

مدل سازی و شبیه سازی احتراق غیر کاتالیستی متان با شعله آرام برای تولید گاز سنتز

سپیده اسدی، عطاء اله ساری*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: اثر شرایط عملیاتی بر عملکرد احتراق غیر کاتالیستی متان با شعله آرام به منظور تولید گاز سنتز مورد بررسی قرار می گیرد. به این منظور اثر نسبت متان به اکسیژن خوراک بر حداقل دمای پیش گرم لازم برای احتراق و اثرهای نسبت متان به اکسیژن، نسبت بخار آب به متان خوراک و نیز فشار محفظه احتراق بر میزان تبدیل متان و گزینش پذیری و بهره تولید گاز سنتز مورد بررسی قرار می گیرد. برهمکنش همزمان پدیده های انتقال جرم و گرما با سینتیک واکنش های شیمیایی با استفاده از یک مدل یک بعدی انجام می شود. سینتیک واکنش های احتراق متان با استفاده از سازوکار شیمیایی GRI 3.0 مدل می شود. حل عددی معادله های مدل با استفاده از زیر برنامه TWOPNT انجام می شود. مدل می تواند داده های آزمایشگاهی را به خوبی پیش بینی نماید. تاثیر افزایش فشار بر کاهش حداقل دمای پیش گرم لازم برای احتراق خوراک غلیظ بیش تر از خوراک رقیق است به طوری که افزایش فشار از ۱ به ۶۰ اتمسفر حداقل دمای پیش گرم لازم برای خوراک با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵ و ۱ را به ترتیب ۲۰۰ و ۸۰۰ کلوین کاهش می دهد. در نسبت متان به اکسیژن ۰/۵ تا ۰/۷، مخلوط واکنش قابلیت اشتعال در دمای ۲۹۸ کلوین را داراست. افزایش موجودی متان و بخار آب در خوراک، بر روند تغییر تبدیل متان اثر همسو و بر روند تغییر گزینش پذیری و بهره تولید گاز سنتز اثر متقابل دارند. افزایش نسبت آب به کربن خوراک تا مقدار ۴ سبب کاهش ۸۳ تا ۹۰ درصدی بهره تولید گاز سنتز می شود. تزریق بخار آب سبب کاهش نرخ تشکیل دوده و تولید گاز سنتز غنی از هیدروژن می شود. در خوراک رقیق با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵، تبدیل متان و دمای محفظه احتراق همواره با افزایش فشار افزایش می یابند در حالی که در خوراک غلیظ تر با نسبت های ۲ و ۲/۵، به ترتیب در فشارهای حدود ۳۰ و ۳۵ بار دارای مقدار بیشینه هستند.

واژگان کلیدی: احتراق متان، شعله آرام، شعله پیش آمیخته، مدل سازی و شبیه سازی، گاز سنتز

KEYWORDS: Methane combustion, laminar flame, premixed combustion, modeling and simulation, Synthesis gas

مقدمه

همواره به صورت نظری و آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است. عامل هایی از قبیل نوع و کیفیت سوخت، میزان و نوع ناخالصی های همراه سوخت، نسبت سوخت به اکسید کننده، فشار

در سال های اخیر، برآورد و کنترل سطح انتشار آلاینده های زیست محیطی به دست آمده از احتراق سوخت های فسیلی در واحدهای صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و صنایع شیمیایی و معدنی

*Email: a.sari@eng.ui.ac.ir

*عهددار مکاتبات

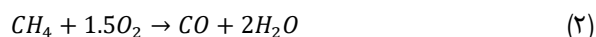
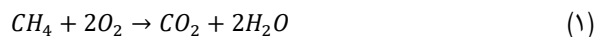


با توجه به این که گاز سنتز به طور مستقیم از مسیر اکسایش ناقص و جزئی متان قابل تولید است، مناسب است شرایط را به گونه‌ای تنظیم نمود که سهم این واکنش‌ها نسبت به واکنش اکسایش کامل افزایش یابد. یافته‌ها نشان می‌دهند که واکنش اکسایش جزئی متان برای تولید مستقیم هیدروژن (واکنش (۳)) فقط در فشارهای عملیاتی بالا به صورت موثر فعال می‌شود [۷]. از این رو انتظار می‌رود که فشار محفظه احتراق برای تنظیم موجودی هیدروژن بسیار دارای اهمیت باشد. لازم به ذکر است که امروزه روش‌های کاتالیستی تولید گاز سنتز از هیدروکربن‌ها به شیوه‌های اکسایش کاتالیستی^۶، تبدیل کاتالیستی با بخار آب^۷، و تلفیق اکسایش غیرکاتالیستی و تبدیل کاتالیستی^۸ به شکل گسترده‌ای توسعه یافته‌اند ولی در تمامی این روش‌ها، همواره معضل تشکیل کک به عنوان عامل غیر فعال کننده کاتالیست‌ها وجود دارد؛ این معضل در شرایطی که سوخت سنگین تر می‌شود شدت بیش‌تری می‌یابد. همچنین در شرایطی که سوخت دارای ترکیب‌های گوگردی باشد (خوراک‌های هیدروکربنی ترش)، احتمال مسمومیت کاتالیست‌ها با ترکیب‌های گوگردی به شدت افزایش پیدا می‌کند. از این رو، هرچند فشار عملیاتی اکسایش غیرکاتالیستی (۲۰ تا ۷۰ اتمسفر) نسبت به اکسایش کاتالیستی (۲۰ تا ۳۰ اتمسفر) بیش‌تر است [۶] ولی نگرانی از بابت غیر فعال شدن کاتالیست‌ها با کک یا ترکیب‌های گوگردی مرتفع می‌شود. از این رو، همچنان مشوق‌های لازم برای مطالعه این فرایند وجود دارد.

در مطالعه انجام شده توسط ژوو^۹ و همکاران [۸]، عملکرد احتراق غیرکاتالیستی غیر پیش‌آمیخته گاز طبیعی (که قسمت بیش‌تر آن را گاز متان تشکیل می‌دهد) تحت رژیم جریان آشفته برای تولید گاز سنتز، به صورت سه بعدی توسط نرم‌افزار FLUENT مدل‌سازی و بررسی شد. سازوکار شیمیایی GRI 3.0 برای اعمال اثر واکنش‌های احتراق مورد استفاده قرار گرفت. اثر نسبت متان به اکسیژن خالص، بخار آب و فشار بر بهره تولید گاز سنتز بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش موجودی اکسیژن سبب افزایش دما و درصد تبدیل متان می‌شود در حالی که گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز را کاهش می‌دهد. افزایش موجودی آب سبب افزایش

محفظه احتراق و نوع و طراحی مشعل از جمله عامل‌هایی هستند که بر کیفیت احتراق و میزان و نوع آلاینده‌های ایجاد شده تاثیر گذارند. گاز متان به دلیل فراوانی نسبی و امکان تصفیه مناسب آن از ناخالص‌های گوگردی همانند مرکاپتان‌ها و سولفید هیدروژن و نیز سادگی نسبی طراحی مشعل‌های گاز سوز، همواره یکی از گزینه‌های مورد توجه در فرایند احتراق بوده است. از آنجایی که در بسیاری از موارد، هدف از سوزاندن گاز متان فقط استفاده از انرژی گرمایی آن نیست و از فراورده‌های احتراق نیز به عنوان خوراک برای تولید فراورده‌های شیمیایی با ارزش افزوده بالاتر استفاده می‌شود [۱]، توجه به کیفیت و کمیت فراورده‌های احتراق، علاوه بر رعایت استانداردهای زیست محیطی، الزامات دیگری نیز پیدا می‌کند. تولید گاز سنتز به شیوه اکسایش یا احتراق غیرکاتالیستی از جمله مواردی است که می‌توان به آن اشاره نمود [۲] گاز سنتز مخلوطی است از مونواکسید کربن و هیدروژن که برای تولید برخی ترکیب‌های شیمیایی همانند آمونیاک، متانول، دی‌متیل اتر و سوخت‌های مایع پاک از قبیل بنزین و گازوئیل طی فرایند فیشر-تروپش^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳، ۴]. در روش اکسایش غیرکاتالیستی، متان به همراه جریان اکسند (هوا یا اکسیژن خالص) وارد مشعل شده و به صورت پیش‌آمیخته یا غیر پیش‌آمیخته محترق می‌شود.

در واکنش‌های احتراق غیرکاتالیستی متان، واکنش‌های اکسایش کامل (واکنش (۱))، ناقص^۲ (واکنش (۲)) و جزئی^۳ (واکنش (۳)) به صورت رقابتی همراه با واکنش‌های تبدیلی متان با بخار آب^۴ (واکنش (۴)) و دی‌اکسید کربن^۵ (واکنش (۵)) انجام می‌شوند و فراورده‌های بخار آب، دی‌اکسید کربن، مونواکسید کربن و هیدروژن و در صورت استفاده از هوا به جای اکسیژن، اکسیدهای نیتروژن را مطابق واکنش‌های کلی زیر تولید می‌نمایند [۵، ۶]:



(۱) Fischer-Tropsch

(۳) Partial Oxidation (POX)

(۵) Carbone Dioxide Methane Reforming (CDR)

(۷) Catalytic Steam Reforming (SMR)

(۹) Zhou

(۲) Incomplete Oxidation

(۴) Methane Steam Reforming (MSR)

(۶) Catalytic Oxidation (COX)

(۸) Auto-Thermal Reforming (ATR)

درصد تبدیل متان و ایجاد تاخیر در اشتعال متان می‌شود. تغییر فشار اثر چشمگیری بر عملکرد محفظه احتراق نشان می‌دهد. لاری^۱ و همکاران [۹] به بررسی آزمایشگاهی احتراق غیرکاتالیستی متان در محیط متخلخل آلومینا با تاکید بر تولید هیدروژن پرداختند و اثر تغییرهای تخلخل محیط و شدت جریان جرمی مخلوط واکنش بر توزیع دما و بهره تولید هیدروژن را مطالعه کردند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاهش قطر حفره‌های محیط متخلخل آلومینا، به دلیل افزایش سطح، سبب افزایش درصد تبدیل متان و بهره تولید هیدروژن می‌شود. افزایش شدت جریان جرمی خوراک سبب کاهش گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز می‌شود. کنوو^۲ و همکاران [۱۰] سینتیک واکنش‌های احتراق غیرکاتالیستی متان را در گستره‌ای از تغییرهای دما در یک راکتور لوله‌ای در بازه تغییرهای زمان اقامت ۱ تا ۱۶۴ ثانیه مورد بررسی قرار دادند. همچنین رفتار واکنش‌های اکسایش جزئی متان را با استفاده از مدل جریان قالبی شبیه‌سازی نمودند. بروگمن^۳ و همکاران [۱۱] اثرهای دما و فشار بر واکنش‌های احتراق غیرکاتالیستی متان را به صورت آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار دادند و تاثیر آنها بر غلظت فرآورده‌ها و رادیکال‌های واسط را گزارش نمودند. نتیجه‌ها نشان داد که ایجاد توزیع همگن برای زمان اقامت مخلوط واکنش سبب افزایش تبدیل متان می‌شود. گائو^۴ و همکاران [۱۲] رفتار واکنش‌های احتراق پیش‌آمیخته غیرکاتالیستی متان را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش به مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی محفظه احتراق با استفاده از دو مدل جریان آشفته تابع چگالی احتمال^۵ و اضمحلال گردابه^۶ با استفاده از نرم‌افزار FLUENT پرداخته شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش دمای اکسیژن ورودی به محفظه سبب ایجاد تاخیر در زمان اشتعال نمی‌شود. همچنین مشخص شد که ریز کردن روزنه‌های مشعل سبب پیش‌روی شعله به سمت بخش انتهایی محفظه احتراق و ایجاد جریان برگشتی در آن قسمت می‌شود. در مطالعه انجام شده توسط زاهدی‌نژاد^۷ و همکاران [۱۳]، محفظه احتراق به صورت یک راکتور کامل آمیخته در نظر گرفته شد؛ به این سبب، دما و غلظت اجزاء در کل محفظه احتراق یکسان است و توزیع دما و غلظت در طول شعله قابل بررسی نیست. همچنین فرض شده‌است که فشار محفظه احتراق ثابت است و به

دلیل عایق‌بندی مناسب، به‌صورت بی‌دررو عمل می‌کند. فرض این که محفظه احتراق یک ظرف به‌طور کامل آمیخته است سبب می‌شود که بررسی همزمان هیدرودینامیک مخلوط واکنش و سینتیک احتراق میسر نباشد؛ هر چند با اعمال این فرض، زمان انجام محاسبه‌ها به میزان چشمگیری کاهش می‌یابد. برای بررسی رفتار واکنش‌های احتراق متان، از یک سازوکار شیمیایی شامل ۲۸ جزء و ۱۰۸ واکنش ابتدایی استفاده شده است. مخلوط متان و هوا به‌صورت پیش‌آمیخته محترق می‌شود. موازنه جرم و انرژی حول محفظه احتراق، مجموعه‌ای از معادله‌های دیفرانسیل عادی را نسبت به تغییرهای زمان ایجاد نموده و با حل همزمان آنها، تغییرهای زمانی غلظت اجزاء و دما در محفظه احتراق گزارش شده است. پینا^۸ و همکاران [۱۴] و نیز الدفیری^۹ و همکاران [۱۵] محفظه احتراق راکتور تولید گاز سنتز را به‌صورت یک ظرف به‌طور کامل آمیخته در نظر گرفتند و فقط از واکنش کلی سوختن ناقص متان برای بررسی رفتار احتراقی مخلوط واکنش استفاده نمودند. در این پژوهش، دما و ترکیب درصد اجزاء مخلوط واکنش در محفظه احتراق گزارش نشده‌است. امیرشقایقی^{۱۰} و همکاران [۱۶] به مطالعه رفتار محفظه احتراق تولید گاز سنتز پرداختند. به این منظور، از یک مدل سه بعدی برای مدل‌سازی محفظه احتراق توسط نرم‌افزار FLUENT در شرایط پایا استفاده نمودند. هیدرودینامیک جریان مخلوط واکنش به‌صورت آشفته در نظر گرفته شد. جریان متان و هوا به‌صورت مجزا و غیر پیش‌آمیخته وارد مشعل شده و تحت سازوکار همرفتی رژیم آشفته به آرامی با یکدیگر مخلوط می‌شوند. از این رو، به دلیل این که در شعله‌های غیر پیش‌آمیخته، فرایند اختلاط متان و هوا کنترل‌کننده پیشرفت واکنش‌های احتراق است، به جای استفاده از سازوکارهای شیمیایی پیچیده و جامع برای مدل‌سازی احتراق متان، از مدل EDC برای محاسبه سرعت کلی انجام واکنش‌ها استفاده شده‌است. نتیجه‌های محفظه احتراق نشان می‌دهد که موجودی اکسیژن در مرکز محفظه دارای کم‌ترین مقدار است در حالی که سرعت و دمای مخلوط واکنش بیشینه است. همچنین، مشخص شد که قسمت اعظم متان در ابتدای محفظه احتراق با اکسیژن واکنش می‌دهد. بنابراین استعداد بروز نقاط داغ در فضای نزدیک به مشعل وجود دارد.

(۱) Lari

(۳) Brüggemannm

(۵) Probability Density Function (PDF)

(۷) Zahedi nezhad

(۹) AL-Dhfeery

(۲) Konnov

(۴) Guo

(۶) Energy-Dissipation Concept (EDC)

(۸) Pina

(۱۰) Amirshaghghi

توسط شعله از تابش دیواره سبب افزایش دمای آن و ایجاد شرایط مناسب برای تولید گاز سنتز غنی از هیدروژن حتی برای خوراک‌های غلیظ (غنی از متان) می‌شود. همچنین نتیجه‌ها نشان داد که وقتی شعله تحت تاثیر تابش دیواره قرار می‌گیرد، دمای آن در راکتور از دمای شعله در حالت عملکرد بی‌دررو در شرایط مشابه و یکسان بیش‌تر می‌شود. نوربخش^۶ و همکاران [۱۸] به بررسی آزمایشگاهی اکسایش جزئی غیرکاتالیستی مخلوط غلیظ متان و اکسیژن برای تولید گاز سنتز در محیط اسفنجی ساخته شده از اکسید زیرکونیوم پرداختند. همچنین مطالعه‌های شبیه‌سازی راکتور با استفاده از نرم‌افزار Chemkin Pro 17 در دو حالت عملکرد بی‌دررو و غیر بی‌دررو انجام شد. از سازوکار GRI 3.0 برای مدل‌سازی رفتار واکنش‌های شیمیایی احتراق متان استفاده شد. در مطالعه آزمایشگاهی، اثر نسبت هم‌ارزی متان و اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های آزمایش نشان داد که استفاده از محیط اسفنجی اکسید زیرکونیوم که دارای مقاومت گرمایی چشمگیری است سبب بهبود پایداری شعله و افزایش بازدهی اکسایش جزئی متان برای تولید گاز سنتز می‌شود. بیشینه تبدیل متان حدود ۹۴ درصد و نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن در گاز سنتز تولید شده بین ۱/۵ تا ۱/۹ گزارش شد. نتیجه‌های شبیه‌سازی نشان داد که مدل غیر بی‌دررو با داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری دارد.

