

# بررسی بهسازی<sup>۱</sup> متان با بخار آب در راکتور صنعتی پتروشیمی فناوران ماهشهر

یاسر مظفری، رضا مسیبی بهبهانی\*، ناصر تیموری خانه سری، آرش گشتاسبی

اهواز، دانشگاه صنعت نفت اهواز، دانشکده مهندسی نفت، گروه گاز

پیام نگار: behbahani@put.ac.ir

## چکیده

گاز سنتز، ترکیبی از هیدروژن و مونو اکسید کربن به نسبت‌های متفاوت است. با توجه به کاربرد وسیع این ترکیب در صنایع شیمیایی، پتروشیمیایی و تکنولوژی تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربن‌های مایع<sup>۲</sup>؛ شناخت و پیش‌بینی رفتار فرایندی، همچنین آشنایی با ترموسنتتیک، به منظور دستیابی به ترکیب درصد مورد نیاز صنایع پایین دستی، از اهمیت خاصی برخوردار است. از آنجا که ریفرمینگ (بخار- متان) بر روی گاز طبیعی، یکی از روش‌های پر کاربرد تولید گاز سنتز می باشد در این مقاله واکنش کاتالیزی مذکور با استفاده از قانون بقای جرم، انرژی و ممنتوم (تکانه) مورد مطالعه قرار گرفت. با بکارگیری مدل شبیه سازی شده راکتور مورد نظر که با استفاده از نرم افزار ویزوال بیسیک<sup>۳</sup> طراحی آن صورت گرفته و در آن مدل دقیق سنتیکی گنجانده شده است، می‌توان پارامترهای موثر در جهت کاهش هزینه‌ها را مورد مطالعه قرار داد. در ادامه، به بررسی واکنش در شرایط متفاوت ترمودینامیکی و فرایندی، پیش‌بینی محصولات واکنش و دسترسی به نسبت مطلوب در خروجی راکتور با تغییر شرایط عملیاتی پرداخته می شود.

کلمات کلیدی: گاز سنتز، ریفرمینگ (بهسازی) متان با بخار آب، راکتور، شبیه‌سازی

## ۱- مقدمه

- کاربرد و ترکیب درصد مناسب گاز سنتز تولیدی، با توجه به فرایند موجود در صنایع پائین دستی.
- روش‌های اصلی تولید گاز سنتز عبارتند از [۲]:
- بهسازی متان با بخار آب (SMR)<sup>۴</sup>
- اکسیداسیون ناقص (POX)<sup>۵</sup>
- بهسازی حرارتی خودبخودی (ATR)<sup>۶</sup>
- بهسازی خشک<sup>۷</sup>
- گاز طبیعی، ترکیبات هیدروکربنی سنگین مانند ذغال سنگ و یا حتی زباله‌های شهری، قابل تبدیل به گاز سنتز می باشند و انتخاب هر کدام از آنها به پارامترهای خاصی بستگی دارد که مهمترین آنها عبارتند از [۱]:
- هزینه‌ای که صرف ماده هیدروکربنی می شود تا به عنوان خوراک واحد تولید گاز سنتز قابل استفاده باشد.
- در دسترس بودن خوراک برای مدت قابل قبول و با هزینه مناسب.

4. Steam Methane Reforming (SMR)  
5. Partial Oxidation (POX)  
6. Auto Thermal Reforming (ATR)  
7. Dry Reforming

1. Reforming  
2. Gas to Liquid (GTL)  
3. Visual Basic

تغییرات آنتالپی واکنش فوق بیانگر این مطلب است که تحقق این واکنش در دماهای پائین، محتمل تر است. خروجی های نرم افزار علاوه بر پیش بینی رفتار ترموسینتیکی واحد صنعتی، روند مشابهی را با تغییرات دما و فشار نشان می دهند. واکنش های دیگر که به موازات دو واکنش فوق صورت می گیرند عبارتند از:



در شبیه سازی راکتور ریفرمر صنعتی، از آنجائی که در خوراک ورودی مقدار قابل توجهی دی اکسید کربن داریم، وقوع واکنش (۴) بسیار محتمل است و ما این واکنش را نیز در نظر می گیریم. واکنش اول، بهسازی، واکنش دوم، شیفت گاز آب و واکنش چهارم، بهسازی خشک نامیده می شود.

