُبْحانَکَ لا عِلْمَ لَنا إِلاَّ ما عَلَّمْتَنا إِنَّکَ أَنْتَ الْعَلیمُ الْحَکیمُ

سوره بقره آیه (۳۲)

هر ظرفی با ریختن چیزی در آن پر می شود، جز ظرف علم و دانش که هر چه در آن جای دهی، وسعتش بیشتر می شود.

نهج البلاغه (حکمت ۲۰۵)

اَلسَّلامُ عَلَى الْحُسَيْنِ وَ عَلى عَلِيِّ بْنِ الْحُسَيْنِ وَ عَلى اَوْلادِ الْحُسَيْنِ وَ عَلى اَصْحابِ الْحُسَيْنِ

سپاسگزاری

ستایش مخصوص خداست که خود را به ما شناسانید و از نعمت بی نهایت شکرش، بهره ای به ما الهام کرد و از درهای نامتناهی علم به ربوبیتش، برخی را بر ما گشود و ما را از لطفش به مقام رفیع اخلاص در توحید و یگانگی خود راهنمایی کرد و از شائبه شرک و الحاد و شک و تردید در امرش دور گردانید.

از پدر بزرگوارم و مادر فداکارم که با تشویق ها و حمایت هایشان سختی این مسیر را برایم آسان کردند، بسیار سپاسگزارم. از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر شهرکی، دکتر آتشی و دکتر کریم زاده که هدایت این پایان نامه را بر عهده داشتند و همچنین از هیئت داوران جناب آقای دکتر صمیمی، دکتر صادقی، دکتر هاشم آبادی و دکتر بهزادمهر کمال تشکر را دارم.

چکیده

در این تحقیق هیدرودینامیک، انتقال حرارت و واکنش شیمیایی در راکتور بستر ثابت استفاده شده در فرآیند سنتز فیشر- تروپش با نسبت قطر لوله به قطر ذره (N) برابر ۴/۶ با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) بررسی شدند. برای اولین بار هندسه راکتور در این فرآیند با استفاده از روش پرکن گسسته (DPM) مدل شد. شبیه سازی های CFD در گستره وسیعی از عدد رینولدز، ۶۱۱/۷۹-۳/۸۵، در رژیم جریان آرام و آشفته با استفاده از نرم افزار تجاری CFD انجام شدند. در رژیم جریان آشفته از مدل آشفتگی RNG k-ε استفاده شد. اثرات سیال در ورودی راکتور مورد بررسی قرار گرفتند. مشخص شد، با در نظر گرفتن فاصله بستر ثابت از ابتدا و انتهای راکتور برابر ۰/۷۵ سانتیمتر جریان در ابتدای راکتور توسعه یافته می شود. نتایج CFD هیدرودینامیک و انتقال حرارت با روابط تجربی موجود در مراجع مقایسه شدند. مقادیر افت فشار پیش بینی شده در رژیم جریان آرام بدلیل اثرات دیوار بیشتر از رابطه Ergun و در رژیم جریان آشفته بدلیل راه گزینی جریان در بستر کمتر از رابطه Ergun تخمین زده شدند. نتایج CFD افت فشار همخوانی خوب با روابط Zhavoronkov و همکارانش و Reichelt نشان دادند. زیرا اثرات دیوار در این روابط در نظر گرفته شده است. مقادیر ضریب انتقال حرارت بی بعد با چند رابطه تجربی مقایسه شدند. مشاهده شد که ضریب انتقال حرارت بی بعد پیش بینی شده همخوانی بهتر با رابطه Dixon و Labua نشان می دهد. زیرا این رابطه تابعی از اندازه و شکل ذرات درون بستر می باشد.

