

تولید گاز سنتز در رآکتور غیر کاتالیستی اکسیداسیون جزئی در محیط متخلخل

حسام‌الدین نوربخش^۱، هادی ابراهیمی^{۲*}، اکبر زمانیان^۲، جواد رهبر شهروزی^۱، یحیی زمانی^۲

۱- ایران، تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، کد پستی: ۵۳۳۱۸۱۱۱۱۱

۲- ایران، تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز، کد پستی: ۱۴۸۵۷۳۳۱۱۱

نویسنده مسئول ایمیل: ebrahimih@ripi.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۲۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۰

چکیده

گاز سنتز ترکیبی از اجزای اصلی هیدروژن و منواکسیدکربن است که به‌عنوان یک ماده میانی با ارزش در فرایندهای مهمی نظیر تولید متانول، اتانول، آمونیاک، سنتز فیشر-تروپش در تبدیل گاز به مایع و سولفورزدایی به کار می‌رود. فرایندهای معمول صنعتی که تاکنون برای تولید گاز سنتز از گاز طبیعی توسعه یافته‌اند، واحدهای عظیم با مصرف انرژی بالا هستند. روش اکسیداسیون جزئی یا همان احتراق ناقص به دلیل مزایای نسبی متعددی که دارد می‌تواند به‌عنوان یکی از روش‌های جایگزین فرایند متداول ریفرمینگ مرطوب متان محسوب شود. بر همین اساس در تحقیق حاضر به مطالعه فرایند اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی در مقیاس نیمه‌صنعتی (بنچ) به‌منظور تولید گاز سنتز در یک رآکتور پرداخته خواهد شد. طراحی و ساخت رآکتور مذکور همراه با یافتن مسیر بهینه و تعیین شرایط عملیاتی، علاوه بر کنترل نسبت هیدروژن به منواکسیدکربن، می‌تواند منجر به تولید گاز سنتز با حداقل میزان دوده شود. نتایج حاصل از پیلوت اکسایش جزئی با محیط متخلخل نشان می‌دهد که می‌توان گاز سنتز با نسبت ۱/۱۴ تا ۱/۴۷ تولید کرد. گاز متان باقی‌مانده در محصول و آب و دی‌اکسیدکربن را در مرحله خالص‌سازی می‌توان حذف کرد. طبق مشاهدات انجام‌شده، زمانی که شعله در محل بالای شعله‌گیر پایدار بماند، محصول نهایی فاقد دوده است.

کلمات کلیدی: گاز سنتز، رآکتور غیر کاتالیستی، اکسایش جزئی، محیط متخلخل.

۱- مقدمه

گاز سنتز که ترکیبی از هیدروژن و منواکسیدکربن است، یک ماده با ارزش در فرایندهای تولید متانول، اتانول، آمونیاک، سنتز فیشر-تروپش^۱، فناوری تبدیل گاز به مایع (GTL)^۲ و سولفورزدایی به کار می‌رود. گاز سنتز عمدتاً از گاز طبیعی، نفتا، زیست‌توده و زغال‌سنگ حاصل می‌شود. بررسی‌ها حاکی از این است که هیدروژن در آینده به‌عنوان راه‌حل نهایی برای پاسخ‌گویی به نیاز آینده انرژی جهان به‌ویژه در حوزه حمل‌ونقل خواهد بود. افزایش شمار اتومبیل‌ها موجب

