بهینه سازی دمای خروجی کوره‌ی ریفرمر واحد هیدروژن پالایشگاه نفت امام خمینی(ره) شازند در ظرفیت‌های عملیاتی متفاوت

علیرضا دستجانی فراهانی[۱] ، مریم ادیمی[۱] ، سید محسن حسینی[۲،*]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد فراهان، فراهان، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، کد پستی ۸۳۴۹-۸-۳۸۱۵۶

دریافت: ۹۳/۲/۲۵ پذیرش: ۹۳/۸/۱۰

چکیده

امروزه ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب یکی از مهم‌ترین راه‌کارهای تولید هیدروژن به شمار می‌رود. از آن‌جا که واکنش تولید هیدروژن یک واکنش گرماگیر می‌باشد و در دمای بالا صورت می‌پذیرد، نیاز به مصرف بالای انرژی کاملا محسوس است. به دلیل افزایش چشمگیر تقاضای انرژی در واحد های صنعتی، بررسی روش‌هایی برای افزایش راندمان واحدها و از همه مهم‌تر کاهش مصرف انرژی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. تا به امروز تحقیقات گسترده ای برای افزایش تولید هیدروژن و افزایش بازدهی کوره ریفرمر صورت پذیرفته است که در اکثر آن‌ها نسبت بخار به خوراک و اثر آن بر درصد تبدیل متان به هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. در این کار تحقیقاتی اثر تغییرات دمای عملیاتی کوره ریفرمر بخار پالایشگاه نفت امام خمینی شازند، در ظرفیت های عملیاتی متفاوت، بر راندمان تولید و میزان مصرف انرژی این واحد مورد مطالعه قرار می گیرد و راهکاری برای رسیدن به دماهای بهینه خروجی کوره ریفرمر در ظرفیت های عملیاتی متفاوت ارائه می گردد تا از این طریق بتوان میزان انرژی مصرفی و هزینه های نگهداری و تولید را تا حد ممکن کاهش داد. نتایج به دست آمده از آزمایشگاه کروموتوگرافی گاز، برای صحت پارامترها مورد استفاده قرار می گیرد. نتایج نشان می دهد در یک ظرفیت عملیاتی مشخص، با کاهش دمای عملیاتی به میزان ۱۰ درجه سانتی‌گراد، میزان سوخت مصرفی تا NM^3/h ۲۰۰ کاهش می یابد که میزان قابل توجهی کاهش مصرف انرژی را به دنبال خواهد داشت و این در حالی است که جریان خروجی در محدوده استاندارد تعیین شده قرار دارد. همچنین مشاهدات نشان می دهد که نتایج از یک رابطه خطی پیروی می کند.

کلمات کلیدی

ریفرمینگ گاز طبیعی، تولید هیدروژن، کاهش مصرف انرژی، دمای عملیاتی کوره ریفرمر بخار، بهینه سازی

* Sayedmohsen_Hosseini@yahoo.com

مقدمه

امروزه ریفرمینگ گاز طبیعی در حضور بخار آب یکی از مهم‌ترین روش های تولید هیدروژن به شمار می‌رود. بیش از ۷۵ درصد خوراک مصرفی واحد های ریفرمر، گاز طبیعی است. محصول خروجی کوره‌های ریفرمر ترکیبی از گازهای هیدروژن، مونوکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن، متان و بخار آب می باشد. تا به امروز تحقیقات گسترده‌ای برای افزایش تولید هیدروژن و افزایش بازدهی کوره ریفرمر صورت پذیرفته است که در اکثر آن‌ها نسبت بخار به خوراک و اثر آن بر درصد تبدیل متان و مقدار تولید مونوکسیدکربن بررسی شده است [۱و۲].

از آن‌جا که واکنش تولید هیدروژن یک واکنش گرماگیر می باشد و در دمای بالا صورت می پذیرد، نیاز به مصرف بالای انرژی کاملا محسوس است. به دلیل افزایش فزاینده تقاضای انرژی در سطح جهان، بررسی روش‌هایی برای افزایش راندمان واحدها، کاهش هزینه های ثابت و در گردش و از همه مهم‌تر کاهش مصرف انرژی در واحد های صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بنابراین اجرای عملیات فرآیندی بایستی به گونه ای صورت پذیرد که دارای حداقل مصرف انرژی و حداکثر راندمان تولیدی باشد [۳و۴].