برای بررسی واکنش شیمیایی درون راکتور، یک مدل سینتیکی بر اساس قانون توانی برای تولید اولفین های سبک به روش سنتز فیشر- تروپش روی کاتالیست کبالت بیان شد. شبیه سازی های CFD واکنش شیمیایی با این مدل انجام شدند. اثرات دمای واکنش، شدت جریان جرمی خوراک و نسبت هیدروژن به منوکسید کربن (H_2/CO) روی تبدیل منوکسید کربن و گزینش پذیری محصولات در گستره دمایی ۵۲۳/۱۵ K-۴۶۳/۱۵، شدت جریان جرمی $۱/۹\times۱۰^{-۶}$-$۶/۵\times۱۰^{-۶}$ kg/s و نسبت H_2/CO = ۱-۳ بررسی شدند. همچنین کسر جرمی محصولات در نسبت های مختلف H_2/CO با استفاده از مدل CFD پیش بینی شدند. مشاهده شد که تبدیل منوکسید کربن با افزایش دما افزایش یافت در حالیکه با افزایش شدت جریان جرمی خوراک کاهش یافت. همچنین گزینش پذیری و کسر جرمی محصولات با افزایش دما و نسبت H_2/CO افزایش یافتند. با توجه به نتایج ارائه شده مشاهده شد که با افزایش مقدار هیدروژن به ۰/۶ و کاهش مقدار منوکسید کربن به ۰/۱۳ در

دمای ۵۲۳/۱۵ K و شدت جریان جرمی $1/9 \times 10^{-6}$ kg/s مقدار اولفین های سبک، اتیلن و پروپیلن، حداکثر مقدار را خواهند داشت.

کلمات کلیدی: دینامیک سیالات محاسباتی، راکتور بستر ثابت، سنتز فیشر- تروپش، مدل پرکن گسسته، هیدرودینامیک

فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده ۱

۱-۱ مقدمه ۲

۱-۲ معرفی قسمت های مختلف پایان نامه ۳

۱-۳ فرآیند سنتز فیشر- تروپش ۵

۱-۳-۱ تولید گاز سنتز ۵

۱-۳-۲ سنتز فیشر- تروپش ۵

۱-۳-۳ بهبود و ارتقاء کیفیت محصولات ۶

۱-۴ تاریخچه سنتز فیشر- تروپش ۷

۱-۵ محصولات سنتز فیشر- تروپش ۸

۱-۶ انواع کاتالیست های سنتز فیشر- تروپش ۹

۱-۷ عوامل موثر بر مسیر واکنش های سنتز فیشر- تروپش ۱۰

۱-۷-۱ اثر دما ۱۱

۱-۷-۲ اثر فشار ۱۱

۱-۷-۳ اثر ترکیب گاز سنتز (H_2/CO) ۱۲

۱-۸ راکتورهای مورد استفاده در فرآیند سنتز فیشر- تروپش ۱۲

۱-۹ راکتورهای بستر ثابت ۱۲

۱-۹-۱ راکتور تک بستر آدیاباتیک ۱۵

۱-۹-۲ راکتور جریان شعاعی ۱۶

۱-۹-۳ راکتور چند بستر همدما ۱۷

۱-۹-۴ راکتور چند لوله ای غیر آدیاباتیک ۱۸

۱-۱۰ طراحی راکتورهای بستر ثابت ۱۹

۱-۱۱ رژیم های جریان در راکتورهای بستر ثابت ۲۰
۱-۱۲ روش های آزمایشگاهی مشاهده الگوی جریان سیال در راکتورهای بستر ثابت ۲۱
۱-۱۳ افت فشار در راکتورهای بستر ثابت ۲۳
۱-۱۴ انتقال حرارت در راکتورهای بستر ثابت ۲۵
۱-۱۵ مدلسازی و شبیه سازی راکتورهای بستر ثابت ۲۷
۱-۱۵-۱ مدل شبه پیوسته ۲۸
۱-۱۵-۲ مدل سلول ۳۰
۱-۱۵-۳ مدل پرکن گسسته (DPM) ۳۰
۱-۱۶ کاربرد CFD در مهندسی شیمی و طراحی تجهیزات فرآیندهای شیمیایی ۳۱
۱-۱۷ شبیه سازی های CFD راکتورهای بستر ثابت تاکنون ۳۲
۱-۱۸ جمع بندی ۳۸
فصل دوم: دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) ۳۹
۲-۱ مقدمه ۴۰
۲-۲ دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) ۴۰
۲-۳ تجزیه و تحلیل مسئله CFD ۴۲
۲-۴ معادلات انتقال ممنتوم ۴۳
۲-۴-۱ معادلات Navier-Stokes ۴۴
۲-۴-۲ مدل های آشفتگی ۴۴
۲-۴-۲-۱ مدل آشفتگی RNG k-ε ۴۶
۲-۵ معادلات انتقال انرژی ۴۸
۲-۶ معادلات انتقال اجزاء ۴۹
۲-۷ راه حل های عددی ۵۲
۲-۸ جمع بندی ۵۴
فصل سوم: بحث و بررسی نتایج ۵۷
۳-۱ مقدمه ۵۸