1. Fischer-Tropsch
2. Gas to Liquid



جایگزین، هیدروژن بنا بر دلایل کلیدی امنیت انرژی، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و متعاقباً کاهش آلودگی هوای محلی برای کاربردهای حمل‌ونقل مناسب‌تر به نظر می‌رسد [۱]. بر طبق گزارش جین و همکاران [۲] کاربردهای متعددی برای هیدروژن به‌عنوان ترکیب اصلی گاز سنتز و یک سوخت بالقوه ذکر شد که در آینده فراگیری بیشتری خواهند داشت. از جمله آن‌ها عبارت‌اند از: تولید برق، سوخت اتومبیل‌ها، جت و هواپیما، کاربردهای صنعتی و همچنین مصارف خانگی به‌روش غیرآلاینده و دوستدار محیط‌زیست. امروزه از منابع مختلف سوخت و انرژی می‌توان به‌منظور تولید گاز سنتز و هیدروژن استفاده کرد. در حال حاضر عمدتاً منابع غیرقابل تجدید برای این امر به کار می‌رود، اما برای رسیدن به یک تولید پایدار استفاده از منابع تجدیدپذیر ضروری به نظر می‌رسد. هم‌اکنون بخش عمده نیاز انرژی جهان (حدود ۶۵ درصد) به‌وسیله سوخت‌های مایع و گازی فسیلی تأمین می‌شود. استفاده از این سوخت‌ها به‌علت دسترسی گسترده و راحتی در به‌کارگیری آن‌هاست. در تولید گاز سنتز گسترده‌ای از فرایندهای شیمیایی و ترموشیمیایی را می‌توان مشاهده کرد [۱] و [۲].

فرایند اکسیداسیون جزئی به‌خودی‌خود چیزی جز احتراق ناقص سوخت‌های هیدروکربنی با هوا نیست که بدون کاتالیست و یا در حضور آن انجام می‌شود. حالت غیرکاتالیستی این فرایند که به اکسیداسیون جزئی گرمایی (TPOX) معروف است، بازدهی کمتری نسبت به حالت کاتالیستی آن دارد. اما به‌خاطر انعطاف‌پذیری بالاتر، عمر مفید بیشتر و هزینه‌های پایین‌تر مورد توجه واقع شده است [۳]. آزمایش‌ها نشان می‌دهد که در صورت افزودن کاتالیست دمای عملیاتی سیستم کاهش می‌یابد. با این حال اثبات شده است که کنترل دما به‌خاطر تشکیل کک و نقاط داغ ناشی از طبیعت گرم‌زای واکنش‌ها در این فرایند بسیار دشوار است. کاتالیست‌ها جهت تبدیل گاز طبیعی معمولاً بر پایه نیکل و رادیم هستند. از طرفی، اغلب سوخت‌های هیدروکربنی دارای مقداری از ترکیبات حاوی گوگرد هستند که باعث مسمومیت و غیرفعال شدن این کاتالیست‌ها می‌شوند. با توجه به آنچه در مراجع ذکر شده است، حالت غیرکاتالیستی این روش قادر است تا تحمل بیشتری را در مقابل گوگرد موجود در خوراک ورودی از خود نشان دهد. فرایند TPOX در دمای بالا و با نسبت H_2/CO حدود ۲ همراه با تشکیل دوده رخ می‌دهد که برای خوراک‌دهی به سیستم‌های پیل سوختی و یا رآکتورهای سنتز فیشر-تروپش مطلوب است [۴].

