



Investigation of hydrogen production process by partial oxidation of natural gas in a large non-catalytic reformer and comparison with methane steam reforming process in a small catalytic reformer

S. B. Haghi¹, Gh. Salehi², M. Torabi Azad³, A. Lohrasbi Nichkoochi⁴

¹ Energy System Group, Faculty of Marine Science, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran Iran

² Department of Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Central Tehran Branch, Tehran Iran

³ Department of Physical Oceanography, Faculty of Marine Science, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran Iran

⁴ Department of Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Nowshahr Branch, Nowshahr, Iran

ABSTRACT: In the first part of the research, non-catalytic natural gas reformer is investigated numerically. The governing equations include the mass equation, the species equation with eddy dissipation concept modeling using GRI-1.2 mechanism, the momentum and energy equation with Reynolds-averaged Navier–Stokes turbulence model. The results show that increasing the pressure promotes conversion of CH₄ into hydrogen, but from pressure 3 MPa and above, hydrogen production remains almost constant. Also, if the ratio of oxygen to natural gas increases to 0.66, the temperature increases and the concentration of CH₄ in the exhaust gas decreases. In addition, as the ratio of water vapor to natural gas increases, the temperature in the reformer decreases and the H₂/CO (synthetic gas) ratio in the output increases. In the next section, methane steam reforming is examined to overcome the hot spot problem in these reformers. The mass, Brinkman, component and energy transport equation are used for the multi-tube catalytic reformer. The effects of inlet temperature of heating tubes, CH₄/H₂O ratio and configuration of heating tubes have been investigated. The results show that increasing the inlet temperature of the heating tubes, the CH₄/H₂O ratio up to 0.25 and the number of heating tubes, increase methane reforming.

Review History:

Received: Apr. 13, 2020

Revised: Oct. 14, 2020

Accepted: Oct. 25, 2020

Available Online: Jan. 01, 2021

Keywords:

Natural gas reformer

Hydrogen

numerical method

Partial oxidation

Porous media.

1- Introduction

The main method of producing hydrogen gas is its extraction from synthetic gas, which is very important from an economic point of view. Steam reforming, non-catalytic partial oxidation and auto thermal reforming are the three main methods for converting natural gas to synthesized gas [1]. The non-catalytic partial oxidation method has been successfully commercialized and used on a large scale. This method, similar to the automatic temperature reforming method, causes technical problems such as the formation of high-temperature points (up to 2000 K) which cause damage to the reformers due to the appearance of hot spots.

Numerical modeling and simulation of laboratory models in these reformers play an important role in the design, optimization and also increase the size of these chemical reactors. Zero-dimensional rotating reactor models [2] and one-dimensional premixed models [3] have been reported to simulate medium-sized reactors. In previous studies, Zhou et al. simulated partial non-catalytic oxidation of natural gas in high-pressure reformer [4].

Another method that is currently used as the main method of hydrogen production is natural gas reforming, in which approximately 95% of the hydrogen produced on an industrial scale in the United States is done by the Methane Steam Reforming process (MSR) in the catalytic bed. In the MSR process, methane to hydrogen is converted using two

reforming and Water-Gas Shift (WGS) reactions [5]. Research shows that reforming large converters with capacities of 0.5 to 500 MW to produce hydrogen in small-scale fuel cells (500 kW) is not cheap [6]. Therefore, more attention has been focused on small-scale technologies to provide efficient, compact and flexible systems for converting methane to hydrogen.

2- Mathematical Modeling

2- 1- The first part of the research: Modeling the natural gas oxidation process

The industrial reformer used in the first part of this research has a height of 11.58 meters and a diameter of 1.8 meters. Natural gas (98.57% methane, 0.95% ethane and 0.48% propane based on molar fraction), oxygen and water vapor are injected through a multi-channel chamber which is demonstrated in Fig. 1.

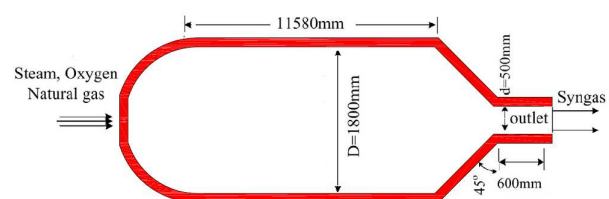


Fig. 1. Schematic of modeled non-catalytic reformer

*Corresponding author's email: M_Azad@iau-tnb.ac.ir



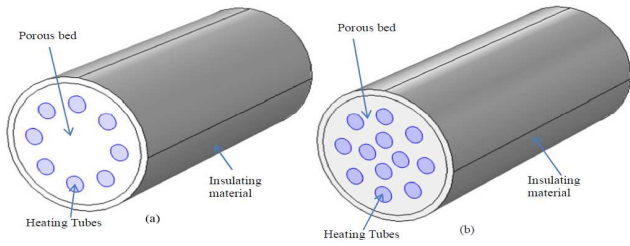


Fig. 2. Schematic of modeled catalytic bed reformer

Table 1. Comparison of this study and experimental approach

| | Present study | Experimental data [4] |
|-----------------------------------|---------------|-----------------------|
| H ₂ mole fraction (%) | 52.14 | 61.08 |
| CH ₄ mole fraction (%) | 0.48 | 0.93 |
| CO mole fraction (%) | 30 | 34.62 |
| Output gas temperature (K) | 1750 | 1610 |

The governing equations [7] include the conservation of mass, species, momentum, and energy equation with Reynolds-averaged Navier–Stokes (RANS) approach. The GRI-1.2 mechanism, based on Eddy Dissipation Concept (EDC) model, which includes 177 basic chemical reactions for 32 species, is used to calculate the reaction rate in oxidation processes.

2-2- The second part of the research: Methane steam reforming modeling

To model the methane steam reforming, a reactor with nickel as catalysts is investigated. The reformer consists of a porous cylinder with a diameter of 60 mm and a height of 150 mm, which is covered with 3 mm thick foam. Inside the cylinder, copper heating tubes (8 or 12) with a diameter of 8 mm and 150 mm length are used to provide the heat for the chemical reaction which is demonstrated in Fig. 2.

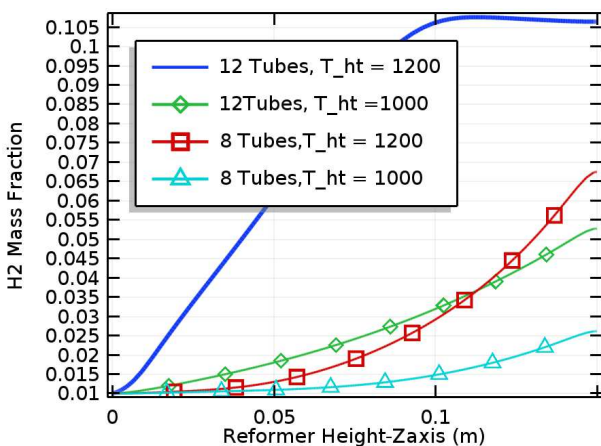


Fig. 4. H₂ Mass fraction along reformer centerline for different heating tube configuration

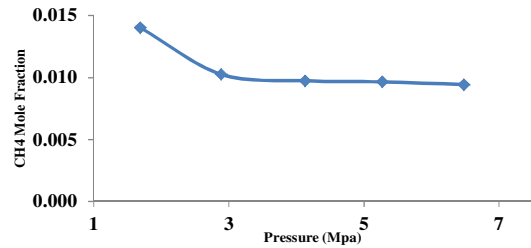


Fig. 3. The effects of pressure on outlet CH₄ concentration.

Hot air enters the heating tubes from one side and water vapor and natural gas from the other side enter the reformer. The conservation of mass equation, Brinkman, and Stefan Maxwell transport equations for a multi-channel catalytic reformer have been studied in more detail demonstrated in [8].

3- Results and Discussion

3-1- First part results

As described above the methane consumption in output boundary is lower than experimental data so it is shown that the reactions have been terminated because the syngas cannot reach chemical equilibrium with reactant in the reforming condition.

The effect of pressure on outlet syngas concentration is shown in Fig. 3. The result indicates that an increase in pressure promotes natural gas conversion.

3-2- Second part results

As shown in Fig. 4, the conversion of methane for T = 1200K in the 12-tube configuration is 1.7 times higher than that in the 8-tube configuration. With this configuration, the required temperature for the reforming process decreases, which is ideal for the reformer design and operations. Furthermore, by comparing the 8-tube reforming at 1200 K and the 12-tube reforming at 1000K, it is shown that it is more effective to increase temperature than to increase heating tubes.

As demonstrated in Fig. 5, when ratios are higher than

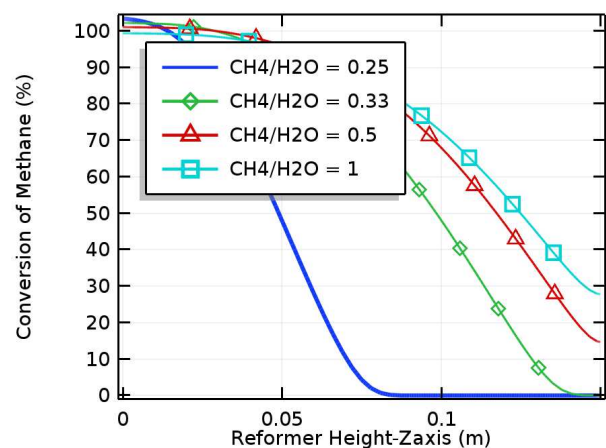


Fig. 5. Conversion of Methane along the reformer bed centerline for different ratios of CH₄/Steam

stoichiometric ratios (0.25), reforming process raises although for $0.25 < \text{CH}_4 / \text{Steam} < 0.33$, the conversion of methane is the same as that at the outlet of the catalytic bed (about 98% of reforming can be achieved). But for fewer ratios, its efficiency is decreased down to 70%. Also, it shows that when the ratio is 0.25, the reforming can be achieved on half of the reformer, so it can be in the best condition to be designed for the reformer length and it also reduces the reformer dimension with higher efficiency.

4- Conclusions

Due to the limitations of the experimental method for studying hydrogen production reformers, CFD has been used in this research. The findings of this study in the first part show that increasing the ratio of oxygen to natural gas, increasing the ratio of water vapor to natural gas and increasing the chamber pressure increases the production of hydrogen gas. To overcome this hot spot and compare two described method, the numerical study of MSR in a catalytic bed with two different configurations have been investigated using Comsol software. The simulation results show that increasing the inlet air temperature in the heating tubes increases the performance of the reformer but also increases the percentage of carbon monoxide in the reformer outlet, which is considered a challenge. To solve this problem, instead of increasing the inlet air temperature, we increase the number of tubes in the catalytic bed. This design eliminates the need to increase the temperature as well as increase the efficiency of the reformer. Although the effect of increasing the temperature at the inlet of heat tubes is still better than increasing the number of tubes, but with a 12-pipe converter, the conversion takes place at a shorter distance from the converter, which in turn makes the converter shorter and it becomes economic savings.

