

## مدل سازی و شبیه سازی راکتور غشایی پالادیومی جهت ریفورمینگ متانول روی کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ برای تولید و جداسازی هیدروژن

جواد رهبر شهروزی<sup>۱\*</sup>، فرشاد بختی<sup>۱</sup>، سپیده شیخ رضا زاده<sup>۱</sup>، علی اکبر بابالو<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران  
۲. مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

### چکیده

در این پژوهش فرآیند ریفورمینگ متانول در راکتور بستر کاتالیستی غشایی بر روی کاتالیست  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  و با غشای پالادیومی برای تولید هیدروژن مدل سازی و شبیه سازی شده است. ابتدا مدل سازی ریاضی دوبعدی انجام شده و سپس نتایج حاصل از شبیه سازی با نتایج آزمایشگاهی گزارش شده در منابع مقایسه شده است که مدل ارائه شده تطابق قابل قبولی با درصد خطای حدود ۸٪ را نشان می دهد. سپس اثر برخی پارامترهای فرآیندی مانند فشار ناحیه واکنشی، نسبت واکنش دهنده ها و میزان فاکتور گاز جاروبی بر روی انتخاب پذیری هیدروژن در فرآیند مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که با افزایش فشار از حدود ۱/۵ تا ۲/۵ بار، انتخاب پذیری هیدروژن در حدود ۳٪ افزایش می یابد. همچنین با افزایش نسبت آب به متانول از ۱ تا ۳، انتخاب پذیری هیدروژن در حدود ۱۳٪ افزایش می یابد. تغییرات فاکتور گاز جاروبی نیز بر روی انتخاب پذیری اثر می گذارد بدین صورت که افزایش مقدار فاکتور گاز جاروبی به اندازه ۷ واحد، انتخاب پذیری را حدود ۴/۵٪ افزایش می دهد. در ادامه توزیع غلظت دوبعدی در راستای طولی و شعاعی راکتور برای متانول نشان داده شده است که نشان می دهد تغییرات غلظت متانول در راستای شعاعی به دلیل کوچک بودن راکتور ناچیز است.

### مشخصات مقاله

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۰ خرداد ۹۵

دریافت پس از اصلاح: ۱۱ آذر ۹۵

پذیرش نهایی: ۲۸ آذر ۹۵

#### کلمات کلیدی:

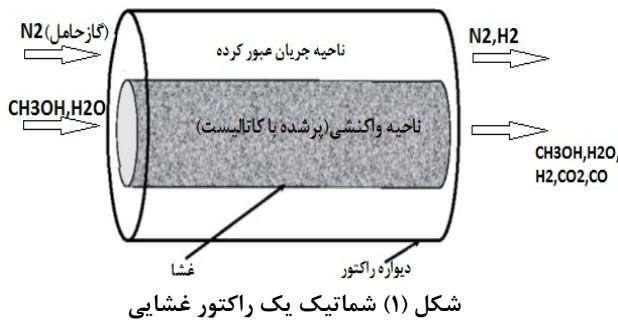
مدل سازی دوبعدی

راکتور غشایی

ریفورمینگ متانول

تولید هیدروژن

۱- مقدمه



شکل (۱) شماتیک یک راکتور غشایی

یکپارچه نمودن واکنش و جداسازی در یک واحد منفرد، ابزاری قوی جهت افزایش بازدهی و دستیابی به مزایای اقتصادی بیشتر فرآیندهای شیمیایی است. یکی از روش‌ها جهت یکپارچه‌سازی این دو فرآیند استفاده از راکتور غشایی است. یک راکتور غشایی، سیستمی متشکل از واکنش و جداسازی یک یا چند محصول بوده که عمل جداسازی در آن توسط یک غشای انتخاب پذیر صورت می‌گیرد [۱]. فناوری غالب برای تولید هیدروژن، استفاده از ریفورمینگ با بخار آب است. متان، متانول، اتانول و سوخت‌های دیزلی چند نوع از سوخت‌هایی هستند که می‌توانند در این فرآیند مورد استفاده قرار گیرند [۲]. متانول به دلیل عدم وجود پیوند C-C نسبت به سایر هیدروکربن‌های مشابه، گزینه بسیار مناسبی برای انجام فرآیند ریفورمینگ در دماهای پایین (۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) است [۳].

