



تحلیل عددی فرآیند رفرمینگ متان با بخار با کاتالیست‌های نیکل و رادیوم جهت تولید هیدروژن، گاز سنتز و کاهش پوشش سطحی کربن

علی سعیدی^{*}، فاطمه زنگویی

دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۴
بازنگری: ۱۴۰۱/۰۲/۲۵
پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۳
ارائه آنلاین: ۱۴۰۱/۰۴/۱۸

کلمات کلیدی:

تولید هیدروژن
رفرمینگ متان با بخار
مدل‌سازی عددی
کاتالیست

خلاصه: فرآیند رفرمینگ متان با بخار بالاترین بازدهی را نسبت به سایر روش‌های تولید هیدروژن دارد. نقش دما، فشار، نسبت بخار به کربن ورودی و کاتالیست دارای اهمیت است. در تحقیق حاضر، یک حل عددی با استفاده از نرم‌افزار منبع باز کانترا در محیط برنامه‌نویسی پایتون، برای تولید گاز سنتز و هیدروژن به روش رفرمینگ متان با بخار در حضور دو کاتالیست نیکل و رادیوم ارائه می‌گردد. مدل‌سازی در محدوده گسترده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلین، نسبت بخار به کربن ۲-۴ و فشار ۰/۲۵-۴ بار به منظور تعیین کاتالیست مناسب و بهترین محدوده برای تولید هیدروژن، گاز سنتز و کاهش پوشش سطحی کربن انجام می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که محدوده مناسب برای تولید هیدروژن در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم بازه ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ کلین، فشار ۱-۲ بار و نسبت بخار به کربن به ترتیب ۳-۲/۵ و ۳-۳/۵ است. برای تولید گاز سنتز در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب بازه ۱۲۰۰-۱۳۰۰ و ۱۱۰۰-۱۳۰۰ کلین، نسبت بخار به کربن ۳-۲/۵ و ۳-۳/۵ و فشار ۲-۱ بار پیشنهاد می‌گردد. همچنین، کاتالیست رادیوم از نیکل در شرایط یکسان فعال‌تر می‌باشد؛ اما از آنجاکه رسوب پوشش سطحی کربن روی بستر کاتالیست نیکل کمتر است، کاتالیست نیکل برای انجام فرآیند رفرمینگ متان با بخار پیشنهاد می‌شود.

۱- مقدمه

طبیعی، ۳۰ درصد از روغن‌های سنگین و نفتا و ۱۸ درصد از زغال‌سنگ تولید می‌شود. روش‌های بسیاری برای تولید هیدروژن وجود دارد که در این میان می‌توان ریفرمینگ بخار^۱، اکسیداسیون جزئی^۲، ریفرمینگ اتوترمال^۳، پیرولیز^۴، ترمو شیمیایی زیست‌توده^۵، فرآیند بیولوژیک زیست‌توده^۶، الکترولیز آب^۷ را نام برد [۲]. از میان منابع موجود برای تولید هیدروژن متان به دلیل پاک بودن (درصد بالای هیدروژن در مولکول)، فراوانی و سهولت تبدیل به هیدروژن بسیار موردتوجه می‌باشد [۵]. در حال حاضر، یکی از توسعه‌یافته‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش‌های تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی از سوخت‌های فسیلی رفرمینگ متان با بخار^۸ است [۶]. هیدروژن تجاری از طریق فرآیند رفرمینگ متان با بخار در بهترین حالت با راندمان ۶۵-۷۵ درصد تولید می‌گردد. ارتقای راندمان فرآیند رفرمینگ متان با بخار

مشکلات زیست‌محیطی و آلاینده‌های ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی تحقیق و سرمایه‌گذاری در زمینه‌ی انرژی‌های تجدیدپذیر و سوخت‌های پاک را موردتوجه قرار داده است. هیدروژن یک منبع انرژی پاک است که به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی پیشنهاد می‌شود [۱]. در حال حاضر، هیدروژن در صنایع شیمیایی کاربرد دارد؛ اما در آینده نزدیک به عنوان سوخت در نیروگاه‌ها، صنعت و کاربردهای خودرویی با توجه به توسعه فناوری پیل‌های سوختی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار خواهد شد [۲]. هیدروژن می‌تواند با اثرات ناچیز گلخانه‌ای در پیل سوختی به الکتریسیته تبدیل شود [۳]. تولید، ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل هیدروژن به صورت مطلوب و به صرفه از چالش‌هایی است که باید برای اینکه هیدروژن سوخت آینده گردد، حل شود [۴]. برخلاف سوخت‌های فسیلی هیدروژن در طبیعت در دسترس نیست؛ اما می‌توان آن را از منابع اولیه انرژی از جمله سوخت‌های فسیلی و منابع تجدیدپذیر تولید کرد و سپس، به عنوان سوخت در موتورهای احتراق داخلی و پیل‌های سوختی استفاده نمود. تاکنون، ۴۸ درصد هیدروژن از گاز

- 1 Steam Reforming (SR)
- 2 Partial Oxidation (POx)
- 3 Auto Thermal Reforming (ATR)
- 4 Pyrolysis
- 5 Biomass Thermochemical Process
- 6 Biomass Biological Process
- 7 Water electrolysis
- 8 Steam Methane Reforming (SMR)

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



روتینیوم تنها محصولات تولیدشده حاوی کربن، کربن مونوکسید و دی‌اکسید کربن بوده‌اند و همچنین، پالادیوم/سربا فعالیت بسیار بیشتری نسبت به کاتالیست پالادیوم/آلومینا داشت. پوستوله و همکاران [۱۱]، به صورت آزمایشگاهی فرآیند رفرمینگ متان با بخار را روی کاتالیست‌های سربا بر پایه گادولینیا اکساید^۳ و ایریدیوم/سربا بر پایه گادولینیا اکساید در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌منظور ارزیابی پتانسیل آن برای کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد بررسی کردند. نتایج نشان داد افزودن مقدار اندکی ایریدیوم (۰/۱ درصد وزنی) به سربا بر پایه گادولینیا اکساید فعالیت کاتالیست را دو برابر خواهد کرد و در برابر تشکیل کک مقاوم است. ژو و همکاران [۱۲]، رفرمینگ متان با بخار را روی کاتالیست‌های پلاتین و رادیوم به صورت عددی و آزمایشگاهی مطالعه کردند و زنجیره واکنش برای رفرمینگ متان با بخار روی این کاتالیست‌ها ارائه شد. نتایج آن‌ها نشان داد که کاتالیست نانو ذرات رادیوم از کاتالیست پلاتین فعال‌تر است. ژرمن و شینتوچ [۱۳]، به صورت عددی نرخ‌های فرآیند رفرمینگ متان با بخار در دمای ۸۷۳ کلوین روی پلاتین ۱۱۱، رادیوم ۱۱۱ و نیکل ۱۱۱ مورد بررسی قرار دادند و یک مدل میکرو سینتیکی ارائه شد. طبق نتایج، بخار آب در فشارهای جزئی پایین (۰/۵ بار) روی فرآیند رفرمینگ متان با بخار در بستر کاتالیست پلاتین و نیکل تأثیرگذار است؛ درحالی‌که تأثیر کمی در فشارهای بیشتر خواهد داشت. نوماگوچی و کیکوچی [۱۴]، فرآیند رفرمینگ متان با بخار را با استفاده از راکتور بستر ثابت یکپارچه^۴ روی کاتالیست نیکل مدل‌سازی کردند. حل‌ها در محدوده دمایی ۶۷۴-۱۱۶۰ کلوین و محدوده فشار ۱/۲-۲۵/۵ بار و نسبت بخار به کربن ۱/۴۴-۴/۵ انجام شد. نتایج نشان داد نرخ ذاتی واکنش جابه‌جایی آب‌گاز در دماهای پایین بیشتر است و با افزایش دما تعادل به سمت واکنشگران (بخار آب و کربن مونوکسید) خواهد رفت که منجر به افزایش ثابت واکنش خواهد شد؛ اما در دماهای بیشتر از ۹۰۰ کلوین نرخ واکنش‌های رفرمینگ متان با بخار بیشتر می‌شود. وی و ایگلسیا [۱۵]، یک زنجیره واکنش برای فرآیند رفرمینگ متان با بخار روی کاتالیست‌های با پایه روتینیوم در دمای ۸۷۳ کلوین پیشنهاد دادند. مطابق نتایج آن‌ها سینتیک رفرمینگ به فشار جزئی متان، کربن دی‌اکسید و بخار آب وابسته است. وانگ و همکاران [۱۶]، فرآیند رفرمینگ متان با بخار را با کاتالیست رادیوم/منیزیوم اکساید-آلومینیوم اکساید بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که فرآیند رفرمینگ متان با بخار روی کاتالیست رادیوم در محدوده گسترده نسبت بخار به متان ۱-۳ پایدار است. به‌ویژه در نسبت بخار به متان استوکیومتری

به عنوان سوخت جزو چالش‌ها است و نیاز به توسعه دارد. از این‌رو، مطالعه در این زمینه دارای اهمیت خواهد بود و هر تلاشی که به افزایش این راندمان منجر شود، می‌تواند تأثیر چشمگیری بر اقتصاد هیدروژن داشته باشد [۱]. فرآیند رفرمینگ متان با بخار شامل مجموعه واکنش‌های رفرمینگ متان (روابط (۱) و (۲)) و جابه‌جایی آب‌گاز^۱ (رابطه (۳)) می‌شود:



واکنش‌های (۱) و (۲) بسیار گرماگیر هستند و در دمای بالا رخ می‌دهند؛ درحالی‌که واکنش (۳) گرماده است [۷]. به لحاظ استوکیومتری واکنش‌های (۱) و (۲) تمایل دارند در فشار پایین انجام شوند زیرا حجم کلی گاز طی این واکنش‌ها دو برابر می‌شود. درحالی‌که تغییرات فشار روی واکنش (۳) تأثیر نمی‌گذارد [۸].

تولید هیدروژن به روش رفرمینگ متان با بخار از جنبه‌های مختلف مورد توجه و پژوهش بوده است. در تحقیق حاضر، مطالعات پیشین در زمینه‌ی فرآیند رفرمینگ متان با بخار بر اساس کاتالیست و شرایط عملکردی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

زو و فرومنت [۹]، مطالعات بنیادی در مبحث رفرمینگ متان با بخار همراه با جابه‌جایی آب‌گاز در حضور کاتالیست نیکل/منیزیوم آلومینیوم اکساید انجام دادند. آن‌ها با استفاده از مکانیزم لانگمیر-هینشلوود^۲ نرخ ذاتی واکنش‌ها در فرآیند رفرمینگ متان با بخار و واکنش جابه‌جایی آب‌گاز را به دست آوردند. تعداد زیادی از واکنش‌های ابتدایی در نظر گرفته شد و سپس با استفاده از تحلیل ترمودینامیکی تعداد واکنش‌های احتمالی کاهش یافت. در نتیجه، بیست‌ویک مجموعه سه‌تایی معادله ثابت واکنش به دست آمد. وانگ و گورت [۱۰]، فرآیند رفرمینگ متان با بخار را در محدوده دمایی ۶۲۰-۷۷۰ کلوین روی کاتالیست پالادیوم/سربا بررسی کردند. مطابق نتایج در نسبت بخار به کربن ۲ به ۱ برخلاف کاتالیست‌های نیکل، رادیوم و

3 (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}) CGO

4 Continuous Integral Fixed-Bed Reactor

1 Water-gas-shift (WGS)

2 Langmuir-Hinshelwood Mechanism

دمای ۵۷۳-۷۲۳ کلوین بسیار فعال است و هر چه نسبت بخار آب به کربن افزایش می‌یابد به دلیل اینکه بستر راکتور تمیزتر است در فشار پایین واکنش ارتقا می‌یابد. سعیدی و الله‌دادی [۲۲]، تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون جزئی را به صورت عددی بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که تولید هیدروژن با افزایش دما و نسبت اکسیژن به متان ورودی افزایش می‌یابد. حقی و همکاران [۲۳]، تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون جزئی در یک مبدل بزرگ غیر کاتالیستی را با فرآیند رفرمینگ متان با بخار در یک مبدل کاتالیستی کوچک به صورت عددی مقایسه کردند. مطابق نتایج افزایش نسبت اکسیژن به گاز طبیعی و نسبت بخار آب متان تولید هیدروژن را زیاد می‌کند.

