

## Modeling of synthesis gas production reactor using Aspen plus

Maryam Farhvashi<sup>1</sup>, Dariush Jafari<sup>2\*</sup>, Morteza Esfandyari<sup>3</sup>, Hossein Esmaili<sup>2</sup>

1- Department of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering,  
Kherad Institute of Higher Education, Bushehr, Iran

2- Department of Chemical Engineering, Bushehr Branch, Islamic Azad University, Bushehr, Iran

3- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran

### Abstract

**Research subject:** Synthesis gas is a mixture of gaseous hydrogen and carbon monoxide, which usually contains carbon dioxide as an additive. This gas is the raw material in the production of many basic materials of the petrochemical industry such as methanol. Various raw materials have been used to produce synthetic gas, including natural gas (methane), hydrocarbons, and coal. This gas is also very suitable as an intermediate material for the production of industrial products, and depending on the reaction conditions and the used catalysts, different chemicals may be produced in large industrial units. Simulation of a synthesis gas reactor as the heart of an operating unit in the petrochemical industry is of particular importance. Simulation of refinery units is always associated with many problems due to the complexity of the processes and the lack of proper kinetics. In recent years, softwares such as Aspen Plus have been used to simulate and study refinery processes, which have yielded possible and accurate results.

**Research approach:** In this research, the synthesis gas production unit is simulated with two methods namely steam reforming and partial oxidation using Aspen Plus V8.4 software.

**Main results:** By examining parameters such as conversion rate, hydrogen to CO ratio, reactor temperature and pressure during the production process and other variables, the simulation results showed that after adjusting the reaction coefficients, parameters such as inlet feed temperature, reactor length and residence time affected the production of desired products. During the partial oxidation process the maximum ratio of hydrogen to carbon monoxide which was achieved at °450C was 3.38 while it was 3.90 during reforming process at °650C. Based on the achieved data, the efficiency of steam reforming process in terms of synthesis gas production is higher than partial oxidation system.

### key words

Synthesis gas

Partial oxidation reaction

Vapor reforming reaction

Simulation

\*To whom correspondence should be addressed:  
[dariush.jafari@yahoo.com](mailto:dariush.jafari@yahoo.com)

# پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

## مدل‌سازی راکتور تولید گاز سنتز با استفاده از نرم‌افزار اسپن پلاس

مریم فره‌وشی<sup>۱</sup>، داریوش جعفری<sup>۲\*</sup>، مرتضی اسفندیاری<sup>۳</sup>، حسین اسماعیلی<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، موسسه آموزش عالی خرد، بوشهر، ایران  
۲- گروه مهندسی شیمی، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران  
۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

### چکیده

**موضوع:** گاز سنتز مخلوطی از گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن است. این گاز به عنوان ماده واسطه برای تولید فرآورده‌های صنعتی نیز بسیار مناسب است و بر اساس شرایط واکنش و کاتالیزور مورد استفاده ممکن است مواد شیمیایی متفاوتی در واحدهای بزرگ صنعتی تولید شود. مدل‌سازی راکتور تولید گاز سنتز به عنوان قلب واحد عملیاتی در صنعت پتروشیمی از اهمیت خاصی برخوردار است. شبیه‌سازی واحدهای پالایشگاهی با توجه به پیچیدگی فرایند و عدم وجود سینتیک مناسب، همواره با مشکلات فراوانی همراه بوده است. در سال‌های اخیر، نرم‌افزارهایی مانند اسپن پلاس برای شبیه‌سازی و بررسی فرایندهای پالایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته که در این خصوص تا حدودی موجب تسهیل و دستاورد مناسب شده‌اند.

**روش تحقیق:** در این تحقیق، شبیه‌سازی واحد تولید گاز سنتز با دو روش تبدیل با بخار و روش اکسایش جزئی با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus V8.4 انجام شد.

**نتایج اصلی:** با بررسی پارامترهایی مانند میزان تبدیل، دما و فشار راکتورها در طول فرایند تولید بر میزان هیدروژن و مونواکسید کربن تولیدی و نسبت هیدروژن و مونوکسید کربن، نتایج شبیه‌سازی نشان داد که پس از تنظیم ضرایب سینتیکی واکنش‌ها، پارامترهایی نظیر دمای خوراک ورودی، طول راکتور و زمان ماند روی میزان تولید محصولات مدنظر تأثیر دارند. در فرایند اکسایش جزئی، حداکثر نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  برابر با  $3/38$  بود در حالی که در فرایند تبدیل با بخار در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  برابر با  $3/90$  بدست آمد. نتایج نشان داد که استفاده از تبدیل با بخار از نظر میزان تولید گاز سنتز دارای بازدهی بالاتری نسبت به سامانه اکسایش جزئی است.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال پنجم، شماره ۲، نسخه ۱  
تابستان ۱۴۰۰، صفحه ۱۵-۳

### کلمات کلیدی

گاز سنتز  
واکنش اکسایش جزئی  
واکنش تبدیل با بخار  
شبیه‌سازی

\*مسئول مکاتبات:

dariush.jafari@yahoo.com

## ۱ مقدمه

گاز سنتز در فرایندهای مختلفی از صنایع پتروشیمی تا صنایع متالورژی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به صورت ترکیبی از  $\text{CO} + \text{H}_2$  یا به صورت محصولات جداگانه‌ای همچون هیدروژن و مونوکسید کربن خالص، کاربرد دارد. چنانچه به صورت ترکیب  $\text{CO} + \text{H}_2$  استفاده شود، در سنتز متانول، سنتز فیشر تروپش و تولید اُکسوالکل‌ها یا به عنوان گاز احیاکننده سنگ آهن در صنعت متالورژی به کار می‌رود و نیز اگر به عنوان محصولات جداگانه‌ای مانند هیدروژن و مونوکسید کربن استفاده شود، در فرایندهای پالایشگاهی یا تولید آمونیاک و تهیه بعضی محصولات شیمیایی می‌تواند نقش کلیدی داشته باشد [۱-۲].

اهمیت تولید گاز سنتز به عنوان یکی از مواد اولیه مادر در تولید محصولات شیمیایی و سوخت‌های مصرفی، باعث تحقیقاتی بر روی روش‌های تولید گاز سنتز با هدف یافتن نسبت مناسب و همچنین به‌دست آوردن روش بهینه از لحاظ اقتصادی شده است [۳].

