

اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی

Reforming and Catalyst Process Handbook

اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی
(با رویکرد کاتالیستهای نیکلی احیا مستقیم)

شرکت آریان کاتالیست فناوری (ایران کاتالیست)

اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی
(با رویکرد کاتالیست‌های نیکلی احیا مستقیم)

سرشناسه:	کتابچه اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی (با رویکرد فرایند ریفرمینگ احیا مستقیم)
گردآوری مطالب:	واحد تحقیق و توسعه شرکت ایران کاتالیست
نشر:	شرکت آریان کاتالیست فناوری (ایران کاتالیست)
تعداد صفحات:	۷۰ صفحه، قطع وزیری
سال	۱۴۰۴
ویرایش	۰۰

تمامی حقوق برای شرکت آریان کاتالیست فناوری به شماره ثبت ۶۱۵۹۳۵ محفوظ است.

تلفن تماس شرکت ایران کاتالیست : ۰۲۱۷۱۰۵۷۱۱۸

پیشنهادات، نظرات، انتقادات و ارتباط با پشتیبانی در فضای مجازی : ۰۹۹۱۵۰۲۵۱۸۷

ایران کاتالیست مرجع صنعت جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی ایران

شرکت آریان کاتالیست فناور به پشتوانه دو دهه فعالیت‌های دانشی در صنعت نوین کاتالیست کشور در قالب گروه‌های فناور، فعالیت‌های حرفه‌ای خود را از سال ۱۴۰۲ به شماره ثبت ۶۱۵۹۳۵ با نام تجاری "ایران کاتالیست" رسماً آغاز نمود.

ایران کاتالیست به عنوان مرجع صنعت کاتالیست ایران، در راستای ترویج علوم پیشرفته مهندسی شیمی، مواد و متالورژی و علوم پایه خدمات مبتنی بر فناوری خود را در حوزه‌های تولید دانش فنی، تولید مواد شیمیایی پیشرفته، پایه کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، و انواع مولکول‌های زیست‌پایه و همچنین خدمات پایش عملکرد فرآیندهای کاتالیستی به صنایع فولاد، پتروشیمی و پالایش نفت ارائه می‌کند. آزمایشگاه شرکت ایران کاتالیست به عنوان نخستین آزمایشگاه تخصصی صنعت جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی کشور شناخته می‌شود که ارائه دهنده کاملترین آنالیزهای مشخصه‌یابی است.

همچنین واحد تحقیق و توسعه شرکت ایران کاتالیست با ارائه گزارش‌های تفسیری و تحلیل‌های کارشناسی در حوزه آنالیزهای مشخصه‌یابی که مبتنی بر تجربیات و مشاهدات میدانی، مقایسه با نمونه‌های خارجی و گزارش‌های عملکردی می‌باشد، راهکارهای فناورانه خود را به متخصصان صنعت نفت، گاز، پالایش و پتروشیمی ارائه می‌کند. شرکت ایران کاتالیست در کنار کالا و خدماتی که ارائه می‌دهد، به برگزاری سمینارها و دوره‌های آموزشی تخصصی صنعت جاذب و کاتالیست تحت "آکادمی ایران کاتالیست" نیز می‌پردازد. این دوره‌ها توسط اساتید هیئت علمی دانشگاه‌های معتبر کشور و همچنین متخصصین شرکت ایران کاتالیست برگزار می‌گردد.

شایان ذکر است در راستای ترویج علوم پیشرفته، دوره‌های آموزشی آنلاین و نیز کتابچه‌های کاربردی در حوزه‌های مختلف صنایع جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی توسط این شرکت منتشر و از طریق پلتفرم ایران کاتالیست به آدرس irancatalyst.ir عرضه می‌شود.

از همراهان عزیز درخواست می‌گردد تا نقطه نظرات، پیشنهادات، انتقادات خود را از طریق ebrahimi@irancatalyst.ir با ما در میان بگذارند.

