

تحلیل سریع عملکرد کوره‌های ریفرمر جهت تولید هیدروژن و گاز سنتز

پژوهش‌های نفت

سال هفدهم

شماره ۵۵

صفحه ۳۳ - ۲۵، ۱۳۸۶

● حمیدرضا خاکدامن*، اکبر زمانیان و حمیدرضا

بختیاری

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

khakdamanhr@ipi.ir

واژه‌های کلیدی: تبدیل، متان، گاز طبیعی، گاز
سنتز، هیدروژن

چکیده

برای تولید هیدروژن و گاز سنتز، فرآیندهای مختلفی وجود دارند، متداول‌ترین این فرایندها روش تبدیل گاز طبیعی توسط مخلوط بخار آب و دی‌اکسید کربن^۱ است. در این مقاله ابتدا به اجمال روش‌های مختلف تولید هیدروژن و گاز سنتز بررسی شده، سپس واکنش‌های فرآیند تبدیل متان توسط مخلوط بخار آب و دی‌اکسید کربن بصورت ترمودینامیکی تحلیل شده‌اند. اثر دما و نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 در ورودی، روی محصول و عملکرد فرآیند بررسی و در این رابطه نمودارهایی ارائه شده‌اند که با استفاده از آنها به راحتی می‌توان شرایط عملیاتی فرآیند ریفرمینگ در کوره‌های ریفرمر جهت تولید هیدروژن و گاز سنتز را مورد ارزیابی قرار داده و شرایط بهینه را مشخص نمود. برای تولید گاز سنتز با نسبت H_2/CO مساوی یک (برای فرآیند FT)، شرایط بهینه عملیاتی عبارتند از دما و فشار بالا، نسبت CO_2/CH_4 برابر با دو و نسبت H_2O/CH_4 در دامنه ۲/۰ تا ۲/۵. برای تولید هیدروژن، شرایط بهینه عبارتند از دمای $850^\circ C$ ، فشار ۲۰-۳۰ bar، نسبت CO_2/CH_4 برابر با صفر و نسبت H_2O/CH_4 در دامنه ۲/۵ تا ۴/۰.

مقدمه

گاز سنتز و هیدروژن دو ماده اولیه مهم در صنایع شیمیایی محسوب شده و دارای مصارف و کاربردهای فراوانی می‌باشند. از جمله مصارف هیدروژن می‌توان به تولید آمونیاک و فرآیندهای هیدروژناسیون و هیدروکراکینگ اشاره نمود. در سال‌های اخیر، با توجه به کاهش ذخایر نفتی و وجود و کشف منابع عظیم گاز طبیعی، تلاش‌های گسترده جهانی جهت استفاده موثر از گاز طبیعی و تبدیل آن به محصولات باارزش و قابل حمل و نقل آسان نظیر متانول، سوخت‌های هیدروکربنی مایع و مواد اولیه پتروشیمی نظیر اتیلن و سایر اولفین‌های سبک، انجام شده است. در این میان تولید و استفاده از گاز سنتز نقش بسیار مهمی ایفا می‌نماید. گاز سنتز ماده اولیه بسیار با ارزشی برای تولید انواع مواد شیمیایی است. مصارف گاز سنتز عبارتند از: سنتز متانول، سنتز فیشر تروپش^۱، سنتز اکسو، احیاء سنگ آهن، تهیه الکل‌های سنگین، اتیلن گلیکول، دی‌متیل اتر، استرها و کتون‌ها [۱].

با توجه به مصرف روز افزون هیدروژن و گاز سنتز در صنعت، جستجوی فرآیندهای اقتصادی با ظرفیت بالا برای تولید این گازها لازم و ضروری به نظر رسیده و

1. Fischer Tropsch

1. Methane H₂O/CO₂ Reforming

از آن‌جا که هیدروژن و گاز سنتز مصارف زیادی در صنایع دارند، لذا فرآیند مطلوب جهت تولید آن‌ها فرآیندی است که اولاً تولید را افزایش دهد، ثانیاً مقرون به صرفه باشد. انتخاب روش یا تکنولوژی مناسب بستگی به ملاحظات فراوانی از جمله اقتصاد طرح، دسترسی آسان به مواد اولیه، سادگی تکنولوژی و مسائل فنی دارد.

فرآیند تبدیل متان

فرآیند تبدیل گاز طبیعی یکی از رایج‌ترین و با صرفه‌ترین روش‌هایی است که از سال ۱۹۳۰ میلادی تا کنون جهت تولید گاز سنتز و هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بین هیدروکربن‌ها عمدتاً هیدروکربن‌های سبک، تجاری و مقرون به صرفه بوده و برای استفاده از بقیه رایج‌ترند. در این میان متان از همه متداول‌تر بوده و پروپان و بوتان در درجه بعدی هستند. امروزه با تهیه کاتالیست‌های مخصوص، استفاده از نفتا به‌عنوان خوراک نیز مورد توجه قرار گرفته است [۱].

