

شبیه سازی و بهینه سازی فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب و اصلاح مجدد جهت کاهش انتشار گاز دی اکسید کربن

فاطمه چمنی

دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، طراحی فرآیند، دانشگاه صنعتی قوچان، ایران

حسین بیکی*

استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، ایران

چکیده

امروزه استفاده از سوخت های فسیلی به دلیل افزایش بیش از حد گازهای گلخانه به ویژه CO₂ نگران کننده است. این موضوع بر سلامت انسان ها، محیط زیست و اقتصادی اثرات منفی و جبران ناپذیر دارد. فرآیند اصلاح مجدد متان، ترکیبی از فرآیند ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ خشک گاز متان، روشی نوین و نوید بخش در کاهش انتشار CO₂ در تولید گاز سنتز است. در این پژوهش مهار CO₂ و تعیین نسبت مناسب هیدروژن به منو کسید کربن مورد بررسی قرار گرفته است. محدوده دما و فشار عملیاتی فرآیند به ترتیب °C ۵۲۵-۸۵۰ و ۱۲-۱۸ bar مطابق با استانداردهای موجود در منابع در نظر گرفته شد. مکان یابی جریان برگشتی جهت صرفه جویی اقتصادی و جلوگیری از هدر رفت گاز متان، و همچنین نسبت بخار آب به خوراک مناسب جهت انجام واکنش های ریفرمینگ با راندمان بالا مورد بررسی قرار گرفت. مدل ترمودینامیکی انتخاب شده در این پژوهش انطباق بسیار خوبی با داده های صنعتی با بیشینه انحراف ۱۰٪ دارد. نتایج شبیه سازی نشان داد که بهترین شرایط عملیاتی برای مهار CO₂، محدوده دمایی °C ۶۵۰-۵۵۰ و فشار ۱۵/۴ bar می باشد. همچنین نسبت مناسب بخار آب به خوراک فرآیند سه در نظر گرفته شد. مکان مناسب برای ورود جریان برگشتی، راکتور شیفت می باشد. در این شرایط مهار CO₂ به خوبی انجام می شود و نسبت مناسب هیدروژن به منوکسید کربن (۲/۲۹) به عنوان خوراک مناسب صنعت تولید الکل تولید می شود.

واژه های کلیدی: گاز سنتز، اصلاح مجدد، گاز طبیعی، آلودگی زیست محیطی، مهار CO₂.

Simulation and optimization of natural gas steam reforming and Bi-reforming process to reduce carbon dioxide emissions

F. Chamani

Department of Chemical Engineering, Quchane University of Technology, Iran

H. Beiki

Department of Chemical Engineering, Quchane University of Technology, Iran

Abstract

Today, the use of fossil fuels is worrying due to the excessive increase of greenhouse gases, especially CO₂. This issue has negative and irreversible effects on human health, the environment and the economy. The methane bi-reforming process which is a combination of steam reforming and dry reforming of methane, is a new and promising method to reduce CO₂ emissions in synthesis gas production. In this study, CO₂ inhibition and determining the appropriate ratio of hydrogen to carbon monoxide was investigated. The range of the operating temperature and pressure was 525-850°C and 12-18 bar according to the literature. The location of the recycle flow for economic savings and prevent wastage of methane gas, as well as the suitable ratio of steam to feed for high-efficiency reforming reactions were also investigated. The thermodynamic model selected in this study is very well adapted to industrial data with a maximum deviation of 10%. The simulation results showed that the suitable operating conditions for CO₂ inhibition are temperature range of 550-650°C and pressure of 15.4 bar. Also, the appropriate ratio of steam to feed of process was considered as three. Water-gas shift reactor was a suitable location for recycle flow entry. Under these conditions, CO₂ inhibition is well performed and the appropriate ratio of hydrogen to carbon monoxide (2.29) is produced as a suitable feed for the alcohol industry.

Keywords: Synthesis Gas, Remediation, Natural Gas, Environmental Pollution, CO₂ Inhibition.

احیاء حیات، مورد توجه است. در حال حاضر، حدود ۸۵٪ از انرژی مورد نیاز زندگی بشری با استفاده از سوخت های فسیلی مبتنی بر فرآورده های نفتی از جمله بنزین و گاز طبیعی تامین می شود. طی دهه گذشته، تولید گازهای گلخانه ای و افزایش دما، فراتر از حد طبیعی از ۰/۶ به ۱ درجه سلسیوس بوده است. حدود ۶۰٪ از CO₂ منتشر شده در اتمسفر مربوط به نیروگاه های حرارتی، صنایع پتروشیمی، پالایشگاه های نفت و گاز، کارخانه های سیمان و صنایع آهن و فولاد می باشد [۶]. سالانه میلیاردها تن سیمان پرتلند در سراسر جهان تولید می شود که به دلیل آزاد شدن مقادیر عظیم CO₂ در اثر تجزیه سنگ آهک و سوزاندن زغال سنگ در کارخانه تولید سیمان تاثیر منفی بر محیط

۱- مقدمه

استفاده از سوخت های فسیلی به عنوان منبع اصلی انرژی در اکثر کشورها باعث ایجاد اثرات منفی زیست محیطی از جمله گرم شدن کره زمین و تغییر اقلیم شده است. آلودگی هوا باعث ایجاد پیامدهای منفی اجتماعی، اقتصادی و مشکلات زیستی می شود [۱-۵]. قبل از انقلاب صنعتی، غلظت CO₂ اتمسفر ppm ۳۳۰-۱۸۰ بوده است، در حال حاضر احتراق سوخت های فسیلی و تخریب جنگل منجر به افزایش غلظت CO₂ اتمسفر شده است. از اینرو کاهش تولید CO₂ و یا جذب آن به عنوان یک استراتژی امیدوار کننده برای نجات زمین و

