

## بررسی امکان تشکیل کک در ریفرمر میدرکس

پژوهش نفت

سال بیست و دوم

شماره ۷۰

صفحه ۲۳-۱۳، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۸۸/۱۲/۱

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۲/۴

مهدی بیطرفان<sup>۱</sup>، مسعود بهرامی بابا حیدری<sup>۲\*</sup> و محمد یوسف معتمد هاشمی<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی شیمی

۲- اهواز، دانشکده نفت

۳- آمریکا، دانشگاه کالیفرنیا جنوبی، دانشکده مهندسی شیمی

m.bahrami@put.ac.ir

### مقدمه

ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب مهم‌ترین و اقتصادی‌ترین فرآیند جهت تولید گاز سنتز در کارخانه‌های پتروشیمی و فولاد است. گاز سنتز در واحدهای تولید متانول، آمونیاک، پالایشگاه‌ها و تولید آهن اسفنجی کاربرد دارد. در واحدهای تولید آهن اسفنجی، سنگ آهن در شرایط فشار اتمسفر با گاز سنتز احیا می‌شود. لذا جهت تولید گاز سنتز مورد استفاده در این واحدها از فرآیندهایی در فشار اتمسفر یا نزدیک آن استفاده می‌شود. در فرآیند میدرکس، گاز طبیعی در دمای حدود  $1200\text{ K}$  در ریفرمرهای لوله‌ای با بستر ثابت، با بخار آب واکنش داده و گاز سنتز تولید می‌شود.

### فرآیند ریفرمینگ

فرآیند ریفرمینگ به واکنش هیدروکربن‌ها با اکسیدکننده‌هایی از قبیل بخار آب و دی‌اکسیدکربن جهت تولید مخلوطی از هیدروژن و منواکسیدکربن گفته می‌شود. در این فرآیند عموماً از نیکل به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. تعداد واکنش‌هایی که در شرایط ریفرمینگ متان رخ می‌دهد، متعدد است که واکنش‌های زیر مهم‌ترین آنها

است [۱]:



### چکیده

برای تولید گاز سنتز با استفاده از ریفرمینگ گاز طبیعی به کمک بخار آب از راکتورهای لوله‌ای با بستر ثابت استفاده می‌شود. به دلیل اینکه واکنش‌های ریفرمینگ به شدت گرماگیر هستند، لازم است شار حرارتی بالایی به دیواره لوله‌ها وارد شود. شار حرارتی بالا، دبی جرمی پایین گاز در فرآیند و بزرگ بودن شعاع لوله‌ها نسبت به طول لوله‌ها در ریفرمر فرآیند میدرکس در مقایسه با ریفرمرهای صنعتی متداول، توزیع شعاعی و محوری غلظت و دما را در پی خواهد داشت. توزیع شعاعی و محوری غلظت و دمای گاز فرآیند، نقاطی را در طول و شعاع لوله‌ها پدید می‌آورد که در آنها پتانسیل ترمودینامیکی تشکیل کک وجود دارد. این تحقیق با استفاده از شبیه سازی و مدل سازی دو بعدی ریفرمر در فرآیند میدرکس، به بررسی این نقاط پرداخته است. نتایج حاصل از شبیه سازی با اطلاعات واقعی کارخانه تطابق خوبی دارد. نتایج نشان می‌دهد که در تمام طول لوله‌ها امکان تشکیل کک وجود دارد، هر چند در  $0/65$  متر ابتدای لوله‌ها این احتمال بیشتر است.

واژه‌های کلیدی: گاز سنتز، ریفرمینگ، تشکیل کک، فرآیند میدرکس

امکان پذیر است.

احتمال تشکیل کک در ریفرمرهای فرآیند میدرکس بیشتر از ریفرمرهای صنعتی متداول می باشد. در ریفرمر فرآیند میدرکس، نسبت بخار آب به کربن پایین تر از ریفرمرهای صنعتی متداول است. بنابراین، بخار موجود در گازهای حاصل از ریفرمینگ به میزانی نیست که بتواند از تشکیل کک جلوگیری نماید.

با افزایش بخار آب، گزینش پذیری هیدروکربن ها برای تولید گاز سنتز افزایش می یابد. همچنین افزایش بخار، تبدیل متان به گاز سنتز را افزایش می دهد (واکنش های شماره ۱ و ۳).

افزایش شارجرمی و فشار گاز فرآیند باعث افزایش عدد رینولدز گاز و به تبع آن کاهش توزیع شعاعی غلظت و دما می شود که این امر در نهایت امکان تشکیل کک در ریفرمرها را کاهش می دهد. در ریفرمرهای میدرکس به دلیل پایین بودن فشار و شارجرمی گاز، خطر تشکیل کک در حد بالایی وجود دارد.

### روش پیش بینی امکان تشکیل کک

در این مقاله تشکیل کک از طریق انجام واکنش های گرماگیر کراکینگ متان، گرمای بودوار و بگزر بررسی شده است برای یک ترکیب غلظت ثابت از گاز، یک حد بالا و پایین از دما وجود دارد که در خارج از این محدوده دمایی از نقطه نظر ترمودینامیکی امکان انجام واکنش های کراکینگ متان بالاتر از حد بالا و واکنش بودوار و بگزر پایین تر از حد پایین منحصر به فرد برای هر واکنش، وجود دارد.

واگنر و فرومنت به منظور ارزیابی انجام واکنش های تشکیل کک، از روابط ۸ - ۱۰ استفاده نموده اند [۲].

در نقاطی که روابط زیر صادق باشد، تمایل ترمودینامیکی برای انجام واکنش های تشکیل کک وجود نخواهد داشت.

$$\frac{P_{H_2}^2}{P_{H_4}} > K_{cracking}^* \quad (8)$$

$$\frac{P_{O_2}^2}{P_O^2} > K_{Boudourd}^* \quad (9)$$

$$\frac{P_{H_2O}}{P_O \times P_{H_4}} > K_{Beggs}^* \quad (10)$$



به دلیل وابستگی واکنش های ۱ تا ۴ به یکدیگر، تنها دو واکنش از این چهار واکنش برگشت پذیر، در موازنه مواد در ریفرمینگ متان در نظر گرفته می شود. واکنش هایی که در ریفرمینگ متان رخ می دهد به شدت گرماگیر است، لذا جهت تأمین گرمای مورد نیاز، لوله ها درون یک کوره جاسازی شده اند.

