

## مدل سازی عملکرد راکتور غشایی در فرآیند تولید گاز سنتز

مریم سعدی<sup>1\*</sup>، سعید پاک سرشت<sup>2</sup>

<sup>1</sup> پژوهشگاه صنعت، پژوهشکده توسعه فرآیند و فناوری تجهیزات، تهران، ایران

<sup>2</sup> پژوهش و توسعه شرکت ملی گاز ایران، تهران، ایران

دریافت: 94/3/18 پذیرش: 94/9/10

### چکیده

در این پژوهش، یک مدل ریاضی جامع و کارا به منظور پیش‌بینی عملکرد راکتور غشایی در فرآیند تولید گاز سنتز توسعه داده شده است. در راکتور غشایی مورد مطالعه، خوراک متان و بخار آب به داخل لوله و هوا به درون پوسته وارد می‌شود. در این مدل، پدیده نفوذ اکسیژن از دیواره غشاء و واکنش‌های موثر در تولید گاز سنتز لحاظ شده است. پس از نوشتن موازنه‌های جرم و انرژی در دو سمت لوله و پوسته، کد کامپیوتری جهت حل هم‌زمان معادلات حاکم در محیط MATLAB توسعه داده شده است. مدل ریاضی تهیه شده قادر است تغییرات غلظت اجزاء مختلف گازی و تغییرات دمایی را در طول راکتور در دو سمت لوله و پوسته پیش‌بینی نماید. به منظور ارزیابی صحت مدل ریاضی، نتایج مدل‌سازی با اطلاعات مراجع مقایسه شده و خطای نسبی مدل محاسبه گردید. نزدیکی بسیار زیاد پیش‌بینی‌های مدل و داده‌های موجود در مراجع، موید دقت بالای مدل‌سازی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** مدل‌سازی ریاضی، راکتور غشایی، گاز سنتز، نفوذ اکسیژن، متان

### مقدمه

به دلیل فراوانی منابع گاز طبیعی، کاهش ذخایر نفتی و تقاضای روزافزون برای دستیابی به سوخت‌های تمیز و مقرون به صرفه، استفاده بهینه و اقتصادی از گاز طبیعی امروزه مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. فرآیند تبدیل گاز طبیعی که جزء عمده آن را متان تشکیل می‌دهد، به سوخت مایع به دو روش مستقیم و غیرمستقیم طبقه‌بندی می‌شود [1]. در روش مستقیم، متان در اثر واکنش‌های اکسیداسیون مستقیم به فرآورده‌هایی نظیر اتیلن، متانول و یا فرمالدئید تبدیل می‌گردد. در روش غیرمستقیم ابتدا متان به گاز سنتز (ترکیبی از  $H_2$  و  $CO$ ) تبدیل شده و سپس از گاز سنتز تولیدی فرآورده‌های با ارزش تری نظیر سوخت‌های مایع و متانول تهیه می‌نمایند.

\* sadim@ripi.ir

در صورت استفاده از روش اکسیداسیون جزئی<sup>1</sup> متان، هزینه تولید گاز سنتز به دلیل عدم نیاز به منبع انرژی خارجی، به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. با این حال یکی از مشکلات موجود در این روش، مساله انتقال حرارت در حرارت در دماهای بالا می‌باشد [2-4]. با توجه به گرمازا بودن واکنش، با آزاد شدن حرارت، دمای سیستم ناگهان افزایش یافته و از کنترل خارج می‌گردد. لذا در این روش طراحی راکتور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی دیگر از مشکلات موجود در واکنش تولید گاز سنتز از روش اکسیداسیون جزئی، مساله خالص سازی است. در صورت استفاده از هوا به عنوان منبع اکسیژن، لازم است نیتروژن از محصولات جدا شود. با توجه به اینکه جداسازی نیتروژن از محصولات بسیار پرهزینه است، خالص سازی اکسیژن به عنوان خوراک ورودی ترجیح داده می‌شود [5].

با توجه به مشکلات فوق، ایده استفاده از راکتورهای غشایی<sup>2</sup> مطرح گردید. در این راکتورها که دو فرآیند جداسازی و واکنش هم‌زمان صورت می‌گیرد، اجزاء واکنش دهنده با هم تماس مستقیم نداشته و به طور جداگانه به دو سمت غشاء تزریق می‌شوند و در اثر نفوذ یکی از اجزاء به سوی دیگر، تماس برقرار شده و واکنش انجام می‌شود [6]. در صورت استفاده از این راکتورها در فرآیند تولید گاز سنتز، تماس اکسیژن با متان محدود است. لذا با به کارگیری این روش گزینش پذیری محصولات به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [7 و 8]. در برخی از واکنش‌های کاتالیستی، جنس غشاء را به گونه‌ای در نظر می‌گیرند که علاوه بر قابلیت عبوردهی انتخابی، خاصیت کاتالیزوری برای انجام واکنش را نیز دارا باشد که از این بین می‌توان به واکنش‌های OCM و تولید گاز سنتز اشاره نمود [9].

