



Numerical Investigation of the Performance of Hydrogen Production Process by Production Gas Recirculation

A. Saeedi*, N. Allahdadi

Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

ABSTRACT: Clean energy sources such as hydrogen are developing because of environmental issues. Partial oxidation of methane is important among different methods of hydrogen production due to the reduction in carbon deposition, doing the process in a lower temperature range, the high conversion of methane and low energy consumption. In the present work, the numerical simulation of partial oxidation of methane with Rh/Al₂O₃ catalyst is conducted in a fixed bed flow reactor. The effect of different volumetric percentages of product gas recirculation on the hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide production is calculated for various temperatures (500-900°C) and oxygen to methane ratios equal 0.4, 0.5, 0.6 and 0.7, respectively. According to that, the suitable temperature and oxygen to methane ratio are considered. The results show that in the temperature range, an increase in the product gas recirculation causes an increase in Hydrogen and CO production and a decrease in CO₂ production. Moreover, the calculated data shows that the inlet oxygen to methane ratio of 0.5 and reaction temperature of 600°C is suitable to enhance Hydrogen production performance by production gas recirculation. Also, it is demonstrated that 50% volumetric product gas recirculation in that temperature and O₂/CH₄ ratio, leads to an increase in H₂ production and a decrease in CO₂ production about 30%.

Review History:

Received: 2019-05-11
Revised: 2019-08-02
Accepted: 2019-09-22
Available Online: 2019-11-15

Keywords:

Hydrogen production
Partial oxidation
Product recirculation
Numerical simulation

1. INTRODUCTION

Hydrogen is produced from fossil and non-fossil fuels, and 50% of the production of hydrogen is from natural gas [1]. To reduce the possibility of carbon deposition during the hydrogen production process, the use of partial oxidation of methane is a proposed method [2]. The use of a catalyst leads partial oxidation process to a lower temperature range (600-900°C) [1]. A suitable catalyst for reforming to catalyze the reaction at low temperatures has the following specifications: resistant to coke formation, and tolerant of different concentrations of poisons (e.g. Sulphur, halogens, heavy metals, etc.) for an extended period [3]. Noble metals based catalysts are very active and selective for Polyoxometalate (POM) in terms of conversion and selectivity for H₂ and CO [4]. Therefore, hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane is important. Cheephat et al. [5] studied the partial oxidation reactions of methane in the presence of Ni, Rh, Re metal catalysts and Al₂O₃ supported Re-Ni catalysts at 700-400°C. Their results showed that the Rh/Al₂O₃ catalyst had the highest catalytic activity. The stability test results of Re-Ni/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, and Rh/Al₂O₃ catalysts showed that Ni/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts had higher inactivation. Eriksson et al. [6] tested the partial oxidation of methane in the presence of a supported Rh catalyst for the production of synthesized gas (H₂ and CO) at atmospheric pressure. Their experiments showed that Rh-based catalysts are active for partial oxidation of methane. Horn et al. [7] investigated the effect of pressure

changes on the partial catalytic oxidation of methane on Rh and Pt coated foams. Their study showed that pressure changes had a minor effect on the process of partial oxidation of methane in the presence of Rh catalyst. Deutschmann et al. [8] investigated the partial oxidation of methane on Rh-coated monoliths in numerical and experimental conditions. Their results showed that the CH₄/O₂ ratio of 1.8 indicated rapid O₂ consumption at the catalyst initial edge and CH₄ consumed throughout the reactor. Schwiedernoch et al. [9] studied the catalytic partial oxidation of methane on rhodium/alumina in experimentally and numerically at atmospheric pressure. Their results showed that, however, complete methane oxidation to water and carbon dioxide occurs, then selectivity of synthesis gas slowly increased with increasing temperature. The purpose of the present study is to improve the hydrogen production performance and carbon dioxide reduction during numerical simulation of catalytic partial oxidation of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst in a fixed bed reactor by the different volumetric percentages of Production Gas Recirculation (PGR) in the reactor inlet. The present numerical simulation was performed using the Cantera software and the Python programming language for different temperatures (500-900°C) and oxygen to methane input ratios of 0.4, 0.5, 0.6, and 0.7. Hydrogen production in this temperature range and four different O₂/CH₄ input ratios and the effects of 3, 5 and 7 volumetric percentages of PGR on hydrogen, CO and CO₂ production were investigated. Based on this, the appropriate temperature and O₂/CH₄ were

*Corresponding author's email: ali.saeedi@birjand.ac.ir



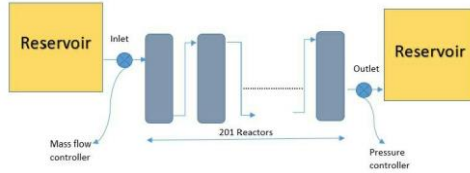


Fig. 1. Schematic design of a chain of zero-dimensional reactors for modeling the plug flow reactor

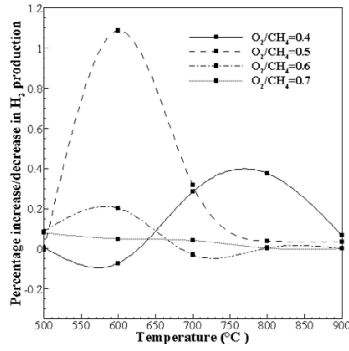


Fig. 2. Hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equals 3% volumetric

determined during the catalytic partial oxidation of methane.

2. BASICS AND METHOD OF SOLVING

Cantera software was used for the simulation and the numerical code was written in Python programming language. The Plug-Flow Reactor (PFR) at this work was simulated by a chain of NReactors stirred reactors. The plug flow reactor was represented by a linear chain of zero-dimensional reactors [10]. Fig. 1 shows the schematic design of a chain of zero-dimensional reactors for modeling plug flow reactor.

3. GOVERNING EQUATIONS

The momentum equation is ignored by assuming constant pressure and frictionless flow. The plug flow reactor is considered as isothermal. Therefore, the thermal energy equation is not needed. So governing equations are:

$$\sum_{in} \dot{m}_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} + \dot{m}_{wall} = 0 \quad (1)$$

$$\sum_{in} \dot{m}_{in} (Y_{k,in} - Y_k) + \dot{m}_{k,gen} - Y_k \dot{m}_{wall} = 0 \quad (2)$$

$$\min(G(T, P, n)) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (3)$$

4. RESULT AND DISCUSSION

The kinetic model was used for the partial catalytic oxidation of methane in the presence of Rh/Al₂O₃ catalyst consists of 38 reactions [11]. Fig. 2 shows the hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating product gas equal to 3% volumetric. At 600°C

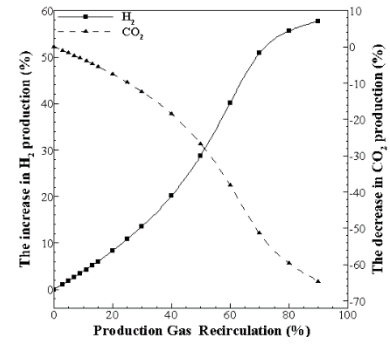


Fig. 3. The trend of hydrogen and CO₂ production at 600°C during the different volumetric percent of product gas recirculation

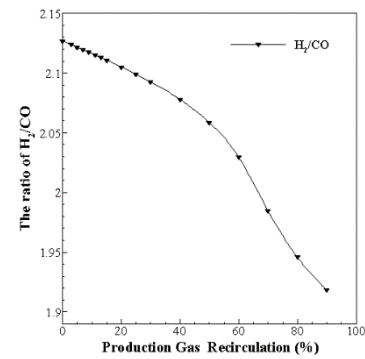


Fig. 4. The ratio of hydrogen to carbon monoxide production at 600°C for different volumes of PGR

and the O₂/CH₄ ratio equals to 0.5, hydrogen production has a peak, which is 1.1 % greater than hydrogen production without PGR. In general, it can be said that in the presence of the Rh/Al₂O₃ catalyst for the PGR process, the choice of T=600°C and O₂/CH₄=0.5 are appropriate. Fig. 3 shows the trend of hydrogen and CO₂ production at 600°C during the different volumetric percent of product gas recirculation. By increasing volumetric percentages of PGR, CO₂ production decreases and H₂ production goes up. Fig. 4 shows the ratio of hydrogen to carbon monoxide production at 600°C for different volumes of product gas recirculation. For hydrogen production purposes, up to 50% volume of PGR is suitable because it provides hydrogen to carbon monoxide ratio greater than 2.

5. CONCLUSION

In the present work, the numerical simulation of partial oxidation of methane with Rh/Al₂O₃ catalyst was conducted in a fixed bed flow reactor. The Cantera software and Python programming language were used in this work. The current simulation data was tested by valid results and the conclusions are as follows:

- Hydrogen production increases with increasing temperature and oxygen to methane input ratio.
- At all temperature ranges, hydrogen production increases with the PGR process.
- In partial oxidation of methane in the presence of Rh/

Al_2O_3 catalyst during the PGR process, $T=600^\circ\text{C}$ and $\text{O}_2/\text{CH}_4=0.5$ are selective and optimal.

- For hydrogen production purposes, up to 50% volume of PGR is suitable.
- With 50 % volumetric recovery of gaseous products at the reactor inlet at 600°C and O_2/CH_4 equals 0.5, the production of hydrogen and carbon dioxide increases and decreases by about 30%, respectively.