با توجه به تنوع راکتورهای مورد استفاده در تولید گاز سنتز، تحقیقات بی‌شماری پیرامون عملکرد راکتورها و نحوه تأثیرپذیری آن‌ها از پارامترهای عملیاتی شده است. عملکرد کاتالیزور  $2/5$  درصد وزنی  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در واکنش اکسایش جزئی متان در دو راکتور بستر ثابت و بستر سیال توسط فرهی و علوی با خوراک رقیق‌شده با نیتروژن به نسبت مولی  $\text{N}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:2:1$ ، مورد بررسی قرار گرفت [۴]. بر اساس نتایج آن تحقیق، در هر دو نوع راکتور با افزایش دما، میزان درصد تبدیل متان و گزینش‌پذیری نسبت به مونوکسیدکربن و هیدروژن افزایش می‌یابد اما میزان درصد تبدیل متان و گزینش‌پذیری نسبت به مونوکسیدکربن و هیدروژن به‌دست آمده از راکتور بستر سیال در مقایسه با نتایج به‌دست آمده در راکتور بستر ثابت از کاهش نسبی برخوردار است. همچنین فرهی و علوی املشی در تحقیق دیگری در سال ۱۳۸۵ [۵]، اثر نسبت خوراک  $(\text{CH}_4/\text{O}_2)$  در راکتور بستر ثابت را بررسی کردند. مشابه این اثر نیز در راکتور بستر سیال مورد مطالعه قرار گرفت. هر دو بررسی در دمای  $850^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و با استفاده از خوراک رقیق‌شده با نیتروژن انجام شده است. مقایسه نتایج این دو تحقیق نشان داد که در هر دو راکتور با افزایش نسبت مولی خوراک، میزان درصد تبدیل متان کاهش می‌یابد اما تغییرات نسبت مولی خوراک تأثیر متفاوتی در دو راکتور بستر ثابت و بستر سیال دارد. در راکتور بستر ثابت با افزایش نسبت مولی خوراک، گزینش نسبت به مونوکسیدکربن و هیدروژن ابتدا روند افزایشی دارد، سپس با افزایش نسبت مولی خوراک در نسبت‌های بالاتر از نسبت استوکیومتری واکنش، مقدار گزینش‌پذیری نسبت به مونوکسیدکربن

و هیدروژن کاهش می‌یابد [۶].

راکتور پلاسمایی موردی بود که توسط فرخی و همکاران در سال ۱۳۸۵ [۷] برای تبدیل پلاسمایی متان به گاز سنتز در راکتور پلاسمای هاله مثبت با منبع تغذیه تولیدکننده جریان مستقیم از طریق اکسایش جزئی متان مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از فناوری راکتور پلاسمای هاله مثبت از طریق اکسایش جزئی متان در شرایط فشار اتمسفری و دمای محیط، بدون نیاز به کاتالیزور می‌توان گاز سنتز تولید کرد. محصولات عمده اکسایش جزئی متان در راکتور پلاسمای مورد بررسی مونوکسیدکربن، هیدروژن، اتان، اتیلن و مقادیر کم پروپان و دی‌اکسیدکربن است. مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی تأثیرگذار بر عملکرد سامانه پلاسمای طراحی شده برای تولید گاز سنتز عبارتند از: ولتاژ اعمال‌شده به راکتور، شدت جریان خوراک ورودی به راکتور و نسبت  $(\text{CH}_4/\text{O}_2)$  در خوراک. با افزایش ولتاژ درصد تبدیل متان در راکتور، انتخاب‌پذیری  $\text{CO}$  و مصرف انرژی سامانه بیشتر می‌شود؛ درحالی‌که نسبت  $(\text{H}_2/\text{O}_2)$  در محصول کاهش می‌یابد. با افزایش شدت خوراک ورودی به راکتور، درصد تبدیل متان در راکتور، مصرف انرژی سامانه و نسبت  $(\text{H}_2/\text{O}_2)$  در محصول افزایش می‌یابد. به دلیل سازوکارهای مختلف تولید هیدروژن در شرایط راکتور پلاسمای، انتخاب‌پذیری هیدروژن در محصولات از روند خاصی پیروی نمی‌کند. کیهانی و همکاران در سال ۱۳۸۵ [۸] از راکتورهای بستر ثابت، بستر سیال و راکتور پلاسمای هاله برای تولید گاز سنتز استفاده کردند. نتایج حاکی از آن بود که در تمامی راکتورها با افزایش نسبت مولی خوراک  $(\text{CH}_4/\text{O}_2)$ ، درصد تبدیل متان کاهش می‌یابد. انتخاب‌پذیری هیدروژن  $(S_{\text{H}_2})$  در محصولات در راکتورهای پلاسمای، ثابت است و با تغییر پارامترهای مختلف برخلاف راکتورهای بستر ثابت و بستر سیال تغییر چندانی نمی‌کند (در بستر ثابت و سیال روند افزایشی دارد). نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  در راکتورهای بستر سیال همیشه برابر ۲ است که این نسبت در راکتورهای بستر ثابت همیشه کمتر از ۲ و با افزایش دما افزایش می‌یابد. همچنین این نسبت در راکتور پلاسمای با افزایش شدت جریان خوراک و همچنین افزایش نسبت مولی خوراک، کاهش می‌یابد. در تحقیقی توسط عبداللهی‌فر در سال ۱۳۹۱ [۹]، تحلیل سینتیکی اکسایش جزئی متان با استفاده از نرم‌افزار CHEMKIN و شرایط مختلف عملیاتی و استفاده از راکتور پلاگ صورت گرفته است. نتایج انتخاب‌پذیری محصولات اصلی اکسایش جزئی متان در محدوده دمایی  $1000-2000^\circ\text{C}$ ، فشار اتمسفر، سرعت جریان مخلوط گاز خوراک  $30\text{ cm/sec}$  و برای سه نسبت مختلف خوراک نشان داده شده است. تمامی پارامترها یکسان بوده و تنها نسبت‌های خوراک متغیر است. تحقیق برای سه نسبت خوراک

با تمامی این محدودیت‌ها، نتایج درخوری برای تحقیق ثبت شد. با توجه به تحلیل گاز خوراک، اضافه کردن مقدار کمی آب به راکتور در محفظه احتراق می‌تواند درصد تبدیل متان را بین ۵ الی ۱۰ درصد بالا ببرد. محفظه احتراق در صورتی که دمای آن بین ۷۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد، بیشترین میزان تولید دوده را دارد. بنابراین باید دماهایی خارج از این محدوده دمای عملیاتی انتخاب کرد. در صورتی که دمای بخش واکنش راکتور بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد، می‌توان به درصد تبدیل متان بالای ۷۵ درصد رسید. نسبت گاز سنتز در صورتی بین ۱/۷ الی ۱/۹۲ قرار می‌گیرد که نسبت تعادلی بین متان و اکسیژن خالص ثابت باشد.

هدف از این کار عبارت است از بررسی فرایند تولید گاز سنتز با دو روش اکسایش جزئی و تبدیل با بخار، به گونه‌ای که پارامترهای اثرگذار بر فرایند و همچنین چگونگی تأثیرگذاری آن‌ها مشخص شود. همچنین با بررسی میزان انرژی مصرفی و حداقل کردن هزینه‌ها، روش تولید بهینه برای تولید گاز سنتز انتخاب شود. مسائلی از قبیل دمای بهینه راکتور برای تولید بیشتر محصول و دستیابی به نسبت بهینه برای تولید گاز سنتز با تغییر دبی خوراک و پارامترهای راکتور از دیگر موارد مورد مطالعه در این مقاله هستند.