در این تحقیق واکنش های ۱ و ۲ که به ترتیب واکنش ریفرمینگ متان به کمک بخار آب و واکنش آب-گاز انتقالی می باشد، به عنوان واکنش مؤثر در نظر گرفته شده است.

### تشکیل کک

تشکیل کک بزرگ ترین مشکل در فرآیندهای تولید گاز سنتز است که منجر به غیر فعال شدن کاتالیست ها، توزیع نامناسب حرارت، گرفتگی لوله ها و وارد شدن صدمات حرارتی به لوله ها می شود. در شرایط عملیاتی ریفرمرها، امکان رخ دادن واکنش های کراکینگ متان، بودوار و بگزر که منجر به تولید کک می شود، وجود دارد. معادله این واکنش ها به شرح زیر است:



کاتالیست های نیکل باعث تسریع واکنش های فوق می گردد. واکنش کراکینگ متان گرماگیر بوده و با افزایش تعداد مول همراه است، لذا دمای بالا و فشار پایین، این واکنش را به سمت راست پیش می برد.

واکنش های بودوار و بگزر واکنش های گرمازا می باشند که با کاهش تعداد مول همراه اند، لذا دمای پایین و فشار بالا این واکنش ها را به سمت راست پیش می برد. در ابتدای لوله ها، دمای گاز فرآیند پایین و فشار آن بالا است بنابراین احتمال انجام واکنش های بودوار و بگزر در این قسمت بالا می باشد.

با توجه به اقتصاد فرآیند، در خوراک ریفرمرهای میدرکس منواکسیدکربن وجود دارد، لذا انجام واکنش بودوار (معادله ۶) و بگزر (معادله ۷) در ابتدای لوله ها

در تمامی این تحقیقات وجود توزیع شعاعی دما در بستر کاتالیستی مشخص است. لذا در این تحقیق مدل سازی دو بعدی راکتور ارائه می گردد. در این تحقیق برای مدل سازی راکتور فرضیات زیر در نظر گرفته شده است:

۱- در مدل سازی یک لوله از لوله های ریفورمر در نظر گرفته شده و فرض می شود که تمامی لوله ها رفتاری مشابه با این تک لوله دارند.

۲- شدت جریان حجمی ورودی به ریفورمر به طور مساوی بین تمامی لوله ها تقسیم می شود.

۳- طول لوله به تعداد  $N_z$  و شعاع آن به تعداد  $N_r$  تقسیم شده است.

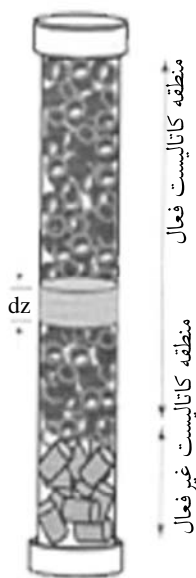
۴- تمامی هیدروکربن های سنگین تر از متان در خوراک، در ابتدای راکتور به متان و منواکسید کربن تبدیل می شود.

۵- از نفوذ مولکولی جرم و حرارت در جهت محوری صرف نظر شده است.

موازنه جرم و انرژی برای سمت راکتور روی یک حجم کنترل دیفرانسیلی از تک لوله (شکل ۱) نوشته شده است.

$$G.C_{p,PG} \frac{\partial T_{PG}}{\partial z} = \lambda_{er} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial T_{PG}}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_{PG}}{\partial r^2} \right) + \rho_{bed} \left[ \sum_i (-\Delta H_i) r_i \eta_i \right] dz \quad (14)$$

شار حرارتی از سمت کوره



شکل ۱- لوله ریفورمر

روابط ۱۱-۱۳ توسط اسنوک و همکارانش جهت محاسبه ثوابت تعادلی واکنش های کراکینگ متان، بودوارد و بگز ارائه شده است [۳].

$$K^*_{Cracking} = \exp\left(\frac{154.1}{R}\right) \exp\left(-\frac{132830}{RT}\right) \quad (11)$$

$$K^*_{Boudourd} = \exp\left(\frac{-170.44}{R}\right) \exp\left(\frac{162483}{RT}\right) \quad (12)$$

$$K^*_{Beggs} = \exp\left(\frac{-136.7}{R}\right) \exp\left(\frac{125916}{RT}\right) \quad (13)$$

در روابط ۸ تا ۱۳ مقدار فشار جزئی ترکیبات و دمای گاز درون لوله های ریفورمر میدرکس از حل روابط حاصل از مدل سازی دوبعدی ریفورمر به دست می آید.

### مدل سازی ریفورمر فرآیند میدرکس

فراهادی و همکاران [۴] یک مدل تک بعدی از کوره ارائه کرده اند. توزیع شعاعی و محوری دما در بستر کاتالیستی ریفورمر فرآیند میدرکس امکان تشکیل کک را افزایش می دهد. بنابراین، مدل سازی دو بعدی انتقال جرم و حرارت درون لوله های ریفورمر ضروری به نظر می رسد. صدری و همکاران [۱] یک مدل دو بعدی از ریفورمر فرآیند میدرکس ارائه نموده اند. همچنین دکن و همکاران [۵] یک مدل دو بعدی را با مدل تک بعدی مقایسه کرده اند.

در رابطه ۲۶،  $Pe_{th(\infty)}$  مقدار محدود کننده برای عدد پکلت انتقال حرارت است. در این تحقیق از گزارشات بورکینک و وسترتپ [۸] جهت محاسبه عدد پکلت انتقال حرارت برای دانه‌های حلقوی استفاده شده است. آنها مقدار محدود کننده برای عدد پکلت انتقال حرارت را برای دانه‌های حلقوی  $4/2$  گزارش نموده‌اند.

