



بررسی عوامل موثر برای بهبود عملکرد واحد تبدیل کاتالیستی

احسان غفران مظفر¹، محمدرضا سردشتی بیرجندی²، فرهاد شهرکی^{3*}

¹ فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان،

زاهدان، ایران

² استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

³ استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

دریافت: 97/1/29 پذیرش: 97/9/5

چکیده

در این مقاله با استفاده از نرم افزار Aspen Hysys واحد تولید گاز سنتز پتروشیمی شبیه سازی شده و تاثیر تغییر پارامترهایی همچون دما و فشار روی جریان خروجی از راکتور ثانویه در واحد مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این با توجه به قدیمی بودن واحد مورد مطالعه، افزودن یک راکتور تری ریفرمینگ برای افزایش راندمان تولید گاز سنتز پتروشیمی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان می دهد که دقت شبیه سازی در مقایسه با داده های طراحی بسیار مطلوب بوده و خطای متوسط کم تر از 5% را نشان می دهد. همچنین نتایج نشان می دهد با افزایش دما روی جریان خروجی از راکتور ثانویه، درصد تبدیل متان و نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن افزایش می یابند. اما با افزایش فشار، درصد تبدیل متان و نسبت متان به هیدروژن نیز کاهش می یابد. همچنین با افزودن یک راکتور تری ریفرمینگ به واحد که در بازه دمایی 800 تا 850 درجه سانتی گراد کار کند، بهترین عملکرد را واحد از لحاظ تولید گاز سنتز خواهد داشت.

کلمات کلیدی: شبیه سازی، ریفرمینگ بخار، بهبود عملکرد، راکتور تری ریفرمینگ

* fshahraki@eng.usb.ac.ir

مقدمه

مجموعه‌ای از عوامل مختلف از جمله محدودیت منابع فسیلی، تأثیرات منفی زیست محیطی، بهره‌گیری از منابع هیدروکربنی، افزایش قیمت سوخت‌های فسیلی، منازعات سیاسی و تأثیرات آن بر روی ارائه‌ی انرژی پایدار از جمله دلایلی هستند که بسیاری از سیاستمداران و متخصصین مباحث انرژی و محیط زیست را در حرکت به سوی ایجاد ساختاری نوین مبتنی بر امنیت ارائه‌ی انرژی، حفظ محیط زیست، ارتقای کارایی سیستم انرژی وادار نموده است. بر این اساس هیدروژن یکی از بهترین گزینه‌ها جهت ایفای نقش حامل انرژی در سیستم جدید تولید انرژی می‌باشد [1-2].

هم‌زمان با گسترش استفاده از نفت خام سنگین در پالایشگاه‌ها میزان استفاده‌ی هیدروژن نیز افزایش یافته است. نفت خام سنگین به خاطر نزدیک بودن به سطح زمین هزینه‌ی حفاری کمتری دارد و در نتیجه استفاده از آن به عنوان یک ماده‌ی خام کم هزینه مورد استقبال قرار گرفته است. اما این نوع نفت دارای مقدار سولفور زیادی بوده و می‌بایست عملیات عمل آوری با هیدروژن (هیدروتربیتینگ¹) بر روی آن صورت گرفته تا ترشی آن کاهش یابد. نفت خام سنگین در پالایشگاه‌ها توسط هیدروکراکینگ² به محصولات با ارزش سبک تبدیل می‌شود تا بتوان آن را به بازار عرضه کرد. از طرفی هر روزه قوانین سخت‌تری بر روی مقدار مواد مضر موجود در نفت تولیدی و همچنین آلودگی خروجی از پالایشگاه اعمال می‌شود. در این قوانین مقدار گوگرد نفت سبک تولیدی به طور پیوسته کاهش می‌یابد و در نتیجه عملیات هیدروتربیتینگ و مصرف هیدروژن افزایش می‌یابد. تمامی این فاکتورها، نیاز تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد [3].

گاز سنتز³ (مخلوطی از هیدروژن و کربن مونواکسید) به عنوان منبع هیدروژن و همچنین ماده‌ی اولیه جهت تولید بسیاری از سوخت‌ها و صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی، توجه بسیاری از صنایع و محیط‌های پژوهشی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. روش‌های مختلفی برای تولید گاز سنتز از متان وجود دارد. یکی از روش‌های متداول واکنش ریفرمینگ⁴ متان با بخار آب می‌باشد. این واکنش دارای نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن بالایی می‌باشد که از میزان مورد نیاز برای بسیاری از صنایع از جمله تولید سوخت توسط فرآیند فیشر-تروپش⁵ بیش‌تر می‌باشد [4]. در دهه 1920 و 1930 میلادی از گاز طبیعی (متان) نسبت به کک گداخته در تولید گاز سنتز مورد توجه بیش‌تری قرار گرفت [5]. در فرآیند ریفرمینگ با بخار، گاز طبیعی پس از سولفورزدایی⁶ با بخار آب در ریفرمر مخلوط شده و تحت یک واکنش به شدت گرماگیر و کاتالیستی به گاز سنتز تبدیل می‌شود. که از یک کاتالیست به‌عنوان جز سازنده فعال استفاده می‌شود. که فرآیند معمولاً با بخار آب اضافی در دماهای بالاتر از 800 درجه سانتی‌گراد عمل می‌کند [5].

¹ Hydrotreating

² Hydrocracking

³ Synthesis Gas

⁴ Reforming

⁵ Fischer & Tropsch

⁶ Dsulfurization



هدف از مقاله شبیه‌سازی پایا واحد تولید سنتز گاز توسط ریفرمینگ گاز متان با بخار آب پتروشیمی در مقیاس صنعتی با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس به منظور بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر بهبود عملکرد واحد جهت تولید گاز سنتز بیش تر و با کیفیت می‌باشد. همچنین بررسی عملکرد واحد با افزودن یک راکتور تری ریفرمینگ، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

شبیه‌سازی یا مدل‌سازی

شبیه‌سازی یا مدل‌سازی ریاضی در واقع تبدیل کیفیت‌های فیزیکی و رابطه متقابل این کیفیت‌ها به کمیت‌های عددی و روابط ریاضی است. بدین ترتیب یک مدل ریاضی شامل متغیرها و مجموعه معادلات وابسته به آنهاست که می‌تواند تاثیر متقابل این متغیرها را، همان‌طور که در دنیای واقعی اتفاق می‌افتد نشان دهد. از این رو یک مدل ریاضی وسیله بسیار مناسبی در دست تحلیل‌گری است که با توسل به آن می‌تواند رفتار یک سیستم را پیش از اعمال واقعی تغییرات پیش‌بینی کند. این خاصیت بخصوص در مورد سیستم‌هایی که امکان اعمال واقعی تغییرات در آنها محدود است، بسیار مفید و کارآمد است. شبیه‌سازی فرآیند یعنی به دست آوردن اطلاعات خروجی از طریق حل مدل بر اساس اطلاعات ورودی و اطلاعات مربوط به مشخصات دستگاه‌های فرآیندی که بخشی از آنها توسط کاربر به نرم‌افزار داده می‌شود، است. هایسیس جزء نرم‌افزارهای شبیه‌سازی می‌باشد، که تمامی فرآیندهای نفت، گاز و پتروشیمی و بسیاری از فرآیندهای موجود در صنایع تولیدی را تحت پوشش قرار می‌دهد توانایی مدل‌سازی آن برای حالت‌های پویای فرآیندها بسیار بالاست و همچنین ساده و سریع می‌باشد، لذا به عنوان یکی از نرم‌افزارهای جامع و پرکاربرد در زمینه مهندسی فرآیند مطرح است.

روش ریفرمینگ بخار

در دهه 1920 و 1930 استفاده از گاز طبیعی متان نسبت به کک گذاخته در تولید گاز سنتز مورد توجه بیشتری قرار گرفت. واکنش کلی بین متان و بخار آب رخ می‌دهد و به صورت زیر می‌باشد.



که به شدت گرماگیر است ($\Delta H_{298} = +49 \text{Kcal}$) و یک کاتالیست معمولی به عنوان جزء سازنده فعال استفاده می‌شود. فرآیند معمولاً با بخار اضافی در دماهای بالاتر از 800C° عمل می‌کند. ترکیبات گاز تولید شده به طور کلی نزدیک به تعادل مورد نیاز است. در یک فشار راکتور و نسبت مولی آب به متان معین، در جریان ورودی گاز، مقدار مونوکسیدکربن با افزایش دما، زیاد می‌شود تا جایی که مقادیر دی‌اکسیدکربن و متان کاهش می‌یابد. اگر فشار راکتور افزایش یابد، مقادیر متان و آب کلاً افزایش می‌یابد. در دهه 1950 و 1960 پیشرفت جالبی در استفاده از نفتا به عنوان خوراک سبک به وجود آمد، بخصوص نفتای بسیار

پارافینی خاورمیان، که خوراک نامطلوبی برای تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی بوسیله ریفرمینگ کاتالیستی است.

فرآیند ریفرمینگ کاتالیستی از بخار به عنوان واکنش‌گر یا رقیق‌کننده استفاده نمی‌کند. آن در تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی به عدد اکتان بالا برای بنزین با کمک کاتالیست‌های فلزی گران‌قیمتی که به اصطلاح "دو عاملی"⁷ نامیده می‌شوند، به کار می‌رود. ریفرمینگ بخار نفتای خام سبک اصولاً خاصی نواحی از جهان است که در آنجا اگرچه ریفرمینگ بخار در ابتدا برای تولید مخلوط‌هایی از هیدروژن و مونوکسیدکربن استفاده می‌شود، ولی یک نوع از این فرآیند در دمای کمتر از ماده‌ی خام نفتا برای تولید متان در استفاده برای مناطق مسکونی بکار می‌رود.

فعالیت و مقاومت بالای کاتالیست‌های نیکل، برای بکار بردن در تولید گاز شهری در آزمایشگاه‌های شرکت تحقیقاتی مهندسی ایکسون⁸ در 1960 میلادی پیشرفت زیادی کرد. استفاده از این کاتالیست‌ها برای تولید هیدروژن از نفتا مورد توجه قرار گرفت. در ریفرمینگ بخار کاتالیستی برای تولید گاز شهری، فشارهای بالا (30 تا 40 اتمسفر) به کار برده می‌شوند و دماهای عملیاتی (300 تا 400 درجه سانتی‌گراد) خیلی کمتر از آنچه که برای تولید گاز سنتز استفاده می‌شود، هستند. نسبت‌های مولی بخار به هیدروکربن‌ها به طور معمول در محدوده 8:1 تا 12:1 هستند. نسبت‌های بالا برای محدود کردن شکل‌گیری پس‌مانده‌های کربنی غیر فعال روی کاتالیست اهمیت دارند.

