

کارایی راکتورهای غشایی در فرآیند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب

فرید بلوچی¹، بهروز بیاتی^{2*}

¹ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

² استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

دریافت: 94/9/5 پذیرش: 95/6/7

چکیده

هیدروژن منبع اصلی تولید انرژی در پیل‌های سوختی است که می‌تواند نقش به‌سزایی در انرژی جهان در آینده داشته باشد. بهترین و مقرون به‌صرفه‌ترین روش برای تولید هیدروژن بعنوان یک سوخت پاک که جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی باشد فرآیند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب است. در این مقاله در ابتدا این فرآیند مورد مدل‌سازی قرار گرفت، سپس بر اساس نتایج کارهای تحقیقاتی ارائه شده در مراجع مختلف، به بررسی فرآیند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب در راکتورهای غشایی و مقایسه عملکرد این نوع راکتورها با راکتورهای معمولی متداول در شرایط یکسان پرداخته شد. نتایج مدل‌سازی نشان داد که میزان تبدیل متان از 0/275 در راکتورهای متداول به 0/434 در راکتورهای غشایی با درصد خطای قابل قبول 1.66% ارتقاء یافت. این به دلیل استفاده از فن‌آوری راکتورهای غشایی در فرآیند است که باعث جداسازی بیشتر هیدروژن و در نتیجه افزایش راندمان این فرآیند خواهد شد.

کلمات کلیدی: هیدروژن، پیل سوختی، ریفرمینگ متان در حضور بخار آب، راکتور غشایی

مقدمه

از آغاز انقلاب صنعتی در قرن هجدهم میلادی، سوخت‌های فسیلی به‌صورت زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی با فن‌آوری‌های مختلف وارد زندگی امروزی شدند. رشد جمعیت در سراسر جهان و گسترش صنعت به افزایش هفت برابری در مصرف انرژی نفت در پنجاه سال گذشته منجر شده است، به‌گونه‌ای که آژانس بین‌المللی پروژه انرژی پیش‌بینی کرده است که تا سال 2020 میلادی میزان مصرف انرژی 33% افزایش می‌یابد، با این وجود انتظار نمی‌رود که ذخایر نفت و سوخت‌های فسیلی تا سال 2038 میلادی جواب‌گوی نیاز مردم سراسر دنیا باشد [1]. هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی تمیز جایگزین سوخت‌های فسیلی موجود، به سرعت در حال ظهور است و در آینده انرژی رایج خواهد بود. از مهم‌ترین جنبه‌های کاربرد هیدروژن به

*b.bayati@ilam.ac.ir

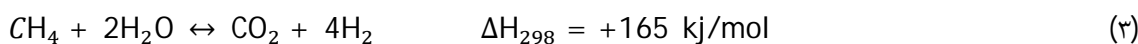
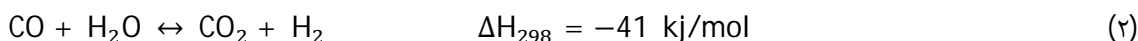
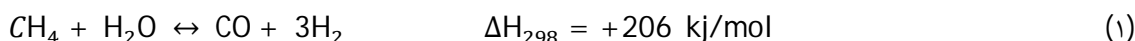
عنوان انرژی تمیز، پیل‌های سوختی و سوخت موشک را می‌توان نام برد. با توسعه فن‌آوری پیل‌های سوختی، هیدروژن به عنوان منبع اصلی انرژی در آینده پیشنهاد می‌شود که می‌تواند منابع محیطی و اقتصادی را نسبت به سوخت‌های دیگر فراهم کند [2].

فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب دارای مشکلاتی می‌باشد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- واکنش‌های ریفرمینگ متان در حضور بخار آب، برگشت‌پذیر بوده و این واکنش‌ها دارای محدودیت تعادل ترمودینامیکی می‌باشد که در نهایت موجب کمتر شدن بازده هیدروژن می‌گردد [3-4].
- فرایند ریفرمینگ متان به شدت گرماگیر بوده و در راکتورهای معمولی به دمای بالا با گستره 850 تا 1100 کلوین نیاز دارد. دمای بالا بر روی لوله‌ها و عمر کاتالیست اثر نامطلوب می‌گذارد [5].
- عدم توزیع یکنواخت شار حرارتی درون راکتور [5].
- تولید مقدار قابل توجهی از گاز دی‌اکسیدکربن که از گازهای گلخانه‌ای مهم می‌باشد که برای محیط زیست بسیار مضر است [5].
- تشکیل کربن یا کک بر روی کاتالیست که موجب غیر فعال شدن کاتالیست، کاهش بازده و حتی انسداد ریفرمر می‌شود [4].
- به منظور رسیدن به تبدیل بالاتری از متان واکنش باید در دمای بالا انجام شود که این امر مستلزم مصرف بسیار بالایی از انرژی است [6].

فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب شامل سه واکنش برگشت‌پذیر می‌باشد:

واکنش‌های ریفرمینگ به شدت گرماگیر (1) و (3) و واکنش گرمازای تبدیل آب-گاز (2).



تأکید می‌شود که دی‌اکسیدکربن تنها از واکنش (2) تولید نمی‌شود، بلکه مستقیماً از واکنش ریفرمینگ بخار (3) نیز تولید می‌شود [7].

روش‌هایی برای فائق آمدن بر مشکلات فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب در راکتورهای بستر ثابت به وجود آمده است. یکی از راه‌های ممکن برای رها کردن واکنش از محدودیت تعادلی و رسیدن به درصد تبدیل بالاتری از متان در دمای پایین‌تر، استفاده از راکتورهای غشایی می‌باشد [8].

