

## تعیین مدل و شبیه‌سازی راکتور تولید گاز سنتز\*

حسین آتشی<sup>(۱)</sup>آرش آراء<sup>(۲)</sup>قاسم یعقوبی<sup>(۳)</sup>

**چکیده** فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی توسط بخار، مهمترین و اقتصادی‌ترین روش برای تولید هیدروژن و گاز سنتز است. گاز سنتز ماده اولیه در تولید بسیاری از مواد پایه صنعت پتروشیمی، از قبیل متانول می‌باشد. مدلسازی راکتور تولید گاز سنتز به عنوان قلب یک واحد عملیاتی در صنعت پتروشیمی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این مقاله شبیه‌سازی راکتور تولید گاز سنتز واحد ۲- اتیل هگزانول پتروشیمی اراک با استفاده از معادلات بقای جرم، سینتیک واکنش‌ها، دینامیک سیالات و انتقال حرارت انجام شده است. همچنین میزان تأثیر محدودیت انتقال جرم که پارامتر کلیدی مدلسازی راکتور می‌باشد، با مدل بر روی دانه کاتالیست معین می‌شود، که نتایج حاصل از آن می‌تواند در روش تولید کاتالیست واحد مربوطه، پیشنهادهای ارائه نماید که خود از صرفه اقتصادی بالایی برخوردار خواهد بود. سینتیک واکنش به کار رفته در شبیه‌سازی، از مقایسه میان سینتیک‌های ارائه شده از سوی پژوهشگران انتخاب شده است و از خطای کمتری با مقادیر صنعتی خود برخوردار می‌باشد. مدل فوق در تنظیم شرایط عملیاتی، پیشگویی‌هایی در جهت پیشبرد و افزایش محصولات مطلوب دارد که با توجه به میزان بالای تولید سالانه واحد، می‌تواند از ارزش اقتصادی قابل توجهی برخوردار باشد.

**واژه‌های کلیدی** شبیه سازی، راکتور ریفرمینگ، واکنش‌های ریفرمینگ، مدل، سینتیک.

## Model Identification and Simulation of Synthesis Gas Reactor

H. Atashy

A. Ara

G. Yaghooby

**Abstract** The natural gas steam reforming process is the most important and economic method for producing hydrogen and synthesis gas. Synthesis gas is the primary material for production of many chemicals such as methanol in petrochemical plants. Modelling of the synthesis gas reactor, as the heart of the plant, has specific importance in petrochemical industries. In this paper, simulation of the syngas reactor of 2-ethyl hexanol of Arak petrochemical complex is performed by use of mass conservation, reaction kinetics, fluid dynamics and heat transfer equations. In addition, the effect of mass transfer constraint, which is a key parameter in modeling of the reactor, is determined by modelling of the catalyst pellets, where its results can be used in catalyst production method of the unit. This will have a large economic benefit. The reaction kinetics used in this paper is obtained by comparison of kinetics presented by many researchers which has minimum error when used for experimental data. The model presented has predictions for improvement of desired products, which will have considerable economic value with respect to the large annual production of the plant.

**Key Words** Simulation, Reforming Reactor, Reforming Reactions, Model, Kinetics.

\* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۳/۱۰/۳ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۵/۷/۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشیار، دانشگاه سیستان بلوچستان، گروه مهندسی شیمی

(۲) کارشناس ارشد، پتروشیمی اراک

(۳) کارشناس ارشد، دانشگاه سیستان بلوچستان، گروه مهندسی شیمی

### مقدمه

گاز سنتز گازی بی بو، بی رنگ و سمی است که ترکیبی از هیدروژن و مونوکسیدکربن می باشد. نخستین بار، این گاز از گرمادهی زغال چوب در مجاورت اکسید روی به دست آمد و هویت آن تا سال ۱۸۰۰ میلادی مجهول بود. در اواسط قرن نوزدهم میلادی از هر نظر توسط آمریکایی ها شناسایی شد و به عنوان سوخت برای گرم کردن منازل استفاده گردید [1,2]. گاز سنتز در فرآیندهای مختلفی از صنایع پتروشیمی تا صنایع متالورژی مورد استفاده قرار می گیرد و به صورت ترکیبی از  $(CO+H_2)$  یا به صورت محصولات جداگانه ای همچون هیدروژن و مونوکسیدکربن خالص، کاربرد دارد. چنانچه به صورت ترکیب  $(CO+H_2)$  استفاده شود، در سنتز متانول، سنتز فیشر تراپش و اکسو الکل ها و یا به عنوان گاز احیاءکننده سنگ آهن، در صنعت متالورژی به کار برده می شود و نیز اگر به عنوان محصولات جداگانه ای چون هیدروژن و مونوکسیدکربن استفاده گردد، در فرآیندهای پالایشگاهی یا تولید آمونیاک و تهیه بعضی محصولات شیمیایی می تواند نقش کلیدی داشته باشد [3,4,5].

روش های مختلفی برای تولید گاز سنتز وجود دارد که امروزه، بیشتر از طریق ریفرمینگ بخار گاز طبیعی یا هیدروکربن های سبک مانند نفتا انجام می شود [6,7]. گاز طبیعی که عمدتاً حاوی متان است، با بخار آب درون راکتورهای لوله ای در دمای بالا و با جذب مقدار زیادی حرارت، در حضور کاتالیست نیکل-آلومینا واکنش داده و نتیجه نهایی مجموعه واکنش ها، مصرف بخار آب و متان، و تولید هیدروژن و مونواکسیدکربن می باشد [8].

نسبت  $H_2/CO$ ، معیار اصلی طراحی راکتورهای تولید گاز سنتز می باشد و بسته به نوع کاربرد این گاز در واحدهای گوناگون، این نسبت متفاوت است. با توجه به اهمیت واحدهای گاز سنتز، شبیه سازی و

مدلسازی فرآیند ریفرمینگ از دیر باز مورد توجه بوده است. Hyman M.H در سال ۱۹۶۸ میلادی مطالعاتی را برای شبیه سازی واکنش های ریفرمینگ متان توسط بخار آب، انجام داد [9]. در این کار یک المان دیفرانسیلی از لوله راکتور در نظر گرفته شده و معادلات بقای جرم و انرژی، سرعت واکنش و افت فشار برای آن نوشته می شود. از مهمترین نقاط ضعف کار وی صرف نظر کردن از مقاومت داخلی کاتالیست بود که موجب خطای فاحشی در محاسبات و سینتیک به کار رفته گردید.

در سال ۱۹۷۹ میلادی Chandrapp Singh & Deoki در N.Saral این مدلسازی و شبیه سازی را انجام دادند. در زمینه انتقال جرم آنان نیز چون Hyman از مقاومت انتقال چشم پوشی کردند که این از بزرگترین اشکالات کار بود. از نظر سینتیک واکنش برای متان از معادله بهتری استفاده شد و برای دی اکسید کربن نیز، از معادله سرعت تولید آن استفاده گردید [10].

در سال های اخیر (۱۹۸۹ میلادی)، مطالعات دقیقی در مورد واکنش های ریفرمینگ توسط Xu & Froment انجام شده است. سینتیک و معادلات سرعت ارائه شده آنها تقریباً کلیه جوانب و پدیده های مهم را در نظر گرفته و صحت نتایج حاصل از آنها آزمایش شده است [11].

در این مقاله، با مبنا قرار دادن راکتور ریفرمینگ واحد ۲- اتیل هگزانول پتروشیمی اراک، شبیه سازی بر مبنای معادلات بقای جرم، معادلات سینتیک واکنش ها، دینامیک سیالات و انتقال حرارت انجام پذیرفته و با نتایج صنعتی آن مقایسه شده است.