اگر نرمال هگزان را از میان هیدروکربن‌های موجود در نفتای خام سبک در نظر بگیریم، می‌توانیم فرایند کلی ریفرمینگ بخار را برای تولید متان شامل دو بخش بزرگ در نظر بگیریم. بخش اول تجزیه هیدروکربن‌های واکنش و تشکیل مونوکسیدکربن و هیدروژن به‌عنوان محصولات مقدماتی است، که این واکنش خیلی گرماگیر است [6].



مروری بر تحقیقات انجام شده بر روی ریفرمینگ بخار

یکی از قدیمی‌ترین تحقیقات انجام گرفته توسط فیشر و ترپش⁹ در سال 1928 بوده که مطالعه‌ی کاتالیست‌های متفاوت برای ریفرمینگ بخار آب و کربن‌دی‌اکسید در دماهای 1600 الی 1800 مورد بررسی قرار گرفته که نتیجه آن بهتر بودن کاتالیست بر پایه نیکل و کبالت نسبت به کاتالیست دیگر بود [7]. در سال 1950 ایپاتیف¹⁰ و همکاران با تحقیق بر کاتالیست‌های متفاوت در محدوده دمایی 755 الی 1089، فشار 1 الی 18 بار و نسبت بخار به متان متفاوت، دریافتند که نیکل و مس بهترین عملکرد را دارند [8].

⁷ bifunctional

⁸ Exxon

⁹ Fischer & Tropsch

¹⁰ Ipatieff



بدروف¹¹ و همکاران در سال 1967 و 1968 مطالعاتی در زمینه ریفرمینگ متان با آزمایش در دمای 752 تا 1112 درجه فارنهایت و با استفاده از کاتالیست نیکل آلفا-آلومینا انجام دادند که دریافتند که با حضور هیدروژن سرعت واکنش صفر می‌شود [9].

$$r = K' \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} \quad (3)$$

که r سرعت واکنش، K' ثابت سرعت برای واکنش، P_{CH_4} فشار جزئی گاز متان و P_{H_2} فشار جزئی می‌باشد. همچنین در دمای بیش از 1292 درجه فارنهایت سرعت واکنش به دلیل حضور هیدروژن متوقف نمی‌شود. در سال 1975 و با استفاده از کاتالیست G56-B اثر فشار بر ریفرمینگ متان با بخار آب توسط آلن¹² و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. برای این کار از یک راکتور بستر ثابت استفاده کردند. فشار در محدوده 1 تا 18 اتمسفر و دما 637 درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته و در شش مرحله آزمایش انجام گرفت و درصد تبدیل را اندازه‌گیری کردند [9].

مورای و اسنایدر¹³ در سال 1985 با وجود فرضیاتی مانند: پلاگ بودن جریان، صرف نظر از تغییرات شعاعی دما، یکنواختی دما در ذرات کاتالیست، شبه مرتبه اول بودن سرعت واکنش، ایده‌آل بودن گاز در تمام قسمت‌های راکتور، صرف نظر کردن از افت فشار و عدم تبادل حرارت بین محصولات و گازهای فرآیند، مدل خود را برای یک لوله ریفرمر ارائه کردند [10].

در سال 1995، ریفرمینگ متان با بخار آب به صورت تجربی بر روی کاتالیست نیکل آلومینا، توسط کی دونگ کو¹⁴ و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [11].

لونا¹⁵ و همکاران در سال 1999 با تعمیم دادن کاتالیست نیکل آلومینا به وسیله رودیوم، خصوصیات این کاتالیست را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که برای کاتالیست تعمیم داده شده، تعداد اتم‌های فلزی که در سطح قرار گرفته بودند گسترش می‌یابد [12].

در سال 2005 برمن¹⁶ و همکاران به مطالعه کاتالیست روتنیوم آلومینا غنی شده به وسیله اکسید منیزیم پرداختند. که در آن از یک ریفرمر خورشید حجم ثابت با دما بیش از 1000 درجه سانتی‌گراد استفاده کردند. که مسئله مهم پایداری حرارتی در شرایط عملیاتی است. آزمایش‌های این محققین نشان دادند که اکسیدهای منگنز، منیزیم و لاتانیوم اثر کمی بر فعالیت کاتالیست دارد، ولی پایداری کاتالیست را در دماهای بالا افزایش می‌دهند. مکانیزم ارائه شده توسط این محققین شامل مراحل زیر می‌باشد:

- جذب و تجزیه متان بر روی سطح روتنیوم
- جذب بخار بر روی پایه کاتالیست در شکل مولکولی

¹¹ Bodrov

¹² Allen

¹³ Murray & Snyder

¹⁴ Ki-Dong Ko

¹⁵ Luna

¹⁶ Berman

• جذب و تجزیه بخار بر روی سطح روتنیوم

• اکسیداسیون کربن سطحی

در دمای 1250 C° با زمان ماند 0/4 ثانیه 33 درصد تبدیل به دست آمد [13].

دی یونگ¹⁷ و همکاران در سال 2009 دو مدل انتقال حرارت و واکنش شیمیایی را برای یک راکتور لوله‌ای در فرایند ریفرمینگ ارائه کردند. مدل‌های گزارش شده داده‌های برای انتقال حرارت، دما و غلظت هیدروژن، کربن مونوکسید و گاز طبیعی در طول راکتور ارائه می‌دهند [14].

سینتیک ریفرمینگ متان با بخار برای کاتالیست بر پایه رودیوم در محدوده 500 تا 800 درجه سانتی‌گراد توسط یاکوبسن¹⁸ و همکاران در سال 2010 انجام پذیرفت، که سینتیک را تابعی از فشار جزئی متان، بخار آب و هیدروژن در نظر گرفتند [15].

در سال 2012 پانتولئونتوس¹⁹ و همکاران رفتار دینامیکی راکتور بستر ثابت کاتالیستی غیرهمگن برای ریفرمینگ متان با بخار را مورد مطالعه قرار دادند. مدل شامل معادلات دیفرانسیل پاره‌ای که فرآیندهای شیمی فیزیکی که در فاز جامد و گاز رخ می‌دهد را توصیف می‌کنند [16].

در سال 2013 وو²⁰ و همکاران با بررسی کاتالیست‌ها بر پایه نیکل دریافتند که این کاتالیست‌ها به دلیل فعالیت زیاد و هزینه بسیار کم بهترین و رایج‌ترین کاتالیست برای فرایند ریفرمینگ به‌شمار می‌روند. همچنین با مطالعه بر کاتالیست‌های دوفلزی مانند نیکل طلا به این نتیجه رسیدند که، کاتالیست‌های دو فلزی نسبت به کاتالیست‌های تک‌فلزی عملکرد بهتری مانند فعالیت بالا، مقاومت بالا در مقابل تشکیل کک و انتخاب‌پذیری بالا برای تولید هیدروژن در ریفرمینگ متان با بخار آب دارد [17].

در سال 2013 صدوقی و راج²¹ به مدل‌سازی فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب پرداختند. برای این کار از یک راکتور بستر ثابت در بازه دمایی 873 تا 1073 کلوین استفاده شد. با بررسی فرآیند، یک مدل غیرهمگن دوبعدی در شرایط پایا ارائه شد که توزیع سرعت، غلظت و دما را در راکتور توصیف می‌نماید [18].

عملکرد کاتالیست نیکل تیتانیوم اکسید در ریفرمینگ خشک متان و ریفرمینگ متان با بخار آب در سال 2014 توسط شینده و مادرس²² مورد بررسی قرار گرفت. که با آنالیز TEM نشان داد نانو ذرات نیکل به صورت یکنواختی بر سطح تیتانیوم اکسید انتشار می‌یابد. کاتالیست تهیه شده از این روش در مقایسه با نمونه تهیه شده از روش اشباع‌سازی خیس دارای فعالیت و پایداری بالاتری می‌باشد [19].

رئوفی و پرواسی در سال 1395 با مدل‌سازی و شبیه‌سازی ریفرمینگ بخار متان به مقایسه عملکرد کاتالیست رودیم و نیکل پرداختند. که شرایط پایا فرض شده و معادلات دیفرانسیل با روش رانگ کاتای گیل

¹⁷ De Jong

¹⁸ Jakobsen

¹⁹ Pantoleontos

²⁰ Wu

²¹ Sadooghi & Rauch

²² Shinde & Madras



توسط نرم افزار متلب²³ حل گردیده است. نتایج نشان داد که برای تولید هیدروژن بیش تر نیکل مناسب است ولی کاتالیست رودیم برای تولید گاز سنتز مناسب می باشد زیرا نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در حدود سه به دست آمد [20].

دات وو و همکاران در سال 2019 با استفاده از ترکیب مدل سازی ریاضی و شبکه عصبی مصنوعی²⁴ واحد ریفرمینگ بخار-متان را شبیه سازی نمودند. مدل ریاضی برای راکتور، دیواره و کوره نوشته شده است. نتایج حاصل از مدل خطای کم تر از 4% را نشان می دهد. نتایج خروجی برای چهار پارامتر دما، سرعت، فشار و کسری مولی اجزا با شبکه عصبی مصنوعی پیش بینی شده است. با مقایسه نتایج تجربی و داده های پیش بینی شده توسط شبکه عصبی برای خروجی ها، دقت بالای 91/98% را به دست می آید [21].

در سال 2019 ستار و همکاران تاثیر کاتالیست نیکل را بر میزان هیدروژن تولیدی بررسی کردند. شبیه سازی بر اساس دینامیک سیالات محاسبات انجام شده است. نتایج نشان می دهد که استفاده از کاتالیزور نیکل باعث افزایش 28/71% تبدیل متان و افزایش 88/574% تولید هیدروژن می گردد [22].

به تازگی در سال 2020، لی و همکاران با استفاده از نمک مذاب توانستند سرعت تولید آنتروپی برای راکتور ریفرمینگ متان-بخار به حداقل برسانند. ریفرمینگ متان-بخار سنتی برای تولید هیدروژن نه تنها مقدار زیادی گاز طبیعی مصرف می کند، بلکه مقدار زیادی گاز گلخانه ای نیز منتشر می کند. آنها در این تحقیق مدلی بر اساس ترمودینامیک زمان محدود²⁵ برای راکتور ریفرمینگ متان-بخار که با نمک مذاب گرم می شود ارائه دادند. هدف از ارائه این مدل کاهش برگشت ناپذیری این راکتور و در نتیجه به حداقل رساندن سرعت تولید آنتروپی و برخی از پارامترهای عملیاتی بوده است. برای حل این مدل و بهینه سازی از الگوریتم ازدحام ذرات ترکیبی²⁶ استفاده شده است. نتایج نشان می دهد که پس از بهینه سازی پارامترهای ورودی نمک مذاب و مخلوط واکنش، میزان تولید آنتروپی کل راکتور 22/08% درصد کاهش می یابد [23].

مطالعات انجام شده روی راکتور تری ریفرمینگ²⁷

در اوایل قرن اخیر سانگ و پن²⁸ از یک نوع راکتور جدید جهت تولید گاز سنتز استفاده کرده اند که CO₂ تولیدی دیگر نیازی به جداسازی ندارد زیرا CO₂ و CH₄ به عنوان واکنش سوم (ریفرمینگ خشک) با یکدیگر واکنش داده و علاوه بر استفاده مجدد از CO₂ تولید شده باعث کاهش انرژی اتلافی در راکتور می شود به این نوع راکتور، راکتور تری ریفرمینگ یا ریفرمینگ سه گانه اطلاق می گردد. که واکنش ها بصورت زیر می باشد [24].

