

چکیده:

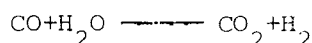
هدف پروژه شناخت و بررسی فرآیند تبدیل کاتالیزوری گاز طبیعی با بخار آب (STEAM METHANE REFORMING) واحد S.M.R. با استفاده از مدل ریاضی مناسب و شبیه سازی واحد فوق است (MODELING & SIMULATION). در این پروژه ابتدا پارامترهای عملیاتی واحد نامبرده محاسبه شده است. سپس با تغییر پارامترهای مختلف با استفاده از برنامه کامپیوتری، تاثیر هر یک از پارامترها بر درصد تبدیل و خلوص محصول نهایی و نحوه تغییر آن در طول راکتور ارائه شده است. ویژگی این پروژه را شاید بتوان تکیه بر به دست آوردن رابطه پارامترهای موجود در مدل‌های سینتیکی و ریاضی انتخاب شده با شرایط عملیاتی که در هر مقطع از راکتور برقرار باشد دانست. در بیشتر شبیه سازیهای انجام شده در گذشته، برای سهولت کار برای این پارامترها نظیر دمای واکنش، ظرفیت گرمایی، گرانشی، جرم مولکولی، ضریب نفوذ و ضریب تاثیر پذیری و در طول راکتور مقدار متوسطی در نظر گرفته شده است ولی در پروژه فعلی سعی شده برای تمام این پارامترها روابط دقیق و واحد امکان ساده ای به صورت تابعی از فشار، دما و درصد تبدیل در طول راکتور به دست آورده شود.

مقدمه:

در فرآیند تبدیل کاتالیزوری با بخار آب، تبدیل کاتالیزوری هیدروکربنها و بخار آب به هیدروژن و اکسیدهای کربن صورت می‌گیرد. خوراک هیدروکربنی می‌تواند گاز طبیعی (که اساساً از متان تشکیل شده است) و یا برشهای سنگین‌تر نانفتا باشد. در مورد متان، واکنشهای اصلی به صورت زیرند:



واکنش شیفت



واکنش بر روی بستری از کاتالیزور اکسید نیکل که معمولاً "دانه‌های آن به شکل حلقه‌های راشیگ است صورت می‌گیرد. دانه‌های کاتالیزور در داخل لوله‌های عمودی (به قطر ۳ تا ۵ اینچ) قرار دارند و گاز فرآیند از بالا به پایین از روی این بسترها عبور می‌کند. واکنش کلی تبدیل کاتالیزوری به شدت گرماگیر است و بنابراین باید لوله‌های محتوی کاتالیزور را در یک کوره قرار داد تا حرارت لازم را از مشعلها دریافت کنند.

در این فرایند عوامل موثر بر میزان تبدیل عبارت انداز نسبت بخار آب به کربن، دما و فشار هر مقطع راکتور بدین ترتیب که افزایش نسبت بخار به کربن افزایش دما و کاهش فشار در هر مقطع موجب بالا رفتن درجه تبدیل

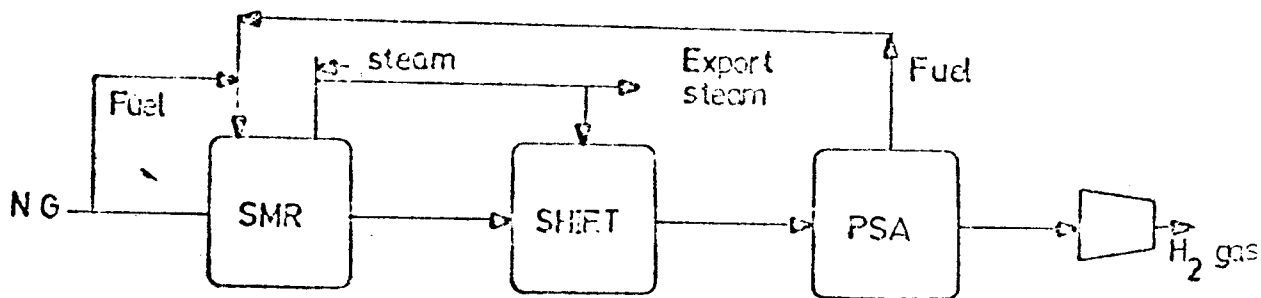
می‌شود.

در این فرآیند، برای حل معادله‌های موازنه جرم و انرژی در طول بستر کاتالیزوری، نیاز به شناخت پارامترهای موجود در این معادلات است و برای انجام یک شبیه سازی دقیق، به دست آوردن روابط قابل اطمینان و نسبتاً ساده‌ای که به اتکای آنها بتوان مقادیر این پارامترها را در مقاطع مختلف بستر برحسب شرایط عملیاتی موجود در آن مقطع (مانند دما، فشار، جزء مولی) محاسبه کرد، ضروری است. روابط عرضه شده در این مبحث که همگی رابطه‌ای مستقیم بین پارامتر مورد بررسی و شرایط عملیاتی سیستم برقرار می‌کنند به طور همزمان در یک برنامه کامپیوتری با مدل‌های ریاضی انتخاب شده برای سیستم قرار گرفته‌اند و سیستم را با دقت شبیه سازی می‌کنند.

در این مقاله، ابتدا به عرضه فرمولهای کلاسیک و آنچه از منابع مختلف در رابطه با نحوه محاسبات پارامترهای عملیاتی واحد تبدیل کاتالیزوری با بخار، دست آمده است، می‌پردازیم و سپس مدل سازی، شبیه سازی و بهینه کردن شرایط عملیاتی این واحد، عرضه می‌شود.

در زیر شکل واحد تولید هیدروژن شامل فرآیندهای تبدیل کاتالیزوری با بخار متان (SMR) STEAM METHANE REFORMING شیفت

(Shift Conversion) و خالص سازی (PSA)
 (PRESSURE SWING ADSORPTION) ارائه شده است :



۱ - محاسبه مول معادل متان

بدست می آید (۲) :

$$(C_p)_{H_2O} = 7.4 + 2.45 \times 10^{-3} T \quad (4)$$

$$(C_p)_{H_2} = 6.52 + 0.78 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^{-5} T^2 \quad (5)$$

$$(C_p)_{CO} = 6.79 + 0.98 \times 10^{-3} T + 0.11 \times 10^{-5} T^2 \quad (6)$$

$$(C_p)_{CO_2} = 10.57 + 2.1 \times 10^{-3} T - 2.06 \times 10^{-5} T^2 \quad (7)$$

$$(C_p)_{CH_4} = 3.381 + 18.044 \times 10^{-3} T - 4.3 \times 10^{-3} T^2 \quad (8)$$

خوراک ورودی واحد SMR هیدروکربنهای گازی سبک (برش $C_1 - C_4$) است که قبل از ورود به بستر گرم شده و با عبور از روی کاتالیزور مخصوص، هیدروکربنهای سنگین تر از متان به متان تبدیل می شوند (۱). بررسیهای مختلف نشان داده است که هر هیدروکربن به اندازه تعداد کربنهای موجود معادل متان تولید می کند و بنابراین تعداد مول متان ورودی براساس رابطه زیر محاسبه می شود :

$$\text{moles of equivalent } CH_4 = \sum_{i=1}^n i C_{i,j} \quad (1)$$

مول معادل متان

حال اگر خوراک ورودی شامل متان، اتان، پروپان و بوتان باشد، کل متان معادل برابر خواهد بود با :

$$1 \times CH_4 + 2 \times C_2H_6 + 3 \times C_3H_8 + 4 \times C_4H_{10} \quad (2)$$

مول معادل متان

نسبت بخار به کربن نیز به صورت زیر محاسبه می شود :

$$\text{Steam to carbon ratio: } F_{H_2O} / F_{CH_4} \quad (3)$$

در این رابطه منظور تنها کربن موجود در ترکیبات هیدروکربنی است.

۳ - محاسبه ضریب هدایت حرارتی

فرض شده است که گاز فرآیند از ملکولهای خطی تشکیل شده است. در این صورت ضریب هدایت حرارتی آن از رابطه زیر محاسبه می شود (۳) :

$$\kappa'_g = (1.32 C_v + 3.4 - \frac{0.7}{T_r}) \left(\frac{\mu}{M_w} \right) = 7.83 \times 10^{-3} \times \left(\frac{M_w}{1.32 C_v + 3.4 - \frac{0.7}{T_r}} \right) \quad (9)$$

با استفاده از رابطه تجربی (۴) :

$$\frac{M_w}{\mu} = 460$$

۴ - محاسبه گرمای واکنشهای انجام شده در فرآیند

واکنشهای انجام شده در فرآیند SMR عبارت اند از :
 $\Delta H_{298} = 49.2 \text{ Kcal/mole}$ گرمگیر
 $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ واکنش تبدیل با بخار

۲ - محاسبه ظرفیت گرمایی

گاز فرایند که مجموعه ای از چند گاز خالص است، گاز کامل فرض شده است و ظرفیت گرمایی آن با گرفتن میانگین مولی ظرفیت گرمایی سازندهها به دست آمده است. ظرفیت گرمایی هریک از سازندهها نیز که تابع دماست، از روابط زیر

به دست می آید :

$$\frac{1}{D_{H_2O}^e} = \frac{1}{D_{K, H_2O}^e} - \frac{1}{\gamma_{H_2O}} \sum_{j=1}^n \frac{z_j}{D_{mj}} \quad (15)$$

در این رابطه فلاضریب استوکیومتری جزء z_j است که برای محصولات ، مثبت و برای ترکیب شونده ها منفی است. برای تعیین ضریب نفوذ نادسن ، از رابطه زیر استفاده شده است (۸) :

$$(D_k)_A = 9.7 \times 10^3 r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

که برای تبدیل به ضریب نفوذ نادسن موثر در

$$\text{ضرب می شود} \cdot \frac{\text{porosity } (\epsilon_s)}{\text{turtuosity } (\tau)}$$

برای محاسبه ضریب نفوذ ملکولی از رابطه Chapman Erskog استفاده شده است (۹) :

$$D_{AB} = 0.0018583 \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{P_t \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \quad (17)$$

با مشخص کردن ثابتهای لنارد جونز σ_{AB} و ϵ_{AB} (۸ و ۹) ، دو رابطه بالا صرفاً " برحسب دما و فشار خواهند بود و بنابراین در هر مقطع از بستر می توان نفوذ موثر اجزاء مختلف را به دست آورد .

