

طراحی پایلوت تولید گاز سنتز با استفاده از فرآیند تبدیل گاز طبیعی با مخلوط (H₂O+CO₂)

پژوهش نفت

سال هفدهم
شماره ۲-۵۶
صفحه ۱۴-۴، ۱۳۸۶

فلورا شایقی، فاطمه رکابدار، اکبر زمانیان*، حسین بریجانیان، حمیدرضا خاکدامن و محمدرضا مسعودی

پژوهشگاه صنعت نفت

zamaniyana@ripi.ir

مقدمه

امروزه استفاده از گاز سنتز جایگاه ویژه‌ای را در صنعت به خود اختصاص داده است زیرا با استفاده از گاز سنتز و فرایندهای مختلف، مواد شیمیایی متنوعی را می‌توان تولید کرد.

با توجه به وجود منابع عظیم گاز طبیعی در ایران که با داشتن حدود ۱۸ درصد از کل ذخایر گازی جهان در رده دوم کشورهای صاحب گاز قرار دارد، استفاده از گاز طبیعی و تبدیل آن به فرآورده‌های با ارزش از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. شاید بتوان سنتز فیشر-تروپش^۱ را که در آن با استفاده از گاز طبیعی و تولید گاز سنتز، هیدروکربن‌های سنگین تولید می‌شود، مهمترین کاربرد گاز سنتز دانست. با توجه به افزایش قیمت نفت و رویکرد کنونی جهان به انرژی‌های پاک، فرایند فیشر تروپش از توجیه اقتصادی خوبی برخوردار است و سرمایه‌گذاری در این زمینه توجه بسیاری از محققین و شرکت‌های بزرگ سرمایه‌گذاری را به خود جلب کرده است.

گاز سنتز ماده اولیه بسیار با ارزشی برای تولید مواد متنوع شیمیایی است. از جمله موارد مصرف گاز سنتز

چکیده

محققین تلاشهای گسترده‌ای را برای تبدیل گاز طبیعی به فرآورده‌های با ارزش افزوده آغاز کرده‌اند، بدین منظور تولید گاز سنتز به‌عنوان حد واسط از اهمیت خاصی برخوردار است. برای مطالعه فرایند، بهینه‌سازی شرایط واکنش و فرایند، بررسی عملکرد کاتالیست‌های متداول تولید گاز سنتز و نیز گام برداشتن در جهت توسعه تکنولوژی و دستیابی به دانش فنی تولید آن، پایلوت تولید گاز سنتز در پژوهشگاه طراحی و ساخته شد. مقاله حاضر به روند دستیابی به اطلاعات لازم و طراحی فرایند آن می‌پردازد. در طراحی پایلوت گاز سنتز، از ابزارهای مختلفی از جمله مدل‌سازی و شبیه‌سازی، انجام آزمایش‌های لازم و استفاده از اطلاعات صنعتی استفاده شده است. به منظور کنترل عملکرد فرایند، از سیستم کنترل پیشرفته PLC استفاده شد و برنامه مناسبی برای قرائت، کنترل و ثبت اطلاعات به‌کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: پایلوت، ریفرمینگ، گاز طبیعی، گاز سنتز، هیدروژن

جدول ۱- موارد مصرف گاز سنتز

واکنش‌ها	فرایند	
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	سنتز متانول	۱
$2CO + 3H_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OH$	سنتز اتیلن گلیکول	۲
$CH_3CH=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO, CH_3CH(CH_3)CHO$	سنتز اکسو	۳
$8CO + 16H_2 \rightarrow C_8H_{16} + 8H_2O$	سنتز فیشر تروپ	۴
$Fe_2O_3 + 1.5(H_2 + CO) \rightarrow 2Fe + 1.5(H_2O + CO_2)$ $Fe_3O_4 + 2(H_2 + CO) \rightarrow 3Fe + 2(H_2O + CO_2)$	احیاء سنگ آهن	۵

عامل بهسازی می‌تواند بخار آب، دی اکسید کربن، اکسیژن و یا مخلوطی از آن‌ها باشد. ترکیب درصد گاز سنتز تولیدی به نوع هیدروکربن به کار رفته، عامل بهسازی و مقدار آن، شرایط عملیاتی و نوع کاتالیست بستگی دارد. برای تولید گاز سنتز با نسبت H_2/CO کم، اغلب از فرایند تبدیل گاز طبیعی توسط مخلوط (H_2O+CO_2) استفاده می‌شود [۴].

متغیرهای مهم عملیاتی نسبت‌های H_2O/CH_4 ، CO_2/CH_4 ، دما و فشار بوده و واکنش‌های مهم مصرف متان در این فرایند به صورت واکنش‌های (I) یا (II) در جدول ۲ هستند [۵]. البته دو واکنش مزبور را می‌توان جمع کرد و به صورت واکنش (III) یا (IV) نوشت:

جدول ۲- واکنش‌های تبدیل متان

NO.	واکنش	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)
I	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+ 206.1
II	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 41.15
III	$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	+165.0
IV	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	+247.3

فرایند انتخاب شده برای تولید گاز سنتز (با روش تبدیل گاز طبیعی)

با توجه به مطالب بیان شده، فرایند منتخب برای تولید گاز سنتز با نسبت H_2/CO کم، استفاده از تبدیل گاز طبیعی توسط مخلوط $(CO_2 + H_2O)$ می‌باشد. بدین منظور پایلوت

می‌توان به سنتز متانول، سنتز فیشر-تروپش، سنتز اکسو، احیاء سنگ آهن، تهیه الکل‌های سنگین، استرها، کتون‌ها و انواع هیدروکربن‌های دیگر اشاره کرد که واکنش برخی از آنها در جدول ۱ ارائه شده است [۱ و ۲].

