

## ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΡΕΥΣΤΟΣΤΕΡΕΑΣ ΚΛΙΝΗΣ ΜΕ ΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗ ΡΟΦΗΤΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗ ΑΤΜΟΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΔΡΑΣΗ

**Θ. Παπαλάς<sup>1</sup>, Α. Αντζάρα<sup>1</sup>, Α. Λεμονίδου<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Ελλάδα

(\*[alemonidou@auth.gr](mailto:alemonidou@auth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση της ροφητικά ενισχυμένης ατμοαναμόρφωσης μεθανίου με χημική ανάδραση σε ένα σύστημα αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης με ανακυκλοφορία, χρησιμοποιώντας υλικά βασισμένα στο CaO και στο NiO ως ροφητικό υλικό CO<sub>2</sub> και υλικό μεταφοράς οξυγόνου-καταλύτη αναμόρφωσης αντίστοιχα. Ο σχεδιασμός και η υπολογιστική μοντελοποίηση του συστήματος πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του προσομοιωτή χημικών διεργασιών *Aspen Plus*®V9. Το στάδιο αναμόρφωσης μελετήθηκε ως ένας αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης με φυσαλίδες, ο οποίος προσομοιάστηκε διαιρώντας τον αξονικά σε τρεις συστοιχίες παράλληλα συνδεδεμένων μοντέλων RCSTR και RPFR, που αναπαριστούσαν τις φάσεις του αιωρήματος και των φυσαλίδων αντίστοιχα. Το στάδιο της αναγέννησης σχεδιάστηκε ως ένας ανοδικός αντιδραστήρας, που μοντελοποιήθηκε με μια κατά σειρά συστοιχία τεσσάρων μοντέλων RCSTR. Επιτεύχθηκε η παραγωγή ~210 Nm<sup>3</sup>/hr H<sub>2</sub> καθαρότητας 95% (επί ξηρής βάσης) με τη μετατροπή του 93.4% της τροφοδοσίας CH<sub>4</sub> και μια απόδοση σε H<sub>2</sub> ίση με 80.2%. Τα στερεά υλικά μεταφοράς οξυγόνου και ρόφησης παρουσίασαν μετατροπές 100% και 83.2% αντίστοιχα στον αναμορφωτή με πλήρη αναγέννησή τους στο δεύτερο στάδιο και την ταυτόχρονη ανάκτηση ~55 Nm<sup>3</sup>/hr CO<sub>2</sub> καθαρότητας 97.1%. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης έδειξαν μικρή απόκλιση από την θερμοδυναμική ισορροπία, η οποία αποδίδεται κυρίως στην ποσότητα αερίου που εισέρχεται στον αναμορφωτή με τη μορφή φυσαλίδων.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το H<sub>2</sub> αποτελεί ένα πρωταρχικό βιομηχανικό αέριο με ευρεία εφαρμογή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή διάφορων χημικών και πετροχημικών προϊόντων. Μακροπρόθεσμα, μπορεί να συγκαταλεχθεί ως τον πλέον υποσχόμενο φορέα ενέργειας, καθώς η καύση του έχει υψηλή ενεργειακή απόδοση και μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα. Η κυρίαρχη τεχνολογία παραγωγής του H<sub>2</sub> σε βιομηχανική κλίμακα είναι η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, μια διεργασία ιδιαίτερα ενεργοβόρα και με μεγάλο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Πολλαπλά στάδια αντίδρασης (αναμορφωτής, αντιδραστήρες μετάθεσης νερού) και διαχωρισμού απαιτούνται για την επίτευξη υψηλής καθαρότητας και την αύξηση της απόδοσης σε H<sub>2</sub>. Η ανάγκη επίλυσης αυτών των προβλημάτων οδήγησε στον συνδυασμό της συμβατικής ατμοαναμόρφωσης μεθανίου με την επί τόπου δέσμευση του CO<sub>2</sub> και την τεχνολογία της χημικής ανάδρασης. Η εντατικοποιημένη διεργασία της Ροφητικά Ενισχυμένης Ατμοαναμόρφωσης Μεθανίου με Χημική Ανάδραση (Sorption Enhanced Chemical Looping Steam Methane Reforming, SE-CL-SMR) συνδυάζει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και μετάθεσης νερού στον ίδιο αντιδραστήρα με τον επί τόπου διαχωρισμό του παραγόμενου CO<sub>2</sub> από ένα στερεό ροφητικό υλικό βασισμένο στο CaO οδηγώντας την ολική αντίδραση σε υψηλότερες μετατροπές CH<sub>4</sub> και συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>. Επιπλέον, γίνεται χρήση ενός υλικού μεταφοράς οξυγόνου (Oxygen transfer material – OTM) βασισμένο στο NiO, το οποίο ανάγεται από το CH<sub>4</sub> προς μεταλλικό Ni και δρα ως καταλύτης για την αντίδραση αναμόρφωσης. Το κορεσμένο σε CO<sub>2</sub> ροφητικό υλικό αναγεννάται στη συνέχεια σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα σε υψηλές θερμοκρασίες, με τις θερμικές απαιτήσεις να καλύπτονται εν μέρει από την ισχυρά εξώθερμη επανοξείδωση του OTM <sup>[1]</sup>. Τα δύο στάδια της διεργασίας SE-CL-SMR μπορούν να λειτουργήσουν σε