هدف تحقیق حاضر بهبود عملکرد تولید هیدروژن از طریق بررسی اثرات نسبت بخار به کربن، دما و فشارهای مختلف روی فرآیند رفرمینگ متان با بخار همچنین مقایسه عملکرد فرآیند رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در یک راکتور جریان قالبی است. فرآیند رفرمینگ متان با بخار در بستر کاتالیست‌های رادیوم و نیکل در شبیه‌سازی عددی حاضر با استفاده از زبان برنامه‌نویسی پایتون و نرم‌افزار کانترا برای دماهای مختلف (۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین) و نسبت بخار به کربن ۲-۴ و گستره‌ی فشار ۰/۲۵-۴ بار انجام می‌شود. در این محدوده‌ها تولید هیدروژن، کربن‌دی‌اکسیدی، مونواکسید کربن و رسوب پوشش سطحی کربن روی بستر کاتالیست ارزیابی شده و بر اساس آن محدوده دما، فشار و نسبت مولی بخار به کربن و کاتالیست مناسب در فرآیند رفرمینگ متان با بخار تعیین می‌گردد.

۲- مبانی و روش حل

حل عددی با استفاده از نرم‌افزار کانترا و در محیط پایتون انجام شده است. نخستین بار، پروفیسور دیوید جی گودوین در موسسه فناوری کالیفرنیا نرم‌افزار کانترا را طراحی کرد. کانترا یک نرم‌افزار منبع باز است که در آن می‌توان به بررسی سینتیک شیمیایی، فرآیندهای ترمودینامیکی و انتقالی پرداخت. این نرم‌افزار از مفاهیم شی گرا برای مدل‌سازی فازها استفاده می‌کند. از کاربردهای کانترا می‌توان به احتراق، تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی، انفجار، پیل سوختی، محلول‌های الکترولیت آبی، باتری، پلاسما و رسوب فیلم نازک اشاره کرد. به‌منظور استفاده از نرم‌افزار کانترا باید از زبان برنامه‌نویسی که این نرم‌افزار را پشتیبانی می‌کند استفاده نمود. کدهای کانترا در چهار زبان برنامه‌نویسی ++C، پایتون، متلب و فرترن

۱ کاتالیست بسیار فعال است و در برابر تشکیل کک مقاوم است. راکاس و همکاران [۱۷]، فرآیند رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست‌های نیکل پودری تقویت نشده را مطالعه کردند. در این مقاله، پودر نیکل خالص در مقیاس میکرومتر با ساختار نامنظم رشته‌ای و نسبت سطح خارجی به داخلی بالا به‌عنوان کاتالیست به کار رفت. مطابق نتایج آن‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس حدود ۹۸٪ متان به هیدروژن تبدیل گردید و هیچ ککی تولید نشد. همچنین در نسبت متان به بخار برابر با ۱ به ۲، کاتالیست نیکل تقویت نشده فعالیت کاتالیستی بالا و پایداری مناسب از خود نشان داد. جی کوبسن و همکاران [۱۸]، سینتیک فرآیند رفرمینگ متان با بخار را روی کاتالیست روتنیوم/ زیرکونیوم اکساید در محدوده دمایی ۴۲۵-۵۷۵ درجه سانتی‌گراد و فشار کلی ۱/۳ بار مطالعه کردند. مطابق نتایج آن‌ها بستر کاتالیست در دماهای بالا کاملاً آزاد است؛ اما در دمای پایین سطح فعال کاتالیست با گونه‌های کربن مونوکسید و هیدروژن پوشیده می‌شود و مانع ادامه فرآیند می‌گردد. عباس و همکاران [۱۹]، داده‌های سینتیک فرآیند رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل در فشار ۱ بار و محدوده دمای ۳۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس به‌صورت عددی و آزمایشگاهی بررسی کردند. آزمایش‌های آن‌ها با استفاده از راکتور جریان قالبی^۱ با محدودیت پخش و در شرایط غیر تعادلی و با در نظر گرفتن مدل سینتیکی به‌صورت یک‌بعدی و ناهمگن انجام شد. نتایج عددی سازگاری خوبی با نتایج آزمایشگاهی داشتند. تأثیر پارامترهای شرایط عملکرد نظیر دما، فشار، نسبت بخار به کربن سوخت روی خلوص و مقدار هیدروژن تولیدشده بررسی شد. نتایج نشان داد که در دمای بالا، فشار کم و نسبت بخار به کربن بالا، سیستم برای تبدیل متان و خلوص هیدروژن تولیدشده عملکرد بالایی نشان می‌دهد. ماندهوا و تورگود [۲۰]، داده‌های سینتیک واکنش رفرمینگ متان با بخار را برای تولید گاز سنتز روی کاتالیست نیکل برای نسبت‌های بخار به کربن پایین ۱/۲۵ و ۱/۵ به‌صورت آزمایشگاهی و عددی بررسی کردند. آزمایش‌های آن‌ها در شرایط هم‌دما، نزدیک به فشار اتمسفر و با استفاده از راکتور^۲ کوارتزی جریان قالبی انجام شده است. آن‌ها یک مدل میکروسینتیک بهینه برای محاسبه نرخ جریان گونه‌های خروجی پیش‌بینی نمودند. کستیلو و همکاران [۲۱]، به‌صورت عددی و آزمایشگاهی به مطالعه فرآیند رفرمینگ متان با بخار در شرایط دمای پایین (۵۷۳-۷۲۳ کلوین) و نسبت بخار به کربن بالا (۲/۵) و فشار کم (۰/۲-۰/۱ مگاپاسکال) روی کاتالیست روتنیوم/ آلومینا پرداختند. مطابق نتایج آن‌ها فرآیند رفرمینگ متان با بخار روی بستر راکتور در محدوده

1 Plug-Flow Reactor (PFR)

2 Reactor

بازخوانی می‌گردد [۲۴]. در این میان، از محیط پایتون با توجه به گستردگی و سادگی آن برای مدل‌سازی استفاده می‌شود.

در تحقیق حاضر، از یک رآکتور جریان قالبی با طرحواره شکل ۱ برای مدل‌سازی استفاده شده است. سطح مقطع رآکتور ثابت است، بستر رآکتور با کاتالیست پوشیده شده و واکنش‌های شیمیایی ناهمگن روی دیواره‌های کانال با محیط P رخ می‌دهد. ابعاد رآکتور از مقیاس سانتی‌متر و بستر کاتالیست دارای ساختار و تخلخلی از مرتبه نانومتر هستند. در نتیجه، می‌شود از تغییرات دما و فشار در طول رآکتور صرف‌نظر کرد. در این مدل یک‌بعدی، خواص فقط در طول محور Z تغییر می‌کند. در راستای محور، ترم پخش نسبت به جابجایی محوری بسیار کوچک است و در راستای شعاع، خواص یکنواخت فرض می‌شود و هیچ متغیر وابسته به این بعد در معادله وجود ندارد. در نتیجه، در معادلات جریان قالبی همه ترم‌های پخش حذف می‌گردد [۲۵]. رآکتور جریان قالبی را می‌توان به تعداد زیادی حجم با توزیع محوری، گسسته سازی^۱ نمود. سپس، این حجم‌ها را به صورت زنجیره‌ای از رآکتورهای خوب هم زده^۲ در حالت پایا مدل‌سازی کرد. علت استفاده از این مدل‌سازی، تبدیل سیستم معادلات معمولی^۳ به سیستم معادلات جبری همراه با واکنش‌های سطحی است. در این مدل‌سازی یک منبع بالادست در نظر گرفته می‌شود که شرایط اولیه آن همان شرایط مرزی رآکتور جریان قالبی است. انتگرال‌گیری روی زمان از رآکتور خوب هم زده تا رسیدن به همگرایی و حل حالت پایا رآکتور خوب هم زده انجام می‌شود. حالت خروجی از این رآکتور شرط مرزی ورودی به رآکتور خوب هم زده بعدی خواهد بود.

۳- معادلات حاکم

مدل‌سازی ریاضی نقش مهمی در توسعه رآکتور شیمیایی دارد و به فهم مشاهدات آزمایشگاهی و درستی مدل‌سازی در نرم‌افزار کمک می‌کند. در تحقیق حاضر، یک مدل ریاضیاتی ناهمگن شیمیایی، یک‌بعدی و با انتشار محوری برای فرآیند فرمینگ متان با بخار ارائه شده است. در مدل ریاضی پیش رو مفروضات زیر به کار گرفته شده است:

۱. فرآیند در طول رآکتور به صورت دما ثابت (هم-دما) انجام می‌شود.
۲. فرآیند در طول رآکتور به صورت فشار ثابت (هم-فشار) صورت می‌گیرد.
۳. معادله حالت گاز کامل صادق است.
۴. گرادیان غلظت و دما در راستای شعاع ناچیز است؛ بنابراین، تنها

تغییرات غلظت در راستای محور در نظر گرفته می‌شود.

۵. ذرات کاتالیست گرادیان دما ندارند.
۶. تخلخل بستر یکنواخت است.
۷. جریان ایده‌آل (بدون اصطکاک) فرض می‌شود.
۸. از اثرات نیروهای حجمی به سیال صرفه نظر می‌شود.
۹. جریان در حالت پایا است. مدل‌سازی جریان داخل رآکتور برای مدل‌سازی جریان، کانال استوانه‌ای استفاده می‌شود. با اعمال شرایط ورودی به کانال (سرعت، کسر مولی گونه‌ها) جریان آرام، یک‌بعدی در شرایط دما ثابت و پایا محاسبه خواهد شد. یک ترم چشمه شیمیایی که از زنجیره واکنش‌های شیمیایی حاصل می‌شود، در معادله پیوستگی لحاظ می‌گردد؛ بنابراین، فرم نهایی معادله پیوستگی به شکل رابطه (۴) است.

$$\frac{d(\rho u A)}{dz} = P' \sum_k \dot{s}_k W_k \quad (4)$$

در رابطه فوق P' مساحت فعال کانال بر واحد طول برحسب متر تعریف می‌شود که می‌تواند با محیط کانال P متفاوت باشد، W_k وزن مولکولی و \dot{s}_k نرخ تولید خالص مولی گونه k در واکنش ناهمگن است که طبق رابطه (۹) به دست می‌آید و توضیحات بیشتر در بخش مدل‌سازی شیمیایی ارائه می‌شود.

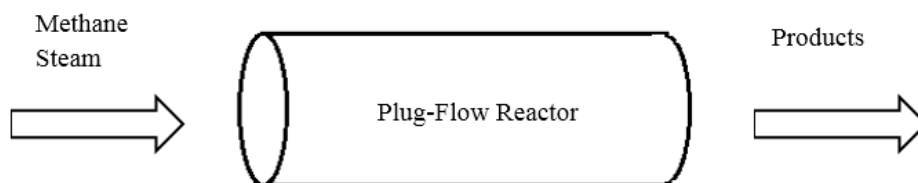
۳-۱- مدل‌سازی شیمیایی

بخش عمده‌ای از فرآیندهای شیمیایی در حدفاصل سطح جامد با گازهای مجاور آن انجام می‌شوند. در تحقیق حاضر، واکنش‌های همگن فاز گاز در شرایط مختلف دما فشار قابل صرف‌نظر است و تنها واکنش‌های ناهمگن در نظر گرفته می‌شوند. تمام محدوده فرآیندهای سینتیکی و انتقالی که می‌تواند روی یک سطح فعال اتفاق بیفتد در شکل ۲ نشان داده شده است.

هرگونه سطحی یک یا چند تخلخل را روی صفحه اشغال می‌کند. تعداد تخلخل در واحد مساحت یک خاصیت سطح شناخته می‌شود که به آن چگالی تخلخل سطحی می‌گویند. در تحقیق حاضر، گونه گازی را با k_g و گونه سطحی را با k_s نشان می‌دهیم. همه گونه‌های مکانیزم با فرمول (۵) محاسبه می‌شود.