۳-۲ شبیه سازی هیدرودینامیک و انتقال حرارت ۵۸
۳-۲-۱ هندسه محاسباتی و تولید شبکه ۵۸
۳-۲-۲ مشخصات سیال و شرایط مرزی ۶۱
۳-۲-۳ حساسیت به اندازه شبکه ۶۲
۳-۲-۴ بررسی اثرات سیال در ابتدا و انتهای راکتور ۶۶
۳-۲-۵ نتایج هیدرودینامیک راکتور بستر ثابت ۶۸
۳-۲-۵-۱ پروفیل بردارهای سرعت درون بستر ثابت ۶۸
۳-۲-۵-۲ افت فشار درون بستر ثابت ۷۰
۳-۲-۵-۳ ضریب درگ درون بستر ثابت ۷۱
۳-۲-۶ نتایج انتقال حرارت درون راکتور بستر ثابت ۷۲
۳-۲-۶-۱ کانتورهای دما درون بستر ثابت ۷۲
۳-۲-۶-۲ ضریب انتقال حرارت بدون بعد درون بستر ثابت ۷۳
۳-۳ شبیه سازی واکنش شیمیایی ۷۴
۳-۳-۱ مدل سینتیکی ۷۵
۳-۳-۲ هندسه محاسباتی و شرایط مرزی ۷۶
۳-۳-۳ حساسیت به اندازه شبکه ۷۷
۳-۳-۴ اثر دمای واکنش روی تبدیل منوکسید کربن ۷۹
۳-۳-۵ اثر شدت جریان جرمی خوراک روی تبدیل منوکسید کربن ۸۰
۳-۳-۶ اثرات شدت جریان جرمی خوراک و دمای واکنش روی گزینش پذیری محصولات.. ۸۱
۳-۳-۷ اثر نسبت هیدروژن به منوکسید کربن (H_2/CO) روی کسر جرمی محصولات ۸۲
۳-۳-۸ کانتورهای غلظت محصولات ۸۶
۳-۴ جمع بندی ۸۷
فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات ۹۱
۴-۱ نتیجه گیری ۹۲
۴-۲ پیشنهادات ۹۳

مراجع..... ۹۵

فهرست جدول ها

عنوان جدول.....صفحه

جدول ۱-۱ فرآیندهای کاتالیستی در راکتورهای بستر ثابت [۱۸]..... ۱۳

جدول ۲-۱ مقادیر پارامترهای لنارد- جونز [۸۸]..... ۵۱

جدول ۲-۲ معادلات حاکم و استفاده شده در شبیه سازی های CFD در شرایط جریان حالت پایا [۸۷]..... ۵۵

جدول ۳-۱ مقادیر پارامترهای سینتیکی معادلات واکنشی.....۷۶

فهرست شکل ها

عنوان شکل ..... صفحه

شکل ۱-۱ توصیف طرح راکتور بستر ثابت ۱۳

شکل ۱-۲ راکتور تک بستر آدیاباتیک [۲۰] ۱۶

شکل ۱-۳ راکتور جریان شعاعی [۲۰] ۱۷

شکل ۱-۴ راکتور چند بستر همدما [۲۰] ۱۸

شکل ۱-۵ راکتور چند لوله ای غیر آدیاباتیک [۲۰] ۱۹

شکل ۱-۶ شکل های پرکن [۲۲] ۲۰

شکل ۱-۷ نمایش مدل شبه پیوسته [۲۵] ۲۸

شکل ۱-۸ نمایش مدل سلول [۲۵] ۳۰

شکل ۱-۹ نمایش مدل پرکن گسسته [۲۵] ۳۱

شکل ۲-۱ نمودار تجزیه و تحلیل مسئله CFD ۴۳

شکل ۲-۲ تشریح روش حل Segregated [۸۷] ۵۴

شکل ۳-۱ نمایش مدل هندسه بستر ثابت: (الف) آرایش ذرات در یک لایه، (ب) آرایش ذرات در دو لایه، (ج) آرایش ذرات در طول راکتور ۶۰