به‌طور معمول، واکنش‌های ریفورمینگ که در راکتورهای بستر ثابت مرسوم انجام می‌شود، مخلوطی از گازهای غنی از هیدروژن به همراه مواد واکنش نیافته و CO تولید می‌کنند، در نتیجه هیدروژن خارج شده از راکتور ریفورمر نیاز به خالص‌سازی دارد. به عبارتی، در کل فرآیند، نیاز به دو راکتور جابجایی آب-گاز و یک واحد خالص‌سازی هیدروژن است. با به‌کارگیری راکتور غشایی می‌توان در یک سیستم واحد هیدروژن را همزمان تولید و جداسازی نمود. شکل (۱) شماتیکی از یک راکتور غشایی فرآیند ریفورمینگ متانول را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل مشخص است این راکتور دارای یک ناحیه واکنشی<sup>۱</sup> و یک ناحیه جریان عبور کرده<sup>۲</sup> است که آب و متانول به ناحیه واکنشی وارد شده و پس از انجام واکنش، هیدروژن از غشا به ناحیه جریان عبور کرده نفوذ می‌کند و از آنجا به وسیله گاز جاروبی<sup>۳</sup> از راکتور خارج می‌شود. از جمله مزیت‌های راکتور غشایی انجام واکنش و جداسازی به‌طور همزمان و از جمله معایب آن‌ها مشکلاتی مانند گرفتگی غشا و هزینه‌های بالا است [۴]. در پژوهش‌های مختلفی که انجام گرفته به مدل‌سازی و شبیه‌سازی ریاضی راکتور غشایی پرداخته شده و اثر پارامترهای مؤثر بر عملکرد آن نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

هارولد<sup>۴</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ با در نظر گرفتن شرایط هم‌دما و پایا به مدل‌سازی یک‌بعدی فرآیند ریفورمینگ بخاری متانول (MSR<sup>۵</sup>) در راکتور غشایی پرداختند [۵]. در این مدل بیشتر به بررسی اثر نفوذ درون‌ذره‌ای پرداخته شده و درصد تبدیل در طول راکتور در اندازه‌های مختلف کاتالیست مورد ارزیابی قرار گرفته است. فو<sup>۶</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۷ به مدل‌سازی یک‌بعدی راکتور دوجداره با فرض راکتور هم‌دما و چشم‌پوشی از نفوذ درون کاتالیستی در حالت پایا پرداختند؛ این راکتور از دو ناحیه ریفورمینگ و اکسیداسیون تشکیل شده است و مزیت آن بالا بودن درصد تبدیل متانول است [۶]. ایشان در سال ۲۰۰۸ مدل خود را تکمیل کرده و به بررسی مدل قبلی در حالت گذرا و نفوذ درون‌ذره‌ای پرداختند [۷]. همچنین آقایی و همکاران در سال ۲۰۰۹ فرآیند MSR در یک راکتور غشایی را به صورت یک‌بعدی و در شرایط پایا شبیه‌سازی کرده و شرایط بهینه را تعیین نمودند [۸]. ساندراسا<sup>۷</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۰ اثر افزودن ناحیه اکسیداسیونی به راکتور ریفورمینگ را بررسی کرده و مدل یک‌بعدی در حالت پایا را شبیه‌سازی نمودند که مهم‌ترین مزیت این روش کاهش میزان CO درون راکتور است [۹].

در پژوهش حاضر به ارائه یک مدل دوبعدی برای توصیف رفتار راکتور غشایی ریفورمینگ متانول پرداخته شده و اثر پارامترهای مختلف بر روی انتخاب پذیری هیدروژن مورد بررسی قرار می‌گیرد. مزیت این تحقیق نسبت به پژوهش‌های گذشته در نظر گرفتن راکتور دوبعدی و نیز

<sup>۴</sup> Harold

<sup>۵</sup> Methanol Steam Reforming

<sup>۶</sup> Fu

<sup>۷</sup> Sandra Sa

<sup>۱</sup> Reaction zone (Retentate zone)

<sup>۲</sup> Permeate zone

<sup>۳</sup> Sweeping gas

در مواقعی که اندازه دانه‌های کاتالیستی کوچک باشند (۰/۵ تا ۱ میلی‌متر) می‌توان از اثر نفوذ درون دانه‌ای صرف نظر کرد. در راکتور مورد نظر اندازه دانه‌ها ۰/۵ میلی‌متر است پس از نفوذ درون دانه‌های کاتالیست صرف نظر شده و واکنش به صورت شبه هموزن در نظر گرفته شده است.

### ۲-۱-۲- معادلات انتقال جرم ناحیه جریان عبور کرده

ناحیه جریان عبور کرده با صرف نظر از پروفایل شعاعی غلظت دارای رابطه انتقال جرمی به شکل معادله (۵) است.

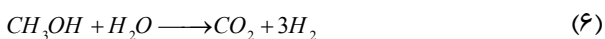
$$\frac{\partial(u_z^p p_i^p)}{\partial z} = N_m \quad (5)$$

لازم به ذکر است که معادله (۵) فقط برای هیدروژن در نظر گرفته می‌شود چراکه طبق فرض ایده آل بودن غشا فقط هیدروژن از غشا عبور می‌کند.

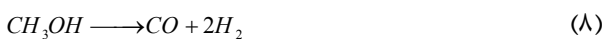
معادله (۱) می‌بایست برای پنج جزء اصلی درگیر در واکنش و با جایگذاری روابط سرعت مناسب برای واکنش‌ها و به‌طور همزمان با معادلات (۴) و (۵) حل شود. در ادامه معادلات سینتیکی مورد نظر بیان می‌شود.