با توجه به مطالب فوق ، λ رابطه به صورت توابعی از دما و فشار به دست آمده است که برای اختصار در اینجا تنها یکی از این روابط به عنوان نمونه داده شده است :

$$D_{CH_4, H_2O}^e = 7.539 \times 10^{-6} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P_t} \quad (18)$$

۷- محاسبه روابط استوکیومتری

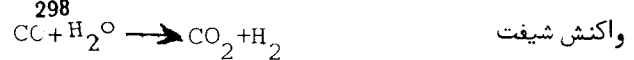
روابط مورد نیاز برای فشار جزء H_2O فشار جزء CO به صورت زیر داده شده است (۱۰) :

$$P_{H_2O} = P_{H_2O, s} \frac{De_{CH_4}}{D_{eH_2O}} (P_{CH_4} - P_{CH_4, s}) \quad (19)$$

$$- \frac{De_{CO_2}}{D_{eH_2O}} (P_{CO_2} - P_{CO_2, s}) \quad (20)$$

$$P_{CO} = P_{CO, s} - \frac{De_{CH_4}}{De_{CO}} (P_{CH_4} - P_{CH_4, s}) - \frac{De_{CO_2}}{De_{CO}} (P_{CO_2} - P_{CO_2, s})$$

گرمای واکنش شیف



برای محاسبه گرمای تشکیل مواد موجود در گاز فرآیند ، روابطی به طور تجربی به دست آمده است (۵) که با داشتن این روابط ، آنتالپی واکنشها برحسب دما (oK) بصورت زیر به دست می آید :

$$\Delta H_1: 45.29 \times 10^3 + 15.285T - 669.45 \times 10^{-5} T^2 \quad (10)$$

$$\Delta H_2: -10.23 \times 10^3 + 1.026T + 9.27 \times 10^{-4} T^2 \quad (11)$$

۵- محاسبه قطر هیدرولیکی معادل و طول مشخصه کاتالیزور در مورد کاتالیزوری که دانه هایش به صورت حلقه های راشیگ است ، قطر هیدرولیکی معادل از رابطه زیر محاسبه می شود (۶) .

$$D_p = \frac{D_o - D_i}{1 - \frac{D_i}{3D_o}} \quad (12)$$

که در آن D_o و D_i به ترتیب قطر خارجی و قطر داخلی حلقه راشیگ است .

برای محاسبه طول مشخصه دانه کاتالیزور ، حلقه راشیگ باز شده را همانند یک مکعب مستطیل با ضخامت کم (ورق) در نظر می گیریم که انتقال جرم اساساً " از دو سطح بزرگ آن صورت می گیرد ، به این ترتیب طول مشخصه به شکل زیر خواهد بود :

$$l_c = \frac{D_o (D_o - D_i)}{3D_o - D_i} \quad (13)$$

۶- محاسبه ضرایب نفوذ موثر در داخل دانه کاتالیزور ضریب نفوذ موثر اجزاء مختلف با توجه به اینکه جزء اضافی m در مخلوط گاز فرآیند وجود دارد ، از رابطه زیر محاسبه می شود (۷) .

$$\frac{1}{D_i^e} = \frac{1}{D_{ki}^e} + \frac{1}{D_{i,m}^e} \quad (14)$$

چون در این فرآیند ، بخار آب تنها ۵ برابر متان است ، بنابراین جزء اضافی محسوب شده ، ضریب نفوذ موثر آن از رابطه زیر

$$q = \frac{Q}{A} = u(T_w - T) \quad (26)$$

برای محاسبه u "Froment" در سال ۱۹۸۸، رابطه زیر را در مدل یک بعدی شبه همگن عرضه کرد (۱۲):

$$\frac{1}{u} = \frac{d_{ti}}{2\lambda_{st}} \ln\left(\frac{d_{te}}{d_{ti}}\right) + \frac{1}{\alpha i} \quad (27)$$

رابطه تجربی زیر، پارامتر مدل یک بعدی را به پارامترهای مدل دوبعدی مربوط می‌کند:

$$\alpha i = \frac{8\lambda_{er}\omega w}{8\lambda_{er} + \omega w d_{ti}} \quad (28)$$

که λ_{er} و ωw نیز به کمک چندین رابطه قابل محاسبه‌اند.

۹ - محاسبه افت فشار

مناسبترین معادله موجود برای محاسبه افت فشار در بستری‌های پر شده که تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد، معادله Ergun است (۱۳):

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150\mu \cdot u(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon^3} + \frac{1.75\rho u^2(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \quad (29)$$

در مقادیر بالای عدد رینولدز (از جمله فرآیند تبدیل کاتالیزوری بابخار)، می‌توان از جمله اول در مقابل $1/75$ صرف نظر کرد. در نتیجه معادله زیر بدست می‌آید:

$$\frac{\Delta p}{L} = (1.75) \frac{\rho u^2(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} + (1.75) \frac{G^2(1-\varepsilon)}{\rho d_p \varepsilon^3} \quad (30)$$

۱۰ - نتیجه گیری

روابطی که تاکنون عرضه شد، همزمان با مدل‌های ریاضی سیستم، در یک برنامه کامپیوتری قرار گرفته‌اند و سیستم شبیه سازی شده است. جدول شماره ۱ نمایانگر داده‌های مورد نیاز برنامه کامپیوتری و نیز نتایج به دست آمده است. شکل شماره ۱ نیز نمودار جریان شبیه ساز SMR را نشان می‌دهد. اینک مدل سازی و مشابه سازی واحد SMR تشریح می‌شود. در این رابطه، ابتدا مدل سینتیکی مورد استفاده معرفی شده است. سپس مدل ریاضی بستر پر شده با برقرار کردن موازنه جرم و حرارت و با استفاده از مدل شبه همگن

S معرف سطح خارجی کاتالیزور است.

برای به دست آوردن فشار اجزاء مختلف برحسب درصد تبدیل CO_2 و CH_4 که معادلات دیفرانسیل آنها در طول بستر موجود است، ابتدا باید درصد تبدیل را به صورت زیر تعریف کرد (۱۱):

$$X_{CH_4} = \frac{F_{OCH_4} - F_{CH_4}}{F_{OCH_4}} \quad X_{H_2} = \frac{F_{H_2} - F_{OH_2}}{F_{OCH_4}} \quad X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} - F_{OCO}}{F_{OCH_4}}$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO} - F_{OCO}}{F_{OCH_4}} \quad X_{H_2O} = \frac{F_{OH_2O} - F_{H_2O}}{F_{OCH_4}}$$

اندیس صفر نمایانگر ورود به راکتور است.

از ترکیب روابط استوکیومتری و روابط درصد تبدیل، روابطی برای فشار اجزای مختلف گاز فرآیند به صورت زیر به دست آمده است.

$$P_{H_2O} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{F_0} \left[F_{OH_2O} - F_{OCH_4} (X_{CH_4} + X_{CO_2}) \right] \quad (21)$$

$$P_{H_2} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{F_0} \left[F_{OCH_4} (3X_{CH_4} + X_{CO_2}) + F_{OH_2} \right] \quad (22)$$

$$P_{CO} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{F_0} \left[F_{OCH_4} (X_{CH_4} - X_{CO_2}) + F_{OCO} \right] \quad (23)$$

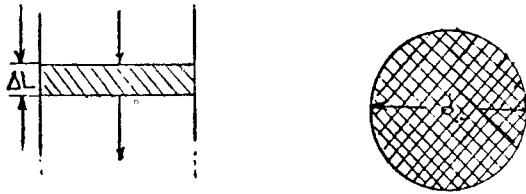
$$P_{CH_4} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{F_0} \left[F_{OCH_4} (1 - X_{CH_4}) \right] \quad (24)$$

$$P_{CO_2} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{F_0} \left[F_{OCH_4} \cdot X_{CO_2} + F_{OCO_2} \right] \quad (25)$$

با در دست داشتن روابط بالا و نیز معادلات دیفرانسیل درصد تبدیل و دماتر طول بستر و حل همزمان آنها با معادله‌های موازنه جرم بر روی دانه کاتالیزور، امکان به دست آوردن درصد تبدیل، ضریب تأثیر پذیری و دما در طول بستر به وجود می‌آید که در قسمت بعدی توضیح بیشتری داده خواهد شد.

۸ - محاسبه دمای دیواره در طول بستر

در اغلب شبیه سازیها یکی از پارامترهای مورد نظر دمای دیواره است. در حالت کلی، موازنه حرارتی بر روی یک برش استوانه‌ای راکتور، رابطه زیر را می‌دهد:



یک بعدی داده شده است . همچنین مدل ریاضی دانه منفرد کاتالیزور عرضه شده است . حل این معادلات دیفرانسیل غیر خطی به روش اختلاف معین است و با شبه خطی کردن سیستم ، پروفیل فشار جزء در داخل دانه کاتالیزور به دست می آید و ضریب تاثیر پذیری محاسبه می شود . حل معادلات دیفرانسیل بستر به کمک ضریب تاثیر پذیری ، دما و درصد تبدیل را در طول راکتور به دست می دهد . برای حل این دستگاه معادله های ناخطی از روش Runge-Kutta, 4th استفاده شده است .

با توجه به شکل بالا معادله های دیفرانسیل درصد تبدیل CH_4 و CO_2 در طول راکتور به صورت زیر به دست آمده است :

$$\frac{dx_{CH_4}}{dL} = \frac{A \eta_{CH_4} r_{CH_4}}{F_{CH_4}} \quad (33)$$

$$\frac{dx_{CO_2}}{dL} = \frac{H \eta_{CO_2} r_{CO_2}}{F_{CH_4}} \quad (34)$$

برای به دست آوردن معادله دیفرانسیل بیانگر تغییرات دما در طول بستر کاتالیزوری ، موازنه انرژی به شکل زیر انجام شده است :

انتالپی خروجی از حجم کنترل + انتالپی مصرف شده در حجم کنترل = حرارت ورودی از کوره به حجم کنترل + انتالپی ورودی به حجم کنترل .
با توجه به تغییرات پیوسته دما در طول بستر ، برش ΔL به یک جزء دیفرانسیلی تبدیل شده و رابطه نهایی به صورت زیر به دست می آید :

$$\frac{dT}{dL} = \frac{1}{G \cdot C_p} (\Delta H_{CH_4} \eta_{CH_4} r_{CH_4} + \Delta H_{CO_2} \eta_{CO_2} r_{CO_2} - \frac{4Q_c}{Di}) \quad (35)$$

روابط (۳۳) تا (۳۵) بیانگر مدل ریاضی تغییرات درصد تبدیل و دما در طول راکتور است که برای شبیه سازی راکتور به کار رفته است .

۱۱- مدل سینتیکی به کار رفته

مدل سینتیکی مورد استفاده یک مدل هیبرید است و از فرم لانگمیر-هنشلوود و قانون توانی پیروی می کند . برای دو واکنش تبدیل کاتالیزوری و شیفت ، روابط سینتیکی به صورت زیر به دست آمده است (۱۴) :

$$R_{RF} = K_R^0 \exp\left(\frac{-E_R}{RT}\right) \frac{P_{CH_4} - P_{CH_4}(eq)}{P_{CH_4}^{\alpha_R} \cdot P_{H_2O}^{\delta_R}} \quad (31)$$

$$R_{SF} = K_S^0 \exp\left(\frac{-E_S}{RT}\right) \frac{P_{CO} - P_{CO}(eq)}{P_{CH_4}^{\alpha_S} \cdot P_{H_2O}^{\delta_S}} \quad (32)$$

ضرایب و توانهای مجهول عبارت اند از (۱۵) :

$$K_R^0 = 9.286 \times 10^8 \text{ kmol}/(\text{Cat bed})_m \text{ 3hr Bar}$$

$$K_S^0 = 8.688 \times 10^5$$

$$E_R = 106,870 \text{ KJ/kmole} \quad E_S = 54,531$$

$$\alpha_R = 0.00 \quad \alpha_S = 0.00$$

$$\delta_R = 0.596 \quad \delta_S = 0.00$$

۱۲- مدلهای ریاضی انتقال حرارت و جرم در طول بستر کاتالیزوری

انتخاب مدل شبه همگن یک بعدی برای فرآیند S.M.R با توجه به شرایط عملیاتی موجود ، انتخابی مناسب برای طراحی و شبیه سازی سیستم است ، در این مبحث با فرض مدل شبه همگن یک بعدی ، معادله های تغییرات درجه حرارت و نیز تبدیل در طول بستر کاتالیزوری به دست آورده شده است .