مدل‌سازی ریاضی محفظه احتراق غالباً با اعمال فرضیات ساده‌کننده در مورد هیدرودینامیک مخلوط واکنش یا سازوکار شیمیایی واکنش‌های احتراق همراه است. به عبارتی، پیچیدگی مطالعه هم‌زمان هیدرودینامیک جریان سیال و سینتیک واکنش‌های احتراق در مشعل‌های دارای شعله نفوذکننده یا پیش‌آمیخته با رژیم جریان آشفته سبب اعمال ساده‌سازی‌های چشمگیری در مدل‌سازی رفتار محفظه احتراق شده‌است. به این ترتیب که در شرایط وجود جریان آشفته در محفظه احتراق، این بخش در مواردی به‌صورت یک راکتور به‌طور کامل هم‌خورده در نظر گرفته شده و از کلی‌ترین سازوکارهای موجود، برای توصیف شیمی واکنش‌ها استفاده شده‌است. زیرا در مطالعه جریان‌های واکنش‌دهنده با رژیم آشفته، با توجه به محدودیت ابزارهای محاسبه‌های، همواره امکان لحاظ کردن سینتیک دقیق واکنش به همراه پیچیدگی‌های مربوط به رژیم جریان آشفته وجود ندارد؛ از این رو غالباً برهمکنش بین

لی^۱ و همکاران [۵] در ابتدا اکسایش جزئی غیر کاتالیستی متان را در یک سامانه راکتوری مجهز به گرمایش القایی غیر مستقیم به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند و در ادامه با استفاده از شبیه‌سازی عملکرد راکتور با استفاده از روش دینامیک سیالات محاسبه‌های به مطالعه اثر عامل‌های تاثیرگذار بر عملکرد راکتور پرداختند. در این پژوهش، اثر تغییرهای دما در بازه ۱۲۷۰ تا ۱۷۶۷ کلوین، نسبت متان به اکسیژن خوراک در بازه ۱ تا ۲، و تزریق هیدروژن بر عملکرد راکتور مورد مطالعه قرار گرفت. برای مدل‌سازی رفتار واکنش‌های احتراق متان از دو سازوکار شیمیایی GRI 3.0 و گلابورگ^۲ استفاده شد و نتیجه‌های آن‌ها با یکدیگر مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان داد که سازوکار گلابورگ، گزینش‌پذیری تولید هیدروکربن‌های دوکربنه اتان، اتیلن و استیلن را دقیق‌تر از سازوکار GRI 3.0 پیش‌بینی می‌کند. سمیران^۳ و همکاران [۶] کیفیت و ویژگی گاز سنتز تولید شده در اثر احتراق پیش‌آمیخته متان با شعله چرخشی را به صورت آزمایشگاهی و مدل‌سازی ریاضی مورد مطالعه قرار دادند. در بخش آزمایشگاهی این پژوهش، ساختار کلی شعله و فراورده‌ها تولید شده بررسی شد و نتیجه‌های آن برای اعتبارسنجی مدل مورد استفاده قرار گرفت. از روش ترکیبی FGM^۴ برای شبیه‌سازی رفتار شعله به شیوه دینامیک سیالات محاسبه‌های با استفاده از نرم‌افزار Ansys Fluent استفاده شد. سازوکار شیمیایی GRI 3.0 برای مدل‌سازی رفتار واکنش‌های احتراق مورد استفاده قرار گرفت. شکل شعله به‌دست آمده از شبیه‌سازی توافق مناسبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی نشان داد. همچنین نتیجه‌های شبیه‌سازی مشخص کرد که تزریق هیدروژن سبب کاهش بیشینه دمای شعله و تولید اکسیدهای نیتروژن می‌شود. لی^۵ و همکاران [۱۷] احتراق غیرکاتالیستی خوراک‌های غلیظ و فوق غلیظ متان-هوا برای تولید گاز سنتز در یک لوله با جداره متخلخل از جنس سیلیکون کار باید را به روش شبیه‌سازی عددی مورد مطالعه قرار دادند. از یک مدل دو بعدی برای مدل‌سازی محفظه راکتور استفاده شد و سازوکار GRI 1.2 برای بررسی رفتار واکنش‌های احتراق مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که احتراق گاز در فضای متخلخل دیواره راکتور سبب افزایش دمای بافت جامد آن می‌شود و سازوکار انتقال انرژی به شیوه تابش از دیواره به شعله درون راکتور را تقویت می‌نماید. انرژی دریافت شده

(۱) Li

(۳) Samiran

(۵) Lee

(۲) Glaborg

(۴) Flamelet Generated Manifold

(۶) Norbakhsh

باقی می‌ماند [۲۶]. به عبارتی، در رژیم جریان آشفته با مقیاس زمانی بزرگ (آشفته‌گی کم)، برهمکنش هیدرودینامیک جریان آشفته و واکنش‌های شیمیایی، به حرکت محلی شعله با رژیم جریان آرام محدود می‌شود. در واقع، در این حالت شعله‌ای با رژیم آشفته، به صورت محلی ساختار جریان آرام را حفظ می‌کند. آشفته‌گی در مقیاس زمانی کوچک (آشفته‌گی شدید) می‌تواند باعث ایجاد تغییرهای در ساختار شعله شود، به طوری که اثر نفوذ آشفته‌گی بر نفوذ مولکولی غالب شود [۲۷]. از این رو، در این پژوهش با فرض این که احتراق پیش‌آمیخته دارای رژیم جریان آرام باشد یا در صورت آشفته‌گی، شدت آن قابل توجه نباشد، از معادله‌های حاکم بر جریان آرام برای مدل‌سازی فرایند احتراق استفاده می‌شود. به طور کلی احتراق یک پدیده چند بعدی^۳ است و در عمل، رفتار شعله از مرزهای فیزیکی محفظه احتراق به شدت تاثیر پذیر است؛ بنابراین عملاً امکان ایجاد شعله به‌طور کامل یک بعدی وجود ندارد. از این رو به نظر می‌رسد که اعمال فرض ساده کننده یک بعدی بودن رفتار شعله برای کاستن از پیچیدگی‌های محاسبه‌ای و تسهیل بررسی عملکرد جرمی و گرمایی واکنش‌های شیمیایی تعریف شده در آن چندان مناسب نباشد. با این وجود، مطالعه‌ها نشان می‌دهند که در صورت برقراری شرایطی می‌توان از مدل‌های یک بعدی برای بررسی عملکرد جرمی و گرمایی شعله‌های آرام استفاده نمود به طوری که اختلاف نتیجه‌های آن با مدل‌های چند بعدی قابل توجه نباشد [۲۹، ۲۸]. بنابراین، شعله یک بعدی به شعله‌ای اطلاق می‌شود که شرایط بررسی عملکرد جرمی و گرمایی آن توسط یک مدل یک بعدی برقرار باشد. در صورتی که تغییرهای دما و غلظت در راستای عرضی (عمود بر محور شعله) بسیار کم‌تر از تغییرهای آن‌ها در راستای محور شعله باشد، می‌توان از مدل یک بعدی برای بررسی عملکرد جرمی و گرمایی شعله استفاده نمود. در صورت استفاده از مشعل‌های ایجاد کننده شعله تخت یا مسطح^۴ (شعله‌ای که در سطح مشعل دارای توزیع یکنواختی از دما و غلظت باشد؛ با استفاده از مشعل‌های دارای خروجی متخلخل^۵ می‌توان به ایجاد این شرایط نزدیک شد) مشروط به این که قطر مشعل از ضخامت شعله به مقدار چشمگیری بزرگ‌تر باشد می‌توان اثر مرزهای فیزیکی بر رفتار شعله را به میزان چشمگیری کاهش داد و با تقریب مناسبی از مدل یک بعدی برای بررسی عملکرد شعله استفاده نمود. ضخامت

واکنش‌های احتراق و هیدرودینامیک جریان به صورت ساده‌تری مطالعه شده‌است. به علاوه، شبیه‌سازی عددی محفظه احتراق آشفته به صورت یک ظرف به‌طور کامل آمیخته هیچ‌گونه اطلاعاتی در ارتباط با توزیع دما و غلظت گونه‌ها در محفظه احتراق به دست نمی‌دهد و محاسبه مشخصه‌های مربوط به شعله نیز مورد توجه قرار نمی‌گیرند. معدود مطالعه‌هایی نیز که در آن‌ها هیدرودینامیک جریان و همچنین سازوکار شیمیایی واکنش‌های احتراق با کم‌ترین فرضیات ساده کننده در مدل‌سازی و شبیه‌سازی عددی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۶، ۲۲-۱۹] مربوط به شعله‌های غیر پیش‌آمیخته نفوذکننده است نه شعله‌های پیش‌آمیخته. به انضمام این که بررسی اثر پارامترهای عملیاتی نیز به صورت محدود و موردی بررسی شده‌است. از این رو در پژوهش حاضر به بررسی اثر تغییر شرایط عملیاتی از قبیل دمای پیش‌گرم خوراک، نسبت متان به اکسیژن خوراک، فشار محفظه احتراق، موجودی بخار آب همراه خوراک و استفاده از اکسیژن خالص به جای هوا، بر توزیع دما و غلظت اجزاء در محفظه احتراق پرداخته خواهد شد به این منظور، از یک مدل یک بعدی شامل پراکندگی محوری جرم و انرژی برای مدل‌سازی رفتار محفظه احتراق استفاده می‌شود. مدل جامع GRI 3.0 برای اعمال اثر واکنش‌های احتراق متان در نظر گرفته شده‌است. مخلوط هوا و متان به صورت پیش‌آمیخته وارد محفظه احتراق می‌شود. معادله‌های ریاضی مدل محفظه احتراق در محیط فورترین کد نویسی شده و با استفاده از زیر برنامه تجاری TWOPNT [۲۳] به صورت عددی در شرایط پایا حل می‌شوند. نتیجه‌های مدل‌سازی ریاضی با استفاده از داده‌های تجربی گزارش شده در پژوهش لمکی^۱ و همکاران [۲۴] و نیز راسموسن^۲ و همکاران [۲۵] اعتبارسنجی می‌شود.

مدل‌سازی ریاضی

در مطالعه فرایند احتراق با رژیم آشفته، با توجه به محدودیت ابزارهای محاسبه‌ای، همواره امکان لحاظ کردن سینتیک دقیق واکنش به همراه پیچیدگی‌های مربوط به رژیم جریان آشفته وجود ندارد. از این رو، غالباً برهمکنش واکنش‌های احتراق و هیدرودینامیک جریان به صورت ساده‌تری مطالعه می‌شود. در مطالعه فرایند احتراق با رژیم آشفته با شدت آشفته‌گی کم، مشخص شده‌است که ساختار محلی شعله همچنان تحت کنترل رژیم آرام

(۱) Lemke

(۳) Multi-dimensional

(۵) Porous or mesing nozzles

(۲) Rasmussen

(۴) Flat-flame

$$-\rho u \frac{dY_k}{dz} - \frac{dJ_k}{dz} + \dot{G}_k W_k = 0 \quad (9)$$

- موازنه انرژی گرمایی

$$-\rho u \bar{C}_p \frac{dT}{dz} - \frac{dq}{dz} - \sum_{k=1}^{N_g} J_k C_{pk} \frac{dT}{dz} + \sum_{k=1}^{N_g} \dot{G}_k W_k h_k = 0 \quad (10)$$

در معادله‌های (۱۰-۸)، z راستای محوری حرکت شعله است و u(z) و ρ(z) به ترتیب سرعت و دانسیته مخلوط واکنش در طول مشخصی از شعله را نشان می‌دهند. \dot{m}_0 و $\dot{m}(z)$ به ترتیب شار جرم خوراک ورودی به دریچه مشعل و شار جرم مخلوط واکنش در هر طولی از شعله را معرفی می‌کنند. J_k و Y_k به ترتیب کسر جرمی جزء k و شار نفوذ جرمی آن در مخلوط واکنش را نشان می‌دهند. \dot{G}_k سرعت مولی تولید یا مصرف جزء k و W_k وزن مولکولی آن را معرفی می‌کند. q شار انتقال گرما هدایتی مخلوط واکنش، C_{pk} ظرفیت گرمایی ویژه جرمی جزء k، \bar{C}_p ظرفیت گرمایی ویژه جرمی مخلوط واکنش، T دمای مطلق واکنش، h_k آنتالپی جرمی جزء k و N_g تعداد اجزاء موجود در فاز گاز است.

معادله‌های ساختاری^۳

- معادله گاز ایده‌آل

$$\rho = \frac{P\bar{W}}{RT}; \quad \bar{W} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{N_g} \frac{Y_k}{W_k}} \quad (11)$$

- شار نفوذ انرژی گرمایی

$$q = -k_{mix} \frac{dT}{dz} \quad (12)$$

- شار نفوذ جرم

$$J_k = \rho Y_k V_k \quad (13)$$

در این معادله‌ها، \bar{W} جرم مولکولی متوسط مخلوط واکنش است و R ثابت عمومی گازها را معرفی می‌کند. در معادله انرژی، شار نفوذ انرژی گرمایی با نماد q مشخص شده و با استفاده از قانون فوریه بیان شده‌است. ضریب هدایت گرمایی مخلوط واکنش، k_{mix} ، از معادله زیر محاسبه می‌شود [۳۳].

$$k_{mix} = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{N_g} X_i k_i + \frac{1}{\sum_{j=1}^{N_g} \frac{X_j}{k_j}} \right] \quad (14)$$

X_i کسر مولی جزء i و k_i ضریب هدایت گرمایی آن را نشان می‌دهد و با استفاده از چند جمله‌ای زیر به صورت تابعی محلی از دما محاسبه می‌شود.

$$\ln k_i = a_{1,i} + a_{2,i} \ln T + a_{3,i} (\ln T)^2 + a_{4,i} (\ln T)^3, \quad i=1,2,\dots,N_g \quad (15)$$

ضریب‌های a_1 تا a_4 برای هر یک از گونه‌های موجود در مخلوط واکنش توسط گوردن^۴ و همکاران^۴ ارائه شده‌است [۳۴].

