

## پیش‌بینی اثر پارامترهای عملیاتی بر بازیابی هیدروژن در فرآیند ریفرمینگ متان به همراه بخار آب در یک رآکتور غشایی بستر سیال

علی شکوهی<sup>۱</sup>، غلامحسین صفائیان<sup>۲</sup>، مجید بنی‌آدم<sup>۳\*</sup>، مجید مهدویان<sup>۴</sup>

۱. گروه صنایع غذایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران [baniadam@um.ac.ir](mailto:baniadam@um.ac.ir)

۴. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان، قوچان، ایران

### چکیده

در این مطالعه یک مدل ریاضی برای فرآیند تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ متان با بخار آب در یک رآکتور بستر سیال غشایی به صورت یک بعدی، هم فشار و غیر هم دما توسعه داده شده است. موازنه جرم و انرژی برای فاز واکنش دهنده و جاروب کننده، یک دستگاه معادلات دیفرانسیل ایجاد می‌کند که از حل همزمان آنها توزیع غلظت و دما در طول رآکتور به دست می‌آید. پس از مقایسه نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی و اطمینان از صحت مدل ریاضی، اثر مقدار و روش گرمادهی به رآکتور و نیز پارامترهای عملیاتی شامل دمای خوراک ورودی، نسبت بخار و گاز جاروب کننده به متان ورودی و فشار بر مقدار هیدروژن بازیابی شده و تبدیل متان بررسی شده است. مطابق نتایج این مطالعه می‌توان بازیابی هیدروژن و تبدیل متان در رآکتور غشایی را با گرمادهی توزیع شده به صورت صعودی و افزایش دمای خوراک افزایش داد.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۲ اردیبهشت ۹۱

دریافت پس از اصلاح: ۱ خرداد ۹۲

پذیرش نهایی: ۱۳ خرداد ۹۲

کلمات کلیدی:

مدل‌سازی

رآکتور غشایی

هیدروژن

تبدیل متان به همراه بخار

## ۱- مقدمه

در سال ۱۹۸۵، Murray و Snyder [۱۱] مدل‌سازی راکتور کاتالیستی را با در نظر گرفتن واکنش، هندسه، آرایش جریان‌ها و نحوه انتقال گرما را انجام دادند. Grevskott [۵] مدل فوق را در دو بعد و با در نظر گرفتن موازنه مومنتم بررسی کرده و نتایج دقیق‌تری به دست آورد. در سال ۲۰۰۷ Barrio با در نظر گرفتن واکنش احتراق متان در راکتور، حالت راکتور خود گرمایی را ارائه دادند. Shuyan [۲۸] در سال ۲۰۰۸، اثر ذرات کاتالیست را بر فرآیند، در راکتور بستر سیال چرخشی بررسی کرد.

Gallucci [۱۲] در سال ۲۰۰۴، تکنولوژی استفاده از غشا را مورد بررسی قرار داده و اثر ضخامت غشا را در فشارها و دماهای مختلف بر میزان تبدیل متان بررسی کرد. Sunol و Patel [۱۵] و Silva [۳]، با در نظر گرفتن محفظه‌ای برای جمع‌آوری هیدروژن، معادلات موازنه جرم، انرژی و مومنتم را حل کرده و تغییرات غلظت، دما و فشار راکتور را بررسی کردند. جهت بهبود فرآیند، راکتور تبدیلی متان، در حالت بستر سیال حبابی در سال ۲۰۰۹، توسط Halmøy و Jakobsen [۲۶]، به صورت هم دما، و توسط دهکردی و معماری [۲۵]، به صورت غیر هم دما مورد مطالعه قرار گرفته است. Chen و همکارانش [۱، ۳۰-۳۱]، در چند مطالعه در سالهای مختلف، مدل‌سازی را در راکتور بستر سیال چرخشی بررسی کرده، و میزان تولید هیدروژن با استفاده از جریان‌های مختلف را مقایسه کرده‌اند.

میکروراکتور در سال‌های اخیر بیشتر از پیش مورد توجه قرار گرفته است؛ زیرا فرآیند بر اساس پدیده‌های انتقال، در میکرو کانال‌ها تشدید می‌شود و اغلب به بهبود عملکرد راکتور می‌انجامد. در سال ۲۰۱۰، Zhai و همکارانش [۲۲]، با فرض دو بعدی بودن معادلات در طول زمان اقامت، مدل‌سازی را انجام داده‌اند.

در این مقاله راکتور غشایی با بستر سیال برای بررسی انتخاب گردیده است که از بازدهی بالاتری از نظر انتقال جرم و انرژی نسبت به راکتورهای بستر ثابت برخوردار می‌باشد. مدل موجود یک بعدی و برای محفظه‌ای شامل دو بخش توسعه داده می‌شود. یکی محل واکنش است که در آن از کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا ( $Ni - \alpha Al_2O_3$ ) استفاده شده و دیگری محل جاروب هیدروژن نفوذ کرده می‌باشد که در آن از گاز نیتروژن به عنوان عامل جاروب کننده بهره‌گیری می‌شود. سیستم مورد بررسی، هم فشار و غیر هم دما می‌باشد. جریان خوراک شامل متان و بخار می‌باشد که به صورت لوله-

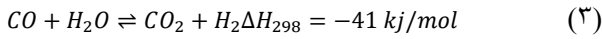
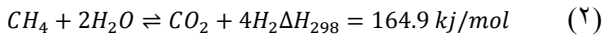
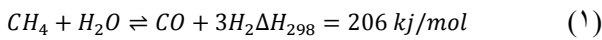
هیدروژن یکی از مهمترین مواد مورد نیاز در پالایش نفت خام، فرآیندهای هیدروژنه شدن (Hydrogenation)، گوگرد زدایی با هیدروژن (Hydrodesulphurization)، تولید متانول، آمونیاک و... است. علاوه بر این هیدروژن مهمترین حامل انرژی پاکم حساب می‌گردد که مهمترین استفاده آن در سلول‌های سوختی برای تولید الکتریسیته همراه با بازدهی ۴۵-۵۵٪ می‌باشد [۱].

یکی از روشهای تولید هیدروژن واکنش تبدیل متان به همراه بخار می‌باشد که طی آن گاز سنتز (مخلوط گاز هیدروژن و کربن منواکسید) تولید می‌شود. در تکنولوژی‌های رایج فعلی، واکنش تبدیل متان در راکتورهای بستر ثابت چند لوله‌ای انجام می‌شود. این واکنش گرماگیر بوده و ۸۰٪ تبدیل متان در دمای بالای ۸۵۰ درجه و با نسبت معمول بخار به متان خوراک حدود ۳-۴ اتفاق می‌افتد. همچنین برای بهبود بازدهی انرژی فرآیند، از فشار ۱ تا ۴ MPa استفاده می‌شود [۲].

