بنام خدا

دانشگاه فردوسی مشهد – دانشکده مهندسی – گروه مهندسی شیمی

تکلیف سوم درس فرآیندهای پتروشیمی

شبیه سازی واحد تولید گاز سنتز از گاز طبیعی را با توجه به شکل و مشخصات داده شده، توسط نرم افزار اسپن پلاس انجام داده و **سپس دبی مولی جریان CO_2 تزریقی به رآکتور ریفورمینگ اولیه را به گونه ای تعیین کنید تا نسبت مولی "اختلاف هیدروژن و کربن دی اکسید به مجموع کربن دی اکسید و کربن منوکسید" در گاز سنتز تولیدی (جریان F14) برابر با ۲ شود.** سپس موارد زیر را گزارش کنید (مقادیر تقریبی فشار و دمای هر جریان در شکل نشان داده شده است):

- **جدول تکمیل شده موازنه جرم و انرژی واحد. جدول مذکور برای هر یک از جریان ها باید شامل دما (برحسب ^oC)، فشار (بر حسب بار)، دبی مولی (بر حسب kmol/hr)، ترکیب اجزاء (بر حسب کسر مولی)، دانسیته جرمی (بر حسب kg/m^3) و وزن ملکولی باشد.**
- **جدول مقدار انرژی مبادله شده در مبدلها بهمراه مقدار انرژی مبادله شده در کوره به رآکتور ریفورمینگ اولیه بر حسب kW**
- **نمودار نحوه تغییرات کسر مولی اجزاء بر حسب طول رآکتور در رآکتور ریفورمینگ اولیه و ثانویه**
- **نمودار جریانی فرآیند (PFD)**

مشخصات خوراک اصلی و خوراکهای فرعی واحد بصورت زیر است:

GASFEED: 45 ^oC, 35 bar, 3000 kmol/hr, Components mole %: N_2 = 5.4, C_1 = 88, C_2 = 4.2, C_3 = 1.3, i-C_4 = 0.4, n-C_4 = 0.3, i-C_5 = 0.2, n-C_5 = 0.1, C_6 = 0.1

HPS1: 260 ^oC, 34.5 bar, 9000 kmol/hr, Components mole %: H_2O = 100

FF: 500 ^oC, 32.5 bar, must be calculated, Components mole %: CO_2 = 100

O2FEED: 250 ^oC, 36.5 bar, must be calculated, Components mole %: O_2 = 99, N_2 = 1.0

BFW1 & BFW2: 50 ^oC, 42 bar, must be calculated, Components mole %: H_2O = 100

AIR: 30 ^oC, 1.2 bar, must be calculated, Components mole %: O_2 = 21, N_2 = 79

FUEL: 30 ^oC, 1.6 bar, must be calculated, Components mole %: N_2 = 5.4, C_1 = 88, C_2 = 4.2, C_3 = 1.3, i-C_4 = 0.4, n-C_4 = 0.3, i-C_5 = 0.2, n-C_5 = 0.1, C_6 = 0.1

مدل ترمودینامیکی را معادله حالت RK-ASPEN در نظر بگیرید.

رآکتور کاتالیستی قرار داده شده قبل از رآکتور ریفورمینگ اولیه (Pre-Reformer) را یک رآکتور تبدیلی (RStoic) آدیاباتیک با افت فشار حدود ۱ بار در نظر بگیرید. واکنشهای مربوطه و مقدار تبدیل بصورت زیر می باشد:

$3\ C_2H_6 + H_2O \rightarrow 5\ CH_4 + CO$, fractional conversion of C_2 = 1.0

$3\ C_3H_8 + 2\ H_2O \rightarrow 7\ CH_4 + 2\ CO$, fractional conversion of C_3 = 1.0

$3\ i\text{-}C_4H_{10} + 3\ H_2O \rightarrow 9\ CH_4 + 3\ CO$, fractional conversion of i-C_4 = 1.0

$3\ n\text{-}C_4H_{10} + 3\ H_2O \rightarrow 9\ CH_4 + 3\ CO,$ fractional conversion of $n\text{-}C_4 = 1.0$