### ۲-۲- معادلات سینتیکی

در فرآیند مورد نظر، واکنش ریفرمینگ متانول با بخار به‌عنوان واکنش اصلی انجام شده درون راکتور است:



همچنین واکنش‌های جانبی نیز درون راکتور رخ می‌دهند که اصلی‌ترین آن‌ها واکنش شیفیت آب - گاز<sup>۱۰</sup> (WGS)، واکنش برگشت آن و نیز واکنش تجزیه مستقیم متانول<sup>۱۱</sup> (MD) است:



برای توصیف معادلات سرعت واکنش از مدل سینتیک پپلی و همکاران<sup>۱۲</sup> که برای کاتالیست متداول Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ارائه شده، استفاده گردیده است [۱۰]. این مکانیسم برای معادلات سرعت واکنش‌ها روابط نسبتاً پیچیده‌ای ارائه می‌نماید. معادله سرعت واکنش‌های اصلی اشاره شده در معادلات (۹) تا (۱۱) ارائه گردیده است. همچنین ثوابت و پارامترهای مورد استفاده در معادلات سرعت واکنش در جدول ۱ ارائه شده‌اند.  $k_i$  طبق رابطه (۱۲) قابل محاسبه است:

بررسی عوامل مؤثر بر انتخاب پذیری هیدروژن مثل فشار، اثر گاز جاروبی و نسبت واکنش دهنده‌ها است.

## ۲- مدل سازی فرآیند

مدل سازی فرآیند شامل در نظر گرفتن معادلات حاصل از موازنه جرم در هر دو قسمت راکتور غشایی یعنی ناحیه واکنشی و ناحیه جریان عبور کرده است که این معادلات باید با معادلات سینتیکی مناسب برای سرعت واکنش به‌طور همزمان حل شوند.

### ۲-۱- معادلات انتقال جرم

در این قسمت معادلات مربوط به موازنه جرم در هر دو ناحیه راکتور غشایی بیان می‌گردد.

### ۲-۱-۱- معادلات انتقال جرم ناحیه واکنشی

در ناحیه واکنشی مواد در ضمن حرکت در طول راکتور درون دانه‌های کاتالیستی واکنش می‌دهند. این امر باعث تغییر ترکیب مواد در طول این ناحیه می‌شود علاوه بر این برای جزء هیدروژن می‌بایستی جمله نفوذ از غشا هم در نظر گرفته شود. معادله (۱) رابطه کلی انتقال جرم اجزا در درون راکتور را نشان می‌دهد.

$$\frac{\partial(u_z^R p_i^R)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial p_i^R}{\partial r}) + \rho_p (1-\varepsilon)(R_i) - N_m \quad (1)$$

معادله فوق به ازای همه اجزای درون راکتور صادق است ولی با توجه به ایده آل فرض نمودن غشا، جمله  $N_m$  که مربوط به نفوذ اجزا از دیواره غشا است به ازای همه اجزا به‌غیر از هیدروژن صفر است. ترم نفوذ از غشا به شکل رابطه (۲) و بر اساس قانون سیورت<sup>۸</sup> تعریف می‌شود:

$$N_m = \frac{B_H}{\delta} (p_{H_2,r}^{0.5} - p_{H_2,p}^{0.5}) \quad (2)$$

همان‌طور که از رابطه (۲) مشخص است نیروی محرکه نفوذ از غشا با اختلاف مجذور فشار هیدروژن در دو سمت غشا متناسب است که در این رابطه ترم  $B_H$  به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$B_H = P_0 \exp\left(-\frac{E_{am}}{RT}\right) \quad (3)$$

به‌منظور در نظر گرفتن افت فشار در طول راکتور نیز معادله ارگان<sup>۹</sup> برای ناحیه واکنشی در نظر گرفته شده است.

$$\frac{dP}{dz} + 150 \frac{\mu_g (1-\varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3 D_p^2} u^R + 1.75 \frac{\rho_g (1-\varepsilon_b)}{D_p \varepsilon_b^3} = 0 \quad (4)$$

<sup>۱۰</sup> Water-Gas Shift

<sup>۱۱</sup> Methanol Decomposition

<sup>۱۲</sup> Peppley et al.