۱۳- مدل ریاضی دانه منفرد کاتالیزور

همان گونه که قبلاً بیان شد، حلقه راشیگ را معادل یک ورق با طول مشخصه L_c در نظر گرفته ایم و به این ترتیب استفاده از مختصات دکارتی باعث سهولت محاسبات می شود. به علت کوچکی دانه کاتالیزور، گرادیان دما در داخل آن اندک است و می توان دانه را همدما فرض کرد. کم بودن ضخامت لایه فعال باعث می شود که بتوان از اثرات انتقال جرم از چهار وجه جانبی کاتالیزور که ضخامت کمی دارند صرف نظر کرد و تنها انتقال جرم را از سطوح بالا و پایین در نظر گرفت. با تعریف طول بدون بعد به صورت $w = \frac{L}{L_c}$ موازنه جرم روی دانه کاتالیزور به صورت زیر خواهد بود:

سرعت از بین رفتن CH_4 در داخل حجم کنترل + سرعت نفوذ CH_4 به خارج حجم کنترل = سرعت نفوذ CH_4 به داخل حجم کنترل.

با برقرار کردن این موازنه، معادله های دیفرانسیل زیر برای دانه منفرد به دست می آید:

$$\frac{d^2 P_{CH_4}}{dw^2} = \frac{RT}{\rho_B} \frac{L_c^2 \cdot \rho_p}{D_{CH_4}^e} \cdot r_{CH_4} \quad (36)$$

$$\frac{d^2 P_{CO_2}}{dw^2} = - \frac{RT}{\rho_B} \frac{L_c^2 \cdot \rho_p}{D_{CO_2}^e} \cdot r_{CO_2} \quad (37)$$

معادله های (۳۶) و (۳۷) با شرایط مرزی زیر مدل ریاضی دانه منفردند و برای شبیه سازی به کار رفته اند.

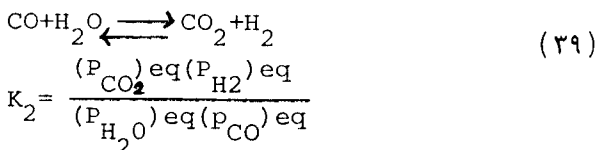
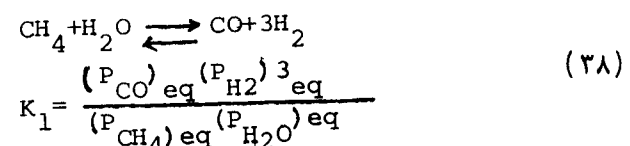
$$w=0 \quad dp_{CO_2}/dw=0, dp_{CH_4}/dw=0$$

$$w=1 \quad P_{CO_2}=P_{CO_2,s}, P_{CH_4}=P_{CH_4,s}$$

۱۴- محاسبه فشار جزء تعادلی CO_2 و CH_4

در مدل سینتیکی برای محاسبه سرعت واکنش در هر مقطع از بستریه فشار جزء تعادلی CO_2 و CH_4 در آن مقطع نیاز داریم. اما فشار جزء تعادلی بستگی به دما در هر مقطع و نیز درصد اجزاء و دمای خوراک ورودی دارد.

در حالت تعادل فشارهای جزئی اجزاء گاز فرآیند با کمک ثابت تعادل ترمودینامیکی به صورت زیر با یکدیگر مربوط اند.



مقدارهای K_1 و K_2 ثابتهای تعادل ترمودینامیکی واکنشهای تبدیل کاتالیزوری و شیفت به صورت زیر با درجه حرارت هر مقطع مربوط شده اند (۳):

$$K_1 = \text{EXP} \left(3053 - \frac{43.486}{T} + \frac{2421748}{T^2} + \frac{2.49 \times 10^9}{T^3} \right) \quad (40)$$

$$K_2 = \text{EXP} \left(-2.930632 + \frac{3606211}{T} + \frac{5042400}{T^2} \right) \quad (41)$$

در رابطه بالا T برحسب درجه رانکین و K_1 برحسب $(\text{atm})^2$ و K_2 بدون بعد است.

برای به دست آوردن فشار جزء تعادلی CO و CH_4 باید ۳ رابطه کمکی برای حذف P_{CO_2} ، P_{H_2} و P_{H_2O} به دست آورد و با کمک دو رابطه تعادلی داده شده، دستگاه معادله های ناخطی به دست آمده را حل کرد.

با برقرار کردن موازنه اتمی برای کربن، هیدروژن و اکسیژن، روابط زیر برای P_{CO_2} و P_{H_2} و P_{H_2O} به دست آمده است:

$$(P_{CO_2})_{eq} = \frac{T}{T_0} (P_{CO_2}^* + P_{CH_4}^*) - (P_{CH_4})_{eq} \quad (42)$$

$$(P_{CO_2})_{eq} + (P_{H_2O})_{eq} = \frac{T}{T_0} (P_{H_2O}^* - 2P_{CH_4}^*) + (2P_{CH_4})_{eq} + (P_{CO_2})_{eq} \quad (43)$$

$$(P_{H_2O})_{eq} = \frac{T}{T_0} (P_{H_2O}^* - 2P_{CH_4}^*) + (2P_{CH_4})_{eq} + (P_{CO_2})_{eq} \quad (44)$$

$$(P_{H_2O})_{eq} = \frac{T}{T_0} (P_{H_2}^* + 4P_{CH_4}^*) - (4P_{CH_4})_{eq} + (P_{CO_2})_{eq}$$

اکنون با داشتن سه رابطه بالا و گذاردن نشان در روابط (۳۸) و (۳۹) و کمک گرفتن از روابط (۴۰) و (۴۱) دو دستگاه معادله ناخطی به دست می آید که به روش نیوتن-رافسون حل می شود.

$$\eta_{CH_4} = \frac{-\rho_B D_{CH_4}^e \left(\frac{dP_{CH_4}}{dw} \right)_{w=1}}{\rho_P L_C^2 RT (r_{CH_4})} \quad (47)$$

علامت منفی نمایانگر شیب منفی است .

$$\eta_{CO_2} = \frac{\rho_B D_{CO_2}^e \left(\frac{dP_{CO_2}}{dw} \right)_{w=1}}{2 \rho_P L_C RT |r_{CO_2}|} \quad (48)$$

چون r در مقطعی منفی و در مقطعی دیگر مثبت خواهد شد لذا همواره مقدار مثبت آن در رابطه (۴۸) گذشته شده است .

۱۷ - پروفیل دما در طول بستر

با حل معادله‌های دیفرانسیل مدل ریاضی بستر به روش RUNGE-KUTTA و با کمک ضریب تاثیرپذیری پروفیل درجه حرارت در طول بستر محاسبه می‌شود .

۱۸ - بحث و نتیجه گیری :

با توجه به منحنیهای به دست آمده ، شکل (۱۰ تا ۱۵) ، شرایط عملیاتی را می‌توان به گونه زیر بررسی کرد :

الف - فشار

چنانچه از منحنی فشار شکل (۲) گاز فرآیند پیداست افت فشار در طول بستر کاملاً " خطی است و بنابراین برای فرآیند مزبور می‌توان رابطه‌ای خطی بین فشار و طول بستر عرضه کرد . با کمک چنین رابطه‌ای در هر مقطع از بستر می‌توان فشار کل گاز فرآیند را محاسبه کرد . منحنی حاصل را می‌شود به صورت معادله خطی $P=34.8-0.5L$ نوشت که در آن L فاصله از ابتدای بستر و P فشار در هر مقطع است .

ب - دمای متوسط گاز فرآیند و دمای دیواره :

منحنی های ارائه شده افزایش سریع درجه حرارت را تا طول ۵ متری بستر نشان می‌دهند ، شکل (۳) . دلیل آن

$$K_1 = \frac{(P_{CO})_{eq} \left[\frac{T}{T_0} (P_{H_2}^* + 4P_{CH_4}^*) - (4P_{CH_4} + P_{CO_{eq}}) \right]^3}{(P_{CH_4})_{eq} \left[\frac{T}{T_0} (P_{H_2O}^* - 2P_{CH_4}^*) + (2P_{CH_4} + P_{CO_{eq}}) \right]} \quad (45)$$

$$K_2 = \frac{\left[\frac{T}{T_0} (4P_{CH_4} + P_{H_2}^*) - 4P_{CH_4} + P_{CO_{eq}} \right] \left[\frac{T}{T_0} (P_{CH_4} + P_{CO_2}^*) - (P_{CH_4} + P_{CO_{eq}}) \right]}{(P_{CO_{eq}}) \left[\frac{T}{T_0} (P_{H_2O}^* - 2P_{CH_4}^*) + (2P_{CH_4} + P_{CO_{eq}}) \right]} \quad (46)$$

۱۵ - پروفیل فشار جزئی CH_4 و CO_2 در داخل دانه کاتالیزور

به دست آوردن پروفیل فشار جزئی CH_4 و CO_2 در درون دانه کاتالیزور برای محاسبه ضریب تاثیرپذیری ضروری است . حل معادله‌های دیفرانسیل (۳۶) و (۳۷) منجر به به دست آوردن پروفیل فشار جزئی CH_4 و CO_2 خواهد شد . از آنجائی که در واکنش تبدیل کاتالیزوری CH_4 به مصرف می‌رسد در نتیجه فشار جزئی متان در طول دانه کاتالیزور از سطح خارجی به سمت مرکز کاهش خواهد یافت و برعکس فشار جزء CO_2 از مرکز کاتالیزور تا سطح خارجی آن افزایش می‌یابد .

معادله‌های مزبور به کمک روابط فرم اختلاف معین از درجه خطای ۲ ، به دو دستگاه معادله دیفرانسیل وابسته و ناخطی تبدیل می‌شود و با ثابت گرفتن جملاتی که باعث ناخطی شدن سیستم می‌شود ، دو دستگاه به دست می‌آید که با حل کردن آنها به روش توماس ، پروفیل فشار جزء CH_4 و CO_2 در داخل دانه کاتالیزور به دست می‌آید .

۱۶ - محاسبه ضریب تاثیر پذیری

دوره متداول برای به دست آوردن ضریب تاثیر پذیری وجود دارد :

- ۱ - بدست آوردن سرعت متوسط در حجم دانه کاتالیزور که سرعت واقعی محسوب می‌شود .
- ۲ - استفاده از رابطه نفوذ و به دست آوردن سرعت نفوذ در سطح دانه کاتالیزور و برابر قرار دادن با سرعت واقعی واکنش با توجه به موازنه ابعادی .

با استفاده از روش دوم ، ضریب تاثیر پذیری برای دو جزء CH_4 و CO_2 به صورت زیر نوشته می‌شود :

تحت تاثیر افزایش دما و کاهش فشار قرار می‌گیرد کنترل کننده مرحله نفوذ به داخل دانه کاتالیزور خواهد بود. تغییرات زیاد ضرایب نفوذ موثر، استفاده از مقادیر متوسط را در طول بستر رد می‌کند.