در این کار تحقیقاتی اثر تغییرات دمای عملیاتی کوره ریفرمر بخار پالایشگاه نفت امام خمینی شازند، در ظرفیت های عملیاتی متفاوت، بر راندمان تولید و میزان مصرف انرژی این واحد مورد مطالعه قرار می‌گیرد و از طریق نتایج به دست آمده از آزمایشگاه کروموتوگرافی گاز، راهکاری برای رسیدن به دماهای بهینه خروجی کوره ریفرمر در ظرفیت های عملیاتی متفاوت ارائه می گردد تا از این طریق بتوان میزان انرژی مصرفی و هزینه های نگهداری و تولید را تا حد ممکن کاهش داد.

واحد تولید هیدروژن [۵]

واحد هیدروژن فاز دوم پالایشگاه نفت امام خمینی شازند، شامل دو واحد مشابه در کنار هم می باشد که ظرفیت تولید هر کدام از این واحدها ۷۵ KNM^3/h است. مراحل اصلی تولید هیدروژن در این پالایشگاه شامل مراحل ذیل است.

گوگرد زدایی از خوراک/گاز طبیعی

خوراک واحد هیدروژن گاز طبیعی است که ترکیب آن در جدول ۱ آورده شده است.

گاز طبیعی قبل از ورود به کوره واحد ریفرمر، برای جداسازی گوگرد موجود در مرکاپتان‌ها و سولفید هیدروژن، از دو راکتور عبور می کند. در راکتور اول که کاتالیست آن کبالت و مولیبدن می باشد گوگرد موجود در مرکاپتان‌ها با هیدروژن تزریقی به راکتور اول، واکنش داده و به صورت سولفید هیدروژن آزاد می‌گردد. در راکتور دوم سولفید هیدروژن تولیدی و نیز سولفید هیدروژن موجود در گاز طبیعی در حضور کاتالیست اکسید روی واکنش داده و گوگرد موجود توسط کاتالیست جذب می‌شود ($ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$).

سپس گاز خروجی از این مرحله با بخار آب فشار بالا[1] با نسبت مشخصی مخلوط شده و پس از پیش گرم شدن، با دمای ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد وارد تیوب های کوره ریفرمر می شود.

جدول ۱. ترکیب گاز طبیعی مورد استفاده در واحد تولید هیدروژن پالایشگاه نفت

Natural Gas	% mol / ppm
Methane	86.77
Ethane	4.10
Propane	1.18
i-Butane	0.22
n-Butane	0.28
i-Pentane	0.10
n-Pentane	0.06
C6+	0.06
Nitrogen	5.23
Carbon dioxide	2.00
Hydrogen sulfide	< 0.2 ppm
Mercaptan	< 0.6 ppm

ریفرمینگ متان

کوره‌ی واحد ریفرمر، یک کوره/راکتور می باشد که شامل تعدادی تیوب بوده و به صورت عمودی و موازی یکدیگر قرار گرفته اند. خوراک کوره که شامل گاز طبیعی گوگردزدایی شده و بخار آب می باشد با دمایی در حدود ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۴/۵ بار نسبی، از بالای کوره وارد شده و پس از واکنش در حضور کاتالیست نیکل، از پایین کوره با دمایی در حدود ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد خارج می شود. واکنش های صورت پذیرفته به صورت زیر می باشد:

$$C_nH_m + n\,H_2O \Leftrightarrow n\,CO + (n + m/2)\,H_2$$

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$$

محصول خروجی کوره ریفرمر ترکیبی از گازهای هیدروژن، منواکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن، متان و بخار آب می باشد. علاوه بر واکنش های ذکر شده امکان انجام سه واکنش غیر مفید زیر نیز در کوره ی ریفرمر وجود دارد.

[1] High Pressure Steam (HP-Steam)

$2CO \leftrightarrow C + CO_2$

$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$

واکنش های ذکر شده تحت تاثیر نسبت خوراک به بخار و دمای خروجی کوره‌ی ریفرمر می‌باشد. اگر این نسبت و دمای خروجی کوره از مقدار استاندارد خود کم‌تر شود احتمال وقوع واکنش‌های جانبی بیش‌تر خواهد شد. بنابراین بایستی این پارامترها به گونه ای تنظیم گردند که واکنش های مفید صورت پذیرد.

