

تولید هیدروژن به عنوان سوخت سبز در راکتور بستر پر شده و راکتور غشایی کاتالیزوری از طریق

کاتالیزورهای مبتنی بر Pt/CeO₂

امین علمداری^{*۱}

^۱ مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

Email: a.alamdari@urmia.ac.ir

چکیده

یک مدل ریاضی برای تولید هیدروژن به عنوان سوخت سبز به کمک فرآیند ریفرمینگ بخار گاز متان درون یک راکتور غشایی حاوی کاتالیزور Pt/CeO₂ برای شبیه‌سازی و مقایسه با حداکثر بازده و شرایط عملیاتی در راکتور بستر ثابت مرسوم توسعه داده شد. نتایج نشان داد که راکتور غشایی بازده تبدیل متان بالاتری دارد و می‌تواند تحت شرایط ملایم‌تری نسبت به راکتور بستر ثابت کار کند، و ضخامت غشاء، نسبت بخار به متان و نسبت گاز حامل از مهم‌ترین پارامترهای طراحی برای عملکرد موفقیت آمیز راکتور غشایی است. کنترل نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در راکتور غشایی امکان پذیر است و این ویژگی، فناوری را برای تولید گاز سنتز برای استفاده در فرآیندهای گاز به مایع (GTL) مناسب تر می‌کند. با توجه به شاخص Δ ، شرایط عملیاتی بهینه برای راکتور غشایی در محدوده شرایط عملیاتی ۵۶۵-۶۰۰ درجه سانتی گراد، فشار ۳۰ بار، ضخامت کمتر از ۱۰ میکرون، نسبت بخار به متان بین ۲ و ۳ و ضریب فاکتور گاز حامل ۱۰ حاصل شد.

واژگان کلیدی: مدل‌سازی، هیدروژن، سوخت سبز، ریفرمینگ بخار، راکتور غشایی

مقدمه

از پایان قرن بیستم، کاهش گازهای گلخانه‌ای در اولویت قرار گرفته است. در نتیجه، تلاشی جهانی برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و محدود کردن افزایش متوسط دمای جهانی به ۳ درجه سانتی‌گراد نسبت به سطوح پیش از صنعتی شدن انجام شده است [۱]. هیدروژن یک گزینه اثبات شده برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و تحقق اهداف توسعه پایدار سازمان ملل است. علاوه بر این، ادغام در مقیاس بزرگ با منابع انرژی تجدیدپذیر یک راه سبز و سازگار با محیط زیست برای تسریع تحول انرژی لازم است [۲].

تولید هیدروژن فوق خالص به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. سوخت هیدروژنی منبع اصلی تولید برق در پیل‌های سوختی است که می‌تواند نقش به‌سزایی در تامین انرژی آینده داشته باشد. هیدروژن در صنعت با روش‌های مختلفی از جمله اصلاح بخار، اکسیداسیون جزئی، اصلاح حرارتی خودکار [۴]، ریفورمینگ خشک متان [۵] و هیدروژن-زدایی اتان [۶] تولید می‌شود. اصلاح گاز طبیعی با بخار در حال حاضر رایج‌ترین و اقتصادی‌ترین روش صنعتی برای تولید هیدروژن است. در فرآیند اصلاح بخار، ابتدا متان موجود در خوراک گرم شده و همراه با بخار اشباع شده، به راکتور وارد می‌شود و واکنش در حضور کاتالیزور انجام می‌شود. راندمان بالا و هزینه کم خوراک در این فرآیند باعث برتری این روش نسبت به سایر روش‌ها شده است. مشکل اصلی این روش، گرماگیر بودن است [۴].

تقریباً نیمی از مصرف هیدروژن جهان با استفاده از اصلاح بخار متان تولید می‌شود. تبدیل متان به هیدروژن و دی‌اکسید کربن در دماهای پایین با استفاده از راکتورهای غشایی بر پایه پالادیوم و نقره انجام می‌شود. تولید هیدروژن از فرآیندهای غشایی تقریباً خالص و عاری از مونوکسید کربن و دی‌اکسید کربن است. روش اصلاح بخار شامل سه مرحله است که عبارتند از:

(۱) اصلاح کاتالیزوری متان در دما و فشار بالا برای تولید گاز سنتز (مخلوطی از گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن):



(۲) یک واکنش کاتالیزوری که مونوکسید کربن و بخار آب واکنش می‌دهند و هیدروژن و دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. این مرحله از فرآیند با معادله ۲ بیان می‌شود (واکنش جابجایی گاز آب):



(۳) آخرین مرحله، تصفیه هیدروژن با استفاده از فرآیند جذب است [۵].