گاز سنتز در ابتدا از مخلوط کک، هوا و بخار آب تولید می‌شد اما یکی از رایج‌ترین و با صرفه‌ترین روش‌هایی که از سال ۱۹۳۰ میلادی تاکنون به کار می‌رود، تبدیل هیدروکربن‌ها می‌باشد. در بین هیدروکربن‌ها نیز فقط هیدروکربن‌های سبک به صورت متداول، تجاری و مقرون به صرفه هستند که در این میان گاز طبیعی از همه متداول‌تر و پروپان و بوتان در درجه بعدی اهمیت می‌باشند. امروزه با تهیه کاتالیست‌های ویژه، استفاده از نفتا نیز به عنوان خوراک مورد توجه قرار گرفته است [۳].

قیمت کم و فراوانی گاز طبیعی، خلوص بیشتر محصول تولیدی و تشکیل کک کمتر روی سطح کاتالیست، عمده دلایل استفاده از فرایند تبدیل گاز طبیعی در تولید گاز سنتز می‌باشند. از سوی دیگر به دلیل ذخایر عظیم گاز طبیعی ایران، این ماده بهترین خوراک برای فرایند مذکور است. بدین سبب، پایلوت تولید گاز سنتز به منظور مطالعه شرایط عملیاتی و کاتالیست‌های مناسب فرایند تبدیل گاز طبیعی و نیز تأمین خوراک سنتز فیشر-تروپش طراحی و ساخته شد.

فرایند تبدیل گاز طبیعی

فرایند تبدیل گاز طبیعی، مبتنی بر واکنش کاتالیستی هیدروکربن با عامل بهسازی^۱ در دمای بالا می‌باشد. این

1. Reforming Agent

در جریان گاز باعث ایجاد اثرات جانبی نامطلوب از جمله مسمومیت کاتالیست، انجام واکنش‌های جانبی و خوردگی و وجود H_2O نیز باعث پیشرفت واکنش‌های جانبی و کاهش راندمان فرایند پایین‌دستی می‌گردد. لذا لازم است که محصول خروجی از راکتور برای نیل به خلوص بالا، خالص سازی شود.

طراحی پایلوت

متغیرهای مهم طراحی

- طراحی راکتور

با توجه به وجود متغیرهای مختلف از جمله سینتیک و ترمودینامیک واکنش‌ها، انتقال حرارت، انتقال جرم و افت فشار، طراحی راکتور برای انجام واکنش‌های تبدیل، مهمترین قسمت طراحی پایلوت مورد نظر می‌باشد. در این زمینه علاوه بر انجام آزمایش‌های لازم در مقیاس آزمایشگاهی، از یک برنامه رایانه‌ای نیز برای طراحی راکتور استفاده شده است. در این برنامه کلیه متغیرهای مؤثر در نظر گرفته شده، کارایی آن با نتایج آزمایش‌های در مقیاس‌های مختلف و نیز واحدهای صنعتی مقایسه شده است. برای آشنایی بیشتر با این برنامه که به صورت یک نرم‌افزار قابل استفاده درآمده است، می‌توان به مرجع [۷] مراجعه کرد.

- طراحی برج جذب CO_2 با محلول آمین

برای حذف CO_2 موجود در جریان خروجی راکتور، از برج‌های حباب‌دار^۱ و محلول ۳۰ درصد مونا اتانول آمین در آب استفاده شده است. به همین دلیل و برای طراحی برج جذب، آزمایش‌هایی با استفاده از یک برج حباب‌دار شیشه‌ای و تحت فشار جو انجام شد. در این آزمایش‌ها رابطه‌ای بین زمان کارکرد برج و درصد CO_2 جذب شده با توجه به متغیرهای قطر و طول برج، شدت خوراک ورودی و درصد CO_2 موجود در خوراک به دست آمده است. نتایج آزمایش‌ها به صورت اشکال ۱ و ۲ ارائه شده‌اند.

در این اشکال به منظور استفاده از نتایج در مقیاس‌های مختلف، زمان به صورت بی بعد درآمده است. در این منحنی‌ها زمان بی بعد به شکل زیر تعریف می‌شود:

طراحی شده، باید شامل بخش‌های تصفیه خوراک و حذف سموم، واکنش و خالص سازی باشد.

خوراک و حذف گوگرد موجود در آن

خوراک لازم برای انجام واکنش و تهیه گاز سنتز، شامل گاز طبیعی، بخار آب و CO_2 می‌باشد. وجود ترکیبات گوگردار در جریان خوراک مضر بوده، باعث مسموم شدن و کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود. علاوه بر این، گاز سنتز تولیدی که در فرایندهای کاتالیستی به کار می‌رود، باید کاملاً عاری از هر گونه ترکیبات گوگردار باشد، زیرا اغلب کاتالیست‌های سنتزی شدیداً به حضور سم گوگرد حساس هستند. سولفید هیدروژن، سولفید کربونیل، دی‌سولفید کربن، مرکاپتان‌های با وزن مولکولی کم و تیوفن عمده‌ترین ترکیبات آلی گوگردی موجود در گازهای صنعتی می‌باشند [۶]. مقدار مجاز گوگرد در خوراک توسط واکنش، نوع کاتالیست آن و نیز فرایند پایین‌دستی تعیین می‌شود.