برای واکنش بهسازی متان با بخار آب، مدل های سینتیکی مختلفی ارائه شده است که در بین این معادلات دو نفر محقق مرسوم به یو و فرومنت<sup>۲</sup> معادلات سینتیکی واقع بینانه تری را ارائه کرده اند. [۶،۷]

روابط سینتیکی یو و فرومنت برای چهار واکنش اول در زیر آورده شده است.

$$r_1 = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1}}{P_{\text{H}_2}^{2.5} \text{DEN}^2} \quad (\text{mol/kg.s}) \quad (5)$$

$$r_2 = \frac{k_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_2}}{P_{\text{H}_2} \text{DEN}^2} \quad (\text{mol/kg.s}) \quad (6)$$

$$r_3 = \frac{k_3 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_3}}{P_{\text{H}_2}^{3.5} \text{DEN}^2} \quad (\text{mol/kg.s}) \quad (7)$$

$$r_4 = \frac{k_4 k_5 K_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}{k_4 K_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} + k_4 P_{\text{CH}_4} + k_5 K_4 P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{mol/kg.s}) \quad (8)$$

همانطور که اشاره شد گاز سنتز تولیدی از هر یک از روشهای ترکیبی فوق و یا تغییر دما و فشار سیستم، نسبت H<sub>2</sub>/CO متفاوتی ایجاد می کند که این نسبت اساس انتخاب هر کدام از روشها در صنعت می باشد. برای هیدروکربنهای سنگینتر معمولاً روشهای POX و ATR مورد استفاده قرار می گیرد زیرا استفاده از این روشها برای هیدروکربنهای سبک با توجه به لزوم به کارگیری واحد جنبی جداسازی- برودتی ترکیبات هوا<sup>۱</sup> مقرون به صرفه نیست [۱].

در مقابل روش SMR یکی از روشهای پر کاربرد تولید گاز سنتز است و خوراک آن می تواند هیدروکربنهای سبک، گاز طبیعی و نفتا باشد. واکنش این روش در دمای بیش از ۷۰۰ k با کاتالیزگر اکسید نیکل صورت می گیرد، کاتالیزگر مورد نظر در داخل لوله هایی عمودی قرار دارد و مجموع این لوله ها در کوره ای قرار داده شده اند تا گرمای لازم برای واکنش توسط مشعل های تعبیه شده در کوره تأمین شود [۱].

## ۲- شبیه سازی پایای راکتور SMR

برای مدل سازی و بهینه سازی موفقیت آمیز راکتور تولید گاز سنتز، درک دقیق مکانیسم واکنشها [۳]، فرایندهای انتقال جرم، گرما و تکانه [۴،۵] سیستم، ضروری است. در مدل سازی این راکتور با جایگذاری معادله سرعت مناسب و تعیین دقیق وابستگی پارامترهای سینتیکی با شرایط ترمودینامیکی مربوط (دما و فشار) به آن، خروجی راکتور در شرایط مختلف، قابل پیش بینی خواهد بود. سرانجام، ضمن بحث در مورد نتایج و مقایسه آنها با شرایط واقعی، صحت عملیات بررسی خواهد شد.

واکنش اساسی روش SMR عبارت است از [۱]:



بر اساس رابطه فوق و با توجه به اصل لوشاتلیه انتظار می رود که افزایش فشار باعث کاهش تبدیل متان شود و تغییر آنتالپی معادله بیانگر مثبت بودن اثر افزایش دما بر میزان تبدیل است ولی وجود CO<sub>2</sub> در خروجی راکتور بیانگر انجام واکنشهای موازی دیگری است که از آن جمله می توان به رابطه زیر اشاره کرد:



$\rho_B =$  چگالی توده‌ای ( $\text{Kg/m}^3$ ),  $A_C =$  سطح بستر کاتالیزگر ( $\text{m}^2$ ),  
 $Z =$  طول راکتور (m)

### ۵- موازنه انرژی

با نوشتن موازنه انرژی حول المان، معادله دیفرانسیل درجه یک تغییرات دما در طول راکتور، حاصل می شود.