شعله آرام (δ_f) بر اساس سرعت شعله و ویژگی‌های مخلوط سوخت و هوا با استفاده از معادله زلدوویچ^۱ قابل تخمین است [۳۱،۳۰]:

$$\delta_f = \frac{\alpha}{S_L} \quad (1)$$

در این معادله α و S_L به ترتیب ضریب نفوذ گرمایی خوراک (مخلوط سوخت و هوا) و سرعت شعله آرام را معرفی می‌کنند. برای احتراق مخلوط متان و هوا، مقدارهای α و S_L در شرایط دما و فشار استاندارد به ترتیب در بازه‌های 10^{-5} – 10^{-4} m²/s و ۰/۵–۰/۱ m/s گزارش شده‌اند [۳۲]. در این صورت بیشینه مقدار ضخامت شعله بر اساس بیش‌ترین و کم‌ترین مقدارهای عددی α و S_L در شرایط استاندارد حدود ۱ میلی‌متر است. با توجه به این که افزایش فشار و دما سبب کاهش ضخامت شعله می‌شود [۳۱،۳۰] می‌توان انتظار داشت که در شرایط حاکم بر محفظه احتراق (مخلوط پیش گرم شده سوخت و هوا و فشار بالا)، ضخامت شعله دارای مقدارهای کم‌تری باشد. از این رو با توجه به این که قطر مشعل در پژوهش‌های مورد استفاده برای اعتبارسنجی نتیجه‌های مدل برابر ۲/۹ و ۰/۸ سانتی‌متر است و نیز در سایر شبیه‌سازی انجام شده در این پژوهش قطر مشعل برابر ۱۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شده‌است، به نظر می‌رسد که اعمال فرض کم بودن اثر مرزهای فیزیکی بر رفتار شعله و استفاده از مدل یک بعدی برای بررسی عملکرد گرمایی و جرمی واکنش‌های احتراق با تقریب مناسبی قابل انجام باشد. بر این اساس، با اعمال فرضیات زیر، مجموعه معادله‌های حاکم بر عملکرد محفظه احتراق در شرایط پایا ارائه می‌شود:

- تغییرهای دما و غلظت در راستای عمود بر مسیر حرکت شعله در مقایسه با تغییرهای آن‌ها در راستای محوری اندک در نظر گرفته می‌شود. از این رو، شعله به صورت یک بعدی مدل‌سازی می‌شود.
- دیواره راکتور به صورت بی دررو در نظر گرفته می‌شود.
- سطح مقطع شعله در امتداد آن ثابت در نظر گرفته می‌شود.
- از معادله گازهای ایده‌آل برای محاسبه دانسیته مخلوط واکنش استفاده می‌شود.
- فشار در محفظه احتراق (و نیز در راستای حرکت شعله) ثابت در نظر گرفته می‌شود.

معادله‌های حاکم^۲

- معادله پیوستگی

$$\dot{m}_0 = \dot{m}(z) = \rho(z)u(z) \quad (8)$$

- موازنه جرم اجزاء

(۱) Zel'dovich

(۳) Constitutive Equations

(۲) Governing Equations

(۴) Gordon

سازوکار شیمیایی و سینتیک واکنش های احتراق متان

به منظور اعمال اثر واکنش های شیمیایی در معادله ها مدل، از آخرین نسخه سازوکار شیمیایی جامع ارایه شده توسط مرکز پژوهش های گاز آمریکا موسوم به GRI 3.0 استفاده شده است [۳۹،۳۸] که شامل ۵۳ جزء و ۳۲۵ واکنش برگشت پذیر می باشد. اجزاء دخیل در این سازوکار ترکیبی از مولکول های پایدار و رادیکال های آزاد هستند:

H₂, H, O, O₂, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂, C, CH, CH₂, CH₂(s), CH₃, CH₄, CO, CO₂, HCO, CH₂O, CH₂OH, CH₃O, CH₃OH, C₂H, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, HCCO, CH₂CO, HCCOH, N, NH, NH₂, NH₃, NNH, NO, NO₂, N₂O, HNO, CN, HCN, H₂CN, HCNN, HCNO, HOCN, HNCO, NCO, N₂, AR, C₃H₇, C₃H₈, CH₂CHO, CH₃CHO

در این سازوکار شیمیایی، کلیه واکنش ها به صورت ابتدایی در نظر گرفته شده اند. همچنین، واکنش های مربوط به تولید پیش سازنده دوده و اکسیدهای نیتروژن در آن تعبیه شده است.

برای محاسبه سرعت کلی تولید و مصرف گونه های موجود در مخلوط واکنش، \dot{G}_k ، از معادله مجموع حاصل ضرب سرعت پیشرفت هر واکنش (Q_i) در ضریب کلی استوکیومتری جزء مورد نظر در آن واکنش (ν_{ki}) استفاده می شود:

$$\dot{G}_k = \sum_{i=1}^{I_g} \nu_{ki} Q_i, \quad k=1,2,\dots,N_g \quad (21)$$

I_g تعداد کل واکنش ها را معرفی می کند. ضریب کلی استوکیومتری جزء k در واکنش i به صورت زیر تعریف می شود:

$$\nu_{ki} = \nu_{ki}'' - \nu_{ki}' \quad (22)$$

که ν_{ki}' نشان دهنده ضریب استوکیومتری جزء k در مسیر رفت واکنش و ν_{ki}'' نشان دهنده ضریب استوکیومتری همان جزء در مسیر برگشت واکنش است. با توجه به این که سینتیک واکنش های موجود در سازوکار شیمیایی GRI 3.0 از قانون توانی تبعیت می کنند، سرعت پیشرفت واکنش ها نیز به فرم توانی بیان می شوند:

$$Q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^{N_g} c_k^{\nu_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^{N_g} c_k^{\nu_{ki}''} \quad (23)$$

c_k ، نشان دهنده غلظت مولی جزء k و k_{fi} و k_{ri} به ترتیب ثابت سرعت مسیر رفت و برگشت واکنش شماره i را معرفی می کنند. ثابت سرعت مسیر رفت برای همه واکنش ها دارای تابعیت آرنیوسی است:

$$k_{fi} = A_i T^{B_i} e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad (24)$$

مقدارهای ضریب فرکانس A_i ، توان دما B_i و انرژی فعال سازی E_i برای هر واکنش در سازوکار شیمیایی GRI 3.0 ارایه شده است. ثابت سرعت مسیر برگشت، k_{ri} ، از روش ثابت تعادل k_{ci} به ثابت سرعت مسیر رفت مرتبط و محاسبه می شود.

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{k_{ci}} \quad (25)$$

با توجه به پیش آمیخته بودن مخلوط واکنش، برهمکنش هیدرودینامیک جریان، سینتیک واکنش های احتراق و پدیده انتقال جرم اجزاء از اهمیت زیادی برخوردار است و با توجه به سرعت زیاد واکنش های اکسایش، احتمال این که سرعت کلی پیشرفت فرایند احتراق به وسیله شار نفوذ جرم کنترل شود افزایش می یابد. از این رو، در این پژوهش برای محاسبه دقیق تر شار انتقال جرم اجزاء از فرمولاسیون مخلوط های چند جزئی استفاده می شود. V_k بیانگر سرعت نفوذ جزء k در مخلوط واکنش است و بر اساس فرمولاسیون مخلوط های چند جزئی به صورت زیر محاسبه می شود [۳۶،۳۵]:

$$V_k = \frac{1}{X_k W} \sum_{j \neq k}^{N_g} W_j D_{k,j} \nabla X_j \quad (16)$$

$D_{k,j}$ ضریب نفوذ جزء k در جزء j را با توجه به فرمولاسیون مخلوط های چند جزئی معرفی می کند که به اختصار، ضریب نفوذ چند جزئی نامیده می شود. مقدار ضریب های نفوذ چند جزئی، مطابق معادله های مربوط به فرمولاسیون مخلوط های چند جزئی از روش ضریب های نفوذ دوجزئی $D_{k,j}$ قابل محاسبه است [۳۴]. ضریب های نفوذ دو جزئی برای اجزاء موجود در مخلوط واکنش از روش چند جمله ای زیر به صورت تابعی محلی از دما به دست می آید:

$$\ln D_{k,j} = b_{1,kj} + b_{2,kj} \ln T + b_{3,kj} (\ln T)^2 + b_{4,kj} (\ln T)^3, \quad k=1,2,\dots,N_g; \quad j=1,2,\dots,N_g \quad (17)$$

ضریب های b_1 تا b_4 برای هر زوج گونه موجود در مخلوط واکنش توسط گوردن و همکاران ارایه شده است [۳۴].

ویژگی های ترمودینامیکی

برای محاسبه ویژگی های ترمودینامیکی \bar{c}_{pk} ، \bar{h}_k و C_{pk} از چند جمله ای های زیر استفاده می شود [۳۷]. در این رابطه ها فرض شده است که ظرفیت گرمایی ویژه و آنتالپی مولی اجزاء فقط تابعی از دما باشند که در صورت ایده آل بودن مخلوط های گازی، فرض قابل قبولی محسوب می شود.

$$\frac{\bar{c}_{pk}}{R} = c_{1k} + c_{2k} T + c_{3k} T^2 + c_{4k} T^3 + c_{5k} T^4 \quad (18)$$

$$\frac{\bar{h}_k}{RT} = c_{1k} + \frac{c_{2k}}{2} T + \frac{c_{3k}}{3} T^2 + \frac{c_{4k}}{4} T^3 + \frac{c_{5k}}{5} T^4 + \frac{c_{6k}}{T} \quad (19)$$

در معادله های فوق، \bar{c}_{pk} و \bar{h}_k بر مبنای واحد مول جزء k محاسبه می شوند. از این رو لازم است برای استفاده در معادله بقاء انرژی، تحت عنوان پارامترهای C_{pk} و \bar{h}_k ، واحد آن ها با تقسیم بر جرم مولکولی جزء مورد نظر به مبنای جرمی تبدیل شود. ظرفیت گرمایی جرمی ویژه متوسط مخلوط واکنش، \bar{C}_p ، از معادله زیر به دست می آید:

$$\bar{C}_p = \sum_{k=1}^{N_g} C_{pk} Y_k \quad (20)$$

دهنده مخلوط تأثیر یکسانی بر انجام یک واکنش جزء سوم داشته باشند، مقدار a_{ki} برابر ۱ در نظر گرفته می‌شود و غلظت ترکیب جزء سوم برابر با غلظت کل مخلوط واکنش (C_i) خواهد بود:

$$\sum_{k=1}^{N_g} a_{ki} C_k = \sum_{k=1}^{N_g} C_k = C_t \quad (۳۳)$$

در غیر این صورت هر جزء سهم معینی را به خود اختصاص می‌دهد که مقدار آن در سازوکار شیمیایی GRI 3.0 مشخص شده است.

شرایط مرزی

شرایط مرزی مورد نیاز برای حل عددی معادله‌ها، در دو بخش ابتدا ($z=0$) و انتهای شعله ($z=L$) تعریف می‌شوند. چون در قسمت ابتدایی شعله، سرعت انجام واکنش‌ها قابل توجه نیست، دمای آن از بخش‌های پیشین شعله کم‌تر است. از این رو به بخش ابتدایی شعله، مرز سرد و به بخش انتهایی آن، مرز گرم اطلاق می‌شود. با توجه به معادله‌های حاکم بر عملکرد محفظه احتراق (معادله‌های (۸) تا (۱۱)) مشخص است که دما و کسر جرمی، متغیرهای دیفرانسیلی و سرعت و فشار متغیرهای جبری هستند. از این رو فقط لازم است که شرایط مرزی برای دما و ترکیب درصد اجزاء تعریف شود. به دلیل وجود احتمال اثرگذاری شار جرمی نفوذ اجزاء از سمت منطقه اشتعال (ناحیه گرم) به سمت دریچه مشعل (مرز سرد)، مناسب است به جای تعیین کسر جرمی خوراک به عنوان شرط مرز سرد (شرط مرزی دریکله) از شرط تعریف شده بر اساس موازنه جرم (شرط مرزی دنکورت) استفاده شود. اثر نفوذ جرمی اجزاء از سمت شعله به مرز سرد، در شدت جریان و فشار کم اهمیت بیش‌تری پیدا می‌کند [۴۰].

$$\rho u Y_{k0} = \rho u Y_k + \rho Y_k V_k \quad (۳۴)$$

Y_{k0} کسر جرمی جزء k پس از پیش‌آمیختگی و پیش از ورود به مرز سرد را نشان می‌دهد. بخش سمت چپ معادله (۳۴) معرف شار جرمی جزء k در بدو ورود به دریچه مشعل است. بخش اول و دوم سمت راست این معادله به ترتیب شار انتقال جرم جزء k در مرز سرد شعله به وسیله سازوکارهای همرفت و نفوذ مولکولی را نشان می‌دهند. بنابراین، مقدار کسر جرمی اجزاء در مرز سرد شعله نامشخص خواهند بود و به عنوان بخشی از بردار پاسخ در نظر گرفته می‌شوند. لازم به یادآوری است که سرعت نفوذ اجزاء، V_k ، خود تابعی از دما و کسر جرمی اجزاء مخلوط واکنش است؛ از این رو معادله (۳۴) نسبت به کسر جرمی اجزاء در مرز سرد شعله، معادله‌ای

بر حسب غلظت اجزاء واکنش‌دهنده و فراورده‌های تولید شده در یک واکنش شیمیایی تعریف می‌شود و مقدار آن را می‌توان با استفاده از ثابت تعادل در بر حسب فشار، k_{pi} ، توسط معادله‌های ترمودینامیکی زیر به دست آورد:

$$k_{ci} = k_{pi} \left(\frac{P}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^{N_g} \nu_{ki}} \quad (۲۶)$$

$$k_{pi} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (۲۷)$$

مقدار ΔS_i و ΔH_i تغییرها آنتروپی و آنتالپی مولی واکنش شماره i را نشان می‌دهند که با استفاده از معادله‌های زیر محاسبه می‌شوند:

$$\frac{\Delta S_i}{R} = \sum_{k=1}^{N_g} \nu_{ki} \frac{\hat{S}_k}{R} \quad (۲۸)$$

$$\frac{\Delta H_i}{RT} = \sum_{k=1}^{N_g} \nu_{ki} \frac{\hat{h}_k}{RT} \quad (۲۹)$$

مقدار آنتالپی مولی اجزاء، \hat{h}_k ، با استفاده از معادله (۱۹) قابل محاسبه است و به روش مشابه می‌توان مقدار آنتروپی مولی اجزاء موجود در مخلوط واکنش را از معادله زیر محاسبه نمود [۳۷]:

$$\frac{\hat{S}_k}{R} = d_{1k} \ln T + d_{2k} T + \frac{d_{3k}}{2} T^2 + \frac{d_{4k}}{3} T^3 + \frac{d_{5k}}{4} T^4 + d_{6k} \quad (۳۰)$$

برخی از واکنش‌های فاز گاز علاوه بر دما به فشار و نیز حضور ترکیب واسطی به عنوان جزء سوم M برای انجام واکنش وابسته می‌باشند. در نظر گرفتن این گونه واکنش‌ها در فرآیند اکسیداسیون متان یکی از مزیت‌های سازوکار GRI 3.0 محسوب می‌شود. به عنوان مثال، گاهی در واکنش‌هایی که تجزیه^۲ یا ترکیب^۳ اجزاء اتفاق می‌افتد، وجود ترکیب جزء سوم برای انجام واکنش لازم است. در این مورد می‌توان به واکنش ترکیب شدن رادیکال هیدروژن و مولکول اکسیژن اشاره نمود:



در این گونه واکنش‌ها بعضی از ترکیب‌های موجود در فاز گاز می‌توانند به عنوان جزء سوم واکنش عمل نمایند. در این صورت باید غلظت ترکیب جزء سوم نیز در معادله سرعت واکنش اعمال شود. به این منظور معادله سرعت واکنش با ضرب شدن در ضریبی که معرف غلظت ترکیب‌های جزء سوم می‌باشد به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$Q_i = \left(\sum_{k=1}^{N_g} a_{ki} C_k\right) \left(k_{fi} \prod_{k=1}^{N_g} C_k^{\nu'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^{N_g} C_k^{\nu''_{ki}}\right) \quad (۳۲)$$

در واکنش‌های جزء سوم ممکن است که چگونگی تأثیر پذیری واکنش از حضور اجزاء گوناگون، متفاوت باشد؛ از این رو میزان تأثیرگذاری هر جزء را با ضریب تأثیر a_{ki} نشان می‌دهند. اگر تمام ذره‌های تشکیل

(۱) Three Body Component

(۳) Recombination

(۲) Dissociation

ضمنی محسوب می‌شود نه صریح. دمای مرز سرد شعله برابر دمای خوراک ورودی در نظر گرفته می‌شود ($T=T_0$).