به‌طور کلی مزایای استفاده از راکتورهای غشایی در فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب به شرح زیر است:

- افزایش درصد تبدیل متان
- انجام واکنش در دماهای پایین‌تر



- رفع شدن مشکل نقطه داغ در لوله‌های ریفرمر
- قابل استفاده در پیل‌های سوختی به دلیل خلوص هیدروژن عبوری از غشاء
- کاهش انتشار گازهای آلاینده از جمله دی‌اکسیدکربن

برای فهمیدن مشکلات مرتبط با کاتالیست به تفاوت‌های بین فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب در راکتور بستر ثابت و راکتور غشایی پرداخته می‌شود. تفاوت‌های اصلی به شرح زیر است:

- به علت محدودیت پایداری غشاء، راکتور غشایی باید در دمای پایین‌تری عمل کند؛ به این معنی که راکتور غشایی در دمای $400-600^{\circ}\text{C}$ به جای دمای $800-1000^{\circ}\text{C}$ در راکتور بستر ثابت عمل کند. بنابراین به کاتالیست فعال‌تری نیاز است که بتواند در دمای پایین‌تری عمل کند.
- واکنش ریفرمینگ بخار در شرایط استاندارد با افزایش حجم مخلوط گازی مواجه است. به عبارتی افزایش فشار بر روی تبدیل متان و پیشرفت واکنش اثر منفی می‌گذارد. در مقابل، از آنجایی که در یک راکتور غشایی با برداشت هیدروژن از منطقه واکنش حجم مخلوط گاز واکنش در طول راکتور کاهش خواهد یافت، افزایش فشار اثر مثبتی بر افزایش درصد تبدیل متان دارد [9].

راکتور غشایی

راکتور غشایی سیستمی است که در آن فرایند غشایی با واکنش کاتالیستی ترکیب شده و واکنش شیمیایی و فرایند جداسازی همزمان اتفاق می‌افتد. در اوایل راکتور غشایی به صورت ترکیب سری دو واحد راکتور و جداکننده غشایی مورد استفاده قرار گرفت. در اصل مفهوم این راکتورها ترکیب دو فرایند مختلف در یک واحد است. مفهوم راکتور غشایی اولین بار در سال 1950 میلادی مطرح شد. میکائیل پیشنهاد کرد با استفاده از غشایی که توانایی عبور انتخاب پذیر یکی از محصولات واکنش را داشته باشد، می‌توان به درصد تبدیل قابل ملاحظه‌ای در واکنش‌های دارای محدودیت ترمودینامیکی دست یافت. راکتورهای غشایی اولین بار در واکنش‌های تعادلی که با خارج کردن پیوسته محصولات، واکنش به سمت تولید بیشتر محصولات سوق داده می‌شود، مورد استفاده قرار گرفتند [10].

از راکتورهای غشایی می‌توان برای اهداف مختلفی استفاده کرد که می‌توان به موارد زیر اشاره نمود.

۱- استخراج کننده محصول:

در این حالت غشاء با خارج کردن یکی از محصولات از محیط واکنش باعث افزایش میزان تبدیل به سطحی بالاتر از تبدیل تعادلی می‌شود.

۲- بالا بردن ایمنی سیستم:

اگر در بین محصولات واکنش موادی وجود داشته باشند که در تماس با سایر مواد موجود در راکتور احتمال ایجاد انفجار داشته باشد باید در حین واکنش آن را از سیستم واکنش خارج نمود. برای این منظور از راکتورهای غشایی که قابلیت جداسازی ماده مذکور از سایر مواد موجود را داشته باشند استفاده می‌شوند.

۳- توزیع کننده مناسب مواد واکنش دهنده:

زمانی که در راکتور چندین واکنش همزمان انجام می‌شود، با توزیع مطلوب واکنش دهنده‌ها می‌توان شرایطی را فراهم کرد که واکنشی که محصول مطلوب‌تری را تولید می‌کند بهتر انجام شود.

۴- کنترل کننده زمان اقامت:

لایه غشایی فقط دارای خاصیت کاتالیستی بوده و انتخاب‌گر نمی‌باشد. کاربرد این سیستم‌ها بیشتر برای مواردی است که زمان اقامت پایین و سرعت واکنش فوق العاده بالا مورد نیاز می‌باشد و بدین طریق می‌توان زمان اقامت را کنترل نمود.

۵- انجام جداسازی و واکنش در لایه غشایی:

در این حالت لایه غشایی نقش کاتالیستی و انتخاب‌گر عبوری دارد. در این سیستم‌ها به دلیل انتخاب‌گری در انجام واکنش و خارج کردن مواد از منطقه واکنش، میزان تبدیل واکنش بالا می‌باشد.

۶- جلوگیری از ورود بعضی از مواد به محیط واکنش:

غشای استفاده شده می‌تواند نسبت به مواد موجود در خوراک خاصیت انتخاب پذیری داشته باشد، در اینصورت از ورود سایر اجزاء به محیط واکنش که باعث پایین آمدن میزان تبدیل خروجی می‌شود جلوگیری بعمل می‌آورد [11-12].

انواع راکتورهای غشایی

راکتورهای غشایی بر اساس نقش غشاء و موقعیت آن به شرح زیر دسته‌بندی می‌شوند:

۱- راکتور غشایی کاتالیستی (CMR)

در این نوع از راکتور علاوه بر اینکه غشاء نفوذ‌گزين می‌باشد، به عنوان کاتالیست نیز برای واکنش به‌کار می‌رود. راکتور غشایی کاتالیستی نوع خاصی از راکتورها می‌باشد که لایه هم‌نقش جداکننده و هم‌نقش کاتالیستی را ایفا می‌کند. لایه غشایی می‌تواند خودش نقش کاتالیستی و جداکننده داشته باشد یا اینکه به‌صورت لایه‌های مختلف که یکی نقش جداکننده و دیگری نقش کاتالیستی داشته باشد عمل کند [13].

۲- راکتور غشایی کاتالیستی غیر انتخاب گر (CNMR)

در این نوع از راکتورهای غشایی، غشاء خاصیت کاتالیستی داشته و صرفاً جهت فراهم کردن سطح فعال استفاده می‌شود و نقش غشایی ندارد [14].