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{A_C \rho_B [(\Delta H_t)] + qs}{\sum_{j=1}^n F_j^{i+1} C_{pj}}$$

$$\Delta H_t = (-\Delta H_{CH_4}) r_1 + (-\Delta H_{CO}) r_2 + (-\Delta H_{CO_2}) r_3 + (-\Delta H_{H_2}) r_4 \quad (15)$$

$qs =$  مقدار گرمای داده شده به لوله کاتالیزگر ( $\text{j/hr}$ ),  $C_{pj} =$  ظرفیت گرمایی ( $\text{j/mol.k}$ ),  $\Delta H_{rxn} =$  گرمای واکنش ( $\text{j/kgmol}$ ),  $F_j =$  شدت جریان مولی اجزاء ( $\text{kgmol/hr}$ )

### ۶- محاسبه ضریب انتقال گرما

به منظور محاسبه ضریب انتقال گرما برای بستر کاتالیز حاوی دانه‌های کاتالیزگر به شکل استوانه، از معادله واکاوی فیناکری<sup>۱</sup> استفاده می‌شود [۸]. عدد رینولدز در رابطه زیر بین ۱۵ تا ۸۵۰۰ است.

$$Nu = 2 + 1.1 \text{ pr}^{1/3} \text{ Re}_p^{0.6} \quad (16)$$

### ۷- موازنه تکانه

توزیع فشار در طول راکتور بوسیله معادلات ارگان توصیف می گردد [۹]

$$\frac{dP}{dZ} = 1.05 \frac{MW_{av} F_t^2 RT}{PD_p A^2} \left( \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \right) \quad (17)$$

$\epsilon =$  تخلخل بستر،  $D_p =$  قطر دانه کاتالیزگر (m),  $\rho =$  چگالی گاز ( $\text{kg/m}^3$ ),  $F_t =$  شدت جریان مولی سیال ( $\text{kmole/hr}$ ),  $P =$  فشار (atm),  $MW_{av} =$  جرم مولکولی متوسط ترکیب گازی،  $A =$  سطح مقطع ( $\text{m}^2$ ),  $T =$  دما (k),  $R =$  ثابت عمومی گازها

1. Wakao and Funazkri

$$DEN = 1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO} P_{CO} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (9)$$

### ۳- مدل ریاضی راکتور تولید گاز سنتز

راکتور بهسازی بخار آب بر اساس فرضیات زیر مدل شده است:

- رفتار یک لوله کاتالیزگر نشان‌دهنده رفتار کلیه لوله های کاتالیزگر راکتور است، به این منظور، چیدمان کوره، افت فشار هر بستر و سایر عوامل همسان گرفته شده‌اند.
- در شرایط عملیاتی راکتور، لوله کاتالیزگر به عنوان راکتور بستر و سایر عوامل ثابت عمل می کند.
- گرادیان شعاعی غلظت و دما در لوله های کاتالیزگر راکتور وجود ندارد.

### ۴- موازنه جرم

یک المان (جزء) از راکتور را در نظر می‌گیریم و سپس با توجه به فرضیات مذکور، موازنه جرم برای جزء  $i$  ام را می‌نویسیم.

سرعت جمع شدن = ترم واکنش - خروجی - ورودی

نتایج حاصل از موازنه جرم برای هر جزء به صورت معادلات دیفرانسیل درجه یک خواهد بود. با توجه به تعداد اجزای شرکت کننده در واکنش، پنج معادله حاصل می‌شود.

$$\frac{d}{dZ} (F_{CH_4}) = -r_1 A_C \rho_B - r_3 A_C \rho_B - r_4 A_C \rho_B \quad (10)$$

$$\frac{d}{dZ} (F_{CO}) = r_1 A_C \rho_B - r_2 A_C \rho_B + 2r_4 A_C \rho_B \quad (11)$$

$$\frac{d}{dZ} (F_{CO_2}) = r_2 A_C \rho_B + r_3 A_C \rho_B - r_4 A_C \rho_B \quad (12)$$

$$\frac{d}{dZ} (F_{H_2}) = 3r_1 A_C \rho_B + r_2 A_C \rho_B + 4r_3 A_C \rho_B + 2r_4 A_C \rho_B \quad (13)$$

$$\frac{d}{dZ} (F_{H_2O}) = -r_1 A_C \rho_B - r_2 A_C \rho_B - 2r_3 A_C \rho_B \quad (14)$$