باتشکر و تقدیم احترام
احسان ابراهیمی
مدیرعامل شرکت آریان کاتالیست فناور



فهرست

۷	۱-۱ مقدمه
۹	۲-۱ احیای کاتالیست
۱۲	۳-۱ اصول ریفرمینگ
۲۵	۴-۱ اکسیدکننده‌ها
۳۰	۵-۱ پارامترهای مؤثر بر واکنش‌های ریفرمینگ
۳۳	۱-۵-۱ درجه حرارت ریفرمر
۳۳	۲-۵-۱ فشار
۳۳	۳-۵-۱ ظرفیت تولید ریفرمر
۳۴	۴-۵-۱ میزان گوگرد
۳۴	۶-۱ تأثیر ترکیبات گاز طبیعی بر ریفرمینگ
۴۱	۷-۱ کارایی کاتالیست
۴۱	۱-۷-۱ روش‌های اندازه‌گیری کارایی کاتالیست
۴۸	۲-۷-۱ فاکتورهای مؤثر بر کارایی کاتالیست
۴۹	۳-۷-۱ کنترل نسبت احیاءکننده‌ها به اکسیدکننده‌ها
۵۵	۴-۷-۱ پارامترهای مؤثر بر کیفیت
۵۷	۵-۷-۱ محدودیت‌ها
۵۷	۸-۱ نسبت H_2/CO
۵۷	۱-۸-۱ نسبت H_2/CO چیست؟
۵۷	۲-۸-۱ نسبت H_2/CO چه تأثیری دارد؟
۶۱	۳-۸-۱ کارایی ریفرمر در CO_2 و دمای گاز ریفرم ثابت
۶۱	۴-۸-۱ چه پارامترهایی بر نسبت H_2/CO تأثیر می‌گذارند؟
۶۳	۵-۸-۱ پارامترهای تعیین‌کننده نسبت H_2/CO
۶۴	۶-۸-۱ محدودیت‌های بهره‌برداری برای نسبت H_2/CO
۶۵	منابع

اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی
(با رویکرد کاتالیست‌های نیکلی احیا مستقیم)

اصول ریفرمینگ در فرایندهای کاتالیستی

۱-۱ مقدمه

گاز سنتز مخلوطی از هیدروژن و منوکسید کربن است که در فرایندهای شیمیایی و متالورژی متعددی مورد استفاده قرار گرفته و به عنوان خوراک خام صنایع شیمیایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. گاز سنتز می‌تواند به صورت مخلوطی از هیدروژن و منوکسید کربن و یا پس از تفکیک، به هیدروژن و منوکسید کربن با درجه خلوص بالا به کار رود. گاز سنتز به صورت مخلوط برای سنتز متانول و اکزا الکرها و به عنوان گاز احیاءکننده برای احیای سنگ آهن مورد استفاده قرار می‌گیرد. این گاز به صورت تفکیک شده به هیدروژن و منوکسید کربن با درجه خلوص بالا، استفاده فراوانی در فرایندهای پالایش، تولید آمونیاک و ... دارد. به طور کلی، از گاز سنتز با نسبت‌های متفاوت هیدروژن به منوکسید کربن محصولات متنوعی تولید می‌شود. در جدول ۱-۱ تعدادی از واکنش‌های تولید گاز سنتز نشان داده شده است.

جدول ۱-۱ واکنش‌های تولید گاز سنتز.

نسبت H_2/CO	واکنش	کاربرد
۱	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	ریفرمینگ خشک
۲	$CH_4 + 0.5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	اکسیداسیون جزئی
< ۳	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ & $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	ریفرمینگ با بخار آب

یکی از روش‌های تولید گاز سنتز از گاز طبیعی که صرفه اقتصادی و استفاده گسترده‌ای دارد، فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب است. این فرایند فوق‌العاده سودمند است، اما معایبی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی نظیر، بالابودن نسبت هیدروژن به منوکسید کربن در گاز سنتز حاصل از این روش و همچنین هزینه ساختاری بالا اشاره کرد.