بیشترین مقدار تبدیل قابل دسترس میزان تبدیل تعادلی است که مقدار آن بین ۷۰٪ تا ۸۰٪ می‌باشد. از آنجا که بیشترین مقدار تبدیل ممکن مقدار تعادلی است، تکنولوژی غشایی به دلیل انجام همزمان واکنش و جداسازی هیدروژن، فرآیند مناسبی برای غلبه بر این محدودیت است. راکتورهای غشایی عموماً از لوله‌های هم مرکز تشکیل شده‌اند که یکی از آنها غشا می‌باشد. غشا معمولاً از جنس پالادیم یا آلیاژ پالادیم- نقره است که فقط نسبت به هیدروژن نفوذپذیر می‌باشد. بنابراین در راکتور غشایی، هیدروژن مداوماً از قسمت انجام واکنش جدا شده، تعادل شیمیایی جابجا می‌شود و عملیات در دمای متوسط باقی می‌ماند [۳].

تا کنون تحقیقات زیادی در زمینه مدل‌سازی و بررسی شرایط عملیاتی برای افزایش تولید هیدروژن در راکتورهای تبدیل متان انجام شده است. از این جمله می‌توان به مدلسازیهای راکتور کاتالیستی بستر ثابت (fixed bed) بدون غشا [۴-۱۱]، راکتور کاتالیستی با غشای انتخاب پذیر برای نفوذ هیدروژن [۲-۳، ۱۲-۲۰]، راکتور تبدیل کننده میکروکانالی (microreactor reformer) [۲۱-۲۲]، راکتور بستر سیال حبابی (Bubbling fluidized bed) با غشای انتخاب پذیر برای نفوذ هیدروژن [۲۳-۲۷]، راکتور چرخشی بستر سیال (circulating fluidized bed) با و بدون غشا [۱، ۲۸-۳۱] اشاره کرد.

معادلات سرعت برای این واکنش‌ها از نتایج تحقیقات Xu and Froment حاصل شده که به شکل زیر تعریف می‌شوند [۳۲].



واکنش‌های (۱) و (۲) تا حد زیادی گرماگیر هستند در حالی که واکنش (۳) کمی گرمازا است. با در نظر گرفتن اصل لوشاتلیه و موازنه ماده، در دو واکنش اول (۱) و (۲) کاهش فشار باعث پیشرفت واکنش می‌شود در حالی که فشار بر واکنش (۳) بی‌تاثیر است. جمع‌آوری  $CO_2$  از رآکتور، گزینه دیگری برای افزایش تبدیل  $CH_4$  می‌باشد. در صنعت، این واکنش‌ها در دو مرحله انجام می‌شود. واکنش‌های (۱) و (۲) که در دمای  $800-750^\circ C$  انجام می‌شود، مرحله اول یا تبدیل نام دارد و نتیجه آن تولید گاز سنتز (مخلوطی از  $H_2$  و  $CO$ ) می‌باشد.

واکنش (۳) مرحله دوم واکنش یا شیفت گاز-آب می‌باشد، که در آن واکنش کاتالیستی  $CO$  با  $H_2O$  برای تولید  $H_2$  و  $CO_2$  انجام می‌شود. این مرحله ضروری، شامل شیفت دما پایین (low - temperature shift, LTS) در دمای  $210-190^\circ C$  و سپس شیفت دما بالا ( $high - temperature shift, HTS$ ) در دمای  $350^\circ C$  می‌باشد [۳۳].

$$R_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} [P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO}}{K_1}]}{DEN^2} \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} [P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K_2}]}{DEN^2} \quad (5)$$

$$R_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} [P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^4 \cdot P_{CO_2}}{K_3}]}{DEN^2} \quad (6)$$

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

$$P_{CH_4} = (1 - X_{CH_4}) \cdot \sigma \quad (8)$$

$$P_{H_2O} = \left( \frac{F_{H_2O}}{F_{CH_4}} - X_{H_2O} \right) \cdot \sigma \quad (9)$$

$$P_{H_2} = \left( \frac{F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} - X_{H_2} \right) \cdot \sigma \quad (10)$$

$$P_{CO} = X_{CO} \cdot \sigma \quad (11)$$

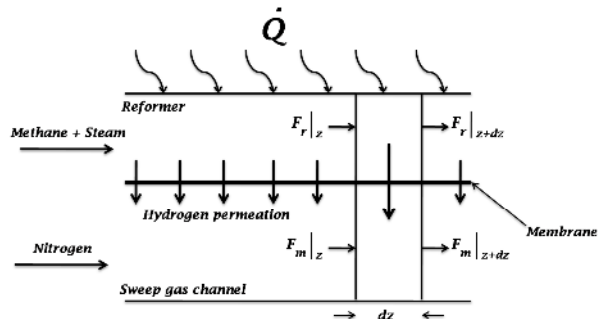
$$P_{CO_2} = X_{CO_2} \cdot \sigma \quad (12)$$

$$\sigma = \frac{P_T}{1 + \frac{F_{H_2O}}{F_{CH_4}} + \frac{F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} + X_{H_2} - X_{CH_4} - X_{H_2O} + X_{CO} + X_{CO_2}} \quad (13)$$

ای (Plug) وارد بستر می‌شود. غشای پالادیم بر پایه نقره مورد استفاده، مابین دو بخش مورد بحث و تنها نسبت به هیدروژن انتخاب پذیر می‌باشد. علاوه بر پارامترهای عملیاتی، اثر نحوه گرمادهی به رآکتور در این مطالعه بررسی شده است.

## ۲- مدل ریاضی مسئله

رآکتور مورد استفاده در این مدل‌سازی، دو بخش دارد. بخش اول محل واکنش است در آن کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا ( $Ni - \alpha Al_2O_3$ ) با کسر جزئی جامد ثابت (حجم جامد به حجم کل کاتالیست) قرار دارد. جریان خوراک شامل متان و بخار می‌باشد که به صورت لوله‌ای (Plug) وارد بستر سیال می‌شود. بخش دوم محل جاروب هیدروژن نفوذ کرده می‌باشد و گاز نیتروژن به عنوان گاز جاروب به کار می‌رود. مابین این دو بخش، غشایی از جنس پالادیم بر پایه نقره وجود دارد که فقط نسبت به هیدروژن انتخاب پذیر می‌باشد. گرمای لازم برای واکنش به صورت گرمای خارجی به رآکتور داده می‌شود. شکل (۱) شمای کلی رآکتور مورد بررسی را نشان می‌دهد.



شکل (۱) شمای کلی رآکتور

فرضیات استفاده شده برای توسعه مدل به صورت زیر می‌باشد:

- ۱- شرایط پایدار.
- ۲- انتخاب پذیری ۱۰۰٪ غشا برای هیدروژن.
- ۳- شرایط فشار ثابت.
- ۴- عدم اختلاط محوری.
- ۵- صرف نظر از گرادیان دمایی و غلظتی در جهت شعاع.
- ۶- رفتار گاز ایده‌آل برای خوراک ورودی و جاروب کننده.