ارگان [۹] افت فشار در ستون‌های پر شده را به صورت زیر مدل کرده است:

$$-\frac{dP}{dz} = f \frac{\rho_{pg} u_{pg}^2}{d_{cat}} \quad (27)$$

$$f = \frac{1-v}{v^3} \left[ 1.75 + \frac{4.2Re^{5/6}(1-v)}{Re} \right] \quad (28)$$

شرط مرزی معادله (۲۷) عبارت است از:

$$P_{pg} = P_{feed} \quad \text{در ورودی به راکتور} \quad (29)$$

سرعت واکنش‌های ریفرمینگ متان (رابطه ۱) و آب و گاز انتقالی (رابطه ۲)، به عنوان روابط حاکم بر راکتور به شرح زیر می‌باشد:

$$r_1 = a_1 P \exp \left[ -\frac{E_{a1}}{RT} \right] \left[ x_{CH_4} - \frac{x^3 H_2 x_{CO} P^2}{x_{H_2O} \cdot K_{eq1}} \right] \quad (30)$$

$$r_2 = a_2 P \exp \left[ -\frac{E_{a2}}{RT} \right] \left[ x_{CO} - \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{H_2O} \cdot K_{eq2}} \right] \quad (31)$$

مقادیر انرژی فعال‌سازی  $E_a$  و ضریب  $a$  در روابط ۳۰ و ۳۱ به ترتیب توسط آکرس و کمپ [۱۰] و سین و ساراف [۱۱] گزارش شده است. مقادیر ثابت تعادل  $K_{eq1}$  و  $K_{eq2}$  در روابط ۳۰ و ۳۱ توسط النشایی و همکاران [۱۲] به صورت تابعی از دما گزارش شده است.

$$r_2 = a_2 P \exp \left[ -\frac{E_{a2}}{RT} \right] \left[ x_{CO} - \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{H_2O} \cdot K_{eq2}} \right] \quad (32)$$

$$K_{eq2} = \exp \left[ \left( \frac{4400}{T} \right) - 4.036 \right] \quad (33)$$

در شرایط ریفرمینگ حقیقی، پدید نفوذ درون حفره کنترل کننده واکنش‌ها بوده و لازم است ضریب کارایی محاسبه گردد. مدول تیله برای واکنش‌های درجه اول برگشت‌پذیر فوق به صورت زیر بیان می‌شود [۱۳]:

$$\Phi = L_{cat} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_{cat} \cdot (1 + K_{eq})}{D_e \cdot K_{eq}}} \quad (34)$$

با معلوم بودن مدول تیله مقدار ضریب کارایی به صورت زیر قابل محاسبه است [۱۴].

شرایط مرزی معادله (۱۴) عبارتند از:

$$T_{pg} = T_{feed} \quad \text{در ورودی به راکتور} \quad (15)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial r} = 0 \quad \text{در مرکز لوله} \quad (16)$$

$$\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} = U(T_{i,o} - T_g) \quad \text{در دیواره لوله} \quad (17)$$

ضریب کلی انتقال حرارت  $U$  برای انتقال از دیواره خارجی لوله‌ها به گاز فرآیند به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{1}{U} = \left[ \frac{d_{t,i}}{2K_t} h \left( \frac{d_{t,o}}{d_{t,i}} \right) + \frac{d_{t,o}}{d_{t,i}} \frac{1}{h_i} \right] \quad (18)$$

جهت محاسبه ضریب انتقال حرارت از دیواره داخلی به گاز ( $h_i$ ) از رابطه بیک که توسط هایمن در مدل‌سازی ریفمرها به کار گرفته شده [۶] استفاده شده است:

$$\frac{h_i d_{cat}}{K_{pg}} = 2.58 \times Re^{0.33} Pr^{0.33} + 0.094 \times Re^{0.8} \times Pr^{0.4} \quad (19)$$

با در نظر گرفتن واکنش شیمیایی، نفوذ گاز به داخل حفره‌های کاتالیست، انجام واکنش درون این حفره‌ها و خروج گاز فرآیند از حفره‌های کاتالیست موازنه جرم برای دو جزء اصلی یعنی متان و دی اکسید کربن در جهت محوری  $z$  و شعاعی  $r$  به طور هم‌زمان به شکل زیر خواهد بود:

$$\frac{\partial X_{CH_4}}{\partial z} = \frac{D_{er} \rho_{pg}}{G} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial X_{CH_4}}{\partial r} + \frac{\partial^2 X_{CH_4}}{\partial r^2} \right] + \quad (20)$$

$$\frac{\rho_{bed} \gamma_1 \eta_1 MW_0}{G \cdot y_{CH_4,0}} \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial z} = \frac{D_{er} \rho_{pg}}{G} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial r} + \frac{\partial^2 X_{CO_2}}{\partial r^2} \right] + \frac{\rho_{bed} \gamma_2 \eta_2 MW_0}{G \cdot y_{CH_4,0}} \quad (21)$$

شرایط مرزی معادلات (۲۰) و (۲۱) عبارتند از:

$$X_{CH_4} = X_{CO_2} = 0 \quad \text{در ورودی به راکتور} \quad (22)$$

$$\frac{\partial X_{CH_4}}{\partial r} = \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial r} = 0 \quad \text{در مرکز لوله} \quad (23)$$

$$\frac{\partial X_{CH_4}}{\partial r} = \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial r} = 0 \quad \text{در دیواره لوله} \quad (24)$$

$D_{er}$  و  $\lambda_{er}$  به ترتیب ضریب نفوذ شعاعی موثر جرم و حرارت هستند که عموماً با استفاده از تشابه انتقال جرم و انتقال حرارت محاسبه می‌شوند:

$$Pe_{th} = Pe_{tm} \quad (25)$$

در رابطه ۲۵،  $Pe_{tm}$  عدد پکلت شعاعی موثر انتقال جرم و  $Pe_{th}$  عدد پکلت شعاعی موثر انتقال حرارت می‌باشد.

$$\frac{1}{Pe_{r/k}} = \frac{1}{Pe_{r/k(\infty)}} + f[(Rr, Pr)^{-1}] \quad (26)$$

### بحث و نتایج به دست آمده از حل معادلات ریاضی

معادلات حاصل از مدل سازی دو بعدی در شرایط کوره و گاز فرآیندی متعلق به ریفرمر میدرکس کارخانه فولاد مبارکه (جدول های ۱ تا ۳) حل شده است. نتایج به دست آمده از حل معادلات دو بعدی با اطلاعات کارخانه در جدول شماره ۴ مقایسه شده اند که بین نتایج مدل و داده های واقعی هم خوانی، مشابهت و موافقت خوبی مشاهده می شود.