آخرین مرحله، برای فرآیندهایی مانند پیل سوختی که نیاز به هیدروژن خالص دارند، مهم است. ماده اولیه برای فرآیند اصلاح، گاز طبیعی است. ابتدا گاز طبیعی که جزء اصلی آن متان است با بخار مخلوط شده سپس از کاتالیزور عبور داده می‌شود. اگر دمای واکنش بالا باشد، مخلوطی از هیدروکربن، مونوکسید کربن و هیدروژن تولید می‌شود. همچنین، در واکنش جابجایی گاز آب که همزمان با واکنش اصلاح بخار اتفاق می‌افتد، محصول دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. در صنایع پتروشیمی، این واکنش در راکتور بستر ثابت رخ می‌دهد [۸]. از آنجایی که واکنش گرمازا است و تعادل محدود است، دمای واکنش بالا است [۹]. دامنه دما و فشار این واکنش به ترتیب ۷۰۰-۹۰۰ °C و ۲-۳ MPa مگاپاسکال و نسبت بخار به کربن ۱:۳-۵ است [۸].

یک روش شناخته شده و در حال توسعه برای افزایش تبدیل این واکنش، فرآیند جداسازی بر اساس غشاء است. تعادل شیمیایی با حذف انتخابی هیدروژن از راکتور به سمت محصولات جانبی پیش می‌رود و باعث می‌شود که مقدار زیادی متان به هیدروژن و مونوکسید کربن تبدیل شود. استفاده از غشاء انتخابی باعث افزایش تولید هیدروژن در دمای متوسط می‌شود، زیرا حذف هیدروژن با غشای انتخابی به دلیل تاخیر در تعادل باعث افزایش راندمان تولید هیدروژن در دماهای پایین می‌شود. حذف انتخابی هیدروژن باعث می‌شود که شرایط تعادل حاصل نشود و تبدیل بالایی را ایجاد کند. همچنین مزیت دیگر استفاده از غشاء، واکنش در دمای پایین‌تر از ۹۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است. اخیراً، برخی

بیشتر از پیکربندی معمولی راکتور برای اصلاح بخار متان است [۱۸].

اکسید سریم برای کاربردهای مختلفی مانند سیستم‌های الکتروشیمیایی و کاربرد کاتالیزوری مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که سریا به عنوان چاه اکسیژن برای واکنش انجام شده در سطح سریم عمل می‌کند، ماده‌ای شناخته شده در اکسایش، اکسایش جزئی یا اصلاح هیدروکربن‌ها با بخار است. روش‌های مصنوعی برای تهیه سریم و مواد مربوطه عبارتند از واکنش جامد- جامد، رسوب همزمان هیدروکسیدها، روش هیدروترومال، روش سل-ژل و تجزیه حرارتی کمپلکس‌های فلز-تری اتانول آمین. در تمامی روش‌های ذکر شده، تجزیه حرارتی کمپلکس‌های متال تری اتانول آمین فواید زیادی دارد. این روش به دلیل سادگی، دمای پایین عملیاتی، هزینه کم و در دسترس بودن بالای تری اتانول آمین مورد توجه قرار گرفته است. واتاناتانا و همکاران از تجزیه حرارتی کمپلکس سریم-تری اتانول آمین برای تهیه سریم استفاده کردند و بر اساس تحقیقات آنها سریم و مواد مرتبط دارای فعالیت کاتالیزوری برای چندین واکنش هستند. یکی از مهم‌ترین واکنش‌ها، اصلاح بخار متان است که متان به سوخت پاک هیدروژن تبدیل می‌شود [۱۹].

در این تحقیق، مدل‌سازی ریفرمینگ بخار متان برای تولید هیدروژن در راکتور بستر پرشده و راکتور غشایی کاتالیزوری از طریق کاتالیزورهای Pt/CeO_2 تهیه‌شده با تجزیه حرارتی کمپلکس سریم-تری اتانول آمین مورد بررسی قرار گرفته است. اثرات متغیرهای مختلف مانند فشار، دمای واکنش، نسبت متان به بخار در خوراک، ضخامت غشاء و گاز حامل بر تبدیل کل متان، تولید هیدروژن و شرایط عملیاتی بهینه به صورت کیفی مورد ارزیابی قرار گرفت.