چالش‌های ریشه‌ای در توسعه فرایند TPOX سینتیک پایین و پایداری کاهش‌یافته شعله در دمای آدیاباتیک شعله پایین است. تکنیک‌های حل این مسائل که در قالب پروژه‌های تحقیقاتی در برخی از مراکز علمی دنیا تحت بررسی هستند، موجبات پیشرفت در حوزه اصول و مکانیسم احتراق از طریق بازگردانی حرارت از ناحیه دمابالای واکنش به واکنشگرها را فراهم آورده است. یکی از این تکنیک‌ها که در پژوهش حاضر دنبال خواهد شد، استفاده از محیط متخلخل همراه با خواص گرمایی مناسب با قابلیت بهبود انتقال حرارت درونی رآکتور است. انجام فرایندهای اکسیداسیون هیدروکربن‌ها در محیط‌های متخلخل باعث ۱۰ تا ۳۰ برابر شدن سرعت شعله نسبت به حالت معمول آرام بدون استفاده از این ساختارها می‌شود [۵]. از این‌رو، سرعت واکنش بالاتری را نسبت به فرایند احتراق معمولی خواهیم داشت که نتیجه آن بهبودبخشیدن به مشخصه‌های عملیاتی فرایندهای TPOX و متعاقباً افزایش پایداری سیستم احتراقی آن خواهد بود. در سال ۱۹۹۸ درایتون و همکاران [۶] به مطالعه تولید گاز سنتز از طریق احتراق فوق آدیاباتیک مخلوط غنی از سوخت (متان-هوا) به‌کمک مشعل دوطرفه (RFB) پرداختند و دریافتند که برای محدوده هم‌ارزی ۲ تا ۸ حداکثر تبدیل متان به هیدروژن و منواکسیدکربن به ترتیب ۶۵ و ۷۵ درصد است. امواج احتراق فیلتراسیون^۲ در محیط متخلخل با چند سوخت با نسبت هم‌ارزی ۱ تا ۱/۵ توسط تولدو و همکارانش [۷] انجام شد. بیشینه بازدهی تولید هیدروژن نزدیک به ۵۰ درصد و منواکسیدکربن حدود ۸۰ درصد برای همه سوخت‌ها گزارش شد. الحامره و همکارانش [۵] دو نوع ساختار متخلخل سیلیسیم کاربید (SiC) و فیبر Al_2O_3 را در حفظه احتراق آزمودند و دریافتند که تغییر دمای پیش‌گرم اثر چندانی روی غلظت محصولات خروجی نداشته است. لوکو و همکارانش [۳] احتراق ناقص متان غنی برای تولید هیدروژن دو محیط متخلخل SiSiC و پرکن‌های Al_2O_3 را مورد مطالعه قرار دادند و توزیع اندازه ذرات دوده در خروجی را از روش SMPS^۳ اندازه‌گیری کردند. آن‌ها دریافتند که ساختار SiSiC به‌واسطه خواص گرمایی بهتر و تخلخل بیشتر و زمان ماند بیشتر گاز سنتز با ذرات دوده کمتر را تولید می‌کند. بدویا و همکاران [۸] پایداری شعله در محیط متخلخل در فشار بالا را آزمودند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که سرعت سوختن با افزایش

3. Reciprocal Flow Burner

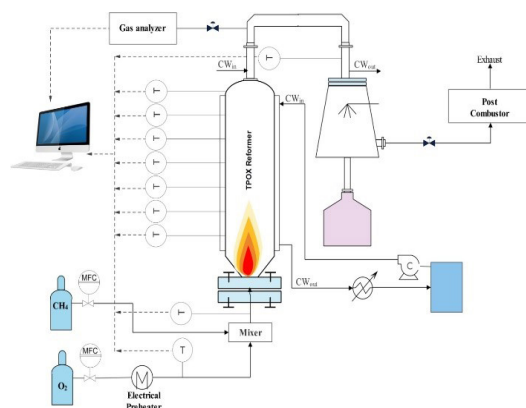
4. Filtration combustion waves

5. Scanning Mobility Particle Sizer

فشار به صورت غیرخطی کاهش می‌یابد. تولد و همکاران [۹] تبدیل هیدروکربن‌های سنگین به گاز سنتز توسط پرکن‌های کروی آلومینایی را بررسی کردند. نتایج حاصل از این کار غلظت مولی ۱۰ تا ۱۱ درصدی را برای هیدروژن در نسبت‌های هم‌ارزی ۱/۳ تا ۱/۸ نشان می‌دهد. این در حالی است که غلظت منواکسیدکربن در بازه نسبت هم‌ارزی مذکور از ۱۵/۹ درصد به ۱/۱ درصد کاهش یافته است. لوکو و همکارانش [۱۰] در پژوهشی دیگر از پرکن‌های استوانه‌ای آلومینایی با تخلخل ۶۲ درصد در فرایند TPOX استفاده کردند. حداکثر بازده به دست آمده برای تولید گاز سنتز حدود ۶۵ درصد بر مبنای تشکیل هیدروژن و منواکسیدکربن بود. در تحقیق حاضر به بررسی پایلوت اکسیداسیون جزئی در محیط متخلخل سیلیکون کرباید برای تولید گاز سنتز پرداخته می‌شود. ابتدا سامانه راکتوری ساخته شده به طور مختصر تشریح می‌گردد. سپس نتایج حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته و تحلیل‌های مرتبط ارائه می‌شود.

۲- کار تجربی

سامانه احتراق جزئی در (شکل ۱) نشان داده شده است. در این سامانه دی‌های جریان سوخت گاز طبیعی (متان) و اکسیژن به کمک کنترل‌کننده‌های شدت جریان تنظیم می‌شوند. اکسیژن نیز ابتدا به وسیله یک گرمکن الکتریکی پیش گرم شده و سپس قبل از ورود به منطقه ریفرمینگ راکتور در محفظه اختلاط با سوخت مورد نظر آمیخته می‌شود.

