Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.2 page 3-15 ,summer 2021

key words

Synthesis gas

Partial oxidation reaction

Vapor reforming reaction

Simulation

Modeling of synthesis gas production reactor using Aspen plus

Maryam Farhvashi¹, Dariush Jafari^{2*}, Morteza Esfandyari³, Hossein Esmaili²

- 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.

*To whom correspondence should be addressed: dariush.Jafari@yahoo.com

یژو،ش می کاربردی پر مہندسی شیمی - پلیمر مدلسازی راکتور تولید گاز سنتز با استفاده از نرمافزار اسپن پلاس مريم فرەوشى'، داريوش جعفرى`*، مرتضى اسفنديارى''، حسين اسماعيلى' 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 چکىسدە فصلنامه علمي - پژوهشی بین رشته ای سال پنجم، شماره ۲، نسخه ۱ تابستان ۱۴۰۰ ، صفحه ۱۵-۳ موضوع: گاز سنتز مخلوطی از گازهای هیدروژن و مونوکسیدکربن است. این گاز به عنوان ماده واسطه برای تولید فراوردههای 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. شبیه سازی واحدهای پالایشگاهی با توجه به پیچیدگی فرایند و عدم وجود سینتیک مناسب، همواره با مشکلات فراوانی همـراه بـوده اسـت. در سـالهای اخیـر، نرمافزارهایـی ماننـد اسـپن پـلاس بـرای 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 كلميات كليبدي تبديل با بخار و روش اكسايش جزئي با استفاده از نرمافزار Aspen Plus V8.4 انجـام شـد. نتایے اصلی: با بررسی پارامترہایی مانند میزان تبدیل، دما و فشار گاز سنتز راکتورها در طول فرایند تولید بر میزان هیدروژن و مونواکسید کربن تولیدی و نسبت هیدروژن و منوکسید کربن، نتایج شبیهسازی نشان داد که پس از واكنش اكسايش جزئي تنظيم ضرايب سينتيكي واكنشها، پارامترهايي نظير دماي خوراك ورودي، طـول راکتـور و زمـان مانـد روی میـزان تولیـد محصـولات مدنظـر تأثیـر دارنـد. در واكنش تبديل با بخار فرایند اکسایش جزئی، حداکثر نسبت هیدروژن به منوکسید کربن در دمای °C ۴۵۰، برابـر بـا ۳/۳۸ بـود در حالـی کـه در فراینـد تبدیـل بـا بخـار در دمـای شبيەسازى °C ۶۵۰ °C برابـر بـا ۳/۹۰ بدسـت آمـد. نتايـج نشـان داد كـه اسـتفاده از تبديـل بـا بخار از نظر میران تولید گاز سنتز دارای بازدهی بالاتری نسبت به سامانه اکسایش جزئے است. *مسئول مكاتبات:

dariush.Jafari@yahoo.com

۱ مقدمه

گاز سنتز در فرایندهای مختلفی از صنایع پتروشیمی تا صنایع متالورژی مورد استفاده قرار می گیرد و به صورت ترکیبی از ۲+CO یا به صورت محصولات جداگانهای همچون هیدروژن و مونوکسید کربن خالص، کاربرد دارد. چنانچه به صورت ترکیب ۲+CO 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].