ένα σύστημα αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης με ανακυκλοφορία, για να είναι δυνατή η αδιάλειπτη παραγωγή  $H_2$ .

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της διεργασίας SE-CL-SMR μέσω του προγράμματος *Aspen Plus*®V9 σε ένα σύστημα δυο διασυνδεδεμένων ρευστοστερεών κλινών, όπου η μια προσομοιάζεται ως αντιδραστήρας με φυσαλίδες για την εφαρμογή του σταδίου αναμόρφωσης, ενώ η άλλη ως ανοδικός αντιδραστήρας για τη διεξαγωγή της αναγέννησης των υλικών.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ως ροφητικό υλικό  $CO_2$  χρησιμοποιήθηκε  $CaO$  ενισχυμένο με  $CaZrO_3$  και 66 % κ.β. περιεκτικότητα σε  $CaO$ , ενώ ως OTM - καταλύτης αναμόρφωσης επιλέχθηκε υλικό βασισμένο στο  $NiO$ , στηριγμένο σε φορέα  $ZrO_2$  με φόρτιση 40% κ.β. Η επιλογή των υλικών αυτών βασίστηκε στην ικανοποιητική απόδοσή τους σε πειράματα SE-CL-SMR σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας<sup>[2]</sup>. Τα δύο υλικά αναμίχθηκαν μηχανικά με λόγο  $NiO$  προς  $CaO$  στο μίγμα ίσο με 0.5 και κατατάσσονται στην πρώτη κατηγορία σωματιδίων σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Geldart<sup>[4]</sup>.

Για την επίτευξη κατάστασης ρευστοαιώρησης με εμφάνιση διακριτών φυσαλίδων, η φαινομενική ταχύτητα της αέριας τροφοδοσίας  $U_0$  πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ελάχιστη ταχύτητα εμφάνισης φυσαλίδων  $U_{mb}$ <sup>[3]</sup>, η οποία θεωρήθηκε ότι είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης  $U_{mf}$ . Η μοντελοποίηση του αντιδραστήρα βασίζεται στη θεωρία των δύο φάσεων, η οποία υποδεικνύει τη συνύπαρξη μιας φάσης αιωρήματος, όπου επικρατεί τέλεια ανάμιξη μεταξύ αερίων και στερεών και μιας φάσης φυσαλίδων που κινείται σαν ένα έμβολο στην αξονική διεύθυνση της κλίνης. Για την εφαρμογή αυτής της θεωρίας στο πρόγραμμα *Aspen Plus*®V9, η κλίση διαιρείται αξονικά σε ζώνες, όπου κάθε μία αποτελείται από ένα μοντέλο RCSTR και ένα μοντέλο RPFTR, παράλληλα συνδεδεμένα μεταξύ τους, αναπαριστώντας τις φάσεις του αιωρήματος και των φυσαλίδων αντίστοιχα<sup>[4]</sup>. Τα διάφορα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα υπολογίζονται μέσω κατάλληλων συσχετίσεων της βιβλιογραφίας (Πίνακας 1). Η διάμετρος των φυσαλίδων  $d_b$  υπολογίστηκε από το μοντέλο των Choi et al.<sup>[5]</sup> και θεωρείται ότι παραμένει σταθερή και ίση με την τιμή της στη μέση του αντιδραστήρα. Στην έξοδο κάθε ζώνης που χωρίζεται ο αντιδραστήρας, λαμβάνεται υπόψη η τάση των αέριων να μεταφέρονται μεταξύ των φάσεων αιωρήματος και φυσαλίδων, καθώς και μιας τρίτης διακριτής φάσης (cloud) που προκύπτει λόγω της υψηλής ταχύτητας των φυσαλίδων<sup>[3, 4]</sup>. Η θερμοκρασία και η πίεση του αντιδραστήρα θεωρηθήκαν σταθερές και ίσες με 650 °C και 1 atm αντίστοιχα.

