Archive of SID

چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی
تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا
www.Koureh.ir تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

بررسی روش های بارگذاری کاتالیست درکوره های کاتالیستی تولید به روش شکست گاز طبیعی با بخارآب گاز سنتز

سید سجاد حسینی نیا[۱]، علیرضا عروجی[۲]
Sajjad.hosseininia@gmail.com
Alirezaorooji@yahoo.com

چکیده

کوره های تبدیل کاتالیستی که در دنیا به (Steam reformer) معروف می باشند یکی از تجهیزات حساس در صنایع تولید آمونیاک و متانول و واحدهای تولید هیدروژن در پالایشگاههای بنزین سازی می باشند . هزینه ساخت و تامین یک ریفرمر بخش قابل توجهی ازسرمایه گذاری یک طرح کامل را دربر می گیرد.

در این مقاله سعی گردیده است با مرور اجمالی بر روی اجزای تشکیل دهنده ونحوه کارکرد این تجهیز فرآیندی با روش های بارگذاری متداول و مشکلات متداول بارگذاری غیر اصولی در این تجهیزات آشنا شویم.

واژه های کلیدی:کوره کاتالیستی ،گاز سنتز، راکتور لوله ایی، بارگذاری کاتالیست ،Hot spot

۱. مهندس فرآیند، شرکت پتروشیمی پردیس، عسلویه
۲. مهندس فرآیند، شرکت پتروشیمی پردیس، عسلویه

www.Koureh.ir
www.SID.ir

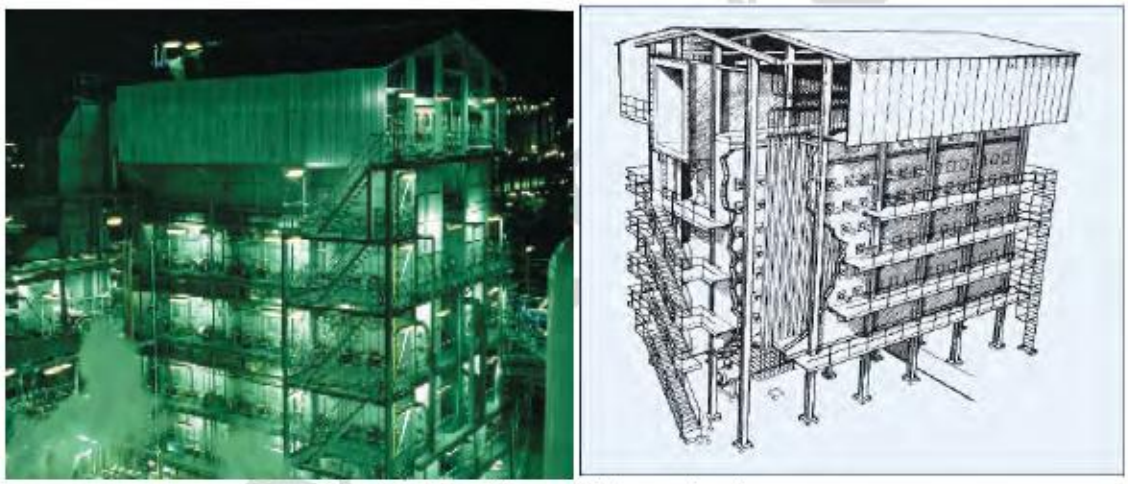
Archive of SID

مقدمه

۱- کوره های تبدیل کاتالیستی تیوب دار(Tubular Steam Reforming)

در صنعت واکنش تبدیل با بخار (Steam reforming) معمولاً در کوره های حرارتی و بر روی کاتالیست نیکل صورت می پذیرد.
امروزه چنین کوره هایی تا ظرفیت 300000Nm^3 H_2/h ساخته می شوند.[5]
کوره شامل یک جعبه از نوع تشعشعی می باشد که مشعل های آن می تواند بر روی سقف یا دیواره ها قرار گیرد. همچنین این کوره ها شامل یک قسمت بازیافت حرارتی همرفتی می باشد که حرارت جذب نشده در قسمت تشعشعی را باز یابی می نماید. [5]

عموماً طراحی های این کوره ها بر اساس API-530 برای متوسط طول عمر حداقل 100000 hr صورت می پذیرد. شاخص های مهم و تعیین کننده در طراحی این کوره ها ماکزیمم فشار عملیاتی ، دمای طراحی و میزان مقاومت در برابر خزش ماده مورد استفاده در ساخت تیوب می باشد. [5]



تصویرشماره ۱: کوره تبدیل کاتالیستی طراحی شرکت تایسو[5]

۲- مکانیسم واکنش

واکنش کاتالیستی شکست گاز متان توسط بخار یک واکنش شناخته شده و تجاری می باشد که در صنایع تولید هیدروژن استفاده می شود. در ایالات متحده آمریکا در سال ۱۹۹۵ بیش از ۹۰ هیدروژن مورد نیاز از این طریق تامین می گردید. [7]
تولید هیدروژن شامل چند مرحله می باشد که عبارتند از : واکنش شکست گاز توسط بخار (Steam Reforming)واکنش تغییر گاز و بخار (Water Gas Shift)و تصفیه گاز هیدروژن (Hydrogen Production) [7]
واکنش شکست با بخار به شرح زیر است:

www.SID.ir

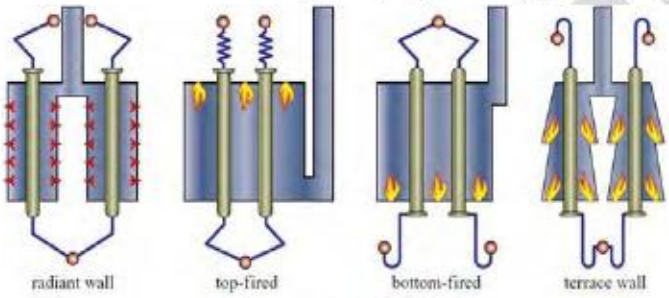
Archive of SID

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\,H_2 \qquad \Delta h = +206.16\ kJ/mol\ CH_4$$

این واکنش گرما گیر می باشد و نیاز به جذب حرارت از خارج سیستم دارد. کنترل سیستم واکنش در فشار بین 25-30bar و دمای بین 700-850° اقتصادی می باشد. حرارت خارجی مورد نیاز جهت حرکت واکنش اغلب توسط سوزاندن مقداری از گاز طبیعی ورودی (تا ۲۵ درصد) و یا سوزاندن گاز های مازاد مانند گاز purge در سیستم های تولید آمونیاک تامین می گردد. معمولاًنسبت جرمی بخار به کربن در حدود ۳ وبیشتر می باشد. علت این امر جلوگیری از پدیده ایجاد دوده (coking) می باشد که در این حالت کربن بر روی کاتالیست ها می نشیند. در نسبت های پایین تر کربن جامد توسط واکنش های جانبی بوجود می آید.[7]

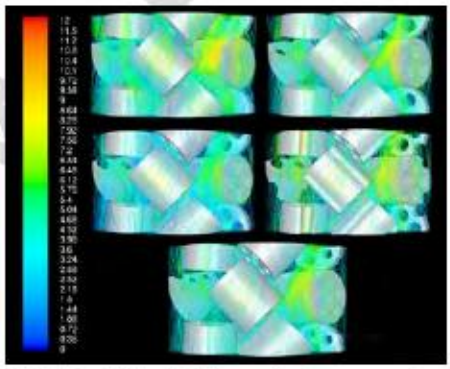
انتقال حرارت به مواد واکنش گر به صورت غیر مستقیم از طریق مبدل حرارتی نیز انتقال می یابد. [7] انتقال حرارت از طریق تشعشع بر روی تیوبهای کاتالیستی به صورت مستقیم می باشد.

در تصویر شماره دو نمایی از نحوه حرارت دهی توسط مشعل ها به نمایش آمده است.



تصویرشماره ۲: انواع جانمایی های بین مشعل ها و تیوب ها [6]

گاز متان و بخار آب پس از عبور از روی دانه های کاتالیست که در تیوب ها پر شده است واکنش می دهند. در شکل زیر نحوه عبور جریان بر روی دانه های کاتالیست نشان داده شده است.



تصویرشماره ۳ : نحوه عبور جریان از روی دانه های کاتالیست با اشکال مختلف [8]

۳- انواع کاتالیست مورد استفاده

نیکل فاز فعال این کاتالیست می باشد . این فاز بر روی پایه هایی از جنس آلومینات کلسیم و آلفا آلومینات قرار می گیرند . با توجه به وجود هیدروکربن های سنگین از کاتالیست هایی که در ساختارآن پتاس استفاده شده است نیز استفاده می شود.[10]

در شکل زیر انواع کاتالیست های مورد استفاده در شکست گاز طبیعی با بخار آب به نمایش آمده است. شرکت های معروف تولید کننده این کاتالیست Sud chemie ، Johnson matthey ، Topsoe می باشد. اخیراً شرکت نفت وگاز سرو در این زمینه فعالیت های مهمی

www.SID.ir

Archive of SID

انجام داده و موفق به تولید انبوه کاتالیست های ریفرمری نموده که در کوره های شرکت پتروشیمی شیراز ، رازی و فن آوران بار گذاری شده است.