واکنش‌ها

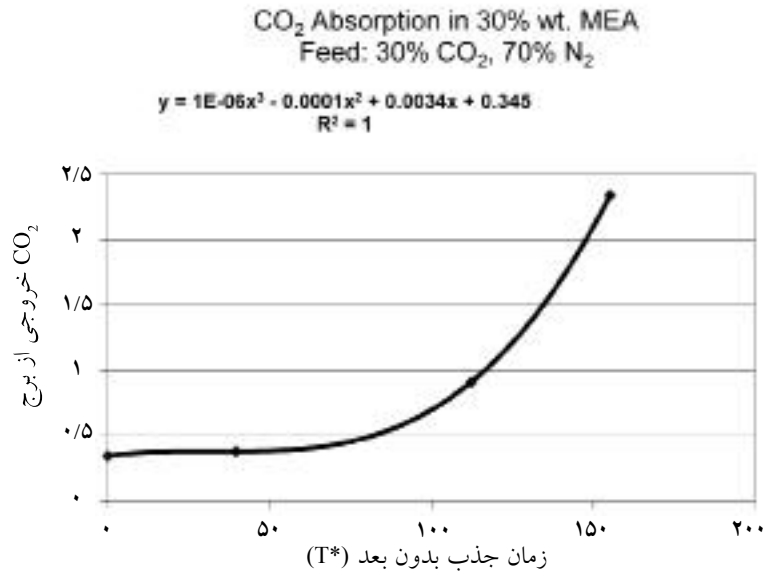
واکنش‌های اصلی یک فرایند تبدیل گاز طبیعی در حضور عوامل تبدیل‌کننده H_2O و CO_2 ، با توجه به آن که جزء اصلی متان است، در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

معمولاً در صورتی که اجازه تماس کافی گاز-کاتالیست داده شود، مخلوط گازی واکنش‌گر به ترکیب تعادلی می‌رسد. درصد ترکیب تعادلی به عوامل عملیاتی دما، فشار و درصد ترکیب خوراک ورودی بستگی دارد. بنابراین با تنظیم این عوامل می‌توان درصد تبدیل و نسبت مناسب H_2/CO را در محصولات به دست آورد.

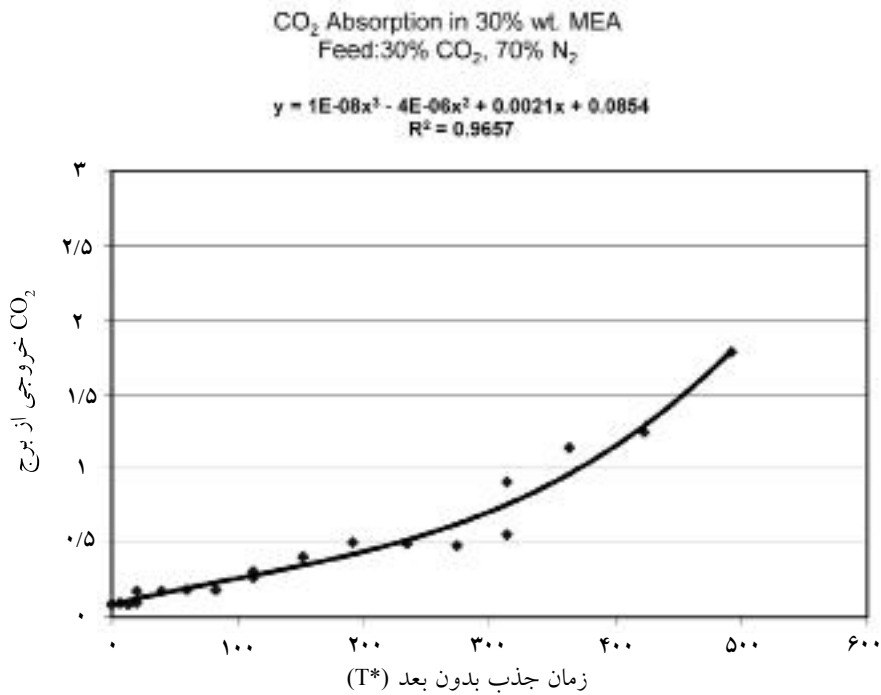
خالص سازی

متناسب با روش تولید گاز سنتز، ناخالصی‌های مختلفی در آن وجود خواهد داشت. نوع و مقدار ناخالصی موجود، وابستگی شدیدی به نوع خوراک مصرفی و شرایط عملیاتی فرایند دارد.

در فرایند تبدیل گاز طبیعی با مخلوط (H_2O+CO_2) ، ناخالصی موجود در محصول خروجی از راکتور، CO_2 ، H_2O و CH_4 واکنش نداده می‌باشند. در بیشتر موارد وجود CO_2



شکل ۱- درصد وزنی CO₂ جذب نشده در برج حبابدار بر اساس زمان کارکرد بی بعد (با خوراک شامل ۳۰٪ دی‌اکسید کربن)



شکل ۲- درصد وزنی CO₂ جذب نشده در برج حبابدار بر اساس زمان کارکرد بی بعد (با خوراک شامل ۱۰٪ دی‌اکسید کربن)

ذیل می‌باشند:

$$T^* = Q_{gas} \cdot t / V_{liq}$$

که در آن:

طول برج: ۱m قطر برج: ۱۵cm

*T: زمان جذب بی بعد

در طراحی برج‌ها، اثر نسبت L/D برج، شدت جریان خوراک و درصد CO₂ موجود در آن، سرعت ظاهری^۱ جریان گاز و زمان جذب با توجه به نتایج آزمایشگاهی و اطلاعات موجود در نظر گرفته شده است. همچنین اثر مثبت

Q_{gas}: دبی جریان گاز در برج (nlit/hr)

t: زمان جذب (hr)

V_{liq}: حجم محلول آمین درون برج (lit)

شرایط جذب، شرایط محیط و شرایط برج جذب به شرح

1. Superficial Velocity

شده به شرح زیر است:

