

مقایسه عملکرد تری ریفرمرهای بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبابی دوغابی جهت تولید گاز سنتز

میثم عبدشیخی^۱، زهرا عرب ابوسعدی^۲

۱- ایران، فارس، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات فارس، گروه مهندسی شیمی

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

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

نویسنده مسئول، ایمیل: mh.saberi@semnan.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۵

چکیده

تری ریفرمینگ یک ترکیب کمک گرفته از ریفرمینگ دی اکسید کربن، ریفرمینگ بخار و اکسیداسیون جزئی متان برای تولید گاز سنتز در یک رآکتور است. در این مقاله، عملکرد رآکتور تری ریفرمر ستون حبابی دوغابی با رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر شناور مقایسه شده است. فرایند رآکتور ستون حبابی دوغابی در شرایط پایدار تحلیل شد و با مقایسه نتایج شبیه سازی رآکتور سنتز متانول و داده های (Air Products' (1991) RUN E-8.1، معتبر سازی مدل انجام شد. تبدیل متان در رآکتور تری ریفرمر ستون حبابی دوغابی نسبت به رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر شناور به ترتیب ۶/۳۳ درصد و ۶/۶۶ درصد کاهش و همچنین بازده هیدروژن ۰/۵۸ درصد و ۱۸ درصد کاهش پیدا کرد. در رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر سیال برای تولید متانول، دمای بستر کاتالیستی به ترتیب ۱۷۸۰ و ۱۴۳۲ کلوین بود ولی این پیکربندی جدید، دمای بستر کاتالیستی را به دلیل اختلاط بی نظیر به ۱۱۵۷/۵ کلوین کاهش داد.

کلمات کلیدی: رآکتور ستون حبابی دوغابی، رآکتور بستر ثابت، رآکتور بستر شناور، تری ریفرمر، گاز سنتز.

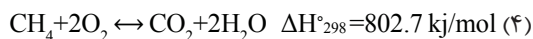
۱- مقدمه

جزئی متان در یک رآکتور همراه می شوند. واکنش های گرماگیر حرارت مورد نیاز خود را از واکنش های گرمازا تأمین می کنند [۳]. در سال های گذشته، تفکرات متعددی در ارتباط با تری ریفرمینگ منتشر شده است. سانگ در سال ۲۰۰۱، تری ریفرمینگ متان را در مقیاس آزمایشگاهی پیشنهاد کرد [۴]. عرب ابوسعدی و همکاران در سال ۲۰۱۱، تولید گاز سنتز جهت خوراک واحد متانول با استفاده از تری ریفرمینگ را برای رآکتور بستر ثابت بهینه سازی کردند. رآکتور به صورت لوله ای، دارای طول و قطر ۲ متر و با کاتالیست Ni/Al_2O_3 پر شده بود. از آنجا که دمای بالا باعث تخریب بستر کاتالیستی می شود، در این رآکتور دمای نقاط داغ بستر کاتالیستی به ۱۶۸۰ کلوین رسید [۳].

گاز سنتز ماده اولیه بسیار باارزشی جهت تولید مواد متنوع شیمیایی است. با استفاده از این گاز و فرایندهای مختلف می توان مواد شیمیایی متنوعی را تولید کرد. در موارد مصرف در صنعت، با توجه به فرایندی که گاز در آن مورد استفاده قرار می گیرد، نسبت های مختلف لازم است که برای تولید متانول، نسبت ۱/۵ تا ۲ مطلوب است [۱ و ۲].

تری ریفرمینگ یک فرایند جدید برای تولید مستقیم گاز سنتز با نسبت مطلوب هیدروژن به مونواکسید کربن به وسیله ریفرمینگ متان با استفاده از گاز طبیعی است. در این فرایند، ریفرمینگ دی اکسید کربن، ریفرمینگ بخار و اکسیداسیون