References

- [1] C. Antonini, K. Treyer, A. Streb, M. van der Spek, C. Bauer, M. Mazzotti, Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage—A techno-environmental analysis, *Sustainable Energy & Fuels*, (2020).
- [2] B. Lemke, C. Roodhouse, N. Glumac, H. Krier, Hydrogen synthesis via combustion of fuel-rich natural gas/air mixtures at elevated pressure, *International journal of hydrogen energy*, 30(8) (2005) 893-902.
- [3] G. Diglio, D.P. Hanak, P. Bareschino, F. Pepe, F. Montagnaro, V. Manovic, Modelling of sorption-enhanced steam methane reforming in a fixed bed reactor network integrated with fuel cell, *Applied Energy*, 210 (2018) 1-15.
- [4] X. Zhou, C. Chen, F. Wang, Modeling of non-catalytic partial oxidation of natural gas under conditions found in industrial reformers, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(1) (2010) 59-64.
- [5] P. Ebrahimi, A. Kumar, M. Khraisheh, A review of recent advances in water-gas shift catalysis for hydrogen production, *Emergent Materials*, (2020) 1-37.
- [6] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling, Review of methane catalytic cracking for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4) (2011) 2904-2935.
- [7] K. Kawashima, T. Kagawa, T. Fujita, Instantaneous flow rate measurement of ideal gases, *J. Dyn. Sys., Meas., Control*, 122(1) (2000) 174-178.
- [8] M. Mundhwa, C.P. Thurgood, Numerical study of methane steam reforming and methane combustion over the segmented and continuously coated layers of catalysts in a plate reactor, *Fuel Processing Technology*, 158 (2017) 57-70

HOW TO CITE THIS ARTICLE

S. B. Haghi, Gh. Salehi, M. Torabi Azad , A. Lohrasbi Nichkoohi. Investigation of hydrogen production process by partial oxidation of natural gas in a large non-catalytic reformer and comparison with methane steam reforming process in a small catalytic reformer, *Amirkabir J. Mech. Eng.*, 53(Special Issue 5) (2021) 771-774

DOI: [10.22060/mej.2021.18268.6788](https://doi.org/10.22060/mej.2021.18268.6788)





بررسی فرآیند تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی در یک مبدل غیر کاتالیستی بزرگ و مقایسه آن با فرآیند رفورمینگ متان در مبدل کاتالیستی کوچک

سید بهزاد حق^۱، غلامرضا صالحی^۲، مسعود ترابی آزاد^{۳*}، علی لهراسبی نیچکوهی^۴

- ۱- گروه مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران،
- ۲- دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران،
- ۳- دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران،
- ۴- دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نوشهر، نوشهر، ایران،

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۲۵
بازنگری: ۱۳۹۹/۰۷/۲۳
پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۰۴
ارائه آنلاین: ۱۳۹۹/۱۰/۱۲

کلمات کلیدی:

مبدل گاز طبیعی
تولید هیدروژن
روش عددی
اکسیداسیون غیر کاتالیستی
محیط متخلخل.

خلاصه: در قسمت اول تحقیق مبدل گاز طبیعی غیر کاتالیستی به روش عددی تحلیل می‌گردد. معادله‌های حاکم شامل معادله بقای جرم، اجزا با مدل احتراقی، اتلاف‌های گردابی با استفاده از مکانیزم $GRI-1.2$ ، اندازه حرکت و بقای انرژی با مدل آشفستگی رینولدز است. نتایج قسمت اول نشان می‌دهد که افزایش فشار، تبدیل متان به هیدروژن را افزایش می‌دهد اما از فشار ۳ مگا پاسکال به بالا تولید هیدروژن تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین اگر نسبت اکسیژن به گاز طبیعی تا ۰/۶۶ افزایش یابد، دما افزایش یافته و غلظت متان در گاز خروجی کاهش و از طرفی هیدروژن تولیدی افزایش می‌یابد. بعلاوه با افزایش نسبت بخار آب به گاز طبیعی، دما در مبدل کاهش یافته و نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در خروجی افزایش می‌یابد. سپس برای رفع چالش نقطه داغ در این مبدل‌ها، رفورمینگ بخار متان بررسی شد. از معادله‌های بقای جرم، برینکمن، انتقال اجزا و انرژی برای مبدل کاتالیستی چند لوله‌ای استفاده شد. اثر دمای ورودی لوله‌های گرم‌کننده در مبدل کاتالیستی، نسبت متان به بخار آب و همچنین پیکربندی لوله‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای ورودی لوله‌های گرم‌کننده، نسبت متان به بخار آب به حدود ۰/۲۵ می‌رسد و رفورمینگ افزایش می‌یابد.

۱- مقدمه

امروزه پایان یافتن سریع منابع فسیلی و پیش‌بینی افزایش قیمت آن‌ها، سیاست‌گذاران را به طرح سیاست‌هایی برای کنترل آلاینده‌های محیط‌زیست و پژوهشگران را به توسعه منابع تجدیدپذیر با آلودگی کمتر که توان بالقوه‌ای برای جانشینی با سیستم انرژی کنونی دارند، ترغیب می‌کند. انرژی هیدروژن به دلیل استقلال از منابع اولیه انرژی، سیستمی پایدار و تجدیدپذیر است. از این رو، پیش‌بینی می‌شود که در آینده‌ای نه‌چندان دور، تولید و مصرف هیدروژن به‌عنوان حامل انرژی، بر سراسر اقتصاد جهان سرایت کند؛ بنابراین تولید و نگهداری هیدروژن از اهمیت فراوانی در صنعت برخوردار است. روش اصلی تولید گاز هیدروژن استحصال آن از گاز سنتز است که از لحاظ اقتصادی بسیار حائز اهمیت است [۱]. رفورمینگ بخار^۱، اکسیداسیون جزئی غیر کاتالیستی^۲ و رفورمینگ دمایی خودکار^۳ سه روش اصلی جهت

تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز می‌باشند [۲، ۳]. روش اکسیداسیون جزئی غیر کاتالیستی به‌طور موفقیت‌آمیزی در ابعاد بزرگ تجاری شده و مورد استفاده قرار گرفته است. این روش به‌طور مشابه با روش رفورمینگ دمایی خودکار، مشکلات فنی نظیر تشکیل نقاطی با درجه حرارت بالا (تا ۲۰۰۰ کلوین) ایجاد می‌کند که در اثر پیدایش نقاط داغ موجب ایجاد صدمات در مبدل‌ها می‌گردد.

مدل‌سازی عددی و شبیه‌سازی مدل‌های آزمایشگاهی در این مبدل‌ها، نقش بسزایی در طراحی، بهینه‌سازی و همچنین افزایش اندازه این راکتورهای شیمیایی دارند. مدل صفر بعدی راکتور چرخان [۴] و یک بعدی پیش‌آمیخته [۵-۷] جهت شبیه‌سازی راکتورها در ابعاد متوسط گزارش شده‌اند. در مطالعات گذشته، گائو و همکارانش [۸] به بررسی واکنش مخلوط گاز طبیعی، اکسیژن و بخار آب در شرایط عملکرد صنعتی پرداخته‌اند. در تحقیقات ایشان، یک مدل چند بعدی جهت شبیه‌سازی فرایند اکسیداسیون جزئی غیر کاتالیستی با لحاظ کردن اختلاط ناشی از جریان آشفته در نظر گرفته شده است. ژو و همکارانش یک مدل چند بعدی اکسیداسیون جزئی غیر کاتالیستی

- 1 Steam Reforming
- 2 Non Catalytic Partial Oxidation
- 3 Auto Thermal Reforming

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: M_azar@iaiu-tnb.ac.ir

حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لایسنس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لایسنس، از آدرس <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode> دیدن فرمایید.



جدول ۱. اطلاعات مبدل چندکاناله مورد بررسی در بخش اول تحقیق

Table1. Details of multi-channel investigated reformer in first part of the research

| شماره کانال | قطر ورودی (mm) | ماده ورودی | دبی حجمی (nm ³ /hr) | دما (K) |
|-------------|----------------|------------|--------------------------------|---------|
| ۱ | ۲۵ | - | ۰ | ۴۲۳ |
| ۲ | ۴۱/۲ | گاز اکسیژن | ۱۷۱۸۸ | ۵۱۶ |
| ۳ | ۵۸/۶۴ | گاز طبیعی | ۱۱۲۹۲ | ۵۳۶ |
| ۴ | ۶۵ | بخار آب | ۱۸۴۱ | ۵۹۴ |

آن در مقایسه با آزمایش و نیز تجسم آشکار نتایج است [۲۰]. لازم به ذکر است طرح مبدل‌های فوق امروزه کاربرد صنعتی پیدا کرده‌اند. شرکت‌های بزرگی چون هولدر توپز^۵، هیدروکم^۶، کی تی آی^۷، فوستر ویلر^۸ در حال تحقیق روی این‌گونه مبدل‌ها می‌باشند [۲۱، ۲۲].

در این تحقیق در قسمت اول شبیه‌سازی اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی یک مبدل بزرگ در مقیاس صنعتی دما و فشار بالا با استفاده از نرم‌افزار فلونت^۹ انجام می‌شود. برای فائق آمدن بر پیدایش نقاط داغ و مقایسه هیدروژن تولیدی با روش رفورمینگ بخار متان، شبیه‌سازی آن با استفاده از یک مدل جامع سه‌بعدی به کمک نرم‌افزار کامسول^{۱۰} در بخش دوم توسعه داده می‌شود.

۲- مدل‌سازی ریاضی مسئله

۲-۱- قسمت اول تحقیق: مدل‌سازی فرایند اکسیداسیون گاز طبیعی

۲-۱-۱- مشخصات ناحیه مورد مطالعه

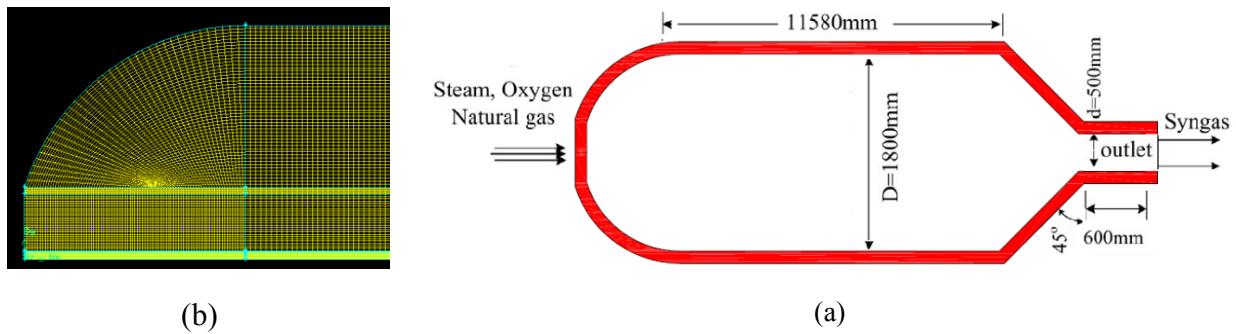
مبدل صنعتی که در فاز اول این تحقیق مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای ارتفاع ۱۱/۵۸ متر و قطر ۱/۸ متر است. گاز طبیعی (۹۸/۵۷ درصد متان، ۰/۹۵ درصد اتان و ۰/۴۸ درصد پروپان بر مبنای کسر مولی)، اکسیژن و بخار آب از طریق یک محفظه احتراق چندکاناله تزریق می‌شوند. فشار عملیاتی مبدل ۵/۴۲ مگاپاسکال است. خوراک ورودی از طریق مجرای ورودی شامل ۴ کانال محوری به شرح جدول ۱ وارد محفظه استوانه‌ای نشان داده شده در شکل ۱ می‌شود:

گاز طبیعی را در مبدل‌های فشار بالا مدل‌سازی کردند [۹]. در مطالعه آن‌ها جهت شبیه‌سازی برهمکنش جریان آشفته و واکنش‌های شیمیایی از مدل اتلاف‌های گردابی^۱ و تابع چگالی احتمال^۲ استفاده شده است. بر اساس نتایج ایشان، مدل اتلاف‌های گردابی با نتایج مبدل‌های صنعتی تطابق قابل قبولی دارد که مبنای مدل‌سازی این تحقیق در فاز اول است.