Στην περίπτωση του ανοδικού αντιδραστήρα, απαιτείται μια φαινομενική ταχύτητα εισόδου  $U_0$  μεγαλύτερη από την οριακή ταχύτητα των στερεών σωματιδίων  $U_t$ , για να επιτευχθεί η έξοδος τους από την κορυφή της κλίνης<sup>[3]</sup>. Με την υψηλή ταχύτητα επιτυγχάνεται τέλεια ανάμιξη μεταξύ αερίων και στερεών συστατικών σε όλο το μήκος του αντιδραστήρα, επιτρέποντας την προσομοίωση της με μια κατά σειρά συστοιχία τεσσάρων μοντέλων RCSTR. Το πρώτο μοντέλο αναπαριστά την πυκνή ζώνη του αντιδραστήρα, όπου το κλάσμα στερεών  $\varepsilon_{sd}$  θεωρείται σταθερό και ίσο με 0.19, ενώ τα υπόλοιπα μοντέλα προσομοιώνουν την αραιή ζώνη, όπου το κλάσμα μειώνεται εκθετικά με το ύψος της κλίνης (Εξίσωση (1))<sup>[3]</sup>. Λαμβάνοντας υπόψη το ολικό ισοζύγιο μάζας του αντιδραστήρα και την παραδοχή ότι η αραιή ζώνη διαιρείται σε ίσα τμήματα<sup>[6]</sup>, μπορεί να βρεθεί το κλάσμα στερεών που αντιστοιχεί σε κάθε μοντέλο RCSTR. Ο αντιδραστήρας αναγέννησης λειτουργεί αδιαβατικά σε πίεση 1 atm, για να προσδιοριστεί ο βαθμός κάλυψης των θερμικών απαιτήσεων της ασβεστοποίησης του  $CaCO_3$  από την οξείδωση του  $Ni$ , ενώ σε μεγαλύτερο ύψος προσφέρεται θερμότητα εξωτερικά για να την πλήρη αναγέννηση του ροφητικού.

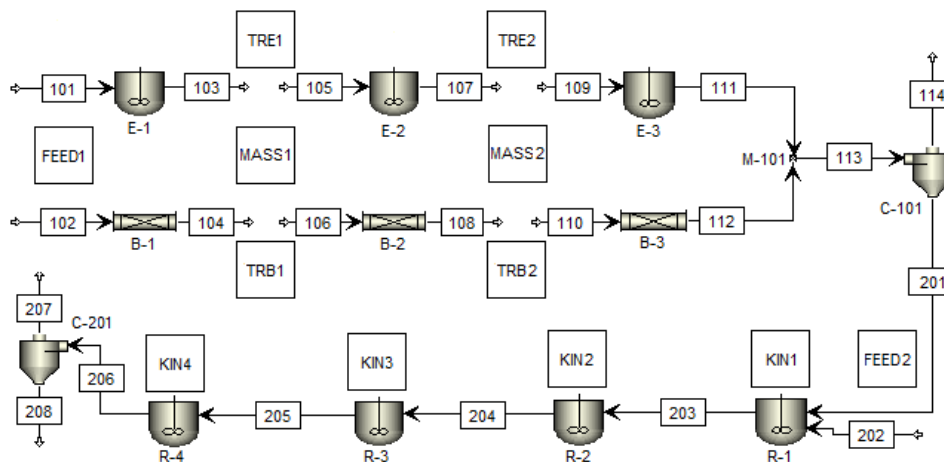
$$\varepsilon_{si} = \varepsilon_s^* - \frac{(\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*)}{a \times (z_i - z_{i-1})} \times [\exp(-a \times z_i) - \exp(-a \times z_{i-1})] \quad (1)$$

