

مقایسه مدل سازی کوپل حرارتی فرآیند کاتالیستی تری ریفورمینگ متان و هیدروژن زدایی از متانول در بستر ثابت و بستر سیال

مرجان زارع^{۱*} زهرا عرب ابوسعدی^۲

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

نویسنده مسئول ایمیل: zarababoosadi@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۹

چکیده

در این پیکربندی، کوپل حرارتی دو فرآیند از نظر بستر کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفته است. بستر کاتالیستی شامل بستر ثابت و بستر سیال است. فرآیندهای مورد مطالعه در این پروژه فرآیند تری ریفورمینگ متان در بخش گرماده و فرآیند هیدروژن زدایی از متانول در بخش گرماگیر است که به طور جداگانه در راکتور پلاگ انجام می گیرند. در این مدل سازی یکبار فرآیند تری ریفورمینگ متان در بستر ثابت و یکبار در بستر سیال با فرآیند هیدروژن زدایی از متانول در بستر ثابت به روش کوپل بهبود یافته، کوپل شده اند و نتایج آن ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. نتایج حاصل از این مدل سازی حاکی از امکان پذیر بودن کوپل دو فرآیند است. در این پروژه یک مدل هموزن، یک بعدی و پایا برای پیش بینی رفتار این راکتورها در نظر گرفته شده است. میزان تبدیل متان در بستر ثابت و بستر سیال به ترتیب در بخش گرماده ۹۲/۹ و ۹۰ درصد و همچنین بازده تولید هیدروژن در بستر ثابت و بستر سیال به ترتیب ۱/۸ و ۱/۷۵ و نسبت H_2/CO در راکتور بستر ثابت و سیال به ترتیب ۱/۹۴، ۲/۰۲ به دست آمده است. به طور کلی طبق نتایج به دست آمده عملکرد کوپل بستر ثابت برای این پیکربندی نسبت به کوپل بستر سیال عملکرد بهتری در تبدیل متان و بازده تولید هیدروژن داشته است.

کلمات کلیدی: تری ریفورمینگ متان، هیدروژن زدایی از متانول، بستر ثابت، بستر سیال، راکتور کوپل حرارتی.

۱- مقدمه

بهترین نمونه ای استفاده از راکتورهای چندمنظوره، کوپل دو واکنش گرماگیر و گرمازا است. عملکرد این راکتورها دقیقاً شبیه به یک مبدل حرارتی پوسته و لوله است که به منظور تبادل و انتقال گرمای مؤثر، از لوله های بسیاری جهت سطح انتقال حرارت بزرگی استفاده می شود. در این روش، قادر به استفاده از گرما تلف شده نیز هستیم که یک راه مؤثر برای حفاظت انرژی است. راکتورها را می توان بر اساس نوع جریان به راکتورهای جریان همسو و غیرهمسو و بر اساس نوع کاتالیستی به راکتورهای بستر ثابت و بستر سیال طبقه بندی کرد. کوپلینگ حرارتی بین واکنش گرماده و گرماگیر را می توان به طور گسترده به سه گروه از جمله: کوپلینگ مستقیم^۱،

امروزه تکنولوژی یکپارچه سازی فرآیند (PI)^۱ یکی از روش های قابل توجه در مهندسی شیمی است. این تکنولوژی برای ترکیب چند فرآیند به منظور کاهش مصرف انرژی و مواد و هزینه ها و کاهش تولید گازهای گلخانه ای زیست محیطی و همچنین افزایش بازده مطرح شده است [۱۵]؛ بنابراین ایده استفاده از راکتورهای چندمنظوره مانند راکتورهای کوپل حرارتی، روشی جدید بر نتایج این تجزیه و تحلیل ها است. راکتورهای چندمنظوره^۲ مربوط به دسته ای از راکتورهایی است که از چندین فرآیند و یا واکنش باهم در یک راکتور انجام می شوند.

- 1- Process integration
- 2- Multi-functional reactors

3- Direct coupling



کوپلینگ احیا کننده^۱، کوپل بهبود یافته^۲ طبقه‌بندی کرد [۸]. از طرفی دیگر، با توجه به اهمیت تولید گاز سنتز به‌عنوان یکی از مواد اولیه ما در تولید مواد شیمیایی و سوخت‌ها در صنایع شیمیایی، باعث تحقیقاتی بر روی روش‌های تولید گاز سنتز با نسبت مناسب و همچنین به دست آوردن روش بهینه از لحاظ اقتصادی گردیده است. امروزه فرآیند جدیدی به نام تری‌ریفرمینگ متان، برای تولید گاز سنتز جایگزین روش‌های قدیمی تولید گاز سنتز شامل تبدیل با بخار آب، اکسیداسیون جزئی و تبدیل خود گرمایی شده است که از جمله ویژگی‌های شاخص این فرآیند، به حداقل رساندن مصرف انرژی، گازهای گلخانه‌ای و هزینه عملیاتی و افزایش بهره‌وری از راکتورهای چندمنظوره اشاره کرد.

فرآیند تری‌ریفرمینگ متان^۳ در واقع ترکیبی از واکنش‌های گرماگیر و گرماده با کسر مولی و شرایط عملیاتی بهینه است [۱] که علاوه بر تأمین گرمای مورد نیاز واکنش‌های گرماگیر، خود قادر به تأمین گرمای مورد نیاز جهت پیش برد واکنش‌های گرماگیر دیگر به روش انتقال حرارت مستقیم نیز است که در این پژوهش واکنش گرماگیر مدنظر ما فرآیند هیدروژن زدایی از متانول است که با فرآیند تری‌ریفرمینگ متان در یک راکتور دو لوله‌ای کوپل شده است. به‌منظور تولید مستقیم گاز سنتز با نسبت مطلوب هیدروژن به مونواکسید کربن از گاز طبیعی و ریفرمینگ دی‌اکسید کربن^۴، ریفرمینگ بخار^۵ و اکسیداسیون کامل متان^۶ در یک راکتور استفاده شده است. این فرآیند جدید توسط سانگ^۷ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ برای اولین بار پیشنهاد شد [۱۶]. در این فرآیند، واکنش‌های گرماگیر حرارت مورد نیاز خود را از واکنش گرمای اکسیداسیون جزئی متان تأمین می‌کنند، گرمای این فرآیند تا حدی است که می‌توان از آن در راکتورهای کوپل حرارتی به‌عنوان منبع تأمین حرارت استفاده کرد. خاجه^۸ و همکارانش [۱۱] عملکرد راکتور بستر سیال و بستر ثابت را برای تولید گازهای سنتز از طریق فرآیند تری‌ریفرمینگ متان را باهم مقایسه کردند که نتیجه این مقایسه افزایش ۱/۲٪ و ۶٪ به ترتیب در تبدیل متان و مصرف CO₂ در راکتور بستر سیال تری‌ریفرمینگ متان نشان می‌دهد و افزایش تبدیل متان، محصول هیدروژن و