²³ Matlab

²⁴ Artificial neural network

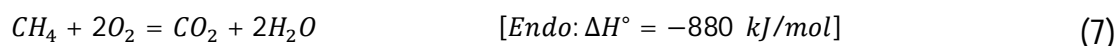
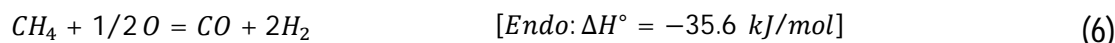
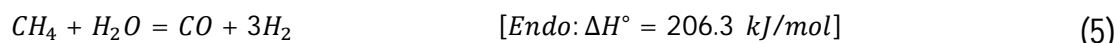
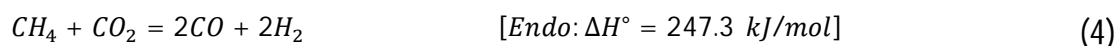
²⁵ Finite-time thermodynamics

²⁶ The hybrid particle swarm

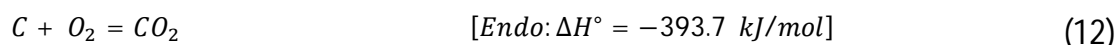
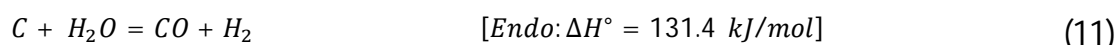
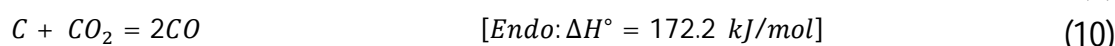
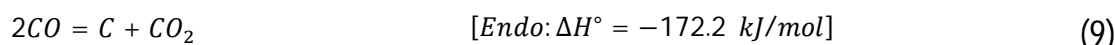
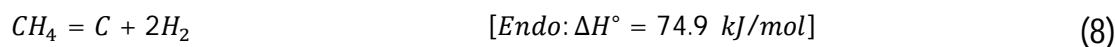
²⁷ Tri-Reforming

²⁸ Song & Pan

ریفرمینگ سه گانه گاز طبیعی:



واکنش‌های تبدیل و تخریب²⁹ کک:



در سال 2012 واکر³⁰ و همکاران به بررسی کاتالیزورهای Ni-MgO-(Ce,Zr)O₂ برای بهبود نسبت H₂/CO در راکتور تری‌ریفرمینگ با استفاده از آنالیز XRD³¹ پرداختند. نتیجه این بود که بارگذاری فلزهای Ni:Mg بهترین عملکرد را دارند، به طوری که برای CH₄ و CO₂ میزان تبدیل 8 درصد بیش تر می شود [25]. در سال 2014 مایوسکی و وود³² تاثیرات کاتالیزور Ni@SiO₂ بر روی تری‌ریفرمینگ متان در دمای C°550 تا C°750، نسبت مولی (3-1) برای CH₄:H₂O و نسبت مولی (1-0,5) برای CH₄:O₂ در مواد اولیه مورد بررسی قرار گرفت. افزایش فشار جزئی اکسیژن باعث افزایش درصد تبدیل متان تا 90 درصد در دمای C°750 گردید و در دمای C°550 درصد تبدیل هیدروژن و مونوکسید کربن کاهش یافت [26]. در سال 2018 مارتین اشمل³³ و همکاران با هدف تولید سوخت غنی و عاری از CO₂ با بررسی کاتالیزور اکسید پروسکایت³⁴ و نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT)، فرآیند تری‌ریفرمینگ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل این گونه بود که نانو کربن‌ها بسیار مناسب هستند ولی در دماهای بالا ناپایدار می‌شوند و راندمان را کاهش می‌دهند. استفاده از اکسید پروسکایت نیز باعث ایجاد الیاف کربنی بر روی اکسید فلز در طول واکنش می‌شود [27].

²⁹ Formation and Destruction

³⁰ Walker

³¹ X-ray diffraction

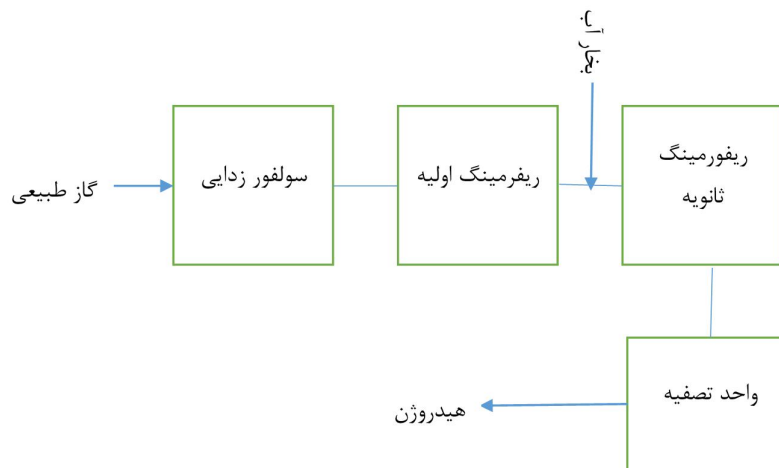
³² Majewski & Wood

³³ Martin Schmal

³⁴ Perovskite-type oxides

معرفی واحد

مجتمع پتروشیمی مورد مطالعه یکی از مهمترین کارخانه‌های تولید کودهای ازته و فسفات و مواد شیمیایی کشور می‌باشد. اولین فاز واحدهای این مجتمع در سال 1349 به دنبال عملیات ساختمانی چهار ساله به بهره‌برداری رسید. به علت قدمت واحدها و صدمات وارده در جنگ تحمیلی، ظرفیت قابل حصول به میزان 2400000 تن رسید، انتظار است با تکمیل پروژه‌های در دست اجرا واحدهای تولید به ظرفیت 3000000 تن در سال برسد. این مجتمع بزرگ‌ترین تولیدکننده آمونیاک، کود اوره، اسید سولفوریک و گوگرد و تنها تولیدکننده اسید فسفریک و کود دی‌آمونیم فسفات (کود مخلوط فسفات و سولفات آمونیوم) در ایران می‌باشد. فرآورده‌های مذکور علاوه بر تامین نیازهای داخلی، سالیانه با صدور گوگرد، آمونیاک، اوره و اسید سولفوریک به بازارهای جهانی نقش ارزنده‌ای در رفع نیازمندی‌های ارزی مجتمع و صنایع و پتروشیمی را ایفا می‌نماید. در مجتمع دو واحد آمونیاک مشابه یکدیگر هر کدام با ظرفیت تولید 1000 تن وجود دارند و از نظر فرآیندی نسبت به دیگر واحدهای تولیدکننده، از تکنولوژی پیشرفته و پیچیده‌ای برخوردارند فرآیند تولید هر دو واحد از نوع هابر-بوش بوده و طراحی آنها توسط شرکت کیلاگ انجام شده است. اصلی‌ترین خوراک مجتمع گاز است که از هفت حلقه چاه اختصاصی شرکت واقع در منطقه مسجد سلیمان استخراج می‌گردد. عمق این چاه‌ها به تفاوت از 3960 تا 4270 متر است که گاز مورد نیاز مجتمع را با فشاری در حدود 150 کیلوگرم بر سانتیمتر مربع (2200 پوند بر اینچ مربع) تامین می‌نمایند. در شکل 1 نمودار جعبه‌ای (BFD)³⁵ واحد ریفرمینگ متان نشان داده شده است.



شکل 1. نمودار جعبه‌ای واحد ریفرمینگ متان (BFD) [11]

³⁵ Block Flow Diagram

شبیه‌سازی در حالت پایا

مراحل شبیه‌سازی پایا به صورت زیر می‌باشد:

- ❖ تعریف مواد موجود در کل فرآیند
- ❖ تعریف مدل ترمودینامیکی مناسب
- ❖ شبیه‌سازی با استفاده از اطلاعات دستگاه‌ها

❖ تعریف مواد موجود در کل فرآیند

در ابتدا باید مواد موجود در خوارک از طریق بانک اطلاعاتی نرم‌افزار تعریف شود. که خوارک اصلی واحد گاز طبیعی می‌باشد که از چشمه خوش تامین می‌شود. مجموعاً سه جریان خوارک واحد را تشکیل می‌دهند. که بر اساس درصد مولی به شرح ذیل در جدول 1 تعریف می‌شوند.

جدول 1. خوارک ورودی به واحد

مواد	Feed From Cheshmeh Khosh	Purge Gas From Gasoline Unit	Feed From NGL 3100
H ₂ O	0	0	0
CO ₂	0.91	1.55	0
Nitrogen	0.82	0.47	1.72
Methane	79.58	17.74	96.54
Ethane	12.82	3.31	1.54
Propane	4.16	2.13	0.09
i-Butane	0.39	0.85	0
n-Butane	0.84	0.69	0
i-Pentane	0.18	0	0
n-Pentane	0.16	0	0
n-Hexane	0.09	0	0
n-Heptane	0.03	0	0
n-Octane	0.01	0	0
n-Nonane	0	0	0
n-Decane	0	0	0
n-C ₁₁	0	0	0
M-Mercaptan	0	1.99	0.11
CO	0	71.28	0
Hydrogen	0	0	0
H ₂ S	0	0	0
Oxygen	0	0	0
SO ₂	0	0	0

❖ مدل ترمودینامیکی مناسب

قدم اول در بررسی عملکرد معادلات حالت موجود، در شبیه‌سازی واحد ریفرمینگ استفاده از یک معادله‌ی حالت ابتدایی است. به عنوان نقطه‌ی شروع معادله‌ی حالت Robinson-Peng با توجه به سازگاری با بسیاری



از هیدروکربن‌ها انتخاب می‌گردد. اگرچه با ادامه تحقیقات، محققان نشان دادند که برای پیش‌بینی خواص اغلب سیال‌های هیدروکربنی در محدوده‌ی بزرگی از شرایط عملیاتی این معادله کاربرد دارد، اما کاربرد آن در محدود به سیستم‌های غیرقطبی یا مواد مختصر قطبی می‌باشد. معادله Robinson-Peng حاصل از تغییر معادله Kwong-Redlich برای به‌دست آوردن نتایج بهتر محاسبات VLE می‌باشد [29-28].

❖ شبیه‌سازی واحد

مرحله سوم در شبیه‌سازی پایا، وارد کردن اطلاعات تجهیزات با استفاده از نمودار جریان فرآیند می‌باشد. در ادامه به دستگاه‌های مهم فرایند و شبیه‌سازی آنها می‌پردازیم.

