



## مدلسازی ترمودینامیکی فرایند OSRM جهت تولید گاز سنتز

مظفر عبدالهی فر<sup>۱</sup>، محمد حقیقی<sup>۲\*</sup>، نازلی عسگری<sup>۱</sup>

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

haghighi@sut.ac.ir \*

## چکیده

فرایند OSRM از ترکیب دو فرایند گرماگیر تبدیل متان با بخار آب و فرایند گرمای اکسیداسیون جزئی متان تشکیل شده است که از لحاظ انرژی، بازده تبدیل و کنترل نسبت  $H_2/CO$  مناسب تر از دو روش مذکور بوده و لذا بدست آوردن شرایط بهینه برای این فرایند با استفاده از مدلسازی درجهت اقتصادی بودن آن ضروری به نظر می رسد. این تحقیق با استفاده از نرم افزار CHEMKIN3.7.1 و در حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم انجام شده است. شرایط عملیاتی در محدوده دمایی ۱۶۰۰-۴۰۰ K، در فشار ۱-۵۰ atm و در نسبتهای مختلفی از خوراک می باشد. نتایج نشان داد، افزایش فشار در محدوده دمایی ۱۳۰۰-۶۰۰ K با کاهش گاز سنتز تولیدی همراه بوده ولی در دماهای بالاتر (۱۶۰۰-۱۳۰۰ K) تاثیری بر انتخاب پذیری گاز سنتز ندارد. همچنین افزایش فشار در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ K باعث کاهش نسبت  $H_2/CO$  می شود ولی در محدوده دمایی ۱۶۰۰-۱۰۰۰ K تاثیری بر این نسبت ندارد. افزایش درجه حرارت تا دمای حدود ۱۲۰۰ K باعث تبدیل شدن کامل متان و اکسیژن و همچنین افزایش تبدیل بخار آب می گردد. با توجه به نتایج بدست آمده از نقطه نظر ترمودینامیکی، دمای حدود ۱۲۰۰-۱۰۰۰ K، فشار اتمسفری و نسبت خوراک ورودی  $CH_4:H_2O:O_2:N_2=1:0.6:0.4:1.5$  برای این فرایند مناسب می باشد.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون جزئی متان - تبدیل متان با بخار آب - گاز سنتز - OSRM - مدلسازی ترمودینامیکی

## ۱- مقدمه

گاز طبیعی، منبعی با ارزش برای تولید انرژی و تولید محصولات شیمیایی مختلف و سوختها می باشد [۱]. در دهه های اخیر، با افزایش محدودیت های زیست محیطی، کاهش منابع نفتی و افزایش پیوسته مخازن گاز طبیعی، فرایندهای تبدیل متان به عنوان جز اصلی گاز طبیعی، به هیدروژن یا گاز سنتز به صورت گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند. هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک و مورد استفاده در پیل های سوختی بوده [۲] و گاز سنتز نیز که متشکل از  $CO$  و  $H_2$  است در سیستم های انتقال انرژی شیمیایی و یا در واکنش فیشر- تروپش برای تولید مایعات به کار می رود [۳].

گاز سنتز از طریق سه فرایند عمده که شامل تبدیل متان با دی اکسید کربن ( $CO_2$ -Reforming of Methane) یا CDR [۴ و ۵]، تبدیل متان با بخار آب (SRM یا Steam Reforming of Methane) [۶ و ۷]، و اکسیداسیون جزئی متان (POM یا Partial Oxidation of Methane) [۸ و ۹] بوده و تحت عنوان روش های تبدیل غیر مستقیم شناخته می شوند، بدست می آید. روش های تبدیل مستقیم متان نیز شامل سنتز متانول، سنتز فرمالدهید، جفت شدن اکسایشی متان (OCM یا Oxidative Coupling of Methane) و تبدیل مستقیم متان به آروماتیکها می باشد [۱۰].

فرایند تبدیل با دی اکسید کربن (Dry Reforming) (تبدیل خشک)، یک واکنش کاتالیستی در دمای بالا می باشد. نشست سریع کک بر روی کاتالیست و غیرفعال شدن آن با تبدیل مونوکسید کربن ( $2CO \rightarrow CO_2 + C$ ) یک مسأله اساسی در

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز



انجمن احتراق ایران

FCCI2010-1170

## سومین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

تهران - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - اسفند ماه ۱۳۸۸



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

دانشکده مهندسی هوافضا

CDR است. به منظور کاهش تولید کربن، استفاده از بخار آب (ترکیب CDR و SRM) و یا اکسیژن (ترکیب CDR و POM)، پیشنهاد داده می شود [۱۰]. در حضور بخار و یا اکسیژن، تشکیل کربن به دلیل اکسیداسیون ترکیبات کربنی (گونه‌های CHx هیدروژنه جزئی)، کاهش می‌یابد. همچنین تبدیل بخار به صورت همزمان انجام شده و در نتیجه انتخاب‌پذیری ۱۰۰٪ برای CO و H<sub>2</sub>O قابل دسترس بوده و نسبت محصول H<sub>2</sub>/CO نیز قابل کنترل است [۱۱]. علاوه بر آن در حضور اکسیژن، تبدیل متان به گاز سنتز با بازده انرژی بالایی اتفاق افتاده و انرژی خارجی مورد نیاز برای تبدیل با بخار کاهش می‌یابد [۱۰]. در نهایت با توجه به مزایای فوق، روش موضوع مورد بحث که به صورت ترکیب دو روش SRM و POM بوده و معایب پیشین تبدیل با CO<sub>2</sub> را ندارد، تحت عنوان ترکیب اکسیداسیون جزئی متان و تبدیل متان با بخار آب (Oxi-Steam Reforming Methane) (OSRM) معرفی می‌شود.