تصویر شماره ۴: Katalco 57-25(J&M)[10] Reformax330- G90Ew – G90B (sud chemie) [9]

۴- تشریح نحوه کارکرد یک کوره کاتالیستی

به صورت کلی کوره های تبدیل کاتالیستی شامل تیوب های حاوی کاتالیست می باشد که به صورت ردیف های موازی به صورت معلق در فضای کوره توسط فنرهای سقفی (Spring Hanger)آویزان می باشند . مخلوط گاز خوراک وبخار آب پس از پیش گرم شدن از طریق مسیر ورودی اصلی وارد مسیر های فرعی در هر ردیف شده (Header) و از آن پس توسط لوله ایی با طراحی خاص موسوم به (Pig Tail) به تیوب ها واردمی شوند و جریان خوراک از این طریق وارد بالای تیوب می گردد. در این مخلوط پس از عبور از بین دانه های کاتالیست وبا جذب گرما از طریق دیواره تیوب ها واکنش شکست گاز توسط بخار آب صورت گرفته وپس از عبور از طول تیوب توسط یک لوله (Collector)در هر ردیف جمع می گردد.

همانطورکه پیشتر گفته شد ، گرمای مورد نیاز واکنش توسط سوزاندن گاز از طریق مشعل های سقفی یا دیواری به نحوی که در تصویرشماره ۲ گذشت در بخش تشعشعی صورت می پذیرد.

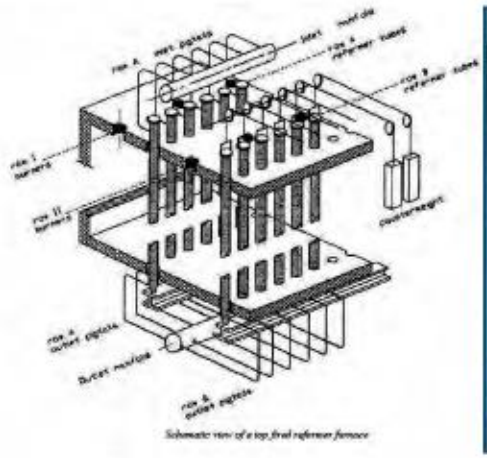
در شکل شماره ۵ نحوه قرارگیری تیوب ها در هر ردیف و نحوه اتصال به مسیر های فرعی نشان داده شده است . همچنین نحوه مهار کردن تیوپ ها توسط وزنه به جای فنر نیز به نمایش گذاشته شده است.

همانطور که در این تصویر دیده می شود محل اتصال تیوب ها به مسیر فرعی که توسط (Pig Tail) انجام می شود دارای یک انحنا جهت کنترل انبساط طولی که در تیوب و اتصالات در اثر دمای بالای بخش تشعشعی در مجموعه لوله ها به وجود می آید تعبیه شده است . دربعضی از طراحی ها این انحنا در محل اتصال خروجی تیوبها به مسیر های فرعی جمع آوری گاز نیز وجود دارد که در سمت چپ تصویر شماره ۵ ملاحظه می گردد.

در سمت راست تصویر شماره ۵ محل استقرار مشعل های سقفی بین ردیف های تیوب های آویزان مشخص گردیده است. گاز احتراق ناشی از سوخت در مشعل ها که اصطلاحاً (Flue Gas) نامیده می شود از بین تیوبها عبور می کند و با توجه به استفاده از پوشش مخصوص سفید رنگی بنام (Ceramic fiber)که در دیواره ها وجود دارد باعث ایجاد فضایی می گردد که تیوبها از طریق تشعشع بیشترین جذب حرارتی را جهت انجام واکنش گرما گیر شکست گاز با بخار آب را داشته باشند.

www.SID.ir

Archive of SID



تصویر شماره۵ :مشعل های سقفی در یک کوره تبدیل کاتالیستی[3]
یک کوره ریفرمر و نحوه چیدمان تیوب های کاتالیست [2]

درحقیقت با انجام واکنش و جذب حرارتی ، توازن حرارتی بر روی پوسته تیوبها شکل می گیرد. در صورتی که تیوبها به صورت مناسبی بارگذاری نشده باشند و فضاهای خالی در درون تیوب باقی بماند جذب حرارتی به صورت مناسبی بر روی تیوبها صورت نپذیرفته و باعث ایجاد نواحی داغ بر روی تیوب می گردد.

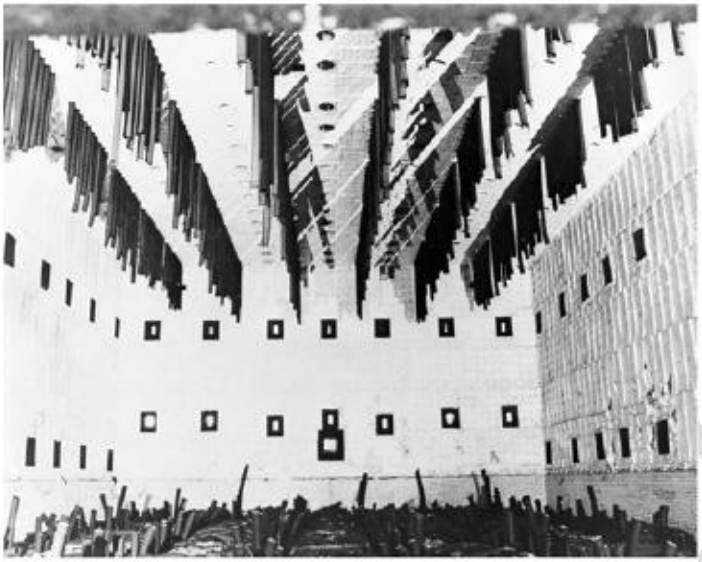
در تصویر شماره شش نمونه ایی از ایجاد این پدیده ملاحظه می گردد.

تصویرشماره ۶ :(راست) ایجاد پدیده hot tube در Safco IV [11] (چپ) [14]

در صورت عدم کنترل به موقع شرایط کوره احتمال سوراخ شدن یا شکستن تیوب ها (Rupture) وجود دارد که در صورت عدم مهار به موقع موجب حوادث ناگواری (Catastrophic Incident) خواهد شد. درتصویر شماره ۷ نمونه ایی از این حوادث به نمایش گذاشته شده است.

www.SID.ir

Archive of SID



تصویرشماره ۷ : نمونه ایی از حادثه تخریب کامل ریفرمر [15]

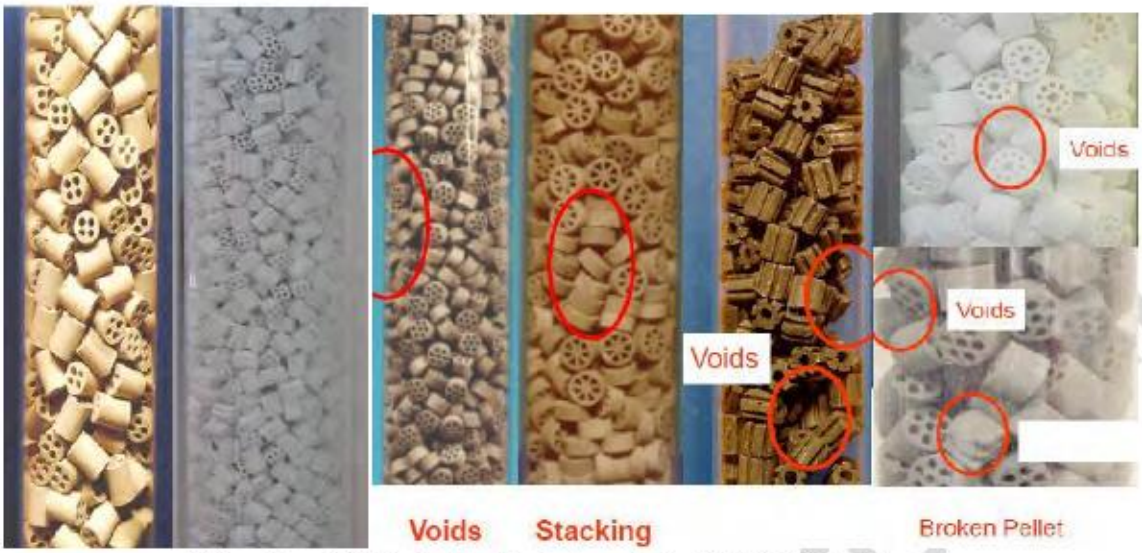
۴-۱ مشکلات بوجود آمده بر اثر بار گیری نامناسب

با توجه به موارد ذکر شده اهمیت بارگذاری به صورت یکنواخت در تیوب ها بیش از پیش مشخص می گردد. درتصویر شماره ۸ و۹ نمونه هایی از عیوبی که درحین بارگیری نامناسب در تیوب ها بوجود می آید به تفکیک مشخص گردیده است.

تصویر شماره ۸: (راست) بارگذاری ضعیف وجود مکان های خالی (چپ) بارگذاری مناسب [12]

www.SID.ir

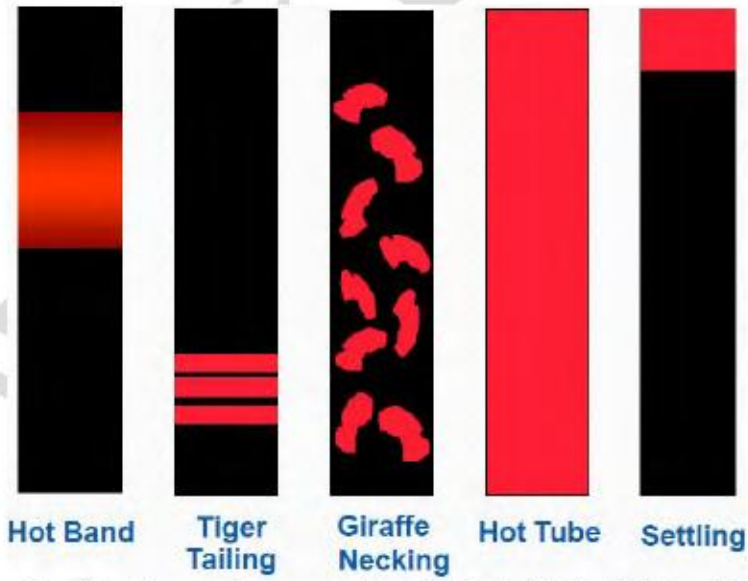
Archive of SID



تصویر شماره ۹: (راست) بارگذاری ضعیف وجود مکان های خالی (چپ) بارگذاری مناسب [16]

۴-۲ انواع تاثیرات بارگیری نامناسب

وجود مکان های خالی به خصوص حد فاصل دانه های کاتالیست و دیواره (void)باعث عدم جذب حرارت پوسته تیوب دراین نقاط شده که به صورت های مختلفی در محفظه کوره قابل مشاهده می باشد. چند نمونه از انواع نقاط داغ (Hot spot) درتصویر شماره ۱۰ آمده است.