معمولاً شرط مرزی نیومن، که مبتنی بر حذف گرادیان متغیرهای دیفرانسیلی است، برای مرز گرم شعله ($z=L$) در نظر گرفته می‌شود:

$$\frac{dT}{dz} = 0; \quad \frac{dY_k}{dz} = 0, \quad k=1,2,\dots,N_g \quad (35)$$

لازم به ذکر است که استفاده از شرط مرزی نیومن در مرز گرم شعله در صورتی قابل اعتماد است که شیب منحنی توزیع متغیرهای دیفرانسیلی در این مرز قابل توجه نباشد. بنابراین، یکی از مشکل‌های اصلی در این سامانه، تعیین موقعیت مرز گرم است؛ به این معنا که شرط مرزی را در چه فاصله‌ای از مشعل باید در نظر گرفت. در صورتی که مرز گرم دورتر از واقعیت فیزیکی آن در نظر گرفته شود، تلاش‌های غیرضروری برای حل معادله‌ها در منطقه‌ای صورت می‌گیرد که عملاً در آن تغییری رخ نمی‌دهد، و بالعکس، در صورتی که مرز گرم نزدیک‌تر از مقدار واقعی آن منظور شود، جواب‌های به‌دست آمده از دقت و صحت کافی برخوردار نخواهند بود. بنابراین، برای تعیین موقعیت مناسب مرز گرم، متناسب با شرایط عملیاتی محفظه احتراق، نیاز به استفاده از روش‌های حدس و خطا وجود دارد. در پژوهش حاضر، در هر یک از شرایط عملیاتی، مکان مرز گرم در فاصله‌ای از مشعل در نظر گرفته شده است که شرایط اعمال شرط مرزی نیومن برقرار باشد. طول مرز گرم از دهانه مشعل بر حسب تغییر شرایط عملیاتی بین حدود ۱/۲ تا ۱/۸ متر متغیر بوده است. عامل‌های که سرعت انجام واکنش‌های احتراق را افزایش می‌دهند (همانند افزایش فشار و موجودی اکسیژن) سبب کوتاه شدن طول مرز گرم می‌شوند.

روش حل عددی معادله‌های مدل

به منظور حل عددی مجموعه معادله‌های مدل محفظه احتراق، معادله‌های دیفرانسیل موجود با توجه به روش تفاضل محدود مرکزی گسسته‌سازی می‌شوند؛ به این روش، مجموعه‌ای از معادله‌های جبری غیرخطی به‌دست می‌آید. برای حل این مجموعه غیرخطی از معادله‌های جبری، از زیربرنامه تجاری TWOPNT در محیط فورترن استفاده شده است. در این زیربرنامه، برای حل مجموعه معادله‌های جبری حالت پایا، از الگوریتم میرا شده نیوتن و نیز روش انتگرال‌گیری زمانی استفاده می‌شود. به این روش که ابتدا الگوریتم میرا شده نیوتن مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ معیار همگرایی این روش، با استفاده از خطای نسبی و مطلق تعریف شده توسط کاربر معین می‌شود (خطای نسبی برابر 10^{-4} و خطای مطلق برابر 10^{-6} در نظر گرفته شد).

در صورتی که در این روش پس از انجام تعداد مشخصی از دوره‌های سعی و خطا (که برابر ۵۰ دوره در نظر گرفته شد)، امکان رسیدن به پاسخ فراهم نشود، زیربرنامه به صورت خودکار از روش انتگرال‌گیری زمانی استفاده می‌کند. لازم به ذکر است که الگوریتم میرا شده نیوتن به حدس اولیه در نظر گرفته شده برای پاسخ معادله‌های دیفرانسیل حساسیت زیادی نشان می‌دهد و در صورت نامناسب بودن حدس اولیه داده شده به زیربرنامه، حل معادله‌ها با دشواری روبه‌رو می‌شود. در روش انتگرال زمانی، معادله‌های دیفرانسیل حالت پایا، مجازاً به صورت گذرا در نظر گرفته می‌شوند و تا رسیدن به شرایط پایا از آن‌ها انتگرال‌گیری می‌شود. پاسخ به‌دست آمده از روش انتگرال‌گیری زمانی به عنوان حدس اولیه برای الگوریتم میرا شده نیوتن مورد استفاده قرار می‌گیرد. به این روش، نقطه آغازین حل برای استفاده در الگوریتم میرا شده نیوتن به بازه جواب نزدیک‌تر شده و احتمال همگرایی افزایش می‌یابد.

فاصله در نظر گرفته شده بین گره‌ها و تعداد آن‌ها بر روی صحت جواب‌ها و میزان خطای محلی اثرگذار است. همچنین، تعداد گره‌ها بر تعداد معادله‌های که باید در دامنه محاسبه‌های مورد نظر حل شوند و نیز زمان محاسبه‌ها موثر است. شبکه‌بندی دامنه حل عددی به دو صورت استاتیکی و دینامیک قابل انجام است. برای سامانه‌ای که روند تغییر متغیرهای آن شناخته شده است و تغییرهای شدید و ناگهانی قابل تصور نیست، استفاده از شبکه‌بندی استاتیکی منجر به رسیدن به جواب‌های دقیق خواهد شد. در سامانه‌ای که متغیرهای آن به‌صورت شدید و ناگهانی تغییر می‌کنند، در صورت استفاده از شبکه استاتیکی لازم است از شبکه‌ای که به اندازه کافی ریز باشد برای رسیدن به جواب‌های صحیح و دقیق استفاده شود که در این صورت زمان محاسبه‌ها به میزان چشمگیری افزایش می‌یابد. در این حالت، مناسب است برای کاهش زمان انجام محاسبه‌ها، از شیوه شبکه‌بندی دینامیک استفاده شود. در پژوهش حاضر، با توجه به سرعت بالای واکنش‌های احتراق متان که منجر به بروز گرادیان‌های شدید دما و غلظت در طول شعله می‌شود، استفاده از شبکه‌بندی دینامیک یا تطبیق‌پذیر محلی ترجیح داده می‌شود. به این روش که تعداد گره‌های شبکه محاسبه‌های در زیربرنامه TWOPNT، با توجه به گرادیان‌های محلی دما و غلظت اجزاء مخلوط واکنش به صورت تطبیق‌پذیر انتخاب می‌شود. زمان حل معادله‌های مدل با استفاده از رایانه شخصی با مشخصه‌های ۱۶ گیگابایت حافظه و پردازنده مرکزی Intel Core i7 3.2GHz، با توجه به شرایط عملیاتی انتخاب شده، حدود ۳۰ دقیقه تا ۳ ساعت متغیر بوده است.

واکنش در طول محفظه احتراق، به خصوص در شرایط فشار بالا، در بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده دما و غلظت اجزاء واکنش در خروجی محفظه اندازه‌گیری و گزارش شده‌اند. از این رو در غالب مطالعه‌های مدل‌سازی، نتیجه‌های مدل از روش مقایسه با داده‌های تجربی در خروجی محفظه احتراق اعتبارسنجی شده‌اند. پژوهش انجام شده توسط لمکی و همکاران [۲۴] از محدود مطالعه‌هایی است که در بازه فشار متوسط (۱۷/۳ اتمسفر) انجام شده و در آن توزیع دما و مول اجزاء مخلوط واکنش در طول محفظه احتراق متان اندازه‌گیری شده‌است. توزیع دما و توزیع مول اجزاء منتخب مخلوط واکنش (متان، دی اکسید کربن، مونواکسید کربن، آب و هیدروژن) نسبت به مول متان موجود در خوراک در طول راکتور گزارش شده‌است. به منظور محاسبه قدرمطلق انحراف (خطای نسبی) بین مقدار پیش‌بینی شده برای یک کمیت توسط مدل و مقدار تجربی آن کمیت از معادله زیر استفاده می‌شود:

= درصد خطای نسبی

$$100 \times \left| \frac{\text{مقدار پیش بینی شده کمیت توسط مدل} - \text{مقدار تجربی کمیت}}{\text{مقدار تجربی کمیت}} \right|$$

در شکل ۱ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با نتیجه‌های به‌دست آمده از حل عددی معادله‌های مدل ارائه شده‌است. مطابق نتیجه‌های شکل ۱-الف، مدل پیش‌بینی قابل قبولی از روند توزیع دما در طول راکتور ارائه نموده و بیشینه انحراف نتیجه‌های مدل از داده‌های آزمایشگاهی حدود ۱۳ درصد است. روند توزیع مول اجزاء مخلوط واکنش نیز به‌درستی توسط مدل پیش‌بینی شده‌است. بیشینه میزان انحراف نتیجه‌های مدل از داده‌های آزمایشگاهی ارائه شده برای متان، اکسیژن، بخار آب، هیدروژن، دی‌اکسید کربن و مونواکسید کربن به ترتیب برابر ۱۰، ۸، ۷، ۱۰، ۱۲ و ۱۳ درصد است. با ورود خوراک به راکتور و انجام واکنش‌های گرمای اکسایش، دمای محفظه احتراق در ابتدا با مصرف ملایم متان و اکسیژن (مطابق شکل ۱-ب) به آرامی افزایش می‌یابد و با توجه به پس‌خور مثبت دما و سرعت انجام واکنش، افزایش دما سبب افزایش سرعت مصرف متان و اکسیژن و آزادسازی مقدار قابل‌توجهی انرژی می‌شود که به واسطه آن دما به شدت تا رسیدن به یک مقدار بیشینه افزایش می‌یابد. با پیشرفت در طول راکتور، به دلیل کاهش شدید موجودی اکسیژن مطابق نتیجه‌های شکل ۱-ب، سرعت واکنش‌های احتراق کم می‌شود و از طرف دیگر به واسطه وجود

مشخصه‌های سامانه‌های مورد استفاده برای اعتبارسنجی نتیجه‌های مدل

برای اعتبارسنجی نتیجه‌های مدل از داده‌های آزمایشگاه موجود در پژوهش‌های انجام شده توسط لمکی و همکاران [۲۴] و نیز راسموسن و همکاران [۲۵] استفاده شده‌است. در پژوهش انجام شده توسط لمکی و همکاران از یک لوله استیل به قطر داخلی ۲/۹ سانتی‌متر و طول ۱۵۰ سانتی‌متر به عنوان محفظه احتراق (راکتور) استفاده شده‌است. خوراک با شدت جریان ۹۸ لیتر بر دقیقه در شرایط استاندارد (فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۷۳ کلوین) به‌صورت مخلوطی پیش‌آمیخته از متان و هوا با نسبت متان به اکسیژن ۲ به محفظه احتراق تزریق می‌شود. دمای خوراک ۴۰۰ کلوین و فشار محفظه احتراق ۱۷/۳ اتمسفر است. خوراک پیش‌گرمایش شده پس از تزریق به راکتور مشتعل می‌شود. برای شبیه‌سازی راکتور، قطر مشعل معادل با قطر داخلی لوله (۲/۹ سانتی‌متر) در نظر گرفته شده‌است. در پژوهش راسموسن و همکاران از یک لوله کوارتز به طول ۱/۵۴۵ متر و قطر داخلی ۸ میلی‌متر که درون استوانه‌ای از جنس استیل مقاوم به فشار تعبیه شده به عنوان محفظه احتراق استفاده شده‌است. محفظه احتراق به منظور ایجاد شرایط هم‌دما درون یک کوره الکتریکی قرار گرفته‌است. طول ناحیه واکنش ۴۳ سانتی‌متر است و نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که دما در این ناحیه در محدوده ± 5 کلوین تغییر می‌کند؛ از این رو دما در ناحیه واکنش ثابت در نظر گرفته شده‌است. مخلوط اکسیژن، نیتروژن و متان با شدت جریان ۳ لیتر بر دقیقه در شرایط استاندارد^۱ و فشار ۱۰۰ اتمسفر به عنوان خوراک به صورت پیش‌آمیخته به راکتور تزریق می‌شود. برای شبیه‌سازی این راکتور، قطر مشعل معادل با قطر داخلی لوله (۸ میلی‌متر) در نظر گرفته شده‌است. در سایر شبیه‌سازی‌های انجام شده در این پژوهش برای بررسی اثر شرایط عملیاتی بر کیفیت و کمیت تولید گاز سنتز، قطر مشعل برابر با ۱۵ سانتی‌متر در نظر گرفته شده‌است.

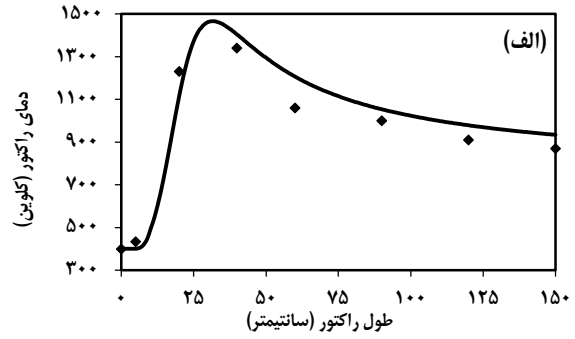
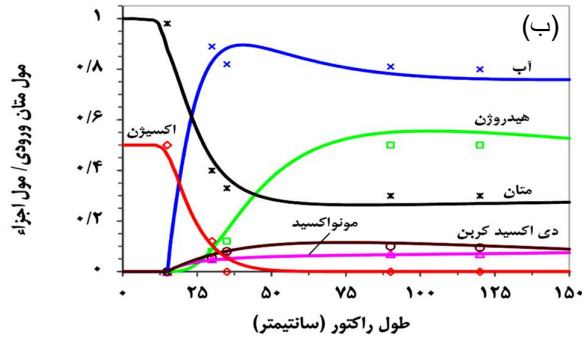
نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش به بررسی اثر نسبت متان به اکسیژن بر دمای پیش‌گرم مورد نیاز احتراق، اثر تغییر فشار، نسبت بخار آب به متان خوراک و نسبت متان به اکسیژن در آن بر توزیع دما و ترکیب اجزاء در طول شعله پرداخته خواهد شد.

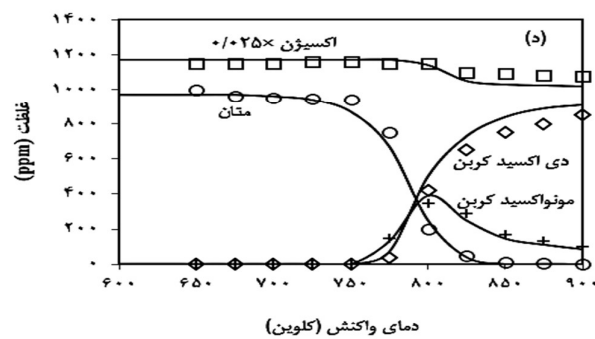
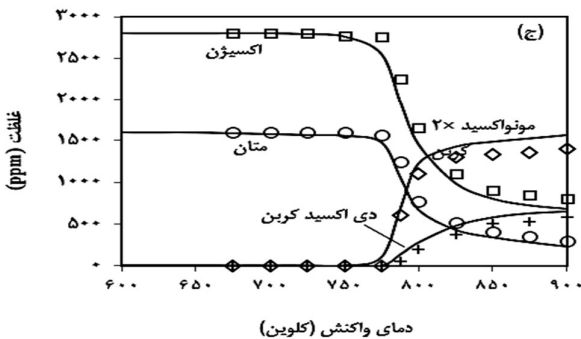
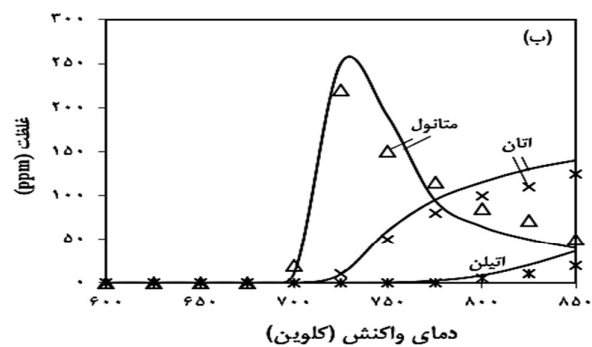
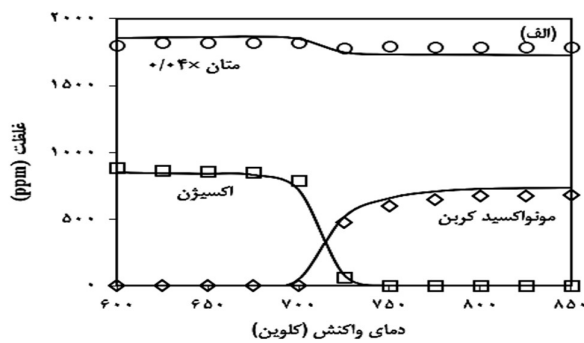
اعتبارسنجی مدل

به دلیل دشواری اندازه‌گیری توزیع دما و غلظت اجزاء مخلوط

(۱) Standard Liter per Minute (SLPM)



شکل ۱ - مقایسه بین داده‌های تجربی [۲۴] و نتیجه‌های مدل برای توزیع دما (الف) و مول اجزاء مخلوط واکنش (ب) در طول راکتور (داده‌های تجربی با نقطه و نتیجه‌های مدل با خط توپر مشخص شده‌اند).