عمده‌ترین دلایل استفاده از فرآیند تبدیل هیدروکربن‌ها برای تولید گاز سنتز و همچنین استفاده از هیدروکربن‌های سبک به ویژه متان به عنوان خوراک، به شرح زیر است:
- قیمت پایین گاز طبیعی نسبت به سایر سوخت‌های فسیلی
- ناخالصی کمتر در محصول تولیدی در فرآیند تبدیل متان نسبت به سایر فرآیندها

- تشکیل کک کمتر روی کاتالیست در صورت استفاده از گاز طبیعی نسبت به سایر سوخت‌های فسیلی

طبق تحقیقات به‌عمل آمده، سرعت نسبی تشکیل کربن روی کاتالیزورهای نیکل که مهم‌ترین کاتالیست مصرفی در فرآیندهای تبدیل هستند به ترتیب زیر می‌باشد [۲]:

اتیلن << بنزن << تولوئن << نرمال‌هپتان << نرمال‌هگزان <<
سیکلوهگزان << تری‌متیل بوتان << نرمال‌بوتان << متان

بنابراین در فرآیند تبدیل هیدروکربن‌ها برای تولید گاز سنتز، استفاده از خوراک‌های سبک‌تر به‌ویژه متان مقرون به صرفه و مناسب می‌باشد.

جهت تولید هیدروژن، استفاده از فرآیند تبدیل گاز طبیعی توسط بخار، ایده آل محسوب می‌شود. زیرا از یک

توجه محققان را در سراسر دنیا به خود جلب نموده است. گرچه امروزه تحقیقات روی فرآیندها و تکنولوژی‌هایی نظیر **Dry Reforming** و **Autothermal Reforming** رواج یافته است، اما فرآیندهای رایج برای تولید هیدروژن و گاز سنتز، گازی شکل کردن زغال سنگ^۱، احتراق جزئی^۲ و تبدیل هیدروکربن‌ها است.

روش گازی کردن زغال سنگ قدیمی‌ترین روش تولید گاز سنتز است در این روش گاز سنتز از واکنش کک موجود در زغال سنگ با هوا و بخار آب بدست می‌آید. این فرآیند غیر کاتالیستی بوده و نسبت H_2/CO تولیدی توسط آن کم و در حدود ۱ است. با توجه به وجود مواد متنوع در زغال سنگ، محصول تولیدی از این روش ناخالص بوده بنابراین برای تولید گاز سنتز با خلوص بالا یک دسته واکنش و عملیات خالص سازی نیاز است [۱]. روش اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها، فرآیندی غیرکاتالیستی بوده و در اصل احتراق جزئی هیدروکربن در حضور اکسیژن و بخار آب است. مزیت عمده این روش که یک فرآیند گرم‌مازا است، این است که می‌توان طیف گسترده‌ای از هیدروکربن‌ها را به‌عنوان خوراک، مورد استفاده قرار داد. ترکیب گاز سنتز تولیدی بستگی به نسبت کربن به هیدروژن خوراک و مقدار بخار اضافه شده دارد. با توجه به این‌که خوراک مصرفی می‌تواند متنوع و ترکیبی از عناصر مختلف باشد، محصول تولیدی دارای ناخالصی است. هم‌چنین از آن‌جا که فرآیند شدیداً گرم‌مازا است جهت حذف گرمای تولیدی به تجهیزات خاصی نیاز است [۱].

روش دیگر تولید گاز سنتز، تبدیل هیدروکربن‌ها است. این فرآیند شامل واکنش کاتالیستی هیدروکربن و عامل تغییر شکل دهنده^۳ در دمای بالا است. عامل تغییر شکل دهنده می‌تواند بخار آب، دی‌اکسید کربن و یا مخلوط آن‌ها باشد. واکنش‌های کلی به صورت زیر می‌باشند [۱]:



1. Coal Gasification
2. Partial Oxidation
3. Reformer Agent

مخلوط H_2O و CO_2 رخ می‌دهند به صورت جدول (۱) می‌باشد [۵].

جدول ۱- واکنش‌های تبدیل متان

H^0_{298} (kJ/mol)	واکنش	ردیف
+ ۲۰۶,۱	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	I
- ۴۱,۱۵	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	II
+ ۱۶۵,۰	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	III
+ ۲۴۷,۳	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	IV

واکنش (I) واکنش تبدیل متان^۱، واکنش (II) شیفت گاز آب^۲، واکنش (III) متاناسیون^۳ و واکنش (IV) تبدیل متان توسط دی‌اکسید کربن^۴ نامیده می‌شوند. همان‌طور که مشاهده می‌شود از چهار واکنش فوق تنها دو واکنش مستقل می‌باشند، لذا برای مطالعه ترمودینامیکی انتخاب دو واکنش کافیهست. در این جا دو واکنش (I) و (II) که از بقیه معروف‌تر هستند، در نظر گرفته می‌شوند.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، واکنش (I) شدیداً گرماگیر است. دمای بالا باعث پیشرفت این واکنش و تبدیل بیشتر متان می‌شود، گرچه توانایی تحمل لوله‌های راکتور و کاتالیست در مقابل دما و شار گرمایی بالا، واکنش را محدود می‌کند. علاوه بر این احتمال تشکیل کربن در دماهای بالا تقویت می‌شود. از واکنش (I) مشاهده می‌شود که نسبت استوکیومتری لازم بخار آب به متان برابر با یک می‌باشد در این جا لازم است تاکید شود که این موضوع عملی نیست. زیرا کلیه کاتالیست‌های توسعه داده شده، تحت این شرایط، واکنش‌های تشکیل کک را تقویت می‌کنند. واکنش‌های تشکیل کک را با بکار بردن مقدار بخار آب اضافی می‌توان مهار کرد. بخار آب اضافی علاوه بر کنترل واکنش‌های تشکیل کک، باعث پیشرفت واکنش تبدیل متان می‌گردد. البته لازم به ذکر است که استفاده از بخار آب بیش از حد از یک طرف به اقتصاد فرآیند لطمه می‌زند و از طرف دیگر باعث افزایش

طرف متان، بالاترین نسبت هیدروژن به کربن را دارا است و از طرف دیگر هیدروژن موجود در آب نیز جدا شده و باعث تولید محصول با کمترین میزان محصولات جانبی و ناخالصی می‌شود. طبق تخمین Balthasar در سال ۱۹۸۹ میلادی حدود ۷۶ درصد کل هیدروژن تولیدی از این روش به دست آمده است [۳].