## ۲- ترکیب اکسیداسیون جزئی متان و تبدیل متان با بخار آب (OSRM)

فرایند SRM یک روش بسیار گرماگیر است که به دلیل استفاده از بخار کمکی برای کاهش تشکیل کربن، هزینه‌های عملیاتی آن نیز افزایش می‌یابد. این روش دارای محدودیتهایی زیادی است که از آن جمله می‌توان به نسبت H<sub>2</sub>/CO بالا، انتخاب‌پذیری پایین برای منواکسیدکربن و نیاز به انرژی بالای واکنشی اشاره کرد. از سوی دیگر، واکنش اکسیداسیون جزئی متان با دارابودن مزایایی چون گرمازا بودن، تبدیل بالا، انتخاب‌پذیری بالا، نسبت H<sub>2</sub>/CO مناسب و زمان ماند کوتاه می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. همچنین در فرایند POM طیف گسترده‌ای از هیدروکربن‌ها را به عنوان خوراک می‌تواند مورد استفاده قرار دهد. ترکیب گاز سنتز تولیدی بستگی به نسبت کربن به هیدروژن خوراک و مقدار بخار اضافه شده دارد. البته به دلیل افزایش دمای واکنش و متعاقباً بالا رفتن دمای راکتور، این فرایند پرخطر و کنترل آن نیز مشکل خواهد بود [۱۲]. با توجه به دلایل گفته شده، ترکیب این دو فرایند می‌تواند باعث بالا رفتن بازده و پایین آمدن مصرف انرژی گردد. فرایند OSRM ترکیبی از فرایندهای گرماگیر ریفورمینگ متان با H<sub>2</sub>O و واکنش گرمای اکسیداسیون جزئی متان می‌باشد. می‌توان H<sub>2</sub>O و O<sub>2</sub> متان را بر طبق واکنشهای ۱ و ۳ در جدول ۱ به گاز سنتز تبدیل نمود. اضافه شدن O<sub>2</sub> دو مزیت مهم برای فرایند OSRM دارد، که در فرایندها تبدیل بصورت انفرادی وجود ندارد. مشارکت O<sub>2</sub> در تولید واکنشها باعث تولید گرما، اولاً می‌تواند باعث افزایش ذخیره گرما شود و دوماً باعث کاهش تولید کربن (با تبدیل کربن به CO و یا CO<sub>2</sub>) در فرایند ریفورمینگ کاتالیستی شود. با توجه به اینکه فرایند OSRM جدید است و تحقیقات زیادی در این مورد صورت نگرفته است و همچنین به مرحله صنعتی نیز نرسیده است، نیاز به تحقیقاتی شامل آنالیزهای ترمودینامیکی برای بدست آوردن شرایط بهینه دارد.

## ۳- معادلات مدلسازی ترمودینامیکی

به منظور انجام چنین محاسباتی می‌توان از مدل‌های سینتیکی یا ترمودینامیکی استفاده کرد که در این کار از مدل ترمودینامیکی استفاده شده است. دو روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس واکنشها [۱۳] و حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم [۱۴] برای مدل ترمودینامیکی مرسوم است، در تئوری پایه، که بر اساس محاسبات تعادلی است، بعلت سادگی و کارایی از حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم که فقط به ترکیبات اولیه، محصولات و شرایط سیستم نیاز دارد استفاده می‌شود. در صورتیکه در روش حداقل سازی انرژی گیبس واکنشها به لیست همه واکنشها نیاز است. تابع گیبس یک سیستم را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

$$G = \sum_{k=1}^K \overline{g_k} N_k \quad (\text{معادله ۱})$$

که  $\overline{g_k}$ ، تابع گیبس مولی جزئی و  $N_k$  تعداد مولهای اجزا  $k$  در سیستم است. برای مخلوطهای گاز ایده‌ال یا محلول‌های ایده‌ال تابع گیبس مولی جزئی توسط رابطه زیر نشان داده می‌شود:

$$\bar{g}_k = g_k(T, P) + RT \ln X_k$$

(معادله ۲)

در معادله (۲)،  $X_k$  کسر مولی ترکیب  $k$ ،  $T$  دما، و  $R$  ثابت گازها می باشد. برای محلول تعادلی در دما و فشار داده شده، توزیع  $N_k$  برابر تعداد اتمهای محدود، که در حداقل تابع انرژی گیبس سیستم ( $G$ ) است، و این مقدار برابر است با:

$$\sum_{k=1}^K n_{jk} N_k = p_j \quad j = 1, \dots, M \quad (\text{معادله ۳})$$

در این رابطه،  $n_{jk}$  تعداد  $j$  اتمهای  $k$  ام ظاهر می شود و برابر تعداد کل مولهای اتم  $j$  ام در سیستم است و  $M$  تعداد کلی عناصر مختلفی است که در سیستم ارائه شده اند. [۱۵].

نرم افزار CHEMKIN که در این کار مورد استفاده قرار گرفته است، یک نرم افزار قدرتمند برای طراحی راکتورها بر اساس جزئیات واکنشها و بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی آنها می باشد. ارزیابی ترمودینامیکی در این نرم افزار با استفاده از سه بخش مهم داده های مربوط به عناصر و ترکیبات شیمیایی به کار رفته [۱۶]، اطلاعات مربوط به مخلوط واکنشی مانند غلظت، دما و فشار سیستم و شرایط انجام واکنش [۱۷] و اطلاعات ترمودینامیکی که بر اساس ضرایب چندجمله ای های NASA (National Aeronautics and Space Administration) است. این ضرایب که به منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی در محدوده های دمایی متفاوت به کار می روند، در بانک های اطلاعاتی مختلف قابل دسترسی می باشند [۱۸]:

$$\frac{C_p^\circ}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (\text{معادله ۴})$$

$$\frac{H_T^\circ}{RT} = \frac{\int C_p^\circ dT}{RT} = a_1 + \frac{a_2 T}{2} + \frac{a_3 T^2}{3} + \frac{a_4 T^3}{4} + \frac{a_5 T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (\text{معادله ۵})$$

$$\frac{S_T^\circ}{R} = \int \frac{C_p^\circ}{RT} dT = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7 \quad (\text{معادله ۶})$$

$$\frac{G_T^\circ}{RT} = \frac{H_T^\circ}{RT} - \frac{S_T^\circ}{R} = a_1(1 - \ln T) + \frac{a_2 T}{2} - \frac{a_3 T^2}{6} - \frac{a_4 T^3}{12} - \frac{a_5 T^4}{20} + \frac{a_6}{T} - a_7 \quad (\text{معادله ۷})$$

#### ۴- نتایج و بحث

نتایج حاصل از تغییرات شرایط عملیاتی برای فرایند OSRM تشریح خواهند شد، این تغییرات در محدوده دمایی ۱۶۰۰K-۴۰۰K، فشار ۵۰-۱ atm و نسبت های مختلفی از  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2$  انجام می گیرند. خواص ترمودینامیکی واکنشهای اکسیداسیون، تبدیل و کراکینگ متان در جدول ۱ آورده شده اند.