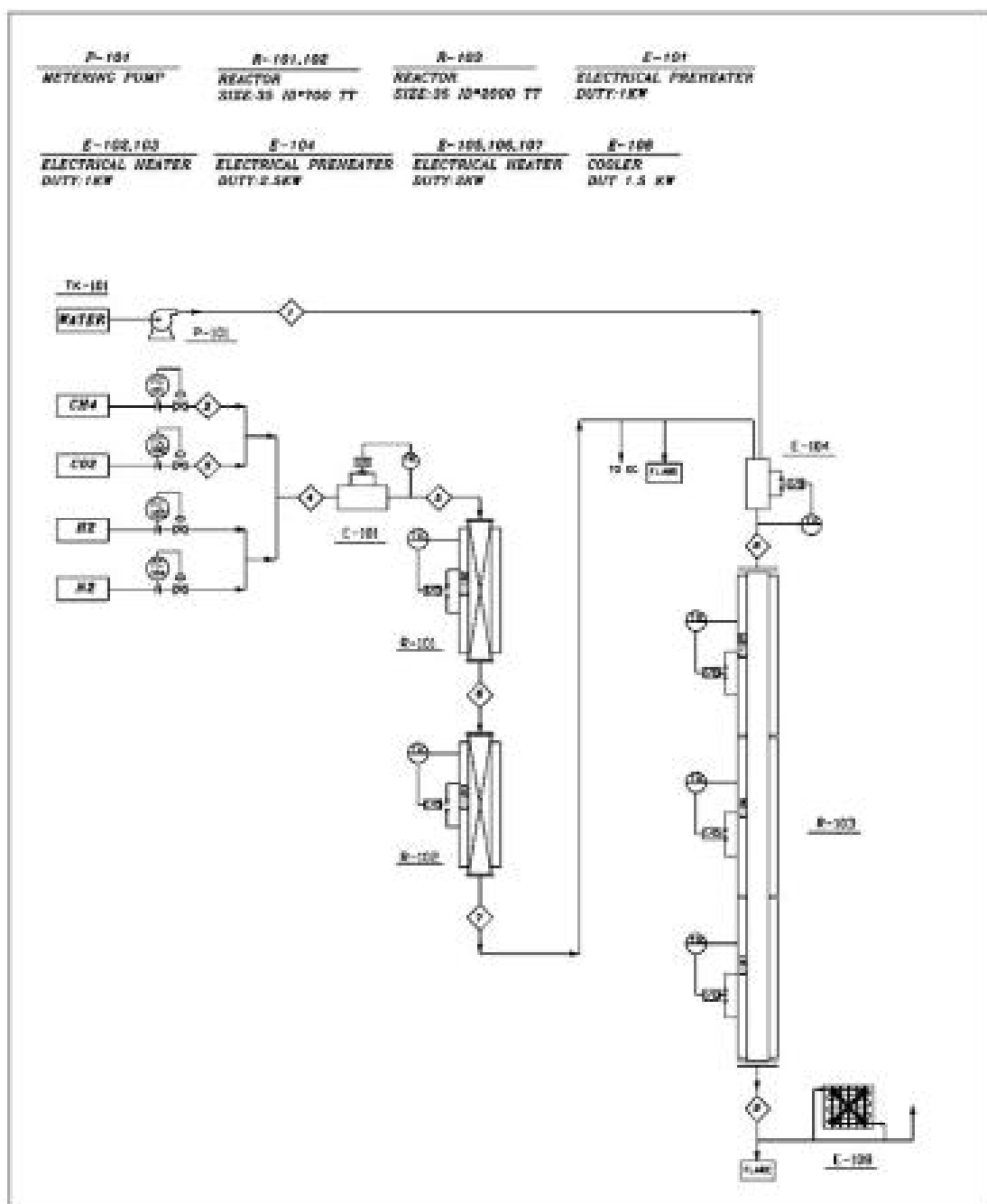
-سامانه تأمین خوراک

گاز طبیعی و CO₂ مورد نیاز از طریق کپسول تأمین شده و از آنجا که آب با فشار بالا و با مقدار کم و جریان ثابت لازم است، از یک پمپ نوع Metering (P-101) برای تأمین آب استفاده شده است. آب ورودی به پمپ، دی یونیزه بوده و از طریق TK-101 تأمین می‌شود.

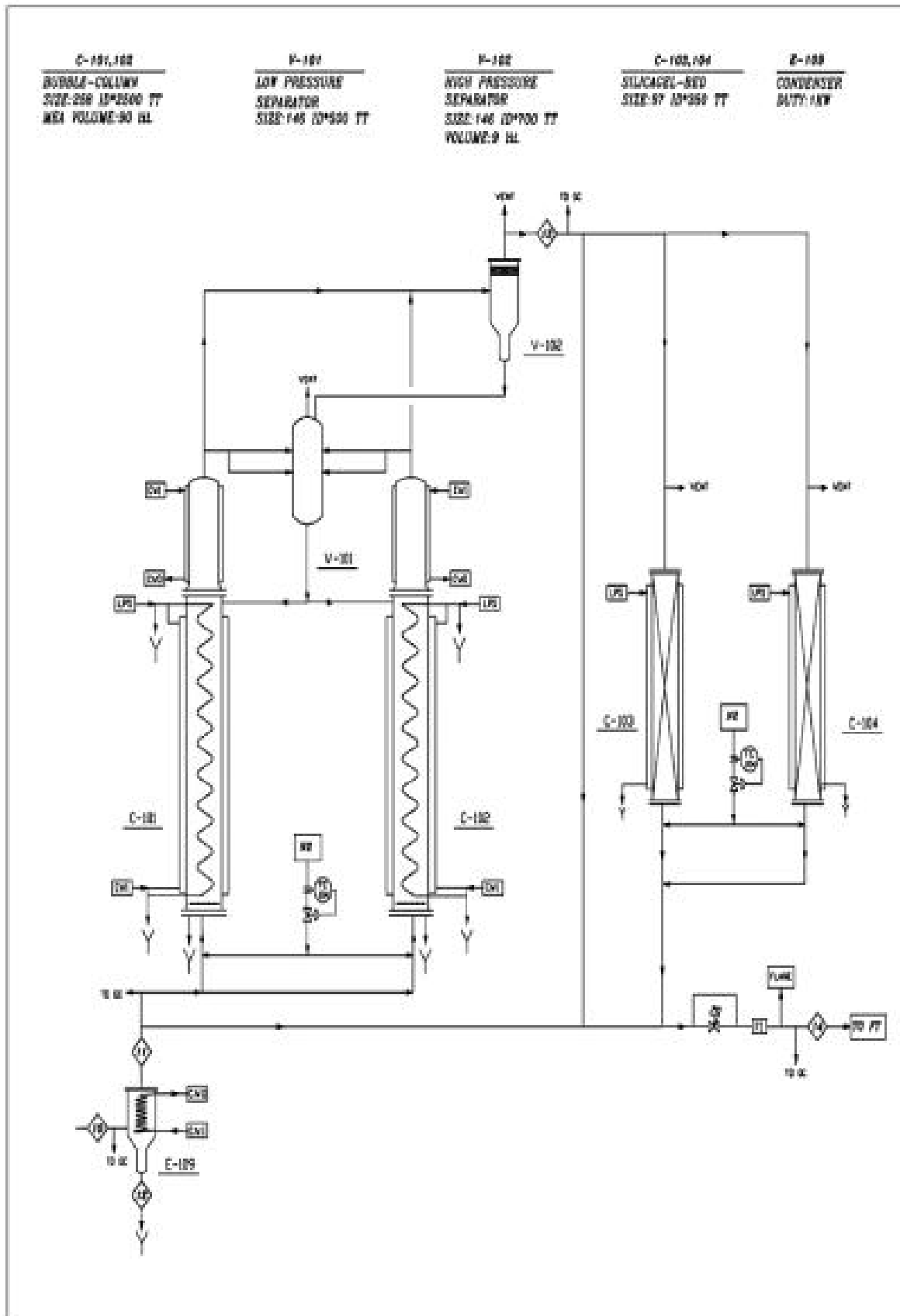
فشار بر جذب CO₂ و ضریب اطمینان طراحی به نحو مناسبی ملحوظ و با استفاده از این اطلاعات برج‌های جذب طراحی شده‌اند.