فرآیند تبدیل گاز طبیعی، خوراک لازم جهت فرآیندهایی نظیر سنتز متانول، سنتز اکسو و سنتز فیشر تروپش را که در آن‌ها گاز سنتز با نسبت‌های مختلف لازمست، تولید می‌کند. مورد استفاده مهم دیگر این فرآیند، تهیه گاز احیاء جهت احیاء سنگ آهن است. بنابراین با توجه به اهمیت فرآیند تبدیل گاز طبیعی و موارد متعدد استفاده از آن، مطالعه و بررسی این فرآیند لازم و ضروری است.

مطالعه ترمودینامیکی فرآیند تبدیل متان

در واحدهای صنعتی، واکنش‌های تبدیل متان در لوله‌های حاوی کاتالیست که در یک کوره حرارت می‌بینند، انجام می‌شود. لذا عوامل و پدیده‌های مختلفی از جمله ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌ها، انتقال حرارت، انتقال جرم و افت فشار بر عملکرد این فرآیند موثرند [۴]. گرچه مطالعه دقیق فرآیند مذکور مستلزم در نظر گرفتن کلیه پارامترهای موثر است، اما دانستن اطلاعات ترمودینامیکی بر پایه غلظت‌های تعادلی گازهای واکنش دهنده که تبدیل‌گر را ترک می‌کنند، به تعیین جریان خوراک و شرایط عملیاتی مناسب کمک می‌کند. معمولاً در واکنش‌های تبدیل متان، مخلوط گاز واکنش در خروجی تبدیل‌گر به ترکیب درصد تعادلی نزدیک می‌شود، لذا مطالعه ترمودینامیکی فرآیند می‌تواند مفید باشد. حالت تعادل هنگامی رخ می‌دهد که سرعت خالص کلیه واکنش‌ها معادل صفر شده و واکنش مستقل از فعالیت کاتالیست باشد. البته می‌بایست زمان کافی برای تماس گاز- کاتالیست داده شود. تعادل ترمودینامیکی به عوامل دما، فشار و ترکیب درصد خوراک ورودی به لوله‌های تبدیل‌گر بستگی دارد.

با توجه به این که جزء اساسی گاز طبیعی متان است، واکنش‌های اصلی که در یک فرآیند تبدیل متان توسط

1. Methane Reforming
2. Water Gas Shift
3. Methanation
4. Dry Reforming

گوناگون این فرآیند در صنعت به صورت ذیل است [۲]:

- دمای عملیاتی: $600 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

- فشار عملیاتی: $15 - 30\text{ bar}$

- نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ورودی: $1/5 - 5/0$

- نسبت CO_2/CH_4 ورودی: $0/0 - 2/5$

پارامترهایی که جهت بررسی و ارزیابی عملکرد فرآیند دارای اهمیت هستند، عبارتند از: نسبت H_2/CO خروجی، گرمای واکنش و درصد CO_2 و H_2O و CH_4 خروجی. جهت مطالعه ترمودینامیکی فرآیند از یک برنامه کامپیوتری که در آن ترمودینامیک واکنش‌ها و اثر عوامل موثر بر آن در نظر گرفته شده اند، استفاده شده است.

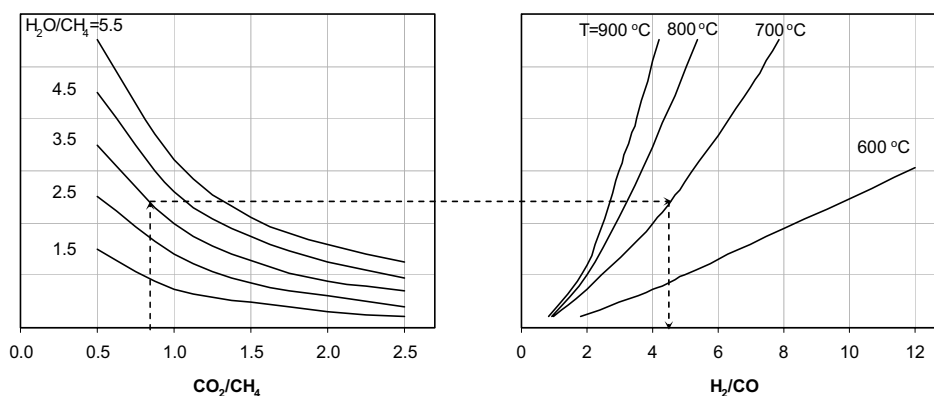
جهت سادگی و سهولت استفاده و همچنین با توجه به این که اثر فشار نسبت به سایر متغیرها کمتر است، این متغیر ثابت و برابر 20 bar (که در محدوده عملیاتی اکثر واحدهای تبدیل گر می‌باشد) در نظر گرفته شده است. بنابراین با استفاده از برنامه کامپیوتری و تغییر متغیرهای دما، نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ورودی و نسبت CO_2/CH_4 ورودی در محدوده‌های فوق الذکر همچنین پارامترهای مهم عملیاتی جهت ارزیابی و بررسی عملکرد فرآیند محاسبه شده‌اند. به دلیل زیاد بودن اطلاعات خروجی، ارائه آنها به صورت جدول و نمودار به راحتی قابل استفاده نمی‌باشد. به همین دلیل نتایج حاصله بصورت نمودارهایی تهیه شده‌اند که با انتخاب متغیرهای عملیاتی می‌توان پارامتر مورد نظر را بررسی کرد.