**Πίνακας 1.** Εξισώσεις υδροδυναμικού μοντέλου αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

Παράμετρος	Εξίσωση	Αναφορά
Διάμετρος φυσαλίδων*	$\left[ \frac{d_{b0} - d_{b,eq}}{d_b - d_{b,eq}} \right]^{10} \left[ \frac{(d_{b0}^{1/2} - d_{b,eq}^{1/2})(d_b^{1/2} + d_{b,eq}^{1/2})}{(d_b^{1/2} - d_{b,eq}^{1/2})(d_{b0}^{1/2} + d_{b,eq}^{1/2})} \right]^{10} =$ $= \exp(0.2(h/a + d_b^{1/2} - d_{b0}^{1/2}))$	[5]
Διάμετρος φυσαλίδων στην έξοδο ενός πορώδους κατανομέα αερίων	$d_{b0} = \frac{2.78}{g} \times (U_o - U_{mf})^2$	[3]
Ταχύτητα φυσαλίδων	$U_b = U_o - U_{mb} + 0.711 \times (g \times d_b)^{0.5}$	[3]
Κλάσμα φυσαλίδων στην κλίνη	$\sigma = \frac{U_o - U_{mb}}{U_b - U_{mb}}$	[3]
Κλάσμα κενού κλίνης	$\varepsilon_f = \sigma \times \varepsilon_b + (1 - \sigma) \times \varepsilon_e$	[3]
Επέκταση και όγκος κλίνης	$L_f = \frac{L_m \times (1 - \varepsilon_m)}{\varepsilon_f} \quad V_R = L_f \times \frac{\pi \times D_R^2}{4}$	[3]
Όγκος μοντέλων RPFR και RCSTR	$V_{RPFR} = \frac{V_R \times \sigma \times \varepsilon_b}{n_{stages}} \quad V_{RCSTR} = \frac{V_R \times (1 - \sigma) \times \varepsilon_e}{n_{stages}}$	[4]
Συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ φυσαλίδων και cloud	$K_{bcj} = 4.5 \times \left( \frac{U_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \times \left( \frac{D_j^{1/2} \times g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right)$	[3]
Συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ cloud και αιωρήματος	$K_{cej} = 6.77 \times \left( \frac{D_j \times \varepsilon_{mf} \times U_{br}}{d_b^3} \right)^{1/2}$	[3]
Συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ αιωρήματος και φυσαλίδων	$\frac{1}{K_{bej}} = \frac{1}{K_{bcj}} + \frac{1}{K_{cej}}$	[3]

\*Οι παράμετροι α, b, d<sub>b,eq</sub> λαμβάνονται επίσης από την αναφορά [5].

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται το μοντέλο που κατασκευάζεται στο πρόγραμμα Aspen Plus®V9 για την προσομοίωση των δύο αντιδραστήρων. Εκτός από τα μοντέλα RCSTR και RPFR, χρησιμοποιούνται CALCULATOR BLOCKS για την εύρεση των υδροδυναμικών χαρακτηριστικών των δύο κλινών, καθώς και για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας στην έξοδο κάθε ζώνης του αναμορφωτή. Επιπλέον χρησιμοποιούνται TRANSFER BLOCKS για την διατήρηση των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης και της σύστασης των ρευμάτων σε στερεά συστατικά μεταξύ των ζωνών.



