



سمپوزیوم فولاد ۸۸
۱۱ و ۱۲ اسفند ماه ۸۸
یزد - شرکت فولاد آلیاژی ایران



کاهش مونواکسید کربن خروجی از پایه های واحد باکس آنیلینگ شرکت فولاد مبارکه با استفاده از راکتور بستر ثابت کاتالیستی

سید مهدی فخرطه^۱، سید محمد قریشی، ایمان اکبری، علی کبر دادخواه
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

گاز مونواکسید کربن از گازهای سمی و آلوده کننده هوا به شمار می رود. خروج این گاز از صنایع مختلف به خصوص صنایع فولاد و نیز آگروز اتومبیل ها در دماهای بالا به شدت سبب آلودگی هوا می شود. لذا تبدیل CO به CO₂ (توسط واکنش جابجایی آب- گاز یا اکسیداسیون) در فرآیندهای مختلف اهمیت بالایی پیدا کرده است. در این تحقیق مدل ریاضی راکتور لوله ای با بستر کاتالیستی اکسید مس تدوین شده و معادلات حاصل به صورت ضمنی توسط روش رانگ کاتای مرتبه ۴ اصلاح شده حل شده است. نتایج حاصل با نتایج تجربی مقایسه شده که نشان دهنده ی تطابق خوب بین نتایج حاصل از مدل با نتایج آزمایشگاهی می باشد. با استفاده از مدل اثبات شده پارامترهای موثر در کاهش میزان CO مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و در نهایت بر اساس نتایج حاصل از طراحی، راکتور لوله ای بستر ثابت ساخته شد و در واحد باکس آنیلینگ مجتمع فولاد مبارکه مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: مونواکسید کربن، باکس آنیلینگ، مدل سازی، راکتور بستر ثابت، کاتالیست اکسید مس.

¹ m.fakhretaha@ce.iut.ac.ir

مقدمه

استفاده از هوای سالم و تمیز در برخی از موارد برای افزایش سطح استاندارد هوا و کاهش آلودگی آن ضروری و مفید است. خروج گاز CO از صنایع مختلف به خصوص صنایع فولاد و نیز آگروز انومیلها در دماهای بالا به شدت سبب آلودگی هوا می‌شود. یکی از روشهای حذف این گاز، اکسیداسیون کاتالیستی CO و تبدیل آن به محصولات سازگار با محیط زیست است. مطالعه اکسیداسیون CO اولین بار در سال ۱۹۱۷ مورد تحقیق و تفحص دانشمندان قرار گرفت. تلاش آنها بر این بود تا از روش کاتالیستی برای حذف CO استفاده کنند که هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و هم بازده خوبی دارد [۱]. اکسیدهای کاتالیستی در جنگ جهانی اول انقلاب عظیمی در اکسیداسیون مونواکسید کربن به وجود آوردند. از این کاتالیست ها در ماسکهای تنفسی CO استفاده می‌کردند و تا به امروز نیز همچنان مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاتالیست اکسید مس یکی از کاتالیست هایی است که بسیار زیاد مورد استفاده قرار گرفته است. در این مقاله مدل سازی انجام واکنش اکسیداسیون مونواکسید کربن روی این کاتالیست انجام شده و وزن کاتالیست مورد نیاز برای دستیابی به میزان تبدیل ۹۹ درصد تعیین گردید و در نهایت بر اساس نتایج حاصل از مدل سازی، راکتور لوله‌ای بستر ثابت ساخته شد و در واحد باکس آنیلینگ مجتمع فولاد مبارکه مورد استفاده قرار گرفت.

روش تحقیق

به منظور طراحی راکتور ابتدا لازم است وزن کاتالیست مورد نظر با انجام مدل سازی تعیین گردد. جهت انجام مدل سازی راکتور پس از اعمال موازنه های جرم و انرژی یک دستگاه معادلات دیفرانسیل حاصل می‌شود که می‌بایست آن را با روش عددی مناسب حل کرد. اما قبل از اینکه به اعمال موازنه‌ها پرداخته شود، می‌بایست سیستم را مشخص کرد. راکتور مورد نظر برای این طراحی یک راکتور بستر ثابت کاتالیستی است. جریان در راکتور مورد بحث، با توجه به شرایط خاص حاکم بر عملکرد راکتورها، محوری (Plug) فرض شده است.