روش دیگری که امروزه به‌عنوان روش اصلی تولید هیدروژن بکار می‌رود، رفورمینگ گاز طبیعی است که تقریباً ۹۵ درصد هیدروژن تولیدی در مقیاس صنعتی در آمریکا به‌وسیله فرایند تبدیل بخار-متان^۳ در بستر کاتالیستی انجام می‌شود [۱۰، ۱۱]. در فرایند رفورمینگ بخار متان، با استفاده از دو واکنش رفورمینگ و انتقال آب-گاز^۴ تبدیل متان به هیدروژن انجام می‌شود [۱۲، ۱۳]. تحقیقات نشان می‌دهد که رفورمینگ در مبدل‌های بزرگ با ظرفیت‌های ۵/۰ الی ۵۰۰ مگاوات برای تولید هیدروژن در پیل‌های سوختی با مقیاس کوچک (۵۰۰ کیلووات)، ارزان نیست [۱۴]؛ بنابراین توجه بیشتر به فناوری‌های مقیاس کوچک جهت ارائه سیستم‌های مؤثر، جمع‌وجور و قابل‌انعطاف در تبدیل متان به هیدروژن متمرکز شده است. برای این منظور، تحقیقات زیادی در هر دو روش عددی [۱۵، ۱۶] و آزمایشگاهی [۱۷، ۱۸] انجام شده است. از آنجاکه واکنش گرماگیر و گرماده از طریق بستر کاتالیستی در زمان کوتاه اتفاق می‌افتد، بنابراین مدل‌سازی عددی این رویدادها با دقت بالا از اهمیت فراوانی برخوردار است [۱۹]. مزایای اصلی روش‌های محاسباتی، هزینه کم

5 Haldor-Topsoe
6 Hydrochem
7 KTI
8 Foster Wheeler
9 FLUENT 6.3
10 COMSOL 5.5

1 Eddy Dissipation Concept
2 Probablity Density Function
3 Methane Steam Reforming
4 Water Gas Shift reaction



شکل ۱. شماتیک مبدل غیرکاتالیستی مدل‌سازی شده و شبکه‌بندی در ناحیه ابتدایی آن: a- مبدل صنعتی [۹] مدل‌سازی شده، b- شبکه محاسباتی در قسمت ابتدایی مبدل

Fig. 1. Schematic of modeled non-catalytic reformer and grid: a - modeled industrial reformer [9], b - computational grid

برای شبکه‌بندی ناحیه محاسباتی در نواحی مستطیلی به صورت شبکه باسازمان و در ناحیه مثلثی و قسمت دایره‌ای از ترکیب شبکه باسازمان و بی‌سازمان (مثلثی) استفاده شده است. لازم به ذکر است فشار محفظه و سرعت ورودی به محفظه تابعی از شرایط ورودی است. جدول ۱، فقط یک حالت را بررسی می‌کند. چون تحقیق فوق برای نسبت کسر مولی‌های اکسیژن به گاز طبیعی و بخار آب به گاز طبیعی و فشارهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است، بنابراین در این تحقیق مقدار فشار ۲/۴، ۲/۱، ۳/۶، ۴/۸، ۵/۴۲ و ۶ مگاپاسکال مورد بررسی قرار گرفته است. نرخ ورودی اکسیژن، بخار آب و گاز طبیعی در جدول ۲ آورده شده است.

در جدول ۲ نسبت اکسیژن به بخار ۰/۶۶ و بخار به گاز طبیعی ۰/۱۰۶ است. به عبارت دیگر برای حالت طراحی در فشارهای فوق ۶ بار برنامه اجرا می‌شود. لازم به ذکر است، مقدار دبی در این تحقیق برحسب nm^3/hr (نرمال مترمکعب بر ساعت) داده شده است. برای محاسبه دبی واقعی از رابطه (۱) استفاده می‌شود [۲۳]:

$$Q_r = Q_n \frac{T \times P_n}{T_n \times P} \quad (1)$$

در این رابطه $T_n = 298K$ ، $P_n = 101325Pa$ و Q_n دبی نرمال برحسب نرمال مترمکعب بر ساعت است که از جدول ۲ خوانده

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد ناحیه ورودی شامل مرزهای ذیل است:

۱- مرز جامد فلزی که در قسمت مرکزی ناحیه ورودی مرکز استوانه به قطر ۲۵ mm در نظر گرفته می‌شود. با توجه به آنکه این مبدل به صورت غیرکاتالیستی است، وجود این دیواره برای افزایش دمای گاز ورودی به کار می‌رود.

۲- مرز Coflow اکسیژن که در ناحیه ورودی و به صورت حلقوی به قطر داخلی ۲۵ mm و قطر خارجی ۴۱/۲ mm در نظر گرفته شده است.

۳- مرز Coflow گاز طبیعی که در ناحیه ورودی و به صورت حلقوی به قطر داخلی ۴۱/۲ mm و قطر خارجی ۶۴/۵۸ mm است.

۴- مرز Coflow بخار آب که در خارجی‌ترین قسمت مبدل و در ناحیه ورودی و به صورت حلقوی به قطر داخلی ۶۴/۵۸ mm و قطر خارجی ۹۰۰ mm قرار دارد.

۵- مرز محیطی که روی محیط استوانه به قطر ۱۸۰۰ mm و طول ۱۱۵۸۰ mm در نظر گرفته شده است.

۶- مرز خروجی که در قسمت خروجی مبدل، برای خروج گاز سنتز به قطر ۵۰۰ mm قرار دارد. لازم به ذکر است که مبدل فوق در ناحیه خروجی تحت زاویه ۴۵ درجه قطر آن به ۵۰۰ mm کاهش می‌یابد و به طول ۶۰۰ mm گسترش می‌یابد.

جدول ۲. نرخ سیال‌های ورودی در فشارهای مختلف

Table 2. Flow rate of inlet fluids at different pressures

| فشار (مگا پاسکال) | ۱/۲ | ۲/۴ | ۳/۶ | ۴/۸ | ۵/۴۲ | ۶ |
|--|------|------|-------|-------|-------|-------|
| نرخ نرمال گاز طبیعی (nm ³ /hr) | ۳۸۰۵ | ۷۶۱۱ | ۱۱۴۱۶ | ۱۵۲۲۲ | ۱۷۱۸۸ | ۱۹۰۲۷ |
| نرخ نرمال گاز اکسیژن (nm ³ /hr) | ۲۵۰۰ | ۵۰۰۰ | ۷۵۰۰ | ۱۰۰۰۰ | ۱۱۲۹۲ | ۱۲۵۰۰ |
| نرخ نرمال بخار آب (nm ³ /hr) | ۴۰۴ | ۸۰۸ | ۱۲۱۳ | ۱۶۱۷ | ۱۸۴۱ | ۲۰۶۶ |

می‌شود و Q_r دبی واقعی بر حسب مترمکعب بر ساعت است.

۲-۱-۲- معادلات حاکم

معادلات حاکم بر جریان سیال در بخش اول این تحقیق شامل

روابط (۲) تا (۹) است [۲۴]:

معادله پیوستگی:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \tilde{u}_j) = 0 \quad (2)$$

جریان، P فشار متوسط جریان، \tilde{Y}_k کسر جرمی جزء k ام، \tilde{E} انرژی درونی متوسط، \tilde{T} دمای متوسط جریان است. در معادله‌های فوق از ترم تولید انرژی ناشی از حرکت لزج سیال صرف نظر می‌شود. مقدار تنش‌های لزجی موجود در معادلات ۲ تا ۵ از رابطه (۶) حاصل می‌گردد:

$$\tilde{\tau}_{ij} = \tilde{\mu}_{eff} \left[\left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] + \frac{1}{3} \tilde{\tau}_{kk} \delta_{ij} \quad (6)$$

لزجت مؤثر ($\tilde{\mu}_{eff}$) برابر با مجموع لزجت متوسط مولکولی سیال ($\bar{\mu}$) و لزجت نوسان‌های اغتشاشی (μ_t) است (رابطه ۷).

$$\tilde{\mu}_{eff} = \bar{\mu} + \mu_t \quad (7)$$

مقدار لزجت توربولانس از معادله $k-\varepsilon$ به دست می‌آید (رابطه‌های ۸ و ۹):

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho k \tilde{u}_j) = -\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\bar{\mu} + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon + S_k \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \varepsilon \tilde{u}_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\bar{\mu} + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \rho c_1 \varepsilon - \rho c_2 \frac{\varepsilon^2}{\kappa + \sqrt{v \varepsilon}} + c_{1e} \frac{\varepsilon}{\kappa} c_{3e} G_b + S_\varepsilon \quad (9)$$

در این روابط مقدار $v = \frac{\bar{\mu}}{\rho}$ لزجت سینماتیکی، ε انرژی استهلاک اغتشاش، k انرژی جنبشی اغتشاش، G_k انرژی جنبشی اغتشاش

معادله بقای اندازه حرکت:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \tilde{u}_i \tilde{u}_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tilde{\tau}_{ij}}{\partial x_j} \quad (3)$$

معادله بقای اجزا:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \tilde{Y}_k \tilde{u}_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho \tilde{D}_{eff} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right) + \tilde{a}_k \quad (4)$$

معادله بقای انرژی:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\rho \tilde{E} + p) \tilde{u}_j \right] = \frac{\partial (\tilde{\tau}_{ij} \tilde{u}_i)}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\tilde{\lambda}_{eff} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho \sum_k \left[\tilde{h}_k \tilde{D}_{eff} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right] \right) \quad (5)$$

در این روابط: \tilde{u} : سرعت متوسط جریان، ρ چگالی متوسط

بنیادی و ۳۲ گونه است، استفاده می‌شود.

۲-۲- بخش دوم تحقیق، مدل‌سازی رفورمینگ متان و بخارآب

۲-۲-۱- مشخصات ناحیه مورد مطالعه

برای بررسی رفورمینگ بخارآب و متان، یک راکتور در بستر کاتالیستی نیکل مورد بررسی قرار می‌گیرد. مبدل مورد نظر شامل یک استوانه متخلخل به قطر ۶۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۵۰ میلی‌متر است که با روکشی از فوم به ضخامت ۳ میلی‌متر پوشانده شده است. داخل این استوانه از لوله‌های گرمایشی^۱ به قطر ۸ میلی‌متر برای تأمین گرمای لازم برای واکنشی شیمیایی بین بخارآب و گاز طبیعی استفاده می‌شود. این لوله‌ها که از جنس مس می‌باشند و داخل مبدل (به تعداد ۸ و ۱۲ عدد) عبور داده می‌شوند. با عبور هوای داغ از داخل آن گرمای لازم برای رفورمینگ تأمین می‌شود. هوای داغ از یک سمت وارد این لوله‌های گرمایشی شده و از سمت دیگر بخارآب و گاز طبیعی وارد استوانه با محیط متخلخل می‌شود. ارتفاع مبدل در هر دو طرح پیشنهادی ۱۵۰ میلی‌متر در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اینکه ناحیه مورد مطالعه در این تحقیق به صورت استوانه متقارن است، لذا ربع هندسه فوق مورد تحلیل عددی قرار می‌گیرد. اطلاعات کامل در مورد شبکه و هندسه مورد مطالعه در این تحقیق در جدول ۳ و شکل ۲ ارائه شده است.