**Σχήμα 1.** Μοντέλο προσομοίωσης της ροφητικά ενισχυμένης ατμοαναμόρφωσης μεθανίου με χημική ανάδραση στο πρόγραμμα Aspen Plus®V9.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους δύο αντιδραστήρες περιγράφονται από κινητικές εξισώσεις της βιβλιογραφίας (Πίνακας 2). Ένα μοντέλο της μορφής Langmuir - Hinshelwood <sup>[7]</sup> χρησιμοποιείται για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και WGS, ενώ οι αντιδράσεις αναγωγής του NiO και οξείδωσης του Ni περιγράφονται μέσω του μοντέλου συρρικνούμενου πυρήνα <sup>[8]</sup>, οι οποίες υφίστανται κατάλληλη επεξεργασία μέσω της θεωρίας των Porrazzo et al. <sup>[6]</sup>. Το μοντέλο των Martinez et al. <sup>[9]</sup> χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ασβεστοποίηση του CaCO<sub>3</sub>, ενώ η ενανθράκωση του CaO θεωρείται ότι φτάνει στην ισορροπία, η σταθερά της οποίας βρίσκεται από τις πρότυπες ελεύθερες ενέργειες Gibbs σχηματισμού των συστατικών της αντίδρασης.

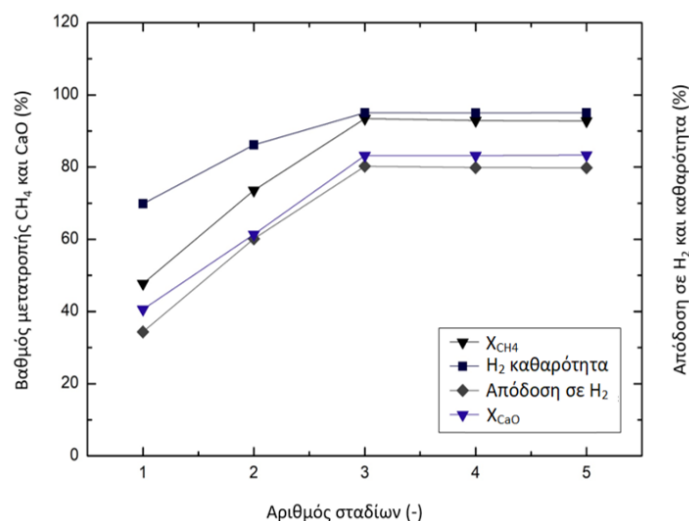
**Πίνακας 2.** Κινητικές εξισώσεις των αντιδράσεων του συστήματος.

α/α	Αντίδραση	Κινητική εξίσωση	Αναφορά
1	$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow 3H_{2(g)} + CO_{(g)}$	$r_1 = \frac{\rho_{b,OTM} \times k_1}{\varepsilon} \times \frac{P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 \times P_{CO}}{K_R}}{P_{H_2O}^{1.596}}$	[7]
2	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	$r_2 = \frac{\rho_{b,OTM} \times k_2}{\varepsilon} \times \frac{P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} \times P_{CO_2}}{K_S}}{P_{H_2O}}$	[7]
3	$4NiO_{(s)} + CH_{4(g)} \rightarrow 4Ni_{(s)} + 2H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$	$r_3 = \frac{3 \times (1 - \varepsilon) \times k_3 \times C_{CH_4}^{0.8} \times (1 - X_{NiO})^{2/3}}{R_c \times \varepsilon}$	[8]
4	$NiO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Ni_{(s)} + H_2O_{(g)}$	$r_4 = \frac{3 \times (1 - \varepsilon) \times k_4 \times C_{H_2}^{0.5} \times (1 - X_{NiO})^{2/3}}{R_c \times \varepsilon}$	[8]
5	$Ni_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow NiO_{(s)}$	$r_6 = \frac{3 \times (1 - \varepsilon) \times k_6 \times C_{O_2}^{0.2} \times (1 - X_{Ni})^{2/3}}{R_c \times \varepsilon}$	[8]
6	$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$	$r_7 = \frac{\rho_{b,sorb} \times k_7}{M_w \times \varepsilon} \times (C_{CO_2,eq} - C_{CO_2}) \times (1 - X_{CaCO_3})^{2/3}$	[9]

