

شبیه سازی راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب حاوی کاتالیست با هندسه کروی

و مسطح

سید رضا نبوی*، محمود عباسی، سید امین حسینی

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۰۴

چکیده

در این کار پژوهشی شبیه سازی راکتور کاتالیستی ریفرمینگ متان با بخار آب با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم درونی برای کاتالیست کروی شکل و مسطح انجام شد. شبیه سازی برای یک راکتور صنعتی با طول ۹ متر با در نظر گرفتن معادلات موازنه جرم و انرژی و موازنه جرم برای دانه کاتالیست انجام شد. معادلات دیفرانسیل با مقادیر مرزی دانه کاتالیست با استفاده از روش تیراندازی^۱ و معادلات راکتور با استفاده از روش رانگ-کاتا درجه چهار با برنامه نویسی در نرم افزار MATLAB حل شدند. پروفایل های غلظت گونه ها در داخل کاتالیست و در نهایت پروفایل های میزان تبدیل، دما و غلظت گونه در طول راکتور محاسبه شدند. در نهایت اثر تغییر متغیرهای تاثیر گذار روی میزان تبدیل و مقایسه تاثیر هندسه دانه کاتالیست بر روی عملکرد راکتور بررسی شدند.

واژگان کلیدی: شبیه سازی، ریفرمینگ متان، هندسه کاتالیست، الگوریتم تیر اندازی

۱- مقدمه

اصطلاح گاز سنتز^۲، به مخلوط های گازی اطلاق می شود که بسته به روش تولید آن دارای محتوای منواکسید کربن و هیدروژن به نسبت های مختلف می باشد. گاز سنتز در سنتز اکسوالکل ها، فیشر تروپوش و دیگر فرآیند های ضروری نفت و پتروشیمی کاربرد دارد. از جمله به عنوان خوراک در واحدهای تولید آمونیاک در صنایع پتروشیمی استفاده می شود. یکی از پرکاربردترین روشهای تجاری مورد استفاده جهت تولید گاز سنتز، فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب^۳ است [۱].

^۱ Shooting Method

^۲ Syngas

^۳ Steam Methane Reforming (SMR)

امروزه در بسیاری از واحدهای عملیاتی، گاز طبیعی بعنوان رایج ترین خوراک ورودی مورد استفاده قرار می گیرد. در آینده، کاهش کیفیت نفت خام و سختگیرانه تر شدن مقررات زیست محیطی منجر به افزایش نیاز به تولید هیدروژن می گردد لذا نیاز به طراحی و ایجاد واحدهای پالایشگاهی جدید و نیز افزایش ظرفیت و بهبود عملیات در فرآیند ریفرمینگ خواهد شد. بنابراین بهبود عملکرد فرآیند بسیار حائز اهمیت است. در این فرآیند به طور معمول، در یک کوره شعله مستقیم، مخلوط از پیش گرم شده گاز طبیعی از درون لوله های پر شده با کاتالیست عبور می کند و به مخلوط هیدروژن، منواکسید کربن و دی اکسید کربن تبدیل می شود. در حال حاضر به دلیل نسبتهای بالای هیدروژن به منواکسید کربن، در حدود سه تا پنج، این روش بهترین شیوه برای تولید هیدروژن است و در حال حاضر بیش از ۵۰٪ از هیدروژن تولیدی در دنیا از این روش تامین می شود [۲].

با توجه به اهمیت فرآیند ریفرمینگ متان مطالعات زیادی از جنبه های مختلف روی این فرآیند صورت گرفته است. توسعه و گسترش فرآیند *SMR* به سه دسته عمده تقسیم می شود. دسته اول شامل تحقیقات تجربی روی سینتیک، مکانیسم واکنش و استفاده از کاتالیزورهای مختلف است [۳-۸]. دسته دوم روی مدلسازی، شبه سازی و بهینه سازی فرآیند ریفرمینگ متان با بخار متمرکز است [۹-۱۲]. دسته سوم اصلاح فرآیند ریفرمینگ متان با بخار با استفاده از تغییر نوع راکتور از حالت بستر ثابت به واکنشگاههای غشایی، بستر سیال و لانه زنبوری جهت بهبود کارایی عملکرد فرآیند می باشد [۱۳-۱۸].

جنبه های تئوری و عملی فرآیند ریفرمینگ به طور جامع توسط رسترپ - نیلسن^۱ در سال ۱۹۸۴ بررسی شده است [۱۹]. به علاوه در سال ۱۹۸۹ یک مدل سینتیکی عمومی تر و واقع گرایانه تر از نوع لانگمیر - هینشلوود برای ریفرمینگ متان با بخار آب، با در نظر گرفتن واکنش های تغییر آب گاز که به موازات واکنش های ریفرمینگ روی می دهد، ارائه شد [۲۰]. مدلسازی فرآیند ریفرمینگ متان که از دیدگاه کنترل فرآیند و بهینه سازی فرآیند جهت افزایش سود دهی همواره مورد توجه محققین بوده است.

مدلسازی فرآیند می توانند بصورت یک بعدی یا دو بعدی انجام شود، منظور از مدلسازی یک بعدی و دو بعدی به ترتیب شامل حل معادلات مدل در جهت طول و شعاع راکتور می باشد. از نظر دقت مدلسازی دو بعدی نسبت به مدلسازی یک بعدی برتری دارد. ولی از لحاظ پیچیدگی حالت دو بعدی نسبت به یک بعدی پیچیده تر هستند [۲۱-۲۳]. اما در اغلب موارد با توجه به شرایط حاکم بر فرآیند مدلهای یک بعدی می توانند دقت مطلوبی از رفتار متغیرهای فرآیند داشته باشند. پابلو^۲ و همکارانش مدل سازی فرآیند ریفرمینگ متان با راکتور بستر ثابت غشایی انتخاب پذیر نسبت به هیدروژن را، با استفاده از یک مدل دو بعدی بررسی کردند و اثر پارامترهای مختلف را روی عملکرد راکتور مورد مطالعه قرار دادند. مقایسه نتایج بدست آمده از مدل

^۱ Rostrup-Nielsen^۲ Pablo

دو بعدی با نتایج مدل یک بعدی و اعتبار سنجی نتایج با داده های تجربی نشان داد که در نظر گرفتن تغییرات دما و غلظت در جهت شعاع راکتور مهم بوده و باعث می شود نتایج به واقعیت نزدیک تر باشد [۲۱]. مخیمر^۱ و همکاران مدلسازی یک بعدی فرآیند ریفرمینگ متان با آب را برای تولید هیدروژن و گاز سنتز انجام دادند. نتایج بدست آمده از مدلسازی با نتایج تجربی تطابق مطلوبی داشته و از آن برای مطالعه تاثیر پارامترهای عملیاتی مختلف بر روی میزان تبدیل متان و آب استفاده شد [۲۴]. شاهکرمی و همکاران مدلسازی فرآیند ریفرمینگ ترکیبی متان را در راکتور بستر سیال غشایی بررسی کردند. نتایج بدست آمده از شبیه سازی نشان داد که میزان تبدیل متان و نسبت هیدروژن به کربن منواکسید برای این مطالعه بسیار به عدد یک نزدیک است. علاوه بر این مشخص شد که نسبت بخار به متان و نسبت کربن دی اکسید به متان تاثیر معکوس بر نسبت هیدروژن به کربن منواکسید دارد بطوریکه افزایش نسبت بخار به متان باعث افزایش نسبت هیدروژن به کربن منواکسید می شود در حالی که افزایش نسبت کربن دی اکسید به متان روند عکس داشته و باعث می شود که نسبت هیدروژن به متان به عدد یک نزدیک شود [۲۵].

