مدیریت هیدروژن وبهینه سازی تولید هیدروژن با ابزار شبیه سازی

صمد شهری

تحقیق و توسعه – شرکت پالایش نفت تبریز

Shahri@sonra.net

چکیده

امروزه در عملیات پالایش مدیریت هیدروژن یک عملیات بحرانی جهت تولید سوخت تمیز بشمار می رود. استانداردهای جدید سوخت های مختلف و تلاش جهانی جهت کاهش میزان گوگرد موجود در سوختها و نقش هیدروژن جهت گوگرد زدائی اهمیت موضوع را خاطر نشان می کند. تلاش پالایشگران جهت افزایش ظرفیت واحدهای گوگردزدائی موجود و نیز حصول به استانداردهای جدید در فرآورده هائی نظیرسوخت بنزین و سوخت گازوئیل بیش از پیش افزایش نیاز به هیدروژن را دیکته نموده و افزایش ظرفیت و یا احداث واحد های جدید را توصیه می نماید. گسترش واحد های گوگردزدائی در کنار سایرواحدهای مصرف کننده هیدروژن و مبادی تولید کننده آن لزوم برخورداری از یک شبکه مطمئن هیدروژن درپالایشگاه های نوع پیچیده و نیمه پیچیده را می رساند. بعلاوه در کنار عوامل فوق افزایش خلوص هیدروژن جهت بیشینه کردن ظرفیت واحدهای گوگرد زدائی و افزایش عمر کاتالیست آنها لازم است. مقاله حاضر مروری است به مدیریت شبکه هیدروژن در پالایشگاهها ونقش شبیه سازی دربهینه سازی واحد های هیدروژن سازی وپیش بینی محدودیتهای موجود در این زمینه.

واژه های کلیدی: عدد ستان؛ پلی آروماتیکها؛ گازوئیل

مقدمه

در آینده نزدیک پالایشگاههای کشور با مسائل متعددی روبرو خواهند شد. که این امر بطور قابل توجهی بر روی عملیات پالایشی در سالهای آتی تاثیرگذار خواهد شد. مهمترین مورد محدودیتهائی است که بر اساس اعلام شرکت ملی پالایش و پخش برمشخصات کیفی سوخت خودروها(بنزین و گازوئیل) اعمال خواهد شد. با توجه به پیروی از استانداردهای Euro-2005 حداکثر میزان گوگرد موجود در گازو ئیل به ۵۰ppm کاهش خواهد یافت همچنین مطابق جدول شماره (۱) سایرمشخصات دیگر نظیر عدد ستان ، مواد پلی آروماتیک موجود و جرم مخصوص تغییر می یابد. لذا تمام این موارد مستقیما بر فرآیند و اجزاء تشکیل دهنده آن درتولید گازوئیل تاثیر گذار خواهد بود.

با توجه به کاهش تقاضا به سوخت های سنگین گوگرددار و در نتیجه افزایش تقاضابرای فرآورده های سبک (بویژه بنزین) و فرآورده های میان تقطیر با توجه به تخمین تقاضای جهانی مطابق شکل (۱)و از طرفی افزایش تقاضا جهت بهینه سازی کیفیت محصولات، نیاز به یک دگرگونی در عملیات پالایش شدیدا احساس می گردد. در مورد سوخت بنزین

تولیدی تغییر فرمولاسیون محصول نهائی با جایگزینی مواد اکسیژنه نیز مد نظر می باشد. بعبارتی صنعت پالایش کشورعلاوه بربیشینه سازی تولید فرآورده های سوختی، بویژه بنزین، بایستی دگرگونی درکیفیت محصولات را ضمن درنظرگرفتن مسائل زیست محیطی به انجام برساند.

