

بررسی تأثیر تغییر ضریب انتشار و استفاده از پوشش سرامیکی بر تولید گاز سنتز در ریفرمر متان بخار

آزاده میروکیلی^{۱*}

۱- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، mirvakili@pgu.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۲۱، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۳/۱۱/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۰۶)

چکیده: واکنش ریفرمر مینگ بخار متان به شدت گرماگیر است بنابراین لوله‌های پر شده از کاتالیست در کوره قرار می‌گیرند. به دلیل غالب بودن انتقال گرمای تشعشع در کوره ریفرمر، یکی از پارامترهای بسیار مهم در افزایش بازده ریفرمر، ضریب انتشار دیواره کوره و لوله‌ها است، که در گذر زمان به دلیل کاهش ضرایب نشر لوله‌ها، دیواره کوره و تونل سبب، کاهش راندمان حرارتی کوره و کاهش تولید هیدروژن در ریفرمر می‌شود. در این پژوهش، تأثیر تغییر ضرایب نشر دیواره کوره، تونل و لوله‌ها در بازدهی تولید گاز سنتز و بالاخص هیدروژن داخل لوله و دمای خروجی کوره ریفرمر پرداخته می‌شود. کوره ریفرمر پتروشیمی زاگرس به صورت سه بعدی با استفاده از دینامیک سیال محاسباتی شبیه‌سازی و با داده‌های صنعتی اعتبارسنجی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد کاهش ضریب انتشار در طول ده سال استفاده از کوره، سبب کاهش ۳ درصدی تولید هیدروژن و افزایش ۳ درصدی متان باقی‌مانده در خروجی لوله می‌شود. جهت افزایش بازدهی کوره، استفاده از پوشش‌های سرامیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد و نتایج نشان می‌دهد، افزایش ضریب نشر دیواره تا ۰/۹ سبب افزایش دمای گاز خروجی لوله تا حدود ۸ درجه سلسیوس و افزایش تولید هیدروژن حدود ۶/۳ درصد و کاهش متان مصرف شده حدود ۱۰/۲ درصد نسبت به حالت عملیاتی می‌شود.

کلید واژگان: ریفرمینگ بخار، کوره، ضریب انتشار، پوشش سرامیکی، انرژی تابشی

مقدمه

با مصرف انبوه انرژی فسیلی و گرم شدن روزافزون آب و هوای جهانی، سوخت پاک و تجدیدپذیر هیدروژن برای جایگزینی انرژی فسیلی با انتشار کربن بالا ضروری است. هیدروژن سوختی پاک با چگالی انرژی بالا و قابل حمل است، در حال تبدیل شدن به یکی از حامل‌های انرژی جایگزین ایده آل در قرن بیست و یکم است. هیدروژن برای کربن زدایی چندین صنعت از جمله صنایع سوخت بر، حمل و نقل و تولید برق ضروری است. کلید پیشرفت انرژی هیدروژن، حل مشکل تولید هیدروژن با مصرف انرژی کمتر است [۱-۴].

روش‌های زیادی مانند ریفرمینگ بخار متان^۱، الکترولیز آب بادی (یا خورشیدی)، تبدیل به گاز و الکترولیز در دمای بالا برای تولید هیدروژن می‌توان استفاده کرد. با این حال، ۹۵ درصد از هیدروژن تولید شده در حال حاضر از ریفرمینگ بخار متان می‌آید، که هیدروژن را از متان با دنباله‌ای از فرآیندهای کاتالیزوری که در فشارها و دماهای بالا انجام می‌شود، تولید می‌کند [۹-۱۵]. ریفرمینگ بخار متان، به عنوان یک فناوری صنعتی برای تولید هیدروژن، دارای مزایای بسیاری است. به عنوان مثال، استفاده از متان به عنوان یک واکنش‌دهنده، که سرشار از ذخایر مواد خام است، می‌تواند اثر گلخانه‌ای ناشی از این گاز را کاهش دهد [۱۰]. علاوه بر این، گاز سنتز^۲ به دست آمده از فرآیند ریفرمینگ، نسبت مولی کمتر از یک دارد و می‌تواند به عنوان منبع اولیه

¹ Methane steam reforming

² Synthesis gas

برای سنتز هیدروکسیل مورد استفاده قرار گیرد [۱۱]. پس از آن، فرآیند ریفرمینگ بخار متان، گرمای واکنش زیادی را آزاد می‌کند که می‌تواند به‌عنوان یک ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی استفاده شود. در نهایت، در مقایسه با ریفرمینگ دی‌اکسید کربن متان، ریفرمینگ بخار متان می‌تواند به‌طور مؤثر مسئله رسوب کربن را در فرایندی که منجر به غیرفعال‌سازی کاتالیزور می‌شود، حل کند [۱۲]. کوره ریفرمر شامل یک محفظه احتراق، لوله‌های مملو از کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا و تونل‌هایست که گاز حاصل از احتراق را به‌سمت بیرون محفظه احتراق، هدایت می‌کند. گرمای لازم جهت انجام واکنش با استفاده از مشعل‌هایی که در کوره تعبیه‌شده، تأمین می‌شود. ریفرمینگ بخار مستلزم واکنش هیدروکربن با بخار در دمای بالا در بستر کاتالیزور است که منجر به تولید هیدروژن می‌شود. فرآیند ریفرمینگ، در داخل لوله‌ها، که گاز طبیعی همراه با بخار آب در حضور کاتالیزورهای مبتنی بر نیکل واکنش می‌دهد، صورت می‌گیرد. زنجیره واکنش‌ها در داخل لوله‌ها عبارتند از [۱۳]:



محفظه احتراق دارای مشعل‌هایی برای تأمین گرما برای واکنش‌های ریفرمر متان بخار گرماگیر در لوله‌ها است. با توجه به اینکه در کوره ریفرمر بیش از ۹۵ درصد انتقال حرارت، از نوع تابشی است و به‌دلیل گرماگیر بودن واکنش در داخل لوله‌ها، ضریب نشر یکی از پارامترهای مهم در بازدهی کوره و تولید هیدروژن در لوله‌ها است. به همین علت استفاده از پوشش‌های سرامیکی با ضریب نشر بالا، سبب جذب گرمای زیاد در لوله‌ها و دمای دود می‌شود.

بسیاری از شبیه‌سازی‌های موفق^۱ CFD توسط محققان برای کوره‌های صنعتی انجام شده‌است [۱۴]. لائو و همکاران [۱۵] یک راکتور ریفرمر متان بخار در مقیاس صنعتی (لوله ریفرمر) را از طریق CFD شبیه‌سازی کرد. متعاقباً، آن‌ها سه طرح کنترل بازخورد مختلف را طراحی و ارزیابی کردند تا میانگین وزنی منطقه را تعیین کنند. آگویر و همکاران [۱۶] یک کوره ریفرمر صنعتی، با ۳۳۶ لوله را با استفاده از مدل CFD شبیه‌سازی و مورد بررسی قرار دادند، آن‌ها به بررسی خوراک لوله‌ها و مقایسه ضرایب نشر کوره و لوله‌های ریفرمر به‌منظور بررسی عملکرد ضرایب نشر، در بازدهی کوره، تولید هیدروژن و مصرف متان پرداختند. نتایج آن‌ها با داده‌های صنعتی مطابقت خوبی داشت. پاشچنکو [۱۷] اثر ابعاد هندسی ریفرمر را با انجام شبیه‌سازی‌های CFD با حوزه‌های محاسباتی ۱ بعدی، ۲ بعدی و سه بعدی مورد مطالعه قرار داد. نتایج نشان داد که تفاوت بین نتایج هندسه دوبعدی و سه بعدی نسبت به هندسه‌های یک بعدی و سه بعدی معنی‌دار نیست. تران و همکاران [۱۸] یک مفهوم متعادل کننده کوره ارائه کردند که تغییرات در خوراک مشعل‌ها می‌تواند بازده حرارتی یک ریفرمر صنعتی را بهبود بخشد. پاشچنکو [۱۹] تغذیه پیش گرمایش یک ریفرمر بخار در لوله‌ها را از طریق مدل CFD بررسی کرد. این مدل تأثیر تغییرات دما در شرایط اولیه را بر تولید هیدروژن ریفرمر به تصویر می‌کشد. ژانگ و همکاران [۲۰] یک مدل CFD برای یک لوله واکنش ریفرمر با یک کاتالیزور مبتنی بر نیکل با پوشش داخلی مطابق با سیستم گردش مجدد گازهای خروجی یک موتور با سوخت گاز طبیعی مایع توسعه داد. آن‌ها مکانیسم‌های ویژگی‌های ریفرمر را هنگامی که نسبت گازهای خروجی از ۲/۵ درصد تا ۱۰ درصد و نسبت مولی آب به کربن از ۱ تا ۳/۵ متغیر است، مطالعه کردند. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که نسبت جرمی بالاتر آب به سوخت برای واکنش ریفرمینگ بخار متان، بازده هیدروژن بیشتر و مهار کک مفید است. پاشچنکو [۲۱] از CFD برای شبیه‌سازی یک ریفرمر به‌عنوان یک بستر بسته‌بندی شده ثابت پر از کاتالیزور متخلخل استفاده کرد تا تأثیر اشکال ذرات بر افت فشار را بررسی کند. نتایج نشان داد که افت فشار به‌صورت خطی به اعماق مختلف بستر کاتالیست وابسته‌است. علاوه بر این، پاشچنکو [۲۲] یک مطالعه تجربی در مورد رفرم متان با گازهای دودکش بر روی یک کاتالیزور Ni-Al₂O₃ برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی ریفرمر متان بخار انجام داد. نتایج نشان داد که ترکیب گاز سنتز را می‌توان با افزودن بخار کنترل کرد. تبدیل متان با افزودن بخار به خوراک به‌ویژه از

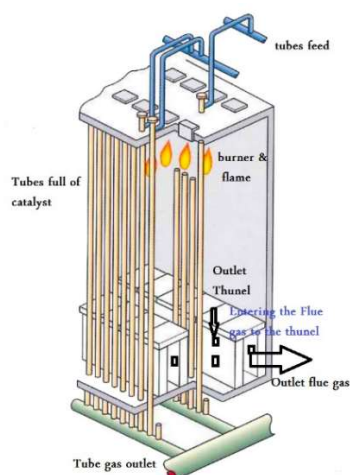
¹ Computational Fluid Dynamics

۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. علاوه بر این، پاشچنکو و همکاران [۲۳] تأثیر تغییرات شرایط عملیاتی بر رسوب کربن و تبدیل متان و افت فشار در یک ریفرمر را بررسی کردند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان ماند، تبدیل متان به حالت تعادل می‌رسد. علاوه بر این، افزایش نسبت بخار به متان بیش از ۱ منجر به افزایش رسوب کربن و وابستگی خطی با زمان و بخار می‌شود.

