

## طراحی ریفورمر متان کوپل شده با احتراق کامل گاز طبیعی

مهری رحیمی<sup>۱</sup>، عبدالله ایران خواه<sup>۲\*</sup>، مهران رضایی<sup>۳</sup>

دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

([Irankhah@kashanu.ac.ir](mailto:Irankhah@kashanu.ac.ir))\*

### چکیده

انتگراسیون دو فرآیند گرماگیر و گرمازا با بکارگیری فناوری‌های پیشرفته موضوع جدیدی در فرآیندهای شیمیایی محسوب می‌گردد. احتراق (اکسیداسیون) متان در انتگراسیون با فرآیند ریفورمینگ با بخار آب، منبع تامین حرارت لازم برای این فرآیند گرماگیر می‌باشد. در این مقاله، طراحی راکتور (ریفورمر) کوپل شده از دو فرآیند گرمازا و گرماگیر احتراق و ریفورمینگ متان انجام شده است. اساس طراحی این راکتور، بر مبنای ساخت یک راکتور چندکاناله با سطح مقطع مربعی شکل و متشکل از سه صفحه موازی برای انجام دو فرآیند مذکور بطور همزمان می‌باشد. این طراحی به ساخت ریفورمر صفحه‌ای با ابعاد کانال  $10 \text{ cm} \times 0.5 \times 0.5$  و مصرف انرژی بهینه و حداقل فضای ممکن جهت تامین سوخت هیدروژن لازم برای راه‌اندازی یک پیل سوختی با توان  $150 \text{ W}$  منتهی شد و نسبت دبی مولی جریان احتراق به ریفورمینگ در محدوده  $0.25 - 0.2$  بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: احتراق - انتگراسیون - ریفورمینگ با بخار آب - طراحی راکتور - پیل سوختی

### ۱- مقدمه

هیدروژن، بعنوان منبع انرژی پاک و خوراک اصلی پیل‌های سوختی، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و روش تولید آن با حداقل مصرف انرژی، فاکتور مهمی است. در میان انواع روش‌های موجود برای تولید هیدروژن، فرآیند ریفورمینگ با بخار آب متان، تنها روشی است که به صورت صنعتی و در مقیاس بزرگ در دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرد و در واقع روش اصلی تولید هیدروژن محسوب می‌شود [۱-۲]. اما مشکل اصلی استفاده از این روش، شدت گرماگیری بالای فرآیند ریفورمینگ است، بطوری که وجود منبعی برای تامین حرارت فرآیند ضروری است. استفاده از روش انتگراسیون یک واکنش گرمازا با فرآیند گرماگیر ریفورمینگ در یک راکتور (ریفورمر) منفرد با الگوی مبدل‌های حرارتی، راه حل بسیار مفیدی برای این مسئله بنظر می‌رسد. راکتورهای صفحه‌ای از جمله راکتورهایی هستند که توانایی کوپل نمودن واکنش‌های متفاوت و بنابراین تبدیل شدن به الگوی یک مبدل حرارتی را دارا می‌باشند، بطوری که در هر صفحه مجزا می‌توان فرآیندی متفاوت (به لحاظ حرارتی) را راه‌اندازی نمود.

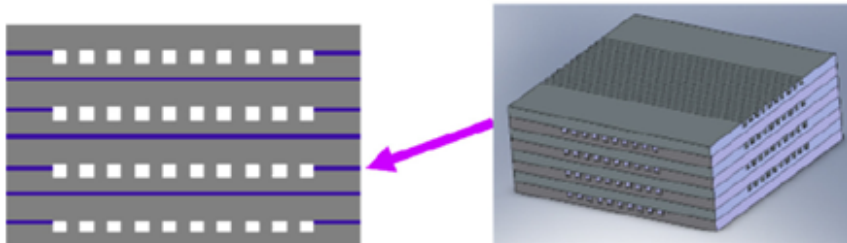
ریفورمرهای صفحه‌ای (شامل تعدادی صفحه فلزی و هر صفحه شامل چندین کانال)، راکتورهایی هستند که بر مبنای ترکیب واکنش‌های گرماگیر و گرمازا روی صفحات پوشیده شده با کاتالیست عمل می‌نمایند [۳]. در میان واکنش‌های گرمازا، جهت تامین حرارت لازم برای فرآیند ریفورمینگ، احتراق یا اکسیداسیون، فرآیندی ساده با شدت گرمایی بالا و درعین حال توانمند می‌باشد. ساختار کلی چنین ریفورمری در شکل ۱ نشان داده شده است. Polman و همکارانش [۴] از اولین محققانی بودند که چنین ریفورمر صفحه‌ای مرکب از احتراق و ریفورمینگ متان را با پوشش کاتالیستی ارائه دادند. بطوری که میزان