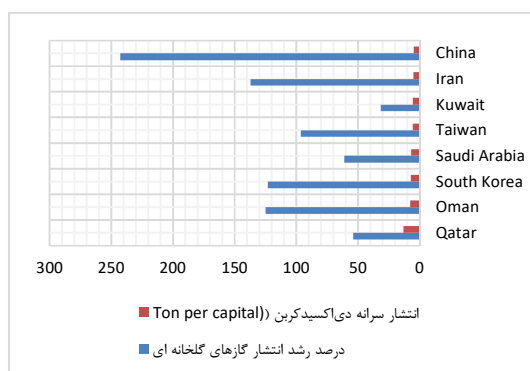
* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: hbeiki@qiet.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۵/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۸/۲۶

زیست می‌گذارد. اخیراً جذب CO₂ توسط مواد حاوی سیمان کلرید-اکسی منیزیم (MOC)¹ بررسی شده است. اکسید کلرید منیزیم از نظر ترمودینامیکی با ثبات استوکیمتری $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ ، نتایج حاصل از XRD, SEM در هر دو MOC کربن‌های معدنی ظرفیت جذب CO₂ بالایی را نشان دادند [7].

در سال ۲۰۱۴، هیات بین‌المللی تغییرات آب و هوایی (IPCC) تایید کرد که گرم شدن کره زمین و تغییر شرایط آب و هوایی به دلیل تاثیر گازهای گلخانه‌ای ناشی از افزایش فعالیت‌های انسانی است. کشورهایی که بالاترین میزان انتشار سرانه CO₂ در محدوده بین سال‌های ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۸ را دارند، در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، چین بالاترین سرعت رشد تولید CO₂ را داراست. ایران رتبه هفتم را در تولید CO₂ در آسیا داراست.



شکل ۱- کشورهای که بالاترین میزان رشد انتشار سرانه (2018-2018) CO₂ (1990)

یکی از معایب فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی، درصد بالای CO₂ در خروجی ریفرمرها است، که منجر به اثرات مخرب بر اتمسفر و گرمایش کره زمین و به تبع آن تاثیر منفی بر روی سلامتی انسان‌ها می‌شود. پژوهشی بر مبنای بهینه سازی تولید هیدروژن از طریق اصلاح بخار متان (SRM) با جذب CO₂ گزارش شده است. خوراک در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس با فشار ۱ اتمسفر در دو راکتور مختلف برای مقایسه استفاده شده است. راکتور غشایی با ۹۰٪ راندمان تولید هیدروژن و ۸۴٪ بازیافت CO₂ در مقایسه با راکتور بستر ثابت معمولی در شرایط مشابه، بهبود قابل توجهی به همراه دارد [۸]. پژوهش دیگری نشان داد که بر اساس گاز زدایی حلقه کلسیم (CLG)^۳ می‌توان گاز سنتز غنی از هیدروژن با جذب CO₂ تولید کرد. یک جاذب آهن-کلسیم ترکیبی (Ca-Al-Fe) از طریق روش آغشته سازی دو مرحله‌ای سنتز شده، و با دو جاذب معمولی (Ca-Al و Ca) مقایسه شده است. نتایج کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی (GC-MS) نشان داد که استفاده از کلسیم باعث افزایش غلظت هیدروژن در ریفرمینگ گاز و همچنین مهار کک شده است [۹].

اخیراً، ون و همکاران واکنش ریفرمینگ بخار متان را در زمینه

تولید هیدروژن با جذب CO₂ در یک راکتور غشایی کربنات-سرامیک بررسی کردند. راکتور غشایی از یک غشای دو فاز کربنات-سرامیک با ساختار دیواره نامتقارن لایه‌ها ساخته شده است. ترکیب محصول خروجی از راکتور غشایی تایید می‌کند که حذف CO₂ بطور موثری باعث تغییر در واکنش جابجایی آب-گاز در ریفرمینگ بخار متان می‌شود و بازده تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد. در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر راکتور غشایی با بازیابی ۸۱٪ CO₂ دارای راندمان ۹۰٪ در تولید هیدروژن می‌باشد [۱۱]. توان اصلاح خشک متان توسط القای مغناطیسی مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. انرژی مورد نیاز توسط یک میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس رادیویی تأمین می‌شود که همزمان با کاتالیزور واکنش اصلاح شده و مولد گرما با اتلاف انرژی الکترومغناطیسی کار می‌کند. به این ترتیب، گرمای واکنش مستقیماً توسط بستر کاتالیزوری تأمین می‌شود. با استفاده از گلوله‌های Ni₆₀Co₄₀ به عنوان واسطه گرما در یک راکتور بستر ثابت رسیدن به دمای بالاتر از ۸۵۰ درجه سلسیوس گزارش شده است. در این دما تبدیل متان و تولید هیدروژن با عملکردی قابل مقایسه با آنهایی که با گرمایش معمولی بدست آمده اند رخ داده است [۱۲].

بینگ هان و همکاران در پژوهش خود تولید هیدروژن از بخار آب و گاز طبیعی را با استفاده از انرژی خورشیدی بررسی کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد که بازده تولید هیدروژن $1 \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$ با راندمان ۶۰٪ در دمای ۵۰۰°C نشان داد [۱۳].

نینگبو گائو و همکاران تولید گاز سنتز از طریق اصلاح خشک و بخار متان بر روی کاتالیزور Ni-Ce/ZnM-5 را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که در تبدیل CO₂ و CH₄ به گاز سنتز بالاترین میزان ۹۴٪ و ۹۹٪ می‌باشد

اصلاح متان یکی از مهمترین فرآیندهای صنعتی است که گاز طبیعی را به گاز سنتز تبدیل می‌کند [۱۴]. اولین بار فلیسس فونتانو در سال ۱۷۸۰ میلادی توانست با عبور دادن بخار از سطح زغال کک داغ و سرخ شده، گاز سنتز را تولید نماید [۱۵]. سه روش رایج و صنعتی برای تولید گاز سنتز شامل: ریفرمینگ بخار متان (SMR) و اکسیداسیون جزئی متان (POM)^۴ و فرآیند تبدیل خودکار گرمایی (ATR)^۵ تا معرفی شده است [۱۶]. ریفرمینگ کاتالیزوری متان فرآیندی است که به طور گسترده‌ای در تبدیل گاز طبیعی به مخلوطی از هیدروژن و کربن مونوکسید (H₂+CO) استفاده می‌شود [۱۷].

