

انتخاب معادله حالت و رابطه سینتیکی دقیق تر برای شبیه‌سازی راکتور سنتز متانول

آرش آراء^۱، حسین آتشی^{۲*}

۱- تهران، شرکت ملی گاز ایران، مدیریت پژوهش و فناوری

۲- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: h.ateshy@hamoon.usb.ac.ir

چکیده

راکتور سنتز متانول در محدوده فشار ۵۰ تا ۱۰۰ (بار) و دمای ۲۰۰ تا ۲۴۰ درجه سلسیوس عمل می‌کند. به دلیل عدم شناخت کافی از مکانیزم واکنش‌های تولید متانول، روابط سینتیکی متفاوتی از سوی محققین ارائه شده است. شبیه‌سازی راکتور متانول به دلیل اهمیت این ماده استراتژیک، همواره مورد توجه محققین قرار داشته است. در تمام شبیه‌سازیها از معادلات حالت و روابط سینتیکی متفاوتی استفاده شده است. همچنین ساده‌سازی‌هایی همچون حذف مقاومت‌های نفوذ جرم درون توده گاز و دانه کاتالیزگر و ایده ال لحاظ نمودن شرایط عملیاتی به چشم می‌خورد. در این مقاله شبیه‌سازی راکتور سنتز متانول را با لحاظ کردن مقاومت‌های نفوذ جرم در توده گاز و دانه کاتالیزگر انجام می‌دهیم. همچنین از چندین معادله حالت به همراه دو رابطه سینتیکی متفاوت در محاسبات استفاده می‌کنیم. با مقایسه نتایج شبیه‌سازی با مقادیر صنعتی راکتور سنتز متانول پتروشیمی شیراز، دقیق‌ترین معادله حالت و رابطه سینتیکی که نتایج نزدیکتر به مقدار صنعتی را ارائه می‌دهند، انتخاب می‌شوند. سپس تأثیر پارامترهای عملیاتی همچون دمای پوسته راکتور، دمای ورودی خوراک، فشار ورودی خوراک و نوع خوراک ورودی، با به کارگیری رابطه سینتیکی و معادله حالت نتیجه شده، بر عملکرد راکتور بررسی می‌شود.

کلمات کلیدی: معادله حالت، شبیه‌سازی، راکتور سنتز متانول، رابطه سینتیکی، کاتالیزگر، ناهمگن

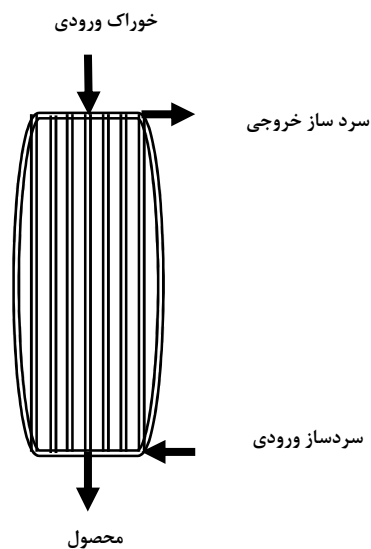
۱- مقدمه

دی‌متیل تری فتالات [۳].
پایه و اساس برای صنایع تولیدی متانول به سال ۱۹۲۳ میلادی، وقتی که کمپانی شیمیایی آی جی فاربن، اولین فرایند کاتالیزی را معرفی کرد برمی‌گردد. فرایند آلمانی، گاز سنتز را که مخلوطی از هیدروژن و اکسیدهای کربن بود تحت فشار ۳۵۰ بار و دمای ۳۵۰ سلسیوس در مجاورت کاتالیزگر پایه روی و کروم به متانول تبدیل می‌کرد. در حقیقت، این کاتالیزگر، چندان فعال نبوده است از این رو

متانول، که به متیل الکل و کربونیل نیز معروف می‌باشد از مهمترین مواد خام شیمیایی در جهان به‌شمار می‌آید. متانول مایعی زلال، بی‌رنگ و به شدت قطبی است که در شرایط محیط از بویی ملایم برخوردار می‌باشد [۱ و ۲]. تقریباً ۷۰ درصد متانول تولیدی در جهان در سنتزهای شیمیایی به کار گرفته می‌شود که به ترتیب اهمیت، عبارتند از: فرمالدهید، متیل ترشیوبوتیل اتر، متیل متاکریلات،

۲- فرایندهای متداول تولید متانول

فرایندهای تولید متانول شامل سه بخش است: ۱- تولید گاز سنتز ۲- تولید متانول در راکتور ۳- تقطیر محصولات برای دستیابی به متانول با درجه خلوص دلخواه. از تکنولوژیهای متداول تولید متانول در دنیا تکنولوژی شرکت‌های آی سی آی و لورگی است. به طور عمده تمامی تکنولوژیهای موجود، در نوع راکتور با یکدیگر اختلاف دارند. راکتورهای متانول بر حسب چگونگی دفع گرما به راکتورهای آدیاباتیک، دما ثابت و کوئینچ کلد دسته‌بندی می‌شوند [۸]. از آنجایی که واحدهای صنعتی موجود در ایران اکثراً از دانش فنی شرکت لورگی استفاده می‌کنند، شبیه‌سازی انجام شده در این مقاله نیز بر اساس راکتور این شرکت می‌باشد که طرح اجمالی آن در شکل (۱) مشاهده می‌شود. راکتور، مجموعه‌ای از لوله‌های عمودی با قطر اندک و طول زیاد حاوی کاتالیزگر ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) بوده که گاز سنتز از بالا وارد شده و پس از انجام واکنش از پایین راکتور خارج می‌شود. گرمای حاصل از واکنش نیز به وسیله آب در گردش در پوسته گرفته می‌شود تا راکتور در وضعیت دمای ثابت نگاه داشته شود. در این مقاله مدل‌سازی و شبیه‌سازی راکتور سنتز متانول پتروشیمی شیراز، ساخت شرکت لورگی، با استفاده از معادلات بقای جرم، انرژی و تکانه توده سیال در یک بعد و نیز معادلات حالت انرژی دانه کاتالیزگر، به همراه روابط سینتیکی و معادلات حالت گوناگون، توسعه داده و حل می‌شود و سپس با مقایسه نتایج صنعتی با نتایج حاصل از شبیه‌سازی، دقیق‌ترین معادله حالت و رابطه سینتیکی از میان معادلات حالت و روابط سینتیکی مختلف انتخاب می‌گردد.



شکل ۱- طرح اجمالی راکتور

عملیات در دما و فشار بالا انجام می‌گرفت تا اینکه در سال ۱۹۶۶ میلادی، زمانیکه شرکت آی سی آی، کاتالیزگر ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) با فعالیت بالاتر را معرفی کرد که این قابلیت را دارا بود که سنتز متانول را در دما و فشار پائین انجام دهد و تولید گاز سنتز از زغال سنگ، به ریفرمینگ بخار هیدروکربنها از قبیل نفت و گاز طبیعی تبدیل گردد [۴]. به جهت اهمیت متانول، شبیه‌سازی راکتور تولید آن از دیرباز مورد توجه محققین قرار داشته که فعالیت‌های متنوعی نیز انجام شده است. در سال ۱۹۷۰ میلادی شاه و استیلین راکتور چهار بستری از نوع خوراک سرد تزریقی مابین بستر را به صورت پایا شبیه‌سازی کردند. کار مشابهی نیز توسط کاپلی و همکارانش در سال ۱۹۷۲ برای بررسی رفتار راکتور متانول انجام شده است. در سال ۱۹۸۲ میلادی نودسن و همکارانش توسط نرم افزار اسپن یک واحد متانول را شبیه‌سازی کردند. اسکریپک نیز در سال ۱۹۸۵ میلادی با در نظر گرفتن نفوذ داخلی کاتالیزگر، این شبیه‌سازی را انجام داد و ثابت کرد که نفوذ داخلی از پارامترهای کنترل‌کننده سرعت واکنش می‌باشد [۵]. تیولی و بورفارت شبیه‌سازی راکتور را با فرض مدل شبه همگن در سال ۱۹۹۰ میلادی انجام دادند [۶] و بالاخره در سالهای اخیر می‌توان به شبیه‌سازی انجام شده توسط یوویک در سال ۲۰۰۱ که به صورت ناهمگن می‌باشد اشاره کرد [۷]. در اکثر کارهای انجام شده، از فرض رفتار ایده آل مخلوط گاز سنتز و حذف مقاومت فاز گاز در شبیه‌سازی بهره گرفته شد. در این مقاله ضمن لحاظ نمودن مقاومت فاز گاز، معادلات حالات گوناگون برای بررسی دقیق تر رفتار فاز گاز مورد استفاده واقع شده است. همچنین به جهت ناشناخته بودن مکانیزم انجام واکنش، از دو رابطه سینتیکی رایج که هر یک از این روابط بر اساس فرضیات خاص محقق آن استنتاج شده‌اند استفاده شده است. با مقایسه میان نتایج حاصل از شبیه‌سازی و مقادیر عملیاتی راکتور سنتز متانول پتروشیمی شیراز دقیق ترین، معادله حالت و رابطه سینتیکی که نتایج نزدیکتر به واقعیت را ارائه می‌دهند، انتخاب می‌شوند. در ادامه، تأثیر پارامترهای عملیاتی همچون دما، فشار، نوع خوراک و دمای آب سردساز پوسته راکتور، با به کار گیری معادله حالت و رابطه سینتیکی انتخاب شده مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۳- معادلات مدل