مصرف گاز CO₂ و افت فشار کمتر آن نسبت به راکتور بستر ثابت نشان از برتری راکتور بستر سیال تری‌ریفرمینگ متان برای تولید گاز سنتز دارد. خاجه و همکارانش [۱۲] همچنین بهینه‌سازی راکتور بستر سیال برای تولید گاز سنتز از طریق فرآیند تری‌ریفرمینگ متان را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها این کار را با روش بهینه‌سازی تکامل تفاضلی (DE) انجام دادند که حاصل کار آن‌ها تبدیل متان، محصول هیدروژن و نسبت H₂/CO را به ترتیب ۹۹/۴٪، ۲/۱ و ۱/۴۸ نشان داد. فرنیایی^۹ و همکارانش [۶] تولید گازهای سنتزی را با استفاده از یک راکتور کوپل حرارتی با کوپل واکنش گرماگیر ریفرمینگ خشک متان با فرآیند تری‌ریفرمینگ متان را مدل‌سازی و شبیه‌سازی کردند که نتایج آن‌ها نشان داد که تبدیل متان در خروجی بخش‌های ریفرمینگ خشک متان و تری‌ریفرمینگ متان به ترتیب ۳۶٪ و ۳۹٪ رسید. فرنیایی و همکارانش [۷] همچنین در کار دیگری تولید هم‌زمان گاز سنتز از هر دو فرآیند ریفرمینگ بخار متان و تری‌ریفرمینگ متان را با استفاده از یک راکتور کوپل حرارتی مدل‌سازی کردند. در این طراحی، واکنش ریفرمینگ بخار متان با حرارت تولید شده از واکنش تری‌ریفرمینگ متان که جایگزین کوره در ریفرمر بخار معمولی است، انجام می‌گیرد. رهنما و همکارانش [۱۴] تولید گازهای سنتزی و هیدروژن را با استفاده از کوپل واکنش ریفرمینگ بخار متان و تری‌ریفرمینگ متان در یک راکتور کوپل حرارتی همراه با غشاء مدل‌سازی کردند. بنسون^{۱۰} و همکارانش [۱۷] کوپل واکنش تولید متانول از گازهای سنتزی حاصل از فرآیند تری‌ریفرمینگ متان را شبیه‌سازی و بهینه‌سازی کردند که نتایج کار آن‌ها نشان داد که فرآیند تری‌ریفرمینگ متان وقتی که با واکنش سنتز متانول یکپارچه می‌شود، روشی مقرون‌به‌صرفه‌ای برای استفاده از CO₂ موجود در گازهای سوختی است که به نوبه خود در کاهش آلودگی محیط‌زیست تأثیرگذار است.

واکنش هیدروژن زدایی یک واکنش برگشت‌پذیر و بسیار گرماگیر با شرایط عملیاتی [۳] است به‌طوری‌که محصولات می‌تواند به‌راحتی هیدروژن و به حالت اولیه بازگردانده شوند. واکنش هیدروژن زدایی از متانول به‌عنوان یک راه تولید هیدروژن و تا حدودی روی تولید متیل فرمیت متمرکز شده است و برای پیش بردش نیاز به منبع تأمین‌کننده حرارت دارد و با توجه به تحقیقات صورت گرفته دمای بهینه واکنش در محدوده و رنج دمایی ۳۲۴ تا ۳۲۵ کلوین و فشار کل راکتور

- 1- Regenerative coupling
- 2- Recuperative coupling
- 3- Tri-reforming of methane
- 4- Dry reforming of methane
- 5- Steam reforming of methane
- 6- Complete oxidation of methane
- 7- Song
- 8- Khajeh et al

9- Faarniaei et al
10- Benson et al

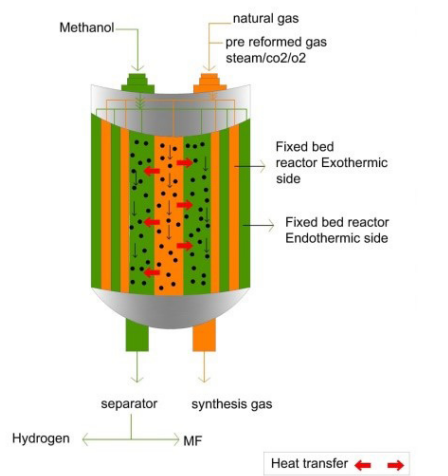
در ۵ بار تعیین شده است. همچنین کاتالیزور استفاده شده برای واکنش هیدروژن زدایی از متانول copper-chromit است [۱۰]. از جمله کارهایی که در زمینه کوپل این فرآیند با واکنش‌های گرماده صورت گرفته است، می‌توان به کار گوشه‌نشین^۱ و همکارانش [۹] اشاره کرد که کوپل حرارتی هیدروژن زدایی از متانول برای سنتز متیل فرمیت را مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. آن‌ها واکنش گرماگیر هیدروژن زدایی از متانول را در پوسته و واکنش گرمازای سنتز متانول را در لوله کوپل کردند. همچنین بختیاری^۲ و همکارانش [۲] از کوپلینگ حرارتی برای تولید متیل فرمیت، هیدروژن و دی متیل اتر به همراه غشاء استفاده کرده‌اند.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی عملکرد راکتور کوپل حرارتی دو فرآیند تری ریفورمینگ متان و هیدروژن زدایی از متانول در بستر ثابت و سیال در تبدیل متان و بازده تولید هیدروژن و نسبت تولید گازهای سنتزی است.