تصویر شماره ۱۰ : اشکال مختلف ایجاد نقاط داغ به علت عدم ویبره مناسب درهنگام عملیات بارگیری [1]

در صورت ایجاد حفرات خالی تیوب ها به صورت (Giraffe Necking) دیده خواهند شد . درصورت وجود پل (Bridging) ، تیوب به صورت (Tiger Tailing) و (Hot Band) مشاهده خواهد شد . در صورت نشست بیش از حد کاتالیست به نحوی که قسمت بالای تیوب که در محفظه کوره قرار گرفته است خالی شود ، تیوب به صورت (Settling) مشاهده خواهد شد.

www.SID.ir

Archive of SID

درصورتی که قسمتی از تیوپ گرفتگی داشته باشد ، تیوب به صورت (Hot Tube) مشاهده خواهد شد.
همانطور که در قبل گذشت عدم دقت مناسب در زمان عملیات بارگیری تیوب ها علت اصلی موارد یادشده می باشد.

۵- اصول اولیه در عملیات بارگذاری کاتالیست

بهره برداری موثر از یک کوره تبدیل کاتالیستی بشدت به روش انتخاب مناسب بار گذاری وابسته می باشد که این امر توزیع مناسب جریان بر روی کاتالیست ها را شامل می گردد.
توزیع یکنواخت جریان گاز بر روی هر تیوب جهت اطمینان از حصول بیشترین ضریب تبدیل هیدروکربنها با کمترین میزان درصد خروج متان(Methan Slip) و همچنین بدست آوردن بالاترین طول عمر تیوب دارای اهمیت بسیار زیادی می باشد.
بار گذاری کاتالیست در تیوب های به علت قطر های نسبتا کم دارای مشکلاتی می باشد.
کاتالیست نباید بیش از ۵۰ سانتیمتر(۲۰ اینچ) (در برخی مراجع ۳۰ سانتیمتر)سقوط آزاد نماید و این امر به علت جلوگیری از ایجاد پل (Bridge) در درون تیوب می باشد. در صورت ایجاد پل نقاطی از تیوب خالی از کاتالیست مانده و در زمان بهره برداری دچار پدیده داغ شدن بیش از حد (Over Heating) می شود.
مسئله مهم دیگر در بارگیری تیوب مهم اینست که نباید تا حدی بار گذاری کاتالیست انجام شود که فاصله سطح کاتالیست تا محل ورود گاز به تیوب (Pig Tail) (در صورتی که محل اتصال عمودبر تیوب باشد) از 150mm کمتر شودو در صورتی که محل ورود گاز به تیوب (Pig Tail) از سر تیوب باشد نبایستی از 200mm کمتر باشد.
همچنین توصیه اکید می شود که سطح کاتالیست بار گذاری شده از سقف کوره بالاتر باشد. درصورتی که خوراک کوره گاز طبیعی باشد این عدد برابر با 300mm و در صورتی که خوراک کوره نفتا باشد این عدد برابر با 200mm می باشد.[13]
دو قاعده عمومی مهم برای بار گذاری تجهیزات وجود دارد. اول کمترین آسیب دیدگی کاتالیست و دوم اطمینان از یکنواختی بارگذاری کاتالیست.
همانطور که در بیشتر اشاره گردید سقوط آزاد کاتالیست نبایستی بیش از 50-100 cm بیشتر باشد . فاصله ایی که دانه کاتالیست بدون آسیب دیدگی جدی می تواند سقوط کند به میزان مقاومت واستحکام و شکل کاتالیست بستگی دارد. یک دانه کروی سخت می تواند در برابر سقوط خیلی بهتر از دانه های کاتالیست زاویه دار ویا اکسترود (Extrude) عمل کند.[13]

۵-۱ اقدامات اولیه قبل از بار گیری

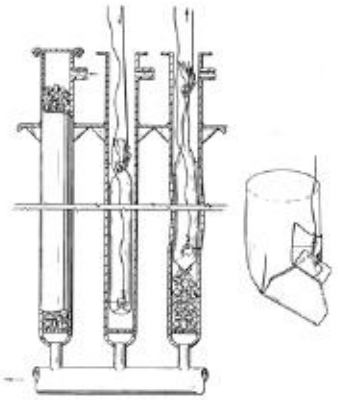
اقدامات اولیه قبل از بارگیری به شرح زیر می باشد:
از نصب صفحا ت کف تیوب ها اطمینان حاصل کرده و فاصله بین صفحات کف (Grid) تا سطح فلنج اندازه گیری و ثبت می شود.
سپس بازدید چشمی توسط دوربین با وسایل نوری صورت گرفته و از تمیز بودن تیوب اطمینان حاصل می گردد. سپس اندازه گیری افت فشار تیوب خالی صورت پذیرفته و از باز بودن مسیرهای ورودی و خروجی تیوب ها اطمینان حاصل می شود.

۵-۲ روش های بارگذاری کوره های تبدیل کاتالیستی

۱ روش بار گذاری با جوراب
این روش بارگذاری درسال ۱۹۶۸توسط T.R.Edwards از شرکت Catalyst Serviceطراحی شدودرسال ۱۹۷۱ در مجموعه ابداعات آمریکا ثبت گردید.[18] در سال ۱۹۷۰ در کتاب مرجع کاتالیستی این روش به صورت دستورالعمل منتشر گردید.[17], [4]
تا قبل از این ثبت این روش علاوه بر ریزش آزاد در تیوب و سقوط آزاد از روش بارگیری در آب نیز استفاده می شد که مشکلات کاهش عملکرد کاتالیست را در پی داشت.[18]

www.SID.ir

Archive of SID



تصویر شماره ۱۱ : ایداع روش بارگیری توسط جوراب [18]

کاتالیست ها در این روش توسط جوراب بار گذاری می گردند. لذا بایستی بر اساس دستورالعمل های سازندگا ن کاتالیست اقدام به تمیز کردن (Dedusting) و غربال گری (Seiving) صورت پذیرفته و سپس کاتالیست ها پس از توزین در کیسه هایی از جنس برزنت یا پلی اتلین ریخته شوند. جوراب ها بایستی بین 150-200 cm طول داشته قطر آن به اندازه ایی باشد که به راحتی در داخل تیوب بلغزد. لذا قطر بیرونی جوراب بایستی 15mm از قطر داخلی تیوب کمتر باشد. در صورت بزرگتر بودن جوراب در تیوب به سختی حرکت کرده و ممکن است گیر کند. درصورت قطر کمتر ممکن است لبه جوراب به صورت مناسبی تا نشده و منجر به تخلیه ناگهانی و سقوط آزاد کاتالیست شود. البته شرکت های سازنده کاتالیست درصورت درخواست مشتری کاتالیست ها را به صورت جوراب پر آماده می سازند.

تصویر شماره ۱۲: نمونه ایی از کاتالیست جوراب زده شده شرکت J&M [13]

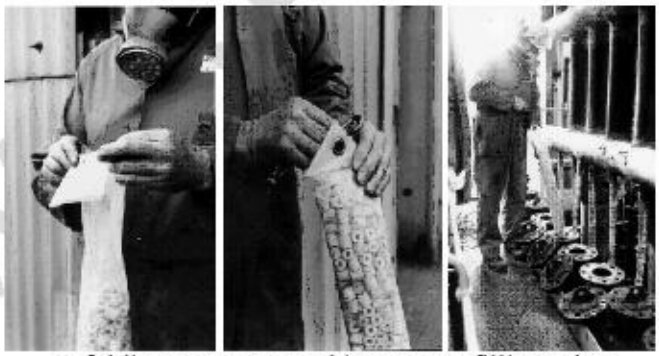
www.SID.ir

Archive of SID

تصویر شماره ۱۳ : جوراب های پر شده از کاتالیست در جوراب های پلی اتیلنی و پرزنتی (راست) اجرای عملیات جوراب زنی با استفاده از قیف[4] (وسط) اجرای عملیات جوراب زنی توسط نفر (چپ)

مراحل بارگذاری به شرح زیر می باشد [4] :

جوراب ها را به دسته های مساوی تقسیم می نماییم. سپس دم جوراب تا زده شده (تصویر شماره۱۴ قسمت ۱)و از طرف دیگر طناب را به جوراب متصل می نماییم. (تصویرشماره۱۴قسمت ۲) جوراب را به آرامی در درون تیوپ قرار داده و به آرامی تا انتهای تیوب هدایت می کنیم. (تصویرشماره۱۴قسمت۳) سپس انقباض سریعی به طناب می دهیم به نحوی که تای سر باز جوراب باز شود(تصویر شماره ۱۵ قسمت۷) و با تکان های بعدی جوراب کاملاً تخلیه گردد. پس از بار گذاری جوراب های دسته اول به مدت ۱۰ ثانیه در تیوب ارتعاش ایجاد می نماییم. (تصویر شماره ۱۵قسمت ۴)



1-folding over 2- attaching rope3- filling tubes

تصویر شماره ۱۴: ۳- وارد کردن جوراب درون تیوب ۲- اتصال طناب ۱- تا کردن ته جوراب

این ارتعاش بایستی به حدی باشد که کاتالیست ها را جابجا نموده و مکان های خالی را پر نماید. این ارتعاش توسط عملیات چکش زنی توسط چکش های چوبی به نحوی که به تیوب صدمه وارد نکند انجام می پذیرد .می توان سر چکش ها را توسط چرم(leather faced) محافظت نمود. البته می توان از ارزاننده های برقی یا پنوماتیکی(Vibrator) جهت ایجاد ارتعاش نیز استفاده نمود.