۲-۲-۲- معادلات و شرایط مرزی بخش دوم

بر اساس تحقیقات گذشته، رفورمینگ بخار متان شامل دو واکنش اصلی زیر است [۲۵-۳۱]: واکنش گرماگیر رفورمینگ متان و واکنش

تولیدشده ناشی از گرادیان سرعت متوسط، G_b انرژی جنبشی اغتشاشی تولیدشده ناشی از گرانش، S_k, S_ε ترم چشمه ناشی از نیروهای میدانی، t زمان، x_j مختصات، $\eta = S \frac{k}{\varepsilon}$ ، $c1 = \max(0.43, \frac{\eta}{\eta+5})$ ، ضریب نفوذ مؤثر (\tilde{D}_{eff}) برابر با مجموع ضریب پخش متوسط مولکولی بین اجزای (\tilde{D}) و ضریب پخش اغتشاش است (رابطه ۱۰).

$$\tilde{D}_{eff} = \tilde{D} + \tilde{D}_T \quad (10)$$

۲-۱-۳- مدل‌سازی احتراق

احتراق اغتشاشی شامل مقیاس‌های زمانی و مکانی پیچیده است که باید به نحوی مدل شوند. ادی‌ها در معادلات حاکم بر جریان اغتشاش واکنشی مؤثر هستند. همچنین تمامی ترم‌ها به جز ترم واکنشی نرخ تولید در مدل‌سازی لحاظ شده‌اند. برای جزئیات بیشتر معادله کسر اجزای شیمیایی (۱۱) را در نظر می‌گیریم:

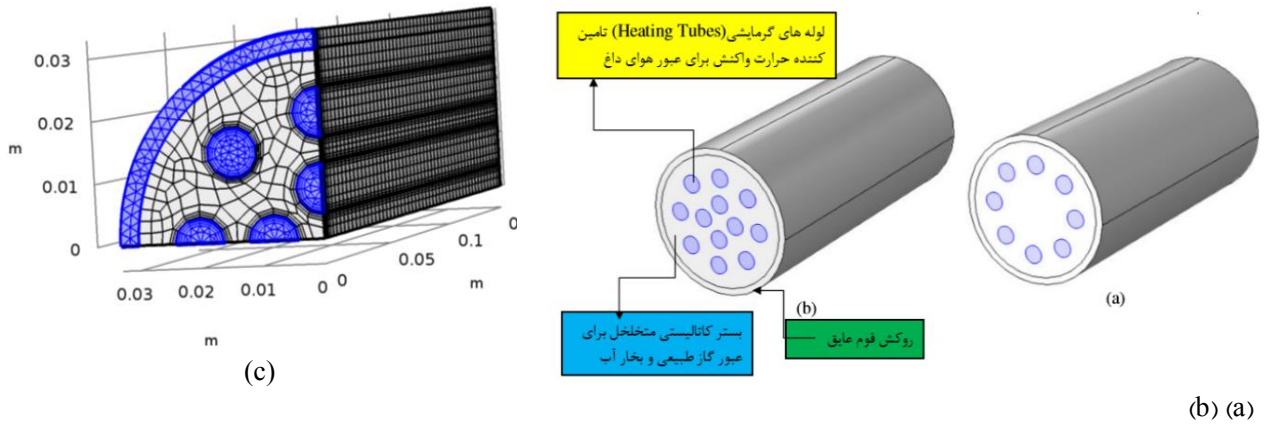
$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{Y}_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} u_i \tilde{Y}_k)}{\partial x_i} = \bar{\omega}_k + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\bar{\rho} D_k^m \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_i} - \overline{\rho u_i Y_k} \right) \text{ for } k=1, \dots, n \quad (11)$$

ترم $\bar{\omega}_k$ در معادله (۱۱) توسط اتلاف انرژی ادی‌ها مدل می‌شود [۹]. این مدل ساختار زیر شبکه‌ای آرام در شعله اغتشاش را صرف نظر کرده و فرض می‌کند که شعله واقعی خیلی نازک‌تر از هر سلول محاسباتی است. برای مدل‌کردن سینتیک شیمیایی، علیرغم آنکه مکانیزم‌های شیمیایی کامل، اکسیداسیون متان را با اطلاعات وسیعی تشریح می‌نمایند، اما با توجه به پیچیدگی بسیار زیاد آن‌ها و کاهش حجم محاسباتی از مکانیزم GRI ۱.۲ که شامل ۱۷۷ واکنش شیمیایی

جدول ۳. مشخصات شبکه مورد استفاده در بخش دوم این تحقیق

Table 3. Details of of grid generation used in the second part of the research

| نوع المان | کمترین کیفیت شبکه | المان‌های منشوری | المان‌های شش‌وجهی | المان‌های مثلثی | المان‌های مستطیلی | بیشترین اندازه |
|-------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| اندازه (mm) | ۰/۰۰۰۱۳۵۲ | ۱۴۱۶۰ | ۱۹۶۴۷ | ۴۸۰ | ۱۰۵۷۸ | ۰/۰۰۲ |



شکل ۲. شماتیکی از مبدل کاتالیستی مدل سازی شده و شبکه بندی آن: a- پیکربندی با ۸ لوله گرمایش، b- پیکربندی با ۱۲ لوله گرمایش، c- قسمت زوم شده مبدل در قسمت ابتدایی مبدل

Fig. 2. Schematic of the modeled catalytic reformer and grid: a- configuration with 8 heating tubes, b- configuration with 12 heating tubes, c- computational grid

$$K_{WGS} = 0.0171 \exp\left(\frac{-103191}{R_u T}\right) \quad (16)$$

$$K_{MSR} = 2395 \exp\left(\frac{-231266}{R_u T}\right) \quad (17)$$

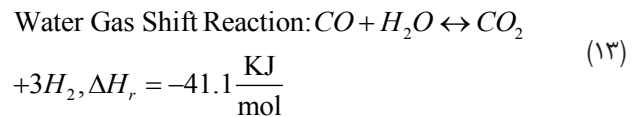
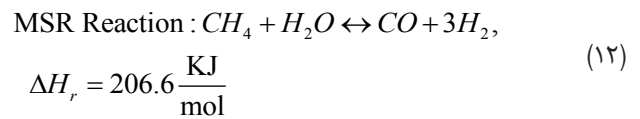
$$K_{eqMSR} = 01.0267 \times 10^{10} \times \exp(-0.2513Z^4 + 0.36665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.277) \quad (18)$$

$$K_{eqWGS} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 1.1788Z + 3169) \quad (19)$$

$$Z = \frac{1000 - T}{T} \quad (20)$$

در روابط بالا: r_{MSR} نرخ واکنش ۱۲، r_{WGS} نرخ واکنش ۱۳ برحسب $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}\right)$ ، K_{MSR} ثابت واکنش ۱۲، ثابت واکنش ۱۳، K_{eqMSR} ثابت تعادل واکنش ۱۲، K_{eqWGS} ثابت تعادل واکنش ۱۳، p_i فشار جزئی واکنش i ام، T دما و $R_u = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol-K}}$ ثابت جهانی گازها است. به دلیل اینکه میدان جریان در این فاز از تحقیق به صورت پایا است و تا حدی تراکم پذیر است، معادله بقای جرم به صورت رابطه (۲۱)

گرماده انتقالی آب-گاز، این دو واکنش در رابطه های (۱۲) و (۱۳) آورده شده است.



در این روابط ΔH_r گرمای واکنش در دمای ۲۹۸ کلوین است. نرخ واکنش و ثابت واکنش با استفاده از رابطه آرنیوس به صورت زیر تعیین می گردد (رابطه های ۱۴ تا ۲۰):

$$r_{MSR} = K_{MSR} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{eqMSR}} \right) \quad (14)$$

$$r_{WGS} = K_{WGS} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{eqWGS}} \right) \quad (15)$$

نوشته می‌شود:

برای بیان توزیع دمای متوسط در بستر کاتالیستی، معادله انرژی به صورت رابطه (۲۴) نوشته می‌شود. لازم به ذکر است که ترم استهلاک ویسکوز در این معادله انرژی قابل صرف نظر است:

$$\partial_j (-k \partial_j T) + (\rho C_p) u_i \partial_i T - \Delta H_r r = 0 \quad (24)$$

خواص ترمودینامیکی و سینماتیکی جریان سیال در بستر کاتالیستی و فوم عایق به صورت زیر خلاصه می‌گردد:

۳- بررسی نتایج

۳-۱- نتایج قسمت اول تحقیق

۳-۱-۱- صحنه‌گذاری و استقلال از شبکه در قسمت اول تحقیق

برای صحنه‌گذاری این تحقیق از نتایج آزمایشگاهی که توسط ژو و همکارانش در مرکز تحقیقات انرژی چین انجام شده، استفاده گردیده است [۹].

همان‌طور که از جدول ۶ مشخص است، نسبت به داده‌های صنعتی، نتایج تحقیق جاری غلظت متان و هیدروژن را کمتر و غلظت CO₂ در خروجی گاز سنتز را با مقدار بیشتری پیش‌بینی می‌نماید. این محاسبات با سه شبکه مختلف انجام پذیرفته است و با توجه به شکل ۳ شبکه ۶۷۰۳۴۰ به‌عنوان شبکه بهینه پذیرفته شده است.

۳-۱-۲- توزیع دما، کسر جرمی گونه‌ها و انرژی جنبشی اغتشاش محاسبه‌شده

در شکل‌های ۴ تا ۷ خطوط هم‌دما، کسر مولی هیدروژن، نمودار کسر مولی سایر گونه‌ها و انرژی جنبشی اغتشاش مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل ۵ برمی‌آید کسر مولی مقدار هیدروژن تولیدی در ناحیه خروجی حدود ۰/۵۳ است و با مقایسه این مقدار با نتایج صنعتی می‌توان دریافت که غلظت H₂ در گاز سنتز خروجی نسبت به داده‌های صنعتی کمتر پیش‌بینی می‌شود؛ بنابراین بیان می‌نماید که گاز سنتز مبدل صنعتی به شرایط تعادل شیمیایی منتهی نخواهد شد. از طرفی با توجه به شکل ۵ و ۶ می‌توان دریافت که توزیع دما و کسر جرمی در قسمت‌های پایینی تقریباً یکنواخت است ولی در ناحیه بالادستی می‌توان سه حالت برای توزیع دما در نظر گرفت:

$$\partial_k (\rho u_k) = 0 \quad (21)$$

با توجه به اینکه برای پیاده‌سازی فاز دوم این تحقیق از نرم‌افزار کامسول استفاده شده است، رهیافت سه‌بعدی مبتنی بر المان محدود برای حل این مسئله استفاده می‌شود. همان‌طور که در مرجع [۲۸] نشان داده شده است، معادله ناویر استوکس در بستر کاتالیستی جامد به صورت معادله برینکمن^۱ به صورت رابطه (۲۲) خلاصه می‌گردد:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} (u_k \partial_k) \frac{u_i}{\varepsilon_p} = \partial_k \left(-\partial_i p \delta_{jk} + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\partial_i u_k + \partial_j u_k) \right) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\partial_j u_j \delta_{ki}) - \frac{\mu}{k_{pr}} u_i \quad (22)$$

در معادله فوق u بردار سرعت برحسب $\left(\frac{m}{s}\right)$ ، p فشار برحسب (Pa)، ρ چگالی برحسب $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ ، μ لزجت برحسب (Pa-s)، ε_p ضریب تخلخل^۲، k_{pr} ضریب نفوذپذیری^۳ بستر کاتالیستی و δ_{jk} تانسور دلتای کرونکر است.

و با توجه به اینکه واکنش‌ها در این تحقیق در بستر کاتالیستی رخ می‌دهند، بنابراین برای اجزای H₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄ معادله بقای اجزا بر اساس معادله استفان ماکسول^۴ به صورت پایا به صورت (۲۳) خلاصه می‌شود:

$$\partial_k \left(\rho Y_i u_k - \rho Y_i \sum_{j=1}^5 D_{ij} (\partial_k X_j + (X_j - Y_j) \partial_k p / p) \right) = r_i \quad i = 1 to 4 \quad (23)$$

در معادله (۲۳)، Y_i کسر جرمی جز i ام، X_j کسر مولی جز i ام، D_{ij} ضریب انتقال جرم جز i در جز j برحسب $\left(\frac{m^2}{s}\right)$ ، r_i نرخ تولید جز i ام برحسب $\left(\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right)$ است.