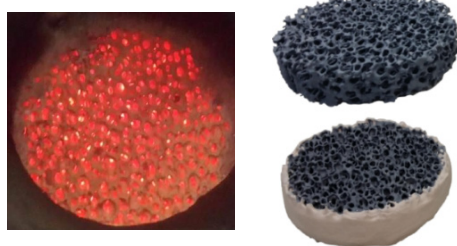


شکل ۱- طرح کلی دیاگرام فرایندی سامانه آزمایشگاهی

دمای راکتور از طریق ترموکوپل‌های نوع S و B در حوالی شعله و همچنین به کمک ترموکوپل‌های نوع K در ورودی و خروجی راکتور و سایر نقاط مورد نیاز اندازه‌گیری خواهد

شد. اجزای اصلی سامانه آزمایشگاهی علاوه بر ریفرمر TPOX شامل بخش‌های خنک‌سازی، ابزار آنالیز، اندازه‌گیری و ادوات کنترلی است.

نمونه‌گیری از محصولات تولید شده از طریق مجرای مخصوص صورت خواهد پذیرفت. این نمونه‌ها بعد از سرد شدن و اقدامات لازم روانه آنالیزکننده گازی شده تا به کمک آن غلظت اجزای اصلی همچون H_2 ، CO ، CO_2 و گونه‌های جزئی همانند CH_4 ، C_2H_2 همراه با O_2 اندازه‌گیری شود. فاز مایع موجود در گاز نیز توسط فیلترهای مخصوص در بالادست دستگاه آنالیز حذف می‌شود. بخش عمده باقی‌مانده از محصول که گازی دمابالا، سمی و قابل انفجار است پس از خنک‌سازی در بخش بعدی زیر هود رها شده یا در قسمت پسا سوختن^۱ سوزانده می‌شود. طول و قطر داخلی مؤثر راکتور مورد نظر به ترتیب در حدود ۵۰ و ۱۰ سانتی‌متر در نظر گرفته شده که به یک سیستم خنک‌کن متصل خواهد شد. بر روی بدنه اصلی آن سوراخ‌هایی به منظور تعبیه ابزار اندازه‌گیری دما، فشار و موارد دیگر پیش‌بینی شده است. با توجه به ترموکوپل‌های اندازه‌گیری دما و حسگر فشار به کاررفته در این سامانه نیاز به شناسایی و تهیه دستگاه اکتساب داده (DAQ) مناسب از جمله کارت‌های تبدیل سیگنال‌های آنالوگ به دیجیتال بوده است و توسط سخت‌افزار DAQ به همراه متعلقات الکترونیک مورد نیاز دیگر مانند منبع تغذیه تهیه و به یک کامپیوتر متصل شد. برای ذخیره‌سازی و پردازش اطلاعات از نرم‌افزار داده‌نگار LabView استفاده شد. ساختار سیلیکون کرباید در شکل زیر آمده است.



(الف) (ب)

شکل ۲- ساختار متخلخل (الف) قبل از احتراق و (ب) در حال احتراق و تولید گاز سنتز

6. Post-combustion
7. Data Acquisition

۳- نتایج و بحث

اکسایش جزئی گاز متان خالص با اکسیژن در بار گرمایی ۶ کیلووات در حالت مخلوط بسیار غنی از سوخت و نسبت‌های هم‌ارزی ۲/۵ و ۲/۷ صورت پذیرفت.