مدلسازی راکتور سنتز متانول مطابق مدل ناهمگن انجام می‌پذیرد. در این مدل، مقاومتهای نفوذ جرم و حرارت نقش بسزایی در معادلات ایفاء می‌کنند. موازنه بین جرم و انرژی بر روی سطح کاتالیزگر و توده گازی اساس مدلسازی راکتورهای ناهمگن بوده و به صورت روابط زیر فرمول‌بندی می‌شوند:

موازنه جرم روی سطح کاتالیزگر:

$$C_t \varepsilon_s \frac{\partial y_i^s}{\partial t} = k_{gi} C_t a_v (y_i - y_i^s) + \eta_i e_B \quad i=1,2,\dots,N-1 \quad (1)$$

موازنه انرژی روی سطح کاتالیزگر:

$$e_B C_{ps} \frac{\partial T^s}{\partial t} = h_f (T - T^s) a_v + e_B \sum_{i=1}^N \eta_i (-\Delta H_{f,i}) \quad (2)$$

موازنه جرم در توده گاز:

$$C_t \varepsilon_B \frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{F_t}{A_c} \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right) + k_{gi} C_t a_v (y_i^s - y_i) \quad i=1,2,\dots,N-1 \quad (3)$$

موازنه انرژی در توده گاز:

$$C_t C_{pg} \varepsilon_B \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F_t C_{pg}}{A_c} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) + a_v h_f (T^s - T) + \frac{\pi D_i}{A_c} U (T_w - T) \quad (4)$$

شرایط مرزی در حالت پایا:

$$z=0 \quad y_i = y_i^0 \quad T = T^0$$

T^0 و y_i^0 به ترتیب مقادیر دما و کسر مولی در ورودی راکتور می‌باشند.

در راکتورهای غیر آدیاباتیک و غیر دما ثابت (غیر تکدما) چنانچه شرایط زیر حاکم باشد، از نفوذ حرارتی شعاعی و محوری صرفنظر می‌شود [۹]:

$$\frac{R_{tube}}{dp} \leq 4 \quad (5)$$

$$Re > 30 \quad (6)$$

در روابط (۵) و (۶)، R_{tube} شعاع لوله راکتور (تیوب)، dp قطر معادل کاتالیزگر و Re ، عدد رینولدز است. این روابط معادل فرضیاتی هستند که در استنتاج روابط (۱) تا (۴) به کار گرفته شده‌اند و عبارتند از:

۱- گرادیان شعاعی سرعت وجود ندارد.

۲- جریان به صورت قالبی در نظر گرفته می‌شود.

۳- پراکندگی محوری غلظت و دما وجود ندارد.

۴- گرادیان‌های شعاعی دما و غلظت وجود ندارد.

۴- معادله حالت

تصحیح غیر ایده‌آلی رفتار گاز به وسیله یک معادله حالت مناسب انجام می‌شود. معادلات حالت بسیار زیادی در دسترس می‌باشند. برای سیستم پیچیده ای که ما با آن در سنتز متانول مواجه می‌باشیم انتخاب از میان این معادلات حالت کار ساده‌ای نیست زیرا سیستم موجود برای برخی معادلات در محدوده فشاری بالاتری قرار دارد. همچنین مولکول‌های قطبی و ناقطبی موجود در سیستم $(CO, CO_2, CH_3OH, H_2O, N_2, CH_4, H_2)$ ، که محدوده دمایی عملیاتی برای برخی بالاتر و برای برخی پائین‌تر از دمای بحرانی است این انتخاب را سخت‌تر می‌سازد. برخی از این معادلات در جدول (۱) مشاهده می‌شوند [۱۰].

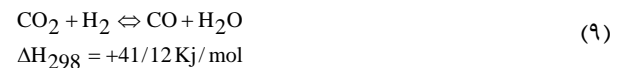
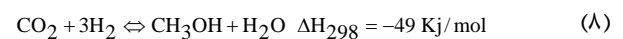
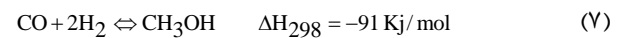
جدول ۱- معادلات حالت به کار رفته در شبیه‌سازی راکتور سنتز متانول

معادله حالت	نام اختصاری	فرمول: $Z = \frac{Pv}{RT} =$
گاز ایده آل	IGL	۱
(ردلیش - کوانگ)	RK	$\frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT^2(v+b)}$
(سوو-ردلیش - کوانگ)	SRK	$\frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+b)}$
(پنگ - رایبسون)	PR	$\frac{v}{v-b} - \frac{a(T)v}{RT(v(v+b) + b(v-b))}$
ویربال	Vir	$1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$

۵- سینتیک واکنش

محققان بسیار زیادی در سالهای مختلف اقدام به گزارش سینتیک و مکانیزم سنتز متانول بر روی کاتالیزگرهای حاوی مس کردند. مطالعات انجام شده در جهت سینتیک واکنش با هم تفاوت دارند زیرا توافقی بر روی ماده اصلی واکنش دهنده در این سیستم وجود ندارد [۱۱]. امکان تعیین رابطه سینتیکی که در تمامی محدوده دمایی و فشاری راکتور سنتز متانول از کارایی بالایی برخوردار باشد مهیا نیست، زیرا این روابط در محدوده معینی از دما و فشار به دست آمده اند. در کار حاضر روابط سینتیکی ارائه شده از سوی اسکریپک [۱۲] و گراف [۱۳] با معادلات حالت مختلف به طور مجزا مورد استفاده قرار می گیرند.

رابطه سینتیکی گراف. رابطه سینتیکی ارائه شده از سوی گراف مبتنی بر انجام واکنش های سنتز در سه مسیر متفاوت بوده که عبارتند از:



روابط سرعت متناظر با مسیرهای فوق چنین بیان می شوند:

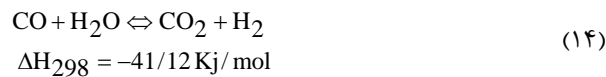
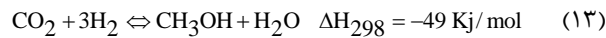
$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}} [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{1/5} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (f_{\text{H}_2}^{0/5} K_{\text{P}_1})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{0/5} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{0/5}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (10)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{1/5} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2}^{0/5} K_{\text{P}_2})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{0/5} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{0/5}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (11)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{1/5} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} / (K_{\text{P}_3})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{0/5} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{0/5}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (12)$$

رابطه سینتیکی اسکریپک. اسکریپک مراحل انجام واکنش

سنتز را مبتنی بر دو مسیر در نظر می گیرد که چنین می باشند:



روابط سرعت متناظر با مسیرهای فوق نیز چنین نتیجه می شوند:

$$r_1 = k_1 K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CO}_2} \left[\frac{(P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}_2}) - (1/K_{\text{P}_1})(P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})}{(\text{DEN})^3} \right] \quad (15)$$

$$r_2 = k_2 K_{\text{H}_2} K_{\text{CO}_2} \left[\frac{(P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}) - (1/K_{\text{P}_2})(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}})}{(\text{DEN})^2} \right] \quad (16)$$

$$\text{DEN} = (1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})$$

جدول ۲- مقادیر ثابت های تعادل، سرعت و جذب تعادلی

واکنش در روابط گراف

مقادیر ثابت های تعادل واکنش		
B	A	$K_P = 10^{((A/T)-B)}$
۱۲/۶۲۱	۵۱۳۹	K_{P_1}
۱۰/۵۹۲	۳۰۶۶	K_{P_2}
-۲/۰۲۹	-۲۰۷۳	K_{P_3}
مقادیر ثابت های سرعت واکنش		
B	A	$k_1 = A \exp(\frac{B}{RT})$
-۱۱۳۰۰۰	$(4/89 \pm 0/29) \times 10^7$	k_1
-۸۷۵۰۰	$(1/09 \pm 0/07) \times 10^5$	k_2
-۱۵۲۹۰۰	$(9/46 \pm 7/30) \times 10^6$	k_3
مقادیر ثابت های جذب تعادلی		
B	A	$K = A \exp(\frac{B}{RT})$
۴۶۸۰۰	$(2/16 \pm 0/44) \times 10^{-5}$	K_{CO}
۶۱۷۰۰	$(7/05 \pm 1/39) \times 10^{-7}$	K_{CO_2}
۸۴۰۰۰	$(6/37 \pm 2/88) \times 10^{-9}$	$(K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{0/5})$

جدول ۳- ثابت‌های جذب تعادلی، آنتالپی جذب و ثابت‌های سرعت در رابطه اسکریپک

$k_i = k_i^{\circ} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$ $K_i = K_i^{\circ} \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT}\right)$	
$k_1^{\circ} = 3 \times 10^9 \text{ kmol}/(\text{kg cat.h})$ $E_1 = 104/7 \text{ kJ/mol}$	$k_2^{\circ} = 2/5 \times 10^9 \text{ kmol}/(\text{kg cat.h})$ $E_2 = 104/7 \text{ kJ/mol}$
K_{H_2} : $K_1^{\circ} = 0/14 \times 10^{-8} \text{ atm}^{-1}$ $\Delta H_1 = 75/4 \text{ kJ/mol}$	
K_{CO_2} : $K_2^{\circ} = 0/44 \times 10^{-8} \text{ atm}^{-1}$ $\Delta H_2 = 75/4 \text{ kJ/mol}$	
K_{CH_3OH} : $K_3^{\circ} = 0/11 \times 10^{-9} \text{ atm}^{-1}$ $\Delta H_3 = 29/3 \text{ kJ/mol}$	
K_{H_2O} : $K_4^{\circ} = 0/35 \times 10^{-8} \text{ atm}^{-1}$ $\Delta H_4 = 75/4 \text{ kJ/mol}$	
K_{CO} : $K_5^{\circ} = 0/50 \times 10^{-10} \text{ atm}^{-1}$ $\Delta H_5 = 75/4 \text{ kJ/mol}$	

$$\eta_{H_2O} = \frac{3}{R_P^3} \frac{(\Omega_2^S + \Omega_3^S)}{r_2^S + r_3^S} \quad (18)$$