شکل ۲ - مقایسه بین داده‌های تجربی [۲۵] (نمادها) و نتیجه‌های مدل (خطوط) برای غلظت اجزاء با تغییر دمای واکنش در فشار ۱۰۰ اتمسفر و شدت جریان خوراک 3 SLPM (الف و ب) نسبت هم‌ارزی ۹۸/۸، درصد مولی متان، اکسیژن و نیتروژن در خوراک به ترتیب ۴/۶۳، ۰/۰۹۳۶ و ۸۶/۰۱ (ج) نسبت هم‌ارزی ۱/۰۹، درصد مولی متان، اکسیژن و نیتروژن در خوراک به ترتیب ۰/۱۵۸۷، ۰/۲۹۰۳ و ۹۹/۵۵۱ (د) نسبت هم‌ارزی ۰/۰۴۲، درصد مولی متان، اکسیژن و نیتروژن در خوراک به ترتیب ۰/۰۹۶۴، ۴/۵۷ و ۹۹/۳۳۴

انرژی کافی و نیز وجود متان واکنش نداده، بخار آب و دی اکسید کربن، واکنش‌های گرماگیر تبدیلی متان و دی اکسید کربن با بخار آب انجام می‌شوند که به نوبه خود سبب کاهش دمای راکتور مطابق نتیجه‌ها شکل ۱-الف می‌شوند. در شکل ۱-ب کاهش مول‌های متان (البته به مقدار نه چندان قابل توجه) و نیز بخار آب و دی اکسید کربن پس از اتمام اکسیژن و افزایش موجودی

مونواکسید کربن و هیدروژن توام با کاهش دمای محیط احتراق، بیانگر انجام واکنش‌های گرماگیر تبدیلی متان و دی اکسید کربن با بخار آب است (واکنش‌های شماره ۶ و ۷).
به منظور بررسی توانایی مدل در پیش‌بینی نتیجه‌های تجربی در بازه فشار بالا، داده‌های گزارش شده توسط راسموسن و همکاران [۲۵]، مطابق آن چه در شکل ۲ نشان داده شده، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

به منظور بررسی توانایی مدل در پیش‌بینی نتیجه‌های تجربی در بازه فشار بالا، داده‌های گزارش شده توسط راسموسن و همکاران [۲۵]، مطابق آن چه در شکل ۲ نشان داده شده، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جدول ۱ - مقایسه نتیجه‌های مدل با داده‌های آزمایشگاهی پژوهش راسموسن و همکاران [۲۵]

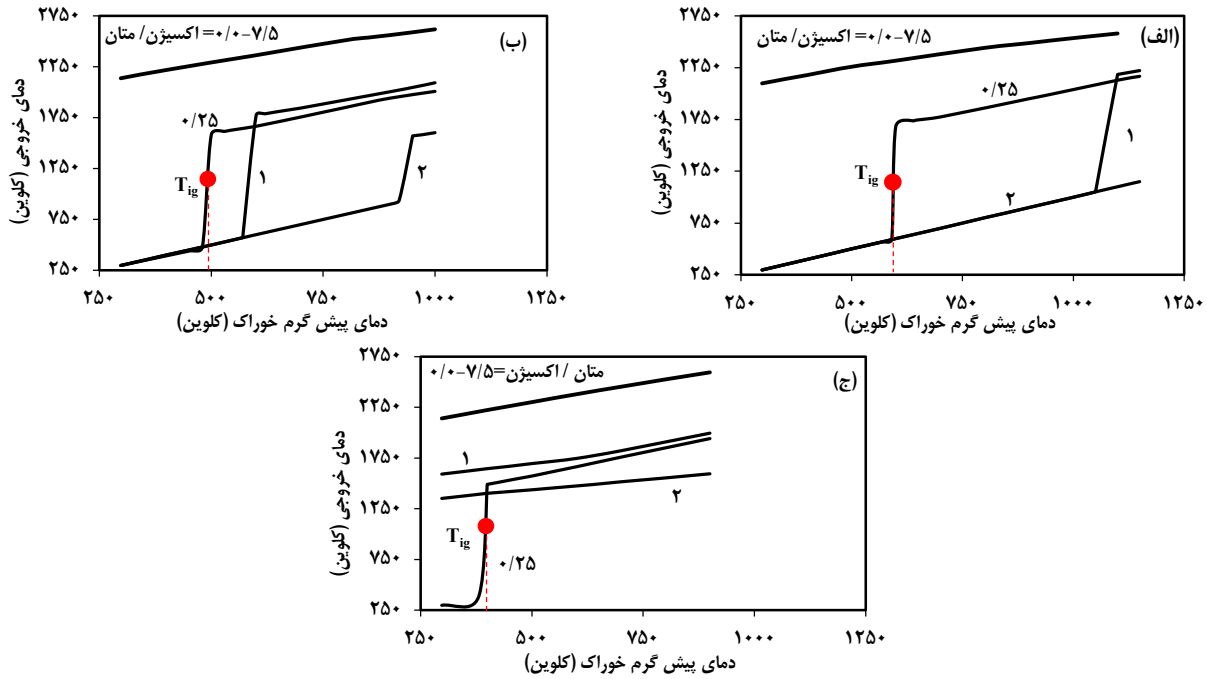
غلظت (ppm)			
نوع ترکیب	مقدار تجربی	پیش‌بینی مدل	قدر مطلق خطای نسبی (درصد)
مطابق با نتیجه‌های شکل‌های ۹-الف و ۹-ب با نسبت هم ارزی ۹۸/۸			
متان	۱۷۸۴/۲	۱۷۲۸/۳	۳/۱۳
اکسیژن	۸۵۵/۴	۸۳۱/۱	۲/۸۴
مونواکسید کربن	۶۸۰/۳	۷۳۸/۶	۸/۵۶
دی‌اکسید کربن	-	-	-
اتان	۱۲۵/۷	۱۴۰/۶	۱۱/۸۵
اتیلن	۳۶/۲	۲۰/۸	۴۲/۵۴
مطابق با نتیجه‌های شکل ۹-ج با نسبت هم ارزی ۱/۰۹			
متان	۱۵۷۰/۳	۱۴۸۰/۱	۵/۷۴
اکسیژن	۲۷۶۰/۶	۲۵۵۰/۳	۷/۶۲
مونواکسید کربن	۱۴۰/۵	۱۵۷۰/۸	۱۲/۱۶
دی‌اکسید کربن	۵۸۰/۳	۶۵۰/۶	۱۲/۱۱
مطابق با نتیجه‌های شکل ۹-د با نسبت هم ارزی ۰/۰۴۲			
متان	۹۴۰/۲	۸۷۰/۹	۷/۳۷
اکسیژن	۱۰۷۵/۳	۱۰۲۰/۱	۵/۱۳
مونواکسید کربن	۱۳۰/۵	۱۱۰/۶	۱۵/۲۴
دی‌اکسید کربن	۸۰۰/۳	۸۹۰/۷	۱۱/۲۹

در شکل ۲ غلظت اجزاء اصلی مخلوط واکنش در خروجی راکتور بر حسب دمای واکنش در شرایط استفاده از خوراک غلیظ (شکل‌های ۲-الف و ۲-ب)، خوراک استوکیومتری (شکل ۲-ج) و خوراک رقیق (شکل ۲-د) ارایه شده‌است. نسبت هم‌ارزی^۱ (Φ) در خوراک‌های غلیظ، استوکیومتری و رقیق به ترتیب برابر ۹۸/۸، ۱/۰۹ و ۰/۰۴۲ در نظر گرفته شده‌است. نتیجه‌های این شکل نشان می‌دهد که مدل می‌تواند داده‌های آزمایشگاهی را در شرایط مخلوط‌های رقیق، غلیظ و استوکیومتری با دقت قابل قبولی پیش‌بینی نماید. در شکل ۲-الف، غلظت دی‌اکسید کربن به دلیل مقدارهای بسیار ناچیز آن ارایه نشده‌است. بیشینه خطای نسبی بین نتیجه‌های مدل و داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۱ ارایه شده‌است. نتیجه‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که مدل در پیش‌بینی غلظت اتیلن از دقت مناسبی برخوردار نیست در حالی که قادر است غلظت سایر ترکیب‌ها را با بیش‌ترین خطا که حدود ۱۵ درصد است پیش‌بینی نماید. عدم توانایی مدل در پیش‌بینی غلظت اتیلن با دقت مناسب را می‌توان به سازوکار شیمیایی GRI 3.0 نسبت داد که فاقد مسیرهای مناسب برای تولید و مصرف الفین‌های سبک در فشار بالا است.

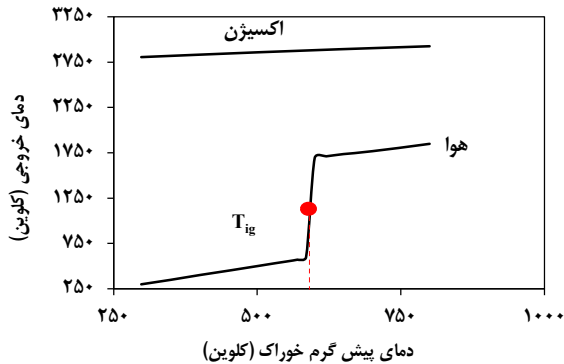
اثر نسبت متان به اکسیژن خوراک بر دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق
در شکل ۳ اثر تغییرهای نسبت متان به اکسیژن خوراک (مخلوط متان و هوا) بر دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق در سه فشار ۱، ۳۰ و ۶۰ اتمسفر بررسی شده‌است. به این دلیل به جای اکسیژن خالص از هوا استفاده شده‌است که شرایط سخت ایجاد اشتعال مورد بررسی قرار گیرد؛ زیرا وجود مولکول‌های نیتروژن در برخورد موثر مولکول‌های متان و اکسیژن به عنوان عامل مزاحم عمل می‌کنند. شار جرمی خوراک ورودی به راکتور برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ است. نسبت بخار آب به متان ورودی برابر ۰/۵ در نظر گرفته شده‌است. T_{ig} حداقل دمای لازم برای پیش‌گرمایش خوراک برای بروز اشتعال را نشان می‌دهد. هرچند در این فرایند، فشار اتمسفریک برای احتراق انتخاب نمی‌شود ولی به منظور افزایش وضوح اثر تغییر فشار بر حداقل دمای لازم برای پیش‌گرم، نتیجه‌های فشار یک اتمسفر نیز گزارش شده‌است.

نتیجه‌های شکل ۳-الف نشان می‌دهد که در نسبت متان به اکسیژن ۰/۵ تا ۰/۷ که در بازه نسبت استوکیومتری احتراق کامل و ناقص متان تغییر می‌کند، مخلوط واکنش قابلیت اشتعال در دمای محیط (۲۹۸ کلوین) را داراست. در نسبت ۰/۲۵ که معرف شرایط تزریق هوای اضافه به محفظه احتراق است (سوخت رقیق)، دمای لازم برای اشتعال مخلوط واکنش تا حدود دمای ۶۰۰ کلوین افزایش می‌یابد که حدود ۳۰۰ کلوین بیش‌تر از حداقل دمای پیش‌گرم لازم در نسبت‌های نزدیک به استوکیومتری واکنش‌های احتراق ناقص و کامل متان است. این در حالی است که با افزایش این نسبت به مقدارها بیش‌تر از استوکیومتری (سوخت غلیظ)، حداقل دمای پیش‌گرم لازم به میزان چشمگیری افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، در نسبت متان به اکسیژن ۱، دمای پیش‌گرم لازم حدود ۱۱۰۰ کلوین است و در نسبت ۲، اشتعال تا دمای پیش‌گرم حدود ۱۳۰۰ کلوین نیز انجام نمی‌شود. در صورتی که نسبت متان به اکسیژن در بازه استوکیومتری واکنش احتراق کامل و ناقص متان تغییر کند، افزایش فشار تأثیر معنی‌داری بر حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای شروع فرایند احتراق ندارد در حالی که برای سوخت‌های رقیق و غلیظ، حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق را به شکل چشمگیری کاهش می‌دهد. نکته قابل توجه این است که تأثیر افزایش فشار بر کاهش حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق سوخت‌های غلیظ بیش‌تر از سوخت‌های رقیق است. به عنوان مثال، افزایش فشار از ۱ به ۶۰ اتمسفر سبب می‌شود که حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای سوخت رقیق با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵ حدود ۲۰۰ کلوین

(۱) Equivalent ratio



شکل ۳ - نتیجه‌های مدل‌سازی در مورد اثر نسبت متان به اکسیژن بر دمای پیش‌گرم لازم در احتراق پیش‌آمیخته متان با هوا (الف) ۱ اتمسفر (ب) ۳۰ اتمسفر (ج) ۶۰ اتمسفر (شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ، نسبت آب به کربن خوراک برابر ۰/۵).

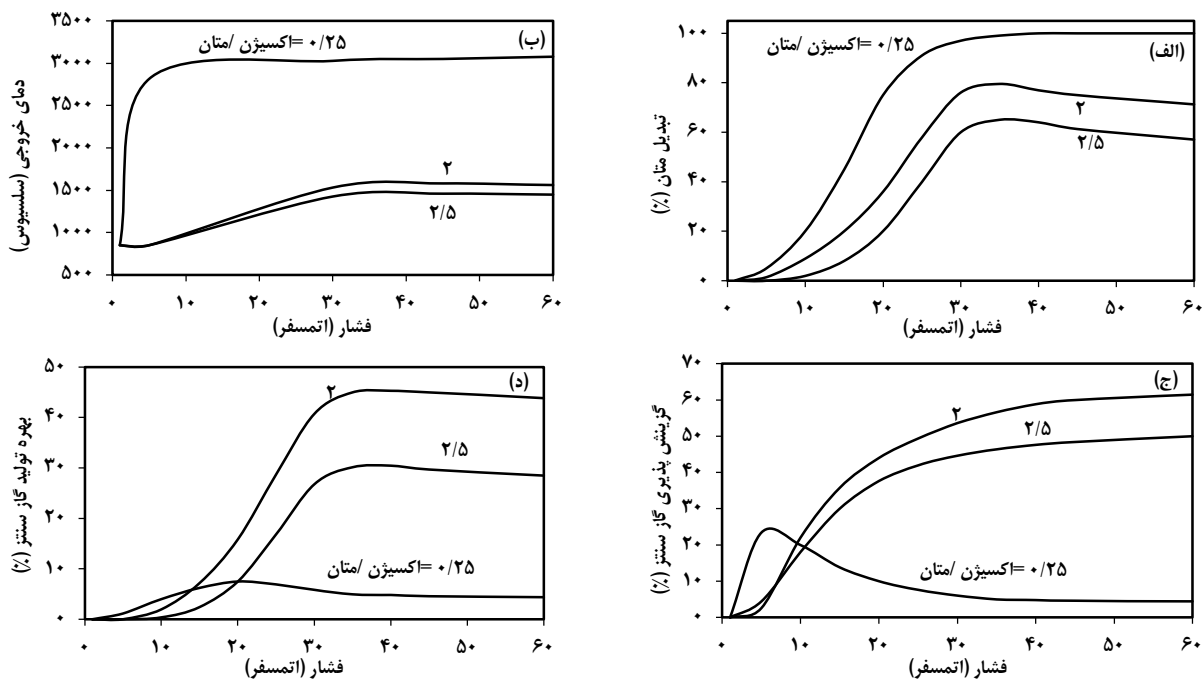


شکل ۴ - مقایسه نتیجه‌های مدل در پیش‌بینی حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق متان با استفاده از هوا و اکسیژن (فشار ۱ اتمسفر، شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ، نسبت متان به اکسیژن خوراک برابر ۰/۲۵).

تحت تاثیر قرار دهد. البته باید توجه داشت که وجود نیتروژن در خوراک سبب تولید اکسیدهای نیتروژن می‌شود و ایجاد واحدهای پایین دستی برای جداسازی آن‌ها از گاز سنتز را الزامی می‌نماید. از این رو در واحدهای صنعتی ترجیح داده می‌شود که به جای هوا از اکسیژن خالص استفاده شود. به این سبب، در ادامه این پژوهش نیز به جای هوا از اکسیژن خالص استفاده می‌شود.