۳-۱- نتایج بار حرارتی ۶ کیلووات با نسبت هم‌ارزی ۲/۵

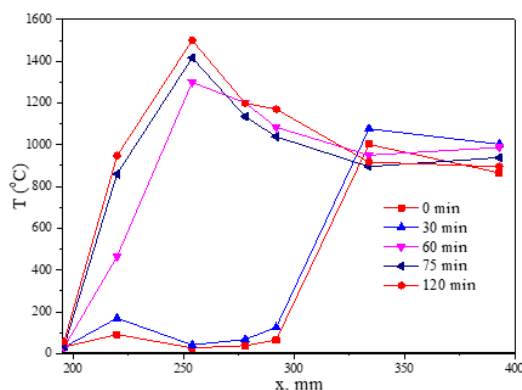
پروفایل دما در طول کوره در شکل ۳ نشان داده شده است. در آزمون آخر (۳:۱۹) دمای وسط رآکتور (حدود ۲۵۰ میلی‌متر) به حدود ۱۲۰۰ درجه می‌رسد در حالی که دمای پس از این نقطه رو به کاهش می‌رود و در منطقه حدود ۳۹۰ میلی‌متر، دما به حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. این پروفایل نشان می‌دهد که منطقه اصلی واکنش‌ها در محدوده تقریباً ۲۴۰ تا ۲۸۰ میلی‌متر است. به دلیل هدایت حرارتی و شدت جریان گاز احتراق به سمت جلو، دمای پس از شعله بالای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد باقی می‌ماند. البته افت حرارت مختصری نیز در این محدوده از طریق جداره‌ها خواهیم داشت.

جدول ۱- آنالیز محصولات با نسبت هم‌ارزی ۲/۵

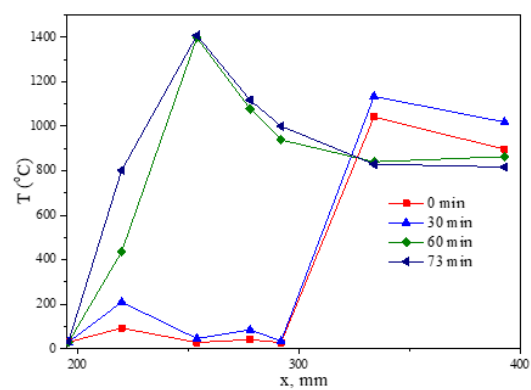
Time (min)	0	30	60	73
Composition (% mole)				
He	8.30	8.03	8.65	8.57
H ₂	35.51	34.66	33.94	35.97
CH ₄	16.21	16.84	17.32	15.80
C ₂ H ₆	0.10	0.10	0.11	0.11
CO ₂	7.27	9.30	9.74	9.54
C ₃ H ₆	1.34	1.24	-	-
O ₂	-	-	0.64	2.85
CO	31.26	29.84	29.59	27.15
H ₂ /CO	1.14	1.16	1.15	1.32

۳-۲- نتایج بار حرارتی ۶ کیلووات با نسبت هم‌ارزی ۲/۷

پروفایل دما در طی زمان و مکان در طول رآکتور در نسبت هم‌ارزی ۲/۷ و بار حرارتی ۶ کیلووات به ترتیب در (شکل ۴) نشان داده شده است. جدول ۲ نیز نتایج حاصل از GC را نشان می‌دهد.



شکل ۴- دمای نقاط محفظه احتراق در طی زمان و مکان با نسبت هم‌ارزی ۲/۷



شکل ۳- دمای نقاط محفظه احتراق در طی زمان و مکان با نسبت هم‌ارزی ۲/۵

جدول ۲- آنالیز محصولات با نسبت هم‌ارزی ۲/۷

Time (min)	0	30	60	75
Composition (% mole)				
He	9.07	8.74	10.27	9.10
H ₂	38.91	34.16	21.44	34.72
CH ₄	16.41	18.44	29.13	18.74
C ₂ H ₆	0.09	0.11	0.23	0.17
CO ₂	7.33	11.24	9.75	9.04
O ₂	-	-	0.38	1.68
CO	28.19	27.31	28.81	26.53
H ₂ /CO	1.38	1.25	0.74	1.31

این شکل نشان می‌دهد که مهاجرت شعله به سمت پایین رآکتور و پایداری آن در محدوده موردنظر برای این جنس حدود یک ساعت طول می‌کشد.

جدول ۱ ترکیب درصد گازها را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود درصد هیدروژن به بالای ۳۰ درصد رسیده است. این نتایج با حضور He به عنوان گاز ردیاب برای محاسبات موازنه جرم است. با حذف هلیوم، میزان هیدروژن نیز افزایش می‌یابد. نسبت H₂/CO در آزمایش آخر به حدود ۱/۳ رسیده است.