✓ فرضیات در نظر گرفته شده در انجام شبیه‌سازی

الف- چشم‌پوشی از هر نوع تغییری که در اثر واکنش شیمیایی در خواص فیزیکی ترکیبات به وجود می‌آید.

ب- فعالیت کاتالیست در طول انجام واکنش ثابت در نظر گرفته شده است.

ج- فقط محصولات و واکنش‌های که از نوع مولکولی هستند، در نظر گرفته شده و مواد رادیکالی و واکنش‌هایشان در شبیه‌سازی وجود ندارند.

✓ سنتیک واکنش‌های ریفرمینگ

مهم‌ترین واکنش‌هایی که در راکتور ریفرمینگ ترکیبی متان با بخار آب و دی‌اکسید کربن انجام می‌شوند، عبارتند از [31-30]:



کلیه مدل‌های سنتیکی استفاده شده، مقادیر ثابت سرعت و سرعت‌های واکنش در این شبیه‌سازی در پیوست الف ذکر شده است.

✓ جداسازی و جذب سولفید هیدروژن (H₂S)

راکتورهای R1002A/B به طور سری در مدار تولید قرار گرفته و با کاتالیست اکسیدروی (ZnO)، سولفید هیدروژن‌های موجود در جریان گاز فرایندی را جذب و جدا می‌کنند. هر راکتور دارای یک بستر کاتالیست

HTZ-5 است و در شرایط نرمال دمای عملیاتی تقریبی 370 درجه سانتی‌گراد می‌باشد. اکسید روی با سولفید هیدروژن و سولفید کربونیل در واکنش‌های ذیل شرکت می‌کند:



ثابت تعادلی بین اکسید روی و سولفید هیدروژن بر اساس فرمول ذیل تعیین می‌گردد:

$$K_p(T) = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 2.6 * 10^{-6} \text{ at } 380 \text{ }^\circ\text{C} \quad (19)$$

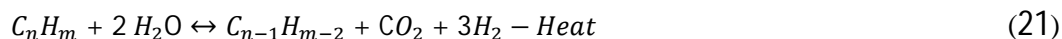
که K_p ثابت تعادل، $P_{\text{H}_2\text{S}}$ فشار جزئی سولفید هیدروژن و $P_{\text{H}_2\text{O}}$ فشار جزئی آب می‌باشد. آب از واکنش جریان گاز برگشتی به قرار ذیل حاصل می‌گردد:



دمای عملیاتی در بخش سولفور زدایی 370 درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در این دما، میزان سولفور در گاز طبیعی بعد از جداسازی H_2S ، به کمتر از 0.5 PPM می‌رسد. کاتالیست تازه و یا سولفید شده با اکسیژن و یا با هیدروژن در هیچ دمایی واکنش نشان نمی‌دهند. ضمن اینکه سولفید روی یک ماده آتش‌گیر نبوده و نیاز کم‌تری به مراقبت در زمان تخلیه دارد. عملیات بخارزنی نباید در سیستم‌هایی که حاوی اکسید روی می‌باشند، انجام پذیرد. چون اکسید روی در مجاورت کندانس بخار هیدراته می‌شود و سولفید روی در دمای بالاتر از 150-200 درجه سانتی‌گراد و در مجاورت کندانس بخار، از سولفور عاری می‌شود.

✓ ریفرمر دو مرحله‌ای

در بخش ریفرمر، گاز طبیعی سولفورزدایی شده، و بخار، در مجاورت کاتالیست به گاز سنتز تبدیل می‌شود. واکنش‌هایی که در بخش ریفرمر انجام می‌پذیرد به شرح ذیل است:





واکنش شماره (21) فرایند تبدیل هیدروکربن‌های سنگین‌تر را به هیدروکربن‌های سبک‌تر و نهایتاً متان نشان می‌دهد. همان‌گونه که در فوق دیده می‌شود، متان در واکنش (22) شرکت می‌کند. گرما و انرژی مورد نیاز برای واکنش‌های (21) و (22) قابل ملاحظه می‌باشند. ولی واکنش شماره (23) به مقدار کمی گرما نیاز دارد. واکنش‌های فوق در دو مرحله Per-Reformer,R-2001 و سپس در Steam Reformer,H-2001 انجام می‌پذیرند.

✓ گرمای واکنش

گرمای مورد نیاز واکنش‌ها در ریفرمینگ بخار به طور غیر مستقیم و از روش احتراق تأمین می‌شود.

✓ فشار عملیاتی

می‌بایست میزان متان در گاز سنتز به حداقل رسانده شود، مقدار متان در گاز سنتز، بسته به میزان فعالیت کاتالیست، در واکنش تعادلی شماره (21) و در عمل کنترل می‌گردد. بر اساس واکنش شماره (21)، با افزایش دما و کاهش فشار و یا افزایش میزان بخار آب، می‌توان میزان متان را کاهش داد. بدین لحاظ فشار عملیاتی 21/4 بار در خروجی Steam Reformer انتخاب گردیده است.

✓ ریفرمینگ اولیه

گاز طبیعی سولفورزدایی شده پس از خروج از رآکتور R-1002-B در دمای 360 درجه سانتیگراد با یخار فرایندی مخلوط شده و سپس در پیش گرم‌کن‌های E-2002^{1/2} تا حدود 520 درجه سانتیگراد و با فشار 26/5 بار مطلق به رآکتورهای R-2001^{1/2} منتقل می‌شود. رآکتورهای R-2002^{1/2} به عنوان ریفرمینگ اولیه از نوع آدیباتیک با یک لایه کاتالیست از نوع RKNGRΦ Tops e با پایه نیکل می‌باشند. دمای عملیاتی در ورودی معادل 520 درجه سانتی‌گراد و نسبت بخار به کربن معادل 2/5 در نظر گرفته می‌شود. دمای خروجی حدوداً 466 درجه سانتی‌گراد می‌باشد اما ممکن است بسته به ترکیبات گاز طبیعی کم‌تر و یا بیش‌تر گردد. در ریفرمینگ اولیه کلیه مواد گوگردی موجود در هیدروکربن‌های گاز خوراک جدا می‌شوند. کلیه هیدروکربن‌های سنگین موجود در گاز طبیعی در ریفرمینگ اولیه به مخلوط هیدروژن، دی-اکسیدکربن و متان تبدیل می‌شوند. واکنش تبدیل متان (22) و واکنش انتقالی (23)، از نوع تعادلی می‌باشند. کاتالیست RKNGR در ریفرمر حاوی منیزیم می‌باشد. این کاتالیست در شرایط معین با بخار آب واکنش داده و هیدروکسید منیزیم تولید می‌کند.



شرایطی که واکنش فوق انجام می‌شود بستگی به دما و فشار جزئی بخار دارد. اگر واکنش فوق انجام شود و کاتالیست هیدراته گردد، ممکن است کاتالیست از هم فرو بیفتد. لذا ضروری است که قبل از اینکه در

راهاندازی بخار به سیستم اضافه گردد، کاتالیست را تا بالاتر از دمای هیدراتاسیون گرم نموده و در زمان خواباندن سیستم قبل از کاهش دما به پائین تر از دمای هیدراتاسیون، بخار موجود در سیستم را Purge نمود. بنابراین برای اطمینان همیشه باید دما حداقل 20 درجه سانتی‌گراد بالاتر از دمای هیدراتاسیون در نظر گرفته شود. یک لایه به ضخامت 200 میلی‌متر از گلوله‌های آلومینا در بالای کاتالیست در نظر گرفته می‌شود که از عبور قطرات آب موجود در بخار جلوگیری و از کاتالیست محافظت می‌کند. از آن‌جایی که در گاز خروجی از راکتورهای R-2001 1/2 هیدروکربن‌های سنگین وجود ندارد، می‌توان گاز خروجی را بدون اینکه احتمال شکل‌گیری و رسوب کربن به خاطر کراکینگ حرارتی وجود داشته باشد، تا دمای 625 درجه سانتی‌گراد گرم نمود. میزان فعالیت کاتالیست با عمر آن کاهش می‌یابد. بنابراین زمانی که هیدروکربن‌های سنگین تر از سیستم ریفرمینگ اولیه نشت کنند، می‌بایست کاتالیست را تعویض نمود.

کاتالیست RKNGR به صورت احیا شده خریداری می‌گردد. لذا قبل از اینکه در سیستم و در مجاورت گاز طبیعی و بخار قرار گیرد می‌بایست توسط یک گاز خنثی تا 400-350 درجه سانتی‌گراد گرم شود. ناخالصی‌های همچون قلیاها، آرسینک، سیلیکا و خصوصاً سولفور، فعالیت کاتالیست RKNGR را از بین می‌برند. از آن‌جایی که کاتالیست مذکور سولفور موجود در گاز را می‌گیرد، لایه‌های پایین دست کاتالیست در مقابل سولفور محافظت می‌شوند.

✓ ریفرمر بخار

ریفرمرهای بخار H-2001 1/2 شامل دو واحد موازی هستند که هر یک در برگیرنده دو Radiant Chamber می‌باشند که به بخش بازیافت انرژی گازهای حاصل از احتراق در مسیر کانال مربوطه، وصل می‌شوند. در هر Radiant Chamber، 147 تیوپ عمودی از جنس 35/25CrNiNbTi نصب می‌گردند که با کاتالیست Radiant Chamber o R-67-7H Φ Tops پر خواهند شد. تیوپ‌ها به صورت یک ردیف در خط مرکزی هر Radiant Chamber نصب می‌شوند. گرمای مورد نیاز واکنش توسط تعدادی مشعل دیواری تأمین می‌شود و به صورت تشعشعی به تیوپ‌ها منتقل می‌شود. مشعل‌ها در 6 ردیف افقی در هر طرف Radiant Chamber قرار دارند.

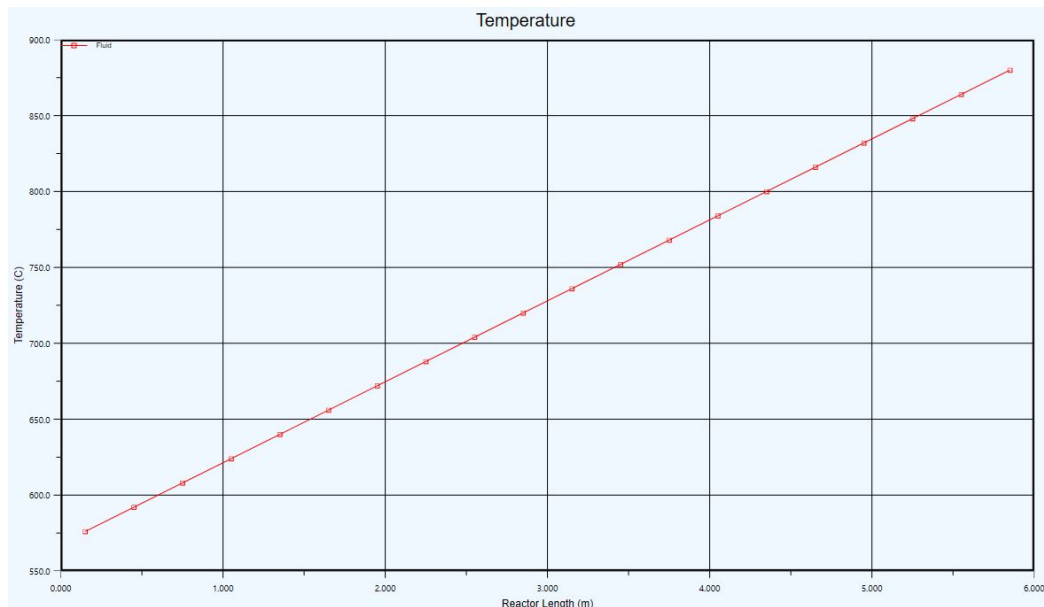
جهت اطمینان از احتراق کامل گاز، می‌بایست برای مشعل‌ها هوای اضافی در نظر گرفت. همچنین به منظور جلوگیری از صدمه دیدن تیوپ‌های کاتالیست، می‌بایست از ایجاد احیا کننده جلوگیری نمود. در شرایط عملیاتی نرمال، 5 درصد هوای اضافی که تقریباً معادل 1/1 درصد اکسیژن موجود در گازهای حاصل از احتراق می‌باشد، در نظر گرفته می‌شود.