تبدیل مونوکسید کربن توسط راکتور دما بالا[1]

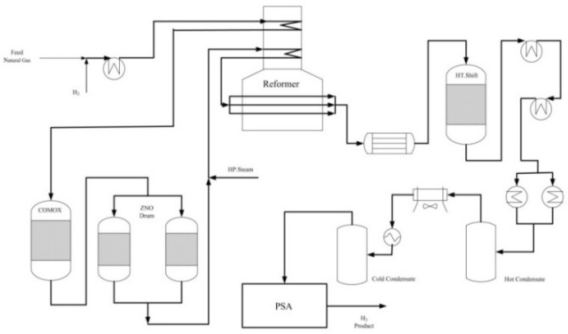
این واکنش که با نام فرآیند تبدیل آب و گاز نامیده می شود یک فرآیند حیاتی برای تولید هیدروژن محسوب می گردد. در این فرآیند گازهای خروجی از تیوب های کوره ریفرمر توسط مبدلی تا ۳۲۵ درجه خنک شده و سپس وارد راکتور دما بالا می شود.

در این راکتور واکنش زیر که یک واکنش گرماگیر است انجام می پذیرد و تقریبا بیش از ۹۰ درصد مونوکسید کربن موجود در خروجی ریفرمر، توسط واکنش بالا به دی اکسید کربن و هیدروژن تبدیل می شود.

$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$

خالص سازی هیدروژن توسط تکنولوژی جذب تحت فشار[2]

در این مرحله گازهای خروجی از راکتور دما بالا پس از خنک شدن و جدا شدن آب باقیمانده وارد فرآیند جذب تحت فشار می‌شود. این فرآیند شامل ده ظرف می باشد که وظیفه ی خالص سازی هیدروژن را بر عهده دارند. در این مرحله گازهای دی‌اکسید کربن، مونوکسیدکربن، متان، نیتروژن و ذرات آب باقیمانده، توسط جاذب ها در فشار ۱۷ بار جذب شده و هیدوژن خالص از بالای ظرف خارج می شود. پس از اتمام جذب فشار ظرف تا حدود ۰/۳ بار کاهش یافته و عمل دفع و احیای جاذب‌ها صورت می گیرد. نمایی از واحد تولید هیدروژن پالایشگاه نفت امام خمینی شازند در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱. نمایی از واحد تولید هیدروژن پالایشگاه نفت امام خمینی (ره) شازند

[1] High Temperature Shift (H. T. SH)
[2] Pressure Swing Absorption (PSA)

بررسی دمای خروجی کوره ریفرمر

متان خروجی کوره ی ریفرمر که به آن متان واکنش نداده[1] گفته می شود معیاری برای تعیین انجام واکنش های ذکر شده ی مطلوب و دور شدن از انجام واکنش های نامطلوبی همچون تشکیل کک می باشد. طبق استاندارد تعیین شده توسط طراح واحد مذکور، میزان متان واکنش نداده در جریان خروجی از کوره ریفرمر بایستی کم‌تر از ۳.۴ - ۳.۶ درصد مولی باشد [۵].

هر چه دمای خروجی کوره ریفرمر افزایش یابد، سرعت انجام واکنش‌های مفید نیز بیش‌تر بوده و درصد تبدیل خوراک به محصولات افزایش می یابد و در نتیجه هیدروژن بیش‌تری نسبت به خوراک تولید خواهد شد. اما با افزایش دمای خروجی کوره ریفرمر، میزان مصرف سوخت نیز بیش‌تر می شود. همچنین افزایش بیش از حد دما باعث ایجاد نقاط داغ در پوسته‌ی راکتور شده و منجر به تغییر شکل دادن تیوب‌ها و به مرور زمان آسیب رسیدن به راکتور می شود.