در این پژوهش مشکل کاهش ضریب انتشار در کوره ریفرمر پتروشیمی زاگرس بررسی می‌شود. مشکل عمده این ریفرمر افزایش دمای دود خروجی ریفرمر و کاهش بازده تولید گاز سنتز است. در پژوهش قبل [۱۴] که فقط کوره ریفرمر بدون لوله‌ها مورد بررسی قرار گرفت، مشکل اصلی ریفرمر کاهش ضریب انتشار در سطوح ریفرمر بخار در طول زمان مشخص شد. اما تأثیر کاهش و یا افزایش ضریب انتشار بر واکنش ریفرمینگ بخار آب داخل لوله بررسی نشده بود. در واقع این پژوهش تکمیل‌کننده پژوهش قبل است و تأثیر ضریب انتشار و پوشش سرامیکی در کوره بر خروجی لوله‌ها بررسی می‌شود. استفاده از پوشش‌های سرامیکی با ضریب نشر بالا، سبب جذب گرمای زیاد در لوله‌ها و دمای دود می‌شود. به همین علت در این پژوهش، به‌منظور بررسی دقیق‌تر عملکرد کوره ریفرمر پتروشیمی زاگرس، نتایج شبیه‌سازی، با نتایج شبیه‌سازی پژوهش آگویو و همکاران [۱۶] مقایسه می‌شود.

هندسه و شرایط مرزی

شماتیک ریفرمر بخار شرکت پتروشیمی زاگرس در شکل ۱ نشان داده می‌شود. این ریفرمر بالا آتش^۱ تقریباً ۵ متر عرض، ۱۵ متر طول و ۱۲ متر ارتفاع دارد و از ۱۸۴ لوله (۱۲ متر ارتفاع و ۱۲ سانتی‌متر قطر داخلی) تشکیل شده است. لوله‌ها با مخلوطی از گاز طبیعی و بخار تغذیه می‌شوند. احتراق در ۷۰ مشعل^۲ کوره با حرارت بالا، گرما را برای واکنش‌های ریفرمینگ بخار، که بسیار گرماگیر است، فراهم می‌کند. همه مشعل‌ها مشابه نیستند و مشعل جانبی نسبت به سایر مشعل‌ها ظرفیت کمتر و ۲۲ درصد خوراک ورودی کمتری دارد تا از پدیده "شعله بیش از حد"^۳ در لوله جانبی جلوگیری شود. مکانیسم انتقال حرارت تشعشع در محفظه احتراق غالب است. دود حاصل از احتراق سوخت در کوره از خروجی‌های کوچک تونل‌ها خارج می‌شود. کوره دارای ۵ تونل با ۷۵۰ خروجی است.



شکل ۱- شماتیک ریفرمر بخار آب متان
Figure 1- the schematic of steam methane reformer

¹ Top fired

² Burner

³ Over flame

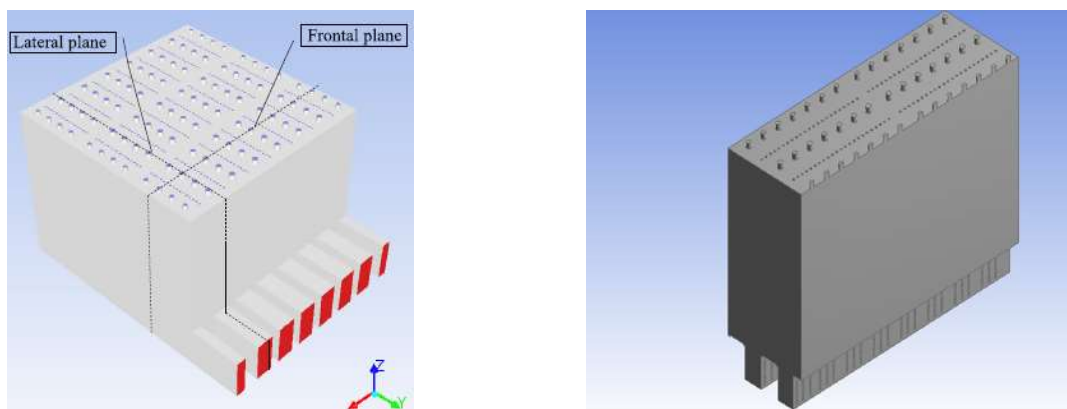
در این پژوهش به دلیل تقارن موجود در کوره، تنها نیمی از کوره که شامل ۹۲ عدد لوله و نیمی از مشعل‌ها شبیه‌سازی شده‌است. لوله‌های ریفرمر از جنس نیکل و مطابق با خواص جدول ۱ در نظر گرفته شده‌است. ابعاد کوره و جزئیات داخل آن در جدول ۲ ارائه شده‌است.

جدول ۱: خواص لوله ریفرمر [۱۶]

Table 1: the specification of reformer's tubes

| Properties | amount |
|--|--------|
| Density ($\frac{kg}{m^3}$) | 7720 |
| Specific heat ($\frac{J}{kg.K}$) | 502 |
| Thermal conductivity ($\frac{W}{m.K}$) | 29.58 |
| Emission coefficient | 0.9 |

در این پژوهش کوره ریفرمر پتروشیمی زاگرس با کوره ریفرمر پژوهش آگویرو و همکاران [۱۶] مقایسه می‌شود، که در ابتدا، مقایسه کوتاهی بین هندسه و شرایط مرزی هر دو پژوهش صورت می‌گیرد. خصوصیات هندسی و شرایط مرزی هر دو کوره در جداول (۲ تا ۵) آورده شده‌است. در شکل (۲) نمایی از کوره ریفرمر پتروشیمی زاگرس و پژوهش آگویرو و همکاران [۱۶] نمایش داده می‌شود.



شکل ۲- نمای از کوره‌های ریفرمینگ متان با بخار آب (الف) ریفرمر پتروشیمی زاگرس (ب) ریفرمر آگویرو و همکاران [۱۶]
Figure 2- furnace of steam methane reforming of (a) Zagros Petrochemical (b) Aguirre et al [16]

همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود طول و ارتفاع ریفرمرها برابر است اما عرض ریفرمر پژوهش آگویرو و همکاران [۱۶] بیش از سه برابر ریفرمر زاگرس است و تعداد ردیف لوله و تونل و مشعل نیز بیشتر است، بنابراین ریفرمر پژوهش آگویرو و همکاران [۱۶] بزرگ‌تر از ریفرمر زاگرس است. با توجه به پیچیدگی شبیه‌سازی ریفرمر، تنها پژوهشی که در آن لوله و کوره همزمان شبیه‌سازی شده‌است، پژوهش آگویرو و همکاران [۱۶] است و با اینکه هندسه متفاوتی از ریفرمر زاگرس دارد اما برای مقایسه پروفایل‌های دما و غلظت مناسب است. داده‌های صنعتی موجود از ریفرمر زاگرس مربوط به دماها و غلظت‌های ورودی و خروجی لوله‌ها و ورودی مشعل‌ها است و دما در فاصله حدود ۱/۵ متری از مشعل اندازه‌گیری شده‌است.

کوره ریفرمر زاگرس با سه شرایط عملیاتی متفاوت شبیه‌سازی شده‌است. حالت ۱ مربوط به شرایط طراحی با بیشینه ضرایب انتشار ارائه شده توسط سازنده، شبیه‌سازی ۲ شرایط عملیاتی سال دهم کارکرد ریفرمر با کاهش ضریب انتشار انجام شده‌است. تفاوت شبیه‌سازی ۱ و ۲ در شدت جریان ورودی خوراک لوله و سوخت مشعل‌ها است و همچنین تغییر ترکیب سوخت نیز بین شبیه‌سازی ۱ و ۲ وجود دارد. در واقع شبیه‌سازی ۱ به جهت مشاهده تغییرات شرایط عملیاتی کوره در طول سالیان انجام شده‌است. به منظور بررسی تأثیر تغییر ضریب انتشار بر عملکرد کوره، شبیه‌سازی ۳ با ورودی‌های عملیاتی (شبیه‌سازی ۲) و ضرایب انتشار طراحی (شبیه‌سازی ۲) انجام شده‌است.

جدول ۲- مقایسه هندسه دو ریفرمر متفاوت

Table 2- comparison between two different reformers

| Parameters | Aguirre et al | Zagros |
|--------------------------------|---------------|--------|
| Length (m) | 16 | 15 |
| Width (m) | 16 | 5 |
| Height (m) | 12 | 12 |
| Tubes number in a row | 48 | 46 |
| The number of rows | 7 | 4 |
| Outer diameter of tubes (cm) | 14.6 | 14.1 |
| Length of tubes (m) | 12 | 12 |
| The number of burners in a row | 12 | 14 |
| The number of burner rows | 8 | 5 |
| The number of outlet tunnels | 7 | 5 |

جدول (۳) مقایسه خوراک لوله‌ها در شبیه‌سازی‌های ۱ تا ۳ در کوره ریفرمر زاگرس و پژوهش آگویر و همکاران [۱۶] را نشان می‌دهد. که کل جریان ورودی به لوله‌های ریفرمر و جزءمولی خوراک در پژوهش آگویر و همکاران [۱۶] حدود ۱۴۰۴۳۴ کیلوگرم بر ساعت است که بین ۳۳۶ لوله تقسیم می‌شود، در حالی که کل جریان خوراک زاگرس در حالت طراحی ۱۵۵۴۹۱ کیلوگرم بر ساعت است که بین ۱۸۴ لوله تقسیم می‌شود. پس ریفرمر زاگرس، ریفرمر کوچک‌تر، با شدت جریان خوراک بیشتر است.

جدول ۳- مقایسه خوراک لوله‌های ریفرمر در شبیه‌سازی‌های مختلف

Table 3- comparison of tubes feed in different simulations

| Parameters | Tubes feed in Aguirre et al | Tubes feed in simulation 2,3 | Tubes feed in simulation 1 |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Total mass flowrates (kg/s) | 0.1161 | 0.2404 | 0.2347 |
| CO ₂ mole fraction | 0.0117 | 0.00378 | 0.0172 |
| CO mole fraction | 0.0001 | - | 0.0002 |
| H ₂ mole fraction | 0.0018 | - | 0.0589 |
| CH ₄ mole fraction | 0.2487 | 0.3394 | 0.3259 |
| N ₂ mole fraction | - | - | 0.0152 |
| H ₂ O mole fraction | 0.7377 | 0.6419 | 0.5826 |
| Temperature (K) | 887 | 790.3 | 793 |
| Pressure (bar) | 30 | 43.14 | 40 |

مقایسه خوراک مشعل‌های دو ریفرمر در جدول (۴) نشان داده شده است. دبی سوخت در مشعل‌های پژوهش آگویر و همکاران حدود ۱/۶ برابر دبی سوخت ریفرمر زاگرس است با این‌که دبی خوراک لوله‌ها تقریباً نصف دبی ریفرمر زاگرس است.