## ۸- حل معادلات

با در نظر گرفتن معادلات حاصل از موازنه جرم، انرژی و تکانه، هفت معادله درجه یک حاصل شد (معادلات از نوع مقدار اولیه<sup>۱</sup> می باشند). در مرحله بعد طول راکتور را به بازه های کوچکتری تقسیم بندی کرده و مجهولات را که شامل دما، فشار و ترکیب درصد اجزاء می باشند همزمان و به روش رانجا کاتای درجه ۴ به دست می آوریم. با استفاده از این شبیه سازی تاثیر تغییرات پارامترهای مختلف بر عملکرد راکتور مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه در راکتور مورد نظر تعیین می گردد.

## ۹- مشخصات راکتور بهسازی متان با بخار آب در پتروشیمی فناوری

پتروشیمی فناوری شامل دو کوره بهسازی (بخار- آب) است. هر کوره ریفرمر از دو چمبر (محفظه) تشکیل شده که هر محفظه شامل ۱۴۷ لوله است. دانه های کاتالیزگر درون این لوله ها قرار دارند. گرمای لازم برای واکنش بهسازی از مشعل های تعبیه شده در دیواره محفظه ها تامین می گردد. از آنجائی که همه لوله ها مشابه هم می باشند، ما برای نمونه عملکرد یک لوله را در نظر می گیریم. مشخصات راکتور و خوراک ورودی به راکتور در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱- اطلاعات ورودی

۱۱۱۴/۰	قطر درونی (m)	۵,۵۹	$F_{CH_4}^2$ (Kgmol/hr)
۱۳۶/۰	قطر خارجی (m)	۰۱۷۵۵/۰	FCO (Kgmol/hr)
۴/۰	تخلخل کاتالیزگر	۱۱۵۹/۲	$FCO_2$ (Kgmol/hr)
۱۲۱۶	دمای دیواره (k)	۰۲/۲	$F_{H_2}$ (Kgmol/hr)
۰۱۶/۰	قطر ذرات کاتالیزگر (m)	۶/۱۴	$F_{H_2O}$ (Kgmol/hr)
۹۰۰	چگالی توده ای کاتالیزگر ( $kg/m^3$ )	۰۳۲۷۲/۰	$FN_2$ (Kgmol/hr)
۳۰	ضریب رسانش گرمایی کاتالیزگر (cal/cm.s.k)	۱۷۲۷/۲۵	$P_m$ (atm) <sup>۳</sup>
۵/۱۳	طول لوله راکتور (m)	۸۸۳	$T_{in}$ (K) <sup>۴</sup>

1. Initial Value
2. Flow Rate
3. Input Pressure to Reactor
4. Input Temperature to Reactor

نتایج محاسبات و مقادیر واقعی صنعتی در جدول (۲) با یکدیگر مقایسه شده اند.

جدول ۲- نتایج محاسبات

نتایج شبیه سازی	داده صنعتی	پارامتر
۳۸۱/۱۱۹۳	۱۱۹۳	$T_{Out}$ (K) <sup>۵</sup>
۴۸۲۸/۲۱	۴/۲۱	$P_{Out}$ (atm) <sup>۶</sup>
		ترکیب درصد محصول بر مبنای خشک
۰۴۷۲/۰	۰۲۴۳/۰	CH <sub>4</sub>
۱۹۱۸/۰	۲۰۳۹/۰	CO
۰۹۲۶/۰	۰۸۴۳/۰	CO <sub>2</sub>
۶۶۷/۰	۶۸۶۱/۰	H <sub>2</sub>
۰۰۱۳/۰	۰۰۱۳/۰	N <sub>2</sub>
۴۷۷/۳	۳۶۴۸۸/۳	H <sub>2</sub> /CO