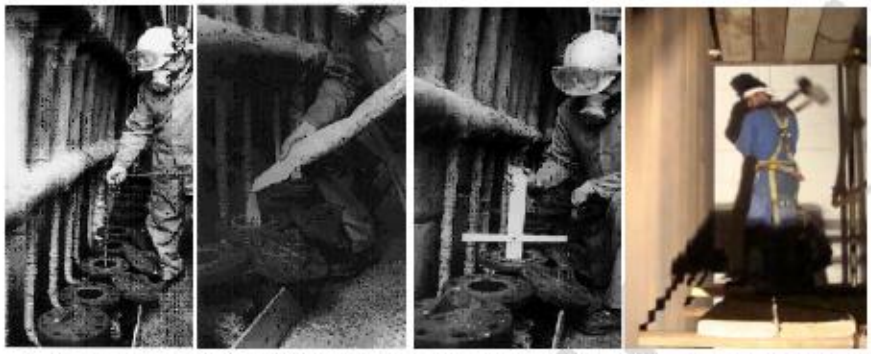
با توجه به این که در بعضی از کوره ها با توجه به نوع خوراک از ۲ تا ۳ نوع کاتالیست استفاده می شود، احتیاط های لازم جهت عدم اختلاط جوراب ها صورت می پذیرد . عملیات بارگذاری به نحوی که گذشت تا آخرین جوراب ادامه می یابد. اندازه گیری میزان افت فشار (dp) برای

www.SID.ir

Archive of SID

تیوب خالی و پس از اتمام هر لایه کاتالیست ضروری است و بر اساس آن اقدام به ارزاندن می گردد. در تمامی مراحل اندازه گیری افت فشار ، اندازه گیری میزان ارتفاع کاتالیست در تیوب (outage) صورت می پذیرد. (تصویر شماره ۱۵ قسمت۶)

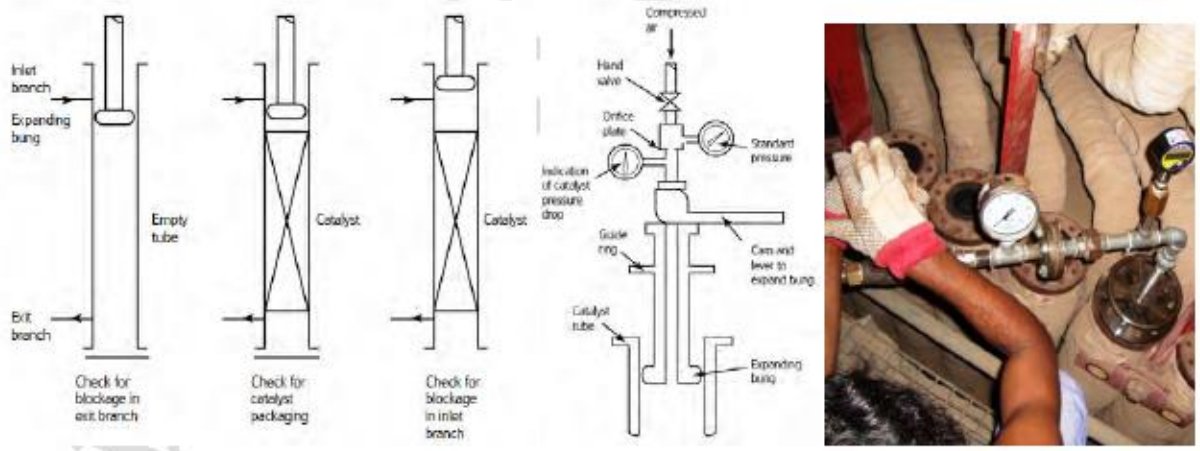
پس از اتمام عملیات بارگذاری اندازه افت فشار تیوب ها نباید از +/-5% متوسط افت فشار همه تیوب ها تجاوز کند. در صورت کمتر بودن با انجام عملیات ارزاندن ، افت فشاردر محدوده مجاز قرار می گیرد. در صورتیکه افت فشار از متوسط بالاتر باشد، بایستی عملیات تخلیه تیوب انجام شده و بارگذاری مجدد صورت پذیرد. جهت جلوگیری از پدیده (settling) عملیات سرریز را به نحوی که د ربالا گذشت انجام می دهیم. (تصویر شماره ۱۵قسمت ۶)



4- jerking rope 5-topping up 6- checking outage7- hammering for adjustment level

تصویر شماره۱۵: ۷- انجام عملیات چکش کاری ۶- اندازه گیری میزان خالی بودن تیوب ۵- انجام عملیات سرریز ۴- انقباض سریع طناب

اندازه گیر ی افت فشار به منظور اطمینان از بار گذاری مناسب یک ضرورت اصلی می باشد. تجهیزات اندازه گیری افت فشار از ۲ نمایشگر فشار (gauge) ویک محدود کننده جریان (Orifice) جهت تامین جریان ثابت استفاده می نمایند. فشار 30 psi در بالا دست توصیه شده است.[4]



تصویر شماره۱۶: انجام اندازه گیری افت فشار دو سر تیوب (سمت راست) ساختار یک فشار سنج (وسط) نحوه کنترل افت فشار (چپ)

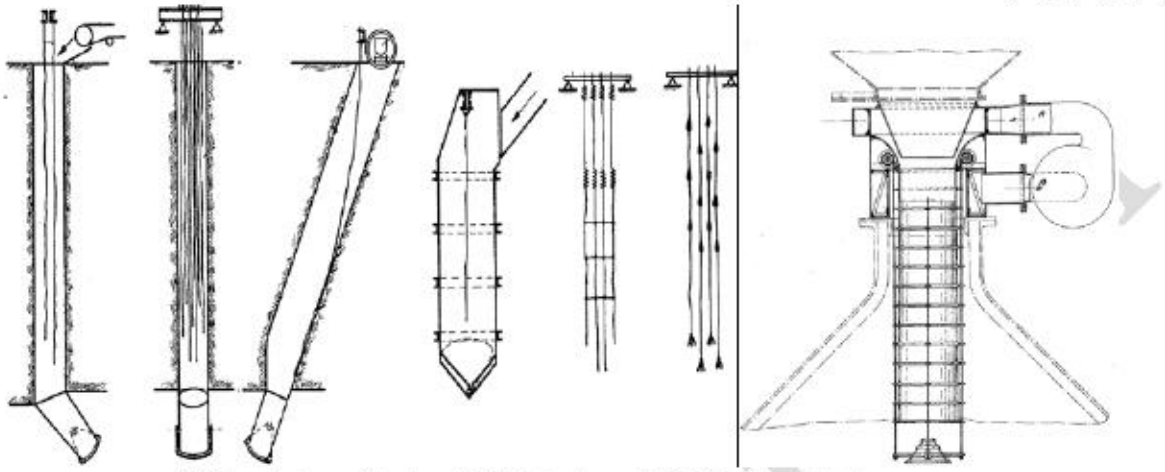
۲ روش بارگذاری به صورت ریزشی (dense loading)

روش بارگذاری با جوراب علی رغم این که به وضعیت بارگیری بهبود بخشید و کاتالیستها نسبت به قبل کمتر دچار شکستگی یا کاهش کارایی می شدند ، بسیار زمان بر بوده و علاو ه بر بکار بردن نیروی کاری زیاد، نیاز به تمرکز بسیار زیاد داشت. در همین راستا در سال ۱۹۷۰ به تدریج طرحهای بعدی مبتنی بر ریزش کاتالیست به صورت مستقیم به نحوی که از سقوط آزاد جلوگیری کند ابداع گردید.

www.SID.ir

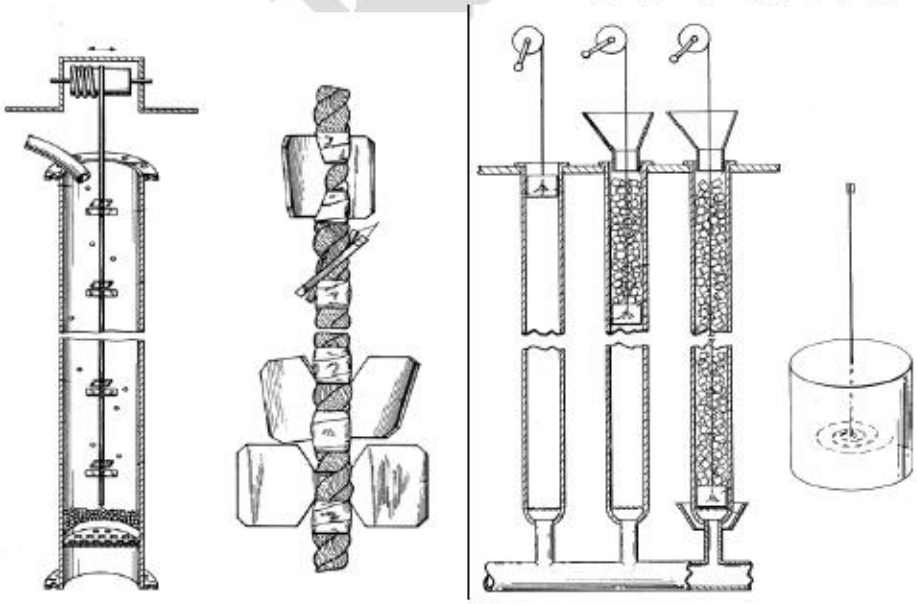
Archive of SID

- اولین روش در سال ۱۹۷۱ توسط V.A.Hundtoft از شرکت Allied Chemical Co با الهام از طراحی که fresk درسال ۱۹۲۸ [20] که در مورد بارگیری cellulose Digester معرفی شد و طرح بارگیری انگلیسی معرفی شده در سال ۱۹۲۸ [21]، روش خود را ابداع نمود[22].