جدول ۴- مقایسه خوراک مشعل‌های شبیه‌سازی‌های مختلف

Table 4- comparison of burners feed in different simulations

| Parameters | Aguirre et al. [16] | Simulation 3 | Simulation 2 | Simulation 1 |
|----------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| Temperature (K) | 532 | 552.8 | 552.8 | 540 |
| Mass flowrate (kg/s) | 1.1385 | 0.692 | 0.692 | 0.669 |
| Mole percent of | | | | |
| H ₂ O | 0.39 | 3.636 | 3.636 | 4.9 |
| O ₂ | 16.10 | 16.449 | 16.449 | 15.6 |
| Ar | 0.71 | 0.79 | 0.79 | 0.77 |
| N ₂ | 60.08 | 63.27 | 63.27 | 61.2 |
| H ₂ | 5.92 | 9.47 | 9.47 | 10.7 |
| CH ₄ | 5.01 | 4.74 | 4.74 | 4.6 |
| CO ₂ | 9.72 | 1.35 | 1.35 | 2.6 |
| CO | 2.08 | 0.3416 | 0.3416 | 0.5 |

با توجه به تأثیر زیاد ضریب نشر در انتقال حرارت در کوره و لوله، در جدول (۵) ضرایب نشر برای دیواره کوره، تونل و لوله برای حالت‌های مختلف در نظر گرفته شده‌است.

جدول ۵- مقایسه ضرایب نشر شبیه سازی‌های مختلف

Table 5- comparisons of emission coefficient in different simulations

| Emission coefficient | Ceramic coating | Aguirre et al simulation | Simulation 3 | Simulation 1,2 |
|----------------------|-----------------|--------------------------|--------------|----------------|
| tubes | 0.75 | 0.9 | 0.75 | 0.9 |
| Furnace wall | 0.9 | 0.75 | 0.4 | 0.8 |
| Tunnel wall | 0.35 | 0.55 | 0.35 | 0.6 |

مدل‌سازی فرایند

فرضیات

- حالت پایدار است.
- از نیروی گرانش صرف‌نظر شده‌است.
- تخلخل در لوله‌ها ثابت فرض شده‌است.
- سیال غیر متراکم است.
- گاز ایده آل است.

معادلات پیوستگی و تکانه

معادلات نویر-استوکس فیزیک جریان سیال را توصیف می‌کند و پایه اساسی برای مدل‌سازی است. این معادلات از دو معادله حاکم از دینامیک سیال یعنی معادلات پیوستگی و تکانه گرفته شده‌است [۲۵،۲۶]. معادله پیوستگی بیانگر قانون بقای جرم است و برای یک حجم کنترل محدود به صورت ریاضی با معادله زیر توصیف می‌شود [۲۷]:

$$\nabla(\rho v) = 0 \quad (۴)$$

معادله تکانه نوعی قانون دوم نیوتن است که تعریف دقیق آن، سرعت تغییر حرکت برابرست با مجموع نیروهای وارد بر سیال، است. معادلات تکانه حاصل برای یک حجم محدود به صورت زیر است [۲۷]:

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_{21}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tau_{31}}{\partial x_3} = 0 \quad (۵)$$

$$\frac{\partial \sigma_{22}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tau_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_{32}}{\partial x_3} = 0 \quad (۶)$$

$$\frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} + \frac{\partial \tau_{13}}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_{32}}{\partial x_2} = 0 \quad (۷)$$

σ تنش نرمال ناشی از فشار P است و τ تنش برشی است. همچنین وجود تلاطم به پیچیدگی معادله نویر-استوکس می‌افزاید. در جریان آشفته، حرکت ذرات سیال نامنظم است و تمام خصوصیات جریان به صورت تصادفی تغییر می‌کند. مدل‌های فرعی آشفته مختلف بر اساس معادلات روز^۱ در نرم‌افزار انس یس فلونتت موجود است. مدل استاندارد k- ϵ بر اساس معادلات انتقال انرژی جنبشی آشفته (k) و میزان اتلاف آن (ϵ) است. این مدل می‌تواند طیف وسیعی از جریان‌های آشفته را با دقت مناسب توصیف کند. دو نوع مدل k- ϵ در نرم‌افزار فلونتت موجود است. معادلات انتقال به شرح زیر است [۱۸]:

$$\frac{\partial(\rho k v_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_m \quad (۸)$$

^۱ RANS

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \varepsilon v_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + G_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (9)$$

گرانروی آشفته به صورت زیر تعریف می شود [۱۸]:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (10)$$

و G_k نشان دهنده تولید انرژی جنبشی آشفته به دلیل گرادیان سرعت متوسط و G_b تولید انرژی جنبشی آشفته به دلیل شناوری است. Y_M نشان دهنده تورم نوسان در تلاطم قابل فشرده سازی به میزان اتلاف کلی است. $C_\mu, C_{2\varepsilon}, C_{1\varepsilon}, \sigma_k$ و σ_ε همه ثابت مدل تجربی هستند. مقادیر پیش فرض برای این ثابت ها از آزمایش روی جریان های آشفته بنیادی تعیین شده است.

معادله انرژی تابشی

معادله انرژی از قانون اول ترمودینامیک مشتق شده است که تعریف دقیق آن، سرعت تغییر انرژی برابرست با مجموع میزان افزودن گرما به سیال و میزان کار روی سیال یا توسط آن، است. فلوئنت با توجه به روش های انتقال حرارت که کاربر انتخاب کرده است، انواع معادله انرژی را حل می کند. شکل کلی معادلات انرژی به شرح زیر است [۱۸]:

$$\nabla \cdot (v(\rho E + P)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j J_j + (T_{eff} \cdot v) \right) \quad (11)$$

که در آن k_{eff} به شکل زیر تعریف می شود [۱۸]:

$$k_{eff} = k + k_t \quad (12)$$

و k_t هدایت گرمایی آشفته است. J_i شار (فلاکس) انتشار گونه های J است، T_{eff} تنش برشی مؤثر است. حالت های انتقال حرارت هدایتی و همرفتی با تغییر در معادله انرژی به صراحت حل می شود در حالی که انتقال حرارت تابشی از طریق انتخاب مدل های مختلف فرعی در نظر گرفته می شود. [۲۸].

تابش، انتشار انرژی گرمایی از طریق امواج الکترومغناطیسی از سطح یک جسم است. در این پژوهش شار گرمایی تابشی در مقایسه با سرعت انتقال حرارت ناشی از همرفت یا هدایت زیاد است، مدل های تابشی باید در نظر گرفته شوند [۱۱]. معادله انتقال تابشی^۱ که برای مدل سازی تابش استفاده می شود، شدت پرتو تابش هنگام حرکت، نحوه از دست دادن انرژی از طریق جذب انرژی، توزیع مجدد تابش از طریق پراکندگی و کسب انرژی از طریق انتشار را توصیف می کند. فرم معادله مورد استفاده در مدل های فرعی تابش فلوئنت به شرح زیر است [۴۶]:

$$\frac{dl(r, s)}{ds} + (a + \sigma_s) I(r, s) = an^2 \frac{\sigma T^4}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(r, s') \phi(s, s') d\Omega' \quad (13)$$

معادله احتراق

برای شبیه سازی احتراق از مدل سرعت محدود / اتلاف گردابی^۲ استفاده شده است.



$$R_1 = 10^{15.22} [CH_4]^{1.5} [O_2]^{0.5217} \exp(-20643/T_{Fur}) \quad (15)$$



¹ Radiative transfer equation (RTE)

² Finite-Rate/Eddy-Dissipation(EDM)

$$R_2 = 10^{14.902} [CO]^{1.6904} [O_2]^{1.57} \exp(-11613/T_{Fur}) \quad (17)$$



$$R_3 = 10^{14.349} [CO_2] \exp(-62281/T_{Fur}) \quad (19)$$



$$R_4 = 4.61 \times 10^{15} [H_2] [O_2] \exp(-10080/T_{Fur}) \quad (21)$$

معادلات سینتیک واکنش ریفرمینگ بخار

واکنش‌های شیمیایی روی بستر کاتالیست همراه با معادلات سینتیک به شرح زیر است [13]



$$\frac{(P_{tube}^{H_2})^3 P_{tube}^{CO}}{k_1} / DEN^2 R_5 = \frac{k_1}{(P_{tube}^{H_2})^{2.5}} (P_{tube}^{CH_4} P_{tube}^{H_2O}) \quad (23)$$



$$\frac{(P_{tube}^{H_2})^3 P_{tube}^{CO_2}}{k_2} / DEN^2 R_6 = \frac{k_2}{P_{tube}^{H_2}} (P_{tube}^{CO} P_{tube}^{H_2O}) \quad (25)$$



$$\frac{(P_{tube}^{H_2})^4 P_{tube}^{CO_2}}{k_3} / DEN^2 R_7 = \frac{k_1}{(P_{tube}^{H_2})^{3.5}} (P_{tube}^{CH_4} (P_{tube}^{H_2O})^2) \quad (27)$$

$$DEN = 1 + \frac{K_{H_2O} P_{tube}^{H_2O}}{P_{tube}^{H_2}} + K_{CO} P_{tube}^{H_2} + K_{H_2} P_{tube}^{H_2} + K_{CH_4} P_{tube}^{H_2} \quad (28)$$

که در آن K_{CH_4} ، K_{CO} و K_{H_2} ثابت جذب CH_4 ، CO و H_2 هستند، K_{H_2O} ثابت جذب H_2O ، K_1 ، K_2 و K_3 ثابت تعادل واکنش‌های معادلات است. k_1 ، k_2 و k_3 ضرایب ثابت جنبشی واکنش‌ها هستند. DEN یک پارامتر بدون بعد است و p_{CH_4} ، p_{H_2} ، p_{CO} ، p_{CO_2} به ترتیب فشارهای جزئی CH_4 ، H_2 ، CO ، H_2O و CO_2 در مخلوط سمت لوله هستند. این مدل سینتیکی به‌طور گسترده‌ای پذیرفته شده است و اغلب در مدل‌سازی فرآیند ریفرمینگ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴]. از آنجا که بستر کاتالیست در لوله‌ها محیط متخلخل محسوب می‌شود پس در مدل، پارامترهای مدل‌سازی عملکرد منطقه متخلخل از معادله ارگان^۱ برآورد می‌شود [۱۵]:

$$\frac{\Delta P_{tube}}{L_{tube}} = \frac{150 \mu_{tube} (1 - \gamma)^2}{D_p^2} \frac{\gamma^3}{\gamma^3} \vartheta_{\infty tube} + \frac{1.75 \rho_{tube} (1 - \gamma)^2}{D_p} \frac{\gamma^3}{\gamma^3} \vartheta_{\infty tube} \quad (29)$$

$$\alpha = \frac{D_p^2}{150 (1 - \gamma)^3} \approx 8782800 m^{-2} \quad (30)$$

$$\beta = \frac{3.5 (1 - \gamma)}{D_p \gamma^3} \approx 1782 m^{-1} \quad (31)$$

گسسته‌سازی درجه دوم برای تمام پارامترها مورد استفاده قرار گرفته است و روش حل ساده^۲ در نظر گرفته شده است.