- 1 - Brinkman
- 2 - porosity
- 3 - permeability
- 4 - Maxwell-Stefan

جدول ۴. شرایط مرزی در بستر کاتالیستی

Table 4. Boundary conditions in the catalytic bed

| خواص | ضریب رسانایی | ظرفیت گرمایی | دمای گاز ورودی | افت فشار | ضریب تخلخل | ضریب نفوذپذیری |
|-------|---------------------|-----------------------|----------------|----------|----------------------------|----------------|
| مقدار | $0.1 \frac{W}{m-K}$ | $2800 \frac{J}{kg-K}$ | $700 K$ | $75 Pa$ | $0.15 < \epsilon_p < 0.45$ | $10^{-9} m^2$ |

جدول ۵. شرایط مرزی در ماده عایق پوششی

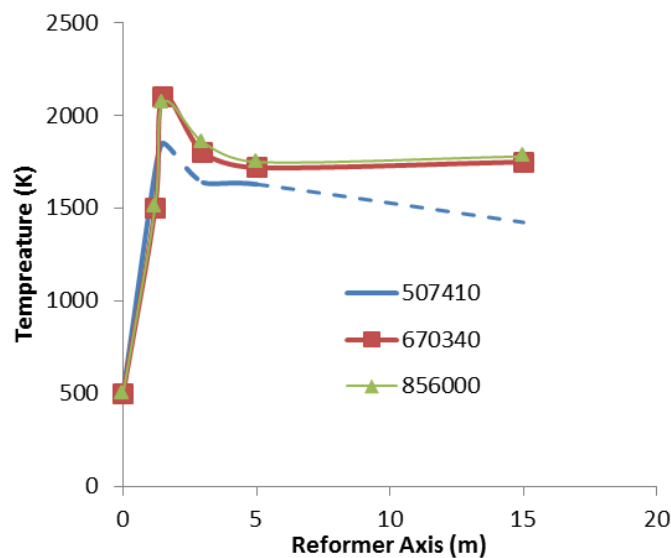
Table 5. Boundary conditions in insulation material of catalytic reformer

| خواص | ضریب رسانایی | چگالی | ظرفیت گرمایی | ضریب جابجایی |
|-------|-----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| مقدار | $0.027 \frac{W}{m-K}$ | $24 \frac{kg}{m^3}$ | $1/9 \frac{J}{kg-K}$ | $1 \frac{W}{m^2-K}$ |

جدول ۶. اعتبارسنجی نتایج با داده‌های تجربی

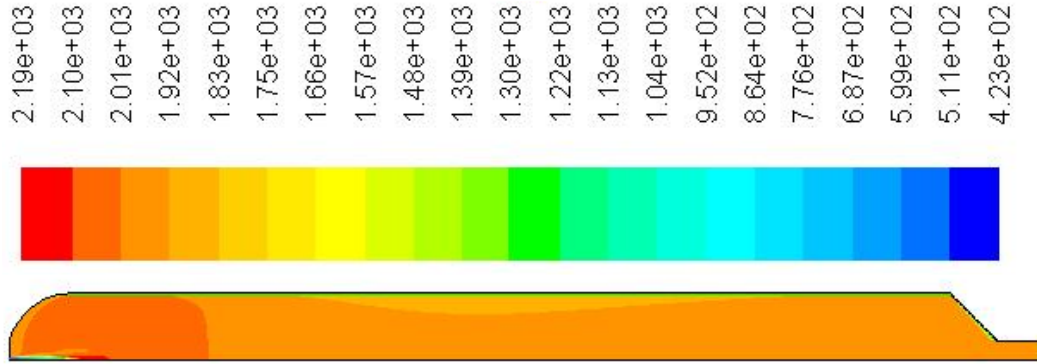
Table 6. Validation of results with experimental data

| روش مورد مطالعه | کسر مولی هیدروژن (%) | کسر مولی متان (%) | کسر مولی دی‌اکسید کربن (%) | کسر مولی مونوکسید کربن (%) | دمای گاز خروجی (K) |
|-------------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|
| کار حاضر | ۵۲/۴۱ | ۰/۴۸ | ۴/۲ | ۳۰ | ۱۷۵۰ |
| داده‌های آزمایشگاهی [۹] | ۶۱/۰۸ | ۰/۹۳ | ۲/۶۸ | ۳۴/۶۲ | ۱۶۱۰ |



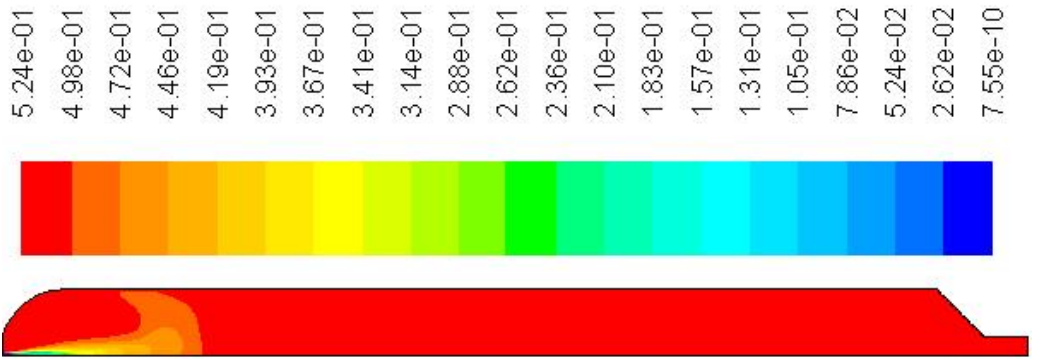
شکل ۳. توزیع دما در خط قسمت مرکزی ناحیه محاسباتی با تعداد مش‌های مختلف

Fig. 3. Temperature distribution on axis of the computational region with different number of grid



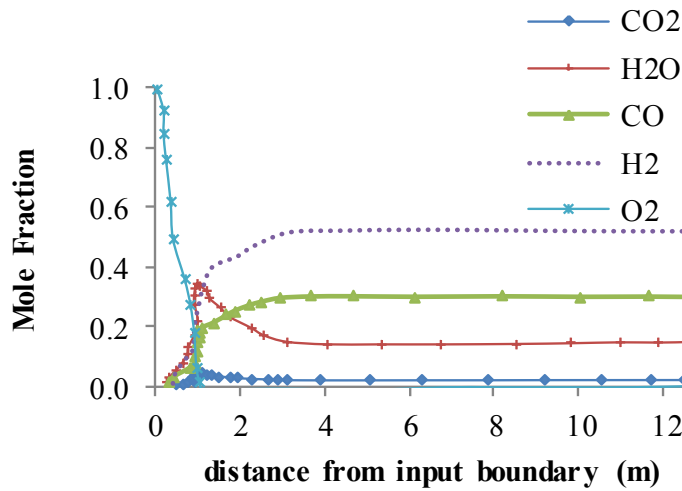
شکل ۴. خطوط همدمای استاتیک در ناحیه محاسباتی

Fig. 4. Static temperature contour in the computational region



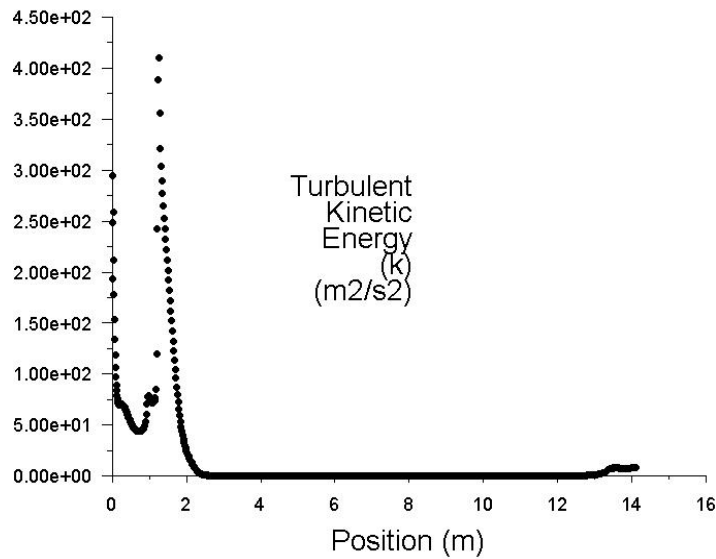
شکل ۵. کسر مولی هیدروژن در ناحیه محاسباتی

Fig. 5. Hydrogen mole fraction in the computational region



شکل ۶. توزیع کسر مولی اجزای حاصل از واکنش در قسمت مرکزی ناحیه محاسباتی

Fig. 6. Distribution of species molar fraction on axis of computational region



شکل ۷. نمودار انرژی جنبشی جریان در قسمت مرکزی ناحیه محاسباتی
Fig. 7. Kinetic energy distribution on axis of computational region

از لبه مبدل به مقدار ثابت می‌رسند. نتایج این قسمت از تحقیق نشان می‌دهد که عمل تبدیل گاز طبیعی به هیدروژن در مبدل‌های بزرگ در فاصله بسیار کوتاهی اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر وجود نقطه داغ در این مبدل‌ها همچنان به قوت خود باقی است که یکی از چالش‌های اصلی تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون است که در قسمت دوم این تحقیق این مشکل مرتفع شده است.

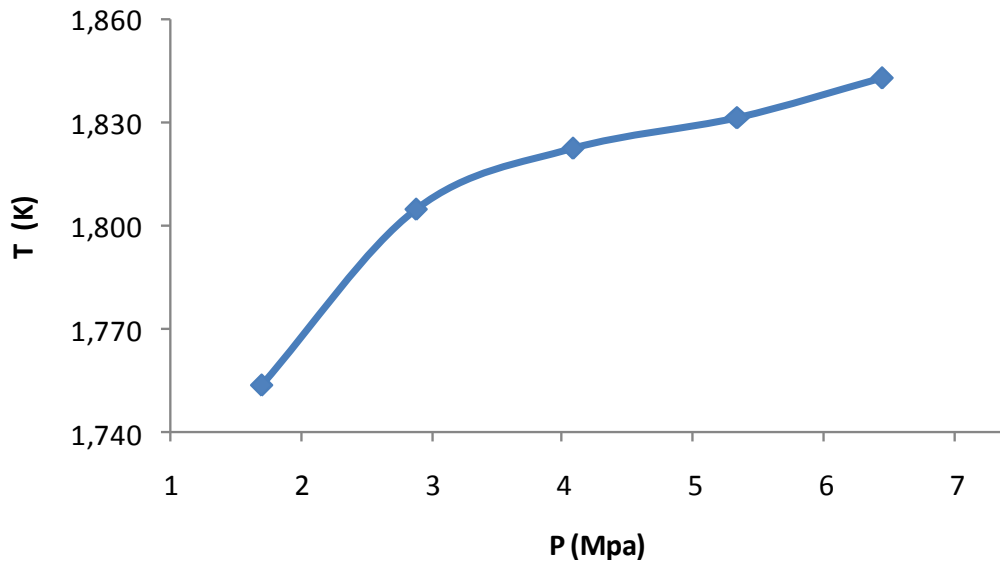
۳-۱-۳- اثرات فشار در اکسیداسیون گاز طبیعی

برای بررسی تأثیر فشار بر تبدیل CH_4 تحت شرایط مشابه زمان اقامت واقعی، دبی همه مواد مطابق با نسبت فشار تست به فشار عملیاتی صنعتی تنظیم می‌گردد. فشارهای تست انتخابی $1/2$ ، $2/4$ ، $3/6$ ، $4/8$ و 6 مگا پاسکال است. تأثیرات فشار بر دمای گازهای سنتز خروجی و غلظت متان در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه گردیده است.