موازنه جرم جزئی برای ناحیه نفوذ:

$$\frac{dF_{H_2,m}}{dz} = J_{H_2} t_{P,H_2} \quad (26)$$

$$J_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{\tau} e^{\left(\frac{-E_{H_2}}{R_g T}\right)} \left( \sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,m}} \right) \quad (27)$$

$$Q_{H_2} = 2.0149 \times 10^{-4} (\text{mol}/\text{m} \cdot \text{atm}^{0.5} \cdot \text{s})$$

$$E_{H_2} = 15.7 (\text{KJ}/\text{mol})$$

### موازنه انرژی

موازنه انرژی برای رآکتور:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\sum_1^3 R_j (-\Delta H_j) \rho_c (1 - \varepsilon) A + \dot{Q}}{\sum F_i C_{P_i}} \quad (28)$$

### ۳ شرایط مرزی

$$(29) \quad F_i = F_{i,0}$$

$$at \ z = 0 : \begin{cases} F_{H_2,m} = F_{H_2,m,0} = 0 \\ T = T_0 \end{cases} \quad (30)$$

$$(31)$$

### ۲-۲-۲ روش حل مدل

معادلات دیفرانسیل معمولی به دست آمده شامل معادلات (۲۱) تا (۲۸) با شرایط مرزی (۲۹) تا (۳۱) به وسیله روش رانج-کوتا درجه چهارم با برنامه نویسی در محیط MATLA حل شده است. دبی هر ماده دارای معادله‌ای بر حسب معادله سرعت واکنش‌ها می‌باشد، که هر معادله سرعت، شامل فشارهای جزئی مواد است. این فشارهای جزئی از طریق روابط (۸) تا (۱۹) به دبی‌های مولی مواد مرتبط می‌شوند. معادله موازنه انرژی (۲۸) علاوه بر اینکه مانند معادله جرم برای اجزا به دبی‌ها مرتبط می‌شود، از طریق رابطه‌های موجود برای ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، نیز به دما مرتبط می‌شود

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (14)$$

$$X_{H_2O} = 1 - \frac{F_{H_2O}}{F_{CH_4}^0} \quad (15)$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (16)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad (17)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (18)$$

$$X_{H_2,m} = \frac{F_{H_2,m}}{F_{CH_4}^0} \quad (19)$$

ثابت‌های جذب و سرعت در جدول (۱) آورده شده است.

شکل کلی این ثوابت به صورت زیر می‌باشد.

$$k_i = k_i^0 e^{\frac{-E_{a,i}}{R_g T}}, \quad K_i = K_i^0 e^{\frac{-\Delta H_i}{R_g T}} \quad (20)$$

### ۳-۱-۱ معادلات موازنه جرم و انرژی

موازنه جرم و انرژی به صورت یک بعدی بیان شده است.

این موازنه‌ها مطابق مطالعات Botero-Mahecha Andres و همکاران می‌باشد [۱].

### موازنه جرم

موازنه جرم جزئی برای واکنش‌گاه:

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = -\rho_c (1 - \varepsilon) A (R_1 + R_3) \quad (21)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = -\rho_c (1 - \varepsilon) A (R_1 + R_2 + 2R_3) \quad (22)$$

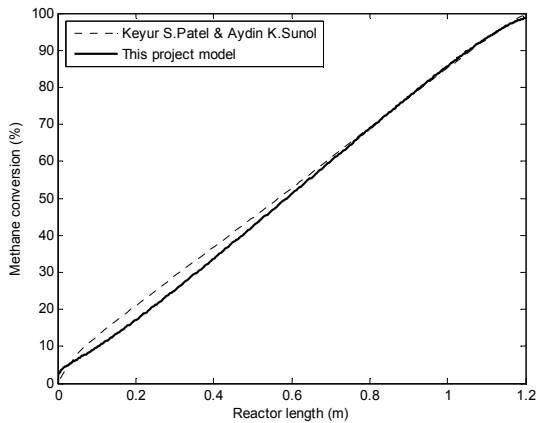
$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \rho_c (1 - \varepsilon) A (3R_1 + R_2 + 4R_3) - \frac{dF_{H_2,m}}{dz} \quad (23)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \rho_c (1 - \varepsilon) A (R_1 - R_2) \quad (24)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \rho_c (1 - \varepsilon) A (R_2 + R_3) \quad (25)$$

جدول (۱) پارامترهای معادلات سرعت [۱۴]

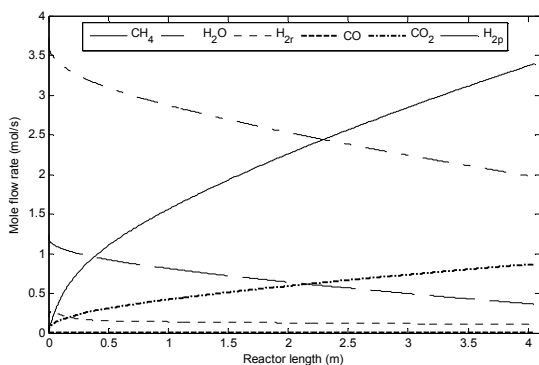
| پارامتر    | ضریب تابع نمایی          | واحد                             | $E_{a,i}$ یا $\Delta H_i$ (kj/mol) |
|------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| $k_1$      | $4/2248 \times 10^{15}$  | [mol. atm <sup>0.5</sup> /gr. h] | ۲۴۰/۱                              |
| $k_2$      | $1/955 \times 10^6$      | [mol/gr. h]                      | ۶۷/۱۳                              |
| $k_3$      | $1/0.202 \times 10^{15}$ | [mol. atm <sup>0.5</sup> /gr. h] | ۲۴۳/۹                              |
| $K_{CH_4}$ | $6/65 \times 10^{-4}$    | [atm <sup>-1</sup> ]             | -۳۸/۲۸                             |
| $K_{H_2O}$ | $1/77 \times 10^5$       | -                                | ۸۸/۶۸                              |
| $K_{H_2}$  | $6/12 \times 10^{-9}$    | [atm <sup>-1</sup> ]             | -۸۲/۹                              |
| $K_{CO}$   | $۸/۲۳ \times 10^{-5}$    | [atm <sup>-1</sup> ]             | -۷۰/۶۵                             |
| $K_1$      | $۷/۸۴۶ \times 10^{12}$   | [atm <sup>2</sup> ]              | ۲۲۰/۲                              |
| $K_2$      | $1/412 \times 10^{-2}$   | -                                | -۳۷/۷۲                             |
| $K_3$      | $1/11 \times 10^{11}$    | [atm <sup>2</sup> ]              | ۱۸۲/۴                              |