این نمودارها در شکل‌های (۱) الی (۵) ارائه شده‌اند.

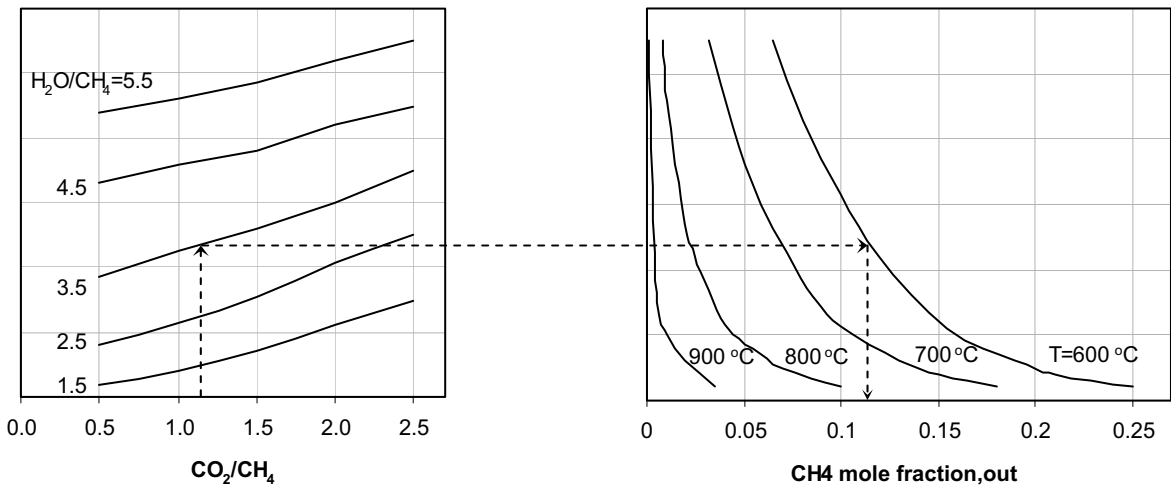
نسبت H_2/CO تولیدی می‌شود. نسبت بالای H_2/CO در فرآیندهایی که به نسبت پایین H_2/CO نیاز است، نامناسب می‌باشد. لذا تعیین مقدار مناسب $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ خوراک از نظر اقتصادی و عملیاتی حائز اهمیت است. حداقل نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ جهت مهار واکنش‌های تشکیل کک را می‌توان با استفاده از محاسبات ترمودینامیکی واکنش‌های تشکیل کربن، به راحتی به دست آورد. با توجه به محاسبات انجام شده این نسبت حداقل $1/7$ می‌باشد [۳]. در واحدهایی که هدف تولید هیدروژن است نسبت مناسب بین $3 - 5$ است، اما در واحدهایی که هدف تولید گاز سنتز است، مقداری از بخار آب با دی اکسید کربن جایگزین می‌شود. این مقدار تحت واکنش عکس شیفت گاز-آب از طرف باعث واکنش و مصرف هیدروژن اضافی شده و از طرف دیگر باعث تولید CO می‌گردد که در مجموع باعث کمتر شدن H_2/CO خروجی می‌شود. بنابراین مقادیر مناسب $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ و CO_2/CH_4 خوراک با توجه به نسبت H_2/CO مورد نظر تعیین می‌شوند.

عوامل موثر بر ترکیب درصد تعادلی، دما و فشار عملیاتی و نسبت‌های مولی $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ و CO_2/CH_4 جریان خوراک می‌باشند. تغییر این پارامترها اولین ابزاری است که می‌توان از آن برای دستیابی به نسبت‌های مختلف H_2/CO جهت مصارف گوناگون استفاده کرد. بنابراین با مطالعه ترمودینامیکی واکنش‌های تبدیل متان می‌توان مقادیر مناسب متغیرهای موثر را جهت نیل به شرایط عملیاتی و محصول مناسب تعیین نمود.