¹ Ergun

² Simple

شبکه‌بندی

برای ایجاد شبکه، از نرم‌افزار ANSYS Meshing استفاده شده است و شبکه از نوع شبکه چهارضلعی^۱ است. در جدول (۶) اطلاعات مربوط به شبکه ایجاد شده برای لوله‌ها، کوره و تونل ذکر شده است. برای شبکه لوله‌ها، طول کوچک‌ترین المان ۰/۷ سانتی‌متر و بزرگ‌ترین المان ۱ سانتی‌متر است. برای شبکه کوره، طول کوچک‌ترین المان ۵ سانتی‌متر و بزرگ‌ترین المان ۱۲ سانتی‌متر است. برای شبکه تونل، طول کوچک‌ترین المان ۴ سانتی‌متر و بزرگ‌ترین المان ۸ سانتی‌متر است.

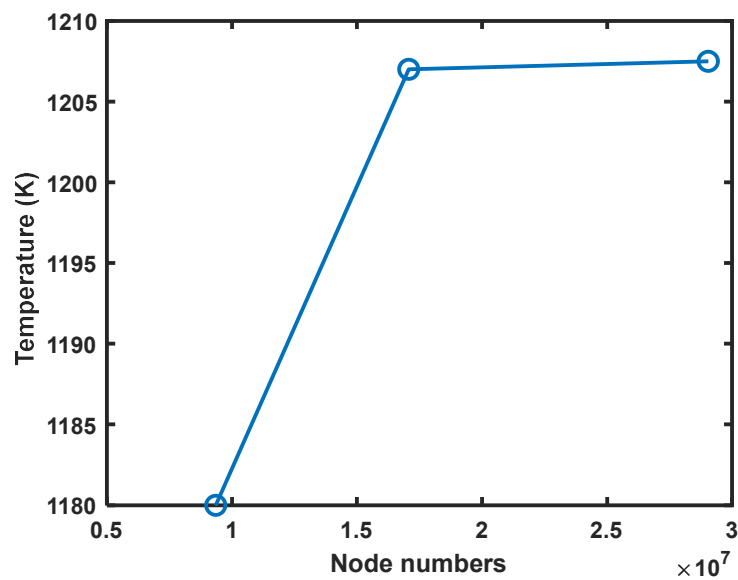
جدول ۶- خصوصیات شبکه لوله، کوره و تونل

Table 6- mesh specification of tubes, furnace and tunnels

| Parameters | Tubes | Tunnels | Furnace | Recommended limit |
|----------------------|----------|---------|----------|-------------------|
| Elements numbers | 39260047 | 495482 | 81674207 | - |
| Elements nodes | 10945367 | 96607 | 17839181 | - |
| Quality of mesh | | | | |
| Maximum Skewness | 0.84 | 0.85 | 0.85 | 0-0.85 |
| Maximum Orthogonal | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.167-1 |
| Maximum Aspect ratio | 14.72 | 9.99 | 18.49 | 1-100 |

استقلال از شبکه

جهت بررسی استقلال شبکه، شبیه‌سازی با سه شبکه‌بندی بزرگ، متوسط و ریز انجام شد که نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به اینکه دمای گاز خروجی کوره ۱۱۲۹ کلوین است، بنابراین شبکه نوع دوم نسبت به شبکه نوع اول اختلاف زیادی نشان داده است و نسبت به شبکه نوع سوم از اختلاف خیلی کمی برخوردار است، بنابراین برای بهینه‌سازی شبیه‌سازی از نوع شبکه دوم استفاده می‌شود.



شکل ۳- استقلال از شبکه
Figure 3- mesh independency

¹ Tetrahedrons

بحث و نتیجه‌گیری

جهت اعتماد به نتیجه شبیه‌سازی باید اعتبارسنجی مدل انجام گیرد. برای اعتبارسنجی، از داده‌های پتروشیمی زاگرس استفاده شده‌است. خروجی شبیه‌سازی ۱ با داده حالت طراحی و شبیه‌سازی ۳ با داده‌های عملیاتی مورد مقایسه قرار گرفته است و نتایج در جدول (۷) نشان داده شده‌است. درصد خطا با فرمول زیر محاسبه شده‌است:

$$\left| \frac{(\text{simulation data} - \text{industrial data})}{\text{industrial data}} \right| \times 100 \quad (32)$$

داده‌های هر دو شبیه‌سازی طراحی و عملیاتی تطابق خوبی بر داده‌های صنعتی دارند و شبیه‌سازی معتبر است.

جدول ۷- اعتبار سنجی شبیه‌سازی‌ها با داده‌های شرایط طراحی و عملیاتی

Table 7- validation of simulations with design and operating conditions

| Parameters | Design data | Simulation 1 | Error (%) | Operation data | Simulation 3 | Error (%) |
|--------------------------------|-------------|--------------|-----------|----------------|--------------|-----------|
| Furnace | | | | | | |
| Temperature (K) | 1208 | 1211.7 | 0.3 | 1247 | 1244.5 | 0.2 |
| O ₂ mole fraction | 0.015 | 0.011 | 2.6 | 0.03 | 0.021 | 0.3 |
| CO ₂ mole fraction | 0.08 | 0.082 | 2.5 | 0.07 | 0.06 | 14 |
| H ₂ O mole fraction | 0.24 | 0.24 | 0 | 0.25 | 0.23 | 8 |
| Ar mole fraction | 0.0082 | 0.0082 | 0 | 0.0084 | 0.0083 | 0.9 |
| N ₂ mole fraction | 0.65 | 0.65 | 0 | 0.65 | 0.669 | 2.9 |
| Tubes | | | | | | |
| Temperature (K) | 983 | 981 | 0.2 | 975 | 973.06 | 0.19 |
| H ₂ mole fraction | 0.5022 | 0.504 | 0.35 | 0.5182 | 0.5102 | 1.5 |
| CH ₄ mole fraction | 0.326 | 0.325 | 0.3 | 0.3202 | 0.339 | 5.8 |
| CO ₂ mole fraction | 0.091 | 0.0908 | 0.2 | 0.095 | 0.0912 | 0.8 |
| CO mole fraction | 0.0504 | 0.0498 | 1.19 | 0.0477 | 0.0451 | 5.4 |
| N ₂ mole fraction | 0.0304 | 0.0304 | 0 | 0.0189 | 0.0145 | 3.2 |

داده‌های خروجی لوله و کوره در شبیه‌سازی‌های مختلف در جدول (۸) مقایسه شده‌است. شبیه‌سازی ۲ ورودی حالت عملیاتی است اما با ضرایب نشر طراحی و همان طور که مشاهده می‌شود دمای خروجی تفاوت فاحشی با داده‌های عملیاتی و داده طراحی دارد. زیرا میزان و نوع سوخت نسبت به حالت طراحی متفاوت است و نسبت به شبیه‌سازی ۳ نیز ضرایب نشر متفاوت

جدول ۸- مقایسه داده‌های خروجی شبیه‌سازی‌های مختلف

Table 8- comparison of various simulation outlets

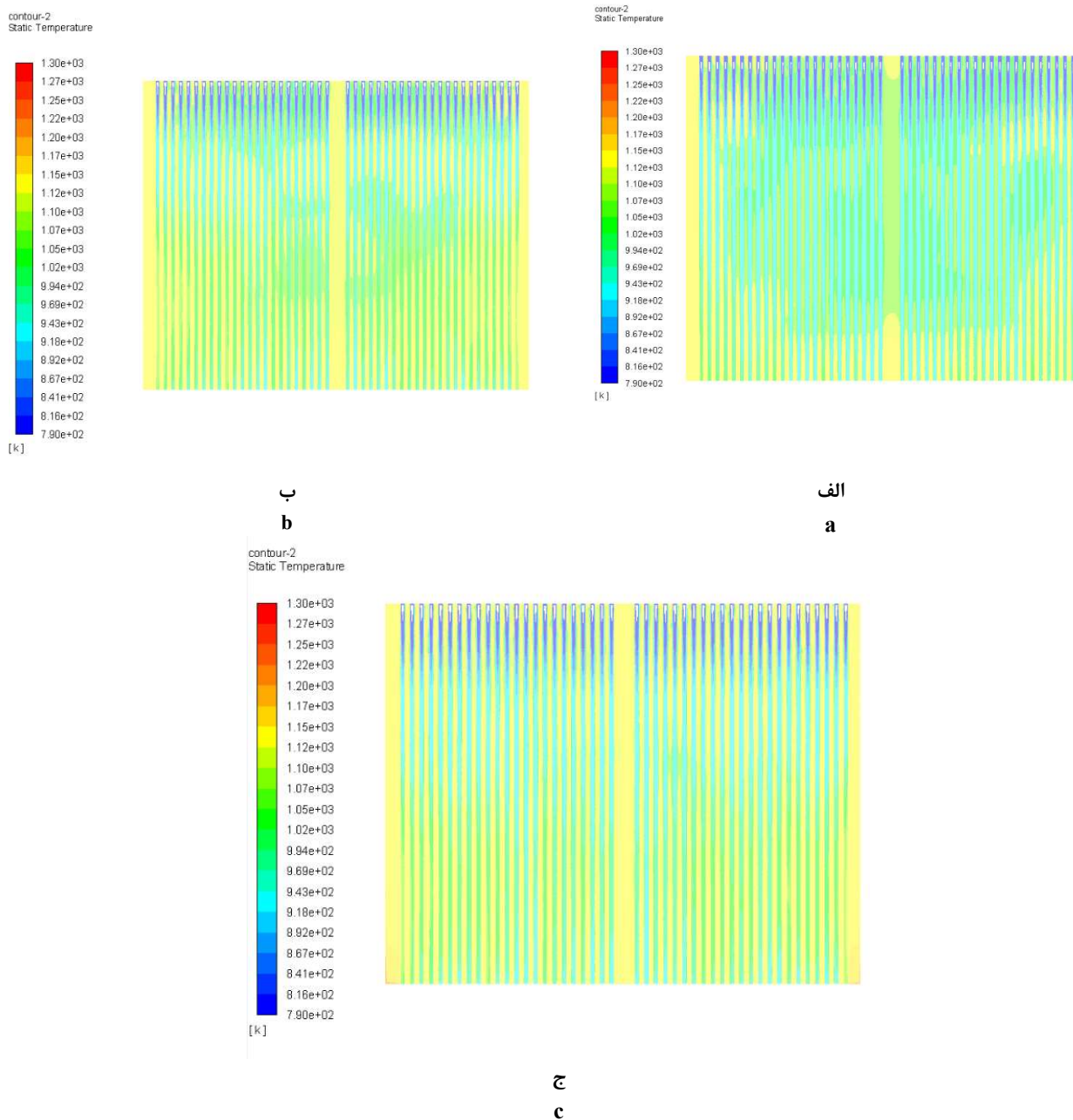
| Parameters | Simulation 1 | Simulation 2 | Simulation 3 | |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| Furnace | | | | |
| Temperature (K) | 1211.7 | 1225.6 | 1244.5 | 1250 |
| O ₂ mole fraction | 0.011 | 0.021 | 0.021 | 0.02 |
| CO ₂ mole fraction | 0.082 | 0.067 | 0.06 | - |
| H ₂ O mole fraction | 0.24 | 0.237 | 0.23 | - |
| Ar mole fraction | 0.0082 | 0.0083 | 0.0083 | - |
| N ₂ mole fraction | 0.65 | 0.66 | 0.669 | - |
| Tubes | | | | |
| Temperature (K) | 981 | 986.9 | 973.06 | 1106 |
| H ₂ mole fraction | 0.504 | 0.543 | 0.5102 | 0.4734 |
| CH ₄ mole fraction | 0.325 | 0.304 | 0.339 | 0.0389 |
| CO ₂ mole fraction | 0.0908 | 0.087 | 0.0912 | 0.0574 |
| CO mole fraction | 0.0498 | 0.0523 | 0.0451 | 0.0905 |
| N ₂ mole fraction | 0.0304 | 0.0137 | 0.0145 | - |

