

شبه‌سازی فرایندهای ریفرمینگ ترکیبی و ریفرمینگ خشک گاز طبیعی برای تولید گاز سنتز و مقایسه آنها

محمدعلی ملاحسنی مجدآبادی^۱، اکبر زمانیان^{۲*}، مرتضی بقالها^۱، محمد کاظمینی^۱

۱- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

پیام‌نگار: zamaniyana@ripi.ir

چکیده

در این مقاله تحقیقی، دو فرایند ریفرمینگ ترکیبی و خشک گاز طبیعی برای انجام مقایسه فنی و اقتصادی شبه‌سازی شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. گاز سنتز به دست آمده از فرایندهای مذکور دارای نسبت یکسانی از هیدروژن و مونواکسیدکربن است که برای تولید ۲- اتیل هگزانول در پتروشیمی اراک به کار می‌رود. برای تولید گاز سنتز با ترکیب مذکور در دمای ۹۰۰°C (دمای راکتور) و فشار کل ۱۵ bar، نسبت اجزای خوراک ورودی به راکتور ریفرمینگ برای کل کربن ورودی و همچنین گاز دی‌اکسیدکربن و بخار آب $[CH_4 + \text{equivalent carbon in other hydrocarbons}: CO_2: H_2O]$ به ترتیب برای ریفرمینگ ترکیبی و خشک برابر است با $[1: 2/5: 2/15]$ و $[1: 0/33: 1]$. نتایج به دست آمده از شبه‌سازی‌های مذکور، درصد کاهش مصرف سوخت، انرژی، آب و دی‌اکسیدکربن در فرایند ریفرمینگ خشک نسبت به ریفرمینگ ترکیبی را مشخص ساخت. شرایط و هزینه‌های مربوط به جریان‌های انرژی و مواد در این کار مطابق واحد تولید گاز سنتز مجتمع پتروشیمی اراک در نظر گرفته شده است. شرایط عملیاتی هر دو شبه‌سازی ریفرمینگ گاز طبیعی نیز، برگرفته از همین واحد می‌باشد. مقایسه این دو شبه‌سازی نشان داد که در صورت تبدیل واحد فعلی در پتروشیمی اراک به ریفرمینگ خشک، هزینه کل عملیاتی آن به میزانی کمتر از نصف رقم فعلی تقلیل خواهد یافت.

کلمات کلیدی: ریفرمینگ ترکیبی، ریفرمینگ خشک، گاز سنتز

۱- مقدمه

بنابراین فرایند تولید گاز سنتز پتانسیل اقتصادی بالایی را دارا

می‌باشد. [۱-۴]

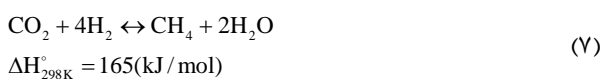
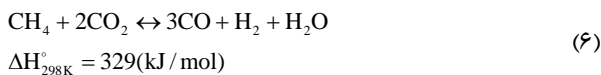
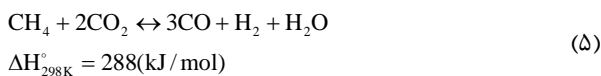
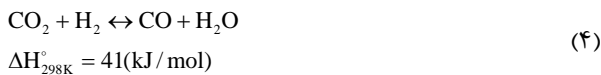
به طور عمده سه واکنش مختلف برای تولید گاز سنتز از گاز طبیعی وجود دارد که از لحاظ صنعتی مورد توجه قرار گرفته و مطالعات گسترده‌ای بر روی آنها انجام شده است. این واکنش‌ها عبارت‌اند از:

ریفرمینگ متان با بخار آب^۱ [۱]

گاز طبیعی به طور عمده از متان تشکیل شده که به عنوان یکی از بهترین خوراک‌های واحدهای شیمیایی و پتروشیمی جهت سنتز مواد با ارزش مورد استفاده قرار می‌گیرد. تولید مواد با ارزش از طریق گاز طبیعی نیازمند عبور از مرحله‌ای تحت عنوان فرایند تولید گاز سنتز است که نقش واسطه را در تولید بسیاری از مواد شیمیایی دیگر (تحت عنوان سنتز فشر- تروپش) مانند آمونیاک، متانول، انواع اسیدها، سوخت‌های مایع و سایر ترکیبات اکسیژنی دارد.

1. Steam Reforming of Methane

باشد، جذابیت اقتصادی ریفرمینگ خشک بیشتر خواهد شد. زیرا که در این حالت نیاز کمتری به دی‌اکسیدکربن جبرانی خواهد بود. علاوه بر اینها هر دو جزء متان و دی‌اکسیدکربن که خوراک اصلی فرایند ریفرمینگ خشک را تشکیل می‌دهند، در دسته ارزان‌ترین و فراوان‌ترین واکنشگرهای کربن‌دار قرار دارند. همچنین ریفرمینگ خشک می‌تواند به دلیل گرماگیری شدید واکنش آن، به عنوان ذخیره‌ساز انرژی شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد. در کنار هر دو واکنش ریفرمینگ خشک متان و ریفرمینگ با بخار، واکنش برگشت شیف (آب-گاز)^۴ و چندین واکنش جانبی (سری-موازی) دیگر (۵-۸) وجود دارد که به صورت غیرمستقیم و همزمان موجب کاهش بازدهی محصول و تولید آب و دی‌اکسیدکربن ناخواسته در آن می‌شود که مقدار این ناخالصی‌ها در ریفرمینگ خشک به مراتب کمتر است. از این رو خلوص بالای گاز سنتز تولیدی، یکی دیگر از مزایای ریفرمینگ خشک است. [۱ و ۳ و ۴]



با این حال ریفرمینگ خشک دارای کاستی‌هایی نیز می‌باشد. واکنش ریفرمینگ خشک شدیداً گرماگیر است و مقدار زیادی انرژی مصرف می‌کند. همچنین در خصوص پدیده تشکیل رسوب کربن^۴ روی کاتالیزگر فرایند، ریفرمینگ خشک مستعدتر از ریفرمینگ با بخار نشان می‌دهد. واکنش‌هایی که در فرایند ریفرمینگ منجر به تشکیل رسوب کربن می‌شوند عبارتند از: [۲، ۵، ۶، ۷]



