

مدل سازی اکسایش جزئی متان در میکرو راکتور محیط متخلخل برای تولید هیدروژن

حمیدرضا لاری، محمدرضا شاه نظری*

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه خواجه نصیر الدین طوسی، تهران، ایران

چکیده: با توجه به قانون‌های سختی که برای کاهش آلودگی احتراق و کنترل وضع شده‌اند ضروری است رویکرد تازه‌ای را برای تأمین انرژی در آینده در نظر گرفت. بر همین اساس هیدروژن می‌تواند به عنوان سوخت جایگزین سوخت‌های فسیلی معرفی می‌شود زیرا این منبع انرژی بسیار سازگار با محیط زیست می‌باشد و هنگامی که به عنوان سوخت با اکسیژن واکنش می‌دهد، تنها آب تولید می‌کند. همچنین، هیدروژن یک ذخیره شیمیایی مهم در بسیاری از صنایع شیمیایی می‌باشد. فرایند اکسایش جزئی هیدروکربن‌ها یکی از کاربردهای مهم احتراق در درون یک محیط متخلخل برای تولید گاز سنتز و تولید هیدروژن می‌باشد. با توجه به روش‌های گوناگون صنعتی برای تولید هیدروژن در ظرفیت‌های بالا، توجه به فرایندهایی که در ظرفیت کوچک بوده و از نظر اقتصادی مناسب باشد معطوف شده است. فرایندهای اکسایش جزئی در بستر محیط متخلخل از جمله این فرایندها می‌باشد. در این مطالعه ضمن بررسی نظری اکسایش جزئی متان در محیط متخلخل، مدل سازی برای یک راکتور لوله‌ای پر شده از مواد محیط متخلخل، انجام شد. در مرحله بعد بررسی اثرهای شرایط محیط متخلخل شامل ویژگی ساختاری مواد مانند قطر ذره‌ها، میزان تخلخل و همچنین تغییرهای فیزیکی راکتور شامل قطر و طول راکتور، و سرانجام نسبت هم ارزی سوخت و هوا و تغییرهای شدت جریان ورودی سوخت با رویکرد بر تولید بیش تر هیدروژن انجام می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اکسایش جزئی، محیط متخلخل، احتراق، رفرمینگ متان، هیدروژن.

KEYWORDS: Partial oxidation, Porous media, Combustion, Methane reforming, Hydrogen.

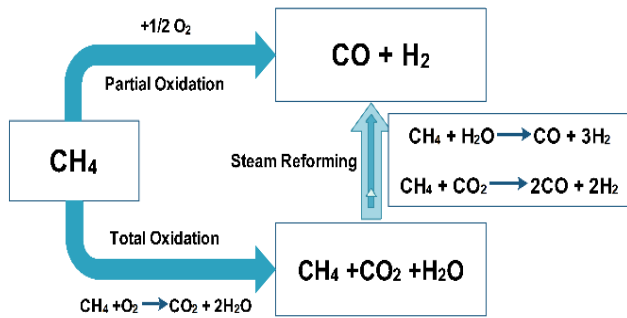
مقدمه

کاهش آلودگی احتراق و کنترل ویژگی‌های شیمیایی و رادیواکتیو اتمسفر وضع شده‌اند. بنابراین با توجه به موردهای یاد شده ضروری است رویکرد نوینی را برای تأمین انرژی در نظر گرفت. بدین منظور هیدروژن به عنوان سوخت آینده معرفی می‌شود چرا که یک گاز بسیار مساعد برای محیط زیست می‌باشد و هنگامی که با اکسیژن واکنش می‌دهد، تنها آب تولید می‌کند. همچنین، یک ذخیره شیمیایی مهم

مصرف جهانی سوخت‌های فسیلی برای برآورده کردن نیازهای صنعتی به انرژی، به طور پیوسته در حال افزایش است. با این مصرف بالا و به دلیل محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی، این منابع ممکن است دیر یا زود به پایان برسند. افزون بر آن، آلودگی‌های مربوط به فرایندهای احتراقی، اثر شدیدی بر محیط پیرامون وارد کرده‌اند و سلامتی بشریت را تهدید می‌کنند. پیرو آن، قانون‌های سختی برای

* عهده‌دار مکاتب

+E-mail: shahnazari@kntu.ac.ir



شکل ۱- روش‌های ممکن تبدیل گاز متان به گاز سنتز

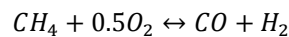
محیط متخلخل شامل ویژگی ساختاری مواد مانند قطر ذره‌ها، میزان تخلخل و همچنین تغییرهای فیزیکی راکتور شامل قطر و طول راکتور، و سرانجام نسبت هم ارزی سوخت و هوا و شدت جریان ورودی با رویکرد بر تولید بیش‌تر هیدروژن انجام می‌شود.

ادبیات موضوع

پژوهش‌های تجربی و عددی زیادی در زمینه تولید هیدروژن در محیط متخلخل انجام شده‌اند. در بحث تولید هیدروژن در محیط متخلخل اثر طراحی راکتور، ماده محیط متخلخل^۳ و ساختار آن، نسبت هم ارزی و شدت جریان فرایند اکسایش جزئی در محیط متخلخل بررسی شده است. با استفاده از قاعده پایداری عدد پکلت^۴، احتراق ناقص گرمایی سوخت‌های هیدروکربنی گازی و مایع، در یک ریفرمر پایه محیط متخلخل خنثی، انجام شده است [۳]. با بکین احتراق ناقص گرمایی متان در دو محیط متخلخل متفاوت با ویژگی‌های رسانایی و تابش گرمایی متفاوت، شامل فوم سیلیسیم کاربید و آلومینیوم اکسید مطالعه نموده است [۴].

پدرسون و همکاران در یک آزمایش تجربی با استفاده از معیار پایداری عدد پکلت، احتراق غنی متانول، متان، اکتان و بنزین درجه خودرو درون یک محیط متخلخل خنثی در درون یک لوله کوارتز یا چینی برای پژوهش امکان تولید هیدروژن، بررسی نمودند [۵۶]. همچنین انواع گوناگون محیط‌های متخلخل با ویژگی‌های متفاوت شامل فوم کوردیریت ((MgFe)₂Al₄Si₅O₁₈))، فوم آلومینیوم اکسید و دانه‌های آلومینیوم اکسید، سرامیک‌های کوردیریت در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند. اندازه‌های گوناگون از دانه‌های جامد از آلومینیوم اکسید و فوم سیلیسیم کاربید نیز در این آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند.

در بسیاری از صنایع شیمیایی می‌باشد از سوئی هیدروژن بیش‌ترین دانسیته انرژی در بین سوخت‌ها و حامل‌های انرژی را دارد. انرژی به‌دست آمده از یک کیلوگرم هیدروژن ۱۲۲ کیلو ژول می‌باشد که این به معنی ۲/۷۵ برابر دیگر سوخت‌های هیدروکربنی می‌باشد [۱]. هیدروژن می‌تواند از سوخت‌های گازی، به روش تبدیل بخار^۱، احتراق ناقص و احتراق اتوترمال تولید شود. فرایند اکسایش جزئی گاز متان در محیط متخلخل از فرایندهای مهم برای تولید گاز سنتز و تولید هیدروژن می‌باشد. این فرایند یک واکنش گرمازا بوده و به صورت زیر است.