با توجه به منابع مطالعه شده تولید گاز سنتز با نسبت بهینه H₂/CO و همچنین استفاده از CO₂ در این فرآیند به منظور جلوگیری از انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌تواند به عنوان مسئله‌ای چالش برانگیز و حائز اهمیت در نظر گرفته شود. همچنین مطالعات کمتری در زمینه اصلاح مجدد متان صورت گرفته است. با در نظر گرفتن افزایش تقاضا و شرایط بحرانی بیماری کرونا و ویروس^۶ تولید الکل از اهمیت بالایی برخوردار است. و می‌توان در این پژوهش به تولید گاز سنتز با نسبت

3 Steam Methane Reforming
4 Partial Oxidation of Methane
5 Auto Thermal Reforming
6 COVID-19

1 Magnesium Oxchloride Cement
2 Calcium Looping Gasification

CH ₄	۷۰
CO ₂	۴/۹
N ₂	۲/۳
C ₂ H ₆	۸/۸
C ₃ H ₈	۵/۲
i-C ₄ H ₁₀	۴/۶
n-C ₅ H ₁₂	۲/۳
n-C ₆ H ₁₄	۱/۸

قابل ذکر است به دلیل پایین بودن درصد تبدیل دیگر ترکیبات نسبت به متان و همچنین غلظت پایین آنها در خوراک، از معادلات ریفرمینگ آنها صرفه نظر شده است. واکنش‌های استفاده شده در شبیه سازی ها در راکتورهای ERV-100 و ERV-101 از نوع تعادلی و با استفاده از اطلاعات کتابخانه‌ای HYSYS تعریف شده است. واکنش ریفرمینگ خشک متان در راکتور لوله‌ای نیز از نوع آرنوسی مطابق با مرجع [۱۹] تعریف شده است.

۲-۲- شرح فرآیند

در این پژوهش، شبیه سازی و بهینه سازی تولید هیدروژن و مهار CO₂ جهت کاهش آلودگی‌های زیست محیطی با افزودن جریان اصلاح مجدد متان (BRM) در دمای °C ۸۵۰-۵۵۰ و فشار ۱۵/۴ بار حضور کاتالیزور نیکل بر پایه آلومینا به کمک نرم افزار HYSYS2.4.1 انجام شده است.

در شبیه سازی فرآیند تولید گاز سنتز از داده‌های جریان گاز طبیعی شیرین مجتمع پتروشیمی پارس جنوبی استفاده شده است [۱۸]. همچنین معادله حالت Ping Robison جهت شبیه سازی فرآیند در نرم افزار انتخاب شده است.

ابتدا خوراک با خلوص ۷۰٪ متان عاری از ترکیبات گوگرد و سولفید با دمای °C ۵۷ و فشار ۹۱ bar از واحد ۱۰۶ پارس جنوبی [۱۸] از طریق خط لوله به فرآیند ارسال شده است. این فرآیند شامل سه واکنش اصلی می‌باشد که در آن بخار آب با نسبت مولی سه به یک، با خوراک ترکیب شده و فرآیند ریفرمینگ بخار رخ می‌دهد. واکنش جانبی برگشت پذیر جابجایی آب-گاز نیز رخ می‌دهد.

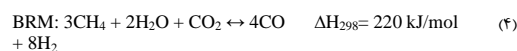
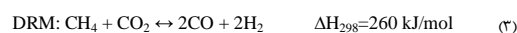
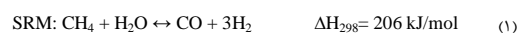
در مرحله سوم واکنش ریفرمینگ خشک متان در راکتور لوله‌ای انجام می‌شود. مجموع واکنش‌ها، فرآیند اصلاح مجدد متان است. شمای کلی فرآیند اصلاح مجدد متان با استناد بر داده‌های جریان گاز طبیعی واحد ۱۰۶ مجتمع پتروشیمی پارس جنوبی در شکل ۲ آورده شده است.

بهینه ۲/۲۹ H₂/CO و عاری از CO₂ برای تولید متانول و اتانول بدون نیاز به واحد جداسازی CO₂ اشاره کرد. با هدف ارائه روشی نوین به منظور بهبود شرایط عملکرد فرآیند تولید گاز سنتز، در این پژوهش از داده‌های جریان گاز طبیعی مجتمع پتروشیمی پارس جنوبی جهت شبیه سازی استفاده شده است. همچنین بهینه سازی تولید هیدروژن مناسب در واحد تولید متانول و اتانول و مهار CO₂ جهت کاهش آلودگی‌های زیست محیطی با افزودن جریان اصلاح مجدد متان (BRM) در دمای °C ۸۵۰-۵۲۵ و فشار ۱۵/۴ بار حضور کاتالیزور نیکل بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مدلسازی

۲-۱- شرایط واکنش

مراحل واکنش فرآیند ریفرمینگ با بخار آب و اصلاح مجدد متان به شرح زیر می‌باشد:



واکنش (۱)، اصلاح بخار متان، یک فرآیند کاتالیزوری است که شامل واکنش بین متان یا هیدروکربن‌های سبک و بخار است. محصولات واکنش شامل کربن مونوکسید و هیدروژن، همراه با جذب گرما (گرماگیر) است. در مرحله دوم مونوکسید کربن با بخار واکنش داده و منجر به تولید هیدروژن و CO₂ همراه با تولید گرما می‌شود. در مرحله سوم CO₂ با متان ترکیب شده و محصول نهایی، یعنی هیدروژن و کربن مونوکسید تولید می‌شود.