$3\ i\text{-}C_5H_{12} + 4\ H_2O \rightarrow 11\ CH_4 + 4\ CO,$ fractional conversion of $i\text{-}C_5 = 1.0$

$3\ n\text{-}C_5H_{12} + 4\ H_2O \rightarrow 11\ CH_4 + 4\ CO,$ fractional conversion of $n\text{-}C_5 = 1.0$

$3\ n\text{-}C_6H_{14} + 5\ H_2O \rightarrow 13\ CH_4 + 5\ CO,$ fractional conversion of $n\text{-}C_6 = 1.0$

رآکتور ریفورمینگ اولیه (SMR) را از نوع لوله ای (RPlug) با مشخصات زیر در نظر بگیرید:

تعداد لوله ها = ۴۷۰ ، طول هر لوله = ۱۰ متر ، قطر هر لوله = ۰/۱۴ متر

داخل هر لوله توسط کاتالیست $Ni/Mg\text{-}AL_2O_3$ با مشخصات زیر پر شده است:

دانسیته کاتالیست = ۲۳۵۵/۲ kg/m^3 ، کسر فضای خالی بستر = ۰/۵ ، قطر معادل دانه های کاتالیست = ۰/۰۱ متر

پروفایل دما داخل لوله های رآکتور را می توان با توجه به نتایج ارائه شده در مقالات تقریباً خطی در نظر گرفت. بعبارت دیگر دما در طول رآکتور بصورت خطی از ۵۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد تغییر می کند.

برای محاسبه افت فشار بستر کاتالیستی از معادله Ergun استفاده نمائید.

معادله سرعت واکنش های ریفورمینگ متان با بخار آب توسط Xu و Froment ارائه شده است (مدل LHHW). معادلات مذکور به پیوست ارائه شده اند. البته با توجه به اینکه بخشی از هر دانه کاتالیست غیر فعال می باشد (حدود ۱۰٪)، ترمهای k_1، k_2 و k_3 را در ۰/۹ ضرب کنید. همچنین با توجه به اینکه P_{H2} در مخرج معادلات سنتیکی ظاهر شده است، برای جلوگیری از پیغام خطا، مقدار کمی از H_2 به خوراک واحد (GASFEED) اضافه کنید (کمتر از 1.0 kmol/hr).

جهت شبیه سازی رآکتور ریفورمینگ ثانویه از دو رآکتور تبدیلی (RStoic) و پلاگ (RPlug) که بصورت سری قرار گرفته اند استفاده کنید. در رآکتور اول (تبدیلی) واکنش زیر را جهت احتراق هیدروژن تعریف کنید:

$H_2 + 0.5\ O_2 \rightarrow H_2O,$ fractional conversion of $O_2 = 1.0$

مشخصات رآکتور دوم (پلاگ) را بصورت زیر در نظر بگیرید:

قطر بستر کاتالیستی = ۳ متر ، ارتفاع بستر کاتالیستی = ۴/۷ متر ، نوع بستر= آدیاباتیک

مشخصات کاتالیست و سنتیک واکنشها را همانند رآکتور ریفورمینگ اولیه در نظر بگیرید. افت فشار بستر را نیز توسط معادله Ergun محاسبه کنید.

دبی اکسیژن ورودی به ریفورمر ثانویه را بگونه ای تعیین کنید تا دمای گاز سنتز خروجی از ریفورمر ثانویه حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد باشد.

دمای گاز خروجی از محفظه احتراق (FLUEGAS) را حدود ۱۰۲۰ درجه سانتیگراد و فشار محفظه احتراق را آتمسفری در نظر بگیرید. از افت فشار flue gas در مسیر تبادل خود با دیگر سیالات فرآیندی صرف نظر نمائید.