سرعت واکنش‌های (۱)، (۲)، (۳) و (۴) به صورت R_1 ، R_2 ، R_3 و R_4 ارائه شده‌اند [۳]:

$$R_1 = \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_I} \right) \times \frac{1}{\phi^2} \quad (۵)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}^{3.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_{II}} \right) \times \frac{1}{\phi^2} \quad (۶)$$

$$R_3 = \frac{k_3}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_{III}} \right) \times \frac{1}{\phi^2} \quad (۷)$$

$$R_4 = \frac{k_{4a} p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^c p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^c p_{\text{O}_2})^2} + \frac{k_{4b} p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^c p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^c p_{\text{O}_2})} \quad (۸)$$

$$\phi = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (۹)$$

در روابط (۵)، (۶)، (۷)، (۸) و (۹)، k_j ثابت سرعت واکنش برای زامین سرعت معادله، p_i فشار جزئی ماده i در فاز واکنش و K_i ثابت تعادلی برای ماده i هستند. فاکتورهای تأثیر، برای محاسبه محدوده انتقال درون ذره‌ای استفاده می‌شوند و برابر هستند با [۷]:

$$\eta_1 = 0.07 \quad \eta_2 = 0.06 \quad \eta_3 = 0.7 \quad \eta_4 = 0.05$$

۲-۲- مدل ریاضی

در این مدل از فرضیات زیر استفاده شده است:

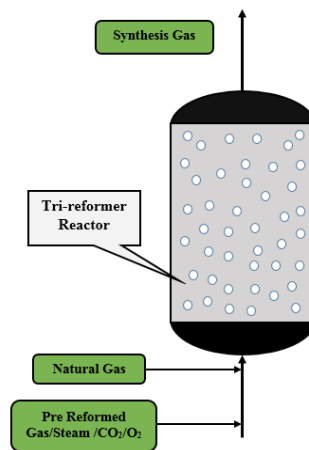
۱. رآکتور در شرایط پایدار کار می‌کند.
۲. توزیع شعاعی غلظت قابل صرف نظر کردن است.
۳. برای فاز گاز، جریان پلاگ در نظر گرفته شده است.
۴. برای فاز دوغاب مدل نفوذ محوری در نظر گرفته شده است.
۵. رفتار گاز ایدئال فرض شده است.
۶. اتلاف حرارت از بدنه تری ریفرمر ناچیز است.
۷. فشار در راستای بستر، ثابت در نظر گرفته نشده است.
۸. فاز مایع و جامد یک فاز همگن بوده و واکنش در این فاز رخ می‌دهد.

خواجه و همکاران در سال ۲۰۱۴، تولید گاز سنتز جهت خوراک واحد متانول با استفاده از تری ریفرمینگ را برای رآکتور بستر شناور بهینه‌سازی کردند. رآکتور به صورت لوله‌ای، دارای طول و قطر ۲ متر و با کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ پر شده بود. دمای بستر کاتالیستی در این رآکتور به ۱۴۳۲ کلوین رسید [۵].

خواجه و همکاران در سال ۲۰۱۴، رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر شناور را جهت تولید گاز سنتز مقایسه کردند. مصرف بهتر متان، کاهش دمای نقاط داغ درون بستر کاتالیستی و تولید بالاتر گاز سنتز، نشان‌دهنده برتری رآکتور تری ریفرمر بستر شناور نسبت به رآکتور تری ریفرمر بستر ثابت بود [۶].

۲- شرح فرایند

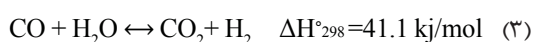
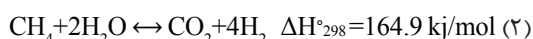
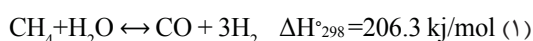
یک رآکتور تری ریفرمر ستون حبایی با طول ۴/۴۷ متر و قطر ۲ متر که با کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ پر شده به جای رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر شناور پیشنهاد شده است. شکل (۱)، شماتیک رآکتور تری ریفرمر ستون حبایی دوغابی را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک رآکتور تری ریفرمر ستون حبایی دوغابی

۲-۱- سینتیک واکنش

واکنش‌های زیر، تری ریفرمینگ را توصیف می‌کنند:





با توجه به المان دیفرانسیلی و فرضیات، موازنه‌های جرم، انرژی و فشار را مطابق با معادلات (۱۰)، (۱۱)، (۱۳) و (۱۴) داریم.