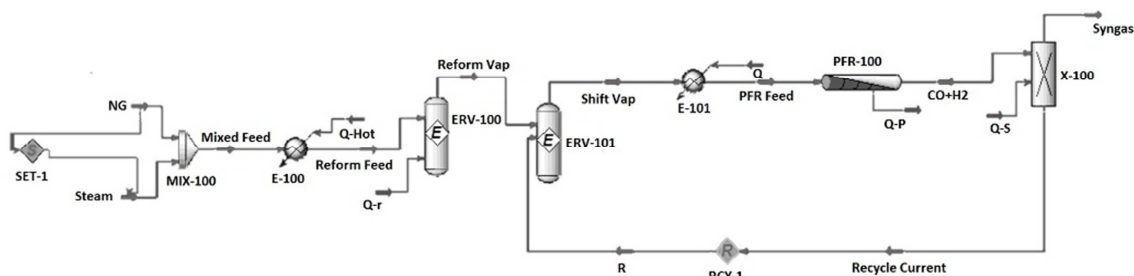
با هدف ارائه روشی نوین به منظور بهبود شرایط عملکرد فرآیند تولید گاز سنتز از داده‌های جریان گاز طبیعی واحد ۱۰۶ مجتمع پتروشیمی پارس جنوبی برای شبیه سازی استفاده شده است [۱۸].

در این فرآیند گاز طبیعی به صورت روزانه ۲۳۰۰۰۰ kg/day با دمای °C ۵۷ و فشار ۹۱ bar در حضور بخار آب و کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا (Ni-Al₂O₃) مورد استفاده قرار می‌گیرد. جدول ۱ ترکیب درصد جرمی خوراک ورودی به فرآیند را نشان می‌دهد.

با توجه به منابع مطالعه شده کاتالیزور نیکل به علت ارزان قیمت بودن و قابلیت دسترسی بیشتر نسبت به فلزات نجیب مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. همچنین نیکل فعالیت بالاتری را نسبت به فلزات آهن و مس نشان می‌دهد. پایه‌های کاتالیزوری مورد بررسی در منابع عبارتند از آلومینا، اکسیدتیتانیوم و اکسید زیرکونیوم که به دلیل دارا بودن سطح بالا و اسیدی بودن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جدول ۱- آنالیز گاز غنی مجتمع پتروشیمی پارس جنوبی

درصد وزنی، %	ترکیب
--------------	-------



شکل ۲- شمای کلی شبیه سازی فرآیند اصلاح مجدد متان

کاتالیزور نیکل می‌توان خواص آن را بهبود بخشید که باعث افزایش جذب CO_2 می‌گردد. استفاده از فلزات نجیب Rh, Ru, Pt, Ir به عنوان پایه کاتالیزور مقرون به صرفه نمی‌باشد و دسترسی به آنها محدود است. پایه‌های مورد استفاده که تاکنون عملکرد مطلوبی را نشان دادند عبارتند از SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 . در این مقاله از کاتالیزور نیکل بر پایه آلومینا استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

در این بخش به تجزیه و تحلیل واکنش‌های اصلاح مجدد متان و تاثیر پارامترهای مختلف از جمله دما و جریان برگشتی بر روی تبدیل متان و ترکیبات خروجی راکتور بررسی شده است.

۳-۱- اعتبار سنجی مدل

به منظور بررسی صحت شبیه سازی، مقایسه‌ای میان داده‌های واحد تولید گاز سنتز مجتمع پتروشیمی اراک [۲۲] و نتایج حاصل از شبیه سازی انجام شده است. در جدول ۵ نتایج حاصل از شبیه سازی (در خروجی فرآیند) با واحد مجتمع پتروشیمی اراک مقایسه شده است. لایحه می‌گردد.

جدول ۵- مقایسه پارامتر دما و فشار خروجی

واحد صنعتی	کار حاضر	درصد خطا
دمای خروجی (°C)	۹۰۰	۱/۱
فشار خروجی (bar)	۱۲	۰/۸۳
متان ($kmol/hr$)	۰/۰۳۵	۵/۷۱
کربن دی اکسید ($kmol/hr$)	۵/۶۵۱	-
آب ($kmol/hr$)	۷/۷۷۳	۱/۵۸
هیدروژن ($kmol/hr$)	۷/۱۴	۱۰/۳۶

با توجه به اطلاعات جدول ۵، بیشترین انحراف بین نتایج حاصل از شبیه سازی و اطلاعات صنعتی حدود ۱۰٪ و مربوط به هیدروژن تولیدی می‌باشد. جدول ۶ نشان می‌دهد مدل انتخاب شده در این پژوهش به خوبی می‌تواند فرآیند ریفرمیگ را تقلید کند.

۳-۲- آنالیز تجربی

بررسی و تحلیل تبدیل متان و بهینه سازی فرآورده در واکنش‌های

با توجه به شرایط عملیاتی فرآیند، از واکنش‌های زیر به دلیل پایین بودن سرعت واکنش آنها در مقایسه با واکنش اصلی در شبیه سازی صرفه نظر شده است [۲۰]:



این فرآیند شامل دو بخش است: در بخش اول واکنش اصلاح بخار انجام می‌شود که در آن متان و بخار آب به نسبت معینی ترکیب شده و به منظور افزایش دما وارد پیش گرمکن و سپس وارد راکتور ریفرمر (ERV-100) می‌شود. در این بخش درصد تبدیل متان به ۸۸/۸٪ می‌رسد. کسر مولی ترکیبات خروجی از مرحله اول در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- کسر مولی اجزا گاز سنتز خروجی از واحد ریفرمیگ بخار

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O
۰/۱۲۵۱	۰/۰۱۹۸	۰/۰۱۱۷	۰/۰۰۵۲	۰/۱۲۴۸	۰/۰۰۳۷	۰/۰۵۰۱۱	۰/۰۳۱۱

