

شبیه‌سازی تقطیر واکنشی فرآیند فیشر-تروپش با فاکتور احتمال رشد زنجیره متغیر (α) در توزیع محصولات

مصطفی صباغی^۱، مهدی پناهی^{۲*}، علی دشتی^۳

^۱ فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۳ استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

فرآیند تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربن‌های مایع (Gas to Liquids) شامل سه بخش اساسی: تولید گاز سنتز از گاز طبیعی، راکتور فیشر-تروپش (FT) که در آن محدوده وسیعی از هیدروکربن‌ها از گاز سنتز تولید می‌شود و واحد جداسازی و فرآوری هیدروکربن‌های مایع تولید شده می‌باشد. اختلاف فراریت‌های نسبی و نقاط جوش متفاوت محصولات فیشر-تروپش و گرمازا بودن واکنش‌های آن، نیرومحرکه خوبی برای تقطیر واکنشی (RD)، جهت ترکیب دو بخش این فرآیند شامل راکتور فیشر-تروپش و بخش جداسازی می‌باشد. در این مقاله شبیه‌سازی تقطیر واکنشی فیشر-تروپش با نرم‌افزار اسپن‌پلاس انجام شده است. فاکتور احتمال رشد زنجیره هیدروکربنی (α) مهمترین پارامتر در توزیع محصولات فرآیند فیشر-تروپش است که در اکثر پژوهش‌ها به صورت ثابت فرض می‌شود، ولی در شبیه‌سازی حاضر، متغیر و تابع نسبت H_2/CO در مراحل برج و دمای واکنش‌های فیشر-تروپش است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که میزان تبدیل H_2 و CO در برج RD با یک جریان جانبی به مقادیر تبدیل در یک راکتور FT دوغابی-حبابی (SBCR) با حجم واکنش یکسان، خیلی نزدیک است.

کلمات کلیدی:

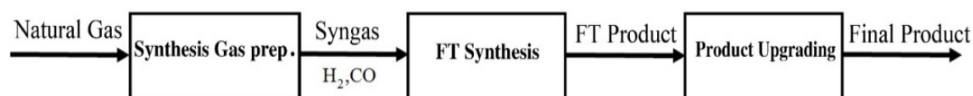
تقطیر واکنشی، GTL، احتمال رشد زنجیره، نسبت مولی H_2/CO ، اسپن پلاس



۱- مقدمه

از آنجا که گاز طبیعی منبع مهم تأمین انرژی در قرن جدید است، امروزه فناوری‌های بسیاری برای استحصال، انتقال و تبدیل منابع گازی توسعه یافته‌اند. فرآیند تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربن‌های مایع (GTL) به عنوان یک روش اقتصادی برای تبدیل گاز طبیعی به سوخت مایع، توانسته است دشواری و غیر اقتصادی بودن انتقال گاز به فواصل خیلی دور را تا حد زیادی برطرف سازد.

فرآیند GTL فرآیندی غیرمستقیم و دو مرحله‌ای است. مطابق شکل ۱، در مرحله اول از واکنش گاز طبیعی با بخار آب و اکسیژن، گاز سنتز تولید می‌شود. گاز سنتز ترکیبی از هیدروژن و منوکسیدکربن با نسبت معین است. در مرحله دوم، گاز سنتز در واکنش فیش-تروپش، در راکتوری به همین نام به نفت خام مصنوعی تبدیل شده و در ادامه با استفاده از روش‌هایی نظیر تقطیر و کراکینگ می‌توان محصولات نهایی ارزشمندی را مانند نفت یا گازوئیل تولید کرد.



شکل ۱: شماتیک ساده فرآیند GTL [۱]