موازنه جرم برای فاز گاز:

$$\frac{dU_g C_{i,g}}{dz} + (k_i a)_i (c_{i,l}^* - c_{i,l}) = 0 \quad (10)$$

موازنه جرم برای فاز مایع:

$$\varepsilon_i E_i \frac{d^2 c_{i,l}}{dz^2} - \frac{dU_{ss} c_{i,l}}{dz} + (k_i a)_i (c_{i,l}^* - c_{i,l}) - a r_i C_s = 0 \quad (11)$$

در روابط فوق، U_g سرعت ظاهری گاز، $c_{i,g}$ غلظت ماده i در فاز گاز، z مختصات محوری رآکتور، $k_i a$ ضریب انتقال جرم حجمی بین فاز حباب و مایع، $c_{i,l}^*$ حل‌شوندگی هر ماده در فاز مایع، $c_{i,l}^*$ غلظت ماده i در فاز مایع، ε_i ماندگاری مایع، E_i ضریب پراکندگی محوری فاز مایع، U_{ss} سرعت ظاهری دوغاب، a فعالیت کاتالیست، r_i سرعت واکنش ماده i و C_s غلظت جامد در دوغاب بدون گاز هستند.

حل‌شوندگی هر ماده در فاز مایع (در این کار اسکوالن، $C_{30} H_{62}$) با استفاده از P_i که فشار جزئی ماده i در فاز گاز است و ثابت هنری، محاسبه می‌شود [۹و۸]:

$$c_{i,l}^* = \frac{P_i}{H_{e_i}} \quad (12)$$

موازنه انرژی برای کل سیستم:

$$\varepsilon_{sl} \lambda_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon_s \rho_s \sum a \eta_j r_j (-\Delta H_{f,j}) = 0 \quad (13)$$

در موازنه فوق، ε_{sl} ماندگاری دوغاب، λ_{ax} تأثیر انتقال حرارت هدایتی در جهت محور دوغاب، T دمای درون رآکتور، z مختصات محوری رآکتور، ε_s ماندگاری جامد، ρ_s دانسیته جامد، a فعالیت کاتالیست، η_j ضریب تأثیر کاتالیست برای واکنش j ام، r_j سرعت واکنش j ام و $\Delta H_{f,j}$ آنتالپی تشکیل هستند.

معادله افت فشار در راستای بستر:

$$\varepsilon_{sl} \lambda_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon_s \rho_s \sum a \eta_j r_j (-\Delta H_{f,j}) = 0 \quad (14)$$

در معادله فوق، $\frac{\Delta P}{\Delta Z}$ گرادیان فشار در طول رآکتور، ε_g ماندگاری گاز، ρ_g دانسیته گاز، ε_s ماندگاری جامد، ρ_s دانسیته جامد، ε_l ماندگاری مایع، ρ_l دانسیته مایع و g شتاب گرانش هستند.

در ورودی رآکتور، دمای ورودی و ترکیبات گاز ورودی مشخص هستند. بنابراین از شرایط مرزی زیر استفاده شده است:

$$z = 0; \quad y_{i,g} = y_{i,g0} \quad T = T_{in} \quad P = P_{in} \quad (15)$$

۳- حل تحلیلی

حل معادلات در حالت پایدار به روش رانج کوتاه انجام شده و برای حل این معادلات، رآکتور به ۱۰۰ قسمت تقسیم شده است. این مدل از یک مجموعه معادلات دیفرانسیلی معمولی تشکیل شده که به قوانین بقای جرم و انرژی وابسته است.

۴- نتایج و بحث

معتبرسازی مدل به وسیله مقایسه نتایج به دست آمده از داده‌های 'Air Products' (1991) RUN E-8.1 رآکتور سنتز متانول با خصوصیات و ورودی‌های ذکر شده در جدول (۱)، انجام شده است. جدول (۲) نشان می‌دهد که مدل به خوبی عمل می‌کند.