شکل ۳-۲ نمایش هندسه شبکه بندی شده ۶۱

شکل ۳-۳ افت فشار درون بستر ثابت برحسب تعداد سلول های شبکه در رژیم جریان آرام ۶۳

شکل ۳-۴ مقایسه افت فشار درون بستر ثابت با رابطه تجربی Reichelt [۳۶] برحسب تعداد سلول های شبکه در رژیم جریان آرام ۶۴

شکل ۳-۵ افت فشار درون بستر ثابت برحسب تعداد سلول های شبکه در رژیم جریان آشفته ۶۵

شکل ۳-۶ مقایسه افت فشار درون بستر ثابت با روابط Zhavoronkov و همکارانش [۳۴] و Reichelt [۳۶] برحسب تعداد سلول های شبکه در رژیم جریان آشفته ۶۶

شکل ۳-۷ کانتورهای سرعت برای فاصله ذرات از ابتدا و انتهای راکتور برابر ۰/۷۵ سانتیمتر، فاصله صفحات (به ترتیب از چپ به راست) از ابتدای راکتور برابـر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۳۱، ۰/۳۲، ۰/۳۳، ۰/۳۴، ۰/۳۵، ۰/۴ و ۰/۵ سانتیمتر می باشد..... ۶۷

شکل ۳-۸ پروفیل فشار استاتیکی در طول راکتور در Re = 84.438..... ۶۸

شکل ۳-۹ پروفیل بردارهای سرعت درون بستر: (a) Re = 3.85، (b) Re = 127.84، (c) Re = 611.79... ۶۹

شکل ۳-۱۰ افت فشار در طول بستر بر حسب عدد رینولدز..... ۷۱

شکل ۳-۱۱ ضریب درگ بر حسب عدد رینولدز..... ۷۲

شکل ۳-۱۲ کانتورهای دما درون بستر: (a) Re = 3.85، (b) Re = 127.84، (c) Re = 611.79..... ۷۳

شکل ۳-۱۳ ضریب انتقال حرارت بدون بعد بر حسب عدد رینولدز..... ۷۴

شکل ۳-۱۴ تبدیل منوکسید کربن برحسب تعداد سلول های شبکه..... ۷۸

شکل ۳-۱۵ میزان منوکسید کربن خروجی برحسب تعداد سلول های شبکه..... ۷۸

شکل ۳-۱۶ مقایسه تبدیل منوکسید کربن با نتایج آزمایشگاهی [۹۱] برحسب تعداد سلول های شبکه..... ۷۹

شکل ۳-۱۷ تبدیل منوکسید کربن برحسب دمای واکنش. شرایط واکنش: T = 463.15-523.15 K, H_2/CO = 2, mass flow rate = 1.9×10^{-6} kg/s..... ۸۰

شکل ۳-۱۸ تبدیل منوکسید کربن برحسب شدت جریان جرمی خـوراک. شـرایط واکـنش: T = 463.15 K, H_2/CO = 2, mass flow rate = 1.9×10^{-6}-6.5×10^{-6} kg/s..... ۸۱

شکل ۳-۱۹ گزینش پذیری محصولات برحـسب شـدت جریـان جرمـی خـوراک در دماهـای مختلـف. شـرایط واکنش: T = 463.15 and 483.15 K, H_2/CO = 2, mass flow rate = 1.9×10^{-6}-6.5×10^{-6} kg/s.... ۸۲

شکل ۳-۲۰ کسر جرمی محصولات برحسب کسر مولی هیدروژن. شرایط واکـنش: T = 463.15-523.15 K, CO mole fraction = 0.2, mass flow rate = 1.9×10^{-6} kg/s..... ۸۴

شکل ۳-۲۱ کسر جرمی محـصولات برحـسب کـسر مـولی منوکـسید کـربن. شـرایط واکـنش: T = 463.15-523.15 K, H_2 mole fraction = 0.4, mass flow rate = 1.9×10^{-6} kg/s..... ۸۵