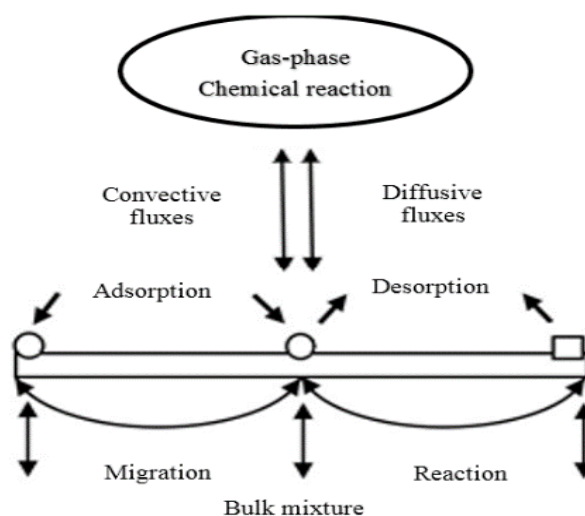
$$k = k_g + k_s \quad (5)$$

- 1 Discretization
- 2 Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR)
- 3 Ordinary differential equation



شکل ۱. طرحواره رآکتور جریان قالبی به صورت کانال با مقطع استوانه‌ای

Fig. 1. Schematic of plug flow reactor as a channel with cylindrical cross section



شکل ۲. طرحواره انتقال و فرآیند شیمیایی ناهمگن بین فاز گاز و بستر کاتالیست [۲۶]

Fig. 2. Schematic of transfer and chemical heterogeneous process between gas phase and catalyst bed [26]

ترکیبات در فاز گاز هستند و شیمی ناهمگن که ترکیبات واکنش ممکن است به صورت گاز یا جامد باشد، به دست می‌آید.

دینامیک تغییر محلی پوشش سطحی گونه‌های جذب‌شده روی سطح با رابطه (۶) بیان می‌شود [۲۶].

$$\rho u A \frac{d(Y_k)}{dz} + Y_k P' \sum_k \dot{s}_k W_k = A \omega_k W_k + P \dot{s}_k W_k \quad (7)$$

$$\frac{d\theta_k}{dt} = \frac{s_k \sigma_k}{\Gamma} \quad (6)$$

به منظور ارزیابی سینتیک فرآیند، فرم کلی مکانیزم ناهمگن شیمیایی با l واکنش سطحی و k گونه به صورت رابطه (۸) در نظر گرفته می‌شود. به طور معمول، هر واکنش ابتدایی شامل سه یا چهار گونه است.

با فرض حالت پایا رابطه (۶) به سیستم معادلات جبری غیرخطی تبدیل می‌شود [۲۷].

معادله پایستگی گونه k از رابطه (۷) با استفاده از قانون پیوستگی جرم و با در نظر گرفتن هر دو ترم چشمه در شیمی همگن که در آن همه

$$K_{c,i} = K_{p,i} \left(\frac{p^\circ}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^{v_{ki}} \nu_{ki}} \prod_{n=N_s} \Gamma_n^{\circ} (\Delta\sigma_{n,i}) \quad (14)$$

$$\sum_k v'_{ki} X_k \rightleftharpoons \sum_k v''_{ki} X_k \quad (i = 1, \dots, l) \quad (8)$$

که در آن و $\Delta\sigma_{n,i}$ مطابق رابطه (۱۵) قابل محاسبه است:

نرخ تولید مولی گونه k مطابق رابطه (۹) بدون در نظر گرفتن فاز آن از جمع نرخ پیشرفت کلیه واکنش‌های شامل آن گونه به دست می‌آید.

$$\Delta\sigma_{n,i} = \sum_{k \in s(n)} \nu_{ki} \sigma_k(n) \quad (15)$$

$$\dot{s}_k = \sum_i \nu_{ki} q_i \quad (k = 1, \dots, k) \quad (9)$$

و $K_{p,i}$ طبق رابطه (۱۶) محاسبه می‌شود.

که در آن ν_{ki} به صورت رابطه (۱۰) محاسبه می‌شود.

$$K_{p,i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} \right) \quad (16)$$

$$\nu_{ki} = \nu''_{ki} - \nu'_{ki} \quad (10)$$

که در اینجا Δ به گذار کامل از واکنش‌دهنده‌ها به محصولات اشاره دارد. همچنین، داریم:

نرخ پیشرفت q_i برای واکنش i طبق رابطه (۱۱) بر اساس قانون تجربی اثر جرم^۱ حاصل تفریق شدت واکنش رفت و برگشت است.

$$\frac{\Delta S_i^\circ}{R} = \sum_k \nu_{ki} \frac{S_k^\circ}{R} \quad (17)$$

$$q_i = k_{f,i} \prod_{k=1}^k [X_k]^{v'_{ki}} - k_{r,i} \prod_{k=1}^k [X_k]^{v''_{ki}} \quad (11)$$

تابع آرنیوس فرم عمومی است که نشان می‌دهد، ثابت واکنش رفت و دما وابسته است و مطابق فرمول (۱۲) قابل محاسبه است.

$$\frac{\Delta H_i^\circ}{RT} = \sum_k \nu_{ki} \frac{H_k^\circ}{RT} \quad (18)$$

$$k_{f,i} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT} \right) \quad (12)$$

در بیشتر موارد، ثابت واکنش رفت طبق رابطه (۱۱) محاسبه می‌شود؛ اما گاهی تابع آرنیوس توسط بعضی از گونه‌های سطحی دستخوش تغییر می‌شود. در رابطه (۱۹)، ضرایب تابع‌نمایی و انرژی فعال‌سازی گونه‌های سطحی به عنوان تابعی از پوشش سطحی آن‌ها در معادله اعمال شده است. پس داریم

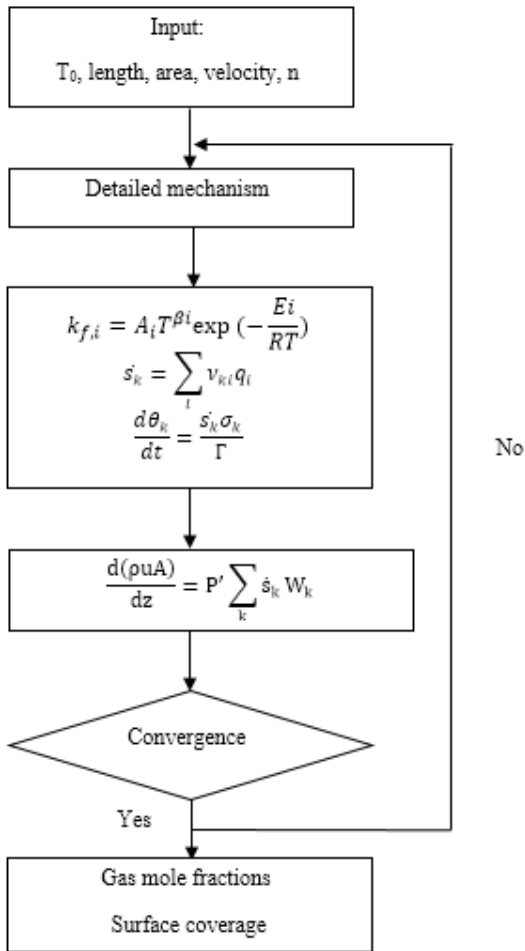
همچنین، باید معادله‌ای برای ثابت تعادل واکنش‌های سطحی تعریف شود. برای واکنش‌های برگشت پذیر، ثابت واکنش برگشت طبق رابطه (۱۳) با ثابت واکنش رفت ارتباط دارد:

$$k_{f,i} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT} \right) \prod_{k_i} 10^{a_{ki} \theta_{ki}} \theta_{ki}^{m_{ki}} \exp\left(-\frac{e_{ki} \theta_{ki}}{RT} \right) \quad (19)$$

$$k_{r,i} = \frac{k_{f,i}}{K_{c,i}} \quad (13)$$

از آنجاکه برخورد مولکول‌های فاز گاز و سطح جامد در واکنش‌های ناهمگن لزوماً اتفاق می‌افتد، ضریب چسبندگی (احتمال) نرخ واکنش‌های سطحی یا همان نرخ تعداد دفعات احتمالی برخورد با سطح است که منجر به

که می‌توان $K_{c,i}$ را با استفاده از رابطه (۱۴) بر اساس ثابت تعادل و خواص ترمودینامیکی در واحد فشار محاسبه کرد.



شکل ۳. روند نما حل عددی فرآیند فرمینگ متان با بخار در رآکتور جریان قالبی

Fig. 3. Flow chart of steam methane reforming process in a plug flow reactor

می‌شود. حالت خروجی از هر رآکتور صفر بعدی خوب هم زده شرایط مرزی ورودی به رآکتور بعدی خواهد بود. با این روش می‌توان با مجموعه‌ای از حل‌های صفر بعدی یک حل یک‌بعدی را به دست آورد. واکنش‌های ابتدایی فازهای گازی موردبررسی قرار نگرفته‌اند؛ زیرا در شرایط داده‌شده قابل توجه نیستند.

در مدل‌سازی پیش رو، واکنش‌های شیمیایی با ورود واکنش‌دهنده‌ها به درون رآکتور انجام می‌شوند. نتایج مدل‌سازی برای محدوده گسترده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و نسبت‌های بخار به کربن (S/C) ۲ تا ۴ که از رابطه (۲۲) به دست می‌آید، در فشار ۴-۰/۲۵ بار حاصل شده است.

$$S / C = \frac{n_{H_2O, in}}{n_{CH_4, in}} \quad (22)$$

واکنش می‌شود. ضریب چسبندگی به شدت وابسته به دما است و طبق رابطه (۲۰) محاسبه می‌شود:

$$\gamma_i = a_i T^{b_i} \exp\left(-\frac{c_i}{RT}\right) \quad (20)$$

که در آن a_i و b_i بدون بعد هستند و c_i با ثابت گاز تناسب دارد. از آنجا که ضریب چسبندگی احتمال وقوع واکنش را تعیین می‌کند، در صورتی که برای تمام دماها عددی بین ۰ و ۱ باشد به لحاظ فیزیکی معنادار است. ضریب چسبندگی با استفاده از قانون تجربی سینتیک اثر جرم طبق رابطه (۲۱) با ثابت واکنش در ارتباط است [۲۶].

$$k_{f,i} = \frac{\gamma_i}{\Gamma^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W}} \quad (21)$$

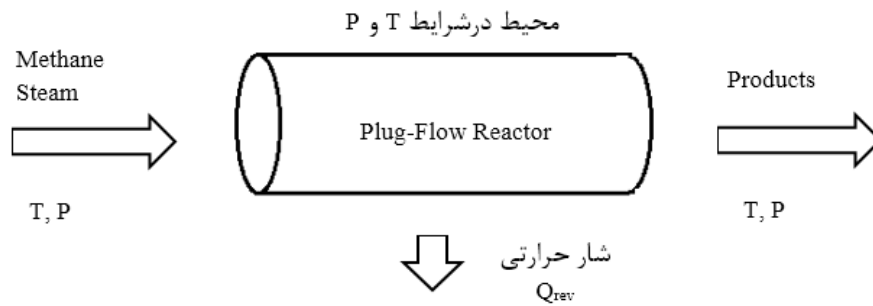
معادلات رآکتور جریان قالبی و شیمی سطحی مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل جبری را می‌سازند که در نهایت کسر مولی گونه‌ها در طول رآکتور را مشخص می‌کند [۲۵].

شکل ۳ روند نما حل عددی فرآیند فرمینگ متان با بخار در رآکتور جریان قالبی را نشان می‌دهد. سینتیک شیمیایی با استفاده از روابط (۵) تا (۲۱) با در نظر گرفتن زنجیره واکنش حل می‌شود و در نهایت جریان داخل رآکتور از معادله (۴) به دست می‌آید.

۴- نتایج و بحث

شبیه‌سازی ترمودینامیکی در بهترین شرایط به واسطه محیط هم‌فشار و هم‌دما حاصل می‌شود [۲۸]. واکنش‌دهنده‌ها مطابق شکل ۴ در دما و فشار T و P و آنتالپی $H_{react}(T, P)$ وارد رآکتور می‌شوند. بعد از وقوع واکنش محصولات از رآکتور در دما و فشار T و P با آنتالپی $H_{prod}(T, P)$ خارج می‌شوند. رآکتور حرارت استفاده‌نشده Q_{rev} را در محیط با دمای T آزاد می‌کند.

