تأثیر نسبت اکسیژن به متان بر محصولات احتراق راکتور اتوترمال ریفرمینگ صنعتی

الهام آريافردا*، عليرضا على پور ٢، محمدرضا رحيم پور ٣، محمد فارسى ٩

e.aryafard@shirazu.ac.ir - ۱ دانشگاه شیراز، شیراز، شیراز، میاندسی مهندسی میمی، دانشگاه شیراز، شیراز، میراز، مهندسی مکانیک، دانشگاه شیراز، شیراز، میراز، میاندیاد، مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، شیراز، rahimpor@shirazu.ac.ir ۳- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، شیراز، farsi@shirazu.ac.ir ۴- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، شیراز، عام میاز، میاز، مهندسی ه

چکیدہ

مخلوط هیدروژن و مونوکسید کربن با عنوان گاز سنتز به طور گستردهای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله کاربردهای گاز سنتز میتوان به خوراک واحدهای تولید متانول و آمونیاک در صنعت پتروشیمی اشاره کرد. روشهای گوناگونی جهت تبدل متان و گاز طبیعی به گاز سنتز وجود دارد که از آن جمله میتوان به ریفرمینگ با بخار آب، اکسیداسیون جزیی، ریفرمینگ خشک و اتوترمال و ریفرمینگ اشاره کرد. در فرآیند اتوترمال ریفرمینگ، واکنشهای اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ با بخار آب به طور همزمان در یک رآکتور اتفاق میافتند؛ از این رو ریفرمینگ متان با بخار آب مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله عوامل تاثیر گذاگر معاکرد راکتور اتوترمال ریفرمینگ، به متان در واکنش گرماگیر معاکرد راکتور اتوترمال ریفرمینگ نببت اکسیژن به متان در جریان ورودی راکتور است. در این مطالعه تاثیر نسبت اکسیژن به متان در جریان ورودی راکتور صنعتی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی مورد ارزیابی قرار گرفت. کلمات کلیدی: اکسیداسیون جزیی متان ر ریفرمینگ، دینامیک سیالات

مقدمه

گاز سنتز متشکل از گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن یک ترکیب شیمیایی بااهمیت در صنایع پتروشیمی محسوب می شود. این ترکیب ارزشمند عمدتا در واحدهای تولید متانول، آمونیاک و اوره مورد استفاده قرار می گیرد. گاز سنتز محصول فرآیندهای ریفرمینگ با بخار¹، ریفرمینگ خشک^۲، اکسیداسیون جزیی^۳ و اتوترمال ریفرمینگ⁴ می باشد. خوراک اصلی فرآیندهای تولید گاز سنتز در صنعت گاز طبیعی یا متان است. تفاوت روش های مختلف تولید گاز سنتز در محصولات، و سینتیک واکنش ها می باشد [1].

اتوترمال ریفرمینگ ترکیبی از ریفرمینگ با بخار و اکسیداسیون جزیی است. از دهه های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ تاکنون این روش در تولید گاز سنتز واحدهای تولید متانول و آمونیاک مورد استفاده قرار میگیرد. مهمترین مشخصه این فرآیند جذب گرمای حاصل از اکسیداسیون جزیی توسط ریفرمینگ با بخار است که منجر به ایجاد فرآیندی خنثی به لحاظ گرمایی میشود؛ از این رو نیاز به تامین انرژی از منابع خارجی ندارد. همچنین با به کارگیری بخار تشکیل کک در اکسیداسیون جزیی کاهش مییابد [۲]. از دیگر مزایای ریفرمر اتوترمال میتوان به سایز کوچک و پاسخ سریع این راکتور اشاره کرد. بنابراین ریفرمینگ اتوترمال نسبت به فرآیند گرماگیر ریفرمینگ با بخار و فرآیند گرماده اکسیداسیون جزیی برتری دارد [۳]. راکتور اتوترمال