شکل (۲) مقایسه درصد تبدیل متان بدست آمده توسط

مقاله Keyur S. Patel and Aydin K. Sunol [۱۵] و مدل ارائه شده در این

در شکل (۳) تغییرات دبی مولی اجزاء واکنش‌دهنده و محصول در طول رآکتور مشاهده می‌شود. بر اساس معادلات سرعت واکنش‌های انجام شده، مواد ورودی شامل متان و بخار در طول رآکتور مصرف شده و دبی آن‌ها کاهش می‌یابد. هیدروژن تولید شده در رآکتور، در ابتدای واکنش کمی افزایش یافته، اما در پی نفوذ در غشا و انتقال به ناحیه جمع‌آوری کننده هیدروژن، از دبی آن کاسته شده و به دبی هیدروژن در بخش نفوذی افزوده می‌شود. علت افزایش سریع میزان هیدروژن در ابتدای رآکتور، خلوص مواد اولیه است. با پیشروی در رآکتور، میزان مواد اولیه کاهش یافته و بر میزان دی‌اکسید کربن افزوده می‌شود که باعث کاهش سرعت تولید هیدروژن می‌شود. از طرفی میزان CO در طول رآکتور همواره ناچیز باقی می‌ماند چون CO تولید شده در واکنش اول (۴) به دلیل بیشتر بودن دبی بخار نسبت به متان ورودی، همواره طی واکنش (۵)، با بخار آب واکنش داده و به  $H_2$  و  $CO_2$  تبدیل می‌شود و بازدهی تولید هیدروژن را بهبود می‌دهد.



شکل (۳) تغییرات دبی مولی مواد در طول رآکتور

در نتیجه دبی هر جزء و دمای رآکتور به عنوان شش متغیر مساله برای حل تعریف می‌شوند. با حل همزمان شش معادله (۲۱) تا (۲۵) و (۲۸) توسط روش رانج-کوتا درجه چهار، تغییرات متغیرها در طول رآکتور رسم می‌شود.

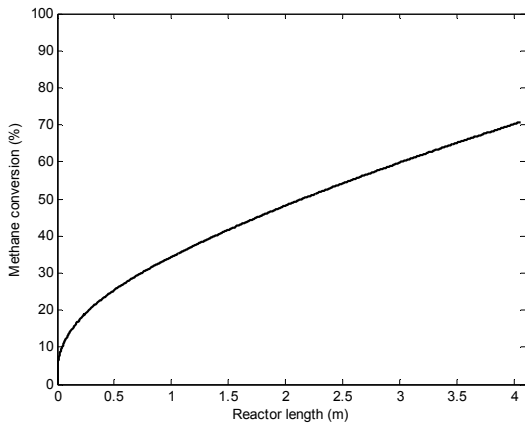
#### ۴- بحث و نتایج

شرایط عملیاتی رآکتور غشایی ریفرمینگ متان به همراه بخار آب برای حل مدل در جدول (۲) آورده شده است

جدول (۲) شرایط عملیاتی و مشخصات رآکتور

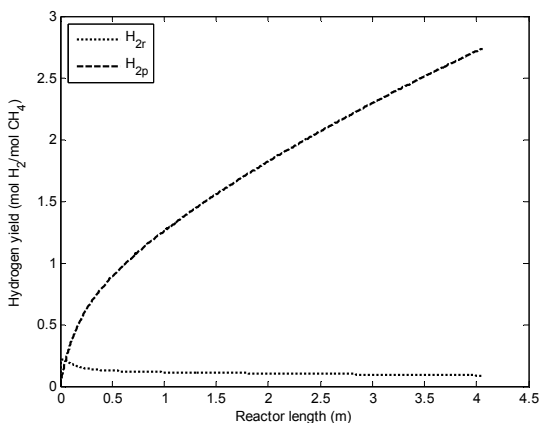
| متغیر                           | مقدار                |
|---------------------------------|----------------------|
| $P_r$                           | ۱۰                   |
| $T_0$                           | ۲۸۳                  |
| $\frac{F_{H_2O}^0}{F_{CH_4}^0}$ | ۳                    |
| $\frac{F_{N_2}^0}{F_{CH_4}^0}$  | ۰/۳۵                 |
| $P_m$                           | ۰/۳                  |
| Z                               | ۴/۰۵۶                |
| A                               | ۰/۰۲۷۹               |
| $\tau$                          | $2/5 \times 10^{-5}$ |
| $F_{CH_4}^0$                    | ۱/۲۴۰۳               |
| $\rho_c$                        | ۲۲۷۰                 |
| $\varepsilon$                   | ۰/۹۵                 |
| $\frac{a}{V}$                   | ۲۰۰                  |

در شکل (۲) مقایسه‌ای بین درصد تبدیل متان بدست آمده از مدل ارائه شده در این مقاله و مدل بررسی شده توسط Patel و Sunol [۱۵] انجام شده است. انحراف موجود در نیمه اول رآکتور به دلیل نحوه انتخاب شیوه گرمادهی می‌باشد. در مطالعه انجام شده توسط Patel و Sunol با در نظر گرفتن یک مشعل برای گرمادهی به رآکتور، معادلات انرژی برای سوخت مشعل، کاتالیست درون مشعل جهت انجام احتراق، دیواره رآکتور، رآکتور و گاز جاروب کننده حل شده است؛ در حالی که در این پروژه گرمای ثابت برای رآکتور فرض شده است. به دلیل تغییر در مقدار خلوص مواد اولیه و فشار در طول رآکتور، گرمای مورد نیاز برای واکنش نیز متفاوت می‌شود. به همین دلیل ثابت فرض کردن گرما در طول رآکتور خطای کمی ایجاد می‌کند.



شکل (۵) میزان درصد تبدیل متان

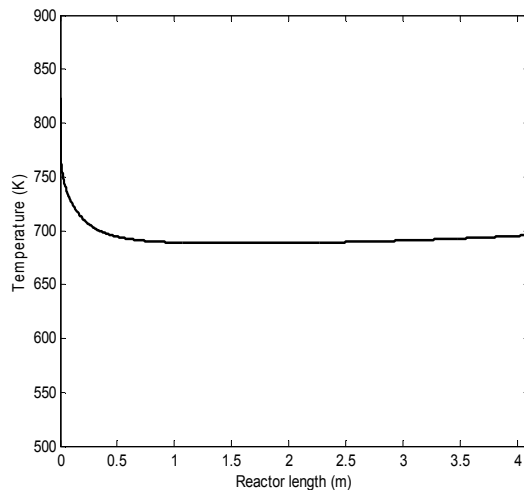
از آنجایی که واکنش دهنده‌ها در ابتدای راکتور دارای خلوص بیشتری می‌باشند، میزان هیدروژن تولیدی افزایش یافته و به تدریج با افزایش فشار  $H_2$  در راکتور، عبور هیدروژن از غشای انتخاب پذیر افزایش یافته و با افزایش طول، جمع‌آوری هیدروژن توسط گاز جاروب کننده بهبود یافته، دبی  $H_2$  در راکتور به سمت مقداری ثابت میل می‌کند و تمامی هیدروژن تولیدی با عبور از غشا توسط گاز جمع‌آوری کننده از راکتور خارج می‌شوند. به همین دلیل میزان بازیابی هیدروژن در بخش نفوذی افزایش می‌یابد.