یک المان از این راکتور را در نظر گرفته و به اعمال موازنه های جرم، انرژی و مومنتوم برای المان مفروض می‌پردازیم. در شکل (۱) راکتور و المان در نظر گرفته شده، نشان داده شده اند. المان در اینجا قسمتی از راکتور با وزنی از کاتالیست برابر با Δw است. در ابتدا و برای شروع به اعمال موازنه‌ی جرم برای سیستم مدنظر پرداخته می‌شود. معادله‌ی کلی موازنه‌ی جرم به شکل زیر است:

$$\text{ترم تجمع} = \text{ترم واکنش} + \text{ترم خروجی} - \text{ترم ورودی} \quad (۱)$$

با اعمال رابطه فوق برای سیستم مدنظر و کاربرد روابط انتقال جرم، موازنه جرم به صورت زیر خلاصه

می شود:

$$N_i \cdot A|_W - N_i \cdot A|_{W+\Delta W} + r_i|_{Overall} \cdot \Delta W = 0 \quad (۲)$$

$$\lim_{\Delta W \rightarrow 0} \frac{N_i \cdot A|_W - N_i \cdot A|_{W+\Delta W}}{\Delta W} + \sum (v_i \cdot r_i) = 0$$

با استفاده از تعریف مشتق و جایگزینی در معادله ی فوق معادله ی (۳) حاصل می شود.

$$-\frac{d(N_i \cdot A)}{dW} + \sum (v_i \cdot r_i) = 0 \quad (۳)$$

در رابطه ی فوق N_i فلاکس مولی جز i ام، A سطح مقطع راکتور، dW وزن المان مدنظر، v_i ضریب استوکیومتری جزء واکنش دهنده ی i و r_i سرعت واکنش جزء واکنش دهنده ی i به حساب می آیند. در این مسئله با فرض اینکه فقط واکنش زیر رخ می دهد، پس سه جزء اصلی، مونواکسید کربن، دی اکسید کربن و اکسیژن وجود دارد که می توان معادله ی دیفرانسیل مولی زیر را به دست آورد.



در اینجا برای ساده تر شدن، یک پارامتر جدید با عنوان درصد تبدیل تعریف می شود.

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (۵)$$

مزیت استفاده از درصد تبدیل این است که تعداد مجهولات مسئله از سه عدد به یک عدد کاهش پیدا می کنند یعنی تنها مجهول در اینجا X_{CO} است (می توان تعداد مول های مواد دیگر را بر اساس درصد تبدیل CO به دست آورد). در نتیجه معادله ی نهایی موازنه ی جرم برای CO به صورت زیر حاصل می شود.

$$\frac{dX_{CO}}{dW} = -\frac{r_{CO}}{(n_{CO})_0} \quad (۶)$$

از طرفی بدست آوردن تغییرات دما در داخل راکتورها، یکی از مهمترین اهداف ما در این پروژه است. برای این کار باید موازنه انرژی حول المان مشخصی در داخل راکتور نوشته شود و معادله دیفرانسیل مربوطه بدست آید. در نهایت، معادله بدست آمده به صورت همزمان با معادله موازنه جرم حل می شود. معادله موازنه انرژی به صورت زیر نوشته می شود.

$$\text{ترم تجمع} = \text{ترم واکنش} + \text{ترم خروجی} - \text{ترم ورودی} \quad (۷)$$

با استفاده از معادله ی فوق و کاربرد روابط انتقال حرارت، موازنه ی انرژی به صورت معادله زیر نوشته

می شود:

$$\sum_{i=1}^i N_i \cdot A \cdot Cp_i \cdot T|_W - \sum_{i=1}^i N_i \cdot A \cdot Cp_i \cdot T|_{W+\Delta W} + \sum_{n=1}^k (-\Delta H_n \cdot r_n \cdot \Delta W) = 0 \quad (۸)$$

مشابه حالت قبل و کاربرد تعریف مشتق در نهایت رابطه ی زیر برای موازنه ی انرژی حاصل می شود.