مطالعات گسترده تر نشان داد که شکل هندسی کاتالیست در فرآیند ریفرمینگ روی عملکرد فرآیند تاثیرگذار است. محمدزاده و همکارش اثر هندسه کاتالیست را بر عملکرد فرآیند مطالعه کردند. هندسه های مختلف دانه کاتالیست نظیر کروی، استوانه ای، استوانه ای تک حفره ای، استوانه چند حفره ای و مکعب چند حفره ای مورد مطالعه قرار گرفت. هندسه مکعب چند حفره ای به دلیل دارا بودن بیشترین فاکتور موثر، کمترین افت فشار و پایین بودن دمای گاز واکنش شکل مناسبی برای کاتالیست بود [۲۶]. آلبرتون^۲ و همکارانش در فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب، فاکتور موثر را برای دانه های کاتالیست با هندسه های مختلف و شرایط واکنش مختلف را با استفاده از تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی^۳ محایبه کردند و اثر هندسه کاتالیست را بر عملکرد فرآیند مورد بررسی قرار دادند مطالعات نشان داد که یک وابستگی خطی بین فاکتور موثر و نسبت سطح به حجم کاتالیست وجود دارد [۴].

در این مقاله شبیه سازی راکتور کاتالیستی تولید گاز سنتز با استفاده از یک مدل یک بعدی با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم درونی دانه کاتالیست با هندسه های کروی و مسطح انجام شده و پروفایل های دما و غلظت گونه ها در طول راکتور محاسبه می شوند. علاوه بر این اثر دما خوراک ورودی و هندسه کاتالیست بر روی عملکرد فرآیند شامل پروفایلهای دما و غلظت گونه های اصلی نظیر هیدروژن و کربن منواکسید مورد بررسی قرار می گیرند.

^۱ Mokheimer^۲ Alberton^۳ Computational Fluid Dynamic

۲- سینتیک واکنش ها

دو واکنش اصلی در فرآیند ریفرمینگ متان به صورت زیر می باشد:



واکنش اول، واکنش ریفرمینگ می باشد و واکنش دوم به نام واکنش تبدیل آب - گاز شناخته شده است. از آنجایی که بطور کلی واکنش گرماگیر است، جهت پیشرفت واکنش گرما لازم است [۲۷]. این حرارت از طریق سوخت گاز طبیعی یا هیدروکربن های دیگر در یک کوره شعله مستقیم تامین می گردد. سرعت واکنش ها به صورت زیر است:

$$r_1 = k_1(T) \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_1} \right) \quad (3)$$

$$r_2 = k_2(T) \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_2} \right) \quad (4)$$

$k_1(T)$ و $k_2(T)$ از قانون آرنیوس پیروی می کنند.

$$k_i(T) = k_{oi} \exp\left(\frac{-E_i}{R_g T}\right), i = 1, 2 \quad (5)$$

و ثابت های تعادل بصورت زیر هستند:

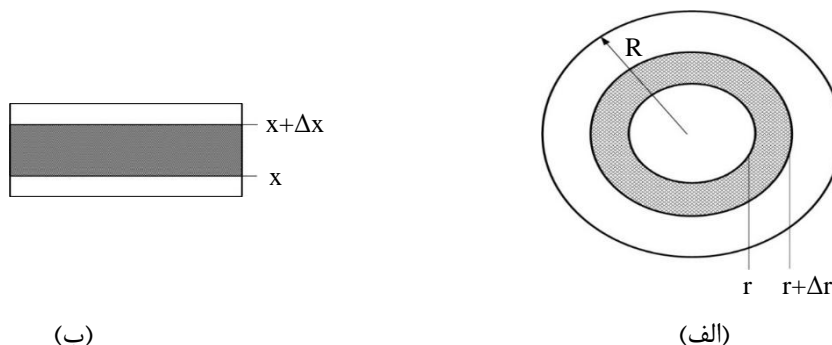
$$K_1 = \exp\left(\frac{-27464}{T} + 30.707\right) \quad (6)$$

$$K_2 = \begin{cases} \exp\left(\frac{4577}{T} - 4.33\right), T < 860 K \\ \exp\left(\frac{4048}{T} - 3.765\right), T > 860 K \end{cases} \quad (7)$$

۳- موازنه جرم در داخل دانه کاتالیست

۳-۱- کاتالیست با هندسه کروی

برای محاسبه پروفایل گونه ها در داخل دانه کاتالیست کروی یک جزء دیفرانسیلی در جهت شعاع انتخاب شده و موازنه جرم گونه ها در حالت پایا برای آن نوشته می شود. شکل ۱ جزء دیفرانسیلی از یک دانه کاتالیست با هندسه کروی و مسطح را نشان می دهد [۲۸].



شکل ۱: المان دیفرانسیلی دانه کاتالیست متخلخل (الف) (کروی ب) مسطح

موازنه مولی برای المان در حالت نفوذ مولکولی در جهت شعاع بصورت زیر است :

$$(in @ r) - (out @ r + \Delta r) + (gen in \Delta r) = 0 \quad (8)$$

$$(W_{Ar} \times 4\pi r^2 |_{r}) - (W_{Ar} \times 4\pi r^2 |_{r+\Delta r}) + (r_A \times 4\pi r^2 \Delta r) = 0 \quad (9)$$

با تقسیم طرفین معادله فوق بر حجم جزء دیفرانسیلی و محاسبه حد عبارت به ازای $\Delta r \rightarrow 0$ رابطه زیر بدست می آید :

$$\frac{d(W_{Ar} r^2)}{dr} - r_A r^2 = 0 \quad (10)$$

بر طبق قانون فیک و رفتار گاز ایده آل برای گونه ها معادله شار هر گونه بصورت زیر است :

$$\left. \begin{aligned} W_j &= -D_e \frac{dC_j}{dr} \\ C_j &= \frac{P_j}{RT} \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_j = -\frac{D_e}{RT} \frac{dP_j}{dr} \quad (11)$$

با جایگذاری معادله (۱۱) در معادله (۱۰) و با دیفرانسیل گیری از جمله اول و سپس با ساده سازی معادله زیر حاصل می شود.

$$\frac{d^2 P_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP_j}{dr} + \frac{RT}{D_e} r_j = 0 \quad (12)$$

معادله دیفرانسیل (۱۲) یک معادله دیفرانسیل معمولی درجه دو می باشد که برای حل آن نیاز به دو شرط مرزی است. شرایط

مرزی حاکم بر مسئله بصورت زیر می باشد:

الف- فشار جزئی گونه در مرکز دانه کاتالیست محدود است.

ب - فشار جزئی گونه در سطح کاتالیست برابر فشار جزئی گونه در مخلوط است. بیان ریاضی دو شرط مرزی بصورت زیر است:

$$@ r = 0 \quad \frac{dP_j}{dr} |_{r=0} = 0 \quad (13)$$

$$@ r = R \quad P_j = P_{js} \quad (14)$$

باتوجه به شرایط مرزی حاکم بر معادله یک مسئله مقدار مرزی مطرح است. برای حل معادلات دیفرانسیل با مقادیر مرزی از روش تیر اندازی^۱ استفاده شد. روش تیراندازی به روش حدس و خطا موسوم است. در این روش با حدس اولیه می توان معادلات شرایط مرزی را به معادلات شرط اولیه تبدیل نمود. در مورد هر حدس مقادیر اولیه، معادله را حل نموده و مقادیر مربوط در انتهای مسیر انتگرال گیری را با مقادیر مربوط به مرزها مقایسه می شود و از روی اختلاف مربوطه حدس بعدی را بهبود داده تا اختلاف بین مقدار واقعی و مقدار حدس زده شده حداقل گردد که در این حالت به جواب حاصل می شود.