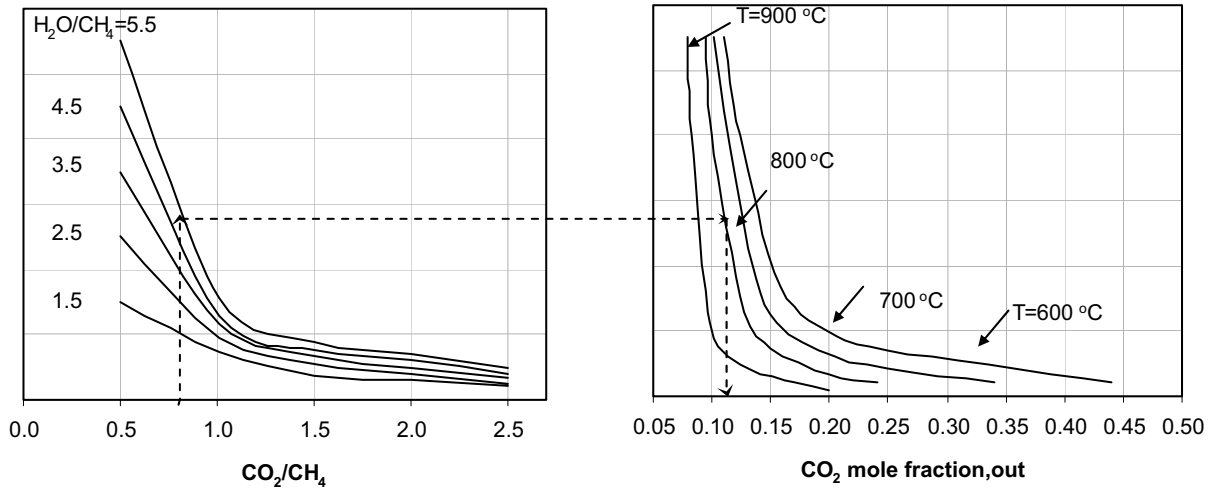
محدوده تغییر پارامترهای عملیاتی جهت مصارف



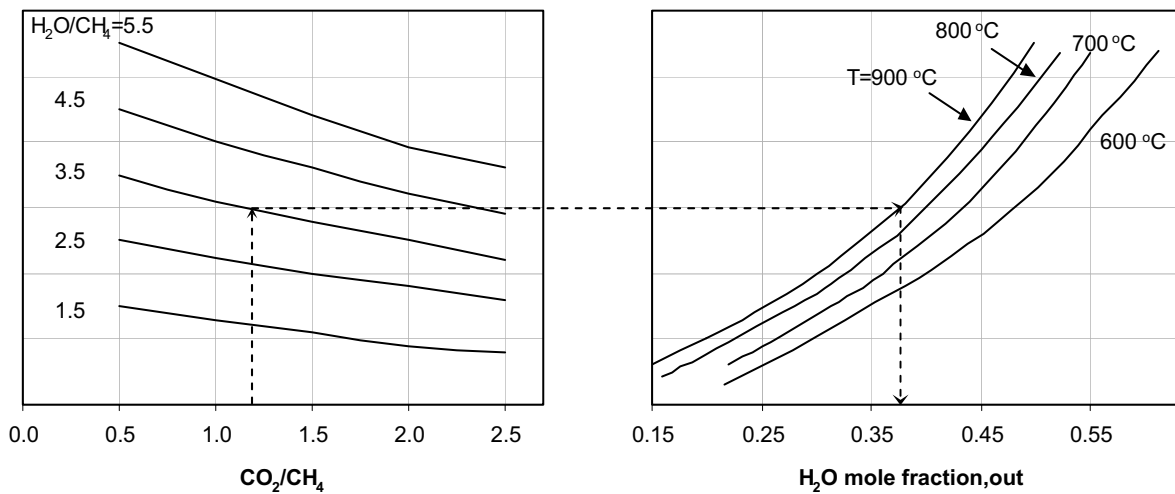
شکل ۱- تعیین مقدار H_2/CO در محصول خروجی از تبدیل گر با استفاده از دما و نسبت‌های $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ و CO_2/CH_4 ورودی



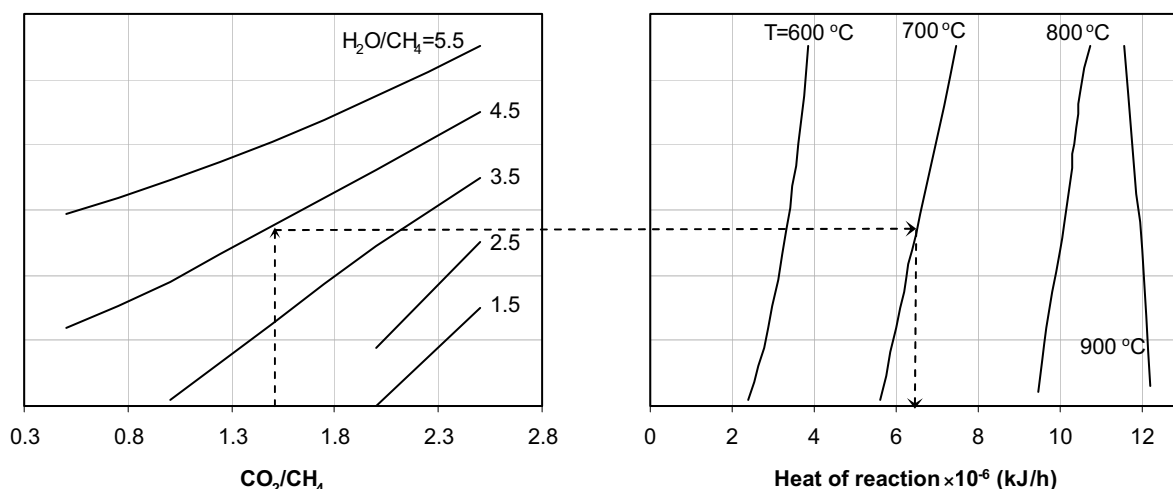
شکل ۲- تعیین درصد مولی CH_4 خروجی از تبدیل‌گر با استفاده از دما و نسبت‌های $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ و CO_2/CH_4 ورودی