است. اما جزء مولی جریان گاز خروجی شبیه‌سازی ۲ و ۳ یکسان هستند زیرا سوخت هر دو شبیه‌سازی یکسان است و فرآیند احتراق در هر دو شبیه‌سازی به یک شکل انجام می‌شود و تنها تفاوت در نوع انتقال حرارت در این دو شبیه‌سازی است. بنابراین می‌توان دریافت که تغییر نوع انتقال حرارت از تابشی به همرفت تأثیر به‌سزایی در دمای کوره خواهد داشت. شبیه‌سازی ۲ بیشترین سهم انتقال حرارت تابشی را دارد و دمای خروجی لوله در بیشترین مقدار نسبت به دو حالت دیگر است. افزایش دمای سطح لوله در شبیه‌سازی ۲ نسبت به شبیه‌سازی ۳ سبب افزایش تولید کربن‌مونوکسید و کاهش متان باقی مانده شده‌است با اینکه خوراک لوله‌های هر دو یکسان بوده است. افزایش دما سبب افزایش تولید کربن‌مونوکسید و کاهش تولید کربن‌دی‌اکسید در شبیه‌سازی ۲ نسبت به ۳ نیز شده‌است.

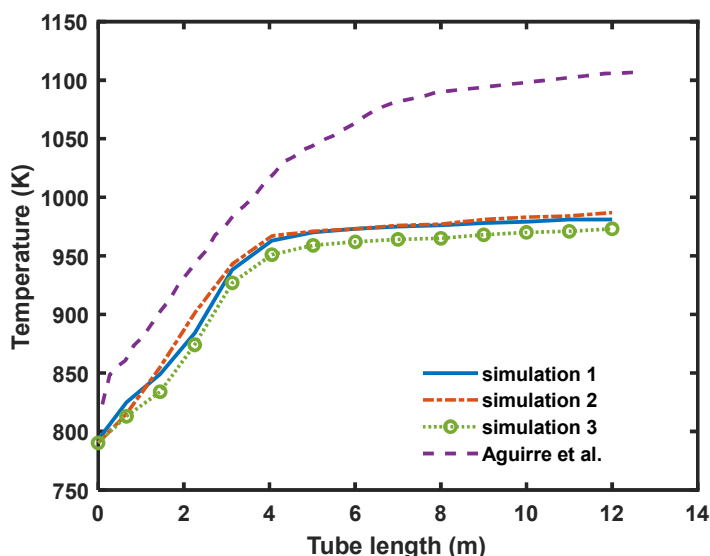
شکل ۴ الف تا ج کانتور دما در صفحه میانی ریفرمر را نشان می‌دهد که از وسط کوره و یک ردیف لوله عبور کرده است. در حالت طراحی (شبیه‌سازی ۱) خوراک با دمای ۷۹۳ کلوین وارد لوله می‌شود، و با دمای حدود ۹۸۱ کلوین از انتهای لوله خارج می‌شود، برای انجام واکنش در داخل لوله، گاز گرمای مورد نیاز خود را از کوره و از نوع حرارت تابشی تأمین می‌کند. در شبیه‌سازی ۲ گاز خوراک با دمای ۷۹۰ وارد لوله و با انجام واکنش در طول لوله با دمای حدود ۹۸۶ از لوله خارج می‌شود. با اینکه غالب واکنش‌های داخل لوله گرماگیر است، اما دما در طول لوله افزایش می‌یابد و دمای حالت عملیاتی از طراحی بیشتر است. زیرا در تمام طول کوره، انرژی حرارتی به لوله‌ها داده می‌شود. در شبیه‌سازی ۳ گاز خوراک با دمای ۷۹۰ وارد لوله و با انجام واکنش در طول لوله با دمای حدود ۹۷۳ از لوله خارج می‌شود، که حدود ۱۳ درجه اختلاف دما بین شبیه‌سازی ۲ و ۳ وجود دارد که هر دو حالت عملیاتی اما با ضرایب نشر متفاوت است. دلیل پایین بودن دمای گاز خروجی از لوله در شبیه‌سازی ۳، کاهش ضریب نشر لوله‌ها، دیواره کوره و دیواره تونل است که سبب کاهش انرژی دریافتی لوله شده‌است. در مقایسه با ریفرمر پژوهش آگور و همکاران [۱۶] می‌بینیم که با وجود جریان خوراک گاز کمتر اما به دلیل سوخت بیشتر در مشعل‌های پژوهش آگور و همکاران [۱۶] نسبت به ریفرمر زاگرس هم دمای گاز خروجی از لوله‌ها بیشتر است و هم گاز سنتز بیشتری تولید شده‌است و میزان مصرف متان به شدت کاهش یافته‌است. علاوه بر آن تولید کربن‌مونوکسید نسبت به کربن‌دی‌اکسید بیشتر شده‌است که در ریفرمر زاگرس برعکس است. افزایش دمای کوره پژوهش آگور و همکاران [۱۶] و کاهش سرعت گاز ورودی به لوله و کاهش فشار سبب پیشرفت بیشتر واکنش تولید گاز سنتز می‌شود و از انجام واکنش جانبی جابه‌جایی آب گاز جلوگیری می‌شود. مقایسه خروجی کوره شبیه‌سازی‌های این پژوهش و پژوهش آگور و همکاران [۱۶] در جدول ۸ نشان می‌دهد که تفاوت دمای دود خروجی در شبیه‌سازی آگور و همکاران [۱۶] به دلیل بالاتر بودن دبی سوخت است و میزان اکسیژن خروجی با داده عملیاتی ریفرمر زاگرس (شبیه‌سازی ۳) مشابه است.

با توجه به کم بودن نسبت قطر لوله‌ها به عرض ریفرمر در کانتورها به‌خوبی تغییرات قابل مشاهده نیست و اگر تغییرات دما یا ترکیبات در طول یک لوله را نشان دهیم مجدداً به دلیل بالا بودن نسبت طول به قطر لوله، امکان بررسی دقیق تغییرات در لوله‌ها وجود ندارد. لوله‌ها در شرایط تقریباً یکسانی قرار دارند و تغییرات متوسط دما و ترکیبات در شکل‌های زیر نشان داده می‌شود. با توجه به عدم داده صنعتی داخل لوله صرفاً جهت صحت‌سنجی پروفایل‌های دما و غلظت، نتایج این پژوهش با پژوهشی مشابه (آگور و همکاران [۱۶]) مقایسه می‌شود. دبی سوخت در مشعل‌ها آگور و همکاران [۱۶] حدود ۱/۶ برابر دبی سوخت ریفرمر زاگرس است با اینکه دبی خوراک لوله‌ها تقریباً نصف دبی ریفرمر زاگرس است. دبی بالاتر سوخت سبب افزایش طول شعله‌ها تا ۶ متر در ریفرمر پژوهش آگور و همکاران [۱۶] شده‌است و طول شعله‌های ریفرمر زاگرس ۳ متر است. افزایش طول شعله سبب افزایش انرژی تابشی می‌شود و همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، افزایش دمای گاز داخل لوله نیز به طول شعله وابسته‌است. افزایش دمای گاز داخل لوله تا ۳ متر برای ریفرمر زاگرس و ۶ متر برای آگور و همکاران [۱۶] به‌صورت خطی با شیب زیاد است و پس از آن شیب افزایش دما کاهش شدید می‌یابد. در واقع با کاتالیست تازه واکنش در ابتدای لوله که گرمای بیشتری دریافت می‌کند صورت می‌پذیرد. مقایسه دمای گاز داخل لوله برای شبیه‌سازی‌های ۱ تا ۳ نشان می‌دهد که شبیه‌سازی ۲ با داشتن ارزش حرارت بالاتر سوخت و ضریب نشر بالا، دمای داخل لوله نیز بالاتر از دو حالت دیگر است و شبیه‌سازی ۳ که

با داده‌های عملیاتی تطابق دارد، دمای داخل لوله کمتر شده و بنابراین انتظار می‌رود بازدهی فرایند نیز کاهش یابد و میزان متان باقی مانده نسبت به دیگر حالت‌ها افزایش یابد.