## ۲ بخش نظری

به صورت کلی روش‌های شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزارهای شبیه‌سازی، نیاز به تابعی دارند که بتوان با استفاده از آن‌ها مقادیر مجهول را مورد محاسبه قرار داد. بدیهی است، زمانی که از نرم‌افزار شبیه‌سازی استفاده می‌شود، برخی داده‌ها به عنوان شرایط مرزی وارد می‌شوند و قوانین و مدل‌هایی این شرایط را با مجهولات مرتبط می‌سازند. در بسیاری از موارد نظیر شبیه‌سازی فرایند با استفاده از نرم‌افزار اسپن پلاس، مدل‌ها به صورت پیش‌فرض وجود دارند و می‌توان با در نظر گرفتن شرایط فیزیکی مربوط به مسأله، بهترین مدل را انتخاب کرد.

## ۲-۱ مدل ترمودینامیکی

انتخاب مدل ترمودینامیکی از مهم‌ترین مراحل است که باید در دستور کار قرار گیرد. برای سامانه مورد مطالعه در این تحقیق، بهترین مدل ترمودینامیکی، معادله حالت پنگ - رابینسون است. این معادله در سال ۱۹۷۶ و در دانشگاه آلبرتا به دست «دینگ یو پنگ» و «دونالد رابینسون» معرفی شده است. این معادله برای شرایطی نظیر سامانه‌های آلی با پیچیدگی زیاد بسیار مناسب است. در دمای بالاتر از منفی ۲۷۱ درجه سانتی‌گراد و فشار کمتر از psia و ۱۵۰۰۰ و برای حالت‌های یک، دو و سه فاز نیز قابل

به ترتیب برابر  $O_2/CH_4 = 8/22/70$ ،  $O_2/CH_4/N_2 = 4/26/70$ ،  $O_2/CH_4/N_2 = 70/15/15$  و نتایج نشان داد که نسبت  $O_2/CH_4$  به ترتیب برای نسبت‌های خوراک مذکور افزایش می‌یابد.

عبداللهی‌فر [۹] گزینش‌پذیری محصولات اکسایش جزئی متان به واسطه تأثیر افزایش نیتروژن به خوراک ورودی در دمای ۱۵۰۰ K و فشار اتمسفر را نیز مورد مطالعه قرار داد. نتایج حاکی از آن بود که وقتی نسبت  $N_2$  در سامانه به میزان صفر است،  $H_2$  کمترین میزان گزینش‌پذیری را نسبت به حالتی که نیتروژن در خوراک استفاده شود را دارد و با افزایش نسبت  $N_2$  به سامانه، گزینش‌پذیری  $H_2$  نیز افزایش می‌یابد و برای مقادیر ۷۰ و ۸۵ درصد نیتروژن، تفاوت زیادی بر انتخاب‌پذیری هیدروژن مشاهده نمی‌شود. بنابراین مقادیر ۷۰ درصد نیتروژن برای این نسبت خوراک مناسب بوده و به‌طور کلی افزایش نیتروژن از صفر درصد به ۷۰ درصد باعث افزایش ۴ درصد انتخاب‌پذیری بیشتر هیدروژن و حدود ۳ درصد انتخاب‌پذیری کمتر متان می‌شود. بنابراین مقدار ۷۰ درصد نیتروژن به‌عنوان بهبوددهنده فرایند مناسب است. شایان‌گفتن است افزایش نیتروژن تأثیری بر مقادیر تولیدی  $CO$ ،  $H_2O$  و  $CO_2$  ندارد.

تبدیل متان و اکسیژن برای نسبت‌های مختلف خوراک در فشار اتمسفر و شرایط عملیاتی یکسان، نشان داد که  $O_2$  در محدوده دمایی گفته شده به‌صورت کامل تبدیل می‌شود اما متان در این محدوده دمایی، کامل تبدیل نشده و با افزایش دما مقادیر درصد تبدیل آن افزایش می‌یابد و در دماهای بیشتر از ۱۷۵۰ K تمامی متان تبدیل می‌شود. نکته دیگر این است که با افزایش مقادیر اکسیژن و کاهش مقدار  $CH_4$  در خوراک، مقدار درصد تبدیل متان در دماهای پایین کاهش یافته و میزان تبدیل  $CH_4$  برای نسبت‌های  $N_2/CH_4/O_2 = 4/26/70$ ،  $N_2/CH_4/O_2 = 8/22/70$  و  $N_2/CH_4/O_2 = 15/15/70$  به ترتیب دارای درصد تبدیل ۸۳، ۴۲ و ۲۳ در دمای ۱۲۵۰ K است. بنابراین نتایج این نمودار با نتایج ارائه‌شده در بخش «تأثیر تغییرات دما و نسبت‌های مختلف خوراک» همخوانی دارد و نشان می‌دهد که درجه حرارت و نسبت خوراک  $N_2/CH_4/O_2$  نقش اساسی در تبدیل متان و در نهایت تولید هیدروژن را دارند.

فرایند تولید گاز سنتز به روش اکسایش جزئی متان توسط انواری و خرد رنجبر [۱۰] در مقیاس نیمه‌صنعتی با طراحی راکتور صورت پذیرفت. هدف از انجام آن تحقیق، تعیین معیارهای اصلی فرایند تولید گاز سنتز به روش اکسیداسیون جزئی متان (POX) بود. البته تعیین هدف بر اساس شرایط عملیاتی قابل تنظیم با توجه به محدودیت‌های موجود انجام گرفت. برخی از آن محدودیت‌ها عبارت بودند از طراحی کوره، عدم کنترل دمای پیش‌گرمکن‌های گاز طبیعی و اکسیژن و آب، محدودیت در سامانه باگانی، نداشتن تحلیل خوراک، نبودن تجهیزات ایمنی فرایند و مواردی از این دست [۱۱].

می‌شوند تا ضریب بی‌مرکزی که یک تابع درجه سه می‌باشد محاسبه شود.

$$A = \frac{aap}{R^2 T^2} \quad (7)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (8)$$

$$\omega^3 - (1 - B)\omega^2 + (A - 2B - 3B^2)\omega - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (9)$$

## ۲-۲ سینتیک واکنش

در سامانه‌های واکنشی، سینتیک مهمترین موردی است که باید به آن توجه کرد. سینتیک تبدیل با گاز متان در مقالات بسیار متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از مقالاتی که به صورت بسیار دقیق به بررسی این موضوع پرداخته است، مقاله هو و هیوز بود [۱۲] در این پژوهش، سینتیک تبدیل با متان بر روی کاتالیزور نیکل به روی آلومینیم‌اکسید از فاز آلفا

استفاده است. نسبت به سایر مدل‌ها در فاز گازی و تعادل بخار مایع، پاسخ‌های دقیق‌تری ارائه می‌دهد. معادله پیک-رابینسون همراه با ثوابت در زیر ارائه شده است:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (1)$$

که در معادله بالا  $p$  فشار،  $T$  دما،  $V_m$  حجم مولی،  $R$  ثابت جهانی گازها و  $a$ ،  $b$ ،  $\alpha$  به صورت معادلات (۲) تا (۶) بیان می‌شوند:

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{p_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{0.07780 R T_c}{p_c} \quad (3)$$

$$\alpha = (1 + k(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (4)$$

جدول ۱ ویژگی کاتالیزور در مطالعه هو و هیوز [۱۲]  
Table -1 Catalyst properties in Hu and Hughes study [12].

properties	Value
NiO content (%)	17-15
Contact level (BET. M2 / g)	30-14
Physical density (g / cm2)	20-3
Geometric density (g / cm2)	79-1
Empty volume (cm3 / g)	0.246
Porosity (cm3 / cm3)	0.44

مورد بررسی قرار گرفته است. برای شبیه‌سازی حاضر تنها از نتایج این مطالعه برای شبیه‌سازی استفاده می‌شود. در جدول ۱ ویژگی‌های کاتالیزور استفاده شده در مطالعه هو و هیوز نشان داده شده است [۱۲]. پارامتر دیگری که در مورد کاتالیزورها بسیار مهم است، تابعیت میزان فعالیت آن نسبت به زمان است که در پژوهش هو و هیوز مورد مطالعه قرار گرفت [۱۲]. واکنش‌های بسیاری را می‌توان در سامانه‌های تبدیل تعریف کرد. برخی از مهم‌ترین واکنش‌های تبدیل با متان به همراه ثابت تعادل و بعد آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

تمامی کارهای تجربی در پژوهش هو و هیوز انجام شدند تا سینتیک واکنش مربوط به واکنش‌های مهم به دست آیند. یکی از مهم‌ترین مواردی که باید مد نظر قرار گیرد این است که سینتیک باید به صورت سینتیک‌های کاتالیزی قابل تعمیم و استفاده در نرم‌افزارها ایجاد شود. معادله سرعت واکنش‌های

که  $T_c$ ،  $T_r$  و  $p_c$  به ترتیب فشار بحرانی، دمای بحرانی و دمای کاهش یافته می‌باشد و همچنین  $k$  تابعی از ضریب بی‌مرکزی ( $\omega$ ) می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6)$$

البته یکی از مهمترین مواردی که در مورد گازهای سنتز وجود دارد، محاسبه ضریب بی‌مرکزی با استفاده از معادله حالت است. معمولاً این حالت، در فرم خطی مرتبه سه حاصل می‌شود که برای معادله حالت پنگ-رابینسون به صورت معادلات (۷) تا (۹) ارائه می‌شود.

ضرایب ثابت  $A$  و  $B$  به صورت زیر تعریف می‌شوند؛ این ضرایب ثابت بعد از محاسبه در معادله (۹) جاگذاری

جدول ۲ برخی از مهم‌ترین واکنش‌های تبدیل با متان به همراه ثابت تعادل و بعد آن  
Table 2 Some of the most important methane reforming reactions and equilibrium constant and its dimension

NO.	Reaction	Kpi Constants	Unit
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	$1.198 * 10^{17} \exp(-26830/T)$	$(\text{kPa})^2$
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$1.767 * 10^{-2} \exp(4400/T)$	$(\text{kPa})^0$
3	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$2.117 * 10^{15} \exp(-22430/T)$	$(\text{kPa})^2$
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$6.780 * 10^{18} \exp(-31230/T)$	$(\text{kPa})^2$
5	$\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 = 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2.170 * 10^{22} \exp(-40030/T)$	$(\text{kPa})^2$
6	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	$4.161 * 10^7 \exp(-10614/T)$	kPa
7	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	$5.744 * 10^{-12} \exp(20634/T)$	$(\text{kPa})^{-1}$
8	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$3.173 * 10^{-10} \exp(16318/T)$	$(\text{kPa})^{-1}$
9	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1.753 * 10^{-8} \exp(12002/T)$	$(\text{kPa})^{-1}$
10	$\text{CH}_4 + 2\text{CO} = 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	$4.190 * 10^{-12} \exp(22022/T)$	$(\text{kPa})^{-1}$
11	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0.730 \exp(1388/T)$	$(\text{kPa})^0$

فرایند مورد بررسی قرار می‌گیرند که به تفکیک روش قابل مشاهده است.

برای فرایند اکسایش جزئی همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، سه ورودی در نظر گرفته شد. این سه ورودی در یک مخلوط کننده به هم می‌پیوندند و خوراک وارد راکتور اکسایش جزئی می‌شوند. اطلاعات مربوط به ورودی‌ها شامل دما، فشار، کسر مولی، دبی، آنتالپی جریان‌ها در جدول (۳) نشان داده شده است.

راکتور تبدیل کننده یک ورودی دارد که با نام FEED نشان داده شده است. در شکل ۲ طرح‌واره‌ای از خوراک ورودی به سامانه تبدیل نشان داده شده است. علاوه بر این در جدول ۴ اطلاعات مربوط به جریان خوراک که جریان ورودی شامل فشار، کسر مولی، دبی، آنتالپی جریان‌ها به تبدیل کننده است، نشان داده شده است.

#### ۴-۲ شبیه‌سازی

همواره اولین گام در شبیه‌سازی، ایجاد نمودار کلی آن در محیط شبیه‌ساز است. در شکل ۳ دیاگرام کلی مربوط به شبیه‌سازی اکسایش جزئی نشان داده شده است. اطلاعات مربوط به جریان‌ها در بخش ۲-۳ شرح داده شد.

در تبدیل با بخار نیز هم مانند اکسایش جزئی، اولین مرحله، ایجاد دیاگرام کلی فرایندی است. در شکل ۴ دیاگرام کلی در نظر گرفته شده برای تبدیل با بخار نشان داده شده است.

اصلی طبق شماره‌گذاری در جدول ۲ در معادلات (۹) تا (۱۲) نشان داده شده است.

$$r_1 = \frac{k_1(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} / p_{\text{H}_2}^{1.25})(1 - (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 / K_{p_1} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}))}{(\text{den})^2} \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{k_2(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} / p_{\text{H}_2}^{0.5})(1 - (p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} / K_{p_2} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}))}{(\text{den})^2} \quad (10)$$

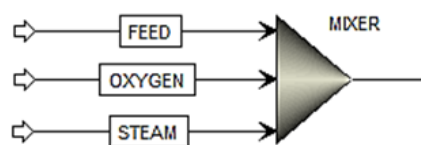
$$r_3 = \frac{k_3(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}^{1.75})(1 - (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^4 / K_{p_3} p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2))}{(\text{den})^2} \quad (11)$$

$$\text{den} = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}} p_{\text{H}}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) \quad (12)$$

که  $p_{\text{CH}_4}$  فشار جزئی متان،  $p_{\text{CO}}$  فشار جزئی مونواکسید کربن،  $p_{\text{H}_2}$  فشار جزئی هیدروژن،  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  فشار جزئی  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $p_{\text{CO}_2}$  فشار جزئی دی اکسید کربن،  $K_{p_1}$  ثابت تعادلی واکنش اول،  $K_{p_2}$  ثابت تعادلی واکنش دوم،  $K_{p_3}$  ثابت تعادلی واکنش سوم،  $K_{\text{CO}}$  ضریب جذب مونواکسید کربن،  $K_{\text{H}}$  ضریب جذب  $\text{H}$ ،  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  ضریب جذب  $\text{H}_2\text{O}$  و  $k_1$ ،  $k_2$  و  $k_3$  به ترتیب ثابت سرعت واکنش اول، دوم و سوم می باشد