شکل ۳- تعیین درصد مولی CO_2 خروجی از تبدیل‌گر با استفاده از دما و نسبت‌های $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ و CO_2/CH_4 ورودی



شکل ۴- تعیین درصد مولی H_2O خروجی از تبدیل‌گر با استفاده از دما و نسبت‌های $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ و CO_2/CH_4 ورودی



شکل ۵- تعیین گرمای لازم جهت انجام واکنش‌ها با استفاده از دما و نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 ورودی

مهم شامل دما، فشار و نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 خوراک بوده و باید به نحوی تعیین شوند که علاوه بر نیل به شرایط عملیاتی بهینه، حصول درصد تبدیل مناسب و نسبت مطلوب H_2/CO در محصول، تشکیل کربن روی کاتالیست نیز حداقل مقدار ممکن باشد. به منظور فرونشاندن واکنش‌های تشکیل کک از بخار آب اضافی استفاده می‌شود. مسئله مهم تعیین نسبت مناسب H_2O/CH_4 ورودی است به نحوی که علاوه بر فرونشاندن واکنش‌های تشکیل کک به اقتصاد فرآیند و نسبت مطلوب H_2/CO تولیدی لطمه نزنند. نسبت مناسب H_2O/CH_4 با استفاده از ترمودینامیک واکنش‌ها و مسائل اقتصادی تعیین می‌شود. جهت بررسی واکنش‌های تشکیل کک و نحوه کنترل آن می‌توان به مراجع [۳ و ۶] مراجعه نمود.

از آن‌جا که واکنش (I) ارائه شده در جدول (۱) شدیداً گرماگیر است، دمای بالا باعث پیشرفت این واکنش 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 ، CO و CO_2 و تبدیل کمتر CO به CO_2 می‌شود.

از آن‌جا که واکنش‌ها تعادلی می‌باشند، ترکیب درصد خوراک به شدت بر نسبت H_2/CO تولیدی تاثیر گذار است. در صورتی که عامل تبدیل کننده، بخار آب باشد، نسبت H_2/CO تولیدی افزایش می‌یابد و در صورتی که عامل

در کلیه این نمودارها، که به صورت جفت نمودار، می‌باشند، محور افقی نمودار سمت چپ نشان دهنده نسبت CO_2/CH_4 ورودی و منحنی‌های موجود در آن نشان دهنده نسبت H_2O/CH_4 ورودی می‌باشند. در نمودارهای سمت راست، منحنی‌های موجود نشان دهنده دما و محور افقی نشان دهنده یکی از پارامترهای مورد نظر جهت ارزیابی ترمودینامیکی فرآیند است. نحوه استفاده از این نمودارها در شکل (۱) و با استفاده از فلش نشان داده شده است. ابتدا مقدار نسبت CO_2/CH_4 ورودی از محور افقی نمودار سمت چپ تعیین می‌شود، سپس با حرکت به طرف بالا مقدار نسبت H_2O/CH_4 ورودی از منحنی‌های موجود انتخاب شده و با حرکت به سمت راست دمای عملیاتی از منحنی‌های موجود در نمودار سمت راست انتخاب و مقدار پارامتر مورد نظر از محور افقی قرائت می‌شود. در این نمودارها محورهای عمودی معنی خاصی ندارند. در صورتی که مقدار پارامتر مورد نظر در منحنی‌ها موجود نباشد، با توجه به شکل منحنی‌ها می‌توان درون یابی کرد.

بحث و نتیجه‌گیری

با استفاده از یک برنامه کامپیوتری فرآیند تبدیل متان توسط مخلوط بخار آب و دی اکسید کربن به صورت ترمودینامیکی مطالعه شده است. پارامترهای عملیاتی

- با افزایش نسبت H_2O/CH_4 در ورودی وقتی که نسبت CO_2/CH_4 ورودی و دما ثابت است، درصد مولی CH_4 خروجی کاهش می‌یابد. دلیل این امر پیشرفت واکنش‌ها در اثر حضور بخار آب اضافی، می‌باشد.

- با افزایش نسبت CO_2/CH_4 در ورودی، زمانی که دما و نسبت H_2O/CH_4 در ورودی ثابت است، درصد مولی CH_4 خروجی کاهش می‌یابد.

دلیل این امر این است که افزایش مقدار CO_2 باعث مصرف H_2 و تولید CO می‌گردد. مجموع این عوامل تعادل واکنش (I) را به هم نمی‌زند، اما از طرف دیگر پیشرفت واکنش (II) به سمت چپ باعث تولید H_2O می‌شود که این امر باعث پیشرفت بیشتر واکنش (I) به سمت راست، و مصرف بیشتر CH_4 می‌گردد.

- با افزایش دما در نسبت‌های ثابت H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 ورودی، درصد مولی CO_2 خروجی کاهش می‌یابد.

نموگراف شکل (۳)

- با افزایش نسبت H_2O/CH_4 ورودی زمانی که نسبت CO_2/CH_4 در ورودی ثابت و دما نیز ثابت است، درصد مولی CO_2 خروجی کاهش می‌یابد.

افزایش بخار آب ورودی باعث پیشرفت واکنش (II) به سمت راست و تولید CO_2 می‌شود. از طرفی، افزایش بخار آب ورودی باعث پیشرفت بیشتر واکنش (I) به سمت راست و تولید ۳ مول هیدروژن در برابر ۱ مول CO می‌شود که این عامل باعث پیشرفت واکنش (II) به سمت چپ و مصرف CO_2 می‌شود. اثر این عامل با توجه به استوکیومتری واکنش‌ها قوی‌تر از عامل قبلی است. عوامل نامبرده، در مجموع درصد مولی CO_2 خروجی را کاهش می‌دهند.