<sup>۸</sup> Sievert

<sup>۹</sup> Ergun

$$r_{SR} = \frac{k_{SR} K_{CH_3O}^* \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{0.5}}\right) \left(1 - \left(\frac{P_{H_2}^3 P_{CO_2}}{K_{SR}^{eq} P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}\right)\right) C_{S1}^T C_{S1a}^T S_a}{(1 + K_{CH_3O}^* \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{0.5}}\right) + K_{HCOO(1)}^* P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{OH(1)}^* \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}}\right)) (1 + K_{H(1a)}^{0.5} P_{H_2}^{0.5})} \quad (9)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS} K_{OH(1)}^* \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}}\right) \left(1 - \left(\frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}^{eq} P_{CO} \cdot P_{H_2O}}\right)\right) C_{S1}^T S_a}{(1 + K_{CH_3O(1)}^* \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{0.5}}\right) + K_{HCOO(1)}^* P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{OH(1)}^* \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}}\right))^2} \quad (10)$$

$$r_{MD} = \frac{k_{MD} K_{CH_3O(2)}^* \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{0.5}}\right) \left(1 - \left(\frac{P_{H_2} P_{CO}}{K_{MD}^{eq} P_{CO_3OH}}\right)\right) C_{S2}^T C_{S2a}^T S_a}{(1 + K_{CH_3O(1)}^* \left(\frac{P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^{0.5}}\right) + K_{OH(2)}^* (P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5}) + (1 + K_{H_2(2a)}^{0.5} (P_{H_2}^{0.5})))} \quad (11)$$

جدول (1) ثوابت مورد استفاده در معادلات سرعت واکنش [۹].

ثابت واکنش یا ثابت تعادل	$\Delta S_i$ J/(mol.K)	$k_i^{\circ}$ m <sup>2</sup> /(s.mol)	$\Delta H_i$ kJ/mol	E kJ/mol
$k_{MSR}$	-	$7/4 \times 10^{14}$	-	102/8
$K_{CH_3O(1)}^*$ , [bar <sup>-0.5</sup> ]	-41/8	-	-	-20
$K_{OH(1)}^*$ , [bar <sup>-0.5</sup> ]	-44/5	-	-20	-
$K_{H(1a)}^*$ , [bar <sup>-0.5</sup> ]	100/8	-	-50	-
$K_{HCOO(1)}^*$ , [bar <sup>-0.5</sup> ]	179/2	-	100	-
$k_{MD}$	-	$3/8 \times 10^{20}$	-	170
$K_{CH_3O(2)}^*$ , [bar <sup>-0.5</sup> ]	30	-	-20	-
$K_{OH(2)}^*$ , [bar <sup>-0.5</sup> ]	30	-	-20	-
$K_{H(2a)}^*$ , [bar <sup>-0.5</sup> ]	-46/2	-	-50	-
$k_{WGS}$	-	$5/9 \times 10^{13}$	-	-

$C_{S2}^T$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$7/5 \times 10^{-6}$	$\rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1980
$S_a$ [m <sup>2</sup> /kg]	50000	$\epsilon$	0/69
$K_{MSR}^{eq}$ [atm <sup>2</sup> ]	1/145	$C_{S1a}^T$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$1/5 \times 10^{-5}$
$K_{WGS}^{eq}$ [atm <sup>2</sup> ]	76/25	$C_{S2a}^T$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$1/5 \times 10^{-5}$
$K_{MD}^{eq}$	149/9	$C_{S1}^T$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$7/5 \times 10^{-6}$

معادله ODE برای غلظت هیدروژن در ناحیه جریان عبور کرده (پوسته) می‌باشند- به‌طور همزمان حل گردیده و اعتبار سنجی شبیه‌سازی انجام شده با نتایج آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل (۲) میزان درصد تبدیل متانول به دست آمده از مدل‌سازی در مقایسه با مقادیر تجربی به ازای فشارهای مختلف و در سه مقدار سرعت فضایی گاز ورودی به راکتور برابر با ۱۸۰۰، ۲۶۵۰ و  $10250 \text{ hr}^{-1}$  در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است.

همان‌گونه که از شکل (۲) برمی‌آید افزایش فشار باعث افزایش درصد تبدیل تعادلی درون راکتور می‌شود. این امر در نتیجه‌ی افزایش اختلاف فشار دو سمت غشا است که باعث

$$k_i = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (12)$$

همچنین  $K_i^*$  را می‌توان از رابطه (۱۳) حساب کرد.

$$K_i^* = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (13)$$

رابطه سرعت واکنش به ازای هرکدام از اجزای واکنش بر اساس ضرایب استوکیومتری هر جزء و با توجه به معادلات (۶) تا (۱۱) تعریف می‌شود. اکنون می‌توان با قرار دادن معادلات سرعت واکنش درون معادلات انتقال جرم ناحیه واکنشی به ازای هرکدام از اجزاء مدل موردنظر را برای توصیف رفتار سیستم به دست آورد. طول راکتور موردنظر ۵ cm قطر آن در ناحیه واکنشی ۱ cm و قطر آن در ناحیه جریان عبور کرده ۳ cm است. درصد تبدیل متانول، انتخاب پذیری هیدروژن، سرعت فضایی گاز و فاکتور گاز جارویی به ترتیب طبق معادلات (۱۴) تا (۱۷) تعریف می‌شوند:

$$X(\%) = \frac{(p_{CH_3OH})_{in} - (p_{CH_3OH})_{out}}{(p_{CH_3OH})_{in}} \times 100 \quad (14)$$