جدول ۱- اطلاعات کوره

اندازه	واحد	کمیت
۸×۱۵×۴۱	m	اندازه کوره H×W×L
۴۳۲	عدد	مجموع تعداد لوله ها
۰/۲۰۰	m	قطر داخلی لوله های ریفرمر
۰/۲۲۴	m	قطر خارجی لوله های ریفرمر
۷/۹	m	طول لوله ریفرمر
۱۶۸	عدد	مجموع کل تعداد مشعل ها
۰/۸۵		ضریب نشر لوله ها
۴	m	طول شعله

جدول ۲- اطلاعات گاز فرآیندی و سوخت

نرمال ۴۵۱۹۸ m <sup>3</sup> /h	شدت حجمی سوخت
نرمال ۱۲۶۳۹۰ m <sup>3</sup> /h	شدت حجمی هوای سوخت
۳۱۰ K	دمای سوخت ورودی
۸۷۳K	دمای هوای سوخت ورودی
۶۹۷K	دمای مخلوط هوا و سوخت در ورودی
نرمال ۱۰۷۱۲۲ m <sup>3</sup> /h	شدت حجمی گاز خوراک
۶۷۳ K	دمای ورودی خوراک
۲۴۶ kPa	فشار ورودی خوراک
۰/۶۵m	طول دانه های غیر فعال

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (35)$$

مقدار  $k$  و  $De$  از گزارشات النشایی و همکارانش [۱۲] استخراج شده است. جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز فرآیند و گازهای حاصل از احتراق، از معادله حالت S.R.K استفاده شده است. همچنین خواص انتقال جرم و حرارت از داده های گزارش شده در دیپر [۱۵] استخراج شده است. مقادیر مورد نیاز  $P_c$ ،  $T_c$  و ضریب بی مرکزی از گزارشات پرازنیتز و همکاران [۱۶] به دست آمده است.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} = \alpha(\beta F + \gamma) \quad (36)$$

$$c_{fg} G_{fg} \frac{\partial T_{fg}}{\partial z} = 4K_a (F - E_{fg}) + 0.98Q \quad (37)$$

$$\alpha = -(2K_a + A_i + A_r)/2 \quad (38)$$

$$\lambda = (4K_a E_{fg} + 2\varepsilon_i A_i E_i) \quad (39)$$

$$\beta = -(4K_a + 2\varepsilon_i A_i) \quad (40)$$

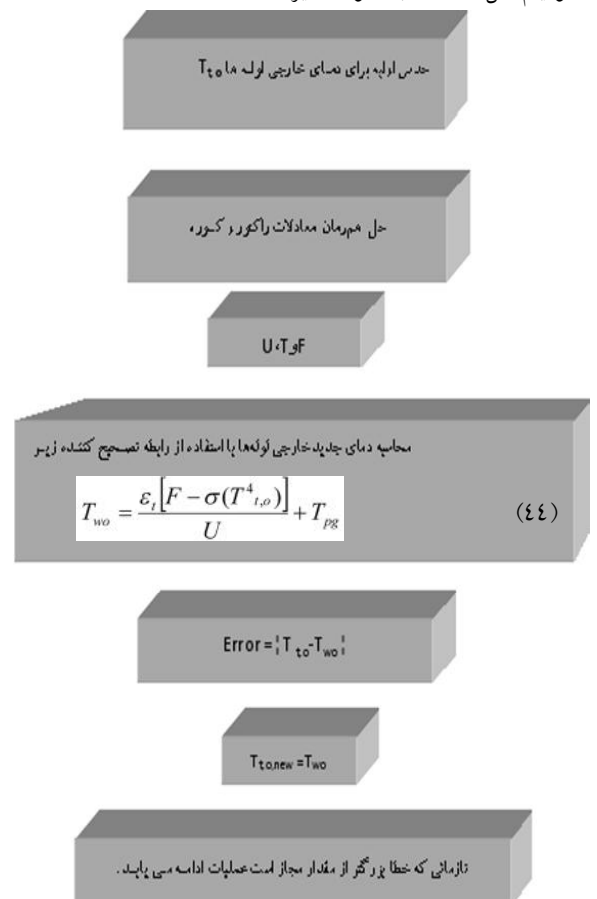
$$E = \sigma T^4 \quad (41)$$

شرایط مرزی روابط ۳۶ و ۳۷ عبارتند از:

$$T_{fg} = (F/\sigma)^{0.25} \quad (42)$$

$$\frac{dF}{dz} = 0 \quad (43)$$

الگوریتم حل معادلات به صورت زیر است:



جدول ۳- ترکیب گاز فرآیندی و سوخت

CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	اجزاء
۱۴/۹۹	۱/۴	۰/۵۳	۰/۱۹	۳۵/۰۲	۱۳/۶۴	۱۸/۹۵	۱۴/۲۴	۱/۰۳	درصد در گاز فرآیندی
۶/۷۹	۰/۴۴	۰/۱۶	۰/۰۶	۴۳/۹۵	۶/۱۱	۲۳/۷۷	۱۷/۷۶	۰/۹۹	درصد در سوخت

جدول ۴- مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی دو بعدی با نتایج کارخانه

دبی متان در انتهای لوله (mol/s)	دمای گاز فرآیند (K)	دمای گاز دودکش (K)	
۰/۱۹	۱۱۹۸	۱۳۹۳	داده های کارخانه
۰/۱۸۸	۱۱۰۰	۱۳۵۰	نتایج مدل

فعال، نرخ افزایش دمای گاز فرآیند و همچنین اختلاف دمای بین مرکز و دیواره لوله‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه گرما از سمت کوره به جداره خارجی لوله‌ها وارد و از آنجا به گاز فرآیندی منتقل می‌شود، دمای گاز فرآیند در نزدیک دیواره لوله‌ها از مرکز لوله‌ها بیشتر است. سرعت انجام واکنش‌های ریفرمینگ از دیواره تا مرکز لوله کاهش یافته و در نتیجه اختلاف دما بین مرکز و دیواره لوله در منطقه کاتالیست فعال کمتر از اختلاف دما در منطقه دانه‌های غیر فعال می‌باشد.