۳-۲- کاتالیست با هندسه مسطح

در حالت مسطح برای محاسبه پروفایل گونه ها در داخل دانه کاتالیست یک جزء دیفرانسیلی در جهت عرض انتخاب شده و موازنه جرم گونه ها در حالت پایا برای آن نوشته می شود. شکل ۱-ب جزء دیفرانسیلی از یک دانه کاتالیست با هندسه مسطح را نشان می دهد.

$$(W_{Ar} \times A|_r) - (W_{Ar} \times A|_{r+\Delta r}) + (r_A \times A \Delta r) = 0 \quad (15)$$

با تقسیم طرفین معادله فوق بر حجم جزء دیفرانسیلی و محاسبه حد عبارت به ازای $\Delta r \rightarrow 0$ رابطه زیر بدست می آید :

$$-\frac{d(W_{Ar})}{dr} + r_A = 0 \quad (16)$$

معادله شار هر گونه بصورت معادله (۱۱) است که با جایگذاری در رابطه (۱۶) و دیفرانسیل گیری معادله بصورت زیر حاصل می شود

$$\frac{De}{RT} \frac{d^2 P_j}{dr^2} + r_j = 0 \quad (17)$$

معادله دیفرانسیل (۱۷) یک معادله دیفرانسیل معمولی درجه دو می باشد که برای حل آن همانند دانه کاتالیست کروی نیاز به دو شرط مرزی است. شرایط مرزی حاکم بر مسئله همان شرایط تعریف شده برای حالت کروی است.

۴- حل معادله دیفرانسیل موازنه جرم

روش معمول برای حل معادلات دیفرانسیل معمولی درجه دوم تبدیل معادله به دستگاه معادلات دیفرانسیل درجه اول است. برای حالت کروی معادله (۱۲) را می توان بصورت معادله (۲۰) نوشت.

$$P_j = y \quad (1)$$

$$\frac{dP_j}{dr} = y \quad (2)$$

$$\frac{d^2 P_j}{dr^2} = \frac{dy}{dr} = -\frac{2}{r} y \quad (2) - r_j \left(\frac{RT}{D_e} \right) \quad (20)$$

^۱ Shooting Method

اما دستگاه معادلات برای این حالت در نقطه $r = 0$ دارای ابهام^۱ است. برای رفع ابهام در $r = 0$ از بسط تیلور استفاده می شود.

اگر $\left(\frac{RT}{D_e}\right) = temp$ باشد در نقطه $r = 0$ مقدار مشتق دوم بصورت زیر محاسبه می شود.

$$3y''(0) = temp \Rightarrow y''(0) = \frac{1}{3}temp \quad (21)$$

در سایر نقاط عبارت برابر است با:

$$y'' = -\frac{2}{r}y(2) - temp \quad (22)$$

در دانه کاتالیست مسطح معادله (۱۷) بصورت زیر می شود. که در این حالت ابهام وجود ندارد.

$$\frac{d^2P_j}{dr^2} = \frac{dy(2)}{dr} = -\frac{r_j}{D_e}RT \quad (21)$$

۵- معادلات مدل راکتور

در مدل سازی راکتورهای گاز - جامد نیاز به در نظر گرفتن دینامیک سیال (مدل جریان پلاگ) و موازنه های جرم و انرژی می باشد. این پدیده منجر به ایجاد مجموعه ای از معادلات دیفرانسیل معمولی شده که نیاز به حل همزمان آنها می باشد. قبل از توصیف این معادلات برای راکتور فرضیات زیر را در نظر می گیریم:

جریان فاز سیال پلاگ بوده و مقاومت انتقال جرم و حرارت در خارج اطراف دانه کاتالیست ناچیز می باشد. همچنین از مقادیر متوسط برخی خواص نظیر C_p استفاده شد و دانه کاتالیست در هر دو هندسه در شرایط ایزوترمال فرض شد [29]. معادلات موازنه جرم و انرژی بصورت زیر است:

$$\frac{dx_i}{dz} = AR_i \quad i = 1, 2 \quad (20)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{GC_p} \left[\frac{4U}{d}(T_{wall} - T) + \left(-\sum_i \Delta H_i R_i \right) \right], \quad i = 1, 2 \quad (21)$$

علاوه بر این

$$x_i = \frac{F_j - {}^0F_j}{v_j^i}, \quad j = 1, 2 \quad (22)$$

$$F_j = {}^0F_j + \sum_i v_j^i x_i, \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (23)$$

$$@ r = R \quad P_j = P_{js} \quad (24)$$

^۱ singularity

سرعت واکنش کلی R_i تابعی از فشار جزئی P_j^s گاز در توده گاز است که به صورت زیر به X_i ارتباط دارد:

$$P_j^s = P_g \frac{F_j}{F_{tot}} = P_g \frac{\left({}^0F_j - \sum_i v_j^i x_i \right)}{\left({}^0F_{tot} - \sum_{i,j} v_j^i x_i \right)} \quad (25)$$

شرایط اولیه برای حل دستگاه معادلات فوق بصورت $T(z=0)=T_0, x_i(z=0)=0$ است. برای حل این معادلات نیاز به محاسبه سرعت واکنش کل است. سرعت واکنش کل شامل سینتیک واکنش و نفوذ گاز به داخل حفرات کاتالیست است:

$$R_i = \eta_i r_i \quad (26)$$

که در آن η_i فاکتور موثر^۱ است که به صورت زیر تعریف می گردد:

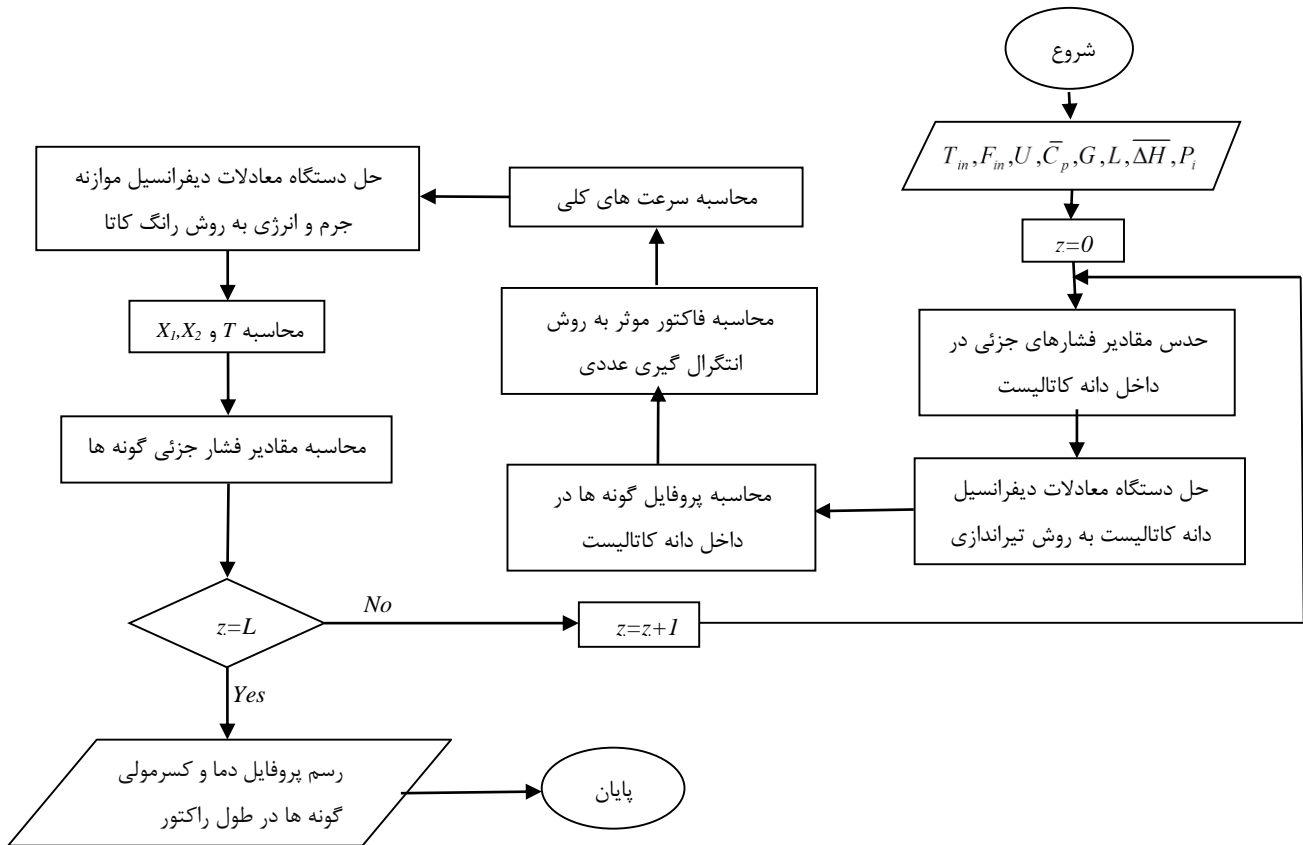
$$\eta_i = \frac{\int r_i(P_1, P_2, \dots, P_{M_i}, T) dV_p}{V_p r_i(P_1, P_2, \dots, P_{M_i}, T)} \quad (27)$$

برای محاسبه η نیاز به حل معادلات موازنه جرم در داخل ذره کاتالیست و محاسبه پروفایل فشار جزئی گونه‌ها است.

۶- حل معادلات

شکل ۲ فلوچارت حل معادلات برای شبهه سازی راکتور را نشان می دهد؛ روند حل بدین صورت است که ابتدا حدس اولیه برای مقادیر فشارهای جزئی گونه داخل کاتالیست انجام می شود سپس معادلات مقادیر مرزی با استفاده از روش تیر اندازی حل می شود. با محاسبه پروفایل های فشار جزئی گونه ها در داخل دانه کاتالیست فاکتور موثر به روش انتگرال گیری عددی حساب می شود. با استفاده از مقدار فاکتور موثر مقادیر سرعت های کلی R_1 و R_2 محاسبه می گردند. در مرحله بعد دستگاه معادلات دیفرانسیل موازنه جرم و انرژی به روش رانگ کاتا درجه چهار حل می شوند. با حل دستگاه معادلات مقادیر X_1, X_2 و T برای طول z محاسبه می شود. با استفاده از مقادیر دما و محتوای واکنش مقادیر فشار جزئی در توده گاز در طول z بدست می آیند. اگر z برابر طول راکتور باشد محاسبات خاتمه یافته و مقادیر پروفایل های دما و کسر مولی در طول راکتور رسم می شوند در غیر اینصورت روند محاسبات برای طول جدید تکرار می شود.

^۱ effectiveness factor

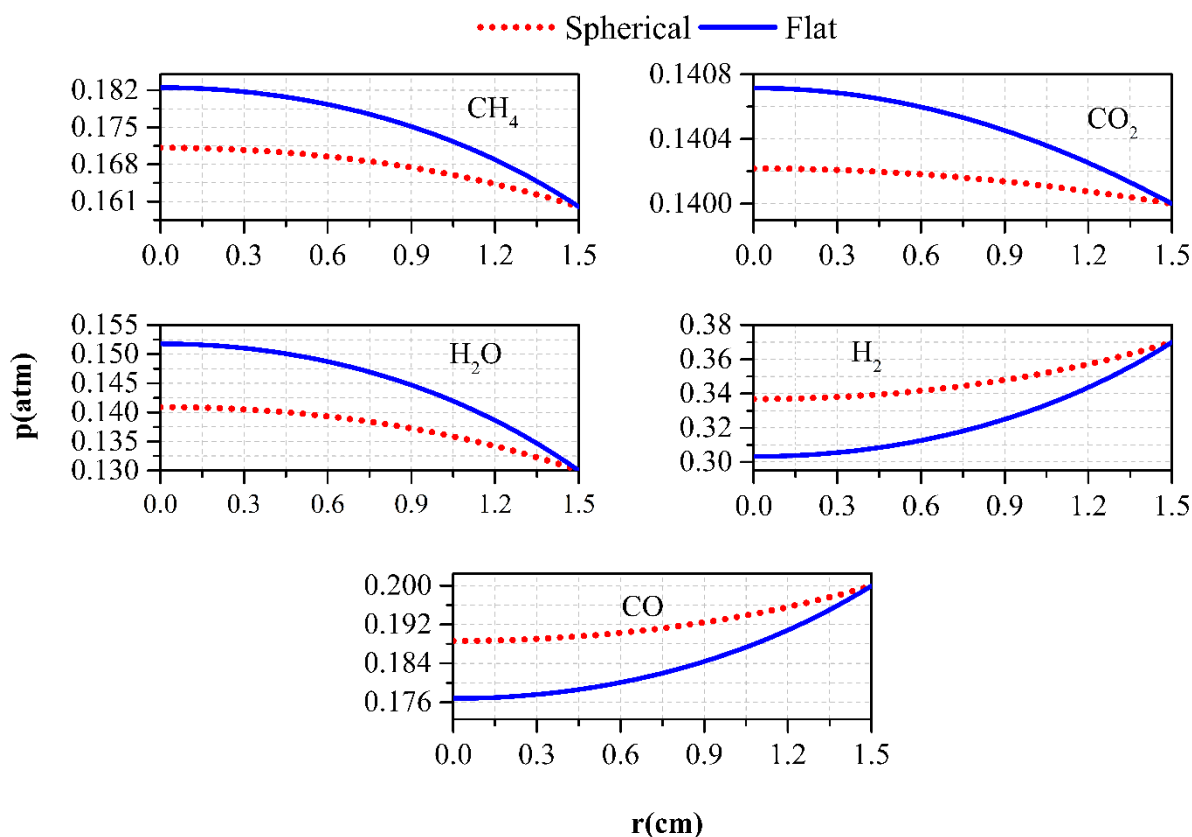


شکل ۲: فلوجارت حل معادلات

۷- نتایج و بحث

۷-۱- محاسبه پروفایل گونه ها در داخل کاتالیست

با توجه به معادلات مدل دانه کاتالیست کروی و مسطح بدست آمده نمودار فشار جزئی بر حسب شعاع کاتالیست با دو هندسه کروی و مسطح برای گونه های مختلف در شکل ۳ رسم شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود فشار جزئی دو گونه آب و متان که مصرف می شوند با کاهش شعاع به سمت مرکز افزایش پیدا می کند و به یک مقدار ثابت نزدیک می شود. در حالی که برای گونه های کربن منواکسید و هیدروژن که تولید می شوند با کاهش شعاع به سمت داخل دانه کاتالیست از



شکل ۳: پروفایل گونه ها در داخل دانه کاتالیست کروی و مسطح

فشار جزئی آنها کاسته می شود. برای کربن دی اکسید با توجه به اینکه واکنش ریفرمینگ گرماگیر و واکنش انتقال آب-گاز گرمازا است، دمای اطراف کوره برای واکنش ریفرمینگ مساعد می باشد و باعث می شود هیدروژن و کربن منواکسید بیشتری تولید شود. کربن منواکسید تولید شده با بخار آب واکنش داده و کربن دی اکسید تولید می کند و چون واکنش دو طرفه است و واکنش برگشت نیز اتفاق می افتد و دمای بالا برای واکنش برگشت مناسب است لذا مقدار فشار گونه کربن دی اکسید در داخل دانه کاتالیست بیشتر است.