### توصیف فرآیند

پس از گوگردزدایی، گاز طبیعی با بخار آب و دی اکسیدکربن مخلوط شده و توسط گازهای دودکش

$$\varepsilon_B \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(v_s C_i) + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ (Da_i) \frac{\partial C_i}{\partial z} \right\} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ (Dr)_i r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right\} - (1 - \varepsilon_B) R_{Gi} \quad (1)$$

در رابطه (۱)،  $Da$ ،  $Dr$  و  $v_s$  به ترتیب ضرایب نفوذ موثر محوری و شعاعی مبتنی بر مساحت کل فضای خالی در المان و سرعت ظاهری گاز می باشند. با ضرب سرعت کل واکنش جزء  $i$  ام  $(R_{Gi})$ ، در  $(1 - \varepsilon_B)$  این سرعت بر پایه حجم کاتالیست در المان بیان می شود. برای سرعت و ضرایب نفوذ ثابت، رابطه (۱) چنین بیان می گردد:

**بقای جرم.**

$$\varepsilon_B \frac{\partial C_i}{\partial t} + v_s \frac{\partial C_i}{\partial z} - (Da_i) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (Dr)_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = -(1 - \varepsilon_B) R_{Gi} \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (2)$$

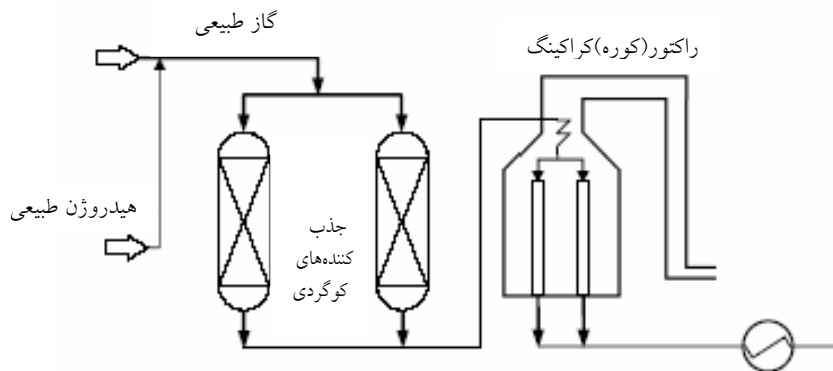
**بقای انرژی.**

$$\varepsilon_B \frac{\partial T_b}{\partial t} + v_s \frac{\partial T_b}{\partial z} - Ka \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} - Kr \left( \frac{\partial^2 T_b}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_b}{\partial r} \right) = \frac{(1 - \varepsilon_B)}{e_g C_{pg}} \sum_i (-\Delta H_{f_i}) R_{Gi} \quad (3)$$

کوره، مطابق شکل (۱)، قبل از ورود به کوره ریفرمینگ تا دمای واکنش، پیش گرم می شود. راکتور، تعدادی لوله با طول زیاد و قطر اندک حاوی کاتالیست نیکل-آلومینا می باشد. این لوله ها به طور عمودی در داخل کوره قرار گرفته و از طریق مشعل هایی که در اطراف و نزدیکی آنها قرار گرفته اند، گرم می شوند. شرایط ریفرمینگ به همراه بالا بودن دمای کوره سبب می شود که تمام هیدروکربن موجود به هیدروژن و مونوکسیدکربن تبدیل گشته و گاز فرآیندی، حاوی مقدار زیادی هیدروژن و مونوکسیدکربن، و باقیمانده آن شامل گازهای  $CH_4, CO_2, N_2$  به همراه بخار تبدیل نشده گردد. در این واحد دی اکسیدکربن مورد نیاز از برگشت تمام دی اکسیدکربن تولیدی و نیز مقدار قابل توجهی از بیرون واحد، تأمین می گردد.

**معادلات مدل**

برای مدلسازی راکتور بستر ثابت در مختصات استوانه ای، المانی از لوله به طول  $\delta z$  و شعاع  $\delta r$  در نظر می گیریم. با چشم پوشی از مقاومت انتقال جرم در توده سیال، از مدل شبه هموزن استفاده می نمایم، به طوری که غلظت و دمای سطح کاتالیست با مقدار آن در توده گاز برابر باشد. با فرض این که سرعت تنها در جهت  $z$  وجود دارد، بقای جرم را برای جزء  $i$  ام می نویسیم:



شکل ۱ شماتیک واحد

$T_w$  دمای دیواره خارجی المان بوده و با توجه به داده‌های تجربی، تابعی خطی از دما در نظر گرفته می‌شود:

$$T_w = 866 + 31\delta z \quad (۹)$$

در رابطه (۹)،  $\delta z$  طول المان است.

$U$  ضریب کلی انتقال حرارت در رابطه (۸) بوده و در بسترهای کاتالیستی به صورت زیر بیان می‌شود [13]:

$$\frac{1}{U} = \frac{d_{ti}}{2\lambda_{st}} \left( \frac{d_{te}}{d_{ti}} \right) + \frac{1}{\alpha_i} \quad (۱۰)$$

برای افزایش دقت مدل یک‌بعدی، در پیشگویی دماها و درصد تبدیل‌های میانگین مقطع متوسط (به طوری که از یک مدل دو بعدی نتیجه می‌شود)، در رابطه (۱۰)، پارامتر  $\alpha_i$  وارد شده و از روابط دو بعدی زیر محاسبه می‌گردد:

$$\alpha_i = \frac{8\lambda_{er} \alpha_w}{8\lambda_{er} + \alpha_w d_{ti}} \quad (۱۱)$$

$$\alpha_w = \alpha_w^\circ + 0.444 \text{ Re Pr} \frac{\lambda_g}{d_p} \quad (۱۲)$$

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^\circ + 0.14\lambda_g \text{ Re Pr} \quad (۱۳)$$

در رابطه (۱۲)،  $\alpha_w^\circ$  با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\alpha_w^\circ = \frac{8.694}{(d_{ti})^{1.33}} \lambda_{er}^\circ \quad (۱۴)$$

در روابط (۱۲) و (۱۳)،  $\lambda_{er}$  و  $\alpha_w$  از دو قسمت استاتیک و دینامیک در نظر گرفته شده اند که به نوع و اندازه کاتالیست بستگی دارند. برای محاسبه  $\lambda_{er}^\circ$  روابط زیر به کار می‌روند:

$$\frac{\lambda_{er}^\circ}{\lambda_g} = \varepsilon_B \left( 1 + \beta \frac{d_p \alpha_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{\beta(1-\varepsilon_B)}{\frac{1}{\frac{1}{\phi} + \frac{\alpha_{rs} d_p}{\lambda_g}} + \gamma \frac{\lambda_g}{\lambda_s}} \quad (۱۵)$$

$$\alpha_{rv} = \frac{0.227 \times 10^{-3}}{1 + \frac{\varepsilon_B}{2(1-\varepsilon_B)} \frac{1-\varepsilon_B}{e_B}} \left( \frac{T}{100} \right)^3 \quad (۱۶)$$

در رابطه (۳)،  $Ka$  و  $Kr$  ضرایب ثابت نفوذ حرارتی شعاعی و محوری می‌باشند. همچنین زیروند  $b$  بیانگر مقادیر  $T$  در توده گاز است. برای راکتورهای غیر آدیاباتیک و غیر دما ثابت چنانچه شرایط زیر برقرار باشد معادلات جرم و حرارت قابل ساده سازی می‌گردند [12]:

$$\frac{R_{tube}}{dp} \leq 4 \quad (۴)$$

$$\text{Re} > 30 \quad (۵)$$

در روابط (۴) و (۵)،  $R_{tube}$  شعاع لوله راکتور (تیوب)،  $dp$  قطر معادل کاتالیست و  $\text{Re}$  عدد رینولدز می‌باشد. این روابط در حالت همگنی راکتور (حالت پایا)، معادل با فرضیات زیر می‌باشند:

- گرادیان شعاعی سرعت وجود ندارد.
- جریان به صورت قالبی در نظر گرفته می‌شود.
- پراکندگی محوری غلظت و دما وجود ندارد.
- گرادیان‌های شعاعی دما و غلظت وجود ندارد.

با ساده‌سازی‌های فوق روابط (۲) و (۳) به شکل زیر بازنویسی می‌شوند:

$$v_s \frac{dC_i}{dz} = -(1-\varepsilon_B) R_{Gi} = -(1-\varepsilon_B) \eta \Gamma_i e_B$$

$$C_i = C_{i,in} \text{ at } z = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (۶)$$

$$e_g C_{pg} v_s \frac{dT_b}{dz} = (1-\varepsilon_B) \sum_1^N (-\Delta H_{r_i}) \eta \Gamma_i e_B + Q_{in}$$

$$T_b = T_{in} \text{ at } z = 0 \quad (۷)$$

در رابطه‌های بالا  $\eta$  فاکتور تأثیر،  $\Gamma_i$  سرعت ذاتی جزء  $i$ ام و  $e_B$  چگالی بستر کاتالیستی المان می‌باشند.  $Q_{in}$  گرمای ورودی به المان از دیواره راکتور است و با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Q_{in} = UA_{in} (T_w - T_b) \quad (۸)$$

جدول ۱ مقایسه نتایج شبیه سازی با روابط گوناگون، ارائه شده از سوی برخی محققان

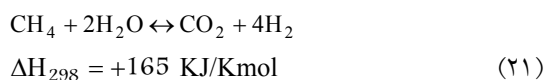
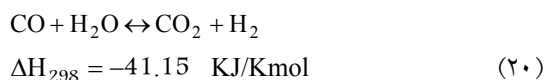
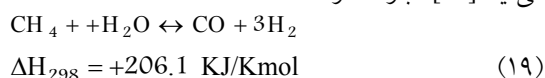
مؤلف	رابطه سینتیکی	Toutle (k)	خطا (%)	Poutlet (bar)	خطا (%)
A ker and Camo (1995) [21]	$-r_{CH_4} = k_o e^{-E/RT} P_{CH_4}$	۱۰۳۷۲	۱۱/۶	۸/۴	۳۰
Boudart (1967) [22]	$-r_{CH_4} = k_o e^{-E/RT} P_{CH_4}$	۱۰۴۲/۱۵	۱۱/۲	۸/۲	۳۲
Allen (1975) [23]	$-r_{CH_4} = k_o e^{-E/RT} P_{CH_4}$	۱۱۲۷۳۲	۴	۹/۶۷	۲۰
Rostrup- Nielsen (1973) [24]	$-r_{CH_4} = k_o e^{-E/RT} [P_{CH_4} - (1 - (Q_r / K_p))]$	۱۱۰۰/۴	۶	۹/۳	۲۲/۵
Hyman(1968)[9]	$-r_{CH_4} = k_o e^{-E/RT} (K_{E1} P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - P_{H_2O}^4 P_{CO_2})$	۱۱۲۰/۵۷	۴/۴	۸/۷۷	۲۷
Xu&Fromet (1989) [11]	در متن به این روابط اشاره شده است	۱۱۶۵/۱۴	۰/۶۹	۱۱/۴۳	۴/۷۵

دمای خروجی راکتور صنعتی (K) = ۱۱۷۳/۱۵

فشار خروجی راکتور صنعتی (bar) = ۱۲

جدول (۱) آورده شده است.