هزینه سرمایه ثابت برای فرآیندهای GTL بسیار بالاست و از این رو توسعه تکنولوژی‌هایی به منظور کاهش هزینه‌های ثابت در صنعت و دانشگاه مورد توجه قرار گرفته است. هدف این پژوهش، ادغام دو بخش اصلی فرآیند GTL شامل راکتور فیش-تروپش و جداسازی محصولات در یک بخش بصورت برج تقطیر واکنشی است. تقطیر واکنشی شامل انجام هم‌زمان واکنش شیمیایی و تقطیر است و واکنش‌های آن معمولاً در فاز مایع یا در سطح یک کاتالیست جامد در تماس با مایع انجام می‌شود [۲]. کاربرد عمومی تقطیر واکنشی، جداسازی یک ترکیب دارای موادی با نقاط جوش نزدیک به هم، یک ترکیب آزنوتروپیک [۳] و یا هنگام وقوع واکنش‌های نامطلوب در طول فرآیند تقطیر است [۲]. مدل‌سازی تقطیر واکنشی در دو دهه اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۴]. در مورد تقطیر واکنشی فیش-تروپش کارهای بسیار کمی گزارش شده است. یورک و همکاران یک محفظه تقطیر کاتالیستی ساخته‌اند که در آن هیدروکربن‌ها بر اساس فرآیند فیش-تروپش تولید و جداسازی می‌شوند [۵]. نمفوس و همکاران نیز شرایط تولید متانول از گاز سنتز را با استفاده از تقطیر واکنشی توصیف کرده‌اند [۶]. سرینیواس و همکاران نیز در مجموعه مقالاتی با استفاده از نرم افزار Aspen Plus به بررسی امکان تقطیر واکنشی برای فرآیند فیش-تروپش با استفاده از α ثابت پرداخته‌اند [۷-۹]. نوآوری اصلی این پژوهش، مدل‌سازی و شبیه سازی فرآیند فیش-تروپش به صورت تقطیر واکنشی با α متغیر و بررسی توزیع محصولات با حساسیت سنجی پارامترهای مهم مدل‌سازی می‌باشد.

۲- مدل‌سازی

محصولات پارافینی و اولفینی فرآیند فیش-تروپش طبق معادلات ۱ و ۲، بر حسب فاکتور γ (نسبت پارافین/اولفین) تولید می‌شوند [۱]:



در اینجا، n شماره هیدروکربن است ($n \geq 1$) و آخرین محصول C_{25} به عنوان C_{21+} در نظر گرفته شده است. نحوه تبدیل واحد سینتیک مطابق با محاسبات ارائه شده توسط پناهی و همکاران [۱] و محاسبه سرعت واکنش (رابطه ۳) از مدل سینتیکی زنارو و همکاران [۱۰] برای سیستم کاتالیستی Co/TiO_2 می باشد که پارامترهای مربوطه در جدول ۱ آورده شده است.

$$R_{CO} = KC_{H_2}^a C_{CO}^b \quad (3)$$

جدول ۱: پارامترهای سینتیک زنارو و همکاران [۱۰]

پارامتر	فشار (آتمسفر)	دما (°C)	Kj/kmol	Log k	b	a	k
کمیت	۱۰	۲۰۰	۸۷۶۱۰	۷/۳۸	-۰/۳۴	۰/۷۴	۰/۰۰۵۱

توزیع محصولات تولید شده از راکتور فیشر-تروپش را می توان بوسیله مدل ASF[□] بیان کرد.

$$w_n = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (4)$$

که w_n درصد وزنی هر شماره هیدروکربن است و α فاکتور احتمال رشد [۱] زنجیره می باشد. در اکثر مقالات منتشر شده، α به عنوان پارامتری ثابت در نظر گرفته شده است اما در این مقاله با تغییر نسبت H_2/CO تغییر می کند و با استفاده از رابطه مدل یرماکوا و آنیکو [۱۱] که به وسیله سانگ و همکاران (معادله ۵) [۱۲] اصلاح شده است محاسبه می گردد. y_{CO} و y_{H_2} درصد مولی CO و H_2 در راکتور و T دمای راکتور بر حسب کلوین می باشد.

$$\alpha = \left(0.2332 \frac{y_{CO}}{y_{CO} + y_{H_2}} + 0.633 \right) [1 - 0.0039(T - 533)] \quad (5)$$

این مدل در محدوده نسبت H_2/CO از ۰/۵ تا ۴ و دما از ۴۲۳ تا ۸۰۳ کلوین معتبر می باشد.