شرح فرایند

شکل ۳، نقشه PFD^۱ پیلوت طراحی شده را نشان می‌دهد. با توجه به نقشه PFD ارائه شده (شکل ۳)، فرایند طراحی



شکل ۳- نقشه PFD) پیلوت طراحی شده



ادامه شکل ۳- نقشه (PFD) پایلوت طراحی شده

- واکنش

واکنش‌های تبدیل گاز طبیعی شدیداً گرماگیر هستند، لذا برای انجام و پیشرفت واکنش‌ها باید گرمای لازم برای انجام واکنش‌ها را در دمای بالا فراهم کرد. بدین منظور مخلوط خوراک، پس از عبور از پیش گرمکن، برای انجام واکنش وارد R-103 می‌شود. این راکتور لوله‌ای از جنس Incoloy-HK40 است که با کاتالیست پر می‌شود. گرمای لازم برای انجام واکنش توسط المنت‌های حرارتی که لوله را احاطه کرده‌اند، تأمین می‌شود. برای تولید گرمای لازم، چند ناحیه حرارتی به دلایل زیر در نظر گرفته شده است:

- ۱- کنترل مناسب دما و در نتیجه کنترل سرعت واکنش‌ها
- ۲- توزیع یکنواخت حرارت و امکان ایجاد شار حرارتی مناسب در هر ناحیه
- ۳- فرو نشاندن واکنش‌های تشکیل کک روی کاتالیست
- ۴- امکان صرفه‌جویی در مصرف برق در مواردی که نیاز به استفاده از کل راکتور نمی‌باشد.
- ۵- امکان انجام سهل‌تر و مناسب‌تر تعمیر و نگهداری

- خالص‌سازی اولیه و سرد کردن

دمای محصول خروجی از راکتور زیاد است. با توجه به اینکه فرایند خالص‌سازی در دمای پایین انجام می‌شود، باید محصول خروجی از راکتور تا حد مناسب سرد شود. همچنین با سرد کردن جریان گاز، قسمت عمده‌ای از بخار آب موجود به مایع تبدیل و از آن جدا می‌شود. مجموع دو عملیات سرد سازی و جدا کردن بخارات مایع شده، در دو مبدل E-112 و E-113 انجام می‌گیرد.

- حذف CO₂

نوع فرایند پایین دستی و نیز حساسیت کاتالیست به وجود CO₂، مقدار مجاز آن را در جریان گاز تعیین می‌کند. اساس فرایندهای جداسازی و حذف CO₂ از جریان گاز، بر استفاده از تماس بین گاز و جاذب و حذف انتخابی CO₂ موجود در آن استوار است. گرچه اخیراً استفاده از جاذب‌های جامد نیز رواج یافته است، اما جاذب‌هایی که عمدتاً به کار می‌روند به صورت محلول هستند. با توجه به مزایای قابل توجه محلول‌های آمین آلکانول از جمله قدرت جذب زیاد، فراوانی، قیمت کم و سادگی

علاوه بر گاز طبیعی، CO₂ و آب، امکان استفاده از H₂ و N₂ نیز از طریق کپسول در نظر گرفته شده است. عمده موارد استفاده از هیدروژن و ازت در موارد زیر می‌باشد:

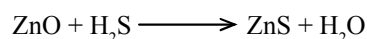
- ۱- برای بازیابی کاتالیست قبل از مصرف و همچنین در مواردی که کاتالیست دچار کک گرفتگی شود، با استفاده از مخلوط هیدروژن و ازت می‌توان آن را بازیابی کرد.
- ۲- برای انجام واکنش‌های گوگرد زدایی خوراک، مقدار کمی هیدروژن مورد نیاز است.
- ۳- در مواردی که از ازت به‌عنوان گاز حامل استفاده می‌شود.

- فرایند گوگرد زدایی

برای گوگرد زدایی روش‌های مختلفی از جمله فرایند اکسید آهن اسفنجی، فرایند کربنات پتاسیم داغ، استفاده از محلول آمین و استفاده از بستر جامد به کار می‌روند. با توجه به این که مقدار ناخالصی گوگرد در گاز طبیعی، استفاده از بستر جامد و حذف کاتالیستی گوگرد، مناسب و مقرون به صرفه است. فرایند طراحی شده برای حذف گوگرد شامل دو قسمت است. در قسمت اول کلیه ترکیبات گوگردی در حضور کاتالیست و مقدار کمی هیدروژن، به سولفید هیدروژن تبدیل شده، سپس در راکتور دیگری سولفید هیدروژن توسط اکسید روی حذف می‌شود.