REFERENCES

- [1] R. Gupta, Hydrogen Fuel. Boca Raton: CRC Press., (2008).
- [2] C. Avila-Neto, S. Dantas, F. Silva, T. Franco, L. Romanielo, C. Hori, A. Assis, Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment and autothermal reactor design, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 1(6) (2009) 205-215.
- [3] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, S. Tao, Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 (2018) 761-780.
- [4] M.d.S. Santos, R.C.R. Neto, F.B. Noronha, P. Bargiela, M.d.G.C.d. Rocha, C. Resini, E. Carbó-Argibay, R. Fréty, S.T. Brandão, Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment, Catalysis Today, 299 (2018) 229-241.
- [5] C. Cheephat, P. Daorattanachai, S. Devahastin, N. Laosiripojana, Partial oxidation of methane over monometallic and bimetallic Ni-, Rh-, Re-based catalysts: Effects of Re addition, co-fed reactants and catalyst support, Applied Catalysis A: General, 563 (2018) 1-8.
- [6] S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Järås, Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications, Catalysis Today, 100(3) (2005) 447-451.
- [7] A. Bitsch-Larsen, R. Horn, L.D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of methane on rhodium and platinum: Spatial profiles at elevated pressure, Applied Catalysis A: General, 348(2) (2008) 165-172.
- [8] O. Deutschmann, Correa, C., Tischer, S., Chatterjee, D., Kleditzsch, S. & Warnatz, J., DETCHEM Version 1.4.2. <http://rea2ow.iwr.uni-heidelberg.de/~dmann/DETCHEM.html>, (2001).
- [9] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith, Chemical Engineering Science, 58(3) (2003) 633-642.
- [10] H.K.M. David G. Goodwin, and Raymond L. Speth., Cantera: An object- oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>, (2017).
- [11] O. Deutschmann, R. Schwiedemoch, L.I. Maier, D. Chatterjee, Natural Gas Conversion in Monolithic Catalysts: Interaction of Chemical Reactions and Transport Phenomena, in: E. Iglesia, J.J. Spivey, T.H. Fleisch (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 2001, pp. 251-258.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

A. Saeedi, N. Allahdadi, Numerical Investigation of the Performance of Hydrogen Production Process by Production Gas Recirculation, Amirkabir J. Mech Eng., 53(Special Issue 1) (2021) 153-156.

DOI: 10.22060/mej.2019.16319.6328





بررسی عددی عملکرد فرآیند تولید هیدروژن با بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور

علی سعیدی^{*}، نازیلا اللهدادی

دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۸-۰۲-۲۱

بازنگری: ۱۳۹۸-۰۵-۱۱

پذیرش: ۱۳۹۸-۰۶-۳۱

ارائه آنلاین: ۱۳۹۸-۰۸-۲۴

کلمات کلیدی:

تولید هیدروژن

اکسیداسیون جزئی

بازگردانی محصولات

شبیه‌سازی عددی

خلاصه: با توجه به مسائل زیست محیطی، سوخت‌های پاک مانند هیدروژن مورد توجه هستند. از بین روش‌های مختلف تولید هیدروژن، برای کاهش امکان رسوب کربن طی فرآیند تولید هیدروژن، انجام فرآیند در محدوده دمای پایین‌تر، تبدیل بالای متان و همچنین از جهت مصرف انرژی، اکسیداسیون جزئی متان اهمیت دارد. در کار حاضر با شبیه‌سازی عددی فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی، اثرات بازگردانی درصد‌های حجمی مختلف محصولات گازی در ورودی راکتور بر میزان تولید هیدروژن، تولید کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید برای دماهای مختلف (۵۰۰-۹۰۰ درجه سلسیوس) و نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ بررسی می‌شود، و بر اساس آن دما و نسبت مناسب اکسیژن به متان ورودی طی این فرآیند مشخص می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که در تمام محدوده دمایی با افزایش درصد حجمی بازگردانی محصولات گازی، تولید هیدروژن و کربن مونواکسید افزایش و تولید کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد. برای بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ مناسب است و با بازگردانی ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در این نسبت اکسیژن به متان و دما، تولید هیدروژن و کربن دی‌اکسید حدود ۳۰ درصد به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد.

۱- مقدمه

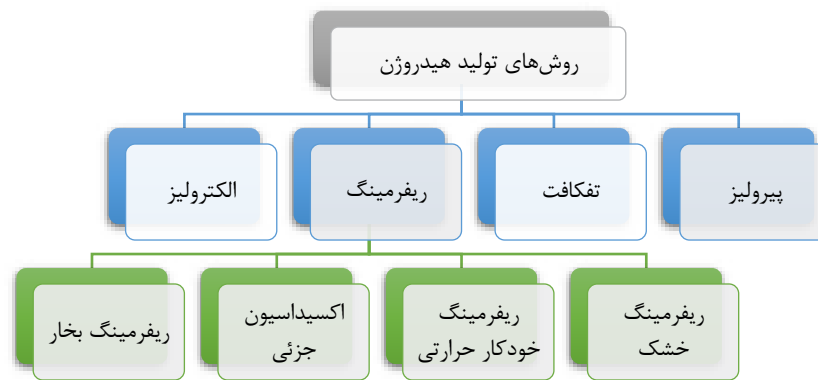
با توجه به مسائل زیست محیطی و انتشار گازهای حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی، تحقیق در زمینه انرژی‌های پاک ضرورت دارد [۱]. در سال‌های اخیر، هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک برای موتورهای احتراق داخلی و پیل‌های سوختی مورد توجه است [۲]. هیدروژن به عنوان سبک‌ترین عنصر که چگالی آن ۷ درصد چگالی هوا و گازی بی‌بو، بی‌مزه و بی‌رنگ است، شناخته می‌شود [۳]. انرژی حاصل شده از اکسیداسیون هیدروژن حدود ۱۲۲ کیلوژول بر کیلوگرم است که ۲/۷۵ برابر بیش‌تر از سوخت‌های هیدروکربنی انرژی تولید می‌کند [۴]. هیدروژن پتانسیل تولید از منابع فسیلی و غیرفسیلی را دارد که در حال حاضر حدود ۵۰ درصد

تولید هیدروژن از گاز طبیعی حاصل می‌شود [۵]. شکل ۱ روش‌های مختلف تولید هیدروژن را نشان می‌دهد [۶]. به طور کلی، تبدیل سوخت‌های هیدروکربن به محصولات غنی-هیدروژن در یکی از فرآیندهای ریفرمینگ بخار^۱، ریفرمینگ خودکار حرارتی^۲، ریفرمینگ خشک^۳، اکسیداسیون جزئی^۴ و ترکیبی دو یا چندتایی از فرآیندهای یاد شده انجام می‌شود. واکنش‌های ریفرمینگ بخار متان (رابطه (۱)) و جابجایی آب-گاز^۵ (رابطه (۲)) بیان‌کننده تعادل ترمودینامیکی فرآیند ریفرمینگ بخار متان هستند.

- 1 Steam Reaforming (SR)
- 2 Auto Thermal Reforming (ATR)
- 3 Dry Reforming (DR)
- 4 Partial Oxidation (POx)
- 5 Water-Gas Shift

^{*} نویسنده عهده‌دار مکاتبات: ali.saeedi@birjand.ac.ir

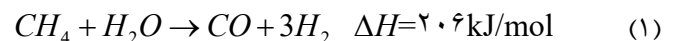




شکل ۱. روش‌های مختلف تولید هیدروژن
Fig 1. Various hydrogen production methods

[۹]. همچنین فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، از جهت مصرف انرژی، پیشنهاد می‌شود چرا که فرآیند مورد نظر تا حدودی گرما تولید می‌کند، بنابراین هیچ حرارت اضافی لازم نیست و به دلیل واکنش سریع‌تر اکسیداسیون به راکتورهای کوچک‌تر نیاز دارد. یکی دیگر از مزایای فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان، نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید در تولید گاز سنتز ۲ به ۱ است که اجازه تولید مستقیم گاز سنتز به متانول یا ترکیبات فیشر-تروپش^۱ فراهم می‌کند [۱۰]. کاتالیست مناسب برای اصلاح سوخت، انجام واکنش را در دمای پایین مقدور می‌نماید، در برابر تشکیل کک مقاومت دارد و در مقابل غلظت‌های مختلف مواد سمی (مثل گوگرد، هالوژن، فلزات سنگین و ...) برای مدت زمان طولانی از خود مقاومت نشان می‌دهد [۱۱]. فلزات نجیب شامل رودیم، روتنیم، پالادیم و پلاتین و نیکل برای فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی مناسب هستند [۱۲]. کاتالیست‌های بر پایه فلزات نجیب در فرآیند اکسیداسیون جزئی با توجه به تبدیل و انتخاب‌پذیری برای تولید هیدروژن و کربن مونواکسید، از فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی برخوردارند [۱۳]. همچنین فلزات نجیب در فرآیندهای اکسیداسیون و ریفرمینگ، در برابر تشکیل کک مقاومت بیشتری دارند [۱۴]. بنابر ویژگی‌های بیان شده، تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون جزئی متان را از اهمیت ویژه‌ای بهره‌مند می‌سازد.