خوراک ورودی به ریفرمینگ ثانویه شامل گاز طبیعی خروجی از ریفرمینگ اولیه و بخار فرایندی به اضافه دی‌اکسید کربن ورودی (از خارج از واحد) می‌باشد. این خوراک قبل از اینکه وارد ریفرمینگ ثانویه شود، توسط پیش‌گرم‌کن‌های R-2001 1/2 تا 625 درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود. میزان دی‌اکسید کربن ورودی طوری تنظیم می‌گردد که Module در گاز سنتز متانول معادل 2/09 باشد. احتراق در ریفرمر نیز به نحوی کنترل می‌شود که دمای خروجی از ریفرمر 920 درجه سانتی‌گراد باشد. گازهای (Purge) و (Let-Down)

(از بخش تقطیر به عنوان سوخت در مشعل‌های ریفرمر استفاده می‌شوند. البته بخش اعظم انرژی گرمایی مورد نیاز از گاز طبیعی تأمین می‌شود.

رسوب کربن در سطوح خارجی کاتالیست باعث افزایش افت فشار در بستر کاتالیست می‌شود. این در حالی است که رسوب کربن در داخل ذرات کاتالیست باعث کاهش فعالیت و کاهش مقاومت مکانیکی کاتالیست می‌گردد. بر اساس قوانین ترمودینامیک، اگر در هر مرحله شرایط تعادلی وجود داشته باشد امکان شکل‌گیری کربن در شرایط پیش‌بینی شده وجود دارد. یکی از علل شکل‌گیری کربن، وجود سولفور است اما احتمال وقوع آن بسیار کم است چون همه سولفورها در ریفرمینگ اولیه گرفته شده‌اند.

از آنجایی که دی‌اکسید کربن ورودی از بستر ریفرمینگ اولیه عبور نمی‌کند، بسیار اهمیت دارد که این گاز حاوی سولفور نباشد. علت دیگر شکل‌گیری کربن، وجود اولفین‌ها، آروماتیک‌ها و نفتان‌ها در گاز می‌باشد. به دلیل شکسته شدن این هیدروکربن‌ها در ریفرمینگ اولیه، احتمال شکل‌گیری کربن در این حالت نیز وجود ندارد. در صورتی که نسبت بخار به کربن کم باشد، احتمال شکل‌گیری کربن و رسوب نمودن آن بخصوص در داخل ذرات کاتالیست وجود دارد. کاتالیست R-67-7H از نوع کاتالیست با پایه نیکل است و به شکل استوانه‌ای با انتهای محدب و دارای هفت سوراخ محوری می‌باشد. ابعاد و ذرات کاتالیست تعیین‌کننده مقاومت اپتیم افت فشار و میزان سطح تماس (فعالیت) است. اگر کاتالیست به میزان کافی احیا نشود، پس از کمی اکسیداسیون احتمال شکل‌گیری کربن نیز وجود دارد. همچنین دمای راکتور با طول راکتور رابطه مستقیم دارد. تغییرات طول راکتور با افزایش دما در شکل 2 به صورت زیر است.



شکل 2. تغییرات طول راکتور با افزایش دما

✓ بخش بازیافت انرژی گرمایی از گازهای حاصل از سوختن

انرژی گرمایی حاصل از احتراق در Radiant Chamber ریفمرها، در موارد ذیل بازیابی و مورد استفاده قرار

می‌گیرد:

- پیش‌گرم نمودن خوراک ریفرمینگ ثانویه توسط مبدل‌های حرارتی E-2001½
- پیش‌گرم نمودن مخلوط هیدروکربن و بخار ورودی به ریفرمینگ اولیه توسط مبدل‌های حرارتی

E-2002½

- فوق‌اشباع نمودن بخار HHP توسط مبدل‌های E-2004½ و E-2003½
- پیش‌گرم نمودن گاز طبیعی به عنوان خوراک توسط مبدل‌های E-2006½ و E-2016½
- پیش‌گرم نمودن هوای لازم جهت احتراق در مشعل‌های ریفمر توسط مبدل‌های E-2005½ و E-

2007 1/2

بخش بازیافت انرژی گرمایی از گازهای حاصل از سوختن در پایین دست مسیر کانال افقی مربوطه قرار دارد. بعد از آن فن‌های مکند F-2002½، گازهای حاصل از احتراق (Flue) را با دمای 147 درجه سانتی‌گراد به دودکش‌های S-2001½ هدایت می‌کنند. فن‌های F-2001½ هوای مورد نیاز جهت احتراق در مشعل‌های ریفمر را تأمین می‌کند. دمای هوای پیش‌گرم شده 495 درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

- فوق‌اشباع نمودن بخار در HHP Steam Superheater توسط E-2009
- پیش‌گرم نمودن آب خوراک بویلر بخار HHP توسط پیش‌گرم کن -های (مرحله اول) E-2001 و (مرحله دوم) E-2010

• تبخیرکننده‌های برج LP توسط E-2005

• تبخیرکننده‌های برج Stabilizer توسط E-5001

• بعد از دریافت انرژی گرمایی، گاز فرایندی ابتدا توسط خنک‌کننده هوایی E-2015 تا 65 درجه سانتی‌گراد و نهایتاً توسط خنک‌کننده E-2014 تا 41 درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود. کندانس فرایندی در مقاطع ذیل جدا می‌شود:

• اولین جداکننده D-5005، بعد از تبخیرکننده برج LP به شماره E-5005

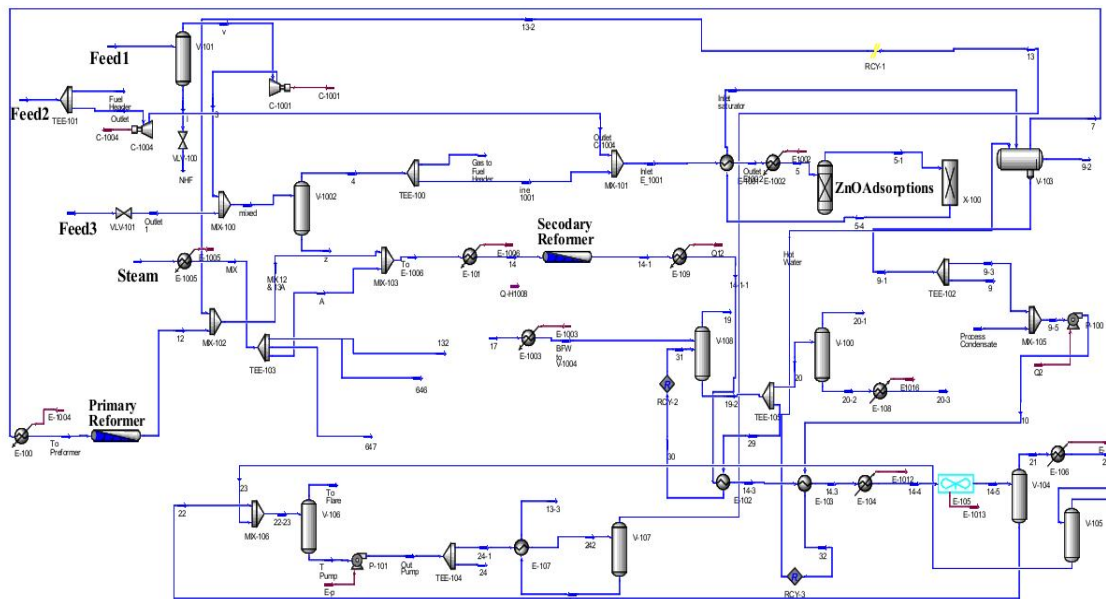
• دومین جداکننده D-2002، بعد از تبخیرکننده برج Stabilizer به شماره E-5001

• جداکننده نهایی D-2003، بعد از خنک‌کننده E-2014

کندانس‌های فرایندی در D-2003 جمع‌آوری و سپس توسط پمپ‌های A/B P-2001 به برج Condensate Stripper، T-6101 ارسال می‌گردند.

✓ افزایش فشارگاز فرایندی

کمپرسورسنتز C-3001 از نوع سانتریفوژ دارای دومرحله تراکم و Make Up و یک مرحله Recycle می‌باشد. کمپرسور مذکور فشار گاز سنتز را از 19 بار به فشار عملیاتی لوپ متانول با کاتالیست جدید که حدود 80 بار می‌باشد، می‌رساند. در شکل 3 فرایند ریفرمینگ قابل مشاهده است.



شکل 3. شبیه سازی فرایند

بررسی داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی

برای این منظور از جزء جرمی مواد در جریان 14-1 که مربوط به جریان خروجی از راکتور ثانویه می‌باشد، استفاده می‌کنیم. نتایج حاصل از شبیه‌سازی جریان 14-1 در پیوست ب آورده شده است. بنابراین در جدول 2 مقایسه داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی از جریان نمایش داده شده است.