واکنش مناسب در دمای ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود [۸]. لذا مخلوط گاز طبیعی و CO₂ ابتدا وارد یک پیش گرمکن شده، سپس وارد راکتور R-101 می‌شود. در آنجا در حضور هیدروژن، تبدیل کاتالیستی گوگرد موجود در ترکیبات گوگرد دار به سولفید هیدروژن، انجام می‌شود.

سپس در قسمت دوم (راکتور R-102)، گوگرد به‌وسیله اکسید روی جذب می‌شود.



ZnO یک ماده گوگرد گیر قوی است. یک کیلوگرم ZnO تازه، تقریباً ۰/۳ کیلوگرم گوگرد خوراک را جذب می‌کند [۸]. واکنش‌های تبدیل کاتالیستی در راکتور R-101 و جذب در راکتور R-102، برگشت ناپذیر هستند. در نتیجه کاتالیست و جاذب قابل بازیابی نمی‌باشند و پس از غیر فعال شدن، باید آن‌ها را تخلیه و مجدداً راکتور را با نمونه تازه پر کرد.

یک برج در حال جذب است، برج دیگر در حال دفع و آماده شدن برای عملیات جذب باشد. عملیات جذب مناسب در دمای پایین و فشار بالا و عملیات دفع مناسب در دمای بالا و فشار پایین صورت می‌گیرد. لذا هر برج باید بگونه‌ای طراحی شود که قابلیت عملیات جذب و دفع و کار در دما و فشار بالا و پایین را داشته باشد. به منظور کنترل دما در هر یک از عملیات جذب و دفع یک پوسته در اطراف برج و یک ماریچ در داخل آن در نظر گرفته شده است که برای گرم کردن، بخار آب و برای سرد کردن، آب خنک کننده در آنها تزریق می‌شود.

به منظور جلوگیری از اتلاف محلول جاذب، از ستون پر شده در بالای برج‌ها استفاده می‌شود. کار این ستون‌ها آن است که بخار همراه گاز را جدا کرده، به برج باز می‌گردانند. برای جداسازی کامل بخار همراه گاز از دو ظرف V-101 و V-102 نیز استفاده می‌شود. ظرف‌ها که یکی در حالت جذب (فشار بالا) و دیگری در حالت دفع (فشار پایین) به کار می‌روند، به مایعات همراه جریان گاز اجازه می‌دهند تا از آن جدا شده و در ته ظرف جمع شوند. سپس مایع جمع آوری شده به برج‌ها بازگردانده می‌شوند.

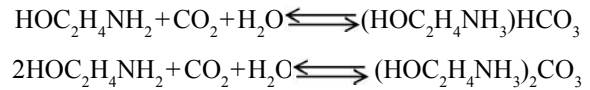
- خشک کردن جریان گاز

در این مرحله، عملیات خشک کردن گاز با هدف حذف کامل بخارهای باقیمانده انجام می‌شود. از بین جاذب‌های متفاوت آب و نیز فرایندهای متنوع جذب، نوع بستر جامد سیلیکاژل (به دلیل محاسن لازم و کارایی مناسب) انتخاب شده است. به منظور ایجاد شرایط عملیات پیوسته دو بستر پر شده از سیلیکاژل (C-103, C-104) به کار می‌روند که همواره یکی در حال جذب و دیگری در حال آمادگی برای شروع عملیات جذب مجدد می‌باشد.

سیستم کنترل فرایند

در پایلوت طراحی شده برای تولید گاز سنتز، با فرایندهای مختلفی از جمله گوگردزایی، واکنش‌های تبدیل، سرد کردن و خالص‌سازی سر و کار داریم. به منظور کنترل عملکرد سامانه و قرائت متغیرهای لازم از سیستم کنترل استفاده شده است. به منظور مدیریت مناسب عملکرد واحدهای مختلف، افزایش کارایی سامانه‌ها و ایمن‌سازی

عملیات جذب و دفع، در این پایلوت از محلول ۳۰٪ وزنی MEA (مونو اتانول آمین) در آب، به منظور جذب CO₂ استفاده شده است. واکنش جذب CO₂ در این محلول به صورت زیر می‌باشد [۲]:



شرایط عملیاتی مناسب جذب، دمای پایین و فشار بالا است. شرایط مناسب برای فرایند دفع، معکوس فرایند جذب، یعنی دمای بالا و فشار پایین می‌باشد. این شرایط درجه دفع محلول را تعیین می‌کند. با توجه به پایداری نسبی ترکیبات حاصل از جذب، برای رسیدن به درجه دفع مناسب، باید به سامانه گرما داده شود. این عمل باید به نحوی انجام گیرد که از یک سو گرمای لازم برای افزایش دمای محلول و از طرف دیگر گرمای لازم برای انجام واکنش‌های تجزیه ترکیبات آمین-اسید را تأمین کند. با افزایش دما می‌توان به درجه بیشتری از دفع CO₂ دست یافت، ولی افزایش دما باعث افزایش تبخیر و فساد محلول نیز می‌شود. در صنعت، عملیات دفع محلول‌های آمین آلکانول، در دمای ۱۲۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. برای کاهش تبخیر محلول، می‌توان عملیات دفع را تحت فشار انجام داد یا درصد آب محلول را با افزودن ماده‌ای مانند گلیکول آمین کاهش داد. به هر حال برای حفظ غلظت محلول باید همواره مقداری آب یا محلول به سیستم تزریق کرد.