هـ- گرمای ویژه گاز فرآیند

منحنیهای به دست آمده بیانگر افزایش گرمای ویژه گاز فرآیند است، شکل (۶). دلیل آن افزایش دما در طول بستر است. دیده می‌شود که پس از طول ۶ متری دما روبه کاهش می‌گذارد و از مقدار ماکزیم خود فرود می‌آید، منحنی گرمای ویژه نیز به تبعیت از این کاهش دارای شیب کمتری است، با توجه به منحنی به علت اینکه گرمای ویژه نسبت به دما چندان حساس نیست، انتخاب یک مقدار متوسط برای گرمای ویژه در طول بستر، انتخابی منطقی است. این مقدار برای فرآیند $SMR \frac{KJ}{Kg \cdot K}$ ۶۴ به دست آمده است و مقدار خطای این انتخاب برای ابتدا و انتهای راکتور به ترتیب ۱۳٪ و ۸۶٪ است. چنانکه دیده می‌شود میزان خطا چندان زیاد نیست، اما برای محاسبات دقیق استفاده از مقدار متوسط توصیه نمی‌شود.

و- فشار جزء تعادلی

منحنی تغییرات فشار جزء تعادلی CH_4 و CO_2 کاملاً با تغییرات دما هماهنگ است، شکل (۷)، زیرا با افزایش دما به علت اینکه CH_4 مصرف شونده و CO_2 تولید شونده است، فشار جزء تعادلی CH_4 کاهش و فشار جزء تعادلی CO_2 افزایش نشان می‌دهد. اما پس از طول ۶ متری که دما به تدریج شروع به کاهش می‌کند، فشار تعادلی CH_4 افزایش و فشار تعادلی CO_2 کاهش می‌یابد. از آنجا که فشار تعادلی CH_4 و CO_2 از اجزاء معادله‌های سرعت اند محاسبه دقیق مقدار این دو پارامتر در هر مقطع از راکتور ضروری است.

ز- پروفیل فشار جزء در داخل دانه کاتالیزور

منحنی‌های به دست آمده برای پروفیل فشار در داخل دانه کاتالیزور در ابتدای بستر ارائه شده است، شکل (۸). این منحنیها نشان دهنده کاهش فشار جزء CH_4 از سطح به سمت مراکز فعال کاتالیزور است و این به دلیل انجام گرفتن واکنش و مصرف CH_4 در داخل دانه است. برای CO_2 ، جهت منحنی، عکس CH_4 است و از سطح به سمت مراکز فعال کاتالیزور، فشار جزء CO_2 افزایش

سرعت زیاد واکنش گرمای شیف است. سپس تا نیمه بستر افزایش دما خواهیم داشت که ماکزیم دما در طول ۶ متری راکتور است و مقدار آن عبارت است از:

$$T_w = 1037.5 \text{ K}$$

پس از آن دما شروع به کاهش می‌کند که دلیل آن کاهش سرعت واکنش گرمای شیف است ولی مقدار کاهش آن بسیار جزئی است. با توجه به ماکزیم درجه حرارت در راکتور (1037.5 K) می‌توان، جنس لوله را برای افزایش مقاومت حرارتی انتخاب کرد. مقایسه دمای خروجی راکتور با دمای به دست آمده توسط شبیه سازی، نشان دهنده ۲/۶٪ خطا نسبت به نتایج تجربی است. این خطا می‌تواند به دلیل‌های زیر به وجود آمده باشد: دقیق نبودن ثابتهای سرعت معادله‌های سرعت ارائه شده و خطای روش ریاضی به کار رفته.

ج- ضریب تاثیر پذیری

منحنی‌های به دست آمده نشان دهنده کاهش ضریب تاثیر پذیری با افزایش طول بستر است شکل (۴). دلیل این کاهش، افزایش سرعت واکنش‌های شیف و فرمینگ در طول بستر و نیز افزایش دماست. منحنی ارائه شده برای ضریب تاثیر پذیری دی اکسید کربن نمایانگر تغییراتی به اندازه ۹۱٪ (نسبت به مقدار اولیه در ابتدای راکتور) است. میزان شدید این تغییرات استفاده از مقدار متوسط ضریب تاثیر پذیری را در شبیه سازی و طراحی رد می‌کند. برای متان میزان این تغییرات ۶۶٪ است بنابراین در نظر گرفتن تغییرات ضریب تاثیر پذیری در طول راکتور و محسوب کردن مقدار واقعی در هر مقطع از راکتور بسیار اساسی است و اصولاً "استفاده از مقدار میانگین آنگونه که در طراحی استفاده می‌شود صحیح نخواهد بود.

د- ضریب نفوذ موثر اجزاء واکنش

منحنیهای ارائه شده بیانگر افزایش ضریب نفوذ موثر تمامی اجزاست شکل (۵) و دلیل آن افزایش دما و نیز کاهش فشار در طول بستر است که هر دوی این عوامل تاثیر مثبت بر روی افزایش ضرایب نفوذ موثر دارند. تاثیر درجه حرارت و فشار بر روی ضریب نفوذ موثر برای بخار آب سریعتر افزایش می‌یابد و این جزء کنترل کننده نفوذ نخواهد بود بلکه CO_2 که کمترین ضریب نفوذ موثر را دارد و نیز با سرعت کمتری

می یابد که این به دلیل انجام گرفتن واکنش و تولید CO_2 است. با افزایش دما در طول بستر، شیب این منحنیها افزایش پیدا می کند و در نتیجه ضریب تاثیر پذیری که تابعی از پروفیل غلظت در داخل دانه است کاهش می یابد. وجود این پروفیلها بار دیگر لزوم استفاده از ضریب تاثیر پذیری در واکنشهای ناهمگن تاکید می کند.

ح - گرمای واکنشها

منحنیهای گرمای واکنش به دست آمده برای واکنشهای تبدیل کاتالیزوری و شیفیت، شکل (۹) نیز در طول بستر از دما تبعیت می کنند. افزایش دما تا طول ۶ متری بستر باعث افزایش گرمای واکنش شیفیت $\frac{Kcal}{kmole-k}$ تا ۸۹۸۰ - می شود و از آن پس گرمای واکنش شیفیت با شیب کم کاهش می یابد و در انتهای بستر به مقدار $(۸۲۸۴/۲)$ - $\frac{Kcal}{kmole-k}$ می رسد. میزان تغییرات از ابتدا تا انتهای بستر ۶/۶% است. برای واکنش تبدیل کاتالیزوری گرمای واکنش از ۵۲۷۰۰ در ابتدای بستر تا ۵۳۶۰۰ در طول ۶ متری بستر افزایش می یابد و از آن پس با شیب بسیار کم در انتهای بستر به مقدار $۵۳۵۴۲ \frac{Kcal}{kmole-k}$ می رسد. چنین تغییرات زیادی در طول بستر نشان دهنده این است که در نظر گرفتن مقدار متوسط برای گرمای واکنش ایجاد خطایی در حدود ۱۰% می کند و بنابراین باید این پارامتر را نیز در طول بستر محاسبه کرد.

ط - گرانی گاز فرآیند

منحنی به دست آمده برای گرانی گاز فرآیند بیانگر افزایش گرانی با طول است، شکل (۱۰). از آنجا که میزان این تغییرات زیاد است، در نظر گرفتن مقدار متوسط برای گرانی صحیح به نظر نمی رسد. مقدار گرانی از $\frac{kg}{m.hr}$ $۰/۳۸ \times ۱۰^{-۴}$ در ابتدای بستر تا $۰/۶۲ \times ۱۰^{-۴}$ در انتهای بستر تغییر می کند که میزان تغییرات نسبی آن ۶۳/۱۶% است.

فهرست منابع:

- 1- Simulate Methane Reformer Reactions by M.S. HYMAN Hydrocarbon Processing, July 1968, VOL.47.NO.7
- 2- Chemical Eng. Thermodynamics, J.M. Smith.
- 3- Properties of gases & Liquids; Sherwood & Reid
- 4- Catalyst Handbook
- 5- Enthalpy of formation for 700 major Organic Compounds; Carl Yaws & P.Y. Chiang, Chemical Eng. September 26, 1988 VOL 95, NO.13.
- 6- Heat exchanger Design Handbook VOL.2. Hemisphere Publication, P.J. Heggs
- 7- Aiche Journal , January 1989, VOL. 35, No.1
- 8- Chemical Eng. Kinetics J.M. Smith (1987)
- 9- Heterogenous Reactor Design, Lee (1985)
- 10- Chemical & Catalytic Reactor Modeling A.C.S Sym. (1984)
- 11- Simulation of Steam Reformers For methane, M.A. Soliman, Chemical Eng. Science, VOL.43, NO 8 pp. 1802-1806 (1988)
- 12- Methane Steam Reforming II. Diffusion Limitation & Reactor Simulation G.F. FROMENT & J. Xu. Aiche Journal VOL 35, NO.1 (1989),
- 13- Heat exchanger Design Handbook VOL.2
- 14, 15 Intrinsic Kinetics and Design Simulation In complex Reaction Network: Steam Methane Reforming, Chemical Eng. Sai, VOL.43.NO.8 (1988).
- 16- Chemical Reactor Design For Process Plants. VOL.2. Rose (1977).
- 17- Applied Numerical Methods Carnahan (1985)
- 18- Mathematical Modeling of Heterogenous Catalytic Reactors; Karanth & Hughes, CAT., Rev. Sci, Eng. 9(2), 169-208 (1974).

نشانه های به کار رفته

مربوط به ضریب هدایت حرارتی			مربوط به ضریب هدایت حرارتی	
Cp	Kcal/Kmole ^{ok}	ظرفیت گرمایی	xi	درصد تبدیل جزء i
Cv	kcal/Kmole.ok	ظرفیت گرمایی در حجم ثابت	A	m ² سطح مقطع راکتور i
M _w		جرم ملکولی گاز فرآیند	η	ضریب تاثیرپذیری جزء i
μ	Kg/m.s	گرانروی گاز فرآیند	FCH ₄	kmole مول معادل متان ورودی
Tr		دمای گاهی	ri	Kmole / i ³ سرعت واکنش تولید یا مصرف جزء i
Kg	cal/m ² .s.k	ضریب هدایت حرارتی گاز فرآیند	ΔHi	Kcal/Kmole آنتالپی واکنش
ΔH	Kcal/mole	آنتالپی واکنشها	T	°k دما در هر مقطع از راکتور
Do	Cm	قطر خارجی حلقه راشیگ	T _s	°k دمای دیواره در هر مقطع از راکتور
Di	Cm	قطر داخلی حلقه راشیگ	G	kg/m ² .hr سرعت جرمی
l _c	cm	طول مشخصه حلقه راشیگ	C _p	Kcal/Kg.°k ظرفیت گرمایی
D _k	cm ² /s	ضریب نفوذ نادسن	D _i	m قطر داخلی لوله راکتور
r	cm	شعاع متوسط حفره	L	m طول راکتور
T	°k	دما	Q	kcal/m ² .hr شارحرارتی وارد شده از کوره
DAB	cm ² /s	ضریب نفوذ ملکولی	P _i	bar فشار جزیبی جزء i
P _t	atm	فشار کل سیستم	w = $\frac{L}{L_c}$	طول بدون بعد
F _o		تعداد کل مولهای ورودی	R	m ³ .bar/Kmole ^{°k} ثابت گازها
T _{o,T}	°k	دمای گاز فرآیند در ورودی و در هر مقطع از راکتور	ρ _p	Kg/m ³ چگالی دانه کاتالیزور
P _{o,P}	bar	فشار ورودی و در هر مقطع از راکتور	ρ _B	Kg/m ³ چگالی بستر
λ _{st}	kcal/m ² -hr.ok	ضریب هدایت حرارتی دیواره	D _i ^e	m ² /hr ضریب نفوذ موثر جزء i
dt _i , dt _e	m	قطر داخلی و خارجی لوله	T	°k دما
α _i	Kcal/m ² .hr.ok	ضریب هدایت حرارتی جابه جایی در بسترهای پر شده	L _c	m طول مشخصه کاتالیزور
α _w	"	ضریب انتقال حرارت جابه جایی		
λ _{er}	"	ضریب هدایت حرارتی موثر شعاعی		
k's	"	ضریب هدایت حرارتی دانه جامد		
K/g	"	ضریب هدایت حرارتی گاز فرآیند		
ε _B		تخلخل بستر		