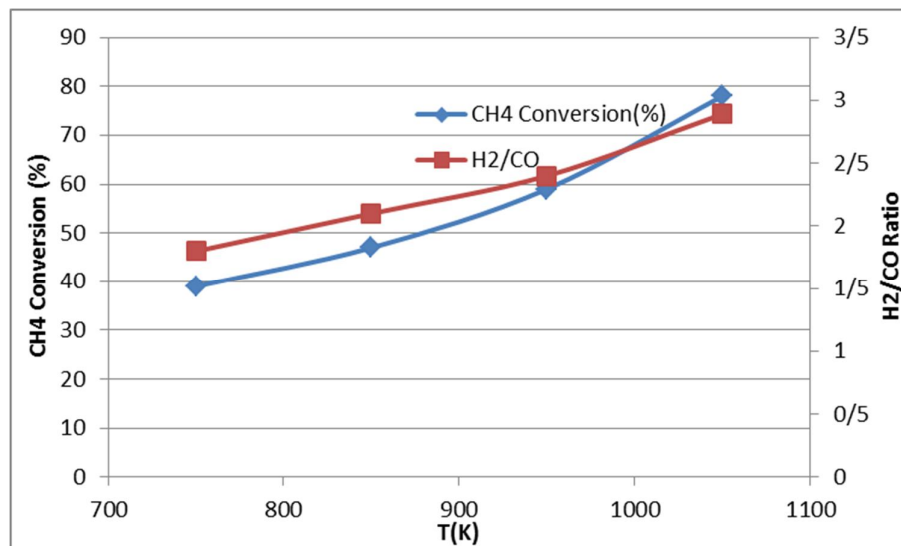
جدول 2. بررسی داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی جریان 14-1

درصد خطا	داده‌های شبیه‌سازی	داده‌های طراحی	دبی جرمی (kg/hr)
-	25562.09	28693.00	H ₂ O
-	0.17	0.19	CO ₂
-	0.01	0.01	NITROGEN
-	0.06	0.04	METHANE
10.76	0.288	0.26	CO
0.02	0.092	0.09	HYDROGEN

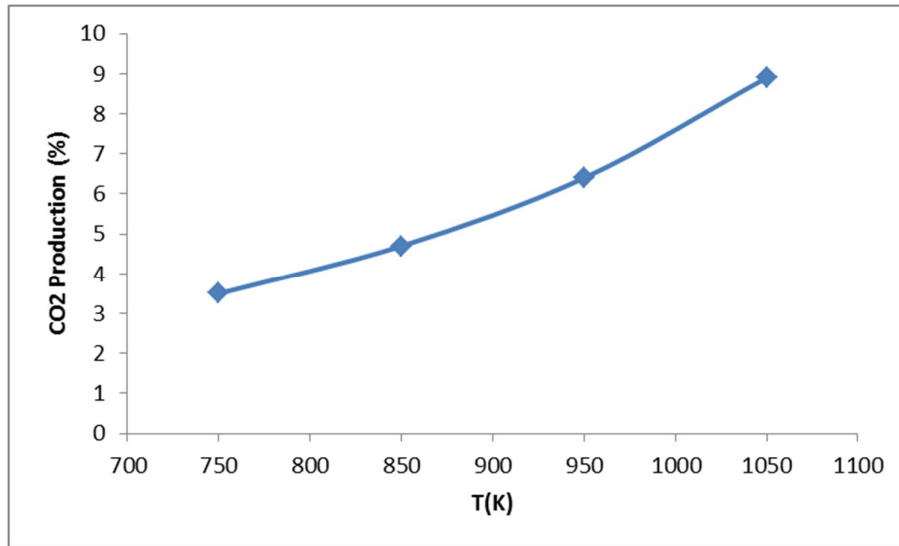
اختلاف بسیار کم بین داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که می‌توان با استفاده از این شبیه‌سازی تا حدودی رفتار واحد را پیش‌بینی کرد. در بعضی موارد خطای نسبی بالاست که به دلیل ناچیز بودن مقادیر دبی آن‌ها کوچک‌ترین تغییر در آن‌ها باعث افزایش میزان خطا می‌شود. دلیل دیگر این خطا استفاده از شکل مولکولی واکنش‌های ریفرمینگ است، که نرم‌افزار قادر به مدل کردن واکنش رادیکالی نیست. از اینرو شکل مولکولی این واکنش‌ها استفاده شد.

1-تاثیر تغییرات دما و فشار بر جریان 14-1

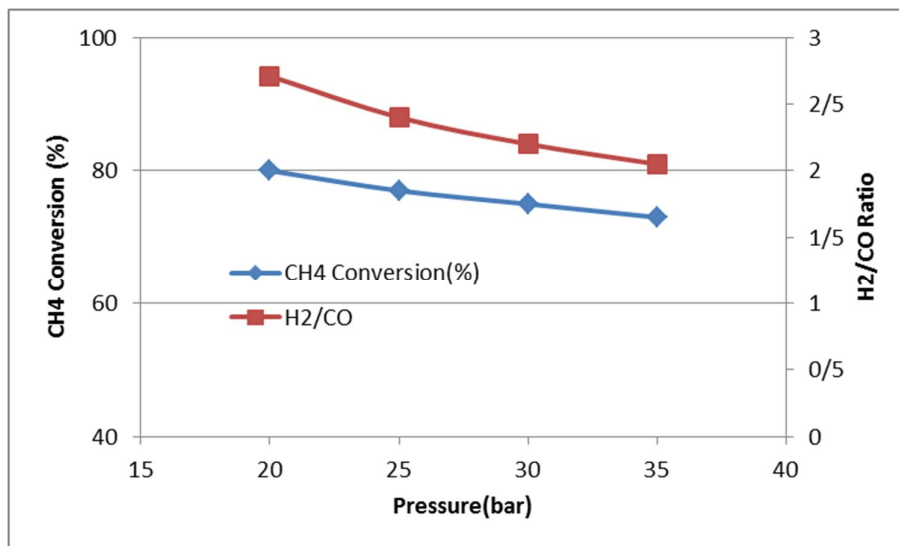
در شکل‌های 4 و 5 تغییرات درصد تبدیل متان و همچنین نسبت هیدروژن به مونواکسیدکربن در دماها و فشارهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌گونه که در شکل 4 مشاهده می‌کنید افزایش دما باعث افزایش درصد تبدیل متان و افزایش نسبت هیدروژن به مونواکسیدکربن می‌گردد، دلیل این امر آن است که این واکنش‌ها گرماگیر هستند و طبق اصل لوشاتولیه افزایش دما موجب افزایش میزان تولید محصولات می‌شود، اما این افزایش دما باید به صورت بهینه باشد، زیرا این عمل باعث تولید کک بیش‌تر و غیرفعال شدن کاتالیست در مدت زمان کوتاه‌تری می‌گردد. همان‌طور که در شکل 5 مشاهده می‌شود این افزایش دما سبب افزایش میزان دی‌اکسیدکربن بیش‌تری می‌شود، که در تولید گاز سنتز یک محصول نامطلوب است. نقطه بهینه در شکل 4 محل تلاقی دو نمودار درصد تبدیل متان و نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن می‌باشد. اما در شکل 6 افزایش فشار موجب کاهش درصد تبدیل متان و نسبت متان به هیدروژن می‌شود، فشار بر خلاف دما تأثیر کم‌تری روی درصد تبدیل دارد. اما دلیل کاهش این است که جز مولی در طرف راست واکنش ریفرمینگ بیشتر است و طبق اصل لوشاتولیه واکنش به سمت چپ می‌رود، به همین دلیل باعث کاهش می‌شود. در شکل 7 نیز افزایش فشار سبب کاهش میزان دی‌اکسیدکربن در اثر کاهش درصد تبدیل متان می‌گردد.



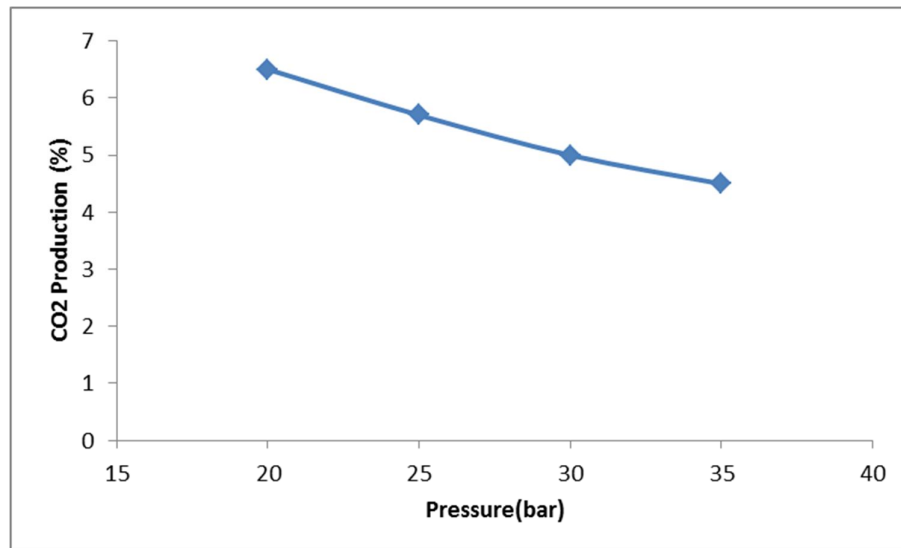
شکل 4. تاثیر تغییرات دما بر درصد تبدیل متان



شکل 5. تاثیر تغییرات دما بر درصد تبدیل دی‌اکسیدکربن



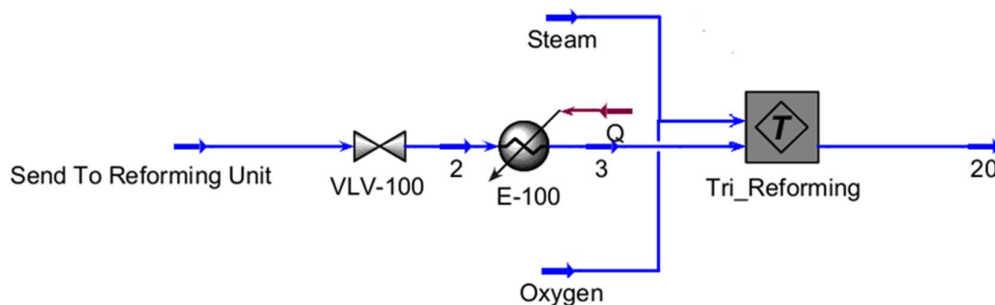
شکل 6. تاثیر تغییرات فشار بر درصد تبدیل متان



شکل 7. تاثیر تغییرات فشار بر درصد تبدیل دی اکسیدکربن

راکتور تری ریفرمینگ

به منظور بهبود عملکرد واحد از راکتور ریفرمینگ سه گانه استفاده شده است. بدین منظور که در راکتور ذکر شده علاوه بر تولید هیدروژن و مونواکسیدکربن برای سنتز در راکتور فیشر تروپش با استفاده از کاتالیست‌های بر پایه نیکل و دما و فشار عملیاتی 850°C و 1 atm میزان تبدیل CO_2 و H_2O افزایش یافته و باعث حذف CO_2 و H_2O از جریان گاز سنتز می‌شود. شماتیکی از فرآیند پیشنهادی در شکل 8، نشان داده شده است.