شکل (۶) میزان بازیابی هیدروژن

پارامترهای موثر مختلفی وجود دارند که بر تبدیل متان با بخار اثر می‌گذارند. در این قسمت اثر تعدادی از مهم‌ترین پارامترها بر درصد تبدیل متان آورده شده است. افزایش فشار گاز جاروب کننده، موجب افزایش فشار ناحیه نفوذ شده و این افزایش، مقابله‌ای در برابر نفوذ هیدروژن از راکتور به این ناحیه محسوب می‌شود. افزایش غلظت هیدروژن در راکتور باعث

مطابق شکل (۴) دمای راکتور در ابتدای فرآیند به دلیل نیاز واکنش‌ها به گرمای زیاد سریعاً افت کرده، سپس با به تعادل رسیدن گرمای داده شده به راکتور و گرمای لازم برای واکنش، دمای راکتور با شیب کم کاهش می‌یابد. در صورت استفاده از راکتور خود گرمایی، به دلیل وجود واکنش احتراق، دمای راکتور افزایش می‌یابد. روش راکتور خود گرمایی، روشی متداول در تبدیل متان به هیدروژن می‌باشد که واکنش تبدیل در حضور واکنش احتراق متان با اکسیژن اتفاق می‌افتد. در راکتور مورد استفاده، اکسیژن استفاده نشده است، به همین دلیل دما روندی نزولی دارد. شکل (۴) تغییرات دما را نشان می‌دهد.



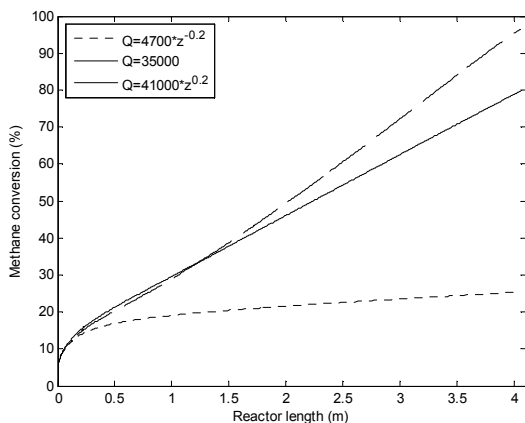
شکل (۴) تغییرات دما در طول راکتور

در ابتدای راکتور، خلوص بالای مواد اولیه و دمای بالا درصد تبدیل متان را به شدت افزایش داده و پس از گذر زمان در طول راکتور شدت این تبدیل کاهش می‌یابد. با افزایش طول راکتور، افت فشار در راکتور افزایش می‌یابد. ضمناً هزینه انرژی دهی به راکتور، با افزایش طول افزایش می‌یابد. در نتیجه طول بهینه در محاسبات استفاده می‌شود. با توجه به داده‌های مقالات مشابه این طول انتخاب شده است. شکل (۵) درصد تبدیل متان را در طول راکتور نشان می‌دهد.

شکل (۶) میزان بازیابی هیدروژن موجود در راکتور و ناحیه نفوذ را نشان می‌دهد. بازیابی هیدروژن یعنی نسبت میزان هیدروژن تولیدی به متان اولیه موجود در خوراک است که عددی بی بعد محسوب می‌شود. با افزایش طول راکتور، هیدروژن تولیدی در اثر واکنش‌ها افزایش یافته که علت آن بیشتر بودن نرخ تولید هیدروژن نسبت به میزان نفوذ آن است.

در این مقاله گرمای مورد نیاز برای انجام واکنش به صورت یک گرمای خارجی تعریف شده است. نحوه گرما دهی به رآکتور از عوامل بسیار مهم در جهت پیشرفت واکنش می‌باشد. برای بررسی بهتر، اثر سه حالت مختلف گرما دهی بر میزان درصد تبدیل متان در شکل (۹) نشان داده شده است. گرمای مورد نظر، مقدار ژول در واحد طول رآکتور است که در هر ثانیه وارد می‌شود. در روش اول، گرما ابتدا زیاد و سپس کاهش می‌یابد. در روش دوم، گرمای ثابت به رآکتور داده می‌شود و در روش سوم، گرما از مقدار کم شروع شده و افزایش می‌یابد.

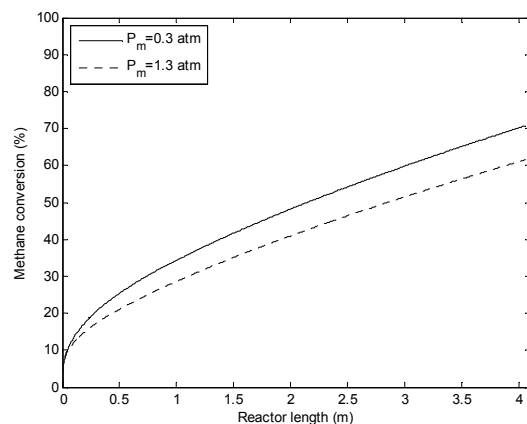
در ابتدای رآکتور، مواد اولیه با خلوص بالا وارد می‌شوند از طرفی به خاطر کمبود هیدروژن در گاز جاروب کننده عمل انتقال در غشا بهتر انجام می‌شود. بنابراین واکنش با سرعت بیشتری نسبت به انتهای رآکتور انجام می‌شود. به همین دلیل نیاز به گرما جهت انجام واکنش در ابتدای رآکتور کمتر از انتهای آن می‌باشد. همانگونه که در شکل مشخص است، درصد تبدیل در حالتی که گرما در ابتدای واکنش کم، و سپس افزایش می‌یابد، بیشترین مقدار است به گونه‌ای که درصد تبدیل تا حدود ۱۰۰٪ پیش می‌رود. روش اول گرما دهی، کمترین درصد تبدیل را دارد و حالت گرما ثابت درصدی میان دو حالت قبل دارد.