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\sum_{n=1}^k (-\Delta H_n \cdot r_n)}{\sum_{i=1}^i N_i \cdot A \cdot Cp_i} \quad (9)$$

رابطه ی فوق بیان کننده تغییرات دما نسبت به وزن کاتالیست است. در این مرحله، برای یکسان شدن متغیرها با متغیرهای معادله موازنه جرم، از Π_i و F استفاده کرده معادله نهایی به شکل زیر حاصل می گردد.

$$\frac{dT}{dW} = - \frac{r_{CO} \cdot \Delta H_{CO}}{(1 - \frac{(n_{CO})_0}{2} \cdot X_{CO}) \cdot F_0 \sum_{i=1}^n n_i \cdot Cp_i} \quad (10)$$

در رابطه ی بالا F_0 دبی مولی اولیه ی خوراک C_{pi} ظرفیت حرارتی جزء i ام می باشد. در نتیجه پس از اعمال موازنه ی جرم و انرژی دو معادله ی دیفرانسیل زیر حاصل گردید.

$$\begin{aligned} \frac{dX_{CO}}{dW} &= f(X_{CO}, T) \\ \frac{dT}{dW} &= g(X_{CO}, T) \end{aligned} \quad (11)$$

همانگونه که مشخص است تغییرات درصد تبدیل (تغییرات جرم) و نیز دما نسبت به وزن کاتالیست هر دو تابع دما و نیز درصد تبدیل هستند. در نتیجه هر یک از این معادلات را نمی توان به صورت مستقل حل کرد و می بایست دستگاه معادلات دیفرانسیل حاصل را به کمک برنامه نویسی کامپیوتری و با استفاده از روش عددی مناسب به طور هم زمان حل نمود.

برای حل این دستگاه معادلات، لازم است که اطلاعاتی را به عنوان اطلاعات ورودی به مدل داده شود تا مدل پس از انجام محاسبات نتایج خروجی را پیش بینی نماید. از جمله اطلاعاتی که می بایست تعیین شوند، اطلاعات سرعت واکنش (یا واکنش ها) هستند. این اطلاعات وابسته به نوع کاتالیست مورد استفاده می باشند. برای اکسیداسیون مونواکسید کربن (هدف مد نظر) تا به حال کاتالیست های زیادی معرفی شده اند [۱،۲]. این که کدام کاتالیست مناسب تر است بستگی به شرایط عملیاتی از قبیل دما، فشار، مقدار مونواکسید کربن خوراک، گازهای همراه مونواکسید کربن و غیره دارد. علاوه بر این مسائل اقتصادی و هزینه ی کاتالیست نیز نقش مهمی را در انتخاب نوع کاتالیست ایفا می کنند. با توجه به اینکه تعیین پارامترهای کینتیکی کار پر هزینه ای است پس علاوه بر موارد فوق، اطلاعات کینتیکی کاتالیست مورد نظر نیز می بایست در مراجع موجود باشد.

با توجه به موارد ذکر شده در بالا، از بین کاتالیست هایی که مورد مطالعه قرار گرفتند (طلا [۳]،

پلاتین [۵-۶]، قلع [۵]، نیکل [۴]، کاتالیست اکسید مس [۲] دارای تمامی شرایط مد نظر این پروژه می باشد. لذا این کاتالیست برای مدل سازی و استفاده در راکتور انتخاب گردید. با توجه به آنچه که در مراجع آمده است معادله‌ی سرعت واکنش اکسیداسیون مونواکسید کربن روی کاتالیست اکسید مس با فرم ساده‌ی معادله سرعت توانی بیان می شود. با افزایش غلظت اولیه دی اکسید کربن از صفر تا ۱۰ درصد، مرتبه‌ی واکنش از ۰/۳ تا ۰/۸ تغییر می کند. به هر حال، معادله‌ی جامع زیر برای بیان سرعت واکنش اکسیداسیون مونواکسید کربن پیشنهاد داده شده است.