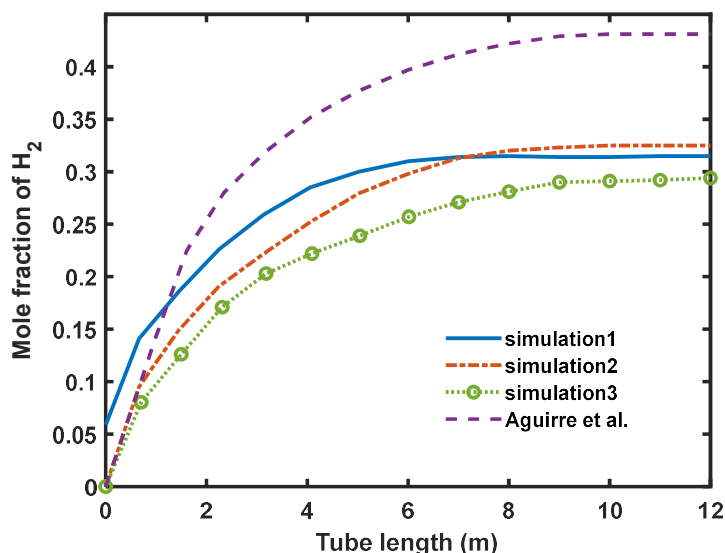


شکل ۴- کانتور دمای میانه ریفرمرالف) شبیه‌سازی ۱ ب) شبیه‌سازی ۲ ج) شبیه‌سازی ۳
Figure 4- Temperature contour on the middle of reformer of a) simulation 1 b) simulation 2 c) simulation 3



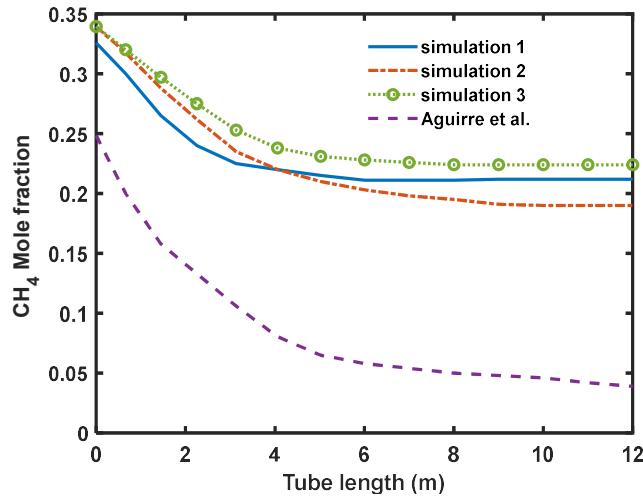
شکل ۵- مقایسه دمای گاز داخل لوله‌ها در شبیه‌سازی‌های مختلف با پژوهش آگویرو و همکاران [۱۶]
 Figure 5- comparison of tubes temperatures in various simulations with Aguirre et al. [16]

شکل (۶) نمودار جزء مولی هیدروژن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش ضریب انتشار شبیه‌سازی ۲ نسبت به ۳ سبب افزایش تولید هیدروژن شده‌است و تا حدود ۴ متر ابتدایی لوله، هیدروژن با شدت تولید شده و پس از آن میزان تولید کاهش یافته‌است. پروفایل تولید هیدروژن در تمام حالت‌ها یکسان است و ابتدا سرعت تولید بالا و پس از حدود ۷ متر تولید متوقف شده‌است. ماکزیمم تولید هیدروژن در ریفرمر آگویرو و همکاران [۱۶] دیده می‌شود که دلیل آن کم بودن دبی خوراک لوله و افزایش زمان ماند گاز روی کاتالیست و بیشتر بودن دبی سوخت است که سبب افزایش انرژی حرارتی و دمای بالاتر فرایند ریفرمینگ می‌شود و همچنین کاهش فشار نسبت به ریفرمر زاگرس بر افزایش تولید هیدروژن اثر داشته‌است.



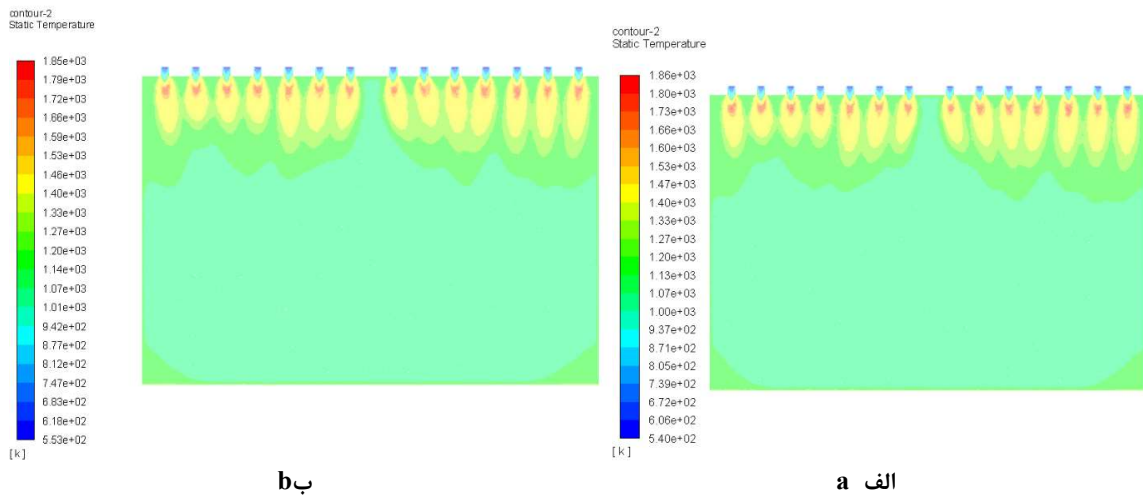
شکل ۶-مقایسه پروفایل جزء مولی هیدروژن برحسب طول راکتور
 Figure 6- comparison of H2 mole fraction profiles based on length

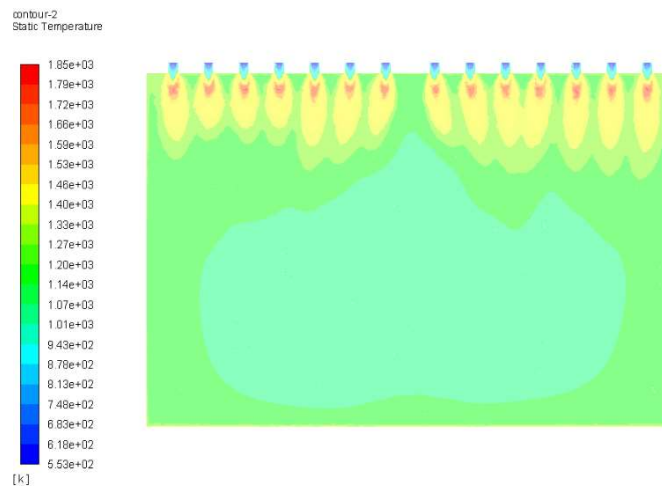
شکل (۷) مقایسه جزء مولی متان در طول لوله را نشان می‌دهد. پروفایل مصرف متان برای همه شبیه‌سازی‌ها یکسان است و همان‌طور که انتظار می‌رفت ابتدای لوله که ماکزیمم انرژی تابشی دریافتی را داریم، سرعت واکنش‌های مصرف متان زیاد است و پس از حدود ۴ متر، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. شبیه‌سازی ۲ به دلیل بالاتر بودن ضرایب نشر نسبت به شبیه‌سازی ۳ مصرف متان بیشتری صورت گرفته است. مصرف متان در شبیه‌سازی ۲ نسبت به شبیه‌سازی ۱ نیز به دلیل بالاتر بودن ارزش حرارتی سوخت آن بالاتر است. در ریفورمر آگویر و همکاران [۱۶] متان باقی‌مانده حدود ۵ درصد است که دلایل بازدهی بالای واکنش ریفورمینگ قبلاً اشاره شد. این در حالی است که متان باقی‌مانده در لوله‌های ریفورمر زاگرس حدود ۲۰ درصد است.



شکل ۷- مقایسه پروفایل جزء مولی متان برحسب طول راکتور
Figure 7- comparison of CH₄ mole fraction profiles based on length

شکل (۸) کانتور دما برای شبیه‌سازی ۱ و ۲ روی صفحه میانی کوره نشان داده شده است. شبیه‌سازی ۲ و ۳ با داشتن شدت جریان سوخت بیشتر و حداقل انرژی سوختی بالاتر، دما در ریفورمر مخصوصاً در مرکز آن نسبت به شبیه‌سازی ۱ (حالت طراحی) بالاتر است. دمای کوره در شبیه‌سازی ۳ نیز بیش از شبیه‌سازی ۲ است، زیرا ضرایب نشر کاهش یافته و سهم انرژی همرفت در کوره افزایش یافته که مشاهده می‌شود در مرکز صفحه در فضای کمتری دما کاهش یافته است.

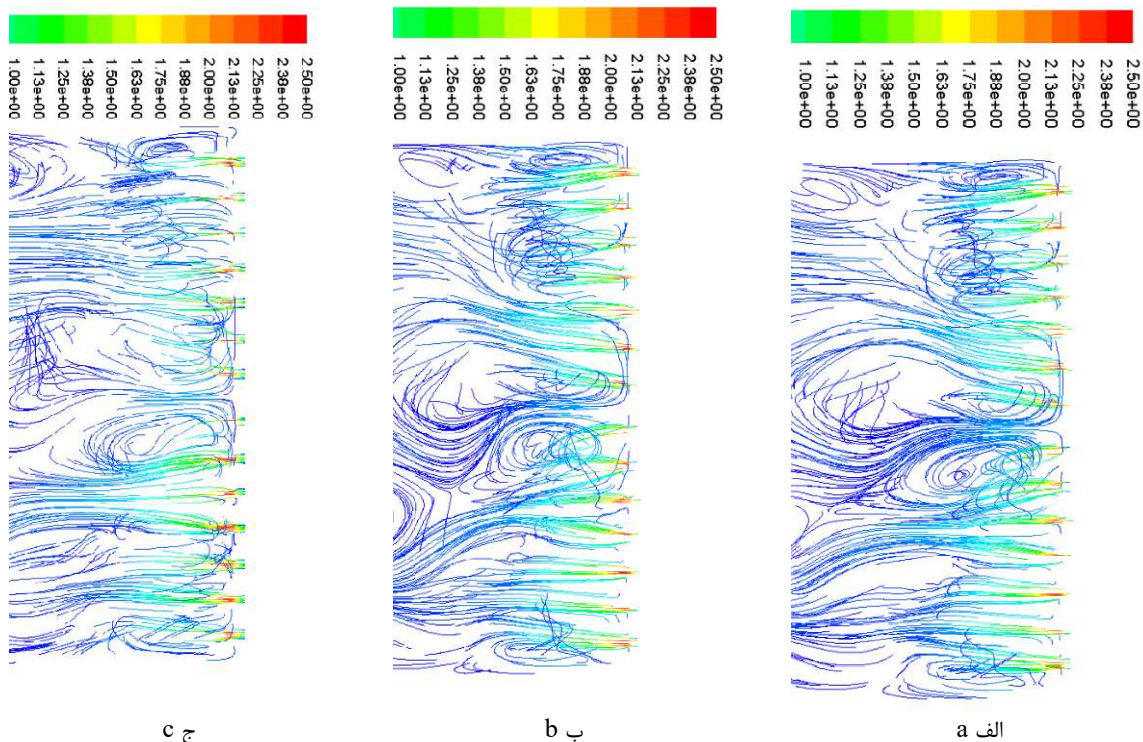




ج

شکل ۸- مقایسه کانتورهای دما در مرکز کوره ریفر برای الف) شبیه‌سازی ۱ ب) شبیه‌سازی ۲ ج) شبیه‌سازی ۳
 Figure 8- comparison of temperature contours in the middle of reformer furnace for a) simulation 1 b) simulation 2 c) simulation 3

شکل (۹) کانتور جریان گاز داخل کوره برای شبیه‌سازی ۱ و ۲ و ۳ روی صفحه میانی کوره را نشان می‌دهد. مقایسه جریان گاز در سه شبیه‌سازی نشان می‌دهد که تغییر ضرایب انتشار تأثیری بر جریان گاز ندارد و همچنین افزایش شدت جریان سوخت در شبیه‌سازی‌های ۲ و ۳ تأثیر چندانی بر خطوط جریان نداشته‌است.