در حال حاضر تا پنج سال آینده اکثر سرمایه گذاری ها در صنعت جهانی پالایش مربوط به مسائل زیست محیطی میباشد. که تعدادی از آنها مربوط به کاهش گازهای آلاینده خروجی حاصل از احتراق در خودروهاست.که قسمت اعظم آن مربوط به تولید سوختهائی با گوگرد کمتر ، حذف سرب وکاهش ماده آروماتیکی بنزن در سوخت بنزین است. بنابراین ملاحظه میشود که کاهش گوگرد محصولات میان تقطیر تولیدی بخش عمده ای از تحولات آتی این صنعت را رقم می زند. فلذا در این میان احداث واحدهای جدید گوگرد زدائی از محصولات میان تقطیر مورد توجه خاص قرار گرفته است.

ملاحظه می شود که سیاستهای آتی پالایشگران را به احداث واحد های جدید گوگردزدائی با فن آوری جدید واجرای پروژه های Upgrading سوق می دهد. ظرفیت جهانی صنعت پالایش نشان می دهد که در حال حاضر واحد های کاهش فرآورده های سنگین ظرفیت کوچکی را به خود اختصاص داده است. ولی امروزه این فرایندها بطور محسوسی در حال گسترش میباشند.

در این میان گاز هیدروژن بعنوان اشباع کننده و عامل جایگزین گوگرد نقش اساسی ایفا میکند. و اهمیت شبکه هیدروژن در یک پالایشگاه نمایان می شود. بدیهی است که این امر در پالایشگاهای پیچیده و نیمه پیچیده بیشتر نمود پیدا می کند و مدیریت شبکه هیدروژن، موازنه مبادی تولید و مصرف با توجه به الگوهای اقتصادیضروری‌می گردد.

تولید هیدروژن از گازهای Off Gas کم هزینه ترین روش تولید هیدروژن میباشد. بنا براین امروزه مجموعه فعالیتها در این بخش بشرح زیر خلاصه می شود.

- استفاده از Refinery Off Gasجهت تولید هیدروژن
- افزایش بازدهی واحد هیدروژن موجود
- افزایش ظرفیت واحد هیدروژن
- احداث واحد های جدید

موازنه‌هیدروژن

در پالایشگاههای مختلف با توجه به فرایندهای موجود درآنها منابع مختلف تولید کننده گازهای غنی از هیدروژن وجود دارد. واحدهای Catalytic Reforming عمده ترین منبع تولیدگازغنی ازهیدروژن میباشد. همچنین گازهای خروجی از واحدهای Hydrocracking که آلوده به گاز سولفید هیدروژن میباشند (در سیستم جذب توسط آمین مورد تصفیه قرار می گیرند) از منابع تولید گازهای غنی از هیدروژن بشمار می روند. موازنه بین مبادی تولید و مصرف هیدروژن حائز اهمیت است. در حال حاضرجهت خالص سازی هیدروژن درگازهای فرایندی که خلوص هیدروژن در آنها بیشتر از ۵۵٪ مولی می باشد از سیستمهای بهینه PSA (Pressure Swing Adsorption) استفاده میشود. خروجی سیستم های PSA گاز هیدروژن با خلوص ۹۹٫۸٪بوده وحدود ۱۵-۱۲٪ خوراک واحد های PSA بعنوان Offgas میباشد. در گازهای فرایندی که خلوص هیدروژن بیشتر از ٤٠٪ باشد جهت خالص سازی هیدروژن می توان از سیستم Membrane استفاده نمود. بدین ترتیب بخش قابل توجهی از هیدروژن مورد نیاز از این طریق تامین می گردد و بقیه هیدروژن مورد نیاز از طریق واحد هیدروژن تامین می گردد. ذکر این نکته ضروری است که استفاده از تکنولوژیهای مختلف خالص سازی هیدروژن واحداث واحدهای جدید تولید هیدروژن با توجه ارزیابی اقتصادی صورت می گیرد. در شکل (۳) آرایش ساده یک شبکه هیدرون نشان داده شده است

نقش شبیه سازی در بهینه سازی واحد هیدروژن

استفاده از شبیه سازی کم هزینه ترین روش ارزیابی عملکرد واحد هیدروژن موجود می باشد. استفاده از شبیه سازی علاوه بر بهینه سازی شرایط عملیاتی واحد امکان ارزیابی عملکرد