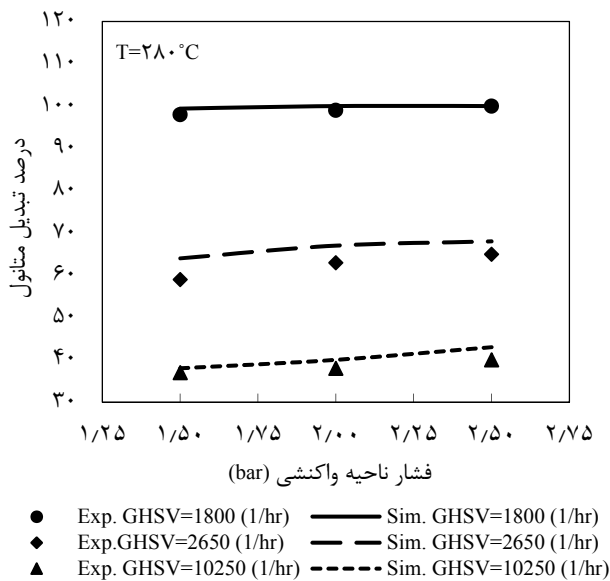
$$H_2 \text{ Selectivity} = \frac{F_{H_2-out}}{F_{H_2-out} + F_{CO-out} + F_{CO_2-out}} \quad (15)$$

$$GHSV (1/hr) = \frac{F_{feed}}{V_{catalyst}} \quad (16)$$

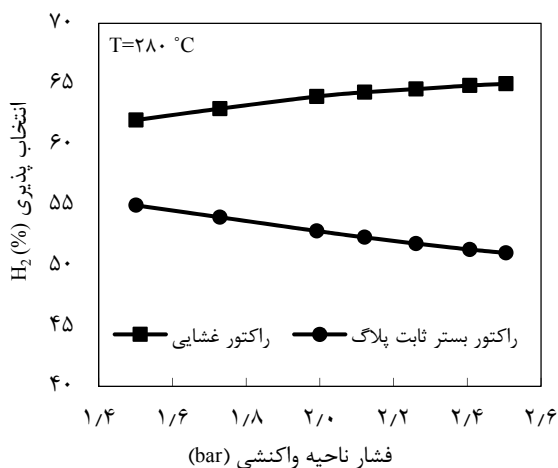
$$SF = \frac{F_{sweep-gas}}{F_{Methanol}} \quad (17)$$

### ۳- نتایج و بحث

در این قسمت معادلات به دست آمده در قسمت مدل‌سازی- که شامل ۵ معادله PDE برای اجزاء درون ناحیه واکنشی (لوله) به همراه یک معادله ODE افت فشار و یک



شکل (۲) مقایسه نتایج شبیه سازی با نتایج تجربی [۱۱] برای درصد تبدیل متانول در راکتور غشایی در سرعت های فضایی مختلف



شکل (۳) تأثیر فشار ناحیه واکنشی بر انتخاب پذیری هیدروژن در راکتور غشایی و راکتور بستر ثابت متداول پلاگ

انتخاب پذیری هیدروژن مورد محاسبه قرار گرفته است. شکل (۴) اثر تغییر نسبت واکنش دهنده ها بر روی انتخاب پذیری هیدروژن را نشان می دهد. می توان نتیجه گرفت که با افزایش نسبت آب به متانول، هر سه واکنش اصلی در فرآیند ریفرمینگ متانول به سمت تولید هیدروژن بیشتر متمایل می شوند و در نتیجه میزان تولید هیدروژن افزایش پیدا می کند. روند افزایش درصد انتخاب پذیری با نسبت واکنش دهنده ها در محدوده مورد بررسی تقریباً حالت افزایشی خطی دارد.

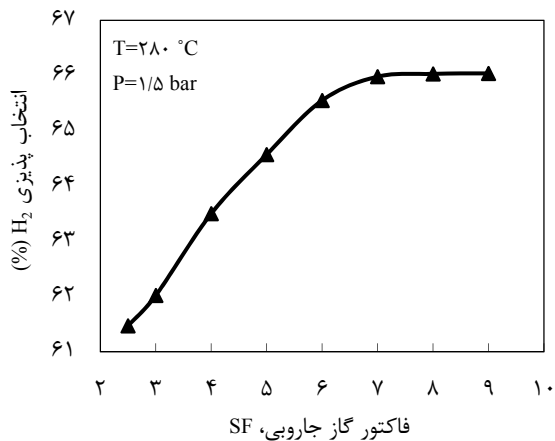
**تأثیر فاکتور گاز جارویی:** فاکتور گاز جارویی نسبت شدت جریان گاز جارویی در ناحیه جریان عبور کرده به شدت جریان متانول در ناحیه واکنشی است.