۳- راکتور غشایی با بستر پر شده یا بستر سیال (PBMR & FBMR)

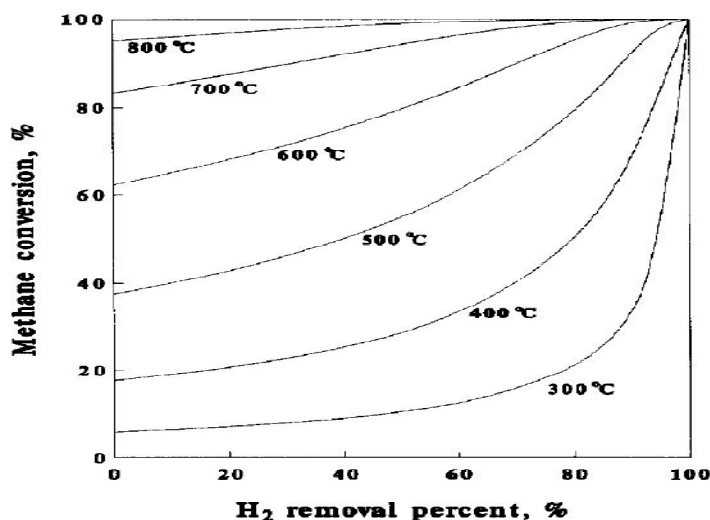
در این راکتور غشایی، غشای مورد استفاده از لحاظ کاتالیستی خنثی بوده و به‌عنوان یک لایه نفوذ‌گزين عمل می‌کند و کاتالیست به‌صورت بستر پر شده یا بستر سیال درون راکتور قرار می‌گیرد. این نوع راکتورها از مرسوم‌ترین راکتورهای غشایی می‌باشند و بیشتر در مواردی که واکنش از لحاظ ترمودینامیکی دارای میزان تبدیل پایین‌تری باشد مورد استفاده قرار می‌گیرند [15].

۴- راکتور غشایی کاتالیستی غیر انتخاب گر با بستر پر شده (PBNCMR)

در این راکتور غشایی بستر پر شده، غشاء فقط نقش کاتالیستی داشته و انتخاب‌گر نمی‌باشد [16].

۵- راکتور غشایی غیر انتخاب گر (NMR)

در این نوع از راکتورهای غشایی، لایه غشایی انتخاب‌گر نبوده و به دلایل و الزامات فرایندی نقش توزیع‌کننده و کنترل‌کننده غلظت مواد واکنش‌دهنده را دارد [17]. خوراک واحدهای صنعتی فرایند ریفرمینگ متان مخلوطی از متان و آب است. این فرایند دارای محدودیت تعادل ترمودینامیکی می‌باشد. اگر هیدروژن به‌صورت انتخابی از راکتور جدا شود، تعادل شیمیایی واکنش به سمت محصولات انتقال پیدا می‌کند و باعث افزایش تبدیل متان به هیدروژن خواهد گردید. شکل (1) اثر برداشت هیدروژن بر درصد تبدیل متان در راکتور غشایی در دماهای مختلف را نشان می‌دهد [18].



شکل ۱. اثر برداشت هیدروژن بر درصد تبدیل متان در دماهای مختلف [۱۸]

مشاهده می شود که با برداشت کل هیدروژن درصد تبدیل متان به 100 % می رسد.

مدل سازی ریاضی

راکتور غشایی به کاررفته برای فرایند ریفرمینگ متان یک راکتور غشایی از نوع بستر پر شده است. در این راکتور، غشاء به عنوان یک لایه نفوذگزين عمل می کند و خاصیت کاتالیستی ندارد. کاتالیست مورد استفاده در راکتور از نوع نیکل بر پایه آلومینا می باشد. کاتالیست در قسمت واکنش درون راکتور قرار داده شده و سطح غشاء را می پوشاند. در بخش نفوذ هیچ کاتالیستی وجود ندارد. از گاز نیتروژن به عنوان گاز جاروکننده و بی اثر در قسمت نفوذ استفاده می شود. جریان گاز واکنش دهنده شامل متان و بخار آب است. این جریان از میان بخش واکنش و جریان گاز جاروب کننده از میان بخش نفوذ با یک مدل جریان هم سو عبور می کنند. هیدروژن به صورت انتخابی از راکتور جدا می شود و تعادل شیمیایی واکنش به سوی محصولات انتقال پیدا می کند و باعث افزایش تبدیل متان خواهد شد. به منظور مدل سازی فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب فرضیات زیر در نظر گرفته می شود.

- عملیات در حالت پایا
- رفتار گاز به صورت ایده آل
- مدل یک بعدی برای انتقال جرم
- حجم راکتور از ابتدا تا انتها ثابت
- جریان قالبی در هر دو سمت نفوذ و واکنش
- گزینش پذیری غشاء نسبت به هیدروژن
- صرف نظر از اثر افت فشار در داخل راکتور
- ثابت بودن دما در طول راکتور در سمت واکنش و نفوذ

معادلات سرعت برای روابط شماره (1) تا (3) از نتایج تحقیقات Xu & Froment حاصل شده و به صورت روابط (4) تا (7) می باشند [7].

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

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

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

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



مقادیر فشار جزئی اجزاء به صورت زیر محاسبه می‌گردد [19].

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

$$P_{H_2O} = (m - X_{H_2O}) \times \sigma \quad (9)$$

$$P_{H_2} = (m_{H_2}^0 + X_{H_2}) \times \sigma \quad (10)$$

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

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

$$m = \frac{F_{H_2O}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (13)$$

$$m_{H_2}^0 = \frac{F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (14)$$

$$\sigma = \frac{P_r}{1 + m + m_{H_2}^0 + X_{H_2} - X_{CH_4} - X_{H_2O} + X_{CO} + X_{CO_2}} \quad (15)$$

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (16)$$

$$X_{H_2O} = 1 - \frac{F_{H_2O}}{F_{H_2O}^0} \quad (17)$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (18)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad (19)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (20)$$

ثابت سرعت جذب هر جزء با استفاده از معادله وانت-هوف به صورت رابطه زیر است.

$$K_x = A(K_x) \times \exp(-\Delta H_x / RT) \quad (21)$$

انرژی فعال‌سازی واکنش E_i و آنتالپی جذب ΔH_x (گرمای جذب شیمیایی) اجزاء و فاکتور پیش‌نمایی $A(ki)$ و $A(Kx)$ در جداول (1) و (2) آمده است.