زیروندهای ۱ و ۲ در روابط (۱۷) و (۱۸)، بیانگر مقادیر پارامتر کمکی Ω ، و سرعت ذاتی واکنش r در روابط (۱۰)، (۱۱) و (۱۲) که از سوی گراف ارائه شده است، می‌باشند. این مقادیر بر این واقعیت مبتنی می‌باشند که متانول از واکنشهای روابط (۷) و (۸)، و آب از واکنشهای روابط (۸) و (۹) تولید می‌شود. فاکتور تأثیر در رابطه اسکریپک:

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{3}{R_P^3} \frac{\Omega_1^S}{r_1^S} \quad (19)$$

$$\eta_{H_2O} = \frac{3}{R_P^3} \frac{(\Omega_1^S - \Omega_2^S)}{r_1^S - r_2^S} \quad (20)$$

زیروندهای ۱ و ۲ در روابط (۱۹) و (۲۰) نیز همچون رابطه گراف بیانگر مقادیر پارامتر کمکی Ω ، و سرعت ذاتی واکنش r در روابط (۱۵) و (۱۶) می‌باشند که از سوی اسکریپک ارائه شده‌اند. بلاوند S که در محاسبه فاکتور تأثیر برای هر دو رابطه سینتیکی وجود دارد برای بیان این مطلب است که متغیر در سطح دانه کاتالیزگر محاسبه شده است. پارامتر Ω برای یک ذره کروی و دمای ثابت چنین حاصل می‌شود [۱۶]:

$$\frac{d\Omega_k}{dr} = r^2 \eta_k \quad k = 1, \dots, m \quad (21)$$

$$\frac{dy_i}{dr} = -\frac{1}{r^2} \left(\sum_{k=1}^m \Omega_k \sum_{j=1}^5 \nu_{kj} F_{ij} \right) \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (22)$$

$$F_{ii} = \frac{RT}{P} \left(\frac{1}{D_i^{Eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^5 \frac{y_j}{D_{ij}^{Eff}} - \frac{y_i}{D_i^{Eff}} \left(1 + \frac{B_o P}{\mu D_i^{Eff}} \right) \right) \frac{1}{w} \quad (23)$$

$$F_{ij} = -\frac{RT}{P} \left(\frac{y_i}{D_{ij}^{Eff}} + \frac{y_j}{D_j^{Eff}} \left(1 + \frac{B_o P}{\mu D_i^{Eff}} \right) \right) \frac{1}{w} \quad (24)$$

۶- ضریب تأثیر

در کاتالیزگرهای صنعتی که اندازه آنها بزرگ است به خاطر وجود محدودیت نفوذ، معادله سرعت باید تصحیح شود. بنابراین سرعت واقعی ذرات با ضرب کردن در ضریبی به نام ضریب تأثیر، به دست می‌آید. ضریب تأثیر یک واکنش به صورت نسبت سرعت واقعی (ظاهری) واکنش، به سرعت واکنش در صورت عدم حضور مقاومت‌های نفوذی (سرعت ذاتی)، تعریف می‌شود. این ضریب، متداول ترین پارامتری است که برای لحاظ کردن انواع مقاومت‌های نفوذی در واکنش‌های کاتالیزی به کار رفته، و میزان محدودیت نفوذی را بیان می‌کند [۱۴]. برای به دست آوردن این ضریب نیازمند تعیین نمودار غلظت ترکیبات در داخل دانه کاتالیزگر می‌باشیم. برای این منظور در کار حاضر از مدل گاز غباری استفاده شده است [۱۵]. بر اساس این مدل، ضرایب تأثیر برای متانول و آب طبق رابطه سینتیکی گراف و اسکریپک به صورت زیر بیان می‌شوند:

فاکتور تأثیر در رابطه گراف:

$$\eta_{CH_3OH} = \frac{3}{R_P^3} \frac{(\Omega_1^S + \Omega_2^S)}{r_1^S + r_2^S} \quad (17)$$

۷- ضرایب انتقال گرما

ضریب انتقال گرما کلی U ، میان آب جوش در حال گردش در داخل پوسته و توده فاز گاز در داخل لوله‌های راکتور از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{A_i \ln\left(\frac{D_o}{D_i}\right)}{2\pi L K_w} + \frac{A_i}{A_o} \frac{1}{h_o} \quad (30)$$

در این رابطه h_i ضریب انتقال گرما میان فاز گاز و دیواره راکتور است. A_i مساحت داخلی و A_o مساحت بیرونی تیوب‌ها می‌باشند. مقدار h_i از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۹]:

$$\frac{h_i}{C_{pg} \epsilon_B} \left(\frac{C_{pg} \mu}{K} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{0.458 \left(\frac{\epsilon_B u_s d_p}{\mu} \right)^{-0.407}}{\epsilon_B} \quad (31)$$

u_s سرعت ظاهری گاز، d_p قطر معادل دانه کاتالیزگر، K هدایت حرارتی گاز، ϵ چگالی گاز، μ گرانیوی گاز و ϵ_B کسر خالی بستر در رابطه (۳۱) می‌باشند، همچنین h_o ضریب انتقال گرمای آب جوش در پوسته راکتور است که از رابطه زیر تخمین زده می‌شود [۲۰]:

$$h_o = 7.96(T - T_w)^3 \left(\frac{P}{P_a} \right)^{0.4} \quad (32)$$

P_a فشار اتمسفریک و T_w دمای آب جوش در فشار عملکرد پوسته P می‌باشد. جمله آخر رابطه فوق منطبق با تأثیرات فشار بر روی ضریب انتقال گرمای آب جوش لحاظ شده است. رابطه دمای آب جوش با فشار به روش زیر به دست می‌آید [۲۲]:

$$P = 10^{-2} \times \exp(6/59278 \times 10 - (7/22753 \times 10^3)/T_w - 7/17695 \times \log(T_w) + 4/0313 \times 10^{-6} \times T_w^2) \quad (33)$$

برای ضریب انتقال گرما میان فازهای گاز و جامد (h_f) از رابطه (۳۱) استفاده می‌شود.

$$w = 1 + \frac{B_o P}{\mu} \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{D_i^{Eff}} \quad (25)$$

F_{ij} , F_{ij} , W پارامترهای کمکی و V ضریب استوکیومتری در روابط (۲۲) تا (۲۵) می‌باشند. محاسبه افت فشار در راستای شعاعی، چنین حاصل می‌شود:

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{r^2} \frac{RT}{w} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{D_i^{Eff}} \sum_{k=1}^m v_{ik} \Omega_k \right) \quad (26)$$

شرایط مرزی برای مجموعه معادلات دیفرانسیل عبارتند از:

$$\Omega_k = 0 \quad (k=1, \dots, m) \quad \text{at } r=0$$

(در مرکز حبه و کاتالیزگر)

$$y_i = y_i^s \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad \text{at } r=R_p$$

$$P = P^s \quad \text{at } r=R_p$$

$$m=2 \quad \text{برای اسکریپیک}$$

$$m=3 \quad \text{و برای گراف}$$

در استنتاج ضریب تأثیر بر اساس مدل گاز غباری D_i^{Eff} ضریب نفوذ موثر نودسن و D_{ij}^{Eff} ضریب نفوذ موثر دوتایی می‌باشد که از روابط زیر محاسبه می‌شوند [۱۷ و ۱۸]:

$$D_i^{Eff} = a_p \frac{\epsilon_s}{\tau} \frac{2}{3} \left[\frac{8 RT}{\pi M_i} \right]^{0.5} \quad (27)$$

$$D_{ij}^{Eff} = \frac{\epsilon_s}{\tau} D_{ij} \quad (28)$$

روابط گاز غباری در برگزیده سه پارامتر می‌باشند. متوسط شعاع روزنه a_p ، نسبت تخلخل به فاکتور پیچ و خم و انحناى ذره (ϵ_s/τ)، و پارامتر تراوایی ذره B_o . با استفاده از قانون دارسی، پارامتر تراوایی و متوسط شعاع روزنه ترکیب می‌شوند و از یک معادله دو پارامتری حاصل می‌شود که از روابط زیر بهره‌مند می‌باشد [۱۶ و ۱۸]:

$$B_o = \frac{a_p^2}{8} \quad (29)$$

۸- ضریب انتقال جرم

بقای جرم و انرژی ظاهر شده‌اند، همگی توابعی از دما، کسر مولی و فشار، چه در توده گاز و چه در سطح کاتالیزگر می‌باشند که این خود لزوم محاسبه تغییرات فشار در بستر کاتالیز را بیان می‌کند. افت فشار در کار حاضر از معادله ارگان پیروی می‌کند که نتایج خوبی به دست می‌دهد [۲۵].