$$r_{CO} = \frac{AP_{CO}^{0.5}}{1 + B \frac{P_{CO_2}^{0.8}}{P_{CO}^{0.5}}} \quad (12)$$

مقادیر A و B به شکل زیر در مرجع آمده اند. لذا با توجه به معادلات دیفرانسیل حاصل از اعمال بالانس جرم وانرژی و نیز روابط سینتیکی موجود و کاربرد روش رانگ کاتای مرتبه ی چهارم و برنامه نویسی کامپیوتری به اعمال مدل برای شرایط متناظر در واحد باکس آتیلینگ مجتمع فولاد مبارکه پرداخته می شود.

نتایج و بحث

پس از تدوین مدل و قبل از اعمال مدل برای شرایط مد نظر، می بایست از صحت مدل تدوین شده اطمینان حاصل گردد. بدین منظور با اعمال مدل برای شرایط متناظر با اطلاعات موجود در مرجع [۲] و مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج ارائه شده به تعیین میزان خطای مدل پرداخته شده است. در شکل (۲) نتایج حاصل از پیش بینی مدل و همچنین نتایج آزمایشگاهی برای درصد تبدیل CO بر حسب دما در طول بستر نشان داده شده اند.

با توجه به شکل (۲) مشاهده می شود که نتایج حاصل از مدل با اطلاعات آزمایشگاهی برای هر دو غلظت CO₂ برابر با صفر و ۶۵۰ ppm همپوشانی بسیار خوبی دارند، پس می توان به این نتیجه رسید که مدل تدوین شده در این پروژه خطای بسیار کمی داشته و می توان از آن استفاده نمود.

پس از اثبات و اطمینان از صحت مدل، به بررسی پارامترهای مهم و تاثیر گذار در راکتور اکسیداسیون با استفاده از مدل برای مسئله مورد نظر پرداخته می شود. برای اعمال مدل در شرایط مورد نظر عملیاتی باید اطلاعات جریان ورودی به راکتور (که در اینجا همان جریان خروجی از یک پایه واحد باکس آتیلینگ در نظر گرفته شده است) را به عنوان اطلاعات ورودی مدل به برنامه کامپیوتری داد. با انجام آزمایشات و نمونه برداری های متعددی که در واحد باکس آتیلینگ انجام گرفت، اطلاعات خوراک ورودی مطابق با جدول (۱) در برنامه کامپیوتری مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این اطلاعات

ورودی و کاربرد آن در مدل به بررسی اثر پارامترهای مختلف روی درصد تبدیل و وزن کاتالیست پرداخته شده است. با توجه به اینکه غلظت مونواکسید کربن در خوراک متغیر است، لذا در ابتدا وزن کاتالیست (یا طول راکتور) مورد نیاز برای تبدیل ۹۹ درصدی مونواکسید کربن برای غلظت‌های مختلف ورودی، مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۳) نمودار تغییرات درصد تبدیل مونواکسید کربن در طول بستر راکتور برای غلظت‌های مختلف ورودی نشان داده شده است. همانگونه که انتظار می‌رفت با افزایش مقدار مونواکسید کربن خوراک، طول راکتور لازم برای دستیابی به هدف مورد نظر افزایش می‌یابد.