همانطور که در جدول (۱) مشاهده می شود تنها رابطه ای که در مقایسه با مقادیر صنعتی از خطای کمتری برخوردار است، رابطه سرعت ارائه شده از سوی Xu & Fromet می باشد که در این مقاله نیز از آن استفاده می گردد. بر طبق رویه به کار گرفته شده در استخراج این روابط، واکنش های اصلی که در فرآیند تولید گاز سنتز از آنالیز ترمودینامیکی به دست می آیند [11] عبارتند از:



روابط سرعت متناظر با واکنش های فوق چنین اند :

$$\alpha_{rs} = 0.277 \times 10^{-3} \frac{e_B}{2 - e_B} \left( \frac{T}{100} \right)^3 \quad (17)$$

$\beta$  ضریبی است که به شکل هندسی ذره و دانسیته بستر بستگی دارد و مقدار آن بین ۰/۹ - ۱ می باشد.  $\phi$  که به تخلخل بستر کاتالیستی بستگی دارد و بیانگر اثر آن است، از روابط زیر محاسبه می گردد [14]:

$$\phi = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \frac{\epsilon_B - 0.260}{0.476 - 0.260} \quad (18)$$

در رابطه (۱۵)،  $\gamma = \frac{2}{3}$  می باشد.

**سینتیک واکنش.** برای واکنش ریفرمینگ متان، معادلات بسیاری برای سرعت توسط محققان ارائه شده است. برای انتخاب رابطه سرعتی که با مقادیر صنعتی از همخوانی بیشتری برخوردار باشد، در شبیه سازی توسط برنامه کامپیوتری نوشته شده در کار حاضر، صحت هر یک از این روابط مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج به دست آمده از مقایسه با داده های واحد پتروشیمی، در

جدول ۲ مقادیر ضرایب A معادلات آرنیوس و وانتهوف

A(k <sub>1</sub> )	A(k <sub>r</sub> )	A(k <sub>r</sub> )	A(K <sub>CO</sub> )	A(K <sub>H<sub>2</sub></sub> )	A(K <sub>CH<sub>4</sub></sub> )	A(K <sub>H<sub>2</sub>O</sub> )
۴/۲۲۵×۱۰ <sup>۱۵</sup>	۱/۹۵۵×۱۰ <sup>۶</sup>	۱/۰۲۰×۱۰ <sup>۱۵</sup>	۸/۲۳×۱۰ <sup>-۵</sup>	۶/۱۲×۱۰ <sup>-۹</sup>	۶/۶۵×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱/۷۷×۱۰ <sup>۵</sup>

جدول ۳ مقادیر E و H معادلات آرنیوس و وانتهف (kJ/mol)

E <sub>1</sub>	E <sub>r</sub>	E <sub>r</sub>	ΔH <sub>CO</sub>	ΔH <sub>H<sub>2</sub></sub>	ΔH <sub>CH<sub>4</sub></sub>	ΔH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
۲۴۰/۱	۶۷/۱۳	۲۴/۹	-۷۰/۶۵	-۸۲/۹	-۳۸/۲	۸۸/۶

ضرایب در جدول‌های (۲) و (۳) آورده شده‌اند.

**افت فشار در راکتور.** به دلیل انجام واکنش در یک بستر کاتالیستی، با افت فشار گاز در بستر مواجه می‌باشیم. با توجه به اینکه روابط سرعت بر حسب فشار جزئی اجزاء بیان می‌شوند، افت فشار درون بستر در عملکرد و راندمان آن تأثیر داشته و باید در نظر گرفته شود [14]:

$$\frac{\delta P_i}{\delta z} = -10^{-5} f \frac{e_g v_s^2}{d_p} \quad (30)$$

در رابطه (۳۰)، P<sub>i</sub> برحسب atm است و f چنین تعریف می‌گردد:

$$f = \frac{1-\epsilon_B}{\epsilon_B} \left[ a + \frac{b(1-\epsilon_B)}{Re} \right]$$

$$a = 1.75 \quad b = 150 \quad Re / (1 - \epsilon_B) < 500$$

$$a = 1.24 \quad b = 368 \quad 1000 < Re / (1 - \epsilon_B) < 5000$$

$$a = 1.75 \quad b = 4/2 Re^{5/6} \quad 5000 \leq Re / (1 - \epsilon_B)$$

(۳۱)

**فاکتور تأثیر η.** برای کاتالیست‌های صنعتی که اندازه آنها بزرگ است به خاطر وجود محدودیت نفوذ، معادله سرعت باید تصحیح شود. بنابراین سرعت واقعی ذرات با ضرب کردن در یک ضریب به نام ضریب تأثیر، به دست می‌آید. ضریب تأثیر برابر است با نسبت سرعت در شرایط داخل کاتالیست، به سرعت در شرایط خارجی کاتالیست. در محاسبه ضریب تأثیر η، فرضیات

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2/5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) / (DEN)^2 \quad (22)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) / (DEN)^2 \quad (23)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3/5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right) / (DEN)^2 \quad (24)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

سرعت واکنش برای سایر اجزاء نیز عبارتند از:

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (25) \quad \text{سرعت تشکیل CO}$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (26) \quad \text{سرعت تشکیل CO}_2$$

$$r_{CH_4} = r_1 + r_3 \quad (27) \quad \text{سرعت مصرف CH}_4$$

ثابت‌های سرعت واکنش و جذب در معادلات فوق به

صورت زیر به دست می‌آیند:

معادله آرنیوس:

$$k_i = A_i e^{-E_i/RT}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (28)$$

معادله وانتهف:

$$K_j = A_j e^{-E_j/RT}, \quad j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (29)$$

در رابطه (۲۹)، E انرژی اکتیواسیون و ΔH، آنتالپی جذب روی سطح کاتالیست می‌باشد. مقادیر این

کاتالیست می باشد.

پروفیل اجزاء وابسته با استفاده از روابط جبری زیر به دست می آیند:

$$P_{s,CO} - P_{CO} = (D_{e,CO_2} / D_{e,CO})(P_{CO_2} - P_{s,CO_2}) - (D_{e,CH_4} / D_{e,CO})(P_{s,CH_4} - P_{CH_4}) \quad (35)$$

$$P_{s,H_2O} - P_{H_2O} = (D_{e,CO_2} / D_{e,H_2O})(P_{CO_2} - P_{s,CO_2}) + (D_{e,CH_4} / D_{e,H_2O})(P_{s,CH_4} - P_{CH_4}) \quad (36)$$

$$P_{s,H_2} - P_{H_2} = (D_{e,CO_2} / D_{e,H_2})(P_{s,CO_2} - P_{CO_2}) - (3D_{e,CH_4} / D_{e,H_2})(P_{s,CH_4} - P_{CH_4}) \quad (37)$$

در این روابط  $D_{e,CO_2}$  و  $D_{e,CH_4}$  ضرایب نفوذ موثر  $CO_2$  و  $CH_4$  در داخل دانه کاتالیست اند.

در شکل (۲)، نتایج به دست آمده از شبیه سازی کامپیوتری تغییرات فشار جزئی اجزاء داخل دانه کاتالیست، در طول معینی از راکتور واحد پتروشیمی نمایش داده شده است.

### معادلات محاسبه خواص فیزیکی سیال

**دانسیته مخلوط.** با فرض ایده آل بودن گاز فرآیند خواهیم داشت:

$$PV = nRT, \quad n = m/M$$

$$P = e_g \frac{R}{M} T \quad (38)$$

$$M = \sum_{i=1}^N y_i M_i$$

$M_i$  جرم مولکولی جزء  $i$ ام و  $R$  ثابت گازها می باشد.