به منظور افزایش راندمان تولید هیدروژن و کاهش میزان متان در محصول خروجی کوره ریفرمر بخار واحد تولید هیدروژن، لازم است دمای خروجی کوره در ظرفیت های مختلف به گونه ای تنظیم شود که واکنش‌های مطلوب به نحو مناسبی صورت گیرند که این امر خود منجر به صرفه جویی در مصرف انرژی نیز خواهد شد.

در این کار تحقیقاتی به بررسی اثر دمای خروجی کوره ریفرمر بخار در ظرفیت‌های عملیاتی متفاوت بر مقدار متان واکنش نداده پرداخته شده و از طریق نتایج به‌دست آمده از آزمایشگاه کروموتوگرافی گاز، میزان راندمان تولید و مصرف انرژی واحد مورد مطالعه قرار گرفته است.

نتایج و بحث

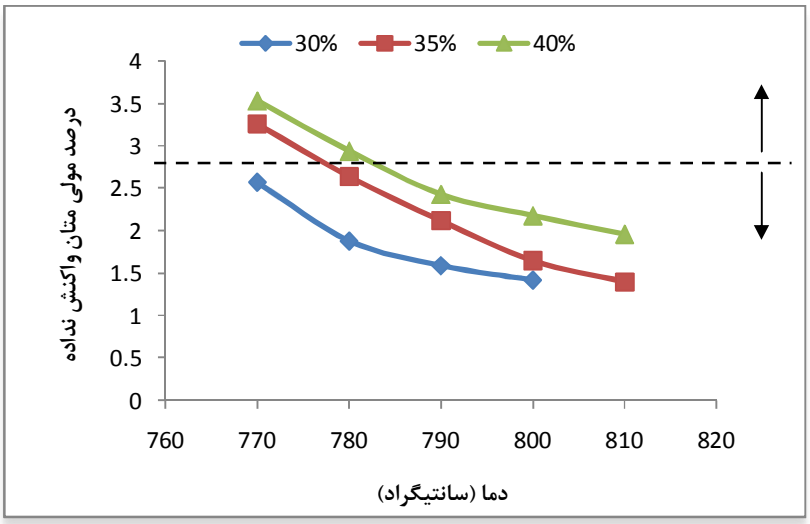
اثر تغییر دمای کوره ریفرمر بخار در ظرفیت های عملیاتی متفاوت بر مقدار متان واکنش نداده، در شکل های ۲ و ۳ نمایش داده شده است.

نتایج به دست آمده نشان می دهد که در مقادیر کم‌تر از ۳ درصد، با کاهش دمای کوره، تاثیر زیادی بر میزان کاهش درصد متان واکنش نداده، دیده نمی شود و میزان تغییرات شیب آرامی داشته است. اما در مقادیر بیش‌تر از ۳ درصد مولی، با کاهش دمای خروجی کوره، مقدار متان واکنش نداده با شیب سریعی افزایش یافته است. از آنجا که سیستم های کنترل کننده دقیقا نمی‌توانند دمای مورد نظر را کنترل کنند و در بهترین حالت بین ۳ تا ۵ درجه سانتی‌گراد نوسان دارند، بهتر است دمایی انتخاب شود که این نوسانات نیز مد نظر قرار گیرند. همان‌طور که قبلا بیان شد طبق استاندارد میزان متان واکنش نداده خروجی از کوره باید کم‌تر از ۳.۴ الی ۳.۶ درصد باشد.