این فرایند شامل راکتوری با بستر محیط متخلخل می‌باشد که با استفاده از فرایند احتراق ناقص متان گاز سنتز^۲ تولید و با کنترل شرایط فرایندی در راکتور تولید هیدروژن ممکن می‌شود (شکل ۱). در مقایسه با انواع فناوری‌های ریفرمینگ، فرایند احتراق ناقص، برتری‌هایی بسیاری دارد. نیازی به منابع گرمای خارجی و سیال اضافی فرونی آب نمی‌باشد. این روش زمان پاسخ دینامیکی خوبی دارد و می‌تواند با سوخت‌های هیدروکربنی سبک و سنگین کار کند. سامانه‌های احتراق ناقص مقیاس کوچک، در زمینه کاربرد انرژی توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند. کوچک بودن، حساسیت پایین به تنوع سوخت و زمان پاسخ سریع‌شان، آن‌ها را برای سامانه‌های با بار متغیر مانند پیل‌های سوختی مناسب ساخته است.

احتراق مخلوط‌های گازی در محیط‌های متخلخل به طور چشمگیری، با اکسایش همگن شعله آزاد، متفاوت است. در انتشار شعله آزاد، مکانیسم چیره برای انتقال گرما، جابه‌جایی (همرفت) فرآورده‌های داغ احتراق، می‌باشد. احتراق به خاطر مشخصات انتقال گرمایی ضعیف مخلوط گاز، درون یک لایه واکنش باریک اتفاق می‌افتد. این پدیده سبب انتقال گرمای ضعیف در جهت بالادست جریان می‌شود. قرار دادن یک ماده متخلخل جامد در محیط احتراق، باعث می‌شود تا انتقال گرمای کل بیش‌تر با تابش و رسانایی گرمایی ناشی از مشخصات گرمایی شبکه جامد صورت پذیرد (رسانایی گرمایی و تابش گرمایی) [۲]. بنابراین بخشی از آنتالپی شعله در جهت جریان بالادست با تابش و هدایت انتقال می‌یابد و پایداری فرایند اکسایش را بهبود می‌بخشد.

در این مطالعه ضمن بررسی نظری اکسایش جزئی متان در محیط متخلخل، مدل‌سازی برای یک راکتور لوله ای پر شده از مواد محیط متخلخل، انجام می‌شود. در مرحله بعد بررسی اثرهای شرایط

(۱) Steam reforming

(۳) Porous media

(۲) Syngas

(۴) Pecklet Number

گرمایی بالایی دارد، در یک راکتور خود بازیاب، گرمایی فرآورده‌های داغ را برای واکنش دهنده‌های نسوخته بازیابی می‌کند. بنابراین یک واکنش متکی به خود، در رنج گسترده‌ای از نسبت‌های هم ارزی انجام می‌شود. دماهای بیشینه در این راکتور از دمای تعادل آدیاباتیک (شرایط احتراق سوپر - آدیاباتیک) بالاتر می‌روند.

الهممر و همکاران در دیگر کارهای تجربی بر روی احتراق ناقص در شبکه محیط متخلخل اثر پارامترهای دیگر شامل سرعت ورودی (بار گرمایی)، نسبت هم ارزی و ماده متخلخل (رسانایی گرمایی و گرمای ویژه ماده متخلخل) پژوهش کرده‌اند. در این پژوهش‌ها، فرآورده‌های خروجی از راکتور، توسط یک مبدل خنک شده و به صورت گاز خشک وارد دستگاه گاز کروماتوگراف یا سامانه آنالیزور گاز شده‌اند [۱۷]. ترکیب فرآورده‌ها برای گازهای H_2 ، CO ، CO_2 ، N_2 ، O_2 ، CH_4 و C_2H_2 آنالیزی می‌شود. ژدانک آزمایش‌هایی برای مواد متخلخل متفاوت، هندسه‌های محیط متخلخل گوناگون انجام داد [۱۸].

به صورت عددی، ابزار گوناگونی برای پیش‌بینی رفتار احتراق غنی استفاده شده‌اند مانند CHEMKIN که برای پیش‌بینی دمای آدیاباتیک شعله و رفتار کینتیکی اکسیایش سوخت غنی بهره گرفته شده است. افزون بر آن، ابزار عددی برای پیش‌بینی عملکرد اکسیایش سوخت غنی در شبکه‌های جامد متخلخل مانند مدل هنگ و الزی [۱۹] به کار رفته‌اند.

بیش تر کارهای ارایه شده در بخش سازی عددی برای پیش‌بینی ترکیب فرآورده‌ها، توزیع دمایی و اثر پارامترهای گوناگون عملکرد بر فرایند احتراق ناقص در ریفرم محیط متخلخل می‌باشد. ابزار عددی بسیاری مانند در مرجع [۲۰] برای پیش‌بینی دمای آدیاباتیک شعله احتراق ناقص H_2S و همچنین ابزار CHEMKIN [۲۱] برای پیش‌بینی دمای آدیاباتیک شعله، رفتار سینتیک (واکنش و زمان تعادل) و سرعت‌های لایه‌ای شعله احتراق غنی متان و هپتان (به عنوان سوخت دیزل) به کار گرفته شده‌اند.

سینتیک شیمیایی^۱ دقیق برای پیش‌بینی میدان دما و غلظت‌های گونه‌ها توسط سو و ماتیسوس بررسی شده است [۲۲]. طرح‌های سینتیکی در کدهای عددی مانند GRI-Mech برای احتراق ناقص متان نیز در مقاله‌های گوناگون [۱۹، ۶] استفاده شده است.

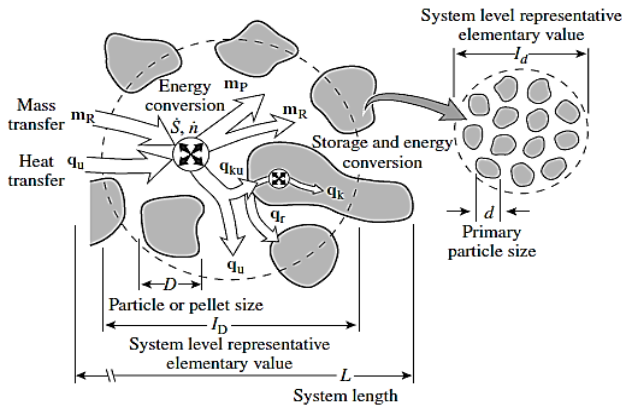
اکسیایش در محیط متخلخل

اکسیایش در محیط متخلخل را می‌توان به دو نوع ساکن و غیر ساکن طبقه‌بندی کرد. اکسیایش ساکن را می‌توان با پایدار کردن شعله درون ساختار محیط متخلخل در مکانی خاص به دست آورد. از سوی دیگر،