با توجه به شکل‌های ۸ و ۹ تا زمانی که فشار از $1/2$ MPa به 6 MPa افزایش یابد، دمای گاز سنتز از 1750 تا 1835 کلوین افزایش و کسر مولی متان از $1/4$ درصد تا $0/94$ درصد کاهش خواهد یافت. دمای گاز سنتز خروجی تحت تأثیر دو عامل گرمای تلفاتی از دیواره و تبدیل CH_4 قرار دارد. نرخ گرمای تلف‌شده از دیواره زمانی که فشار از $1/2$ MPa به 6 MPa تغییر می‌کند، ثابت باقی می‌ماند. به دلیل

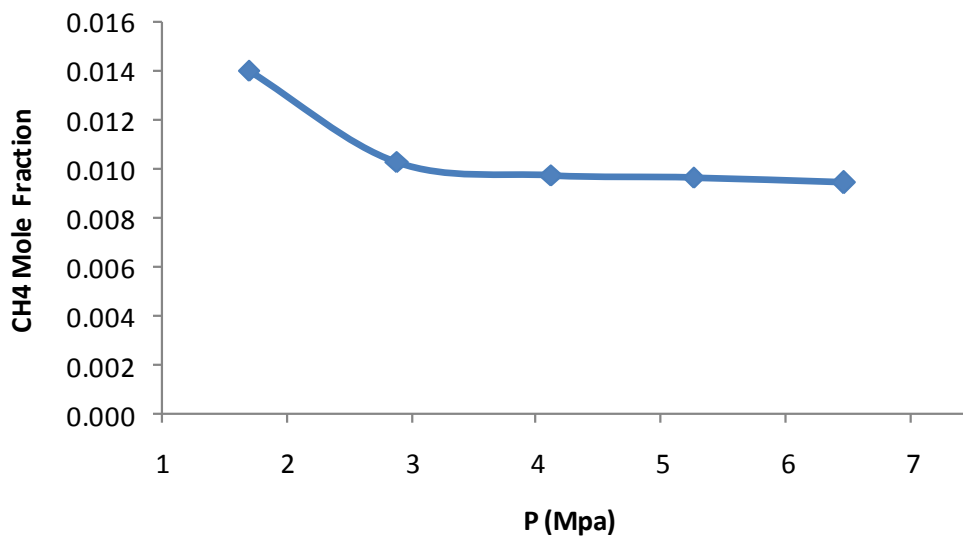
الف: ناحیه دم‌پایین دما بین 1300 تا 1700 کلوین
 ب: ناحیه دما متوسط دما بین 1700 تا 1800 کلوین
 ج: ناحیه دم‌بالا دما بین 1800 تا 2190 کلوین
 برای مطالعه اثر اغتشاش و سرعت، نمودار کسر جرمی اجزای واکنش و انرژی جنبشی اغتشاش در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه شده است: همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود مقدار اکسیژن در فاصله $1/5$ متری از مبدل به سرعت مصرف می‌شود و این نشان می‌دهد که در این ناحیه اختلاط^۱ سریع است. دلیل این امر در شکل ۷ مشاهده می‌شود:

بر اساس شکل ۷ مقدار انرژی جنبشی اغتشاش در فاصله 1 متری مبدل بسیار زیاد است. در نتیجه همین امر باعث اختلاط سریع مواد واکنش‌دهنده در این فاصله از لبه مبدل شده و این باعث مصرف اکسیژن می‌شود. در صورتی که مقدار هیدروژن و مونوکسید کربن به صورت تقریباً یکنواختی در طول محور از لبه مبدل افزایش می‌یابند. از طرف دیگر مقدار آب و دی‌اکسید کربن در این فاصله ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابند، اما مقدار افزایش دی‌اکسید کربن نسبت به آب سریع‌تر است که نشان‌دهنده تشکیل سریع دی‌اکسید کربن در مرحله اشتعال است. لذا تمامی این محصولات بعد از فاصله 3 تا 4 متر



شکل ۸. اثرات فشار بر دمای گازهای خروجی از مبدل

Fig. 8. Effects of pressure on temperature of the exhaust gases from the reformer

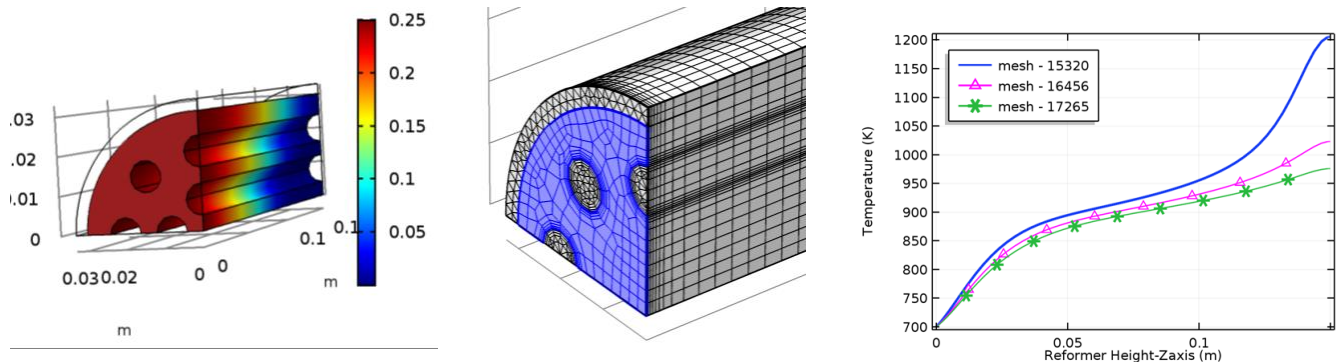


شکل ۹. اثرات فشار بر کسر مولی هیدروژن خروجی از مبدل

Fig. 9. Effects of pressure on hydrogen molar fraction of the exhaust gases from the reformer

فشار، تبدیل گاز طبیعی را افزایش می‌دهد. مطابق نتایج این مطالعه، فشار بیشتر از ۳ MPa برای عملیات صنعتی پیشنهاد می‌گردد، زیرا تأثیرات فشار عملیاتی بر ترکیب متان در فشار کمتر از ۳ MPa نسبتاً زیاد است.

ظرفیت متفاوت مواد اولیه، نسبت گرمای تلف‌شده از دیواره به گرمای کل در فشار عملیاتی پایین بیشتر از مقدار آن در فشار عملیاتی بالا است. تبدیل کامل متان در شرایط برابر نسبت کسر مولی اکسیژن به گاز طبیعی و بخار آب به گاز طبیعی، یک فرآیند گرماگیر است و منجر به کاهش دما خواهد شد؛ بنابراین می‌توان گفت که افزایش



شکل ۱۰. کسر جرمی متان و توزیع دما در خط قسمت مرکزی ناحیه محاسباتی با شبکه‌های مختلف

Fig 10. Mass fraction of methane and temperature distribution in the center line of the reformer with different number of meshes

توسط گرمای هوای ورودی به لوله‌های گرمایی کنترل می‌شود نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۱۱-a مشاهده می‌گردد غلظت مونوکسیدکربن برای دمای ۱۴۰۰ کلوین، دو برابر بیشتر از سایر دماها است. گرچه این دما ایده‌آل است اما چالش مونوکسیدکربن تولیدشده در مبدل‌های کاتالیستی همچنان برقرار است. دمای بهینه برای تبدیل مونوکسیدکربن به دی‌اکسیدکربن حدود ۱۱۰۰ کلوین است که در شکل ۱۱-b نمایش داده شده است. بر طبق شکل ۱۱-b با کاهش دمای هوای ورودی به لوله‌های گرمایی مقداری دی‌اکسیدکربن نیز افزایش می‌یابد. این نتایج در مراجع [۳۳-۳۴] نیز مورد تأیید قرار گرفته است. هیدروژن تولیدشده در خروجی مبدل در شکل ۱۱-c نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد برای دمای ۱۴۰۰ کلوین کسر جرمی هیدروژن تولیدشده ۱/۷ برابر آن در دمای ۱۲۰۰ کلوین است؛ اما برای دمای پایین‌تر از ۱۲۰۰ کلوین مقدار آن بسیار پایین است. این نتیجه نشان می‌دهد که برای طراحی مبدل بخار، دمای هوای ورودی به مبدل پایین‌تر از ۱۲۰۰ کلوین مفید نیست. کسر جرمی بخارآب در خروجی مبدل در شکل ۱۱-d نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌گردد با افزایش دمای لوله گرمایی کسر جرمی بخارآب کاهش می‌یابد و این نتیجه گرماگیربودن فرایند رفورمینگ را به خوبی نشان می‌دهد.

۳-۲- نتایج قسمت دوم تحقیق

۳-۲-۱- استقلال از شبکه در قسمت دوم تحقیق

در شکل ۱۰ خطوط کسر جرمی متان و نمودار دمای محاسبه‌شده در محور مبدل در بخش دوم این تحقیق به همراه شبکه ایجادشده مشاهده می‌گردد:

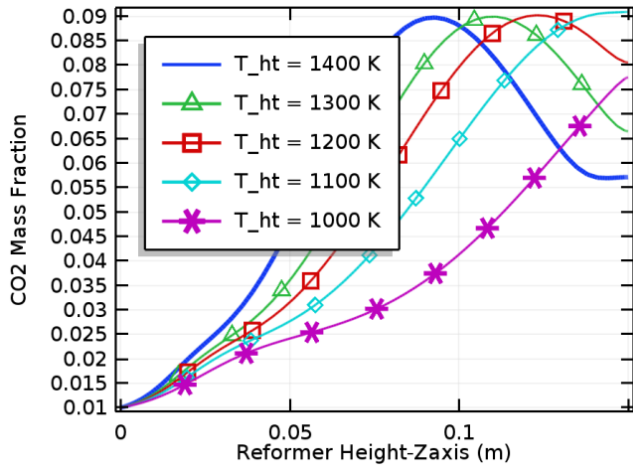
همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده، این محاسبات با ۳ شبکه مختلف انجام شده و شبکه ۱۶۴۵۶ به‌عنوان شبکه بهینه پذیرفته شده است.