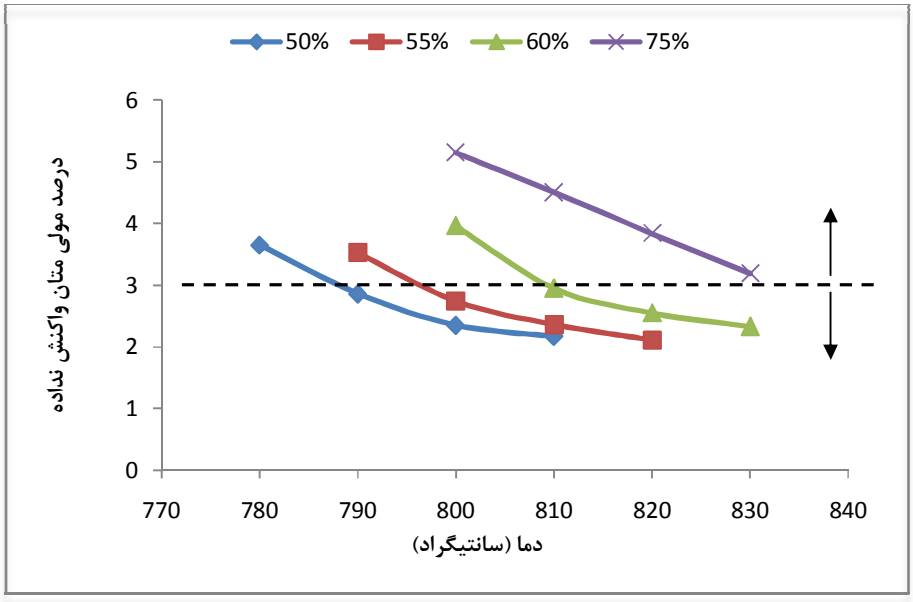
از آنجا که با نوسانات دمایی مقدار متان واکنش نداده تغییر یافته و همچنین با در نظر گرفتن خطاهای موجود در آزمایشات انجام شده، مقادیر دماهای عملیاتی باید به گونه ای در نظر گرفته شوند که هم خطاها

[1] Methane Slip

و هم نوسانات را کنترل نموده و نیز از لحاظ مصرف انرژی نیز بهینه باشند. با توجه به نکات مطرح شده و نیز نتایج ارائه شده در شکل های ۲ و ۳، دماهای بهینه پیشنهادی مطابق جدول ۲ ارائه گردید.



شکل ۲. اثر تغییر دمای کوره ریفرمر بخار بر مقدار متان واکنش نداده در ظرفیت های عملیاتی متفاوت: ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درصد

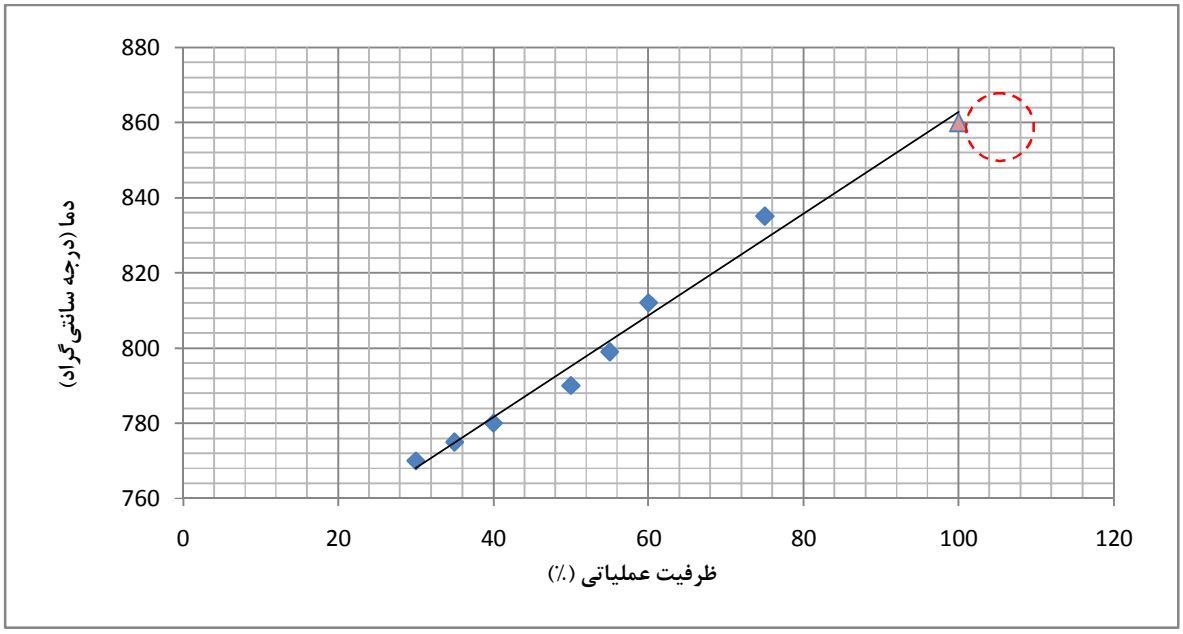


شکل ۳. اثر تغییر دمای کوره ریفرمر بخار بر مقدار متان واکنش نداده در ظرفیت های عملیاتی متفاوت: ظرفیت های عملیاتی ۵۰، ۵۵، ۶۰ و ۷۵ درصد