مدلسازی ریاضی راکتور غشایی

در ریفرمینگ بخار متان، راکتور بستر ثابت کاتالیزوری با مخلوط گازی از متان و آب در نسبت مولی ۱:۳ تا ۱:۴ تغذیه می‌شود. کاتالیزور از Pt/CeO_2 تشکیل شده است که روی بر آلومینا قرار می‌گیرد و راکتور از لوله‌های عمودی (بین ۱۰ تا

از محققین عملکرد راکتور غشایی کاتالیزوری و راکتور بستر ثابت را بررسی کردند. تانگ و ماتسومورا اثر دبی واکنش دهنده‌ها را بر روی تبدیل متان و حذف هیدروژن در راکتور غشایی کاتالیزوری مطالعه کردند. آنها دریافتند که غشاء بر جداسازی هیدروژن و سرعت محصولات موثر است [۱۰].

ژو و فرانت فرآیند اصلاح بخار متان را در یک راکتور غشایی سرامیکی انجام دادند و تأثیر پارامترهای مختلف در این فرآیند مانند دما، فشار و سرعت جریان واکنش دهنده‌ها و تبدیل تولید متان و هیدروژن را بررسی کردند [۱۱]. فرناندز و سوآرس مدل‌سازی فرآیند اصلاح بخار متان را در راکتور غشایی پالادیوم مطالعه کردند و دریافتند که تبدیل متان در راکتورهای غشایی بیشتر از راکتورهای بستر ثابت است. غشای پالادیوم گزینش‌پذیری و نفوذپذیری بالایی در برابر هیدروژن دارد [۱۲]. راکتور غشایی تعادل و حرکت واکنش را طبق اصل لوشاتلیه به دماهای پایین‌تر تغییر می‌دهد [۱۳]. در سال‌های اخیر استفاده از غشا در صنعت نفت و گاز کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. اورتل و همکاران، اثر ضخامت غشاء را در اصلاح بخار گاز طبیعی در یک راکتور غشایی پالادیوم بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش ضخامت، نفوذ هیدروژن کاهش می‌یابد و دمای واکنش تا ۷۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد [۱۴]. در مطالعات شو و همکاران، ۶۳٪ تبدیل متان در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در غشای پالادیوم و پالادیوم/نقره به دست آمد [۱۵]. نام و همکاران پارامترهایی مانند دمای واکنش و ضخامت غشا را مطالعه کردند و تبدیل متان ۸۰٪ را در یک راکتور غشایی Pd/Rh در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و تبدیل کامل متان را در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آوردند [۱۶]. در تحقیقات تانگ و همکاران، برای ریفرمینگ بخار متان در غشای فولاد ضد زنگ پالادیوم، شار انتشار هیدروژن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰۰ کیلو پاسکال ۰/۲۶ مول بر متر مربع بر ثانیه بود [۱۷]. اساف و همکاران ۱۹۹۸ مدل‌سازی ریاضی این فرآیند را در یک واکنش غشایی Pd با ضخامت ۵-۲۰ میکرون انجام دادند و دریافت شد که کل تبدیل متان در راکتور غشایی ۱۶ درصد

$$r_1 = \frac{k_1 (P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq1}})}{P_{H_2}^{2.5} DEN^2} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_2 (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq2}})}{P_{H_2} DEN^2} \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{k_3 (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{eq3}})}{P_{H_2}^{3.5} DEN^2} \quad (6)$$

که

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (7)$$

که در آن F_{i0} نرخ جریان جزء i در ماده اولیه (mol/h)، k_i ثابت سرعت واکنش i ، K_i ثابت تعادل واکنش i یا ضریب جذب جزء i ، P_i فشار جزئی جزء i (atm) و R_i سرعت واکنش i (mol/h gcat) است. نرخ جریان بدون بعد جزء i نسبت به سرعت جریان اولیه متان در سمت واکنش و سرعت جریان بی بعد هیدروژن در سمت نفوذ نسبت به سرعت جریان اولیه متان به شرح زیر است:

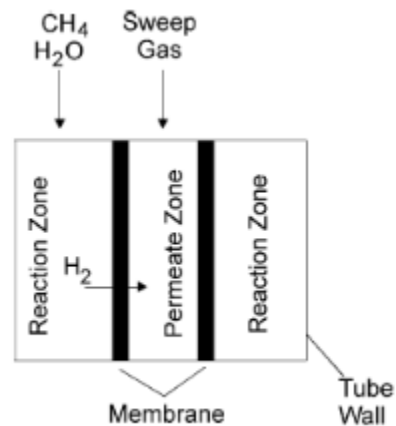
$$X_i = 1 - \frac{F_i}{F_i^0} \quad (8)$$

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (9)$$

که در آن $i = \text{هیدروژن (H}_2\text{)}$ ، مونوکسید کربن (CO) یا دی اکسید کربن (CO₂) است. سرعت تغییر هر جزء در طول راکتور به صورت زیر به دست می آید:

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_1 + r_2) \quad (10)$$

(۹۰۰) با قطرهای داخلی ۷ تا ۱۶ سانتی متر و طول‌های ۶ تا ۱۲ متر تشکیل شده است که در یک محفظه کوره تابشی قرار می‌گیرند. شرایط تغذیه حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار در محدوده ۱/۵ تا ۳ مگاپاسکال است. حداکثر دمایی که راکتور می‌تواند تحمل کند با محدودیت‌های متالورژیکی لوله‌ها محدود می‌شود، زیرا در دماهای بالاتر لوله‌های فلزی می‌توانند تحت تنش، خزش کنند. پیکربندی راکتور غشایی کاملاً ساده است و از یک لوله فولادی خارجی (پوسته) با یک لوله دیواره غشایی داخلی تشکیل شده است که گاز حامل در داخل آن جریان دارد (منطقه نفوذ). متان و بخار به طور مداوم به منطقه کاتالیزوری بیرونی وارد می‌شوند و گاز حامل در منطقه نفوذ، هیدروژن نفوذی را جارو می‌کند. طرحی از راکتور در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- طرح‌واره راکتور غشایی

مفروضات اساسی زیر برای راکتور غشایی در نظر گرفته شد: عملیات حالت پایدار، شرایط غیر همدم، جریان لوله در هر دو منطقه واکنش و نفوذ و سینتیک ذاتی برای اصلاح بخار متان و واکنش‌های تغییر گاز آب.

مدل سینتیکی واکنش روی کاتالیزور اکسید سریم بارگذاری شده با ۱ درصد وزنی پلاتین بر اساس ساز و کار واکنش لانگمویر-هینشلوود^۱ است که در آن عبارات سرعت واکنش‌های (۱) - (۳) به صورت زیر ارائه می‌شوند:

^۱ Langmuir-Hinshelwood

۶۷/۱۳	$۱/۹۵۵ \times ۱۰^۶$	$k_2(\text{mol/g.h})$
۲۴۳/۹	$۱/۰.۲۰۲ \times ۱۰^{۱۵}$	$k_3(\text{mol atm}^{0.5}/\text{g.h})$
-۳۸۲۸۰	$۶/۶۵ \times ۱۰^{-۱۰}$	$K_{CH_4}(\text{atm}^{-1})$
۸۸۶۸۰	$۱/۷۷ \times ۱۰^{۰.۵}$	$K_{H_2O}(-)$
-۸۲۹۰۰	$۶/۱۲ \times ۱۰^{-۱۰}$	$K_{H_2}(\text{atm}^{-1})$
-۷۰۶۵۰	$۸/۲۳ \times ۱۰^{-۱۰}$	$K_{CO}(\text{atm}^{-1})$
۲۲۰۲۰۰	$۷/۸۴۶ \times ۱۰^{۱۲}$	$K_1(\text{atm}^2)$
-۳۷۷۲۰	$۱/۴۱۲ \times ۱۰^{-۱۰}$	$K_2(-)$
۱۸۲۴۰۰	$۱/۱۱۱ \times ۱۰^{۱۱}$	$K_3(\text{atm}^2)$
۱۲۵۴۰	$۲/۸۸۹ \times ۱۰^{-۱۰}$	$\beta(\text{m}^3/\text{m.h.atm}^{0.5})$

جدول ۲- شرایط عملیاتی و پارامترهای راکتور

۳۰	فشار کلی (atm)
۷/۱۱۶	دانسیته کاتالیست (gcat/cm ³)
۲۰	طول راکتور (m)
۰/۱۰۱۶	شعاع داخلی لوله (m)
۰/۱۳۲۲	شعاع خارجی لوله (m)
۰/۰۲۰۳	شعاع غشا (m)

نتایج و بحث

تأثیر دما و فشار

ابتدا اثر دما بر تبدیل متان در طول راکتور در دماهای مختلف برای راکتور بستر پر شده (PBR) و راکتور غشایی (CMR) در دماهای ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱ بار بررسی شده‌اند. درصد تبدیل کل متان در طول راکتور برای راکتور غشایی بیشتر از راکتور بستر پر شده است. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، افزایش دما تبدیل کلی متان را افزایش داد. برای هر دو دمای تحت بررسی، تبدیل کل متان در راکتور غشایی بالاتر از راکتور بستر پر شده بود. از آنجایی که رفرمینگ بخار متان یک واکنش گرماگیر است، در دمای بالا، واکنش‌ها به سمت محصولات می‌رود و طبق اصل

$$\frac{dX_{H_2O}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_1 + r_2 + 2r_3) \quad (11)$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (3r_1 + r_2 + 4r_3) \quad (12)$$

$$\frac{dX_{CO}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_1 - r_2) \quad (13)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_2 + r_3) \quad (14)$$