- با افزایش نسبت CO_2/CH_4 در ورودی وقتی که نسبت H_2O/CH_4 در ورودی و دما ثابت است، درصد مولی CO_2 خروجی افزایش می‌یابد.

دلیل این امر این است که ترمودینامیک واکنش‌ها تا حدی از وجود CO_2 اثر پذیر می‌باشند. در واقع افزایش بیش از حد مقدار CO_2 ورودی، اثر وجود آن را ضعیف

تبدیل کننده مخلوط بخار آب و دی اکسید کربن باشد بسته به مقدار هر یک از آن‌ها، مقادیر متفاوتی از نسبت H_2/CO در محصول بدست می‌آید. افزایش مقدار CO_2 در خوراک باعث پیشرفت واکنش (II) به سمت چپ و کاهش نسبت H_2/CO تولیدی می‌شود.

در ذیل با توجه به مسائل ترمودینامیکی، نتایج حاصل از هر یک از نمودارهای ارائه شده، تحلیل شده اند:

نموگراف شکل (۱)

- با افزایش دما، زمانی که نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 در ورودی ثابت است، نسبت H_2/CO تولیدی کاهش می‌یابد. دلیل این امر به استوکیومتری واکنش‌ها برمی‌گردد. افزایش دما باعث پیشرفت واکنش (I) به سمت راست و پیشرفت واکنش (II) به سمت چپ می‌شود. پیشرفت واکنش (I) به سمت راست باعث تولید نسبت H_2/CO حدود ۳ می‌گردد. از طرف دیگر پیشرفت واکنش (II) به سمت چپ باعث مصرف هیدروژن و تولید CO شده، که مجموع این عوامل باعث تولید دو مول H_2 در مقابل دو مول CO می‌شود، بدین ترتیب با افزایش دما، نسبت H_2/CO تولیدی کاهش یافته و به یک نزدیک می‌شود.

- با افزایش نسبت H_2O/CH_4 ورودی، زمانی که دما و نسبت CO_2/CH_4 در ورودی ثابت است، نسبت H_2/CO تولیدی افزایش می‌یابد.

- با افزایش نسبت CO_2/CH_4 در ورودی، هنگامی که نسبت H_2O/CH_4 ورودی ثابت و دما نیز ثابت است، نسبت H_2/CO تولیدی کاهش می‌یابد.

نموگراف شکل (۲)

- با افزایش دما، هنگامی که نسبت‌های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 در ورودی ثابت است، درصد مولی CH_4 خروجی کاهش می‌یابد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما (حدود $900^\circ C$)، درصد متان خروجی به صفر میل می‌کند که تطبیق خوبی با مقادیر صنعتی داشته و مبین این است که با افزایش دما، درصد تبدیل متان به 100 نزدیک می‌شود.

اثر فشار

از آنجا که برای سادگی در تهیه نمودارها از اثر فشار صرف نظر شده است و فرآیند در فشار ثابت ۲۰ bar شبیه سازی شده، بررسی اثر فشار بر عملکرد فرآیند از نظر ترمودینامیکی ضروری به نظر می رسد. از آنجا که تعداد مولها در واکنش (II) تغییر نمی کند، بنابراین فشار بر این واکنش اثری ندارد اما فشار بر واکنش (I) اثر گذار است. فشار بالا باعث تبدیل کمتر متان می شود. با این وجود عملیات فشار بالا برای برداشت بهتر گرما توسط گاز فرآیند و کم کردن قیمت جریان پایین دست که معمولاً مستلزم کار در فشار بالا است، از نظر اقتصادی مناسب است. لذا جهت حداکثر کردن راندمان کلی و اقتصادی کردن فرآیند، تبدیل گرما در دما و فشار بالا کار می کنند. بنابراین با توجه به استوکیومتری واکنش های ارائه شده در جدول (۱)، اثر فشار عملیاتی بر عوامل بررسی شده در نمودارهای ارائه شده بدین صورت است که:

گرمای لازم جهت انجام واکنش ها، نسبت H_2/CO تولیدی و درصد CO_2 خروجی با فشار نسبت عکس دارند، در حالی که درصد CH_4 خروجی و درصد H_2O خروجی با فشار نسبت مستقیم دارند.

استفاده از فرآیند تبدیل متان جهت مصارف مختلف

هدف فرآیند کاتالیستی تبدیل متان، در درجه اول استخراج حداکثر هیدروژن موجود در آب و هیدروکربن می باشد. اقدامات بعدی بستگی به این دارد که محصول برای چه منظوری (هیدروژن، گاز سنتز و یا گاز احیاء) استفاده می شود. لذا تعیین شرایط عملیاتی مناسب بستگی به مقتضیات طرح و نحوه استفاده از محصول دارد. همان طور که مشاهده می شود کلیه عوامل عملیاتی بر عملکرد فرآیند، راندمان واکنش و نسبت H_2/CO تولیدی تاثیر گذارند. که با تنظیم این عوامل می توان درصد تبدیل و نسبت H_2/CO مناسب را به دست آورد [۷].