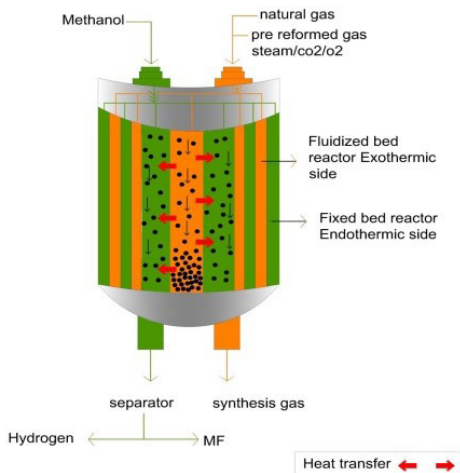
۲- بخش نظری

مواد و تجهیزات

در این پژوهش در شکل (۱) دو راکتور کوپل شده از نظر بستر کاتالیستی با یکدیگر به این صورتی که بخش گرمازای آن یکبار بستر ثابت و یکبار بستر سیال مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. این راکتور از دو لوله‌ی متحدالمرکز تشکیل شده است که در لوله میانی واکنش تری‌ریفورمینگ متان روی کاتالیستی بر پایه نیکل و در پوسته واکنش هیدروژن زدایی از متانول روی کاتالیست copper-chromit انجام می‌گیرند. گرمای مورد نیاز واکنش گرماگیر و گرمای تولید شده توسط واکنش گرمازا از طریق دیواره‌ی لوله‌ها انتقال می‌یابد. دمای خوراک بخش گرماده راکتور با دمای ۱۱۰۰ کلوین و فشار ۲۰ بار و خوراک بخش گرماگیر آن با دمای ۵۱۰ کلوین و فشار ۵ بار وارد راکتور کوپل حرارتی می‌شوند.



1- Goosheneshin et al
2- Bakhtyari et al



شکل ۱: نمایی از دستگاه راکتور کوپل حرارتی فرآیند تری ریفورمینگ متان و هیدروژن زدایی از متانول در بستر ثابت و بستر سیال

۳- مدل سازی ریاضی فرآیند تری ریفورمینگ در بستر

سیال

معادله موازنه جرم برای فاز حباب

(۱)

$$\delta_j k c_i a_{bj} (y_{ie,j} - y_{ib,j}) - \frac{\delta_j}{A_c} \frac{dF_{i,j}^b}{dz} + \delta_j \cdot \rho_s \cdot \gamma_j \sum_{k=1}^N r_{bi,j,k} = 0$$

r_i سرعت واکنش، dz اندازه المان در جهت حرکت سیال، A_c سطح عبور جریان گاز، δ حجم حباب به حجم بستر (کسر جرمی)، ρ_s دانسیته بستر کاتالیستی و γ هم حجم کاتالیست به حجم حباب، k ضریب انتقال جرم و a_{bj} سطح مقطع حباب است.

معادله موازنه جرم برای فاز امولسیون

(۲)

$$-\frac{(1-\delta_j)}{A_c} \frac{d(F_{i,j}^e)}{dz} + (1-\delta_j) \rho_e \sum_{k=1}^N \eta_j r_{bi,j,k} - \delta_j k c_i a_{bj} (y_{ib,j} - y_{ie,j}) = 0$$

در معادله فوق r_i سرعت واکنش، dz اندازه المان در جهت حرکت سیال، A_c سطح عبور جریان گاز، $(1-\delta)$ حجم امولسیون به حجم بستر (کسر جرمی)، ρ_e دانسیته فاز امولسیون و k ضریب انتقال جرم و a_{bj} سطح مقطع حباب و η_j فعالیت کاتالیست را دارا است.

منابع	مواد
[۴]	$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s} \left[\frac{d_p \rho_g u_{mf}}{\mu} \right]^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s} \left[\frac{d_p \rho_g u_{mf}}{\mu} \right] = Ar$
[۴]	$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2}$
[۱۳]	$d_{bm} = 0.65 \left[\frac{\pi}{4} D^2 (u_0 - u_{mf}) \right]^{0.4}$ $d_{bo} = 0.376 (u_0 - u_{mf})^2$ $d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \exp(-0.3z / D)$
[۵]	$k_{be} = \frac{u_{mf}}{3} + \left[(4D_{mf} \varepsilon_{mf} u_b / \pi d_b) \right]^{1/2}$
[۱۳]	$u_b = u - u_m + 0.711 \sqrt{g d_b}$
[۴]	$a_b = 6\delta / d_b$
[۴]	$\delta = (u - u_{mf}) / u_b$
[۴]	$\rho_e = \rho_p (1 - \varepsilon_{mf})$

$$\frac{c_p}{Ac} \frac{d(T_{f,j}, F_j)}{dz} = \pm \frac{\pi D_j}{A_c} U_{1-2} (T_1^e - T_2^e) + (1 - \delta_j) \rho_e \left(\sum_{j=1}^N r_{g,j} (-\Delta H_{f,j}) \eta_j \right) + \delta_j \gamma_j \rho_b \sum_{j=1}^N \eta_j r_{g,j} (-\Delta H_{f,j}) = 0$$

در این معادله q شار گرمای ورودی و خروجی از المان، η_j فعالیت کاتالیست، ρ_b دانسیته بستر کاتالیستی و ρ_e دانسیته فاز امولسیون و $H\Delta$ گرمای ناشی از واکنش، C_{pg} گرمای ویژه در فشار ثابت، U ضریب کلی انتقال حرارت دیواره و T دما می‌باشد.

۴- شرایط مرزی

با توجه به پایا بودن سیستم شرایط اولیه‌ای در زمان $t=0$ برای این مدل سازی نداریم و به دلیل اینکه معادلات جرم، انرژی و افت فشار در این شبیه سازی مرتبه اول هستند پس فقط به یک شرایط مرزی برای هر کدام از آن‌ها نیاز داریم. برای شرایط مرزی این مدل سازی چون پارامترهای ورودی به راکتور مانند دمای ورودی خوراک، فشار ورودی و شدت جریان گاز ورودی مشخص هستند، می‌تواند به شرح زیر باشد:

$$Z=0 \quad ,, \quad T_e = T_b = T_0 \quad y_i = y_{i0} \quad F_i = F_{i0} \quad (۴)$$

۵- محاسبه بازده و درصد تبدیل

به منظور محاسبه بازده تولید هیدروژن و میزان درصد تبدیل متان در راکتور تری ریفرمینگ متان از معادله‌های (۵) و (۶) و همچنین برای محاسبه بازده تولید هیدروژن و میزان درصد تبدیل متانول در راکتور هیدروژن زدایی از متانول از معادله‌های (۷) و (۸) استفاده شده است.