مرحله دوم ریفرمیگ خشک متان است که در راکتور لوله‌ای (PFR-100) انجام می‌شود. مشخصات راکتور لوله‌ای در جدول ۳ ارائه شده است. کسر مولی ترکیبات خروجی از مرحله ۲ در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۳- مشخصات راکتور لوله‌ای [۲۱]

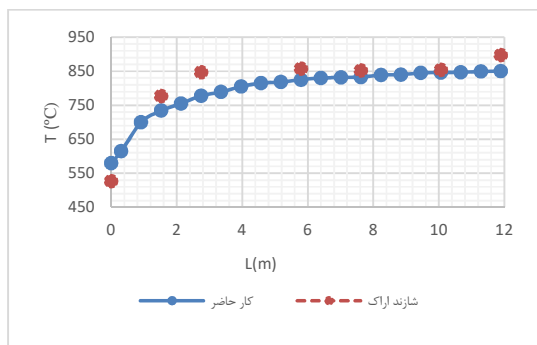
طول راکتور (m)	۱۲/۲
قطر لوله (m)	۰/۳
تعداد لوله‌ها	۱۲۴

جدول ۴- کسر مولی اجزا گاز سنتز خروجی از واحد ریفرمیگ خشک

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O
۰/۰۶۸۲	۰/۰۱۸۰	۰/۰۱۰۶	۰/۰۰۴۸	۰/۶۹۳۶	۰/۰۳۰۱	۰	۰/۵۷۳۶

این فرآیند با محدودیت افت فشار مواجه است و می‌توان از کاتالیست‌هایی استفاده کرد که سطح داخلی بیشتر و افت فشار کمتری ایجاد کند به این منظور با افزودن پایه‌های کاتالیزوری به

کاربردهای خاص خود در صنعت می‌توان تولید کرد. واکنش ریفرمینگ، واکنشی گرماگیر است و دما می‌تواند بیشترین تاثیر را بر روی این واکنش داشته باشد. افزایش دما منجر به تولید هیدروژن بیشتر خواهد شد. بخار آب عامل دیگری است که باعث افزایش نسبت H_2/CO می‌شود و تا حدودی می‌تواند تولید کربن را مهار سازد. افزایش میزان CO_2 باعث جابجایی تعادل در واکنش جابجایی آب-گاز به سمت کاهش نسبت H_2/CO می‌شود. در این پژوهش CO_2 مهار شده و H_2/CO با نسبتی مطلوب (۲/۳۹) تولید شده است. در شکل ۳ تغییر دما در طول راکتور لوله‌ای در مقایسه با نتایج صنعتی نشان داده شده است. در شکل ۳ مشهود است که دما در طول راکتور انطباق خوبی با داده‌های صنعتی دارد.



شکل ۳- تغییرات دما در طول راکتور لوله‌ای

در جدول ۷ اثر فشار فرآیند بر روی نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن و جزء مولی متان در خروجی راکتور لوله‌ای ارائه شده است. فشار با گام ۰/۲ بار در ورودی فرآیند تغییر می‌کند و اثر آن در دمای ثابت $520^\circ C$ در ورودی راکتور ریفرمر، مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجا که تغییرات در نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن و جزء مولی متان خروجی از فرآیند به هم نزدیک بود، اعداد به صورت جدولی و برای برخی از داده‌ها در جدول ۷ ارائه شده است.

جدول ۷- اثر فشار خوراک فرآیند بر غلظت متان و نسبت هیدروژن به

مونوکسید کربن فرآیند در دمای $520^\circ C$

Pin(bar)	%CH4	H2/CO
12	5.8	2.3550
13	6.1	2.3337
14	6.35	2.3141
15	6.58	2.3
15.4	6.61	2.288
16	6.67	2.29705
17	6.72	2.29605
18	6.72	2.29504

همانگونه که در جدول ۷ مشاهده می‌شود افزایش فشار باعث

اشاره شده، تولید مونوکسید کربن، CO_2 ، هیدروژن و هیدروکربن‌های خوراک با استاندارد بر میزان تبدیل (X)، بازده (Y) و نسبت H_2/CO به شرح زیر محاسبه و مقایسه آنها در جدول ۶ ارائه شده است.

$$\text{Conversion (i)} = \frac{[i]_{in} - [i]_{out}}{[i]_{in}} \times 100 \quad (10)$$

$$\text{yield (i)} = \frac{[i]_{out}}{[i]_{in}} \quad (11)$$

که در آن i نشان دهند هر جزء می‌باشد.

$$\frac{H_2}{CO} \text{ ratio} = \frac{\text{mol of } H_2 \text{ produced}}{\text{mol of } CO \text{ produced}} \quad (12)$$

جدول ۶- نتایج تبدیل متان در دو بازه دمایی راکتورها

Step	T(°C)	X _{CH₄}	X _{C₂H₆}	X _{CO₂}	H ₂ /CO ratio
۱	۵۵۰	۸۲/۳۹	۷۶/۵۹	۷۶/۵۴	۳
۲	۷۵۰	۱/۷۹	۰/۳۷	۰	۲/۲۳

با افزایش دما در طی انجام واکنش، درصد تبدیل متان، کسر مولی اجزاء (هیدروژن، کربن مونوکسید، بخار آب) و نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن افزایش می‌یابد. این در حالی است که میزان CO_2 کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار در دمای ثابت، درصد تبدیل متان کم می‌شود. همچنین کسر مولی هیدروژن و کربن مونوکسید کاهش یافته و بخار آب افزایش می‌یابد.

با در نظر گرفتن نسبت مولی بخار آب به متان برابر با سه، کربن جامد کاهش می‌یابد و متان می‌تواند تا دمای $720^\circ C$ تجزیه شود. با افزایش نسبت بخار آب به خوراک تا بیش از ۵۰٪، می‌توان مانع تشکیل کک و غیر فعال شدن کاتالیست شد. به این صورت میزان تبدیل متان و تولید گاز هیدروژن افزوده می‌شود.