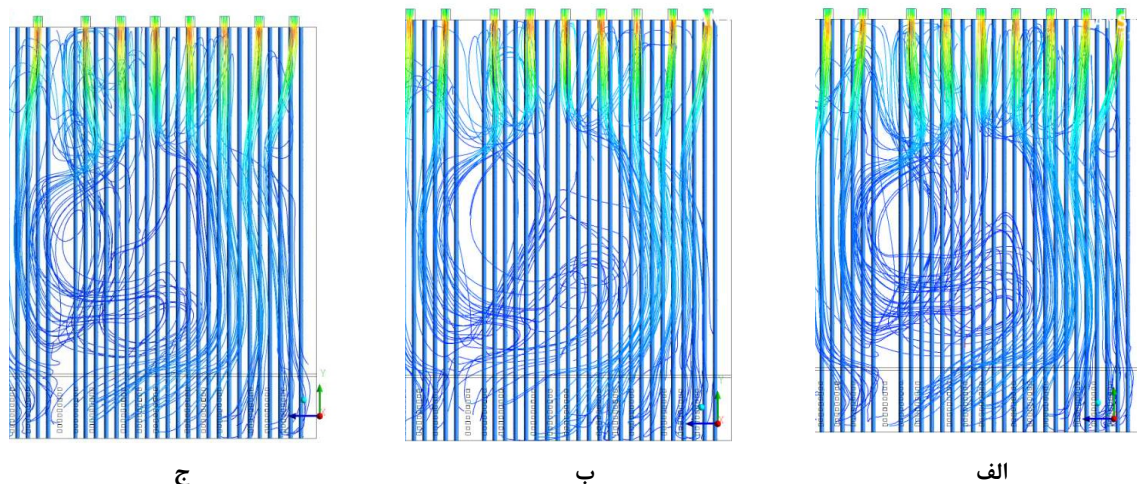
ج

ب

الف

شکل ۹- مقایسه مسیر جریان گاز در مرکز کوره ریفر برای الف) شبیه‌سازی ۱ ب) شبیه‌سازی ۲ ج) شبیه‌سازی ۳
 Figure 9- comparison of gas streamlines in the middle of reformer furnace for a) simulation 1 b) simulation 2 c) simulation 3

شکل ۱۰ مقایسه خطوط جریان گاز از مشعل‌های میانی ریفرمر برای هر سه شبیه‌سازی نشان داده شده است. در هر سه شبیه‌سازی جریان به داخل ریفرمر منحرف می‌شود و به صورت مستقیم از تونل خارج می‌شود. دلیل انحراف جریان در این مشعل‌ها، جریان‌های چرخشی گاز در کناره‌های دیواره کوره است. چرخش گازهای حاصل از احتراق در کوره سبب توزیع یکنواخت دما می‌شود.



شکل ۱۰- مقایسه مسیر جریان گاز از مشعل‌های میانی کوره برای الف) شبیه‌سازی ۱ ب) شبیه‌سازی ۲ ج) شبیه‌سازی ۳
Figure 10- comparison of gas streamlines in the middle of furnace burner for a) simulation 1 b) simulation 2 c) simulation 3

تأثیر پوشش دیواره کوره

تاکنون اثبات شد با افزایش عمر ریفرمر و کاهش ضرایب انتشار، میزان مصرف سوخت در کوره افزایش می‌یابد و تولید گاز سنتز در لوله نیز کاهش می‌یابد. بنابراین به جهت افزایش ضرایب انتشار پیشنهاد استفاده از پوشش‌های سرامیکی برای دیواره کوره مورد بررسی قرار می‌گیرد. شبیه‌سازی ۳ مجدد با افزایش ضریب نشر دیواره کوره انجام شد و فقط ضریب انتشار دیواره کوره از ۰/۴ تا ۰/۹ افزایش یافت. جدول (۹) مقایسه خروجی لوله و کوره برای شبیه‌سازی ۳ و کوره با پوشش سرامیکی را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد، استفاده از پوشش سرامیکی سبب افزایش دمای گاز خروجی از لوله به میزان حدود ۵ درجه سلسیوس می‌شود و هیدروژن بیشتری تولید و متان بیشتری مصرف شده است. ضریب انتشار تأثیر جدی بر انتقال حرارت تابشی دارد و محققان تلاش زیادی جهت افزایش انتقال حرارت تابشی در کوره‌ها با تغییر ضریب انتشار دیواره‌ها انجام دادند. هلاندر^۱ [۲۹] در سال ۱۹۸۷ پوشش سرامیکی روی دیواره کوره استفاده کرد و انرژی مصرفی کوره ۳۰ تا ۱۵ درصد کاهش یافت و عمر کوره ۱۰۰ درصد افزایش یافت. بنکو^۲ [۳۰] در سال ۲۰۰۲ با استفاده از پوشش سرامیکی با نام آن کوت^۳ تولید شده از سیلیکون کاربید روی دیواره کوره آجر پزی ضریب انتشار دیواره را افزایش دادند و یکنواختی دما در کوره بهبود یافت و سرعت گرم شدن کوره نیز افزایش یافته است. ۴/۸ درصد مصرف گاز طبیعی به عنوان سوخت کاهش یافته است. در شبیه‌سازی با داده‌های طراحی ضریب انتشار دیواره کوره در ابتدا ۰/۸ است و در طول زمان کاهش می‌یابد. در جدول (۱۰) نتیجه تغییر دمای سطح لوله‌ها با تغییر ضریب انتشار دیواره کوره در سه ضریب ۰/۸، ۰/۴، و ۰/۹ نشان داده شده است و افزایش چشمگیر دمای لوله‌ها با افزایش ضریب نشر و استفاده از پوشش مشاهده شد. در جدول (۱۰) لوله‌ها با شماره معرفی شده است که محل این لوله‌ها در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

¹ Hellander

² Benko

³ ENECOAT

جدول ۹- مقایسه دمای سطح لوله‌ها در حالت عملیاتی با حالت پوشش سرامیکی

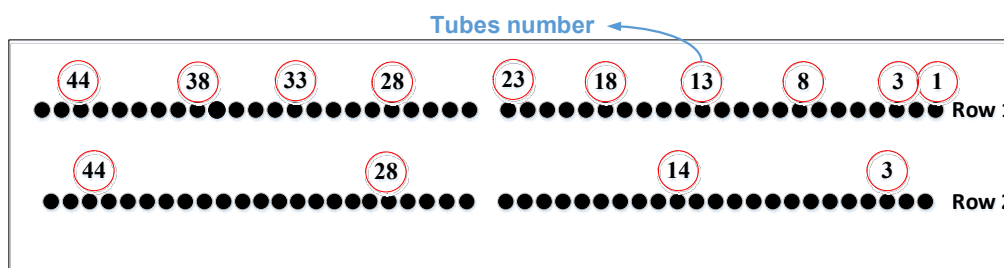
Table 9- comparison of tube skin temperature in operating condition and ceramic cpating case

| Parameters | Ceramic coating | Simulation 3 |
|--------------------------------|-----------------|--------------|
| Temperature (K) | 978.3 | 973.06 |
| H ₂ mole fraction | 0.305 | 0.294 |
| CH ₄ mole fraction | 0.217 | 0.224 |
| CO ₂ mole fraction | 0.056 | 0.058 |
| CO mole fraction | 0.034 | 0.032 |
| H ₂ O mole fraction | 0.388 | 0.4 |

جدول ۱۰- تأثیر افزایش ضریب انتشار بر دمای سطح خارجی لوله در شرایط طراحی

Table 10-effect of emissivity coefficient increasing on the skin tube temperature in design condition

| Tube No. | Ceramic coating ($\epsilon=0.9$) | Design condition ($\epsilon=0.8$) | Design condition ($\epsilon=0.4$) |
|----------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 44 | 910.43 | 908.05 | 840.33 |
| 38 | 911.09 | 907.79 | 839.80 |
| 33 | 911.20 | 908.18 | 840.23 |
| 28 | 909.71 | 906.90 | 839.92 |
| 23 | 910.40 | 908.28 | 840.09 |
| 18 | 909.85 | 907.77 | 839.78 |
| 13 | 910.90 | 908.38 | 839.55 |
| 8 | 909.77 | 907.54 | 839.98 |
| 3 | 894.194 | 840.24 | 890.24 |



شکل ۱۱- محل لوله‌ها در ریفرمر (از نمای بالا)

Figure 11- the location of tubes in the reformer (top view)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، بخش تابش ریفرمر بخار متان پتروشیمی زاگرس به صورت کوپل لوله و کوره به صورت سه بعدی با روش دینامیک سیال محاسباتی با نرم‌افزار فلوئنت شبیه‌سازی شد. نتایج شبیه‌سازی بر داده‌های طراحی و عملیاتی صنعتی منطبق بود و مدل اعتبارسنجی شد. علاوه بر آن به جهت بررسی و اعتبارسنجی پروفایل‌های دما و جزء مولی ترکیبات داخل لوله، نتایج با نتیجه شبیه‌سازی ریفرمر آگویور و همکاران [۱۶] مورد مقایسه قرار گرفت و پروفایل‌ها نیز اعتبارسنجی شدند. ضرایب نشر حالت طراحی (در زمان راه‌اندازی واحد) ۰/۹ برای لوله و ۰/۸ برای دیواره کوره و ۰/۶ دیواره تونل است و پس از گذشت سال‌ها (ده سال) ضرایب نشر عملیاتی لوله ۰/۷۵ و دیواره کوره ۰/۴ و دیواره تونل ۰/۳۵ رسیده است. کاهش ضرایب انتشار در کوره سبب کاهش انتقال انرژی تابشی و کاهش دمای سطح لوله و کاهش دمای گاز داخل لوله و دود خروجی می‌شود که به تبع میزان تولید