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \frac{2\pi R_m \beta}{\delta G_{CH_4}^0} (P_{H_2}^{0.5} - P_P^{0.5}) \quad (15)$$

شرایط مرزی معادلات فوق عبارتند از:

$$at \ z=0: \quad X_{CH_4} = X_{CO_2} = Y_{H_2} = 0 \quad (16)$$

که در آن A سطح مقطع لوله (m²)، G_{i0} نرخ جریان جزء i در ماده اولیه (mol/h m²)، P_p فشار جزئی هیدروژن در ناحیه نفوذ (atm)، R_m شعاع غشاء (m)، b نفوذ غشاء (m³/m h) (g/cm³)، d ضخامت غشاء (m) و ρ_b چگالی کاتالیزور (g/cm³) است.

گرادیان دما در طول راکتور به صورت زیر به دست می‌آید:

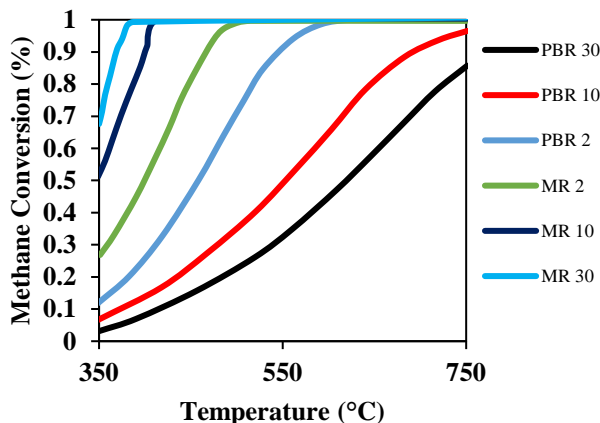
$$\frac{dT}{dz} = \frac{2k_T(T_w - T) + \sum_i R_i(-\Delta H_i)\rho_b}{r_T C_p \rho_g u_s} \quad (17)$$

که در آن C_p ظرفیت گرمایی (J/g K)، k_T ضریب انتقال حرارت (J/h m² K)، r_T شعاع لوله واکنش (m)، T_w دمای دیواره (K)، u_s سرعت سطحی (m/h)، ΔH گرمای واکنش (J/mol) و ρ_g چگالی گاز (g/m³) است.

جدول ۱ و ۲ به ترتیب پارامترهای سینتیکی برای رفرمینگ بخار متان و پارامترها و شرایط عملیاتی راکتور را ارائه می‌دهند.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی برای رفرمینگ بخار متان

پارامتر	فاکتور پیش نمای	انرژی فعال- سازی یا تغییرات انتالپی
$k_1(\text{mol atm}^{0.5}/\text{g.h})$	$۲/۲۲۴۸ \times ۱۰^{۱۵}$	۲۴۰/۱

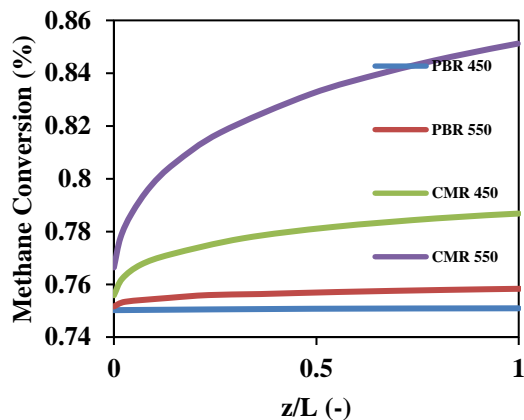


شکل ۳- اثر دما و فشار بر درصد تبدیل متان در راکتور بستر پر شده و غشایی

ریفرمینگ بخار متان یک واکنش گرماگیر است، بنابراین برای انجام آن دمای بالا و فشار پایین مناسب است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، تبدیل متان برای PBR برای تمام دماها در فشار پایین افزایش می‌یابد، زیرا در فشار بالا، هر دو سرعت واکنش رفت و برگشت افزایش می‌یابد.