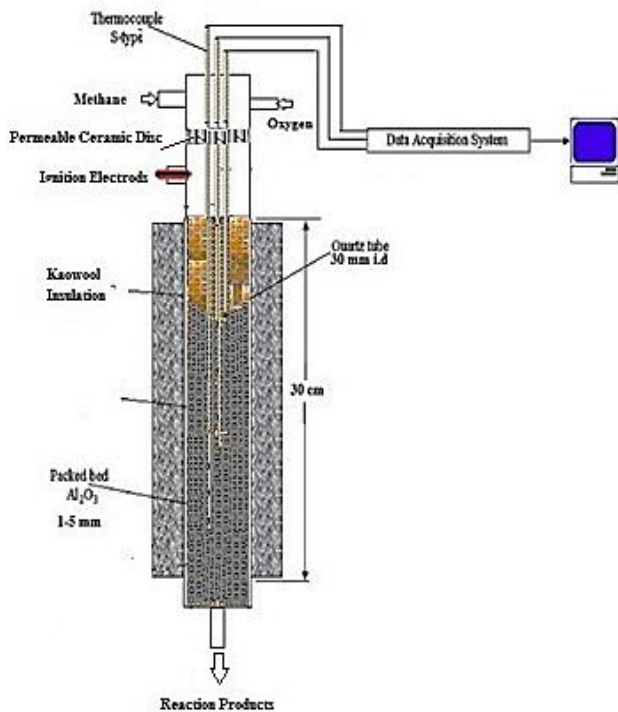
سو و همکاران دریافتند که ضریب انتقال گرمای جابجایی و ضریب‌های تابشی تأثیر چشمگیری در پیش بینی میدان دمای فاز گاز و جامد در محیط متخلخل دارد [۷]. برای دستیابی به نتیجه‌های درست در شبیه‌سازی عددی، لازم است ویژگی‌های محیط متخلخل بر اساس داده‌های تجربی دقیق مورد استفاده قرار گیرد. هاوول و همکاران ویژگی‌هایی مانند ضریب هدایت مؤثر، ضریب‌های نفوذپذیری و ضریب اضمحلال را برای برخی از محیط‌های متخلخل بر اساس آزمایش‌ها تجربی بیان کرده‌اند [۸]. میگوئل و همکاران مدل سازی برای راکتورهای با محیط متخلخل انجام دادند و در شرایط احتراق ناقص بهینه ترین نسبت هوا به سوخت را با توجه به شرایط تولید دوده و راندمان تبدیل متان به دست آوردند [۹]. استرنر و همکاران به صورت تجربی نتیجه‌های به دست آمده از ساختار شعله را برای احتراق رقیق متان با دستگاه اندازه گیری نوری مورد ارزیابی قرار دادند. در این پژوهش نشان داده شد که با کاهش نسبت سوخت به هوا طول شعله کاهش می‌آید. برای هوای اضافه پایین تر و بار گرمایی بالاتر (از ۲۰۰ کیلووات بر متر مربع) شعله به صورت مستقیم پایدار می‌باشد. در حالی که در بارهای گرمایی بالاتر تا ۸۰۰ کیلووات شعله دورتر از جریان پایین دست حرکت می‌کند. بین این دو ناحیه شعله مستقل از نسبت هوای اضافی و بار گرمایی می‌باشد [۱۰]. سانگ یونگ و همکاران با در نظر گرفتن مکانیسم‌های واکنش و بهبود آن نتیجه‌های به دست آمده از مدل سازی و آزمون تجربی را برای به دست آوردن بهترین شرایط تولید گاز ستر ارایه نمودند [۱۱]. برزبر و همکاران ویژگی‌هایی ضریب نفوذپذیری جریان آرام و درهم و ضریب نشر محیط متخلخل را به صورت تابع‌های چندجمله‌ای برحسب دما بیان کرده‌اند [۱۲]. پن و همکاران با بهره‌گیری از آزمایش‌های تجربی و نتیجه‌های عددی ضریب هدایت مؤثر محیط متخلخل را برای برخی از انواع سرامیک‌ها به دست آوردند [۱۳]. مالیکو و پریرا به بررسی تأثیر ویژگی‌های تابشی محیط متخلخل بر عملکرد مشعل‌های متخلخل استوانه‌ای شکل در حالت دو بعدی پرداختند [۱۴]. آن‌ها دریافتند که توزیع دما به شدت تابع پارامترهای تابشی به ویژه تابع فاز تفرق می‌باشد و اگر از تابش چشم‌پوشی شود نتیجه‌ها با داده‌های تجربی موجود انطباق خوبی نخواهد داشت.

یک مرور جامع برای احتراق رقیق اکسیژن در محیط‌های متخلخل توسط وود و اندرو در مراجع [۱۵، ۱۶] ارایه شده است که شامل قانون‌های پایه حاکم بر فرایندهای احتراقی، مشخصه‌های معمولی مشعل‌های متخلخل و نمونه‌های ویژه‌ای از عملکرد مشعل‌ها می‌باشد. نتیجه‌های مهم و به دست آمده از فرایندهای احتراق رقیق اکسیژن در محیط متخلخل، دری به سوی استفاده از این فناوری در برای تولید هیدروژن باز کرده‌اند. در محیط متخلخل، شبکه متخلخل که ظرفیت

(۱) Chemical kinetics



شکل ۲- شمای پدیده های انتقال گرما در فرایند فیزیکی شیمیایی احتراق در محیط متخلخل خنثی [۲۵]



شکل ۳- شمای طرح راکتور اکسایش جزیی برای تولید هیدروژن از گاز متان

با توجه به این امر راکتور با محیط متخلخل که در آن احتراق ناقص اتفاق می افتد در نظر گرفته می شود. در شکل ۳ شمای طرح اولیه راکتور نشان داده شده است. این راکتور شامل پوسته استوانه ای از جنس کوارتز می باشد که با گرانول آلومینیوم اکسید که به عنوان محیط متخلخل است پر شده است. مخلوط اکسیژن و متان غنی پس از عبور از یک صفحه متخلخل سرامیکی به محفظه اصلی وارد می شود. در این مرحله با جرقه به دست آمده از اکترودها، احتراق آغاز شده و با

موج احتراق در احتراق غیر ساکن به طور متناوب به سمت جلو و عقب در شبکه جامد متخلخل در حرکت است. پایداری شعله در محیط متخلخل را با روش های بسیاری می توان به دست آورد:

۱- سرد کردن ساختار متخلخل در مکانی خاص که باید مانع از انتشار شعله در آنجا شویم.

۲- پایداری سرعت که از سرعت جریان (در جایی که سرعت محیط و سرعت شعله برابر است) برای پایدار کردن شعله در یک محیط متخلخل استفاده می کند.

۳- پایداری باتابش گرمایی که منجر به کاهش دمای شعله و پیرو آن کاهش سرعت شعله می شود.

۴- پایداری عدد پکلت که این روش با تشکیل ناحیه خاموشی از روزه های با قطر کوچک ($Pe < 65$) و یک ناحیه احتراق با سوراخ های با قطر بزرگ ($Pe > 65$) به دست می آید. اینجا شعله بین دو ناحیه پایدار می شود. این قاعده برای اولین بار در مرجع [۲۳] با معرفی عدد پکلت اصلاح یافته و عدد پکلت بحرانی ارایه شد.

$$Pe = \frac{S_L * d_m}{\alpha} \quad (1)$$

($Pe = 65$) عدد پکلت بحرانی برای اکسایش متان در محیط متخلخل خنثی) که S_L سرعت لمینار شعله، d_m قطر معادل منفذ و α ضریب پخشی گرمایی مخلوط گازی است. انتقال گرمای متمرکز درون محیط متخلخل و به ویژه در جهت جریان بالادست، مخلوط سوخت / اکسید کننده سرد را پیش گرم می کند و در نتیجه انتشار شعله را تعیین کرده و پایداری شعله را بهبود می بخشد [۲۴]. شکل ۲ شمای پدیده های انتقال گرما در فرایند فیزیکی شیمیایی احتراق در محیط متخلخل خنثی^۱ را نشان می دهد [۲۵].