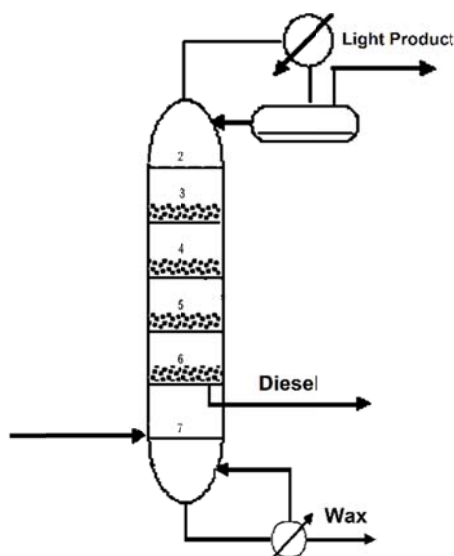
۳- شبیه سازی

توانایی شبیه سازی تقطیر واکنشی در نرم افزار Aspen Plus از طریق برج RADFRAC امکانپذیر است و جهت اعتبارسنجی شبیه سازی، ابتدا مدل سینتیکی در راکتور CSTR شبیه سازی گردید که تخمین مناسبی برای راکتورهای مرسوم حسابی دوغابی (SBCRS) می باشد و نتایج حاصل از آن با مدل پناهی و همکاران [۱] مقایسه شد. با توجه به عدم وجود داده های صنعتی، نتایج حاصل از شبیه سازی برج تقطیر واکنشی با نتایج راکتور CSTR مقایسه شد. خوراک راکتور دارای دبی ۱۲۰۰ مول بر ساعت با نسبت های مولی H_2/CO برابر با ۱/۲، ۱/۴، ۱/۶، ۱/۸، ۲، ۲/۱ در خوراک می باشد.



همچنین نقطه $H_2/CO = 2$ برای مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی تقطیر واکنشی در نظر گرفته شده است. حجم راکتور 0.02 مترمکعب (کل حجم بخش‌های واکنش در برج RD) و شرایط عملیاتی راکتور منطبق با شرایط مدل‌سازی سینتیک است. فاصله بین هر دو سینی 20 سانتی‌متر و نوع سینی مشبک انتخاب شده است. بر این اساس قطر و ارتفاع برج به ترتیب $13/2$ سانتی‌متر و $1/4$ متر محاسبه شده است [۱۳].

برای برج تقطیر واکنشی شرایط عملیاتی و خوراک مشابه با حالت راکتور CSTR، به همراه ماده بی‌اثر C_{26} برای ایجاد فاز مایع جهت انجام واکنش در نظر گرفته شده است. شکل ۲، شماتیک برج شبیه‌سازی شده را نشان می‌دهد. تعداد ۶ سینی معادل ۸ مرحله تعادلی با احتساب چگالنده و جوش‌آور هر کدام به عنوان یک مرحله تعادلی در نظر گرفته شده است که ۴ سینی (مراحل ۳ تا ۶) با هلدآپ برابر با 0.05 مترمکعب به عنوان بخش واکنش می‌باشد. چگالنده Partial-Vapor و جوش‌آور از نوع Kettle است و جریان آب آزاد فقط در چگالنده لحاظ شده است. نسبت برگشتی و گرمای ورودی جوش‌آور به عنوان پارامترهای متغیر جهت همگرایی در نظر گرفته شده‌اند [۱۴]. یک جریان جانبی جهت دریافت دیزل از مرحله ۶ علاوه بر جریان‌های بخار و آب در بالا و جریان مایع در پایین، در نظر گرفته شده است. جریان خوراک هم از پایین منطقه واکنشی و از مرحله ۷ وارد می‌شود.