**گرمای ویژه مخلوط.** گرمای ویژه مخلوط گاز ایده آل طبق رابطه زیر محاسبه می شود [15]:

$$C_{Pg}^{ig} = \sum_{i=1}^n y_i C_{Pi}^{ig}$$

$$C_{Pi}^{ig} / RT = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (39)$$

زیر اعمال شده است:

- دمای سراسر یک ذره کاتالیست یکسان می باشد.
- ذرات کاتالیست کروی هستند.

با در نظر گرفتن فرضیات اخیر، ضریب تأثیر به صورت زیر بیان می گردد:

$$\eta_i = \frac{\int_0^V r_i(P_s) e_s \frac{dV}{V}}{r_i(P_s^s) e_s} \quad (32)$$

در رابطه فوق  $V$  حجم دانه کاتالیست،  $e_s$  چگالی دانه کاتالیست  $P_s^s$  فشار جزئی در سطح کاتالیست و  $r_i(P_s^s)$  سرعت واکنش جزء  $i$ ام با فشار روی سطح کاتالیست می باشند.

برای به دست آوردن مقدار  $\eta_i$  و سرعت واکنش ها باید پروفیل فشار جزئی اجزاء در دانه کاتالیست را به دست آورد. با انتخاب دو جزء کلیدی  $CO_2$  و  $CH_4$  و نوشتن معادلات پیوستگی در دانه کاتالیست، پروفیل فشار جزئی آنها نتیجه می گردد [11]:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left( D_{e,CH_4} \xi^2 \frac{dP_{s,CH_4}}{d\xi} \right) = 10^{-2} RT \cdot R_p^2 \cdot r'_{CH_4} (P_s) e_s \quad (33)$$

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left( D_{e,CO_2} \xi^2 \frac{dP_{s,CO_2}}{d\xi} \right) = 10^{-2} RT \cdot R_p^2 \cdot r'_{CO_2} (P_s) e_s \quad (34)$$

شرایط مرزی:

$$dP_{s,CO_2} / d\xi = dP_{s,CH_4} / d\xi = 0 \quad \text{at } \xi = 0$$

$$P_{s,CO_2} = P_{CO_2}, P_{s,CH_4} = P_{CH_4} \quad \text{at } \xi = 1$$

$r'_{CO_2}$  و  $r'_{CH_4}$  به ترتیب، مقادیر سرعت مصرف  $CO_2$  در معکوس واکنش های (۲۰) و (۲۱)، و سرعت تشکیل  $CH_4$  در معکوس واکنش های (۱۹) و (۲۱)، می باشند. همچنین  $\xi$  طول بی بعد دانه کاتالیست است که به شکل زیر تعریف می شود:

$$\xi = \frac{r_p}{R_p}$$

در رابطه فوق  $R_p$  شعاع دانه و  $r_p$  فاصله از سطح

تعیین مدل و شبیه سازی راکتور تولید گاز ...

$$\lambda_g = \sum_1^N y_i \lambda_i \quad (40)$$

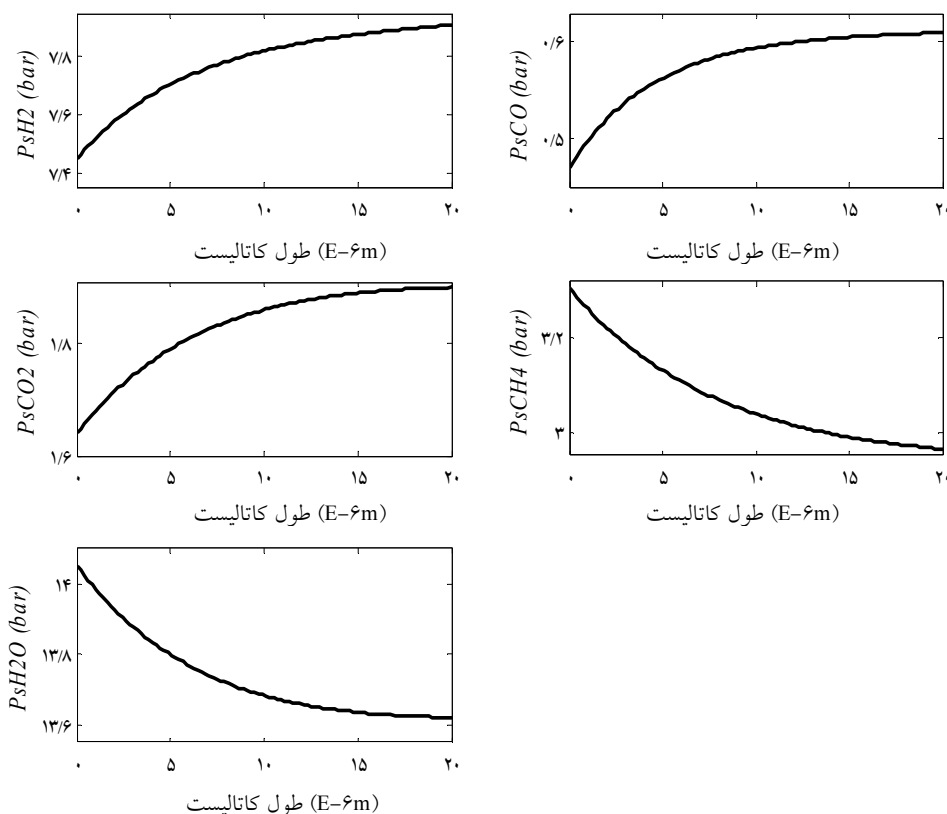
$\lambda_g$  هدایت حرارتی مخلوط گاز ایده‌ال،  $\lambda_i$  هدایت حرارتی جزء  $i$ ام و  $y_i$  درصد مولی آن در مخلوط گاز فرآیند می‌باشد.  $\lambda_i$  تابعی از دما و فشار است. تقریباً به ازاء هر ۱ bar افزایش فشار، هدایت

$y_i$  کسر مولی جزء  $i$ ام در مخلوط می‌باشد. ضرایب رابطه (۳۹)، در جدول (۴) آورده شده‌اند.

**هدایت حرارتی مخلوط.** هدایت حرارتی مخلوط گاز را از رابطه زیر می‌توان به دست آورد [16]:

جدول ۴ مقادیر ضرایب گرمای ویژه

i	A	B × 10 <sup>۳</sup>	C × 10 <sup>۶</sup>	D × 10 <sup>۶</sup>
CH <sub>۴</sub>	۱/۷۰۲	۹/۰۸۱	-۲/۱۶۴	-
H <sub>۲</sub>	۳/۲۴	۰/۴۲۲	-	۰/۰۸۳
CO	۳/۳۷۶	۰/۵۵۷	-	-۰/۰۳۱
CO <sub>۲</sub>	۳/۴۷۵	۱/۰۴۵	-	-۱/۱۵۷
N <sub>۲</sub>	۳/۲۸۰	۰/۵۹۳	-	۰/۰۴۰
H <sub>۲</sub> O	۳/۴۷	۱/۴۵۰	-	۰/۱۲۱



شکل ۲ توزیع فشار جزئی اجزاء گاز فرآیند در لایه فعال داخل دانه کاتالیست



بسته به اینکه مقدار داخل پرانتز مثبت یا منفی باشد، +۱ یا -۱ به جای sign قرار می‌گیرد.

**محاسبه ضریب نفوذ.** در این مقاله ضرایب نفوذ مؤثر اجزاء در داخل دانه کاتالیست از رابطه زیر محاسبه شده است [11]:

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_s}{\tau} D_i \quad (46)$$

در رابطه (۴۶)،  $\varepsilon_s$  تخلخل دانه کاتالیست و  $\tau$  پیچ و خم و انحنا آن می‌باشد. مقدار  $D_i$  با رابطه زیر محاسبه می‌شود [11]:

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{ik}} \quad (47)$$

$D_{im}$  ترم نفوذ مولکولی در مخلوط گاز و  $D_{ik}$  ترم نفوذ نادسن درون کاتالیست در رابطه (۴۷) می‌باشد، که برای محاسبه آنها از روابط زیر استفاده می‌نماییم:  
ترم نفوذ نادسن [17]:

$$D_{ik} = a_p \frac{\varepsilon_s}{\tau} \frac{2}{3} \left[ \frac{8RT}{\pi M_i} \right]^{0.5} \quad (48)$$

ترم نفوذ مولکولی [18]:

$$\frac{1}{D_{im}} = \frac{1}{1 - y_i} \sum_{j=2}^N \frac{y_j}{D_{ij}} \quad (49)$$

$a_p$  متوسط شعاع روزنه کاتالیست می‌باشد و  $D_{ij}$  ضریب نفوذ دو جزئی بوده که از روابط زیر به دست می‌آید:

$$D_{ij} = \frac{10^{-4} \left( 1/084 - 0/249 \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}} \right) T^{1/5} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}}}{P_t (r_{ij})^2 f(kT/\varepsilon'_{ij})} \quad (50)$$

$$r_{ij} = \frac{r_i + r_j}{2}$$

$$\varepsilon'_{ij} = \sqrt{\varepsilon'_i \varepsilon'_j}$$

حرارتی گاز در حدود ۱ درصد افزایش می‌یابد بنابراین خواهیم داشت:

$$\lambda_g = (1 + 0.01 P) \sum_1^N y_i \lambda_i$$

$$\lambda_i = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad K(W/m.K) \quad (41)$$

ضرایب در جدول (۵) آورده شده اند.