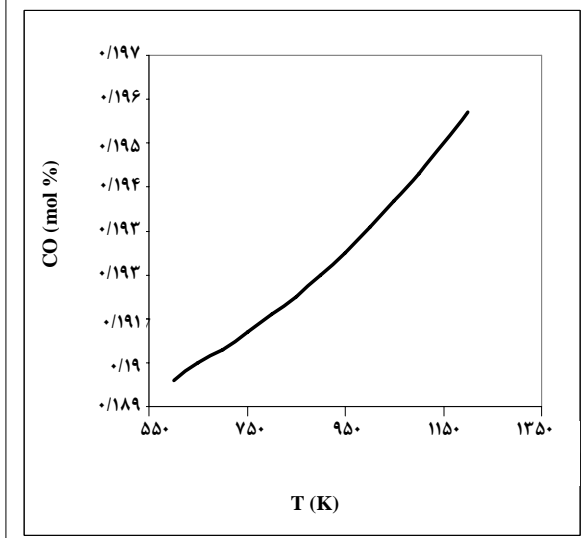
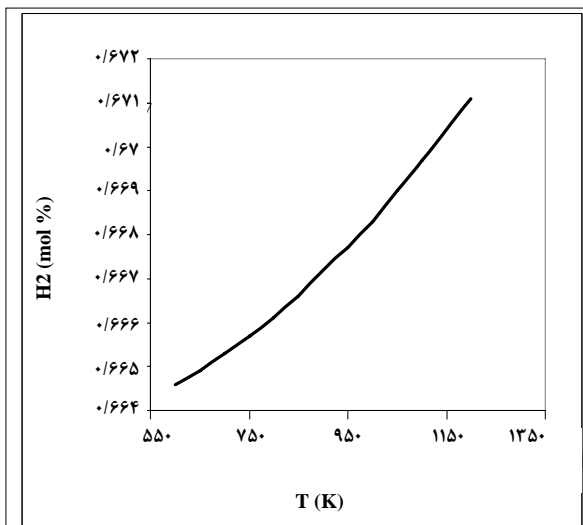
در شکل (۱) نمودار تغییر ترکیب درصد اجزاء (بر مبنای خشک) در طول راکتور و همچنین نتایج شبیه سازی مانند ترکیب درصد اجزاء، دما و فشار در خروجی راکتور آورده شده است.

## ۱۰- بحث و نتایج

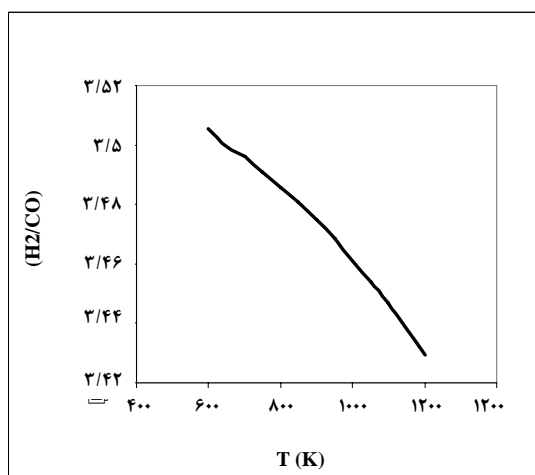
همانطور که در بخش مقدمه گفته شد، اساس انتخاب روش تولید گاز سنتز بستگی به نسبت (H<sub>2</sub>/CO) مورد نیاز پائین دستی دارد. بنابراین در بخش بهینه سازی، عمده فعالیتی را که مد نظر قرار می دهیم دستیابی به نسبت مطلوب (H<sub>2</sub>/CO) مورد نظر صنعت با صرف کمترین هزینه است.

ابتدا اثر دما بر ترکیب درصد H<sub>2</sub> و CO خروجی را بررسی می کنیم (شکل (۲)). واکنشهای (۱)، (۳) و (۴) گرماگیر می باشند و واکنش (۲) گرمازا است. طبق اصل لوشاتلیه با افزایش دما واکنشهای گرماگیر به سمت راست و واکنش گرمازا به سمت چپ هدایت می شوند. با توجه به ضرائب استیوکیومتری H<sub>2</sub> و CO، در واکنش های آورده شده، روند افزایش CO نسبت به H<sub>2</sub> بیشتر است که در نتیجه نسبت (H<sub>2</sub>/CO) با افزایش دما کاهش می یابد (شکل (۳)).