با مقایسه پروفایل گونه برای برای دو هندسه کروی و مسطح می توان گفت که شکل و روند تغییرات برای هر دو هندسه کاتالیست یکسان است. اما تفاوتی در مقادیر فشار جزئی گونه مشاهده می شود. در حالت کلی اختلاف فشار جزئی گونه ها در سطح و مرکز برای حالت مسطح نسبت به حالت کروی محسوس تر است.

۷-۲- شبیه سازی راکتور

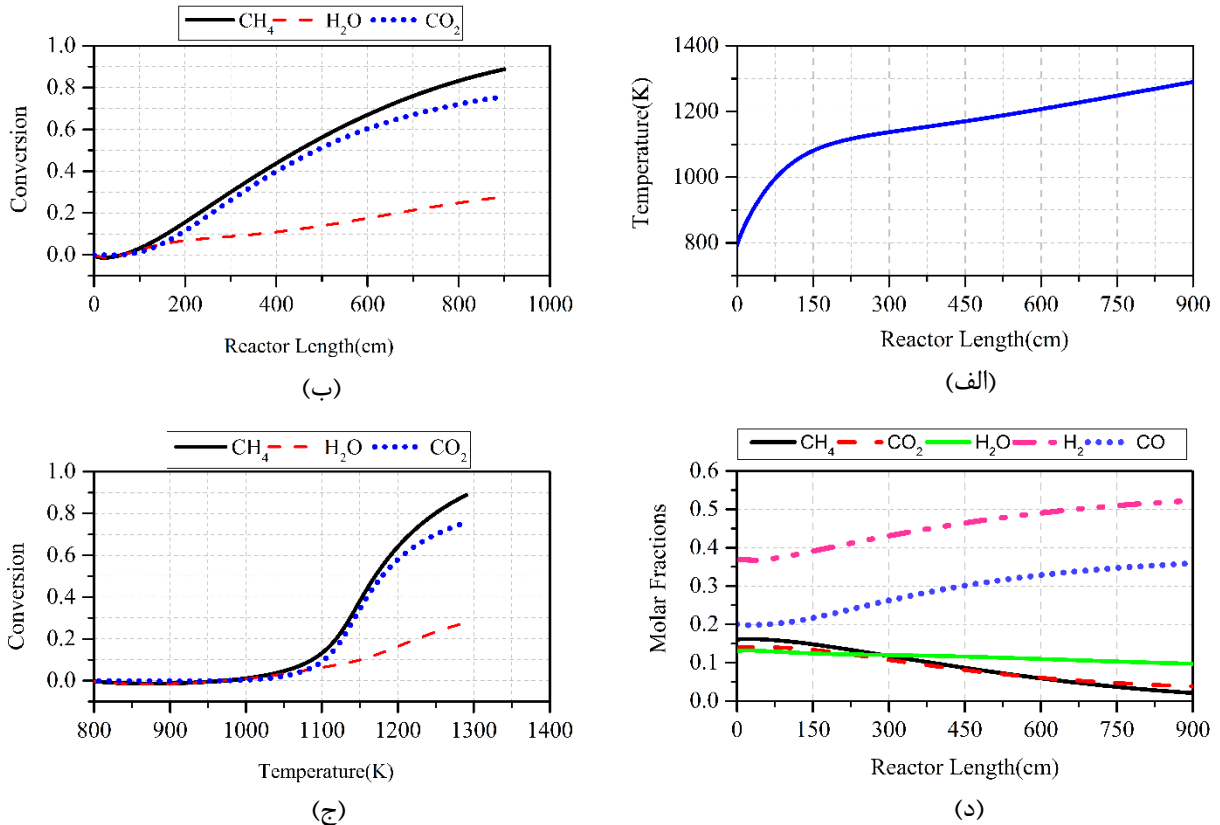
شبیه سازی راکتور برای شرایط خوراک ورودی با دبی 5.4 (mol/s) ، دمای ورودی $793 \text{ }^0\text{K}$ و فشار کل یک اتم سفر و با ترکیب درصد $0.16, 0.13, 0.14, 0.37, 0.2$ به ترتیب برای گونه های کربن منواکسید، هیدروژن، کربن دی اکسید، بخار آب و متان انجام شد. سایر پارامترهای استفاده شده در جدول آورده شده است.

جدول ۱: پارامترهای استفاده شده در شبیه سازی راکتور [29]

Parameter	Value	Unit
A	523	cm ²
$\overline{\Delta H}_1$	5.4949×10^4	cal/mol
$\overline{\Delta H}_2$	-7.537×10^3	cal/mol
d	25.8	cm
${}^0 F_{TOT}$	5.4	mol/s
G	0.189	g/cm ² /s
\bar{C}_p	0.5871	cal/g/K
L	900	cm
T _{wall}	1413	K
U	0.004	cal/s/cm ² /K

تغییرات دمای گاز فرآیند در طول ریفرمر در شکل ۴-الف نشان داده شده است. با توجه به سینتیک فرایند و انتقال حرارت از دیواره راکتور به مخلوط گاز واکنش، گرمای واکنش و گرمای ناشی از احتراق سوخت موجب افزایش دمای گاز فرآیند می شود. علاوه بر این بعلت محدودیت غیرفعال شدن کاتالیست و تحت تنش قرار گرفتن دیواره راکتور، دمای گاز فرآیند نباید به دمای دیواره راکتور برسد. لذا ماکزیمم دمایی که در طول راکتور محاسبه می گردد از دمای دیواره کمتر خواهد بود. شکل ۴-ب میزان تبدیل متان، آب و کربن دی اکسید در طول راکتور را نشان می دهد که سیر صعودی دارند. با توجه به شکل تا طول حدود ۲۰۰ سانتی متر روند تغییرات میزان تبدیل برای هر سه گونه تقریباً یکسان می باشد اما بعد از این طول بعلت افزایش قابل توجه دما و گرماگیر بودن کل فرایند میزان تبدیل برای متان از آب و کربن دی اکسید پیشی می گیرد. در شکل ۴-ج روند تغییرات میزان