**ویسکوزیته مخلوط.** ویسکوزیته مخلوط گاز را از رابطه زیر می‌توان به دست آورد [16]:

$$\mu_g = \sum_1^N y_i \mu_i \quad (42)$$

$\mu_i$  تابع دما و فشار می‌باشد، اما وابستگی آن به دما بیشتر است و تنها در فشارهای بالا به طرز محسوسی تغییر می‌کند. بستگی  $\mu_i$  نسبت به دما از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\mu_i \times AJ = \left[ 0.807 T_{ii}^{0.618} - 0.357 \exp(-0.449 T_{ii}) + 0.34 \exp(-4.058 T_{ii}) + 0.18 \right] F_p^0 F_Q^0 \quad (43)$$

$$AJ = 0.176 \left( \frac{T_{ci}}{M_i^3 P_{ci}^4} \right)^{0.166} \quad (44)$$

$$F_p^0 = 1 \quad 0 \leq dr \leq 0.022$$

$$F_p^0 = 1 + 30.55(0.292 - Z_{ci})^{1.72} \quad 0.022 \leq dr \leq 0.075$$

$$F_p^0 = 1 + 30.55(0.292 - Z_{ci})^{1.72} \times 0.96 + \dots 0.075 \leq dr \quad 0.1(T_{ii} - 0.7)$$

$$dr_i = 52.46 \frac{d_i^2 P_{ci}}{T_{ci}^2}$$

در روابط بالا  $d$  منتم دو قطبی می‌باشد و  $F_Q^0$  برای گازهای کوانتمی ( $D_2$  و  $H_2$ , He) به صورت زیر تعریف می‌گردد:

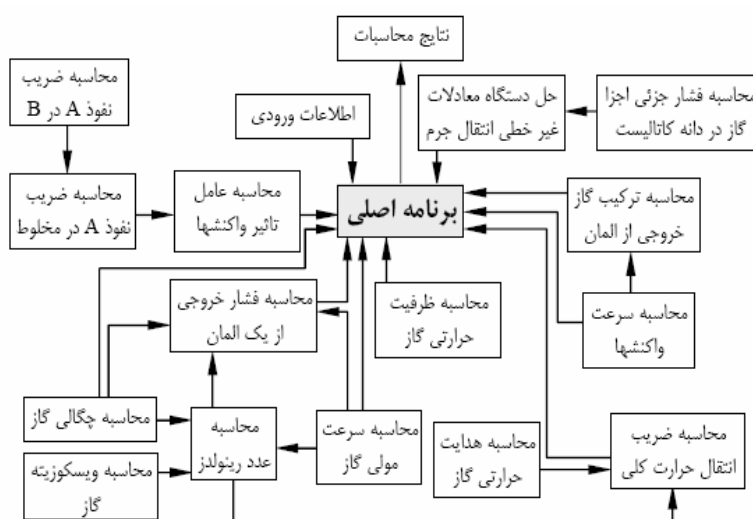
$$F_Q^0 = 1.22 Q^{0.15} \left\{ 1 + 0.00385 \left[ (T_r - 12)^2 \right] \right\}$$

$Q = 1.38$	(He)
$= 0.76$	( $H_2$ )
$= 0.52$	( $D_2$ )

(۴۵)

جدول ۵ مقادیر ضرایب هدایت حرارتی

i	A	B	C	D
H <sub>۲</sub>	$۸/۰۹۹ \times ۱۰^{-۳}$	$۶/۶۸۹ \times ۱۰^{-۴}$	$-۴/۱۵۸ \times ۱۰^{-۷}$	$۱/۵۶۲ \times ۱۰^{-۱۰}$
CO	$۵/۰۶۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۹/۱۲۵ \times ۱۰^{-۵}$	$-۳/۵۲۴ \times ۱۰^{-۸}$	$۸/۱۹۹ \times ۱۰^{-۱۲}$
CO <sub>۲</sub>	$-۷/۲۱۵ \times ۱۰^{-۳}$	$۸/۰۱۵ \times ۱۰^{-۵}$	$۵/۴۷۷ \times ۱۰^{-۹}$	$-۱/۰۵۳ \times ۱۰^{-۱۱}$
H <sub>۲</sub> O	$۷/۳۴۱ \times ۱۰^{-۳}$	$-۱/۰۱۵ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۸۰۱ \times ۱۰^{-۷}$	$-۹/۱۰۰ \times ۱۰^{-۱۱}$
N <sub>۲</sub>	$۳/۹۱۹ \times ۱۰^{-۴}$	$۸/۷۲۷ \times ۱۰^{-۵}$	$-۵/۰۶۷ \times ۱۰^{-۸}$	$۱/۵۰۴ \times ۱۰^{-۱۱}$
CH <sub>۴</sub>	$-۱/۸۶۹ \times ۱۰^{-۳}$	$۸/۰۹۹ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۱۷۹ \times ۱۰^{-۷}$	$-۳/۶۱۴ \times ۱۰^{-۱۱}$



شکل ۳ روند حل فرآیند

عددی آنها از تابع آماده ODE15S در نرم افزار MATLAB استفاده می نمایم [19]. به همین منظور ابتدا راکتور به n قسمت مساوی تقسیم شده و با حل روابط فوق در هر قسمت در طول راکتور پیش می رویم. مراحل انجام عملیات در شکل (۳) مشاهده می شود. همچنین مشخصات راکتور و کاتالیست و ترکیب خوراک ورودی، در جدول های (۶) و (۷) آورده شده اند [20]. در جدول (۸) نیز، نتایج حاصل از شبیه سازی با مقادیر صنعتی آن ملاحظه می گردد. مقایسه

در رابطه (۵۰)، P<sub>t</sub> فشار کل است و بر حسب atm می باشد.

### حل معادلات

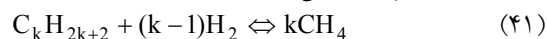
برای انجام شبیه سازی راکتور، روابط (۶)، (۷) و تمامی پارامترهای موجود در این روابط اعم از خصوصیات فیزیکی، سرعت واکنشها و ضرایب تأثیر، باید به طور همزمان حل شوند. این روابط از نوع دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی با شرایط اولیه بوده و برای حل

جدول ۸ مقایسه نتایج صنعتی با نتایج حاصل از شبیه سازی

پارامتر	صنعتی	شبیه سازی	مقدار خطا
دمای خروجی (K)	۱۱۷۳/۱۵	۱۱۶۵/۱۴	٪۰/۶۹
فشار خروجی (bar)	۱۲	۱۱/۴۳	٪۴/۷۵
مقدار محصولات خروجی از راکتور (kmol/hr)			
H <sub>2</sub>	۷/۱۴	۷/۱۴۷	٪۰/۰۹۸
CO	۶/۹۱	۶/۷۴	٪۲/۳
CO <sub>2</sub>	۵/۶۵۱	۵/۸	٪۲/۶
N <sub>2</sub>	۰/۰۲۷۵	۰/۰۲۷۵	٪۰
CH <sub>4</sub>	۰/۰۳۵	۰/۰۳۴	٪۳/۱۳
H <sub>2</sub> O	۷/۷۷۳	۷/۶۷۶	٪۱/۲۴
H <sub>2</sub> / CO	۱/۰۳	۱/۰۶	٪۲/۹

### بررسی تأثیر شرایط عملیاتی

در خصوص واکنش‌های ریفرمینگ نکته‌ای که باید مورد توجه قرار گیرد، انجام واکنش‌های هیدروکراکینگ در ورودی لوله می‌باشد. در گاز طبیعی ترکیبات سنگین‌تر از متان نیز وجود دارد. اما تحقیقات و آزمایشات به عمل آمده نشان می‌دهد، که در فاصله خیلی کوتاهی از ورودی لوله اثری از این ترکیبات وجود ندارد. این مطلب نشان دهنده انجام واکنش‌های هیدروکراکینگ می‌باشد. واکنش‌های هیدروکراکینگ مطابق رابطه زیر اتفاق می‌افتند:



در ورودی لوله، ترکیبات سنگین‌تر از متان شکسته شده و تولید متان معادل می‌نمایند. در مدل ارائه شده، مقدار متان معادل، به متان موجود در خوراک اصلی اضافه شده و نیز، هیدروژن معادل مصرفی در این واکنش‌ها، از مقدار هیدروژن تولیدی کسر می‌گردد.