در فرایند ریفرمینگ بخار، گاز طبیعی در ابتدا سولفورزدایی، و با بخار آب مخلوط می‌شود و قبل از آنکه وارد لوله‌های ریفرمر شود، تا دمای تقریبی $510^\circ C$ پیش‌گرم می‌شود. در داخل لوله‌ها، متان به‌صورت کاتالیستی با بخار آب واکنش می‌دهد و منوکسید کربن و هیدروژن را تولید می‌کند. گفتنی است واکنش انتقال آب-گاز^۱ در اغلب موارد همراه با واکنش اصلی انجام می‌گیرد. گاز ریفرم شده عموماً با دمایی در حدود $840-920^\circ C$ لوله‌های ریفرمر را ترک می‌کند.

از آنجا که ریفرمینگ با بخار فرایندی است که انرژی فوق‌العاده بالایی صرف می‌کند، بازیابی حرارتی مؤثر از گازهای خروجی از کوره و گاز سنتز ریفرم شده ضروری است. مقدار زیادی از گرمای مازاد، عموماً صرف پیش‌گرم خوراک گاز طبیعی و تولید بخار می‌شود. مقدار کمتری از آن نیز به‌وسیله پیش‌گرم کردن هوای احتراق و آب مورد استفاده به‌عنوان خوراک بویلر برای افزایش راندمان تولید بخار، بازیابی می‌شود.

در فرایند ریفرمینگ بخار آب و گاز طبیعی، که محتوی درصد زیادی از متان است، هنگامی که دی‌اکسید کربن موجود در محصول ریفرمر کاملاً به خوراک ریفرمر بازگردانده شود، در گاز سنتزی تولیدی، نسبت هیدروژن به منوکسید کربن برابر با ۲ است. در ریفرمرهای احیای مستقیم آهن، گاز سنتز تولید شده، برای احیای سنگ آهن به کار می‌رود. در احیای مستقیم آهن، احیای اکسید آهن به

1. water gas shift reaction

آهن فلزی در کوره احیای مستقیم صورت می‌گیرد.

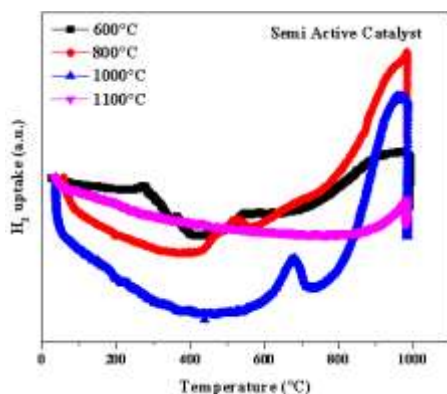
در واکنش‌های کوره احیاء، احیاءکننده‌های H_2 و CO بر اثر واکنش با اکسید آهن به اکسیدکننده‌های H_2O و CO_2 تبدیل می‌شوند، که سبب می‌شود گاز خروجی کوره، حاوی گازهای CO ، H_2 ، H_2O و CO_2 باشد.

در واحدهای احیای مستقیم آهن، بخشی از گاز خروجی کوره با گاز طبیعی مخلوط، و به‌عنوان گاز ورودی به تیوب‌های ریفرمر وارد می‌شود. ریفرمینگ این مخلوط گازی برای تولید گاز احیاءکننده، منحصر به فرایند احیای مستقیم است.

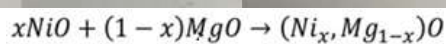
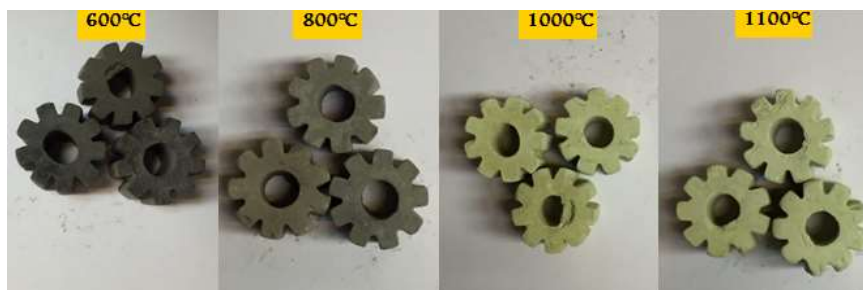
به‌طورکلی واکنش‌های ریفرمینگ در تیوب‌های پر شده با کاتالیست و در دماهای بالا اتفاق می‌افتد. این واکنش‌ها گرماگیر است و نیاز به کاتالیست برای تسریع واکنش‌ها دارد. حرارت نه فقط برای تأمین گرمای واکنش، بلکه برای افزایش دمای واکنش‌دهنده‌ها تا $800\text{--}900^\circ\text{C}$ نیز لازم است. در این دما کاتالیست‌ها فعال است و بیشترین مقدار H_2 و CO تولید می‌شود.