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

۳- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

تبدیل متان در این ریفورمر به بیش از ۹۷٪ رسید. در همین راستا، Wang و همکارانش [۵] عملکرد ریفورمر صفحه‌ای متان را در مقیاس میکرو با یک میکروراکتور لوله‌ای مقایسه کردند و مشاهده کردند که راندمان راکتور بعلت بهبود محدودیت‌های انتقال جرم و حرارت که نتیجه ساختار صفحه‌ای و ترکیبی با احتراق متان بود، افزایش می‌یابد.



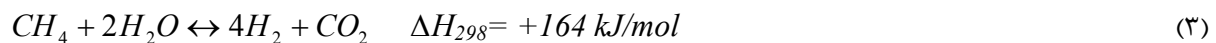
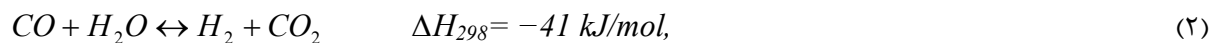
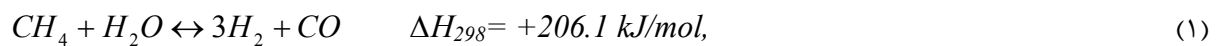
شکل ۱: ساختار کلی ریفورمر صفحه‌ای

در این مقاله، طراحی یک ریفورمر صفحه‌ای چندکاناله کوپل‌شده از فرایندهای ریفورمینگ با بخار آب متان و احتراق آن، براساس روشی دقیق انجام شد؛ بطوری‌که این راکتور تأمین‌کننده هیدروژن مورد نیاز برای یک پیل سوختی با توان ۱۵۰ W می‌باشد.

## ۲- توصیف فرایند

### ۲-۱- فرایند ریفورمینگ با بخار آب متان

فرایند ریفورمینگ با بخار آب متان، حاصل واکنش متان و بخار آب با نسبت مولی ۳ به ۱ می‌باشد که معمولاً بر روی سطح کاتالیست نیکل انجام می‌شود و شامل سه واکنش اصلی ریفورمینگ، جابجایی آب-گاز و متانسینون برگشتی است:



معادلات سرعت (سینتیک) واکنش‌های مذکور بر روی کاتالیست نیکل با استفاده از روش لانگمیر-هینشلوود (Langmuir-Hinshelwood) [۶] به ترتیب زیر می‌باشد:

$$R_1 = \frac{K_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{K_{e_1}} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{K_2}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{e_2}} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (5)$$

$$R_3 = \frac{K_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 \cdot P_{CO_2}}{K_{e_3}} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (6)$$

$$DEN = 1 + k_{CO} P_{CO} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{k_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (7)$$

در این معادلات، R سرعت واکنشها (kmol/kg<sub>cat</sub>·hr)، P<sub>i</sub> فشار جزئی اجزاء، K<sub>i</sub> ثابت سرعت واکنشها، K<sub>ei</sub> ثابت تعادل واکنشها و k<sub>i</sub> ثابت جذب اجزاء می باشد. مقادیر پارامترهای معادلات مربوط به سینتیک در جداول ۱ و ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی معادلات سرعت [۷]

واکنش	ثابت سرعت سینتیک K <sub>i</sub> (kmol/kg <sub>cat</sub> ·hr)	ثابت تعادل K <sub>ei</sub>
ریفورمینگ با بخار آب	$4.225 \times 10^{15} \times e^{(-240100/RT)}, bar^{-2}$	$5.75 \times 10^{12} \times e^{(-11476/RT)}, bar^{-2}$
جابجایی آب-گاز	$1.995 \times 10^6 \times e^{(-67130/RT)}$	$1.26 \times 10^{-2} \times e^{(4639/RT)}$
متانسیون برگشتی	$1.02 \times 10^{15} \times e^{(-243900/RT)}$	$7.24 \times 10^{10} \times e^{(-21646/RT)}, bar^{-2}$