اهميت توليد گاز سنتز به عنوان يکې از مواد اوليه مادر در تولید محصولات شیمیایی و سوختهای مصرفی، باعث تحقیقاتی بر روی روش های 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، تحقيقات بي شماري پيرامون عملكرد راكتورها و نحوه تأثیر پذیری آن ها از پارامترهای عملیاتی شده است. عملکرد کاتالیزور ۲/۵ درصد وزنی Ni/AL₂O در واکنش اکسایش جزئی متان در دو راکتور بستر ثابت و بستر سیال توسط فرهی و علوی با خوراک رقیق شده با نیتروژن به نسبت مولی، N_Y:CH_F:O_Y = ۴:۲:۱، مورد بررسی قـرار گرفـت[۴]. بـر اسـاس نتایـج آن تحقیـق، در هـر دو نـوع راكتـور بـا افزايـش دمـا، ميـزان درصـد تبديـل متان و گزینشپذیری نسبت به مونوکسیدکربن و هیدروژن افزایش می یابد اما میزان درصد تبدیل متان و گزینش پذیری 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 (CH₄/O₇) در راکتور بستر ثابت را بررسی کردند. مشابه این اثر نیز در راکتور بستر سیال مورد مطالعه قرار گرفت. هـر دو بررسـی در دمـای ۸۵۰ درجـه سـانتیگراد 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 تبديل متان كاهم مييابد اما تغييرات نسبت مولى خـوراک تأثیـر متفاوتـی در دو راکتـور بسـتر ثابـت و بسـتر سیال دارد. در راکتور بستر ثابت با افزایش نسبت مولی خـوراک، گزینـش نسـبت بـه مونوکسـیدکربن و هیـدروژن ابتدا روند افزایشی دارد، سپس با افزایش نسبت مولی خـوراک در نسـبتهای بالاتـر از نسـبت اسـتوکیومتری واکنے، مقدار گزینش یذیے کی نسبت ہے مونو کسے دکرین

و هیـدروژن کاهـش مییابـد[۶].

راکتـور پلاسـمایی مـوردی بـود کـه توسـط فرخـی و همـکاران در سـال ۱۳۸۵ [۷] بـرای تبدیـل پلاسـمایی متـان به گاز سنتز در راکتور پلاسمای هاله مثبت با منبع تغذيبه توليدكننده جريان مستقيم از طريق اكسايش 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 نياز به كاتاليزور مىتوان گاز سنتز توليد كرد. محصولات عمده اکسایش جزئی متان در راکتور پلاسمای مـورد بررسـی مونوکسـیدکربن، هیـدروژن، اتـان، اتیلـن و مقادیر کم پروپان و دی کسیدکربن است. مهم ترین متغیرهای عملیاتی تأثیر گذار بر عملکرد سامانه پلاسمای طراحیی شده برای تولید گاز سنتز عبارتند از: ولتاژ اعمال شده به راکتور، شدت جریان خوراک ورودی به راکتور و نسبت (CH₄/O₄) در خوراک. با افزایش ولتاژ درصد تبدیل متان در راکتور، انتخاب پذیری CO و مصرف انرژی سامانه بیشتر می شود؛ در حالی که نسبت (_۲/0_x) در محصول کاهش می یابد. با افزایش شدت خوراک ورودی به راکتور، درصد تبدیل متان در راکتور، مصرف انرژی سامانه و نسبت (۲۵٫/H) در محصول افزايش مي يابد. به دليل سازوكارهاي مختلف تولید هیدروژن در شرایط راکتور پلاسما، انتخاب پذیری هیدروژن در محصولات از روند خاصبی پیروی نمی کند. کیهانی و همکاران در سال ۱۳۸۵ 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(CH_e/O_v) ، درصد تبديل متان كاهش مى يابد. انتخاب پذيرى هیدروژن (S_{Hr}) در محصولات در راکتورهای پلاسما، 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 H_z/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 می یابد. همچنین این نسبت در راکتور پلاسما با افزایش شدت جریان خوراک و همچنین افزایش نسبت مولی خوراک، کاهش می یابد. در تحقیقی توسط عبداللهیفر در سال ۱۳۹۱[۹]، تحليل سينتيكي اكسايش جزئي متان با استفاده از نرمافزار CHEMKIN و شرايط مختلف عملياتي و استفاده از راکتور پلاگ صورت گرفته است. نتایج انتخاب پذیری محصولات اصلی اکسایـش جزئی متان در محدوده دمایی K ۲۰۰۰-۲۰۰۰، فشار اتمسفر، سرعت جریان مخلوط گاز خوراک m· 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

 $O_{\gamma}/CH_{\gamma} = \Lambda/\Upsilon\Gamma/V \cdot O_{\gamma}/CH_{\gamma}/N_{\gamma} = \Gamma/\Gamma/V + V_{\gamma}/CH_{\gamma}/V + V_{\gamma}/CH_{\gamma}/V + V_{\gamma}/V + O_{\gamma}/CH_{\gamma}/V + V_{\gamma}/V + O_{\gamma}/CH_{\gamma}/V + V_{\gamma}/V + V_$