ریفرمینگ شامل دو بخش اصلی همگن و ناهمگن (بستر کاتالیستی) میباشد. بخش اول شامل مشعل و محفظه احتراق است. کاتالیست در فرآیند اتوترمال ریفرمینگ نقش مهمی ایفا می کند و از میان کاتالیستهای مختلف نیکل به طور گستردهای مورد استفاده قرار می گیرد. خوراک راکتورهای اتوترمال ریفرمینگ شامل هیدروکربنها، بخار آب و اکسیدکننده است. اکسیژن به عنوان اکسیدکننده، مهمترین خوراک راکتورهای اتوترمال است. نسبت اکسیژن به کربن در خوراک، بر روی دمای جریان خروجی از راکتور، نسبت اکسیژن به کربن در خوراک، بر روی دمای جریان خروجی از راکتور، افزایش مقدار اکسیژن، موجب افزایش میزان تبدیل متان و راندمان تولید است که در واکنشهای ریفرمینگ و جابجایی آب-گاز شرکت می کند. [۴]. به طور کلی در بخش احتراق راکتورهای اتوترمال ریفرمینگ واکنش به طور کلی در بخش احتراق راکتورهای اتوترمال ریفرمینگ و اکنش به طور کلی در بخش احتراق راکتورهای اتوترمال ریفرمینگ و کنش به طور کلی در بخش احتراق راکتورهای اتوترمال ریفرمینگ و کنش میداسیون جزئی مطابق واکنش ۱، و در بستر کاتالیستی واکنشهای میدهند [۵].

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + CO \tag{1}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \tag{(7)}$$
$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \tag{(7)}$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \tag{(7)}$$

$$CO + H_2O \iff H_2 + CO_2 \tag{(f)}$$

شبيەسازى

با توجه به متقارن بودن هندسه راکتور اتوترمال ریفرمینگ یک هندسه دوبعدی متقارن محوری به منظور حل معادلات بقا درنظر گرفته شده است. در حالت پایا، معادلات حاکم بر مسئله شامل معادلات بقا جرم، مومنتوم، انرژی و گونههای شیمیایی میباشد که به ترتیب در معادلات ۱ تا ۵ آورده شدهاند.

معادله پیوستگی که بیان کننده بقای جرم است به صورت معادله (۱) گزارش می شود:

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = 0 \tag{1}$$

معادله بقا ممنتوم با صرف نظر کردن از نیروهای حجمی به صورت زیر است:

³ partial oxidation

⁴ autothermal reforming

¹ steam reforming ² dry reforming

$$\frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} \tag{(7)}$$

که در آن p ،u ،ρ و t به ترتیب دانسیته، بردار سرعت، فشار استاتیکی و تنسور تنش میباشد. تنسور تنش به صورت معادله (۳) در نظر گرفته میشود.

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \tag{(7)}$$

که در آن µ ویسکوزیته دینامیکی است.

$$\frac{\partial(\rho u_i h)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} (k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^N h_k J_{ij}) + u_i \frac{\partial p}{\partial x_i} + S_h$$
^(f)

که در آن h و λ به ترتیب نشان دهنده آنتالپی و نفوذ حرارتی هستند. همچنین Sh نشان دهنده گرمای واکنشهای شیمیایی است.

$$\frac{\partial(\rho u_i Y_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho D_{i,m} \frac{\partial Y_i}{\partial x_i}) + S_i$$
^(\Delta)

که در آن D_{i,}m ضریب نفوذ iامین گونه در مخلوط، و S_i نرخ خالص تولید iامین گونه در واکنشهای شیمیایی میباشد.

از آنجایی که دما و ترکیب مخلوط گازی در راکتور تغییر میکند خواص فیزیکی مخلوط گازی نیز تغییر میکند.