در صورتیکه اگر این نسبت مولی معادل یک در نظر گرفته شود، CO_2 و کربن جامد به ترتیب در بازه‌ی دمایی $800^\circ C$ - $250^\circ C$ و $800^\circ C$ - $100^\circ C$ تشکیل می‌شوند و در این حالت کربن جامد باعث غیر فعال شدن کاتالیست و به تبع آن، اختلال در فرآیند خواهد شد. همچنین CO_2 به عنوان یک محصول جانبی نامطلوب طی واکنش‌های بودوارد^۱ و سوختن متان تولید خواهد شد.



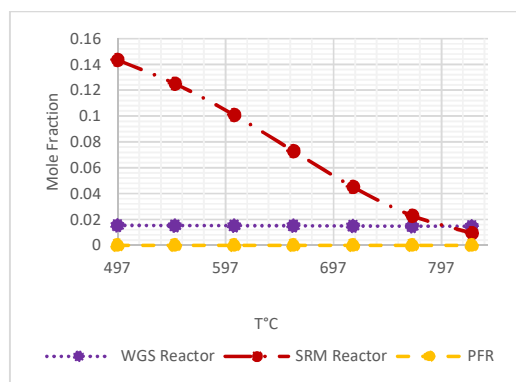
در این فرآیند تغییرات دما و فشار می‌تواند بر عملکرد واحد تولید گاز سنتز موثر باشد. همچنین افزایش غلظت متان در خوراک بر بازده تولید هیدروژن می‌افزاید و به تبع آن نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن را بهبود می‌بخشد. تغییر هر یک از پارامترهای عملیاتی این فرآیند می‌تواند درصد تبدیل متان و بازده هیدروژن متفاوتی را ایجاد کند و در کاربردهای متنوعی در صنعت از جمله تولید دی‌متیل اتر، آمونیاک و الکل‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

بطور کلی دما و فشار دو پارامتر اصلی و موثر در شرایط عملیاتی فرآیند می‌باشند به طوری که هر نسبت معینی از H_2/CO را برای

¹ Boudouard Reaction

افزایش تولید متان و کاهش نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در خروجی راکتور لوله‌ای می‌شود. با این وجود تغییر فشار در این فرآیند تاثیر ناچیزی بر روی نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن دارد.

شکل ۴ تاثیر دمای راکتور ریفرمر (ERV-100) بر جز مولی متان خروجی از راکتورها را نشان می‌دهد. با افزایش دما میزان تبدیل متان افزایش می‌یابد. این امر به دلیل گرماگیر بودن واکنش ریفرمر رخ می‌دهد و طبق معادلات شیمیایی واکنش ذکر شده منجر به تولید هیدروژن و کربن مونوکسید می‌شود.



شکل ۴- ترکیب متان خروجی از راکتورها در دماهای مختلف

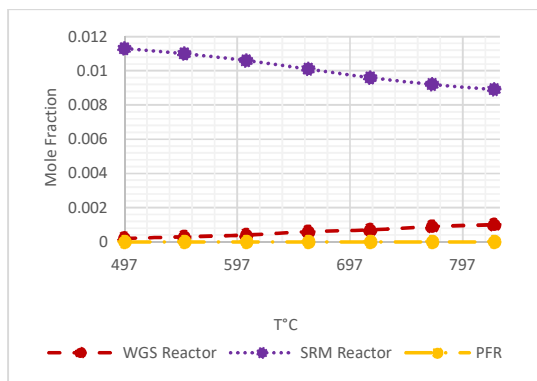
متان با جزء مولی ۰/۷ وارد راکتور ریفرمر (ERV-100) شده و درصد تبدیل آن به ۸۸/۷۸٪ رسیده است. همچنین مشاهده می‌شود ترکیب متان در خروجی راکتور لوله‌ای (PFR-100) به ۰/۰۶ کاهش یافته است. با توجه به دبی قابل ملاحظه مواد خروجی از راکتور لوله‌ای (۳۰۴۰۳ kg/h) جهت استفاده مجدد از متان، از یک جریان برگشتی در فرآیند استفاده شده است. با افزودن جریان برگشتی میزان تبدیل و تولید فرآورده افزایش یافته است.

متان خروجی از راکتور ریفرمر معیاری برای تقویت انجام واکنش‌های ذکر شده مطلوب و جلوگیری از انجام واکنش‌های نامطلوب مانند تشکیل کک می‌باشد. به عنوان مثال طبق استاندارد تعیین شده توسط طراح واحد پتروشیمی سازند اراک میزان متان واکنش ن داده یا اصطلاحاً متان خروجی از ریفرمر بایستی کمتر از ۳/۴-۳/۶ درصد مولی باشد [۲۲]. طبق استاندارد مذکور در دمای ۵۵۰°C جزء مولی متان خروجی از راکتور ریفرمر، ۰/۱۲۵۱ بدست آمد.

همانطور که در بخش مقدمه به مضرات CO₂ اشاره شد، در فرآیندهای مرسوم حدود ۶۰ درصد از CO₂ حاصل از خروجی راکتور ریفرمر، در محیط زیست انتشار می‌یابد. این درحالی است که کاهش این آلاینده زیست محیطی به یک مسئله‌ای چالش برانگیز تبدیل شده است. اگرچه هیدروژن حاصل از ریفرمیگ بخار متان به عنوان سوخت پاک بشمار می‌آید، اما CO₂ و کربن مونوکسید تولید شده در این فرآیند می‌تواند اثرات مخرب زیست محیطی از جمله گرم شدن کره زمین و به تبع آن تاثیر نامطلوب بر سلامتی انسان ها داشته باشد. از اینرو در این پژوهش به مهار CO₂ در جهت بهبود عملکرد فرآیند ریفرمیگ مجدد متان پرداخته شده است.