عبداللهیف_([۹] گزینش پذیری محصولات اکس_ایش جزئے متان به واسطه تأثیر افزایش نیتروژن به خوراک ورودی در دمای ۱۵۰۰ K و فشار اتمسفر را نیز مورد مطالعه قرار داد. نتایے حاکمی از آن بود که وقتی نسبت N₄ در سامانه به میزان صفر است، _H کمترین میزان گزینش پذیری را نسبت به حالتی که نیتروژن در خوراک استفاده شود را دارد و با افزایش نسبت _۲۸ به سامانه، گزینش پذیری _۲۲ نیز افزایش می یابد و برای مقادیر ۷۰ و ۸۵ درصد نیتروژن، تفاوت زیادی بر انتخاب پذیری هیدروژن مشاهده نمی شود. 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 انتخاب پذیری بیشتر هیدروژن و حدود ۳ درصد انتخاب پذیری کمتر متان می شود. بنابراین مقدار ۷۰ درصد نيتروژن بهعنوان بهبوددهنده فرايند مناسب است. شایان گفتن است افزایش نیتروژن تأثیری بر مقادیر تولیدی و $H_v O \cdot CO$ ندارد. H $_v O$

تبدیل متان و اکسیژن برای نسبتهای مختلف خوراک در فشار اتمسفر و شرایط عملیاتی یکسان، نشان داد که $_{v}O$ در محدوده دمایی گفته شده بهصورت کامل تبدیل می شود اما متان در این محدوده دمایی، کامل تبدیل نشده و با افزایش دما مقادیر درصد تبدیل آن افزایش می یابد و در دماهای بیشتر از ۱۷۵۰ تمامی متان تبدیل می شود. نکته دیگر این است که با افزایش مقادیر اکسیژن وکاهش مقدار $_{v}CH$ در خوراک، مقدار درصد مقادیر اکسیژن وکاهش مقدار $_{v}CH$ در خوراک، مقدار درصد پر متان در دماهای پایین کاهش یافته و میزان تبدیل پر متان در دماهای پایین کاهش یافت و میزان تبدیل پر متان در دمای $N_v/CH_v = N_v/CH_v + 0$ تبدیل ۳۵، ۲۲ و ۳۰ در دمای ۲۵ ما ۱۲۵۰ است. بنابراین نتایج پر این نمودار با نتایج ارائه شده در بخش «تأثیر تغییرات دما و نسبتهای مختلف خوراک» همخوانی دارد و نشان می دهد نسبتهای مختلف زواک «مخوانی دارد و نشان می دهد 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 نیمه صنعتی با طراحی راکتور صورت پذیرفت. هدف از انجام آن تحقیق، تعیین معیارهای اصلی فرایند تولید گاز سنتز به روش اکسیداسیون جزیی 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 پیش گرمکنهای گاز طبیعی و اکسیژن و آب، محدودیت در سامانه بایگانی، نداشتن تحلیل خوراک، نبودن تجهیزات ایمنی فرایند و مواردی از این دست [۱۱].

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 ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد باشد، بیشترین میزان تولید دوده دمای عملیاتی 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 اکسیژن خالص ثابت باشد.

هـدف از ایـن کار عبـارت اسـت از بررسـی فراینـد تولیـد گاز سـنتز بـا دو روش اکسـایش جزئـی و تبدیـل بـا بخـار، بـه گونـهای کـه پارامترهـای اثرگـذار بـر فراینـد و همچنیـن چگونگـی تأثیرگـذاری آنهـا مشـخص شـود. همچنیـن بـا بررسـی میـزان انـرژی مصرفـی و حداقـل کـردن هزینههـا، روش تولیـد بهینـه بـرای تولیـد گاز سـنتز انتخـاب شـود. مسائلی از قبیـل دمـای بهینـه راکتـور بـرای تولیـد بیشـتر محصـول و دسـتیابی بـه نسـبت بهینـه بـرای تولیـد گاز سـنتز بـا تغییـر دبی خـوراک و پارامترهـای راکتـور از دیگـر مـوارد مـورد مطالعـه در ایـن مقالـه هسـتند.