(۵)

$$Hydrogen - yield = \frac{H_{2,out} - H_{2,in}}{CH_{4,in}} \quad (۶)$$

$$Methane - conversion = \frac{CH_{4,in} - CH_{4,out}}{CH_{4,in}} \quad (۷)$$

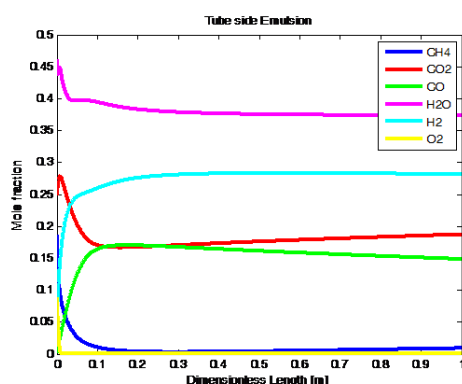
$$Hydrohen - yield = \frac{H_{2,out} - H_{2,in}}{CH_3OH_{in}} \quad (۸)$$

$$CH_3OH - conversion = \frac{CH_3OH_{in} - CH_3OH_{out}}{CH_3OH_{in}}$$

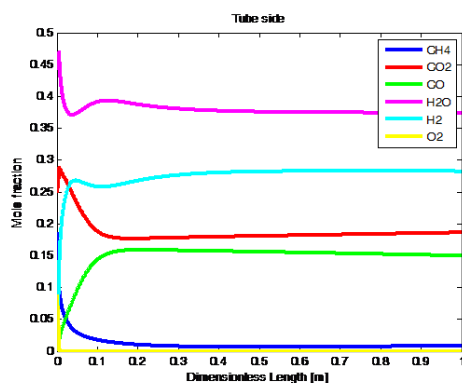
۶- اعتبار سنجی مدل

به منظور اعتبار سنجی مدل، ابتدا داده‌های به دست آمده در مدل سازی راکتور تری ریفرمینگ متان قبل از بکار گیری در راکتور کوپل حرارتی در این تحقیق با داده‌های به دست آمده از مدل سازی و بهینه سازی فرآیند تری ریفرمینگ متان در بستر ثابت که توسط عرب ابو سعدی و همکارانش [۱] صورت گرفته است، مقایسه شده که نتایج در جدول (۷) ارائه گردیده است و همچنین مدل سازی راکتور تری ریفرمینگ متان در بستر سیال با مدل سازی راکتور تری ریفرمینگ متان در بستر ثابت مورد مقایسه و بررسی قرار گرفته است که در جدول (۷) قابل مشاهده است.

فرآیند باشد. در نتیجه میزان کسر مولی متان در خروجی کوپل راکتور بستر سیال نسبت به بستر ثابت بیشتر است. در ابتدای طول راکتور یک افزایش شدید و سپس یک کاهش شدید در کسر مولی آب و دی‌اکسید کربن به وجود آمده است. تفاوت اصلی بین کسر مولی آب و دی‌اکسید کربن در نیمه دوم طول راکتور می‌باشد؛ بنابراین خروجی کسر مولی آب و دی‌اکسید کربن به ترتیب از کوپل راکتور بستر سیال نسبت به بستر ثابت کمتر، بیشتر است. مقدار خروجی کسر مولی منواکسید کربن و هیدروژن به علت دمای کمتر در نیمه دوم راکتور بستر سیال و انجام واکنش WGSR در آن مناسب‌تر و در نتیجه هر دو کسر مولی در بستر سیال بیشتر از بستر ثابت کاهش یافته است.



شکل ۲: نمودار کسر مولی اجزاء در راکتور تری ریفرمینگ متان در بستر ثابت



شکل ۳: نمودار کسر مولی اجزاء در راکتور تری ریفرمینگ متان در بستر سیال

در شکل (۴) مدل‌سازی بازده تولید هیدروژن در بستر ثابت و بستر سیال به ترتیب ۱/۸، ۱/۷۵ به دست آمده است. پس بازده تولید هیدروژن در بخش گرمای راکتور کوپل حرارتی بستر ثابت عملکرد مناسب‌تری دارد.

پارامترها	نتایج مدل‌سازی [۳]	نتایج مدل‌سازی در این تحقیق در بستر سیال	نتایج مدل‌سازی در این تحقیق در بستر سیال	درصد خطای نسبی در بستر ثابت	درصد خطای نسبی در بستر سیال
کسر مولی اجزا (mol%)					
CO ₂	۱۸/۱۸	۱۷/۵۴	۱۷/۸۳	۳/۵	۱/۹
CO	۱۷/۵۴	۱۶/۱۵	۱۵/۸۴	۷/۹	۹/۶
H ₂	۲۲/۱۳	۲۸/۲۳	۲۸/۱۲	۲۷/۵۶	۲۷/۴۲
CH ₄	۰/۰۶	۰/۴۲	۰/۵۳	۸۵/۷	۸۸/۶
H ₂ O	۴۰/۳۷	۳۷/۶۴	۳۷/۵۶	۷/۵	۷/۷
N ₂	۱/۷۲	۱/۷۲	۱/۷۲	۰	۰
درصد تبدیل متان	۹۹/۶	۹۷/۱	۹۵/۲		

با توجه به این جدول و تطابق نسبی می‌توان دریافت، نتایج حاصل از کوپل حرارتی تری ریفرمینگ متان با فرآیند هیدروژن زدایی از متانول در این تحقیق قابل انجام است.