جدول 1. فاکتور پیش نمایی و انرژی اکتیواسیون ثابت سرعت سینتیکی واکنش های ریفرمینگ متان [7]

فاکتور پیش نمایی واکنش اول	فاکتور پیش نمایی واکنش دوم	فاکتور پیش نمایی واکنش سوم
4.225×10^{15}	1.995×10^{15}	1.020×10^{15}
انرژی فعالسازی واکنش اول E1 (KJ/mol)	انرژی فعالسازی واکنش دوم E2 (KJ/mol)	انرژی فعالسازی واکنش سوم E3 (KJ/mol)
240.1	67.13	243.9

جدول 2. فاکتور پیش نمایی و آنتالپی جذب ثابت سرعت جذب اجزاء فرایند تبدیل ریفرمینگ متان [7]

فاکتور پیش نمایی CO A(K_{CO}) (bar⁻¹)	فاکتور پیش نمایی H ₂ A(K_{H2}) (bar⁻¹)	فاکتور پیش نمایی CH ₄ A(K_{CH4}) (bar⁻¹)	فاکتور پیش نمایی H ₂ O A(K_{H2O}) (-)
5.23×10^{-5}	6.12×10^{-9}	6.65×10^{-4}	1.77×10^5
آنتالپی جذب CO ΔH_{CO} (KJ/mol)	آنتالپی جذب H ₂ ΔH_{H2} (KJ/mol)	آنتالپی جذب CH ₄ ΔH_{CH4} (KJ/mol)	آنتالپی جذب H ₂ O ΔH_{H2O} (KJ/mol)
-70.65	-82.90	-38.28	88.68

همچنین ثوابت تعادلی معادلات سرعت به صورت زیر محاسبه می گردند [7].

$$K_1 = 10 \times e^{\left(\frac{-11650}{T} + 13.076\right)} \times (0.1013)^2 \quad (22)$$

$$K_2 = 10 \times e^{\left(\frac{1910}{T} + 1.784\right)} \quad (23)$$

$$K_3 = K_1 \times K_2 \quad (24)$$

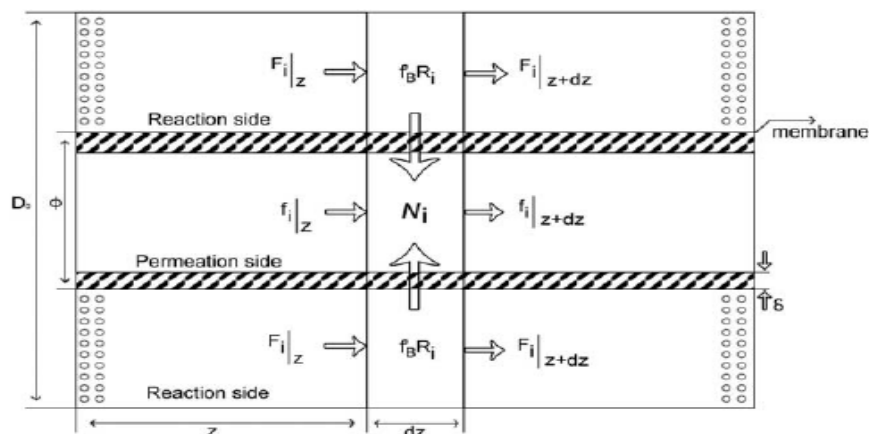
موازنه جرم در راکتور غشایی

در حالت پایا فرم کلی موازنه جرم به صورت زیر می باشد:

$$\text{تجمع} = \text{مصرف} - \text{تولید} + \text{خروج} - \text{ورود} \quad (25)$$

با توجه به اینکه فرایند در حالت پایا اتفاق می افتد لذا در اینجا ترم تجمع برابر صفر می باشد.

به منظور نوشتن موازنه مواد، شکل (2) در نظر گرفته می شود.



شکل 2. مدل موازنه مواد راکتور غشایی بستر پر شده

موازنه جرم در سمت واکنش:

$$F_i|_z + (\sum_{i=1}^n v_{ij} R_i) \times \rho_B \times A_r \times dz = F_i|_{z+dz} + N_i \times \pi \times \varphi_i \times dz \quad (26)$$

$$(\sum_{i=1}^n v_{ij} R_i) \times \rho_B \times A_r \times dz - N_i \times \pi \times \varphi_i \times dz = F_i|_{z+dz} - F_i|_z \quad (27)$$

$$(\sum_{i=1}^n v_{ij} R_i) \times \rho_B \times A_r - N_i \times \pi \times \varphi_i = \frac{F_i|_{z+dz} - F_i|_z}{dz} \quad (28)$$

$$\frac{dF_i}{dz} = (\sum_{i=1}^n v_{ij} R_i) \times \rho_B \times A_r - N_i \times \pi \times \varphi_i \quad (29)$$

در سمت نفوذ با توجه به اینکه فقط ورودی وجود دارد و ترمهای تولید و مصرف و تجمع نیست، موازنه کلی مواد به صورت زیر است.