جدول ۱: داده‌های ورودی رآکتور ستون حبابی دوغابی برای معتبرسازی [۱۰]

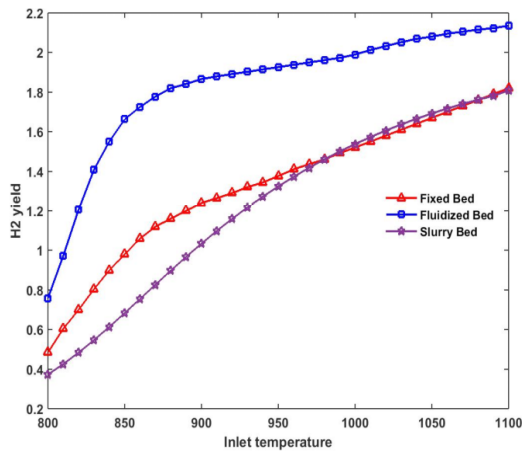
| مقدار | پارامتر |
|-------|----------------------------------|
| | ترکیبات خوراک (درصد مولی) |
| ۰/۰ | CH ₃ OH |
| ۱۳ | CO ₂ |
| ۵۱ | CO |
| ۳۵ | H ₂ |
| ۱ | N ₂ |
| ۴۷/۸۶ | کل نرخ جریان مولی (مول بر ثانیه) |
| ۵۲۳ | دمای ورودی (کلوین) |
| ۵۳ | فشار ورودی (بار) |

جدول ۲: مقایسه بین نتایج شبیه‌سازی و داده‌های 'Air Products' (1991) RUN E-8.1

| Run E-8.1 | شبیه‌سازی | پارامتر |
|-----------|-----------|-------------------------------|
| ۱۳/۵ | ۱۵/۱۳ | تبدیل مونواکسیدکربن (%) |
| T5 | ۰/۱۵ | سرعت ظاهری گاز (متر بر ثانیه) |
| ۲۹/۵ | ۲۹/۵ | ماندگاری گاز (%) |
| ۰/۵۷ | ۰/۵۷ | قطر رآکتور (متر) |
| ۵/۰۸ | ۵/۰۸ | طول دوغاب (متر) |
| ۲۶/۸ | ۲۶/۸ | ماندگاری جامد (%) |
| ۵۶۷ | ۵۶۷ | کل کاتالیست (گرم) |
| ۸/۹۳ | ۹/۸۶ | متانول (تن بر روز) |
| --- | ۱۰/۴۱ | خطای تولید متانول % |

جدول ۳: شرایط عملیاتی رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی

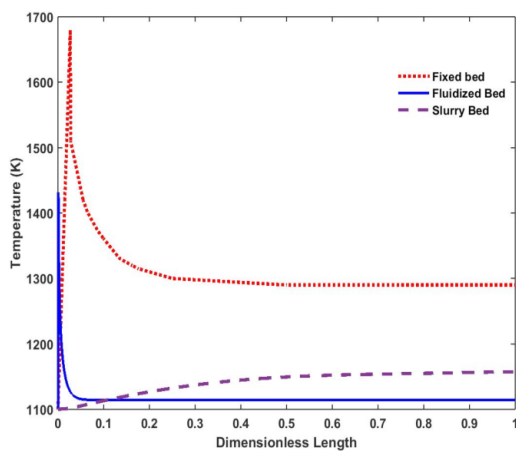
| پارامتر | شبییه سازی | مقدار |
|---------------------------|----------------------------------|-------|
| فشار ورودی (بار) | | ۲۰ |
| ترکیبات خوراک (درصد مولی) | CO ₂ | ۲۴/۸۱ |
| | CO | ۰/۰۱ |
| | H ₂ | ۱/۵۳ |
| | CH ₄ | ۱۸/۷ |
| | O ₂ | ۸/۷۸ |
| | N ₂ | ۰/۰۱ |
| | H ₂ O | ۴۶/۱۸ |
| نسبت واکنش دهنده ها | H ₂ O/CH ₄ | ۲/۴۶ |
| | O ₂ /CH ₄ | ۰/۴۷ |
| | CO ₂ /CH ₄ | ۱/۳۰ |



شکل ۳- اثر دمای ورودی بر بازده هیدروژن در تری ریفرمرهای بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی

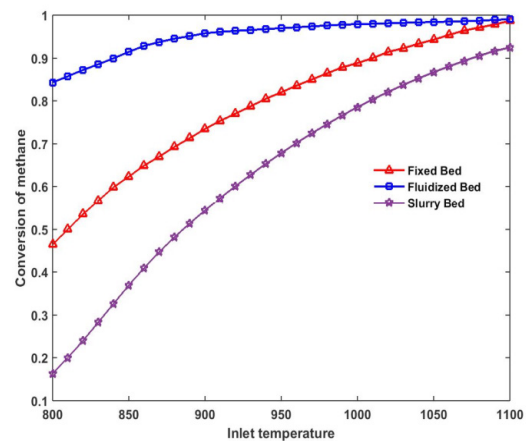
کارایی فرایند، نسبت H₂/CO خروجی ۱/۷۷ را برای رآکتور تری ریفرمر ستون حبایی دوغابی در دمای ۱۱۰۰ کلوین فراهم کرد که نسبتی مناسب جهت تولید متانول است. این نسبت برای رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر شناور در دمای ۱۱۰۰ کلوین هم بین ۱/۵ تا ۲ است.

شکل (۴)، مقایسه پروفایل دمایی برای تولید متانول در طول بی بعد تری ریفرمرهای بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی را جهت تولید گاز سنتز برای خوراک واحد متانول نشان می دهد. تری ریفرمر ستون حبایی دوغابی به دلیل اختلاط بی نظیر خود باعث شده که دمای درون بستر کاتالیستی از ۱۶۸۰ کلوین و ۱۴۳۲ کلوین، به ۱۱۵۷/۵ کلوین برسد.



شکل ۴-مقایسه پروفایل دمایی در طول بی بعد تری ریفرمرهای بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی

در جدول (۳)، شرایط عملیاتی رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی مشاهده می شود. نتایج بررسی در شکل های (۲)، (۳) و (۴) ارائه شده است. شکل (۲)، نمودار تبدیل متان را بر حسب دمای ورودی در بازه ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ کلوین در رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی نشان می دهد. با توجه به این نمودار، تبدیل متان با افزایش دما به دلیل سوختن بهتر متان و شدت بیشتر واکنش های ریفرمینگ گرماگیر، افزایش می یابد.



شکل ۲- اثر دمای ورودی بر تبدیل متان در تری ریفرمرهای بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی

شکل (۳)، اثر دمای ورودی در بازه ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ کلوین بر حسب بازده هیدروژن را نشان می دهد. با افزایش دما در هر سه رآکتور تری ریفرمر، بازده هیدروژن افزایش می یابد. رآکتور

reducing CO₂ emissions”, Chemical Innovation, vol. 31, pp. 21–26, 2001.

[5] Khajeh, S., Z. Arab Aboosadi, B. Honarvar, “Optimizing the fluidized-bed reactor for synthesis gas production by tri-reforming”, Chemical engineering research and design, Vol. 94, pp. 407–416, 2014.

[6] Khajeh, S., Arab Aboosadi, Z., Honarvar, B., “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, vol. 19, pp. 152–160, 2014.

[7] De Groote, A.M., G.F. Froment, “Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas”, Applied Catalysis A, vol. 138, pp. 245–264, 1996.

[8] Setinc, M., J. Levec., “On the kinetics of liquid-phase methanol synthesis over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst”, Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp. 3577–3586, 1999.

[9] Marano, J.J., G.D. Holder, “Characterization of Fischer–Tropsch liquids for vapor–liquid equilibria calculations”, Fluid Phase Equilibria, vol. 138, pp. 1–21, 1997.

[10] Wu, Y., D. Gidaspo, “Hydrodynamic simulation of methanol synthesis in gas-liquid slurry bubble column reactors”, Chemical Engineering Science, vol. 55, pp. 573–587, 2000.