دانسیته سیال با استفاده از معادله گاز ایده آل برای مخلوطها به صورت زیر محاسبه میشود.

$$p = \frac{p \ Mw_{mix}}{R \ T} \tag{9}$$

که در آن Mw_{mix} جرم مولکولی مخلوط است و از رابطه زیر بدست میآید.

$$Mw_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N} \frac{Y_{i}}{Mw_{i}}} = \sum_{i=1}^{N} X_{i} Mw_{i}$$
(Y)
$$Mw_{mix} = \sum_{i=1}^{N} \frac{Y_{i}}{Mw_{i}}$$
(Y)
$$Hw_{mix} = \sum_{i=1}^{N} \frac{Y_{i}}{Mw_{i}}$$

$$C_{p} = \sum_{i} Y_{i} C_{p,i} \tag{A}$$

ضریب نفوذ جرمی موثر به صورت رابطه (۹) است.

 $(1 \cdot)$

$$D_{eff,i} = \frac{1 - x_i}{\sum_{j \neq i} x_j / D_{ij}}$$
(9)

که در آن Di ضریب نفوذ در مخلوط دوتایی است و از تئوری -Chapman Enskog برای سینتیک مولکولی و رابطه مخلوط گازها از معادله (۱۰) بدست می آید:

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{\sqrt{T^3 (\frac{1}{Mw_i} + \frac{1}{Mw_j})}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega_D}$$

در رابطه (۱۰) Ω نشان دهنده انتگرال نفوذی برخورد است و تابعی از دما و انرژی لنارد-جونز^۱ است.

$$\Omega_{D} = f \left(\frac{T}{\sqrt{(\varepsilon / k_{B})_{i} (\varepsilon / k_{B})_{j}}} \right)$$
(11)

که در آن ٤_i و ٤_j نشان دهنده انرژی لنارد-جونز، و k_B ثابت بولتزمن است.

قطر برخورد، σ_{ij} در رابطه ضریب نفوذ مخلوط دوتایی از رابطه (۱۲) محاسبه میشود.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \tag{11}$$

ناحيه متخلخل

در راکتورهای صنعتی اتوترمال ریفرمینگ یک ناحیه ناهمگن کاتالیستی در امتداد ناحیه احتراقی وجود دارد. برخورد جریان خروجی از محظه احتراق با ناحیه متخلخل منجر به چرخش جریان در محفظه احتراق می شود. چرخش جریان بر کیفیت احتراق، توزیع دما و توزیع گونه ها تاثیرگذار است. از این رو در این مطالعه، بستر کاتالیستی به صورت یک ناحیه متخلخل بدون واکنش های ریفرمینگ در نظر گرفته شده است. به منظور محاسبه افت فشار در ناحیه متخلخل از معادله مناسب بسترهای پر شده، ارگان^۲ به صورت رابطه (۱۳) استفاده شده است [۶].

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150\mu}{D_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} u_\infty + \frac{1.75\rho}{D_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} u_\infty^2$$
(17)

که در آن AP ،L ،∆P ، A ، ∞u به ترتیب نشان دهنده افت فشار درون ناحیه متخلخل، طول ناحیه متخلخل، قطر ذرات موجود در بستر، تخلخل بستر، و سرعت ظاهری سیال میباشد. پارامترهای موردنیاز برای شبیه سازی ناحیه متخلخل ضرایب مقاومت ویسکوز و مقاومت اینرسی است که با استفاده از روابط (۱۴) و (۱۵) محاسبه میشوند.

$$\alpha = \frac{150}{D_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$$
(15)

$$\beta = \frac{1.75}{D_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \tag{10}$$