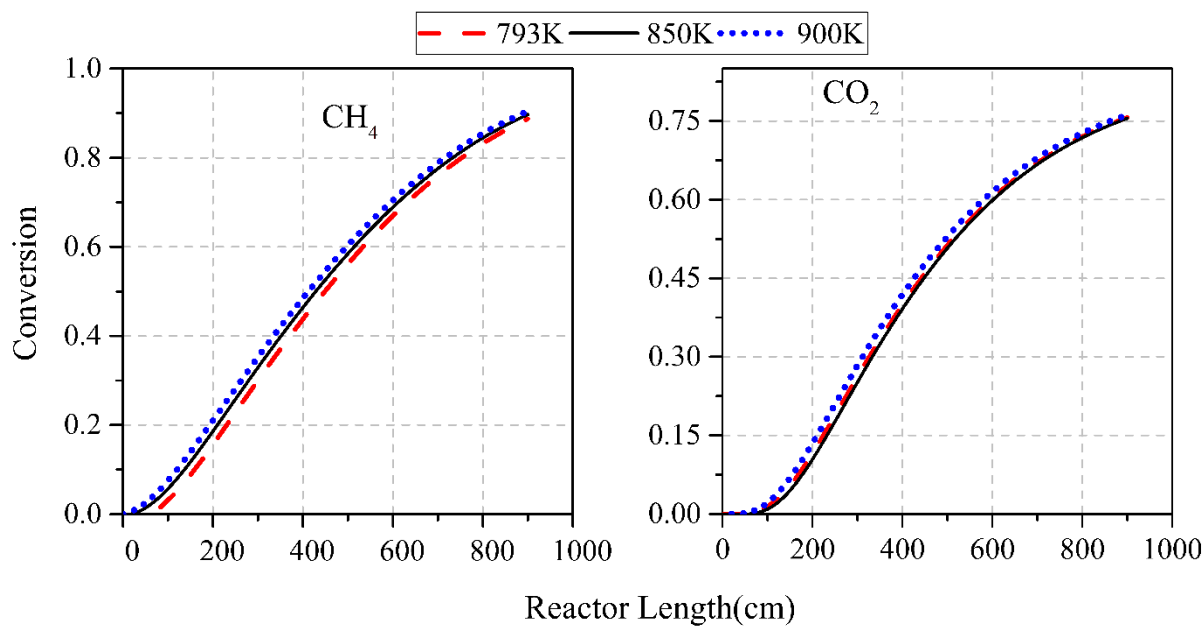
تبدیل سه گونه متان، کربن دی اکسید و بخار آب با دما رسم شده است. همانطوریکه مشاهده می شود میزان تبدیل خوراک ورودی تا دمای ۱۱۵۰ کلوین قابل توجه نبوده اما با افزایش دما این کمیت برای هر سه گونه افزایش چشمگیری را نشان می دهد بطوریکه در دمای 1290 K به حداکثر مقدار خود می رسد. شکل ۴-د تغییرات کسر مولی اجزا واکنش دهنده و محصولات در طول راکتور را نشان می دهد. بر طبق معادلات واکنش ها، خوراک ورودی شامل متان و بخار آب در طول راکتور مصرف شده و کسر مولی آنها کاهش می یابد. میزان تولید هیدروژن به علت خلوص مواد اولیه و اینکه در هر دو واکنش تولید می شود افزایش پیدا می کند و کسر مولی آن روند صعودی دارد. روند مشابهی نیز برای کربن منواکسید مشاهده می شود اما به علت مصرف



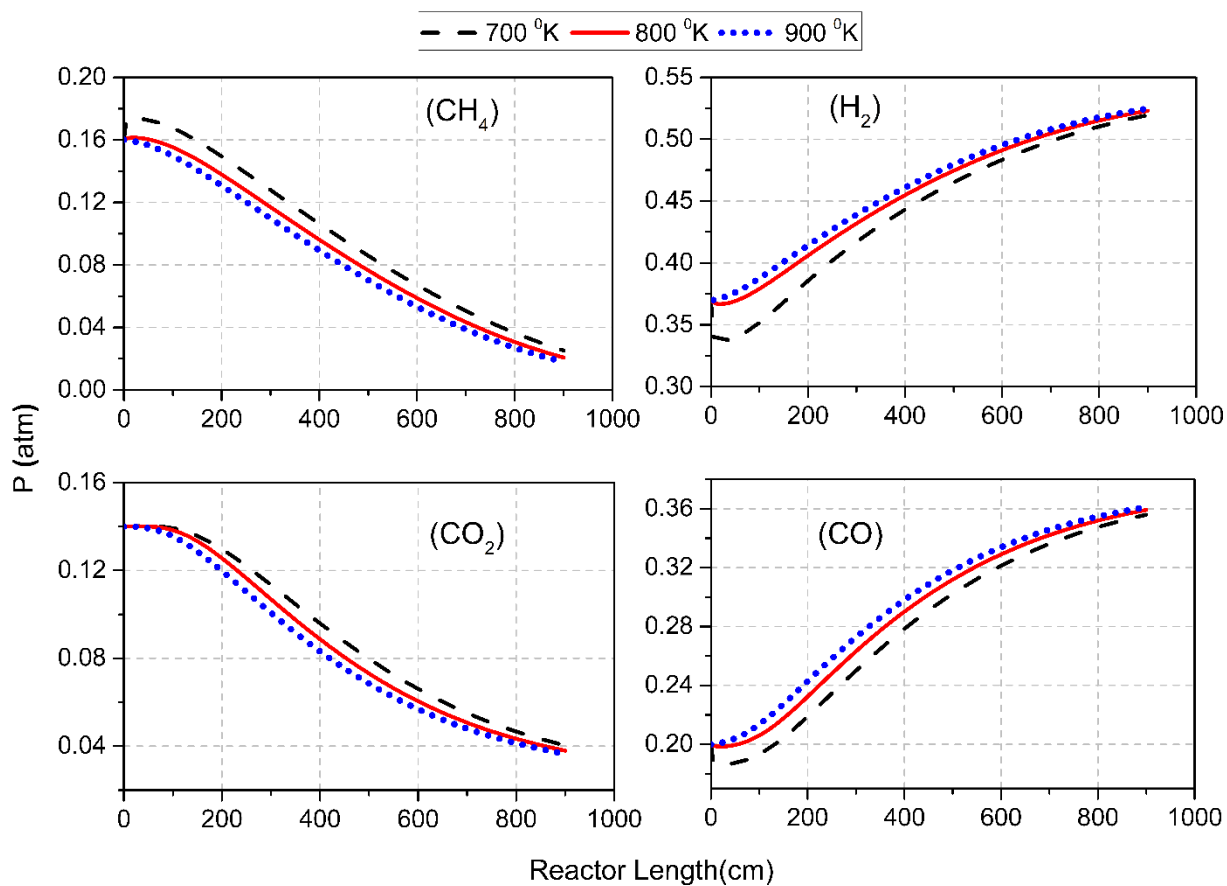
شکل ۴: پروفایل های (الف) دما (ب) میزان تبدیل گونه ها (ج) میزان تبدیل بر حسب دما (د) ترکیب محصول در طول راکتور برای کاتالیست کرومی شکل

۷-۲-۱- بررسی اثر دمای ورودی

به منظور بررسی اثر دمای ورودی در میزان تبدیل و فشار جزئی گونه ها در طول راکتور شرایط عملیاتی برای سه دمای ورودی متفاوت شبیه سازی شد. تاثیر دمای ورودی بر میزان تبدیل در طول راکتور در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود چنانچه دمای ورودی را از 793 K به 850 K و یا 900 K افزایش دهیم تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی میزان تبدیل مشاهده نمی شود. از طرفی با توجه به اینکه برای رساندن دمای ورودی به مقادیر بالا باید سوخت بیشتری مصرف کرد و