جدول ۲: ثوابت جذب اجزاء در معادلات سرعت [۷]

اجزاء	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
k <sub>i</sub>	$6.65 \times 10^{-4} \times e^{(-38280/RT)}, bar^{-1}$	$8.23 \times 10^{-5} \times e^{(-706500/RT)}, bar^{-1}$	$6.12 \times 10^{-9} \times e^{(-82900/RT)}, bar^{-1}$	$1.77 \times 10^5 \times e^{(88680/RT)}, -$

### ۲-۲- فرایند احتراق (اکسیداسیون) کامل متان

فرایند احتراق متان، یا همان اکسیداسیون کامل متان، معمولاً بر روی کاتالیست پلاتین انجام می شود و معادله واکنش اصلی فرایند عبارتست از:



و معادله سرعت واکنش [۸] عبارتست از:

$$R_{comb} = 1.57 \times 10^5 \exp\left(\frac{-21068}{1.987T}\right) P_{CH_4}^{0.95} P_{O_2}^{-0.17} \quad (9)$$

با کوپل کردن این دو فرایند در یک راکتور منفرد و در صفحات مجزا، میدلی فراهم می شود که با وجود کاتالیستهای خاص هر فرایند قادر به انجام واکنشهای متفاوت می باشد. در قسمت بعدی روش طراحی چنین راکتوری به تفصیل بیان شده است.

### ۳- طراحی ریفورمر صفحه ای متان

در طراحی هر راکتور شیمیایی، لازم است با توجه به دبی خوراک ورودی و سینتیک واکنشهای موجود، حجم راکتور مورد نیاز تخمین زده شود. با توجه به این که بستر راکتور کاتالیستی است، با استفاده از معادلات طراحی راکتور، می توان وزن کاتالیست و در ادامه حجم مورد نیاز راکتور را محاسبه نمود. تأمین توان برابر با ۱۵۰ W برای پیل سوختی، نیاز به مصرف متان با دبی ۰/۳۷۵ mol/hr در قسمت ریفورینگ با میزان تبدیل ۹۰٪ دارد. وزن (جرم) کاتالیست مورد نیاز راکتور برحسب جزء متان توسط معادله زیر محاسبه می شود:

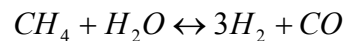
$$\frac{W_A}{F_{A^0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A}, A = CH_4 \quad (10)$$

که در آن،  $F_A^0$  دبی ورودی خوراک متان،  $w_A$  وزن کاتالیست مورد نیاز،  $x_A$  میزان تبدیل متان و  $-r_A$  معادله سرعت واکنش‌های متان می‌باشد. در طراحی راکتور برحسب فرایند ریفرمینگ متان، همان‌طور که قبلاً ذکر شد سه واکنش اصلی بر مسیر فرایند تاثیرگذار هستند و متان در دو واکنش (۱) و (۳) مصرف می‌شود، بنابراین:

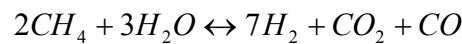
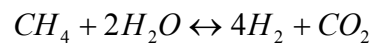
$$-r_A = r_1 + r_3 \quad (11)$$

$$-r_A = \frac{K_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{K_{e1}} \right) \frac{1}{DEN^2} + \frac{K_1}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 \cdot P_{CO_2}}{K_{e3}} \right) \frac{1}{DEN^2}$$

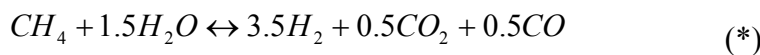
برای حل انتگرال نیاز به بیان فشار جزئی سایر اجزاء برحسب فشار جزئی متان است و چون معادله سرعت از دو واکنش تشکیل شده، برای ایجاد این رابطه از روش مجموع واکنش‌ها استفاده می‌شود:



+



یا



از طرفی برای یک سیال، رابطه میزان تبدیل بین ورودی و خروجی عبارتست از:

$$P_A = P_{A0} (1 - x_A) \quad (12)$$

بنابراین، طبق رابطه (\*) خواهیم داشت:

$$P_{H_2O} = P_{H_2O^0} - 1.5P_{A0}x_A, \quad \frac{P_{H_2O^0}}{P_{A0}} = 3 \Rightarrow P_{H_2O} = 1.5P_{A0}(2 - x_A)$$

$$P_{CO} = P_{CO_2} = 0.5P_{A0}x_A \quad P_{H_2} = 3.5P_{A0}x_A \quad (13)$$

حال با جایگذاری عبارت‌های حاصل، در انتگرال و در نظر گرفتن شرایط همدمای درون راکتور، عبارت زیر انتگرال معادله-ای برحسب  $x_A$  خواهد بود که با حل آن مقدار وزن کاتالیست بدست می‌آید. فشار کل،  $1 \text{ bar}$  و فشار جزئی متان در ورودی برابر  $0.25 \text{ bar}$  در نظر گرفته می‌شود و مقادیر تمامی ثوابت تعادل، جذب و سرعت در دمای متوسط  $520^\circ \text{C}$  جایگزین می‌شوند. عبارت زیر انتگرال محاسبه شده و با جایگذاری مقدار دبی ورودی متان در رابطه (۱۰) وزن کاتالیست بدست می‌آید:

$$w_A = 0.0092 \text{ kg}_{cat} = 9.2 \text{ g}_{cat}$$

دانشیته بالک کاتالیست نیکل تقریباً برابر  $1 \text{ g/cm}^3$  و تخلخل بستر کاتالیستی راکتور حدود  $0.2$  خواهد بود و با در نظر گرفتن فاکتور امنیت برابر با  $1/15$  مقدار حجم مورد نیاز برای راکتور تقریباً برابر با  $12 \text{ cm}^3$  خواهد بود. هدف از این طراحی بدست آوردن ابعاد یک راکتور صفحه‌ای چند کاناله متشکل از دو فرایند احتراق و ریفرمینگ است. بنابراین، در ادامه طراحی، سطح مقطع‌هایی با ابعاد متفاوت برای کانال‌های راکتور در نظر گرفته می‌شود. در بین سه سایز مختلف در نظر گرفته شده برای سطح مقطع ( $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ،  $0.4 \times 0.5$  و  $0.3 \times 0.5$ )، سطح مقطع  $0.5 \times 0.5$  دارای مناسب-

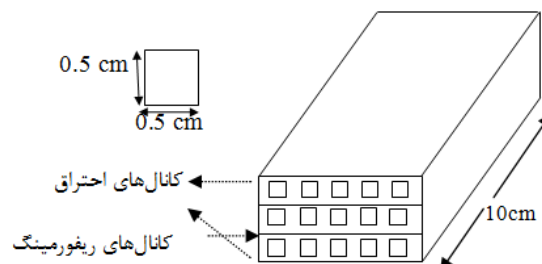
ترین طول برای راکتور (برابر با ۱۰ cm) بود و بنابراین راکتور حاصل دارای ۵ کانال با سطح مقطع مربعی  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  و طول ۱۰ cm برای صفحه ریفورمینگ خواهد بود.

طراحی ریفورمر حاصل با در نظر گرفتن دو صفحه احتراق در بالا و پایین صفحه ریفورمینگ جهت تامین انرژی حرارتی لازم برای این قسمت کامل می‌شود، جهت برقراری تقارن و همزمانی واکنش‌های گرمازا و گرماگیر، طرح و ابعاد کانال‌های احتراق درست مانند قسمت ریفورمینگ در نظر گرفته می‌شود. راکتور صفحه‌ای حاصل نمایی همانند آنچه در شکل ۲ نشان داده شده است، دارد. با اتصال سه صفحه حاصل بر روی یکدیگر، راکتور مورد نظر حاصل می‌شود. دبی مورد نیاز برای خوراک احتراق با برقراری موازنه انرژی بین صفحات ریفورمینگ و احتراق بدست می‌آید.