تصویر شماره۱۷: طراحی Fresk(سمت راست) [20]وطرحهای بارگیری مواد (چپ)[21]

- دومین روش به نام(Termal Removable Support)در سال ۱۹۷۳ توسط M.L.James از شرکت Calcatco معرفی گردید. در این روش از جسم جامد که به یک بند محکم متصل شده استفاده شده است. این قطعه نسبتاً دهانه تیوب را پر کرده و براحتی در تیوب حرکت می کند. همانطور که جسم به آرامی به پایین هدایت می شود تیوب از بالا پر می شود در انتها جسم در کف تیوب باقی می ماند . جنس این قطعه به نحوی انتخاب می شد که در برابر حرارت سوخته و به گاز تبدیل شود یا به صورت ذوب شده و از کف تیوب به صورت قطره خارج شود.(تصویر شماره ۱۸)[19]

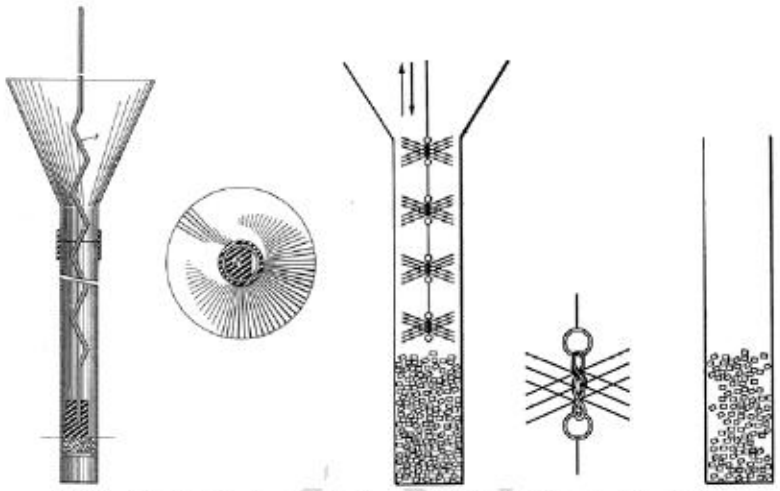


تصویر شماره ۱۸: استفاده از روش Termal Removable Support (راست)[19] و روش Hundtoft (چپ)[22]

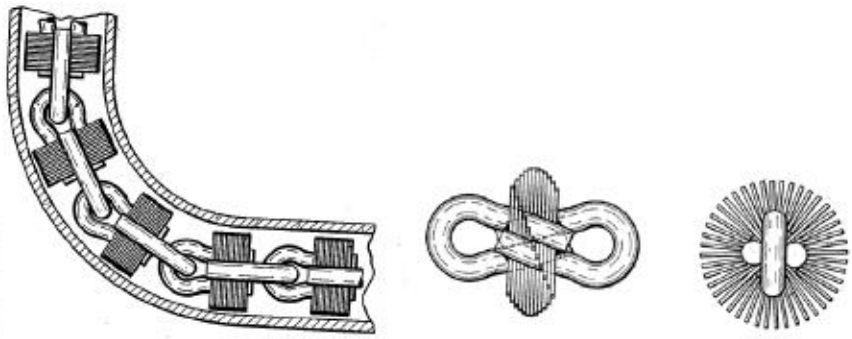
www.SID.ir

Archive of SID

- مهمترین طراحی تا قبل از سال ۲۰۰۰ مربوط به شرکت Norsk Hydro [23] و[24]می باشد که توسط G.Ryntveit وK.R.Buyer می باشد که در سال ۱۹۹۲ بر اساس طراحی Hundtofte [22] و Gudden [25] دستگاهی برای متراکم کردن پودر در تیوب ها و طرح E.A.Hondell [26] دستگاهی برای تمیز کاری و برس زنی درون تیوب ها که به صورت قابل انعطاف ساخته می شود، دستگاه بارگذاری تیوب را طراحی نمودند در این روش از سیم هایی که به صورت برس تنظیم شده اند جهت کنترل سرعت کاتالیست استفاده شد. بعدها همین سازنده به توسعه فن آوری Unidense پرداخت که به آن اشاره میشود.



تصویر شماره ۱۹: روش Norsk hydro (راست)[23] و روش Gudden(چپ)[25]



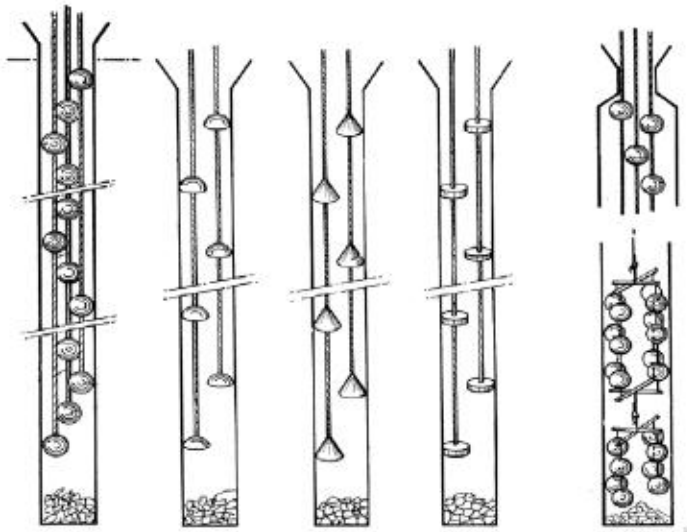
تصویر شماره ۲۰: روش E.A.Hondell جهت تمیز کاری تیوب ها[26]

روش هایی که بعد از سال ۲۰۰۰ معرفی گردیدند به شرح زیر می باشند :

- در سال ۲۰۰۰ توسط یک فرانسوی به نام T.Patureaux روشی جهت شرکت Distribution Total Raffinage ابداع کرد که در آن از چند رشته طناب که توسط آن ها قطعاتی مهره مانند با که در تصویر شماره ۲۱ مشاهده می گردد آویزان شده است ، ساخته شد.

www.SID.ir

Archive of SID



تصویر شماره ۲۱: روش T.Patureaux به همراه قطعات مختلف سرعت گیر[27]

- حد فاصل سال ۲۰۰۲ تا ۲۰۰۵ ۲ دانمارکی به نامهای M.Boe و E.Niels برای شرکت Topsoe که سازنده کاتالیست وطراح کوره های شکست گاز توسط بخار آب ویکی از صاحبان لیسانس تولید آمونیاک نیز می باشد روشی را ابداع نمودند که بعدها به روش Spiraload معروف شد.[28],[29]

در این روش قطعاتی که معادل قطر داخلی تیوب می باشند و قابلیت اتصال به هم را دارند تشکیل شده است . درون این لوله ها هدایت گر مارپیچی شکل بر روی دیواره داخلی ایجاد گردیده است.

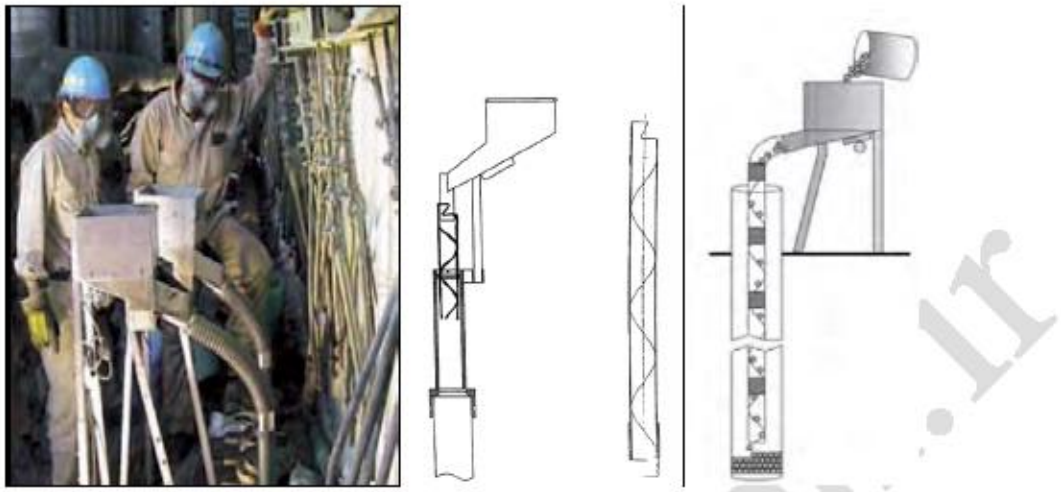
وقتی که کاتالیست در درون آن ریخته می شود ، سرعت قطعات کاتایست کم شده و قطعات کاتالیست با حرکت مدور به سمت پایین هدایت می شوند. در ته تیوب کاتالیست ها با همین سرعت پایین رفته و سقوط آزاد نخواهند داشت .در طراحی های جدید سیستم خودکار تغذیه جهت ثابت ماندن سرعت ریزش تعبیه شده است. به طور متوسط سرعت بارگذاری هر تیوب بین ۱۵ تا ۴۵ دقیقه می باشد . دامنه قطر های داخلی تیوب هایی که می توان با این روش بارگذاری نمود بین72-132mm می باشد. کاتالیست با ابعاد 12*12mm الی 20*18mm با این روش بارگذاری می گردد. احتمال تخلیه مجدد یک عدد از هر ۱۰۰۰۰ تیوب می باشد. تا سال 2009 تعداد ۱۰۱ کوره و درمجموع ۲۲۰۹۹ تیوب بار گذاری گردیده است. این روش در کلیه طراحی ها ی Kellogg ، Foster Wheeler ، Topsoe، Selas و Howe-Baker قابل استفاده می باشد. [30]