با توجه به مطالب فوق، شرایط عملیاتی فرآیند تبدیل گاز طبیعی برای تولید محصولات مختلف به صورت زیر است:

- تولید هیدروژن: واکنش تبدیل متان توسط بخار آب مناسب ترین فرآیند برای تولید هیدروژن می باشد. شرایط عملیاتی مناسب در این مورد دمای بالا (حدود $850^\circ C$)،

می کند. این مسئله همان طور که در نمودار مشاهده می شود باعث نزدیک شدن نمودارها در مقادیر بالای نسبت CO_2/CH_4 در ورودی می شود.

نمودار شکل (۴)

- با افزایش دما در نسبت های ثابت CO_2/CH_4 و H_2O/CH_4 ورودی، درصد مولی H_2O خروجی کاهش می یابد.

- با افزایش نسبت H_2O/CH_4 ورودی، زمانی که نسبت CO_2/CH_4 در ورودی و دما ثابت است، درصد مولی H_2O خروجی افزایش می یابد.

- با افزایش نسبت CO_2/CH_4 در ورودی هنگامی نسبت H_2O/CH_4 در ورودی ثابت بوده و دما نیز ثابت است، درصد مولی H_2O خروجی کاهش می یابد.

نمودار شکل (۵)

- با افزایش دما در نسبت های ثابت CO_2/CH_4 و H_2O/CH_4 ورودی، گرمای لازم جهت پیشرفت واکنش ها افزایش می یابد.

- با افزایش نسبت H_2O/CH_4 در ورودی، زمانی که نسبت CO_2/CH_4 در ورودی ثابت و دما نیز ثابت است، گرمای لازم جهت پیشرفت واکنش ها افزایش می یابد.

- با افزایش نسبت CO_2/CH_4 ورودی، زمانی که نسبت H_2O/CH_4 ورودی و دما ثابت است، گرمای لازم جهت پیشرفت واکنش ها افزایش می یابد.

دلیل کلیه موارد فوق، پیشرفت واکنش های گرماگیر است. در منحنی مربوط به $900^\circ C$ نسبت به سایر منحنی ها، یک وارونگی مشاهده می شود. این مسئله نشان دهنده میزان اثر پذیری واکنش های گرماگیر نسبت به دما، از نظر ترمودینامیکی است. در واقع این مسئله بیان گر این است که در دماهای بالا اثر دما نسبت به سایر عوامل عملیاتی معکوس می شود.

نکته قابل توجهی که در همه نمودارها مشاهده می شود، این است که شیب منحنی ها در دماهای بالا بیشتر از دماهای پایین است. این مسئله نشان دهنده این است که در دماهای پایین اثر نسبت های H_2O/CH_4 و CO_2/CH_4 ورودی بر عملکرد فرآیند نسبت به دماهای بالا بیشتر است.

مقدار نموده‌ی این نسبت بین ۹-۱۰ بوده و شرایط مناسب جهت تولید گاز احیاء موثر، دمای بالا، فشار پایین و نسبت بخار به هیدروکربن پایین در خوراک ورودی است.

- تولید گاز سنتز: هنگامی که نسبت H_2/CO تولیدی حائز اهمیت باشد، عامل تبدیل‌کننده و شرایط عملیاتی توسط مقدار این نسبت تعیین می‌شود. برای تولید نسبت H_2/CO حدود ۱/۰ (مورد استفاده در سنتز فیشر تروپیش و اکسو) شرایط مناسب دمای بالا، فشار بالا، نسبت H_2O/CH_4 ورودی مساوی ۲/۵-۲ و نسبت CO_2/CH_4 ورودی حدود ۲/۰ می‌باشد.

فشار بالا (۲۰-۳۰ bar)، نسبت H_2O/CH_4 ورودی مساوی ۴-۵/۲ و نسبت CO_2/CH_4 ورودی برابر با صفر است.

- تولید گاز احیاء: برای این که گاز سنتز به عنوان یک عامل احیاءکننده عمل کند، لازم نیست که نسبت مشخصی از H_2/CO داشته باشد. احیاءکنندگی این گاز به ترکیب عوامل احیاءکننده آن بستگی دارد. وجود H_2O و CO_2 در این گاز برای خاصیت احیاءکنندگی آن نامطلوب است زیرا واکنش پذیری گاز سنتز را برای احیاء اکسید آهن پایین می‌آورد. بنابراین عامل مهم، نسبت $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$ می‌باشد. هر چه این نسبت بالاتر باشد، تاثیر گاز احیاء نیز بیشتر می‌شود.

منابع

- [1] S. Lee, *Methane and Its Derivatives*, 1st edition, Marcel Dekker 1997.
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen and J.H. Bak Hansen, *Applied Catalysis*, 43, pp. 287-303, 1996.
- [3] A.M. Adris, B.B. Pruden, C.J. Lim and J.R. Grace, *Can. J. Chem. Eng.*, 74, pp. 177-186, 1996.
- [4] E.S. Wagner and G.F. Froment, *Hydrocarbon Processing*, Jul., pp. 69-77, 1992.
- [5] J.S. Soltan Mohammadzadeh and A. Zamaniyan, *Iranian journal of science and Technology*, 26, pp. 249-260, 2002.
- [6] J. Xu and G.F. Froment, *J. AIChE*, 35(1), pp. 88-96, 1989.
- [7] E.S. Wagner and G.F. Froment, *KTI Symposium*, pp. 88-96, 1991.
- [۸] ا. زمانیان و ج. صادق سلطان محمد زاده، ششمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اردیبهشت ۸۰