در شرایط صفر بعدی خواص حجم کنترل از جمله دما و فشار در تمام نقاط آن یکنواخت فرض می‌شود. در اینجا، از پشت سر هم قرار گرفتن فضاهای گسسته‌سازی شده صفر بعدی مش بندی رآکتور یک‌بعدی ایجاد



شکل ۴. طرحواره ترمودینامیکی رآکتور رفرمینگ متان با بخار

Fig. 4. Thermodynamic schematic of steam methane reforming reactor

جدول ۱. شرایط اولیه به کاررفته در مدل سازی برای ارزیابی عملکرد دو کاتالیست نیکل و رادیوم

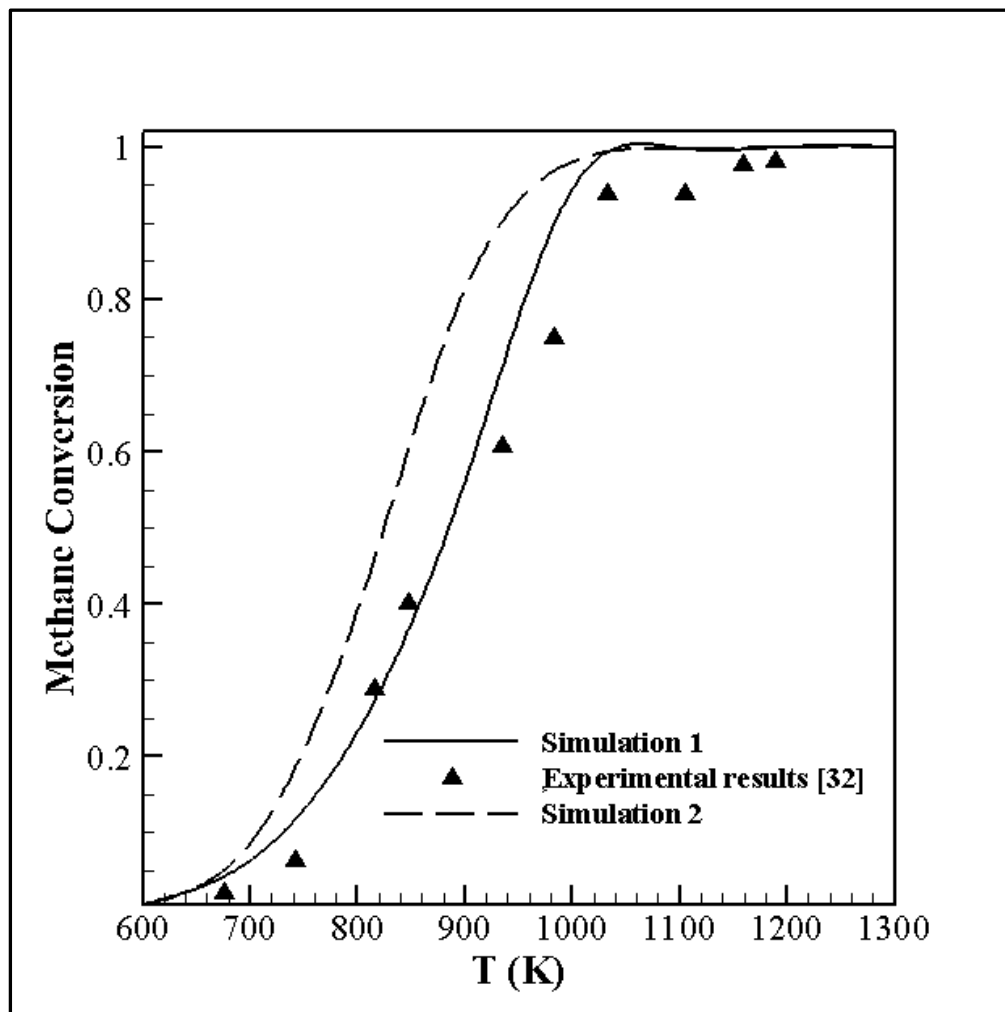
Table 1. Initial conditions used in models to estimate Nickel and Rhodium performance

یکا	مقدار	کمیت
cm	۲	طول بستر کاتالیست
mol / cm^2	$2/66 \times 10^{-9}$	چگالی تخلخل سطحی کاتالیست نیکل شبیه سازی ۱
mol / cm^2	$2/66 \times 10^{-9}$	چگالی تخلخل سطحی کاتالیست نیکل شبیه سازی ۲
mol / cm^2	$2/77 \times 10^{-9}$	چگالی تخلخل سطحی کاتالیست رادیوم شبیه سازی ۳
mol / cm^2	$2/72 \times 10^{-9}$	چگالی تخلخل سطحی کاتالیست رادیوم شبیه سازی ۴
-	۰/۳	ضریب تخلخل بستر کاتالیست

در نتیجه مسیر انجام فرآیند متفاوت خواهد بود. مکانیزم‌های واکنشی برای کاتالیست‌های نیکل و رادیوم به فرمت مناسب در نرم افزار کانترا نوشته شده است. در این نرم افزار خواص ترمودینامیکی و سینتیکی در قالب cti تعریف شده و سپس در پایتون فراخوانی می‌گردد.

اعتبار سنجی، بررسی تأثیر دما، فشار و نسبت بخار به کربن ورودی بر میزان تولید هیدروژن، کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید و همچنین، ارزیابی عملکرد دو کاتالیست نیکل و رادیوم با استفاده از شرایط به کاررفته در جدول ۱ انجام می‌شود.

در تحقیق حاضر، به منظور یافتن بهترین گزینه برای انجام مدل سازی، برای هر کاتالیست از دو مکانیزم زنجیره‌ای تأیید شده استفاده می‌گردد و نتایج عددی با مقادیر آزمایشگاهی برای هر دو مدل مقایسه می‌شوند. در نهایت مدل نهایی مورد استفاده بر اساس بهترین نتایج نسبت به مقادیر آزمایشگاهی برای حل انتخاب خواهد شد. دو مدل سینتیکی برای مدل سازی فرآیند رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل با ۵۲ و ۴۲ واکنش و دو مکانیزم با ۴۴ و ۴۸ واکنش برای کاتالیست رادیوم استفاده شده است [۲۷ و ۲۹-۳۱]. شبیه سازی ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب بر اساس کاتالیست‌های نیکل / آلومینا، نیکل / آلومینا مونولیتی، رادیوم / سریا و رادیوم / آلومینا می‌باشد



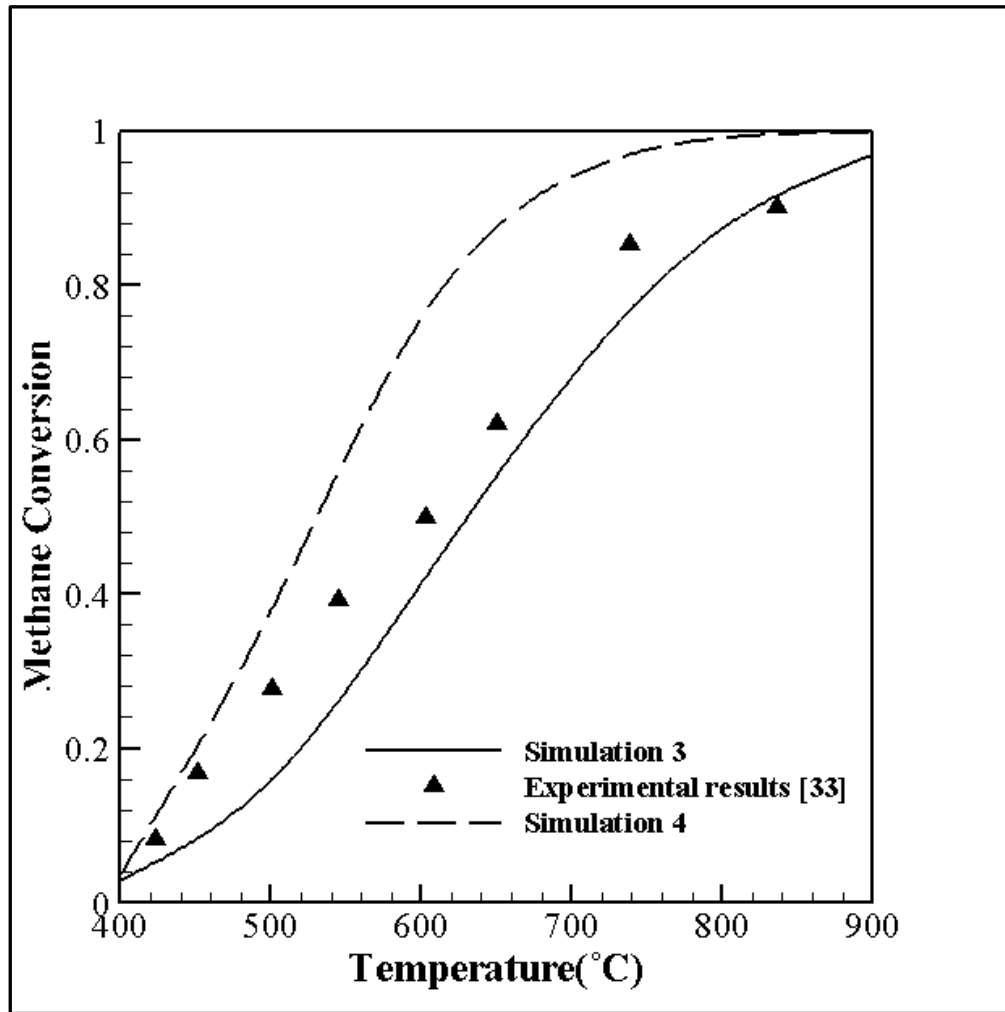
شکل ۵. نتایج اعتبار سنجی فرآیند فرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل تحت فشار اتمسفر و نسبت بخار به کربن ۳ شبیه‌سازی ۱ بر اساس زنجیره واکنش [۲۹] و ۲ طبق مکانیزم [۳۰]

Fig. 5. Validation results of steam methane reforming over Nickel based catalyst at 1atm and steam to carbon ratio of 3, simulation 1 based on reactions [29] and 2 according to mechanism [30]

از دقت مدل‌سازی فرآیند فرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از راکتورهای صفر بعدی برای شبیه‌سازی فرآیند یک‌بعدی با استفاده از نرم‌افزار کانترادار.

۴-۲- اعتبارسنجی فرآیند فرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست رادیوم شکل ۶ مقایسه فرآیند فرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست رادیوم برای دو مدل سینتیکی و نتایج آزمایشگاهی شودل و همکاران [۳۳] را نشان می‌دهد. مقادیر مرجع به صورت آزمایشگاهی کاملاً با کاتالیست نیکل متفاوت بوده و در یک راکتور تیوبی پوشیده شده با کاتالیست رادیوم با

۴-۱- اعتبارسنجی فرآیند فرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل شکل ۵ مقایسه فرآیند فرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل برای دو مدل سینتیکی و نتایج آزمایشگاهی ریو و همکاران [۳۲] را نشان می‌دهد. مقادیر مرجع به صورت آزمایشگاهی در یک راکتور تیوبی کوارتزی پوشیده شده با کاتالیست نیکل با سرعت فضایی گاز بر ساعت 9000 h^{-1} و نسبت بخار به کربن ۳ تحت فشار اتمسفر به دست آمده است. مشهود است که از هر دو مدل نتایج قابل قبولی به دست می‌آید؛ اما مدل ۱ سازگاری بیشتری با مقادیر آزمایشگاهی نشان می‌دهد. در بیشترین حالت، در شکل ۴ تفاوت ۱۵ درصدی بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل ۱ دیده می‌شود که نشان



شکل ۶. نتایج اعتبار سنجی فرآیند رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست رادیوم تحت فشار اتمسفر و نسبت بخار به کربن ۲/۸ شبیه‌سازی ۳ بر اساس زنجیره واکنش [۲۷] و ۴ طبق مکانیزم [۳۱]