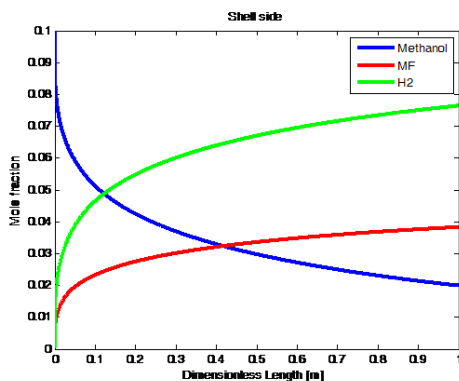
۷- نتیجه‌ها و بحث

نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرآیند تری ریفرمینگ متان در بخش گرماده راکتور

نتایج حاصل از مدل‌سازی فرآیند تری ریفرمینگ متان در بستر ثابت و بستر سیال در شکل (۳،۲) نشان داد که رفتار کسر مولی در هر دو بستر تا حدودی یکسان بوده است، برای درک بهتر این موضوع به مقایسه رفتار تک‌تک کسر مولی اجزاء می‌پردازیم. کسر مولی متان در ابتدای راکتور کاهش شدیدی داشته به علت انجام واکنش احتراق، پس اکسیژن در ابتدای راکتور به‌طور کامل مصرف می‌شود و هم‌زمان کسر مولی آب و دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد. گرمای تولیدی از این واکنش‌ها در طول راکتور، باعث پیش برد واکنش‌های گرماگیر تری ریفرمینگ متان خواهد شد و از آن طرف کسر مولی منواکسید کربن و هیدروژن به علت پیشرفت این واکنش‌های گرماگیر افزایش یافته است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که واکنش اکسیداسیون متان در ابتدای راکتور کنترل‌کننده شرایط است و وقتی این واکنش به تعادل می‌رسد، واکنش‌های گرماگیر متان کنترل‌کننده شرایط در طول راکتور هستند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، کسر مولی متان در بستر سیال، در نیمه دوم طول راکتور نسبت به بستر ثابت کمتر کاهش یافته است و حتی کمی رو به افزایش است که علت آن می‌تواند ناشی از تبادل حرارت بیشتر با بخش گرماگیر

نتایج حاصل از مدل‌سازی فرآیند هیدروژن زدایی از متانول در بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی

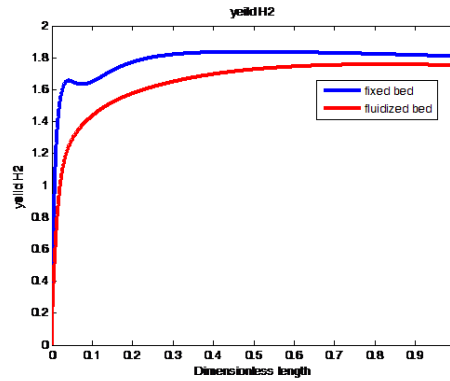
متانول به‌عنوان خوراک وارد بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی می‌شود و طی یک واکنش گرماگیر هیدروژن و متیل فرمیت به‌عنوان محصولات واکنش از راکتور خارج می‌شوند. کسر مولی سه ماده متانول، هیدروژن و متیل فرمیت را در شکل (۷) مشاهده می‌کنید. کسر مولی متانول به‌عنوان ماده اولیه در طول راکتور کاهش می‌یابد و با توجه به معادله سینتیکی واکنش با کاهش کسر مولی متانول در طول راکتور، کسر مولی هیدروژن و متیل فرمیت نسبت به ضرایب استوکیومتری معادله سینتیکی واکنش در طول راکتور افزایش می‌یابند و این نتایج نشان‌دهنده این است که کوپل انجام‌شده برای تولید محصولات این راکتور مناسب بوده است؛ بنابراین در این گراف به نسبت افزایش تولید هیدروژن در بخش گرماگیر، متیل فرمیت در این کوپل حرارتی بیشتر تولید شده و از آن‌سوی متانول بیشتری مصرف شده است.



شکل ۷: نمودار کسر مولی فرآیند هیدروژن زدایی از متانول

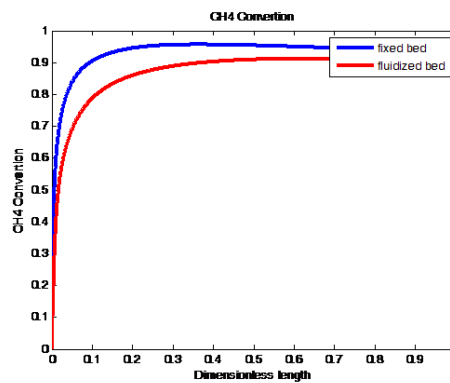
نتایج حاصل از تغییر دمای خوراک در راکتور بستر ثابت بخش گرماده

در این کار دمای بهینه ۱۱۰۰ کلوین را برای بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی انتخاب کردیم. باین‌وجود لازم است که تأثیر تغییرات دمای بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی را بر میزان تبدیل متان و متانول و همچنین بازده تولید هیدروژن در دو بخش این راکتور کوپل حرارتی را مورد بررسی قرار دهیم. تغییرات رنج دمایی ۹۵۰ تا ۱۱۵۰ کلوین انتخاب شده است. می‌توان در شکل (۸) به میزان تبدیل ۹۵/۳ درصد از متان در دمای ۱۱۵۰ کلوین و در شکل (۹) میزان تبدیل ۷۹/۳۱ درصد از متانول در دمای ۱۱۵۰ کلوین رسید.

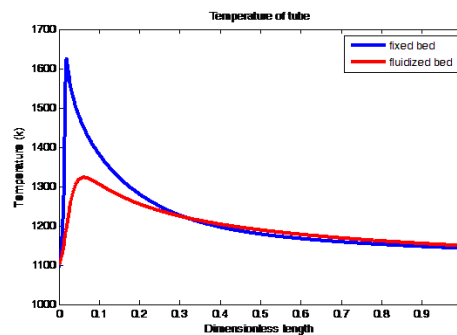


شکل ۴: نمودار مقایسه بازده تولید هیدروژن در کوپل حرارتی فرآیند گرماده

با توجه به شکل (۵) میزان تبدیل متان در بستر ثابت و بستر سیال به ترتیب ۹۲/۹، ۹۰ درصد به‌دست‌آمده است. پس راکتور کوپل حرارتی بخش گرماده، در بستر ثابت عملکرد بهتری را در تبدیل متان دارد. نسبت H_2/CO در راکتور بستر ثابت و سیال به ترتیب ۲/۱، ۲۰/۹۴ به‌دست‌آمده است.