شکل (۹) اثر گرمای منتقل شده به رآکتور بر درصد تبدیل متان

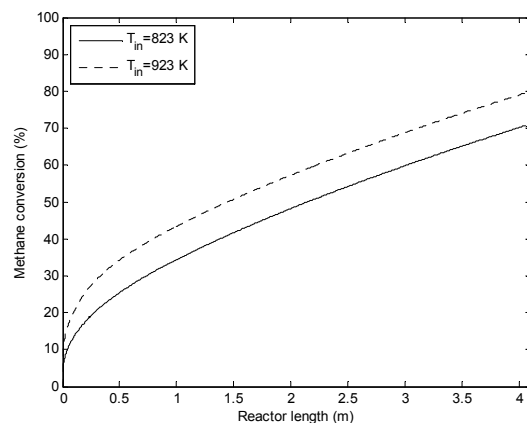
یکی از پارامترهای مورد بررسی اثر نسبت بخار به متان در خوراک ورودی است که با نسبت بخار به کربن ( $S/C$ ) نمایش داده می‌شود. مطابق شکل (۱۱) همانگونه که مشاهده می‌شود افزایش نسبت بخار به کربن از ۳ به ۴، درصد تبدیل را حدود ۲/۵٪ افزایش می‌دهد. از طرفی افزایش میزان بخار

کاهش درصد تبدیل متان می‌شود. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود با افزایش فشار گاز جمع‌آوری کننده از ۰/۳ به ۱/۳ در ناحیه نفوذ، مقاومت در برابر نفوذ هیدروژن از رآکتور به این ناحیه از طریق غشا افزایش یافته، سبب باقی ماندن  $H_2$  تولیدی در رآکتور می‌گردد. در نتیجه با افزایش غلظت  $H_2$  در اکتور طبق اصل لوشاتلیه میزان تبدیل متان کاهش می‌یابد. به همین دلیل فشار گاز جمع‌آوری کننده بر میزان تبدیل متان اثرعکس می‌گذارد، یعنی با افزایش فشار گاز در ناحیه جمع‌آوری هیدروژن، میزان تبدیل متان کاهش می‌یابد.



شکل (۷) اثر فشار گاز جاروب کننده بر درصد تبدیل متان

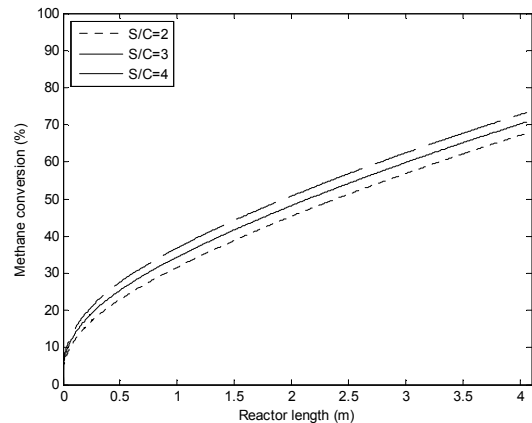
از آنجایی که واکنش‌های تبدیل متان، واکنش‌هایی گرماگیر هستند، دما و میزان گرما اثر مهمی بر میزان تبدیل دارند. با افزایش دمای خوراک ورودی، گرمای مورد نیاز برای واکنش که به نحوی از طریق پیش گرم شدن بدست آمده، بهتر تامین شده و در نتیجه درصد تبدیل متان را افزایش می‌دهد. شکل (۸) بیانگر این موضوع است.



شکل (۸) اثر دمای خوراک ورودی بر درصد تبدیل متان

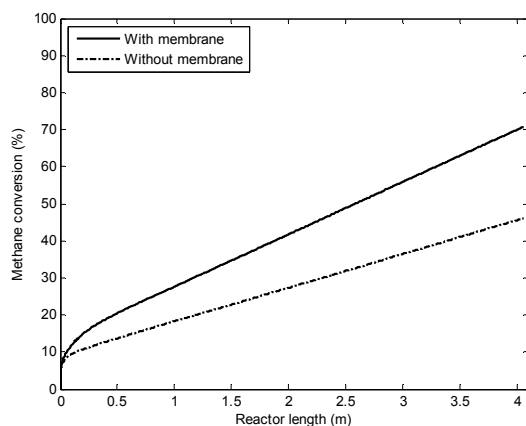
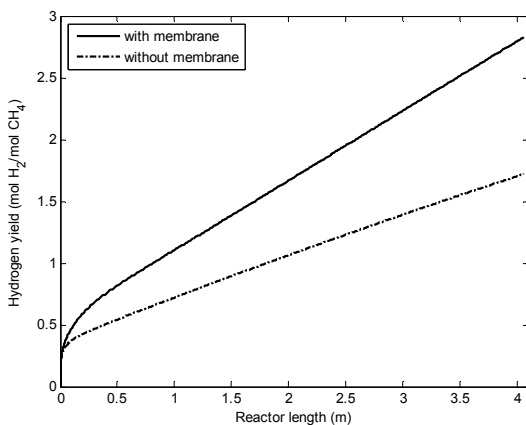
جهت درک بهتر اثر غشا بر فرآیند، مقایسه‌ای بین رآکتور با غشا و بدون غشا انجام شده است. شکل (۱۲) درصد تبدیل متان و میزان بازیابی هیدروژن را در طول رآکتور برای دو حالت رآکتور با غشا و بدون غشا نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، استفاده از غشا در رآکتور، حدود ۲۴٪ میزان درصد تبدیل متان را افزایش می‌دهد. رآکتور غشایی دارای فرآیندی ساده‌تر از مدل قدیمی آن می‌باشد که بدون استفاده از غشا و در چند مرحله عمل می‌کرد. در رآکتور غشایی، هیدروژن تولید شده با نفوذ در غشا همزمان با انجام واکنش، بازیابی می‌شود. بازیابی همزمان هیدروژن باعث کاهش شدید غلظت هیدروژن در رآکتور شده و در نتیجه شرایط را برای انجام بیشتر واکنش محیا می‌کند. در واقع غشا مانع از رسیدن واکنش به حالت تعادلی شده و با بازیابی هیدروژن از طریق نفوذ، درصد تبدیل متان را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. در این نوع رآکتور تولید مونواکسید کربن ناچیز است، که خود عاملی برای افزایش بازدهی می‌باشد.

علاوه بر بالا بردن هزینه عملیاتی، باعث ایجاد افت فشار در رآکتور و افزایش حجم مورد نیاز برای رآکتور می‌شود. ضمناً جداسازی آب در پایان واکنش از مشکلات دیگری است که با افزایش بیش از حد بخار به وجود می‌آید. به همین دلیل نسبت بهینه‌ای که در این مورد استفاده می‌شود، حدود ۳ می‌باشد.