s

مربوط به ضریب هدایت حرارتی

مربوط به قطر هیدرولیکی

مربوط به ضرایب نفوذ

مربوط به روابط استوکیومتری

مربوط به محاسبه دمای دیواره

مربوط به روابط مدلهای انتقال

مربوط به مدل دانه منفرد کاتالیزور

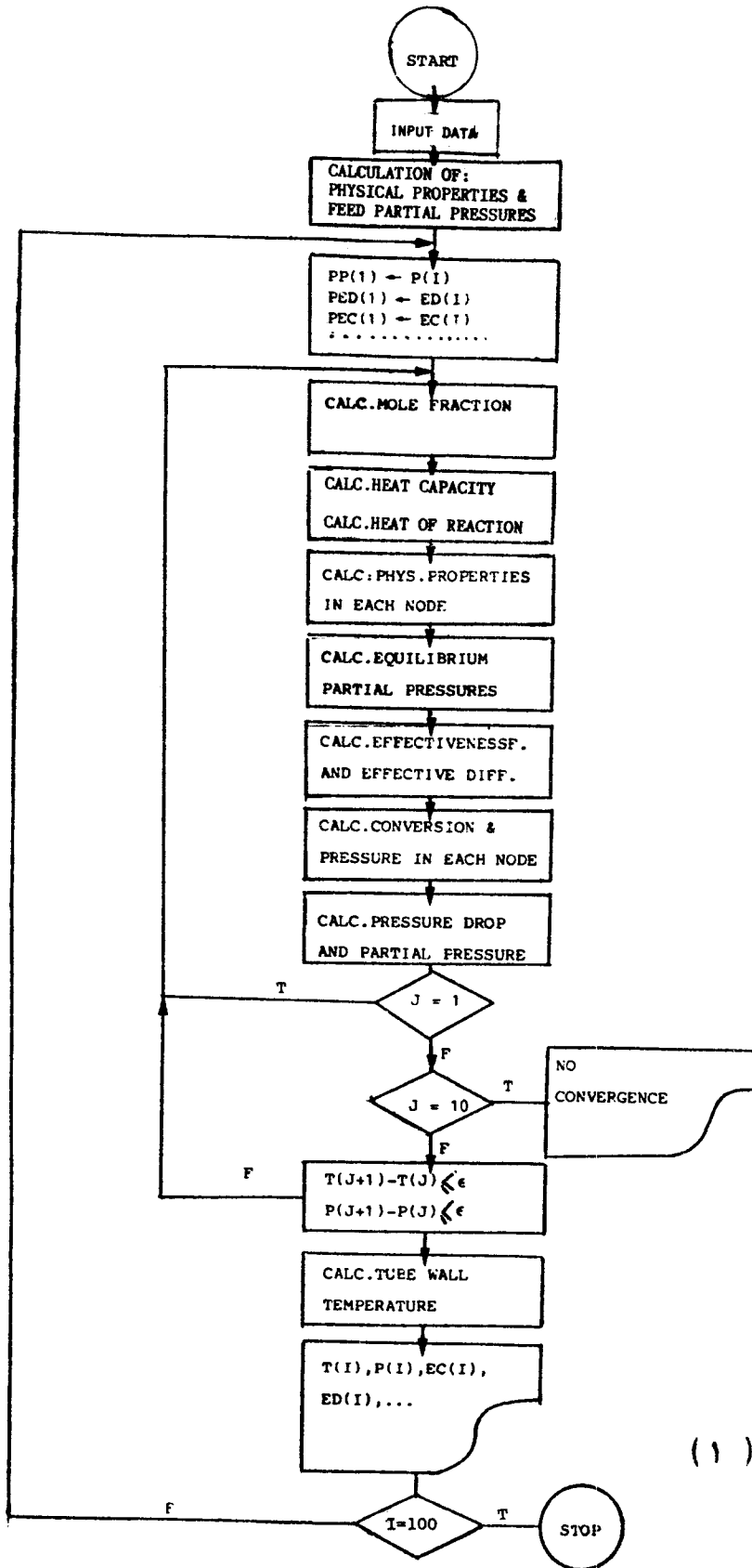
جدول شماره ۱ - داده های ورودی و خروجی برنامه کامپیوتری

INPUT DATA:

INCREMENT LENGTH	.12
VOLUME PERCENT OF CH ₄	81.5
VOLUME PERCENT OF C ₂ H ₆	7
VOLUME PERCENT OF C ₃ H ₈	5.5
VOLUME PERCENT OF C ₄ H ₁₀	4.5
VOLUME PERCENT OF CO ₂	1.5
PROCESS GAS FLOW RATE (STD M ₃ /HR)	69.5
STEAM FLOW RATE (KMOLE/HR)	17
INLET TEMPERATURE	727.4
INLET PRESSURE	34.8
TUBE LENGTH (M)	12
INSIDE DIA. OF TUBE (M)	9.350001E-02
OUTSIDE DIA. OF TUBE (M)	.13
HEATED LENGTH OF TUBE (M)	12
HEAT FLUX (KCAL M ² HR)	60000
INSIDE DIA. OF PELLET (M)	.006
OUTSIDE DIA. OF PELLET (M)	0.16
BULK DENSITY OF BED (KG/M ³ OF BED)	1262.5
POROSITY OF BED	.6
POROSITY OF PELLET	.362
MEAN PORE RADIUS (A°)	1600
MEAN PORE LENGTH (CM)	.1588
TORTUOSITY FACTOR	3
CATALYST PELLET DENSITY (KG/M ³)	2355.2

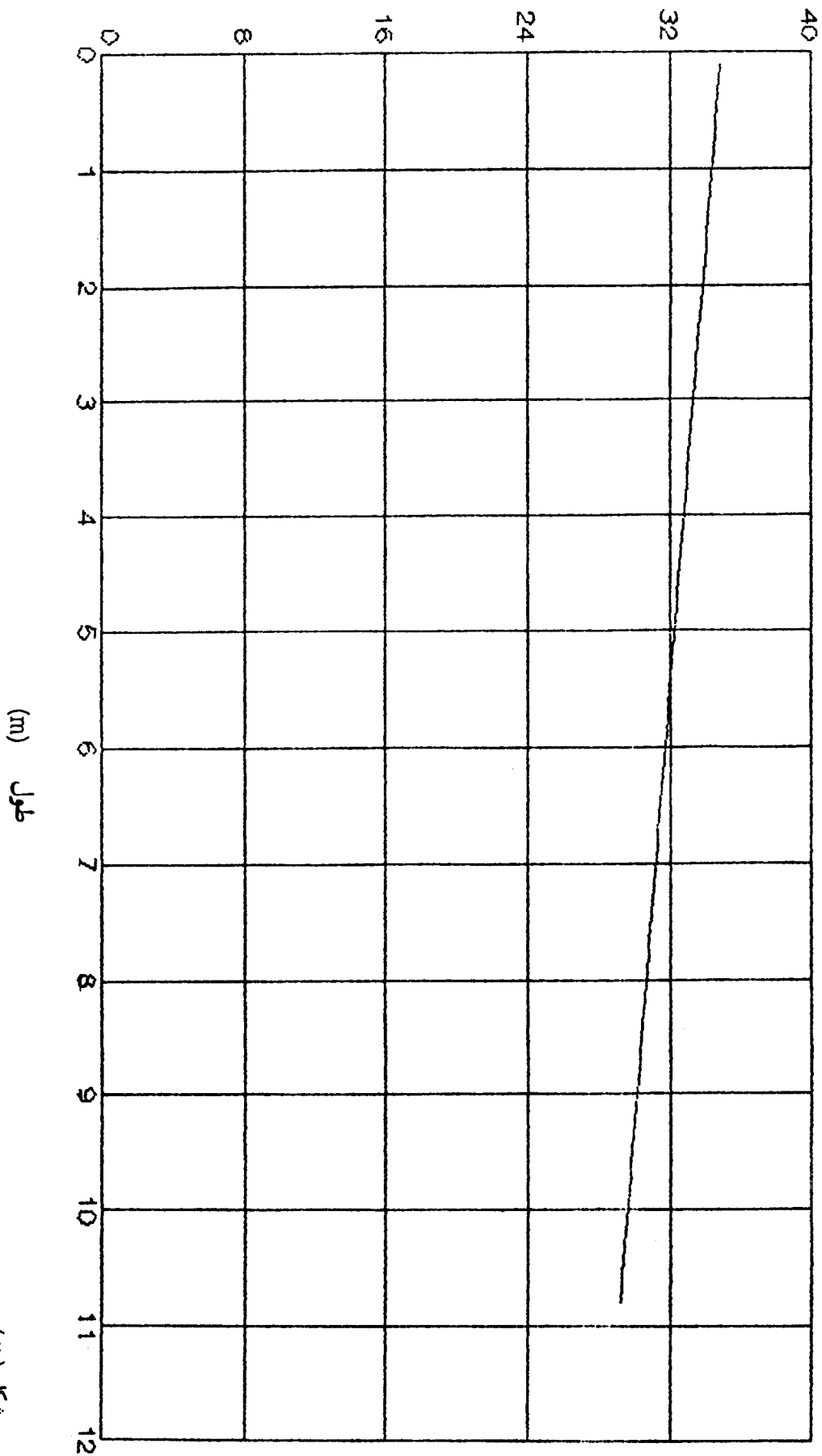
OUTPUT DATA:

STEAM TO CARBON RATIO	4.217114
HYDRAULIC DIAMETER OF CAT. PELLET	1.142857E-02
CHARACTERISTIC LENGTH OF CAT. PELLET	3.809525E-03
SUPERFICIAL MASS VELOCITY	54332.99