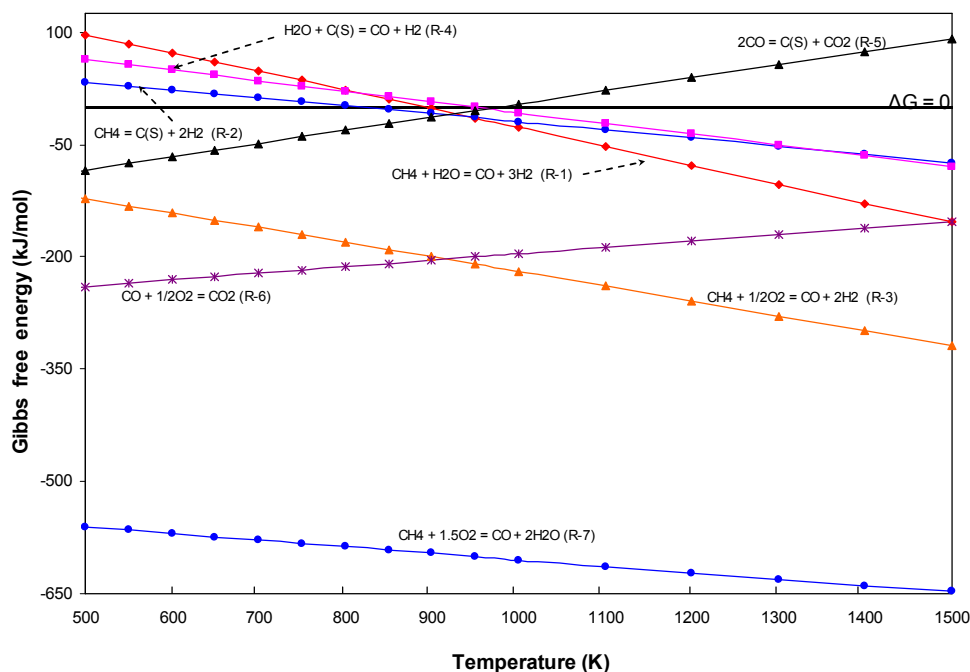
شکل ۱ تغییرات انرژی آزاد گیبس را بر حسب دما در فشار اتمسفری برای واکنشهای R-1 تا R-7 نشان می دهد. در این نمودار، R-1 واکنش تبدیل متان به گاز سنتز را با بخار آب نشان می دهد که با افزایش دما، تغییرات انرژی آزاد گیبس برای این واکنش کاهش می یابد و در دمای ۸۹۰ K به صفر می رسد و بعد از این دما مقداری منفی خواهد شد و نشان می دهد که افزایش دما، باعث تولید بیشتر محصولات این واکنش می شود.

جدول ۱- خواص ترمودینامیکی واکنش های تبدیل و کراکینگ متان [۱۹]

واکنش	توضیحات	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
-------	---------	---	---	---

FCCI2010-1170

(R1)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	تبدیل متان با بخار آب	+۲۰۶/۳	+۱۴۱/۸	+۰/۲۱۵
(R2)	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2 \text{H}_2$	کراکینگ متان	+۷۵/۰	+۵۰/۶	+۰/۰۸۱
(R3)	$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$	اکسیداسیون جزئی متان	-۳۵/۶	-۸۶/۷	+۰/۱۷۰
(R4)	$\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$	Carbon gasification	+۱۳۱/۳	+۹۱/۲	+۰/۱۳۴
(R5)	$2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	The Boudouard reaction	-۱۷۲/۵	-۱۱۹/۸	-۰/۱۷۶
(R6)	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$	اکسیداسیون کربن منواکسید	-۲۸۳/۰	-۲۵۷/۱	-۰/۰۸۶
(R7)	$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	اکسیداسیون جزئی متان	-۵۱۹/۳	-۵۴۳/۷	+۰/۰۸۱
(R8)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	تبدیل متان با $\text{CO}_2$	+۲۴۷/۴	+۱۷۰/۴	+۰/۲۵۷
(R9)	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Methanation reaction	-۱۶۵/۱	-۱۱۳/۳	-۰/۱۷۳
(R 10)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	واکنش جابجایی گاز- آب	-۴۱/۲	-۲۸/۶	-۰/۰۴۲
(R 11)	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	اکسیداسیون کامل متان	-۸۰۲/۳	-۸۰۰/۹	-۰/۰۰۵



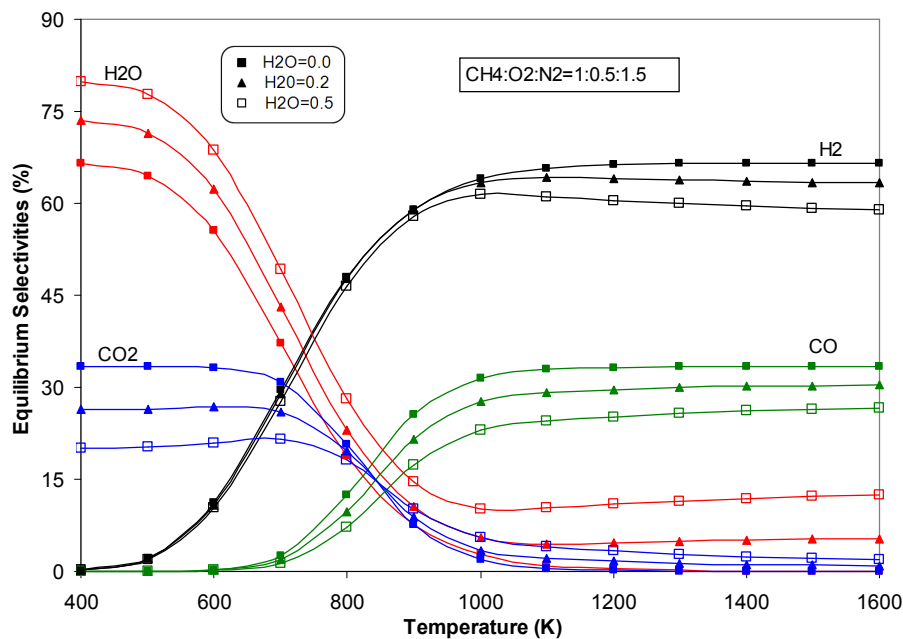
شکل ۱: تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب درجه حرارت برای واکنشهای OSRM در فشار اتمسفری