شکل ۲: شماتیک پیشنهادی برای برج تقطیر واکنشی فیشر-تروپش

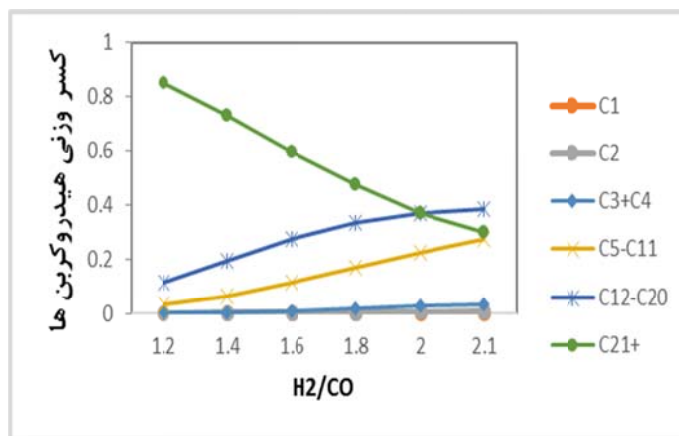
۴- نتایج و بحث

۴-۱- مدل توزیع ASF

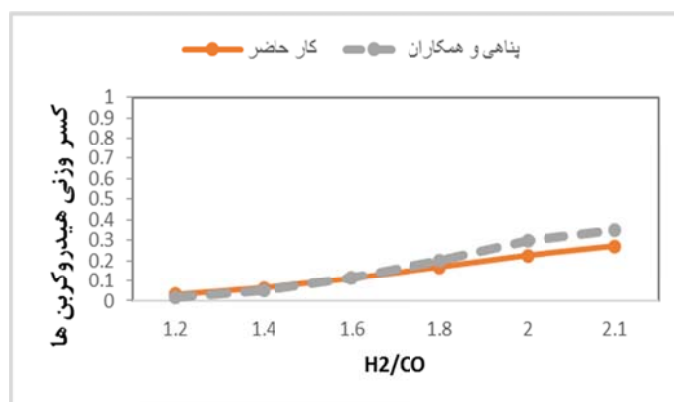
همانطور که ذکر شد واکنش‌های فیشر-تروپش ابتدا در راکتور CSTR شبیه‌سازی شد. نتایج شبیه‌سازی شده در شکل ۳ نشان می‌دهد توزیع محصولات فیشر-تروپش در مدل حاضر، از مدل ASF تبعیت می‌کند و مشابه با توزیع محصولات در مدل پناهی و همکاران [۱] برای محصولات C_5-C_{11} (شکل ۴) می‌باشد. بعد از اعتبار سنجی مدل سنتی در یک راکتور، واکنش‌ها در یک برج تقطیر واکنشی اعمال شده است. شبیه‌سازی در نسبت‌های مختلف H_2/CO در خوراک انجام شد. شکل ۵ توزیع محصولات برج تقطیر واکنشی در چهار نسبت مختلف H_2/CO را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود روند توزیع



محصولات در برج با توزیع محصولات در راکتور مشابه است. به علت محدودیت‌های موجود در همگرایی شبیه‌سازی در محدوده ۱/۴ تا ۲/۱ انجام شده است. در شکل ۶ توزیع محصولات C₅-C₁₁، آورده شده و نتایج مربوط به محصولات C₁₂-C₂₀ و C₂₁₊ هم مشابه با شکل ۶ می‌باشد. نتایج بین شبیه‌سازی‌ها هم در راکتور CSTR و هم برج تقطیر واکنشی، تشابه بین روند توزیع محصولات از مدل ASF را نشان می‌دهد.