نفوذ هیدروژن از غشا و کاهش هیدروژن در ناحیه واکنشی شده و در نتیجه باعث پیشروی بیشتر واکنش ها و تولید هیدروژن بیشتر می شود. این نتیجه به ازای سرعت های فضایی مختلف برای گاز ورودی برقرار است. همچنین در شکل (۲) مقادیر درصد تبدیل آزمایشگاهی [۱۱] و مقادیر به دست آمده از شبیه سازی به ازای فشارهای مختلف نمایش داده شده است. نتایج نشان می دهد که نتایج شبیه سازی در حدود ۸ درصد نسبت به مقادیر تجربی اختلاف دارد.

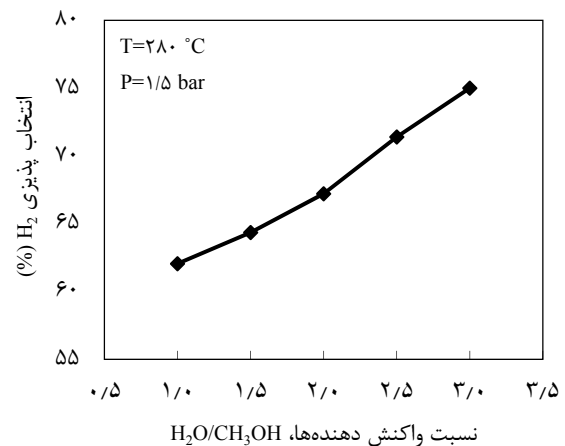
در ادامه اثر پارامترهای مختلف بر روی انتخاب پذیری هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. لازم به ذکر است که انتخاب پذیری پارامتری است که نسبت محصول مطلوب را به سایر محصولات حاصل از واکنش نشان می دهد و بالاتر بودن مقدار این پارامتر به معنی بهتر بودن عملکرد فرآیند است.

**تأثیر فشار ناحیه واکنشی:** به منظور مطالعه اثر فشار ناحیه واکنشی بر انتخاب پذیری هیدروژن، تأثیر افزایش فشار در ۷ نقطه و در محدوده ۱/۵ تا ۲/۵ بار مورد بررسی قرار گرفته است و جهت بررسی و تحلیل تأثیر فشار در کلیه این نقاط، انتخاب پذیری هیدروژن در راکتور بستر ثابت معمولی نیز محاسبه شده است. همان طور که شکل (۳) نشان می دهد، افزایش فشار راکتور غشایی در ناحیه واکنشی باعث افزایش نیروی محرکه ی هیدروژن عبوری از غشا شده و شار عبوری هیدروژن از غشا افزایش می یابد که بر طبق اصل لوشاتلیه تعادل واکنش ریفرمینگ را تحت تأثیر قرار داده و باعث پیشرفت واکنش به سمت محصولات می گردد؛ این عامل سبب تولید بیشتر هیدروژن شده و همچنین انتخاب پذیری آن را افزایش می دهد. افزایش فشار از ۱/۵ تا ۲/۵ بار در ناحیه واکنشی، درصد انتخاب پذیری هیدروژن را تا حدود ۳ درصد افزایش می دهد. در مورد راکتور بستر ثابت معمولی همان گونه که از شکل مشخص است با افزایش فشار انتخاب پذیری هیدروژن کاهش می یابد. با مقایسه نتایج شکل (۳) مشخص می شود که در شرایط یکسان، راکتور غشایی درصد انتخاب پذیری بیشتری را نسبت به راکتور معمولی دارا است.

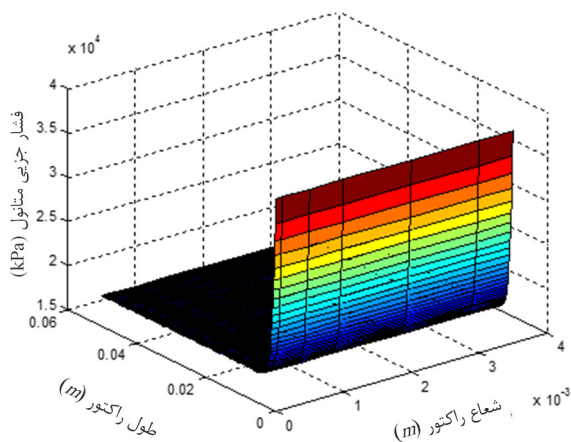
**تأثیر نسبت واکنش دهنده ها:** نسبت آب به متانول یک پارامتر مهم در سیستم های واکنشی ریفرمینگ متانول است زیرا وجود آب بیشتر، باعث پیشروی واکنش آب - گاز در جهت مصرف CO و در نتیجه کاهش مقدار آن بر روی کاتالیست می شود. جهت بررسی میزان اثر گذاری، نسبت آب به متانول بر روی انتخاب پذیری هیدروژن در راکتور غشایی، در ۵ نسبت مختلف آب به متانول در بازه ۱ تا ۳، میزان