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται η μεταβολή στο βαθμό μετατροπής της τροφοδοσίας και του ροφητικού, καθώς και η απόδοση και καθαρότητα του H<sub>2</sub> συναρτήσει του αριθμού σταδίων που διαιρείται αξονικά ο αντιδραστήρας αναμόρφωσης για την επιλογή του βέλτιστου αριθμού σταδίων. Στην έξοδο κάθε ζώνης του αναμορφωτή, ένα μέρος της τροφοδοσίας που εισέρχεται στην κλίνη με τη μορφή φυσαλίδων μεταφέρεται στο αιώρημα. Παρόλα αυτά, μια μικρή ποσότητα αερίων συστατικών θα διαπεράσουν την κλίνη χωρίς να αντιδράσουν. Η ποσότητα αυτή μειώνεται, αυξάνοντας τον αριθμό σταδίων που διαιρείται ο αντιδραστήρας και άρα τον αριθμό των περιπτώσεων που λαμβάνονται υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η κινούσα δύναμη των φαινομένων αυτών είναι το γινόμενο του συντελεστή μεταφοράς μάζας μεταξύ αιωρήματος και φυσαλίδων του κάθε αερίου συστατικού με τη διαφορά των συγκεντρώσεων του στις δύο φάσεις. Ενώ ο συντελεστής μεταφοράς μάζας εξαρτάται από τις διάφορες υδροδυναμικές παραμέτρους του αντιδραστήρα (Πίνακας 1), η διαφορά των συγκεντρώσεων σχετίζεται με τον βαθμό κατανάλωσης του συστατικού και άρα την ταχύτητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο αιώρημα, αφού στις φυσαλίδες η ποσότητα του συστατικού παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Γρήγορες κινητικές καθώς και υψηλοί συντελεστές μεταφοράς μάζας θα οδηγούσαν σε μεγάλη κινούσα δύναμη, απαιτώντας έτσι έναν μικρότερο αριθμό σταδίων για τη μεταφορά του αερίου από τις φυσαλίδες στο αιώρημα. Οι τελικές μετατροπές αερίων και στερεών θα σταματήσουν να μεταβάλλονται μόλις ο αριθμός των σταδίων ξεπεράσει έναν συγκεκριμένο αριθμό, που υποδηλώνει ότι η ποσότητα του αερίου που δεν αντιδράει καθόλου δεν μπορεί να μειωθεί άλλο με τις δοθείσες τιμές των διάφορων υδροδυναμικών και κινητικών παραμέτρων <sup>[6]</sup>. Στη προκειμένη

περίπτωση, παρατηρείται ότι όλες οι παράμετροι προσεγγίζουν ένα πλατό για αριθμό σταδίων ίσο με τρία, έτσι ώστε με βάσει τα παραπάνω να θεωρηθεί αυτός ο κατάλληλος αριθμός σταδίων.