در محاسبه ضریب انتقال جرم برای اجزاء از رابطه کسلر استفاده می‌کنیم [۲۲]. این رابطه که مبتنی بر ضریب انتقال جرم میان فاز گاز و جامد می‌باشد عبارت است از:

$$k_{gi} = 1/17 \text{Re}^{-0.42} \text{Sc}_i^{-0.67} u_g \times 10^3 \quad (34)$$

در رابطه (۳۴) اعداد اشمیت (SC) و رینولدز (Re) به گونه زیر تعریف می‌شوند:

$$\text{Re} = \frac{2R_p u_g}{\mu/e} \quad (35)$$

$$\text{Sc}_i = \frac{\mu}{e \cdot D_{im} \times 10^{-4}} \quad (36)$$

D_{im} در رابطه (۳۶) قابلیت نفوذ جزء i در مخلوط گازی می‌باشد [۲۳]:

$$D_{im} = \frac{1-y_i}{\sum_{i \neq j} \frac{y_i}{D_{ij}}} \quad (37)$$

در رابطه فوق D_{ij} قابلیت نفوذ جزء i در جزء j است و مطابق رابطه فولر، چتر و گیددینز که توسط رید گزارش شده است [۱۰] محاسبه می‌گردد:

$$D_{ij} = \frac{10^{-7} T^{1/5} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}}{P(v_{ci}^{1/5} + v_{cj}^{1/5})^2} \quad (38)$$

در رابطه فولر، چتر و گیددینز M_i و v_{ci} به ترتیب حجم‌های بحرانی و اوزان مولکولی جزء i ام می‌باشند که در جدول (۴) برای اجزای مخلوط گاز، آورده شده‌اند [۲۴].

۹- افت فشار

جدول ۴- مقادیر جرم مولکولی و حجم بحرانی مخلوط گازی در سنتر متانول

اجزای مخلوط	(متر مکعب بر مول) $v_{ci} \times 10^6$	(گرم بر مول) M_i
CO	۹۳/۱	۲۸/۰۱
CO ₂	۹۴	۴۴/۰۱
H ₂	۵۱/۵	۲/۰۲
H ₂ O	۵۶	۱۸/۰۲
CH ₃ OH	۱۱۸	۳۲/۰۴
N ₂	۸۹/۵	۲۸/۰۱
CH ₄	۹۹	۱۶/۰۴

$$\frac{d}{dz} P = -10^{-3} (M) \frac{u_s^2 e}{d_p} \cdot \frac{1-\epsilon_B}{\epsilon_B^3}, M = 1/75 + 150 \left(\frac{1-\epsilon_B}{d_p e u_s / \mu} \right) \quad (39)$$

در معادله ارگان، P فشار کل در فاز گاز، u_s سرعت ظاهری گاز، e چگالی فاز گاز، d_p قطر ذرات و μ گرانیوی فاز گاز می‌باشد.

۱۰- گرانیوی و هدایت حرارتی مخلوط گاز

نوع روابط مورد استفاده در محاسبه گرانیوی و هدایت حرارتی مخلوط گاز از دو قسمت فشار بالا و فشار پایین (فرض ایده‌آل) تشکیل شده است. به دلیل طولانی بودن روابط فوق از آوردن روابط خودداری شده است. در جدول (۵) روش انتخاب شده برای محاسبه دو بخش فشار بالا و فشار پایین در روابط گرانیوی و هدایت حرارتی مخلوط آورده شده است [۱۰].

مدل‌های بستر کاتالیزی، علاوه بر معادلات پیوستگی جرم و انرژی باید شامل معادلاتی برای افت فشار در طی بستر کاتالیز نیز باشند. کلیه روابطی که در برگیرنده خصوصیات سیال بوده و در معادلات

داده‌های صنعتی در طول بستر موجود نمی‌باشند مشخصات خوراک و ویژگی‌های راکتور و کاتالیزگر به کار رفته در آن در شکل (۲)، جدول (۶) و (۷) موجود می‌باشند [۲۸]. همچنین نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی برای روابط سینتیکی و معادلات حالت مختلف نیز در جدول (۸) و (۹) آورده شده اند.

همانطور که ملاحظه می‌گردد، تفاوت میان نتایج شبیه‌سازی حاصل از به کارگیری رابطه سینتیکی گراف، به همراه معادله حالت (سوو- ردلیش - کوانگ) با نتایج صنعتی، در مقایسه با سایر معادلات حالت و رابطه سینتیکی اسکرزپیک، اندک است. همچنین به عنوان یک نتیجه ارزشمند که می‌تواند کمک شایانی در تخفیف محاسبات کامپیوتری جهت شبیه‌سازی یک راکتور تولید متانول به عمل آورد فرض رفتار گاز ایده آل می‌باشد. زیرا نتایج حاصل از این فرض، همانطور که در جدول (۸) و (۹) ملاحظه می‌گردد، در قیاس با معادلات حالت (ردلیش - کوانگ) و ویریال برای هر دو رابطه سینتیکی سرعت، نتایج قابل قبول‌تری با واقعیت ارائه می‌کند. پارامترهای a و b در معادلات حالت، به ترتیب معیاری از نیروهای بین مولکولی و اندازهٔ مولکول می‌باشند [۱۰]. نیروهای بین مولکولی به شکل، اندازه، قطبی یا ناقطبی بودن مولکول و دما وابسته‌اند. a و b در معادلات (سوو- ردلیش - کوانگ) و پنگ راینسون از مقادیر بحرانی دما و فشار و نیز عامل بی مرکزی پیترز ترکیبات، محاسبه می‌شوند (این ضرائب در معادله ردلیش کوانگ تنها از دما و فشار بحرانی اجزاء نتیجه می‌شوند). [۱۰].

جدول ۶- مشخصات خوراک ورودی به راکتور صنعتی

مقادیر	ترکیب خوراک ورودی (درصد مولی)
۰/۵	CH ₃ OH
۹/۴	CO ₂
۴/۶	CO
۰/۰۴	H ₂ O
۶۵/۹	H ₂
۹/۳	N ₂
۱۰/۲۶	CH ₄
۰/۶۴	سرعت مولی در هر تیوب (مول بر ثانیه)
۵۰۳	دمای ورودی (کلوین)
۷۶/۹۸	فشار ورودی (بار)

جدول ۵- روابط به کار رفته در محاسبه گرانیوی

و هدایت حرارتی مخلوط گاز

چانگ و همکاران	گرانیوی مخلوط گاز در فشار بالا
چانگ و همکاران	گرانیوی مخلوط گاز ایده آل
چانگ و همکاران	هدایت حرارتی مخلوط گاز در فشار بالا
چانگ و همکاران	هدایت حرارتی مخلوط گاز ایده آل

۱۱- حل معادلات

طرف‌های چپ معادلات (۱) تا (۴)، بیانگر تابعیت زمانی متغیرهای عملیاتی در راکتور می‌باشند که با حذف این تابعیت، معادلات حالت پایا نتیجه می‌شوند به گونه‌ای که تنها وابستگی مجهولات به طول راکتور، در حل دستگاه معادلات لحاظ می‌گردد. در این حالت مجموعه ای از معادلات دیفرانسیل جبری، ظاهر خواهند شد که برای حل این مجموعه معادلات از نرم‌افزار MATLAB، در کار حاضر بهره برده‌ایم. این معادلات از دسته معادلات با شرایط اولیه می‌باشند. تابع ODE15S در نرم‌افزار MATLAB، قابلیت حل این گونه دستگاه‌های معادلات دیفرانسیل جبری را دارا می‌باشد [۲۶]. محاسبه عامل تأثیر واکنش (η)، منطبق با حل مجموعه معادلات (۲۱) تا (۲۶) است. در حل معادلات فوق از تابع $bvp4c$ موجود در نرم‌افزار MATLAB استفاده شده است [۲۷]. تابع $bvp4c$ از نوع دستگاه معادلات با شرایط مرزی می‌باشد. در این روش، چنانچه برای تعدادی از معادلات شرایط اولیه و برای تعدادی دیگر شرایط انتهایی مساله مجهول باشد تابع $bvp4c$ با حل مجموعه دستگاه معادلات، مقادیر مجهول‌های ابتدایی و انتهایی مساله را محاسبه می‌کند. مطابق روابط (۱۷) تا (۲۰) برای به دست آوردن عامل تأثیر واکنش‌ها نیازمند محاسبه پارامتر کمکی Ω در سطح دانه کاتالیزگر می‌باشیم، حال آنکه با توجه به شرایط مرزی، مقدار این پارامتر در سطح دانه کاتالیزگر مجهول است که با حل مجموعه معادلات مقدار آن در سطح دانه کاتالیزگر حاصل می‌شود.