#### ۳-۲ خوراک فرایندها

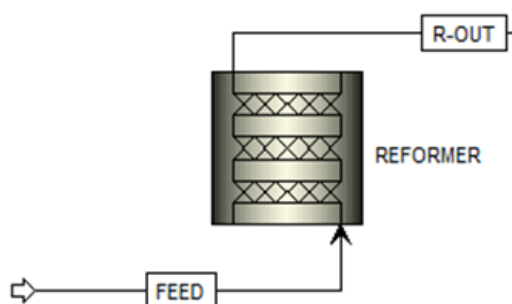
فرایندهای کلی در نظر گرفته شده برای تولید گاز سنتز، تبدیل با بخار و اکسایش جزئی است. برای هر کدام از این دو فرایند شبیه‌سازی صورت پذیرفت. خوراک‌هایی نیز در نظر گرفته شده است تا بتوان به تحلیل و بررسی آن‌ها پرداخت. در ادامه خوراک این دو



شکل ۱ طرح‌واره خوراک‌های راکتور اکسایش جزئی  
Figure 1 Schematic representation of partial oxidation reactor feeds

جدول ۳ شرایط خوراک ورودی به مخلوط‌کننده، پیش از راکتور اکسایش جزئی  
Table 3 Conditions input feed to the mixer, prior to partial oxidation reactor

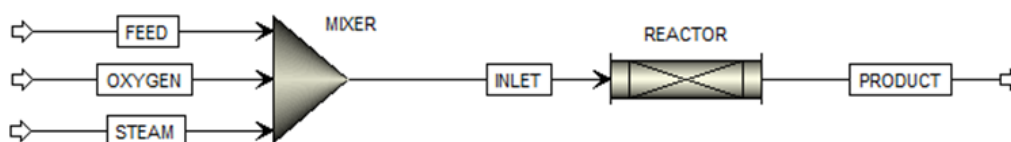
Parameter	Feed	Oxygen	Vapor
Temperature(°C)	620	200	360
Pressure(bar)	28.013	27	28.013
Vapor fraction	1	1	1
Molar flow (kmol /hr)	10260	1842.278	134.385
Mass flow (kg/hr)	156322.568	53798.376	2420.991
Volumetric flow (m3/hr)	27241.631	2650.967	239.134
Enthalpy (Gcal/hr)	-285.942	-19.014	-7.145
<b>Molar flow (kmol/hr)</b>			
CO <sub>2</sub>	400	0	0
Co	260	0	0
H <sub>2</sub>	2200	0	0
CH <sub>4</sub>	3200	0	0
O <sub>2</sub>	0	1473.822	0
H <sub>2</sub> O	4200	368.456	134.385



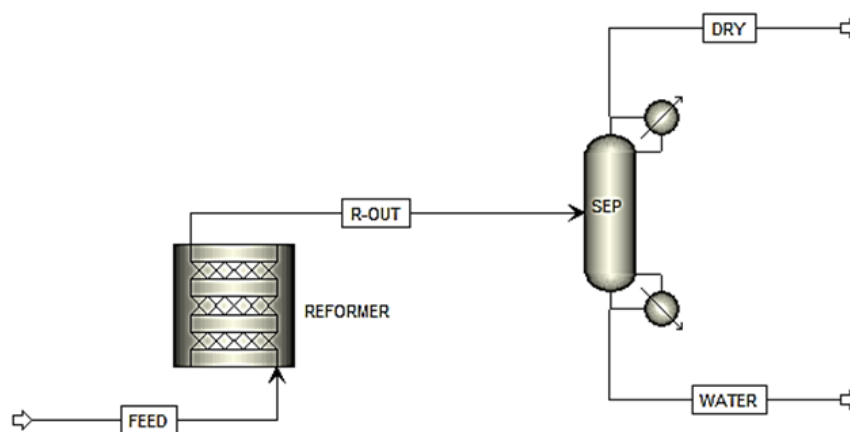
شکل ۲ طرح‌واره از خوراک ورودی به راکتور تبدیل بخار  
Figure 2 Schematic of the input feed to the steam reforming reactor

جدول ۴ ویژگی‌های خوراک ورودی به راکتور تبدیل‌کننده  
Table 4 Characteristics of input feed to reformer reactor

Parameter	Value
Temperature(°C)	600
Pressure(bar)	22
Vapor fraction	1
Molar flow (kmol/hr)	11986.982
Mass flow (kg per hour)	204430
Volumetric flow (m3/hr)	39127.914
Enthalpy (Gcal/hr)	-452.107
<b>Molar flow (kmol /hr)</b>	
Co <sub>2</sub>	453.308
CO	8.211
H <sub>2</sub>	967.319
CH <sub>4</sub>	3241.338
N <sub>2</sub>	10.709
Water	7216.096



شکل ۳ نمودار کلی شبیه‌سازی راکتور اکسایش جزئی  
Figure 3 General diagram of partial oxidation reactor simulation



شکل ۴ دیاگرام کلی در نظر گرفته شده برای تبدیل با بخار  
Figure 4 General diagram for steam reforming



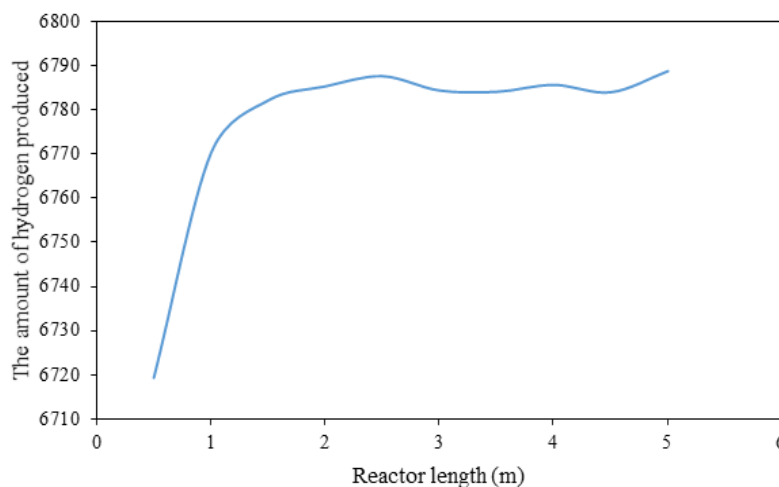
## ۳ نتایج و بحث

## ۳-۱ نتایج بررسی راکتورهای اکسایش جزئی

طول راکتور اکسایش جزئی بر روی هیدروژن تولیدی تأثیر مستقیم دارد. میزان عمده هیدروژن تولیدی در این راکتور، در یک متر اول فرایند، تولید می‌شود. این نقطه، قسمتی بحرانی است که در کمتر از آن، افت شدید میزان هیدروژن تولیدی وجود دارد. بنابراین همواره سعی می‌شود که فرایند در نقطه‌ای دورتر از این نقطه قرار گیرد. به عبارتی بایستی طول راکتور بیش از یک متر در نظر گرفته شده و طراحی‌ها با حاشیه اطمینان بیشتری از این قسمت بحرانی انجام شوند. شکل ۵ نشان‌دهنده میزان هیدروژن تولیدی بر حسب طول راکتور است. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، میزان عمده هیدروژن تولیدی در یک متر اول راکتور تولید می‌شود و در نگاه اول شاید نیاز نباشد که طول راکتور بیشتر از یک متر در نظر گرفته شود. در صنعت موارد زیادی در نظر گرفته می‌شود. یکی از این موارد دور بودن از شرایط بحرانی است. در این شکل، حدود یک متر، قسمتی بحرانی است که در کمتر از آن، افت شدید میزان هیدروژن تولیدی دیده می‌شود، بنابراین همواره سعی می‌شود که فرایند در دورتر از این نقطه قرار گیرد.