در صنعت به منظور عملیات پیوسته از دو برج پر شده استفاده می‌شود که یکی در حال جذب و دیگری در حال دفع گاز اسیدی می‌باشد. اما در مقیاس کوچک، استفاده از برج‌های حباب‌دار مقرون به صرفه‌تر بوده و طراحی و کار کردن با آن آسان‌تر است. در اینجا هم از این نوع برج‌ها استفاده شده است.

استفاده از برج‌های حباب‌دار برای جذب CO₂، مستلزم کار با یک فرایند ناپیوسته (batch) می‌باشد. از آنجا که این نوع فرایند باعث ایجاد وقفه در تولید می‌شود، لذا سیستمی طراحی شده که با استفاده از برج حباب‌دار بتوان به طور پیوسته عملیات جذب CO₂ را انجام داد. به این منظور، استفاده از دو برج جذب ضروری است، به طوری که وقتی

ابزار کنترل و قرائت پارامترهای عملیاتی، سیستم کنترل قابل برنامه‌ریزی، امکان نمونه‌گیری و آنالیز جریان گاز و مواد مصرفی، امکان مطالعه این فرایند میسر شده است.

از جمله کارایی این سامانه می‌توان به امکان تولید هر نسبت H_2/CO برای مصارف مختلف، آزمایش کاتالیست و کنترل تشکیل کک روی سطح آن اشاره کرد.

- تولید نسبت H_2/CO مورد نیاز

متغیرهای عملیاتی مهم دما، فشار و نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 موجود در خوراک بوده و باید به نحوی تعیین شوند که علاوه بر نیل به نسبت مناسب H_2/CO در محصول، تشکیل کربن روی کاتالیست نیز در حداقل مقدار ممکن باشد.

از آنجا که واکنش‌های (III)، (I) و (IV) ارائه شده در جدول ۲ شدیداً گرماگیر هستند، دمای زیاد، باعث پیشرفت این واکنش‌ها و تبدیل بیشتر متان می‌شود. همچنین از آنجا که واکنش (II) گرمازا است، دمای بالا، این واکنش را فرو می‌نشاند. بنابراین دمای بالا باعث تبدیل بیشتر متان به H_2 و CO و تبدیل کمتر CO به CO_2 می‌شود.

در این فرایند واکنش‌ها با افزایش تعداد مول همراه هستند. بنابراین فشار کم برای افزایش راندمان واکنش مناسب است اما از آنجا که واکنش‌ها شدیداً گرماگیر هستند، فشار زیاد سبب افزایش میزان انتقال حرارت می‌شود. همچنین از آنجا که واحدهای پایین دستی مصرف کننده گاز سنتز، فرایندهای با فشار بالا هستند، انجام واکنش‌های تبدیل در فشار بالا باعث اقتصادی شدن فرایند می‌شود. مجموع این عوامل موجب می‌شود که فرایند تبدیل در فشار زیاد انجام شود.

از آنجا که واکنش‌های این فرایند تعادلی می‌باشند، ترکیب درصد خوراک به شدت بر نسبت H_2/CO تولیدی مؤثر است. در صورتی که عامل تبدیل کننده بخار آب باشد،

کارکرد آنها تمهیدات ویژه‌ای از جمله کنترل افت فشار راکتور برای جلوگیری از کک‌گیری کاتالیست و کاهش فعالیت آن، کنترل عملکرد پمپ از طریق کنترل جریان آب، قرائت و کنترل دما، فشار، سطح مایع، عبور جریان و زمان انجام فرایندهای لازم، در نظر گرفته شده‌اند.

به منظور هدایت خودکار جریان‌ها از شیرهای برقی متعددی استفاده شده و سامانه کنترل برنامه‌ریزی شده (PLC) با کمک آن در زمان‌های معین، جریان‌ها را به دستگاه‌های مورد نظر هدایت می‌کند. از جمله این برنامه‌های زمان‌بندی شده می‌توان به برنامه فرایند جذب و دفع CO_2 اشاره کرد که مراحل آن به شرح جدول ۳ می‌باشد.

همانطور که ملاحظه می‌شود یک برج همواره در حال جذب و برج دیگر در حال انجام عملیات دفع و آماده شدن برای جذب مجدد می‌باشد. زمان‌بندی بر اساس کارایی هر برج برای جذب انجام می‌گیرد. طول این مدت زمان با توجه به مقدار محلول، فشار و دمای عملیاتی، مقدار خوراک و درصد CO_2 موجود در آن به دست آمده و آن مدت زمانی است که در طی آن، محلول جاذب موجود در برج اشباع می‌شود.

بنابراین خواهیم داشت:

زمان دفع + زمان فشارگیری + زمان کاهش فشار + زمان سرد کردن = زمان جذب

زمان لازم برای انجام عملیات مختلف با در نظر گرفتن متغیرهای طراحی، عملیات و کنترلی تعیین می‌شوند.

بحث و نتیجه‌گیری

با استفاده از فرایند تبدیل گاز طبیعی با مخلوط (H_2O+CO_2) ، پایلوتی برای تأمین خوراک واحدهای مختلف مصرف هیدروژن و گاز سنتز طراحی شده است. با به‌کار بردن تمهیدات ویژه از جمله استفاده از شیرهای برقی متعدد،

جدول ۳- برنامه فرایند جذب و دفع CO_2

Step8	Step7	Step6	Step5	Step 4	Step3	Step2	Step1	
سرد کردن	دفع	کاهش فشار	جذب	جذب	جذب	جذب	فشارگیری	برج ۱
جذب	جذب	جذب	فشارگیری	سرد کردن	دفع	کاهش فشار	جذب	برج ۲

تعیین می‌شوند. هنگامی که نسبت H_2/CO کم و در حدود یک لازم باشد، رسیدن به آن با استفاده از گاز طبیعی و هیدروکربن‌های سبک به‌عنوان خوراک مشکل است. در این حالت منبع کربن، توسط برگشت CO_2 تولیدی و یا تزریق مقدار لازم CO_2 تأمین می‌شود [۴].