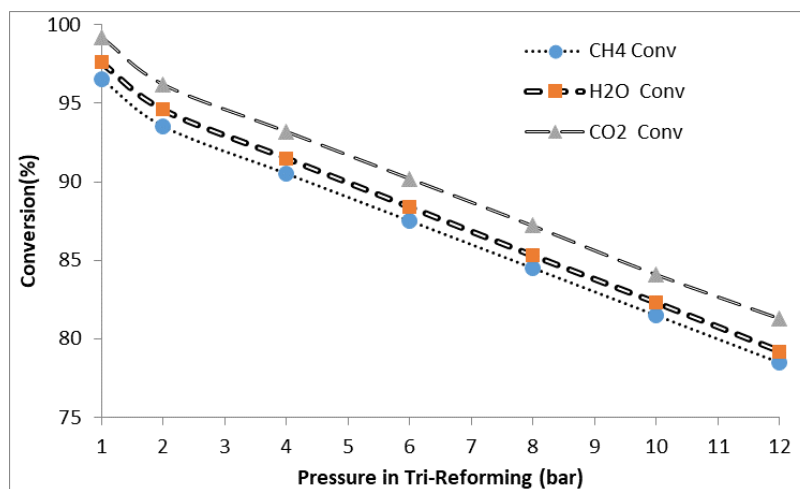


شکل 8. شماتیکی از راکتور ریفرمینگ سه گانه جهت تولید گاز سنتز

با تغییر شرایط عملیاتی می‌توان این میزان تبدیل را به حداکثر و میزان دی اکسیدکربن و آب خروجی از راکتور را به حداقل میزان ممکن رساند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که در دمای 850 درجه و

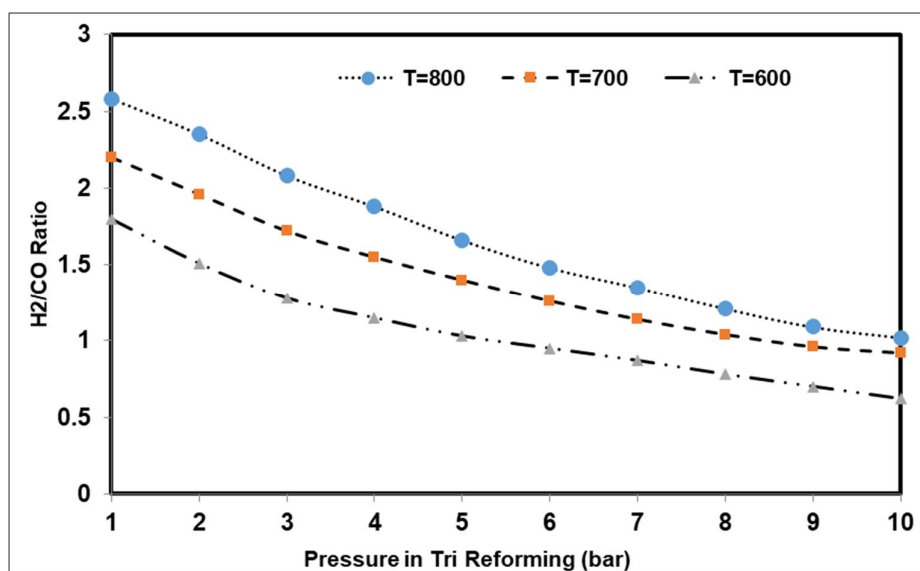


فشار 1 بار میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و آب و متان به بیشترین میزان تبدیل در واکنش‌ها می‌رسند. شکل 9، نتایج حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد.



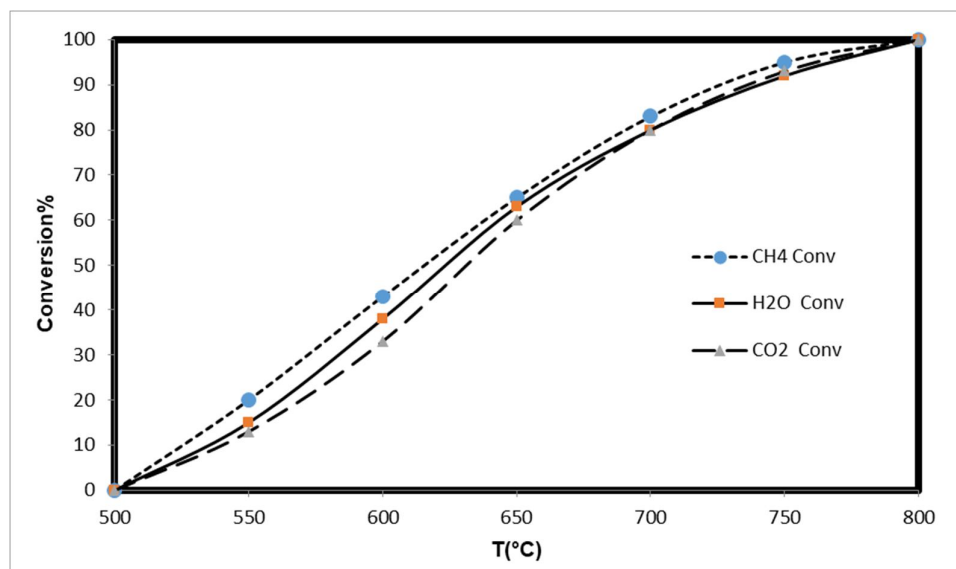
شکل 9. بررسی میزان تبدیل مواد در اثر افزایش فشار راکتور ریفرمینگ سه‌گانه

همچنین در این بررسی میزان تولید هیدروژن و مونوآکسیدکربن در دما و فشار مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل 10، نشان داده شده است. در این بررسی همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش دمای راکتور ریفرمینگ سه‌گانه نسبت H_2/CO افزایش می‌یابد. این درحالی است که این میزان افزایش در فشار 1 بار به بیشترین مقدار خود می‌رسد که این نسبت در دمای 800، 2/54، در دمای 700، 2/13 و در دمای 600، 1/76 می‌باشد.



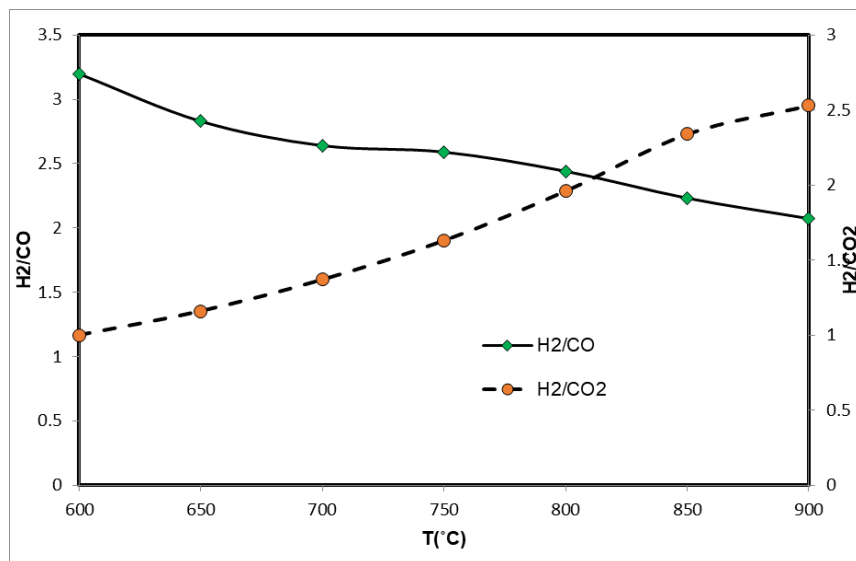
شکل 10. بررسی نسبت H_2/CO در اثر افزایش فشار راکتور ریفرمینگ سه‌گانه

شکل 11، تبدیل متان، دی اکسید کربن و آب را در راکتور ریفرمینگ سه گانه به عنوان تابعی از دمای 500 تا 800 درجه سانتی گراد نشان می دهد. همان طور نشان داده می شود تبدیل متان، دی اکسید کربن و آب در دمای 500 درجه سانتی گراد نزدیک به صفر است. با این حال، با افزایش دمای واکنش، تبدیل CH_4 ، CO_2 و H_2O به طور قابل توجهی افزایش می یابد؛ در حالی که تبدیل به حداکثر مقدار در دمای 800 درجه سانتی گراد می رسد. به عنوان مثال، افزایش دمای واکنش از 550 تا 750 درجه سانتی گراد باعث افزایش تبدیل 20 درصد به بالاتر از 95 درصد برای متان، 15 تا 92 درصد برای آب و 13 تا 93 درصد برای CO_2 است. همان طور که دیده می شود تبدیل CO_2 نسبت به CH_4 در هر درجه حرارت به دلیل مصرف و تولید آن در طول فرآیند ریفرمینگ سه گانه است.



شکل 11. درصد تبدیل متان، دی اکسید کربن و بخار آب بر اساس تغییرات دما راکتور ریفرمینگ سه گانه

شکل 12، نسبت H_2/CO_2 و H_2/CO در راکتور تری ریفرمینگ به عنوان تابعی از دما در بازه 600 تا 900 سانتی گراد را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می گردد نسبت H_2/CO با افزایش دما کاهش یافته اما نسبت H_2/CO_2 با افزایش دما افزایش می یابد. دلیل این امر به تبدیل CO به CO_2 با افزایش دما می باشد زیرا با توجه به وجود اکسیژن در محیط واکنش با افزایش دما CO به CO_2 تبدیل گردیده و نسبت H_2/CO کاهش می یابد. بدین منظور با توجه به نمودار به دست آمده از نتیجه این بررسی می توان دریافت که بازه دمایی 800-850 سانتی گراد دمای بهینه راکتور ذکر شده می باشد.



شکل 12. نسبت H_2/CO و H_2/CO_2 بر اساس تغییرات دما راکتور ریفرمینگ سه گانه

نتیجه گیری

اصلی ترین دلیل استفاده از فرایند ریفرمینگ جهت تولید گاز سنتز و همچنین استفاده از هیدروکربن های سبک گاز طبیعی به عنوان خوراک این است که در واحدهای تولید گاز سنتز مساله مهم تشکیل کربن روی کاتالیست است که به نوبه خود باعث بوجود آمدن مشکلات عدیده ای از جمله کاهش فعالیت کاتالیست، کاهش راندمان تولید، ایجاد نقاط داغ روی راکتور و در نتیجه وارد آمدن صدمات زیاد به راکتور، ایجاد گرادیان های شدید درون راکتور و در نتیجه وارد آمدن خسارات به کاتالیست و غیره می شود. بنابراین فرآیندی مقرون به صرفه تر و معقول تر است که تشکیل کربن در آن کمترین مقدار باشد. در واحدهای ریفرمینگ تشکیل کربن به نوع کاتالیست و خوراک مصرفی بستگی دارد، بنابراین در فرایند ریفرمینگ هیدروکربن ها جهت تولید گاز سنتز، استفاده از خوراک های سبک تر به ویژه متان، مقرون به صرفه و مناسب می باشد. با بررسی واحد تولید گاز سنتز به این نتیجه رسیدیم که:

- نزدیک بودن نتایج به دست آمده توسط شبیه سازی با داده های واقعی نشان می دهد که معادله حالت انتخاب شده و فرض های اعمال شده در شبیه سازی مناسب می باشد.
- نتایج نشان می دهد با افزایش دما روی جریان خروجی از راکتور ثانویه، درصد تبدیل متان و نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن افزایش می یابد.
- با افزایش فشار، درصد تبدیل متان و نسبت متان به هیدروژن کاهش می یابد.
- نتایج نشان می دهد با افزودن یک راکتور تری ریفرمینگ که در شرایط دمایی 800 تا 850 درجه سانتی گراد کار کند، بهترین عملکرد را واحد دارد، زیرا استفاده از راکتور تری ریفرمینگ نیازی به چند راکتور نیست و اما می توان مهم ترین دلیل آن را مصرف دی اکسید کربن برای تولید گاز مونواکسید کربن و هیدروژن دانست، که همان گاز سنتز با کیفیت می باشد.