جهت شبیه سازی محفظه احتراق از یک رآکتور تبدیلی (RStoic) استفاده نمائید. فرض کنید که هوا بصورت ۱۰ درصد اضافی وارد محفظه احتراق می شود و لذا احتراق سوخت را می توان کامل در نظر گرفت. معادلات مربوطه عبارتند از:

$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O,$ fractional conversion of $H_2 = 1.0$

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O,$ fractional conversion of $C_1 = 1.0$

$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2,$ fractional conversion of $CO = 1.0$

$C_2H_6 + 3.5\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O,$ fractional conversion of $C_2 = 1.0$

$C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$,	fractional conversion of $C_3 = 1.0$
$n\text{-}C_4H_{10} + 6.5\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$,	fractional conversion of $n\text{-}C_4 = 1.0$
$i\text{-}C_4H_{10} + 6.5\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$,	fractional conversion of $i\text{-}C_4 = 1.0$
$n\text{-}C_5H_{12} + 8\ O_2 \rightarrow 5\ CO_2 + 6\ H_2O$,	fractional conversion of $n\text{-}C_5 = 1.0$
$i\text{-}C_5H_{12} + 8\ O_2 \rightarrow 5\ CO_2 + 6\ H_2O$,	fractional conversion of $i\text{-}C_5 = 1.0$
$n\text{-}C_6H_{14} + 9.5\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 7\ H_2O$,	fractional conversion of $n\text{-}C_6 = 1.0$

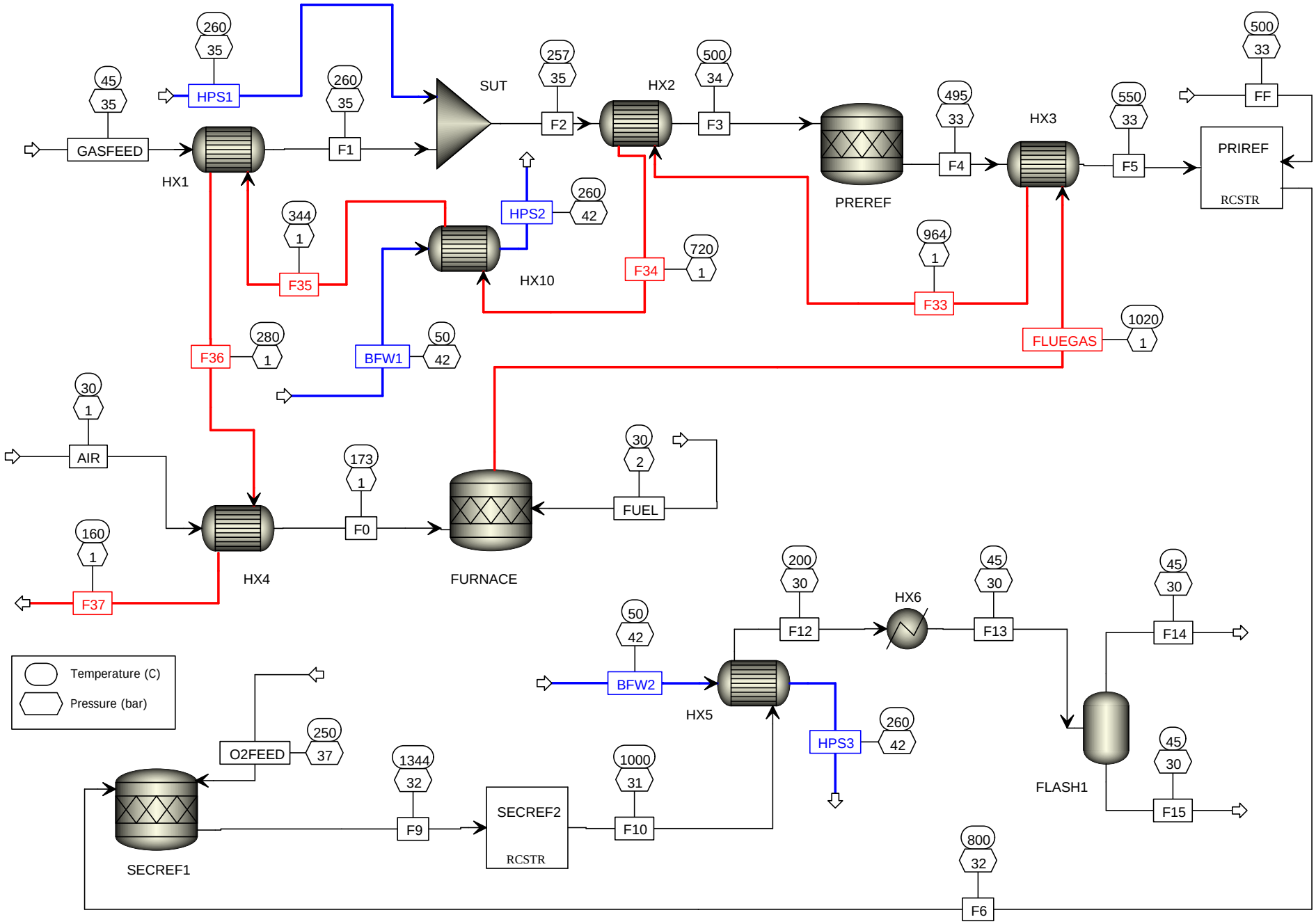
دبی سوخت ورودی به محفظه احتراق را بگونه ای تعیین کنید تا حرارت تولیدی در محفظه احتراق ۵ درصد بیشتر از حرارت مورد نیاز در رآکتور ریفورمینگ اولیه باشد. بعبارت دیگر اتلاف حرارتی محفظه احتراق با محیط حدود ۵ درصد حرارت منتقل شده به رآکتور ریفورمینگ اولیه می باشد.