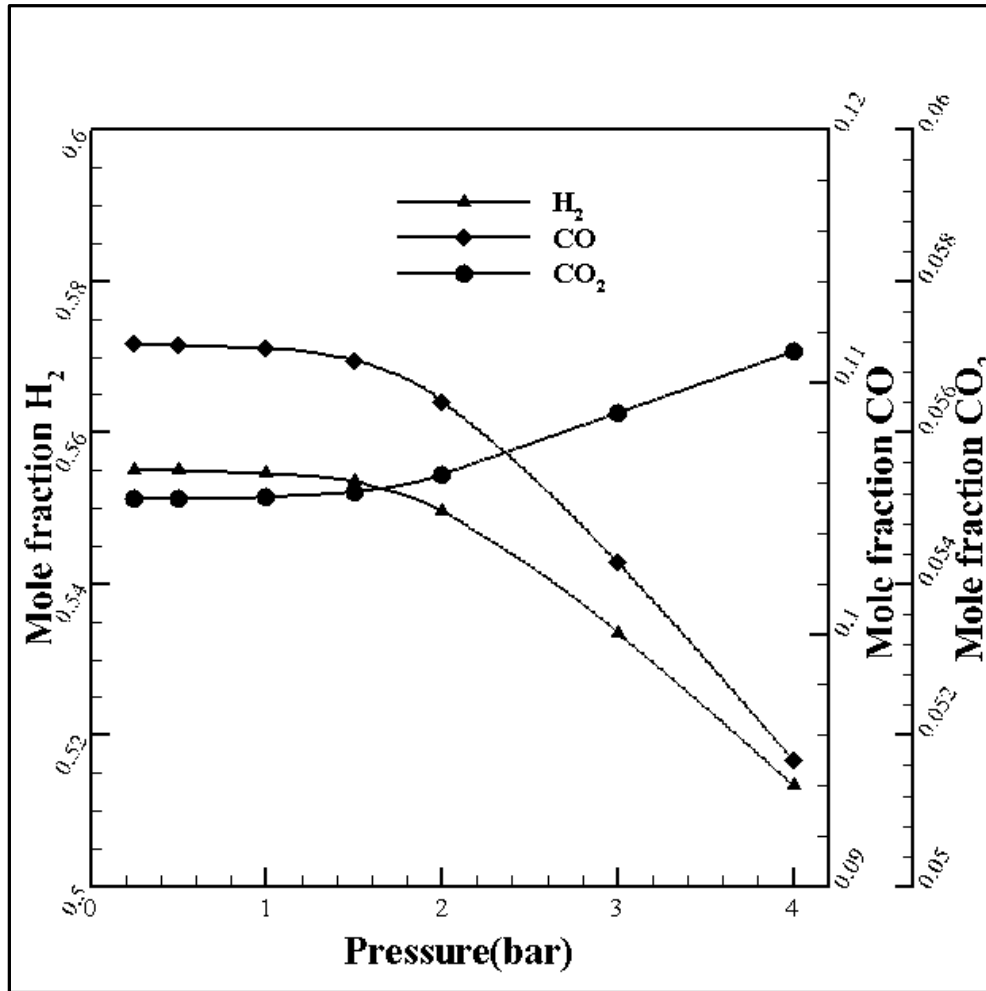
Fig. 6. Validation results of steam methane reforming over Rhodium based catalyst at 1atm and steam to carbon ratio 2.8 simulation 3 based on reactions [27] and 4 according to mechanism [31]

۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین برای نسبت‌های بخار به کربن مختلف ۲-۴ در فشار اتمسفر نشان می‌دهد. مطابق این شکل تا دمای ۷۰۰ کلوین تولید هیدروژن تقریباً ثابت و نزدیک به صفر است که نشان می‌دهد دمای فعال‌سازی مخلوط ورودی به رآکتور بیشتر از ۷۰۰ کلوین است و در دمای پایین‌تر از آن واکنشی رخ نمی‌دهد. سپس، تولید هیدروژن با افزایش دما تا ۱۳۰۰ کلوین رفتاری صعودی دارد، اما از محدوده ۱۲۰۰ کلوین از شدت رشد آن کاسته می‌شود. مؤلفه نسبت بخار به کربن تا حدود ۱۰۰۰ کلوین در تولید هیدروژن تأثیرگذار نیست و اختلافی کمتر از ۱۰ درصد دارد؛ اما از دمای ۱۰۰۰-۱۳۰۰ کلوین این تغییرات چشمگیرتر خواهد بود و اختلاف آن ۲۳ درصد است.

سرعت فضایی گاز بر ساعت 40000 h^{-1} و ۷۵ درصد حجمی آرگون برای رقیق کردن مخلوط ورودی به رآکتور در فشار اتمسفر انجام شده است. بر اساس شکل ۵، از هر دو مدل سینتیکی نتایج قابل قبولی به دست می‌آید؛ اما از آنجاکه مدل ۳ در بیشترین حالت ۱۲ درصد با مقادیر آزمایشگاهی تفاوت دارد، به عنوان بهترین گزینه برای شبیه‌سازی فرآیند رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست رادیوم پیشنهاد می‌شود.

۳-۴ رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل

شکل ۷ کسر مولی هیدروژن را در خروجی رآکتور در محدوده دمای

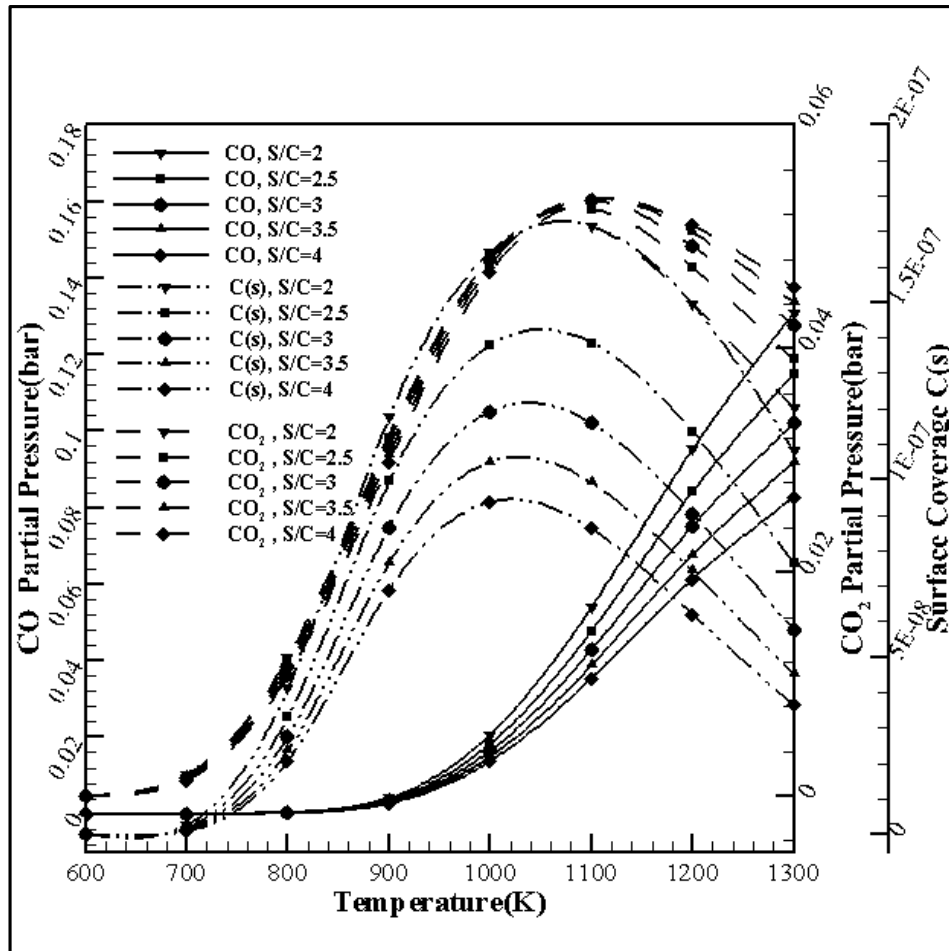


شکل ۷. تولید هیدروژن در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و نسبت بخار به کربن ۲-۴ در حضور کاتالیست نیکل

Fig. 7. Hydrogen production in temperature range of 600-1300 K and steam to carbon ratio of 2-4 over Nickel based catalyst

مقداری نزدیک به صفر دارد. سپس، از این دما به شدت صعودی می‌شود. کربن دی‌اکسید به ازای تمام نسبت‌های بخار به کربن رفتاری نوسانی دارد. تولید این گونه در ۶۰۰ کلوین از مقداری حدود صفر شروع می‌شود. در دمای ۱۱۰۰ کلوین به بیشینه مقدار خود می‌رسد و در ۱۳۰۰ کلوین مجدداً کاهش می‌یابد و به مقدار ۰/۰۴ می‌رسد. تولید پوشش سطحی روی بستر کاتالیست نیکل بسیار ناچیز و تقریباً صفر است. در نتیجه، محدوده دمای مناسب برای کربن مونوکسید بیشتر از ۱۰۰۰ کلوین و برای کربن دی‌اکسید کمتر از ۱۱۰۰ کلوین یا بیشتر از ۱۲۰۰ کلوین است. همچنین، هرچه مخلوط ورودی به راکتور رقیق‌تر شود، در یک دمای مشخص تولید کربن مونوکسید و پوشش سطحی C(s) کاهش پیدا می‌کند. کربن دی‌اکسید ارتباطی مستقیم

هرچه مخلوط ورودی به راکتور رقیق‌تر شود، تولید هیدروژن در یک دمای مشخص کاهش پیدا می‌کند. به عنوان مثال، تولید هیدروژن در دمای ۱۲۰۰ کلوین ۰/۴۶۲ مول در نسبت بخار به کربن ۲ و ۰/۳۸۸ مول در نسبت بخار به کربن ۴ است. ملاحظه می‌شود که بیشترین مقدار تولید هیدروژن مربوط به نسبت بخار به کربن ۲ است و کمترین آن در نسبت بخار به کربن ۴ اتفاق می‌افتد و محدوده مناسب برای تولید هیدروژن بیشتر از ۱۰۰۰ کلوین است. شکل ۸ کسر مولی خروجی گونه‌های گازی کربن مونوکسید، دی‌اکسید کربن و پوشش سطحی C(s) را در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین برای نسبت بخار به کربن ۲-۴ در فشار اتمسفر نشان می‌دهد. مطابق نمودار، کربن مونوکسید به ازای تمام نسبت‌های بخار به کربن تا دمای ۹۰۰ کلوین



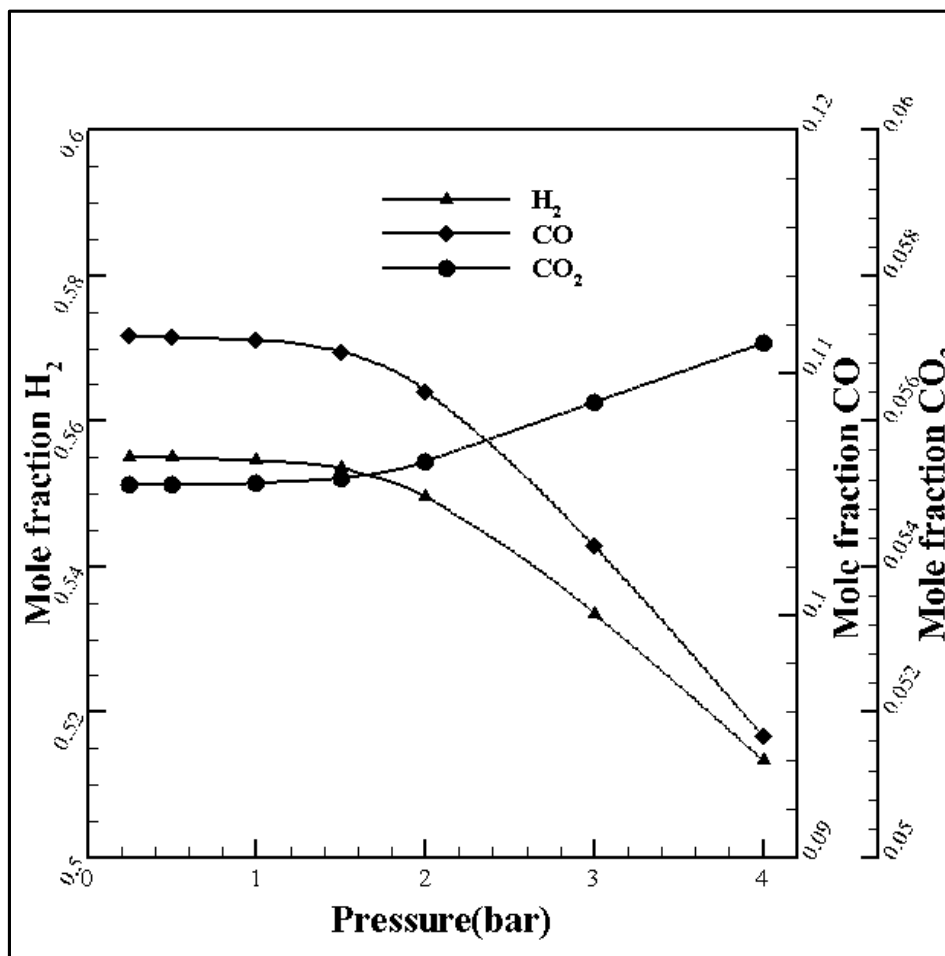
شکل ۸. تولید CO ، CO_2 و پوشش سطحی C(s) در محدوده دمایی $600-1300$ کلوین و نسبت بخار به کربن $2-4$ در حضور کاتالیست نیکل

Fig. 8. CO and CO_2 production and surface coverage of C(s) in temperature range of $600-1300$ K and steam to carbon ratio of $2-4$ over Nickel based catalyst

در صورت نامطلوب بودن کربن مونوکسید، $1000-1100$ کلوین و دومین محدوده که تولید کربن مونوکسید مورد توجه است، در رنج 1200 تا 1300 کلوین به ازای نسبت بخار به کربن $2/5-3$ به عنوان مقداری قابل قبول برای به حداقل رساندن انتشار کربن دی اکسید و بهبود کیفیت محصولات نهایی در نظر گرفت.