تغییرات انرژی آزاد گیبس برای واکنش اکسیداسیون جزئی متان توسط واکنش R-3 نشان داده شده است، با توجه به شکل ۱ این تغییرات برای محدوده دمایی مذکور برای این واکنش کاملاً منفی می‌باشد و با افزایش دما منفی‌تر می‌شود و در محصولات این دو واکنش مشاهده می‌شود که مقدار هیدروژن در تمام موارد بیشتر از CO است. همچنین تشکیل کک بر روی کاتالیست‌ها نیز در دماهای بالا می‌تواند بر اثر واکنش R-2 باشد که در دماهای بالاتر از ۸۱۰ K مقادیر کک بیشتر تشکیل می‌شود. نتایجی که از شکل ۱ بدست می‌آید، نشان می‌دهد که افزایش دما برای OSRM (واکنشهای R-1 و R-3) مفید می‌باشد و گاز سنتز بیشتری بدست می‌آید، این نتایج در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود.

#### ۴-۱- تأثیر مقادیر مختلف بخار آب در فرایند OSRM

در این قسمت از نتایج، تأثیر مقادیر مختلف بخار آب در فرایند OSRM برای تبدیل متان به گاز سنتز بررسی می‌گردد. شکل ۲ تأثیر مقادیر مختلف بخار آب را بر انتخاب‌پذیری محصولات فرایند OSRM در فشار اتمسفری و برای حالتی که خوراک ورودی  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=1:0.5:1.5$  باشد، نشان می‌دهد (نسبتها در تمام موارد مولی است). با توجه به این نمودار افزایش مقدار بخار آب در محدوده دمایی  $400-1000\text{K}$  تأثیری بر افزایش یا کاهش انتخاب‌پذیری هیدروژن ندارد، اما با افزایش دما از  $1000$  به  $1600\text{K}$  مقدار تولید هیدروژن کاهش می‌یابد، تولید  $\text{CO}$  نیز با افزایش بخار آب کم می‌گردد. ولی افزایش دما از  $1000-400$  باعث افزایش شدیدی در تولید هیدروژن و به نسبت کمتر تولید  $\text{CO}$  می‌گردد و بعد با افزایش دما از  $1000\text{K}$  مقادیر انتخاب‌پذیری گاز سنتز تقریباً ثابت می‌ماند بنابراین نتایج زیر را از این نمودار می‌توان گرفت:

- در دماهای کمتر از  $700\text{K}$  محصولات اصلی این فرایند بخار آب و  $\text{CO}_2$  می‌باشد
- دمای  $1000\text{K}$  دمای مناسبی برای تولید گاز سنتز است، زیرا در دماهای بالاتر مقدار گاز سنتز تولیدی با مقادیر تولید شده در دمای  $1000\text{K}$  تفاوتی ندارد.
- در دماهای کمتر از  $800\text{K}$  افزایش بخار آب باعث کاهش  $\text{CO}_2$  و بعد از این دما مقدار  $\text{CO}_2$  تولیدی به مقدار کمی افزایش می‌یابد، لازم بذکر است مقادیر  $\text{CO}_2$  در دماهای بیشتر از  $1000\text{K}$  خیلی کم می‌باشد.

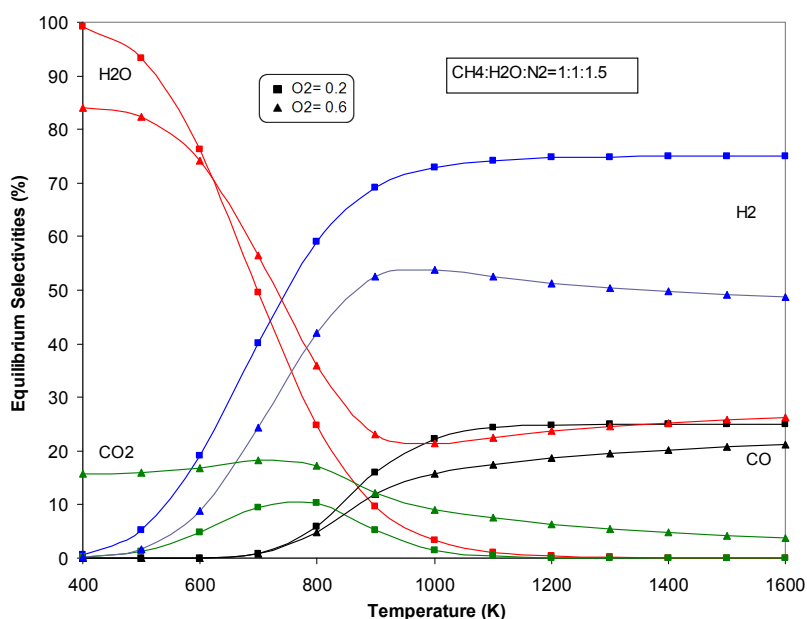
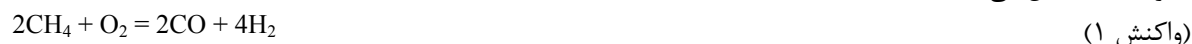


شکل ۲: تأثیر مقادیر مختلف بخار آب بر انتخاب‌پذیری محصولات فرایند OSRM در فشار اتمسفری

#### ۴-۲- تأثیر مقادیر مختلف اکسیژن در فرایند OSRM

تأثیر اکسیژن بعنوان یکی از مواد اولیه فرایند OSRM در این قسمت از نتایج بررسی می‌گردد. شکل ۳ تأثیر مقادیر مختلف اکسیژن بر انتخاب‌پذیری محصولات فرایند OSRM در فشار اتمسفری را برای حالتی که نسبت مولی خوراک ورودی  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2=1:1:1.5$  باشد، را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، در دماهای پایین مقداری بخار آب نه تنها تبدیل نمی‌شود، بلکه مقداری نیز تولید می‌شود. بنابراین درصد تبدیل بخار آب در دماهای کمتر از  $800\text{K}$  منفی می‌باشد، این نتیجه در شکل ۷ نیز بخوبی مشخص است. افزایش اکسیژن در این نسبت مولی از خوراک باعث کاهش هیدروژن و  $\text{CO}$ ، حتی در دماهای پایین نیز می‌گردد و در حالتی که نسبت مولی اکسیژن  $0/6$  باشد، در دماهای پایین  $\text{CO}_2$  بیشتر تولید می‌شود اما در نهایت مقدار  $\text{CO}_2$  در دماهای بالا بسیار کم می‌گردد. اگر نسبت مولی اکسیژن  $0/2$  در نظر گرفته شود یعنی نسبت خوراک بصورت