۲-۱ احیای کاتالیست

ذرات نیکل به‌صورت NiO روی پایه کاتالیست رسوب داده شده‌اند و در ابتدای راه‌اندازی ریفرمر احیای مستقیم آهن، لازم است اکسید نیکل با کمک گازهای احیایی به نیکل تبدیل شود. دمای کلسیناسیون کاتالیست بر دمای احیای کاتالیست بسیار مؤثر است (شکل‌های ۱-۱ و ۲-۱). در دمای کلسیناسیون 550°C ، برای کاتالیست پایه MgO ، قسمت عمده اکسید نیکل در دمای 600°C احیاء می‌شود و برای کاتالیست پایه Al_2O_3 ، اکسید نیکل عمدتاً در دمای 500°C احیاء می‌شود.

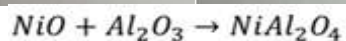
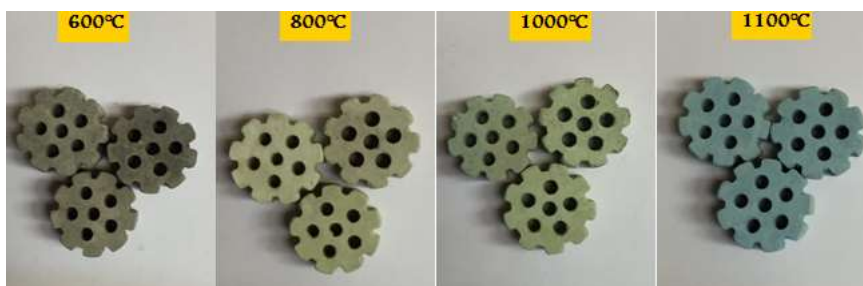
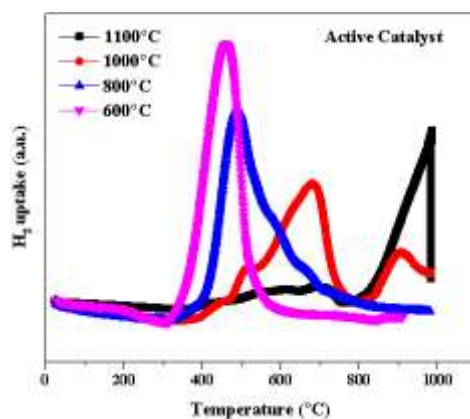


۱۰ ♦ اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی



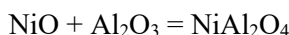
شکل ۱-۱ تأثیر دمای کلسیناسیون بر دمای احیای کاتالیست‌های نیمه‌فعال.

اگر برای کاتالیست‌های فعال و نیمه‌فعال دمای کلسیناسیون به 1000°C برسد، دمای احیای NiO به 1000°C می‌رسد و کاتالیست به‌سختی احیاء می‌شود. اگر دمای کلسیناسیون برای کاتالیست نیمه‌فعال بالا باشد یا دما به صورت موضعی تا 1100°C بالا برود، با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که عملاً دیگر امکان احیای این کاتالیست وجود ندارد.



شکل ۲-۱ تأثیر دمای کلسیناسیون بر دمای احیای کاتالیست‌های فعال.