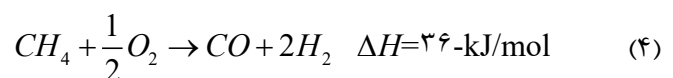
مورال و همکاران [۱۵]، اکسیداسیون جزئی متان بر روی یک سری از کاتالیست‌های کبالت، منیزیم و آلومینیم مطالعه کردند. آن‌ها



فرآیند ریفرمینگ خشک متان (رابطه (۳)) با توجه به مصرف متان و کربن‌دی‌اکسید مورد توجه است.



اکسیداسیون جزئی متان طبق واکنش کلی نشان داده شده در رابطه (۴) انجام شده و ریفرمینگ خودکار حرارتی متان، ترکیب اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ بخار متان است [۷].



از بین روش‌های مختلف، برای کاهش امکان رسوب کربن طی فرآیند تولید هیدروژن، اکسیداسیون جزئی متان روشی مفید و مورد توجه است [۸]. فرآیند اکسیداسیون جزئی غیرکاتالیستی در دمای بالا (۱۱۰۰-۱۵۰۰ درجه سلسیوس) انجام می‌شود. از این‌رو استفاده از کاتالیست منجر به انجام فرآیند اکسیداسیون جزئی در محدوده دمای پایین‌تر (۶۰۰-۹۰۰ درجه سلسیوس) می‌گردد [۵]. تبدیل بالای متان و تولید بالای گاز سنتز در زمان تماس بسیار کوتاه از مزایای فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان به شمار می‌آید

1 Fischer-Tropsch

رنيوم-نيکل پشتيبانی شده با آلومينا^۳ در دمای ۴۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس را مطالعه کردند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که کاتالیست رودیم-آلومينا بیشترین فعالیت کاتالیستی را دارد، کاتالیست رنيوم-آلومينا واکنش را تحت شرایط مورد مطالعه توسعه نمی‌دهد و افزودن رنيوم به نيکل به عنوان یک کاتالیست دوتایی تشکیل شده، موجب افزایش فعالیت کاتالیست نيکل-آلومينا به خصوص در دمای بالاتر (۶۰۰ درجه سلسیوس) می‌شود. نتایج تست پایداری کاتالیست‌های رنيوم-نيکل-آلومينا، نيکل-آلومينا و رودیم-آلومينا نشان می‌دهد که کاتالیست‌های نيکل-آلومينا و رودیم-آلومينا، میزان غیرفعال‌سازی بالاتری دارند. ژو و بارات [۲۰]، اکسیداسیون جزئی متان در یک راکتور بستر بسته در حضور کاتالیست روتنیم بررسی کردند. داده‌ها در محدوده دمایی ۵۲۳-۶۴۸ کلوین و نسبت‌های مولی خوراک ورودی متان به اکسیژن متفاوت به‌دست آمده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما و نسبت مولی خوراک ورودی متان به اکسیژن، گزینش‌پذیری محصولات هیدروژن و کربن‌مونواکسید زیاد و گزینش‌پذیری کربن‌دی‌اکسید کم می‌گردد. اریکسون و همکاران [۲۱]، اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم حمایت شده برای تولید گاز سنتز (هیدروژن و کربن‌مونواکسید) در فشار اتمسفر آزمایش کردند. آزمایش آن‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های مبتنی بر رودیم برای اکسیداسیون جزئی متان فعال هستند و مواد حمایت شده، بر رفتار کاتالیستی بسیار دارای اهمیت هستند و با افزایش بارگذاری رودیم از دمای واکنش کاسته می‌شود. سوزا و چمال [۲۲]، تبدیل متان به گاز سنتز طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست پلاتینیوم بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که با افزودن آلومینیوم به پلاتینیوم میزان تبدیل متان به هیدروژن در دماهای ۵۵۰-۸۰۰ درجه سلسیوس بیشتر می‌شود. لانزا و همکاران [۲۳]، اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست‌های روتنیم حمایت شده بر روی سیلیکا^۴، آلومينا^۵ و سریا-زیرکونیا^۶ مطالعه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که روتنیم در آلومينا، فعالیت و گزینش‌پذیری بهتری دارد. لانزا و همکاران [۲۴]، مکانیزم اکسیداسیون جزئی متان در حضور دو کاتالیست پلاتین و روتنیم در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس روی یک مونولیت سرامیکی بررسی کردند.

عملکرد کاتالیستی را در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس در یک راکتور کوارتزی بستر ثابت با نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۵/۰ مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که بهترین عملکرد کاتالیستی در فعالیت و ثبات طی فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان با بارگذاری کاتالیست کبالت بر روی اکسید مخلوط منیزیم-آلومینیوم است که سبب تبدیل ۹۱/۳ درصدی متان در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس می‌شود. هانگ و همکاران [۱۶]، فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست نيکل در محیط متخلخل را با استفاده از یک مدل دینامیک سیالات محاسباتی چند فازی همراه با فرآیندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی دقیق در یک راکتور بستر ثابت بررسی کردند. تجزیه و تحلیل مدل آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار انسیس فلونت^۱ انجام شد. پروفیل‌های دقیق دما و غلظت گونه‌ها در بستر کاتالیست می‌تواند با این مدل محاسبه شود و نتایج نشان می‌دهد که این مدل برای تحلیل و پیش‌بینی تاثیر فعالیت کاتالیست و شرایط عملیاتی بر روی اکسیداسیون جزئی متان بر روی کاتالیست الکتروشیمیایی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. فیجن و بایکارا [۱۷]، فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست‌های مختلف (کبالت، روتنیم و نيکل) بررسی کردند. آن‌ها آزمایش‌های خود را در یک راکتور لوله‌ای با دبی جریان ۴۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سلسیوس انجام دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که در حضور کاتالیست کبالت-روتنیم، بازده تولید هیدروژن در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس به ۹۵/۸۹ درصد می‌رسد. باسیل و همکاران [۱۸]، اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست‌های رودیم، نيکل و رودیم-نيکل را انجام دادند. واکنش در شرایط هم‌دما با استفاده از بازرسی ترموگرافی^۲ برای نظارت بر دمای سطح تحلیل می‌شود. این تکنیک امکان نظارت بر مشخصات حرارتی بستر کاتالیستی و توزیع حرارت گاز/جامد را پس از تغییرات آن با زمان ماند و غلظت واکنش، فراهم می‌کند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که مشخصات درجه حرارت سطح بسیار وابسته به ترکیب کاتالیست بوده و توسط اکسیداسیون نيکل کنترل می‌شود. چیفات و همکاران [۱۹]، واکنش‌های اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات رنيوم، رودیم، نيکل و کاتالیست‌های

3 Al₂O₃

4 Silica

5 Alumina

6 Ceria-Zirconia

1 Ansys Fluent

2 Infrared Radiation

سریع اکسیژن در لبه اولیه کاتالیست است و متان در طول کل راکتور مصرف می‌شود. رنات و همکاران [۳۰]، اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان روی رودیم-آلومینا را به صورت آزمایشگاهی و عددی در فشار اتمسفر مطالعه کردند. در مطالعه آن‌ها درجه حرارت‌ها، تبدیل و گزینش‌پذیری عددی به خوبی با داده‌های آزمایشی در توافق بود. نتایج آن‌ها نشان داد که اکسیداسیون کامل متان به آب و دی‌اکسیدکربن در ابتدا صورت می‌گیرد، سپس گزینش گاز سنتز (تولید هیدروژن و کربن مونواکسید) به آرامی با افزایش دما افزایش می‌یابد.

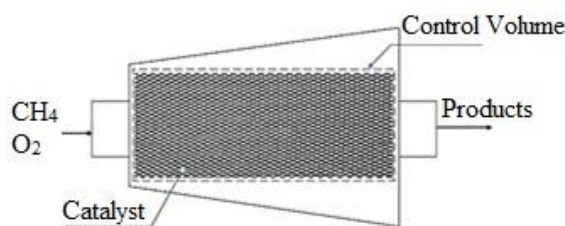
در تحقیقات گذشته اثرات نسبت‌های خوراک ورودی مختلف در دماهای مختلف کمتر مورد توجه قرار گرفته است و اثرات افزودن گونه‌های مختلف گازی در ورودی راکتور بر میزان تولید هیدروژن بررسی نگردیده است. هدف تحقیق حاضر بهبود عملکرد تولید هیدروژن و کاهش کربن‌دی‌اکسید طی شبیه‌سازی عددی اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در بستر کاتالیستی رودیم-آلومینا^۱ در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی با فرآیند بازگردانی درصد‌های حجمی مختلف محصولات گازی در ورودی راکتور است. شبیه‌سازی عددی حاضر با استفاده از نرم‌افزار کانتر و زبان برنامه نویسی پایتون برای دماهای مختلف (۹۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس) و نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ انجام می‌شود. تولید هیدروژن در این محدوده دمایی و ۴ نسبت اکسیژن به متان ورودی مختلف و اثرات ۳، ۵ و ۷ درصد حجمی از بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور بر میزان تولید هیدروژن، تولید کربن مونواکسید و کربن‌دی‌اکسید بررسی می‌شود و براساس آن دما و نسبت مولی مناسب اکسیژن به متان ورودی طی فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان مشخص می‌گردد.