سينتيك واكنش شيميايي

به طور کلی شبیه سازی اکسیداسیون جزیی متان با استفاده از مکانیسمهای جزیی شیمیایی یا واکنشهای کلی کاهش یافته انجام می شود. مکانیسمهای جزیی شامل تعداد زیادی واکنش ابتدایی و گونههای رادیکالی می باشد. به کارگیری مکانیسمهای جزیی در شبیه سازی راکتور اتوترمال ریفرمینگ صنعتی که شامل دو بخش مجزا ناحیه احتراقی همگن و ناحیه ریفرمینگ ناهمگن می باشد ممکن است منجر به تولید نتایج با دقت پایین در ناحیه کاتالیستی شود. به علاوه هزینه محاسباتی استفاده از مکانیسمهای جزیی بسیار بیشتر از واکنشهای کلی می باشد. یکی از مکانیسمهای کلی موجود نام اختصاری LL است که در شبیه سازی شعلههای آشفته و کاربردهای صنعتی دارای دقت قابل قبولی می باشد [۷]. این مکانیسم بسیار ساده جهت تمین دما و پروفایل تغییر مونوکسید کربن در شبیه سازی نمونههای صنعتی مورد توجه است. از این رو در این مطالعه از مکانیسم L شامل ۶ گونه شیمیایی و ۴ واکنش گازی به منظور محاسبات جریانهای واکنشی به کار استفاده شده است.

به منظور محاسبات تقابل آشفتگی و شیمی احتراق از مدل -Eddy Dissipation-Concept (EDC) با پارامترهای پیش فرض استفاده شده است؛ و واکنشهای حجمی به فرمت کمکین^۳ مورد استفاده قرار گرفتهاند. بر اساس اطلاعات صنعتی جریانهای خوراک ورودی به راکتور،

³ CHEMKIN

نهمین کنفرانس سوخت و احتراق ایران، ۱۹ تا ۲۱ بهمن ماه ۱۴۰۰ شیراز، دانشگاه شیراز

¹ Lennard-Jones ² Ergun

FCCI-2022-0080

رژیم جریانها آشفته هستند از این رو مدل استاندارد E-۶ جهت محاسبه انرژی جنبشی آشفتگی و نرخ اتلاف گردابهای انتخاب شده است. شرایط مرزی

شرايط مرزى

شرایط مرزی برای جریانهای ورودی به راکتور سرعت ورودی^۱، و برای جریان خروجی فشار خروجی^۲ انتخاب شدهاند. همچنین جریان روی دیواره راکتور از شرط عدم لغزش پیروی میکند و در تماس با هوای محیط با دمای ۲۰ ۲۷ و ضریب انتقال حرارت جابجایی ۲۰ $W m^{-2} K^{-1}$ در نظر گرفته شده است.

روش حل

مدل جریان واکنشی تعریف شده برای راکتور صنعتی اتوترمال ریفرمینگ با استفاده از نرمافزار انسیس فلوئنت حل شد. معادلات غیر خطی کوپل شده حاکم بر مسئله با استفاده از روش حجم محدود حل و از الگوریتم سیمپل^۳ برای کوپلینگ معادلات سرعت و فشار استفاده شد.

نتايج

در این مطالعه تنها مشعل و ناحیه احتراقی راکتور اتوترمال ریفرمینگ شبیهسازی شده است. از این رو واکنشهای ریفرمینگ بخار در بستر کاتالیستی لحاظ نشده است. گرچه به منظور اعمال سایر عوامل تاثیرگذار بستر کاتالیستی بر هیدرودینامیک و چرخش سیال در ناحیه احتراقی، بستر کاتالیستی به صورت یک ناحیه متخلخل بدون واکنش شیمیایی درنظر گرفته شده است. هندسه دو بعدی متقارن محوری ترسیم شده که شامل بخشهای اصلی مشعل غیر پیش آمیخته، محفظه احتراق، و ناحیه متخلخل در یک راکتور اتوترمال ریفرمینگ هستند در شکل ۱ مشاهده میشود. در راکتورهای صنعتی اتوترمال ریفرمینگ یه لایه کاشی با مقاومت حرارتی بالا بر روی بستر کاتالیستی درنظر گرفته میشود. بر اساس اطلاعات صنعتی/۲۰ از کاشیهای مرکز این لایه به صورت غیرمتخلخل تعبیه شدهاند تا از بستر جریان در محفظه احتراق کمک کند. در این شبیه سازی کاشیهای غیرمتخلخل به صورت یک دیواره درنظر گرفته شده است که در شکل ۱ عبریان در محفظه احتراق کمک کند. در این شبیه سازی کاشیهای