**بررسی امکان تشکیل کک در لوله‌های ریفرمیدرکس**  
تمایل ترمودینامیکی برای تشکیل کک برای هر واکنش به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$G_j = \frac{K_j^*}{K_j} \quad (۴۵)$$

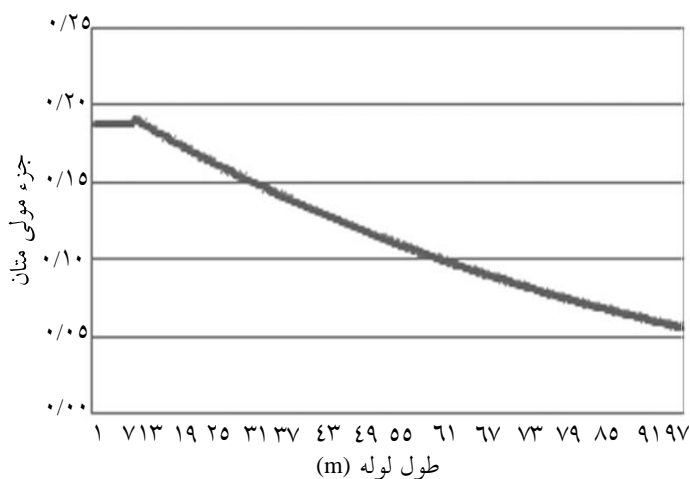
در شکل‌های ۴ و ۵ تمایل ترمودینامیکی تشکیل کک بر حسب طول و شعاع لوله نشان داده شده است.

شکل ۲ تغییرات جزء مولی متان محاسبه شده در مرکز لوله را نشان می‌دهد. با توجه به عدم تغییر محسوس غلظت اجزاء در سطح مقطع لوله، شکل ۲ به صورت دو بعدی نشان داده شده است. همچنین درصد تبدیل متان در خروجی از راکتور لوله‌ای ۵۸٪ می‌باشد.

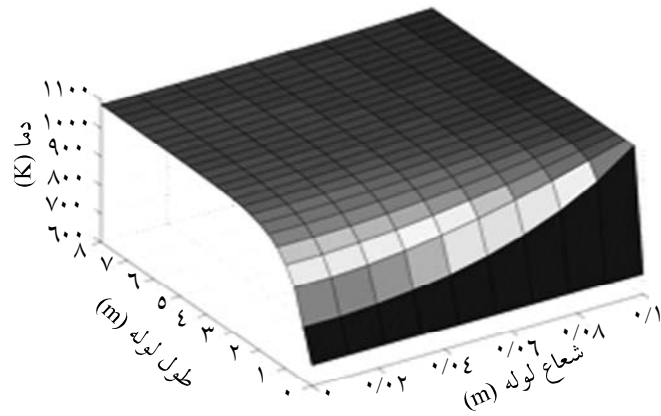
همچنین میزان بازده هیدروژن بر حسب تعداد مول H<sub>2</sub> تولید شده به تعداد مول H<sub>2</sub> تولید شده تئوری (بر اساس واکنش دهنده محدودکننده) برابر ۸۲٪ محاسبه شده است.

### توزیع دمای گاز فرآیند

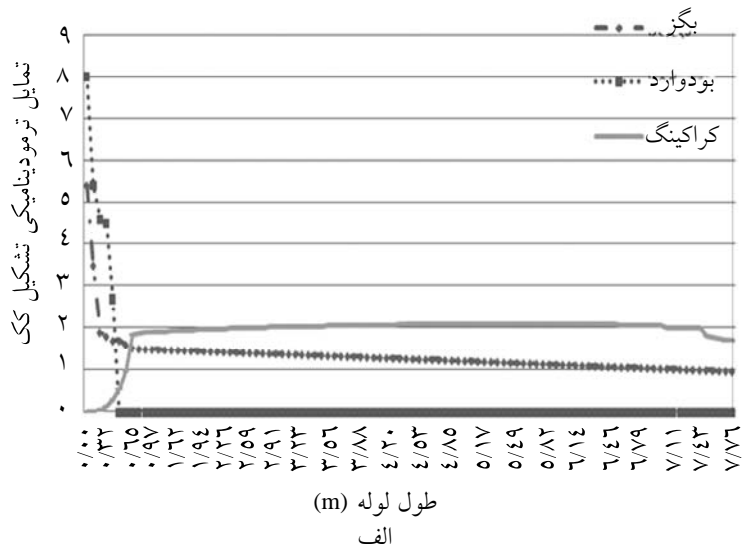
توزیع شعاعی و محوری دمای گاز فرآیندی در شکل ۳ نشان داده شده است. برای دانه‌های حلقوی بیشترین اختلاف دما بین مرکز و دیواره لوله در منطقه غیر فعال رخ می‌دهد. در ورود به منطقه غیر فعال دمای گاز فرآیند تا محدوده دمایی واکنش‌های ریفرمینگ افزایش می‌یابد تا پس از ورود به منطقه کاتالیست فعال، واکنش‌های به شدت گرماگیر ریفرمینگ آغاز شود. در منطقه کاتالیست



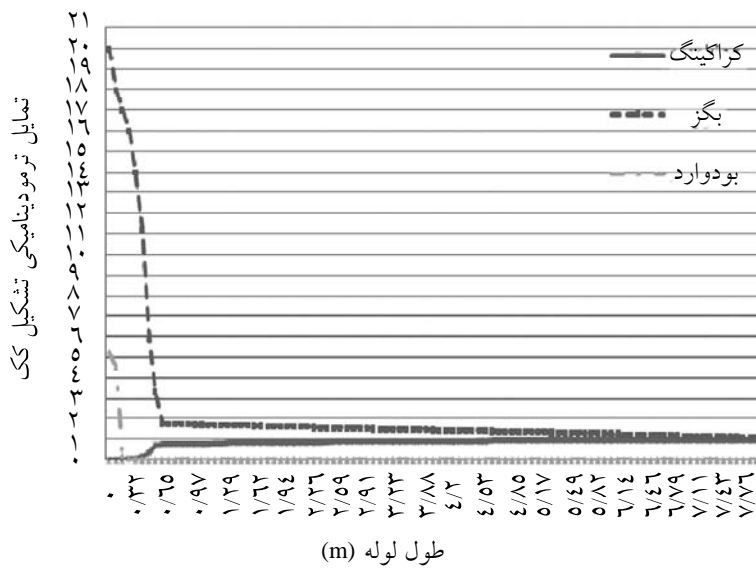
شکل ۲- تغییرات جزء مولی متان بر حسب طول در مرکز راکتور