هیدروژن کاهش می‌یابد. بیشترین تأثیر را ضریب تابش دیواره کوره دارد، تحقیقات نشان داد که کاهش ۰/۲ ضریب انتشار دیواره کوره حدود ۲۰ درجه سلسیوس دمای دود را کاهش می‌دهد. استفاده از پوشش‌های سرامیکی برای دیواره کوره سبب افزایش ضریب انتشار دیواره و افزایش راندمان حرارتی کوره می‌شود. استفاده از پوشش در حالت عملیاتی و افزایش ضریب نشر دیواره تا ۰/۹ در شبیه‌سازی حالت عملیاتی سبب افزایش دمای لوله حدود ۸ درجه سلسیوس و افزایش تولید هیدروژن حدود ۶/۳ درصد و کاهش متان مصرف شده حدود ۱۰/۲ نسبت به حالت عملیاتی با ضریب نشر دیواره کوره معادل ۰/۷۵ می‌شود. بنابراین استفاده از پوشش سرامیکی و افزایش ضریب تشعشع برای دیواره کوره پیشنهاد می‌شود.

قدردانی و تشکر

نویسنده از حمایت مالی و معنوی مجتمع پتروشیمی زاگرس برای حمایت از این پژوهش تقدیر می‌کنند.

منابع

- [1] M. Sun, L. Duan, Y. Zhou, H. Zhang, L. Huang, and N. Zheng, "Study on a novel hydrogen purification approach base on methane steam reforming process with CO-preferential oxidation and CO₂ removal," *Applied Energy*, vol. 377, p. 124727, Oct. 2024.
- [2] V. Oldenbroek, S. Wijtzes, K. Blok, and A. J. M. van Wijk, "Fuel cell electric vehicles and hydrogen balancing 100 percent renewable and integrated national transportation and energy systems," *Energy Conversion and Management: X*, vol. 9, p. 100077, Mar. 2021.
- [3] R. Chaubey, S. Sahu, O. O. James, and S. Maity, "A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 23, pp. 443–462, Jul. 2013.
- [4] M. A. Ifticene, K. Yan, and Q. Yuan, "Fueling a carbon-zero future: Igniting hydrogen production from petroleum reservoirs via in-situ combustion gasification," *Energy Conversion and Management*, vol. 298, p. 117770, Dec. 2023.
- [5] A. M. El Hajj Chehade, E. A. Daher, J. C. Assaf, B. Riachi, and W. Hamd, "Simulation and optimization of hydrogen production by steam reforming of natural gas for refining and petrochemical demands in Lebanon," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 58, Oct. 2020.
- [6] A. Mehmeti, A. Angelis-Dimakis, G. Arampatzis, S. McPhail, and S. Ulgiati, "Life Cycle Assessment and Water Footprint of Hydrogen Production Methods: From Conventional to Emerging Technologies," *Environments*, vol. 5, no. 2, p. 24, Feb. 2018.
- [7] M. HALABI, M. DECROON, J. VANDERSCHAAF, P. COBDEN, and J. SCHOUTEN, "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer," *Chemical Engineering Journal*, vol. 137, no. 3, pp. 568–578, Apr. 2008.
- [8] P. Liu, C. Chu, I. Alsheikh, S.R. Gubba, S. Saxena, O. Chatakonda, J.W. Kloosterman, F. Liu and W.L. Roberts., "Soot production in high pressure inverse diffusion flames with enriched oxygen in the oxidizer stream," *Combustion and Flame*, vol. 245, pp. 112378–112378, Sep. 2022.
- [9] A. A. D. Zare, M. Yari, H. Nami, and F. Mohammadkhani, "Low-carbon hydrogen, power and heat production based on steam methane reforming and chemical looping combustion," *Energy Conversion and Management*, vol. 279, p. 116752, Mar. 2023.
- [10] Y. Xia, J. Xu, R. Xia, H. Xu and S. Xing., "Research Progress of Thermodynamic Simulation for Methane Dry Reforming," *Academic Journal of Engineering and Technology Science*, vol. 3, pp. 101–109.
- [11] X.Tao, M. Bai, X. Li, H.Long, S. Shang, Y. Yin and X. Dai "CH₄-CO₂ reforming by plasma – challenges and opportunities," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, no. 2, pp. 113–124, Apr. 2011.
- [12] L. G. Pinaeva and A. S. Noskov, "The modern level of catalysts and technologies for natural gas conversion to syngas," *Kataliz v promyshlennosti*, vol. 21, no. 5, pp. 308–330, Sep. 2021.
- [13] A. Mirvakili, Safia Hamoudi, A. Jamekhorshid, M. Gholipour, and R. Karami, "CFD simulation and optimization of turning different waste gases into energy in an industrial steam methane reformer," vol. 147, pp. 104939–104939, Jun. 2023.
- [14] S. Hamoudi, A. Mirvakili, A. Jamekhorshid, and M. Gholipour, "Simulation and performance improvement of an industrial steam methane reformer: depreciation and ceramic coating effects," *Combustion Theory and Modelling*, pp. 1–23, Feb. 2023.
- [15] L. Lao, A. Aguirre, A. Tran, Z. Wu, H. Durand, and P. D. Christofides, "CFD modeling and control of a steam methane reforming reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 148, pp. 78–92, Jul. 2016.

- [16] A. Tran, A. Aguirre, H. Durand, M. Crose, and P. D. Christofides, "CFD modeling of an industrial-scale steam methane reforming furnace," *Chemical Engineering Science*, vol. 171, pp. 576–598, Nov. 2017.
- [17] D. Pashchenko, "Effect of the geometric dimensionality of computational domain on the results of CFD-modeling of steam methane reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 18, pp. 8662–8673, May 2018.
- [18] A. Tran, A. Aguirre, M. Crose, H. Durand, and P. D. Christofides, "Temperature balancing in steam methane reforming furnace via an integrated CFD/data-based optimization approach," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 104, pp. 185–200, Sep. 2017.
- [19] D. Pashchenko, "Numerical study of steam methane reforming over a pre-heated Ni-based catalyst with detailed fluid dynamics," *Fuel*, vol. 236, pp. 686–694, Jan. 2019.
- [20] Z. Zhang, P. Jia, G.-Y. Zhong, J. Liang, and G. Li, "Numerical study of exhaust reforming characteristics on hydrogen production for a marine engine fueled with LNG," vol. 124, pp. 241–249, Sep. 2017.
- [21] Dmitry Pashchenko, "Flow dynamic in a packed bed filled with Ni-Al₂O₃ porous catalyst: Experimental and numerical approach," *Aiche Journal*, vol. 65, no. 5, pp. e16558–e16558, Feb. 2019.
- [22] D. Pashchenko, "Experimental investigation of synthesis gas production by methane reforming with flue gas over a NiO-Al₂O₃ catalyst: Reforming characteristics and pressure drop," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 14, pp. 7073–7082, Mar. 2019.
- [23] D. Pashchenko and I. Makarov, "Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: Experimental and thermodynamic analysis," *Energy*, vol. 222, p. 119993, May 2021.
- [24] A. K. Ray, S. K. Sinha, Y. N. Tiwari, J. Swaminathan, G. Das, S. Chaudhuri, and R. Singh., "Analysis of failed reformer tubes," *Engineering Failure Analysis*, vol. 10, no. 3, pp. 351–362, Jun. 2003.
- [25] P. Farnell, "Modern techniques for optimization of primary reformer operation," *Ammonia Plant Safety and Related Facilities*, vol. 37, pp. 261–274, 1997.
- [26] A. Kumar, M. Bâldea, and T. F. Edgar, "A physics-based model for industrial steam-methane reformer optimization with non-uniform temperature field," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 105, pp. 224–236, Oct. 2017.
- [27] A. Kumar, M. Baldea, T. F. Edgar, and O. A. Ezekoye, "Smart Manufacturing Approach for Efficient Operation of Industrial Steam-Methane Reformers," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 16, pp. 4360–4370, Jan. 2015.
- [28] M. E. Taskin, A. G. Dixon, M. Nijemeisland, and E. H. Stitt, "CFD Study of the Influence of Catalyst Particle Design on Steam Reforming Reaction Heat Effects in Narrow Packed Tubes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 16, pp. 5966–5975, Jul. 2008.
- [29] J. Hellander. Ceramic Coatings - Reheat Furnace Applications [J], *Iron & Steel Engineer*, 1987, 64(6): 40-43.
- [30] I. Benko, High infrared emissivity coating for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces [J], *International Journal of Global Energy Issues*, 2002, 17(17): 60-68.

English Abstract

Investigation the effect of emissivity coefficient changing and ceramic coating utilization on the synthesis gas production of steam methane reformer

Azadeh Mirvakili^{1*}

1- Chemical Engineering Department, Faculty of Petroleum, Gas and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran, mirvakili@pgu.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2025/01/10, Received in revised form: 2025/02/08, Accepted: 2025/02/24)

The methane steam reforming reaction is highly endothermic, thus the tubes full of catalysts are placed in the furnace. Due to the dominance of radiation heat transfer in the reformer furnace, one of the most important parameters in increasing the efficiency of the reformer is the emissivity coefficient of the furnace wall and tubes, which over time has caused a decrease in the thermal efficiency of the furnace and a decrease in the hydrogen production in the reformer. In this study, the effect of changing the emissivity coefficients of the furnace wall, tunnel and tubes on the synthesis gas production efficiency, especially hydrogen inside the tube and the reformer furnace outlet temperature has been studied. The Zagros Petrochemical reformer furnace was simulated in three dimensions using computational fluid dynamics and validated with industrial data. The results showed that a decrease in the emissivity coefficient during ten years of furnace use causes a 3% decrease in hydrogen production and a 3% increase in residual methane at the tube outlet. To increase the efficiency of the furnace, the use of ceramic coatings was investigated and the results showed that increasing the wall emissivity to 0.9 increased the skin tube temperature and outlet gas by about 8 degrees Celsius, increased hydrogen production by about 6.3 percent, and reduced methane consumption by about 10.2 percent compared to the operating condition.

Keywords: Steam reformer; Furnace; Emissivity coefficient; Ceramic coating; Radiation energy