شکل ۹ کسر مولی هیدروژن، کربن مونوکسید و کربن دی اکسید را در خروجی رآکتور برای کاتالیست نیکل در دمای 1100 کلوین، نسبت بخار به کربن 3 و فشارهای مختلف $0/25-4$ بار نشان می دهد. کسر مولی هیدروژن، کربن مونوکسید و کربن دی اکسید تا فشار 2 بار تقریباً یکنواخت است و پس از آن، تولید هیدروژن و کربن مونوکسید یک کاهش شدید را نشان می دهند. درحالی که کربن دی اکسید رفتاری صعودی دارد. مشخص

با تغییرات نسبت بخار به کربن نشان می دهد. به عنوان مثال، در 1200 کلوین کسر مولی کربن مونوکسید، کربن دی اکسید و پوشش سطحی C(s) به ازای نسبت بخار به کربن 2 به ترتیب $0/095$ ، $0/044$ و $1/49 \times 10^{-8}$ و در نسبت بخار به کربن 4 ، $0/061$ ، $0/051$ و $6/19 \times 10^{-8}$ است. نسبت بخار به کربن ناکافی به واسطه انتشار کربن دی اکسید اضافی اثر منفی بر تولید هیدروژن می گذارد. درحالی که نسبت بخار به کربن بالا با محدود کردن تولید کربن دی اکسید محصولات نهایی را بهبود می دهد [۳۴]. با جمع بندی مطالب فوق، می توان این گونه استنباط کرد که رسوب کک در تمام بازه دمایی به ازای نسبت بخار به کربن $2-4$ روی بستر کاتالیست نیکل بسیار ناچیز و تقریباً صفر است. همچنین، می توان دو محدوده مناسب در این نمودار تعیین کرد که تمام شروط فوق در آن رعایت شده باشد. محدوده دمای اول



شکل ۹. کسر مولی هیدروژن، کربن مونواکسید و دی‌اکسید در دمای ۱۱۰۰ کلوین و نسبت بخار به کربن ۳ در فشارهای ۰/۲۵-۴ بار در حضور کاتالیست نیکل

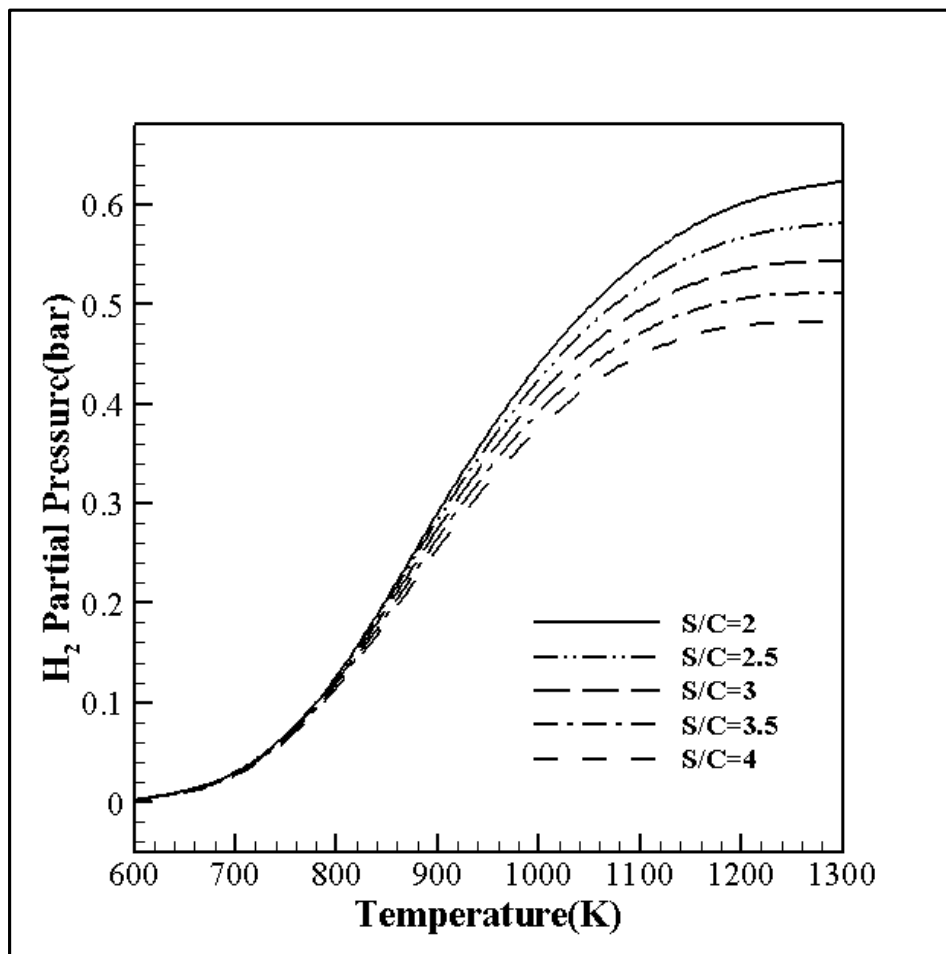
Fig. 9. H₂, CO and CO₂ mole fractions at 1100K, steam to carbon ratio of 3 and pressure 0.25-4 bar over Nickel based catalyst

۴-۴- رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست رادیوم

شکل ۱۰ کسر مولی هیدروژن را در خروجی رآکتور در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین برای نسبت‌های بخار به کربن مختلف ۲-۴ در فشار اتمسفر نشان می‌دهد. تولید هیدروژن در تمام بازه دمایی یک روند صعودی را نشان می‌دهد؛ اما از محدوده ۱۱۰۰ کلوین با شدت کمتری رشد می‌کند که نشان می‌دهد تولید هیدروژن کمتر تحت تأثیر مؤلفه دما است. در دمای ۶۰۰-۹۰۰ کلوین وابستگی تولید هیدروژن به تغییرات نسبت بخار به کربن بسیار کم است و در بیشترین حالت اختلافی ۱۴ درصدی را نشان می‌دهد؛ اما از ۹۰۰ کلوین این تغییرات محسوس‌تر خواهد بود و ارتباطی معکوس را

است به‌منظور افزایش تولید هیدروژن و کربن مونوکسید و همچنین به حداقل رساندن نشت کربن دی‌اکسید، مطلوب است فرآیند رفرمینگ متان با بخار در فشار پایین انجام شود؛ بنابراین، محدوده فشار ۱-۲ بار برای تولید هیدروژن و کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید پیشنهاد می‌شود.

با توجه به شکل‌های ۷، ۸ و ۹ برای کاتالیست نیکل، اگر مقصود تولید هیدروژن باشد، تولید کربن مونوکسید نامطلوب است. در نتیجه، بازه ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۲/۵-۳ و فشار ۱-۲ بار پیشنهاد می‌شود، اما در صورتی که هدف تولید گاز سنتز باشد، بهترین محدوده ۱۲۰۰-۱۳۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۲/۵-۳ و فشار ۱-۲ بار است.



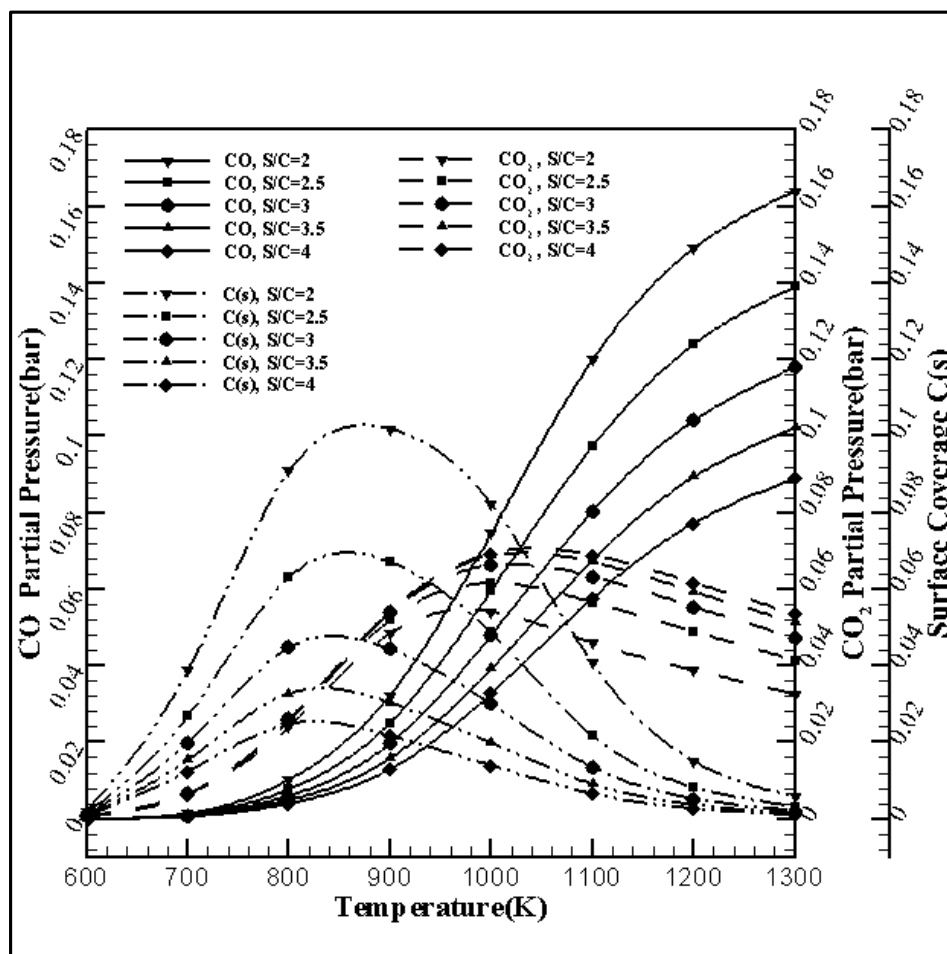
شکل ۱۰. تولید هیدروژن در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و نسبت بخار به کربن ۲-۴ در حضور کاتالیست رادیوم

Fig. 10. Hydrogen production in temperature range of 600-1300 K and steam to carbon ratio of 2-4 over Rhodium based catalyst

نمودار، کربن مونوکسید به ازای تمام نسبت‌های بخار به کربن تا دمای ۷۰۰ کلوین مقداری نزدیک به صفر دارد و سپس به شدت صعودی می‌شود. کربن دی‌اکسید و پوشش سطحی کربن C(s) در تمام نسبت‌های بخار به کربن رفتاری نوسانی دارد. تولید این دو گونه در ۶۰۰ کلوین از مقداری حدود صفر شروع می‌گردند. سپس، به ترتیب در دمای ۱۰۰۰ و ۸۰۰ کلوین بیشینه می‌شوند و در ۱۳۰۰ کلوین مجدداً کاهش می‌یابند و به مقداری حدود ۰/۰۴ و ۰ می‌رسند. همچنین، هرچه مخلوط ورودی به راکتور رقیق‌تر شود، در یک دمای مشخص تولید کربن مونوکسید و پوشش سطحی C(s) کاهش پیدا می‌کند، به گونه‌ای که پوشش سطحی کربن C(s) در نسبت بخار به کربن ۲، ۴/۸۶ برابر نسبت بخار به کربن ۴ است. درحالی‌که کربن دی‌اکسید ارتباطی مستقیم با تغییرات نسبت بخار به کربن نشان می‌دهد. به

نشان می‌دهد، به گونه‌ای که در ۱۳۰۰ کلوین در نسبت بخار به کربن ۲ و ۴ اختلاف هیدروژن تولید شده ۲۹ درصد است. پس هرچه مخلوط ورودی به راکتور رقیق‌تر شود، تولید هیدروژن در یک دمای مشخص کاهش پیدا می‌کند. به عنوان مثال، تولید هیدروژن در دمای ۱۲۰۰ کلوین ۰/۶۰۱ مول در نسبت بخار به کربن ۲ و ۰/۴۷۸ مول در نسبت بخار به کربن ۴ است. ملاحظه می‌شود که بیشترین مقدار تولید هیدروژن مربوط به نسبت بخار به کربن ۲ است و کمترین آن در نسبت بخار به کربن ۴ اتفاق می‌افتد و محدوده مناسب برای تولید هیدروژن بیشتر از ۹۰۰ کلوین است.