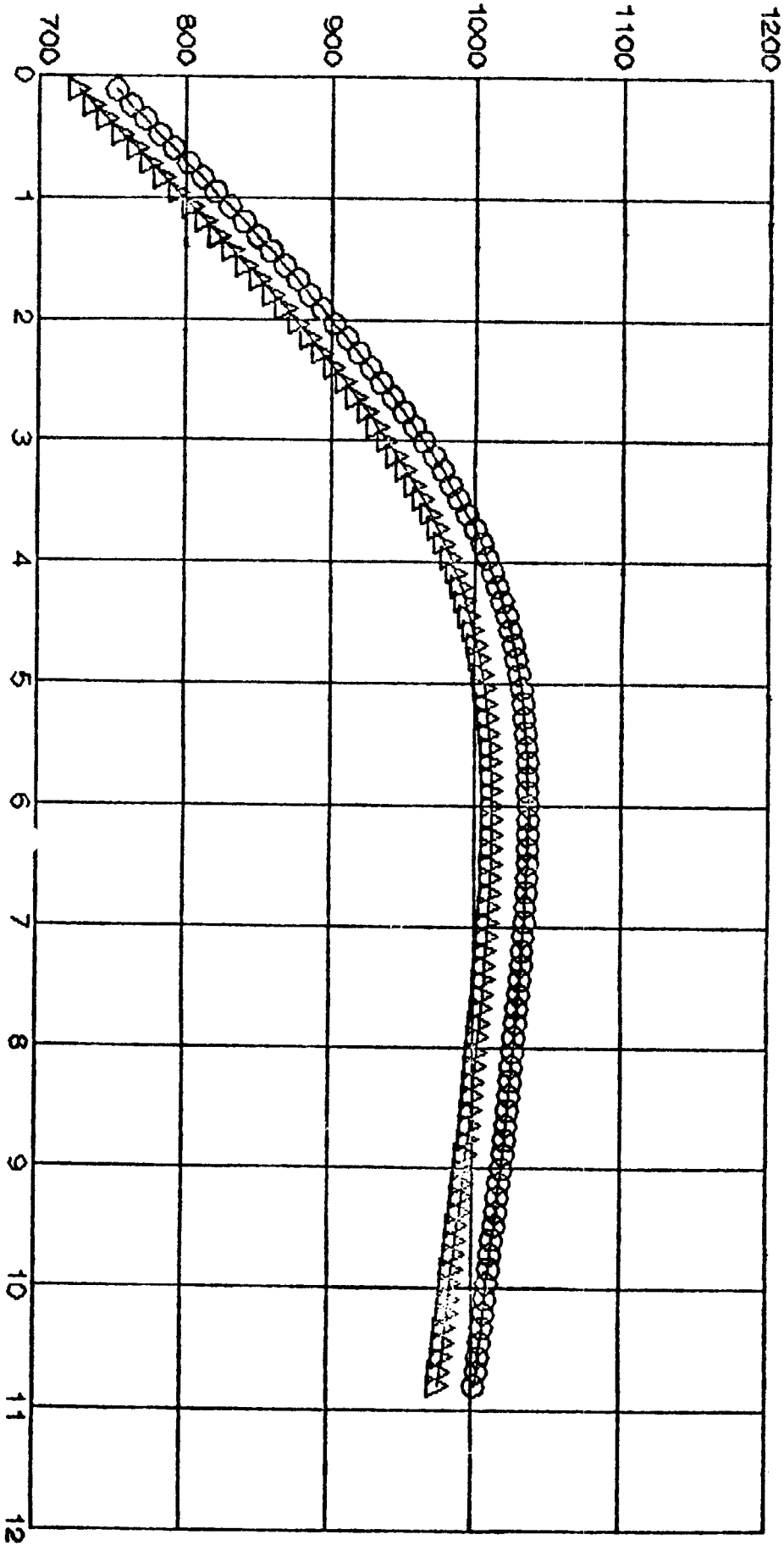
شکل (۱)

فشار (bar)



فشار کار و آبی

دما (K)



دمای گاز فرآیند و دیواره داخلی لوله

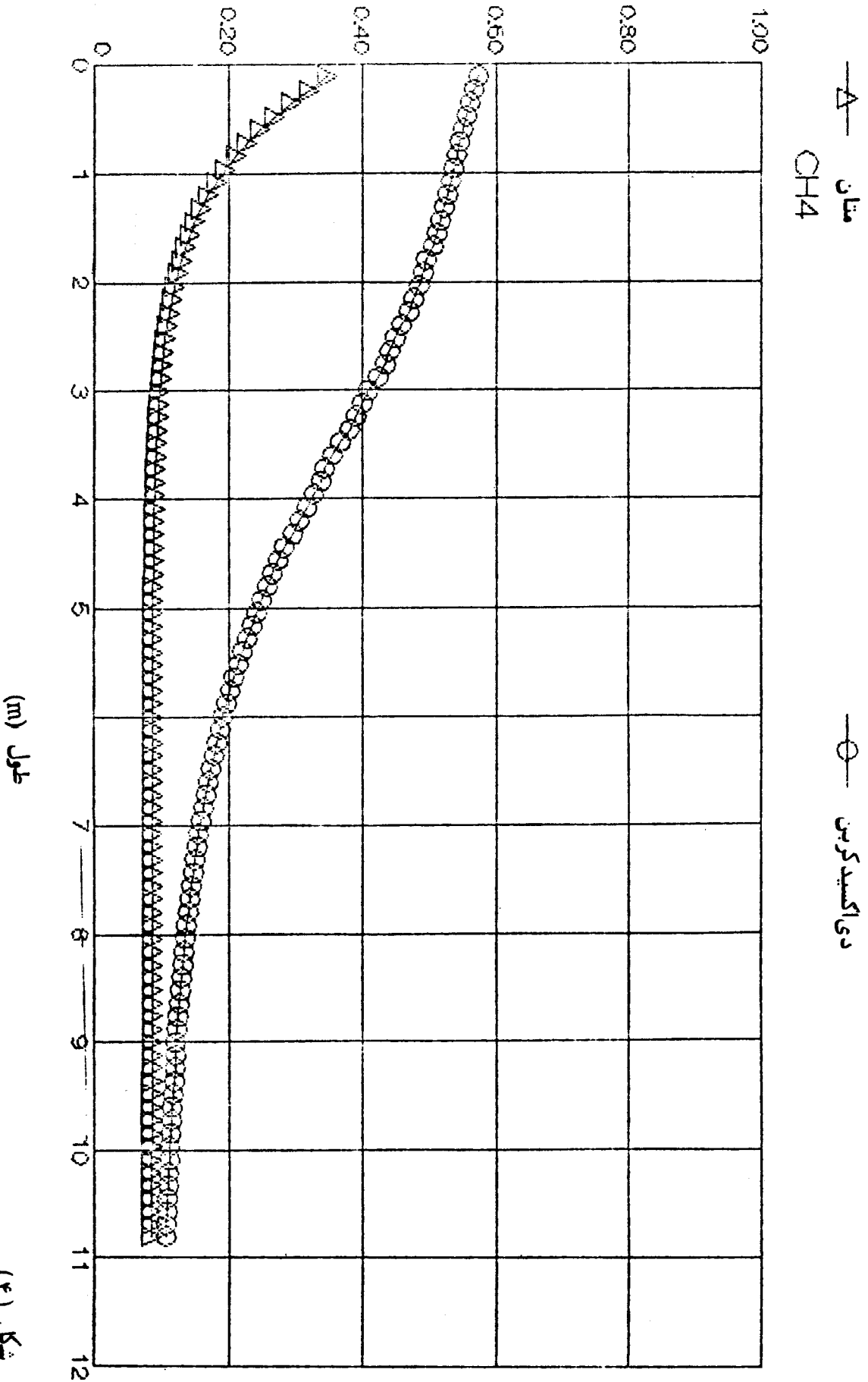
—△— دمای گاز فرآیند

—○— دمای دیواره داخلی لوله

طول (m)

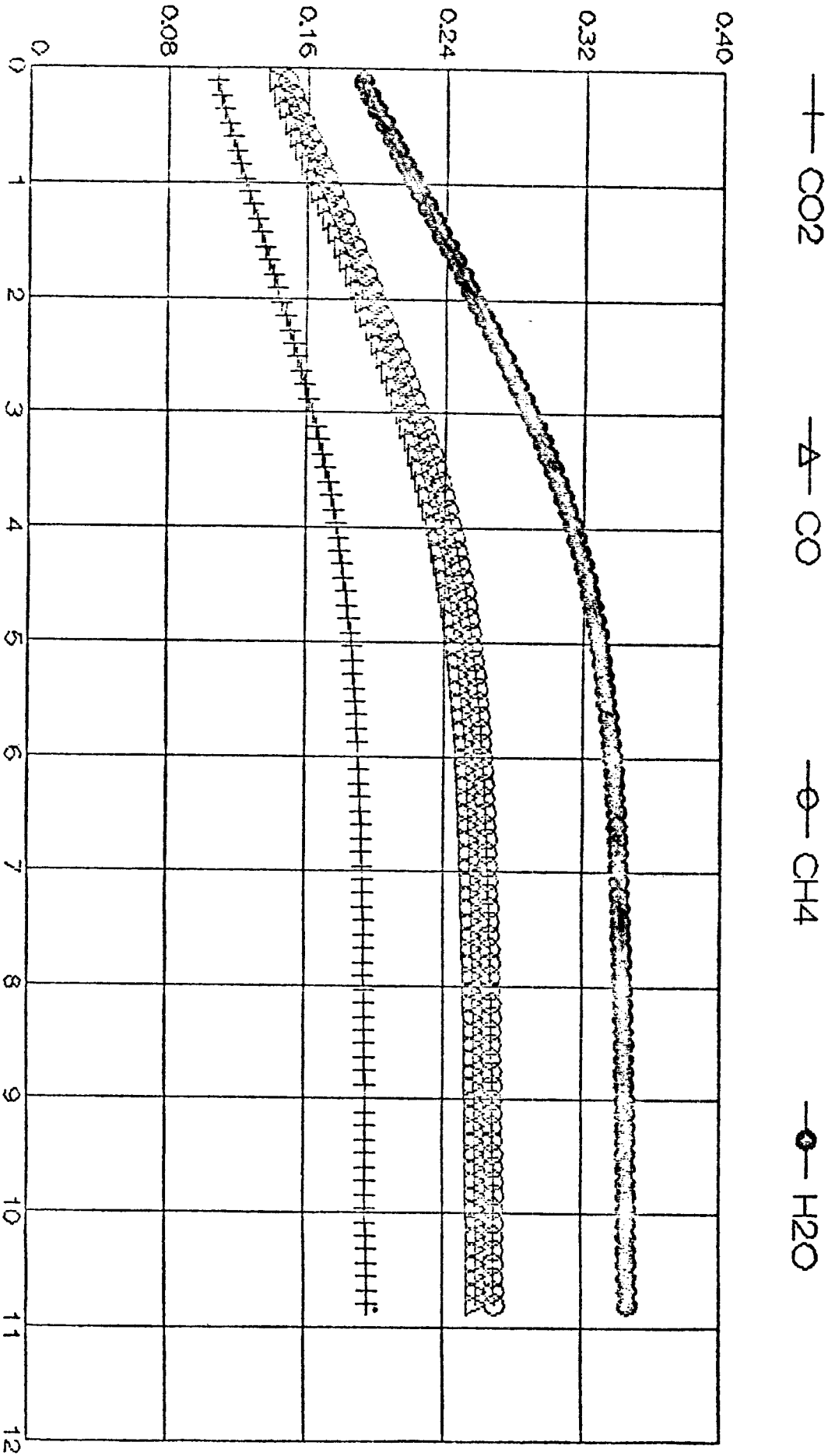
شکل (۲)

ضریب تاثیر پذیری (E-1)



ضریب نفوذ موثر (E-2)