جدول ۲. دماهای بهینه پیشنهادی در ظرفیت‌های عملیاتی متفاوت با در نظر گرفتن استاندارد متان واکنش نداده

ظرفیت عملیاتی	دمای بهینه پیشنهادی (^{o}C)
۳۰	۷۷۰
۳۵	۷۷۵
۴۰	۷۸۰
۵۰	۷۹۰
۵۵	۷۹۹
۶۰	۸۱۲
۷۵	۸۳۵

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲، مشاهده می‌شود با افزایش ظرفیت عملیاتی کوره ریفرمر، برای رسیدن به واکنش‌های مطلوب فرآیند، دماهای خروجی نیز افزایش می یابد. همچنین با ترسیم داده‌های این جدول مشخص می گردد که نتایج از یک رابطه خطی پیروی می کنند.



شکل ۴. دماهای بهینه پیشنهادی در ظرفیت های عملیاتی متفاوت با در نظر گرفتن میزان متان واکنش نداده مطابق استاندارد

با استفاده نمودار ترسیم شده در شکل ۴، دمای بهینه مورد استفاده در ظرفیت عملیاتی کامل (۱۰۰ درصد) ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد پیش بینی می گردد که با نتایج موجود در داده های طراحی واحد مطابقت دارد.

همچنین نمودار به‌دست آمده برای تعیین دمای بهینه خروجی کوره ریفرمر بخار در ظرفیت‌های عملیاتی مختلف، مفید و قابل استفاده می باشد.

دمای عملیاتی خروجی کوره ریفرمر، مطابق اسناد طراحی واحد هیدروژن، در ظرفیت عملیاتی ۴۰ و۱۰۰ درصد به ترتیب ۸۵۲ و ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. همان‌طور که در جدول ۲ و شکل ۴ نشان داده شده است دمای خروجی کوره ریفرمر در ظرفیت عملیاتی ۴۰ درصد می تواند از ۸۵۲ به ۷۸۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یابد (کاهش به میزان ۷۲ درجه سانتی‌گراد) و این در حالی است که میزان درصد متان واکنش نداده جریان خروجی در محدوده استاندارد تعیین شده قرار دارد. همچنین در ظرفیت‌های عملیاتی ۵۰ و ۶۰ درصد، دماهای ۷۹۰ و ۸۱۲ درجه سانتی‌گراد پیشنهاد می گردد.

کاهش دمایی کوره سبب کاهش مصرف سوخت و انرژی به میزان قابل توجهی خواهد شد. کاهش دمای دیواره تیوب‌ها سبب کاهش نقاط داغ و افزایش طول عمر آن‌ها خواهد گردید. طول عمر تیوب‌های کوره به درجه حرارت وابسته می‌باشد که توسط رابطه لارسون میلر نشان داده می‌شود. کاهش دمای تیوب‌ها به اندازه ده درجه سانتی‌گراد می تواند طول عمر تیوب را پنجاه درصد افزایش دهد. مطابق گزارشات ارائه شده در برخی واحدهای صنعتی، با این کاهش دمایی می‌توان هزینه های نگهداری و جایگزینی تیوب‌ها را برای یک واحد تولیدی با ظرفیت NM^3/h ۱۱۰ را به حدود ده‌ها هزار دلار کاهش داد. همچنین کاهش دمایی کوره باعث افزایش عمر کاتالیست‌ها نیز می شود که این افزایش طول عمر ده‌ها هزار دلار صرفه جویی را در یک واحد تولیدی با ظرفیت NM^3/h ۱۱۰ به همراه خواهد داشت [۶].