موازنه جرم در سمت نفوذ:

$$f_i|_z + N_i \times \pi \times \varphi_i \times dz = f_i|_{z+dz} \quad (30)$$

$$N_i \times \pi \times \varphi_i \times dz = f_i|_{z+dz} - f_i|_z \quad (31)$$

مدل سازی راکتور غشایی با غشاء پالادیوم

غشاء پالادیوم نسبت به هیدروژن صد درصد نفوذ گزین است؛ بنابراین در این راکتور فقط و فقط هیدروژن نفوذ می کند و در سمت نفوذ، هیدروژن و گاز جاروکننده وجود خواهد داشت. معادلات موازنه جرم برای تمام اجزاء به صورت زیر می باشد:

$$\frac{dF_{N_2}}{dz} = 0 \quad (32)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = -A_r \times \rho_B \times (r_1 + r_3) \quad (33)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = -A_r \times \rho_B \times (r_1 + r_2 + 2r_3) \quad (34)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = A_r \times \rho_B \times (3r_1 + r_2 + 4r_3) - N_{H_2}^{Pd} \pi \varphi \quad (35)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = A_r \times \rho_B \times (r_1 - r_2) \quad (36)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = A_r \times \rho_B \times (r_2 + r_3) \quad (37)$$

$$\frac{df_{H_2,p}}{dz} = N_{H_2}^{Pd} \pi \varphi \quad (38)$$

$$\frac{df_{N_2,p}}{dz} = 0 \quad (39)$$

نفوذ هیدروژن از درون غشاء پالادیوم از قانون سیورت پیروی می کند.

$$N_{H_2}^{Pd} = \frac{Q_0 \exp^{-E_p/RT}}{\delta} (\sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,p}}) \quad (40)$$

در معادله سیورت، δ ضخامت غشاء و زیرنوس های r و p به ترتیب مربوط به بخش های واکنش و نفوذ می باشند.

مقدار Q_0 برابر است با $0.38 \text{ mmol/cm MPa}^{0.5} \text{ min}$ و E_p برابر با 15.7 kJ/mol است [6].

نحوه حل مدل

معادلات دیفرانسیلی معمولی بدست آمده (32) تا (39)، توسط نرم افزار کامسول نسخه 4.4 با استفاده از ماژول Chemical Reaction Engineering Module، قسمت Chemical Species Transport، زیر بخش Reaction Engineering (re)، حالت Stationary Plug Flow حل شده است. از حل عددی این معادلات توسط نرم افزار کامسول، تغییرات متغیرها بر درصد تبدیل متان خروجی راکتور که مجهول مسئله می باشد در طول راکتور بدست می آید.

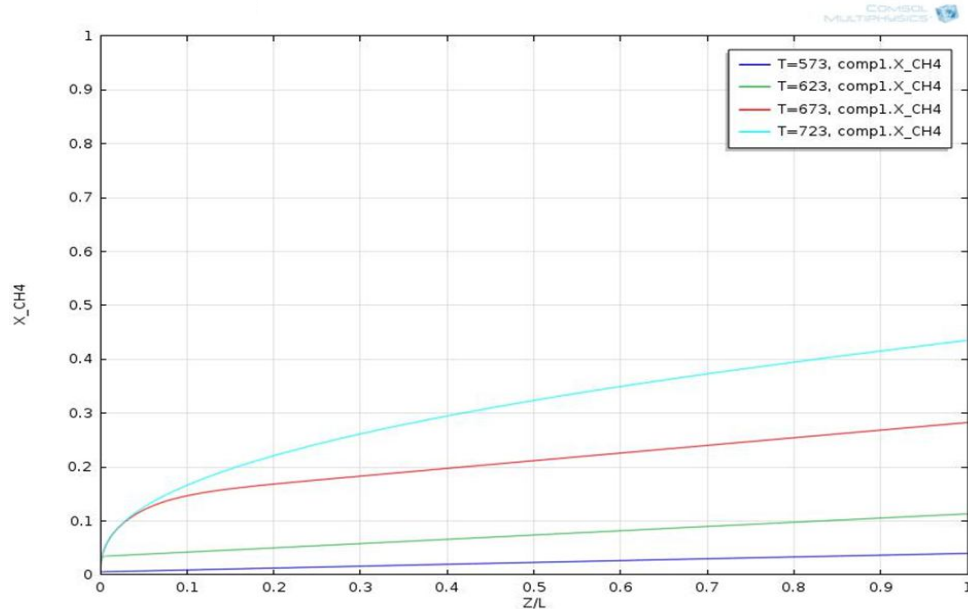
نتایج و بحث

اطلاعات لازم در مورد شرایط عملیاتی و خصوصیات فیزیکی راکتور غشایی در جدول (3) داده شده است.

جدول 3. شرایط عملیاتی و خصوصیات فیزیکی راکتور

7.29 [ml/min]	جریان ورودی متان سمت واکنش
21.87 [ml/min]	جریان ورودی بخار آب سمت واکنش
1.22 [bar]	فشار سمت واکنش
2270 [Kg/m ³]	دانشسته بستر کاتالیست
0.15 [m]	طول راکتور
723 [K]	دمای سمت واکنش و نفوذ
50 [μm]	ضخامت غشاء
1.1 [bar]	فشار سمت نفوذ

توزیع درصد تبدیل متان در طول راکتور در دماهای مختلف بر حسب میزان تبدیل متان خروجی از راکتور در شکل (3) نشان داده شده است.



شکل 3. توزیع درصد تبدیل متان در طول راکتور در دماهای مختلف

آقای گالوسی و همکارانش در سال 2004 میلادی در یک پژوهش آزمایشگاهی به بررسی فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب در یک راکتور غشایی بستر پر شده پرداخته‌اند [20].
مقدارهای عددی نتیجه‌های آزمایشگاهی و نتایج مدل‌سازی در این پژوهش در مقایسه با نتایج آقای گالوسی و همکارانش در جدول (4) ارائه شده است.