شکل ۳- توزیع دمای بعدی گاز فرآیند

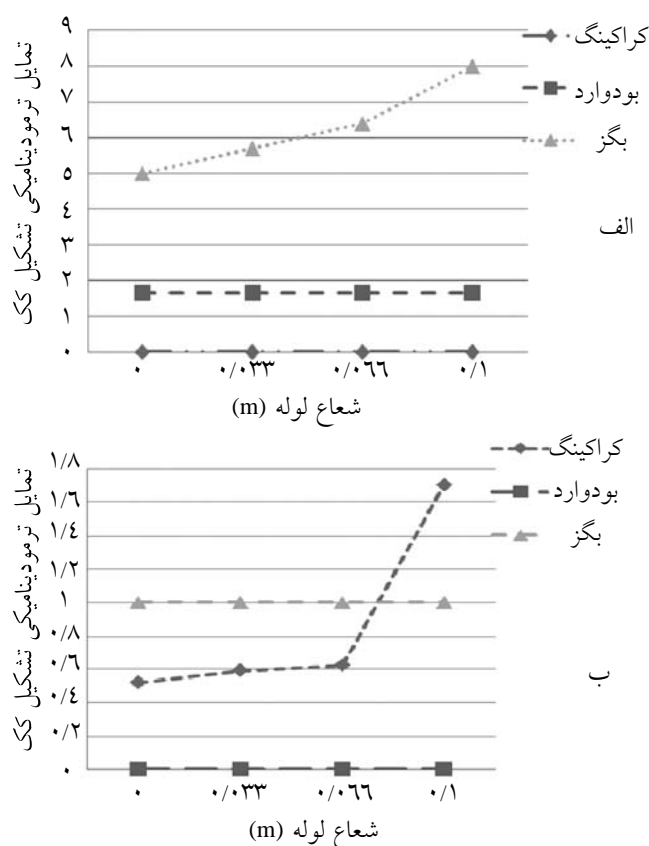


طول لوله (m)  
الف



طول لوله (m)  
ب

شکل ۴- امکان تشکیل کک در طول لوله با نسبت بخار آب به متان برابر ۰/۷ (الف) جداره و (ب) مرکز



شکل ۵- امکان تشکیل کک در شعاع لوله (نسبت بخار به متان برابر ۷٪) در طول الف) طول ۰/۶۵ متر و ب) طول ۶/۵ متر

مطلوب نمی‌رسد، در نتیجه احتمال انجام واکنش گرم‌آزای بودارد و تشکیل کک در طول بیشتری از لوله وجود دارد. در نقاطی که خطر تشکیل کک از طریق انجام واکنش‌های بودارد، بگزر و شکست حرارتی متان وجود دارد، استفاده از کاتالیست قلیایی باعث کاهش تشکیل کک می‌شود. در این ناحیه استفاده از کاتالیست قلیایی با پایه منیزیم بهترین گزینه جهت کاهش تشکیل کک است. در مابقی طول لوله‌ها که در حقیقت منطقه آزاد از تشکیل کربن است، از کاتالیست‌های فعال‌ترینیکل بر پایه آلومینیا استفاده می‌شود [۱].

#### تأثیر شرایط عملیاتی بر امکان تشکیل کک

**تأثیر دما:** افزایش دما سبب افزایش شکست متان به کربن شده و هم‌زمان دفع کربن تولید شده از طریق واکنش بگزر را افزایش می‌دهد. همچنین افزایش دما، نرخ انجام واکنش بودارد را کاهش می‌دهد.

**تأثیر فشار:** افزایش فشار، شکست متان به کربن را کاهش و میزان تولید کربن از طریق واکنش بودارد و بگزر را افزایش می‌دهد.

در شکل ۴ تمایل ترمودینامیکی تشکیل کک بر حسب طول لوله در جداره و مرکز لوله در نسبت بخار آب به متان ۰/۷ و در شکل ۵ این تمایل بر حسب شعاع لوله در طول ۰/۶۵ و ۶/۵ متر رسم شده است. در این شکل‌ها در نقاطی که نمودار از یک بزرگتر است، امکان تشکیل کک وجود دارد. به عبارت دیگر زمانی که  $Gz$  بزرگتر از یک باشد، واکنش‌های تشکیل کک روی می‌دهد.

#### جلوگیری از تشکیل کک در لوله‌های ریفرمر میدرکس

انتخاب طول مناسب جهت ناحیه غیر فعال بسیار مهم است. اگر طول این ناحیه بلندتر از مقدار بهینه باشد، علاوه بر اینکه باعث کم شدن حجم راکتور شده و درصد تبدیل واکنش دهنده‌ها را پایین می‌آورد، باعث می‌شود تا دمای گاز فرآیند بسیار بالا رود و زمانی که وارد ناحیه کاتالیست فعال می‌شود، واکنش‌های ریفرمینگ با سرعت بالایی انجام شوند. این امر موجب می‌گردد غلظت  $CO$  سریعاً افزایش و دمای گاز کاهش یابد. بنابراین احتمال برگشت واکنش‌ها و همچنین انجام واکنش‌های تشکیل کک بالاتر می‌رود. اگر طول بستر غیر فعال کمتر از مقدار بهینه انتخاب شود، دمای گاز فرآیند به دمای