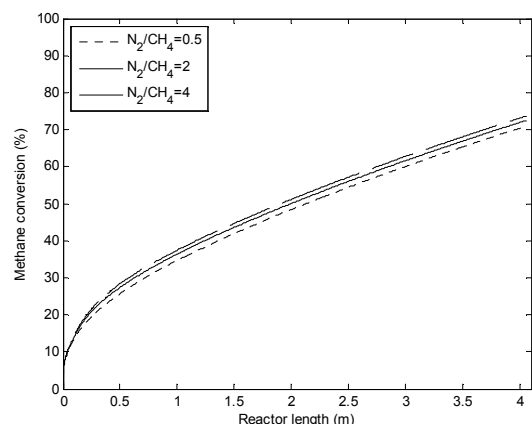


شکل (۱۰) اثر نسبت بخار به متان ورودی بر درصد تبدیل متان

افزایش نسبت گاز جاروب کننده به متان به معنی افزایش دبی گاز جاروب کننده می‌باشد. افزایش دبی باعث تسریع در بازیابی هیدروژن نفوذ کرده شده و در نتیجه میزان هیدروژن بیشتری به ناحیه، نفوذ می‌کند. این امر باعث کاهش غلظت هیدروژن در رآکتور و بهبود در انجام واکنش می‌شود. بدلیل غیر مستقیم بودن این اثر بر واکنش، تاثیر آن از دیگر پارامترها کمتر می‌باشد. شکل (۱۱) این اثر را نشان می‌دهد.



شکل (۱۲) مقایسه درصد تبدیل متان و میزان بازیابی هیدروژن در رآکتور با غشا و بدون غشا



شکل (۱۱) اثر نسبت گاز جاروب کننده به متان ورودی بر درصد تبدیل متان



## ۵- نتیجه‌گیری

مدلسازی انجام شده جهت پی بردن به اثر پارامترهای عملیاتی و تجهیزاتی برای بهبود شرایط انجام فرآیند می‌باشد. هدف از بهبود پارامترها، تولید هر چه بیشتر هیدروژن در شرایط عملیاتی بهینه می‌باشد. از جمله عوامل مورد بررسی، فشار گاز جاروب کننده است که با کاهش فشار گاز، درصد تبدیل متان افزایش می‌یابد. واکنش‌های تبدیل به دلیل گرماگیر بودن، نیاز به دمای بالا دارند، به همین دلیل افزایش دمای خوراک ورودی میزان تبدیل را افزایش می‌دهد. افزایش دما دارای محدودیت می‌باشد، پس این پارامتر تا حدودی در بهبود عملیات کمک می‌کند. از این رو برای افزایش دما از تنظیم گرمای خارجی استفاده می‌شود. نحوه گرمادهی به رآکتور از عوامل مهم افزایش تولید هیدروژن می‌باشد که در بررسی‌های گذشته به آن پرداخته شده است. در این مدل‌سازی این گرما به صورت یک عامل خروجی در سه حالت بررسی شده است. نتیجه مهم حاصل شده از این بررسی این است که افزایش گرما در طول رآکتور بهترین حالت برای افزایش میزان تبدیل می‌باشد. یعنی در طول رآکتور به ازای کاهش خلوص مواد اولیه، گرمای داده شده به رآکتور بایستی افزایش یابد.

از دیگر پارامترهای موثر، نسبت میزان بخار و گاز جاروب کننده به متان ورودی است که افزایش هر دو باعث افزایش میزان تبدیل می‌شود. افزایش بخار آب، به دلیل ماده اولیه بودن جهت واکنش با متان و افزایش نیتروژن، به دلیل تسریع در بازیابی هیدروژن نفوذ کرده، باعث بهبود تولید هیدروژن می‌شوند.

## علائم اختصاری و نمادها

| نشانه      | توضیح و ابعاد  |
|------------|--|
| $\Delta H$ | گرمای واکنش ( $J/mol$ )                                |
| $A$        | سطح مقطع رآکتور ( $m^2$ )                              |
| $a$        | سطح مقطع غشاء ( $m^2$ )                                |
| $C_p$      | ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای گاز ( $J/mol.K$ )       |
| $C_{p,i}$  | غلظت جزء $i$ در گاز و در مجاورت کاتالیست ( $mol/m^3$ ) |
| $E_{H_2}$  | انرژی فعالساز ( $J/mol$ )                              |
| $F_i$      | دبی مولی جزء $i$ ( $mol/s$ )                           |
| $J$        | شار نفوذ ( $mol/m^2.s$ )                               |
| $P$        | فشار ( $atm$ )   |

|   |                       |
|---|-----------------------|
| فشار کل ( $atm$ )                           | $P_t$                 |
| میزان گرما در امتداد طول رآکتور ( $J/m.s$ ) | $\dot{Q}$             |
| ضریب تابع نمایی ( $mol/m.Pa^{0.5}.s$ )      | $Q_{H_2}$             |
| ثابت گازها ( $J/mol.K$ )                    | $R_g$                 |
| سرعت واکنش $i$ ام ( $mol/m^3.s$ )           | $R_i$                 |
| شعاع بستر ( $m$ )                           | $r$                   |
| دما ( $K$ )                                 | $T$                   |
| محیط کل غشای هیدروژن ( $m$ )                | $t_{pH_2}$            |
| حجم رآکتور ( $m^3$ )                        | $V$                   |
| دبی مولی بدون بعد (-)                       | $X$                   |
| طول رآکتور ( $m$ )                          | $Z$                   |
| <b>نشانه یونانی</b>                         | <b>توضیح و ابعاد</b>  |
| $\epsilon$                                  | ضریب تخلخل (-)        |
| $\rho$                                      | دانسیتته ( $kg/m^3$ ) |
| $\tau$                                      | ضخامت غشاء ( $m$ )    |
| <b>زیر نویس</b>                             | <b>توضیح</b>          |
| $g$   | گاز                   |
| $i$   | مواد موجود            |
| $m$   | گاز جاروب کننده       |
| $c$   | کاتالیست              |
| $r$   | رآکتور                |
| $r$   | رآکتور                |

## منابع

- [1] A. Mahecha-Botero, Z. Chen, J. R. Grace, S. S. E. H. Elnashaie, C. Jim Lim, M. Rakib, I. Yasuda, Y. Shirasaki; (2009), " Comparison of fluidized bed flow regimes for steam methane reforming in membrane reactors: A simulation study", *Chemical Engineering Science*, 64, 3598-3613
- [2] F. Gallucci, A. Comite, G. Capannelli, A. Basile; (2006), "Steam reforming of methane in a membrane reactor: An industrial case study", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 2994-3000
- [3] L. C. Silva, V. V. Murata, C. E. Hori, A. J. Assis; (2010), "Hydrogen production from methane steam reforming: parametric and gradient based optimization of a Pd-based membrane reactor", *Optimization and Engineering*, 1-18
- [4] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues; (2010), "Methane steam reforming in large pore catalyst", *Chemical Engineering Science*, 65, 1539-1550
- [5] S. Grevskott, T. Rusten, M. Hillestad, E. Edwin, O. Olsvik; (2001), "Modelling and simulation of a steam reforming tube with furnace", *Chemical Engineering Science*, 56, 597-603
- [6] Y. N. Wang, A. E. Rodrigues; (2005), "Hydrogen production from steam methane reforming coupled with in situ CO<sub>2</sub> capture: Conceptual parametric study", *Fuel*, 84, 1778-1789