واحد باخوراکهای مختلف را فراهم می سازد. بدین ترتیب با توجه به وجود خوراکهای مختلف درپالایشگاهها انتخاب مناسبترین گزینه خوراک با حداقل هزینه بسهولت امکان پذیر است. این مسئله با توجه به اینکه پالایشگاهها درصدد جایگزینی خوراک واحد به گاز طبیعی می باشند حائز اهمیت است. همچنین با توجه به وجود طرحهای توسعه در پالایشگاههای مختلف که افزایش ظرفیت واحدهای تولید هیدروژن نیز از آن جمله می باشد. با استفاده از نرم افزارهای شبیه سازی انجام مطالعات اولیه بسهولت امکان پذیرمیگردد. در این مطالعه یک واحد نمونه با ظرفیت نسبی ۳٤ میلیون استاندارد فوت مکعب در روز با استفاده از نرم افزار شبیه سازی Hysys شبیه سازی گردیده است. کلیه مراحل فرایندی از قبیل واکنشهای هیدروژن سازی(Reforming) ، تبدیل کننده منواکسید کربن در دمای بالا وپائین ومتان سازی در شبیه سازی وارد گردیده است. طیف واکنشهای تعریف شده جهت فرایند Steam Reforming از C1 تا C6 بطور کامل منظور شده است. کلیه واکنشهای Reforming ، تبدیل کننده منواکسید کربن در دمای بالا وپائین بصورت تعادلی و واکنش متان سازی غیر تعادلی در نظر گرفته شده است. بنابراین با تغییر خوراک ورودی میتوان رفتار قسمتهای مختلف واحد را مورد ارزیابی قرار داد. همچنین با تغییر پارامترهای مختلف نظیر دما ، نسبت بخار به کربن و ... برآورد شرایط بهینه جهت حصول به خلوص مورد نظر محصول به سهولت امکان پذیر است. بار حرارتی واکنشی و غیر واکنشی(Steam Production Duty) درکوره واحد وهمچنین درصد تبدیل قابل دسترسی میباشد. بعلاوه برآورد بار حرارتی برخی مبدلهای کلیدی در وضعیت های مختلف امکان پذیر می باشد. در شکل(٤) نمودار فرایندی شبیه سازی نشان داده شده است. نتایج برخی مطالعات انجام گرفته بر روی واحد نمونه بشرح زیر است.

۱)اثرنسبت‌بخاربه‌کربن‌درخوراک‌ریفرمر

در شکل (۵) اثرات افزایش نسبت بخار به کربن بر خلوص هیدروژن و بار حرارتی کوره ریفرمر نشان داده شده است. ملاحظه میشود چنانکه گاز طبیعی بعنوان خوراک استفاده شده و دمای خروجی را در حداکثر مجاز طراحی(844°C) تثبیت کنیم با افزایش نسبت مولی بخار به کربن خلوص هیدروژن تولیدی افزایش می یابد. از طرفی در نسبتهای مولی بالاتر از ۵ بخار به کربن نیز بار حرارتی کوره با همان شیب درصد خلوص هیدروژن افزایش خواهد یافت.

۲)ارزیابی خوراکهای مختلف و انتخاب خوراک

با توجه به اینکه طیف خوراکهای واحدهای هیدروژن متنوع می باشد در پالایشگاها گزینه های مختلفی جهت انتخاب خوراک واحدهای هیدروژن وجود دارد. در این مطالعه چهار نوع خوراک مختلف بشرح زیربا استفاده از شبیه سازی مورد بررسی قرارگرفته است.