شکل ۳-۲۲ کانتورهای غلظت محصولات روی سطح ذرات: (a) CH_4، (b) C_2H_4، (c) C_3H_6. شـرایط واکـنش: T = 483.15 K, H_2/CO = 2, mass flow rate = 1.9×10^{-6} kg/s..... ۸۶

فهرست علائم

علامت لاتین	نشانه
A, B, A_w, B_w	ضرایب در معادلات افت فشار
A_P	سطح ذره، m^2
c_p	ظرفیت حرارتی سیال، $J/kg.K$
C	غلظت مولار، $kgmol/m^3$
C_d	ضریب درگ
d_p	قطر ذره، m
D	قطر لوله، m
D_{ij}	ضریب نفوذ جرم، m^2/s
E_i	انرژی فعال سازی، $J/kgmol$
F_D	نیروی درگ روی یک ذره، $kg.m/s^2$
F_i	مولفه نیروهای خارجی در جهت i، $N.m^3$
g_i	شتاب گرانش در جهت i، m/s^2
G_b	تولید انرژی جنبشی آشفته بدلیل نیروی شناوری، $J/m^3.s$
G_k	تولید انرژی جنبشی آشفته بدلیل تنش، $J/m^3.s$
h_i	آنتالپی گونه i، kJ/kg
J_{ij}	شار نفوذی گونه i، $kg/m^2.s$
k	ضریب هدایت حرارتی سیال، $W/m.K$
k	انرژی جنبشی آشفته، J/kg
K_1, k_2, k_1	ثوابت معادله Reichelt
k_B	ثابت بولتزمن، $J/mol.K$
k_{eff}	ضریب هدایت حرارتی موثر، $W/m.K$
L	ارتفاع بستر یا طول لوله، m

m, n	توان در معادلات سرعت واکنش شیمیایی
M_w	جرم مولکولی، kg/kgmol
P	فشار استاتیک، Pa
r_i	سرعت واکنش آرنیوس گونه i، $kgmol/g_{cat.}.s$
R	ثابت عمومی گازها، J/kgmol.K
R_i	سرعت واکنش گونه i، $kg/g_{cat.}.s$
S	میزان تغییر شکل، 1/s
S_m	منبع حجمی جرم، $kg/m^3.s$
t	زمان، s
T	دما، K
u	سرعت ظاهری سیال، m/s
$\acute{u}_i$	مولفه سرعت نوسانی، m/s
$\bar{u}_i$	مولفه سرعت متوسط، m/s
V_P	حجم ذره، m^3
x	مختصه، m
X_i	کسر مولی گونه i
Y_i	کسر جرمی گونه i

حروف یونانی	**نشانه**
β	ضریب انبساط حرارتی، 1/K
ΔP	افت فشار، Pa
δ_{ij}	تابع دلتا (اگر $i = j: \delta_{ij} = 1$ و $i \neq j: \delta_{ij} = 0$)
ε	شدت پراکندگی آشفته، J/kg.s
ε	ضریب تخلخل بستر
ε	پارامتر انرژی لنارد- جونز، J/mol

μ	ویسکوزیته مولکولی، Pa.s
μ_{eff}	ویسکوزیته موثر، Pæ
μ_t	ویسکوزیته آشفته، Pa.s
ρ	دانسیته، kg/m^3
σ	طول مشخصه لنارد- جونز، m
σ_k	عدد پرانتل آشفته برای k
σ_ε	عدد پرانتل آشفته برای ε
τ	تانسور تنش، Pa
φ	ضریب شکل
Ω_D	تمام نفوذهای ناشی از برخورد مولکول ها

اعداد بدون بعد

عدد پرانتل	$Pr = c_p\mu/k$
عدد رینولدز	$Re = \rho u d_p/\mu$
عدد ناسلت	$Nu = h d_p/k$

اختصارات

CFD	Computational Fluid Dynamics
DPM	Discrete Packing Model
LDA	Laser Doppler Anemometer
LDV	Laser Doppler Velocimeter
LES	Large Eddy Simulation
MRI	Magnetic Resonance Imaging
PIV	Particle Image Velocimeter
RANS	Reynolds Averaged Navier Stokes
RNG	Renormalized Group
RSM	Reynolds Stress Model
SIMPLE	Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations

فصل اول

مقدمه

و

مروری بر کارهای انجام شده