منابع

1. Ramirez D., Beites L.F., Blazquez F., Ballesteros J.C., Distributed generation system with PEM fuel cell for electrical power quality improvement, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp 4433-4443.
2. Gupta R.B., *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*, Taylor & Francis, first Edition, 2008.
3. Armor J.N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 176, 1999, pp. 159-176.
4. ناصر لطفی، حبیب آل ابراهیم دهکردی، محمد طالبی، مزرعه شاهی، شبیه‌سازی راکتور بستر ثابت ریفرمینگ ترکیبی متان با بخار آب و دی اکسید کربن، اولین کنفرانس ملی نفت، گاز پتروشیمی و توسعه پایدار، تهران، مرکز راهکارهای دستیابی به توسعه پایدار، 1393.
5. Poels E.K., Brands D.S., *METHANOL SYNTHESIS*, Supplementary information for the course: Catalysis, Theory and Applications January 2002.
6. حمیدرضا رهی، سجاد پرگر، سروش سلیمی، بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند ریفرمینگ خشک متان در یک بستر ثابت کاتالیستی، پنجمین کنفرانس بین المللی نوآوری‌های اخیر در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، دانشگاه علامه طباطبایی، 1396.
7. Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L.D., *Technologies, issues pacific*, Inc, Vol. 71, 2001, pp. 139-148.
8. Ipatieff V.N., Monroe G.S., Fischer L.E., *Low Temperature Hydrogen Production*, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 42, 1950, pp. 92-94.
9. Van Hook J.P., *Methane-steam reforming*, *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, Vol. 21, 1980, pp.1-51.
10. Murray A.P., Snyder T.S., *Steam-methane reformer kinetic computer model with heat transfer and geometry options*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 24, 1985, pp. 286-294.
11. Ko K.D., Lee J.K., Park D., Shin S.H., *Kinetics of steam reforming over a Ni/alumina catalyst*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 12, 1995, pp. 478-480.
12. Luna E.C., Becerra A.M., Dimitrijewits M.I., *Methane Steam Reforming over Rhodium Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts*, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 67, 1999, pp. 247-252.
13. Berman A., Karn R.K., Epstein M., *Kinetics of Steam Reforming of Methane on Ru/Al₂O₃ Catalyst Promoted with Mn Oxides*, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 282, 2005, pp. 73-83.
14. De Jong M., Reinders A.H.M.E., Kok J.B.W., Westendrop G., *Optimizing a Steam-Methane Reformer for Hydrogen Production*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 285-292.
15. Jakobsen J.G., Jakobsen M., Chorkendorff I., Sehested J., *Methane Steam Reforming Kinetics for a Rhodium-Based Catalyst*, *Catalysis Letters*, Vol. 140, 2010, pp. 90-97.
16. Pantoleontos G., Kikkinides E.S., Georgiadis M.C., *A Heterogeneous Dynamic Model for the Simulation and Optimisation of the Steam Methane Reforming Reactor*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 16346-16358.
17. Wu H., La Parola V., Pantaleo G., Puleo F., Venezia A.M., Liotta L.F., *Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems*, *Catalysts*, Vol. 3, 2013, pp. 563-583.



18. Sadooghi P., Rauch R., Pseudo Heterogeneous Modeling of Catalytic Methane Steam Reforming Process in a Fixed Bed Reactor, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 11, 2013, pp. 46-51.
19. Shinde V.M., Madras G., Catalytic Performance of Highly Dispersed Ni/TiO₂ for Dry and Steam Reforming of Methane, *RSC Advances*, Vol. 4, 2014, pp. 4817-4826.
20. فرزاد رئوفی، پیام پرواسی، مدلسازی فرآیند تولید گاز سنتز به روش ریفرمینگ بخار آب به منظور مقایسه دو کاتالیست نیکل و رودیوم در یک واحد صنعتی، سومین کنفرانس بین المللی دستاوردهای نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی، 1395.
21. Dat Vo N., Oh D.H., Hong S.H., Oh M., Lee C.H., Combined approach using mathematical modelling and artificial neural network for chemical industries: Steam methane reformer, *Applied Energy*, Vol. 255, 2019, pp. 113809-113827.
22. Settar A., Mansouri Z., Nebbali R., Madani B., Abboudi S., Impact of Ni-based catalyst patterning on hydrogen production from MSR: External steam reformer modelling, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44, 2019, pp. 11346-11354.
23. Li P., Chen L., Xia S., Zhang L., Kong R., Ge Y., Feng H., Entropy generation rate minimization for steam methane reforming reactor heated by molten salt, *Energy Reports*, Vol: 6, 2020, pp. 685-697.
24. Song C., Pan W., Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios, *Catalysis Today*, Vol. 98, 2004, pp. 463-484.
25. Walker D.M., Pettit S.L., Wolan J.T., Kuhn J.N., Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni-MgO-(Ce,Zr)O₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 445, 2012, pp. 61-68.
26. Majewski A., Wood J., Tri-reforming of methane over Ni@SiO₂ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, pp. 12578-12585.
27. Schmal M., Toniolo F.S., Kozonoe C.E., Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO₂, Vol. 568, 2018, pp. 23-42.
28. Peng D.Y. and Robinson, D.B. A New Two- Constant Equation-of-state *Ind. Eng. Chem Fundam.*, Vol. 15, 1976, pp. 59-64.
29. Redlich O., Kwong, J.N.S., On the Thermodynamics of Solution V. An Equation of State Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. REV.*, Vol. 44, 1949, pp. 223-224.
30. Wang S., Lu G.Q., A Comprehensive study on Carbon dioxide Reforming of Methane over Ni/gama-Al₂O₃ Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, 1999, pp. 2615-2625.
31. Xu J., Froment G.F., Methane Steam Reforming II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation, *AIChE J.*, Vol. 35, 1989, pp. 97-106.

پیوست الف

مدل‌های سنتیکی مورد استفاده در نرم‌افزار [30-31]

شماره	واکنش	K_{pi}	بعد
۱	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$1/198 \times 10^{-19} \exp(-26830/T)$	$(kPa)^2$
۲	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$1/767 \times 10^{-22} \exp(4400/T)$	(kPa)
۳	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	$2/117 \times 10^{-15} \exp(-22430/T)$	$(kPa)^2$
۴	$CH_4 + C O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	$6/78 \times 10^{-18} \exp(-31230/T)$	$(kPa)^2$
۵	$CH_4 + 3C O_2 \rightarrow 4CO + 2H_2O$	$2/17 \times 10^{-22} \exp(-40030/T)$	$(kPa)^2$
۶	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	$4/161 \times 10^{-9} \exp(-10614/T)$	(kPa)
۷	$2CO \rightarrow C + CO_2$	$5/744 \times 10^{-12} \exp(20634/T)$	$(kPa)^{-1}$
۸	$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$	$3/173 \times 10^{-10} \exp(16318/T)$	$(kPa)^{-1}$
۹	$CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O$	$1/753 \times 10^{-8} \exp(12002/T)$	$(kPa)^{-1}$
۱۰	$CH_4 + 2CO \rightarrow 3C + 2H_2O$	$4/19 \times 10^{-12} \exp(22022/T)$	$(kPa)^{-1}$
۱۱	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2C + 2H_2O$	$0/73 \times \exp(1388/T)$	$(kPa)^0$

$$r_1 = k_1 \frac{\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} \frac{P_{CO} P_{H_2}^{0.5}}{K_{eq1}}}{DEN^2}$$

$$r_2 = k_2 \frac{\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \frac{P_{CO_2}}{K_{eq2}}}{DEN^2}$$


$$r_3 = k_3 \frac{\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^{3.5}} \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{K_{eq1} \times K_{eq2}}}{DEN^2}$$

$$DEN = \frac{1 + k_{CH_4} P_{CH_4} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{CO} P_{CO} + k_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$



پیوست ب

نتایج شبیه‌سازی پایا جریان 14-1

1	 Company Name Not Available Bedford, MA USA		Case Name: SYNTHESIS GAS.HSC				
2			Unit Set: Pars Saman				
3			Date/Time: Sun Jan 05 09:45:57 2019				
4							
5			Fluid Package: Basis-1				
6	Material Stream: 14-1		Property Package: Peng-Robinson				
7	CONDITIONS						
8		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase			
9	Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000	0.0000			
10	Temperature: (C)	880.0	880.0	880.0			
11	Pressure: (bar_g)	23.10	23.10	23.10			
12	Molar Flow (kgmole/h)	2166	2166	0.0000			
13	Mass Flow (kg/h)	2.556e+004	2.556e+004	0.0000			
14	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	63.02	63.02	0.0000			
15	Molar Enthalpy (kcal/kgmole)	-1.583e+004	-1.583e+004	-1.583e+004			
16	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	174.0	174.0	174.0			
17	Heat Flow (kcal/h)	-3.430e+007	-3.430e+007	0.0000			
18	Liq Vol Flow @Std Cond (m3/h)	5.110e+004	5.110e+004	0.0000			
19	COMPOSITION						
20	Overall Phase						
21				Vapour Fraction	1.0000		
22	COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION	LIQUID VOLUME FLOW (m3/h)	LIQUID VOLUME FRACTION
23	H2O	545.0327	0.2516	9818.8180	0.3841	9.8386	0.1561
24	CO2	98.4364	0.0454	4332.1563	0.1695	5.2490	0.0833
25	Nitrogen	6.6622	0.0031	166.6275	0.0073	0.2314	0.0037
26	Methane	92.2865	0.0426	1480.5426	0.0579	4.9451	0.0785
27	Ethane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
28	Propane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
29	i-Butane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
30	n-Butane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
31	i-Pentane	0.1540	0.0001	11.1086	0.0004	0.0178	0.0003
32	n-Pentane	0.1369	0.0001	9.8743	0.0004	0.0157	0.0002
33	n-Hexane	0.0770	0.0000	6.6341	0.0003	0.0100	0.0002
34	n-Heptane	0.0257	0.0000	2.5713	0.0001	0.0037	0.0001
35	n-Octane	0.0086	0.0000	0.9771	0.0000	0.0014	0.0000
36	n-Nonane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
37	n-Decane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
38	n-C11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
39	M-Mercaptan	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
40	CO	263.2496	0.1215	7373.8594	0.2885	9.2244	0.1464
41	Hydrogen	1160.1786	0.5356	2338.9201	0.0915	33.4805	0.5313
42	H2S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
43	Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
44	SO2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
45	Total	2166.2479	1.0000	25562.0893	1.0000	63.0177	1.0000