۳-۲-۲- اثرات دمای ورودی بر فرآیند رفورمینگ

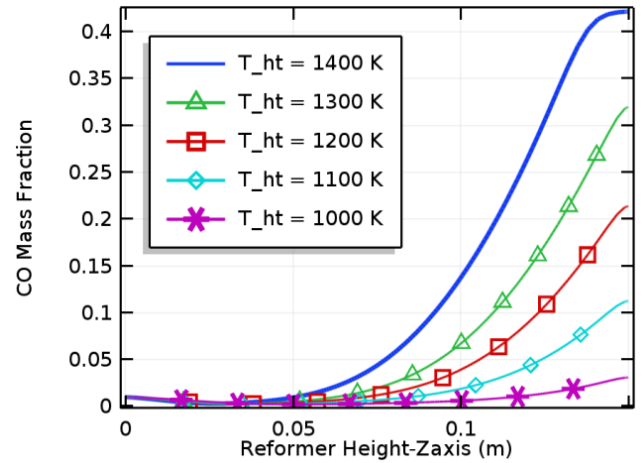
در این قسمت اثرات دمای ورودی به لوله‌های گرمایی بر تبدیل متان با نسبت متان به بخار ۰/۲۵، ضریب تخلخل ۰/۲۵ و پیکربندی ۸ لوله‌ای مورد مطالعه قرار می‌گیرد. بدین منظور دمای هوای ورودی به لوله‌های گرمایی بین ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰ کلوین تغییر می‌کند. تبدیل متان به هیدروژن در خط مرکزی مبدل در مراجع [۳۲، ۳۳] به‌صورت رابطه (۲۵) آورده شده است:

$$CH4_{conversion} (\%) = \frac{Y_{CH_4}^0 - Y_{CH_4}}{Y_{CH_4}^0} \times 100 \quad (25)$$

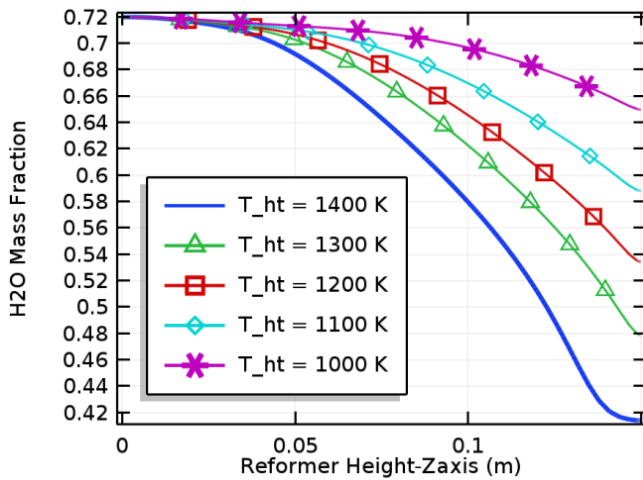
در این رابطه $Y_{CH_4}^0$ کسر جرمی اولیه متان در مبدل کاتالیستی است. شکل ۱۱ کسر جرمی اجزای موجود در خط مرکزی مبدل را که



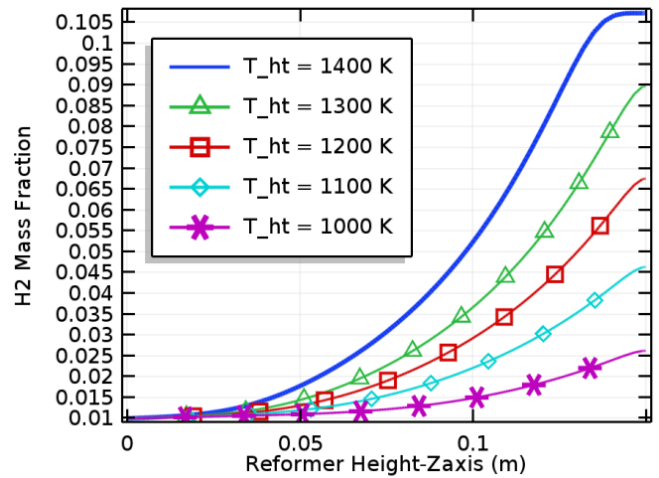
(b): CO₂ Mass fraction



(a): CO Mass fraction



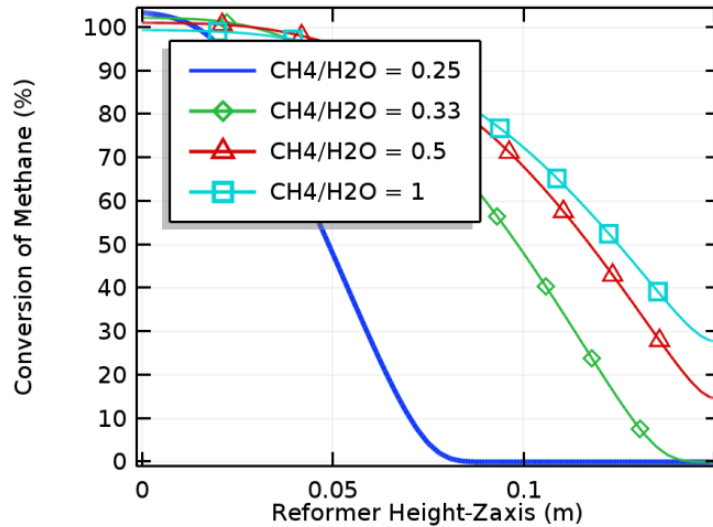
(d): H₂O Mass fraction



(c): H₂ Mass fraction

شکل ۱۱. کسر جرمی اجزای موجود در خط مرکزی مبدل برای دماهای مختلف هوای ورودی به لوله‌های گرمایی

Fig. 11. Mass fraction of different species on axis of the reformer for different temperatures of the air entering the heating tubes



شکل ۱۲. درصد تبدیل متان در خط مرکزی مبدل برای نسبت‌های مختلف متان به بخار آب

Fig. 12. Conversion of methane for different ratios of CH₄/H₂O on axis of the reformer

۳-۲-۴- اثرات پیکربندی لوله‌های گرمایی بر فرآیند رفورمینگ

در فرآیند رفورمینگ، تأمین گرمای لازم پارامتر کلیدی و چالش‌برانگیز از نقطه نظر اقتصادی است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که دمای لوله‌های گرمایی فرایند تبدیل را توسعه می‌دهد، اما مقدار مونوکسید کربن را هم افزایش می‌دهد که از نظر زیست‌محیطی چندان مطلوب نیست؛ بنابراین تصمیم گرفته شد بجای افزایش دمای ورودی به لوله‌های گرمایی تعداد و چینش آن‌ها تغییر داده شود. البته در این امر بایستی دقت وافر به عمل آورد، زیرا افزایش لوله‌های گرمایی باعث کاهش فضای بستر کاتالیستی شده که این موضوع باعث کاهش بازدهی مبدل می‌شود. در این تحقیق از یک مبدل ۱۲ لوله‌ای و ۸ لوله‌ای استفاده شده و نتایج آن‌ها با یکدیگر مقایسه می‌گردد. برای هر دو طرح ضریب تخلخل و نسبت متان به بخار آب یکسان در نظر گرفته شده است.

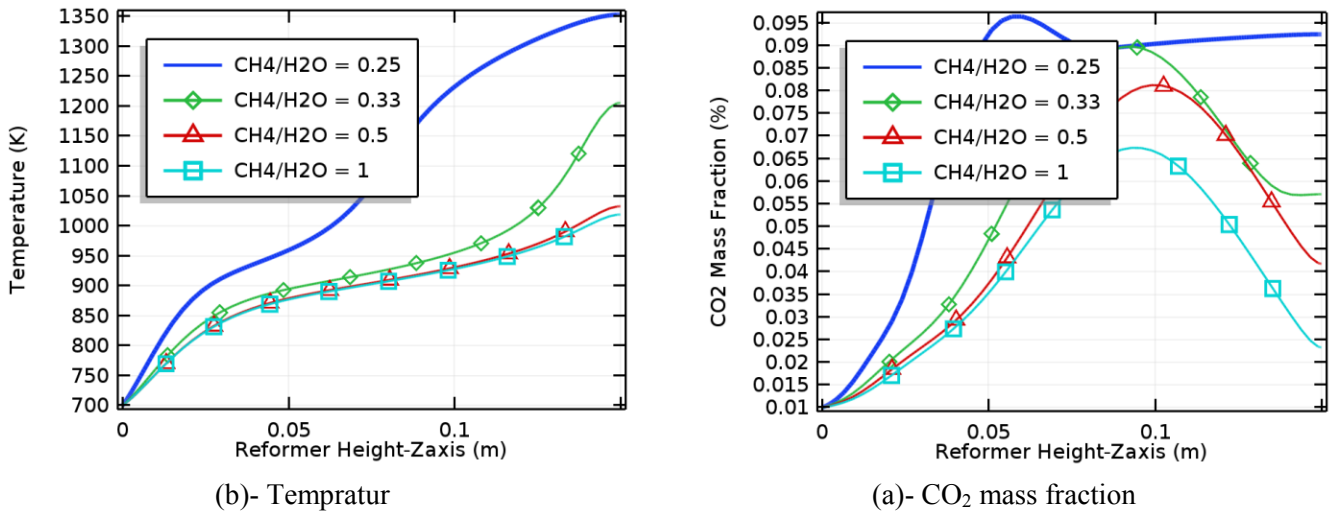
مطابق شکل ۱۴-a، درصد تبدیل متان برای دمای ۱۲۰۰ کلوین در پیکربندی ۱۲ لوله‌ای حدود ۱/۷ برابر بیشتر از پیکربندی ۸ لوله‌ای است. این نتیجه در تولید هیدروژن هم مشاهده می‌گردد (شکل ۱۴-b)؛ بنابراین با این پیکربندی نیاز به افزایش دما که محدودیت

۳-۲-۳- اثرات غلظت خوراک اولیه در فرآیند رفورمینگ

شکل ۱۲ اثرات غلظت خوراک اولیه به مبدل را در عملکرد راکتور نمایش می‌دهد.

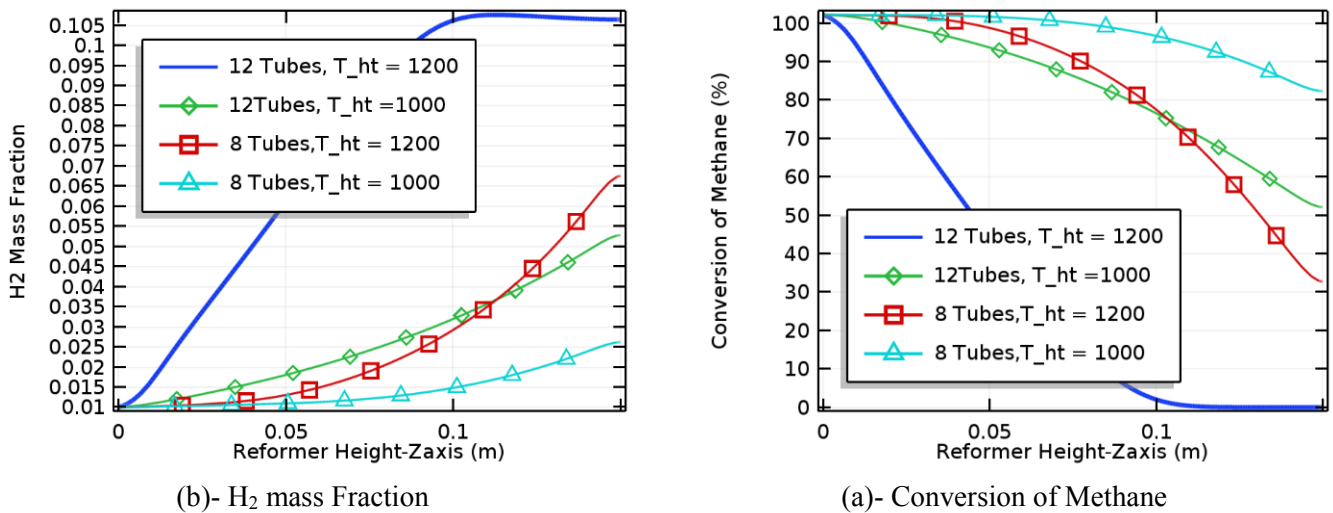
بر اساس شکل ۱۲، برای نسبت‌های کمی بیشتر از نسبت استوکیومتری فرایند تبدیل افزایش می‌یابد؛ اما در نسبت‌های متان به بخار در محدوده ۰/۲۵ تا ۰/۳۳ مقدار تبدیل متان تقریباً تغییر آن‌چنانی نمی‌کند (حدود ۹۸ درصد تبدیل انجام شده است). برای نسبت‌های پایین‌تر عملکرد مبدل تا ۷۰ درصد کاهش می‌یابد و همچنین در نسبت ۰/۲۵ نشان داده می‌شود که عمل تبدیل در نیمه ابتدایی مبدل انجام شده است و این باعث می‌شود که سایز و طول راکتور کاهش یابد.