جدول 4. اعتبار سنجی مدل ارائه شده با داده‌های آزمایشگاهی [20]

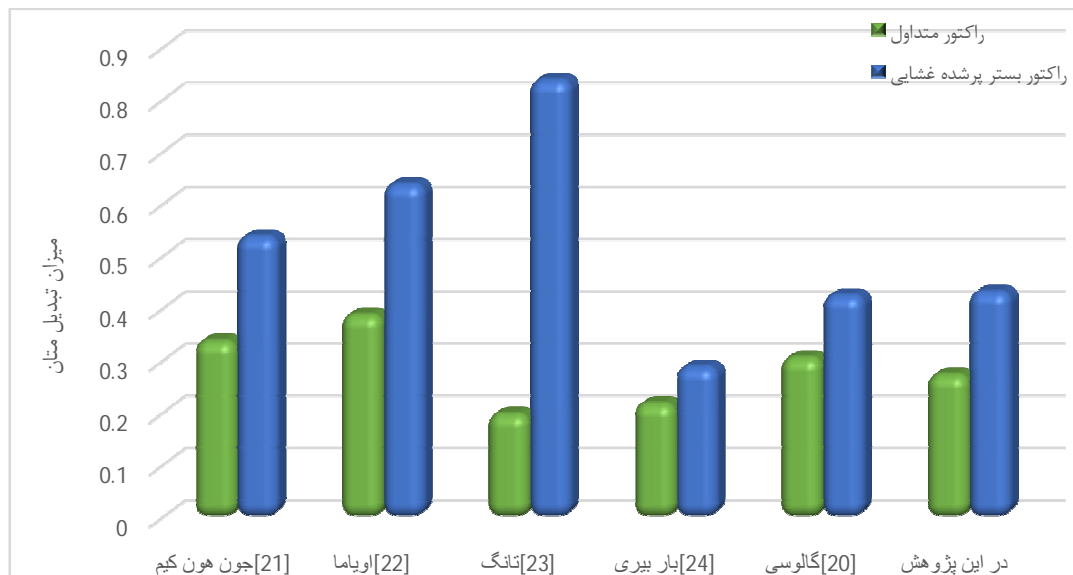
دما	تبدیل متان محاسبه شده	تبدیل متان آزمایشگاهی
623[k]	0.11	0.1274
673[k]	0.2813	0.3081
723[k]	0.4342	0.4271

نتایج به دست آمده از مدل پیشنهادی با خطای قابل قبولی بر نتیجه‌های آزمایشگاهی منطبق است که نشان از درستی مدل ارائه شده در این کار تحقیقاتی دارد.
محققان به بررسی جداسازی هیدروژن توسط فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب پرداخته‌اند. با وجود شرایط متفاوت واکنش در کارهای انجام شده، می‌توان به بررسی اثرات دما، فشار محیط واکنش و

نسبت بخار آب به متان ورودی در میزان تبدیل خروجی متان در راکتورهای غشایی با راکتورهای متداول پرداخت.

اثر دمای واکنش

در شکل (4) اثر دمای واکنش بر میزان تبدیل خروجی متان در راکتور غشایی بستر پر شده با راکتورهای متداول نمایش داده شده است.

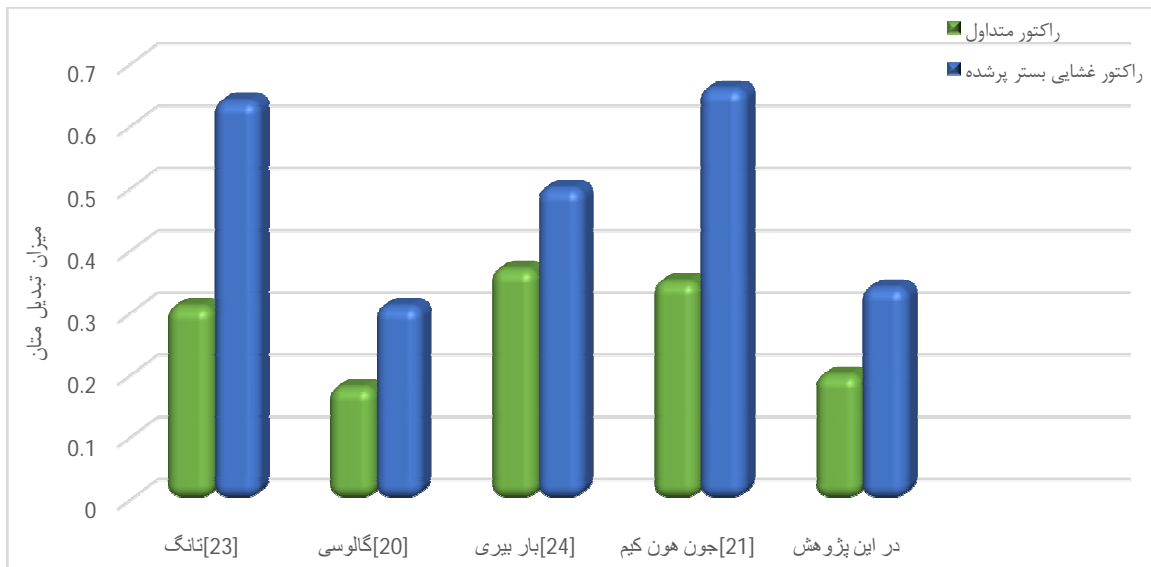


شکل 4. بررسی اثر دما بر میزان تبدیل متان در راکتور غشایی بستر پر شده و متداول در مراجع مختلف

با توجه به ماهیت گرماگیر فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب در راکتورهای غشایی، دمای واکنش از طریق ترمودینامیک و سینتیک نقش مهمی را در عملکرد راکتور ایفا کرده و اثر مثبتی بر درصد تبدیل متان دارد و افزایش دما باعث افزایش تبدیل متان می شود. همانطور که قبلاً نیز بیان شد مدل سازی حاضر در شرایط هم دما انجام شده و دمای محیط واکنش همواره در مقداری ثابت نگه داشته می شود. می توان چنین نتیجه گرفت که حداکثر میزان تبدیل متان در بیشترین دمای قابل تحمل راکتور قابل دسترسی است.

اثر نسبت بخار آب به متان ورودی

در شکل (5) اثر نسبت بخار آب به متان ورودی بر میزان تبدیل خروجی متان در راکتور غشایی بستر پر شده و راکتور متداول نمایش داده شده است که این نسبت در تمامی موارد 3 می باشد.