۲- مبانی و روش حل

در شبیه‌سازی حاضر، تمامی روابط مربوطه و حل دستگاه معادلات توسط کدهای کانتر در محیط پایتون انجام شده است. مجموعه کانتر، به عنوان یک ابزار نرم‌افزاری با مدل برنامه‌نویسی شیء‌گرا در زمینه احتراق، سینتیک شیمیایی، فرآیندهای ترمودینامیکی و انتقال جرم و حرارت در شبیه‌سازی‌های مختلف مورد استفاده قرار

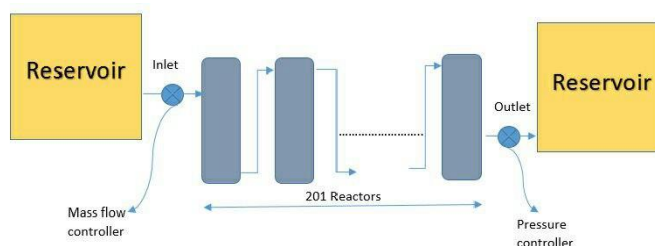
شرایطی که واکنش‌های تک‌طرفی انتظار می‌رود در طی فرآیند اکسیداسیون جزئی اتفاق بیافتند، با تنظیم ترکیب واکنش‌دهنده تقریباً مشخص گردید. عباسی و همکاران [۲۵] فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست‌های پلاتین، پالادیم و پلاتین/پالادیم آزمایش کردند. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین فعالیت کاتالیستی در حضور کاتالیست پالادیم و کمترین آن در حضور کاتالیست پلاتین است. لارسن و همکاران [۲۶]، اثر تغییرات فشار (از ۰/۱ تا ۱/۱ مگاپاسکال) بر روی اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان روی فوم‌های پوشش داده شده رودیم و پلاتین بررسی کردند. مطالعه آن‌ها نشان می‌دهد که تغییرات فشار روی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم اثر کمی دارد و افزایش فشار طی فرآیند در حضور کاتالیست پلاتین منجر به افزایش مصرف اکسیژن و تولید هیدروژن بیشتر به علت دمای عملیاتی بالاتر و زمان اقامت طولانی‌تر می‌شود. تانگ و ماتسومورا [۲۷]، اثر فعالیت کاتالیست و شدت جریان واکنشگرها را بر روی درصد تبدیل متان و میزان جدایش هیدروژن در یک راکتور غشایی بررسی کردند. نتایج حاکی از آن است که عبورپذیری هیدروژن از غشا و فعالیت کاتالیست روی میزان جدایش هیدروژن و سرعت تولید آن موثر بوده و افزایش عبورپذیری هیدروژن از غشا و فعالیت کاتالیست باعث افزایش میزان جدایش هیدروژن و تولید آن می‌شود. استوتز و همکاران [۲۸]، یک مدل سینتیکی از اکسیداسیون جزئی متان را در یک کانال کاتالیستی از مونولیت پوشش داده شده با پالادیم/آلومینا در دماهای ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ کلوین مطالعه کردند. بررسی آن‌ها نشان می‌دهد که پس از مصرف تقریباً تمام اکسیژن در کانال در موقعیت‌های محوری بیش‌تر از ۲ میلی‌متر، ریفرمینگ بخار متان (انجام واکنش متان و بخار)، مسیر تبدیلی ترجیح داده شده است که منجر به مصرف طولانی مدت متان و کاهش هم‌زمان بخار آب (محدوده ریفرمینگ بخار) می‌شود و محصولات اکسیداسیون جزئی کربن مونواکسید و هیدروژن به‌طور پیوسته در طول کانال تولید می‌شوند. دتچم و همکاران [۲۹]، اکسیداسیون جزئی متان روی مونولیت پوشش داده شده با رادیوم به‌صورت آزمایشگاهی و عددی مورد بررسی کردند. آن‌ها از کانال مقطع مستطیلی، شبیه‌سازی سه‌بعدی ناویر استوکس، جزئیات مکانیزم واکنش و تعادل حرارتی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که نسبت متان به اکسیژن برابر ۱/۸، نشان‌دهنده مصرف

1 Rh/Al₂O₃



شکل ۲. طرح شماتیک راکتور بستر ثابت جریان قالبی

Fig 2. Schematic plan of a plug flow reactor



شکل ۳. طرح شماتیک زنجیره‌ای از راکتورهای صفربعدی برای مدل‌سازی راکتور بستر ثابت جریان قالبی

Fig 3. Schematic design of a chain of zero-dimensional reactors for modeling the plug flow reactor

راکتورهای متصل به هم^۲ شبیه‌سازی می‌شود. در واقع، راکتور جریان قالبی توسط یک زنجیره خطی از راکتورهای صفر بعدی متوالی بیان می‌گردد. راکتور جریان قالبی به تعداد زیادی حجم محوری تقسیم می‌شود. این حجم‌ها به صورت راکتورهای مخزن مخلوط پیوسته حالت پایا^۳ شبیه‌سازی عددی می‌شوند و تنها دلیل استفاده از این رویکرد این است که اگر شما نیاز به واکنش سطح داشته باشید، سیستم معادلات به جای یک سیستم معادلات دیفرانسیل معمولی^۴ به یک سیستم معادلات دیفرانسیل جبری تبدیل می‌شود. گاز در ورودی اول، ترکیب مشخص دارد. از آنجایی که در مدل راکتور جریان قالبی هیچ انتشاری وجود ندارد، راکتورهای بالادست تحت تاثیر راکتورهای پایین دست قرار نمی‌گیرند، و به همین ترتیب این مساله می‌تواند به سادگی با ردیابی از راکتور اول تا آخر در حالت پایدار حل شوند. بنابراین، با استفاده از راکتورهای صفر بعدی، یک مدل یک‌بعدی راکتور جریان قالبی به دست می‌آید [۳۱]. در شکل ۳ طرح شماتیک زنجیره‌ای از راکتورهای صفربعدی متصل به هم برای مدل‌سازی راکتور بستر ثابت جریان قالبی کار حاضر، نشان داده شده است.

می‌گیرد و در سال ۲۰۰۱ توسط پروفسور دیوید جی گودوین در موسسه فناوری کالیفرنیا (کالتک) طراحی و ارائه شده است. کانترا در حال حاضر برای برنامه‌های کاربردی از جمله احتراق، انفجار، تبدیل انرژی الکتروشیمیایی و ذخیره‌سازی، سلول‌های سوختی، باتری‌ها، راه‌حل‌های آبی الکترولیت، پلاسما و رسوب فیلم استفاده می‌شود [۳۱]. با توجه به سادگی و گستردگی قابل توجه محیط پایتون، در تحقیق حاضر شبیه‌سازی عددی با کانترا در این محیط برنامه‌نویسی انجام می‌شود. ارائه رایگان دو نرم‌افزار کانترا و پایتون از سوی شرکت‌های تولیدکننده موجب پیشرفت سریع و گسترده آن‌ها در مدل‌سازی‌های احتراقی و مسائل مختلف شده است.

در کار حاضر، مکانیزم احتراق در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی^۱ فشار ثابت بررسی می‌گردد. در این راکتور واکنش‌های شیمیایی در زمان حرکت واکنش‌گرها درون راکتور جریان قالبی انجام می‌شود. جریان در این راکتور بستر ثابت با یک ورودی و خروجی، در حالت پایا و محیط به صورت متخلخل در نظر گرفته شده است. در واقع شبکه متخلخل به صورت یک ضریب افت فشار در شبکه ورود می‌کند. شکل ۲ طرح شماتیک از راکتور بستر ثابت جریان قالبی را نشان می‌دهد.

راکتور جریان قالبی مورد استفاده در این کار با زنجیره‌ای از

2 NReactors

3 Continuously Stirred Tank Reactors (CSTRs)

4 Ordinary Differential Equation

1 Plug-Flow Reactor

۳- معادلات حاکم

در حالت پایدار، مشتقات زمانی در معادلات حاکم صفر می‌شود و سیستم معادلات دیفرانسیل معمولی می‌تواند به مجموعه‌ای از معادلات جبری غیرخطی به هم پیوسته تبدیل گردد. حل‌کننده نیوتن برای حل این سیستم معادلات قابل استفاده است.

با فرض فشار ثابت و عدم اصطکاک، معادله مومنوم نادیده گرفته می‌شود. جریان قالبی در دمای کاتالیست دیوار به صورت هم‌دمای در نظر گرفته شده است و معادله انرژی حرارتی مورد نیاز نیست. بنابراین معادلات حاکم عبارتند از:

جرم کل محتویات راکتور، به علت جریان ورودی و خروجی راکتور و تولید فازهای همگن بر روی دیواره‌های راکتور تغییر می‌کند:

$$\sum_{in} \dot{m}_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} + \dot{m}_{wall} = 0 \quad (1)$$

در معادله ۱ به ترتیب $\dot{m}_{in}$ ، $\dot{m}_{out}$ و $\dot{m}_{wall}$ نشان‌دهنده نرخ جریان جرم ورودی، نرخ جریان خروجی و نرخ جریان جرم تولیدی روی دیواره‌های راکتور بر حسب کیلوگرم بر ثانیه است. نرخ‌ی که در آن گونه k از طریق واکنش‌های فاز همگن ایجاد می‌شود، $V \dot{\omega}_k w_k$ است و نرخ کل تولید گونه k برابر است با:

$$\dot{m}_{k,gen} = V \dot{\omega}_k w_k + \dot{m}_{k,wall} \quad (2)$$

نرخ تغییر جرم هر گونه عبارت است از:

$$\frac{d(mY_k)}{dt} = \sum_{in} \dot{m}_{in} Y_{k,in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} Y_k + \dot{m}_{k,gen} \quad (3)$$

با توجه به حالت پایدار در نظر گرفته شده در این کار، مشتق زمانی در معادله (۳) نیز صفر می‌گردد. و سرعت گاز ورودی به راکتور برابر ۴۰ متر بر دقیقه در نظر گرفته شده است.