۵- نتیجه‌گیری

کارایی فرایند تری ریفرمینگ برای تبدیل متان، بازده هیدروژن و پروفایل دمایی در طول بستر کاتالیستی در یک رآکتور تری ریفرمر ستون حبایی دوغابی، به وسیله روش رانج کوتاه حل شد و صحت مدل به وسیله مقایسه نتایج مدل رآکتور سنتز متانول با داده‌های (1991) RUN E-8.1، Air Products، بررسی شد. کارایی فرایند، تحت شرایط عملیاتی و دمای ۱۱۰۰ کلوین، تبدیل متان ۹۲/۱۴ درصد، بازده هیدروژن ۱/۸۱ درصد، و نسبت H₂/CO خروجی ۱/۷۷ درصد را فراهم کرد. عملکرد رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت، بستر شناور و ستون حبایی دوغابی جهت تولید گاز سنتز برحسب دمای ورودی در بازه ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ کلوین مورد مقایسه قرار گرفتند. رآکتور تری ریفرمر ستون حبایی دوغابی، تبدیل متان و بازده هیدروژن کمتری نسبت به رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر شناور دارد اما این پیکریندی جدید به دلیل تشکیل نشدن نقاط داغ درون بستر کاتالیستی، پیشرفت چشمگیری را در مقایسه با رآکتورهای تری ریفرمر بستر ثابت و بستر شناور نشان داد. استفاده از رآکتور تری ریفرمر ستون حبایی دوغابی به دلیل عمر بالای کاتالیست، ساختمان ساده رآکتور و تعمیرات کم رآکتور باعث می‌شود که هزینه‌های تأمین و نگهداری کاهش یابد.

۷- منابع:

[1] Vakili, R., E. Pourazadi, P. Setoodeh, R. Es-lamloueyan, M.R. Rahimpour, “Direct dimethyl ether (DME) synthesis through a thermally coupled heat exchanger reactor”, Applied Energy, vol. 88, pp. 1211–1223, 2011.

[2] Jiang, H., H. Li, H. Xu, Y. Zhang, “Preparation of Ni/MgxTi_{1-x}O catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane”, Fuel Process Technol, vol. 88, pp. 988–995, 2007.

[3] Arab Aboosadi, Z., A.H. Jahanmiri, M.R. Rahimpour, “Optimization of tri-reformer reactor to produce synthesis gas for methanol production using differential evolution (DE) method”, Applied Energy, vol. 88, pp. 2691–2701, 2011.

[4] Song, C.S., “Tri-reforming: A new process for



Comparing the Performance of the Fixed-bed, Fluidized-bed and Slurry Bubble Column Tri-reformers Reactors to Produce Synthesis Gas

Meysam Abdosheikhi^{1&2}, Zahra Arab Aboosadi³,

1- Iran, Fars, Fars Science and Research Branch of Islamic Azad University, Department of Chemical Engineering

2- Iran, Shiraz, Islamic Azad University, Shiraz Branch, Department of Chemical Engineering

3- Iran, Marvdasht, Islamic Azad University, Marvdasht Branch, Department of Chemical Engineering

Corresponding Author, Email: zarababoosadi@yahoo.com

Abstract

Tri-reforming is a synergetic combination of carbon dioxide reforming, steam reforming and partial oxidation of methane in a single unit to produce synthesis gas. In this research, the slurry bubble column tri-reformer reactor performance is compared with those of fluidized-bed and fixed-bed tri-reformer reactors. The process of slurry bubble column performance under steady state conditions was analyzed, and model validation was carried out by comparing the methanol synthesis reactor model results with Air Products' (1991) RUN E-8.1. Slurry bubble column tri-reformer reactor has reduced methane conversion by 6.33% and 6.66%, relative to fixed-bed and fluidized-bed tri-reformer reactors; moreover, it has reduced hydrogen yield by 0.58% and 18% relative to fixed-bed and fluidized-bed tri-reformer reactors. In fixed-bed and fluidized-bed tri-reformer reactors, temperature in the catalytic bed for methanol feed unit was 1680 K and 1432 K, respectively. However, due to the unique mixing, the temperature in the catalytic bed for slurry bubble column tri-reformer reactor reduced to 1157.5 K. Slurry bubble column tri-reformer reactor suggested instead of fixed-bed and fluidized-bed tri-reformer reactors to produce synthesis gas, due to significant fall temperature in the catalytic bed and low repairs because of simple structure

Keywords: Slurry bubble column reactor, Fixed-bed reactor, Fluidized-bed reactor, Tri-reformer, Synthesis gas.