- گزینه اول- گاز طبیعی
- گزینه دوم- گازهای خروجی از واحد های Catalytic Reforming(CRU)
- گزینه سوم-گازهای تصفیه شده واحدآمین Amine Gas
- گزینه چهارم-گاز پروپان

آنالیز هریک از گزینه های فوق بشرح جدول(۲) میباشد نتایج بدست آمده از شبیه سازی با خوراکهای متفاوت در شکلهای (۷) و(۸) نشان داده شده است. بطوریکه در شکل (۷)ملاحضه میشود تغییرات دمای خروجی کوره ریفرمر(راکتور) در نسبتهای مختلف بخار به کربن برای خوراکهای چهارگانه نشان داده شده است. در شکل (۸) تغییرات بارحرارتی کوره ریفرمر(راکتور) در نسبتهای مختلف بخار به کربن برای خوراکهای مخلف نشان داده شده است. بطوریکه ملاحظه میشود خوراک پروپان بیشترین و خوراک گازهای CRU کمترین انرژی لازمه را جهت تولید گاز هیدروژن مصرف می کنند.

نتیجه گیری

با توجه به موارد مورد بحث نتیجه گیری کلی بشرح زیر میباشد.

- با توجه به طرحهای مختلف در دست اجراء و طرحهای جامع توسعه در پالایشگاهها لازم است استراتژی روشنی در مورد مدیریت شبکه هیدروژن ترسیم شده و با ارزیابی دقیق اقتصادی نسبت به نیازهای اتی طرح مناسب ارائه گردد.
- استفاده از ابزار شبیه سازی در بهینه سازی عملیات واحد هیدروژن ، برآورد مناسبترین خوراک ، انجام مطالعات اولیه Revamp واحد بطور قابل ملاحظه ای صرفه جوئی در وقت و انرژی می گردد.

مراجع

1. Refinery Hydrogen Management, Ruth A.Davis and etal, Hydrocarbon Engineering August2001

2. Use Pressure Swing Adsorption for Lowest Cost Hydrogen, Allon M.Watson, Linde AG, Hydrocarbon Processing, March 1983

3. Residue Upgrading Technology: Target for Environmental and Oil Market Issue, IFP Industrial Division, 1997

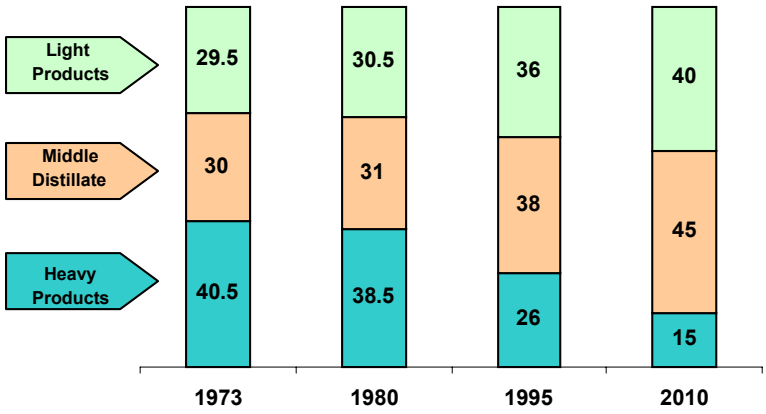
4. Hysys Simulation Software, Build 2.4.1