**Σχήμα 2.** Τελικά αποτελέσματα αντιδραστήρα αναμόρφωσης συναρτήσει αριθμού σταδίων.

Το προτεινόμενο σύστημα επιτυγχάνει την παραγωγή περίπου  $\sim 210 \text{ Nm}^3/\text{hr}$   $H_2$  καθαρότητας 95% με τη μετατροπή 93.4% της τροφοδοσίας σε  $CH_4$  και απόδοση σε  $H_2$  ίση με 80.2%. Το μήκος και η διάμετρος του αντιδραστήρα αναμόρφωσης βρέθηκαν ίσα με 3 m και 1.5 m αντίστοιχα, ενώ η αέρια τροφοδοσία εισέρχεται με μία φαινομενική ταχύτητα 0.06 m/s, ίση με έξι φορές την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοαιώρησης. Οι σχηματιζόμενες φυσαλίδες έχουν μέση διάμετρο 11 cm, ανυψώνονται με ταχύτητα 0.79 m/s και καταλαμβάνουν το 5% του όγκου του αντιδραστήρα. Οι φάσεις αιωρήματος και φυσαλίδων έχουν ένα σταθερό κλάσμα κενού 0.53 και 0.994 αντίστοιχα, με αποτέλεσμα το ολικό κλάσμα κενού της κλίνης να είναι ίσο με 0.553. Η παραγωγή  $H_2$  λαμβάνει χώρα κυρίως στη φάση του αιωρήματος με την κατανάλωση του μεγαλύτερου μέρους της αέριας τροφοδοσίας σε κάθε ζώνη, ενώ οι ρυθμοί αντίδρασης στις φυσαλίδες είναι πολύ χαμηλοί, λόγω της μικρής ποσότητας διαθέσιμου καταλύτη Ni και της χαμηλής ταχύτητας των αντιδράσεων στη φάση αυτή. Η σύσταση των φυσαλίδων αλλάζει μόνο λόγω των φαινομένων μεταφοράς μάζας, κατά τη διάρκεια των οποίων το  $CH_4$  και ο  $H_2O$  εξέρχονται από τις φυσαλίδες για να εισέλθουν στο αιώρημα, με το  $H_2$ , το CO και το  $CO_2$  να συσσωρεύονται στις φυσαλίδες. Παρατηρείται ότι η αναγωγή του NiO ολοκληρώνεται στο κάτω μέρος της κλίνης, με αποτέλεσμα σε μεγαλύτερα ύψη να λαμβάνει χώρα η ροφητικά ενισχυμένη ατμοαναμόρφωση μεθανίου χωρίς χημική ανάδραση. Τα στερεά υλικά που εξέρχονται από τον αναμορφωτή εισέρχονται στον αναγεννητή με μήκος και διάμετρο ίσα με 14 m και 0.17 m αντίστοιχα. Ως αέρια τροφοδοσία εισέρχεται καθαρό οξυγόνο με περίσσεια 10% σε σύγκριση με την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα για 100% οξείδωση του Ni και ταχύτητα ίση με 0.76 m/s, η οποία είναι μεγαλύτερη από την οριακή ταχύτητα των στερεών. Η πυκνή ζώνη φτάνει τα 7.7 m περίπου, όπου το 93.1% του Ni έχει οξειδωθεί σε NiO, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα σε  $\sim 890 \text{ }^\circ\text{C}$  και παρέχοντας  $\sim 47\%$  της θερμότητας που απαιτείται για την διάσπαση του  $CaCO_3$ . Μόλις τα στερεά διασχίσουν τα πρώτα  $\sim 2$  m της αραιής ζώνης, επιτυγχάνοντας το  $\sim 48\%$  της αναγέννησης του ροφητικού, παρέχεται εξωτερική θερμότητα για την πλήρη αναγέννηση των δύο στερεών στην έξοδο του αντιδραστήρα και την απομόνωση ενός ρεύματος  $CO_2$  δυναμικότητας  $\sim 55 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  και καθαρότητας 97.1%. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται στους  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , καθώς σε εκείνο το ύψος, το φέρον αέριο έχει αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό από το εκλυόμενο  $CO_2$ , με αποτέλεσμα να μην ευνοείται θερμοδυναμικά η αντίδραση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Προσθέτοντας το θερμικό καθήκον κάθε μοντέλου RCSTR και RPFR των δύο αντιδραστήρων, βρίσκονται οι συνολικές θερμικές απαιτήσεις της διεργασίας ίσες με  $46.4 \text{ MJ}/\text{kmol } H_2$ .

Για την αξιολόγηση του μοντέλου, γίνεται σύγκριση (Πίνακας 3) των αποτελεσμάτων που προέκυψαν με αυτά της θερμοδυναμική ανάλυσης της διεργασίας που έχει πραγματοποιηθεί από την ομάδα μας <sup>[1]</sup>. Για τη μοντελοποίηση των αντιδραστήρων στη θερμοδυναμική ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο RGIBBS, το οποίο προσδιορίζει τη σύσταση του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα, ελαχιστοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Παρατηρείται μια μικρή απόκλιση, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αδυναμία του μοντέλου RGIBBS να κατανοήσει σωστά την ύπαρξη φυσαλίδων μέσα στον αναμορφωτή που επιτρέπουν τη διέλευση μιας μικρής ποσότητας αερίων συστατικών από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσουν, ένα φαινόμενο που παρατηρείται στις ρευστοστερεές κλίνες με φυσαλίδες στην πραγματικότητα <sup>[6]</sup>. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, γεγονός που προωθεί την εφαρμογή της διεργασίας SE-CL-SMR σε ένα σύστημα αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης με ανακυκλοφορία, χρησιμοποιώντας τους προτεινόμενους τύπους ρευστοποίησης.