شکل ۵: تاثیر دمای ورودی بر پروفایل میزان تبدیل برای دو گونه متان و کربن دی اکسید



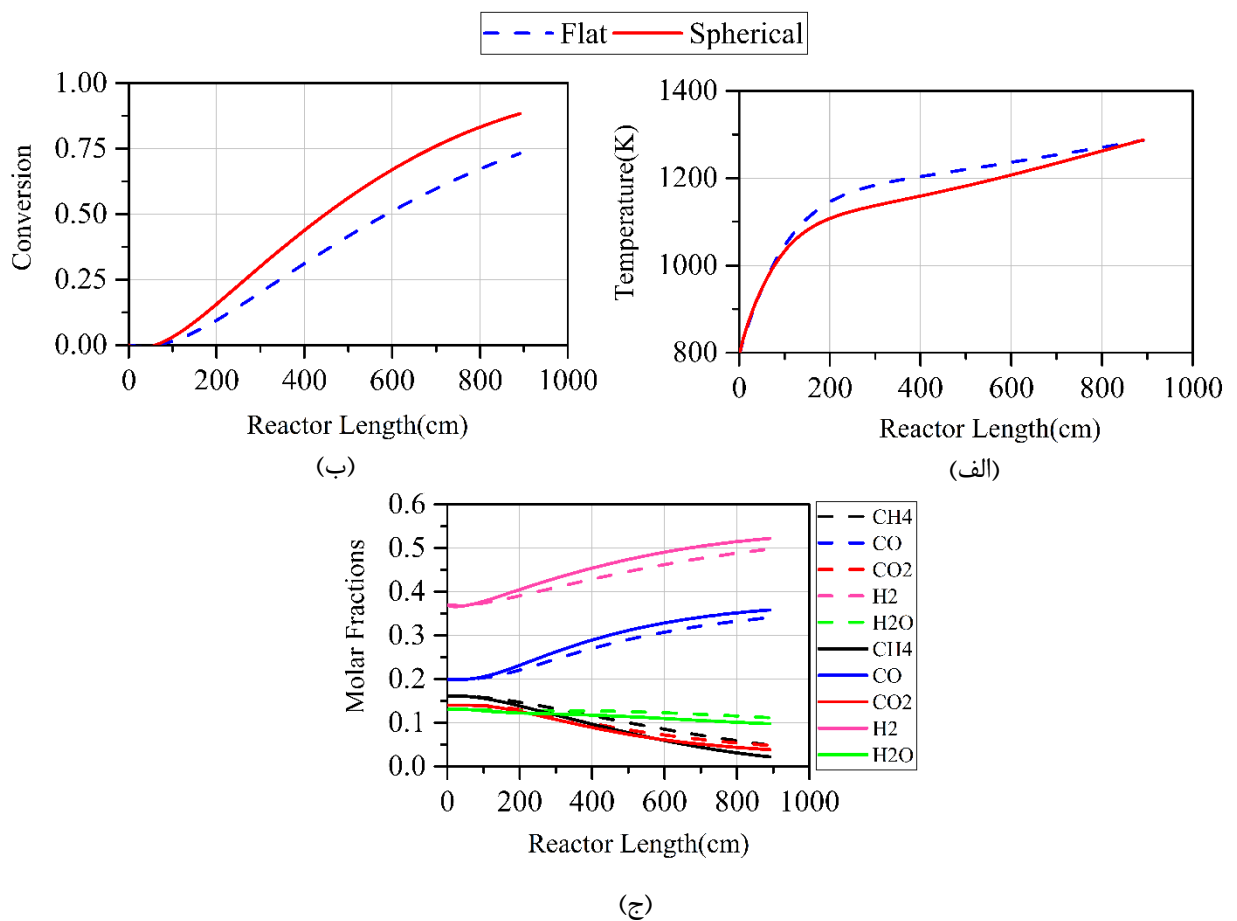
شکل ۶: تاثیر دمای ورودی بر پروفایل فشار جزئی گونه ها

مصرف سوخت بیشتر برابر با صرف هزینه و انتشار گازهای گلخانه ای بیشتر به محیط زیست است، لذا دمای 793 K از جهت اقتصادی مناسب تر و به صرفه تر خواهد بود و همچنین با محیط زیست سازگارتر است.

شکل ۶ اثر دما بر روی فشار جزئی گونه ها در طول راکتور را نشان می دهد. با افزایش دمای ورودی میزان فشار جزئی گونه ها در طول راکتور تغییرات محسوس را نشان می دهد این تغییرات در بخش های اولیه راکتور نسبت به بخش های انتهایی بیشتر است. در حالت کلی با افزایش دمای ورودی به علت افزایش سرعت واکنش ها مقادیر فشار گونه هایی که تولید می شوند افزایش و گونه هایی که مصرف می شوند کاهش می یابد.

۷-۲-۲- مقایسه عملکرد کاتالیست با هندسه کروی و مسطح

برای نشان دادن اثر هندسه دانه کاتالیست روی عملکرد راکتور، دو هندسه کروی و مسطح بررسی شد و متغیرهای اصلی و مهم فرآیند مانند تغییرات دما، میزان تبدیل متان و کسر مولی گونه ها در طول راکتور برای این دو حالت مختلف هندسی رسم شد. به نحوی که تفاوت هندسه دانه کاتالیست برای دو حالت کروی و مسطح تغییر چشمگیری در فاکتور موثر برای تجزیه و تحلیل واکنش ها دارد و بر روی عملکرد فرآیند تاثیر می گذارد.



شکل ۷: مقایسه عملکرد دانه کاتالیست با هندسه کروی و مسطح (الف) پروفایل دما (ب) میزان تبدیل متان و (ج) کسر مولی گونه ها در طول راکتور

تاثیر هند سه کاتالیست بر روی روند تغییرات دما در شکل ۷-الف نشان داده شده است به صورتی که برای حالت کروی دما کمتر از حالت مسطح است که این برای واکنش و دانه کاتالیست مساعد می باشد چرا که از فعالیت کاتالیست کاسته نمی شود و دیواره راکتور به وسیله دماهای بالا تحت تنش قرار نمی گیرد. شکل ۷-ب میزان تبدیل متان در طول راکتور را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود برای حالت کروی میزان تبدیل متان بیشتر از حالت مسطح است. شکل ۷-ج کسر مولی گونه ها را برای دو حالت کروی و مسطح نشان می هد که از مقایسه این دو حالت می توان دریافت که برای حالت کروی فشار جزئی گونه هایی که تولید می شوند در طول راکتور همواره بیشتر از حالتی است که هند سه دانه کاتالیست به صورت مسطح می باشد. همچنین برای گونه هایی که مصرف می شوند مقدار فشار جزئی آن ها نیز، در طول راکتور از حالتی که هندسه کاتالیست مسطح باشد کمتر است و عبارتی بیشتر مصرف می شود.

۸- نتیجه گیری

شبه سازی راکتور کاتالیستی ریفرمینگ متان در مقیاس صنعتی با در نظر گرفتن مقاومت انتقال جرم درونی کاتالیست به همراه معادلات موازنه جرم و انرژی انجام شد. پروفایل های میزان تبدیل خوراک و غلظت گونه ها در طول راکتور محاسبه شدند. افزایش دمای ورودی تاثیر قابل ملاحظه ای در عملکرد فرآیند ندارد و تغییرات ناچیزی در میزان تبدیل متان و کسر مولی گونه ها ایجاد می کند. هندسه دانه کاتالیست در روند عملکرد فرآیند می تواند تاثیر گذار باشد بطوریکه در هندسه کروی دانه کاتالیست میزان تبدیل متان و مقادیر هیدروژن و کربن منواکسید تولیدی نسبت به هندسه مسطح بیشتر است.