شکل ۱۱ کسر مولی خروجی گونه‌های گازی کربن مونواکسید، دی‌اکسید و پوشش سطحی C(s) را در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۱۳۰۰ کلوین برای نسبت بخار به کربن ۲-۴ در فشار اتمسفر نشان می‌دهد. مطابق



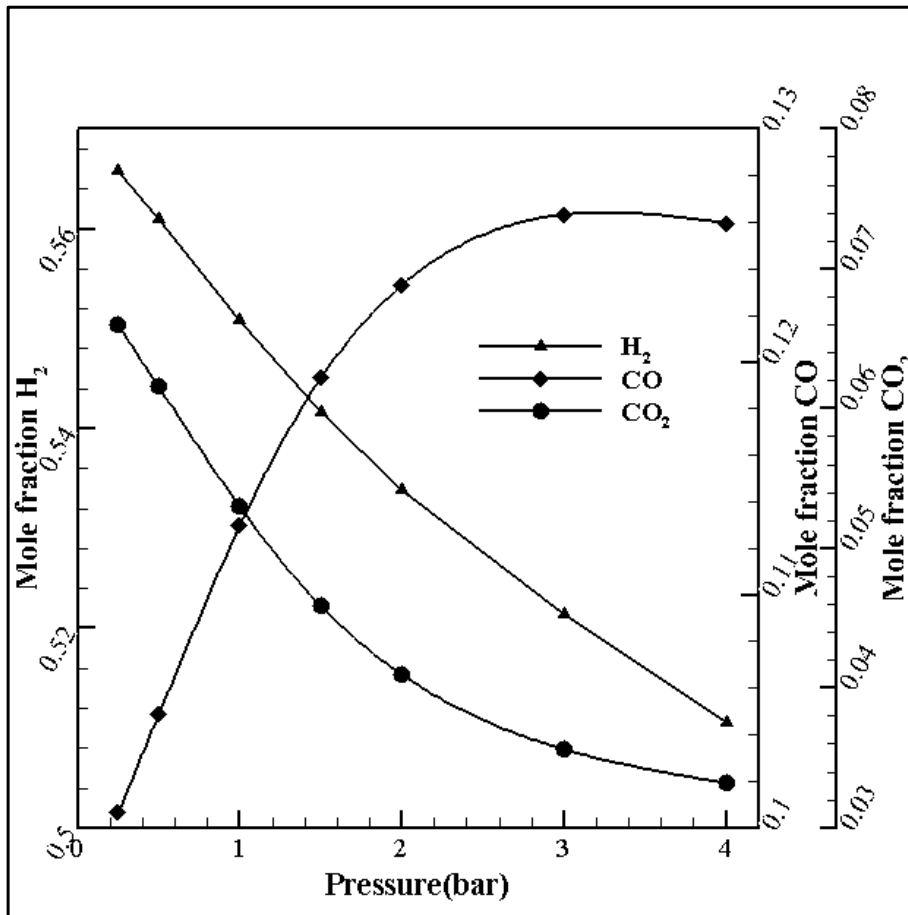
شکل ۱۱. تولید CO ، CO_2 و پوشش سطحی C(s) در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و نسبت بخار به کربن ۲-۴ در حضور کاتالیست رادیوم

Fig. 11. CO and CO_2 production and surface coverage of C(s) in temperature range of 600-1300 K and steam to carbon ratio of 2-4 over Rhodium based catalyst

شروط فوق در آن رعایت شده باشد. محدوده دمای اول، در صورت نامطلوب بودن کربن مونواکسید، ۷۰۰-۸۰۰ کلوین و دومین محدوده که تولید کربن مونواکسید مورد توجه است، در رنج ۱۰۰۰-۱۳۰۰ کلوین و همچنین نسبت بخار به کربن ۳-۳/۵ به عنوان مقداری قابل قبول برای محدود کردن انتشار کربن دی اکسید، بهبود کیفیت محصولات نهایی و جلوگیری از رسوب کک در نظر گرفت.

شکل ۱۲ کسر مولی هیدروژن، کربن مونواکسید و کربن دی اکسید را در خروجی رآکتور برای کاتالیست رادیوم در دمای ۱۱۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۳ و فشارهای مختلف ۲۵/۰-۴ بار نشان می دهد. هیدروژن و کربن دی اکسید با افزایش فشار رفتاری نزولی دارد. کسر مولی کربن مونواکسید تا فشار ۲ بار یک افزایش شدید را نشان می دهد و پس از آن تقریباً یکنواخت

عنوان مثال، در ۱۲۰۰ کلوین کسر مولی کربن مونواکسید، کربن دی اکسید و پوشش سطحی C(s) به ازای نسبت بخار به کربن ۲ به ترتیب ۰/۱۴۹، ۰/۰۳۹ و ۰/۰۱۵ و در نسبت بخار به کربن ۴، ۰/۰۷۷، ۰/۰۶۲ و ۰/۰۰۳ است. هرچه نسبت بخار به کربن افزایش یابد، کک کمتری رسوب می کند و بستر کاتالیست تمیزتر می ماند. نسبت بخار به کربن ناکافی به واسطه انتشار کربن دی اکسید اضافی اثر منفی بر تولید هیدروژن می گذارد. درحالی که نسبت بخار به کربن بالا با محدود کردن تولید کربن دی اکسید محصولات نهایی را بهبود می دهد. پس محدوده دمای مناسب برای کربن مونواکسید بیشتر از ۷۰۰ کلوین، کربن دی اکسید کمتر از ۱۰۰۰ کلوین یا بیشتر از آن و پوشش سطحی کربن مقداری کمتر از ۸۰۰ کلوین یا بیشتر از ۹۰۰ کلوین است؛ بنابراین، می توان دو محدوده مناسب در این نمودار تعیین کرد که تمام



شکل ۱۲. کسر مولی هیدروژن، کربن مونواکسید و دی‌اکسید کربن در دمای ۱۱۰۰ کلوین و نسبت بخار به کربن ۳ در فشارهای ۰/۲۵-۴ بار در حضور کاتالیست رادیوم

Fig. 12: H₂, CO and CO₂ mole fractions at 1100K, steam to carbon ratio of 3 and pressure 0.25-4 bar over Rhodium based catalyst

بسیار قابل توجه است. به عبارت دیگر، گرچه فعالیت کاتالیست رادیوم بیشتر از کاتالیست نیکل است اما از آنجاکه در حین فرآیند بستر کاتالیست نیکل تمیزتر می‌ماند رفرمینگ متان با بخار در حضور کاتالیست نیکل پیشنهاد می‌شود.

۴-۵- تبدیل متان

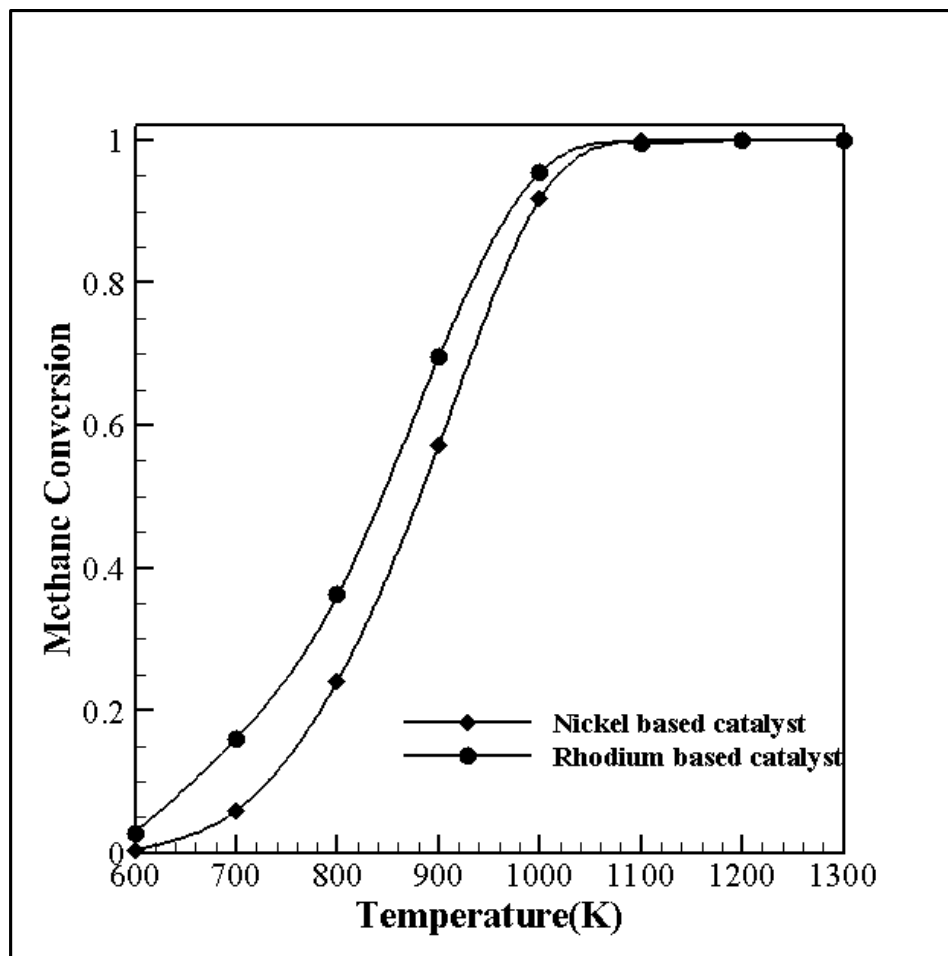
به منظور مقایسه و ارزیابی هرچه بهتر نتایج استخراج شده از مدل سازی، رابطه تبدیل متان که طی آن نتایج نرمال سازی می‌شوند، ارائه می‌گردد. برای محاسبه تبدیل متان از معادله (۲۳) استفاده می‌شود.

$$S / C = \frac{n_{H_2O,in}}{n_{CH_4,in}} \quad (23)$$

است. باید محدوده‌ای انتخاب شود که در آن کربن دی‌اکسید حداقل شود، اما میزان هیدروژن و کربن مونواکسید، به منظور تولید گاز سنتز، قابل قبول باشد؛ بنابراین بر اساس نمودار، در حدود ۱-۲ بار تولید گونه‌های هیدروژن، کربن مونواکسید و دی‌اکسید کربن مناسب است و برای فرآیند رفرمینگ متان با بخار پیشنهاد می‌شود.

با توجه به شکل‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲، برای کاتالیست رادیوم، در صورت تولید هیدروژن و گاز سنتز به ترتیب محدوده‌های ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ و ۱۱۰۰-۱۳۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۳-۵/۳ و فشار ۱-۲ بار پیشنهاد می‌شود.

در صورت مقایسه بخش‌های ۴-۵ و ۴-۶ می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که در شرایط یکسان میزان تولید هیدروژن در حضور کاتالیست رادیوم بیشتر از کاتالیست نیکل خواهد بود. همچنین، میزان تشکیل پوشش سطحی C(s) در حضور کاتالیست رادیوم در مقایسه با کاتالیست نیکل



شکل ۱۳. مقایسه تبدیل متان در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در گستره دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و نسبت بخار به کربن ۳

Fig. 13. Comparison of methane conversion over Nickel and Rhodium based catalysts in temperature range of 600-1300 K and steam to carbon ratio of 3

بنابراین، اگر مطلوب باشد که فرآیند در دمای پایین ۶۰۰-۸۰۰ کلوین انجام شود، کاتالیست رادیوم پیشنهاد می‌شود؛ اما برای محدوده دمایی ۸۰۰-۱۳۰۰ کلوین کاتالیست نیکل گزینه خوبی است.