کاهش یابد در حالی که برای سوخت غلیظ‌تر با نسبت متان به اکسیژن ۱، مقدار این کاهش دما حدود ۸۰۰ کلوین است؛ به طوری که در فشارهای بالا، سوخت‌های غلیظ در دمای محیط قابلیت اشتعال پیدا می‌کنند در حالی که این امکان همچنان برای سوخت‌های رقیق فراهم نیست. دلیل این موضوع را می‌توان این‌گونه توضیح داد که تزریق هوای اضافه (به منظور ایجاد سوخت رقیق) علاوه بر افزایش اکسیژن سبب افزایش موجودی نیتروژن نیز می‌شود. افزایش غلظت نیتروژن سبب کاهش برخوردها و مجاورت موثر مولکول‌های متان و اکسیژن و جلوگیری از پیشرفت فرایند احتراق می‌شود.

برای تصدیق دلیل ذکر شده، در شکل ۴ به جای هوا از اکسیژن خالص برای انجام احتراق استفاده می‌شود. نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد که در صورت استفاده از اکسیژن خالص به جای هوا، مخلوط رقیق متان و اکسیژن (با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵) می‌تواند در دمای محیط (۲۹۸ کلوین) نیز محترق شود در حالی که در صورت استفاده از هوا، حداقل دمای پیش‌گرم لازم حدود ۶۰۰ کلوین است. بنابراین، استفاده از اکسیژن خالص، به دلیل کاهش دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق، سبب کاهش مصرف انرژی خواهد شد؛ هرچند باید توجه داشت که تولید اکسیژن خالص فرایندی پرهزینه است و می‌تواند اقتصاد فرایند را



شکل ۵ - نتیجه‌های مدل‌سازی در بررسی اثر فشار بر عملکرد احتراق متان در مخلوطی از بخار آب و اکسیژن خالص در سه نسبت متان به اکسیژن ورودی ۰/۲۵، ۲ و ۲/۵ (دمای خوراک ورودی ۱۲۷۳ کلوین، نسبت آب به کربن خوراک برابر ۰/۵، شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$).

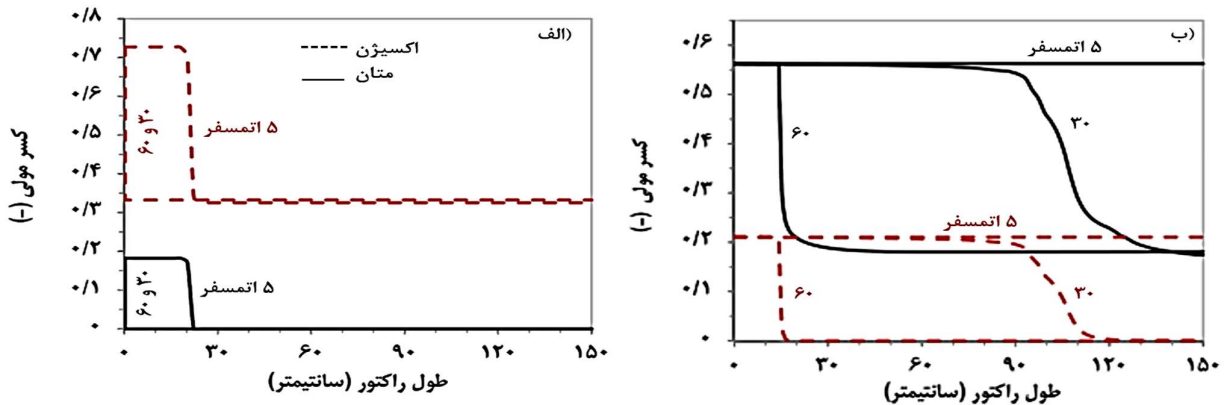
اثر فشار

در شکل ۵ اثر فشار بر عملکرد احتراق متان در نسبت‌های گوناگون متان به اکسیژن ورودی مورد بررسی قرار گرفته‌است. در بررسی اثر فشار، شار جرمی خوراک (\dot{m}) در مقدار $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ثابت نگه داشته می‌شود؛ این مقدار در بازه شدت جریان مورد استفاده در صناعی از قبیل واحدهای تولید آمونیاک و متانول است که از این فرایند برای تولید گاز سنتز استفاده می‌کنند.

نتیجه‌ها نشان می‌دهند که الگوی اثر فشار بر عملکرد واکنش‌های احتراق، به نسبت متان به اکسیژن خوراک وابسته است. در خوراک غنی از اکسیژن (مخلوط رقیق با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵)، تبدیل متان و دمای محفظه‌ی احتراق همواره با افزایش فشار افزایش می‌یابند؛ به طوری که حساسیت تغییرهای دما و تبدیل متان به تغییرهای فشار، با افزایش فشار کاهش می‌یابد. در حالی که در نسبت‌های غلیظ‌تر ۲ و ۲/۵، تبدیل متان و دمای محفظه احتراق به ترتیب در فشارهای حدود ۳۰ و ۳۵ بار دارای مقدار بیشینه هستند. این مطلب را می‌توان با توجه به اثر هم‌افزایی^۱ افزایش فشار بر شدت یافتن واکنش‌های اکسایش و نیز ایجاد زمان اقامت بیش‌تر

برای مخلوط واکنش توضیح داد. به دلیل ثابت بودن شار جرمی خوراک و افزایش چگالی آن (ρ) به دلیل افزایش فشار، سرعت ورود جریان گاز به تناسب افزایش فشار کاهش می‌یابد ($u = \dot{m}/\rho$) که به نوبه خود سبب افزایش زمان اقامت مخلوط واکنش در محفظه احتراق می‌شود. با افزایش زمان اقامت مخلوط واکنش در محفظه احتراق، درصد تبدیل و دما دست‌خوش تغییر می‌شوند. به این روش که افزایش زمان اقامت سبب بروز واکنش بیش‌تر متان و اکسیژن و پیشرفت واکنش‌های احتراق و افزایش تبدیل متان می‌شود. در مخلوط غنی از اکسیژن (نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵)، اکسیژن گونه غالب و متان گونه محدود کننده است. از این رو افزایش زمان اقامت سبب مصرف کامل متان با اکسیژن در واکنش‌های اکسایش می‌شود. در فشارهای بالاتر که زمان اقامت کافی برای تبدیل متان فراهم می‌شود، موجودی متان به دلیل واکنش با اکسیژن به شدت کاهش می‌یابد و از نرخ افزایش درصد تبدیل و دما کاسته می‌شود. به عنوان مثال، تغییر درصد تبدیل متان با افزایش فشار از ۱۰ به ۳۰ اتمسفر بیش‌تر از افزایش فشار از ۳۰ به ۶۰ اتمسفر است. در مخلوط‌های غلیظ‌تر (نسبت‌های بالاتر

(۱) Synergistic effect



شکل ۶ - نتیجه‌های مدل‌سازی در بررسی توزیع اکسیژن و متان در طول محفظه احتراق با افزایش فشار در نسبت‌های متان به اکسیژن خوراک (الف) ۰/۲۵ و (ب) ۲/۵ (دمای خوراک ورودی ۱۲۷۳ کلوین، نسبت آب به کربن خوراک برابر ۰/۵، شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$).

متان به اکسیژن)، موجودی اکسیژن کنترل کننده پیشرفت واکنش و میزان تبدیل متان است. با افزایش زمان اقامت، موجودی اکسیژن به شدت کاهش می‌یابد و سبب ایجاد تغییرها ملایم در تبدیل متان و دمای محفظه احتراق می‌شود.

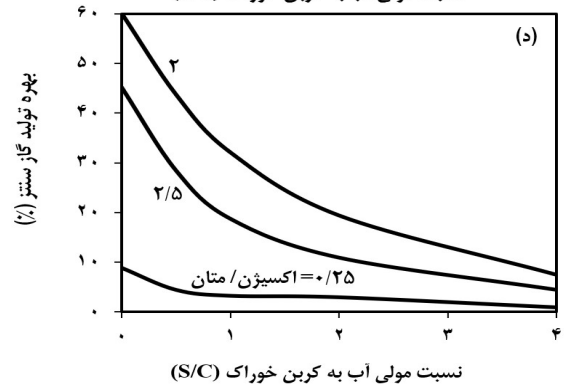
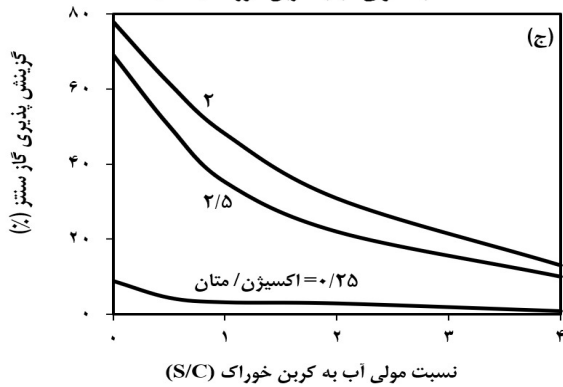
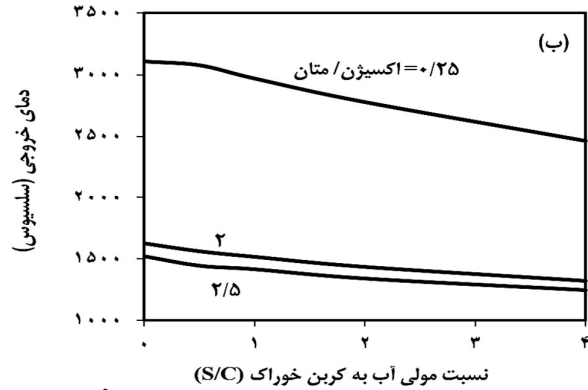
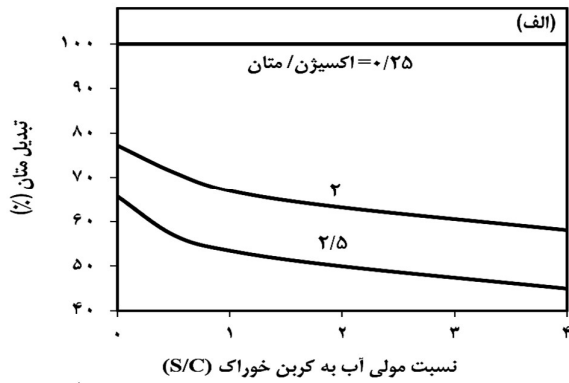
توزیع اکسیژن و متان در محفظه‌ی احتراق با افزایش فشار در نسبت‌های متان به اکسیژن ۰/۲۵ و ۲/۵ در شکل ۶ مشخص شده‌اند. با اتمام اکسیژن، واکنش گرماگیر و برگشت‌پذیر تبدیل متان با بخار آب ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) که در هنگام وجود اکسیژن سهم کمی در تبدیل متان داشته است فعال می‌شود و با توجه به وجود انرژی کافی به‌دست آمده از واکنش اکسایش در قسمت‌های پیشین راکتور، سبب تبدیل متان به هیدروژن و مونواکسید کربن می‌شود. در فشارهای بالاتر، به دلیل اتمام سریع اکسیژن، این واکنش زودتر فعال می‌شود و به‌دلیل وجود زمان اقامت کافی، در شرایط تعادل قرار می‌گیرد و با توجه به اینکه انجام این واکنش با افزایش حجم همراه است، افزایش فشار سبب فعال شدن واکنش برگشت و کاهش تبدیل می‌شود. کاهش جزئی دمای محفظه‌ی احتراق در فشارهای بالا نیز دلیلی بر فعال شدن واکنش گرماگیر تبدیل متان با بخار آب در غیاب اکسیژن است.

اثر نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی

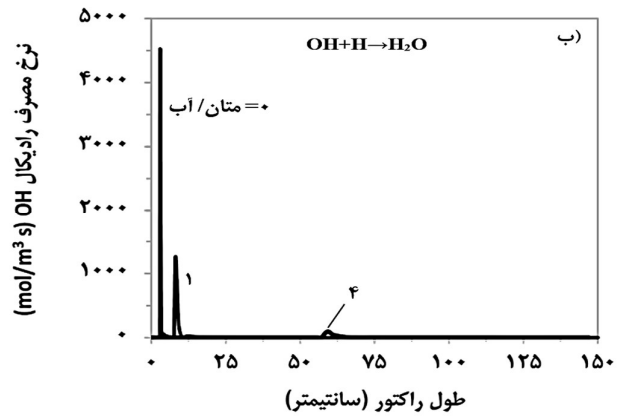
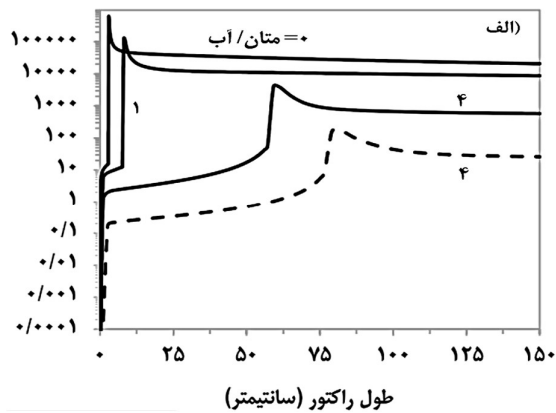
در شکل ۷ به بررسی اثر نسبت بخار آب به متان خوراک بر عملکرد محفظه احتراق شامل تبدیل متان، دمای خروجی، و گزینش‌پذیری و بهره‌گاز سنتز در سه نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵، ۲ و ۲/۵ پرداخته شده‌است. شدت جریان خوراک در مقدار

۲۰۰۰ $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ ثابت نگه داشته می‌شود. نتیجه‌های شکل ۷-الف نشان می‌دهد که به جز شرایطی که مخلوط واکنش غنی از اکسیژن باشد، افزایش موجودی آب سبب کاهش محسوس تبدیل متان می‌شود. به‌عنوان مثال، نتیجه‌های شکل ۷-الف نشان می‌دهد که در نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵ (مخلوط غنی از اکسیژن)، افزایش موجودی آب در خوراک تأثیری بر تبدیل متان ندارد در حالی که افزایش نسبت آب به متان از صفر تا چهار، در دو خوراک با نسبت‌های متان به اکسیژن ۲ و ۲/۵ به ترتیب سبب کاهش تبدیل متان به میزان ۲۴ و ۵۴ درصد می‌شود. زیرا مطابق سازوکار شیمیایی GRI 3.0، زنجیره مصرف متان از روش پیرولیز آن با رادیکال اکسیژن ($\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$) برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) و متیل (CH_3) آغاز می‌شود^(۱) و زمانی که موجودی اکسیژن در خوراک زیاد باشد، غلظت کافی از رادیکال اکسیژن برای غلبه بر مزاحمت مولکول آب در مسیر برخورد موثر رادیکال اکسیژن با مولکول متان و بالا نگه‌داشتن سطح تبدیل آن فراهم می‌شود. در شرایطی که موجودی اکسیژن در خوراک و به تبع غلظت رادیکال اکسیژن در مخلوط واکنش کاهش می‌یابد (به‌عنوان مثال در نسبت متان به اکسیژن ۲ و ۲/۵)، اثر مزاحمت مولکول آب در برخورد موثر بین رادیکال اکسیژن و مولکول متان و کاهش تبدیل آن نمود بیش‌تری می‌یابد. از آنجایی که تولید رادیکال هیدروکسیل نتیجه این برخورد موثر است، می‌توان اثر افزایش مزاحمت بخار آب در برخورد موثر بین رادیکال اکسیژن و مولکول متان را با کاهش یافتن غلظت رادیکال هیدروکسیل مطابق نتیجه‌های شکل ۸-الف توضیح داد.