6. Drayton, M. K., Saveliev, A. V., Kennedy, L. A., Fridman, A. A., and Li, Y.-E. (David), "Syngas production using superadiabatic combustion of ultra-rich methane-air mixtures", *Symp. Combust.*, vol. 27, no. 1, pp. 1361–1367, Jan. 1998.
7. Toledo, M., Bubnovich, V., Saveliev, A., and Kennedy, L., "Hydrogen production in ultrarich combustion of hydrocarbon fuels in porous media", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 1818–1827, Feb. 2009.
8. Bedoya, C., Habisreuther, P., Zarzalis, N., Prathap, C., and Ebrahimi, H., "Experimental study on the influence of pressure on the flame stabilization in porous inert media (PIM)", in *Proceedings of the ASME Turbo Expo, 2012*, vol. 2, no. PARTS A AND B, pp. 143–153.
9. Toledo, M., Gracia, F., Caro, S., Gómez, J., and Jovicic, V., "Hydrocarbons conversion to syngas in inert porous media combustion", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 14, pp. 5857–5864, Apr. 2016.
10. Loukou, A. et al., "Experimental and numerical investigation of methane thermal partial oxidation in a small-scale porous media reformer", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 652–663, Jan. 2017.

یکی از روش‌های تولید گاز سنتز که نسبت به سوخت‌های متنوع هیدروکربنی انعطاف بیشتری دارد فرایند اکسیداسیون جزئی است. این روش، با همان احتراق ناقص به دلیل مزایای نسبی متعددی که دارد می‌تواند به‌عنوان یکی از روش‌های جایگزین فرایند متداول ریفرمینگ مرطوب متان محسوب شود. کارهای تجربی در سامانه آزمایشگاهی (بنچ) طراحی شد و ساخت و راه‌اندازی آن در پژوهشگاه صنعت نفت انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که سامانه اکسایش جزئی با تمرکز بر احتراق در محیط متخلخل منجر به تولید گاز سنتز با حداقل میزان دوده شد. گاز سنتز تولیدشده با نسبت هیدروژن به منواکسیدکربن ۱/۱۴ تا ۱/۴۷ دارای مقداری ناخالصی متان، CO₂ و آب است که می‌تواند در مراحل خالص‌سازی همانند فرایندهای معمول به حداقل برسد. مشاهدات نشان داد زمانی که شعله در محل بالای شعله‌گیر پایدار بماند، محصول نهایی فاقد دوده است.

۵- مراجع

1. Singh, S. et al., "Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 623–633, Nov. 2015.
2. Jain, I. P., "Hydrogen the fuel for 21st century", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 17, pp. 7368–7378, Sep. 2009.
3. Loukou, A., Frenzel, I., Klein, J., and Trimis, D., "Experimental study of hydrogen production and soot particulate matter emissions from methane rich-combustion in inert porous media", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16686–16696, Nov. 2012.
4. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., and Wang, Y., "An overview of hydrogen production technologies", *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, Jan. 2009.
5. Al-Hamamre, Z., Voß, S., and Trimis, D., "Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 827–832, Jan.



Syngas Production in Non-catalytic Partial Oxidation Reactor in Porous Media

Hessamodin Nourbakhsh¹, Hadi Ebrahimi^{2*}, Akbar Zamaniyan²,

Javad Rahbar Shahrouzi¹, Yahya Zamani²

1- Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

2- Gas Research Department, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Corresponding Author, Email: ebrahimih@ripi.ir

Abstract

Syngas, a mixture of hydrogen and carbon monoxide, is used as a valuable intermediate gas in important processes such as methanol, ethanol, ammonia, Fischer-Tropsch Synthesis as well as de-sulfurization units. Conventional industrial processes to produce syngas, such as steam reforming, demand high investments and are energy-consuming. Meanwhile, partial oxidation is an alternative method of syngas production with the advantage of lower H_2/CO ratio. In the current work, a pilot scale syngas production by partial oxidation in a ceramic porous media is presented. The results obtained from the pilot show that a syngas with H_2/CO ratio from 1.14 to 1.47 is produced. The product has lower carbon content than that of a reactor with a common burner. The remained methane, water and CO_2 could be removed in the purification unit. According to the observation, when the flame is located upward in the burner, the final product is free of soot.

Keywords: Syngas, Non-catalytic reactor, Partial oxidation, Porous media.