تصویر شماره ۲۲: نمایی ازدرون لوله مارپیچی روش Spiraload [30].

www.Koureh.ir

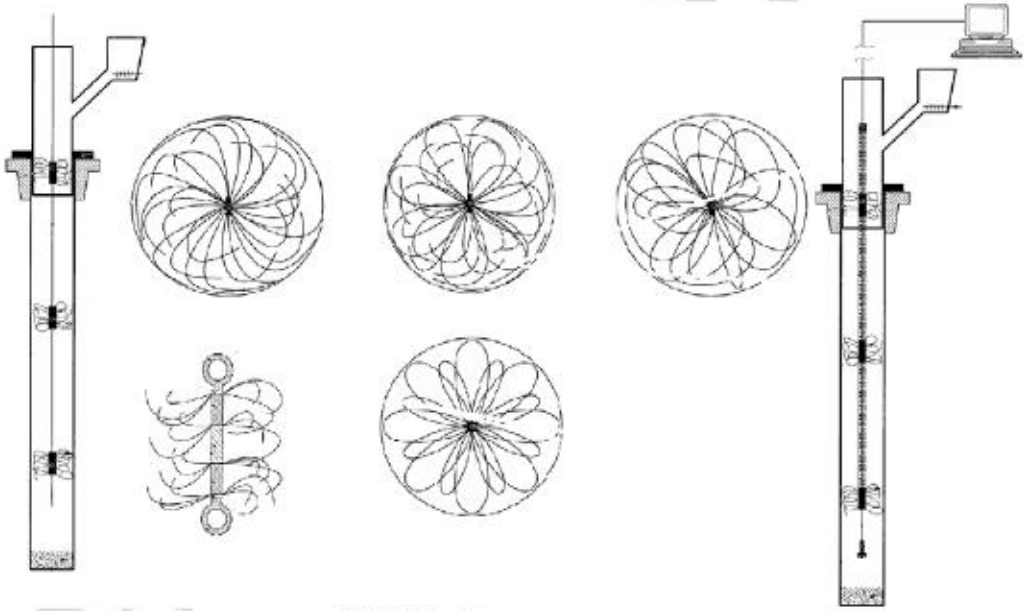
www.SID.ir

Archive of SID



تصویر شماره ۲۳: روش Spiraload [28] .[29] ,[30]

- درسال ۲۰۰۶ فردی آلمانی به نام Aldo Cota طرحی به صورت سیم های قابل ارتجاع به صورت هایی که در تصویر شماره ۲۴ مشاهده می گردد ابداع نمود.

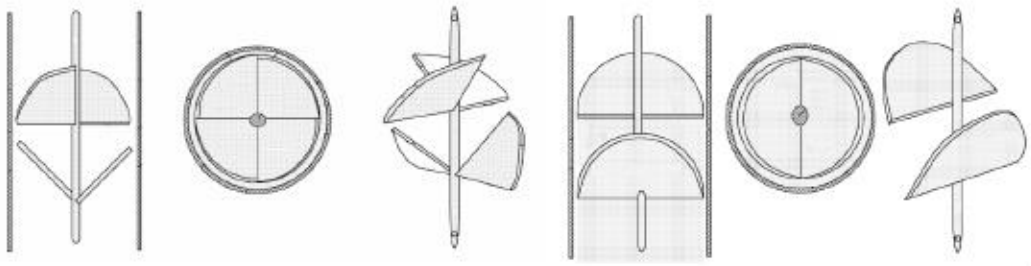


تصویر شماره ۲۴: روش ابداعی Aldo Cota [31]

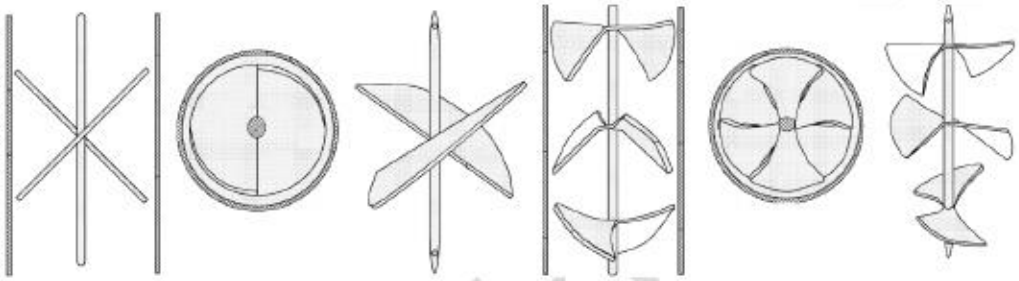
- در سال ۲۰۰۶ در انگلستان فردی به نام R.Michael به همراه همکارانش درشرکت Johnson& Matthey که از سازندگان مطرح کاتالیست می باشد طرحی را شامل تعدادی پره مورب ابداع نمود. در این روش از زبانه های که جهت حرکت دانه های کاتالیست را تغییر داده استفاده شده است . نمونه های این پره ها در تصویر شماره ۲۵ و۲۶ به نمایش در آمده است.[32] ,[33]

www.SID.ir

Archive of SID

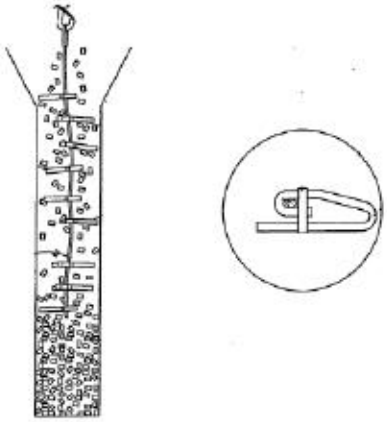


تصویر شماره ۲۴: ۲ نمونه از پره های تولیدی J&M [33], [32]



تصویر شماره ۲۵: ۲ نمونه از پره های تولیدی J&M [33], [32]

- در بین سال های ۲۰۰۷ تا ۲۰۱۰ شخصی به نام Stephen Brennom از میله های به صورتهای قلاب استفاده نمود که در تصویر شماره ۲۶ مشاهده می گردد. این امتیاز بعداً توسط شرکت Clean Harbor Catalyst Technology مورد استفاده قرار گرفت. [34], [35]

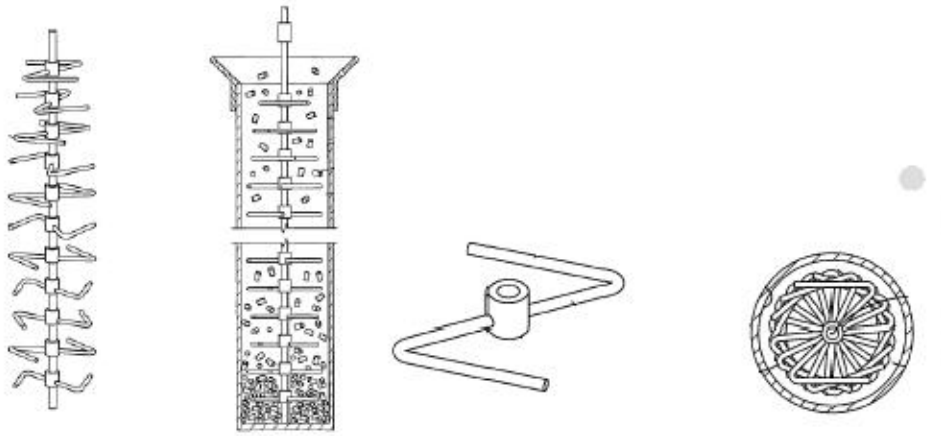


تصویر شماره ۲۶: نمونه پره های تولیدی Clean Harbor [34], [35]

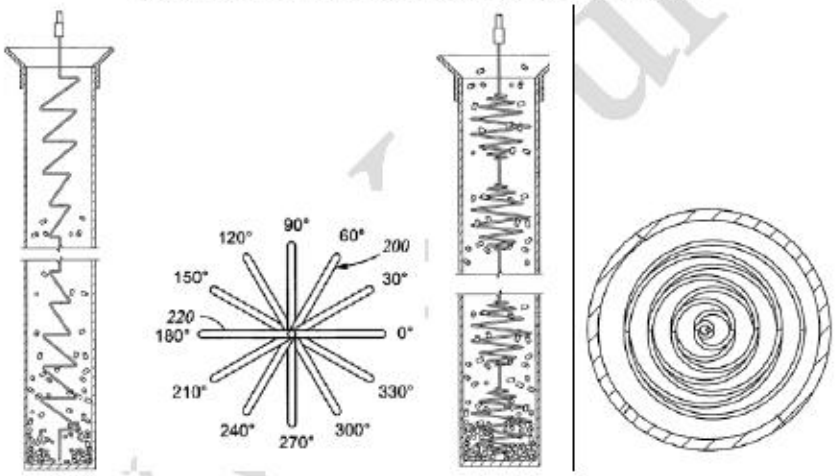
www.SID.ir

Archive of SID

- این شخص نمونه های دیگری را نیز برای شرکت Clean Harbor Catalyst Technology ساخت که در تصویر شماره ۲۷ مشخص گردیده است.[36], [37]