ضریب نفوذ موثر

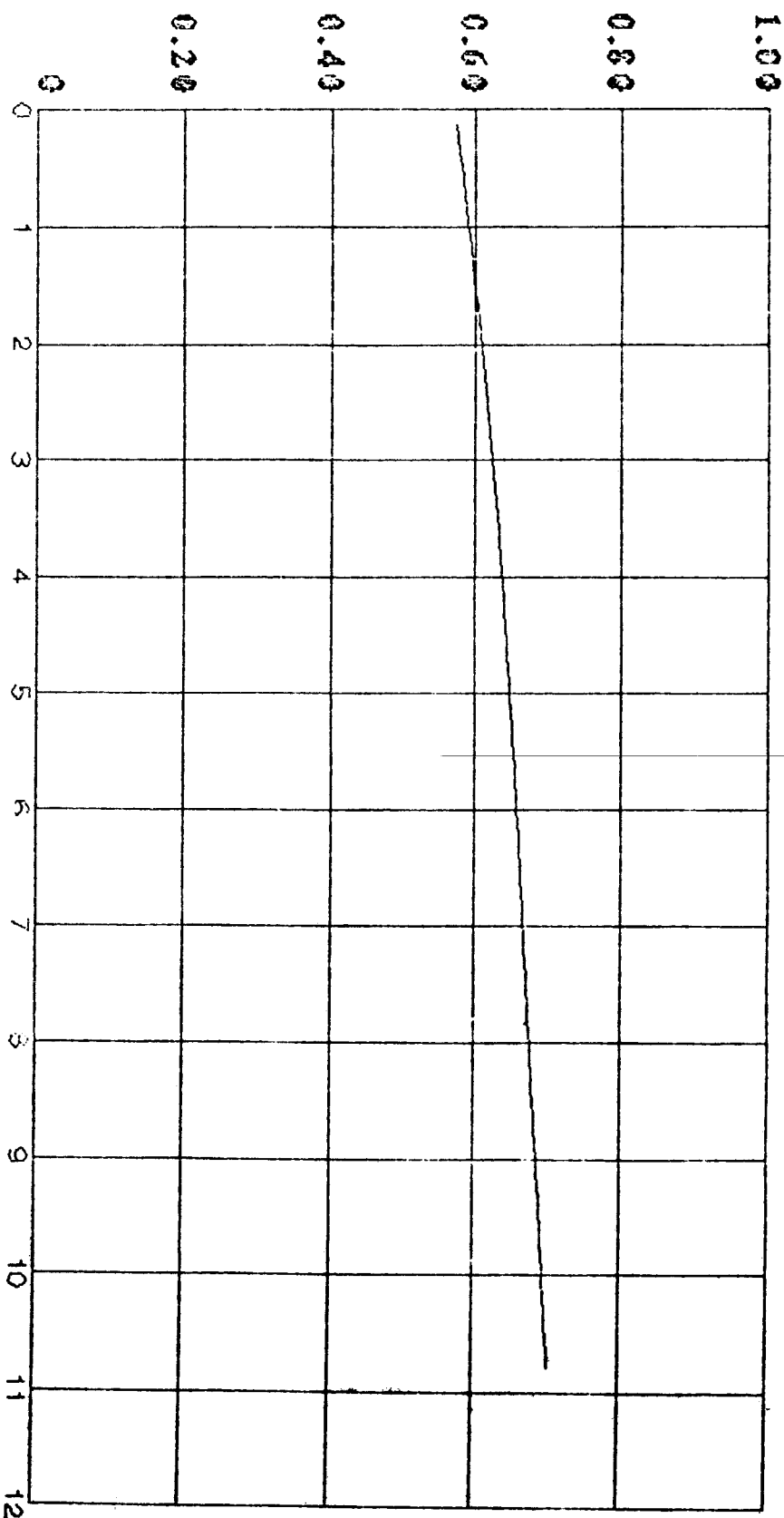


طول (m)

شکل (۵)

CP(kj/kg k)

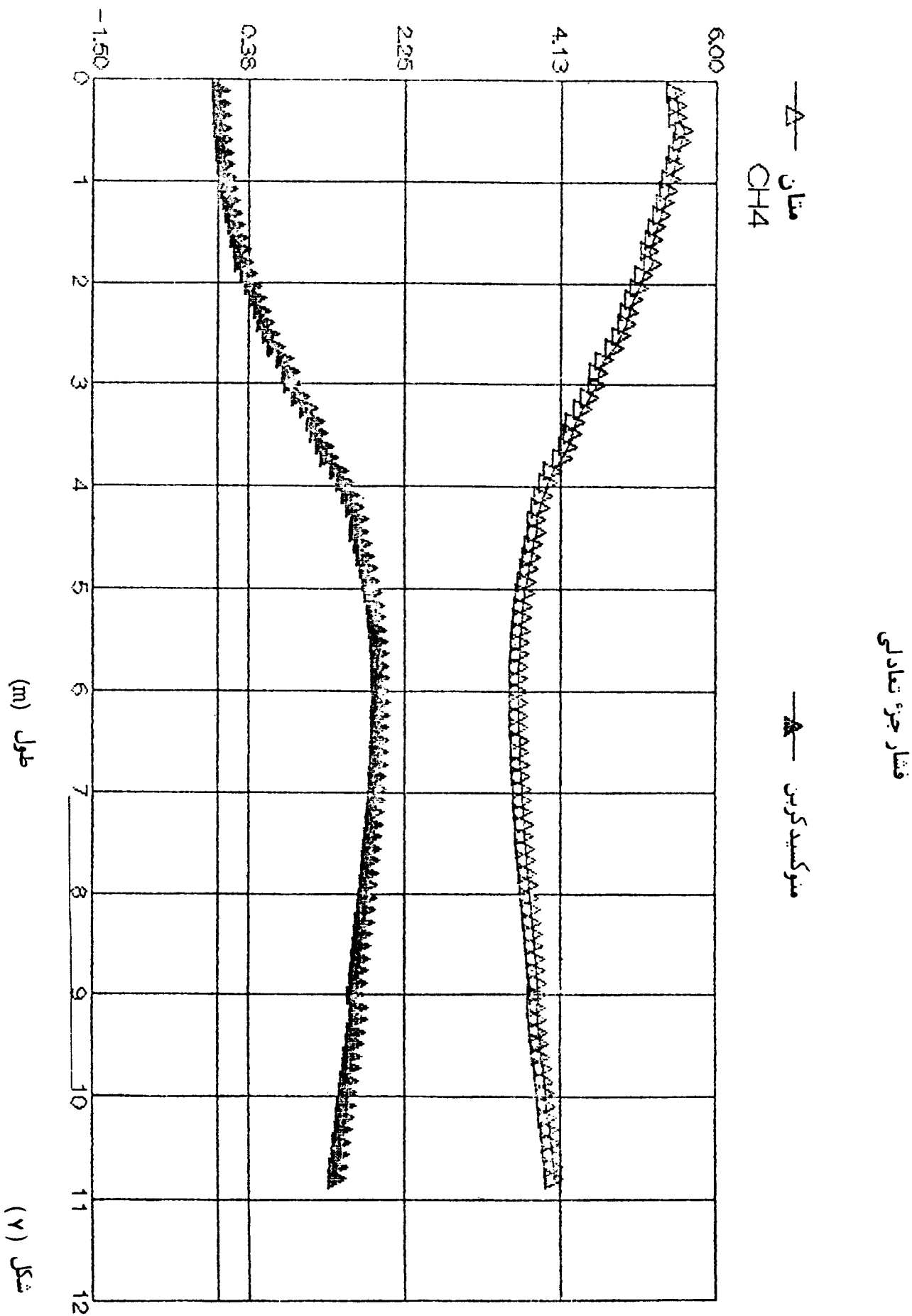
گرمای ویژه گاز فرآیند



طول (m)

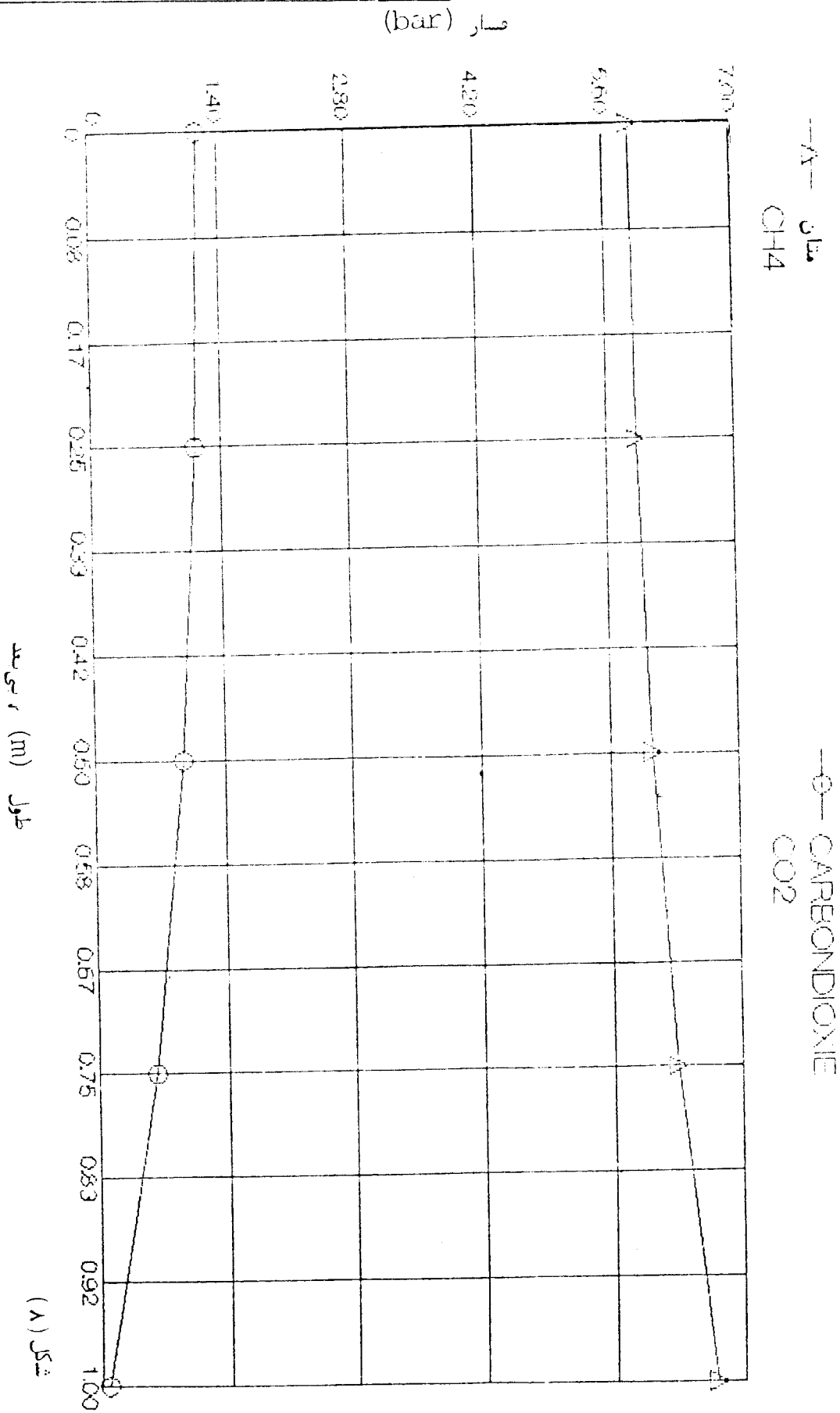
شکل (۴)

فشار جزء تعادلی (bar)