تبدیل کلی متان در دمای 375°C و فشارهای ۲، ۱۰ و ۳۰ بار به ترتیب ۳۵/۱، ۶۲/۴ و ۱۰۰ درصد برای راکتور غشایی حاوی کاتالیست Pt/CeO_2 و ۳۲/۸، ۱۶/۷ و ۶/۹۷ درصد برای راکتور بستر پر شده حاصل شد. به طور معمول، اصلاح کننده صنعتی در فشارهای بالا ۳۰-۴۰ بار کار می‌کند. در فشار بالاتر، نیروی محرکه برای نفوذ هیدروژن افزایش می‌یابد و منجر به افزایش تبدیل متان در راکتور غشایی کاتالیزوری برای همه محدوده‌های دما می‌شود. در راکتور بستر پر شده تبدیل متان با دما افزایش می‌یابد و حداکثر تبدیل در دمای بالا حاصل می‌شود، اما در راکتور غشایی حداکثر تبدیل در دمای متوسط به دست می‌آید و این مزیت است که واکنش در دمای پایین‌تر در CMR انجام شود. تفاوت در عملکرد دو راکتور با شاخص Δ نشان داده می‌شود

لوشاتلیه واکنش ادامه می‌یابد. بنابراین، در دمایی که برای راکتور مناسب است، می‌توان به تبدیل بالاتری دست یافت.

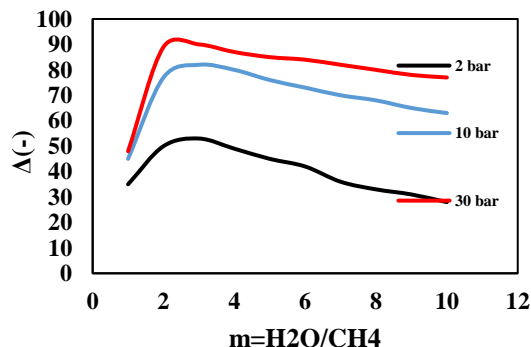


شکل ۲- تبدیل متان در دماهای مختلف در راکتور بستر پر شده و راکتور غشایی

معادلات مدل به منظور مقایسه دو راکتور غشایی و بستر پر شده برای شرایط مختلف مانند دما، فشار، نسبت بخار به متان، نسبت گاز حامل و ضخامت غشا استفاده می‌شود. شکل ۳ اثرات دما و فشار واکنش را بر تبدیل متان در اطراف کاتالیزور Pt/CeO_2 نشان می‌دهد. در راکتور غشایی در دمای ثابت، تبدیل متان بالاترین مقدار را در فشار بالا داشت، اما در راکتور بستر پر شده این روند معکوس است. بیشترین درصد تبدیل در راکتور غشایی کاتالیزوری در فشار ۳۰ بار و دمای 375°C درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید و با کاهش فشار بیشترین تبدیل کمترین فشار را برای تمام دماها ایجاد می‌کند.

تأثیر نسبت بخار به متان

بخار اضافی برای حذف غیرفعال شدن کاتالیزور و افزایش تبدیل کل متان مورد نیاز است. شکل ۶ اثر نسبت بخار به متان در ورودی (m) را بر تبدیل متان در محدوده نسبت ۱ تا ۱۰، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و محدوده فشار ۵-۳۰ بار نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، بالاترین تبدیل متان در نسبت ۲-۳ به دست آمد. در شکل ۵ شاخص برای $m < 2$ افزایش یافته و در محدوده $2 < m < 3$ بیشترین مقدار را داشته و برای $m > 3$ تبدیل متان کاهش یافته است. برای $m > 3$ ، واکنش نیاز به انرژی اضافی برای تولید بخار دارد و به لحاظ اقتصادی مناسب نیست، بنابراین محدوده $2 < m < 3$ شرایط بهینه برای این متغیر است.



شکل ۶- اثر نسبت بخار به متان بر عملکرد راکتور غشایی کاتالیستی ($T = 500^\circ\text{C}$, $P_T = 30\text{ bar}$, $\delta = 1\ \mu\text{m}$ و m و $L=20$)

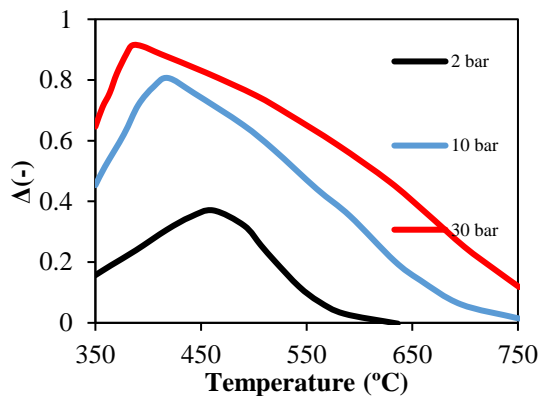
تأثیر ضخامت غشا

ضخامت غشا یک پارامتر است که اثر آن در شکل ۷ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، محدوده فشار ۲-۳۰ بار و نسبت بخار به متان ۳ نشان داده شده است. مشخص است که در غشای با ضخامت بالا، مقاومت در برابر نفوذ