تصویر شماره ۲۷: نمونه پره های تولیدیClean Harbor[36], [37]

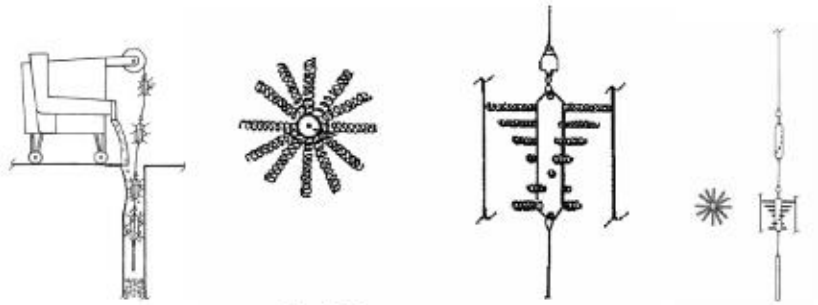


تصویر شماره ۲۸: نمونه پره های تولیدیClean Harbor[38], [39],[40]

- درسال ۲۰۰۸ فردی آمریکایی به نام Paul Fry با استفاده از فنر قطعاتی را تعبیه کرد که توسط آن مسیر کاتالیست به صورت مدور در داخل تیوب حول طناب به گردش در آمده و به آرامی به سمت پایین حرکت نماید. استفاده از فنر نوعی ابتکار جهت کاهش میزان تولید گردوخاک(Dust)می باشد.این فن آوری توسط شرکت Catalyst Service Ind به خدمت گرفته شد.تصویر شماره ۲۹ نحوه کارکرد این دستگاه را نشان می دهد.

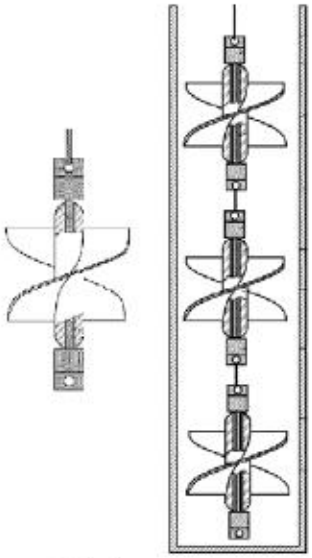
www.SID.ir

Archive of SID



تصویر شماره ۲۹: نمونه قنرهای استفاده شده توسط Paul Fry [38], [39],[40]

- در سال ۲۰۰۹ در کشور برزیل شخصی به نام F.D.A.Oliveira و همکارش قطعه ایی را طراحی نمودند که به صورت پیچیده حول یک طناب متصل شده وباعث چرخش دانه های کاتالیست حول طناب شده و به آرامی به سمت پایین می رود.[42] ,[41] نمونه تیغه های ساخته شده در تصویر شماره ۳۰ ملاحظه می گردد.

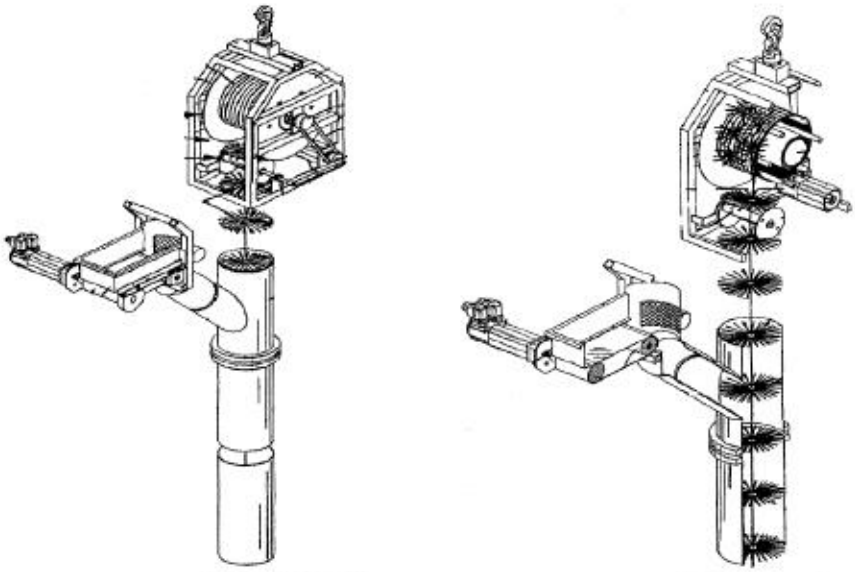


تصویر شماره ۳۰: نمونه تیغه ساخته شده توسط Oliveira برزیلی[42],[41]

- بهترین روش بارگذاری بعد سال ۲۰۰۰ متعلق به شرکت Unidense می باشد. این روش توسط P.Ritcher,P.Markowski,P.Kruopy به دنیا عرضه شد و تاکنون در عرصه جهانی از اعتبار مناسبی برخوردار می باشد. [44],[43].شرکت Mourike در سال ۲۰۰۵ اقدام به خرید امتیاز از Norsk Hydro نموده وUnidense پایه ریزی می شود.

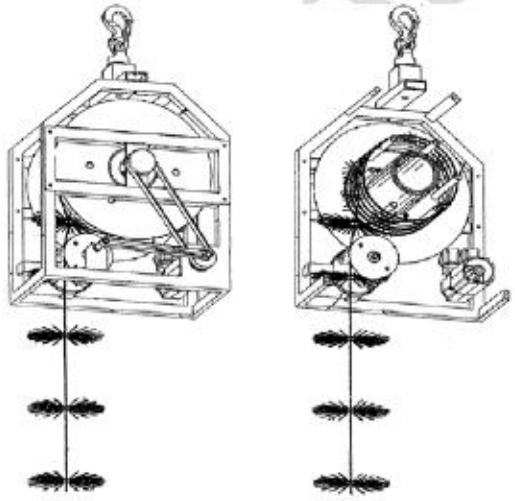
www.SID.ir

Archive of SID



تصویر شماره ۳۰: ساختار دستگاه شرکت Unidense .[44],[43]

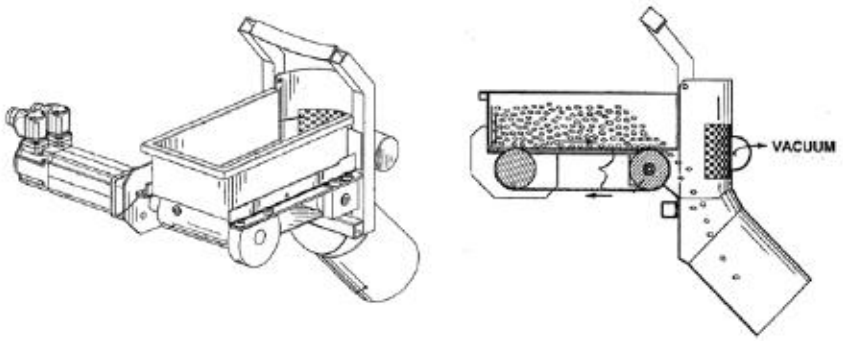
در تصاویر شماره ۳۱ و ۳۲ زیر نحوه کار کردن قرقره جمع کننده و نحوه اتصال به صفحه تغذیه کننده را نشان می دهد..



تصویر شماره۳۱: ساختار دستگاه شرکت Unidense و نحوه کار قرقره جمع کننده.[44],[43]

www.SID.ir

Archive of SID



تصویر شماره۳۱: ساختار Feeder دستگاه و نقاله متحرک و محل تخلیه گردوخاک.[44],[43]

این دستگاه از قنر هایی که به صورت ستاره در آمده است جهت جلوگیری از بالا رفتن سرعت استفاده شده است. در این سیستم نیز توسط یک چرخ طناب متصل به قنر ها جمع آوری می شود. در این طرح با توجه به قابلیت انعطاف قنر درمقابل جمع شدن سرعت عمل در کار به نحو چشم گیری بالا می رود. سختی این قنر ها به نحوی انتخاب می شود که سرعت افتادن دانه کاتالیست را کاهش دهند ولی باعث توقف حرکت دانه نمی شود. تعداد قنر ها بر اساس قطر تیوب و سایز دانه های کاتالیست تعریف می گردند. ضخامت و طول قنر ها بر اساس خواص مربوط به کوره تعریف می گردند

تصویر شماره۳۲: بارگذاری به روش Unidense.[45]

از این روش جهت بارگذاری تیوب هایی با قطر داخلی "3 تا "10قابل استفاده می باشد. سرعت بارگذاری یک تیوب با قطر "4 برابر با 8min می باشد.[45]

مزیت دیگر این روش استفاده از قنر قابل ارتجاع می باشد و در صورت عدم بالا کشیدن به موقع قنر ها که منجربه گیر کردن قنر شود ، قنر ها بسیار راحت تر نسبت به طرح های قبلی و با آسیب بسیار کمتری برای کاتالیست بیرون خواهند آمد.