شکل ۵: نمودار مقایسه تبدیل متان در کوپل حرارتی فرآیند گرماده. شکل (۶) پروفایل دمایی تری ریفرورمینگ متان در بستر ثابت و بستر سیال را نشان می‌دهد. دمای فرآیند تری ریفرورمینگ متان در بستر ثابت بسیار بالاتر از بستر سیال است که این افزایش دما مشکل کنترل حرارتی را به دنبال خواهد داشت و درنهایت منجر به ایجاد نقاط داغ در راکتور و خراب شدن کاتالیست می‌شود.

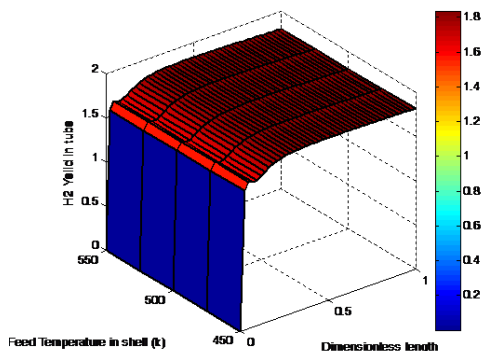


شکل ۶: نمودار پروفایل دمایی در کوپل حرارتی فرآیند گرماده

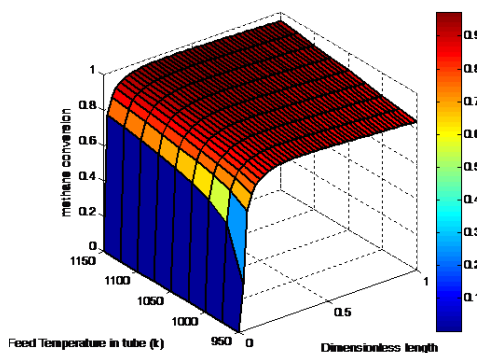


نتایج حاصل از تغییر دما در بخش گرماگیر

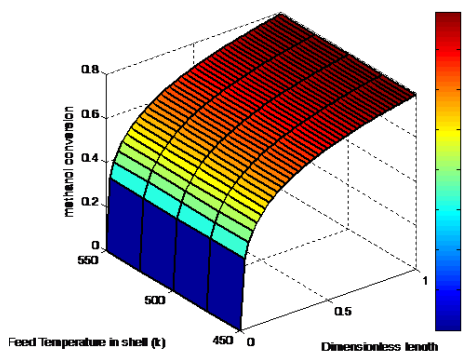
در این بخش تأثیر دماهای مختلف روی نتایج این مدل‌سازی مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل‌های (۱۰) تا (۱۲) مشاهده می‌کنید، افزایش دمای بخش گرماگیر بر میزان تبدیل متان به $92/07$ کاهش یافته و بازده تولید هیدروژن هم به $1/8$ کاهش یافته است. در شکل (۱۲) افزایش دما تا 550 کلون تأثیر چندانی روی میزان تبدیل متانول از دمای 520 به بعد را ندارد.



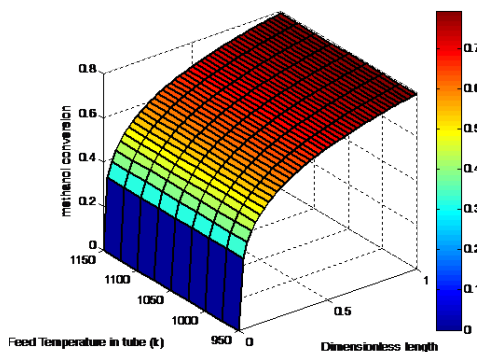
شکل ۱۱: تأثیر دماهای مختلف بر بازده تولید هیدروژن در بخش گرماگیر



شکل ۸: تأثیر دماهای مختلف بر میزان تبدیل متان در بستر ثابت



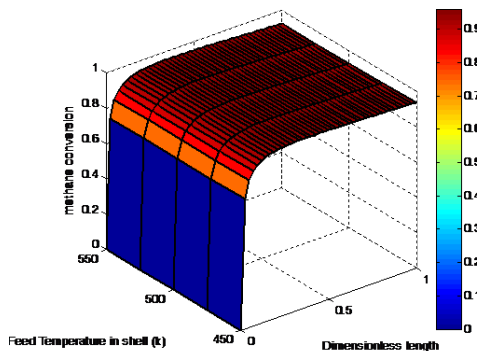
شکل ۱۲: تأثیر دماهای مختلف بر میزان تبدیل متانول در بخش گرماگیر



شکل ۹: تأثیر دماهای مختلف بر میزان تبدیل متانول در بستر ثابت

۸- نتیجه‌گیری

کوپل حرارتی مورد استفاده در این تحقیق، کوپل حرارتی بهبود یافته می‌باشد. در این کوپل واکنش‌های گرمازا و گرماگیر با کاتالیزور مربوط به خودشان از هم جدا شده‌اند و مانند یک مبدل حرارتی پوسته و لوله عمل می‌کنند. ساختمان این مبدل‌ها شامل تعدادی لوله است که در داخل یک استوانه‌ای جای گرفته است و بدون اینکه به‌طور مستقیم با یکدیگر برخورد کنند، از طریق دیواره فلزی لوله‌ها با یکدیگر تبادل حرارت خواهند داشت. در این تحقیق، کوپل حرارتی بهبود یافته را در دو بستر ثابت و سیال مدل‌سازی و سپس نتایج را مقایسه کرده‌ایم. بستر ثابت شرایط مناسب‌تری نسبت به بستر سیال برای انجام فرآیند تری ریفورمینگ متان در بخش گرمازای کوپل حرارتی فراهم است به‌طوری‌که میزان تبدیل متان در بستر ثابت و بستر سیال به ترتیب $92/9$ ، 90 و میزان تولید هیدروژن نیز در بستر ثابت و سیال به ترتیب $1/75$ ، $1/8$