جدول (۱)- استانداردهای جدید سوخت

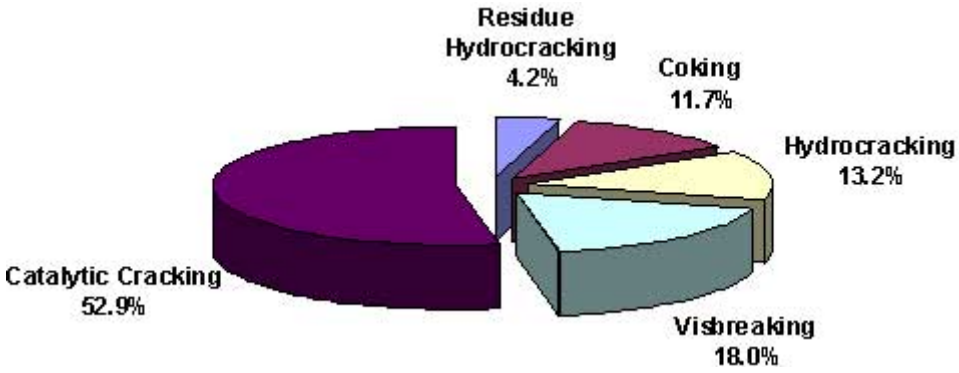
	Up to 1999	2000	2005
Gasoline			
Sulfur Content (ppm)	**<500**	**<150**	**<50**
Benzene Content (Vol%)	**<5**	**<1**	**<1**
Aromatics Content (Vol%)	**-**	**<42%**	**<35%**
Diesel Fuel			
Sulfur Content (ppm)	**<500**	**<350**	**<50**
Cetane Number, min	**49**	**51**	**53**
Distillation T95, ˚C	**<370**	**<360**	**<360**
Density, kg/l (max)	**<0.86**	**<0.845**	**<0.845**

جدول (۲) آنالیز خوراکهای مختلف

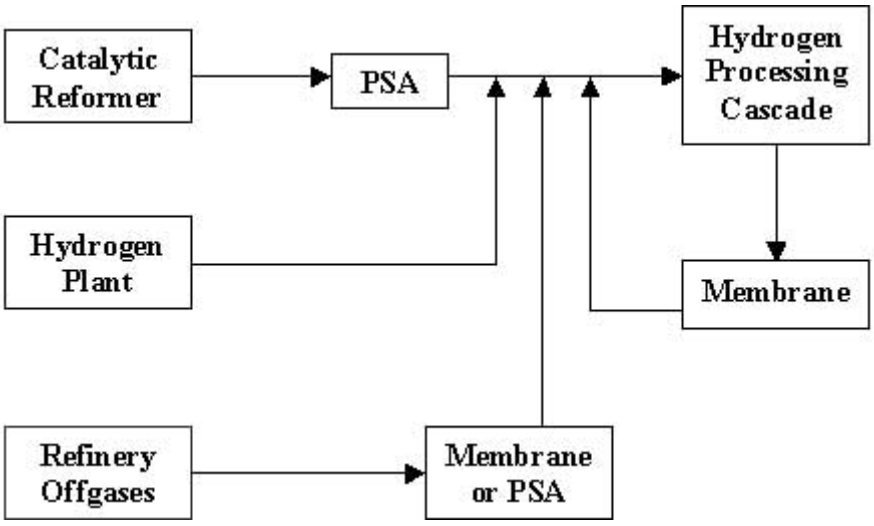
	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	H2	N2
NG	**88.9**	**3.7**	**1**	**0.2**	**0.3**	**0.1**	**0**	**0**	**5.8**
CRU Gas	**10.3**	**6.2**	**4.2**	**1**	**0.6**	**0.1**	**0**	**0**	**77.6**
Amine Gas	**32.2**	**2.7**	**2.5**	**1.1**	**0.7**	**0.2**	**0.1**	**60.5**	**0**
Propane	**0**	**0**	**99.5**	**0.4**	**0.1**	**0**	**0**	**0**	**0**