همان گونه که بیان شد یکی از اهداف این مقاله بررسی اثر پارامترهای مختلف روی درصد تبدیل مونواکسید کربن می‌باشد. یکی از پارامترهای موثر در سرعت واکنش، فشار عملیاتی راکتور می‌باشد. در شکل (۴) اثر فشار‌های مختلف روی درصد تبدیل و طول راکتور نشان داده شده اند. هر چه فشار بیشتر باشد سرعت واکنش بیشتر شده و وزن کاتالیست و طول راکتور کم تر می‌گردد. از طرفی برای افزایش دادن فشار ناچار به استفاده از یک کمپرسور بوده که خود یک هزینه ی اضافی است. در نهایت مباحث اقتصادی تعیین میزان افزایش فشار است. دمای کارکرد یکی دیگر از پارامترهای موثر بوده چرا که دما روی سرعت واکنش تاثیر می‌گذارد. در شکل (۵) اثر دماهای مختلف ورودی روی درصد تبدیل و طول راکتور نشان داده شده است. با توجه به اینکه با افزایش دما سرعت واکنش افزایش می‌یابد (ثابت سرعت واکنش تابع دما است و با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند)، پس با افزایش دما طول راکتور مورد نیاز برای دستیابی به حداکثر میزان تبدیل کاهش پیدا می‌کند. پس دمای بالاتر گاز ورودی برای ما مطلوب است. همان گونه که قبلاً بیان شد دی اکسید کربن نقش باز دارنده را در این واکنش ایفا می‌کند پس مقدار دی اکسید کربن موجود در خوراک ورودی یک پارامتر تاثیر گذار بر روی سرعت واکنش است. در شکل (۶) اثر دی اکسید کربن خوراک روی درصد تبدیل مونواکسید کربن نشان داده شده است. با افزایش غلظت دی اکسید کربن سرعت واکنش کاهش و به همین ترتیب درصد تبدیل نیز (برای یک طول ثابت) کمتر می‌شود. اما با توجه به اینکه مقدار دی اکسید کربن خوراک خیلی کم است (در حد ppm)، پس اثر این پارامتر تقریباً صفر است.

نتیجه گیری

بر اساس بررسی‌های انجام شده توسط مدل تدوینی در ارتباط با پارامترهای موثر طراحی و کارکرد بمنظور دستیابی به حداکثر میزان تبدیل مونواکسید کربن، ابعاد بهینه راکتور مد نظر تعیین گردیدند. در ادامه راکتور با طول مفید ۵۰ سانتی متر و قطر ۱۲ سانتیمتر ساخته و در واحد باکس آنیلینگ مجتمع فولاد

مبارکه مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات انجام گرفته، نتیجه‌ای نزدیک به نتایج مقالات را نشان می‌دهند. اما با گذشت زمان و بدلیل وجود هیدروکربن های سنگین در گاز ورودی به راکتور، سطوح فعال کاتالیست مسدود شده و بازدهی راکتور به شدت کاهش یافت. لذا برای استفاده ی کاراتر از این راکتور و کاهش هزینه ها پیشنهاد می‌شود قبل از ورود گاز به راکتور، هیدروکربن موجود در آن حذف گردد.

تشکر و قدردانی

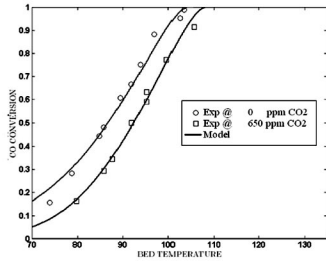
این پروژه از طریق طرح تحقیقاتی ما بین دانشگاه صنعتی اصفهان و مجتمع فولاد مبارکه اصفهان انجام گردید. در این ارتباط لازم است از همکاری و مساعدت مسئولین محترم مجتمع فولاد مبارکه (به خصوص آقایان مهندس نوایی، رسولی، عسگری، احمدی، مکاری، رحیمی، قربانی و کلیه تکنسین های واحد باکس آنیلینگ) و معاونت پژوهشی و ارتباط با صنعت دانشگاه صنعتی اصفهان تشکر و قدردانی به عمل آید.