بخش نظری

مدل سازی عددی در محیط متخلخل

همان گونه که بیان شد پارامترهای بسیاری مانند نسبت هوا به سوخت، ویژگی های متفاوت مواد متخلخل، شدت جرمی سوخت و هوا و پارامترهای فیزیکی راکتور در احتراق ناقص در راکتور های محیط متخلخل مؤثر می باشند. در یک مطالعه تجربی انجام آزمایش ها برای بررسی این موارد بسیار پر هزینه و زمان بر خواهد بود. با استفاده از مدل سازی امکان بررسی شرایط کارکرد سامانه با لحاظ نمودن همه پارامترها و با کمترین تلاش را به محقق می دهد. همچنین با مدل عددی میتوان عملکرد سامانه را که به صورت تجربی و به سادگی قابل امتحان کردن نیستند، را انجام داد.

(۱) Inert porous media (PIM)

شرایط ورودی سوخت و هوا فرایند اکسیایش جزئی صورت می گیرد. برای جبران انبساط گرمایی در بستر فشرده شده و سیلندر و برای جلوگیری از واکنش های گرمایی بین این دو، قطر درونی لوله استوانه ای با عایق گرمایی سرامیکی پوشیده می شود. که این امر باعث می شود تلفات گرمایی هدایت از دیواره لوله بدلیل پوشش عایقی در بیرون سیلندر به کمتری مقدار می رسد

مدل ریاضی

معادله های بقای جرم، ممنتوم، انرژی و گونه ها برای جریان آرام^۱ و غیر همدمای یک مخلوط واکنش دهنده شیمیایی گازهای ایده آل، معادله های اصلی استفاده شده برای مدل سازی برای پیش بینی رفتار احتراق ناقص در محیط متخلخل هستند.

دو روش متفاوت در مدل کردن انتقال گرما در محیط متخلخل به نام های، مدل تعادل گرمایی و عدم تعادل گرمایی وجود دارد. در مورد مدل تعادل گرمایی، فرض شده است فاز سیال و فاز جامد محیط متخلخل در تعادل گرمایی باشند و بنابراین تنها یک معادله انرژی برای پیش بینی رفتار انتقال گرما لازم است. از جمله کاربرد فرض تعادل دمایی، جریان سیال در درون محیط متخلخل، با شدت جریان پایین و ضریب انتقال گرمای موضعی بالا بین دو فاز است.

در مورد مدل کردن عدم تعادل گرمایی، فاز سیال و جامد در شرایط تعادل گرمایی نیستند و بنابراین سیال و جامد دماهای متفاوتی دارند. در این مورد دو معادله انرژی به طور نمونه، یکی برای سیال و دیگری برای ماتریس جامد در نظر گرفته شده اند که توسط تبدیل جمله های بین آن ها جفت شده اند فرض نبود تعادل گرمایی در صورتی معتبر است که اختلاف دما در درون سامانه بین دو فاز سیال و جامد، بسیار کوچک تر از اختلاف دمای ایجاد شده در کل سامانه مورد نظر باشد.

مدل سازی کلی برای احتراق در محیط متخلخل با فرضیه های زیر می باشد:

- سیال رفتار گاز ایده ال را خواهد داشت.
 - فشار در طول راکتور ثابت می باشد.
 - تعادل دما بین دو فاز سیال و محیط جامد وجود ندارد.
 - فاز جامد یکنواخت، ایزوتروپیک و دارای ویژگی های متغیر با دما می باشد.
 - تنها انتقال گرمای تابشی در فاز جامد در نظر گرفته می شود.
- مدل سازی در یک محیط دوبعدی انجام خواهد شد. بنابراین خواهیم داشت:

- معادله پیوستگی

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho_f v) = 0 \quad (3)$$

- معادله بموازنه ممنتوم برای فاز گاز

$$\varepsilon \rho_f v \cdot \nabla v = -\varepsilon \nabla p + \varepsilon \mu_f \nabla \cdot (\nabla v) - (\nabla p)_p \quad (4)$$

با در نظر گرفتن عدم تعادل بین فاز سیال و محیط جامد دو معادله برای انرژی به صورت جداگانه نوشته میشود که عبارتند از

- معادله انرژی برای فاز گاز

$$\varepsilon \rho_f c_{p,f} v \cdot \nabla T_f = \varepsilon \nabla \cdot (k_f \cdot \nabla T_f) + h_v (T_s - T_f) - \varepsilon \sum_{k=1}^{N_{sp}} \omega_K M_K h_K \quad (5)$$

- معادله انرژی برای فاز جامد

$$(1 - \varepsilon) \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) - h_v (T_s - T_f) - (\nabla \cdot q_r)_p = 0 \quad (6)$$

که در معادله های بالا ε میزان تخلخل، ρ_f دانسیته سیال، v بردار سرعت، k_s ضریب هدایتی ماده جامد، T_s دما ماده جامد، T_f دما سیال، q_r ضریب انتقال گرمای تابشی در ماده جامد، h_v ضریب انتقال گرمای جابجایی حجمی و M_k وزن مولی در جز k ام می باشد.

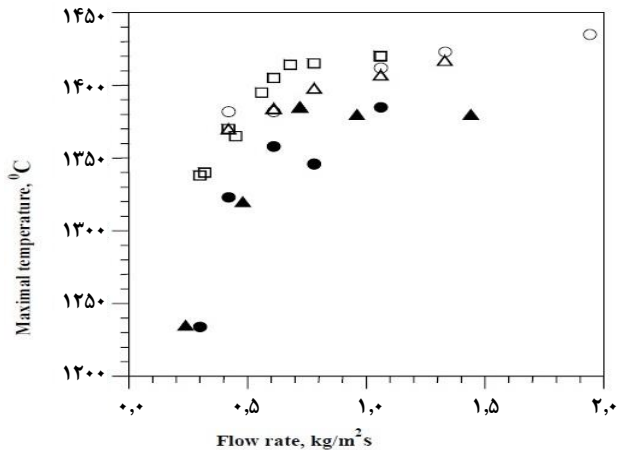
$$\dot{\omega}_K = M_K \sum_{l=1}^{N_R} (v''_{kl} - v'_{kl}) K_1 \times \left(\prod_{reactants} c^{v'_{kl}} - \frac{1}{K_C} \prod_{products} c^{v''_{kl}} \right) \quad (7)$$

نرخ تولید یا از بین رفتن گونه ها به دلیل واکنش های شیمیایی به عنوان جمله چشمه / چاه در معادلات انرژی گاز و انتقال گونه های شیمیایی وارد می شود.

که NR تعداد واکنش های شیمیایی و M_K وزن مولکولی، v'_{k1} و v''_{k1} ضریب های استوکیومتریک گونه شیمیایی A_k در سازوکار واکنش شیمیایی و K_C ثابت تعادل شیمیایی است.

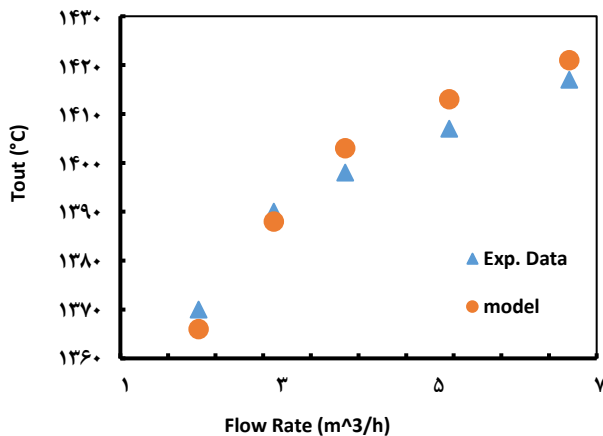
$$\sum_{K=1}^{N_s} v'_{kl} A_k \leftrightarrow \sum_{K=1}^{N_s} v''_{kl} A_k \quad (8)$$

(۱) Laminar flow



شکل ۴- تغییر دمای بیشینه با شدت جریان سوخت [۱۸]

○- Al₂O₃ spheres (6 mm), Δ- Al₂O₃ spheres (3 mm), □- Al₂O₃ cylinders, ▲- SiO₂ chips, ●- ZrO₂ grains (2-3 mm).