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 206(\text{kJ/mol}) \quad (\text{H}_2/\text{CO}) = 3$$

ریفرمینگ متان با دی‌اکسیدکربن یا ریفرمینگ خشک^۱ [۱]



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 247(\text{kJ/mol}) \quad (\text{H}_2/\text{CO}) = 1$$

اکسایش جزئی متان^۲ [۵]



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = -37.5(\text{kJ/mol}) \quad (\text{H}_2/\text{CO}) = 2$$

۱-۱ مقایسه ریفرمینگ با بخار با ریفرمینگ خشک

در حال حاضر بخش قابل توجهی از گاز سنتز تولیدی در دنیا از طریق روش قدیمی ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب انجام می‌شود که محدودیت‌ها و مشکلاتی را به همراه دارد. محدودیت‌های اصلی این روش عبارتند از:

الف) انرژی مصرفی بسیار بالا

ب) گزینش پذیری کم مونواکسیدکربن

ج) نسبت (H₂/CO) زیاد در محصول گاز سنتز که برای سنتز (فیشر-تروپش) و متانول نامناسب است. [۱]

این در حالی است که ریفرمینگ متان با دی‌اکسیدکربن به دلیل مزایای ذاتی که نسبت به دو روش دیگر دارد، در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. برتری اقتصادی به دلیل نیاز کمتر به دی‌اکسیدکربن و آب، همچنین برتری زیست محیطی که به خاطر مصرف و حذف گازهای گلخانه‌ای خودنمایی می‌کند، موجب جلب توجه و اهمیت روزافزون این روش شده است. مزیت عمده دیگر این روش در مقایسه با ریفرمینگ بخار و اکسایش جزئی متان، نسبت پایین‌تر هیدروژن به مونواکسیدکربن تولیدی (H₂/CO=۱) در گاز سنتز است. این ترکیب برای استفاده در سنتز (فیشر-تروپش) مناسب‌تر است. [۱، ۶] هنگامی که گاز طبیعی با نسبت‌های نزدیک از CH₄ و CO₂ به عنوان خوراک در دسترس

پایداری فعالیت با افزایش زیرکونیا اشاره شده است. با توجه به موفقیت‌های گسترده مذکور در ساخت و توسعه کاتالیزگر با فعالیت پایدار و بالا، می‌توان از هزینه‌های کاتالیزگر در مقابل هزینه‌های عملیاتی به ویژه هزینه گزاف تهیه خوراک راکتور چشم‌پوشی کرد.

۱-۲ هدف از شبه‌سازی

هدف اصلی از انجام کار حاضر با توجه به مزایای قابل توجه اشاره شده در فرایند ریفرمینگ خشک، بر اساس مقایسه فنی و به ویژه اقتصادی میان دو فرایند ریفرمینگ ترکیبی^۷ (ترکیبی از بخار و دی‌اکسیدکربن) و خشک بنا شده است. انجام این مقایسه دیدگاه مناسبی را از میزان صرفه‌جویی در هزینه‌های جاری فرایند تولید گاز سنتز با شرط تعویض فرایند سنتی ریفرمینگ ترکیبی موجود (واحد تولید گاز سنتز مجتمع پتروشیمی اراک) با ریفرمینگ خشک ایجاد می‌کند. فرض مهمی که برای عملی شدن این مقایسه ضروری به نظر می‌آید، وجود یک کاتالیزگر مناسب برای فرایند ریفرمینگ خشک است که در برابر تشکیل رسوب کک مقاوم بوده، فعالیت و طول عمر بالایی داشته باشد. در صورت نبود کاتالیزگر مناسب میزان بازیابی و تعویض کاتالیزگر فرایند ریفرمینگ خشک نسبت به فرایند ریفرمینگ ترکیبی بالاتر بوده و سبب تحمیل هزینه گزافی به فرایند ریفرمینگ خشک می‌شود که نمی‌توان آن را در مقایسه اقتصادی دو فرایند مذکور در نظر نگرفت. بنابراین فرض وجود یک کاتالیزگر مناسب با مقاومت بالا در برابر تشکیل رسوب کک الزامی است تا بتوان از وارد کردن هزینه بخش کاتالیزگر در مقایسه اقتصادی دو فرایند صرف‌نظر کرد. چنانکه اشاره شد، با توجه به موفقیت‌های چشمگیری که در توسعه کاتالیزگر فرایند ریفرمینگ خشک رخ داده است، فرض وجود کاتالیزگر مناسب برای فرایند ریفرمینگ خشک دور از دسترس نبوده و منطقی به نظر می‌رسد. بنابراین با توجه به نکات ذکر شده، شبه‌سازی فرایند ریفرمینگ ترکیبی واحد تولید گاز سنتز مجتمع پتروشیمی اراک و فرایند مجازی ریفرمینگ خشک آن انجام شده است. برای انجام مقایسه اقتصادی میان دو فرایند مذکور، قیمت جریان انرژی و مواد مختلف با توجه به شرایطی از قبیل کیفیت، درجه خلوص، مقدار و همچنین موقعیت جغرافیایی واحد از طریق منابع مختلف به دست آمده و یا با در نظر گرفتن توضیحات موجود در منابع محاسبه شده است. [۲۰-۱۶]