شکل ۳: توزیع محصولات در یک راکتور CSTR در مدل حاضر

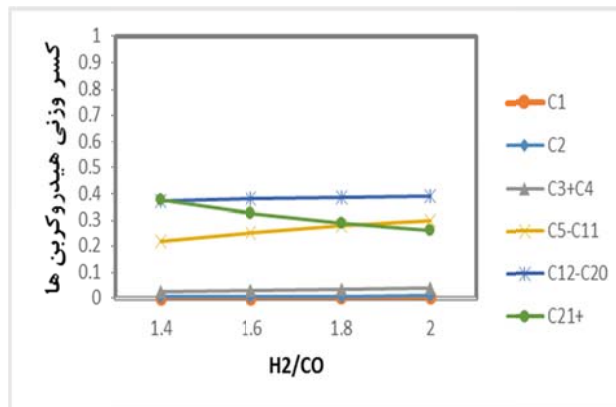


شکل ۴: C₅-C₁₁ تولیدی در راکتور CSTR

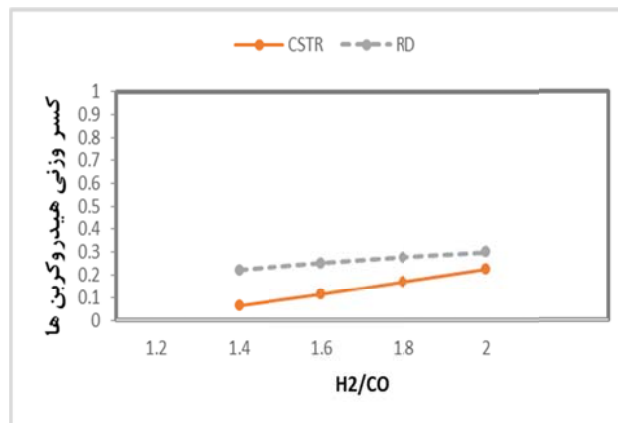
۴-۲- درصد تبدیل و توزیع محصولات

در جدول ۲ میزان درصد تبدیل واکنش‌دهنده و تولید کل محصولات هیدروکربنی و آب در راکتور CSTR و برج تقطیر

واکنشی با نسبت مولی $\frac{H_2}{CO} = 2$ مقایسه شده است.



شکل ۵: کسر وزنی محصولات فیشر-تروپش در برج تقطیر واکنشی



شکل ۶: محصولات تولیدی C₅-C₁₁ در راکتور CSTR و برج RD

جدول ۲: درصد تبدیل واکنش دهنده‌ها و میزان تولید محصولات در ۲ نقطه H_2/CO در خوراک

پارامتر	راکتور CSTR	برج تقطیر واکنشی	برج تقطیر واکنشی همراه با جریان جانبی
تبدیل هیدروژن (%)	۶۵/۶	۵۹/۷	۶۴/۶
تبدیل منوکسید کربن (%)	۶۳/۵	۵۷/۷	۶۲/۲
میزان کل تولید محصولات هیدروکربنی و آب (kg/hr)	۸/۵۸	۷/۱۰	۸/۲۷



نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که میزان تبدیل در راکتور CSTR و برج تقطیر واکنشی همراه با جریان جانبی بسیار نزدیک است.

۳-۴- دمای مراحل تعادلی و نسبت مولی H_2/CO

همانطور که در معادله بیان بیان شد، α تابع دمای عملیاتی و نسبت H_2/CO در راکتور و یا سینی‌های واکنشی است. در جدول ۳ پروفایل دمای برج تقطیر واکنشی همراه با جریان جانبی در $H_2/CO = 2$ در خوراک ارائه شده است که نشان می‌دهد متوسط دمای برج $24^\circ C$ بالاتر از دمای راکتور می‌باشد.

جدول ۳: دمای سینی‌های واکنشی برج

دما ($^\circ C$)		
۲۰۱	مرحله ۳	برج
۲۲۰	مرحله ۴	
۲۳۶	مرحله ۵	
۲۳۹	مرحله ۶	
۲۲۴	میانگین	
۲۰۰	راکتور CSTR	

در جدول ۴ نیز نسبت مولی H_2/CO برای سینی‌های واکنشی و راکتور CSTR در فاز مایع و بخار ارائه شده است.

جدول ۴: نسبت مولی H_2/CO در سینی‌های واکنشی برج تقطیر همراه با جریان جانبی و راکتور

بخار	مایع		
۱/۸۶	۱/۳۷	مرحله ۳	برج
۱/۸۸	۱/۴۴	مرحله ۴	
۱/۹۲	۱/۵۰	مرحله ۵	
۱/۹۶	۱/۵۳	مرحله ۶	
۱/۸۸	۱/۳۴	راکتور CSTR	



۴-۴- تأثیر نسبت برگشتی بر برج تقطیر واکنشی همراه با جریان جانبی در جداول ۵ و ۶ تأثیر نسبت برگشتی بر درصد تبدیل، دما و نسبت‌های H_2/CO در سینی‌های واکنشی و توزیع محصولات در برج تقطیر واکنشی همراه با جریان جانبی در $H_2/CO = 2$ در خوراک ارائه شده است و نشان می‌دهند که با افزایش نسبت برگشتی، درصد تبدیل واکنش‌دهنده‌ها و دمای سینی‌های واکنشی در برج افزایش پیدا می‌کند.