(۱) Initiation Reaction



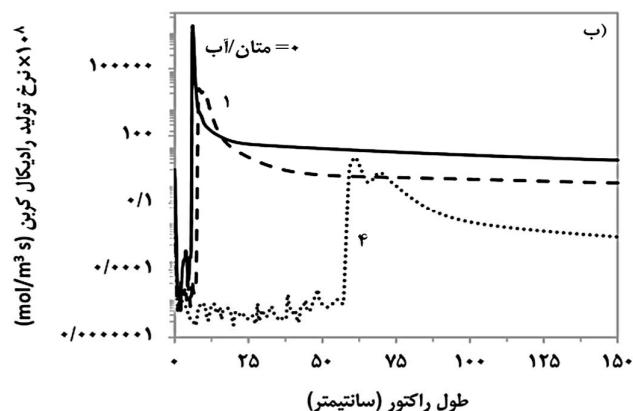
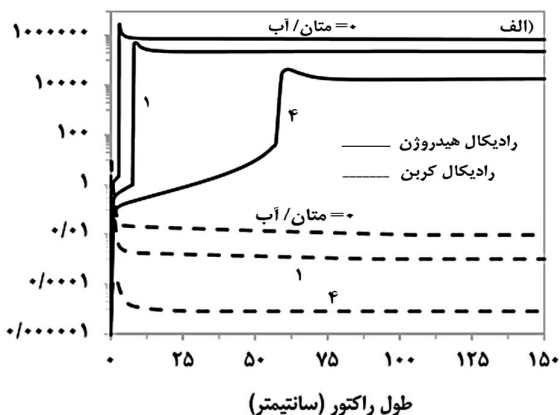
شکل ۷ - نتیجه‌های مدل‌سازی برای بررسی اثر نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی بر عملکرد احتراق متان در فشار صنعتی ۶۰ اتمسفر در مخلوطی از متان و اکسیژن خالص در سه نسبت ۰/۲۵، ۲ و ۲/۵ (دمای خوراک ورودی ۱۲۷۳ کلوین، شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$).



شکل ۸ - نتیجه‌های پیش‌بینی شده توسط مدل برای ترکیب مولی و نرخ مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل در نسبت‌های گوناگون آب به متان خوراک ورودی (S/C) در طول محفظه احتراق در فشار ۶۰ اتمسفر و دمای ورودی ۱۲۷۳ کلوین (خطوط توپر مربوط به خوراک با نسبت متان به اکسیژن ۲ و خط نقطه چین مربوط به نسبت ۲/۵ است).

مشخص شده‌است که اثر منفی وجود بخار آب در خوراک بر میزان تبدیل متان، با افزایش نسبت متان به اکسیژن تشدید می‌شود. به‌عنوان مثال، نتیجه‌های شکل ۷-الف نشان می‌دهد که در نسبت

نتیجه‌های شکل ۸ نشان می‌دهد که افزایش نسبت بخار آب به متان از صفر به چهار (در نسبت متان به اکسیژن ۲) سبب کاهش ۱۰۰ برابری کسر مولی رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. همچنین



شکل ۹ - نتیجه‌های پیش‌بینی شده توسط مدل برای ترکیب مولی رادیکال‌های هیدروژن و کربن (الف) و نرخ مصرف رادیکال‌های کربن (ب) در نسبت‌های گوناگون بخار آب به متان خوراک ورودی در طول محفظه احتراق (دمای خوراک ورودی ۱۲۷۳ کلوین، نسبت کربن به اکسیژن خوراک ۲، شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ، فشار ۶۰ اتمسفر).

خوراک بر گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز نیز مورد توجه قرار گیرد. در شکل ۷-ج و شکل ۷-د این موضوع مورد بررسی قرار گرفته‌است. نتیجه‌های این شکل نشان می‌دهد که در هر نسبت مشخص از متان به اکسیژن خوراک، افزایش موجودی بخار آب سبب کاهش گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز می‌شود. به‌عنوان مثال، در خوراکی با نسبت متان به اکسیژن ۲، افزایش نسبت بخار آب به متان از صفر تا ۴ سبب کاهش ۸۳ درصدی گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز می‌شود. مطابق با سازوکار شیمیایی GRI 3.0 برای احتراق متان، مولکول‌های هیدروژن یا به‌طور مستقیم از زوج شدن رادیکال‌های هیدروژن با یکدیگر تولید می‌شوند یا از برخورد رادیکال هیدروژن با سایر رادیکال‌های دارای اتم هیدروژن (که غالباً رادیکال‌های تولید شده از پیرولیز مولکول متان با رادیکال اکسیژن هستند). همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد، وجود بخار آب در خوراک سبب تضعیف پیرولیز مولکول متان با رادیکال اکسیژن می‌شود که به سبب آن انتظار می‌رود موجودی رادیکال‌های هیدروژن نیز کاهش یابد. نتیجه‌های شکل ۹-الف نشان می‌دهد که افزایش موجودی بخار آب در خوراک سبب کاهش کسر مولی رادیکال‌های هیدروژن در مخلوط واکنش می‌شود.

مسئله‌ای که باید مورد توجه قرار گیرد این است که علیرغم اثر منفی وجود بخار آب بر میزان تبدیل متان و گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز، همواره مقداری از آن به همراه خوراک به راکتورهای صنعتی تزریق می‌شود. زیرا وجود بخار آب سبب کاهش میزان تشکیل دوده در اثر فرایند احتراق می‌شود. نتیجه‌های شکل ۹-ب نشان می‌دهد که افزایش موجودی بخار آب در خوراک ورودی به

ثابت بخار آب به متان ۴، افزایش نسبت متان به اکسیژن از ۲ به ۲/۵ (منحنی نقطه‌چین) حدوداً سبب کاهش ۲۰ برابری موجودی رادیکال‌های هیدروکسیل شده‌است.

از طرفی، ترکیب رادیکال‌های هیدروکسیل و هیدروژن برای تولید آب ($\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) یکی از مرحله‌های اساسی آغاز فرایند احتراق است که می‌توان شدت آن را به عنوان معیاری از پیشرفت فرایند احتراق در نظر گرفت. برای این که غلظت رادیکال هیدروکسیل به میزان کافی افزایش یابد لازم است که پیرولیز مولکول متان با رادیکال اکسیژن با شدت مناسبی پژوهشگر شود. همچنین، رادیکال هیدروژن از پیرولیز مرحله‌ای رادیکال‌های CH_3 ، CH_2 و CH طی ترکیب با رادیکال اکسیژن تولید می‌شود که آغازگر این چرخه، تشکیل رادیکال متیل از پیرولیز متان با رادیکال اکسیژن است ($\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$) و چنان چه بیان شد، شدت انجام این واکنش با افزایش موجودی بخار آب در خوراک کاهش می‌یابد. صحت این موضوع با توجه به نتیجه‌های شکل ۸-ب قابل بررسی است. نتیجه‌های این شکل نشان می‌دهد که نرخ مصرف رادیکال هیدروکسیل در واکنش با هیدروژن، با افزایش نسبت بخار آب به متان از صفر تا ۴ حدود ۱۰۰ برابر کاهش می‌یابد که حاکی از کاهش پیشرفت فرایند احتراق و میزان تبدیل متان است. همچنین، کاهش دمای خروجی مطابق نتیجه‌ها شکل ۷-ب با توجه به کاهش یافتن تبدیل متان با افزایش نسبت بخار در خوراک ورودی نیز قابل توجیه‌است.

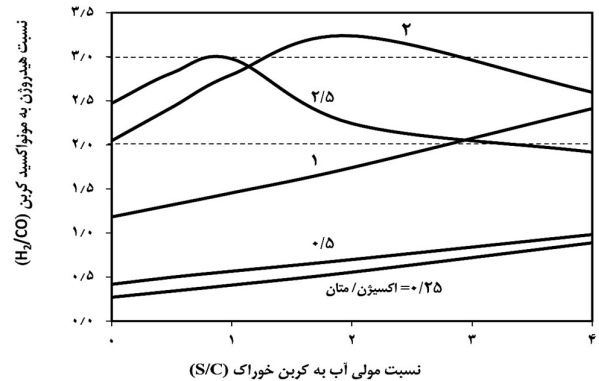
با توجه به این که هدف از احتراق متان مصرف بیش‌ترین آن برای تولید گاز سنتز است، لازم است که اثر موجودی بخار آب در

خوراک‌های رقیق فقط با افزایش قابل توجه موجودی بخار آب در خوراک میسر است. به‌عنوان مثال، در صورت استفاده از خوراکی با نسبت متان به اکسیژن کمتر از ۱، رسیدن به گاز سنتز با نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن ۲ و ۳ حتی در نسبت بخار آب به متان ۴ نیز پژوهشگر نمی‌شود درحالی که در مخلوط‌های غلیظ‌تر این امکان فراهم است. به‌عنوان نمونه، در نسبت متان به اکسیژن ۲ می‌توان بدون تزریق بخار آب به نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن نزدیک ۲ رسید. این نسبت در بازه بخار آب به متان خوراک بین ۱/۲۵ تا ۳ بین ۳ تا ۳/۳ تغییر می‌کند که برای تامین هیدروژن واحدهای تولید آمونیاک مناسب است.

نسبت متان به اکسیژن در خوراک ورودی

در شکل ۱۱ تغییرهای دمای راکتور، تبدیل متان، و گزینش‌پذیری و بهره‌ی تولید گاز سنتز با تغییر نسبت متان به اکسیژن خوراک از ۰/۲۵ تا ۲/۵ نشان داده شده‌است.

نتیجه‌های شکل ۱۱-الف نشان می‌دهد که افزایش نسبت متان به اکسیژن همواره سبب کاهش تبدیل متان می‌شود. زیرا از موجودی اکسیژن کاسته می‌شود و به واسطه آن، مصرف متان و نرخ پیشرفت فرایند احتراق کاهش می‌یابد. بیشینه مقدار دما در نسبت متان به اکسیژن برابر ۰/۵، که معادل نسبت استوکیومتری واکنش احتراق کامل متان است، ایجاد می‌شود. زیرا در نسبت‌های کمتر، محیط غنی از اکسیژن است و کمبود موجودی متان، میزان انرژی آزاد شده از مصرف آن در فرایند احتراق را کاهش می‌دهد و در نسبت‌های بیش‌تر، کمبود اکسیژن سبب کاهش مصرف متان و به تبع مقدار انرژی آزاد شده می‌شود. نتیجه‌های شکل ۱۱-ب نشان می‌دهد که با افزایش نسبت متان به اکسیژن، گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز افزایش می‌یابد زیرا با افزایش نسبت متان و کاهش موجودی اکسیژن در خوراک ورودی به محفظه، واکنش احتراق ناقص متان^۲ ($\text{CH}_4 + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$) و نیز احتراق جزئی آن^۳ ($\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$) به نفع تولید مونواکسید کربن و هیدروژن پیش می‌رود. با غلیظ شدن محیط از متان و کاهش دمای واکنش، شیب افزایش گزینش‌پذیری تولید گاز سنتز نیز کاهش محسوس می‌یابد. با افزایش نسبت متان به اکسیژن خوراک به بیش از ۱/۵، بهره تولید گاز سنتز به دلیل کاهش میزان تبدیل متان کاهش می‌یابد.



شکل ۱۰ - نتیجه‌های مدل سازی در بررسی اثر نسبت بخار آب به متان خوراک بر نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن گاز سنتز در نسبت‌های گوناگون متان به اکسیژن خوراک ورودی (دمای خوراک ورودی ۱۲۷۳ کلوین، شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ، فشار ۶۰ اتمسفر).

راکتور سبب کاهش نرخ تولید رادیکال‌های کربن به عنوان پیش‌سازنده‌های دوده^۱ در محفظه احتراق می‌شود. متوسط نرخ تولید رادیکال کربن در طول محفظه احتراق در فشار ۶۰ اتمسفر در شرایط عدم تزریق بخار آب نسبت به خوراکی‌هایی با نسبت آب به کربن ۱ و ۴ به ترتیب حدود ۳۰ و ۳۰۰ مرتبه بیش‌تر است.

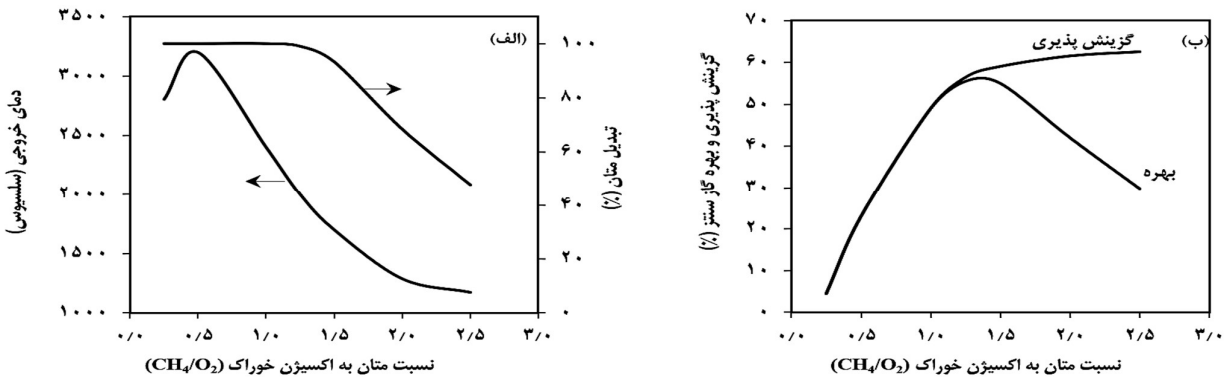
تزریق بخار آب به خوراک بر نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن گاز سنتز نیز اثرگذار است. از آنجایی که این نسبت برای تولید هر یک از فراورده‌های مشتق شده از گاز سنتز باید مقدار معینی را رعایت نماید، بررسی آن دارای اهمیت است. به عنوان مثال برای تولید آمونیاک، گاز سنتز غنی از هیدروژن با نسبت حداقل ۳ و برای تولید متانول نسبت حدود ۲ مناسب است. این موضوع در شکل ۱۰ برای راکتوری با فشار ۶۰ اتمسفر مورد بررسی قرار گرفته‌است.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در مخلوط‌های رقیق (غنی از اکسیژن)، افزایش نسبت بخار آب به متان خوراک تا مقدار ۴ همواره سبب افزایش نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن گاز سنتز می‌شود در حالی که برای مخلوط‌های غلیظ‌تر، با تغییر موجودی بخار آب در خوراک، مقدار بیشینه‌ای برای نسبت H_2/CO گاز سنتز ایجاد می‌شود. به‌عنوان مثال، این مقدار بیشینه برای خوراکی با نسبت متان به اکسیژن ۲ و ۲/۵ به ترتیب در نسبت بخار آب به متان حدود ۲ و ۱ ایجاد می‌شود. چنان چه نتیجه‌ها نشان می‌دهند، تولید گاز سنتز با نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن ۲ و بیش‌تر در

(۱) Soot

(۳) Partial Oxidation (Combustion)

(۲) Incomplete Oxidation (Combustion)



شکل ۱۱ - نتیجه‌های مدل‌سازی در بررسی اثر نسبت متان به اکسیژن خوراک بر دمای راکتور، تبدیل متان، و گزینش پذیری و بهره‌ی تولید گاز سنتز در فشار صنعتی ۶۰ اتمسفر (نسبت بخار آب به متان در خوراک برابر ۰/۵ و شدت جریان جرمی خوراک برابر $2000 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ است).

متان و اکسیژن با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵ می‌تواند در دمای محیط (۲۹۸ کلوین) نیز محترق شود در حالی که در صورت استفاده از هوا، حداقل دمای پیش‌گرم لازم حدود ۶۰۰ کلوین است.

• تاثیر افزایش فشار بر کاهش حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق سوخت‌های غلیظ بیش‌تر از سوخت‌های رقیق است. افزایش فشار از ۱ به ۶۰ اتمسفر سبب می‌شود که حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای سوخت رقیق با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵ حدود ۲۰۰ کلوین کاهش یابد در حالی که برای سوخت غلیظ‌تر با نسبت متان به اکسیژن ۱، مقدار کاهش دما حدود ۸۰۰ کلوین است.

• الگوی اثر فشار بر عملکرد احتراق، به نسبت متان به اکسیژن خوراک وابسته است. در خوراک (سوخت) رقیق با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵، تبدیل متان و دمای محفظه احتراق همواره با افزایش فشار افزایش می‌یابند در حالی که در خوراک غلیظ با نسبت‌های ۲ و ۲/۵، تبدیل متان و دمای محفظه احتراق به ترتیب در فشارهای حدود ۳۰ و ۳۵ بار دارای مقدار بیشینه هستند.