7. Steam/CO₂ Reforming

شکست متان^۱



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 75(\text{kJ/mol})$$

واکنش بودوارد^۲



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = -171(\text{kJ/mol})$$

واکنش برگشت‌گازی‌سازی کربن^۳



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = -131(\text{kJ/mol})$$

بزرگترین مشکل در اجرایی شدن فرایند ریفرمینگ خشک، تشکیل کک روی کاتالیزگر آن بوده است. [۸] از این رو در سالهای اخیر فعالیت‌های موفقیت‌آمیز گسترده‌ای در راستای درک بهتر اثر عوامل مختلف بر ساخت کاتالیزگر انجام شده تا میزان تشکیل کک را محدود سازد. برای مثال، ارتقاءدهنده لانتانیم در کاتالیزگر نیکل در مرجع [۹]، میزان تشکیل کک را به نصف تقلیل داده است. در این کار، همچنین میزان کک تشکیل شده بر روی کاتالیزگر با افزایش دمای راکتور ریفرمینگ تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است. به طوری که با افزایش دما از ۸۰۰°C به ۹۰۰°C درصد وزنی کک تشکیل شده برای کاتالیزگر شامل ارتقاء دهنده به ۰/۱ مقدار اولیه کاهش پیدا کرده است. والدراما^۴ و همکارانش دریافتند که با افزایش مقدار Sr در کاتالیزگر پروسکایت La_{1-x}Sr_xNiO₃ میزان پراکندگی ذرات نیکل در شبکه کریستالی پروسکایت افزایش یافته و میزان تشکیل کک تا حد چشمگیری کاهش پیدا کرده است. [۱۰] چن^۵ و همکارانش نیز دریافتند که اضافه کردن مقدار کمی اکسید فلزات سه ظرفیتی Cr₂O₃ و La₂O₃ به کاتالیزگر (Ni-Mg-O) سبب بهبود چشمگیری در مقاومت کاتالیزگر در مقابل تشکیل کک شده است. [۱۱] نتایج مشابهی نیز از اثر ارتقاء دهنده زیرکونیا^۶ در مراجع [۱۵-۱۲] مشاهده شده که با تأکید بر نقش تشکیل کک در کاهش فعالیت Ni/Al₂O₃ در ریفرمینگ خشک، به بهبودی چشمگیر در

1. Methane Cracking
2. Boudouard Reaction
3. Reverse Carbon Gasification Reaction
4. Valderrama
5. Chen
6. ZrO₂

نامتعارف نخواهیم بود. در کار حاضر این اختلاف دمای حداقلی (ΔT_{min}) در حدود 10°C الی 15°C در نظر گرفته شده است. شکل (۱) نمای شبیه‌سازی انجام شده برای فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی در نرم افزار HYSYS آورده شده است.

۲-۲ تعیین صحت شبیه‌سازی

جهت بررسی صحت شبیه‌سازی لازم است تا مقایسه‌ای میان اطلاعات و خصوصیات مربوط به نقاط مختلف واحد تولید گازسنتز مجتمع پتروشیمی اراک و اطلاعات متناظر با آن در شبیه‌سازی انجام شود. با انجام این مقایسه میزان تفاوت و یا خطای به دست آمده از شبیه‌سازی نسبت به واقعیت موجود محاسبه شده و نهایتاً میزان نزدیکی شبیه‌سازی انجام شده با آنچه در واقعیت در حال انجام است روشن خواهد شد. این مقایسه برای اطلاعات کلیدی در جدول‌های (۱) الی (۴) آورده شده است.

جدول ۱- مقایسه مقداری برای جریان‌های مختلف

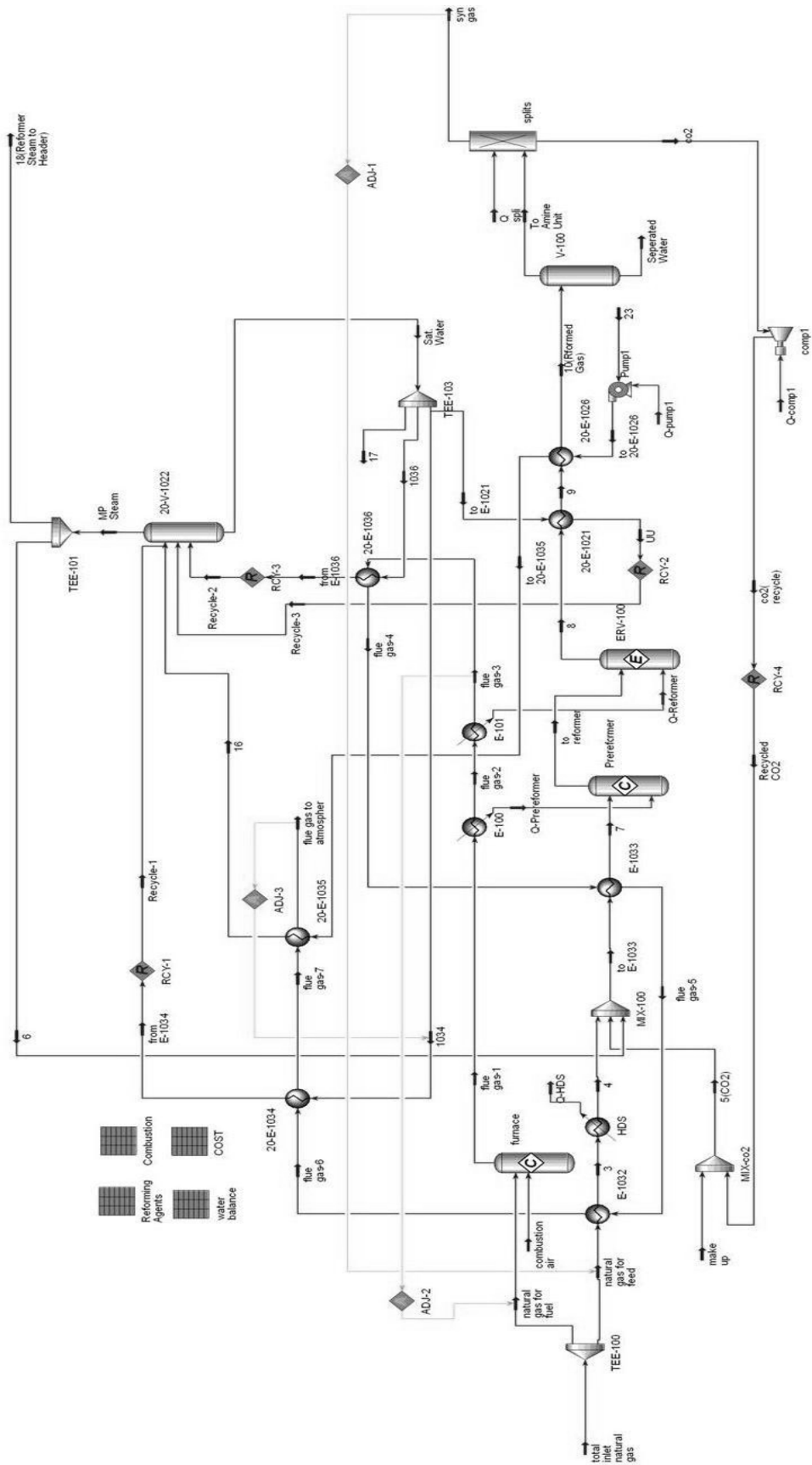
درصد خطا	واحد شبیه سازی ریفرمینگ ترکیبی	واحد ریفرمینگ ترکیبی مجتمع پتروشیمی اراک	شدت جریان جرمی (kg/h)
۱/۱۸	۹۷۰۰	۹۵۸۶	گازسنتز تولیدی پیش از جداسازی
۱/۷۲	۱۸۲۲	۱۸۵۴	کل گاز طبیعی مصرفی
۱/۹۴	۸۸۵	۹۰۳	گاز طبیعی جهت سوخت
۱/۴۹	۹۳۷	۹۵۱	گاز طبیعی برای خوراک راکتور
۲/۵۴	۶۴۸۹	۶۳۲۸	دی‌اکسیدکربن مصرفی در راکتور
۱/۴۴	۲۲۷۴	۲۳۰۷	بخار مصرفی در راکتور
۰/۹۱	۸۹۵۱	۸۸۷۰	بخار مازاد بر مصرف داخلی
۰/۴۲	۱۱۲۲۵	۱۱۱۷۷	کل بخار تولیدی
۳/۵۴	۱۶۵۳۱	۱۷۱۳۹	هوای مصرفی در کوره
۳/۴۶	۱۷۴۱۷	۱۸۰۴۲	گازهای سوخته خروجی از دودکش