شکل (۵) تأثیر فاکتور گاز جارویی بر انتخاب پذیری هیدروژن



شکل (۴) تأثیر نسبت واکنش دهنده‌ها بر انتخاب پذیری هیدروژن



شکل (۶) تغییرات فشار جزئی متانول در دو راستای شعاعی و محوری در درون راکتور

و محوری در درون راکتور است. همان‌گونه که در شکل مشخص است تغییرات غلظت در راستای شعاعی ناچیز است و می‌توان از تغییرات در این راستا صرف‌نظر نمود. این امر می‌تواند به دلیل کوچک بودن قطر راکتور و یا بزرگ بودن نسبت نفوذ شعاعی اجزا نسبت به شار نفوذ از غشا باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

به‌منظور مطالعه انتخاب پذیری هیدروژن در راکتور غشایی ریفورمینگ متانول، این راکتور به‌صورت دوبعدی مدل‌سازی و شبیه‌سازی شده است. سپس نتایج حاصل با مقادیر تجربی مورد مقایسه قرار گرفته که خطای متوسط درصد تبدیل متانول در حدود ۸ درصد به‌دست‌آمده است. در ادامه اثر پارامترهای مختلف فشار ناحیه واکنشی، نسبت واکنش دهنده‌ها و فاکتور گاز جارویی بر روی انتخاب پذیری هیدروژن در فرآیند مورد ارزیابی قرار گرفته است.

این فاکتور از عوامل تأثیرگذار در بررسی عملکرد راکتورهای غشایی است. به‌منظور بررسی اثر فاکتور گاز جارویی بر انتخاب پذیری هیدروژن مقدار این پارامتر در بازه بین ۲/۵ تا ۹ در ۸ نقطه مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۵) اثر تغییر این پارامتر را بر روی انتخاب پذیری هیدروژن نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش میزان فاکتور گاز جارویی، ابتدا درصد انتخاب پذیری هیدروژن افزایش یافته و پس‌از آنکه مقدار فاکتور گاز جارویی به حدود ۷ می‌رسد و افزایش بیشتر فاکتور گاز جارویی تأثیری در تغییر میزان انتخاب پذیری ندارد. در محدوده مورد بررسی، انتخاب پذیری هیدروژن حدود ۴/۵٪ افزایش می‌یابد. علت این امر آن است که در ابتدا با افزایش فاکتور جارویی، هیدروژن عبوری از غشا ناحیه جریان عبور کرده را سریع‌تر ترک می‌کند و در نتیجه اختلاف فشار هیدروژن در دو سمت غشا زیاد می‌شود، در نتیجه میزان عبور هیدروژن از غشا بیشتر شده و واکنش به سمت تولید بیشتر هیدروژن حرکت می‌کند؛ اما به نظر می‌رسد با افزایش بیشتر نسبت گاز جارویی مقاومت نفوذ در غشا محدودکننده شده و در نتیجه افزایش نسبت گاز جارویی اثر چندانی بر درصد تبدیل و انتخاب پذیری نخواهد داشت. تعیین این مقدار بهینه می‌تواند در هزینه‌های مصرف و جداسازی گاز جارویی نقش مهمی را ایفا نماید. برای واکنش ریفورمینگ متانول با مشخصات راکتور غشایی ذکر شده، نتایج شبیه‌سازی مقدار بهینه برای فاکتور گاز جارویی را در حدود ۶ نشان می‌دهد.

همان‌طور که در بخش مدل‌سازی ذکر شد در این تحقیق، تغییرات غلظت هم در راستای طول راکتور و هم در راستای شعاع راکتور در نظر گرفته شده است.

شکل (۶) نشانگر تغییرات غلظت متانول در دو راستای شعاعی

## مراجع

- [1] G. Q. Lu, J. C. D. Da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R. H. Williams, and T. Kreutz (2007) "Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 314, no. 2, pp. 589–603.
- [2] B. Lindström and L. J. Pettersson (2001) "Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 9, pp. 923–933.
- [3] Y. Chen, Y. Wang, H. Xu, and G. Xiong, (2008) "Hydrogen production capacity of membrane reformer for methane steam reforming near practical working conditions," *J. Memb. Sci.*, vol. 322, no. 2, pp. 453–459.
- [4] M. De Falco, L. Marrelli, and G. laquaniello (2011) "Membrane reactors for hydrogen production processes," London, England: *Springer*.
- [5] M. P. Harold, B. Nair, and G. Kolios (2003) "Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: assessment of methanol-based reaction systems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 12, pp. 2551–2571.
- [6] C. H. Fu and J. C. S. Wu (2007) "Mathematical simulation of hydrogen production via methanol steam reforming using double-jacketed membrane reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4830–4839.
- [7] C. H. Fu and J. C. S. Wu (2008) "A transient study of double-jacketed membrane reactor via methanol steam reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 24, pp. 7435–7443.
- [8] A. Aghaie and A. Eliassi (2009) "modelling of methanol steam reforming catalytic reactor to produce hydrogen: determination of optimum condition," in *the 6<sup>th</sup> International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2009)*, Kish, Iran.
- [9] S. Sá, J. M. Sousa, and A. Mendes (2010) "Methanol steam reforming in a dual-bed membrane reactor for producing PEMFC grade hydrogen," *Catal. Today*, vol. 156, no. 3, pp. 254–260.
- [10] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, and R. F. Mann (1999) "Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 179, no. 1, pp. 31–49.
- [11] K. Ghasemzadeh, S. Liguori, P. Morrone, A. Iulianelli, V. Piemonte, A. A. Babaluo, and A. Basile (2013) "H<sub>2</sub> production by low pressure methanol steam reforming in a dense Pd–Ag membrane reactor in co-current flow configuration: Experimental and modeling analysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 16685–16697.