که به عنوان تفاوت بین تبدیل متان در CMR و PBR به صورت زیر تعریف می‌شود:

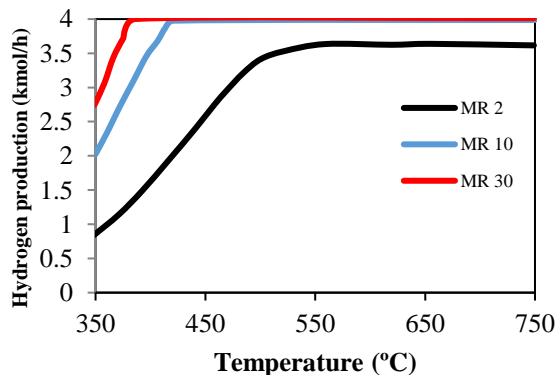
$$\Delta = X_{CH_4,MR} - X_{CH_4,PBR} \quad (19)$$

شاخص تابعی از دما و فشار است که این وابستگی در شکل ۴ نشان داده شده است. شرایط بهینه در فشار ۳۰ بار و محدوده دمایی پایین تر (دمای ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد) حاصل شد.



شکل ۴- شاخص Δ برای تشریح اثر دما و فشار در راکتور غشایی و بستری پر شده

شکل ۵ شار هیدروژن تولیدی را در CMR بیان می‌کند. برای هر کیلو مول بر ساعت خوراک متان ورودی تقریباً ۴ کیلو مول بر ساعت گاز هیدروژن تولید می‌شود. بیشترین فشار عملیاتی برای تولید هیدروژن در بالاترین فشار و دمای پایین ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شد.



شکل ۵- شار هیدروژن تولیدی در راکتور غشایی

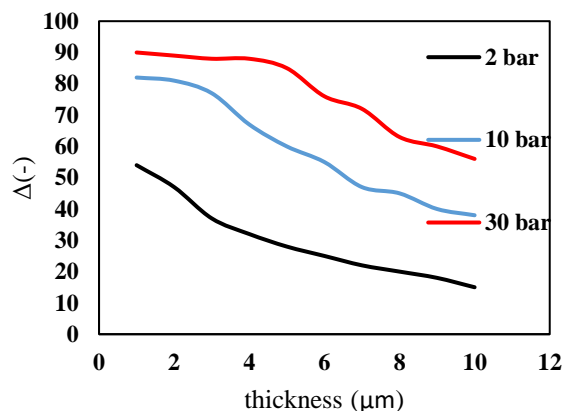
بحث و نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، ریفرمینگ بخار متان در راکتور غشایی و راکتور بستر پر شده مورد بررسی قرار گرفت. اثرات پارامترهای عملیاتی مختلف مانند دما، فشار، نسبت بخار به متان در خوراک، گاز حامل و ضخامت غشا بر تبدیل متان و تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شاخص Δ ، شرایط عملیاتی بهینه برای راکتور غشایی در محدوده شرایط عملیاتی ۵۶۵-۶۰۰ درجه سانتی گراد، فشار ۳۰ بار، ضخامت کمتر از ۱۰ میکرون، نسبت بخار به متان بین ۲ و ۳ و ضریب فاکتور گاز حامل ۱۰ حاصل شد.

منابع

- [1] Hassan Q., Optimisation of solar-hydrogen power system for household applications, *International Journal of Hydrogen Energy*. **2020**, 45, 33111-33127.
- [2] Hassan Q., Abdulateef A.M., Abdul Hafedh S., Alsamari A., Abdulateef J, Sameen A.Z., Salman H.M., AlJiboory A.K., Wieteska S.K, Jaszczur M., Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2023**, 48, 17383-17408.
- [3] Coronel L., Munera J.F., Lombardo E.A., Cornaglia L.M., Pd based membrane reactor for ultrapure hydrogen production through the dry reforming of methane. Experimental and modeling studies. *Applied Catalysis A*. **2011**, 400, 185-194.
- [4] Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D., Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2021**, 146, 111180.
- [5] Sharifi M., Haghghi M., Rahemi N., Rahmani F., A Comparative Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni/Al₂O₃ Nanocatalyst via Sequential Impregnation and

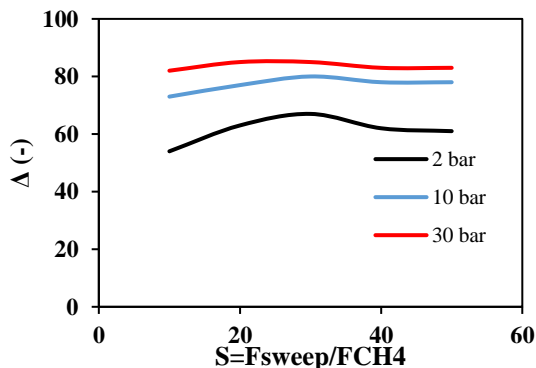
هیدروژن وجود دارد، بنابراین، تبدیل متان کاهش می‌یابد، بنابراین غشا با ضخامت کم ترجیح داده می‌شود.