شکل ۱۰: تأثیر دماهای مختلف بر میزان تبدیل متان در بخش گرماگیر

۹- فهرست نمادها

A_c	سطح مقطع عرضی هر تیوب (m^2)	به دست آمده است چون در بستر ثابت، تبادل حرارت کمتری نسبت به بستر سیال بین بخش های گرماده و گرماگیر صورت می پذیرد و در نتیجه بیشتر حرارت حاصل از انجام واکنش گرمازای اکسیداسیون متان صرف انجام واکنش های گرماگیر فرآیند تری ریفورمینگ متان می شود چون دمای فرآیند تری ریفورمینگ متان در بستر ثابت بیشتر از دمای فرآیند در بستر سیال است. به طور کلی کوپل بستر ثابت فرآیند تری ریفورمینگ متان و هیدروژن زدایی از متانول باهدف تولید مطلوب تر تبدیل متان و بازده هیدروژن نسبت به کوپل بستر سیال دو فرآیند مناسب تر است. به همین خاطر تأثیر تغییرات دما روی عملکرد کوپل حرارتی بستر ثابت را مورد بررسی قرار داده ایم و به این نتیجه رسیدیم که با افزایش دمای خوراک بخش گرماده به مقدار ۱۱۵۰ کلوین می توان به ترتیب به میزان درصد تبدیل متان، بازده تولید هیدروژن ۹۵/۳، ۱/۸۴ رسید و همچنین می توان به درصد تبدیل متانول ۷۹/۳۱ دست یافت. افزایش دمای فرآیند هیدروژن زدایی از متانول به میزان ۵۵۰ کلوین در بخش گرماگیر راکتور، باعث کاهش میزان درصد تبدیل متان و بازده تولید هیدروژن شده است که مقدار آن ها به ترتیب ۹۲/۰۷، ۱/۸ است ولی چندان تأثیری بر میزان تبدیل متانول از رنج دمایی ۵۲۰ به بعد را ندارد، پس به همین دلیل دمای ۵۲۰ کلوین را به عنوان دمای مطلوب ورودی بخش گرماگیر راکتور انتخاب می کنیم. کوپل فرآیند تری ریفورمینگ متان در بستر سیال برای فرآیند هیدروژن زدایی از متانول در بخش گرماگیر کوپل مطلوب تر است چون در این حالت حرارت بیشتری از دیواره بین دو بخش راکتور گرماده و گرماگیر راکتور انتقال می یابد. استفاده از غشاء در دیواره های دو بخش گرماده و گرماگیر راکتور کوپل حرارتی دو فرآیند تری ریفورمینگ متان و هیدروژن زدایی از متانول، برای جداسازی هیدروژن حاصل از فرآیندها می تواند پیشنهاد خوبی باشد، چون تجهیزات جداسازی هیدروژن از متانول را در خروجی بخش گرماگیر حذف می کند و در نتیجه از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می باشد. همچنین به علت تولید حرارت بالای فرآیند تری ریفورمینگ متان می توان از یک راکتور سه لوله ای متحدالمرکز استفاده کرد، به طوری که فرآیند تری ریفورمینگ متان را در لوله میانی به عنوان منبع تأمین حرارت بین دو بخش گرماگیر قرار داد و همچنین استفاده از غشاء انتخابی اکسیژن در بخش گرمازای راکتور کوپل حرارتی می تواند باعث تزریق تدریجی اکسیژن به فرآیند تری ریفورمینگ متان شود که نتیجه این کار علاوه بر افزایش عمر کاتالیست، عملکرد فرآیند تری ریفورمینگ متان را هم بهبود می دهد.
A_i	سطح داخلی هر تیوب (m^2)	
A_o	سطح خارجی هر تیوب (m^2)	
A_r	عدد ارشمیدس	
a_b	سطح مقطع فاز حباب (m^{-1})	
C_{pg}	گرمای ویژه مخلوط گازی در فشار ثابت ($j.mol^{-1}$)	
C_i	غلظت جزء i ($mol.m^3$)	
C_t	غلظت کل ($mol.m^3$)	
D_i	قطر داخلی تیوب (m)	
D_o	قطر خارجی تیوب (m)	
d_p	قطر ذره (m)	
dp	گرادیان فشار (bar)	
F_i	نرخ جریان مولی جزء i ($mol.s^{-1}$)	
F_t	نرخ جریان مولی کل ($mol.s^{-1}$)	
h_i	ضریب انتقال حرارت جابجایی بین فاز سیال و دیواره تیوب در بخش گرماده راکتور ($w.m^{-2}.k^{-1}$)	
h_o	ضریب انتقال حرارت جابجایی بین فاز سیال و دیواره تیوب در بخش گرماگیر راکتور ($w.m^{-2}.k^{-1}$)	
k_1	ثابت سرعت واکنش برای اولین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	
k_2	ثابت سرعت واکنش برای دومین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	
k_3	ثابت سرعت واکنش برای سومین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	
k_{4a}	اولین ثابت سرعت واکنش برای چهارمین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	
k_{4b}	دومین ثابت سرعت واکنش برای چهارمین معادله سرعت	
k_{bei}	سرعت انتقال جرم اجزاء برای بستر سیال ($m.s^{-1}$)	
k_w	ضریب انتقال حرارت هدایتی دیواره راکتور ($g.mol^{-1}$)	
L	طول راکتور (m)	
MW_i	وزن مولی جزء i ($g.mol^{-1}$)	
N	تعداد اجزاء استفاده شده در مدل سازی	
P	فشار کل (bar)	
P_i	فشار جزئی اجزاء واکنش (bar)	
r_i	سرعت واکنش جزء i ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	
r_{bi}	سرعت واکنش اجزاء در فاز حباب ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	
r_{ei}	سرعت واکنش اجزاء در فاز امولسیون ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	
RI	سرعت واکنش برای اولین واکنش ریفورمینگ متان با بخار ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)	