بحث بر روی نتایج

اثر نسبت مولی اکسیژن به متان در بازه ۰۸/۰۰–۰/۳۵ بر روی کسر مولی گونههای حاضر در محیط واکنش (متان، مونوکسید کربن، دیاکسید کربن، هیدروژن و آب) در طول محفظه احتراق مورد مطالعه قرار گرفت؛ و نتایج بر روی محور تقارن هندسه شبیهسازی شده گزارش شد.

افزایش غلظت اکسیژن در محیط واکنش منجر به مصرف شدن مقدار بیشتری متان در واکنش اکسیداسیون جزیی می شود. همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می شود با افزایش نسبت اکسیژن به متان از ۲۵/۰ تا ۰/۸۰ کسر مولی متان در طول محفظه احتراق کاهش می یابد به گونهای که کسر مولی متان در انتهای محفظه احتراق از ۲۰/۰۴ تا ۰/۰۲۱ تغییر می کند. از این رو هنگامی که مقدار اکسیژن در جریان ورودی به راکتور افزایش می یابد میزان تبدیل متان افزایش می یابد.



شکل ۲: تاثیر نسبت مولی اکسیژن به متان بر کسر مولی متان در طول محفظه احتراق

شکل ۳ تغییرات کسر مولی مونوکسید کربن در طول محفظه احتراق با تغییر نسبت مولی اکسیژن به کربن را نشان میدهد. همانطور که در این شکل مشاهده میشود با افزایش نسبت اکسیژن به متان از ۰/۳۵ تا ۰/۸۰ مقدار کسر مولی مونوکسید کربن به عنوان محصول احتراق افزایش مییابد و از ۰/۱۰۸ تا ۱/۱۵ تغییر میکند.



احتراق

شکل ۴ روند تغییرات کسر مولی دیاکسید کربن با تغییر نسبت مولی اکسیژن به متان در طول راکتور اتوترمال ریفرمینگ صنعتی نشان میدهد. بر اساس واکنش جابجایی آب-گاز با افزایش نسبت اکسیژن به متان کسر مولی دیاکسید کربن کاهش مییابد.

> ¹ velocity inlet ² pressure outlet

³ SIMPLE



با توجه به مکانیسم در نظر گرفته شده در این شبیهسازی گونه هیدروژن از یک سو به عنوان واکنش دهنده با اکسیژن واکنش داده و آب تولید میکند و از سوی دیگر محصول واکنشهای ریفرمینگ غیرکاتالیستی و اکسیداسیون جزیی متان است. از این رو همانطور که در شکل ۵ مشاهده میشود افزایش نسبت اکسیژن به متان در جریان خوراک به راکتور تاثیر قبل توجهی بر کسر مولی هیدروژن در ناحیه احتراقی ندارد.



شکل ۵: تاثیر نسبت مولی اکسیژن به متان بر کسر مولی هیدروژن در طول محفظه احتراق

غلظت آب موجود در محیط واکنش متاثر از واکنشهای هیدروژن با اکسیژن و واکنش همگن جابجایی گاز-آب است. با افزایش میزان اکسیژن در جریان خوراک ورودی به راکتور هیدروژن بیشتری با اکسیژن واکنش میدهد که منجر به تولید بیشتر آب میشود و از سوی دیگر آب موجود در محیط در واکنش جابجایی گاز-آب مصرف میشود. شکل ۶ اثر افزایش نسبت اکسیژن به متان بر کسر مولی آب در طول محفظه احتراق را نشان میدهد؛ که با افزایش این نسبت کسر مولی آب خروجی از محفظه احتراق اندکی افزایش مییابد.