شکل ۷- اثر ضخامت غشا بر روی عملکرد راکتور غشایی کاتالیستی ($L=20$ m و $m=3$ ، $P_T=30$ bar، $T=500$ °C)

اثر گاز حامل

اثر گاز حامل بر روی شاخص در شکل ۸ نشان داده شده است. اثر نسبت (های) گاز حامل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و محدوده فشار ۲، ۱۰ و ۳۰ بار، نسبت بخار به متان ۳ و ضخامت غشاء ۱ میکرون مطالعه شد. تقریباً در محدوده ۱-۳۰ نسبت گاز حامل، تبدیل متان افزایش یافت، زیرا نیروی محرکه برای شار هیدروژن افزایش می‌یابد. شکل ۸ نشان می‌دهد که عملکرد CMR تا نسبت تقریباً ۳۰ بار تحت تاثیر قرار می‌گیرد.



شکل ۸- اثر گاز جارو ($m=3$ ، $P_T=30$ bar، $T=500$ °C) ($L=20$ m و $\delta=1$ μm)

- [16] Nam S.W., Yoon S.P., Ha H.Y., Hong S.A., Maganyuk A.P., *Koreans Chem. Eng.*, **2000**, **17**: 288-291.
- [17] Tong J., Matsumura Y., Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 286, 226–231.
- [18] Assaf E.M., Jesus C.D.F., Assaf J.M. Mathematical modelling of methane steam reforming in a membrane reactor: An isothermic model. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **1998**, 15, 160-166.
- [19] Wattanathana W., Nootsuwan N., Veranitisagul C., Koonsaeng N., Laosiripojana N., Laobuthee A., Simple cerium-triethanolamine complex: Synthesis, characterization, thermal decomposition and its application to prepare ceria support for platinum catalysts used in methane steam reforming. *Journal of Molecular Structure*, **2015**, 1089, 9–15.
- Sol-Gel Methods Used for Dry Reforming of Methane, *Journal of Petroleum Science.*, **2017**, 27, 146-159.
- [6] Delir Khyrollahi Nezhad P., Haghighi M., Rahmani F., CO₂/O₂-enhanced ethane dehydrogenation over a sol-gel synthesized Ni/ZrO₂-MgO nanocatalyst: Effects of MgO, ZrO₂, and NiO on the catalytic performance, *Particulate Science and Technology.*, **2018**, 36, 1017-1028.
- [7] Zhu J., Zhang D., King K.D., Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel*, **2001**, 80, 899-905.
- [8] Jarosch K., El Solh T., De Lasa H.E., Novel Riser Simulator for Methane Reforming Using High Temperature Membranes. *Chemical Engineering Science*, **2002**, 57, 3439 – 3451.
- [9] Gallucci F., Paturzo L., Basile A., A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 611-617.
- [10] Tong J., Matsumura Y., Suda H., Harayam K., Experimental Study of Steam Reforming of Methane in a Thin (6 μM) Pd-Based Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44:1454–1465.
- [11] Xu J., Froment G.F., The fluidized-bed membrane reactor for steam methane reforming: model verification and parametric study. *Journal of A.I.Ch.E.* **1989**, 35, 88–96.
- [12] Fernandes F.A.N., Jr Soares A.B., Modeling of methane steam reforming in a palladium membrane reactor. *Fuel*, **2006**, 85, 569–573.
- [13] Barbieri G., Violante V., Maia F.P.D., Criscuoli A., Drioli E., Methane steam reforming analysis in a palladium-based catalytic membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 3369–3374.
- [14] Oertel M., Schmitz J., Weirich W., Jendrysek-Neumann D., Schulten R., Steam reforming of natural gas with intergrated hydrogen separation for hydrogen production. *Chemical Engineering and Technology*, **1987**, **10**: 248-255.
- [15] Shu J., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S., Asymmetric Pd-Ag/stainless steel catalytic membranes for methane steam reforming. *Catalysis Today*, **1995**, 25, 327–332.