با توجه به رشد روز افزون کاربرد راکتورهای غشایی در صنعت، محققان مختلفی عملکرد این راکتورها را به صورت تجربی و تئوری (مدل سازی) برای فرآیندهای مختلفی نظیر ریفرمینگ بخار آب متان<sup>3</sup>، واکنش شیفت آب-گاز<sup>4</sup> و واکنش اکسیداسیون جزئی متان مورد مطالعه قرار داده‌اند [10-17].

بنابراین، با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این نسل از راکتورها که راه را برای کاربرد آنها در صنایع مختلف هموار می‌سازد، توسعه یک مدل ریاضی جامع با هدف در اختیار داشتن ابزاری قدرتمند به منظور پیش‌بینی عملکرد و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی جهت دستیابی به محصولی با خواص دلخواه، از اهمیت بالایی برخوردار است. لذا در این پژوهش پدیده نفوذ اکسیژن و واکنش تولید گاز سنتز در راکتور غشایی با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از واکنش‌های محتمل، از دیدگاه ریاضی مورد بررسی قرار گرفته و یک مدل ریاضی جامع و کارا جهت مدل سازی آن توسعه داده شده است. با استفاده از مدل سازی انجام گرفته در این پژوهش، می‌توان تاثیر شرایط مختلف عملیاتی بر عملکرد راکتور غشایی را مطالعه کرد و بر اساس نتایج به دست آمده، شرایط بهینه عملیاتی را برای رسیدن به محصول مورد نظر تعیین نمود.

<sup>1</sup> Partial Oxidation (POX)

<sup>2</sup> Membrane reactor

<sup>3</sup> Methane Steam Reforming

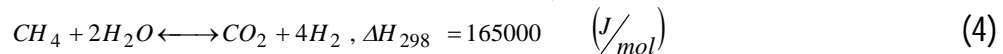
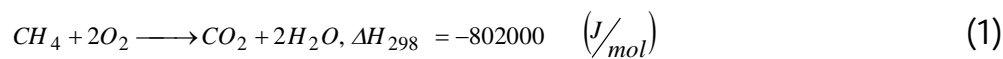
<sup>4</sup> Water Gas Shift Reaction



### بخش تئوری

راکتور غشایی مورد مطالعه جهت تولید گاز سنتز در این تحقیق، راکتور غشاء چگال از جنس پروسکایت<sup>1</sup> با خاصیت عبوردهی گزینشی اکسیژن می باشد که هوا به درون پوسته و گاز متان همراه با بخار آب درون لوله غشاء وارد می شود. سپس اکسیژن موجود در هوا به صورت انتخابی با عبور از دیواره غشاء، با متان واکنش می دهد.

برای مدل سازی راکتور غشایی، لازم است مجموعه واکنش های روی داده در آن مورد بررسی قرار گیرد. De Groote و Froment [18] مجموعه ای از چهار واکنش اصلی زیر را در فرآیند تولید گاز سنتز معرفی نمودند:



روابط مختلفی جهت محاسبه سرعت واکنش های بالا در مقالات ارائه شده است که می توان به مطالعات سینتیکی Hoang و همکاران [10]، De Groote و Froment [18] و همچنین Xu و Froment [19] اشاره نمود. در این پژوهش، روابط سینتیکی زیر جهت محاسبه سرعت واکنش های چهارگانه مورد استفاده قرار گرفته است [10 و 18]:

$$R_1 = \frac{k_1 P_{CH_4} P_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_{CH_4}^C P_{CH_4} + K_{O_2}^C P_{O_2}^{1/2})^2} \quad (5)$$

$$R_2 = \frac{(k_2 / P_{H_2}^{2.5})(P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_{eq2})}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \quad (6)$$

$$R_3 = \frac{(k_3 / P_{H_2})(P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_{eq3})}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \quad (7)$$

$$R_4 = \frac{(k_4 / P_{H_2}^{3.5})(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4 P_{CO_2} / K_{eq4})}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \quad (8)$$

### مدل سازی ریاضی

برای مدل سازی فرآیند، لازم است معادلات بقای جرم (برای اجزاء مختلف) و انرژی در دو سمت لوله و پوسته نوشته شود. برای توسعه مدل راکتور غشایی از تغییرات دما و غلظت در جهت شعاعی صرف نظر گردید و جریان اجزاء گازی در جهت محوری در دو سمت پوسته و لوله، به صورت جریان لوله ای در نظر

<sup>1</sup> Dense Perovskite Type Membrane Reactor

گرفته شد. موازنه جرم اجزاء مختلف و همچنین موازنه انرژی در دو سمت لوله و پوسته در ادامه ارائه شده است.