موازنه انرژی بین صفحات احتراق و ریفورمینگ، با فرض ۱۰۰٪ بودن دو واکنش و در نظر گرفتن واکنش ریفورمینگ متان بعنوان واکنش اصلی محفظه ریفورمینگ عبارتست از:

$$y^{in}_{CH_4} \dot{n}_1 \Delta H_{comb} + y^{in}_{CH_4} \dot{n}_2 \Delta H_{ref} + \dot{n}_1 \bar{c}_{p1} (T_1^{out} - T_1^{in}) + \dot{n}_2 \bar{c}_{p2} (T_2^{out} - T_2^{in}) = 0 \quad (14)$$

که در این فرمول، اندیس ۱ و ۲، به ترتیب مربوط به واکنش‌های احتراق و ریفورمینگ می‌باشد،  $y^{in}_{CH_4}$  کسر مولی متان در دو واکنش،  $\dot{n}_i$  دبی مولی کلی دو جریان برحسب  $\Delta H$ ،  $\text{mol}$  گرمای واکنش برحسب  $\bar{c}_{pi}$ ،  $\text{kJ/mol}$  گرمای ویژه متوسط متان بین دماهای ورودی و خروجی به راکتور برحسب  $\text{kJ/mol} \cdot ^\circ\text{C}$  می‌باشد. پس از انجام محاسبات، نسبت دبی احتراق به دبی ریفورمینگ، در محدوده  $0.25 - 0.2$  مولی بدست آورده شد.



شکل ۲: نمای راکتور صفحه‌ای طراحی شده

#### ۱-۴- نتیجه‌گیری

استفاده از فناوری‌های جدید مانند انتگراسیون فرایند احتراق متان با ریفورمینگ آن در یک راکتور منفرد، منجر به کاهش مصرف انرژی و سوخت در سیستم‌های تولید هیدروژن خواهد شد. در این مقاله اولین گام در جهت تحقق این هدف، یعنی طراحی راکتور مورد نظر انجام شد. این راکتور صفحه‌ای کوپل شده از دو فرایند ریفورمینگ با بخار آب متان و احتراق آن، متشکل از سه صفحه موازی بود که در صفحه میانی آن واکنش ریفورمینگ و در دو صفحه بالا و پایین واکنش احتراق بطور همزمان اتفاق می‌افتد. حجم مورد نیاز قسمت ریفورمینگ راکتور برای تامین هیدروژن مورد نیاز یک پیل سوختی با توان  $150 \text{ W}$ ، برابر با  $12 \text{ cm}^3$  بدست آمد که متشکل از ۵ کانال با سطح مقطع و طول به ترتیب برابر با  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  و  $10 \text{ cm}$  بود. بنابراین براساس چنین طرحی، قسمت احتراق از دو صفحه ۵ کاناله (جمعاً ۱۰ کانال) با ابعادی برابر با کانال‌های ریفورمینگ تشکیل شده است. با برقراری موازنه انرژی بین صفحات احتراق و ریفورمینگ، نسبت دبی جریان‌های متناظر در محدوده  $0.25 - 0.2$  مولی بدست آمد.

#### مراجع

- 1- Barrio, V.L., Schaub, G., Rohde, M., Rabe, S., Vogel, F., Cambra, J.F., Arias, P.L., and Güemeza, M.B., "Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of

- temperature profiles and strategies for hot spot minimization*", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, pp. 1421 – 1428, 2007.
- 2- Hsueh, Ch.Y., Chu, H.S., Yan, W.M., Chen, Ch.H., and Chang, M.H., "Numerical study of heat and mass transfer in the plate methanol steam micro-reformer channels", Applied Thermal Engineering, vol. 30, pp. 1426-1437, 2010.
  - 3- Reay, A.D., "Catalytic combustion: current status and implications for energy efficiency in the process industries", Heat Recov. Syst., Ch, 13, pp. 383–390, 1993.
  - 4- Polman, E.A., Der Kinderen, J.M., and Thuis, F.M.A., "Novel compact steam reformer for fuel cells with heat generation by catalytic combustion augmented by induction heating", Cata Today, Vol. 47 pp. 347–351, 1999.
  - 5- Wang, Y., Chin, Y.H., Rozmiarek, R.T., Johnson, B.R., Gao, Y., Watson, J., Tonkovich, A.Y.L., and Vander Wiel, D.P., Catal Today, vol. 98, pp. 575, 20.
  - 6- Xu, J., and Froment, G. F., "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. I. Intrinsic kinetics", A.I.Ch.E. Journal, vol. 35, pp. 88–96, 1989.
  - 7- Zafir, M., and Gavriilidis, A., "Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor", Chemical Engineering Science, vol. 58, pp. 3947–3960, 2003.
  - 8- Tan, O., Masxalacı, E., O'nsan, Z.I., and Avci, A.K., "Design of a methane processing system producing high-purity hydrogen", hydrogen energy, vol. 33, pp. 5516–5526, 2008.