**Πίνακας 3.** Σύγκριση αποτελεσμάτων με θερμοδυναμική ισορροπία

Παράμετρος	Μοντέλο παρούσας εργασίας	Θερμοδυναμική ισορροπία <sup>[1]</sup>	Απόκλιση (%)
Βαθμός μετατροπής CH <sub>4</sub> (%)	93.4	97	-3.7
Βαθμός μετατροπής CaO (%)	83.2	81	+2.7
Βαθμός μετατροπής NiO (%)	100	100	0
Καθαρότητα H <sub>2</sub> (%)	95	94.7	+0.3
Απόδοση σε H <sub>2</sub> (%)	80.2	83	-3.4

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ροφητικά ενισχυμένη ατμοαναμόρφωση μεθανίου με χημική ανάδραση αποτελεί μια εντατικοποιημένη τεχνολογία αναμόρφωσης, ικανή να πετύχει την παραγωγή H<sub>2</sub> με υψηλότερη απόδοση και καθαρότητα, καθώς και με χαμηλότερες θερμικές απαιτήσεις και περιβαλλοντικές επιπτώσεις συγκριτικά με τη συμβατική διεργασία. Η εφαρμογή της εντατικοποιημένης διεργασίας σε ένα σύστημα ρευστοστερεάς κλίνης με ανακυκλοφορία οδήγησε στην παραγωγή ~210 Nm<sup>3</sup> / hr H<sub>2</sub> με καθαρότητα 95% (επί ξηρής βάσης), θεωρώντας ότι ο αναμορφωτής λειτουργεί ως μια ρευστοστερεά κλίνη με φυσαλίδες, με διάμετρο 1.5 m και ύψος 3.1 m. Ο αναγεννητής προσομοιάζεται ως ανοδικός αντιδραστήρας με διάμετρο 0.17 m και ύψος 14 m, ο οποίος λειτουργεί αδιαβατικά μέχρι τα 9.8 m, επιτρέποντας έτσι την κάλυψη του 47.7% της ενδόθερμης αντίδρασης διάσπασης του CaCO<sub>3</sub> από την εξώθερμη οξείδωση του Ni, προτού την παροχή εξωτερικής θέρμανσης. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά που προβλέπονται από τη θερμοδυναμική έδειξε πολύ μικρή απόκλιση, που αποδίδεται στα αέρια συστατικά που εισέρχονται στη κλίνη με τη μορφή φυσαλίδων και δεν αντιδρούν καθόλου. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας παροτρύνουν την ιδέα για μελλοντική έρευνα της εντατικοποιημένης διεργασίας σε ένα σύστημα δύο διασυνδεδεμένων αντιδραστήρων με τους προτεινόμενους τύπους ρευστοαίωρησης.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Antzara A, Heracleous E, Bukur DB, Lemonidou AA. (2014). *Int. J. Greenh. Gas Control*, 32:115–128
- [2] Antzara A, Heracleous E, Lemonidou AA. (2016). *Appl. Energy*, 180: 457–471
- [3] Kunii D, Levenspiel O. (1991). *Fluidization engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann: Boston
- [4] Jafari R., Sotudeh-Gharebaagh R., Mostoufi N. (2004). *Chem. Eng. Technol.*, 27: 123–129
- [5] Choi J-H, Son J-E, Kim S-D. (1998). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 2559-2564
- [6] Porrazzo R, White G, Ocone R. (2014). *Fuel*, 136: 46-56
- [7] Numaguchi T, Kikuchi K. (1988). *Chem. Eng. Sci.*, 43: 2295–2301.
- [8] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, Diego LF, Gayán P, Celaya J. (2007). *Energy Fuels*, 62: 533–549
- [9] Martínez I, Grasa R, Murillo G, Arias B, Abanades JC. (2012). *Energy Fuels*, 26: 1432–1440