شکل ۵- مقایسه مدل ارائه شده با مقاله مرجع [۱۸]

نتیجه‌ها و بحث

همان‌گونه که بیان شد در این مطالعه برای بررسی اکسایش جزئی متان در محیط متخلخل، مدل‌سازی برای یک راکتور لوله‌ای پر شده از مواد محیط متخلخل، انجام شد. در این بررسی اثرهای شرایط محیط متخلخل شامل ویژگی ساختاری مواد مانند قطر ذره‌ها، میزان تخلخل و همچنین تغییرهای فیزیکی راکتور شامل قطر از ۲۰ میلی‌متر تا ۴۰ میلی‌متر و طول راکتور از ۲۰ سانتی‌متر تا ۴۰ سانتی‌متر، و سرانجام نسبت هم‌ارزی سوخت و هوا و شدت جریان ورودی با رویکرد بر تولید بیش‌تر هیدروژن انجام شده و نتیجه‌ها ارائه شد.

۱. بررسی اثر نسبت هم‌ارزی

نسبت هم‌ارزی (λ) نسبت هم‌ارزی هوا - سوخت ($\phi=1$) یک اثر چشمگیر روی ترکیب فرآورده‌ها، سطح دما در راکتور و پایداری واکنشی

جدول ۱- مدل سینتیک شیمیایی GRI 3.0 برای اکسایش متان

N	Reaction	Parameters
1	$CH_4 + O_2 \xrightarrow{K_1} CO + H_2O + H_2$	$Z_1=16.0e18m^3/(mols);$ $E_1=59,000 K$
2	$2CO + O_2 \xrightleftharpoons{k_2, k_{-2}} 2CO_2$	$Z_2=5e4m^3/(mols);$ $E_2=5000 K,$ Z_{-2}, E_{-2} by equilibrium
3	$CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{k_3, k_{-3}} CO + 3H_2$	$Z_3=2.5e20m^3/(mols);$ $E_3=59,000 K,$ Z_{-3}, E_{-3} by equilibrium

ORDER=2.

ثابت ویژه سرعت واکنش K_1 از رابطه آرنیوس به صورت زیر تعریف شده است.

$$k_1 = k_1^0 T^{\beta_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (9)$$

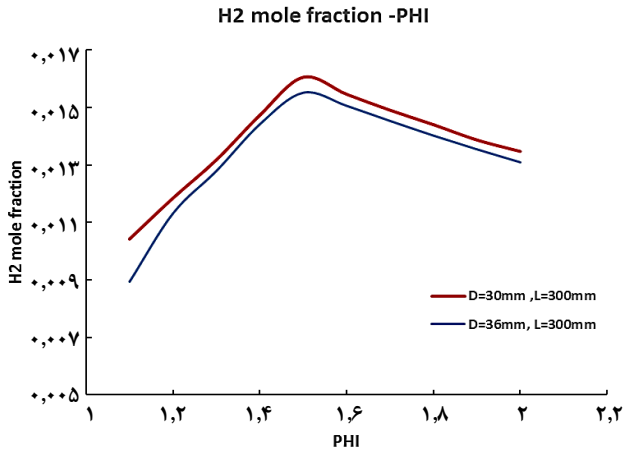
فکتور فرکانس برخورد (k_1^0 Collision Frequency)، توان β_1 و انرژی فعال‌سازی E_1 برای هر واکنش در سازوکار احتراق انتخابی تعیین شده است.

در این مطالعه از مدل سینتیک شیمیایی GRI 3.0 برای اکسایش متان استفاده شده است. در این مدل یک فرایند بازگشت‌ناپذیر و دو فرایند برگشت‌پذیر در نظر گرفته شده است.

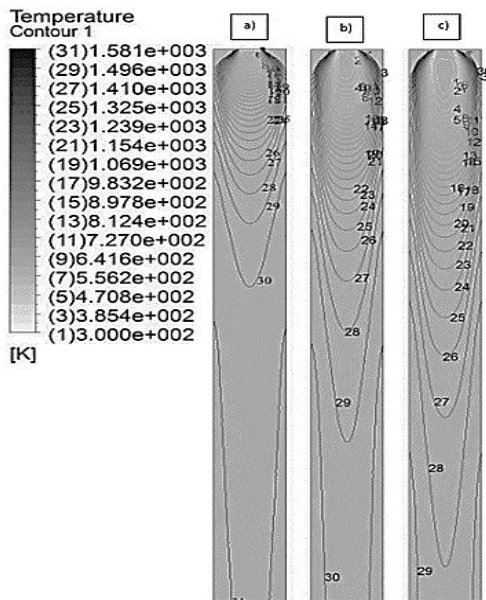
صحت‌سنجی مدل

پیش از ارائه نتیجه‌ها، ارزیابی صحت مدل ارائه شده است. بهترین پژوهش تجربی در این زمینه توسط ژدانوک انجام شده است [۱۸]. سامانه آزمایشگاهی ساخته شده در این پژوهش شامل یک راکتور با طول ۶۶ سانتی‌متر و قطر ۴۲ میلی‌متر می‌باشد. در آزمایش از گرانول آلومینیوم اکسید با قطر ۶ و ۳ میلی‌متر استفاده شد. در شکل ۴ تغییر دمای بیشینه با سرعت جریان سوخت برای مواد گوناگون نشان داده شده است. براساس ویژگی‌های سامانه یاد شده، شبیه‌سازی CFD انجام شد و نتیجه‌ها برای مقایسه در شکل ۵ ارائه شد. همان‌گونه که دیده شد، نتیجه‌های عددی به دست آمده با داده‌های تجربی موجود در مقاله مرجع مطابقت دارد.

همچنین برای مقایسه مدل‌سازی با نتیجه‌های تجربی تجهیز آزمایشگاهی بر اساس مدل ساخته شد و نتیجه‌های مدل‌سازی مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه‌ها در مرجع [۲۶] ارائه شده است. البته در این مطالعه ارزیابی‌ها برای نسبت هم‌ارزی ۲ انجام شده است. این نتیجه‌ها نشان دهنده تطابق خوب مدل‌سازی با نتیجه‌های تجربی می‌باشد.



شکل ۶- تغییر درصد مولی هیدروژن تولید شده نسبت به تغییرات نسبت هم ارزی سوخت به هوا برای دو راکتور با قطر ۳۰ و ۳۶ میلی متر و طول ۳۰ سانتی متر شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت



شکل ۷- توزیع دما در راکتور با قطر ۳۰ mm و طول ۳۰ cm با نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت
a) $Q=100$ lit/hour b) $Q=200$ lit/hour c) $Q=300$ lit/hour

شدت جریان اکسیژن در این ارزیابی ۱۰۰ لیتر بر ساعت در نظر گرفته شده و شدت جریان سوخت تغییر داده شد. در این مدل سازی، قطر گرانول ۳ میلی متر و دمای ورودی گازها دمای محیط معادل ۲۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. در شکل ۷، توزیع دما در راکتور با شدت جریان سوخت گوناگون، در شکل ۸، تغییر دمای فرآورده های احتراق در خروجی راکتور، در شکل ۹، تغییر درصد مولی هیدروژن و در شکل ۱۰، درصد مولی کربن منواکسید در خروجی راکتور برای شدت جریان های گوناگون برای راکتور ارایه شده است.