مواد مورد نیاز در فرایند ریفرمینگ عبارتند از آب، هوا، دی‌اکسیدکربن و گاز طبیعی (بخشی از گاز طبیعی به عنوان سوخت و بخشی دیگر به عنوان خوراک ورودی به راکتور ریفرمر، مورد استفاده قرار می‌گیرد).

۲- روش کار

۲-۱ شبیه‌سازی فرایند ریفرمینگ ترکیبی

در این مرحله با استفاده از نرم‌افزار HYSYS شبیه‌سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب و دی‌اکسیدکربن انجام شده است. اطلاعات مورد نیاز جهت شبیه‌سازی شامل شرایط عملیاتی، مشخصات خوراک، دیاگرام جریان، اطلاعات تجهیزات فرایندی و... از منابع اطلاعاتی و PFD واحد صنعتی تولید گازسنتز مجتمع پتروشیمی اراک تهیه شده است. در این واحد با استفاده از فرایند ریفرمینگ ترکیبی گاز طبیعی، گازسنتز به نسبت $\text{H}_2/\text{CO}=1$ جهت سنتز ۲- اتیل هگزانول تولید می‌شود. کوره ریفرمر این واحد از نوع حرارت از بالا با ۱۶ لوله ریفرمر و ۸ مشعل می‌باشد. هدف از شبیه‌سازی نیز مانند واحد ریفرمینگ مجتمع پتروشیمی اراک، تولید 222 (kgmol/h) گازسنتز با نسبت $\text{H}_2/\text{CO}=1$ است که با توجه به ناخالصی‌های موجود در جریان گازسنتز، (ناخالصی‌ها در مرحله قبل از جداسازی که عمدتاً ناشی از دی‌اکسیدکربن و بخار آب است) شدت جریان مولی کل جریان گازسنتز در حدود 440 (kgmol/h) می‌باشد (9700 (kg/h)). نسبت مولی بخار آب مورد نیاز ورودی به راکتور ریفرمینگ به کل کربن ورودی $2/15$ و نسبت مولی دی‌اکسیدکربن مورد نیاز به کل کربن $2/5$ می‌باشد. بخش عمده دی‌اکسیدکربن از جداسازی آن از جریان گازسنتز تولیدی به دست آمده و مابقی توسط یک جریان جبرانی محاسبه و تأمین می‌شود. میزان آب مورد نیاز، $7/7$ برابر جرمی کل گاز طبیعی ورودی به واحد است. بخشی از این آب جهت انجام واکنش به راکتور ریفرمینگ منتقل شده و بخش عمده آن به عنوان سیال خنک کننده در مبدل‌های حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مقدار از آب به گونه‌ای در نظر گرفته شده که حداقل اختلاف دمای منطقی میان سیال سرد و سیال گرم به عنوان نیروی محرکه انتقال حرارت در مبدل‌های حرارتی برقرار باشد. با این کار علاوه بر ایجاد نرخ مناسب انتقال حرارت، نیازمند مبدل‌های حرارتی بزرگ و



شکل ۱- شبیه‌سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی

جدول ۲- مقایسه مقداری جریان انرژی

جریان انرژی (kJ/h)	واحد ریفرمینگ ترکیبی مجتمع پتروشیمی اراک	واحد شبیه سازی ریفرمینگ ترکیبی	درصد خطا
انرژی کل مورد نیاز راکتور جهت ریفرمینگ گاز طبیعی	21085×10^7	21072×10^7	۰/۶۲

جدول ۳- مقایسه ترکیب درصد اجزاء در جریان گاز سنتز (قبل از جداسازی)