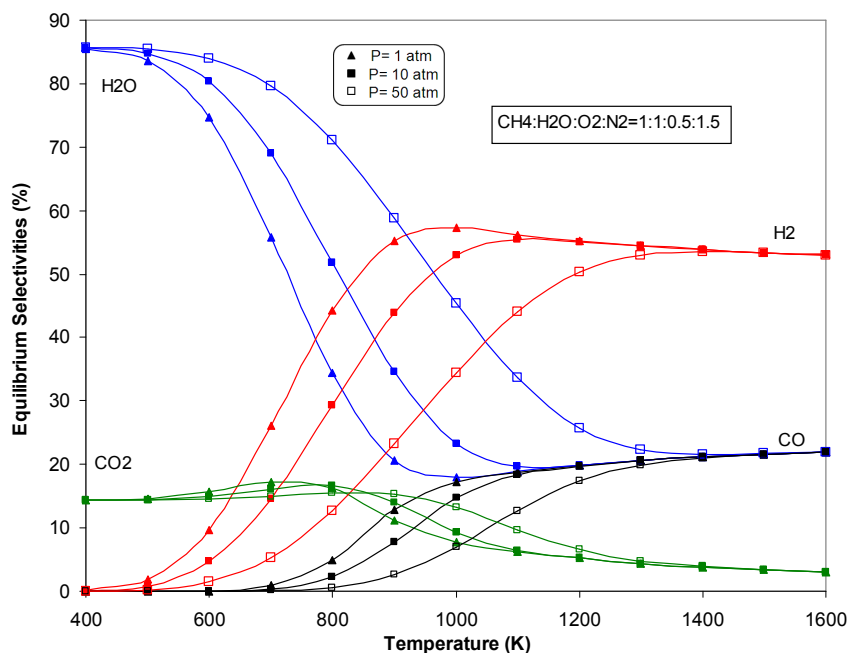
$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:0.2:1.5$  باشد، هیدروژن خیلی بیشتری بدست می‌آید و در دمای  $1100\text{K}$  محصول اصلی فرایند  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}$  می‌باشد و مقادیر بخار آب و  $\text{CO}_2$  در حد صفر می‌باشند. دلایل این نتایج را می‌توان در تفسیر واکنشهای ۱ تا ۶ بررسی نمود. افزایش  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}$  تولیدی با زیاد شدن دما، به واکنشهای ۱، ۲، ۵ و ۶ بر می‌گردد که نشان می‌دهد با افزایش دما این واکنشها به سمت راست میل نموده و تولید گاز سنتز افزایش یافته و با کاهش دما جهت این واکنشها عکس شود. دلیل کاهش  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  با افزایش دما به واکنشهای ۵ و ۶ بر می‌گردد که با افزایش دما، این واکنشها به سمت راست میل می‌نمایند و  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  کاهش می‌یابند.



شکل ۳: تأثیر مقادیر مختلف اکسیژن بر انتخاب‌پذیری محصولات فرایند OSRM در فشار اتمسفری

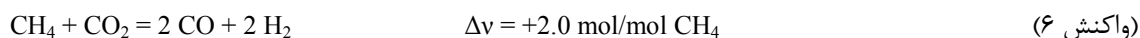
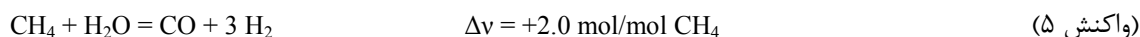
#### ۳-۴- تأثیر افزایش فشار بر انتخاب‌پذیری محصولات فرایند OSRM

تغییرات افزایش فشار (۱ تا  $50\text{atm}$ ) بر انتخاب‌پذیری محصولات فرایند OSRM برای نسبت خوراک  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:0.5:1.5$  در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطوریکه ملاحظه می‌گردد با افزایش دما، هیدروژن و منواکسیدکربن تولیدی، بیشتر می‌شوند و دماهای بیش از  $1300\text{K}$  بر انتخاب‌پذیری منواکسید کربن و هیدروژن تأثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد. ترکیبات  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  در دمای بین  $400$  تا  $700\text{K}$  دارای بیشترین انتخاب‌پذیری می‌باشند و با افزایش درجه حرارت تا  $1600\text{K}$ ، تولید این دو ترکیب به حداقل مقدار ممکن می‌رسد.