فرض کنید که بخار آب تولیدی در مبدلهای HX5 و HX10 دارای دمای ۲۶۰ درجه سانتیگراد می باشند.

فرض کنید که سیال فرآیندی خروجی از مبدلهای HX1، HX2، HX3، HX5 و HX6 بترتیب دارای دمای ۲۶۰، ۵۰۰، ۵۵۰، ۲۰۰ و ۴۵ درجه سانتیگراد و افت فشار سیال فرآیندی نیز در هر یک از این مبدلها ۰/۵ بار می باشد.

فرض کنید که دمای flue gas خروجی از مبدل HX10 و HX4 بترتیب برابر با ۳۴۴ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد می باشد.

موفق باشید


GASFEED
45
35
HPS1
260
35
HX1
F1
260
35
SUT
F2
257
35
HX2
F3
500
34
PREREF
F4
495
33
HX3
F5
550
33
PRIREF
RCSTR
FF
500
33
HPS2
260
42
HX10
F35
344
1
F34
720
1
F33
964
1
FLUEGAS
1020
1
F36
280
1
BFW1
50
42
AIR
30
1
HX4
F37
160
1
F0
173
1
FURNACE
FUEL
30
2
Temperature (C)
Pressure (bar)
O2FEED
250
37
SECREF1
F9
1344
32
SECREF2
RCSTR
F10
1000
31
F6
800
32
BFW2
50
42
HX5
HPS3
260
42
F12
200
30
HX6
F13
45
30
FLASH1
F14
45
30
F15
45
30

«بنام خدا»

ریفورمینگ متان توسط بخار آب براساس مقاله

Xu & Froment, Methane steam Reforming, methanation and water-Gas shift...,
vol.35, P88-96, AIChE J., 1989.

$R_1: CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$, $+206.1$ kJ/mol

$R_2: CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, -41.15 "

$R_3: CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$, $+165.0$ "

$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}}\left(P_{CH_4}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1}\right)/DEN^2$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}}\left(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}P_{CO_2}}{K_2}\right)/DEN^2$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}}\left(P_{CH_4}P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3}\right)/DEN^2$$