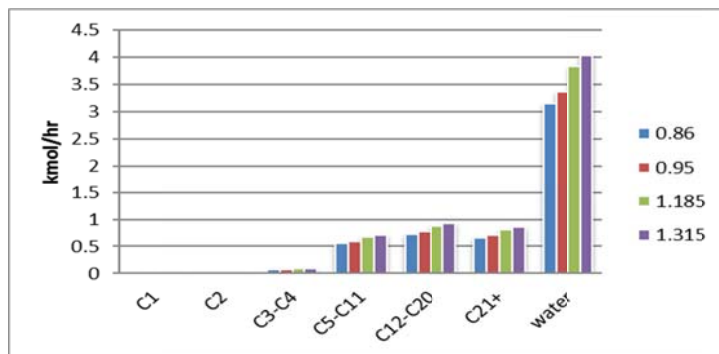
جدول ۵: تأثیر نسبت برگشتی بر میزان تبدیل H_2 و CO

نسبت برگشتی	۰/۸۶	۰/۹۵	۱/۱۸۵	۱/۳۱۵
تبدیل هیدروژن (%)	۴۵/۲۵	۴۸/۳	۵۵	۵۸
تبدیل کربن‌مونواکسید (%)	۴۳/۷۵	۴۶/۷	۵۳/۲	۵۶

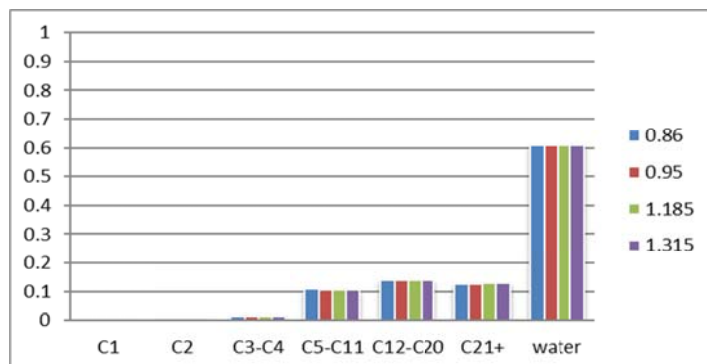
جدول ۶: دمای سینی‌های واکنشی بر حسب نسبت برگشتی ($^{\circ}C$)

نسبت برگشتی	۰/۸۶	۰/۹۵	۱/۱۸۵	۱/۳۱۵
مرحله ۳	۱۹۹	۲۰۱	۲۰۶	۲۰۸
مرحله ۴	۲۱۲	۲۱۴	۲۱۹	۲۲۱
مرحله ۵	۲۲۳	۲۲۵	۲۲۸	۲۳۰
مرحله ۶	۲۲۷	۲۲۸	۲۳۱	۲۳۳
میانگین	۲۲۴	۲۱۷	۲۲۱	۲۲۳

شکل‌های ۷ و ۸، تأثیر نسبت برگشتی بر میزان تولید آب و توزیع محصولات را نشان می‌دهد. علی‌رغم افزایش کل محصولات تولیدی با افزایش نسبت برگشتی، مشاهده می‌شود توزیع محصولات تغییر نمی‌کند.



شکل ۷: تأثیر نسبت برگشتی بر میزان تولید محصولات



شکل ۸: تأثیر نسبت برگشتی بر توزیع محصولات

۵- نتیجه گیری

شبه‌سازی تقطیر واکنشی سنتز فیشر-تروپش با استفاده از سینتیک زنارو و همکاران [۱۰] و محاسبه α متغیر بر اساس رابطه ارائه شده توسط یرماکوا و آنیکو [۱۱] و اصلاح شده توسط سانگ و همکاران [۱۲] انجام گردید. نتایج شبیه سازی نشان داد که توزیع محصولات در مدل حاضر با تغییر H_2/CO از مدل ASF تبعیت می‌کند. همچنین افزودن جریان جانبی به برج، موجب بهبود عملکرد و درصد تبدیل برج تقطیر واکنشی (افزایش درصد تبدیل هیدروژن از 59.7% به 64.4% و مونوکسیدکربن از 57.7% به 62.2%) می‌گردد که بسیار نزدیک به درصد تبدیل‌ها (هیدروژن، 65.6% و مونوکسیدکربن، 63.5%) در راکتوری با همان حجم واکنشی می‌باشد. در نهایت تأثیر افزایش نسبت برگشتی در برج بررسی شد و مشاهده گردید که با افزایش آن درصد تبدیل واکنش‌دهنده‌ها و دمای سینی‌ها افزایش می‌یابد، اما میزان تولید محصولات، توزیع محصولات و نسبت مولی H_2/CO تغییری نمی‌کند.