	R_2	سرعت واکنش برای دومین واکنش ریفرمینگ متان با بخار ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
	R_3	سرعت واکنش جابجایی آب-گاز ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
	R_4	سرعت واکنش برای اکسیداسیون متان ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
	R	ثابت جهانی گازها ($\text{j.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$)
	R_p	شعاع ذرات (m)
	R_e	عدد رینولدز
	T	دما (k)
	U_b	سرعت در فاز حباب (m.s^{-1})
	U_g	سرعت سیال (m.s^{-1})
	U	ضریب انتقال حرارت کلی بین بخش‌های گرماده و گرماگیر راکتور ($\text{w.m}^{-2}.\text{k}^{-1}$)
	V_{ci}	حجم بحرانی جزء i (cm.mol^{-1})
	y_i	کسر مولی جزء i (mol.mol^{-1})
	y_{ib}	کسر مولی اجزاء در فاز حباب
	y_{ie}	کسر مولی اجزاء در فاز امولسیون
حروف یونانی		
	α	اکتیویته کاتالیست
	$\Delta H_{f,i}$	آنتالپی واکنش‌ها
	ε_B	کسر فضای خالی
	η	استوکیومتری واکنش
	μ	ویسکوزیته فاز سیال ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
	ρ	دانسیته فاز سیال (kg.m^{-3})
	ρ_e	دانسیته فاز امولسیون (kg.m^{-3})
	ρ_b	دانسیته بستر کاتالیست (kg.m^{-3})
	φ_s	میزان کرویت ذرات
زیرنویس‌ها		
	b	بستر ذرات
	mf	حالت حداقل سیالیت
	p	ذرات جامد
	g	سیال عامل
	b	فاز حباب
	e	فاز امولسیون
10- مراجع		
1. Aboosadi, Z. A., Jahanmiri, A., & Rahimpour, M. (2011). Optimization of tri-reformer reactor to produce synthesis gas for methanol production using differential evolution (DE) method. <i>Applied Energy</i> , 88(8), 2691-2701.		
2. Bakhtyari, A., Mohammadi, M., & Rahimpour, M. R. (2015). Simultaneous production of dimethyl ether (DME), methyl formate (MF) and hydrogen from methanol in an integrated thermally coupled membrane reactor. <i>Journal of Natural Gas Science and Engineering</i> , 26, 595-607.		
3. Barbieri, G., & Di Maio, F. P. (1997). Simulation of the methane steam re-forming process in a catalytic Pd-membrane reactor. <i>Industrial & engineering chemistry research</i> , 36(6), 2121-2127.		
4. Daizo, K., & Levenspiel, O. (1991). <i>Fluidization engineering</i> .		
5. Davidson, j.F., Harisson, D. (1963). <i>Fluidized particles</i> . Cambridge university press, New York.		
6. Farniaei, M., Abbasi, M., Rahnama, H., Rahimpour, M. R., & Shariati, A. (2014). Syngas production in a novel methane dry reformer by utilizing of tri-reforming process for energy supplying: modeling and simulation. <i>Journal of Natural Gas Science and Engineering</i> , 20, 132-146.		
7. Farniaei, M., Rahnama, H., Abbasi, M., & Rahimpour, M. R. (2014). Simultaneous production of two types of synthesis gas by steam and tri-reforming of methane using an integrated thermally coupled reactor: mathematical modeling. <i>International Journal</i>		

thermally coupling of steam and tri-reforming of methane with membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1779-1792.

15. Ramaswamy, R. (2006). Steady-state and dynamic reactor models for coupling exothermic and endothermic reactions. Washington University. Ph. D thesis.
16. Song, C. (2001). Tri-reforming: a new process for reducing CO₂ emissions. *Chemical innovation*, 31(1), 21-26.
17. Zhang, Y., Cruz, J., Zhang, S., Lou, H. H., & Benson, T. J. (2013). Process simulation and optimization of methanol production coupled to tri-reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(31), 13617-13630.
8. Friedler, F. (2010). Process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction. *Applied Thermal Engineering*, 30(16), 2270-2280.
9. Goosheneshin, A., Maleki, R., Iranshahi, D., Rahimpour, M., & Jahanmiri, A. (2012). Simultaneous production and utilization of methanol for methyl formate synthesis in a looped heat exchanger reactor configuration. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(6), 661-672.
10. Huang, X., Cant, N., Wainwright, M., & Ma, L. (2005). The dehydrogenation of methanol to methyl formate: Part II. The effect of chromia on deactivation kinetics for copper-based catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(3), 403-411.
11. Khajeh, S., Aboosadi, Z. A., & Honarvar, B. (2014). A comparative study between operability of fluidized-bed and fixed-bed reactors to produce synthesis gas through tri-reforming. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 19, 152-160.
12. Khajeh, S., Aboosadi, Z. A., & Honarvar, B. (2015). Optimizing the fluidized-bed reactor for synthesis gas production by tri-reforming. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 407-416.
13. Mori, S., & Wen, C. (1975). Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds. *AIChE journal*, 21(1), 109-115.
14. Rahnema, H., Farniaei, M., Abbasi, M., & Rahimpour, M. R. (2014). Modeling of synthesis gas and hydrogen production in a



Comparing the modeling of thermal coupling of the catalytic processes of methane triforming and methanol dehydrogenation in fixed and fluid beds

Marjan Zare^{1*} Z. Arab Aboosadi²

1-M.Sc On chemical engineering at Islamic Azad University, Shiraz, Iran

2- Department of chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad Univvrsity, Marvdasht, Iran

Corresponding Author, Email: zaraboosdi@yahoo.com

Abstract

In this configuration, the thermal couplings of two processes in terms of catalytic bed have been studied. The catalytic bed contains a fix bed and a fluid bed. The processes under study in this project are the methane tri-reforming process in the calefactory section and the methanol dehydrogenation process in the endothermic section, which are carried out separately in the plug reactor. In this modeling, once a methane tri-reforming process in a fixed bed and once in a fluid bed with a methanol dehydrogenation process in a fixed bed in improved coupling method are coupled, and their results have been studied and compared. The results of this modeling indicate the feasibility of coupling of the two processes. In this project, a homogeneous, one-dimensional and stable model is proposed to predict the behavior of these reactors. The rates of methane conversion in the fixed bed and in the fluid bed in the calefactory section were obtained as 92.9% and 90%, respectively; and the yields of hydrogen in the fixed bed and fluid bed were obtained as 1.8 and 1.75, respectively; and the H₂/CO ratio in the fixed bed and fluid bed ware obtained as 1.94 and 2.02, respectively. Generally, according to the results, the yield of the fixed bed coupling for this configuration is more favorable in methane conversion and yields of hydrogen than that of the fluid bed coupling.

Keywords: Methane Tri-Reforming, Methanol Dehydrogenation, Fixed Bed, Fluid Bed, Thermal Coupling Reactor.