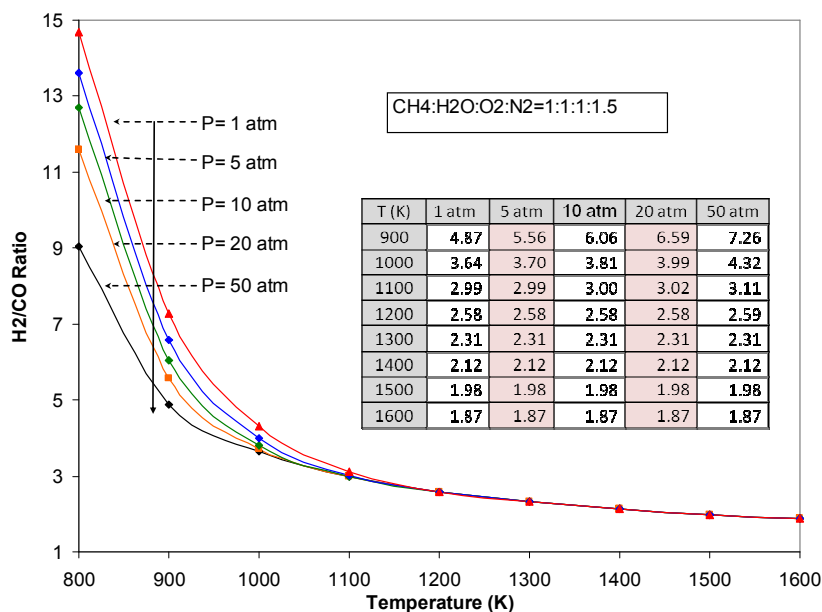


شکل ۴: تأثیر دما و فشار روی انتخاب پذیری محصولات OSRM

افزایش فشار باعث کاهش تولید CO و H<sub>2</sub> در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۱۳۰۰ K می‌گردد، اما در دمای بالا (۱۶۰۰ K) و پایین (۵۰۰ K) تأثیر فشار بر تولید CO و H<sub>2</sub> ناچیز است. افزایش فشار در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ K باعث افزایش H<sub>2</sub>O می‌شود و در این دمای ۸۰۰ K تقریباً انتخاب‌پذیری CO<sub>2</sub> به فشار وابسته نیست ولی بعد از این دما تا ۱۳۰۰ K افزایش فشار باعث زیاد شدن CO<sub>2</sub> می‌گردد و در محدوده دمایی ۱۳۰۰ تا ۱۶۰۰ K تولید CO<sub>2</sub> به فشار وابسته نیست. بطور کلی، طبق محاسبات تعادل ترمودینامیکی افزایش فشار در محدوده دمایی ۱۳۰۰-۱۶۰۰ K تأثیری بر محصولات فرایند OSRM ندارد. دلیل کاهش گاز سنتز با افزایش فشار به اصل لوشاتلیه بر می‌گردد که بر طبق این اصل، افزایش فشار باعث می‌شود، واکنش در جهتی میل نماید که تعداد مولها کاهش یابند، بنابراین بر طبق واکنشهای ۵ و ۶، افزایش فشار باعث متوقف شدن تولید گاز سنتز و میل نمودن این دو واکنش به سمت مواد اولیه می‌شود یعنی با افزایش فشار H<sub>2</sub>O و CO<sub>2</sub> افزایش می‌یابند، که توافق زیادی با نتایج بدست آمده در شکل ۴ دارد.



شکل ۵ تأثیر افزایش فشار و دما را بر نسبت H<sub>2</sub>/CO نشان می‌دهد. همانطوری که در این شکل مشاهده می‌گردد، افزایش فشار در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ K افزایش قابل توجهی در نسبت H<sub>2</sub>/CO دارد. به عنوان مثال در دمای ۸۰۰ K نسبت H<sub>2</sub>/CO برای فشارهای ۱ و ۵۰ atm به ترتیب ۱۴/۷ و ۹ می‌باشد. اما با افزایش دما فشار تأثیر زیادی بر این نسبت ندارد. جدول روی شکل ۵ نیز همان نتایج نمودار را برای دماهای ۹۰۰-۱۶۰۰ K نشان می‌دهد. پن و همکاران در سال ۱۹۹۹ [۲۰] و همچنین سیمای و همکاران در سال ۲۰۰۲ [۲۱] نتایج مشابهی در رابطه با افزایش فشار برای فرایند ریفرمینگ بدست آورده‌اند. همانطوری که در شکل ۴ و شکل ۵ مشاهده می‌گردد، در دمای ۱۳۰۰ K افزایش فشار از ۱ تا ۵۰ اتمسفر تأثیری بر نسبت H<sub>2</sub>/CO ندارد با توجه به این نتایج، پیشنهاد می‌گردد که عملیات OSRM در فشار اتمسفری و در دمای ۱۰۰۰ K انجام گیرد.



شکل ۵: تأثیر دما و فشار روی نسبت  $H_2/CO$  در فرایند OSRM

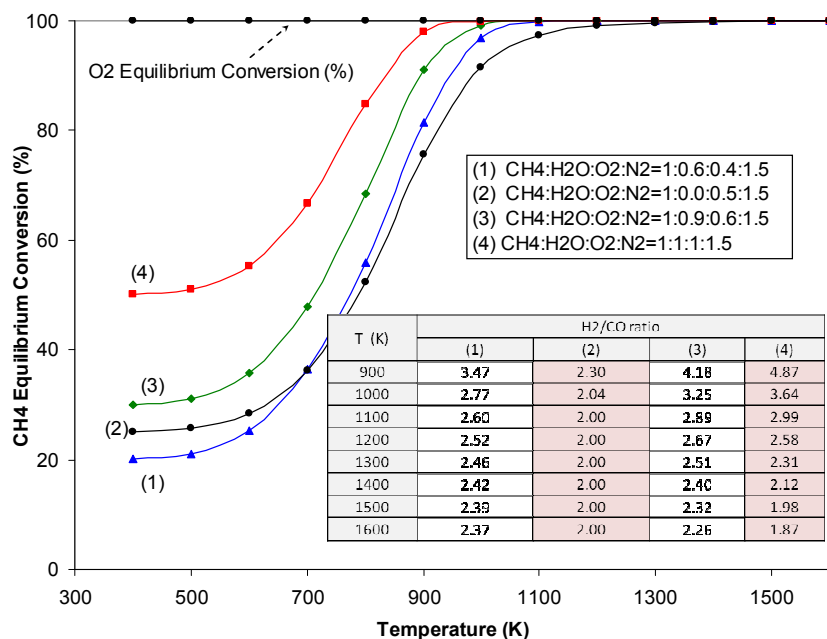
#### ۴-۴ تبدیل متان، اکسیژن و بخار آب در فرایند OSRM

در این قسمت از نتایج به بررسی تبدیل متان و  $H_2O$  بر حسب درجه حرارت در شکل‌های ۶ و ۷ پرداخته می‌شود. شکل ۶ تبدیل متان را برای چهار خوراک اولیه در فشار اتمسفری نشان می‌دهد.