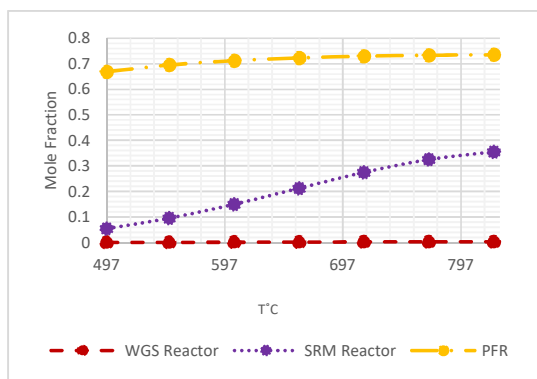
بررسی مهار CO₂ در بازه دمایی ۵۵۰-۶۵۰°C در شکل ۵ نشان داده شده است. تاثیر دما بر روی این فرآیند یکی از پارامترهای کلیدی

می‌باشد. همانگونه که در شکل ملموس است با تغییرات دمای خروجی راکتور ریفرمر می‌توان میزان CO₂ را به گونه‌ای مهار کرد که به تعادل و نسبت بهینه فرآورده خللی وارد نشود. باید در نظر داشت که با افزایش بیش از حد دمای مذکور می‌توان میزان تبدیل متان و نسبت مناسب تری از هیدروژن به کربن مونوکسید در خروجی بدست آورد اما نمی‌توان از مضرات جانبی و مشکلات زیست محیطی آن به واسطه تولید CO₂ چشم پوشی کرد.



شکل ۵- بررسی ترکیب CO₂ خروجی از راکتورها

در شکل ۶ میزان هیدروژن خروجی از سه راکتور ریفرمیگ بخار متان، راکتور جابجایی آب-گاز (ERV-101) و راکتور لوله‌ای بررسی شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما میزان ترکیب هیدروژن در راکتور لوله‌ای به ۰/۷ افزایش یافته است. با افزایش دما طبق واکنش گرماگیر ریفرمیگ بخار، متان موجود در خوراک ورودی مصرف شده و به کربن مونوکسید و هیدروژن تبدیل شده است. جزء مولی هیدروژن خروجی حاصل از راکتور ریفرمیگ بخار ۰/۳۸ می‌باشد. همانطور که قابل مشاهده است افزایش دما در واکنش جابجایی آب-گاز به دلیل گرماده بودن تاثیر ناچیزی بر تبدیل متان به محصولات دارد. با افزایش دما در طول راکتور لوله‌ای جزء مولی هیدروژن به ۰/۷۸ می‌رسد.



شکل ۶- ترکیب هیدروژن خروجی از راکتورها

۳-۳- جریان برگشتی

جریان برگشتی به منظور برگرداندن مجدد متان موجود در

درصد تبدیل متان و نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید در خروجی راکتور ریفرمر افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از شبیه سازی نشان داد بهترین مکان برای ورود جریان برگشتی به فرآیند، راکتور شیفیت است. در این شرایط نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن و غلظت CO₂ خروجی در گاز سنتز به ترتیب ۲/۲۹ و صفر است. همچنین در این شرایط درصد تبدیل متان به ۸۷/۸۸٪ می‌رسد.

۵- مراجع

- Beiki H., Soukhtanlou E., Determination of optimum insulation thicknesses for salinity gradient solar pond's bottom wall under different climate conditions, *SN Applied Sciences*, Vol. 2, No. 7, pp. 1284, 2020.
- Keramati M., Beiki H., The effect of pH adjustment together with different substrate to inoculum ratios on biogas production from sugar beet wastes in an anaerobic digester, *Journal of Energy Management and Technology*, Vol. 1, No. 2, pp. 6-11, 2017.
- Beiki H., Keramati M., Improvement of Methane Production from Sugar Beet Wastes Using TiO₂ and Fe₃O₄ Nanoparticles and Chitosan Micropowder Additives, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 189, No. 1, pp. 13-25, 2019.
- Beiki H., Soukhtanlou E., Improvement of salt gradient solar ponds' performance using nanoparticles inside the storage layer, *Applied Nanoscience*, Vol. 9, No. 2, pp. 243-254, 2019.
- Pazhoohan J., Beiki H., Esfandiyari M., Experimental investigation and adaptive neural fuzzy inference system prediction of copper recovery from flotation tailings by acid leaching in a batch agitated tank, *International Journal of Minerals, Metallurgy, Materials*, Vol. 26, No. 5, pp. 538-546, 2019.
- Yaumi A., Bakar M.Z.A., Hameed B.H., Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture, *Energy*, Vol. 124, pp. 461-480, 2017.
- Jankovský O., Lojka M., Lauermannová A.-M., Antončík F., Pavlíková M., Pavlík Z., Sedmidubský D., Carbon Dioxide Uptake by MOC-Based Materials, *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 7, pp. 2254, 2020.
- Wu H.-C., Rui Z., Lin J.Y.S., Hydrogen production with carbon dioxide capture by dual-phase ceramic-carbonate membrane reactor via steam reforming of methane, *Journal of Membrane Science*, Vol. 598, pp. 117780, 2020.
- Han L., Liu Q., Lin K., Wang Q., Rong N., Liang X., Shaikh A.R., Feng Y., Zhong Y., Enhanced hydrogen production via catalytic toluene reforming with in situ carbon dioxide capture: Effects of a hybrid iron-calcium composite prepared by impregnation, *Energy Conversion and Management*, Vol. 214, pp. 112834, 2020.
- Sharma I., Friedrich D., Golden T., Brandani S., Exploring the opportunities for carbon capture in modular, small-scale steam methane reforming: An energetic perspective, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 29, pp. 14732-14743, 2019.
- Wu H., Rui Z., Lin J., Hydrogen production with carbon dioxide capture by dual-phase ceramic-carbonate membrane reactor via steam reforming of methane, *Journal of Membrane Science*, Vol. 598, pp. 117780, 2020.