۱۲- نتایج و بحث

به طور کلی هدف از مدلسازی راکتور به دست آوردن نحوه تغییرات دما، غلظت و فشار در طول آن می‌باشد. البته آزمون مدل اغلب بر اساس مقادیر فوق در انتهای هر بستر انجام می‌شود زیرا اغلب

در راکتور سنتز متانول هفت جزء وجود دارد که مقادیر بحرانی آنها در جدول (۱۰) آورده شده است. قوانین اختلاط به کاررفته بدون در نظر گرفتن ضرائب برهمکنش چنین بیان می‌شوند [۱۰]:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \quad (40)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (41)$$

جدول ۷- مشخصات کاتالیزگر و راکتور

۱۷۷۰	e_s
$5/47 \times 10^3$	d_p
۵	c_{ps}
۰/۰۰۴	λ_c
۶۲۶/۹۸	a_v
۰/۱۲۳	ε_s/τ
۲۹۶۲	تعداد تیوبها
۷/۰۲۲	طول تیوب (متر)

جدول ۸- مقادیر حاصل از شبیه‌سازی با معادلات حالت مختلف و رابطه سینتیکی اسکریپیک در قیاس با مقدار صنعتی

کسر مولی ترکیبات خروجی	مقدار صنعتی	ویربال	ردلیش کوانگ	ایده ال	پنگ رایبسون	سوو ردلیش کوانگ
CH ₃ OH	۰/۰۴۹	۰/۰۳۶	۰/۰۳۸	۰/۰۴۱	۰/۰۴۵	۰/۰۴۷۸
CO ₂	۰/۰۷۴	۰/۰۵	۰/۰۵۹	۰/۰۶۲	۰/۰۶۸	۰/۰۶۹۷
CO	۰/۰۲۴	۰/۰۰۹	۰/۰۰۹	۰/۰۱۲	۰/۰۱۹	۰/۰۲۱
H ₂ O	۰/۰۲۲	۰/۰۲۶	۰/۰۲۷	۰/۰۲۶۶	۰/۰۲۵	۰/۰۲۴۸
H ₂	۰/۵۶	۰/۶۳	۰/۵۸۸	۰/۵۷۵	۰/۵۴۵	۰/۵۳۸
T _{out} (کلوین)	۵۲۲	۵۱۰	۵۱۳	۵۱۳	۵۱۹	۵۲۵
P _{out} (بار)	۷۶/۴۵	۷۶/۸۲	۷۶/۰۵	۷۶/۰۹	۷۶/۱۶	۷۶/۳

جدول ۹- مقادیر حاصل از شبیه‌سازی با معادلات حالت مختلف و رابطه سینتیکی گراف در قیاس با مقدار صنعتی

کسر مولی ترکیبات خروجی	مقدار صنعتی	ویربال	ردلیش کوانگ	ایده ال	پنگ رایبسون	سوو ردلیش کوانگ
CH ₃ OH	۰/۰۴۹	۰/۰۳۸	۰/۰۳۹۱	۰/۰۴۲۱	۰/۰۴۶۱	۰/۰۵۰۸
CO ₂	۰/۰۷۴	۰/۰۵۶	۰/۰۶۱	۰/۰۶۵	۰/۰۶۹	۰/۰۷۱
CO	۰/۰۲۴	۰/۰۰۹	۰/۰۱۱	۰/۰۱۴	۰/۰۱۹	۰/۰۲۲
H ₂ O	۰/۰۲۲	۰/۰۳	۰/۰۲۸	۰/۰۲۶	۰/۰۲۴۵	۰/۰۲۴
H ₂	۰/۵۶	۰/۶	۰/۵۸	۰/۵۷۵	۰/۵۳۶	۰/۵۴
T _{out} (کلوین)	۵۲۲	۵۱۰/۶۵	۵۱۳/۵	۵۱۵	۵۱۹	۵۲۴
P _{out} (بار)	۷۶/۴۵	۷۵/۸۶	۷۶/۰۷	۷۶/۱۱	۷۶/۲۲	۷۶/۳

جدول ۱۰- مقادیر بحرانی دما، فشار و ضریب بی مرکزی اجزاء

ω_c	T_c (کلوین)	P_c (بار)	ترکیبات
۰/۰۴۹	۱۳۲/۹	۳۵	CO
۰/۲۵۵	۳۰۴/۲	۷۳/۸	CO ₂
۰	۴۳/۶	۲۰/۵	H ₂
۰/۳۴۴	۶۴۷/۳	۲۲۰/۵	H ₂ O
۰/۵۷۲	۵۱۲/۶	۸۱	CH _۳ OH
۰/۰۴	۱۲۶/۲	۳۳/۹	N ₂
۰/۰۰۸	۱۹۰/۶	۴۶	CH ₄

$$\mathfrak{Z}^{(0)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0/1445 - \frac{0/33}{T_R} - \frac{0/1385}{T_R^2} - \frac{0/0121}{T_R^3} - \frac{0/000607}{T_R^8} \quad (43)$$

$$\mathfrak{Z}^{(1)}\left(\frac{T}{T_C}\right) = 0/0637 + \frac{0/331}{T_R^2} - \frac{0/423}{T_R^3} - \frac{0/008}{T_R^8} \quad (44)$$

$$\text{که } T_R = \frac{T}{T_C}$$

همچنین ضرایب متقاطع در مخلوط، این چنین محاسبه شده‌اند [۱۰]:

$$B_M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (45)$$

از نتایج جالب توجه در جدول (۸) و (۹) کارایی فرض ایده‌آل در مقایسه با معادلات حالت (ردلیش - کوانگ) و ویرال بود، که در این مورد می‌توان به انرژی جنبشی مولکول‌ها اشاره کرد. مطابق جدول (۱۰) دمای عملکرد راکتور بسیار بیشتر از دمای بحرانی اکثر ترکیبات است. در این دما انرژی جنبشی مولکولی بر انرژی پتانسیل و طبعاً بر نیروی بین مولکولی غلبه می‌یابد به گونه‌ای که تأثیر آنها بر همدیگر کاهش پیدا می‌کند و می‌توان در این وضعیت مخلوط را متمایل به ایده‌آل تشبیه کرد.

در انتخاب رابطه سینتیکی سرعت نیز برای تمامی معادلات حالت، رابطه گراف از نزدیکی بیشتری با مقادیر صنعتی برخوردار است که

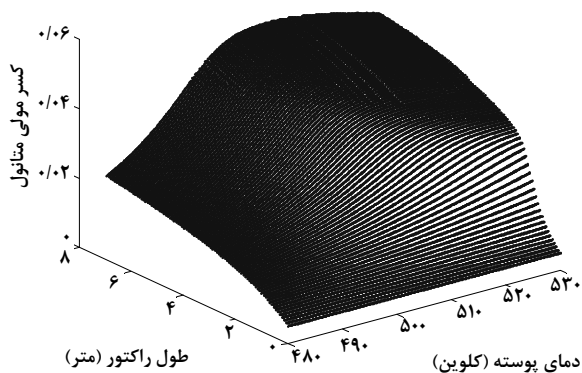
اینکه چرا معادله حالت ردلیش کوانگ از دقت خوبی برخوردار نمی‌باشد را می‌توان در چگونگی محاسبه پارامتر a جستجو کرد. همان‌طور که اشاره شد در این معادله a تنها از مقادیر بحرانی اجزاء نتیجه می‌گردد و اثر چگونگی شکل مولکول که در ضریب پیترز نهفته است در استنتاج آن لحاظ نمی‌گردد.

ضریب بی مرکزی پیترز نوعی معیار برای انحراف از حالت کروی مولکول است. انحراف از حالت کروی مولکول تأثیر بسزایی بر نیروهای بین مولکولی می‌گذارد که عدم لحاظ آن در معادله حالت منجر به ایجاد خطا در پیشگویی رفتار گاز در شرایط دما و فشار گوناگون می‌گردد. برای مخلوط سنتز متانول نیز وجود مولکول‌های نامتقارن و قطبی CH₃OH و H₂O است که این پیشگویی رفتار گاز با معادله حالت ردلیش کوانگ را با خطا مواجه می‌سازد.

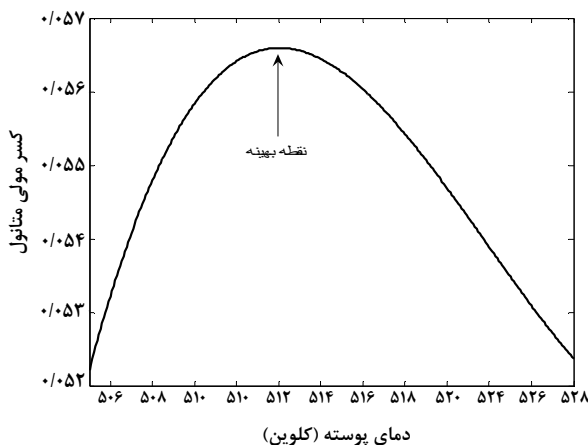
مزیت معادله ویرال در قیاس با معادلات واندروالس، پایه نظری محکم آن است. اما از معایب این معادله استفاده از آن در فشارهای پایین و متوسط است. برای مخلوط پیچیده‌ای که ما با آن در سنتز متانول مواجه هستیم، معادله ویرال تا ضریب دوم آن مورد استفاده قرار می‌گیرد که در نتیجه، کارایی این معادله در فشار عملکرد راکتور در قیاس با معادلات (سوو - ردلیش - کوانگ) و پنگ رایینسون کاهش می‌یابد که این مطلب در جدول‌های (۸) و (۹) نیز مشهود است. برای محاسبه ضریب دوم ویرال از رابطه (پیترز-کرل - سونوپولوس) استفاده می‌کنیم [۲۹]:

$$\frac{B_{PC}}{RT_C} = \mathfrak{Z}^{(0)}\left(\frac{T}{T_C}\right) + \omega \mathfrak{Z}^{(1)}\left(\frac{T}{T_C}\right) \quad (42)$$

کند؟ زیرا کاتالیزگرهای سنتز متانول محدودیت دمایی دارند به گونه‌ای که دمای بالاتر از حد مجاز خود، که 543 K می‌باشد منجر به تخریب ساختمان کاتالیزگر می‌شود که این با افت عملکرد راکتور در تولید محصول مطلوب همراه خواهد بود [۷]. برای آگاهی از این موضوع تغییرات دمای کاتالیزگر را در طول راکتور در قیاس با تغییر در دمای پوسته مورد مطالعه قرار دادیم که نتیجه آن در شکل (۵) مشاهده می‌شود.