شکل ۱۳ کسر جرمی دی‌اکسید کربن و دما را در خط مرکزی مبدل نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است این مقادیر در نسبت ۰/۲۵ از سایر نسبت‌ها بیشتر است که این مقدار عملکرد بهتر مبدل در این نسبت را توجیه می‌کند. این نتیجه در مراجع [۳۳-۳۴] نیز آمده است.



شکل ۱۳. کسر جرمی دی‌اکسید کربن و دما برای نسبت‌های مختلف متان به بخار آب در خط مرکزی مبدل

Fig. 13. Mass fraction of carbon dioxide and temperature for different ratios of CH₄/H₂O on axis of the reformer



شکل ۱۴. درصد تبدیل متان و تولید هیدروژن در خط مرکزی مبدل برای دو طرح پیشنهادی برای لوله‌های گرمایی

Fig. 14. Methane conversion and hydrogen production for two proposed heating tubes on axis of the reformer

که این خود باعث کوتاه‌تر شدن مبدل و صرفه‌جویی اقتصادی می‌شود. تأمین گرما چالش اساسی در مبدل‌های کاتالیستی است که در این تحقیق از هوای داغ استفاده شده است؛ اما پیشنهاد می‌گردد بجای عبور هوای داغ از لوله‌های گرمایی از احتراق گاز متان در این لوله‌ها استفاده کرد. بطوریکه هم‌زمان بتوان از گرمای حاصل از احتراق برای تأمین گرمای لازم برای رفرورمینگ استفاده کرد و از طرف دیگر عمل اکسیداسیون متان و بخار آب نیز در خروجی این لوله‌ها انجام پذیرد. با توجه به وسعت کار پیشنهاد می‌گردد در تحقیق جداگانه به این موضوع پرداخته شود.

۵- مراجع

- [1] R. Moradi, K.M. Groth, Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23) (2019) 12254-12269.
- [2] C. Antonini, K. Treyer, A. Streb, M. van der Spek, C. Bauer, M. Mazzotti, Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage—A techno-environmental analysis, *Sustainable Energy & Fuels*, (2020).
- [3] C. Jaggai, Z. Imkaraaz, K. Samm, A. Pounder, N. Koylass, D.P. Chakrabarti, M. Guo, K. Ward, Towards greater sustainable development within current Mega-Methanol (MM) production, *Green Chemistry*, 22(13) (2020) 4279-4294.
- [4] B. Lemke, C. Roodhouse, N. Glumac, H. Krier, Hydrogen synthesis via combustion of fuel-rich natural gas/air mixtures at elevated pressure, *International journal of hydrogen energy*, 30(8) (2005) 893-902.
- [5] G. Diglio, D.P. Hanak, P. Bareschino, F. Pepe, F. Montagnaro, V. Manovic, Modelling of sorption-enhanced steam methane reforming in a fixed bed reactor network integrated with fuel cell, *Applied Energy*, 210 (2018) 1-15.
- [6] D. Pashchenko, Effect of the geometric dimensionality of computational domain on the results of CFD-modeling of steam methane reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(18) (2018) 8662-8673.
- [7] G. Sabeeh, S. Palanki, N.D. Sylvester, M.Y. El-Sharkh, Modeling and Analysis of a Hydrogen Reformer for Fuel Cell Applications, *Heat Transfer Engineering*, (2018).
- [8] W. Guo, Y. Wu, L. Dong, C. Chen, F. Wang, Simulation of non-catalytic partial oxidation and scale-up of natural gas reformer, *Fuel processing technology*, 98 (2012) 45-50.
- [9] X. Zhou, C. Chen, F. Wang, Modeling of non-catalytic partial oxidation of natural gas under conditions found in industrial reformers, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(1) (2010) 59-64.

زیست‌محیطی ایجاد می‌کند رفع می‌گردد. همچنین عمل رفرورمینگ برای پیکربندی ۱۲ لوله‌ای در ۱۰ سانتیمتری از ورودی مبدل انجام می‌پذیرد بنابراین طول مبدل کوتاه‌تر خواهد شد.

۴- جمع‌بندی و ارائه پیشنهادها

با توجه به محدودیت‌های روش تجربی برای مطالعه مبدل‌های تولید هیدروژن، در این تحقیق از دینامیک سیالات محاسباتی استفاده شده است. در قسمت اول این تحقیق اکسیداسیون گاز طبیعی در یک مبدل صنعتی بزرگ برای تولید گاز هیدروژن با استفاده از نرم‌افزار فلوئنت و گمبیت مورد بررسی عددی قرار گرفته است. برای مدل‌کردن تداخل توربولانس و واکنش شیمیایی از مدل اتلاف‌های گردابی با مکانیزم شیمیایی متان با ۱۷۷ واکنش شیمیایی و ۳۲ جزء واکنشی استفاده شده است. یافته‌های این تحقیق در قسمت اول نشان می‌دهد که افزایش نسبت اکسیژن به گاز طبیعی، افزایش نسبت بخار آب به گاز طبیعی و افزایش فشار محفظه باعث افزایش تولید گاز هیدروژن می‌شود. همچنین مشاهده شده است اختلاط مواد واکنشی در نواحی نزدیک مبدل بسیار سریع بوده و همین عمل باعث مصرف مواد واکنشی و افزایش دما در نواحی نزدیک آن می‌شود که باعث ایجاد معضل نقطه داغ در مبدل‌های اکسیداسیون جزئی می‌گردد.

برای رفع این مشکل و مقایسه روش رفرورمینگ بخار گاز متان در بخش دوم این تحقیق، مطالعه عددی و بهینه‌سازی رفرورمینگ بخار و متان در بستر کاتالیستی با دو پیکربندی مختلف با استفاده از نرم‌افزار کامسول مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج شبیه‌سازی در این قسمت نشان می‌دهد که افزایش دمای هوای ورودی در لوله‌های گرمایی عملکرد مبدل را افزایش می‌دهد؛ اما هم‌زمان درصد مونوکسید کربن را در خروجی مبدل نیز افزایش می‌دهد که چالش به حساب می‌آید. برای رفع این مشکل بجای افزایش دمای هوای ورودی، تعداد لوله‌های موجود در بستر کاتالیستی افزایش داده شد. این طرح، نیاز به افزایش دما به‌منظور افزایش بازدهی مبدل را رفع می‌کند. گرچه اثر افزایش دما در ورودی لوله‌های گرمایی همچنان کارایی بهتری نسبت به افزایش تعداد لوله‌های مبدل دارد؛ اما با مبدل ۱۲ لوله‌ای عمل تبدیل در فاصله کوتاه‌تری از مبدل صورت می‌پذیرد

- [22] J.M. Ogden, Review of small stationary reformers for hydrogen production, Report to the international energy agency, 609 (2001).
- [23] K. Kawashima, T. Kagawa, T. Fujita, Instantaneous flow rate measurement of ideal gases, *J. Dyn. Sys, Meas. Control*, 122(1) (2000) 174-178.
- [24] U. Manual, ANSYS FLUENT 12.0, 2009.
- [25] H. Butcher, C.J. Quenzel, L. Breziner, J. Mettes, B.A. Wilhite, P. Bossard, Design of an annular microchannel reactor (AMR) for hydrogen and/or syngas production via methane steam reforming, *International journal of hydrogen energy*, 39(31) (2014) 18046-18057.
- [26] P. Gateau, Design of Reactors and Heat Exchange Systems to Optimize a Fuel Cell Reformer, in: *Proceedings of the COMSOL User's Conference Grenoble, 2007*.
- [27] T. Jiwanuruk, S. Putivisutisak, P. Ponpesh, P. Bumroongsakulsawat, T. Tagawa, H. Yamada, S. Assabumrungrat, Effect of flow arrangement on micro membrane reforming for H₂ production from methane, *Chemical Engineering Journal*, 293 (2016) 319-326.
- [28] M. Mundhwa, C.P. Thurgood, Numerical study of methane steam reforming and methane combustion over the segmented and continuously coated layers of catalysts in a plate reactor, *Fuel Processing Technology*, 158 (2017) 57-72.
- [29] M. Nerat, Đ. Juričić, A comprehensive 3-D modeling of a single planar solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5) (2016) 3613-3627.
- [30] V. Palma, M. Miccio, A. Ricca, E. Meloni, P. Ciambelli, Monolithic catalysts for methane steam reforming intensification: Experimental and numerical investigations, *Fuel*, 138 (2014) 80-90.
- [31] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE journal*, 35(1) (1989) 88-96.
- [32] H. Amirshaghghi, A. Zamaniyan, H. Ebrahimi, M. Zarkesh, Numerical simulation of methane partial oxidation in the burner and combustion chamber of autothermal reformer, *Applied Mathematical Modelling*, 34(9) (2010) 2312-2322.
- [33] V. Barrio, G. Schaub, M. Rohde, S. Rabe, F. Vogel, J. Cambra, P. Arias, M. Güemez, 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*, 32(10-11) (2007) 1421-1428.
- [10] G. Franchi, M. Capocelli, M. De Falco, V. Piemonte, D. Barba, Hydrogen Production via Steam Reforming: A Critical Analysis of MR and RMM Technologies, *Membranes*, 10(1) (2020) 10.
- [11] E. Kosa, Dynamic and steady-state analysis of steam reforming of methane to hydrogen in a reformer for electric-powered unmanned aerial vehicle, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, (2020).
- [12] W.H. Chen, C.Y. Chen, Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review, *Applied Energy*, 258 (2020) 114078.
- [13] P. Ebrahimi, A. Kumar, M. Khraisheh, A review of recent advances in water-gas shift catalysis for hydrogen production, *Emergent Materials*, (2020) 1-37.
- [14] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling, Review of methane catalytic cracking for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4) (2011) 2904-2935.
- [15] C. Hecce, C. Cortés, S. Stendardo, Computationally efficient CFD model for scale-up of bubbling fluidized bed reactors applied to sorption-enhanced steam methane reforming, *Fuel Processing Technology*, 167 (2017) 747-761.
- [16] T.q. Zhang, B. Choi, Y.B. Kim, Numerical and experimental study on hydrogen production via dimethyl ether steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2020).
- [17] H. Wang, D.W. Blaylock, A.H. Dam, S.E. Liland, K.R. Rout, Y.A. Zhu, W.H. Green, A. Holmen, D. Chen, Steam methane reforming on a Ni-based bimetallic catalyst: density functional theory and experimental studies of the catalytic consequence of surface alloying of Ni with Ag, *Catalysis Science & Technology*, 7(8) (2017) 1713-1725.
- [18] Y. Yoon, H. Kim, J. Lee, Enhanced catalytic behavior of Ni alloys in steam methane reforming, *Journal of Power Sources*, 359 (2017) 450-457.
- [19] J. Chen, L. Yan, W. Song, D. Xu, Methane steam reforming thermally coupled with catalytic combustion in catalytic microreactors for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1) (2017) 664-680.
- [20] V. Velisala, N.S. Golagani, Computational Fluid Dynamics Study of Serpentine Flow Field Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, *Heat Transfer Engineering*, (2019).
- [21] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, J. Sanz, New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers, *Catalysis Reviews*, 47(4) (2005) 491-588.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

S. B. Haghi, Gh. Salehi, M. Torabi Azad, A. Lohrasbi Nichkoohi., . *Investigation of hydrogen production process by partial oxidation of natural gas in a large non-catalytic reformer and comparison with methane steam reforming process in a small catalytic reformer*, *Amirkabir J. Mech. Eng.*, 53(Special Issue 5)(2021) 3275-3292.

DOI: [10.22060/mej.2021.18268.6788](https://doi.org/10.22060/mej.2021.18268.6788)