۵- نتیجه‌گیری

فرآیند رفرمینگ متان با بخار برای تولید هیدروژن و گاز سنتز در حضور دو کاتالیست نیکل و رادیوم شبیه‌سازی شد. مدل‌سازی بر اساس دو زنجیره واکنش اعتبارسنجی شده و مناسب برای هر کاتالیست در گستره دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین نسبت بخار به کربن ۲-۴ و محدوده فشار ۲۵-۴ بار انجام گردید. در نهایت، تبدیل متان و تأثیر مؤلفه‌های دما، نسبت بخار به کربن و فشار بر روی فرآیند رفرمینگ متان با بخار ارزیابی شد. نتایج مهم این مدل‌سازی عبارت‌اند از:

شکل ۱۳ تبدیل متان را در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در گستره دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و نسبت بخار به کربن ۳ در فشار اتمسفر نشان می‌دهد. تبدیل متان برای هر دو کاتالیست نیکل و رادیوم تا ۱۰۵۰ کلوین به شدت صعودی می‌شود و پس از آن، ثابت و نزدیک به یک می‌شود. این به آن معناست که تمام متان وارد شده به راکتور به محصولات تبدیل گردیده است. تا ۸۰۰ کلوین با شدت قابل توجهی نسبت به کاتالیست نیکل رشد می‌کند. مشهود است که تبدیل متان در حضور کاتالیست نیکل تا دمای ۷۰۰ کلوین با نرخ کمی افزایش می‌یابد، در حالی که در حضور کاتالیست رادیوم در محدوده ۶۰۰-۸۰۰ کلوین با شدت قابل توجهی نسبت به کاتالیست نیکل رشد می‌کند. از نمودار می‌توان این‌گونه استنباط کرد که فعالیت کاتالیست رادیوم در ۶۰۰-۸۰۰ کلوین در برابر کاتالیست نیکل قابل توجه است؛ اما در ۸۰۰-۱۳۰۰ کلوین رفتار مشابه و نزدیک به هم دارند؛

q	نرخ پیشرفت، ($\text{mol} / \text{m}^3 / \text{s}$)
Q	شار حرارتی، (J/mol)
R	ثابت جهانی گازها، ($\text{atm.m}^3 / \text{mol.K}$)
s	نرخ تولید خالص مولی در واکنش ناهمگن،
S	$\text{kmol} / \text{s} / \text{m}^3$
T	آنتروپی، ($\text{J/K} / \text{mol}$)
W	دما، (K)
X	وزن مولکولی (kg/mol)
$[X]$	نام شیمیایی، (-)
Y	غلظت، (mol / m^3)

علائم یونانی

Γ	چگالی تخلخل سطحی، (mol / m^2)
$\dot{\omega}$	نرخ مولی تولید (مصرف) بر واحد حجم، ($\text{mol} / \text{m}^3 \cdot \text{s}$)
σ	تعداد تخلخل‌های اشغال شده، (-)
ν	ضریب استوکیومتری، (-)
β	توان دما در تابع آرنیوس، (-)
$\Delta\sigma$	تغییرات خالص تعداد تخلخل‌های اشغال شده، (-)
θ	کسر مولی تخلخل‌های اشغال شده روی صفحه، (-)
ϵ	پارامتر توصیف‌کننده پوشش سطحی، (J/mol)
γ	احتمال وقوع واکنش به ازای هر برخورد، (-)

زیرنویس

n	فاز
i	واکنش شیمیایی
k	گونه شیمیایی
f	رفت
r	برگشت
c	واحد غلظت
p	واحد فشار
s	سطحی
g	گازی
H_2O	آب
CH_4	متان
in	ورودی
out	خروجی
rev	برگشت پذیر

بالانویس

$^{\circ}$	شرایط استاندارد
$'$	واکنش تعادلی رفت
$''$	واکنش تعادلی برگشت

- محدوده مناسب برای تولید هیدروژن در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب بازه‌های ۱۰۰۰-۱۱۰۰ کلین، نسبت بخار به کربن ۳-۲/۵ و ۳/۵-۳ و فشار ۱-۲ بار است.
- بهترین محدوده برای تولید گاز سنتز در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب بازه‌های ۱۲۰۰-۱۳۰۰ و ۱۱۰۰-۱۳۰۰ کلین، نسبت بخار به کربن ۳-۲/۵ و ۳/۵-۳ و فشار ۱-۲ بار پیشنهاد می‌گردد.
- از آنجاکه در شرایط یکسان مخلوط سوخت و بخار آب بیشتری به محصولات تبدیل می‌شود، فعالیت کاتالیست رادیوم از نیکل بیشتر است؛ اما تشکیل پوشش سطحی $C(s)$ در حضور کاتالیست رادیوم ۵ برابر کاتالیست نیکل است.
- در صورتی‌که فرآیند رفرمینگ متان با بخار در شرایط مناسب انجام شود، عملکرد کاتالیست نیکل مشابه کاتالیست رادیوم خواهد بود؛ بنابراین در شرایط عملکردی مناسب، کاتالیست نیکل به دلیل مقرون‌به‌صرفه و در دسترس بودن، توصیه می‌گردد.
- بر اساس تبدیل متان کاتالیست رادیوم برای انجام فرآیند در دمای پایین ۶۰۰ تا ۸۰۰ کلین پیشنهاد می‌شود.

۶- فهرست علائم

علائم انگلیسی	
A	ضریب تابع‌نمایی در تابع آرنیوس، (متغیر)
a	پارامتر توصیف‌کننده پوشش سطحی، (-)
a	ضریب تابع‌نمایی در تابع ضریب چسبندگی، (-)
b	توان دما در تابع ضریب چسبندگی، (-)
c	انرژی فعال‌سازی در تابع ضریب چسبندگی، (J/mol.K)
E	انرژی فعال‌سازی در تابع آرنیوس، (J/mol)
$GHSV$	سرعت فضایی گاز بر ساعت، (h^{-1})
H	آنتالپی، (J/mol)
k	گونه شیمیایی، (-)
k	ثابت واکنش، (-)
K	ثابت تعادل، (-)
m	پارامتر توصیف‌کننده پوشش سطحی، (-)
m	جمع ضرایب استوکیومتری واکنش‌دهنده‌های سطحی، (-)
N	تعداد فازها، (-)
n	میزان مول، (-)
P	فشار، (atm)
p	محیط، (m)
q	نرخ پیشرفت، ($\text{mol} / \text{m}^3 / \text{s}$)

- Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}: Resistance to Coke Formation and Sulfur Poisoning, *Fuel Cells*, 12(2) (2012) 275-287.
- [12] T. Zhu, P.W. van Grootel, I.A.W. Filot, S.-G. Sun, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, Microkinetics of steam methane reforming on platinum and rhodium metal surfaces, *Journal of Catalysis*, 297 (2013) 227-235.
- [13] E.D. German, M. Sheintuch, Methane steam reforming rates over Pt, Rh and Ni(111) accounting for H tunneling and for metal lattice vibrations, *Surface Science*, 656 (2017) 126-139.
- [14] T. Numaguchi, K. Kikuchi, Intrinsic kinetics and design simulation in a complex reaction network, steam-methane reforming, in: J.R. Bourne, W. Regenass, W. Richarz (Eds.) Tenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Pergamon, (1988) 2295-2301.
- [15] J. Wei, E. Iglesia, Reaction Pathways and Site Requirements for the Activation and Chemical Conversion of Methane on Ru-Based Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(22) (2004) 7253-7262.
- [16] Y. Wang, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A.Y.L. Tonkovich, D.P. Vander Wiel, Highly active and stable Rh/MgOAl₂O₃ catalysts for methane steam reforming, *Catalysis Today*, 98(4) (2004).
- [17] S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, P. Rowntree, N. Abatzoglou, Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts, *Journal of Power Sources*, 158(1) (2006) 485-496.
- [18] J.G. Jakobsen, T.L. Jørgensen, I. Chorkendorff, J. Sehested, Steam and CO₂ reforming of methane over a Ru/ZrO₂ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 377(1) (2010) 158-166.
- [19] S.Z. Abbas, V. Dupont, T. Mahmud, Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5) (2017) 2889-2903.
- [20] M. Mundhwa, C.P. Thurgood, Methane steam reforming at low steam to carbon ratios over alumina and yttria-
- [1] S.A. Bhat, J. Sadhukhan, Process intensification aspects for steam methane reforming: An overview, *AIChE Journal*, 55(2) (2009) 408-422.
- [2] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67 (2017) 597-611.
- [3] M. Yari, H. Ghaebi, and S. Ghavami gargari, Energy and Exergy Analysis of a Novel Biogas Steam Reforming System for Hydrogen Production using Solar Energy, *journal of mechanic engineering*, (2019), (in Persian).
- [4] W. Lubitz, W. Tumas, Hydrogen: An Overview, *Chemical Reviews*, 107(10) (2007) 3900-3903.
- [5] A. Saberimoghaddam, and A. Nozari, Kinetic Study of Optimum Ni-Al-Zn Catalyst in the Steam Methane Reforming Reaction, *Petroleum Research*, (2018), (in Persian).
- [6] V. Palma, A. Ricca, E. Meloni, M. Martino, M. Miccio, P. Ciambelli, Experimental and numerical investigations on structured catalysts for methane steam reforming intensification, *Journal of Cleaner Production*, 111 (2016) 217-230.
- [7] B.V.R. Kuncharam, A.G. Dixon, Multi-scale two-dimensional packed bed reactor model for industrial steam methane reforming, *Fuel Processing Technology*, 200 (2020) 106314.
- [8] S. Saeidi, F. Fazlollahi, S. Najari, D. Iranshahi, J.J. Klemeš, L.L. Baxter, Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49 (2017) 1-25.
- [9] Xu. J, G.F. Froment, Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics, (1989) 88-96.
- [10] X. Wang, R.J. Gorte, A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria, *Applied Catalysis A: General*, 224(1) (2002) 209-218.
- [11] G. Postole, K. Girona, J. Toyir, A. Kaddouri, P. Gélín, Catalytic Steam Methane Reforming Over Ir/

- hexadecane over a Rh/CeO₂ catalyst in microchannels: Experimental and numerical investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12) (2009) 5108-5120.
- [28] R. O'hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, John Wiley & Sons, 2016.
- [29] K.H. Delgado, L. Maier, S. Tischer, A. Zellner, H. Stotz, O. Deutschmann, *Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO₂-Reforming as Well as Oxidation of Methane over Nickel-Based Catalysts*, *Catalysts*, 5(2) (2015).
- [30] L. Maier, B. Schädel, K. Herrera Delgado, S. Tischer, O. Deutschmann, *Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism*, *Topics in Catalysis*, 54(13) (2011) 845.
- [31] C. Karakaya, L. Maier, O. Deutschmann, *Surface Reaction Kinetics of the Oxidation and Reforming of CH₄ over Rh/Al₂O₃ Catalysts*, *International Journal of Chemical Kinetics*, 48(3) (2016) 144-160.
- [32] J.-H. Ryu, K.-Y. Lee, H. La, H.-J. Kim, J.-I. Yang, H. Jung, *Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming*, *Journal of Power Sources*, 171(2) (2007) 499-505.
- [33] B.T. Schädel, M. Duisberg, O. Deutschmann, *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst*, *Catalysis Today*, 142(1) (2009) 42-51.
- [34] R. Yakesh Kannah, S. Kavitha, Preethi, O. Parthiba Karthikeyan, G. Kumar, N.V. Dai-Viet, J. Rajesh Banu, *Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review*, *Bioresource Technology*, 319 (2021) 124175.
- stabilized-zirconia supported nickel-spinel catalyst: Experimental study and optimization of microkinetic model, *Fuel Processing Technology*, 168 (2017) 27-39.
- [21] J.M. Vásquez Castillo, T. Sato, N. Itoh, *Microkinetic Analysis of the Methane Steam Reforming on a Ru-Supported Catalytic Wall Reactor*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(31) (2017) 8815-8822
- [22] A. Saeedi, N. allahdadi, *Numerical investigation of performance of hydrogen production process by production gas recirculation*, *AUT Journal of Mechanical Engineering*, (2021), (in Persian).
- [23] S.B. Haghi, G. Salehi, M. Torabi Azad, A. Lohrasbi Nichkoochi, *Investigation of hydrogen production process by partial oxidation of natural gas in a large non-catalytic reformer and comparison with methane steam reforming process in a small catalytic reformer*, *AUT Journal of Mechanical Engineering*, (2021), (in Persian).
- [24] R.L.S. David G. Goodwin, Harry K. Moffat, and Bryan W. Weber, *Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes*, in, <https://www.cantera.org>, 2021.
- [25] L.L. Raja, R.J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt, *A critical evaluation of Navier–Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith*, *Catalysis Today*, 59(1) (2000) 47-60.
- [26] R.J. Kee, M.E. Coltrin, P. Glarborg, *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*, Wiley, 2005.
- [27] J. Thormann, L. Maier, P. Pfeifer, U. Kunz, O. Deutschmann, K. Schubert, *Steam reforming of*

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A.saeedi , F. Zangoeei, *Numerical Investigation of Steam Methane Reforming over Ni- and Rh-based Catalysts to Produce Hydrogen, Syngas and Reduce Surface Coverage*, *Amirkabir J. Mech Eng.*, 54(7) (2022) 1587-1606.

DOI: 10.22060/mej.2022.20851.7331