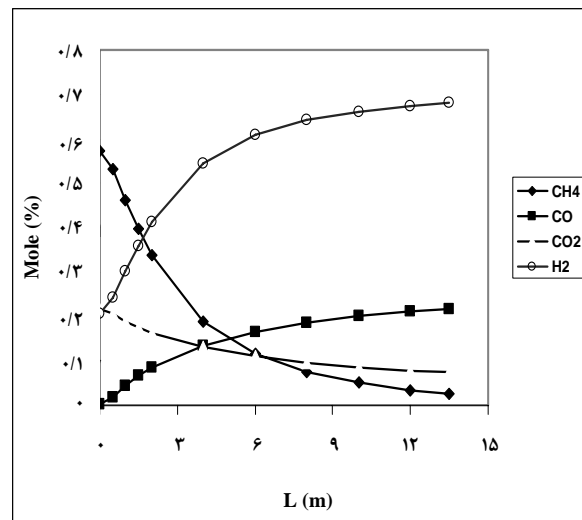
5. Output Temperature  
6. Output Pressure



شکل ۲- اثر افزایش دما بر ترکیب درصد خروجی  $H_2$ ،  $CO$



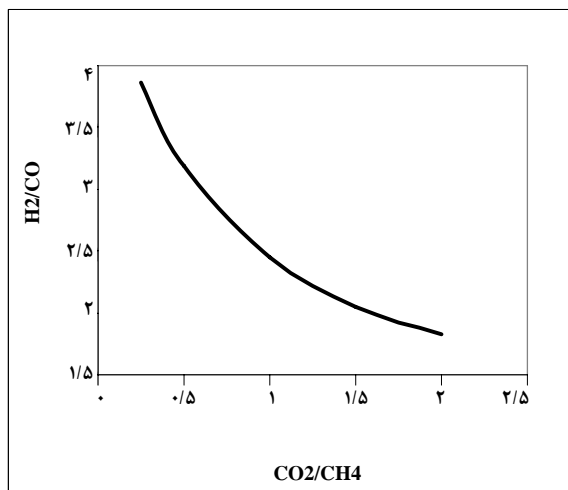
شکل ۳- اثر افزایش دما بر نسبت  $H_2/CO$  خروجی از راکتور



شکل ۱- تغییر ترکیب درصد اجزا (بر مبنای خشک) در طول راکتور

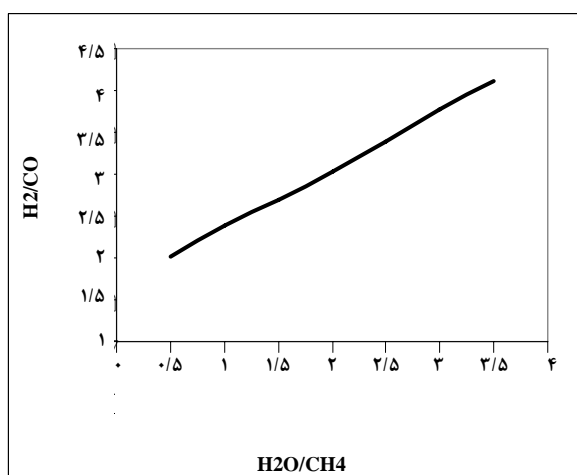
برای بررسی اثر فشار، طبق اصل لوشاتلیه افزایش فشار واکنش را به سمت مول های کمتر هدایت می کند. با توجه به ضرائب استیوکیومتری، واکنش های (۱)، (۳) و (۴) با افزایش فشار به سمت چپ پیش می روند در حالی که تغییرات فشار بر روی واکنش (۲) بی تاثیر است. اثر افزایش فشار بر ترکیب درصد  $H_2$ ،  $CO$  خروجی از راکتور در شکل (۴) ارائه شده است. به ازای تغییرات فشار یکسان، تغییرات  $CO$  بیشتر از  $H_2$  است. در شکل (۵) تغییرات نسبت  $(H_2/CO)$  با افزایش فشار نشان داده شده است. همانطور که در شکل پیداست این نسبت با افزایش فشار کاهش یافته است.

برخی از واحد های ریفرمر، دی اکسیدکربن موجود در گاز سنتز خروجی را به صورت جریان برگشتی به ورودی راکتور ریفرمر وارد می کنند. اگر به واکنش های (۱) تا (۴) دقت شود، مشاهده می گردد که در واکنش های (۲) و (۳) با افزایش  $CO_2$ ، واکنش به سمت کاهش اثر مول ورودی پیش می رود و در نتیجه هیدروژن، کاهش می یابد. ولی در واکنش (۴) افزایش  $CO_2$ ، باعث افزایش  $H_2$  می شود. حال در برنامه شبیه سازی شده با ثابت نگه داشتن متان ورودی، مقدار  $CO_2$  ورودی را افزایش می دهیم. همانطور که در شکل (۶) نمایان است، نسبت  $(H_2/CO)$  با افزایش  $CO_2$  ورودی کاهش یافته است.