روند تولید مونوکسید کربن درست برعکس میزان هیدروژن تولیدی است. واکنش جابجایی آب و گاز در طول راکتور، افزایش مقدار هیدروژن و در مقابل، کاهش مونوکسید کربن را به دنبال دارد. طول‌های کمتر از ۲ متر، به واسطه تغییرات عمده، انتخاب چندان مناسبی نیستند. معمولاً سعی می‌شود پارامترها در نقاطی قرار گیرند که تغییرات در پارامترهای دیگر، تغییرات عمده‌ای را در آن ایجاد نکنند. به همین دلیل اعدادی بالاتر از ۲ یا ۲/۵ متر مناسب هستند. میزان تولید

میزان تبدیل همواره یکی از بحث‌های اساسی در سامانه‌های صنعتی است. میزان تبدیل تولید گاز سنتز را می‌توان به دو صورت کربن‌محور و هیدروژن‌محور مورد بحث قرار داد. در روش اول می‌توان با در نظر گرفتن کربن، به بحث در مورد میزان تبدیل، پرداخت. در روش اول، باید توجه شود که هر مول متان ورودی به فرایند می‌تواند سبب تولید یک مول مونوکسید کربن شود. میزان مونوکسید کربن تولیدی فرایند در مقایسه با مقدار متان ورودی می‌تواند نشان‌دهنده میزان تبدیل سامانه باشد. دومین روش نیز در نظر گرفتن هیدروژن است. در این روش باید توجه کرد که هر مول متان ورودی می‌تواند سبب ایجاد دو مول هیدروژن شود. بنابراین مقایسه هیدروژن قابل تولید با استفاده از متان ورودی در مقابل مقدار تولید شده آن می‌تواند نشان‌دهنده میزان تبدیل هیدروژن باشد. درصد تبدیل متان، مونوکسید کربن و هیدروژن در راکتور تبدیل با بخار به ترتیب حدود ۱۴٪، ۱۱٪ و ۴۴٪ نسبت به درصد تبدیل آن‌ها در راکتور اکسایش جزئی بیشتر است. بنابراین دیده می‌شود که استفاده از تبدیل با بخار از نظر میزان تولید گاز سنتز دارای بازدهی بالاتری نسبت به سامانه اکسایش جزئی است. در راکتورهای اکسایش جزئی، بعد از ورود خوراک به راکتور و گذشت حدود نیم متر از طول لوله، واکنش متوقف می‌شود و تبدیل‌ها صورت نمی‌پذیرد. با توجه به اینکه مهندسان همواره در صدد کاهش هزینه‌های پروژه هستند، می‌توان برای دستیابی به بازدهی مشابه، طول راکتور را کوتاه‌تر فرض کرد. راکتورهای بزرگ‌تر، علاوه بر پیچیدگی‌های ظاهری، مشکلات جانبی دیگری نظیر جانمایی دشوار را نیز با خود به همراه دارند.

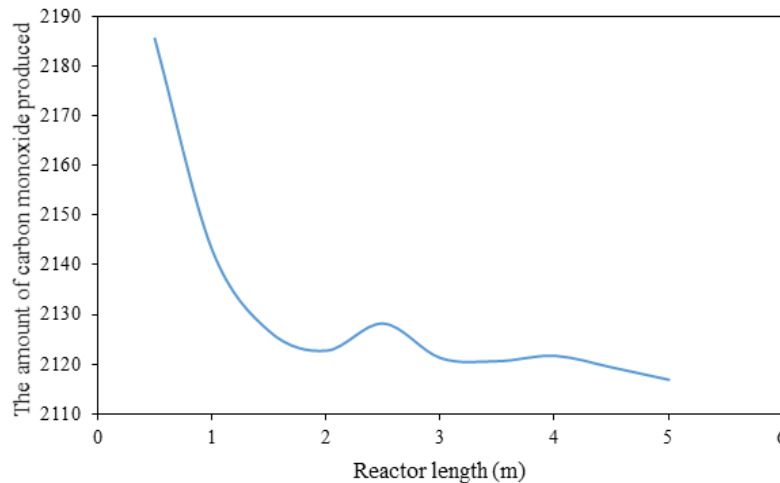


شکل ۵ تأثیر طول راکتور بر روی هیدروژن تولیدی از راکتور اکسایش جزئی  
Figure 5 The effect of reactor length on the hydrogen produced by the partial oxidation reactor

کمینه فرایند است. اهمیت این موضوع را می‌توان از چند جنبه مورد بررسی قرار داد. در اندازه‌های صنعتی تولید گاز سنتز، یکی از مهم‌ترین مشکلات فرایند، دماهای بیشینه بسیار بالای فرایند است که در نقاطی شکل می‌گیرد و سبب تخریب بدنه راکتور می‌شود. به همین دلیل بررسی سامانه از نظر بیشینه دما دارای اهمیت بسیار بالایی است. از طرفی دیگر بیشینه و کمینه دما در یک راکتور، یک گرادیان دمایی را ایجاد می‌کند و گرادیان دما در یک سامانه می‌تواند تغییرات انقباض و انبساط را به دنبال داشته باشد

مونوکسید کربن بر حسب طول لوله در شکل ۶ نشان داده شده است.