گسترش مشتق در سمت چپ و با جایگزینی معادله برای dm/dt معادله برای هر نوع فاز همگن برابر است با:

$$\sum_{in} \dot{m}_{in} (Y_{k,in} - Y_k) + \dot{m}_{k,gen} - Y_k \dot{m}_{wall} = 0 \quad (4)$$

در معادلات فوق Y_k کسر جرمی گونه k ، V حجم راکتور بر حسب مترمکعب و w_k وزن مولی گونه k می‌باشد. معادلات جریان قالبی، همراه با شرایط شیمی در سطح، مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل جبری را تشکیل می‌دهند که می‌توانند در سراسر راکتور حل شوند تا کسرهای جرمی متوسط گونه‌ها را تعیین کنند [۳۱].

از روش پتانسیل شیمیایی برای محاسبات تعادلی استفاده می‌شود. این روش یکی از روش‌های غیر استوکیومتریک بوده که تابع:

$$\min(G(T, P, n) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i) \quad (5)$$

را با اعمال معادله بقای گونه‌ها و با استفاده از روش ضرایب لاگرانژ حل می‌کند:

$$\zeta(n, \lambda) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i + \sum_{k=1}^M \lambda_k (b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i) \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial n_i}\right) = \mu_i - \sum_{k=1}^M a_{ki} \lambda_k = 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \lambda_k}\right) = b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = 0$$

که در روابط بالا λ ضریب گونه در معادلات، μ پتانسیل شیمیایی و G تابع گیبس است.

حل دستگاه معادله غیرخطی نشان داده شده در رابطه (۷) با استفاده از روش نیوتن برای تمامی واکنش‌های زنجیره‌ای، گونه‌ها و عناصر شرکت‌کننده در واکنش ترکیب تعادلی محصولات خروجی را به ازای هر نوع ترکیبی از ورودی مشخص خواهد نمود.

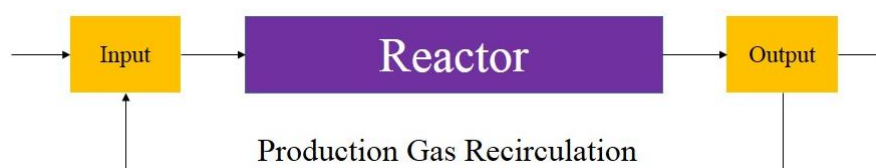
۴- نتایج و بحث

در مدل‌های ترمودینامیکی حجم کنترل بر کل حجم مورد نظر منطبق شده و شرایط دمایی و فشاری برای تمامی نقاط یکنواخت فرض می‌شود که اصطلاحاً به آن شرایط صفربعدی گفته می‌شود. در مدل‌سازی حاضر برای بررسی تغییرات کسر مولی گونه‌ها در طول راکتور (حل یک‌بعدی)، همانند مدل مش‌بندی در تحلیل دینامیک سیالات محاسباتی از ترکیب تعدادی مدل صفربعدی پشت سر هم یک مدل یک‌بعدی طراحی شده است. در این مدل راکتورها به عنوان

جدول ۱. پارامترهای اولیه استفاده شده در مدل

Table 1. Input parameters used in the model

پارامتر	مقدار
طول بستر کاتالیست	۳۰ (mm)
سرعت گاز	۴۰ (m/min)
ضریب تخلخل بستر کاتالیست	۰/۳
تراکم محلی سطح	$2/09E-8 (kmol/m^2)$



شکل ۴. طرح شماتیک فرآیند بازگردانی محصولات گازی

Fig 4. Schematic drawing of the production gas recirculation

متان مختلف محاسبه شده و براساس آن اثرات بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور^۱ بر میزان تولید هیدروژن، کربن دی اکسید و کربن مونو اکسید مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۴ طرحواره فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور را نشان می دهد. طی این فرآیند ۳، ۵ و ۷ درصد حجمی از محصولات گازی به ورودی راکتور بازگردانی می شود.

۱-۴- اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا

شکل ۵ مقایسه شبیه سازی حاضر با نتایج بارادواج و اشمیت [۳۳] را نشان می دهد. مقادیر مرجع به صورت آزمایشگاهی در یک بستر متحرک^۲ با نرخ جریان کلی ۱/۲ لیتر بر دقیقه تحت فشار اتمسفر به دست آمده اند. در بیشترین حالت، تفاوت ۱۱ درصدی بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل سازی حاضر مشاهده می شود که نشان از دقت شبیه سازی اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا با در نظر گرفتن مجموعه ای از راکتورهای صفر بعدی برای شبیه سازی راکتور بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور با استفاده از کانترادارد.

شکل ۶ کسر مولی خروجی هیدروژن در دماهای مختلف راکتور

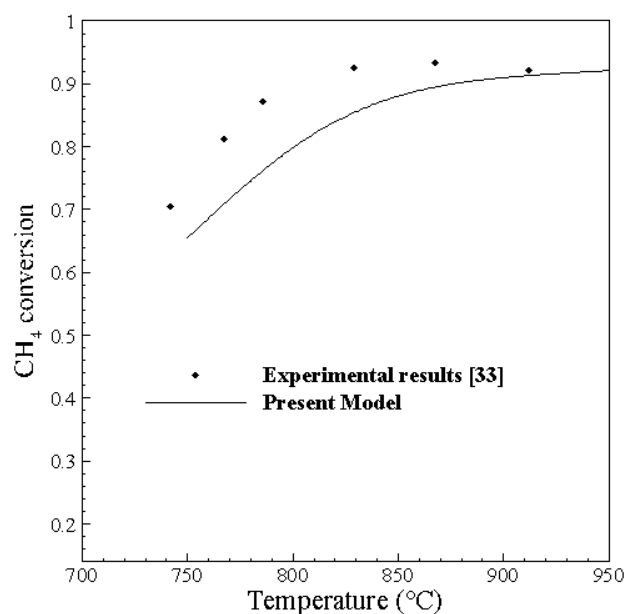
فضاهای صفر بعدی به صورت یک مش یک بعدی پشت سر هم قرار گرفته و شرایط خروجی هر راکتور به عنوان شرایط ورودی راکتور بعدی در نظر گرفته می شود. با این تکنیک می توان از نگاه صفر بعدی یک حل یک بعدی را مورد بررسی قرار داد. واکنش های فاز گازی در نظر گرفته نشده اند زیرا برای شرایط داده شده از فشارهای اتمسفریک قابل توجه نیستند. در راکتور بستر ثابت جریان قالبی شبیه سازی شده در کار حاضر، واکنش های شیمیایی در زمان حرکت واکنش گر ها درون راکتور جریان قالبی انجام می شود. جدول ۱ پارامترهای اولیه استفاده شده در مدل را نشان می دهد.

در کار حاضر، اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در یک راکتور جریان قالبی با استفاده از نرم افزار کانتراد و زبان برنامه نویسی پایتون شبیه سازی می شود. نتایج مدل سازی برای محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و نسبت های ورودی اکسیژن به متان ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ در فشار اتمسفر حاصل شده است.

مدل سینتیکی استفاده شده برای اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا شامل ۳۸ واکنش است [۳۲]. مکانیزم واکنشی کاتالیست رودیم-آلومینا برای استفاده در کانتراد، به فرمت مناسب و قابل خوانا در کانتراد نوشته شده است. مقدار تولید هیدروژن در دماها و نسبت های ورودی اکسیژن به

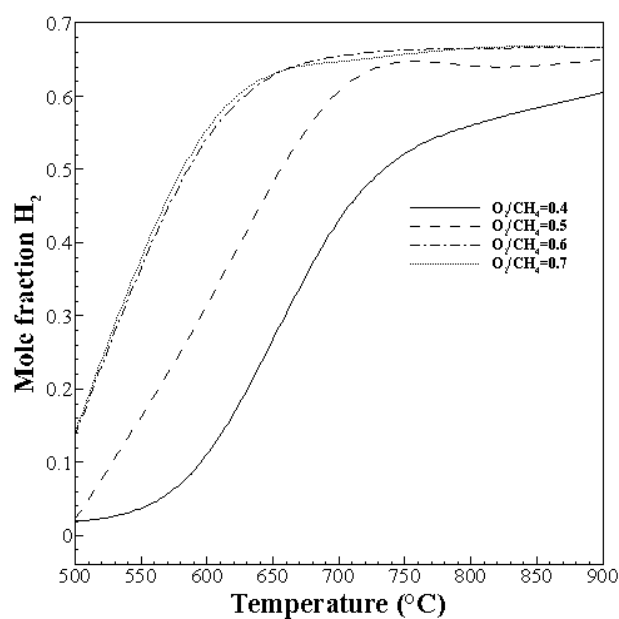
1 Production Gas Recirculation (PGR)

2 Fluidized Bed



شکل ۵. نتایج اعتبارسنجی اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا در فشار اتمسفر و $O_2/CH_4=0.5$

Fig 5. Result validation of partial oxidation of methane over Rh/Al₂O₃ at atmospheric pressure and $O_2/CH_4=0.5$