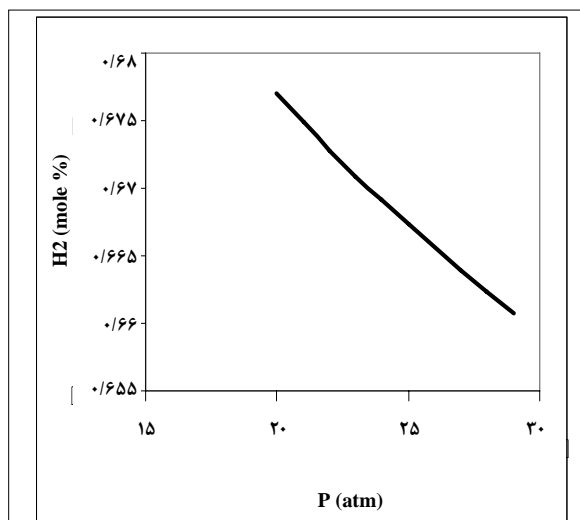
شکل ۶- اثر افزایش  $\text{CO}_2$  ورودی بر نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  خروجی از راکتور

در این قسمت به بررسی اثر تغییرات بخار ورودی به راکتور می‌پردازیم. همانطور که در واکنشهای (۱)، (۲) و (۳) نمایان است با افزایش بخار آب ورودی انتظار داریم که مقادیر  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}$  افزایش یابند. همانطور که در شکل (۷) نتایج شبیه‌سازی آورده شده است، نسبت  $(\text{H}_2 / \text{CO})$  با افزایش بخار ورودی افزایش یافته است.

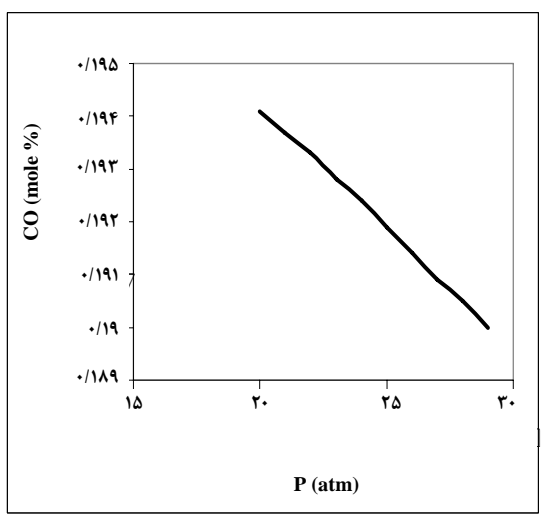


شکل ۷- اثر افزایش بخار ورودی بر نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  خروجی از راکتور

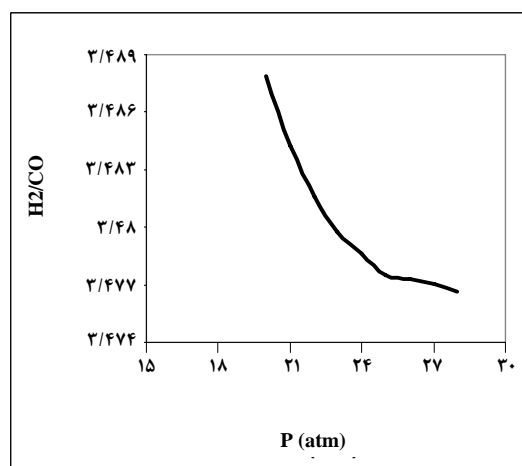
تغییرات دما و فشار در طول راکتور در شکل (۸) آورده شده است.