اجزاء	درصد اجزای گاز سنتز خروجی از واحد ریفرمینگ ترکیبی پتروشیمی اراک	درصد اجزای گاز سنتز خروجی از واحد شبیه سازی ریفرمینگ ترکیبی	درصد خطا
H ₂	۲۵/۸۸۴۶	۲۵/۰۹۲۱	۲/۶۵
CO	۲۵/۲۵۹۲	۲۵/۲۴۳۰	۰/۰۶
CO ₂	۲۰/۶۶۴۱	۲۱/۲۸۲۷	۲/۹۹
CH ₄	۰/۱۴۶۲	۰/۱۳۴۳	۸/۱۴
H ₂ O	۲۸/۰۹۹۴	۲۸/۱۹۲۲	۰/۳۳
N ₂	۰/۰۵۶۵	۰/۰۵۵۷	۱/۴۲

جدول ۴- مقایسه نسبت هیدروژن به مونواکسیدکربن در محصول

واحد ریفرمینگ ترکیبی پتروشیمی اراک	واحد شبیه سازی ریفرمینگ ترکیبی	درصد خطا
(H ₂ /CO)	۱/۰۲۰۴	۲/۵۹

۲-۳ شبیه سازی فرایند ریفرمینگ خشک

شبیه سازی فرایند ریفرمینگ خشک در HYSYS و بر پایه اطلاعات واحد تولید گاز سنتز مجتمع پتروشیمی اراک انجام شده که با فرض تغییر وضعیت خوراک از ریفرمینگ ترکیبی به ریفرمینگ خشک صورت پذیرفته است. به بیان دیگر در این مرحله فرض بر این است که خطوط جریان، دستگاه‌ها، ادوات و ترتیب چیدمان تجهیزات مشابه با واحد ریفرمینگ ترکیبی مجتمع پتروشیمی اراک بوده و بدون تغییر باقی می ماند (البته حجم و ظرفیت تجهیزات با توجه به تغییر در میزان و نوع جریان از ریفرمینگ ترکیبی به ریفرمینگ خشک تغییر می کند). اما نسبت اجزای خوراک ورودی تغییر کرده و مطابق با استوکیومتری واکنش ریفرمینگ خشک تعیین شده است. به تبع آن ترکیب درصد اجزای خروجی راکتور نیز تغییر می کند، اما مقدار مورد نظر گاز سنتز تولیدی و نسبت مول هیدروژن به مونواکسیدکربن آن که به عنوان هدف واحد تعریف شده اند، نباید تغییر کند. میزان و نسبت سایر اجزاء یا ناخالصی های (بخار آب، متان، دی اکسیدکربن و دیگر ناخالصی ها) موجود در خروجی راکتور نیز نسبت به آنچه در ریفرمینگ ترکیبی وجود داشت تغییر کرده است. در عمل شرایط کاتالیزی و سینتیکی نیز در راکتور ریفرمینگ ترکیبی با ریفرمینگ خشک متفاوت است. با این حال به منظور ساده سازی، شرایط تعادل ترمودینامیکی در نظر گرفته شده است. لذا واکنش های تعریف شده در نرم افزار، تعادلی بوده و میزان تعادل و پیشرفت آنها تنها و تنها به دما بستگی داشته (در هر دو حالت ریفرمینگ، دمای راکتور برابر با ۹۰۰°C می باشد) و مستقل از نوع کاتالیزگر و اثرات سینتیکی مربوط به آن می باشد. هدف از شبیه سازی ریفرمینگ خشک نیز مانند ریفرمینگ ترکیبی، تولید (kgmol/h) ۲۲۲ گاز سنتز با نسبت $(H_2/CO)=1$ است. با توجه به اینکه ناخالصی های جریان خروجی از راکتور ریفرمینگ خشک نسبت به ریفرمینگ ترکیبی کمتر است، لذا شدت جریان مولی کل جریان گاز سنتز (kgmol/h) ۲۶۵ (kg/h) ۴۵۰۰ است که به مقداری کمتر از نصف مقدار جرمی در حالت ریفرمینگ ترکیبی تقلیل یافته است. بدیهی است که این مطلب یک مزیت اقتصادی بزرگ محسوب می شود. نسبت مولی دی اکسیدکربن مورد نیاز به کل کربن ورودی به راکتور با توجه به استوکیومتری واکنش ریفرمینگ خشک، یکسان در نظر گرفته شده که در مقایسه با نسبت

با توجه به خطاهای قابل اغماض ذکر شده در جدول های (۱) الی (۴)، صحت شبیه سازی به خوبی تأیید می شود. حال می توان به شبیه سازی انجام شده برای ریفرمینگ ترکیبی اعتماد نمود و از آن به عنوان یک ابزار جهت شبیه سازی فرایند ریفرمینگ خشک استفاده کرد.