۹- معرفی علائم و متغیرها در متن

$d(cm)$	قطر راکتور
D_e	ضریب نفوذ موثر گاز به جامد متخلخل
$G(g/cm^2/s)$	شار جرمی
$C_p(cal/g/K)$	متوسط گرمای ویژه
K	ثابت تعادل
k	ثابت سرعت
k_0	ضریب پیش نمایی
M	تعداد گونه ها
N	تعداد واکنش ها

$r(\text{mol/s/cm}^3)$	سرعت واکنش
$R(\text{mol/s/cm}^3)$	سرعت کلی واکنش
$U(\text{cal/s/cm}^2/\text{K})$	متوسط ضریب انتقال حرارت کل
x	محتوای واکنش
v	ضریب استوکیومتری
n	فاکتور موثر
$\Delta H(\text{cal/mol})$	متوسط آنتالپی واکنش
E	انرژی فعال سازی
$A(\text{cm}^2)$	سطح مقطع راکتور
$R_g(1.987 \text{ cal/mol/K})$	ثابت عمومی گازها
$P(\text{atm})$	فشار جزئی در داخل دانه کاتالیست
$P_g(\text{atm})$	فشار کل در توده گاز
$P^s(\text{atm})$	فشار جزئی در سطح خارجی دانه کاتالیست

۱۰ - مراجع

- [۱] S.S. Chadwick, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Reference Services Review, 16 (1988) 31-34.
- [۲] C. Song, Q. Liu, N. Ji, Y. Kansha, A. Tsutsumi, Optimization of steam methane reforming coupled with pressure swing adsorption hydrogen production process by heat integration, Applied Energy, 154 (2015) 392-401.
- [۳] M. Schwaab, A.L. Alberton, C.E. Fontes, R.C. Bittencourt, J.C. Pinto, Hybrid modeling of methane reformers. 2. Modeling of the Industrial reactors, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (2009) 9376-9382.
- [۴] A.L. Alberton, M. Schwaab, C.E. Fontes, R.C. Bittencourt, J.C. Pinto, Hybrid modeling of methane reformers. 1. A metamodel for the effectiveness factor of a catalyst pellet with complex geometry, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (2009) 9369-9375.
- [۵] D. Hoang, S. Chan, O. Ding, Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support, Chemical Engineering Journal, 112 (2005) 1-11.

- [۶] C. Fukuhara, K. Yamamoto, Y. Makiyama, W. Kawasaki, R. Watanabe, A metal-honeycomb-type structured catalyst for steam reforming of methane: Effect of preparation condition change on reforming performance, *Applied Catalysis A: General*, 492 (2015) 190-200.
- [۷] E.L. Oliveira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Methane steam reforming in large pore catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 1539-1550.
- [۸] E.L. Oliveira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Steam methane reforming in a Ni/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and diffusional limitations in extrudates, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87 (2009) 945-956.
- [۹] G. Pantoleontos, E.S. Kikkinides, M.C. Georgiadis, A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimisation of the steam methane reforming reactor, *international journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 16346-16358.
- [۱۰] J. Shayegan, M. Hashemi, K. Vakhshouri, Operation of an industrial steam reformer under severe condition: A simulation study, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86 (2008) 747-75.
- [۱۱] A. Alatiqi, A. Meziou, G. Gasmelseed, Modelling, simulation and sensitivity analysis of steam-methane reformers, *International journal of hydrogen energy*, 14 (1989) 241-256.
- [۱۲] N. Kuznetsov, S. Kozlov, Modeling of methane steam reforming in a microchannel subject to multicomponent diffusion, *Journal of Engineering Thermophysics*, 20 (2011) 229-239.
- [۱۳] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review, *Energy*, 33 (2008) 554-570.
- [۱۴] A. Mahecha-Botero, J.R. Grace, C.J. Lim, S. Elnashaie, T. Boyd, A. Gulamhusein, Pure hydrogen generation in a fluidized bed membrane reactor: application of the generalized comprehensive reactor model, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 3826-3846.
- [۱۵] Z. Chen, J.R. Grace, C.J. Lim, A. Li, Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32. ۲۳۶۶-۲۳۵۹ (۲۰۰۷)
- [۱۶] B. Dittmar, A. Behrens, N. Schödel, M. Rüttinger, T. Franco, G. Straczewski, R. Dittmeyer, Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes, *International journal of hydrogen energy*, 38 (2013) 8759-8771.
- [۱۷] A. Basile, S. Campanari, G. Manzolini, A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, M. De Falco, V. Piemonte, Methane steam reforming in a Pd-Ag membrane reformer: an experimental study on reaction pressure influence at middle temperature, *International journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 1531-1539.
- [۱۸] M. Sarić, Y.C. van Delft, R. Sumbharaju, D.F. Meyer, A. de Groot, Steam reforming of methane in a bench-scale membrane reactor at realistic working conditions, *Catalysis Today*, 193 (2012) 74-80.
- [۱۹] J.R. Rostrup-Nielsen, Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, 31 (1973) 173-199.

- [۲۰] J. Rajesh, S.K. Gupta, G.t. Rangaiah, A.K. Ray, Multiobjective optimization of steam reformer performance using genetic algorithm, *Industrial & engineering chemistry research*, 39 (2000) 706-717.
- [۲۱] P. Marín, Y. Patiño, F.V. Díez, S. Ordóñez, Modelling of hydrogen perm-selective membrane reactors for catalytic methane steam reforming, *international journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 18433-18445.
- [۲۲] M.H. Rafiq, H.A. Jakobsen, J.E. Hustad, Modeling and simulation of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas by using a plasma-assisted gliding arc reactor, *Fuel processing technology*, 101 (2012) 44-57.
- [۲۳] J. Solsvik, Z. Chao, H.A. Jakobsen, Modeling and simulation of bubbling fluidized bed reactors using a dynamic one-dimensional two-fluid model: The sorption-enhanced steam–methane reforming process, *Advances in Engineering Software*, 80 (2015) 156-173.
- [۲۴] E.M. Mokheimer, M.I. Hussain, S. Ahmed, M.A. Habib, A.A. Al-Qutub, On the Modeling of Steam Methane Reforming, *Journal of Energy Resources Technology*, 137 (2015) 012001.
- [۲۵] P. Shahkarami, S. Fatemi, Mathematical Modeling and Optimization of Combined Steam and Dry Reforming of Methane Process in Catalytic Fluidized Bed Membrane Reactor, *Chemical Engineering Communications*, 202 (2015) 774-786.
- [۲۶] J.S. Mohammadzadeh, A. Zamaniyan, Catalyst shape as a design parameter—optimum shape for methane-steam reforming catalyst, *Chemical Engineering Research and Design*, 80 (2002) 383-391.
- [۲۷] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE Journal*, 35 (1989) 88-9. 7
- [۲۸] H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*. (۱۹۹۹),
- [۲۹] D.R. Parisi, M.A. Laborde, Modeling steady-state heterogeneous gas–solid reactors using feedforward neural networks, *Computers & Chemical Engineering*, 25 (2001) 1241-1250.