شکل ۳- تغییرات غلظت متانول خروجی از راکتور با مقادیر متفاوتی از دمای سرد ساز



شکل ۴- مقدار بهینه دمای پوسته راکتور

این، بر صحت چگونگی استنتاج این روابط و انتخاب نوع منشاء کربن تشکیل دهنده متانول تاکید دارد. گراف بدون دانستن اینکه متانول از CO یا CO_2 تشکیل می‌گردد فرض کرد که مونواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن به طور رقابتی بر روی نقاط یکسانی از سطح کاتالیزگر جذب می‌شوند و هیدروژن و آب نیز برای جذب بر روی نقاط یکسان دیگری با هم رقابت می‌کنند. او در نهایت با الصاق نتایج تجربی که تحت شرایط پایدار برای یک کاتالیزگر $(\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ با مخلوط $(\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2)$ به دست آمد یکی از مدل‌های سینتیکی را انتخاب کرد که در روابط (۱۰) تا (۱۲) مشاهده می‌شوند.

اما روابط (۱۵) و (۱۶)، که اسکرزبیک و همکارانش در سال ۱۹۹۱ ارائه کردند بر این فرض استوار می‌باشند که سنتز متانول با کاتالیزگرهای حاوی مس فقط در حضور CO_2 انجام می‌گیرد. نهایتاً آنها نتیجه گرفتند که مونواکسیدکربن به وسیله واکنش شیفت (رابطه (۱۴))، به دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شود.

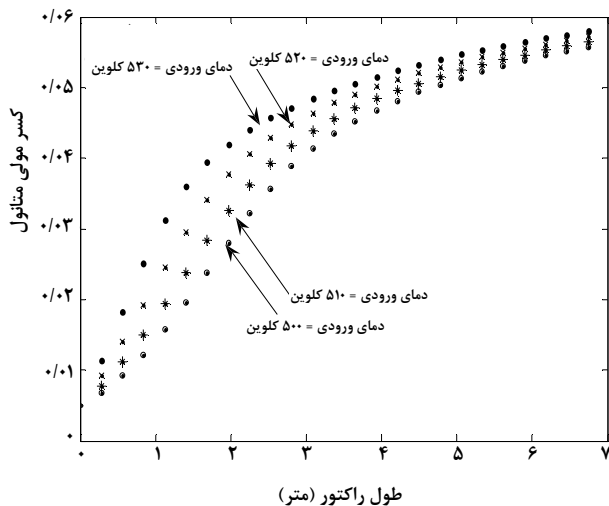
۱۲-۱ اثر دمای پوسته

واکنش‌های سنتز متانول در مجموع، واکنش‌هایی گرمازا می‌باشند. بنابراین با افزایش بی رویه دما در طول راکتور، درصد تبدیل محصول مطلوب که همانا متانول می‌باشد کاهش می‌یابد. به منظور جلوگیری از این کاهش، در راکتورهای لوله ای از سردساز در قسمت پوسته آن استفاده می‌گردد که آب اشباع می‌باشد. اینکه، آیا دمای بهینه‌ای برای سرد ساز وجود دارد، به طوری که با مشخصات خوراک ورودی مندرج در جدول (۶)، تولید متانول به مقدار ماکزیمم خود برسد؟، تغییرات مقدار متانول در طول راکتور را بر حسب مقادیر مختلف سردساز شبیه‌سازی نمودیم که نتیجه آن در شکل (۳) مشاهده می‌گردد. طبق این شکل، تغییرات غلظت متانول خروجی از راکتور با مقادیر متفاوتی از دمای سرد ساز، از یک ماکزیممی عبور می‌کند که دمای متناظر آن ماکزیمم، دمای بهینه پوسته می‌باشد.

مقدار این دمای بهینه و متانول تولیدی متناظر با آن در خروجی از راکتور در شکل (۴) آورده شده است.

نکته مهمی که در طراحی راکتور قابل بررسی می‌باشد پذیرش این مطلب است که آیا راکتور می‌تواند در این دمای بهینه پوسته عمل

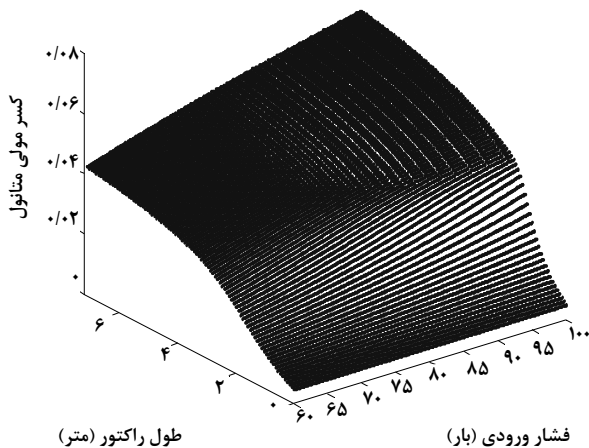
سنتز ربط داد. زیرا علی‌رغم افزایش سرعت واکنش‌های سنتز با افزایش دما، به جهت گرمازا بودن و تعادلی بودن واکنش‌های سنتز متانول، تمامی واکنش‌ها به سمت کاهش در تولید متانول سوق پیدا می‌کنند.



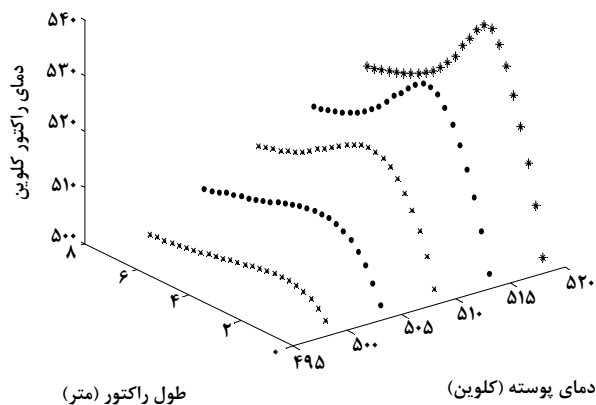
شکل ۷- تأثیر افزایش دمای ورودی بر متانول خروجی از راکتور

۳-۱۲ تأثیر فشار

واکنش تولید متانول با کاهش تعداد مول همراه است بنابراین افزایش فشار باعث افزایش درصد تبدیل متانول خواهد شد. این تأثیر بر میزان متانول خروجی از راکتور در شکل (۸) مشاهده می‌شود. علی‌رغم تأثیر مثبت فشار، از آنجایی که همواره در صنعت با محدودیت افزایش فشار روبرو هستیم مجاز به استفاده از فشارهای بالا نخواهیم بود.

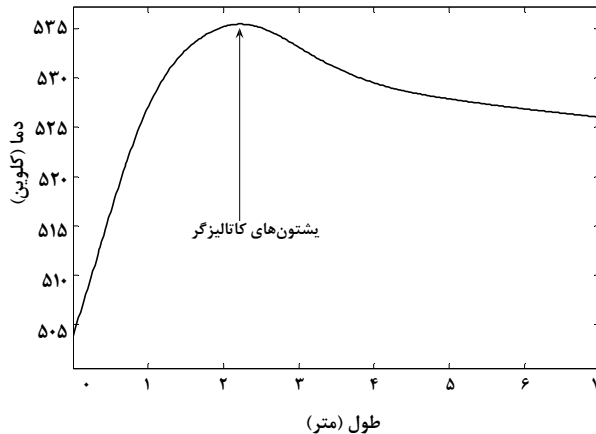


شکل ۸- تأثیر افزایش فشار بر میزان متانول خروجی از راکتور



شکل ۵- تغییرات دمای کاتالیزگر در طول راکتور با تغییر در دمای پوسته

همان‌طور که در شکل (۶) ملاحظه می‌گردد عملکرد راکتور در دمای بهینه پوسته، ماکزیمم دمایی کمتر از حد مجاز برای کاتالیزگر را در داخل راکتور به همراه خواهد داشت که از پذیرش به کارگیری این دما به عنوان دمای بهینه پوسته راکتور در واحد صنعتی مربوطه، با مشخصات خوراک ورودی آن، خبر می‌دهد.



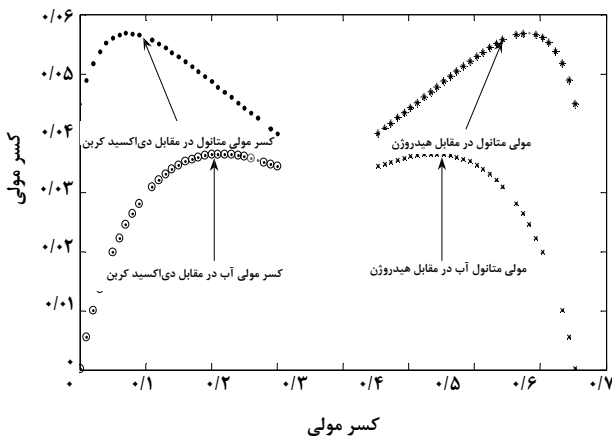
شکل ۶- ماکزیمم دمای کاتالیزگر متناظر با دمای بهینه پوسته

۲-۱۲ تأثیر دمای ورودی خوراک

اگر دمای ورودی از حدی کمتر باشد واکنش شروع نخواهد شد. پایین‌ترین دمایی که در آن واکنش شروع می‌شود ۴۹۸ کلونین است. شکل (۷) نتیجه شده از شبیه‌سازی، نشان می‌دهد که افزایش دمای ورودی تأثیر چشمگیری بر میزان متانول خروجی ندارد و فقط باعث تغییر نمودارهای دما و درصد تبدیل‌ها در طول راکتور می‌شود، که این مطلب را می‌توان به طبیعت گرمازای واکنش‌های

۴-۱۲ تأثیر نوع خوراک

به منظور بررسی نوع خوراک ورودی بر میزان متانول و آب تولیدی، شبیه‌سازی را با غلظت‌های متفاوت CO_2 ، CO و H_2 در خوراک انجام دادیم. ابتدا غلظت CO_2 را ثابت در نظر گرفته، سپس تغییرات مقدار متانول و آب خروجی از راکتور را با مقادیر متفاوتی از غلظت CO و H_2 در خوراک بررسی کردیم که نتیجه آن در شکل (۹) مشاهده می‌شود. مطابق این شکل با افزایش CO ، کاهش H_2 و مقدار CO_2 ثابت، میزان متانول تولیدی افزایش می‌یابد به طوری که از یک مقدار ماکزیم عبور می‌کند ضمن آنکه مقدار آب خروجی از راکتور نیز رو به کاهش می‌گذارد.