عوامل مختلفی از جمله دما، فشار، نوع خوراک و مقدار بخار آب و دی‌اکسید کربن ورودی بر نسبت H_2/CO تولیدی مؤثر هستند که برای نیل به نسبت مناسب ملاحظات اقتصادی، عملیاتی و طول عمر کاتالیست باید به نحو مناسب لحاظ شوند که بحث راجع به آنها در این مقاله نمی‌گنجد و برای اطلاعات بیشتر می‌توان به مرجع [۱۰] مراجعه کرد.

- آزمایش کاتالیست از نظر عملکردی و تشکیل کک روی سطح آن

با استفاده از پایلوت طراحی شده می‌توان کاتالیست‌های مختلف فرایند تبدیلات گاز طبیعی را آزمایش و کارایی آن را از نظر عملکردی و پایداری در برابر تشکیل کک بررسی کرد.

مقدار نسبت H_2/CO تولیدی در فرایند تبدیل گاز طبیعی، بستگی شدیدی به متغیرهای فشار و دمای عملیاتی و نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 خوراک دارد. مشکلی که در این فرایند با آن مواجه هستیم تشکیل کک روی کاتالیست می‌باشد. به منظور فرونشاندن واکنش‌های تشکیل کک، از بخار آب اضافی استفاده می‌شود. مسئله مهم، تعیین نسبت مناسب H_2O/CH_4 ورودی است، به طوری که علاوه بر فرونشاندن واکنش‌های تشکیل کربن به اقتصاد فرایند و نسبت مناسب H_2/CO تولیدی لطمه نزند. نسبت مناسب H_2O/CH_4 با استفاده از ترمودینامیک واکنش‌ها و مسائل اقتصادی تعیین می‌شود. برای کسب اطلاعات بیشتر می‌توان به مرجع [۱۱] مراجعه کرد.

سبب افزایش نسبت H_2/CO تولیدی می‌شود. در صورتی که عامل تبدیل‌کننده مخلوط (H_2O+CO_2) باشد، متناسب با مقدار هریک از آنها، مقادیر متفاوتی از نسبت H_2/CO در محصول به‌دست می‌آید. افزایش مقدار CO_2 در خوراک باعث پیشرفت واکنش (II) به سمت چپ و کاهش نسبت H_2/CO تولیدی می‌شود [۹ و ۱۰].

هریک از عوامل فوق شدیداً بر عملکرد فرایند، راندمان واکنش و نسبت H_2/CO تولیدی مؤثر است و با تنظیم آن می‌توان درصد تبدیل و نسبت H_2/CO مناسب را به‌دست آورد. با توجه به مطالب فوق، شرایط عملیاتی فرایند تبدیل گاز طبیعی به لحاظ محصول مورد نظر به‌صورت زیر می‌باشد:

- تولید هیدروژن

واکنش تبدیل متان با بخار آب مناسبترین فرایند برای تولید هیدروژن است. شرایط عملیاتی مناسب در این مورد دمای بالا (حدود $850^\circ C$)، فشار بالا ($20-30 \text{ bar}$) و نسبت بخار به هیدروکربن $5-2/5$ در خوراک ورودی هستند [۴].

- تولید گاز احیاء

تأثیر گاز سنتز به‌عنوان یک عامل احیاء‌کننده به داشتن درصد ترکیب زیاد عوامل احیاء‌کننده مربوط می‌شود، و لازم نیست که نسبت مشخصی از H_2/CO را داشته باشد. وجود CO_2 و H_2O در این گاز نامطلوب است زیرا واکنش‌پذیری گاز سنتز را برای احیاء اکسید آهن پایین می‌آورد. بنابراین متغیر مهم این حالت، نسبت $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$ می‌باشد. بالاتر بودن این نسبت باعث تأثیر بیشتر گاز احیاء می‌شود. مقدار نمونه این نسبت بین ۹-۱۰ بوده و شرایط مناسب برای تولید گاز احیاء مؤثر، دمای زیاد، فشار کم و نسبت بخار به هیدروکربن کم در خوراک ورودی می‌باشد [۴].

- تولید گاز سنتز

هنگامی که متغیر مهم، نسبت H_2/CO تولیدی باشد، عامل تبدیل‌کننده و شرایط عملیاتی توسط مقدار این نسبت

منابع

- [1] White H.L., *Introduction to Industrial Chemistry*, Plenum, 1986.
- [2] Austin G.T., *Shreve's Chemical Process Industries*, Mc Graw Hill, 1988.
- [3] Lee S., *Methane and Its Derivatives*, Marcel Dekker, 1997.
- [4] Adris A.M., Pruden B.B., Lim C.J. & Grace J.R., "on the Reported Attempts to Radically Improve the Performance of the Steam Methane Reforming Reactor", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 74, pp. 177-186, Apr. 1996.
- [5] Xu J. & Froment G.F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I-Intrinsic Kinetics", *AIChE J.*, Vol. 35, pp. 88-96, 1989.
- [6] Maddox R.N. & Sheerar L.F., *Gas Conditioning and Processing*, Campbell Petroleum Series, 1985.
- [7] Zamaniyan A. & Zoghi A.T., "Software Development for Simulation of Reformer Furnace", Accepted in *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 25, 2006.
- [8] Kohi A. & Riesenfeld F.C., *Gas Purification*, Gulf Publishing Company, 1985.
- [۹] زمانیان ا.، سلطان محمدزاده ج.ص.، "بررسی تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد راکتور رفرمینگ متان با بخار"، ششمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اردیبهشت ۸۰
- [10] Bakhtiary H.R., Zamaniyan A., Khakdaman H.R. & Ebrahimi H., "Rapidly Evaluation of Reformer Furnaces", Accepted in *Research on Science and Engineering of Petroleum*.
- [11] Wagner E.S. & Froment G.F., "Steam Reforming Analyzed", *Hydrocarbon Processing*, pp. 69-77, 1992.