دارد. گستره عملکرد پایدار با افزایش ϕ کوچک تر می شود. همان گونه که ϕ افزایش می یابد، انرژی آزاد شده توسط واکنش در واحد جرم سوخت کاهش می یابد زیرا اکسیژن کمتری برای تکمیل واکنش در دسترس است. این پدیده منجر می شود که انرژی کمتری برای پیش گرم کردن گازهای وارد شونده در دسترس باشد و در نتیجه سرعت های شعله کاهش یافته و در نهایت بازه نقطه های عملکرد پایدار را محدود می کند. همچنین، چون مقدار کمتری O_2 برای اکسایش هیدروکربن در دسترس است، اکسایش ناقص اتفاق می افتد که منجر به تشکیل CO ، H_2 و هیدروکربن های با وزن مولکولی پایین می شود. در شکل ۶ نتیجه های به دست آمده از عملکرد دو راکتور با دو قطر گوناگون و برای طول راکتور ۳۰ سانتی متری ارایه شده است. در این مدل سازی قطر گرانول ۳ میلی متر و دمای ورودی گازها دمای محیط معادل ۲۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است. همان گونه که دیده می شود بیشترین میزان هیدروژن خروجی در شرایطی که نسبت هم ارزی برابر ۱,۵ می باشد به دست می آید از سویی دیده می شود که درصد مولی هیدروژن در خروجی راکتور با قطر ۳۰ mm بیش تر می باشد.

۲. اثر شدت جریان جرمی

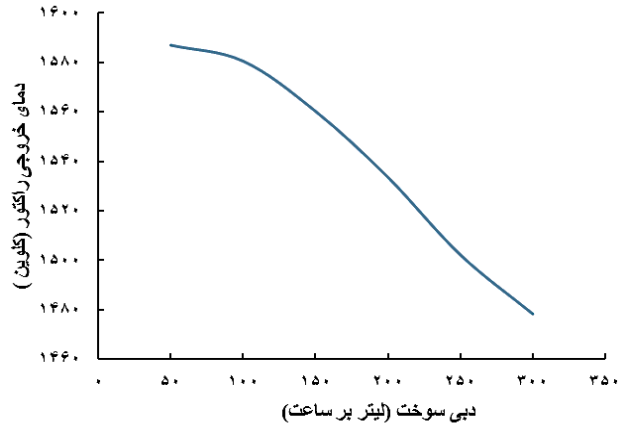
شدت جریان جرمی از جنبه های گوناگونی بر فرایند احتراق ناقص گرمایی در محیط متخلخل تأثیر می گذارد: زمان سکون، درجه توزیع و بار گرمایی. می دانیم که شدت جریان جرمی بالا منجر به زمان سکون کوتاه در راکتور می شود. این بدین معنی است که واکنش دهنده زمان کمتری برای انجام واکنش دارد. همچنین، شدت جرمی بالای مخلوط سوخت / هوا با درجه بالایی از توزیع همراه شده و یک بار گرمایی بالاتر از شدت جریان های جرمی کم در بر می گیرد. اگرچه، اگر راکتور برای یک بازه نوسان گستره ساخته شده باشد، همانند راکتورهای محیط متخلخل، تأثیر زمان سکون بر درجه تبدیل در مقایسه با اثر درهمی و گرمای آزاد شده در ساختار متخلخل کوچک خواهد بود. بنابراین انتظار می رود که با بارهای گرمایی بالا غلظت هیدروژن بیش تر از حالت بارهای گرمایی پایین باشد اگر چه که زمان سکون کم تر است. این پدیده به خاطر این واقعیت است که اتلاف های گرمایی نسبی در بارهای گرمایی بالا، کم تر از حالت بارهای گرمایی پایین می باشد. این بدین معنی است که بخش کوچکی از گرما برای پیش گرم کردن گازهای ورودی به سمت جریان بالا دست انتقال می یابد. پیرو آن در حالت توان کم، فرآورده هیدروژن کم و سطح دمای پایین در راکتور انتظار می رود. در شکل ۵ توزیع دما در راکتور با قطر ۳۰ میلی متر و طول ۳۰ سانتی متر با نسبت هم ارزی ۱,۵ برای شدت جریان های گوناگون ارایه شده است.

۳. اثر قطر ماده شبکه متخلخل

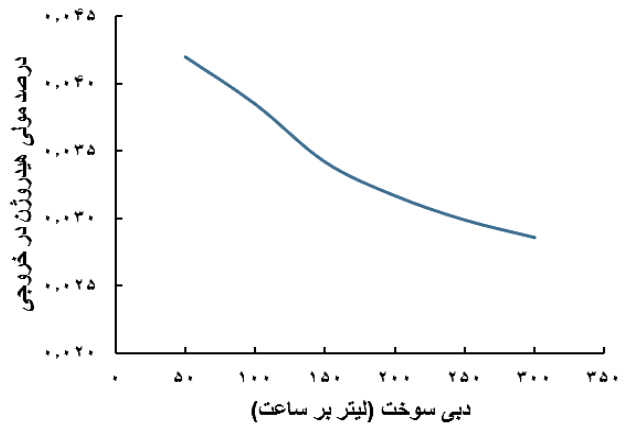
همان گونه که بیان شد بالا بودن میزان انتقال گرما در اجسام متخلخل تنها به دلیل داشتن ضریب هدایت گرمایی بالا نیست، بلکه وجود خلل و فرج های بسیار در اجسام متخلخل موجب می شود تا سطح انتقال گرما افزایش یافته و در نتیجه میزان انتقال گرما نیز به همین نسبت زیاد می شود. از پارامترهایی که در این امر مؤثر می باشد قطر گرانول های موجود در محیط متخلخل می باشد. در این مدل سازی با در نظر گرفتن ویژگی های ترموفیزیکی آلومینیوم اکسید قطر ذرها از ۱ میلی متر تا ۵ میلی متر در نظر گرفته شده است. در شکل ۱۱ تغییر دما در خروجی راکتور با قطرهای متفاوت گرانول آلومینیوم اکسید در راکتور با قطر ۳۰ mm و طول ۳۰ cm با نسبت هم ارزی ۱,۵ ارایه شده است. شدت جریان اکسیژن در این ارزیابی ۱۰۰ لیتر بر ساعت در نظر گرفته شده است. در شکل ۱۲ نیز تغییر درصد مولی هیدروژن با تغییرات قطر گرانول نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود با کاهش قطر گرانول درصد مولی هیدروژن بیشتر می شود. این امر به دلیل میزان مساحت سطح ساختار متخلخل می باشد که بر تبدیل سوخت در فرایند اکسایش جزیی مؤثر است. قطرهای کم تر گرانول های آلومینیوم اکسید باعث ایجاد مساحت سطح بالاتر و مسیر پر پیچ و خم طولانی تر جریان گاز در شبکه متخلخل شده و پراکندگی را افزایش می دهد که این امر باعث می شود انتقال گرمای مؤثر بالا بین گاز و شبکه جامد متخلخل بیشتر شود و در نتیجه می توان به تبدیل بالاتر سوخت رسید. در شکل ۱۳ توزیع درصد مولی تولید هیدروژن در راکتور مربوطه نشان داده شده است.