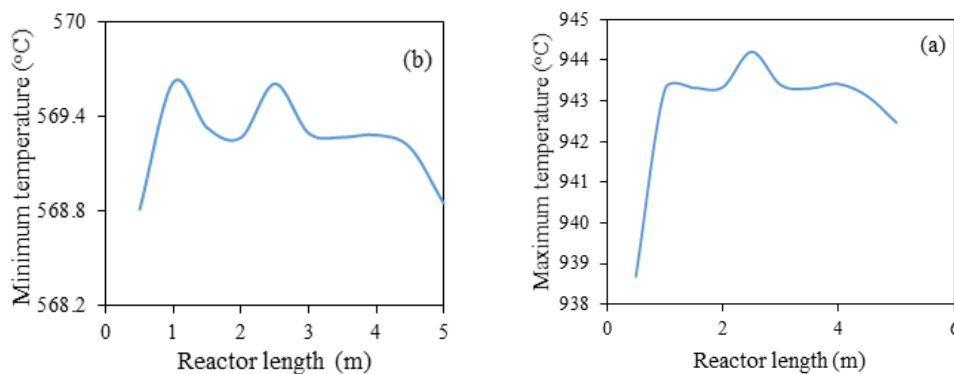
همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود مقدار مونوکسید کربن تولید شده در طول فرایند کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش را می‌توان به نرخ بالای واکنش در ابتدای راکتور و همچنین واکنش جابجایی آب و گاز در طول واکنش دانست. واکنش جابجایی آب و گاز در طول راکتور، سبب افزایش در مقدار هیدروژن تولیدی می‌شود و در مقابل، کاهش مونوکسید کربن را به دنبال دارد. با توجه به شکل ۶ نیز باید گفت



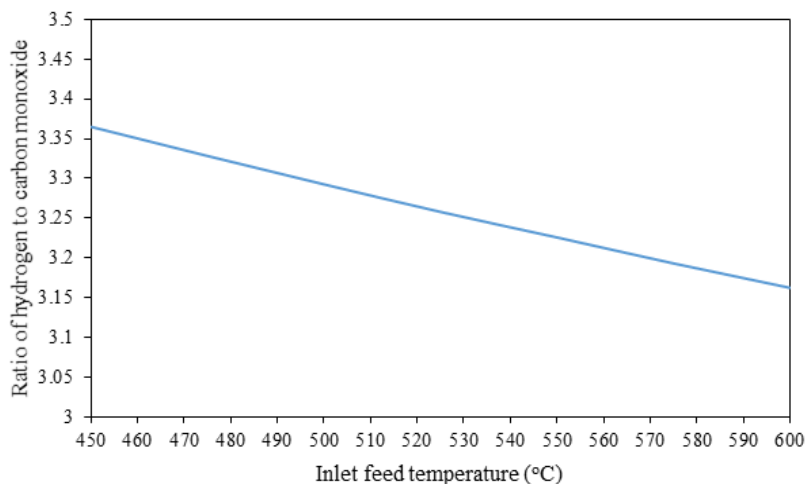
شکل ۶ میزان مونوکسید کربن تولیدی با استفاده از راکتور اکسایش جزئی  
Figure 6 The amount of carbon monoxide produced using partial oxidation reactor

که این موضوع می‌تواند سبب تخریب بدنه شود. در شکل ۷-a تغییرات دمای بیشینه فرایند نسبت به تغییر طول راکتور آورده شده است. تغییرات کمینه دمای اکسایش جزئی نسبت به طول راکتور نیز در شکل ۷-b نشان داده شده است. همچنین افزایش دمای خوراک ورودی به راکتور اکسایش جزئی، باعث افزایش تولید هیدروژن و CO خواهد شود. البته نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن با افزایش نسبی دما، از ۳/۳۶ تا ۳/۱۶ روند کاهشی

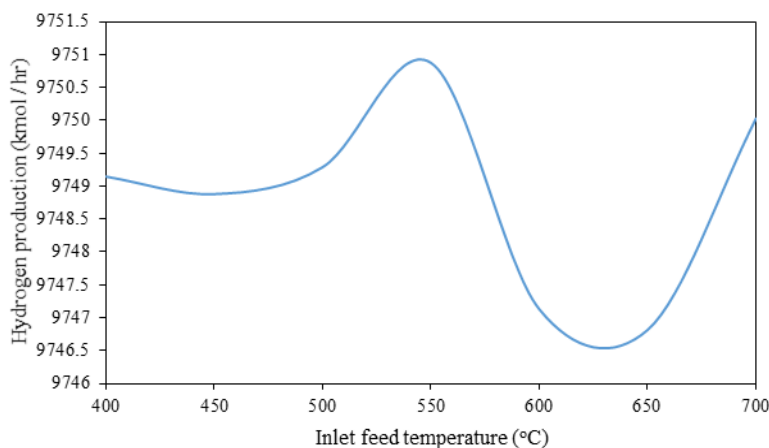
که طول‌های کمتر از ۲ متر نمی‌تواند مناسب باشد. زیرا در این قسمت‌ها، تغییرات عمده دیده می‌شود. در اندازه‌های صنعتی، پارامترهای بسیاری وجود دارند که ممکن است تغییر کنند. به همین دلیل سعی می‌شود پارامترها در نقاطی قرار گیرند که تغییرات در پارامترهای دیگر، تغییرات عمده‌ای را در آن ایجاد نکند. به همین دلیل اعدادی بالاتر از ۲ یا ۲/۵ متر مناسب هستند. از دیگر پارامترهایی مورد بررسی، دمای بیشینه و دمای



شکل ۷ تغییرات (a) - دمای بیشینه و (b) - دمای کمینه سامانه اکسایش جزئی نسبت به طول راکتور  
Figure 7 Variation of a) maximum temperature and b) minimum temperature of the partial oxidation system with the length of the reactor



شکل ۸ تغییرات نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در فرایند اکسایش جزئی نسبت به تغییرات دمای خوراک  
Figure 8 Variation of  $H_2/CO$  in partial oxidation process with the inlet feed temperature



شکل ۹ میزان هیدروژن تولیدی از تبدیل با بخار بر حسب دمای خوراک ورودی  
Figure 9 The amount of produced hydrogen by steam reforming versus inlet feed temperature

کنترل کرد.

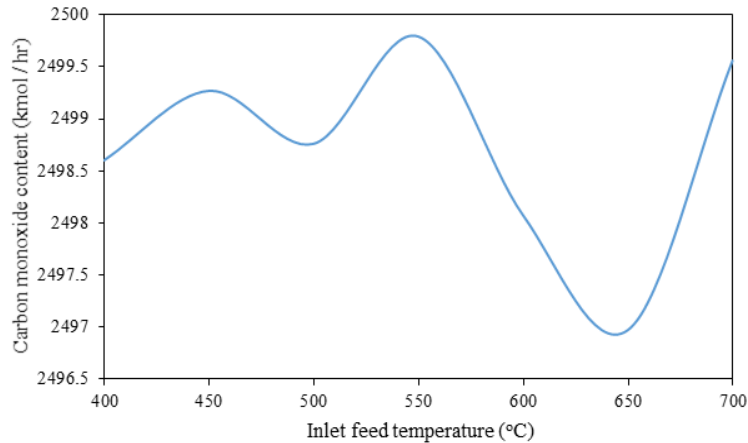
### ۳-۲ نتایج بررسی راکتورهای تبدیل با بخار

دمای خوراک ورودی به سامانه تبدیل با بخار می‌تواند یکی از مهم‌ترین پارامترهایی باشد که بر روی بازدهی فرایند تأثیرگذار است. فرایند تبدیل با بخار، فرایندی گرماگیر است. بنابراین به شار حرارتی برای پیشبرد فرایند نیاز است. با این حال، نیاز به این پارامتر را می‌توان با انجام کارهایی نظیر افزایش دمای خوراک ورودی کم کرد. تغییر دمای خوراک ورودی علاوه بر پروفایل دمایی می‌تواند بر روی پارامترهایی دیگر نظیر شار حرارتی تأثیرگذار باشد.