در ادامه با استفاده از برنامه کامپیوتری نوشته شده، تأثیرات هر یک از پارامترهای عملیاتی بر میزان گاز سنتز خروجی از راکتور را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

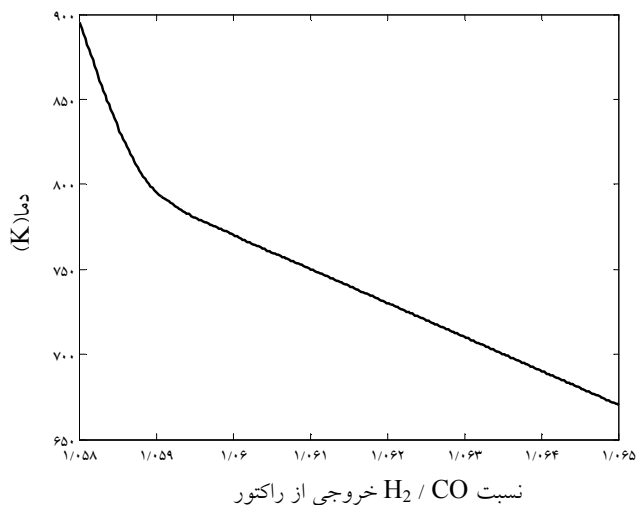
میان نتایج، توافق خوبی را نشان می‌دهد که بیانگر تأیید مدل سینتیکی انتخاب شده می‌باشد.

جدول ۶ مشخصات راکتور و کاتالیست آن

قطر داخلی تیوب (m)	۰/۱۰۱۴
قطر خارجی تیوب (m)	۰/۱۳۲۰
طول کل تیوب (m)	۱۲/۲
طول حرارت دیده تیوب (m)	۱۱/۶۸
قطر بیرونی حلقه کاتالیست (m)	۰/۰۱۷۲
قطر داخلی حلقه کاتالیست (m)	۰/۰۰۸۴
ارتفاع کاتالیست (m)	۰/۰۱
چگالی کاتالیست (Kg/m <sup>3</sup> )	۲۳۵۵/۲
ε <sub>s</sub>	۰/۵۲۸
τ	۳/۵۴

جدول ۷ مشخصات خوراک ورودی راکتور پتروشیمی اراک

دمای ورودی	۷۹۳/۱۵(K)
فشار ورودی	۱۵/۴ (bar)
مقادیر مولی اجزاء خوراک در هر لوله (kmol/hr)	
CH <sub>4</sub>	۲/۶۳۸
H <sub>2</sub>	۰/۱۰۱
CO <sub>2</sub>	۸/۹۷
CO	۰/۰
H <sub>2</sub> O	۸/۱۱
N <sub>2</sub>	۰/۰۲۷
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	۰/۲۸
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	۰/۱۰
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	۰/۰۲
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	۰/۰۲
مقدار متان معادل	۱/۰۳۴۴
مقدار خوراک در هر لوله	۲۰/۲۹



شکل ۴ تغییر دمای خوراک و اثر آن بر نسبت  $H_2/CO$  خروجی از راکتور

جدول ۹ اثر دمای گاز فرآیند، در فشار ورودی (bar) ۱۲، بر فشار و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر

$T_{in}(K)$	% $CH_4$	% $CO$	% $CO_2$	% $H_2$	$P_{out}(bar)$
۷۹۳/۱۵	۰/۱۲۲	۲۴/۵۷	۲۰/۱۶	۲۵/۱	۹/۵۹
۹۲۳/۱۵	۰/۱۲۱	۲۴/۸	۲۰/۱۵	۲۵/۲۳	۹/۵۷

سمت چپ، سبب مصرف هیدروژن و تولید CO گشته که مجموع این عوامل به مصرف یک مول  $H_2$  در مقابل تولید دو مول CO ختم می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، با افزایش دما نسبت  $H_2/CO$  تولیدی در خروجی راکتور تنزل می‌یابد، به طوری که به مقدار یک نزدیک می‌شود.

**اثر افزایش فشار در دمای ثابت.** افزایش فشار در دمای ثابت و یا کاهش دمای گاز ورودی در فشار ثابت، موجب افزایش درصد متان، و کاهش درصد هیدروژن و مونواکسیدکربن و بخار آب خواهد شد. از آنجا که تعداد مولها در واکنش شیفت آب-گاز تغییر نمی‌کند، این واکنش با فشار تأثیر پذیر نیست اما واکنش ریفرمینگ با فشار تأثیر پذیر است و این موجب کاهش نسبت  $H_2/CO$  نیز خواهد شد. اثر فشار گاز ورودی ریفرمر و ترکیب مولی گازهای خروجی از آن، در جدول (۱۰) آورده شده است.

**اثر افزایش دما در فشار ثابت.** با افزایش دمای گاز ورودی، درصد متان و دی اکسید کربن کاهش یافته و درصد هیدروژن و بخار آب افزایش می‌یابند. این افزایش با افت فشار همراه می‌باشد. کاهش فشار در دمای ثابت نیز همین اثرات را خواهد داشت. چگونگی تأثیر افزایش دمای گاز ورودی بر فشار و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر در جدول (۹) آورده شده است.

مطابق شکل (۴) با افزایش دما در ورودی راکتور و نسبت‌های  $H_2O/CH_4$  و  $CO_2/CH_4$  ثابت، نسبت  $H_2/CO$  کاهش می‌یابد. دلیل این امر استوکیومتری واکنش‌ها است. افزایش دما باعث پیشرفت واکنش ریفرمینگ (واکنش ۱۹) به سمت راست و پیشرفت واکنش شیفت گاز - آب (واکنش ۲۰) به سمت چپ می‌شود. پیشرفت واکنش ریفرمینگ به سمت راست، به تولید  $H_2$  و CO با نسبت  $(H_2/CO)$  حدود ۳ منجر می‌گردد. از طرفی پیشرفت واکنش شیفت گاز - آب به

گرمازا است دمای بالا این واکنش را فرو می نشاند. بنابراین افزایش دما باعث تبدیل بیشتر متان به  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  و تبدیل کمتر  $\text{CO}$  به  $\text{CO}_2$  می شود.

واکنش های ریفرمینگ واکنش هایی تعادلی می باشند، بنابراین ترکیب درصد خوراک به شدت بر نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  تولیدی تأثیر می گذارد. در صورتی که عامل تبدیل کننده، بخار آب باشد سبب افزایش نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  تولیدی شده و در صورتی که عامل تبدیل کننده، مخلوط بخار آب و دی اکسیدکربن باشد، بسته به مقدار هر یک از آنها، مقادیر متفاوتی از نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  در محصول به دست می آید. افزایش مقدار  $\text{CO}_2$  در خوراک باعث پیشرفت واکنش شیفیت گاز- آب به سمت چپ و کاهش نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  تولیدی می شود. در شکل (۵) با افزایش نسبت  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  ورودی، در نسبت  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ورودی ثابت و دمای ثابت، نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  تولیدی افزایش می یابد. همچنین با افزایش نسبت  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ورودی، در نسبت  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  ورودی ثابت و دمای ثابت، نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  تولیدی کاهش می یابد که این کاهش در شکل (۶) مشاهده می گردد.

**اثر مقدار بخار ورودی.** اثر تغییرات مقدار بخار ورودی بر فشار، دما و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر، در جدول (۱۱) آورده شده است. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش مقدار  $\text{H}_2\text{O}$  در ورودی، نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  تولیدی افزایش و درصد مولی متان در خروجی کاهش می یابد. دلیل این امر پیشرفت واکنش ها در اثر حضور بخار آب اضافی می باشد.

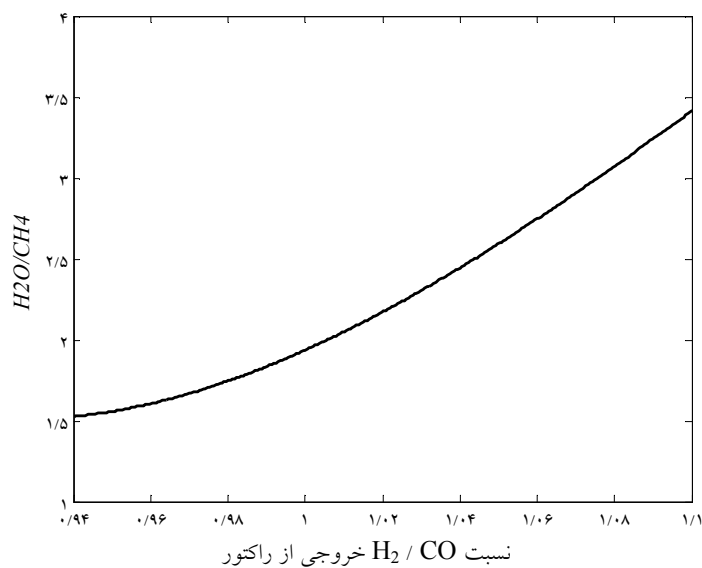
**تأثیر شرایط عملیاتی و ترکیب خوراک بر نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  در گاز سنتز تولیدی.** از عوامل مؤثر بر ترکیب گاز سنتز دما، فشار عملیاتی و نسبت های مولی  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  خوراک می باشد. تغییر این پارامترها، اولین ابزاری است که می توان به کار گرفت تا از یک فرآیند تبدیل متان، نسبت های مختلف  $\text{H}_2/\text{CO}$  را برای مصارف گوناگون تولید نمود. با توجه به اینکه اثر فشار نسبت به سایر متغیرها کمتر می باشد، این متغیر ثابت در نظر گرفته می شود. از آنجا که واکنش ریفرمینگ بسیار گرماگیر است، دمای بالا باعث پیشرفت واکنش و تبدیل بیشتر متان می شود. همچنین، به خاطر اینکه واکنش شیفیت گاز- آب،