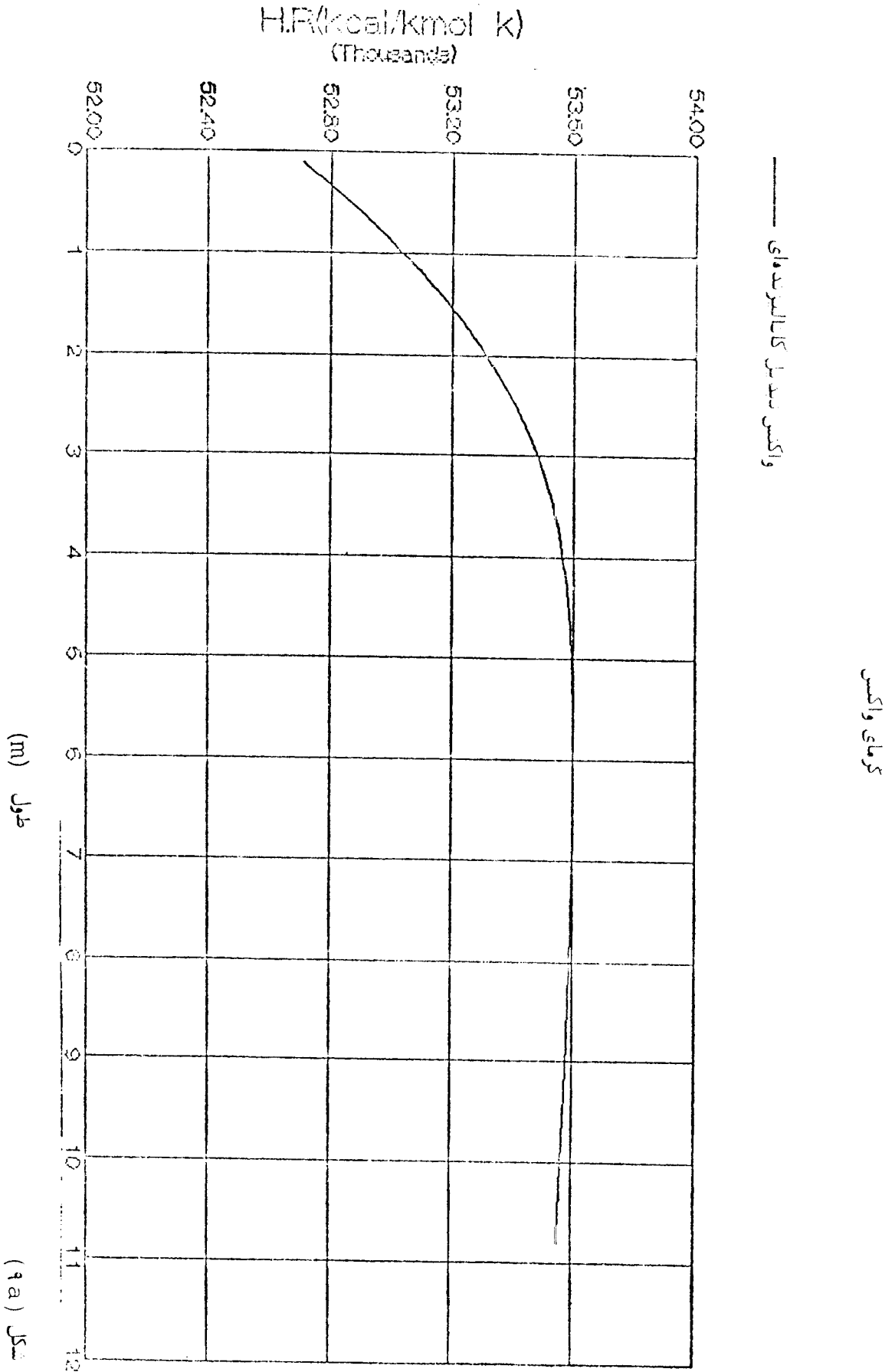


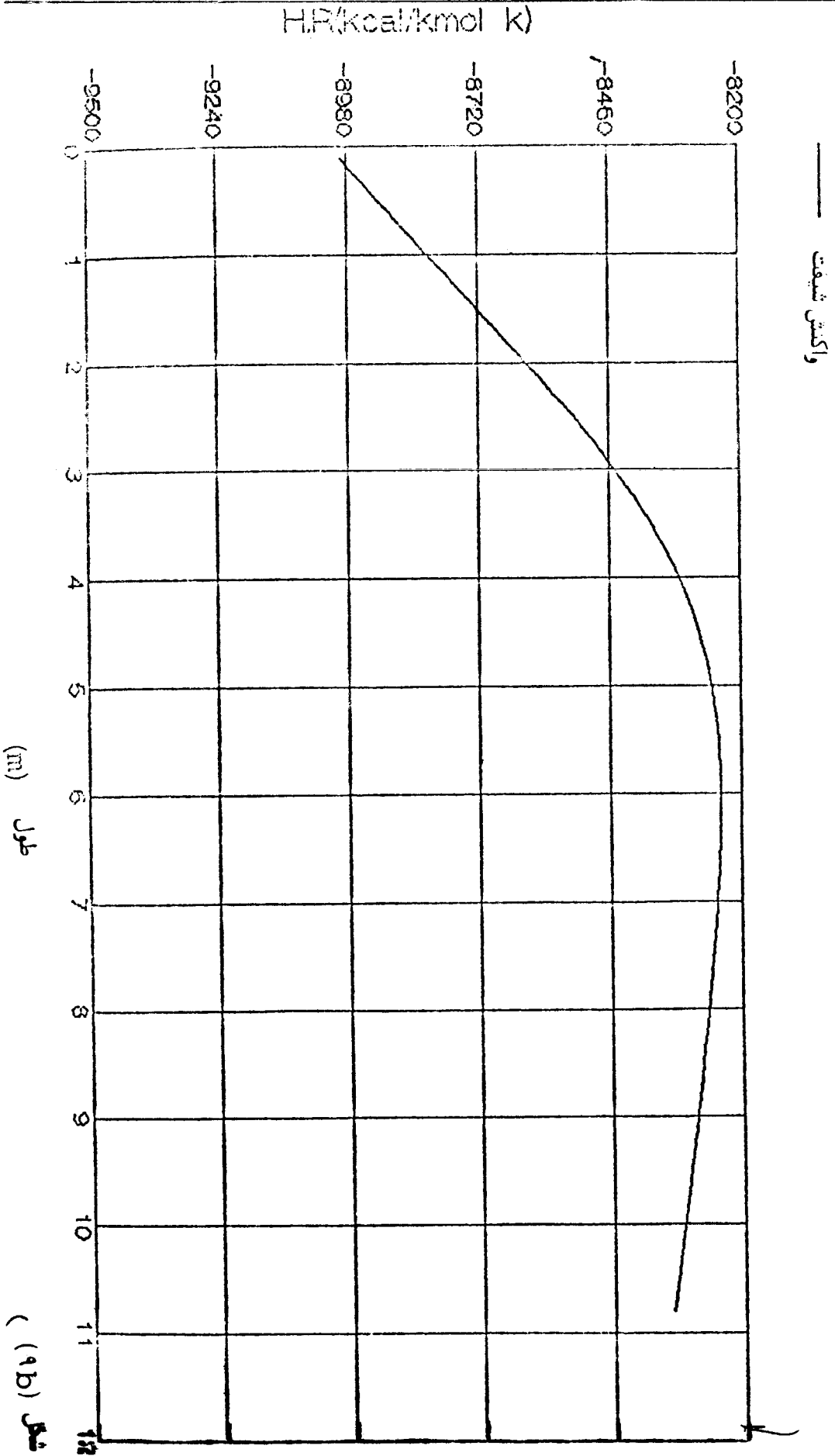
شکل (۷)

پروفیل فشار جزئی در داخل کاتالیز



شکل (۸)

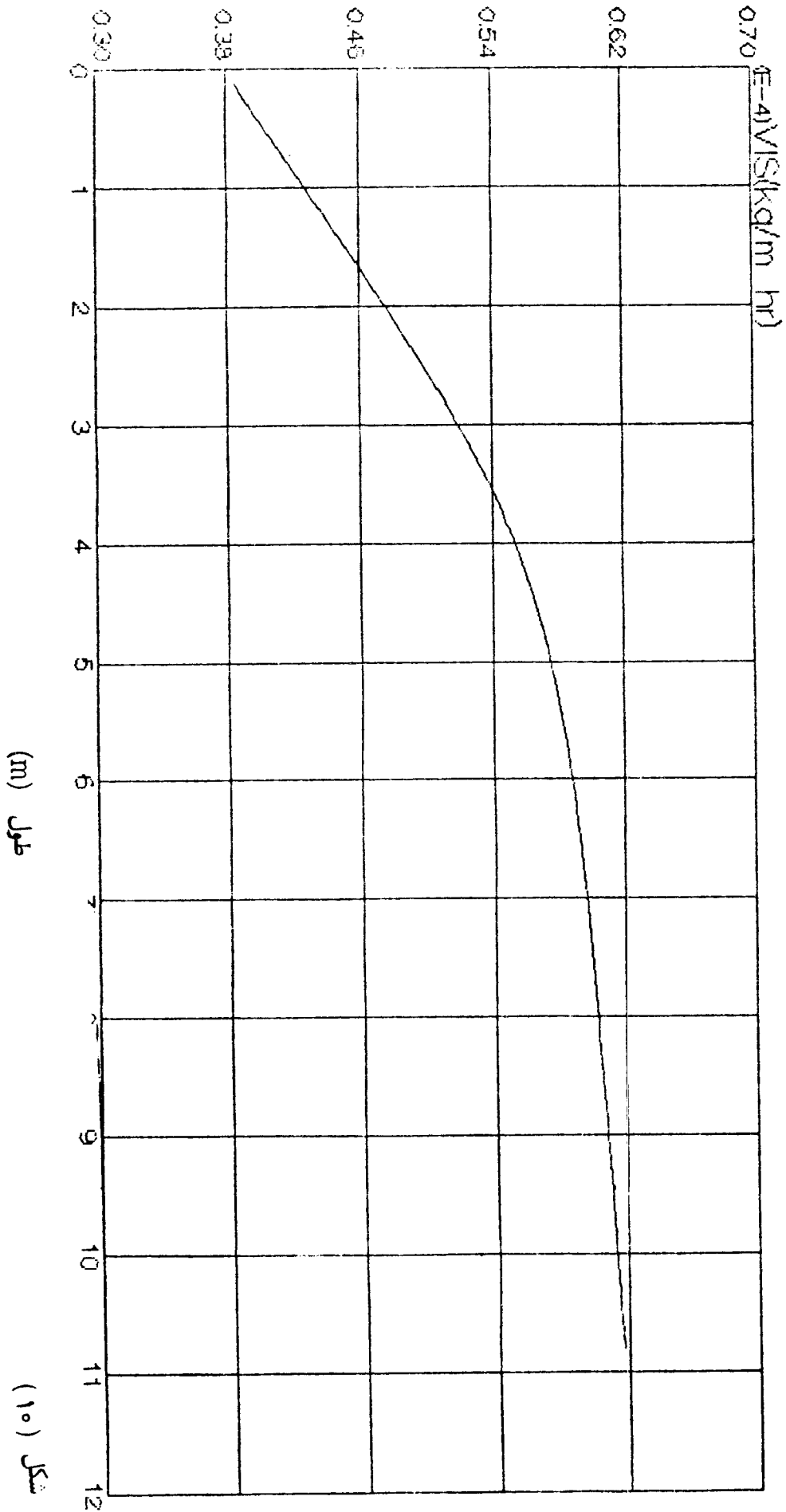




خواص فیزیکی گاز فرآیند

گازروی

(kg/m hr)



طول (m)

شکل (۱۰)