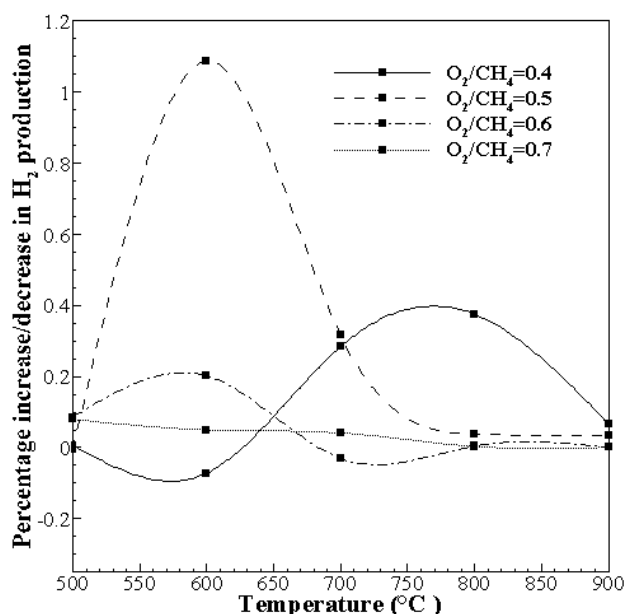


شکل ۶. تولید هیدروژن در دماهای مختلف برای $O_2/CH_4=0.4, 0.5, 0.6$ و 0.7 در حضور رودیم-آلومینا

Fig 6. Hydrogen production at different temperatures for $O_2/CH_4 = 0.4, 0.5, 0.6$ and 0.7 over Rh/Al₂O₃

دمایی ارتباط مستقیمی بین افزایش نسبت اکسیژن به متان ورودی و تولید هیدروژن وجود دارد و با افزایش این نسبت از 0.4 تا 0.7 تولید هیدروژن زیاد می‌شود. هیدروژن تولید شده در تمام محدوده دمایی برای نسبت اکسیژن به متان برابر 0.6 و 0.7 بیشینه و تقریباً یکسان است.

برای چهار نسبت اکسیژن به متان ورودی را نشان می‌دهد. مطابق این شکل با افزایش دما از 500 تا 700 درجه سلسیوس تولید هیدروژن زیاد می‌شود. برای محدوده دمایی 700 تا 900 درجه سلسیوس تولید هیدروژن تحت تاثیر افزایش دما قرار نمی‌گیرد و در واقع تولید هیدروژن تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در تمام محدوده



شکل ۷. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن در دماهای مختلف طی بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی

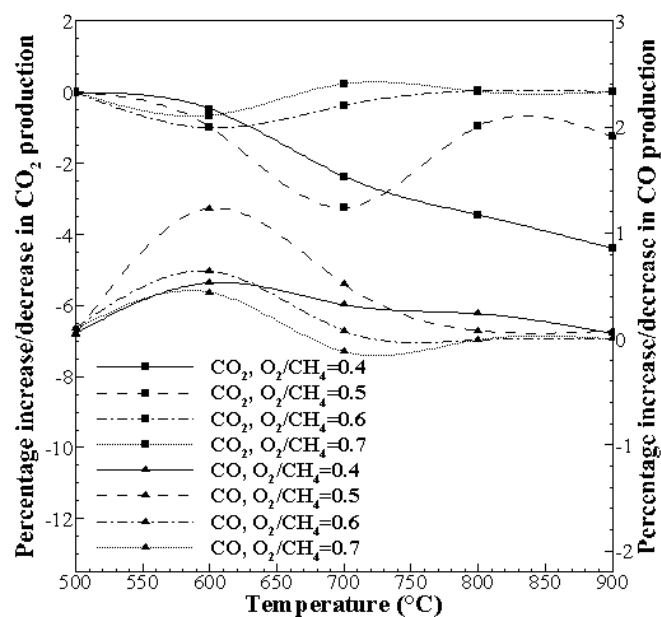
Fig 7. Hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 3% volumetric

و کربن دی اکسید طی فرآیند اکسیداسیون جزئی در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ مشاهده می گردد. این شکل نشان می دهد که به طور کلی در تمام محدوده دمایی و برای هر ۴ نسبت اکسیژن به متان ورودی مختلف با بازگردانی ۳ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید کربن دی اکسید کاهش و تولید کربن مونواکسید افزایش می یابد. در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان برابر ۰/۵ نسبت به حالت بدون انجام فرآیند بازگردانی تولید کربن مونواکسید (با بیشترین میزان افزایش در تمام محدوده دمایی) حدود ۱/۲ درصد افزایش و تولید کربن دی اکسید حدود ۱ درصد کاهش یافته است. از آن جهت که در کار حاضر توجه بر تولید هیدروژن و کربن مونواکسید بیشتر، کاهش کربن دی اکسید، انجام فرآیند در دماهای پایین تر و نسبت اکسیژن به متان کمتر است، در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ برای بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی انتخاب مناسبی به حساب می آید.

شکل ۹ اثرات بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در

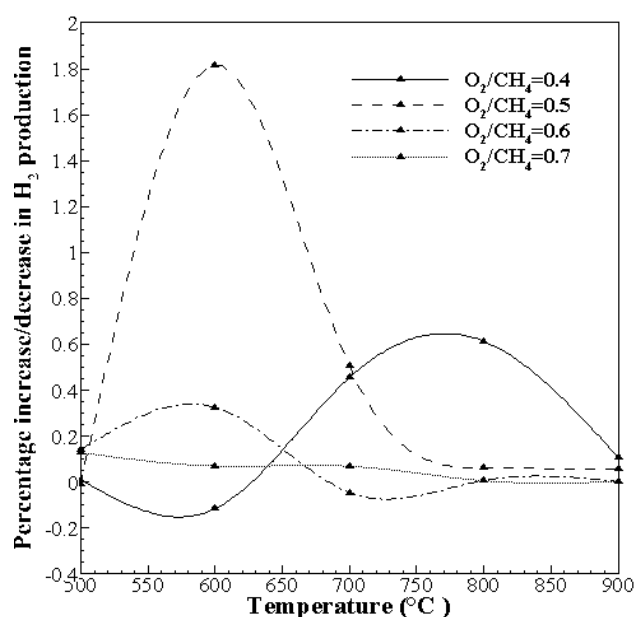
شکل ۷، اثرات بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن طی فرآیند اکسیداسیون جزئی در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ نشان می دهد. مطابق این شکل در دماهای ۵۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس و در ۴ نسبت مختلف اکسیژن به متان ورودی با بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور تغییر قابل توجه ای بر میزان افزایش تولید هیدروژن مشاهده نمی شود. در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس طی فرآیند بازگردانی با افزایش نسبت اکسیژن به متان ورودی از ۰/۴ تا ۰/۷ میزان تولید هیدروژن کم می گردد و با افزایش نسبت اکسیژن به متان در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس تغییر یکنواختی در تولید هیدروژن مشاهده نمی شود. در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ تولید هیدروژن با بیشترین مقدار افزایش در محدوده دمایی، حدود ۱/۱ درصد نسبت به انجام فرآیند بدون بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور زیاد می شود.

در شکل ۸، اثرات بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن مونواکسید



شکل ۸. درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن دی اکسید و کربن مونواکسید در دماهای مختلف طی بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی

Fig 8. CO_2 and CO production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 3% volumetric

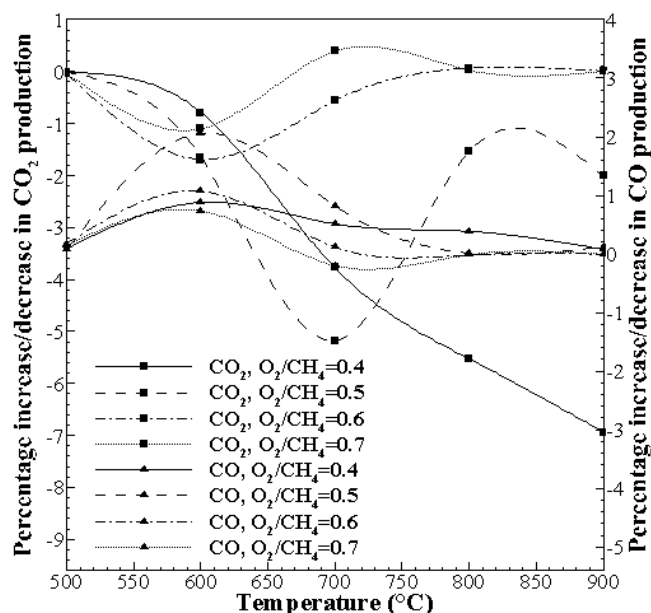


شکل ۹. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن در دماهای مختلف طی بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی

Fig 9. Hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 5% volumetric

اکسیژن به متان ورودی از ۰/۷ تا ۰/۴ میزان تولید هیدروژن به ترتیب حدود ۰/۵ و ۰/۶ درصد افزایش می یابد. همچنین مشاهده می شود که در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ طی فرآیند بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی

ورودی راکتور بر درصد افزایش میزان تولید هیدروژن طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیزت رودیم/آلومینا را نشان می دهد. در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس طی بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، با کاهش نسبت



شکل ۱۰. درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن دی اکسید و کربن مونواکسید در دماهای مختلف طی بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی

Fig 10. CO₂ and CO production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 5% volumetric

فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ نشان می‌دهد. در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، با کاهش نسبت اکسیژن به متان ورودی از ۰/۷ تا ۰/۴ میزان تولید هیدروژن به ترتیب حدود ۰/۷ و ۰/۸ درصد افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ با بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید هیدروژن با بیشترین مقدار افزایش در محدوده دمایی، حدود ۲/۵ درصد زیاد می‌گردد.