مراجع

- [1] Mehdi Panahi, Ahmad Rafiee, Sigurd Skogestad and Magne Hillestad, A Natural Gas to Liquids Process Model for Optimal Operation. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2012. 51: p. 425-433.
- [2] J, S.J.D.a.H.E., Separation process principle. Wiley John Wiley & Sons.Inc, 2006.
- [3] Terril, D.L., L.F.Sylvestre, and M.F.Doherty, *Ind. Eng. Chem.Proc. Des.Develop*, 1985. 24: p. 1062-1071.
- [4] Doherty, M.F.a.M., M.F, *Conceptual Design of Distillation Systems*. McGraw-HillChemical Engineering Series: NewYork.
- [5] York, K.M., Keller, A. E ; Wright, H ; Harrins, T. H, *Catalytic Distillation Reactor*. Patent No. WO 01/36066 A2, 2001.
- [6] Nemphos, S.P.G., W. A ; Adams, J. R, *Process for Production of Methanol*. U.S Patent No. 588605, 1999.
- [7] S. Srinivas, R.K.M., and Sanjay M. Mahajani, Feasibility of Reactive Distillation for Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem .Res*, 2008. 47: p. 889-899.
- [8] S. Srinivas, R.K.M., and Sanjay M. Mahajani, Feasibility of Reactive Distillation for Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2009. 48: p. 4710-4718 , 4719-4730.
- [9] S. Srinivas, R.K.M., and Sanjay M. Mahajani, Feasibility of Reactive Distillation for Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2010. 49: p. 6350-6361 , 9673-9692.
- [10] Roberto Zennaro, M.T., Calvin H. Bartholomew, Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on titania-



- supported cobalt. *Catalysis Today* : ۵۸ . ۲۰۰۰ , p. 309-319.
- [11] Yermakova, A.A., V. I, *Thermodynamic calculations in the modeling of multiphase processes and reactors. Ind. Eng. Chem. Res*, 2000: p. 39, 1453-1472.
- [12] Hyun-Seob Song, D.R., Sinh Trinh and Harold Wright, *Operating Strategies for Fischer-Tropsch Reactors: A Model-Directed Study. Korean J. Chem. Eng*, 2004. 21(2): p. 308-317.
- [13] Treybal, R.E., *Mass Transfer Operation. McGraw-Hill Book Company. Third Edition.*
- [14] LUYBEN, W.L., *Reactive Distillation design and control. John Wiley & Sons, Inc publication, 2008.*



Simulation of Reactive Distillation of Fischer-Tropsch Synthesis with Variable Chain Growth Probability (α) for Products Distribution

Mostafa Sabbaghi, Mehdi Panahi[‡], Ali Dashti

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
Mashhad, Iran, E-mail: m.sabbaghee@yahoo.com

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
Mashhad, Iran, E-mail: mehdi.panahi@um.ac.ir

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,
Mashhad, Iran, E-mail: dashti@um.ac.ir

Abstract

Gas to liquids process (GTL) has three main stages including of 1- synthesis gas (syngas) production from rich carbon sources like natural gas, 2- Fischer-Tropsch (FT) synthesis reactor where a wide range of hydrocarbons is produced from syngas and 3- FT liquid products upgrading unit. Variation of relative volatilities of FT products and highly exothermic FT reactions are inherently good driving forces for a reactive distillation (RD) column to combine two stages of a GTL process, i.e. the FT reactor and upgrading section. In this paper, simulation of the reactive distillation of FT reactions is done in Aspen Plus. In most simulation studies related to FT synthesis, hydrocarbons chain growth probability (α), which is the most important parameter in products distribution is assumed constant, but in the present work α is function of H₂ to CO ratio in the stages and the temperature of FT reactions. The simulation results show that the CO and H₂ conversion rates in the RD column with a side stream is very close to conversion rates in a simulated traditional slurry bubble column FT reactor (SBCR) with similar reaction volume.

Keywords:

Reactive Distillation, Fischer-Tropsch, Variable Chain Growth Probability, H₂/CO, Aspen Plus

[‡]Corresponding author: mehdi.panahi@um.ac.ir