## تأثیر شار جرمی خوراک

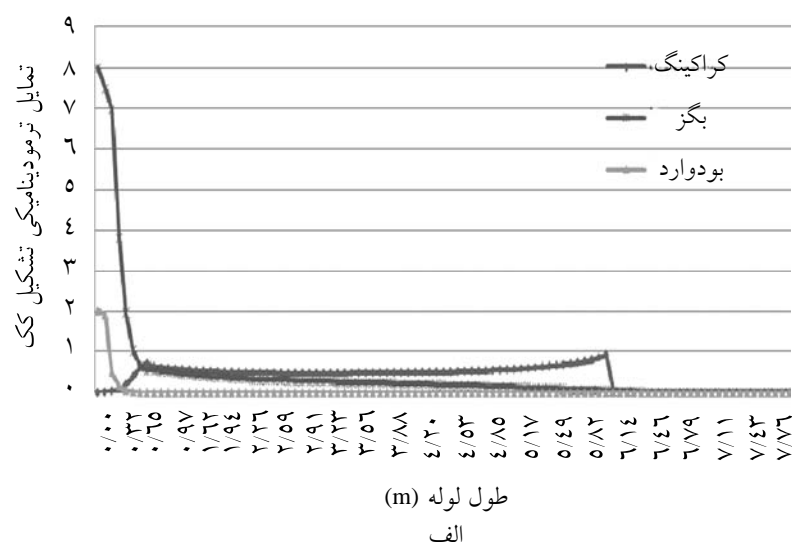
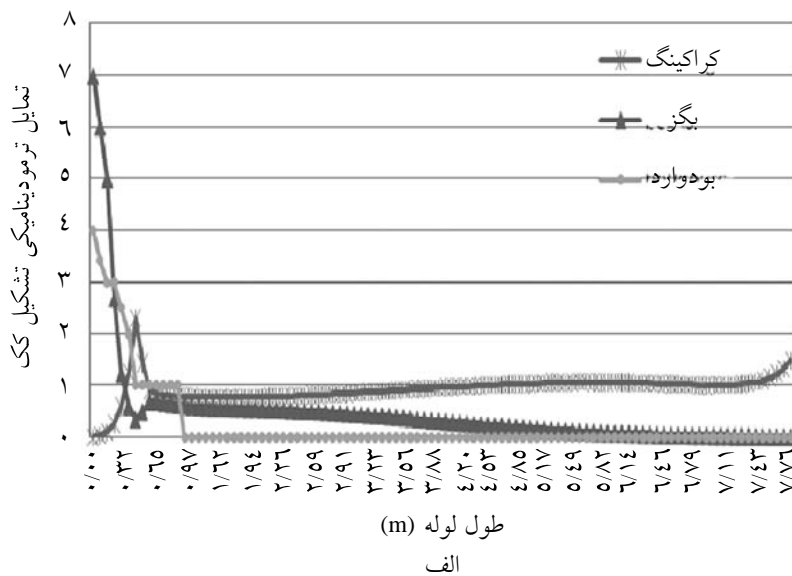
افزایش شار جرمی خوراک باعث افزایش عدد رینولدز گاز می‌شود. بالا رفتن عدد رینولدز گاز، میزان انتقال گرما را افزایش می‌دهد و با جلوگیری از پیدایش توزیع شعاعی جرم و دما درون راکتور، خطر تشکیل کربن را کم می‌کند.

## تأثیر نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی

افزایش بخار آب، میزان تبدیل متان را افزایش می‌دهد. برای جلوگیری از تشکیل کک در راکتور می‌توان مقدار بخار آب را در خوراک افزایش داد.

در شکل ۶ تمایل ترمودینامیکی تشکیل کک در نسبت‌های بخار آب به متان ۲/۵ و ۴ در جداره لوله رسم شده است.

با توجه به این شکل‌ها مشخص می‌شود که افزایش بخار آب، تمایل ترمودینامیکی تشکیل کک در بسیاری از نقاط را کاهش می‌دهد. لازم به ذکر است که بخش قابل توجهی از خوراک ریفرمر میدرکس از گازهای خروجی کوره محوری تأمین می‌گردد. این گازهای خروجی حاوی مقادیر قابل توجهی از CO و CO<sub>2</sub> می‌باشد، لذا در ریفرمر میدرکس جهت افزایش نسبت بخار آب به متان محدودیت وجود دارد و اقتصاد کلی فرایند را با چالش مواجه می‌کند. طراحی ریفرمر میدرکس به گونه‌ای است که کمترین مقدار بخار آب و بیشترین مقدار دی اکسید کربن در خوراک آن وجود داشته باشد.



شکل ۶- امکان تشکیل کک در جداره لوله در نسبت بخار آب به متان الف) ۲/۵ و ب) ۴

## نتیجه گیری

در این تحقیق مدل سازی دوبعدی ریفرمر میدرکس انجام شد. معادلات ریاضی به دست آمده با نرم افزار MATLAB حل گردید و با استفاده از قوانین ترمودینامیکی به بررسی امکان تشکیل کک پرداخته شد. نتایج نشان می دهد که در تمام طول لوله ها احتمال انجام واکنش های تشکیل کک وجود دارد. در  $0.75$  m طول اولیه لوله، تمایل انجام واکنش های بگز و بودوارد بسیار زیاد است. بعد از این طول، تمایل انجام واکنش کراکینگ متان تا طول  $6.75$  m در مرکز لوله ها و بعد از آن تنها در جداره وجود دارد. همچنین انجام واکنش بگز در سراسر طول لوله محتمل است. مهم ترین روش برای کاهش تشکیل کک، حفظ شرایط عملیاتی در مقادیر تعیین شده توسط سازنده واحد و کاتالیزور است. همچنین ترکیب مناسب خوراک ورودی و استفاده از کاتالیست های مناسب، واحد را به سمت تشکیل کک پایین تر پیش خواهد برد [۱].

## تشکر و قدردانی

بدین وسیله نویسندگان از حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر از ادامه طرح پژوهشی مدل سازی و شبیه سازی دوبعدی ریفرمینگ متان با بخار آب که این مقاله از طرح مذکور استخراج یافته است، تشکر و قدردانی می نمایند.