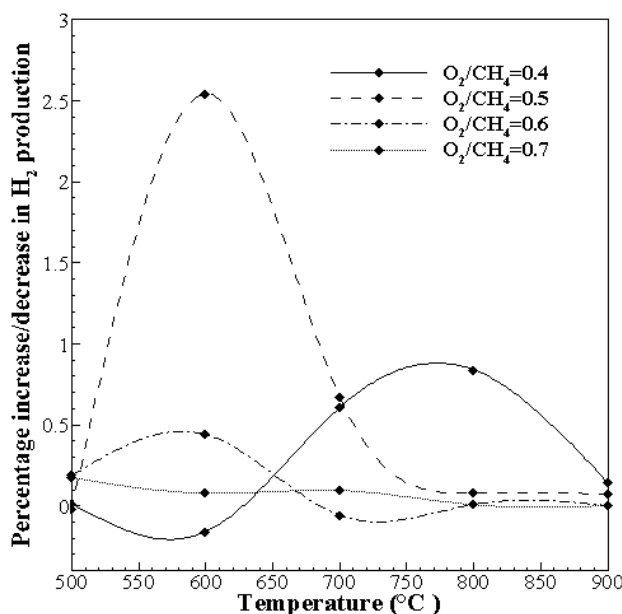
در شکل ۱۲ اثرات بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان کربن مونواکسید و کربن دی اکسید طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا نشان داده شده است. مطابق این شکل در تمام محدوده دمایی و نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی مختلف با بازگردانی ۷ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید کربن دی اکسید کم و تولید کربن مونواکسید زیاد می‌شود. در دمای

تولید هیدروژن با بیشترین مقدار افزایش در محدوده دمایی، حدود ۱/۸ درصد زیاد می‌گردد.

شکل ۱۰ اثرات بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش تولید کربن مونواکسید و کربن دی اکسید طی فرآیند اکسیداسیون جزئی در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا را نمایان می‌کند. مطابق این شکل در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس با بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی تولید کربن دی اکسید در نسبت‌های اکسیژن به متان برابر ۰/۵ و ۰/۶ حدود ۱/۵ درصد کاهش و تولید کربن مونواکسید در نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ حدود ۲ درصد افزایش می‌یابد.

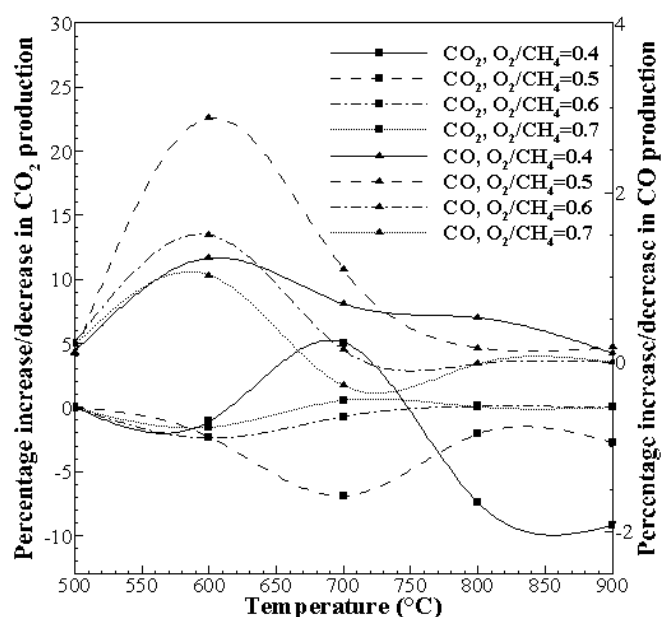
با بررسی نتایج می‌توان گفت که در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا با بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور انتخاب نسبت اکسیژن به متان پایین‌تر، مناسب‌تر و با توجه به بررسی انجام شده در این حالت نیز انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ مناسب است.

شکل ۱۱، اثرات بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن طی



شکل ۱۱. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن در دماهای مختلف طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی

Fig 11. Hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 7% volumetric

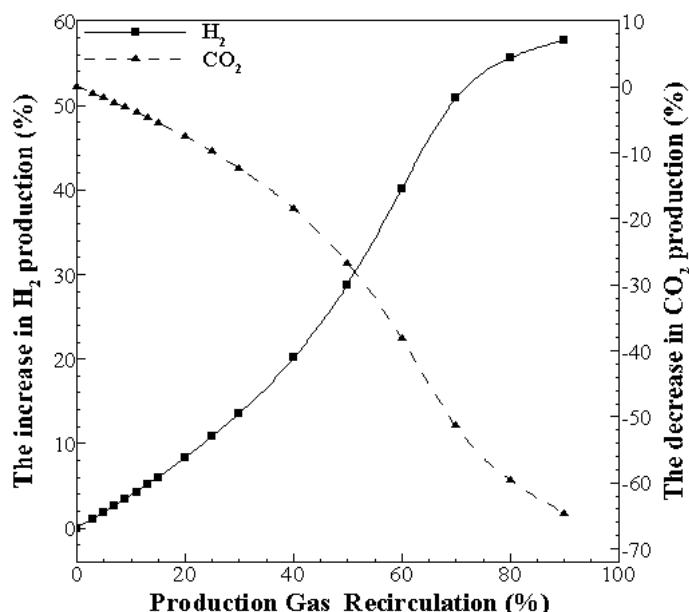


شکل ۱۲. درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن دی اکسید و کربن مونواکسید در دماهای مختلف طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی

Fig 12. CO₂ and CO production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 7% volumetric

در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، این مهم حاصل می‌شود که انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ انتخابی بهینه به شمار می‌آید.

۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان برابر ۰/۵ نسبت به حالت بدون انجام فرآیند بازگردانی تولید کربن مونواکسید (با بیشترین میزان افزایش در تمام محدوده دمایی) حدود ۲۲ درصد افزایش و تولید کربن دی اکسید حدود ۳ درصد کاهش یافته است.



شکل ۱۳. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن و کربن دی اکسید در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس برای درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور

Fig 13. The trend of hydrogen and CO₂ production at 600°C during different volumetric percent of product gas recirculation

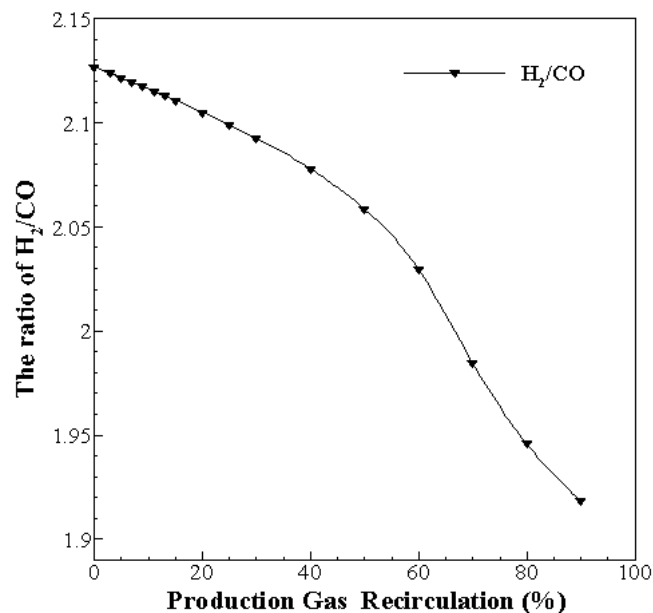
ورودی راکتور، تولید کربن دی اکسید کاهش و تولید هیدروژن افزایش می یابد. در شکل مشاهده می شود که طی فرآیند بازگردانی درصد کاهش تولید کربن دی اکسید و افزایش تولید هیدروژن تا حدودی مشابه است به طوری که با بازگردانی ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور حدود ۳۰ درصد تولید هیدروژن افزایش و تولید کربن دی اکسید کاهش می یابد.

شکل ۱۴ نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ برای درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور را نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش درصد بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور نسبت تولید هیدروژن به کربن مونواکسید کاهش می یابد. برای اهداف تولید هیدروژن بازگردانی تا ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور که نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید بیشتر از ۲ را فراهم می آورد، مناسب و بازگردانی بیش از ۵۰ درصد حجمی برای اهداف تولید گاز سنتز برای استفاده در تولیدات متانول یا ترکیبات فشر-تروپش مناسب است.

به طور کلی می توان گفت در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا برای انجام فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ مناسب است. همچنین با افزایش درصد حجمی بازگردانی محصولات گازی از ۳ درصد تا ۷ درصد، تولید هیدروژن زیاد و تولید کربن دی اکسید کم می شود. اکنون این سوال پیش می آید که این بازگردانی تا چه اندازه مفید است؟

برای پاسخ به این پرسش بازگردانی درصدهای حجمی مختلف محصولات گازی در ورودی راکتور بررسی می شود و میزان درصد افزایش تولید هیدروژن و کاهش کربن دی اکسید نسبت به انجام فرآیند بدون بازگردانی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ بررسی گردیده است.