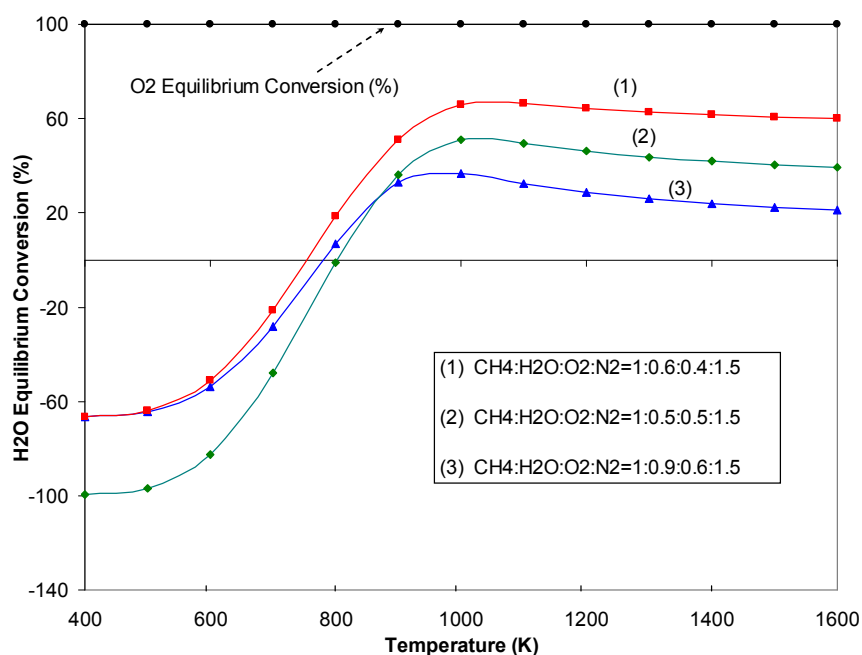
برای نسبت شماره (۴) در شکل ۶، چون نسبت اکسیژن ورودی در خوراک بیشتر است بنابراین در دماهای پایین تبدیل متان در (۴) از نسبت‌های شماره (۱) و (۲) و (۳) بیشتر است. عبارت دیگر، چون مقدار اکسیژن در خوراک از نسبت (۱) به سمت (۴) افزایش می‌یابد بنابراین در یک دمای ثابت تبدیل متان در نسبت (۴) < (۳) < (۲) < (۱) می‌باشد. دلیل این امر می‌تواند به خاطر واکنش‌های R-3 و R-7 باشد که دارای کمترین انرژی آزاد گیبس هستند (شکل ۱). بنابراین حضور مقادیری از اکسیژن تبدیل متان را افزایش می‌دهد. در خوراک شماره (۲) به علت نبودن بخار آب در دماهای بیشتر از ۷۰۰ K تبدیل متان کمتر از نسبت (۱) می‌شود چون واکنش R-1 در دماهای بالا انجام می‌شود عبارت دیگر انرژی آزاد گیبس در دماهای بالا برای این واکنش منفی می‌گردد (شکل ۱). بعلاوه نسبت  $H_2/CO$  برای چهار نسبت خوراک ذکر شده بصورت جدول روی شکل آورده شده است و با افزایش دما این نسبت برای هر چهار خوراک کاهش می‌یابد.

شکل ۷ تغییرات تبدیل بخار آب را بر حسب درجه حرارت برای سه خوراک ورودی مختلف در فشار اتمسفری نشان می‌دهد. در این شکل هر سه نسبت در دمای حدود ۸۰۰ K دارای تبدیل صفر می‌باشند این دما یک نقطه عطف برای این سه نسبت است و قبل از این دما تبدیل منفی است و نسبت (۲) دارای تبدیل منفی بیشتری نسبت به شماره (۱) و (۳) دارد (در نسبت (۲) تولید  $H_2O$  بیشتر است). منظور از تبدیل منفی در اینجا این است که بغیر از بخار آبی که وارد شده است، مقداری نیز تولید می‌شود. بنابراین در این حالت تبدیل منفی است. ولی بعد از دمای ۸۰۰ K با افزایش دما تبدیل  $H_2O$  برای هر سه نسبت افزایش می‌یابد. این نتیجه با واکنش R-1 در شکل ۱ و جدول ۱ که در دماهای کمتر از ۸۰۰ K انرژی آزاد گیبس مثبت و در دماهای بالای ۸۰۰ K انرژی آزاد گیبس منفی می‌گردد، مطابقت دارد. دمای ۸۸۰ K نقطه عطفی برای نسبت‌های (۲) و (۳) می‌باشد یعنی در دماهای بیشتر از ۸۸۰ K تبدیل بخار آب در نسبت (۲) بیشتر از (۳) است و در دماهای کمتر، تبدیل بخار آب عکس می‌شود. لازم بذکر است که در هر سه نسبت خوراک شکل ۷ و هر چهار نسبت خوراک شکل ۶ در محدوده دمایی ۱۶۰۰-۴۰۰ K تبدیل تعادلی اکسیژن ۱۰۰٪ می‌باشد.





شکل ۶: تأثیر دما روی تبدیل متان و نسبت H<sub>2</sub>/CO در فرایند OSRM در فشار اتمسفری



شکل ۷: تأثیر دما روی تبدیل بخار آب و اکسیژن در فرایند OSRM در فشار اتمسفری

جدول ۲ تبدیل متان و H<sub>2</sub>O را برای ۵ شرایط مختلف از خوراک در دمای ۱۰۰۰ K و فشار اتمسفری نشان می‌دهد. برای نسبت شماره ۱ در این جدول بیشترین درصد تبدیل متان (۹۹/۹۳) و کمترین درصد تبدیل H<sub>2</sub>O (۳۲/۴۹) وجود دارد. بیشترین درصد تبدیل برای H<sub>2</sub>O در نسبت شماره ۴ رخ می‌دهد. نسبت‌های ۱-۴ در این جدول تقریباً دارای درصد تبدیل برابری از متان هستند اما درصد تبدیل بخار آب و نسبت H<sub>2</sub>/CO در آنها متفاوت می‌باشند. در نسبت ۵ بعلت نداشتن بخار آب در خوراک ورودی تبدیلی برای H<sub>2</sub>O در نظر گرفته نشده است. با توجه به نتایج جدول ۲ از نقطه نظر تعادل ترمودینامیکی



انجمن احتراق ایران

FCCI2010-1170

## سومین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

تهران - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - اسفند ماه ۱۳۸۸



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

دانشکده مهندسی هوافضا

نسبت ۴ ( $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:0.6:0.4:1.5$ ) بعنوان خوراک اولیه برای فرایند OSRM بعلاوه تبدیل بالا در هر دو ترکیب  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CH}_4$  و همچنین کم بودن نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$ ، پیشنهاد می‌شود. البته ممکن است نسبتهای دیگری نیز دارای تبدیل بالایی از متان و بخار آب باشند، اما نسبت ۴ در محدوده این تحقیق بهترین خوراک برای فرایند OSRM است.