۲ بخش نظری

به صورت کلی روش های شبیه سازی با استفاده از نرمافزارهای شبیه ساز، نیاز به تابعی دارند که بتوان با استفاده از آن ها مقادیر مجهول را مورد محاسبه قرار داد. بدیهی است، زمانی که از نرمافزار شبیه ساز استفاده می شود، برخی داده ها به عنوان شرایط مرزی وارد می شوند و قوانین و مدل هایی این شرایط را با مجهولات مرتبط می سازند. در بسیاری از موارد نظیر شبیه سازی فرایند با استفاده از نرمافزار اسپن پلاس، مدل ها به صورت پیش فرض وجود دارند و می توان با در نظر گرفتن شرایط فیزیکی مربوط به مسأله، بهترین مدل را انتخاب کرد.

۲-۱ مدل ترمودینامیکی

انتخاب مدل ترمودینامیکی از مهمترین مراحلی 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 سانتی گراد و فشار کمتر از psia می شوند تا ضریب بی مرکزی که یک تابع درجه سه میباشد محاسبه شود.

$$A = \frac{a\alpha p}{B^2 T^2} \tag{(Y)}$$

$$B = \frac{bp}{RT} \tag{(A)}$$

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

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 پژوهـش، سـینتیک تبدیـل بـا متـان بـر روی کاتالیزور نیکل به روی آلومینیماکسید از فاز آلف

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

که در معادله بالا p فشار، T دما، V حجم مولی، R ثابت جهانی گازها و a ، b ، α به صورت معادلات (۲) تـا (۶) بيـان مىشـوند:

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

$$b = \frac{0.07780 \, R \, T_c}{p_c} \tag{(7)}$$

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

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

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

که T_c ، p و T_c ، p و T_c ، p و دمای کاهش یافته می باشد و همچنین k تابعی از ضریب بی مرکزی(ω) می باشد که به صورت زیر تعريف مے شود:

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \tag{(\Delta)}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{9}$$

البته یکی از مهمترین مواردی که در مورد گازهای سنتز وجود دارد، محاسبه ضريب بی مرکزی با استفاده از معادلیه حالت است. معمولا این حالت، در فرم خطی مرتبه سه حاصل می شود که برای معادله حالت پنےگ- رابینسون بهصورت معادلات (۷) تا (۹) ارائے می شــود.

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

مورد بررسی قرار گرفته است. برای شبیه سازی حاضر تنها از نتایج این مطالعه برای شبیهسازی استفاده می شود. در جدول ۱ ویژگی های کاتالیزور استفاده شده در مطالعـه هـو و هيـوز نشـان داده شـده اسـت [۱۲]. پارامتر دیگری که در مورد کاتالیزورها بسیار مهم است، تابعیت میرزان فعالیت آن نسبت به زمان است کـه در پژوهـش هـو و هيـوز مـورد مطالعـه قـرار گرفـت[۱۲]. واکنشهای بسیاری را میتوان در سامانههای تبدیل تعريف كرد. برخيي از مهمترين واكنشهاي تبديل با متان به همراه ثابت تعادل و بعد آن در جدول ۲ نشان داده شـده اسـت. تمامی کارهای تجربی در پژوهش هو و هیوز انجام شدند تا سينتيك واكنش مربوط به واكنشهاى مهم بهدست آیند. یکی از مهم ترین 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