از بین تمام عوامل مسمومیت کاتالیست، مهم‌ترین عامل مؤثر در تعویض کاتالیست، زینترینگ آن است. در دماهای بالاتر از 650°C (در زمان احیای کاتالیست و شرایط Idle)، واکنش ترکیب NiO با پایه کاتالیست فعال اتفاق می‌افتد:



در ابتدای بهره‌برداری از کاتالیست، چون کل NiO به یک‌باره احیاء نمی‌شود، همراه با احیاء، NiAl_2O_4 نیز در بالاتر از 650°C تشکیل می‌شود؛ بنابراین توصیه می‌شود تا حد ممکن کاتالیست‌های نیکل‌دار در دماهای بالا نگهداری نشوند.

با توجه به نمودار شکل ۳-۱، برای کاتالیستی که دمای کلسیناسیون آن 1100°C است، NiO وارد واکنش با فاز پایه کاتالیست شده است و برای احیای آن نیاز به دماهای بالا (حدود 1000°C) است، که چون دسترسی به این دمای بالا عملاً امکان‌پذیر نیست، در نتیجه این نیکل از دسترس برای واکنش‌های ریفرمینگ خارج می‌شود و کاتالیست شدیداً افت کارایی پیدا می‌کند.

برای کاتالیست‌های نو (تازه بارگیری‌شده)، باید بلافاصله بعد از فرایند احیای NiO، کاتالیست مورد بهره‌برداری قرار بگیرد. در صورتی که بعد از بارگیری نیازی به تولید مدول نیست، بهتر است که کاتالیست احیاء نشود (در دمای بالا قرار نگیرد). با توجه به نمودارها می‌توان مشاهده کرد که احیاء‌پذیری کاتالیست نیمه‌فعال، سخت‌تر از احیای کاتالیست فعال است.

از لحاظ شرایط فرایندی می‌توان در شرایطی که هنوز کاتالیست احیاء نشده باشد، در دمایی نزدیک به ماکزیمم دمایی که سازنده کاتالیست را تحت عملیات حرارتی قرار داده است، کاتالیست را در حالت Idle نگه داشت؛ مثلاً اگر دمای کلسیناسیون کاتالیست توسط سازنده، حدود 650°C باشد، قبل از احیاء می‌توان ماکزیمم تا $50-100^{\circ}\text{C}$ بالاتر از این دما، کاتالیست را نگه داشت.

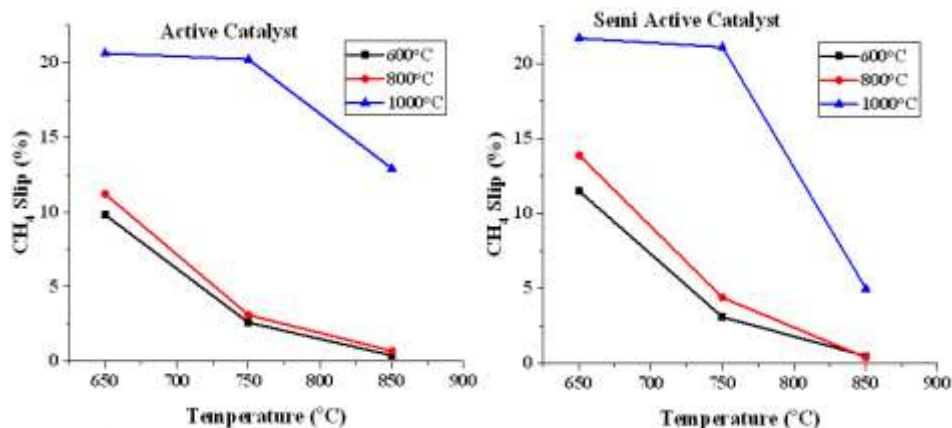
تأثیر دما بر مساحت سطحی و کارایی کاتالیست DRI را در جدول ۲-۱ می‌توان مشاهده کرد. تخلخل کاتالیست با افزایش دما کم می‌شود و مساحت سطحی و فعالیت کاتالیست نیز شدیداً کاهش می‌یابد.

جدول ۲-۱ تأثیر دما بر مساحت سطحی و کارایی کاتالیست DRI.