- [20] S. Hara, K. Haraya, G. Barbieri, E. Drioli; (2010), "Estimating limit conversion for methane steam reforming in a palladium membrane reactor using countercurrent sweep gas", *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5, 48-59
- [21] M. Levent, D. J. Gunn, M. A. El-Bousiffi; (2003), "Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 945-959
- [22] X. Zhai, S. Ding, Y. Cheng, Y. Jin; (2010) "CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5383-5392.
- [23] M. A. Rakib, K. I. Alhumaizi; (2005), "Modeling of a fluidized bed membrane reactor for the steam reforming of methane: Advantages of oxygen addition for favorable hydrogen production", *Energy and Fuels*, 19, 2129-2139
- [24] A. Sarvar-Amini, R. Sotudeh-Gharebagh, H. Bashiri, N. Mostoufi, A. Haghtalab; (2007), "Sequential simulation of a fluidized bed membrane reactor for the steam methane reforming using ASPEN PLUS", *Energy and Fuels*, 21, 3593-3598
- [25] A. M. Dehkordi, M. Memari; (2009), "Compartment model for steam reforming of methane in a membrane-assisted bubbling fluidized-bed reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1275-1291
- [26] J. P. Jakobsen, E. Halmøy; (2009), "Reactor modeling of sorption enhanced steam methane reforming", *Energy Procedia* 1, 725-732
- [27] K. Johnsen, J. R. Grace, S. S. E. H. Elnashaie, L. Kolbeinsen, D. Eriksen; (2006), "Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling bed reactor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 4133-4144
- [28] W. Shuyan, Y. Lijie, L. Huilin, H. Yurong, J. Ding, L. Guodong, L. Xiang; (2008), "Simulation of effect of catalytic particle clustering on methane steam reforming in a circulating fluidized bed reformer", *Chemical Engineering Journal*, 139, 136-146
- [29] P. Prasad, S. S. E. H. Elnashaie; (2003), "Coupled steam and oxidative reforming for hydrogen production in a novel membrane circulating fluidized-bed reformer", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 4715-4722
- [30] Z. Chen, P. Prasad, Y. Yan, S. Elnashaie; (2003), "Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer", *Fuel Processing Technology*, 83, 235-252
- [31] Z. Chen, F. Po, J. R. Grace, C. Jim Lim, S. Elnashaie, A. Mahecha-Botero, M. Rakib, Y. Shirasaki, I. Yasuda; (2008), "Sorbent-enhanced/membrane-assisted steam - methane reforming", *Chemical Engineering Science*, 63, 170-182
- [32] J. Xu, G. F. Froment; (1989), "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift, I. Intrinsic kinetics", *AIChE Journal*, 35, 88-96
- [33] S. A. Bhat, J. Sadhukhan; (2009), "Process intensification aspects for steam methane reforming: An overview", *AIChE Journal*, 55, 408-422
- [7] H. K. Rusten, E. Ochoa-Fernández, H. Lindborg, D. Chen, H. A. Jakobsen; (2007), "Hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming using lithium oxides as CO<sub>2</sub>-acceptor", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 8729-8737
- [8] V. L. Barrio, G. Schaub, M. Rohde, S. Rabe, F. Vogel, J. F. Cambra, P. L. Arias, M. B. Güemez; (2007), "Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1421-1428
- [9] H. T. J. Reijers, J. Boon, G. D. Elzinga, P. D. Cobden, W. G. Haije, R. W. Van Den Brink; (2009), "Modeling study of the sorption-enhanced reaction process for CO<sub>2</sub> capture. I. Model development and validation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 6966-6974
- [10] H. T. J. Reijers, J. Boon, G. D. Elzinga, P. D. Cobden, W. G. Haije, R. W. Van Den Brink; (2009), "Modeling study of the sorption-enhanced reaction process for CO<sub>2</sub> capture. II. Application to steam-methane reforming", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 6975-6982
- [11] A. P. Murray, T. S. Snyder; (1985), "Steam-methane reformer kinetic computer model with heat transfer and geometry options", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24, 286-294
- [12] F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile; (2004), "A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 611-617
- [13] W. Yu, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Hayakawa, N. Itoh; (2005), "Simulation of a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1071-1079
- [14] F. A. N. Fernandes, A. B. Soares Jr; (2006), "Modeling of methane steam reforming in a palladium membrane reactor", *Latin American Applied Research*, 36, 155-161
- [15] K. S. Patel, A. K. Sunol; (2007), "Modeling and simulation of methane steam reforming in a thermally coupled membrane reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2344-2358
- [16] W. Yu, T. Ohmori, S. Kataoka, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, N. Itoh; (2008), "A comparative simulation study of methane steam reforming in a porous ceramic membrane reactor using nitrogen and steam as sweep gases", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 685-692
- [17] M. Kuroki, S. Ookawara, K. Ogawa; (2009), "A high-fidelity CFD model of methane steam reforming in a packed bed reactor", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42, 73-78
- [18] A. Caravella, F. P. Di Maio, A. Di Renzo; (2010), "Computational study of staged membrane reactor configurations for methane steam reforming. II. Effect of number of stages and catalyst amount", *AIChE Journal*, 56, 259-267
- [19] A. Caravella, F. P. Di Maio, A. Di Renzo; (2010), "Computational study of staged membrane reactor configurations for methane steam reforming. I. Optimization of stage lengths", *AIChE Journal*, 56, 248-258

## Prediction the Effect of the Operating Parameters on the Hydrogen Recovery in Steam Methane Reforming Fluidized Bed Membrane Reactor

Ali Shokouhi<sup>1</sup>, Gholam Hossein Safaeyan<sup>2</sup>, Majid Baniadam<sup>3,\*</sup>, Majid Mahdavian<sup>4</sup>

1. Faculty of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad  
baniadam@um.ac.ir

4. Department of Chemical Engineering, Quchan Institute of Engineering and Technology, Quchan

---

### ABSTRACT

A non-isothermal, isobaric and one-dimensional mathematical model has been developed for the production of hydrogen by steam reforming of methane. Mass and energy balances for reacting and scrubbing phases provide a system of algebraic and differential equations solution of which gives concentration and temperature distributions along the reactor. After validation of the model against available experimental data, the effect of heating method of the reactor and different operating parameters including temperature and pressure of feed, ratio of steam and scrubbing gas to methane on hydrogen recovery and methane conversion has been investigated. The results of this study show that hydrogen recovery and methane conversion may be increased by increasing the feed temperature and incremental heating of the membrane reactor.

### ARTICLE INFO

---

Article history:

Received: 1 May 2012

Revised: 22 May 2013

Accepted: 3 June 2013

---

Key words:

modeling

membrane reactor

hydrogen

steam methane reforming

---

All right reserved.

\* Corresponding author

---