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 it	ts

dimension					
NO.	Reaction	Kpi Constants	Unit		
1	$CH_4 + H_2 0 = CO + 3H_2$	1.198 * 10 ¹⁷ exp(-26830/T)	(kPa) ²		
2	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	1.767* 10 ⁻² exp(4400/T)	(kPa)⁰		
3	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$	2.117* 10 ¹⁵ exp(-22430/T)	(kPa)²		
4	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	6.780* 10 ¹⁸ exp(-31230/T)	(kPa) ²		
5	$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$	2.170* 10 ²² exp(-40030/T)	(kPa) ²		
6	$CH_4 = C + 2H_2$	4.161* 10 ⁷ exp(-10614/T)	kPa		
7	$2CO = C + CO_2$	5.744* 10 ⁻¹² exp(20634/T)	(kPa) ⁻¹		
8	$CO + H_2 = C + H_2O$	3.173* 10 ⁻¹⁰ exp(16318/T)	(kPa)-1		
9	$CO_2 + 2H_2 = C + 2H_2O$	1.753* 10 ⁻⁸ exp(12002/T)	(kPa) ⁻¹		
10	$CH_4 + 2C0 = 3C + 2H_20$	4.190* 10 ⁻¹² exp(22022/T)	(kPa) ⁻¹		
11	$CH_4 + CO_2 = 2C + 2H_2O$	0.730exp(1388/T)	(kPa)⁰		

اصلی طبق شماره گذاری در جدول ۲ در معادلات (۹) تا فرایند مورد بررسی قرار می گیرند که به تفکیک روش (۱۲) نشان داده شده است.

$$r_{1} = \frac{k_{1}(p_{CH_{4}}p_{H_{2}0}^{0.5}/p_{H_{2}}^{1.25})(1 - (p_{C0}p_{H_{2}}^{3}/K_{p_{1}}p_{CH_{4}}p_{H_{2}0}))}{(den)^{2}} \qquad (9)$$

$$r_{2} = \frac{k_{2}(p_{CO}p_{H_{2}O}^{0.5}/p_{H_{2}}^{0.5})(1 - (p_{CO_{2}}p_{H_{2}}/K_{p_{2}}p_{CO}p_{H_{2}O}))}{(den)^{2}} \qquad (1 \cdot)$$

$$r_{3} = \frac{k_{3}(p_{CH_{4}}p_{H_{2}0}/p_{H_{2}}^{1.75})(1 - (p_{C0}p_{H_{2}}^{4}/K_{p_{3}}p_{CH_{4}}p_{H_{2}0}^{2}))}{(den)^{2}} \quad (11)$$

$$den = 1 + K_{CO}p_{CO} + K_H p_H^{0.5} + K_{H_2O}(P_{H_2O}/P_{H_2})$$
(17)

۲-۳ 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

قابـل مشـاهده اسـت. بـرای فراینـد اکسـایش جزئـی همانگونـه کـه در شـکل ۱ نشـان داده شـده اسـت، سـه ورودی در نظـر گرفتـه شـد. این سـه ورودی در یـک مخلـوط کننـده بـه هـم میپیوندنـد و خـوراک وارد راکتـور اکسـایش جزئـی میشـوند.

اطلاعـات مربـوط بـه ورودیهـا شـامل دمـا، فشـار، کسـر مولـی، دبـی، آنتالپـی جریانهـا در جـدول (۳) نشـان داده شـده اسـت.

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

۲-۴ شبیهسازی

داده شـده اسـت.

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.



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

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

Parameter	Feed	Oxygen	Vapor		
Temperature(°C)	620	200	360		
Pressure(bar)	28.013	27	28.013		
Vapor fraction	n 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		
Molar flow (kmol/hr)					
CO ₂	400	0	0		
Со	260	0	0		
H ₂	2200	0	0		
CH ₄	3200	0	0		
02	0	1473.822	0		
H ₂ 0	4200	368.456	134.385		



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

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-11-22]

كننده	ِ تبديل	به راکتور	ورودى	خوراک	ئىھاى	۴ ویژگ	جدول	
Table 4 Ch	naracte	eristics	of inp	ut feed	d to re	eform	er rea	ctor

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			
Molar flow (kmol /hr)				
Co ₂	453.308			
СО	8.211			
H ₂	967.319			
CH ₄	3241.338			
N ₂	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