دما ($^{\circ}\text{C}$)	۶۰۰	۸۰۰	۱۰۰۰	۱۱۰۰	
Ni/ Al_2O_3	۷	۳/۳۵	۱/۳۹	۰/۸	BET (m^2/g)
Ni/ MgO	۴/۳۴	۳/۲	۰/۶۷	۰/۵۴	

۱۲ ♦ اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی

در شکل ۳-۱ نیز می‌توان دید که با افزایش دمای کلسیناسیون کاتالیست، درصد متان باقی‌مانده گاز ریفرم شده در حین بهره‌برداری شدیداً افزایش می‌یابد، که بیانگر افت شدید کارایی کاتالیست است.



شکل ۳-۱ تأثیر دمای پخت کاتالیست بر کارایی آن.

۳-۱ اصول ریفرمینگ

واکنش‌های مهمی که در ریفرمینگ انجام می‌شوند عبارت‌اند از:

۱	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	گرماگیر	$\Delta H_{298}^\circ = -247.3 \text{ kJ/mol}$	$870^\circ\text{C} <$
۲	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	گرماگیر	$\Delta H_{298}^\circ = -206 \text{ kJ/mol}$	$870^\circ\text{C} <$
۳	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	واکنش آب-گاز	$\Delta H_{298}^\circ = 41 \text{ kJ/mol}$	در تعادل
۴	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	واکنش بگز	$\Delta H_{298}^\circ = 131.3 \text{ kJ/mol}$	$750^\circ\text{C} >$
۵	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	گرمازا	$\Delta H_{298}^\circ = 173.3 \text{ kJ/mol}$	$750^\circ\text{C} >$
۶	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	گرماگیر	$\Delta H_{298}^\circ = -74.8 \text{ kJ/mol}$	$890^\circ\text{C} <$
۷	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$			
۸	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	گرمازا	$\Delta H_{298}^\circ = -165 \text{ kJ/mol}$	

این واکنش‌ها تعادلی هستند و در نقطه تعادل سرعت واکنش صفر است. به‌طور کلی، واکنش‌های ریفرمینگ خیلی سریع، و از جمله واکنش‌های سطحی‌اند و مرحله نفوذ، کنترل‌کننده سرعت واکنش‌هاست. علاوه بر این، سرعت واکنش وابسته به سطح هندسی کاتالیست^۱ است.

1. geometric surface area

با توجه به آنکه در ریفرمر احیای مستقیم آهن، هر دو واکنش ریفرمینگ با بخار آب و دی‌اکسید کربن صورت می‌گیرد، از این رو، بررسی تعادل این دو واکنش جهت دانستن تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد ریفرمر الزامی است. شکل ۱-۴ تبدیل تعادلی را برحسب دما در فشارهای کلی ۰/۱-۰/۱ اتمسفر در واکنش ریفرمینگ با دی‌اکسید کربن (با نسبت دی‌اکسید کربن به متان برابر با یک) نشان می‌دهد.

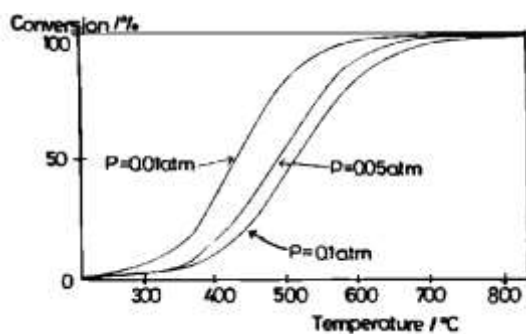
همان‌طور که مشاهده می‌شود، در یک دمای ثابت، میزان تبدیل در فشارهای پایین همیشه بالاتر از میزان تبدیل موجود در فشارهای بالاست. در فشار ۰/۱ اتمسفر، میزان تبدیل در دمای 550°C به حدود ۹۰٪ می‌رسد؛ درحالی‌که در فشار ۰/۱ اتمسفر، میزان تبدیل حتی تا دمای 700°C به مقدار ۹۰٪ هم نمی‌رسد.