جدول ۱۰ اثر فشار گاز ورودی به ریفرمر و ترکیب مولی گازهای خروجی از آن

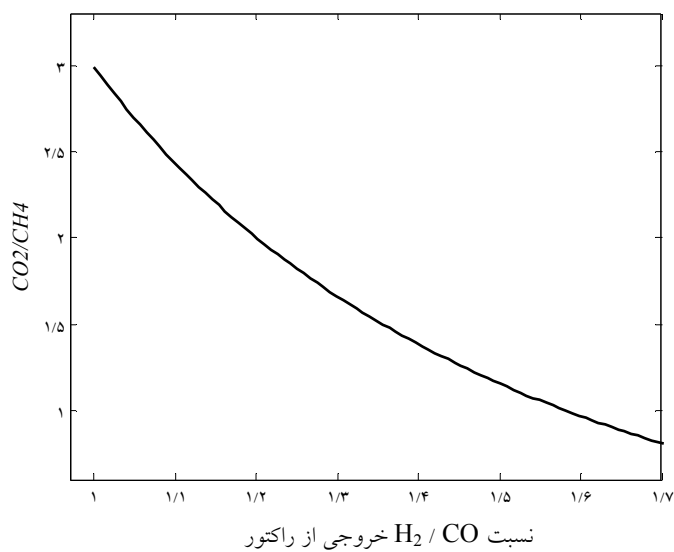
$P_{in}$ (bar)	% $\text{CH}_4$	% $\text{CO}$	% $\text{CO}_2$	% $\text{H}_2$	$T_{out}$ (K)	$P_{out}$ (bar)
۱۲	۰/۱۲۲	۲۴/۵۸	۲۰/۱۵	۲۵/۱۰	۱۱۷۲/۵۲	۹/۵۹
۱۸	۰/۳۲۷	۲۴/۳۵	۲۰/۳۷	۲۴/۸۰	۱۱۷۲/۵۱	۱۶/۵۱

جدول ۱۱ اثر تغییر بخار ورودی بر فشار، دما و ترکیب مولی گازهای خروجی از ریفرمر

$\text{H}_2\text{O}_{in}$ (Kmol/hr)	% $\text{CH}_4$	% $\text{CO}$	% $\text{CO}_2$	% $\text{H}_2$	$T_{out}$ (K)	$P_{out}$ (bar)
۹/۱۲	۰/۱۰۳	۲۳	۲۰/۱۹	۲۵/۳	۱۱۷۲/۴	۹/۴
۸/۱۲	۰/۱۲۲	۲۴/۵۷	۲۰/۱۵	۲۵/۲	۱۱۷۲/۵	۹/۵۹
۷/۱۲	۰/۱۴۵	۲۶/۳	۲۰	۲۵/۱	۱۱۷۲/۶	۹/۷۸



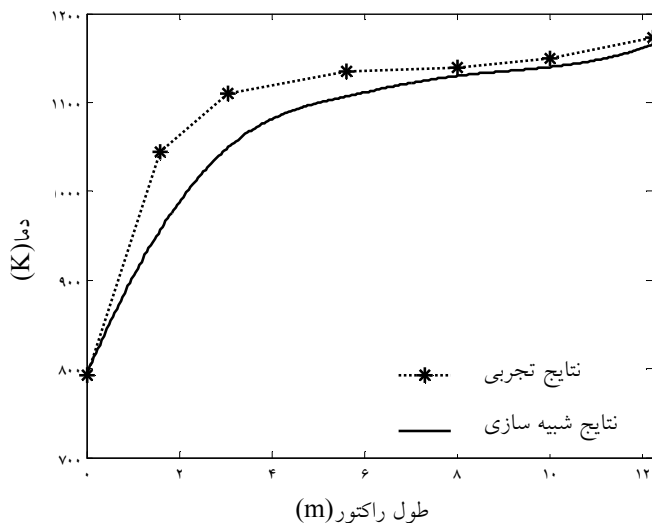
شکل ۵ تغییر نسبت H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> خوراک و اثر آن بر نسبت H<sub>2</sub>/CO خروجی از راکتور



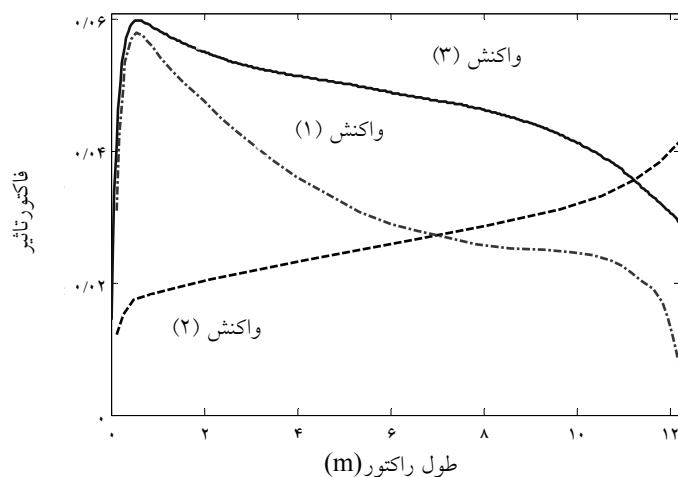
شکل ۶ تغییر نسبت CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> خوراک و اثر آن بر نسبت H<sub>2</sub>/CO خروجی از راکتور

آن موجود بوده و از پیوستگی دمایی برخوردار نمی باشند. با انطباق بهترین منحنی گذرنده بر آنها، این داده ها به صورت پیوسته در شکل (۷) نمایش داده شده اند.

مقایسه چگونگی تغییرات دما در طول راکتور میان نتایج شبیه سازی و مقادیر صنعتی، در شکل (۷) آورده شده است. داده های صنعتی دما در طول راکتور در چند مقطع



شکل ۷ تغییرات دما در طول راکتور



شکل ۸ تغییرات فاکتور تاثیر واکنشها در طول راکتور

می باشد نتایج به دست آمده از این رابطه در مقایسه با داده های صنعتی، خطای کمتری دارد. ۳- در فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی توسط بخار، گرادیان غلظت اجزاء گاز فرآیند، به لایه بسیار نازکی از قسمت فعال کاتالیست (از درجه  $10^{-6}$  m) محدود می شود و مقدار عددی عامل تاثیر واکنشها

### نتیجه گیری

- ۱- کم بودن خطا بین نتایج به دست آمده از شبیه سازی با مقادیر صنعتی، درستی مدل و انتخاب معادلات به کار رفته را تأیید می کند.
- ۲- رابطه سینتیکی که تخمین مناسبی از عملکرد راکتور دارد، رابطه ارائه شده از سوی Xu & Froment

## فهرست علائم

$A_{in}$	$m^2$	سطح داخلی المان لوله
$A_i$		ثابت A در رابطه آرنیوس
$A_j$		ثابت A در رابطه وانتیهف
$a_p$	m	متوسط شعاع روزنه کاتالیست
$C_i$	$mol/m^3$	غلظت جزء i
$C_{p_g}$	J/mol.K	ظرفیت حرارتی گاز
$Da$	$m^2/sec$	نفوذ محوری
$Dr$	$m^2/sec$	نفوذ شعاعی
$D_{e,i}$	$m^2/sec$	نفوذ موثر جزء i
$D_{ij}$	$m^2/sec$	نفوذ جزء i در j
$D_i$	$m^2/sec$	نفوذ جزء i
$D_{im}$	$m^2/sec$	نفوذ مولکولی جزء i
$D_{ik}$	$m^2/sec$	نفوذ نادسن
$d_p$	m	قطر معادل دانه کاتالیست
$d_{ti}$	m	قطر داخلی لوله راکتور
$d_{te}$	m	قطر خارجی لوله راکتور
$d$	debyes	ممتم دو قطبی
$d_r$		ممتم دو قطبی کاهیده
$E$	KJ/mol	انرژی اکتیواسیون
$e_g$	$kg/m^3$	چگالی گاز
$e_s$	$kg\ cat/m^3\ cat$	چگالی جامد کاتالیست
$e_B$	$kg/m^3$	چگالی بستر
$f$		فاکتور اصطکاک
$f\left(\frac{kT}{\epsilon'_{AB}}\right)$		تابع برخورد
$\Delta H_j$	KJ/mol	آنتالپی جذب روی کاتالیست
$\Delta H_{fi}$	J/mol	آنتالپی تشکیل
$K_a$	J/m.K.sec	هدایت حرارت محوری
$K_r$	J/m.K.sec	هدایت حرارت شعاعی

مطابق شکل (۸)، کوچک می باشد. با توجه به شکل (۲) گرادیان غلظت اجزاء در دانه کاتالیست بسیار تند است و از این رو، در فرآیند یاد شده، مقاومت انتقال جرم اجزاء در دانه کاتالیست، کنترل کننده عملکرد فرآیند می باشد و عدم لحاظ آن در معادلات مدل منجر به بروز خطای زیادی در نتایج می گردد.