میـزان تبدیـل همـواره یکـی از بحثهـای اساسـی در سامانههای صنعتی است. میزان تبدیل تولید گاز سنتز را میتوان به دو صورت کربنمحور و هیدروژنمحور مـورد بحـث قـرار داد. در روش اول می تـوان بـا در نظـر گرفتین کربین، به بحث در مورد میزان تبدیل، پرداخت. در روش اول، باید توجه شود که هر مول متان ورودی بـه فراینـد میتوانـد سـبب تولیـد یـک مـول مونوکسـید کربن شود. میرزان مونوکسید کربن تولیدی فرایند در مقایسے با مقدار متان ورودی می تواند نشان دهنده میـزان تبدیـل سـامانه باشـد. دومیـن روش نیـز در نظـر گرفتین هیپدروژن است. در این روش باید توجیه کیرد کـه هـر مـول متـان ورودی میتوانـد سـبب ایجـاد دو مـول هيـدروژن شـود. بنابرايـن مقايسـه هيـدروژن قابـل توليـد بـا استفاده از متان ورودی در مقابل مقدار تولیدشده آن می تواند نشان دهنده میزان تبدیل هیدروژن باشد. درصد تبدیل متان، مونوکسید کربن و هیدروژن در راکتور تبدیل با بخار بهترتیب حدود ۱۴٬۰ ۱۴ و ۴۴٪ نسبت به درصد تبدیل آنها در راکتور اکسایش جزئے بیشتر است. بنابراین دیدہ می شود که استفادہ از تبدیل با بخار از نظر میزان تولید گاز سنتز دارای بازدهی بالاتری نسبت به سامانه اکسایش جزئے است. در راکتورهای اکسایش جزئی، بعد از ورود خوراک به راكتور و گذشت حدود نيم متر از طول لوله، واكنش متوقف می شود و تبدیل ها صورت نمی پذیرد. با توجــه بــه اینکـه مهندسـان همـواره در صـدد کاهــش هزینههای یروژه هستند، میتوان برای دستیابی به بازدهی مشابه، طول راکتور را کوتاهتر فرض کرد. راکتورهای بزرگتر، علاوه بر پیچیدگیهای ظاهری، مشکلات جانبے دیگری نظیر جانمایے دشوار را نیےز با خـود بـه همـراه دارنـد.

۲-۱ نتایج بررسی راکتورهای اکسایش جزئی طول راکتور اکسایش جزئی بر روی هیدروژن تولیدی تأثیـر مســتقیم دارد. میـزان عمـده هیـدروژن تولیـدی در این راکتور، در یک متر اول فرایند، تولید می شود. این نقطه، قسمتی بحرانی است که در کمتر از آن، افت شدید میران هیدروژن تولیدی وجود دارد. بنابراین هم واره سعی می شود که فرایند در نقط های دور تر از این نقطه قرار گیرد. به عبارتی بایستی طول راکتور بیـش از یـک متـر در نظـر گرفتـه شـده و طراحیهـا بـا حاشیه اطمینان بیشتری از این قسمت بحرانی انجام شوند. شـکل ۵ نشـاندهنده ميـزان هيـدروژن توليـدي بـر حسب طول راکتور است. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، میزان عمده هیدروژن تولیدی در یک متر اول راکتر تولید می شود 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 می شود. 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 دیدہ می شود، بنابراین همواره سعی می شود که فرایند در نقطهای 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 بهدنبال دارد. طولهای کمتر از ۲ متر، به واسطه تغییرات عمده، انتخاب چندان مناسبی نیستند. معمولاً سعی می شود 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. میزان تولید



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

مدلسازی راکتور تولید گاز سنتز با استفاده...

کمینه فرایند است. اهمیت این موضوع را می توان از چند جنبه مورد بررسی قرار داد. در اندازههای صنعتی تولید گاز سنتز، یکی از مهم ترین مشکلات فرایند، دماهای بیشینه بسیار بالای فرایند است که در نقاطی شکل می گیرد و سبب تخریب بدنه راکتور می شود. 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 می کند و گرادیان دما در یک سامانه می تواند تغییرات انقباض و انبساط را به دنبال داشته باشد



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

کـه طولهـای کمتـر از ۲ متـر نمیتوانـد مناسـب باشـد زیـرا در ایـن قسـمتها، تغییـرات عمـده دیـده میشـود. در اندازههـای صنعتـی، پارامترهـای بسـیاری وجـود دارنـد کـه ممکـن اسـت تغییـر کننـد. بـه همیـن دلیـل سـعی میشـود پارامترهـا در نقاطـی قـرار گیرنـد کـه تغییـرات در پارامترهـای دیگـر، تغییـرات عمدهای را در آن ایجـاد نکنـد. بـه همیـن دلیـل اعـدادی بالاتـر از ۲ یـا ۲/۵ متـر مناسـب هسـتند.