شکل ۴- اثر افزایش فشار بر ترکیب درصد خروجی  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$



شکل ۵- اثر افزایش فشار بر نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  خروجی از راکتور

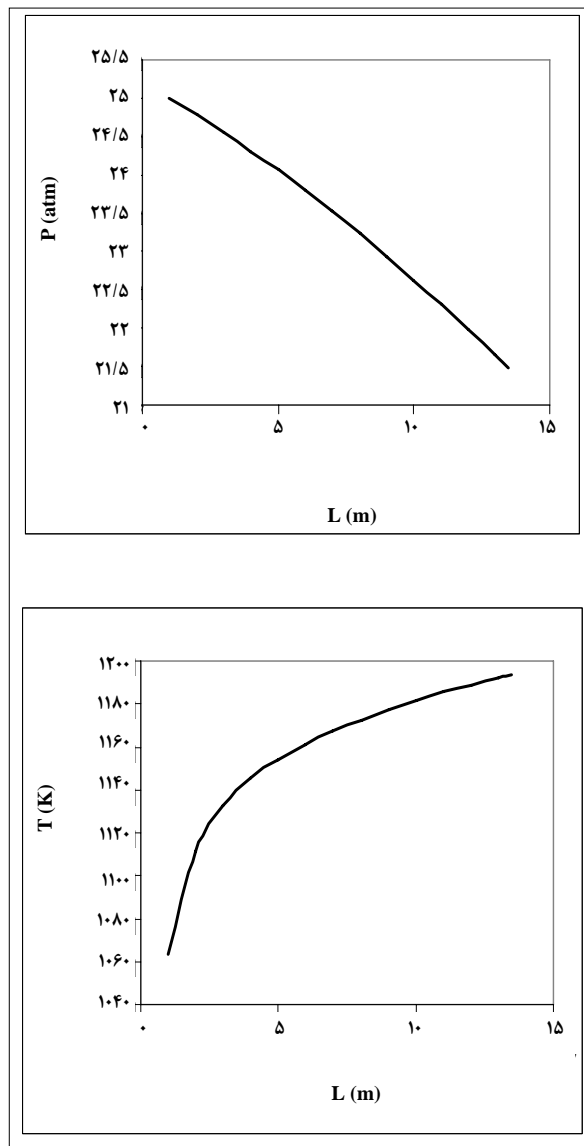


## ۱۲- تشکر و قدردانی

در پایان از مسئولین پتروشیمی فناوران که برای تهیه داده های ریفورمر صنعتی تولید گاز سنتز، با دانشگاه صنعت نفت نهایت همکاری را داشته کمال تشکر و قدردانی را ابراز می نمایم.

## مراجع

- [1] John Wiley & Sons Ltd, "Chemical Process Technology", 6<sup>th</sup>, 131-140, (2007).
- [2] Dj. Wilhelm, D.R.Simbeck, A. D. Karp, R. L. Dickenson, "Syngas production for Gas to liquid applications, Fuel Processing Technology", Fuel Processing Technology 71,139-148,(2001).
- [3] AGE Solbakken, "Synthesis gas Production Studies in surface science and catalysis", Elsevier, (1990).
- [4] Davies, J., Lihou, D. A. "Simulation of primary and secondary reformers for improved energy performance of an ammonia plant", Chem. Process. Eng. 52, p.71, (1971).
- [5] Singh, C.P.P., Saraf, D.N., "Process simulation of ammonia plant". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20 (3), pp 425-433, (1981).
- [6] M. E. E. Abashar., "Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors", International Journal of Hydrogen Energy 29, 799 - 808, (2004).
- [7] Xenophon E. Verykios, "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen", International Journal of Hydrogen Energy 28, 1045-1063, (2003).
- [8] M. H. W., "Gas Heated Steam Reformer Modelling, Norwegian University of Science and Technology", Trondheim, 73-74, (2006).
- [9] R.Trybal, "Mass Transfer operation", Mcgraw-Hill, 3<sup>th</sup>, (1981).



شکل ۸- تغییرات دما و فشار در طول راکتور

## ۱۱- نتیجه گیری

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۲)، کم بودن خطا و اعمال دقت در معادلات بکار برده شده در برنامه شبیه ساز، مورد تایید قرار می گیرد. با استفاده از نرم افزار شبیه ساز که از دقت قابل قبولی برخوردار است، می توان برای دستیابی به شرایط بهینه، متغیرهای مختلف مانند ضخامت دیواره، قطر لوله، طول لوله و مشخصات کاتالیزگر را مورد بررسی قرار داد.