## علائم و نشانه ها

$a$ : ضریب نمایی واکنش بر حسب (kmol/kg of catalyst.s)  
 $P$ : فشار بر حسب (Pa)  
 $A_r$ : سطح دیواره نسوز به واحد حجم خالی لوله ( $m^2/m^3$ )  
 $P_r$ : عدد پراتل  
 $A_r$ : سطح لوله به واحد حجم خالی لوله ( $m^2/m^3$ )  
 $P_{erh}$ : عدد پکلت شعاعی حرارت  
 $C_p$ : ظرفیت ویژه گرمایی در فشار ثابت (J/kg.K)  
 $Perm$ : عدد پکلت شعاعی جرم  
 $d_{cat}$ : قطر کاتالیست بر حسب (m)  
 $Q$ : ارزش حرارتی سوخت ( $W/m^2$ )  
 $D_e$ : ضریب نفوذ اجزاء در دانه های کاتالیست (m/s)  
 $R$ : ثابت جهانی گازها (J/mol.K)

$d$ : قطر بر حسب (m)

$Re$ : عدد رینولدز

$E_a$ : انرژی فعال سازی (J/mol)

$T$ : دما بر حسب کلوین

$E_{fg}$ : توان نشر گاز های حاصل از احتراق ( $W/m^2$ )

$U$ : ضریب کلی انتقال حرارت ( $W/m^2K$ )

$E_f$ : توان نشر سطح خارجی لوله (جسم سیاه) ( $W/m^2$ )

$u$ : سرعت گاز فرآیند (m/s)

$F$ : شار حرارتی وارد بر لوله ( $W/m^2$ )

$X$ : درصد تبدیل واکنش دهنده ها

$G$ : شار جرمی ( $kg/m^2.s$ )

$\Delta H$ : گرمای واکنش (J/mol)

$K$ : ثابت سرعت واکنش ها (kmol/kg of catalyst.s.pa)

$Ka$ : ضریب جذب گازهای کوره (m/l)

$Keq$ : ثابت تعادلی واکنش های ریفرمینگ

$L_{cat}$ : طول کاتالیست (m)

$n_{H_2}$ : مول هیدروژن تولید شده (mol/sec)

## لیست حروف یونانی

$\varepsilon$ : ضریب نشر

$\lambda$ : ضریب نفوذ شعاعی حرارت ( $Wm^2/K$ )

$\eta$ : ضریب تاثیر در واکنش ها

$\rho_{cat}$ : دانسیته کاتالیست ( $kg/m^3$ )

$\nu$ : تخلخل بستر کاتالیستی

$\sigma$ : ثابت استفان بولتزمن ( $5.66e^{-8}$ )  $W/m^2K^4$

$\rho_g$ : دانسیته گاز فرآیند ( $kg/m^3$ )

$\beta$  و  $\lambda$ : پارامترهای تعریف شده در رابطه های ۳۹، ۳۸ و ۴۰

## زیر نویس ها

$bed$ : بستر کاتالیست

$cat$ : کاتالیست

$fg$ : گاز های حاصل از احتراق

$i$ : سطح داخلی لوله

$z$ : شمارنده واکنش

$o$ : سطح خارجی لوله

$pg$ : گاز فرآیند

$r$ : دیواره نسوز

$t$ : لوله

## مراجع

- [1] Sadri M., Vakhshouri K. and Hashemi M. M. Y. M., "Coke Formation Possibility During the Production of Reducing Gas in Large Scale Direct Reduction Plant", *Ironmaking and Steelmaking*, 34,1-7, 2007.
- [2] Wagner E. S. and Froment G. F., "Steam Reforming Analyzed" *Hydrocarbon Processing*, pp. 73, 69-77, 1992.
- [3] Soneck J. W., Froment G. F. and Fowles M. "Steam/CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO<sub>2</sub>, By H<sub>2</sub>, and by Steam :Kinetic Study", *Ind. Eng. Chem. Res.*,41, pp. 4252-4265, 2002.
- [4] Farhadi F., Hashemi M. M. Y. M. and Babaheidari M. B., "Radiative models for the furnace side of a Bottom-fired Reformer", *Applied Thermal Engineering*, 25, pp. 2398-2411, 2005.
- [5] Deken D., Devos J. C., Froment G. F., *Steam Reforming of natural gas: Kinetics, Diffusional Influence and Reactor Design*, *Chem. rea. Eng.*, 1982, 196.
- [6] Hyman M. H., *Simulate Methane Reformer Reaction*, *Hydrocarbon, Processing*, July, 1968,131-137.
- [7] Gunn D. J., "Axial and Radial Dispersion in Fixed Beds", *Chem. Eng. Sci.*, 42, pp. 363-373, 1987.
- [8] Borkink J., Westerterp K. R., "Influence of Tube and Particle Diameter on Heat Transfer in Packed Beds" *AIChE J*, 38, pp. 703-715, 1992.
- [9] Ergun S., "Fluid Flow through Packed Beds", *Chem. Eng. Prog.* pp. 48,89-94, 1952.
- [10] Akers W. W. and camp D. P., "Kinetics of the Methane Steam Reaction", *AIChE J*,4, pp. 471-474, 1995.
- [11] Singh C. P. P. and Saraf D. N., "Simulation of side-fired hydrocarbon reformers", *Ind.Eng. Chem. Process*,18, pp. 1-7, 1979.
- [12] Elnashaie S. S. E. H., solaman M. A., Al-Ubaid A. S. and Adris A., "On the Non-monotonic Behavior of Methane-Steam Reforming Kinetics", *Chem. Eng. Sci.*, 454,91-501, 1990.
- [13] Froment, G. F. and Bischoff, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2<sup>th</sup> Edition, Wiley publication, New York, 1999.
- [14] Trambouze P., Landeghem H. V., and Weuquier J. P. *Chemical Reactors*, Gulf Publication Company, Texas, 1988.
- [15] Daubert T. E. and Danner R. P., *Design Institute for Physical Property Data*, American Institute of Chemical Engineers, Hemisphere Publishing, 1991.
- [16] Prausnitz J. M., Lichtenthaler R.N. and Azevedo E.G.D., *Molecular Thermodynamics of fluid phase equilibria*, 3<sup>rd</sup>, Prentice Hall PTR, 1999.
- [17] Filla M. "An Improved Rosler \_type Flux Method for Radiative Heat Transfer in one dimensional Furnace", *Chem .Eng.Sci.*, 39, pp. 159-161, 1984.