۴. بررسی اثر قطر راکتور

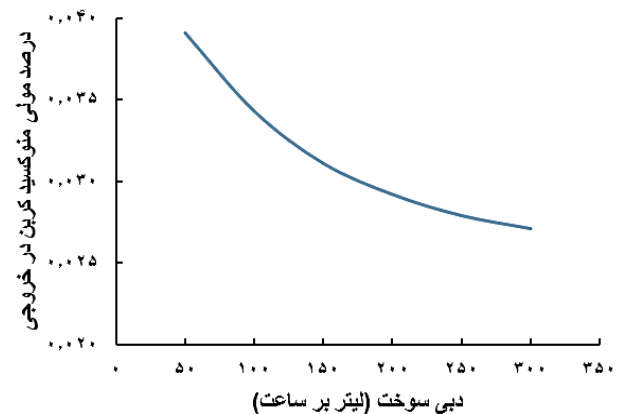
مشخصات فیزیکی راکتور نیز از عامل هایی است که می تواند در بهینه سازی تولید هیدروژن در فرایند اکسایش جزیی مورد توجه قرار گیرد. قطر راکتور از جمله این موارد می باشد. در شکل های ۱۴ و ۱۵ برای نسبت هم ارزی ۱,۵ تغییر دما و درصد مولی هیدروژن در خروجی راکتور با تغییر قطر راکتور ارایه شده است. طول راکتور در این مدل سازی ۳۰ سانتی متر در نظر گرفته شده است. شدت جریان اکسیژن در این ارزیابی نیز ۱۰۰ لیتر بر ساعت در نظر گرفته شده است. در این مدل سازی قطر گرانول ۳ میلی متر و دمای ورودی گازها دمای محیط معادل ۲۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده است. همان گونه که دیده می شود برای این نسبت هم ارزی سوخت به هوا قطر ۳۰ میلی متر بهترین قطر برای ایجاد دمای بالاتر و در نتیجه درصد مولی بیشتر هیدروژن در خروجی راکتور می باشد.



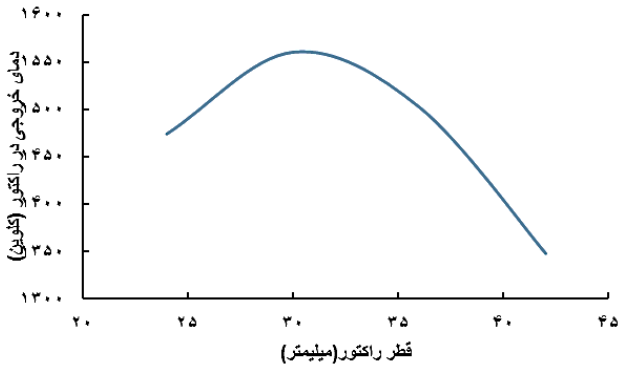
شکل ۸- تغییر دما در خروجی راکتور با شدت جریان سوخت و هوا در راکتور با قطر ۳۰ میلی متر و طول ۳۰ سانتی متر با نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت



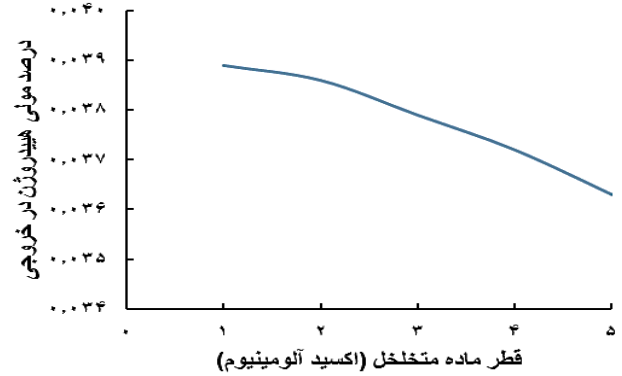
شکل ۹ تغییر درصد مولی هیدروژن با شدت جریان سوخت و هوا در راکتور با قطر ۳۰ mm و طول ۳۰ cm با نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت



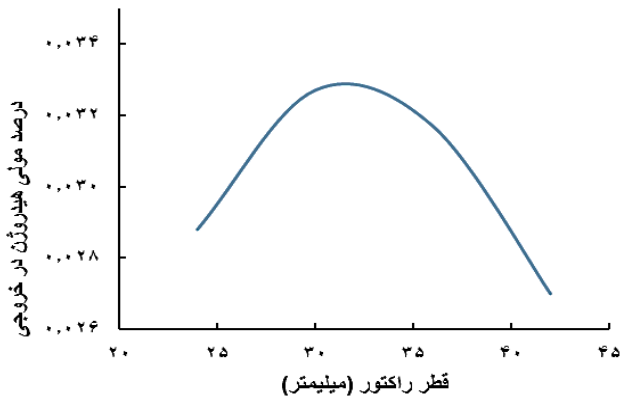
شکل ۱۰ تغییر درصد مولی کربن متوکسی با شدت جریان سوخت و هوا در راکتور با قطر ۳۰ mm و طول ۳۰ cm با نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت



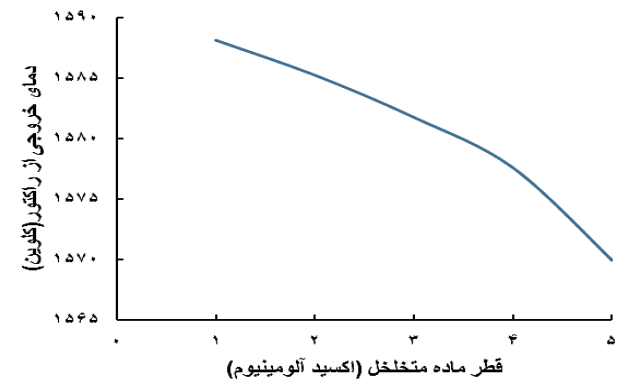
شکل ۱۴- تغییردما در خروجی راکتور با قطر راکتور با طول ۳۰ cm و نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت



شکل ۱۱- تغییر درصد مولی هیدروژن با قطرهای متفاوت گرانول اکسید آلومینیوم در راکتور با قطر ۳۰ mm و طول ۳۰ cm با نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت



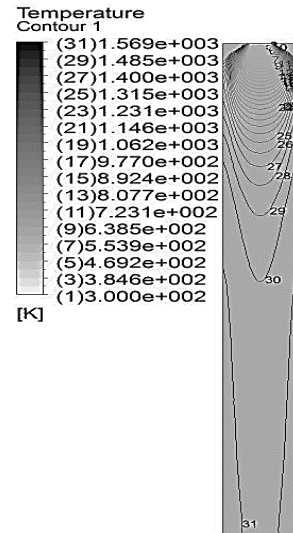
شکل ۱۵- تغییر درصد مولی هیدروژن در خروجی راکتور با قطر راکتور با طول ۳۰ cm و نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت



شکل ۱۲- تغییردما در خروجی راکتور با قطرهای متفاوت گرانول آلومینیوم اکسید در راکتور با قطر ۳۰ mm و طول ۳۰ cm با نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت

نتیجه گیری

در این مطالعه، مدل سازی برای یک راکتور لوله ای با محیط متخلخل، انجام شد. نسبت ارزی بهینه برای میزان هیدروژن خروجی بیش تر برابر ۱,۵ می باشد. از سویی درصد مولی هیدروژن در خروجی راکتور با قطر ۳۰ میلی متر مقدار بیش تری می باشد. در ادامه نتیجه های به دست آمده از مدل سازی برای نسبت هم ارزی ۱,۵ ارایه شد. در مرحله بعد بررسی اثرهای شرایط محیط متخلخل شامل ویژگی ساختاری مواد مانند قطر ذره ها و میزان تخلخل مورد ارزیابی قرار گرفت که نشان داد که راکتور با گرانول قطر ۱ میلی متر دارای عملکرد بهتری می باشد. همچنین تغییرهای فیزیکی راکتور شامل قطر آن مورد ارزیابی قرار گرفت که در قطر ۳۰ میلی متر با نسبت هم ارزی ۱,۵ بهترین عملکرد در تولید هیدروژن به دست آمد