شکل ۶: تاثیر نسبت مولی اکسیژن به متان بر کسر مولی آب در طول محفظه احتراق

نتيجهگيرى

در این مطالعه تأثیر نسبت مولی اکسیژن به متان بر گونههای موجود در ناحیه احتراقی یک راکتور اتوترمال ریفرمینگ صنعتی با بکارگیری مکانیسم کلی JL مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور نسبت مولی اکسیژن به متان در بازه ۸/۰۰–۳/۰ تغییر داده شد و نمودارهای کسر مولی متان، مونوکسید کربن، دی اکسید کربن، هیدروژن و آب بر روی محور تقارن هندسه مورد اکسیژن به متان در خوراک ورودی به راکتور کسر مولی متان کاهش و میزان تبدیل آن افزایش مییابد. همچنین کسر مولی مونوکسید کربن و دی اکسید کربن به ترتیب روند افزایشی و کاهشی دارند. بعلاوه کسر مولی هیدروژن و آب خروجی از محفظه احتراق تغییرات قابل توجهی ندارند.

	علائم	ست	فهر
1	عارتم	ست	ىھر

С	غلظت، ³⁻ mol.m
D _{i,m}	${ m m}^2.{ m s}^{-1}$ نفوذ گونه أام در مخلوط، أ
D_p	قطر ذره، m
h	آنتالپى، J.kg ⁻¹
\mathbf{J}_{ij}	فلاکس نفوذی گونه iام، kg.m ⁻² .s ⁻¹
kв	ثابت بولتزمن
k _{eff}	${ m W.m^{-1}.K^{-1}}$ مريب هدايت موثر،
L	طول، m
Mw	جرم مولکولی، g.mol ⁻¹
р	فشار، Pa
R	ثابت جهانی گازها، J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Т	دما، K
u	سرعت، m.s ⁻¹
u∞	سرعت ظاهری، ¹⁻ m.s
Xi	کسر مولی گونه i

FCCI-2022-0080

 Y_i کسر جرمی گونه i فهرست علائم يونانى m^{-2} ، ضريب مقاومت ويسكوز در محيط متخلخل α ضریب مقاومت اینرسی در محیط متخلخل، m⁻¹ β دانسیته، kg.m⁻³ ρ ويسكوزيته ديناميك، Pa.s μ 3 تخلخل بستر Ei, Ej انرژی لنارد-جونز نفوذ حرارتی، m².s⁻¹ λ قطر برخورد، Å σ_{ij} تنسور تنشى، Pa $\boldsymbol{\tau}_{ij}$ $\Omega_{\rm D}$ انتگرال برخورد

مراجع

- 1- D. Pakhare and J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. Chemical Society Reviews, 2014. 43(22): p. 7813-7837.
- 2- S. Albonetti, S. Perathoner and E.A. Quadrelli, Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis. 2019: Elsevier.
- 3- S. Rowshanzamir, S. Safdarnejad and M. Eikani, A CFD model for methane autothermal reforming on Ru/γ-Al₂O₃ catalyst. Procedia Engineering, 2012. 42: p. 2-24.
- 4- S. Agahzamin, A. Mirvakili and M. Rahimpour, Investigation and recovery of purge gas streams to enhance synthesis gas production in a mega methanol complex. Journal of CO₂ Utilization, 2016. 16: p. 157-168.
- 5- M. Kayfeci, A. Keçebaş and M. Bayat, Hydrogen production, in Solar Hydrogen Production. 2019, Elsevier. p. 45-83.
- 6- S. Ergun and A.A. Orning, Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds. Industrial & Engineering Chemistry, 1949. 41(6): p. 1179-1184.
- 7- A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi, C. Candusso and D. Tolazzi. Simplified kinetic schemes for oxy-fuel combustion. in 1st International conference on sustainable fossil fuels for future energy. 2009.