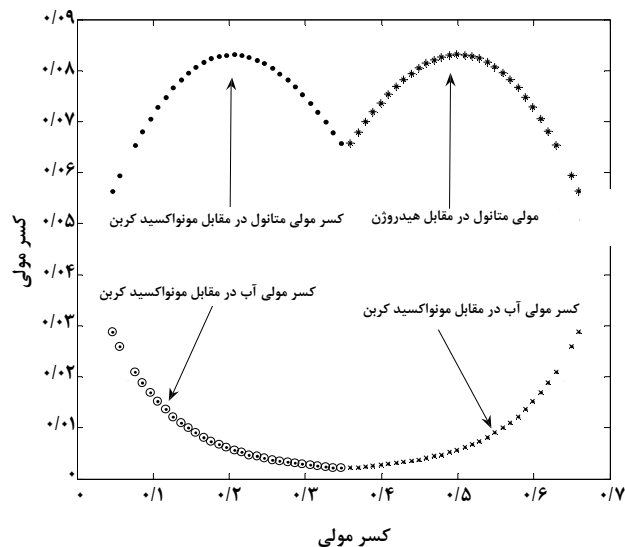


شکل ۱۰- اثر تغییرات غلظت CO_2 و H_2 در خوراک بر میزان متانول و آب خروجی از راکتور با غلظت ثابت CO

اینکه چرا متانول و آب این‌گونه با تغییرات CO ، CO_2 و H_2 دستخوش تغییر می‌شوند را می‌توان در چگونگی انجام واکنش‌ها جستجو کرد. مطابق رابطه (۷)، با افزایش CO مقدار متانول افزایش می‌یابد ضمن آنکه واکنش (رابطه ۹)، به سمت چپ میل می‌کند که خود با کاهش تولید آب همراه می‌باشد. همچنین افزایش CO_2 نیز با افزایش متانول و آب همراه می‌شود اما از آنجایی که مقدار هیدروژن در تمامی شبیه‌سازی‌هایی که به منظور بررسی اثر خوراک بر متانول و آب خروجی از راکتور انجام گرفته است کاهش می‌یابد همواره ماکزیم در مقدار متانول یا آب خروجی مشاهده می‌شود. واکنش سنتز متانول واکنش هیدروژن‌دار شدن CO و CO_2 بر سطح کاتالیزگر است و علی‌رغم افزایش CO و CO_2 که با افزایش متانول همراه می‌باشند، چون هیدروژن کاهش می‌یابد این افزایش در تولید متانول به ازای غلظت مشخصی از هیدروژن پایان می‌یابد و سیر نزولی پیدا می‌کند.

۱۳- نتیجه‌گیری

۱- صحت روابط به دست آمده و فرضیات اعمال شده در مدل‌سازی مورد تأیید قرار می‌گیرد.



شکل ۹- اثر تغییرات غلظت CO و H_2 در خوراک بر میزان متانول و آب خروجی از راکتور با غلظت ثابت CO_2

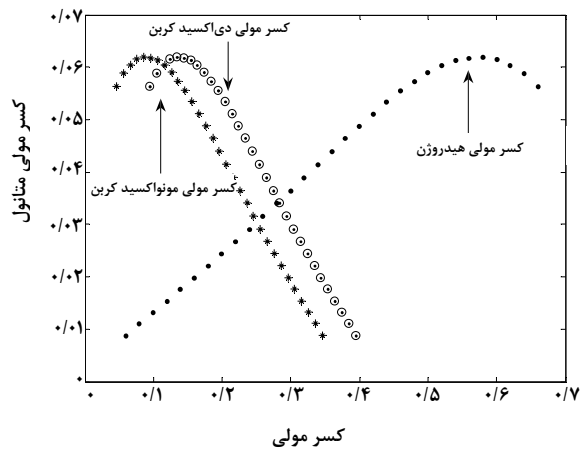
در ادامه، جهت بررسی تأثیر CO_2 بر میزان متانول و آب تولید شده، شبیه‌سازی را با مقادیر متفاوتی از H_2 ، CO_2 و مقدار ثابت CO در خوراک انجام دادیم که نتیجه آن در شکل (۱۰) آورده شده است. طبق این شکل نیز با افزایش CO_2 ، کاهش H_2 و CO ثابت، مقدار متانول رو به افزایش می‌گذارد به طوری که از یک ماکزیم عبور می‌کند. این ماکزیم در مقایسه با ماکزیم حاصله از شبیه‌سازی با CO_2 ثابت در خوراک، از مقدار کمتری بر خوردار می‌باشد. همچنین میزان آب خروجی نیز رو به افزایش گذاشته و به یک مقدار حداکثر می‌رسد.

تأثیر تغییرات همزمان CO_2 و H_2 در خوراک بر میزان متانول

است به طوری که از یک ماکزیمم عبور می‌کند. این ماکزیمم در مقایسه با ماکزیمم حاصله از شبیه‌سازی با CO_2 ثابت در خوراک، از مقدار کمتری برخوردار است. همچنین میزان آب خروجی نیز رو به افزایش گذاشته و از یک مقدار حداکثر برخوردار می‌گردد.

۹- از قیاس بین نتایج در شکل‌های (۹) و (۱۰)، اثر افزایش متانول در خروجی راکتور، در مقایسه با تغییرات CO ، از حساسیت بیشتری در مقایسه با تغییرات CO_2 برخوردار می‌باشد.

۱۰- مطابق شکل (۳)، همواره دمای بهینه‌ای برای سرد ساز وجود دارد به طوری که عملکرد پوسته راکتور در آن دما، تولید متانول را به مقدار ماکزیمم خود می‌رساند.



شکل ۱۱- اثر تغییرات همزمان غلظت CO ، CO_2 و H_2 در خوراک بر میزان متانول خروجی از راکتور

۱۴- فهرست علائم

PR, RK, SRK	ثابت در معادلات	a
(m)	متوسط شعاع روزنه کاتالیزگر	a_p
(m^2/m^3)	مساحت سطح ویژه دانه کاتالیزگر	a_v
(m^2)	مساحت خارجی هر تیوب راکتور	A_o
(m^2)	مساحت مقطع هر تیوب راکتور	A_c
(m^2)	مساحت سطح داخلی هر تیوب راکتور	A_i
(m^3/mol)	ضریب دوم ویریا	B
(m^2)	تراوایی	B_o
(m^3/mol)	ثابت در معادلات	b
PR, RK, SRK	ضریب سوم ویریا	C
(m^6/mol^3)	ظرفیت حرارتی گاز در فشار ثابت	C_{pg}
(J/mol)	ظرفیت حرارتی جامد در فشار ثابت	C_{ps}
(J/mol)	ظرفیت حرارتی جامد در فشار ثابت	C_{ps}
(mol/m^3)	غلظت کل	C_t
(m)	قطر ذرات کاتالیزگر	d_p
(mol/m^3)	ضریب نفوذ جزء i در J در مخلوط دو جزئی	D_{ij}

۲- مطابق نتایج جدول‌های (۷) و (۸)، معادله حالت (سوو- ردلیش - کوانگ) در سنتز متانول تصحیحی نزدیک‌تر به واقعیت از رفتار مخلوط گاز ارائه می‌کند.

۳- مطابق نتایج جدول‌های (۷) و (۸)، فرض رفتار ایده‌آل مخلوط گاز در شرایط عملیاتی راکتور سنتز متانول در قیاس با معادلات حالت ویریا و (ردلیش - کوانگ) از خطای کمتری در قیاس با مقادیر صنعتی برخوردار می‌باشد.

۴- مطابق نتایج جدول‌های (۷) و (۸)، از دو رابطه سینتیکی گراف واسکرزیک که در شبیه‌سازی مورد استفاده واقع می‌شوند، رابطه سینتیکی گراف پیشگویی بهتری از رفتار CO و CO_2 در درون و سطح کاتالیزگر ارائه می‌نماید.

۵- مطابق شکل (۸)، افزایش فشار در خوراک، ورودی به راکتور باعث افزایش درصد تبدیل متانول در خروجی آن خواهد شد.

۶- مطابق شکل (۷)، افزایش دمای ورودی خوراک تأثیر چشمگیری بر میزان تولید متانول خروجی از راکتور ندارد و فقط باعث تغییر نمودارهای دما و درصد تبدیل‌ها در طول راکتور می‌شود.

۷- مطابق شکل (۹)، با افزایش CO ، کاهش H_2 و مقدار CO_2 ثابت (مندرج در جدول (۶))، میزان متانول تولیدی افزایش می‌یابد به طوری که از یک مقدار ماکزیمم عبور می‌کند، ضمن آنکه مقدار آب خروجی از راکتور نیز رو به کاهش می‌گذارد.