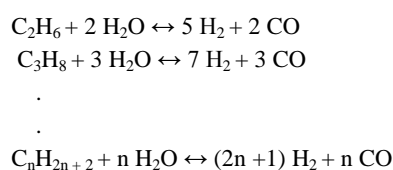
از دی‌اکسیدکربن خروجی برای مقادیر تولید بالای محصول در ریفرمینگ خشک، کماکان منطقی به نظر می‌رسد. لیکن ابعاد آن کوچکتر از حالت قبل خواهد شد. میزان کل آب ورودی به واحد شامل بخشی که وارد واکنش می‌شود و بخش عمده‌ای که به عنوان سیال سرد در مبدل‌های حرارتی استفاده می‌شود، ۴/۲ برابر جرمی کل گاز طبیعی ورودی است که در مقایسه با نسبت ۷/۷ در حالت ریفرمینگ ترکیبی، کاهش قابل ملاحظه‌ای را در مصرف آب نشان می‌دهد. این میزان به گونه‌ای در نظر گرفته شده است که علاوه بر ایجاد اختلاف دمای مناسب میان سیال سرد و گرم در مبدل‌های حرارتی و تأمین آب مورد نیاز جهت واکنش، مقدار کمی را به عنوان آب دور ریز، در بخش موازنه جریان آب محاسبه کند. علاوه بر مسائل مختلفی که تاکنون ذکر شد، موارد مشابهی نیز در هر دو شبیه‌سازی ریفرمینگ ترکیبی و خشک وجود دارد. برای مثال در شبیه‌سازی‌های انجام شده، شدت جریان ورودی آن شاخه از گاز طبیعی که به عنوان سوخت وارد کوره می‌شود، با دمای گازهای سوخته خروجی از کوره (پس از انتقال حرارت به جدارۀ لوله‌های ریفرمر) تنظیم می‌شود که این دما 1020°C در نظر گرفته شده است. در شبیه‌سازی‌های انجام شده بخش تنظیم‌کننده‌ای اضافه شده است تا با تنظیم شدت جریان آب خنک کننده ورودی به یکی از مبدل‌ها، دمای گازهای سوخته خروجی از کوره را جهت خروج از دودکش، تا مقدار 180°C کاهش دهد. بدین ترتیب از حرارت اضافی گازهای حاصل از احتراق در کوره، جهت تولید بخار و گرم کردن جریان‌های خوراک ورودی به راکتور ریفرمینگ استفاده شده است. همچنین ۱۵٪ هوای اضافه جهت اطمینان از احتراق کامل در کوره برای هر دو حالت ریفرمینگ در نظر گرفته شده است.

۳- نتایج و بحث

هر دو شبیه‌سازی ریفرمینگ ترکیبی و خشک گاز طبیعی با موفقیت انجام شد. با توجه به دستیابی به گازسنتر مورد نظر با ترکیب دلخواه، صحت نسبت اجزاء در خوراک ورودی برای هر دو حالت ریفرمینگ تأیید شد. با این تفاوت که جریان گازسنتر خروجی از راکتور ریفرمینگ خشک از خلوص بالاتری برخوردار است. در ریفرمینگ ترکیبی به علت مقدار زیاد بخار در راکتور، واکنش (۱) تا حد زیادی پیش رفته و منجر به تولید گازسنتر با نسبت

۲/۵ در حالت ریفرمینگ ترکیبی، بسیار کوچکتر است. همچنین نسبت مولی بخار آب به کل کربن ورودی به راکتور برابر با ۰/۳۳ در نظر گرفته شده است که این نسبت نیز در مقایسه با عدد ۲/۱۵ در حالت ریفرمینگ ترکیبی بسیار کوچکتر است $[\text{CH}_4 + \text{other C} : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}] = [1 : 1 : 0.33]$. از این میزان بخار آب، بخشی صرف ریفرمینگ هیدروکربن‌های سنگین‌تر از متان در گاز طبیعی می‌شود. در عمل این واکنش‌ها در ابتدای لوله ریفرمر انجام می‌شوند. جهت انجام این واکنش‌ها در شبیه‌سازی، از یک ریفرمر ابتدایی که به صورت مستقل از ریفرمر اصلی عمل می‌کند، استفاده شده است. این واکنش‌ها در جدول (۵) نشان داده شده است.

جدول ۵- واکنش‌های ریفرمینگ هیدروکربن‌های سنگین



بخش کمتر بخار آب باقیمانده از ریفرمر اولیه نیز $[\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}] = [1 : 0.11]$ صرفاً به منظور واکنش فرضی با کک رسوب کرده روی سطح کاتالیست و از میان برداشتن آن طی مکانیزم واکنش گازی‌سازی کربن (برگشت واکنش ۱۱) در نظر گرفته شده است. این موضوع بیانگر این مطلب مهم است که در ریفرمینگ گاز طبیعی با دی‌اکسیدکربن، محیط واکنش مطلقاً خشک نیست. اما میزان بخار آب موجود در راکتور ریفرمینگ خشک نسبت به آنچه در حالت ریفرمینگ ترکیبی است، بسیار کمتر است. در اینجا برخلاف آنچه در شبیه‌سازی ریفرمینگ ترکیبی انجام شده، عمده دی‌اکسیدکربن مورد نیاز از طریق جریان جبرانی تأمین شده و بخش کمی از آن توسط جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان خروجی راکتور به دست می‌آید. بنابراین در این حالت، بکارگیری یک واحد آمین جهت جذب و دفع و نهایتاً جداسازی دی‌اکسیدکربن لزومی ندارد و در برخی موارد با توجه به درجه خلوص بالای گازسنتر تولیدی می‌تواند حذف شود که از نظر اقتصادی و سرمایه‌گذاری بسیار حائز توجه است. با این حال با توجه به قیمت بالای دی‌اکسیدکربن در مقایسه با سایر جریان‌های مصرفی در واحد تولید گازسنتر، بکارگیری واحد آمین جهت استفاده

مناسبی برای مقایسه هزینه جریان‌های مصرفی میان دو فرایند مورد نظر باشند. به طوری که میزان صرفه‌جویی برای هر یک از جریان‌ها و همچنین صرفه‌جویی در هزینه عملیاتی کل را در صورت تبدیل واحد تولید گاز سنتز ریفرمینگ ترکیبی به ریفرمینگ خشک آشکار می‌سازند.

۳-۱ نتایج مقایسه با شرط بازیابی دی‌اکسیدکربن

در این حالت فرض بر این گذاشته شده که اکثر دی‌اکسیدکربن مورد نیاز فرایند ریفرمینگ ترکیبی با جداسازی آن از خروجی همان واحد به دست آمده است که نتایج آن در جدول (۶) و (۷) آورده شده است.