طبق بررسی‌های انجام شده در واحد هیدروژن فاز دو پالایشگاه نفت امام خمینی شازند، با کاهش دمای خروجی کوره ریفرمر به میزان ۱۰ درجه سانتی‌گراد، به طور میانگین نیاز به مصرف سوخت NM^3/h ۲۰۰ کاهش می یابد. چنان‌چه واحد در ظرفیت عملیاتی ۴۰ درصد کار کند، با کاهش دمای عملیاتی از ۸۵۲ درجه سانتی‌گراد تا ۷۸۰ درجه سانتی‌گراد، میزان سوخت مصرفی تا NM^3/h ۱۴۰۰ کاهش می یابد که میزان قابل توجهی کاهش مصرف انرژی را به دنبال خواهد داشت.

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی اثر تغییرات دمای عملیاتی کوره ریفرمر بخار پالایشگاه نفت امام خمینی شازند، در ظرفیت های عملیاتی متفاوت، بر راندمان تولید و میزان مصرف انرژی این واحد مورد مطالعه قرار گرفت و راهکاری برای رسیدن به دماهای بهینه خروجی کوره ریفرمر در ظرفیت های عملیاتی متفاوت ارائه گردید تا از این طریق بتوان میزان انرژی مصرفی و هزینه های نگهداری و تولید را تا حد ممکن کاهش داد. نتایج به‌دست آمده از آزمایشگاه کروموتوگرافی گاز، برای صحت پارامترها مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد در یک ظرفیت عملیاتی مشخص، با کاهش دمای عملیاتی به میزان ۱۰ درجه سانتی‌گراد، میزان سوخت مصرفی تا NM^3/h ۲۰۰ کاهش می یابد که میزان قابل توجهی کاهش مصرف انرژی را به دنبال خواهد داشت و این در حالی است که جریان خروجی در محدوده استاندارد تعیین شده قرار دارد. همچنین مشاهدات نشان می دهد که نتایج از یک رابطه خطی پیروی می‌کند. کاهش دمایی کوره سبب کاهش

مصرف سوخت و انرژی به میزان قابل توجهی خواهد شد. همچنین کاهش دمای دیواره تیوب ها سبب کاهش نقاط داغ و افزایش طول عمر آن‌ها خواهد گردید. همچنین کاهش دمایی کوره باعث افزایش عمر کاتالیست‌ها نیز می شود که این افزایش طول عمر نیز ده‌ها هزار دلار صرفه جویی را در یک واحد تولیدی به همراه خواهد داشت. طبق بررسی های انجام شده در واحد هیدروژن فاز دو پالایشگاه نفت امام خمینی شازند، با کاهش دمای خروجی کوره ریفرمر به میزان ۱۰ درجه سانتی‌گراد، به طور میانگین نیاز به مصرف سوخت NM^3/h ۲۰۰ کاهش می یابد. چانچه واحد در ظرفیت عملیاتی ۴۰ درصد کار کند، با کاهش دمای عملیاتی از ۸۵۲ درجه سانتی‌گراد تا ۷۸۰ درجه سانتی‌گراد، میزان سوخت مصرفی تا NM^3/h ۱۴۰۰ کاهش می یابد که میزان قابل توجهی کاهش مصرف انرژی را به دنبال خواهد داشت.

مراجع

1. Dittmar B., Behrens A., Schodel N., Ruttinger M., Franco Th., Straczewski G., Dittmeyer R., Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membrane, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 2013, 8959-71.

2. Olivieri A., Veglio F., Process simulation of natural gas steam reforming: Fuel distribution optimization in the furnace, Fuel Processing Technology, 89, 2008, 622-32.

3. Moghadassi AR., Rashidi Chaghoushi M., Hosseini SM., Talebbeigi M., Optimization of Blending Process for Light Products in Arak Refinery, Petroleum Science and Technology, 32, 2014, 68-74.

۴. مطهری، کاظم، بهینه سازی تقطیر نفت خام با وارد نمودن جریان سبک ستون تبخیر ناگهانی به سینی‌های بالایی ستون تقطیر اتمسفری، فصلنامه علمی-ترویجی فرآیند نو، دوره ۸، شماره ۴۳، ۱۳۹۲، صفحه ۷۸-۸۹.

5. Operating Manual "Hydrogen Production Unit", *Imam Khomeini* Oil Refinery Company, Shazand, Iran.

6. Improving Steam Methane Reformer Performance with ZOLO TECHNOLOGIES (http://zolotech.com/chemical-and-refining/steam-methane-reforming-efficiency/)