شکل 5. اثر نسبت بخار آب به متان بر میزان تبدیل متان در راکتور غشایی بستر پر شده و متداول در مراجع مختلف

یکی از پارامترهای مورد بررسی اثر نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی بر درصد تبدیل متان است. با افزایش این نسبت میزان تبدیل متان افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش میزان بخار آب علاوه بر بالا بردن هزینه‌های عملیاتی، باعث ایجاد افت فشار در راکتور و افزایش حجم راکتور 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 قرار می‌گیرد، 3 است.

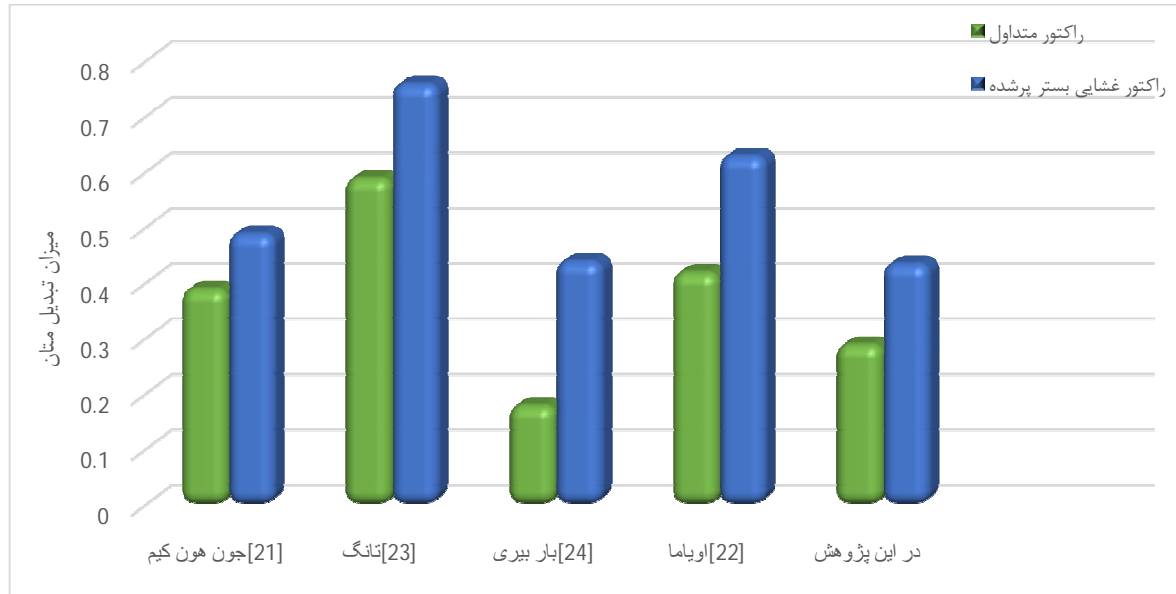
اثر فشار سمت واکنش

در شکل (6) اثر فشار سمت واکنش بر میزان تبدیل خروجی متان در راکتور غشایی بستر پر شده و راکتور متداول در فشار 0.136 [MPa] نمایش داده شده است.

اثر فشار محیط واکنش بر درصد تبدیل متان پارامتر دیگری است که مورد بررسی قرار گرفته است. با افزایش فشار محیط واکنش، درصد تبدیل متان در راکتورهای غشایی کاهش می‌یابد. این میزان کاهش اینگونه قابل توجیه است که اثر منفی که افزایش فشار از طریق تأثیر بر تعادل ترمودینامیکی بر روی درصد تبدیل متان می‌گذارد بر تأثیر مثبت افزایش فشار از طریق افزایش نفوذ هیدروژن از درون غشاء، غالب می‌شود و در نهایت با افزایش فشار درصد تبدیل متان کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که برای رسیدن به درصد تبدیل بالاتری از متان باید فشار محیط واکنش کمتری اعمال کنیم.

با بررسی نتایج خروجی از این مدل و همچنین نتایج محققان دلیل تفاوت در میزان تبدیل متان در این کارها، وجود شرایط عملیاتی متفاوت از جمله تغییرات دما، تغییرات فشار محیط واکنش و نفوذ، نسبت بخار

آب به متان ورودی، ضخامت غشاء، دبی ورودی اجزاء و گاز جارویی، اختلاف در نوع غشاء و همچنین اختلاف در مشخصات فیزیکی راکتور مورد بررسی می‌باشد.



شکل 6. اثر فشار سمت واکنش بر میزان تبدیل متان در راکتور غشایی بستری شده و متداول در مراجع مختلف

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر در مرحله اول فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب در راکتور غشایی بستر پرشده با استفاده از نرم افزار کامسول نسخه 4.4 مدل سازی گردید. میزان تبدیل متان در راکتورهای غشایی بستر پرشده حدود 0.434 بوده و در راکتورهای متداول در حدود 0.275 است. مدل پیشنهادی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی موجود در مراجع معتبر مورد ارزیابی قرار گرفته است که نتایج حاصل توافق خوبی را با نتایج تجربی نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که شرایط عملیاتی و خصوصیات فیزیکی راکتور برای هر دو مورد یکسان می‌باشد. در مرحله دوم نتایج حاصل از تحقیقات محققان در زمینه راکتورهای غشایی جمع آوری و با راکتورهای متداول مورد مقایسه قرار گرفت. این بررسی با توجه به تعادلی و برگشت پذیر بودن فرآیندها، نشان از انعطاف پذیری بالای این فرایند در راکتورهای غشایی دارد. نتایج نشان داده حاکی از این است که با استفاده از فن آوری راکتورهای غشایی می‌توان به درصد بالاتری از میزان تبدیل متان و در نتیجه جداسازی بیشتر هیدروژن در این فرایند دست یافت.