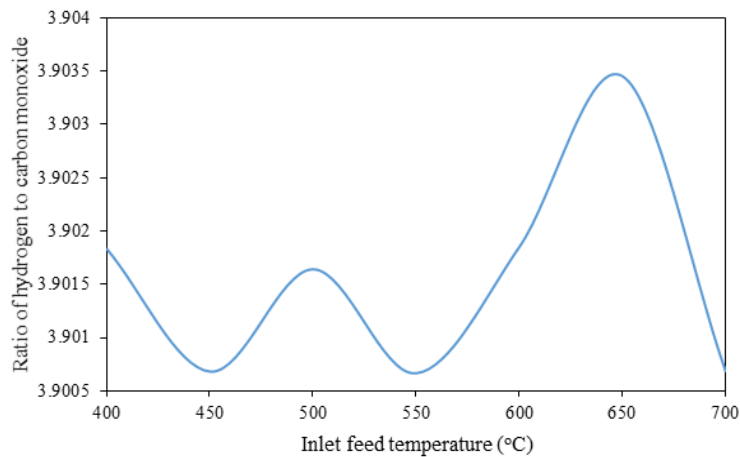
تغییرات هیدروژن تولیدی و همچنین مونوکسید کربن تولیدی در اثر تغییر دمای خوراک ورودی نیز می‌تواند حائز اهمیت بسیار بالایی باشد. در شکل ۹ و شکل ۱۰ به ترتیب تغییر مقدار هیدروژن و مونوکسید کربن بر

دارد. همچنین افزایش دمای خوراک مشکل بزرگ‌تری با خود به همراه دارد و آن افزایش دمای بیشینه فرایند است. افزایش دمای بیشینه مشکلاتی را چه از نظر فرایندی و چه از نظر فنی ایجاد خواهد کرد. از نظر فرایندی افزایش دما می‌تواند انرژی لازم را برای ایجاد دوده به عنوان مهم‌ترین مشکل فرایندی تولید گاز سنتز فراهم کند. از طرفی دیگر می‌تواند باعث ایجاد گرادیان‌های دمایی شدید یا نقاط با دمای بالا شده، سبب تخریب راکتور می‌شود.

با افزایش دما، تغییراتی در مقدار هیدروژن و مونوکسید کربن ایجاد می‌شود. این عامل می‌تواند تغییراتی را در مقدار نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن ایجاد کند. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، تغییر دمای خوراک سبب تغییر نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن شده است. بنابراین برای تنظیم این پارامتر، دمای خوراک ورودی به راکتور را می‌توان



شکل ۱۰ میزان مونوکسید کربن تولیدی از فرایند تبدیل با بخار بر حسب تغییرات دمای ورودی  
Figure 10: The amount of produced carbon monoxide by the steam reforming process versus inlet temperature changes



شکل ۱۱ تغییرات نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در راکتور تبدیل با بخار نسبت به دمای خوراک ورودی  
Figure 11 variation of the ratio of hydrogen to carbon monoxide in the steam reforming reactor versus the inlet feed temperature

مهم‌ترین نتایج به صورت زیر بیان می‌شود:  
\* افزایش طول راکتور پلاگ در سامانه‌های تبدیل با بخار اگرچه به انجام کامل‌تر واکنش‌ها کمک می‌کند؛ اما به واسطه گرماگیر بودن فرایند، نیازمند مصرف انرژی بیشتر جهت وارد شدن شار حرارتی لازم به راکتور خواهد بود.

\* طول راکتور اکسایش جزئی بر روی هیدروژن تولیدی تأثیر مستقیم دارد. میزان عمده هیدروژن تولیدی در این راکتور، در یک متر اول فرایند تولید می‌شود. این نقطه، قسمتی بحرانی است که در کمتر از آن، افت شدید میزان هیدروژن تولیدی وجود دارد. بنابراین همواره سعی می‌شود که فرایند در نقطه‌ای دورتر از این نقطه قرار گیرد. به عبارتی بایستی طول راکتور بیش از یک متر در نظر گرفته شده و طراحی‌ها با حاشیه اطمینان بیشتر از این قسمت بحرانی انجام شوند.

اثر تغییر دمای خوراک ورودی آورده شده است. البته تغییرات نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در فرایند تبدیل با مانند فرایند اکسایش جزئی، روند یکنواخت نزولی نداشته و کاملاً سینوسی است. بزرگ‌ترین نسبت برای خوراک با دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و کم‌ترین میزان نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن برای خوراک با دمای ۴۵۰، ۵۵۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد رقم می‌خورد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

#### ۴ نتیجه‌گیری

در کار حاضر، تولید گاز سنتز با دو روش اکسایش جزئی و تبدیل با بخار مورد مطالعه قرار گرفته و با بررسی پارامترهایی مانند میزان تبدیل، نسبت هیدروژن به CO، دما و فشار راکتورها در طول فرایند تولید،

## مراجع

- [1] Agee K.L., Agee M.A., Weick L.J., Trepper E.L., Synthesis Gas Production System And Method, 2000.
- [2] Rostrup-Nielsen J.R., Production Of Synthesis Gas, Catal. Today. 1993 ,324-305 ,18.
- [3] Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Nørskov J.K., Hydrogen And Synthesis Gas By Steam- And CO<sub>2</sub> Reforming, Adv. Catal. -65 ,47 2002 ,139.
- [4] Farahi A., Alavi Amlashi S., Synthesis gas production by catalytic POX process on Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a bubble fluidized bed reactor, 11th National Chemical Engineering Congress, Tarbiat Modares University, November 2006, Tehran Iran.
- [5] Farahi A., Alavi Amlashi S., The comparison between the efficiency of fixed bed and fluidized bed reactors in synthesis gas production by POX Process, 11th National Chemical Engineering Congress, Tarbiat Modares University, November 2006, Tehran, Iran.
- [6] Reyes S.C., Sinfelt J.H., Feeley J.S., Evolution of Processes For Synthesis Gas Production: Recent Developments in an Old Technology, Ind. Eng. Chem. Res. -1588 ,42 2003 ,1597.
- [7] Farrokhi F., Dadkhah M., Omidkhah M., Gas synthesis from CH<sub>4</sub> in Plasma Reactor, 11th national chemical engineering Congress, 2006.
- [8] Keihani K., Fatemi Sh., Minasian R., Mathematical modeling of Gas synthesis production by POX process in fluidized bed membrane reactors, 11th national chemical engineering Congress, 2006.
- [9] Abdollahifar M., Nekouei H., Zamani M., Hasanzadeh Pai Borji M., kinetic evaluation of partial oxidation of methane to hydrogen in plug reactor, 1st national conference of oil, gas, petrochemical and powerplant, 2012.
- [10] Anvari A., Kherad Rznjbar R., Gas synthesis production by POX process in a semi industrial scale, 12th national chemical engineering Congress, 2008.
- [11] Page J., Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts, Paris Ed. Tech. 1987.
- [12] Hou K., Hughes R., The Kinetics of Methane Steam Reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, Chem. Eng. J. 2001 ,328-311 ,82.