شکل ۱۳- توزیع درصد مولی هیدروژن با محیط متخلخل پر شده با گرانول آلومینیوم اکسید با قطر ۱ میلی متر در راکتور با قطر ۳۰ mm و طول ۳۰ cm با نسبت هم ارزی ۱,۵ با شدت جریان اکسیژن ۱۰۰ لیتر بر ساعت

فهرست نمادها

	گرمای ویژه	C_p	نشانه‌های یونانی
β_1	انرژی فعال‌سازی	E_1	توان دما
ε	نسبت سوخت به هوا	FA	میزان تخلخل
λ	ضریب انتقال گرمای جابجایی حجمی	h_r	نسبت سوخت به هوا
μ	ثابت تعادل شیمیایی	K_c	گرانروی دینامیکی ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$)
ρ	فاکتور فرکانس برخورد	K_1^0	چگالی (kg/m^3)
φ	ضریب هدایتی ماده جامد	K_s	نسبت هم‌ارزی
	وزن مولی در جز k ام	M_k	
	تعداد واکنش‌های شیمیایی	NR	زیرنویس‌ها
f	عدد پکلت	Pe	سیال
s	ضریب انتقال گرمای تابشی در ماده جامد	q_r	جامد
	دمای محیط جامد متخلخل (K)	T_s	
	دما سیال (K)	T_f	
	بردار سرعت	v	
	ضریب‌های استوکیومتری گونه شیمیایی A_k	$v'_{k1} \cdot v''_{k1}$	
	فاکتور نمایی نرخ ثابت واکنش	z	

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۰۳

مراجع

- [1] Parthasarathy P., Sheeba Narayanan K., [Hydrogen Production from Steam Gasification of Biomass: Influence of Process Parameters on Hydrogen Yield -A Review](#), *Renewable Energy*, **66**: 550-579 (2014)
- [2] Trimis D., Durst F., [Combustion in a Porous Medium – Advances and Applications](#), *Combust. Sci. Technol.*, **68**:121-153(1996)
- [3] Al-Hamamre Z., Trimis D., Wawrzinek K., [Hydrogen Production by Thermal Partial Oxidation of Methane in Porous Burners](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(11): 5367–5377 (2010)
- [4] Babkin V., [Filtrational Combustion of Gases. Present State of Affairs and Prospects](#). *Pure Appl. Chem.*, **44**: 335-344 (1993)
- [5] Pedersen-Mjaanes H., Chan L., Mastorakos E., [Hydrogen Production From Rich Combustion in Porous Media](#). *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**(6): 579-92 (2005)
- [6] Pedersen-Mjaanes H., Mastorakos E., [Optimization of Hydrogen Production from Rich Combustion of Methane in Porous Media](#), *Proceedings of the European Combustion Meeting*, (2005).
- [7] Hsu P.F., Howell J.R., Mettews R.D., [A Numerical Investigation of Premixed Combustion within Porous Inert Media](#), *ASME J. of Heat Transfer*, **115**(3): 744-750 (1993)
- [8] Howell J.R., Hall M.J., Ellzey J.L., [Combustion within Porous Inert Medium](#), *ASME HTD, Heat Transfer in Porous Media and Two-Phase Flow*, **302**: 1-21 (1995.)

- [9] Miguel A.A. Mendes, Jose´ M.C. Pereira, Jose´ C.F. Pereira, [Numerical Study of Methane TPOX Within a Small Scale Inert Porous Media Based Reformer](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(9): 4311-4321 (2014)
- [10] Stelzner B., Keramiotis Ch., Voss S., Founti M.A., Trimis D., [Analysis of the Flame Structure for Lean Methane–Air Combustion in Porous Inert Media by Resolving the Hydroxyl Radical](#), *Proceeding of Combustion Institute*, **35**(3): 3381- 3388 (2015)
- [11] Han S., Park J., Song S., Min Chun K., [Experimental and Numerical Study of Detailed Reaction Mechanism Optimization for Syngas \(H₂ + CO\) Production by Non-Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Flow Reactor](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**(16): 8762-8771(2010)
- [12] Brenner G., Pikenacker K., Pikenacker O., Trimis D., Wawrzinek K., Weber T., [Numerical and Experimental Investigation of Matrix-Stabilized Methane/Air Combustion in Porous Media](#), *Combust. Flame*, **123**(1-2): 201-213 (2000)
- [13] Pan H.L., Pickenäcker O., Pickenäcker K., Trimis D., Weber T., ["Experimental Determination of Effective Heat Conductivities of Highly Porous Media"](#), *5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Porto*, 11-14 (2000)
- [14] Malico I., Pereira J.C.F., [Numerical Study on the Influence of Radiative Properties in Porous Media Combustion](#), *ASME Journal of Heat Transfer*, **123**(5): 951-957 (2001)
- [15] Susie W., Harris A.T., [Porous Burners for Lean-Burn Applications](#), *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**(5): 667-684 (2008)
- [16] Abdul Mujeebu M., Abdullah M.Z., Abu Bakar M.Z., Mohamad A.A., Muhad R.M.N., Abdulah M.K., [Combustion in Porous Media and Its Applications-A Comprehensive Survey](#), *Journal of Environmental Management*, **90**(8): 2287-2312 (2009)
- [17] Al-Hamamre Z., Voss S., Trimis D., [Hydrogen Production by Thermal Partial Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Porous Media Based Reformer](#). *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(2): 827-832 (2009)
- [18] Zhdanok S.A., ["Porous Media Combustion Based Hydrogen Production"](#), *European Combustion Meeting*, (2003).
- [19] M.R. Henneke, J.L. Ellzey, [Modeling of Filtration Combustion in a Packed Bed](#). *Combust. Flame*, **117**(4): 817-832 (1999)
- [20] Dhamrat R.S., Ellzey J.L., [Numerical and Experimental Study of the Conversion of Methane to Hydrogen in a Porous Media Reactor](#), *Combust Flame*, **144**(4): 698-709 (2006)
- [21] Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A., ["A FORTRAN Program for Modeling Steady Laminar one-Dimensional Premixed Flames"](#). *Sandia National Laboratories Report, SAND 85-8240* (1988)
- [22] Hsu P.F., Matthews R.D., [The Necessity of Using Detailed Kinetics in Models for Premixed Combustion Within Porous Media](#). *Combust. Flame*, **93**(4): 457-466 (1993)
- [23] Babkin V.S., [Propagation of Premixed Gaseous Explosion Flame in Porous Media](#). *Combust. Flame*, **87**(2): 182-190 (1991)
- [24] Takeno T., Sato K., [An Excess Enthalpy Theory](#). *Combust Sci Technology*, **20**(1-2): 73-84 (1979)

- [25] Vafai K., “[Handbook of Porous Media](#)”, 3rd ed., Taylor & Francis Group (2015).
- [26] Lari H.R., Shahnazari M.R., [Experimental Investigation of Methane Partial Oxidation for Hydrogen Production](#), *Journal of Energy Management and Technology (JEMT)*. 2(1-20): 1712-1051 (2018)