فهرست علائم و نشانه ها

K_{H_2O} : ثابت جذب برای H_2O (-)	A_r : سطح مقطع راکتور
$k_i N_i^{PD}$: شار مولی جزء i ($mol/m^2 \cdot s$)	$A(k_i)$: فاکتور پیش نمایی ضریب سرعت
$K_i P$: فشار (atm)	$A(K_x)$: فاکتور پیش نمایی ضریب جذب
Q_0 : فاکتور پیش نمایی ($mmol/cm \cdot MPa^{0.5} \cdot min$)	E_i : انرژی فعالسازی واکنش های اول و دوم و سوم (kJ/mol)
R : ثابت جهانی گازها ($J/mol \cdot K$)	E_p : انرژی فعالسازی نفوذ (kJ/mol)
R_i : سرعت تولید جزء i ($mol/g \cdot cat \cdot s$)	f_i : دبی مولی جزء i در سمت نفوذ (mol/s)
T : دما (K)	F_i : دبی مولی جزء i در سمت واکنش (mol/s)
Z : طول راکتور (m)	F : دبی مولی کل در سمت واکنش (mol/s)
ρ_B : دانسیته بستر کاتالیست (g/m^3)	k_1, k_3 : ثابت سرعت واکنش اول و سوم ($mol \cdot atm^{0.5} / g \cdot h$)
δ : ضخامت غشاء (m)	k_2 : ثابت واکنش دوم ($mol/g \cdot h \cdot atm$)
ϕ_i : قطر خارجی لوله (m)	K_1, K_3 : ثابت تعادل واکنش اول و سوم (atm^2)
v_{ij} : ضریب استوکیومتری جزء i در معادله j	K_2 : ثابت تعادل واکنش دوم (-)
	$K_{CH_2}, K_{CH_4}, K_{CO}$: ثابت جذب برای H_2 و CH_4 , CO (bar^{-1})

منابع

1. James A. Lu. Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming. Thesis of Master of Science in Chemical Engineering. Submitted to the Faculty Of the WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2006.
2. Ohmori W Yu. and Yamamoto T. and Endo A. and Nakaiwa M. and Hayakawa T. and Itoh N., Simulation of a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production, Applied Catalysis A, Vol.30,2005, pp 101-107.
3. پرهیزگار، هاجر. مدل سازی راکتور غشایی فرایند SMR. پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، 1385.
4. Chen Z. and P. Prasad P. and Yan Y. and Elnashaie S., Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer, FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, Vol. 83, 2008, pp 235-252.
5. Abashar M.E.E., Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors, HYDROGEN ENERGY, Vol. 29, 2004, pp 799-808.
6. Yu W. and Ohmoria T. and Yamamota T. and Endoa A. and Nakaiwaa M. and Hayakawaa T. and Itoh N., Simulation of a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, pp 1071-1079.
7. Xu J. and Froment G. F., Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, AIChE Journal, Vol. 35, 1989, pp88-96.
8. oklany J.S. and HOU, K. and Hughes R., A simulative compareson of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane, APPLIED CATALYSIS, Vol.170, 1998, pp 13-22.
9. Nan Beurden P., ON THE CATALYTIC ASPECTS OF STEAM-METHANE REFORMING", ENC, 2004.
10. اجتماعی، محبوبه. و چرچی، نازنین. و توکلی، اکرم. و بابالو، علی اکبر. و بیاتی، بهروز. کارایی راکتورهای غشایی در فرایندهای ایزومریزاسیون. فصلنامه تخصصی فرایند، 1391. شماره 39. 67-58.
11. McLeary E.E. and Jansen J.C. and Kapteijn F., Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 90, 2006, pp 198-220.
12. Sanchez Marcano J.G. and Tsotsis T.T., Introduction, in:Catalytic Membranes and Membrane Reactors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004, pp 1-14.
13. Bobrov V.S. and Digurov N.G. and Skudin V.V., Propane dehydrogenation using catalytic membrane, Journal of Membrane Science, Vol. 253, 2005, pp 233-242.
14. Marcano J.G.S. and Tsotsis T.T., Catalytic membranes and membrane reactors, Wiley-VCH, 2002.
15. Basile A. and Gallucci F., Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection, Wiley, 2010.
16. McLeary E.E. and Kapteijn F., Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress andprospects Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 90, 2006, pp 198-220.
17. Al-Juaied M.A. anf Lafarga D. and Varma A., Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model, Chemical Engineering Science, Vol.56, 2006, pp 395-402.
18. Shu J. and Grandjean B. P.A. and Kaliaguine S., Methane steam reforming in asymmetric Pd-Ag/ prous SS membrane reactors, APPLIED CATALYSIS, Vol.119, 1994, pp 305-325.



19. Lin Y. M. and Liu. S.L. and Chuang C.H. and Chu Y.T., Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming Experimental and modeling, *Catalysis Today*, Vol.82, 2003, pp 127-139.
20. Gallucci F. and Paturzo L. and Famà A. and Basile A., Experimental Study of the Methane Steam Reforming Reaction in a Dense Pd/Ag Membrane Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.43,2004, pp 928-933.
21. KIM J. H. and CHOI B.S. and YI J., Modified Simulation of Methane Steam Reforming in Pd- Membrane/ Packed- Bed Type Reactor, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.32, 1999, pp 760-769.
22. Hacırlıoğlu P. and Gu Y. and Oyama S. T., Studies of the Methane Steam Reforming Reaction at High Pressure in a Ceramic Membrane Reactor, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol.15, 2006, pp 73-81.
23. Tong J. and Matsumura Y. and Soda H. and Haraya K., Experimental Study of Steam Reforming of Methane in a Thin (6 μ m) Pd-Based Membrane Reactor, *American Chemical Society*, Vol.44, 2005, pp 1454-1465.
24. Barbieri G. and Di Maio F. P., Simulation of the Methane Steam Re-forming Process in a Catalytic Pd-Membrane Reactor, *American Chemical Society*, Vol.36, 1997, pp 2121-2127.