خروجی راکتور لوله‌ای، جهت افزایش تبدیل متان و رسیدن به نسبت مناسب هیدروژن به کربن مونوکسید در خروجی فرآیند، مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین جریان برگشتی منجر به یکنواختی دما در راکتور لوله‌ای می‌شود.

جهت یافتن مکان مناسب ورودی جریان برگشتی به فرآیند، اثر جریان برگشتی به راکتورهای مختلف موجود در فرآیند بررسی شد. نتایج حاصل از آن در جدول ۸ ارائه شده است.

جدول ۸- نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در جریان‌های برگشتی

مختلف				
Reactor	H ₂	CO	H ₂ /CO ratio	CO ₂ (in PFR-100 feed)
Reform (ERV-100)	۰/۹۲۸۱	۰/۰۷۱	۱۳/۰۷	۰/۱۷۸۸
WGS (ERV-101)	۰/۶۹۵۸	۰/۳۰۴	۲/۲۹	۰/۰۰۱۳
PFR (PFR-100)	۰/۶۹۳۳	۰/۳۰۶	۲/۲۷	۰/۰۵۰۰

اثر جریان برگشتی بر روی نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن و غلظت CO₂ بررسی شد. با توجه به جدول ۸، بهترین راکتور انتخابی برای ورود جریان برگشتی به آن، راکتور شماره ERV-101 می‌باشد. چرا که در این شرایط کمترین تولید CO₂ رخ می‌دهد که هدف اصلی این پژوهش می‌باشد. همچنین میزان بهینه H₂/CO به ۲/۲۹ می‌رسد که به منظور تبدیل گاز سنتز به اتانول نسبت به اتانول‌های دیگر مناسبتر است.

در حالت معمول (بدون جریان برگشتی، آنچه در مجتمع پتروشیمی اراک رخ می‌دهد)، جزء مولی CO₂ خروجی از راکتور ERV-101، 0.05 بوده است. با افزودن جریان برگشتی به آن جزء CO₂ به ۰/۰۱۳ کاهش یافته می‌یابد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تولید گاز سنتز با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی بهینه، مسائل زیست محیطی (مه‌آب CO₂) به منظور جلوگیری از تشکیل کک با افزودن جریان اصلاح مجدد متان بررسی شده است. همچنین استفاده از جریان برگشتی و مکان یابی مناسب آن در فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شبیه سازی در این پژوهش حاکی از انطباق بسیار خوب با داده‌های صنعتی بود. با اعمال جریان ترکیبی (اصلاح مجدد متان) و استفاده از تغییرات دما در محدوده ۶۵۰°C-۵۵۰°C، مه‌آب CO₂ خروجی (به صفر) انجام شد و نسبت بهینه هیدروژن به مونوکسید کربن شبیه سازی شده است. جهت صرفه جویی در مصرف انرژی مورد نیاز راکتور ریفرمر به دلیل نیاز به افزایش دما و گرماگیر بود واکنش‌ها، و همچنین جلوگیری از تشکیل کک، نسبت بخار آب به خوراک در این پژوهش معادل سه تعیین شد. نتایج شبیه سازی نشان داد که ارامترهای کلیدی در فرآیند، نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن، دما، فشار و میزان بخار آب ورودی است. با افزایش دما،

- [12] Varsano F., Bellusci M., Barbera A. L., Petrecca M., Ahbino M., Sangregorio C., Dry reforming of methane powered by magnetic induction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, pp. 21037-21044, 2019.
- [13] Cunha A.F., Mata T.M., Caetano N.S., Martins A.A., Loureiro J.M., Catalytic bi-reforming of methane for carbon dioxide ennoblement, *Energy Reports*, Vol. 6, pp. 74-79, 2020.
- [14] Gao N., Cheng M., Quan C., Zheng Y., Syngas production via combined dry and steam reforming of methane over Ni-Ce/ZSM-5 catalyst, *Fuel*, Vol. 273, pp. 117702, 2020.
- [15] De Campos Roseno K.T., Alves R.M.D.B., Giudici R., Schmal M., Syngas Production Using Natural Gas from the Environmental Point of View, *Biofuels-State of Development*, pp. 273-290, 2018.
- [16] York A.P.E., Xiao T.C., Green M.L.H., Claridge J.B., Methane oxyforming for synthesis gas production, *Catalysis Reviews*, Vol. 49, No. 4, pp. 511-560, 2007.
- [۱۷] عبدالهی م.، نکوئی ح.، مروری بر فن آوری های نوین تولید گاز سنتز، *فصلنامه علمی ترویجی فرآیند نو*، د. ۸، ش. ۴۱، ص. ۶-۲۰، ۱۳۹۲.
- [۱۸] شریف آبادی عسکری ح.، هاتفی م.، اتحاد ع.، توحید ا.، علیزاده س.، نجفی زاده م.، ر.، *تشریح علمی، آموزشی و پژوهشی صنعت نفت، گاز و پتروشیمی*، سفیر امید، ۱۳۹۵.
- [19] Xu J., Froment G. F., Steam reforming methanation and water-gas shift: I, Intrinsic kinetics, *AIChE*, Vol. 35, pp. 88-96, 1989.
- [20] Cunha A. F., Mata T. M., Caetano N. S., Martins A. A., Loureiro J. M., Catalytic bi-reforming of methane for carbon dioxide ennoblement, *6th International Conference on Energy and Environment Research*, Aveiro, Portugal, 2019.
- [۲۱] آتشی ح.، آراء آ.، تعیین مدل و شبیه سازی راکتور تولید گاز سنتز، *تشریح دانشکده مهندسی شیمی*، د. ۱۸، ش. ۲، ص. ۶۹-۸۷، ۱۳۸۵.
- [22] Taheri S.A., Manshadi M.H.D., Moghaddam A.R.A., Normal Flare Gas Recovery for Iman Khomeini oil Refinery (Phase II), *4th Conference on Emerging Trends in Energy Conservation*, Tehran, Iran, 2014.