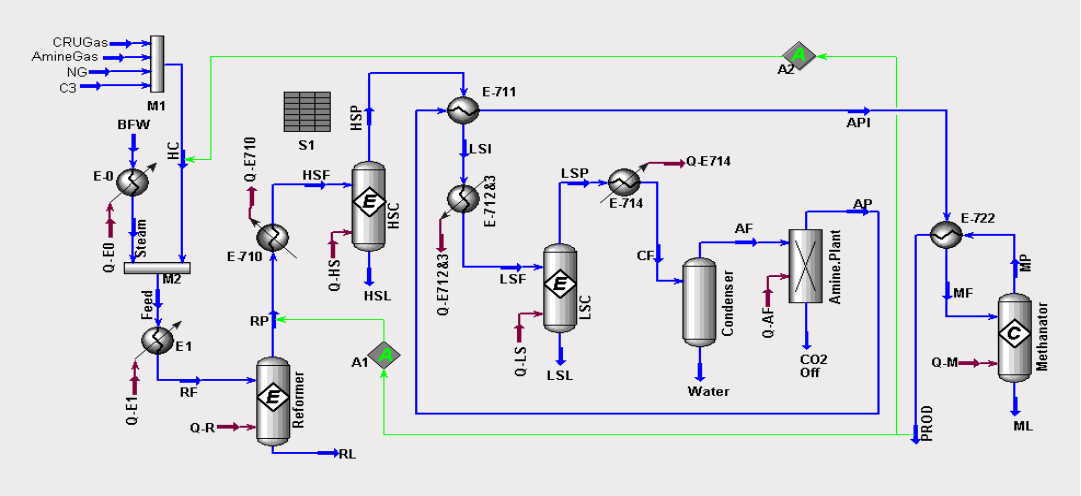
شکل(۱)- تخمِین تقاضا به فرآورده هایِ سبک و مِیان تقطِیر



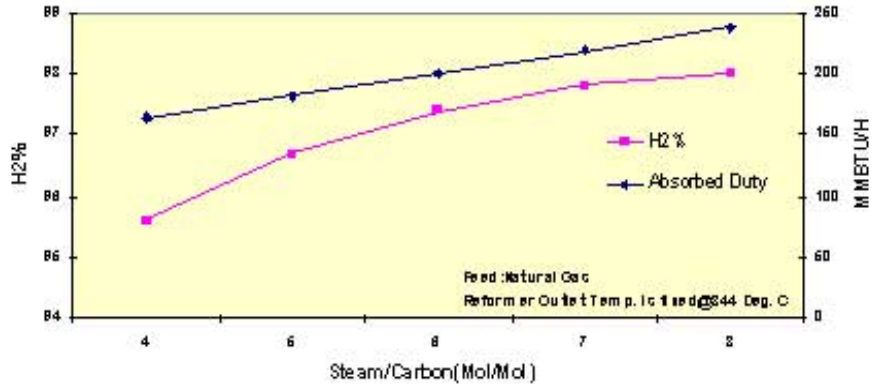
شکل(۲)- ظرفیت جهانی تبدیل فرآورده ها



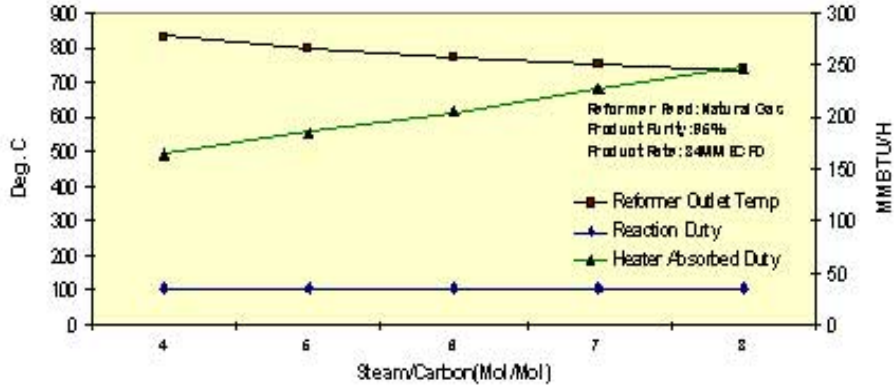
شکل(۳) موازنه مبادی تولید و مصرف هیدروژن