جدول ۲- درصد تبدیل متان و  $\text{H}_2\text{O}$  برای OSRM های مختلف در فشار اتمسفری و دمای ۱۰۰۰ K

شماره نسبت	نسبت خوراک ورودی	تبدیل متان (%)	تبدیل $\text{H}_2\text{O}$ (%)	نسبت $\text{H}_2/\text{CO}$
۱	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:0.9:0.6:1.5$	۹۹/۹۳	۳۲/۴۹	۲/۸۹
۲	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:0.3:1.5$	۹۹/۷۶	۶۳/۶۸	۳/۰۰
۳	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:0.5:0.5:1.5$	۹۹/۷۸	۴۹/۵۲	۲/۵۰
۴	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:0.6:0.4:1.5$	۹۹/۶۸	۶۶/۴۳	۲/۶۰
۵	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:0.0:0.5:1.5$	۹۷/۲۶	-	۲/۰۰

## ۵- نتیجه گیری

برای مدلسازی ترمودینامیکی فرایند OSRM از نرم‌افزار CHEMKIN و در حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم استفاده شده است. این روش بخاطر سادگی و دقت بالای آن بکار رفته است. نتایج ارائه شده، نشان داد که افزایش فشار باعث کاهش گاز سنتز تولیدی در محدوده دمایی ۱۳۰۰-۶۰۰ K می‌گردد و در دماهای بالاتر (۱۶۰۰-۱۳۰۰ K) افزایش فشار بر روی انتخاب‌پذیری گاز سنتز، بی‌تاثیر است. همچنین افزایش فشار باعث کاهش نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ K می‌شود ولی در محدوده دمایی ۱۶۰۰-۱۰۰۰ K افزایش فشار تاثیری بر این نسبت ندارد. افزایش درجه حرارت تا دمای حدود ۱۲۰۰ باعث تبدیل شدن کامل متان و اکسیژن و همچنین افزایش تبدیل بخار آب می‌گردد. با توجه به شرایط عملیاتی و نتایج بدست آمده از این تحقیق شرایط زیر برای فرایند OSRM پیشنهاد می‌گردد:

- ۱- دمای حدود ۱۲۰۰-۱۰۰۰ K برای این فرایند مناسب می‌باشد.
- ۲- این فرایند در فشار اتمسفری انجام گیرد.
- ۳- نسبت خوراک ورودی برای این فرایند  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:0.6:0.4:1.5$  در نظر گرفته شود.

## مراجع

- 1- Chunyi, L. and Changchun, Y and Shikong, Sh. , " Isotopic studies on the mechanism of partial oxidation of  $\text{CH}_4$  to syngas over a  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst", Catalysis Letters, Vol. 75, No. 3-4, pp. 183-189, 2001.
- 2- Araujo, J.C.S., Zanchet, D., and et.al, " The effects of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the structural properties of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of  $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  towards steam reforming and partial oxidation of methane.", Applied Catalysis B: Environmental, Vol.84 , pp. 552-562, 2008.
- 3- Jun, M., Nannan, S, and et.al., " A short review of catalysis for  $\text{CO}_2$  conversion", Catalysis Today, Article in press, 2009.
- 4- Hu, X. and Lu, G., "Syngas production by  $\text{CO}_2$  reforming of ethanol over  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst." Catalysis Communications, Vol. 10, No.13, pp. 1633-1637, 2009.
- 5- Hsiu-Wei, C., Chiang-Yang, W, and et.al, "Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts", Catalysis Today, Vol. 97, pp. 173-180, 2004.
- 6- Nurunnabia, M., Liaand, B and et.al, "Promoting effect of Pt on self-activation over  $\text{NiO-MgO}$  solid solution in oxidative steam reforming of methane", Catalysis Letters, Vol. 103, No. 3-4, 2005.



انجمن احتراق ایران

## سومین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

تهران - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - اسفند ماه ۱۳۸۸



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
دانشکده مهندسی هوافضا

FCCI2010-1170

- 7- Luciene P.R., Edson A. T., and Elisabete M. A., "Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming", Fuel, Vol.87, pp. 2076–2081, 2008.
- 8- Loredana, R., Tiziano, M., and et.al., "Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts", Catalysis Today Vol.145, pp.176–185, 2009.
- 9- Xunli, Z., Michael D., "Rate oscillations during partial oxidation of methane over chromel–alumel thermocouples", Catalysis Letters Vol. 72, No. 3-4, 2001.
- 10- Vasant R. and Kartick C. M., "CO<sub>2</sub> reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO<sub>3</sub> perovskite-type mixed metal-oxide catalyst", Applied Energy, Vol. 83, pp. 1024–1032, 2006.
- 11- Ruckenstein, E and Wang, H.Y., "Combined catalytic partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming of methane over supported cobalt catalysts", Catalysis Letters, Vol. 73, No. 2–4, pp. 99-105, 2001.
- 12- Hyun-Seog, R., Ki-Won, J. and et.al., "Highly stable Ni catalyst supported on Ce–ZrO<sub>2</sub> for oxy-steam reforming of methane", Catalysis Letters, Vol. 74, No. 1–2, pp.31-36, 2001.
- 13- Perry, R.H., and Green, D.W., *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th Edition, McGraw-Hill, 1997.
- 14- Gordon, S., and McBride, B.J., "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications: I. Analysis," National Aeronautics and Space Administration (NASA): Cleveland, Ohio, 1994.
- 15- Reynolds, W.C., "The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis: Implementation in the Interactive Program" STANJAN, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, 1986.
- 16- Kee, R. J., Rupley, F. M., and Miller J. A.[2007]., "CHEMKIN -II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia Report SAND89-8009.UC-401, Available from:<http://www.galcit.caltech.edu/EDL/public/cantera/doc/tex.html>.[Accessed 14 August 2007]
- 17- Lutz, A. E. [2007], *Equil Application User Manual, Computing Chemical and Phase equilibria, CHEMKIN Release 4.0*, Available from:<http://www.reactiondesign.com/products/open/chemkin.html>[Accessed 5 April 2007]
- 18- Burcat, A. [2005], *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermodynamical Database for Combustion with Updates from Active Thermo chemical Tables*, Argonne National Laboratory, Chicago.
- 19- Haghghi Parapari, M., Dong-ke, Z., and Bromly, J., "Thermodynamic Analysis of Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol", Centre for Fuels and Energy, Curtin University of Technology, 2006.
- 20- Pan, W., Srimat, S.T., Song, C., "CO<sub>2</sub> reforming and steam reforming of methane at elevated pressures: A computational thermodynamic study", Proceedings of the 16th Annual International Pittsburgh Coal Conference, October, 11-15, 1999
- 21- Srimat, S.T., Song, C., "Effects of Pressure on CO<sub>2</sub> reforming of Methane over Rh Catalysts", Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. , Vol.45, No. 1, pp. 153-156, 2000.