T = K

P = bar

$$r_i = \frac{k\,mol}{h.\ kg\ cat}$$

$$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2}$$

kJ/mol

$$k_1 = 1.842\times10^{-4}\exp\left[-\frac{240.1}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{648}\right)\right] = 4.1707\times10^{15}\exp\left[-\frac{240.1}{RT}\right]$$

$$k_2 = 7.558\exp\left[-\frac{67.13}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{648}\right)\right] = 1.9493\times10^{6}\exp\left[-\frac{67.13}{RT}\right]$$

$$k_3 = 2.193\times10^{-5}\exp\left[-\frac{243.9}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{648}\right)\right] = 1.0053\times10^{15}\exp\left[-\frac{243.9}{RT}\right]$$

$$K_{CO} = 40.91\exp\left[\frac{70.65}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{648}\right)\right] = 8.2527\times10^{-5}\exp\left[+\frac{70.65}{RT}\right]$$

$$K_{H_2} = 0.0296\exp\left[\frac{82.9}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{648}\right)\right] = 6.1456\times10^{-9}\exp\left[\frac{+82.9}{RT}\right]$$

$$K_{CH_4} = 0.1791\exp\left[\frac{38.28}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{823}\right)\right] = 6.6593\times10^{-4}\exp\left[+\frac{38.28}{RT}\right]$$

$$K_{H_2O} = 0.4152\exp\left[\frac{-8868}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{823}\right)\right] = 1.7654\times10^{5}\exp\left[\frac{-88.68}{RT}\right]$$

$$\ln k_1 = -20.524 - \frac{2.292\times10^{4}}{T} + 7.195\ln(T) - 2.949\times10^{-3}T \quad , \quad k_1 = bar^2$$

$$\ln k_2 = -12.11 + \frac{5319}{T} + 1.012\ln(T) + 1.144\times10^{-4}T$$

$$*\ln k_3 = -32.634 - \frac{1.7601\times10^{4}}{T} + 8.207\ln(T) - 2.8346\times10^{-3}T \quad , \quad k_2 = bar^2$$

با تبدیل معادلات فوق بفرم قابل استفاده در نرم افزار مثل Aspen داریم : $r_i = \frac{kmol}{s.kg_{cat}}$, $P_i = P_a$, $T = K$

$$r_1 = \frac{k_1\left[K_1 P_{CH_4} P_{H_2O} P_{H_2}^{-2.5} - K_2 P_{CO} P_{H_2}^{0.5}\right]}{\left[1 + K_3 P_{CO} + K_4 P_{H_2} + K_5 P_{CH_4} + K_6 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1}\right]^2},$$

$$r_2 = \frac{k_2\left[K_7 P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} - K_8 P_{CO_2}\right]}{''},$$

$$r_3 = \frac{k_3\left[K_9 P_{CH_4} P_{H_2O}^{2} P_{H_2}^{-3.5} - K_{10} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}\right]}{''},$$

جانبی داریم :

$$k_1 = 1.1585\times10^{12}\exp\left(\frac{-240.1}{RT}\right), \quad k_2 = 541.47\exp\left(\frac{-67.13}{RT}\right),$$

kJ/mol

$$k_3 = 2.7925\times10^{11}\exp\left(-\frac{243.9}{RT}\right), \quad K_1 = 316.23 \rightarrow \ln K_1 = 5.7565,$$

$$\ln K_2 = 3.2546 + \frac{2.292\times10^{4}}{T} - 7.195\ln(T) + 2.949\times10^{-3}T,$$

$$\ln K_3 = -20.9153 + \frac{8.4977\times10^{3}}{T}, \quad \ln K_4 = -30.4204 + \frac{9.9711\times10^{3}}{T},$$

$$\ln K_5 = -18.8273 + \frac{4.6043\times10^{3}}{T}, \quad \ln K_6 = 12.0813 - \frac{1.0666\times10^{4}}{T},$$

$$\ln K_7 = -11.5129, \quad \ln K_8 = 0.5971 - \frac{5319}{T} - 1.012\ln(T) - 1.144\times10^{-4}T,$$

$$\ln K_9 = 5.7565, \quad \ln K_{10} = 15.3646 + \frac{1.7601\times10^{4}}{T} - 8.207\ln(T) + 2.8346\times10^{-3}T,$$

مشخصات کاتالیست :

$Ni/MgAl_2O_3$-spinel , $\epsilon = 0.528$,

ρ_s (دانسیته کاتالیست) $= 2355.2\ \frac{kg}{m^3}$, ϵ_b (کسر فضای خالی بستر) $= 0.50$

قطر معادل ذره های کاتالیست $= 0.010\ m$