$H_2/CO=3$ می‌شود که مطلوب نیست. بنابراین با افزودن مقدار قابل توجهی دی‌اکسیدکربن به راکتور ریفرمینگ، مقداری از هیدروژن طی واکنش برگشت شیف (آب-گاز) (۴) مصرف شده و تولید مونواکسیدکربن می‌کند تا نهایتاً تعادلی میان واکنش‌های (۱) و (۴) ایجاد شود که نسبت تولید هیدروژن و مونواکسیدکربن در آن یکسان باشد. به همین دلیل است که نسبت بخار و دی‌اکسیدکربن به گاز طبیعی در ریفرمینگ ترکیبی بالا بوده و موجب تحمیل هزینه‌گزافی به واحد مذکور می‌شود. با انجام شبیه‌سازی‌های مذکور، میزان هزینه‌هایی که به واحدهای ریفرمینگ تحمیل می‌شود محاسبه شده و در جداول مربوط به هزینه‌های اصلی آورده شده است. اطلاعات ذکر شده در این جداول می‌توانند مبنای

جدول ۶- مقایسه اقتصادی هزینه‌های عملیاتی میان دو فرایند ریفرمینگ ترکیبی و ریفرمینگ خشک با شرط بازیابی و استفاده از دی‌اکسیدکربن تولیدی

انرژی	دی‌اکسیدکربن	بخار	آب	سوخت (گاز طبیعی)	
$1/28 \times 10^{-3}$ (\$/kw.h)	$1/31 \times 10^{-1}$ (\$/kg)	$1/15 \times 10^{-3}$ (\$/kg)	$1/87 \times 10^{-1}$ (\$/m ³)	$1/48 \times 10^{-2}$ (\$/m ³ standard)	قیمت واحد [۲۰-۱۶]
-۳۹۹/۱ (kw)	-۲۷۴۰/۲ (kg/h)	+۸۹۵۱ (kg/h)	-۱۴/۰۶ (m ³ /h)	-۱۰۹۵/۱ (m ³ /h)	مقدار به‌کار رفته یا تولیدی در ریفرمینگ ترکیبی
-۷۵/۷۴ (kw)	-۲۳۸۹/۹ (kg/h)	+۷۱۸۲ (kg/h)	-۷/۶۵۸ (m ³ /h)	-۹۳۴ (m ³ /h)	مقدار بکار رفته یا تولیدی در ریفرمینگ خشک
-۵/۱۲	-۳۵۸/۵۰	+۱۰/۳۲	-۲/۶	-۱۶/۲۲	هزینه یا سود در ریفرمینگ ترکیبی (\$/h)
-۰/۹۶	-۳۱۲/۷۰	+۸/۲۸	-۱/۴۳	-۱۳/۸۴	هزینه یا سود در ریفرمینگ خشک (\$/h)
+۸۱/۰۹	+۱۲/۷۷	-۱۹/۷۶	+۴۴/۸۴	+۱۴/۶۷	درصد صرفه‌جویی در هزینه یا کاهش سود

جدول ۷- مقایسه اقتصادی هزینه عملیاتی کل میان دو فرایند ریفرمینگ ترکیبی و ریفرمینگ خشک با شرط بازیابی و استفاده از دی‌اکسیدکربن تولیدی

-۳۷۲/۲	هزینه عملیاتی کل واحد ریفرمینگ ترکیبی (\$/h)
-۳۲۰/۷	هزینه عملیاتی کل واحد ریفرمینگ خشک (\$/h)
+۱۳/۸۳	درصد صرفه‌جویی در هزینه عملیاتی کل

خشک است. در حالت اخیر مقدار بخار آب ورودی به راکتور نسبت به آنچه قبلاً اعلام شد اندکی افزایش داشته (برای ریفرمینگ ترکیبی و خشک به ترتیب از نسبت ۲/۱۵ به ۲/۲ و از ۰/۳۳ به ۰/۴) تا کمبود بخار آب موجود در جریان دی‌اکسیدکربن بازیابی نشده را جبران کند.

۴- نتیجه‌گیری

مقایسه شبه‌سازی فرایند ریفرمینگ ترکیبی و خشک گاز طبیعی، میزان کاهش هزینه‌ها به ازای تغییر واحد ریفرمینگ ترکیبی مجتمع پتروشیمی اراک به ریفرمینگ خشک را نمایان ساخت. در صورت انجام این تغییر با توجه به محاسبات به دست آمده از شبه‌سازی‌های انجام شده و اینکه دی‌اکسیدکربن تولیدی در واحد تولید گاز سنتز مجتمع پتروشیمی اراک بازیابی نمی‌شود، هزینه کل عملیاتی به مقداری کمتر از نصف مقدار فعلی تقلیل پیدا می‌کند. ارجحیت استفاده از ریفرمینگ خشک نسبت به ریفرمینگ ترکیبی در شرایطی متفاوت و یا نقطه‌ای دیگر می‌تواند بیشتر از آنچه در کار حاضر نشان داده شده است باشد. زیرا اولاً هزینه‌های گاز و انرژی در ایران در مقایسه با بسیاری از دیگر نقاط جهان کمتر است. ثانیاً گاز طبیعی استفاده شده در مجتمع پتروشیمی اراک حاوی درصد ناچیزی از دی‌اکسیدکربن می‌باشد. نهایتاً بنابر تمامی یافته‌های مذکور می‌توان گفت که در صورت ساخت و توسعه بیشتر کاتالیست‌هایی که تحت شرایط ریفرمینگ خشک فعالیت کرده و طول عمر بالایی داشته باشند، می‌توانیم شاهد صنعتی‌تر شدن این فرایند و بهبود فنی و اقتصادی قابل ملاحظه‌ای در تولید گاز سنتز باشیم.

مراجع

- [1] Tung Chun, Y., Nor Aishah Saidina, A., "Analysis of Carbon Dioxide Reforming of Methane via Thermodynamic Equilibrium Approach" Journal Technology, 43(F) Dis.31-50. (2005).
- [2] Froment, G. F., "Production of synthesis gas by steam- and CO₂-reforming of natural gas", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 163. 147-156. (2000).
- [3] Wurzel, T., Malcus, S., Mleczko, L., "Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor" Chemical Engineering Science. 55. 3955-3966. (2000).