۴- از نتایج حاصل از مدل بر روی دانه کاتالیست و تغییرات غلظت اجزاء واکنش دهنده در آن، می توان در ساخت کاتالیست های واحد ریفرمینگ استفاده نمود. همان طور که مشاهده گردید تنها اندکی از لایه فعال کاتالیست در واکنش شرکت می کند و عملاً در حدود ۹۵٪ کاتالیست بارگیری شده در لوله ها، برای کاتالیز نمودن واکنش مورد استفاده قرار نمی گیرد. کوچکتر شدن ذرات کاتالیست باعث کاهش مقدار این درصد می شود، اما سبب افزایش افت فشار در طول بستر نیز می گردد. از آنجا که همواره در صنعت با محدودیت افت فشار مواجه هستیم، می توان با ساخت کاتالیست هایی با شکل پیچیده به منظور ایجاد سطح داخلی بیشتر، افت فشار کمتر، و با مواد فعال در لایه بیرونی کاتالیست، از یک طرف عامل تأثیر را بهبود بخشید و از طرفی در مصرف فلز فعال که عمده‌تاً گرانیقیمت نیز می باشد، صرفه جویی نمود.

۵- نسبت  $H_2/CO$  پارامتری کلیدی در طراحی راکتورهای گاز سنتز برای کاربرد در واحدهای گوناگون محسوب می گردد. بنابراین هرگونه تغییر در مقدار این نسبت در واحد صنعتی را می توان با تغییر در درصد خوراک ورودی، به مقدار استاندارد خویش نزدیک نمود و این مهم را می توان با شبیه سازی های صورت گرفته محقق ساخت که این خود از صرفه جویی اقتصادی بالایی در هزینه های واحد برخوردار می باشد.



$r_2$	mol/kg cat.sec	سرعت ذاتی واکنش ۲	$K_1$	bar <sup>2</sup>	ثابت تعادل واکنش اول
$r_3$	mol/kg cat.sec	سرعت ذاتی واکنش ۳	$K_2$		ثابت تعادل واکنش دوم
$r_{ij}$	nm	فاصله بین دو مولکول i و j در حالت برخورد	$K_3$	bar <sup>2</sup>	ثابت تعادل واکنش سوم
$r$	m	موقعیت شعاعی لوله راکتور	$K_j$	bar <sup>-1</sup>	ثابت جذب $j = CO, H_2, CH_4$
$r_p$	m	فاصله از سطح دانه کاتالیست	$K_j$		ثابت جذب $j = H_2O$
$T_b$	K	دمای توده سیال گاز	k	erg/K	ثابت بولتزمن
$T_w$	K	دمای دیواره لوله راکتور	$k_i$	mol.bar <sup>0/5</sup> /(kg cat.sec)	ثابت سرعت واکنش i = 1,3
$T_r$		دمای کاهیده	$k_i$	mol/(kg cat.sec.bar)	ثابت سرعت واکنش i = ۲
$T_c$	K	دمای بحرانی	M	kg/kmol	جرم مولکولی
U	J/m <sup>2</sup> .sec	ضریب کلی انتقال حرارت	m	kg	جرم گاز
V	m <sup>3</sup>	حجم دانه کاتالیست	Pr		عدد پراتل
$v_s$	m/sec	سرعت ظاهری سیال	$P_t$	atm	فشار کلی
$y_i$		جزء مولی i	$P_{s,i}$	bar	فشار جزء i در سطح کاتالیست
$Z_c$		ضریب تراکم پذیری بحرانی	$P_i$	bar	فشار جزئی i
$\delta z$	m	طول المان	$P_c$	bar	فشار بحرانی
$\lambda_{st}$	J/m.K.sec	هدایت حرارتی دیواره لوله	$R_{Gi}$	mol/m <sup>3</sup> .sec	سرعت کلی واکنش
$\lambda_{er}$	J/m.K.sec	هدایت حرارت موثر در بستر	$R_p$	m	شعاع دانه کاتالیست
$\lambda_g$	J/m.K.sec	هدایت حرارتی گاز	R	J/mol.K	ثابت گازها
$\lambda_s$	J/m.K.sec	هدایت حرارتی کاتالیست	$R_{tube}$	m	شعاع لوله راکتور
$\eta$		عامل تاثیر	Re		عدد رینولدز
$\xi$		موقعیت شعاعی بی بعد			سرعت مصرف CO <sub>۲</sub> در
$\mu$	kg/m.sec	ویسکوزیته گاز	$r'_{CO_2}$	mol/kg cat.sec	معکوس واکنش شیف آب-گاز
$\varepsilon'$	erg	انرژی جاذبه مولکولی			سرعت تشکیل CH <sub>۴</sub> در
$\varepsilon$		کسر خالی کاتالیست	$r'_{CH_4}$	mol/kg cat.sec	معکوس واکنش شیف آب-گاز
$\varepsilon_B$		تخلخل بستر			
$\tau$		فاکتور پیچ و خم وانحناء	$r_1$	mol/kg cat.sec	سرعت ذاتی واکنش ۱

## مراجع

۱. دبیری اصفهانی، حسن، پتروشیمی، موسسه انتشارات جهاد دانشگاهی، (۱۳۷۰)
2. Goff, S. P and I. Wang, "Syn Gas Production By Reforming", Chemical Eng. (August 1987)
3. Tindall, B. M & M. A. Crews "Alternative Technologies to Steam-Methane Reforming", Hydrocarbon Processing (November, 1995)
4. Wagner, Eric. S and G. F. Froment, "Steam Reforming Analyzed", Hydrocarbons Processing, 69-77 (July 1992)
5. Adris, A. M. and B. B. Pruden, "on The Reported Attempts To Radically Improve The Performance of The Steam Methane Reforming Reactor", The Canadian Journal of Chemical Engineering (April, 1996)
6. E. Supp, "How to Synthesis Methanol and Alcohol Mixtures", PP: 103-145, (1989)
7. F. Fischer and H. Tropsh, Brennst. Chem., 1923, 4, 276 and Ger. Patent, 484, 337, (1925)
8. E. Fielder, G. Grossmann, B. Weiss, and C. Writte, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", A16, pp: 465-486. (1990).
9. Hyman, M. H., "Simulate Methane Reformer Reactions", Hydrocarbon Processing, 131-137 (July 1968)
10. Chandra P.P Singh and Deoki N. Saraf, "Simulation of Side Fired Steam-Hydrocarbon Reformers", Ind. Eng. Chem. Process Design. Dev. (1979)
11. Xu, J., and G. F. Froment, "Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I, Intrinsic Kinetics", Aiche, 88-96 (January 1989)
12. Carberry J.J., Can. J. Chem. Eng., 36, 207 (1958).
13. De Wasch, A. P., & G. F. Froment, "Heat Transfer In Packed Beds", Chem. Eng. Sci, 27, 567-586 (1972).
14. Froment, G. F. and K. B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design, John Willy (1990).
15. Smith, J. M., and H. C Vanes, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Mc Grow Hill (1987).
16. Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases And Liquids", Mc Graw Hill (1987).
17. R. Jackson, "Transport in Porous Catalysts", Elsevier Amsterdam, (1977).
18. Terybal R., "Mass Transfer operation", Mc Graw Hill (1990).
19. Shampine, L. F., M. W. Reichelt, and J.A. Kierzenka, "Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink", SIAM Review, Vol. 41, pp 538-552., (1999)
20. 2-EH PLANT operating Manual (AR.P.C)
21. Akers, W. W., and D. P. Camp, "Kinetics of the Methane-Steam Reaction", Aiche J., 1(4), 471 (1955).

22. Boudart, M., D. E. Mears, and M. A. Vannice, "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", *Congres International Chimie Industrielle, Comptes-Rendus* 36, *Industrie Chimique Belge*, 32 (I), 281 (1967).
23. Allen, D. W., E. R. Gerhard, and M. R. Likins, "Kinetics of the Methane-Steam Reaction", *Ind. Eng. Chem. P. D. D.*, 14(3), 256 (1975).
24. Rostrup-Nielsen, J. R., "Activity of Nickel Catalysts For Steam Reforming of Hydrocarbons", *J. Catal.*, 31, 173 (1973).