مراجع

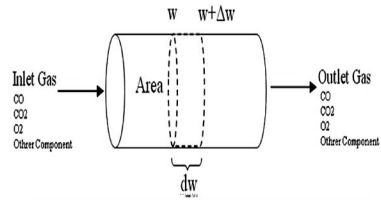
- [1] Loane, C. M., "A new method for the preparation of oxide catalysts for the carbon monoxide oxidation", J. Phys. Chem., 1933, 37 (5), pp. 615-622.
- [2] N. T. Thomas, L. S. Caretto, Ken Nobel, "Catalytic Combustion of Carbon monoxide on Copper Oxide, Effect of Carbon Dioxide", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1969, 8 (2), pp. 282-287.
- [3] A. Luengnaruemitchaia, S. Osuwana, E.Gularib, " Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H2 over gold catalyst", Int.Nat.Ass of Hyd.Energy., 2003.
- [4] G. Parravano, " The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Nickel Oxide. I. Pure Nickel Oxide", J. Am. Chem. Soc., 1953, 75 (6), pp. 1448-1451.
- [5] F.S. BALTAÇIOĞLU, B. GÜLYÜZ, A.E. AKSOYLU, Z.I. "ONSAK", " Low Temperature CO Oxidation Kinetics over Activated Carbon Supported Pt-SnOx Catalysts", Turk J Chem, 2007, 31, pp. 455 - 464.
- [6] J. M. A. Harmsen, J. H. B. J. Hoebink, J. C. Schouten, " Acetylene and carbon monoxide oxidation over a Pt/Rh/CeO₂/γ-Al₂O₃ automotive exhaust gas catalyst: kinetic modeling of transient experiments", Chemical Engineering Science, 2001, pp. 2019-2035.

جدول ۱. اطلاعات جریان ورودی به راکتور.

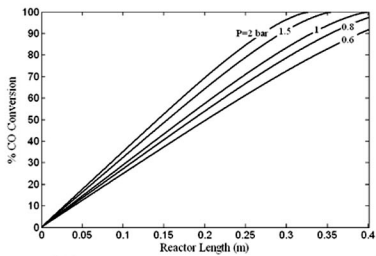
| Condition | | Mole fractions | | | | | |
|--------------------------------------|----------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| Volume Flux | Pressure | CO (ppm) | CO ₂ (ppm) | H ₂ | O ₂ | Hydrocarbons (ppm) | N ₂ |
| 40(m ³ hr ⁻¹) | 1(bar) | 400-5000 | 100-1000 | 1-8% | 1-10% | 500-2000 | 80-90 % |



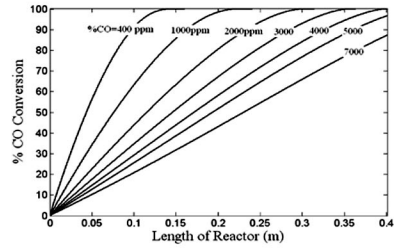
شکل ۲. مقایسه مقدار تبدیل CO آزمایشگاهی و مدل بر حسب دمای بستر.



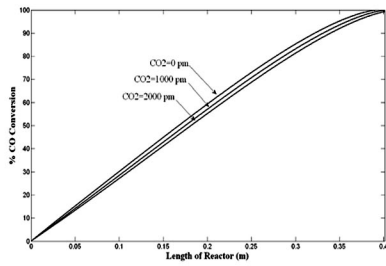
شکل ۱. شماتیک راکتور با جریان Plug.



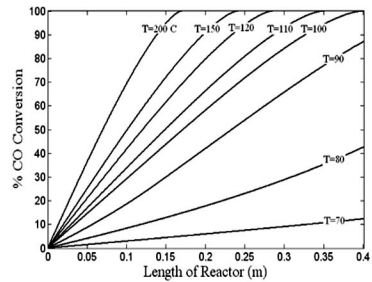
شکل ۴. اثر فشار بر روی درصد تبدیل CO.



شکل ۳. اثر CO روی درصد تبدیل در طول راکتور.



شکل ۶. اثر CO2 بر روی درصد تبدیل در طول راکتور.



شکل ۵. اثر دمای ورودی بر روی درصد تبدیل CO.