نتایج نشان می‌دهد که تغییرات فشار ناحیه واکنشی بر روی انتخاب پذیری اثر می‌گذارد و با افزایش فشار از حدود ۱/۵ تا ۲/۵ بار انتخاب پذیری هیدروژن در حدود ۳٪ افزایش می‌یابد این در حالی است که برای راکتور ریفرمینگ معمولی با افزایش فشار در همان محدوده ذکر شده انتخاب پذیری در حدود ۴٪ کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش نسبت آب به متانول از ۱ تا ۳، انتخاب پذیری هیدروژن در حدود ۱۳٪ افزایش می‌یابد. مقدار بهینه برای فاکتور گاز جارویی در شرایط آزمایش نیز در حدود ۷ تعیین شده است. نتایج توزیع غلظت دوبعدی متانول در دو راستای شعاعی و محوری نیز نشان داد که به خاطر کوچک بودن شعاع راکتور تغییرات غلظت در راستای شعاعی ناچیز است.

## علائم اختصاری و نمادها

$B_H$	نفوذپذیری هیدروژن
$C_{si}^T$	غلظت سطحی کل سایت $i$ ( $mol.m^{-2}$ )
$E_{am}$	انرژی فعال‌سازی نفوذ ( $kJ$ )
$K_i^*$	ثابت جذب جزء $i$
$K_i^{eq}$	ثابت تعادل واکنش $i$
$P_i^P$	فشار جزء $i$ در ناحیه جریان عبور کرده ( $bar$ )
$P_i^R$	فشار جزء $i$ در ناحیه واکنشی ( $bar$ )
$R$	ثابت جهانی گازها ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$R_i$	سرعت واکنش جزء $i$
$r$	شعاع ناحیه واکنشی راکتور ( $m$ )
$S_a$	مساحت سطح کاتالیست ( $m^2.gr^{-1}$ )
$u_z^P$	سرعت در ناحیه جریان عبور کرده ( $m.s^{-1}$ )
$u_z^R$	سرعت در ناحیه جریان واکنشی ( $m.s^{-1}$ )
$\epsilon_p$	تخلخل بستر کاتالیستی
$\rho_p$	چگالی بستر کاتالیستی ( $kg.m^{-3}$ )
$\Delta H_i$	آنتالپی جذب جزء $i$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
$\Delta S_i$	آنترپی جذب جزء $i$ ( $kJ/mol^{-1}.K^{-1}$ )

## Modeling and simulation of methanol reforming in palladium based membrane reactor on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogen production

Javad Rahbar Shahrouzi <sup>1,2,\*</sup>, Farshad Bakhti <sup>1</sup>, Sepideh Sheykh Rezazadeh <sup>1</sup>, Ali-Akbar Babaluo <sup>1,2</sup>

1. Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran  
2. Nanostructure Material Research Center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

---

### ABSTRACT

In this study the modelling and simulation of methanol steam reforming in a membrane reactor is investigated. The palladium based membrane with Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst are carried out as the model system for hydrogen production. For modelling a rigorous 2-dimensional mathematical model is considered and then the results of simulation are compared with the experimental data. The result shows a very good agreement between the simulation and experimental results with mean relative error of almost 8%. Furthermore, the influence of some effective parameters such as the pressure of retentate zone, steam to methanol ratio and sweep gas factor on the hydrogen selectivity were studied. The results perform that increasing of pressure from 1.5 to 2.5 bar can increase the selectivity about 3%. Also, increasing the ratio of water to methanol from 1 to 3 can increase the selectivity of hydrogen nearly 13%. Change in the sweep gas factor affects the hydrogen selectivity in the way that increasing of sweep gas factor up to 7 can increase the selectivity about 4.5%. Furthermore, the 2D concentration profile analysis for methanol concentration in the radial and axial directions has shown that the changes in the radial direction is negligible because of the small reactor diameter.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: May 30, 2016

Revised form: Dec. 01, 2016

Accepted: Dec. 18, 2016

---

Keywords:

2D Modelling

Membrane Reactor

Methanol Reforming

Hydrogen Production

---

All right reserved.

\* Corresponding author:  
shahrouzi@sut.ac.ir

---