از دیگر پارامترهایی مورد بررسی، دمای بیشینه و دمای

مونوکسید کربن بر حسب طول لوله در شکل ۶ نشان

همانطـور کـه در شـکل ۶ دیـده میشـود مقـدار

مونوکسید کربین تولید شده در طول فرایند کاهش

می یابد. دلیل این کاهش را می توان 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 می شود و در مقابل، کاهش مونوکسید کربن

داده شـده اسـت.

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 این موضوع می تواند سبب تخریب بدنه شود.

در شکل a -۷ تغییرات دمای بیشینه فرایند نسبت به

تغییـ طـول راکتـور آورده شـده اسـت. تغییـرات کمینـه

دمای اکسایش جزئی نسبت به طول راکتور نیز در

شــکل b −۷ نشــان داده شــده اســت.





فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر



شکل ۸ تغییرات نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در فرایند اکسایش جزئی نسبت به تغییرات دمای خوراک Figure 8 Variation of H_p/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

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 تأثیر گذار 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 تأثیر گذار باشد. تغییرات هیدروژن تولیدی و همچنین مونوکسید کربن تولیدی در اثر تغییر دمای خوراک ورودی نیز میتواند میتوان با شد.

دارد. همچنین افزایش دمای خوراک مشکل بزرگتری کنترل کرد. با خود به همراه دارد و آن افزایش دمای بیشینه فرایند است. افزایش دمای بیشینه مشکلاتی را چه از نظر ۳-۲ نتایج بر فرایندی و چه از نظر فنی ایجاد خواهد کرد. از نظر دمای خوراک فرایندی افزایش دما میتواند انرژی لازم را برای ایجاد یکی از مهمتر دوده به عنوان مهمترین مشکل فرایندی تولید گاز سنتز فراهم کند. از طرفی دیگر میتواند باعث ایجاد گرماگیر است گرادیانهای دمایی شدید یا نقاط با دمای بالا شده، سبب تخریب راکتور میشود. با افزایش دما، تغییراتی در مقدار هیدروژن و مونوکسید رودی کم کر کربن ایجاد می شود. این عامل میتواند تغییراتی را پروفایس دمای

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 می توان

به ترتیب تغییر مقدار هیدروژن و مونوکسید کربن بر



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 می شود: * 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 می شود. این نقطه، قسمتی بحرانی است که در کمتر از آن، افت شدید میزان هیدروژن تولیدی وجود دارد. بنابراین همواره 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. البتـه تغییـرات نسـبت هیـدروژن بـه مونوکسـید کربـن در فراینـد تبدیـل بـا ماننـد فراینـد اکسـایش جزئـی، رونـد یکنواخـت نزولـی نداشـته و کامـلا سینوسـی است. بزرگتریـن نسـبت بـرای خـوراک بـا دمـای ۶۵۰ درجـه سـانتیگراد و کمتریـن میـزان نسـبت هیـدروژن بـه مونوکسید کربـن بـرای خـوراک بـا دمـای ۴۵۰، ۵۵۰ و ۷۰۰ درجـه سـانتیگراد رقـم میخـورد کـه در شـکل ۱۱ نشـان داده شـده است.

۴ نتیجه گیری
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،

مدلسازی راکتور تولید گاز سنتز با استفاده...

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 CO2 Reforming, Adv. Catal. -65,47 2002,139.

[4] Farahi A., Alavi Amlashi S., Synthesis gas production by catalytic POX process on Ni/ α -Al2O3 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 fluidiezed 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 CH4 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/ α -Al2O Catalyst, Chem. Eng. J. 2001 ,328–311 ,82.