شکل ۱۳ اثرات درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور بر روی درصد افزایش تولید هیدروژن و کاهش تولید کربن دی اکسید برای دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ را نشان می دهد. مطابق این شکل با افزایش درصد حجمی بازگردانی محصولات گازی در



شکل ۱۴. نسبت تولید هیدروژن به کربن مونواکسید در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس برای درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور

Fig 14. The ratio of hydrogen to carbon monoxide production at 600°C for different volumes of product gas recirculation

۵- نتیجه گیری

شبیه سازی عددی اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در بستر کاتالیستی رودیم/آلومینا برای دماهای مختلف (۵۰۰-۹۰۰ درجه سلسیوس) و نسبت های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی با استفاده از نرم افزار کانترا و زبان برنامه نویسی پایتون انجام شد. عملکرد شبیه سازی حاضر با نتایج آزمایشگاهی مقالات معتبر بررسی شد که نتایج زیر حاصل این بررسی است:

- با افزایش دما و نسبت اکسیژن به متان ورودی، تولید هیدروژن زیاد می شود.

- در تمام محدوده دمایی با انجام فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید هیدروژن افزایش می یابد.

- در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا برای انجام فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور، دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ انتخابی مناسب و بهینه است که در این شرایط تولید هیدروژن و کربن مونواکسید افزایش و تولید کربن دی اکسید کم می شود.

- در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ با هدف تولید هیدروژن انجام بازگردانی محصولات

گازی در ورودی راکتور تا ۵۰ درصد حجمی مناسب است.

- با بازگردانی ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ تولید هیدروژن و کربن دی اکسید حدود ۳۰ درصد به ترتیب افزایش و کاهش می یابد.

- برای اهداف تولید هیدروژن بازگردانی تا ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور که نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید بیش تر از ۲ را فراهم می آورد، مناسب و بازگردانی بیش از ۵۰ درصد حجمی برای اهداف تولید گاز سنتز برای استفاده در تولیدات متانول یا ترکیبات فیشر-تروپش مناسب است.

علائم انگلیسی

$\dot{m}$	نرخ جریان جرم، kg/s
Y	کسر جرمی، (-)
V	حجم راکتور، (m ³)
W	وزن مولکولی، (kg/kmol)
L	طول بستر کاتالیست، (mm)
A	مساحت سطح کاتالیست، (m ²)
v	سرعت گاز، (m/min)

- [6] M.K. Nikoo, Saeidi, S. & Lohi, A., Clean Techn Environ Policy, (2267 :17 (2015).
- [7] J.R. Rostrup-Nielsen, Syngas in perspective, Catalysis Today, 247-243 (2002) (3)71.
- [8] C. Avila-Neto, S. Dantas, F. Silva, T. Franco, L. Romanielo, C. Hori, A. Assis, Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment and autothermal reactor design, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 215-205 (2009) (6)1.
- [9] K. Urasaki, S. Kado, A. Kiryu, K.-i. Imagawa, K. Tomishige, R. Horn, O. Korup, Y. Suehiro, Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of natural gas using ceramic foam catalyst, Catalysis Today, 228-219 (2018) 299.
- [10] S. Pruksawan, B. Kitiyanan, R.M. Ziff, Partial oxidation of methane on a nickel catalyst: Kinetic Monte-Carlo simulation study, Chemical Engineering Science, 147 136-128 (2016).
- [11] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, S. Tao, Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 780-761 (2018) 82.
- [12] Y. Jeon, D.-H. Park, J.-I. Park, S.-H. Yoon, I. Mochida, J.-H. Choy, Y.-G. Shul, Hollow Fibers Networked with Perovskite Nanoparticles for H(2) Production from Heavy Oil, Scientific Reports, 2902 (2013) 3.
- [13] M.d.S. Santos, R.C.R. Neto, F.B. Noronha, P. Bargiela, M.d.G.C.d. Rocha, C. Resini, E. Carbó-Argibay, R. Fréty, S.T. Brandão, Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment, Catalysis Today, 241-229 (2018) 299.
- [14] J.R.H.R. Ross, J.R.H.; van Keulen, A.N.J.; van Keulen, A.N.J.; Hegarty, M.E.S.; Seshan, Kulathuiyer, The catalytic conversion of natural gas to useful products, Catalysis Today, 199-193 (1996) 30.
- [15] A. Moral, I. Reyero, J. Llorca, F. Bimbela, L.M. Gandía, Partial oxidation of methane to syngas using Co/Mg and Co/Mg-Al oxide supported catalysts, Catalysis Today, (2018).
- [16] H. Huang, X. Zhou, H. Liu, A CFD model for partial

G تابع آزاد گیبس، (-)

T دما، (K)

P فشار، (Pa)

n تعداد مول، (-)

N تعداد گونه در واکنش شیمیایی، (-)

M تعداد عناصر، (-)

b مقدار مول در واکنش، (-)

a تعداد عناصر در واکنش شیمیایی، (-)

علائم یونانی

ε ضریب تخلخل بستر کاتالیست، (-)

λ ضریب گونه در واکنش شیمیایی، (-)

μ پتانسیل شیمیایی، (-)

زیرنویس

in ورودی

out خروجی

$wall$ تولیدی روی دیوارهای راکتور

k گونه

بالانویس

* شرایط مرجع

مراجع

- [1] K. Ghasemzadeh, S.M. Sadati Tilebon, A. Basile, Chapter 9 - Reforming and Partial Oxidation Reactions of Methanol for Hydrogen Production, in: Methanol, Elsevier, 2018, pp. 278-239.
- [2] S. Ayabe, Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., & Eguchi, K, Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, (2003).
- [3] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 866-850 (2016) 57.
- [4] I.K. Kapdan, F. Kargi, Bio-hydrogen production from waste materials, Enzyme and Microbial Technology, 582-569 (2006) (5)38.
- [5] R. Gupta, Hydrogen Fuel. Boca Raton: CRC Press., (2008).

- Effects of pre&8208#;treatment, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1482-1474 (2015) (8)93.
- [26] A. Bitsch-Larsen, R. Horn, L.D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of methane on rhodium and platinum: Spatial profiles at elevated pressure, Applied Catalysis A: General, 172-165 (2008) (2)348.
- [27] J. Tong, Y. Matsumura, Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor, Applied Catalysis A: General, (2)286 231-226 (2005).
- [28] H. Stotz, L. Maier, O. Deutschmann, Methane Oxidation over Palladium: On the Mechanism in Fuel-Rich Mixtures at High Temperatures, (2016).
- [29] O. Deutschmann, Correa, C., Tischer, S., Chatterjee, D., Kleditzsch, S. & Warnatz, J., DETCHEM Version 1.4.2. <http://rea2ow.iwr.uni-heidelberg.de/~dmann/DETCHEM.html>, (2001).
- [30] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith, Chemical Engineering Science, (3)58 642-633 (2003).
- [31] H.K.M. David G. Goodwin, and Raymond L. Speth., Cantera: An object- oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>, (2017).
- [32] O. Deutschmann, R. Schwiedemoch, L.I. Maier, D. Chatterjee, Natural Gas Conversion in Monolithic Catalysts: Interaction of Chemical Reactions and Transport Phenomena, in: E. Iglesia, J.J. Spivey, T.H. Fleisch (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, (258-251 (2001).
- [33] S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, Synthesis gas formation by catalytic oxidation of methane in fluidized bed reactors, Journal of Catalysis, 21-11 (1994) (1)146.
- oxidation of methane over self-sustained electrochemical promotion catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 218-208 (2016) (1)41.
- [17] H.E. Figen, S.Z. Baykara, Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 7451-7439 (2015) (24)40.
- [18] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, Partial oxidation of methane: Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution, Catalysis Today, 30-21 (2001) (1)64.
- [19] C. Cheephat, P. Daorattanachai, S. Devahastin, N. Laosiripojana, Partial oxidation of methane over monometallic and bimetallic Ni-, Rh-, Re-based catalysts: Effects of Re addition, co-fed reactants and catalyst support, Applied Catalysis A: General, 8-1 (2018) 563.
- [20] Y. Zhu, R. Barat, Partial oxidation of methane over a ruthenium phthalocyanine catalyst, Chemical Engineering Science, 76-71 (2014) 116.
- [21] S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Järås, Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications, Catalysis Today, (2005) (3)100 451-447.
- [22] M.M. Souza, M. Schmal, Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming over supported platinum catalysts, Catalysis letters, (1)91 17-11 (2003).
- [23] R. Lanza, S.G. Järås, P. Canu, Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts, Applied Catalysis A: General, 67-57 (2007) (1)325.
- [24] R. Lanza, P. Canu, S.G. Järås, Methane partial oxidation over Pt–Ru catalyst: An investigation on the mechanism, Applied Catalysis A: General, 100-92 (2010) (1)375.
- [25] R. Abbasi, G. Huang, G.M. Istratescu, L. Wu, R.E. Hayes, Methane oxidation over Pt, Pt: Pd, and Pd based catalysts:

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. Saeedi, N. Allahdadi, Numerical Investigation of the Performance of Hydrogen Production Process by Production Gas Recirculation, Amirkabir J. Mech Eng., 53(Special Issue 1) (2021) 623-638.

DOI: 10.22060/mej.2019.16319.6328