۸- مطابق شکل (۱۰)، با افزایش CO_2 ، کاهش H_2 و مقدار CO ثابت (مندرج در جدول (۶))، مقدار متانول رو به افزایش گذاشته

(kmol/kg.h)	ثابت سرعت واکنش دوم اسکرزپیک	k_r	(m^2/s)	قطر بیرونی تیوب	D_o
(m/s)	ضریب انتقال جرم جزء i در گاز	k_{gi}	(m)	قطر داخلی تیوب	D_i
(W/mK)	هدایت حرارتی توده گاز	K	(m^2/s)	ضریب نفوذ نودسن	D_i^{Eff}
(bar^{-1})	ثابت جذب تعادلی جزء i در روابط گراف	K_i	(m^2/s)	ضریب نفوذ موثر در مخلوط دوتایی	D_{ij}^{Eff}
(atm^{-1})	ثابت جذب تعادلی جزء i در روابط اسکرزپیک	K_i	(kJ/mol)	انرژی فعالسازی جزء i در رابطه اسکرزپیک	E_i
(W/mK)	هدایت حرارتی دیواره راکتور	K_w	(kg/m^3)	چگالی گاز	e
(m)	طول راکتور	L	(kg/m^3)	چگالی بستر کاتالیز	e_B
(g/mol)	وزن مولکولی جزء i تعداد ترکیبات	M_i	(kg/m^3)	چگالی کاتالیزگر	e_s
(bar)	فشار کل	N	(bar)	فواگاسیته جزء i در مخلوط	\hat{f}_i
(bar)	فشار بحرانی	P	(ms/mol)	توابع کمکی	F_{ii}, F_{ij}
(Pa)	فشار جزء i در روابط اسکرزپیک	P_c	(mol/s)	شدت جریان مولی کل در هر تیوب	F_t
(bar)	فشار اتمسفری	P_i	(W/m ² K)	ضریب انتقال حرارت بین گاز و ذرات جامد	h_o
(m)	راستای شعاعی دانه کاتالیزگر	P_a	(W/m ² K)	ضریب انتقال حرارت بین گاز و ذرات جامد	h_f
(mol/kg.s)	سرعت واکنش هیدروژن دار شدن گراف	r	(W/m ² K)	ضریب انتقال حرارت بین گاز و دیواره راکتور	h_i
(mol/kg.s)	سرعت واکنش هیدروژن دار شدن گراف	r_r	(J/mol)	گرمای تشکیل در دمای استاندارد ۲۹۸ کلوین	$\Delta H_{r,98}$
(mol/kg.s)	سرعت واکنش هیدروژن دار شدن گراف	r_i	(J/mol)	آنتالپی تشکیل جزء i	$\Delta H_{f,i}$
(mol/kg.s)	سرعت واکنش معکوس شیفت (آب-گاز) گراف	r_r	(kJ/mol)	آنتالپی جذب رابطه اسکرزپیک	ΔH
(mol/kg.s)	سرعت واکنش ترکیبات روابط گراف	r_i	(mol/kg.s bar ^{-۰.۵})	ثابت سرعت واکنش اول گراف	k_1
(kmol/kg.h)	سرعت واکنش هیدروژن دار شدن اسکرزپیک	r_i	(mol/kg.s bar ^{-۰.۵})	ثابت سرعت واکنش دوم گراف	k_2
		r_i	(mol/kg.s bar ^{-۰.۵})	ثابت سرعت واکنش سوم گراف	k_3
			(kmol/kg.h)	ثابت سرعت واکنش اول اسکرزپیک	k_4

مراجع	(kmol/kg.h)	سرعت واکنش شیفیت (آب-گاز) اسکرزیپک	r_f
[1] Fielder, E., Grossmann, G., Weiss, B., Writte, C., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", PP: 465 – 486, A16 (1990).	(J/molK)	ثابت گازها	R
[2] Supp, E., "How to Synthesis Methanol and Alcohols Mixtures", PP: 103 – 145, (1989).	(m)	شعاع دانه کاتالیزگر	R_p
[3] Kirk-Othmer., "Encyclopedia of Chemical Technology", PP: 381 - 414, (1981).		عدد رینولدز	Re
		عدد اشمیت جزء i	Sc_i
[4] "Catalyst Handbook", Edited By Twigg, M.V., Third Impression, PP: 95 -104, (1997).	(s)	زمان	t
[5] Skrzypek, J., Lachowsk, A.M., Grzesik, M., Sloczynski, J., And Nowak, P., Thermodynamic and Kinetic of Low Pressure Methanol Synthesis, Chemical Engineering Journal, Vol. 58, PP:1232-1237, (1995).	(K)	دمای فاز گاز	T
	(K)	دمای بحرانی	T_c
	(K)	دمای کاتالیزگر	T^s
[6] Thullie, J., and Burghardt, A., In Unsteady State Processes, PP:233-235, (1990).	(K)	دمای اشباع آب در فشار عملکرد پوسته	T_{sat}
[7] Iovik, I., Modeling Estimation and Optimization of the Methanol Synthesis with Catalyst Deactivation, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, PP:67 – 82, (2001).	(K)	دمای سرد ساز	T_w
	(m/s)	سرعت خطی گاز	u_g
	(m/s)	سرعت ظاهری گاز	u_s
[8] Dybljaer, L.b., Topso, H., "Chemical Reactor Design and Technology", PP: 795 – 818, (1986).	(W/m ² K)	ضریب کلی انتقال حرارت	U
[9] Carberry, J.J., Can, J., Chem. Eng., 36, PP: 207, (1958).			
[10] Reid, R.C., Sherwood, T.K., Prausnitz, J., The Properties of Gases and Liquids, Third Ed., Mcgraw-Hill, New York, PP:786 – 791, (1977).	(cm ³ / mol)	حجم بحرانی جزء i	v_{ci}
		پارامتر کمکی	w
[11] Coteron, A., Hayurst, A. N.; Chem. Eng. Sci., 49, PP: 2809 – 2813, (1991).	(mol/mol)	کسر مولی جزء i در فاز گاز	y_i
[12] Skrzypek, J., Lachowska, M., Moroz, H., Chem. Eng. Sci., 49, PP: 2809 – 2813, (1991).	(mol/mol)	کسر مولی جزء i در فاز جامد	y_i^s
[13] Graaf, G.H., Stamhuis, E.J., Beenackers, A.A.C.M., Chem. Eng. Sci., 43, PP: 3185 – 3195, (1988). [14] Wijngarden, R.J., Kronberg, A., Westerterp, K.R., Industrial Catalyses, Optimization and Process, New York: McGraw-Hill, PP:432 – 440, (1998).	(m)	راستای طول راکتور	z
		کسر خالی بستر	ϵ_B
[15] Wood, J., Gladden, L.F., Keil, F.L., Modeling Diffusion and Reaction Accompanied By Capillary Condensation Using Three-Dimensional Pore Network. Part 2 Dusty Gas Model and General Reaction Kinetics, Chem. Eng. Sci., 57, PP: 3047-3059, (2002).	(W/mK)	کسر خالی کاتالیزگر	ϵ_s
		فاکتور تأثیر	η
	(W/mK)	هدایت حرارتی کاتالیزگر	λ_c
	(kg/ms)	گرانروی فاز گاز	μ
[16] Skrzypek, J., Grzesik, M., Szopa, R., Theoretical Analysis of Two Parallel and Consecutive Reactions In Isothermal Symmetrical Catalyst Pellets Using A Dusty-Gas Model, Chem. Eng. Sci, 39, PP:515-521, (1984).		ضریب استوکیومتری	ν
		تخلخل کاتالیزگر	τ
		فاکتور کمکی	Ω
[17] Jackson, R., Transport In Porous Catalysts, Elsevier, Amsterdam, PP:179 – 182, (1977).		فاکتور بی مرکزی بحرانی پیترز	ω_c
[18] Froment, G.F., Bischoff, K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, Wiley, New York, PP: 157 – 160, (1977).			
[19] Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, New York, PP:248 – 264, (1980).			

- [20] Holman, J.P., Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, PP:78 – 83, (1989).
- [21] Perry, R.H., Don Green, Perry's Chemical Engineering Handbook, 6th Edition, PP:123 – 126, (1984).
- [22] Cussler, E.L., Diffusion, Mass Transfer In Fluid Systems, Cambridge University Press, PP:124 – 127, (1984).
- [23] Wilke, C.R., Chem. Eng. Progress, 45, PP:218, (1949).
- [24] Harting, F., Keil, F.J., Large-Scale Spherical Fixed Bed Reactor: Modeling and Optimization, Ind. Eng. Chem. Res, 32, PP:424-437, (1993).
- [25] Fixed Bed Reactor Design And Diagnostics Gas Phase Reactions, Harward, Rase, F., PP:245 – 260, (1990).
- [26] Shampine, L.F., Reichelt, M.W., "The MATLAB ODE Suite," SIAM Journal on Scientific Computing, Vol. 18, PP: 1-22, (1997).
- [27] Shampine, L.F., Reichelt, M.W., Kierzenka, J., "Solving Boundary Value Problems for Ordinary Differential Equations in MATLAB with bvp4c," available at <http://ftp.mathworks.com/pub/doc/papers/bvp>.
- [28] Shiraz Petrochemical Complex, Operating Data Sheets of Methanol Plant, Shiraz, Iran, PP: 245 – 251, (2000-2003).
- [29] Prausnitz, J.M., Azevedo, d.e., Lichtenthaler, N., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria," 3rd ed., Prentice Hall, PP: 429 – 430, (2000).