شکل ۱-۵ منحنی دمای حدی را برای تشکیل رسوب کربن در نسبت‌های مختلف CO_2/CH_4 و در فشارهای کلی متفاوت نشان می‌دهد. برای یک نسبت خوراکی مشابه، حد دما برای رسوب کربن، با افزایش فشار افزایش می‌یابد. آنچه مشخص است، تشکیل رسوب کربن از لحاظ ترمودینامیکی برای خوراک ریفرمینگ با نسبت CO_2/CH_4 برابر با یک، در دماهای تا 870°C در فشار یک اتمسفر و تا دمای 1030°C ، در فشار ۱۰ اتمسفر امکان‌پذیر است. به‌علاوه، در یک فشار مشخص، حد دما با کاهش نسبت CO_2/CH_4 در خوراک افزایش می‌یابد.

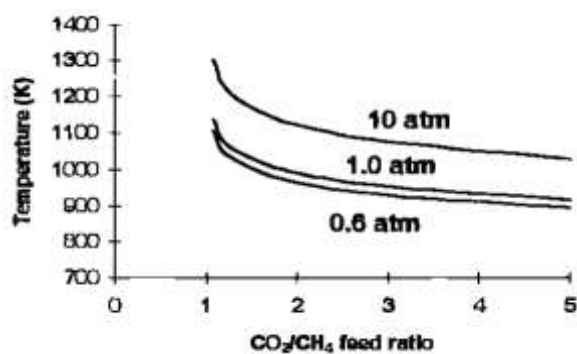
این افزایش به آن معناست که استفاده از CO_2 اضافی در خوراک، ممکن است به عدم تشکیل کربن در دماهای پایین بینجامد. شکل ۱-۶ ترکیب تعادلی واکنش ریفرمینگ را در دماهای حدی و نسبت‌های CO_2/CH_4 متفاوت در خوراک و در فشارهای ۱ و ۱۰ اتمسفر نشان می‌دهد. می‌توان دید که آب همیشه در سیستم واکنشی تشکیل می‌شود.

غلظت‌های تعادلی با افزایش نسبت CO_2/CH_4 خوراک افزایش می‌یابد. مقدار منوکسید کربن همیشه بیشتر از مقدار هیدروژن است که این نکته نشان می‌دهد نسبت CO/H_2 همواره بالای یک است. این عامل ممکن است دلیل توجیه‌کننده‌ای برای تشکیل کربن در سیستم CO_2/CH_4 باشد. در مقایسه با فشار ۱ atm، بالاتر بودن فشار آب در ۱۰ atm مشخص‌کننده آن است که واکنش معکوس انتقال آب-گاز، در فشارهای بالاتر مطلوب‌تر است.

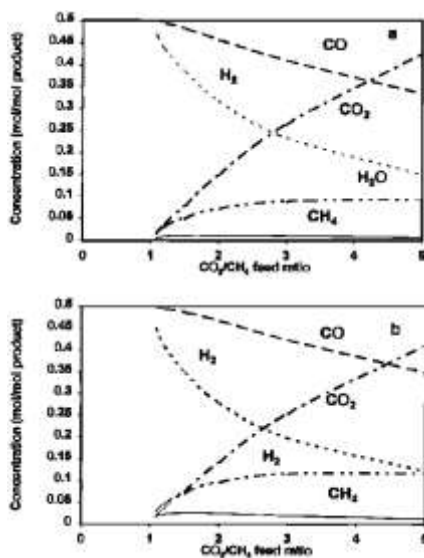
۱۴ ♦ اصول ریفرمینگ در فرآیندهای کاتالیستی



شکل ۴-۱ تبدیل تعادلی برای ریفرمینگ متان با دی اکسید کربن با نسبت CO_2/CH_4 برابر یک در فشارهای مختلف.



شکل ۴-۵ تأثیر نسبت CO_2/CH_4 خوراک روی دماهای حدی، در فشارهای متفاوت.



شکل ۴-۶ ترکیب تعادلی سیستم CO_2/CH_4 در (a) اتمسفر، (b) ۱۰ اتمسفر.