علامت منفی در جداول نشانگر هزینه یا مصرف و علامت مثبت به معنای تولید یا سود می‌باشد. در جدول (۷) میزان صرفه‌جویی در هزینه کل با تبدیل ریفرمینگ ترکیبی به ریفرمینگ خشک برابر با ۱۳/۸۳٪ اعلام شده است. این میزان از صرفه‌جویی در بدبینانه‌ترین حالت به دست آمده است. زیرا اولاً بخار تولیدی با قابلیت فروش در نظر گرفته شده که مقدار تولید آن در فرایند ریفرمینگ ترکیبی بیشتر است. در صورتی که این قابلیت تضمین شده نیست. ثانیاً فرض شده است که اکثر دی‌اکسیدکربن مورد نیاز فرایند ریفرمینگ ترکیبی از جداسازی دی‌اکسیدکربن موجود در خروجی همان واحد به دست آمده که در اینجا هزینه جداسازی نیز در نظر گرفته نشده است. ثالثاً و مهم‌تر از همه این که اگر جداسازی و بازمصرف دی‌اکسیدکربن امکان پذیر نباشد هزینه بسیار زیادتری برای تأمین آن به واحد ریفرمینگ، خصوصاً ریفرمینگ ترکیبی تحمیل خواهد شد که درصد اعلام شده برای صرفه‌جویی را بیشتر کرده و ارجحیت در استفاده از فرایند ریفرمینگ خشک را پررنگ‌تر می‌سازد. همچنین در صورت عدم امکان جداسازی مناسب، خلوص محصول تولیدی ریفرمینگ خشک و نهایتاً قیمت آن بالاتر خواهد بود.

۳-۲ نتایج مقایسه با شرط عدم بازیابی دی‌اکسیدکربن

در اینجا با فرض اینکه تمامی دی‌اکسیدکربن مورد نیاز باید از بیرون تهیه شود، یک بار دیگر هر دو فرایند شبه‌سازی شده است که تنها نتایج مربوط به هزینه کل (به استثنای هزینه مربوط به دی‌اکسیدکربن، سایر هزینه‌ها مشابه حالت قبل است) در جدول (۸) نشان داده شده است.

جدول ۸- مقایسه هزینه عملیاتی کل میان واحد ریفرمینگ

ترکیبی و ریفرمینگ خشک بدون بازیابی و مصرف

دی‌اکسیدکربن تولیدی

هزینه عملیاتی کل واحد ریفرمینگ ترکیبی (\$/h)	- ۸۵۴/۲
هزینه عملیاتی کل واحد ریفرمینگ خشک (\$/h)	- ۳۹۹/۷
درصد صرفه‌جویی در هزینه عملیاتی کل	+ ۵۳/۲۹

بنابراین در صورت عدم بازیابی دی‌اکسیدکربن، هزینه کل واحد ریفرمینگ ترکیبی بیش از دو برابر هزینه کل واحد ریفرمینگ

- [4] Haghghi, M., Sun, Z., Wu, J., Bromly, J., Wee, H., Ng, E., Wang, Y. Zhang, D., "on the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char" Proceedings of the Combustion Institute. 31. 1983-1990. (2007).
- [5] Gosiewski, K., "Mathematical simulations of reactors for catalytic conversion of methane to syngas with forced concentration cycling" Chemical Engineering and Processing .39. 459-469. (2000).
- [6] Ginsburg, J. M., Pina, J., Solh, T. de Lasa, H. "Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models" Ind. Eng. Chem. 44. 4846-4854. (2005).
- [7] Zavarukhin, S.G., Kuvshinov, G.G., "The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation" Applied Catalysis A: General. 272. 219-227. (2004).
- [8] Ito, M., Tagawa, T., Goto, S., "Suppression of carbonaceous depositions on nickel catalyst for the carbon dioxide reforming of methane" Applied Catalysis A: General .177. 15-23 .(1999).
- [9] Olsbye, U., Moen, O., Slagtern, A., Dahl, I. M., "An investigation of the coking properties of fixed and fluid bed reactors during methane-to-synthesis gas reactions" Applied Catalysis A: General .228. 289-303. (2002).
- [10] Valderrama, Z .G., Goldwasser, M. R., Urbina de Navarro, C., Tatibouet, J. M., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C. Mart'nez, F., "Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides" Catalysis Today. 107-108. 785-791. (2005).
- [11] Chen, P., Zhang, H. B., Lin, G. D., Tsai, K. R., "Development of coking-resistant Ni-based catalyst for partial oxidation and CO₂-reforming of methane to syngas" Applied Catalysis A: General .166. 343-350. (1998).
- [12] Therdtianwong, S., Siangchin, C., Therdtianwong, A., "Improvement of coke resistance of Ni" Al₂O₃ catalyst in CH₄ CO₂ reforming by ZrO₂ addition" Fuel Processing Technology. 99 . 160-168. (2003).
- [13] Seo, J. G., Youn, M. H., Song, I. K., "Hydrogen production by steam reforming of LNG over Ni" Al₂O₃-ZrO₂ catalysts: Effect of Al₂O₃-ZrO₂ supports prepared by a grafting method" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 268. 9-14. (2007).
- [14] Pompeo, F., Nichio, N. N., Ferretti, O. A., Resascoc, D., "Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas" international Journal of Hydrogen Energy .30 .1399-1405. (2005).
- [15] Pompeo, F., Nichio, N. N., Souza, M. M. V. M., Cesar, D. V., Ferretti, O. A., Schmal, M., "Study of Ni and Pt catalysts supported on a-Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂" Applied Catalysis A: General. 316 .175-183. (2007).
- [16] Smith, R., Varbanov, P., "what's the price of steam?" www.cepmagazine.Org" july 2005
- [17] "http: " "tariff.tavanir.org.ir" (2008).
- [18] http: "mgd.nigc.ir"MGD2" Documents"dir_2" _ Flash Papers" CS_tarefeh_all 1387.swf" (2008).
- [19] http: " "abfamarkazi.ir"imgsite"-88"scanab.pdf " (2007).
- [20] http: " www.benco2.com"catalog"pdf"tolid.pdf" (2008).