در صورت استفاده از این روش اختلاف متوسط افت فشار (dp) بین تیوب ها 5% + خواهد بود. در این روش ۲ نفرکاربر با یک دستگاه کار می کنند واحتمال بروز خطای انسانی نیز می باشد. لازم به ذکر است ، این خطا در کلیه روش هایی که بیان شد وجود دارد.

www.SID.ir

Archive of SID

تصویر شماره۳۳: آرایش قنرها ی یکار رفته روش Unidenseو نحوه یارگذاری.[45]

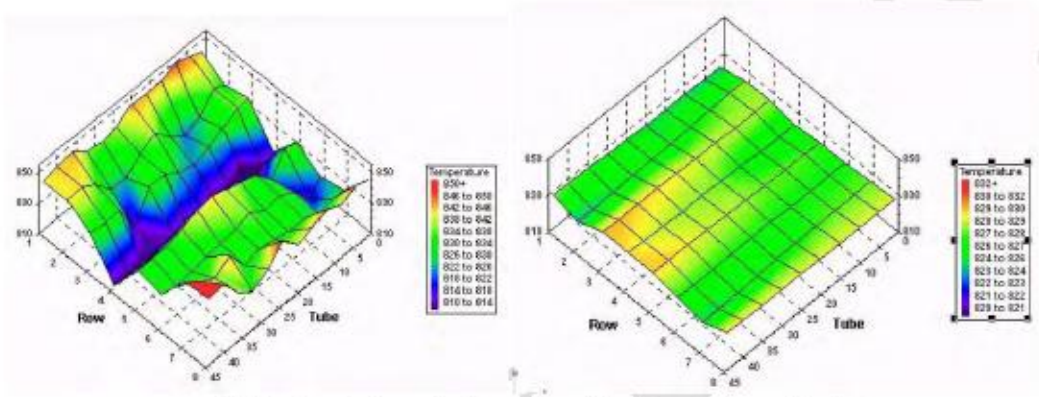
این فن آوری به تدریج رشد کرد و در سال ۲۰۰۹به صورت دستگاه بار گذاری خودکار تعریف شده که به Uniloader شهرت یافت. [45]
در صورت استفاده از این روش اختلاف متوسط افت فشار (dp) بین تیوب ها 3% + خواهد بود
در این روش یک نفر کاربرقابلیت کارتا دو دستگاه به صورت همزمان خواهد داشت. در این روش احتمال بروز خطای انسانی بسیار کمتر خواهد شد. به صورت نرمال سرعت کار یک دستگاه Uniloader 20% سریعتر از روش دستی Unidense انجام خواهد شد.[45]

تصویر شماره۳۴: آرایش قنرها ی یکار رفته روش Unidenseو نحوه یارگذاری.[44],[43]

www.SID.ir

Archive of SID

تصویر شماره۳۵: Feeder دستگاه Uniloader.[45]



تصویر شماره۳۶:توزیع یکنواخت دمایی (راست) و توزیع نامتقارن دمایی (چپ) .[16]

نتیجه گیری

در کوره های کاتالیستی شکست گاز توسط بخار (Steam Reformer) که در طرح های تولید آمونیاک ، متانول ، هیدروژن وجود دارند عملیات بارگیری کاتالیست از اهمیت ویژه ایی برخوردار است.

این کوره ها دارای ساختار Multi tube بوده که همگی در معرض تشعشع حرارتی می باشند.

به دلیل کارکرد این کوره در دمای بسیار بالا و وجود فشار کاری 30-35barg توزیع مناسب جریان در این راکتور از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می باشد. با توجه به این که توزیع جریان مناسب متاثر از نحوه بارگذاری تیوب ها بوده و در صورت وجود هر گونه غیریکنواختی در افت فشار هاتولیدی تیوب ها منجر به عدم توزیع یکنواخت جریان و در نتیجه عدم توازن دمایی و جذب حرارت مناسب همانطور که در شکل شماره ۳۶ گذشت ، منجر شود.

در روش های اولیه که مبتنی بر ریزش آزاد کاتالیست بوده مشکلات عدیده ایی در کوره ها بوجود آورد . روش استفاده از آب (wet) که مبتنی بر تخلیه کاتالیست در تیوب های پر شده از آب است باعث پایین آمدن کارایی کاتالیستهایی تولیدی با روش تلقیح می شد. لذا روش بارگذاری

www.SID.ir

Archive of SID

با کیسه ابداع گردید. ولی این روش با توجه به هزینه بر بودن از نظر زمان کار و حجم کار بالا و دقت پایین ، موجب گردید تا روش های جدیدی که مبتنی بر تخلیه مستقیم کاتالیست می باشد ابداع گردند. در کلیه روش های بیان شده از قطعاتی استفاده شد که در مسیر دانه های کاتالیست قرار گرفته و سرعت افتادن را کاهش دهند. استفاده از روش هایی که به خصوص بعداز سال ۲۰۰۰ میلادی شکل گرفت باعث شد تا به تدریج علاوه بر کاهش زمان بارگذاری ، عدم نیاز به ارزاندن تیوب ، جلوگیری از هدر رفت کاتالیست ومشکلات زیست محیطی شامل تولید گردوخاک و تخلیه های نامتعارف تا حد زیادی کاهش یابد. استفاده از این روش ها منجر به توزیع مناسب جریان ، کاهش دمای تیوبها ، طول عمر تیوب ها ، کم شدن چشمگیر مشکلات ناشی از Hot spot در کوره ها ، صرفه جویی بسیار زیاد زمان بارگذاری در تعمیرات اساسی ، بارگیری کاتالیست بیشتر در تیوب که منجر به واکنش بهتر و جذب حرارت ، کاهش چشمگیر نشست کاتالیست ها در تیوب، افزایش ظرفیت کار کوره گردیده است.

منابع

1- J.Matthey – Steam reforming natural gas operating manual
2- Tito Luiz da Silveira .Iain Le May . Reformer furnace :Materials,damage, mechanisms and assessment.The Arabian J Sci Eng .2006;
3- Michael Joachim . 1620 Metric Tons/Day Ammonia Plant .2010; www.ippe.com
4- D. R .Goodman . Catalyst Handbook . Sec Edition. Martyn V . Twigg Wolfe Publishing Ltd
5- Thomas Rostrup-nielsen. High Flux Steam Reforming ; Haldor Topsoe A/S Lyngby Denmark
6- Ib Dybkjer.Thomas Rostrup-Nielsen. Kim Aasberg-Petersen. Encyclopaedia of Hydrocarbons. Vol II
7- Joan M. Ogden. Review of small stationary reformers for hydrogen production. Princeton University
8- Justin Boudreau . Anne Rocheleau. Comparison of catalyst geometries using computational fluid dynamics for methane steamreforming. Worcester Polytechnic Institute .2010
9- Stefan Gebert .Performance Leading Primary Reforming and Ammonia Synthesis Catalysts.sud chemie . 2011
10- J.Matthey. Retubing your primary reformer the Katlco performance concept
11- Jumal shah.Safco : Catalyst start ups in the world's largest ammonia plant J.Matthey.2007
12- P V Broadhurst.Catalyst loading and unloading .J.Matthey
13- J.Matthey Group.Operating manual for catalyst handling.2009
14- Jim Richardson . Steam reforming –Hassle free operation. Süd-Chemie.2005
15- J.Matthey Group.Catalyst catastrophes.2005
16- Gerard B Hawkins. Steam reforming catalyst loading . GBH Enterprise Ltd
17- Hiroshi Fukusen .Patent US4077530. Sumitomo Chemchal Company .1978
18- T.R.EdwardsPatent US3562998. Catalyst Services Ind .1971
19- Maurice . L.James.Patent US3749258. Calcato Ind .1973
20- P. A.Fresk.Patent US1676691. Robertsfors .1928
21- C.Roeren .GB313168.Skip Ompagnie Aktiengesell Schaft.1928
22- V.A.Hundtofte.Patent US3608751. Allied Chemical Co .1971
23- G.Ryntveit. K.R.Buyer .Patent US5247970. Norsk hydro .1993
24- G.Ryntveit. K.R.Buyer .Patent EP548999A1. Norsk hydro .1993
25- E.L.Gooden.Patent US5247970.1942
26- E.A.Hondell.Patent US1912137. Superheater Company .1932
27- T.Patureaux.Wo00/44488A1.Total Raffinage Distribution.2000

www.SID.ir

Archive of SID

28- M.Boe. E.Niels.Patent EP1283070.Haldor Topsoe.2002
29- M.Boe. E.Niels.Patent US6932559.Haldor Topsoe.2005
30- Spiraload Technology .Haldor topsoe
31- Aldo .Cota.Patent EP1749568.Schweiger.2006
32- Michael.roberts. Patent WO2007/039764.Johnson&Matthey.2006
33- Garry Cochrane.Patent US2007/0090429A1.2009
34- Stephen Brennom.Patent US2007/0084519A1.2007
35- Stephen Brennom.Patent US7770613B2.Clean Harbor Catalyst Technology.2010
36- Stephen Brennom.Patent US2007/0215236A1.2007
37- Stephen Brennom.Patent US7712490B2.Clean Harbor Catalyst Technology.2010
38- Paul .Fry.PatentUS2008/0298932A1.2008
39- Paul .Fry.PatentUS8287227B2.Catalyst Service Ind. 2012
40- Paul .Fry.PatentWO2008/151139A1.Catalyst Service Ind. 2008
41- F.D.A.Oliveira.PatentUS2009/0257849A1.-Petroleo Brasileiro S.A.Petrobras.2009
42- F.D.A.Oliveira.PatentUS8182758B2.Petroleo Brasileiro S.A.-Petrobras.2012
43- P.Ritcher,P.Markowski,P.Kruopy.PatentEP2191889A1.Unidense Technology Gmbh.2009
44- P.Ritcher,P.Markowski,P.Kruopy.PatentUS2014/0034184A1.Unidense Technology Gmbh.2014
45- www.unidense.com

www.Koureh.ir

www.SID.ir