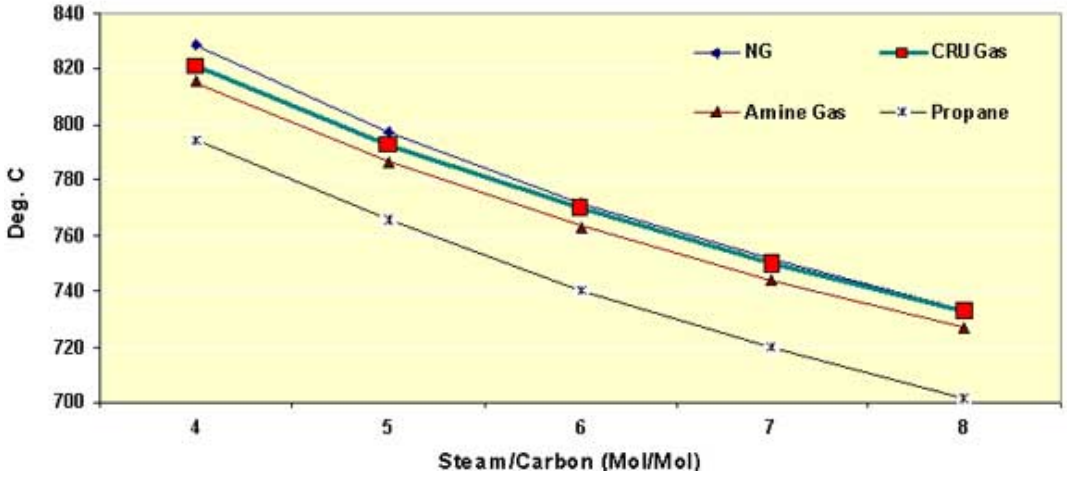
شکل(٤) نمودار فرایندی شبیه سازی واحد هیدروژن سازی



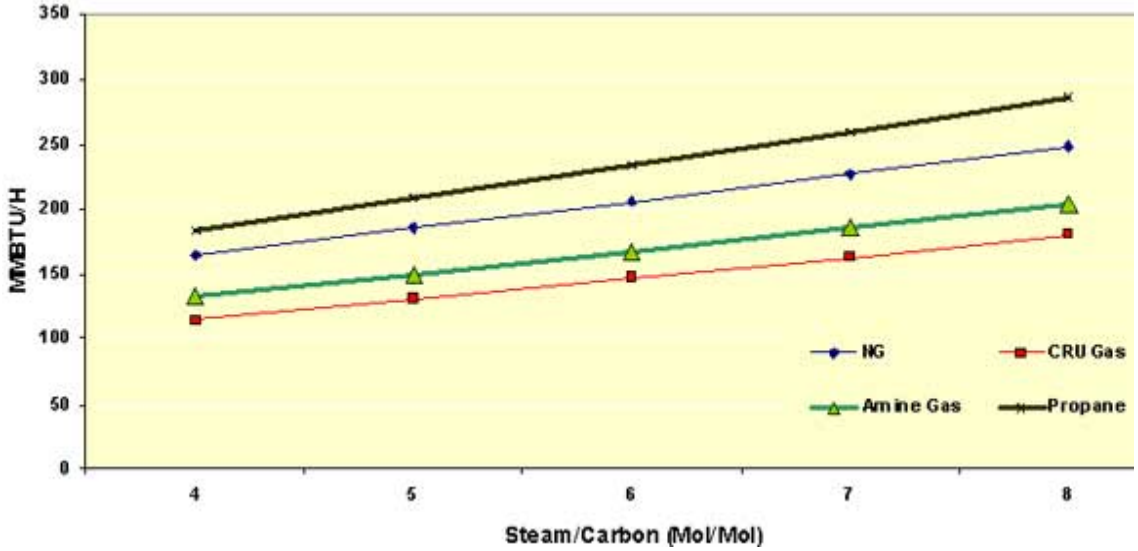
شکل(٥)- اثر تغییرات نسبت بخار به کربن بر خلوص محصول و بار حرارتی کوره



شکل(٦)- اثر تغییرات نسبت بخار به کربن بر دمای خروجی و بار حرارتی کوره



شکل(۷)- اثر تغییرات نسبت بخار به کربن بر دمای خروجی کوره ریفرمر



شکل(۸)- اثر تغییرات نسبت بخار به کربن بربارحراتی کوره ریفرمر