• به‌جز شرایطی که مخلوط واکنش غنی از اکسیژن باشد، افزایش موجودی بخار آب سبب کاهش محسوس تبدیل متان می‌شود. در خوراک (سوخت) رقیق با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵، افزایش موجودی بخار آب تاثیر محسوسی بر میزان تبدیل متان ندارد در حالی که افزایش نسبت بخار آب به متان از صفر تا چهار به ترتیب سبب کاهش تبدیل متان به میزان ۲۴ و ۵۴ درصد برای خوراکی‌هایی با نسبت‌های متان به اکسیژن ۲ و ۲/۵ می‌شود.

• در هر نسبت مشخص از متان به اکسیژن خوراک (سوخت)، افزایش موجودی بخار آب سبب کاهش گزینش‌پذیری و بهره تولید گاز سنتز و نیز کاهش نرخ تولید رادیکال‌های کربن به عنوان پیش‌سازنده‌های دوده در محفظه احتراق می‌شود. در یک خوراک

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی اثر شرایط عملیاتی از قبیل دمای پیش‌گرم خوراک، فشار، وجود هوا به جای اکسیژن خالص، نسبت متان به اکسیژن و نسبت بخار آب به متان خوراک بر عملکرد احتراق غیرکاتالیستی پیش‌آمیخته متان با رژیم جریان آرام برای تولید گاز سنتز پرداخته شد. نتیجه‌های پیش‌بینی مدل با داده‌های آزمایشگاهی برای اعتبارسنجی مدل مقایسه شد. مدل موجود قادر است روند توزیع دما و مول اجزاء مخلوط واکنش را با دقت قابل قبولی پیش‌بینی نماید. نتیجه‌های به‌دست آمده را می‌توان به شرح زیر ارایه نمود:

• در نسبت متان به اکسیژن ۰/۵ تا ۰/۷ که در بازه نسبت استوکیومتری احتراق کامل و ناقص متان تغییر می‌کند، مخلوط واکنش در بازه فشار ۶۰-۱ اتمسفر قابلیت اشتعال در دمای محیط (۲۹۸ کلوین) را داراست. در سوخت رقیق با نسبت متان به اکسیژن ۰/۲۵ در فشار اتمسفریک، دمای لازم برای اشتعال مخلوط واکنش تا حدود دمای ۶۰۰ کلوین افزایش می‌یابد که ۳۰۰ کلوین بیش‌تر از حداقل دمای پیش‌گرم لازم در نسبت‌های نزدیک به استوکیومتری واکنش‌های احتراق ناقص و کامل متان است. در سوخت غلیظ با نسبت متان به اکسیژن ۱، دمای پیش‌گرم لازم حدود ۱۱۰۰ کلوین است و در نسبت ۲، اشتعال تا دمای پیش‌گرم حدود ۱۳۰۰ کلوین نیز انجام نمی‌شود.

• در صورتی که نسبت متان به اکسیژن در بازه‌ی استوکیومتری واکنش احتراق کامل و ناقص متان تغییر کند، افزایش فشار تاثیر معنی‌داری بر حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای شروع احتراق ندارد در حالی که برای سوخت‌های رقیق و غلیظ، حداقل دمای پیش‌گرم لازم برای احتراق را به شکل چشمگیری کاهش می‌دهد.

• در صورت استفاده از اکسیژن خالص به جای هوا، مخلوط رقیق

Q_i	سرعت پیشرفت واکنش شماره i
N_g	تعداد اجزاء موجود در مخلوط واکنش
C_{pk}	ظرفیت گرمایی ویژه جرمی جزء k
\hat{C}_{pk}	ظرفیت گرمایی ویژه مولی جزء k
\bar{C}_p	ظرفیت گرمایی متوسط مخلوط واکنش
X_k	کسر مولی جزء k در مخلوط واکنش
Y_k	کسر جرمی جزء k در مخلوط واکنش
J_k	شار نفوذ جرمی جزء k در مخلوط واکنش
\dot{G}_k	نرخ مولی تولید و مصرف جزء k در اثر واکنش های شیمیایی
W_k	جرم مولکولی جزء k
\bar{W}	جرم مولکولی متوسط مخلوط واکنش
K_{mix}	ضریب هدایت گرمایی متوسط مخلوط واکنش
k_j	ضریب هدایت گرمایی جزء k
h_k	آنتالپی جرمی جزء k
\hat{h}_k	آنتالپی مولی جزء k
v_{ki}	ضریب استوکیومتری کلی جزء k در واکنش شماره i
v'_{ki}	ضریب استوکیومتری جزء k در مسیر رفت واکنش شماره i
v''_{ki}	ضریب استوکیومتری جزء k در مسیر برگشت واکنش شماره i
A_i	ضریب فرکانش واکنش شماره i
k_{fi}	ثابت سرعت مسیر رفت در واکنش شماره i
k_{ri}	ثابت سرعت مسیر برگشت در واکنش شماره i
k_{ci}	ثابت تعادل واکنش شماره i بر مبنای غلظت اجزاء
k_{pi}	ثابت تعادل واکنش شماره i بر مبنای فشار جزئی اجزاء
S_k	آنتروپی جزء k
E_i	انرژی فعال سازی واکنش شماره i
C_k	غلظت مولی جزء k در مخلوط واکنش
C_t	غلظت کل مخلوط واکنش
ρ	دانسیته جرمی مخلوط واکنش

رقیق و غلیظ با نسبت های متان به اکسیژن ۰/۲۵ و ۲، افزایش نسبت بخار آب به متان از صفر تا ۴ به ترتیب سبب کاهش ۹۰ و ۸۳ درصدی گزینش پذیری و بهره تولید گاز سنتز می شود. متوسط نرخ تولید رادیکال کربن در طول محفظه احتراق در فشار ۶۰ اتمسفر در شرایط عدم تزریق بخار آب نسبت به خوراکی هایی با نسبت آب به کربن ۱ و ۴ به ترتیب حدود ۳۰ و ۳۰۰۰ مرتبه بیشتر است.

- در مخلوط های رقیق غنی از اکسیژن، افزایش نسبت بخار آب به متان خوراک همواره سبب افزایش نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن گاز سنتز می شود در حالی که برای مخلوط های غلیظ تر، با تغییر موجودی بخار آب در خوراک، مقدار بیشینه ای برای نسبت H_2/CO گاز سنتز ایجاد می شود. این مقدار بیشینه برای خوراکی با نسبت متان به اکسیژن ۲ و ۲/۵ به ترتیب در نسبت بخار آب به متان حدود ۲ و ۱ ایجاد می شود.
- در صورت استفاده از خوراک رقیق، تولید گاز سنتز با نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن ۲ و بیشتر با افزایش قابل توجه موجودی بخار آب در خوراک میسر می شود. برای خوراک با نسبت متان به اکسیژن کم تر از ۱، نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن ۲ در نسبت بخار آب به متان ۴ نیز پژوهشگر نمی شود در حالی که در نسبت متان به اکسیژن ۲ می توان بدون تزریق بخار آب به نسبت نزدیک ۲ رسید.
- افزایش نسبت متان به اکسیژن همواره سبب کاهش تبدیل متان و افزایش گزینش پذیری تولید گاز سنتز می شود در حالی که برای بهره تولید آن مقدار بیشینه ای در نسبت متان به اکسیژن ۱/۵ وجود دارد.

فهرست نمادها

\dot{m}_0	شدت جریان جرمی خوراک ورودی به راکتور
\dot{m}	شدت جریان جرمی مخلوط واکنش در هر طولی از راکتور
u	سرعت حرکت مخلوط واکنش
T	دمای واکنش
q	شار نفوذ انرژی گرمایی
R	ثابت عمومی گازها
z	مختصات در راستای محور راکتور
L	طول راکتور
V_k	سرعت نفوذ جزء k در مخلوط واکنش

مراجع

- [1] Ramos L., Zeppieri S., *Feasibility Study for Mega Plant Construction of Synthesis Gas to Produce Ammonia and Methanol, Fuel*, **110**: 141-152 (2013).

- [2] Al-Hamamra Z., Voß S., Trimis D., [Hydrogen Production by Thermal Partial Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Porous Media Based Reformer](#), *Int. J. Hydro. Energy*, **34**: 827-835 (2009).
- [3] Aasberg-Petersen K., Christensen T., Nielsen C.S., Dybkjær I., [Recent Developments in Auto-thermal Reforming and Pre-reforming for Synthesis Gas Production in GTL Applications](#), *Fuel Process. Technol.*, **83**: 253-261 (2003).
- [4] Aasberg-Petersen K., Hansen H.B., Christensen T., Dybkjaer I., Christensen P.S., Nielsen C.S., Madsen S.W., Rostrup-Nielsen R., [Technologies for Large-Scale Gas Conversion](#), *Appl. Catal. A*, **221**: 379-387 (2001).
- [5] Li C., Kuan B., Lee W.J., Burke N., Patel J., [The Non-Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Flow Tube Reactor Using Indirect Induction Heating-an Experimental and Kinetic Modelling Study](#), *Chem. Eng. Sci.*, **187**: 189-199 (2018)
- [6] Samiran N.A., Chong C.T., Ng J.-H., Tran M.-V., Ong H.C., Valera-Medina A., Chong W.W.F., Jaafar M.N.M., [Experimental and Numerical Studies on the Premixed Syngas Swirl Flames in a Model Combustor](#), *Int. J. Hydro. Energy*, **44**: 24126-24139 (2019).
- [7] Berger R.J., Marin G.B., [Investigation of Gas-phase Reactions and Ignition Delay Occurring at Conditions Typical for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**: 2582-92 (1999).
- [8] Zhou X., Chen C., Wang F., [Multi-Dimensional Modeling of Non-catalytic Partial Oxidation of Natural Gas in a High Pressure Reformer](#), *Int. J. Hydro. Energy*, **35**: 1620-1629 (2010).
- [9] Lari H.R., Shahnazari M.R., [Experimental Investigation of Methane Partial Oxidation for Hydrogen Production](#), *J. Energy Manag. Technol.*, **2**: 20-24 (2017).
- [10] Konnov A.A., Zhu J.N., Bromly J.H., Zhang D., [Noncatalytic Partial Oxidation of Methane into Syngas over a Wide Temperature Range](#), *Combust. Sci. Technol.*, **176**: 1093-1116 (2004).
- [11] Brüggemann P., Seifert P., Meyer B., Müller-Hagedorn M., [Influence of Temperature and Pressure on the Non-Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas](#), *Chem. Product Process Modeling*, **5**: 1-24 (2010).
- [12] Guo W., Wu Y., Dong L., Chen C., Wang F., [Simulation of Non-Catalytic Partial Oxidation and Scale-Up of Natural Gas Reformer](#), *Fuel Process. Technol.*, **98**: 45-50 (2012).
- [13] Zahedi Nezhad M., Rowshanzamir S., Eikani M.H., [Auto-thermal Reforming of Methane to Synthesis Gas: Moldeling and Simulation](#), *Int. J. Hydro. Energy*, **34**: 1292-1300 (2009).
- [14] Pina J., Borio D.O., [Modeling and Simulation of an Auto-thermal Reformer](#), *Lat. American Appl. Res.*, **36**: 289-294 (2006).
- [15] AL-Dhfeery A.A., Jassem A.A., [Modeling and Simulation of an Industrial Secondary Reformer Reactor in the Fertilizer Plants](#), *Int. J. Ind. Chem.*, **3**: 2-8 (2012).
- [16] Amirshaghghi H., Zamaniyan A., Ebrahimi H., Zarkesh M., [Numerical Simulation of Methane Partial Oxidation in the Burner and Combustion Chamber of Auto-Thermal Reformer](#), *Appl. Mathematical Modeling*, **34**: 2312-2322 (2010).

- [17] Lee P.H., Hwang S.S., [Numerical Simulation on Non-Catalytic Thermal Process of Methane Reformation for Hydrogen Productions](#), *Int. J. Hydro. Energy*, **42**: 23784-23793 (2017).
- [18] Nourbakhsh H., Rahbar Shahrouzi J., Ebrahimi H., Zamaniyan A., Jafari Nasr M.R., [Experimental and Numerical Study of Syngas Production During Premixed and Ultra-Rich Partial Oxidation of Methane in a Porous Reactor](#), *Int. J. Hydro. Energy*, **44**: 31757-31771 (2019).
- [19] Yapici H., Kayatas N., Albayrak B., Basturk G., [Numerical Calculation of Local Entropy Generation in a Methane-Air Burner](#), *Energy Convers. Manag.*, **46**: 1885-1919 (2005).
- [20] Galletti C., Parente A., Tognotti L., [Numerical and Experimental Investigation of a Mild Combustion Burner](#), *Combust. Flame*, **151**: 649-664 (2007).
- [21] Bhasker C., [Simulation of Air Flow in the Typical Wind Box Segments](#), *Advances Eng. Softw.*, **33**: 793-804 (2002).
- [22] Purimetla A., Cui J., [CFD Studies on Burner Secondary Airflow](#), *Appl. Mathematical Modeling*, **33**: 1126-1140 (2009).
- [23] Grcar J.F., Kee R.J., Smooke M.D., Miller J.A., [A Hybrid Newton/time Integration Procedure for the Solution of Steady, Laminar, One-Dimensional Premixed Flames](#), *Proceeding Combust. Inst.*, **21**: 1773-1782 (1986).
- [24] Lemke B., Roodhouse C., Glumac N., Krier H., [Hydrogen Synthesis via Combustion of Fuel-rich Natural Gas/Air Mixtures at Elevated Pressure](#), *Int. J. Hydro. Energy*, **30**: 893-902 (2005).
- [25] Rasmussen C.L., Jakobsen J.G., Glarborg P., [Experimental Measurements and Kinetics Modeling of CH₄/O₂ and CH₄/C₂H₆/O₂ Conversion at High Pressure](#), *Int. J. Chem. Kinetics*, **40**: 778-807 (2008).
- [26] Salehi M.M., "Numerical Simulation of Turbulent Premixed Flames with Conditional Source-term Estimation", Ph.D Thesis, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, (2012).
- [27] Ovink R., "Flamelet Modeling for Partially Premixed Turbulent Jet Diffusion Flames", Ph.D Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands, (1999).
- [28] Goey de L.P.H., Land de H.C., "Quasi One-Dimensional Flames", Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands, (1989).
- [29] Land de H.C., "Modelling of Premixed Laminar Flames", Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands, (1992).
- [30] Blint R.J., [The Relationship of the Laminar Flame Width to Flame Speed](#), *Combust. Sci. Technol.*, **49**: 79-92 (1986).
- [31] Vancoillie J., Demuyneck J., Galle J., Verhelst S., Oijen van J.A., [A Laminar Burning Velocity and Flame Thickness Correlation for Ethanol-Air Mixtures Valid at Spark-Ignition Engine Conditions](#), *Fuel*, **102**: 460-469 (2012).
- [32] Yu G., Law C.K., Wu C.K., [Laminar Flame Speeds of Hydrocarbon + Air Mixtures with Hydrogen Addition](#), *Combust. Flame*, **63**: 339-347 (1986).

- [33] Mathur S., Tondon P.K., Saxena S.C., [Thermal Conductivity of Binary, Ternary and Quaternary Mixtures of Rare Gases](#), *Molecular Phys.*, **12**: 569-579 (1967).
- [34] Gordon S., McBride B.J., [Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions](#), Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations, NASA Report SP-273 (1971).
- [35] Taylor R., Krishna R., "[Multicomponent Mass Transfer](#)", John Wiley & Sons Inc., New York, USA, (1993).
- [36] Dixon-Lewis G., [Flame Structure and Flame Reaction Kinetics II. Transport Phenomena in Multicomponent Systems](#), *Proceedings Royal Soc. A*, **307**: 111-135 (1968).
- [37] "[JANAF, Thermochemical Tables](#)", National Standards Reference Data Series, Report NSRDS-NBS37 (1965).
- [38] Frenklach M., Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C., Lissianski V., Smith G.P., Golden D.M., Goldenberg M., "[GRI-Mech. An Optimized Detailed Chemical Reaction Mechanism for Methane Combustion](#)", Gas Research Institute, Chicago, Illinois (1995).
- [39] <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>, Accessed 13 March (2020).
- [40] Curtiss C.F., Hirschfelder J.O., [Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures](#), *J. Chem. Phys.*, **17**: 550-555 (1949).