تغییرات جرمی اجزاء گازی در سمت لوله ناشی از نفوذ اکسیژن از پوسته به لوله و انجام واکنش می‌باشد. لازم به ذکر است که به دلیل نفوذ گاز اکسیژن به تنهایی از دیواره غشاء، ترم نفوذ برای همه اجزاء گازی برابر صفر بوده و برای گاز اکسیژن از طریق رابطه 10 محاسبه می‌شود [3]. موازنه جرمی اجزاء مختلف در سمت لوله به شرح زیر می‌باشد:

$$\frac{dF_i}{dz} = (1 - \varepsilon_B) A \rho_S \sum_{k=1}^{N_R} (v_{ik} R_k) + A_m N_i; \quad i = CH_4, CO_2, H_2, CO, H_2O, O_2 \quad (9)$$

$$N_{O_2} = \frac{A_1 e^{-E_a/RT} \bar{T}}{\delta} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{shell}}{P_{O_2}^{tube}}\right); \quad N_{i \neq O_2} = 0 \quad (10)$$

در رابطه بالا،  $\bar{T}$  متوسط دمای لوله و پوسته در هر نقطه از راکتور می‌باشد. مقادیر پارامترهای  $E_a$  و  $A_1$  نیز برای غشاء پروسکایتی مورد مطالعه در این پژوهش برابر  $63000$  (J/mol) و  $7.34 \times 10^{-7}$  (mol/(m.s.K)) می‌باشد [11].

موازنه انرژی در سمت لوله دربرگیرنده گرمای واکنش، گرمای تبدیلی بین پوسته و لوله و انرژی حاصل از نفوذ اکسیژن از دیواره غشاء می‌باشد. موازنه انرژی در سمت لوله راکتور غشایی به صورت روابط زیر ارائه می‌گردد:

$$\frac{dT_{tube}}{dz} = \frac{1}{\sum_i^6 F_i C_{p_i}} [\rho_S (1 - \varepsilon_B) A \sum_k^{N_R} (-\Delta H_k R_k) - q + A_m N_{O_2} \Delta H_{O_2}] \quad (11)$$

$$q = \frac{A_m k_m}{x_m} (T_{tube} - T_{shell}) \quad (12)$$

موازنه‌های جرم و انرژی برای اجزاء اکسیژن و نیتروژن در سمت پوسته (تنها اجزاء موجود در سمت پوسته راکتور) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{dG_{O_2}}{dz} = -A_m N_{O_2}; \quad \frac{dG_{N_2}}{dz} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{dT_{shell}}{dz} = \frac{q}{\sum_i G_i C_{p_i}}, \quad i = O_2, N_2 \quad (14)$$

شرایط مرزی مورد استفاده برای حل معادلات به شرح زیر می‌باشد:

$$F_i |_{z=0} = F_{0_i}, \quad i = O_2, CO_2, CO, H_2, H_2O, CH_4, \quad G_i |_{z=0} = G_{0_i}, \quad i = N_2, O_2 \quad (15)$$

$$T_{tube} |_{z=0} = T_{in, tube}, \quad T_{shell} |_{z=0} = T_{in, shell} \quad (16)$$

برای مدل‌سازی سیستم، کد کامپیوتری شامل روابط ریاضی ارائه شده در بالا، در محیط نرم‌افزار MATLAB توسعه داده شد. برنامه تهیه شده از طریق حل هم‌زمان معادلات دیفرانسیلی معرفی شده، قادر

است علاوه بر تغییرات غلظت اجزاء مختلف در دو سمت لوله و پوسته، تغییرات دما را نیز در طول راکتور پیش‌بینی نماید.

### نتایج و بحث

پس از معرفی دقیق مدل ریاضی توسعه داده شده در این پژوهش، به منظور اطمینان از صحت مدل‌سازی انجام گرفته، نتایج حاصل از مدل توسعه داده شده با نتایج گزارش شده در مقالات مقایسه می‌گردد. مقادیر پارامترهای سینتیکی، ثوابت تعادل، ثوابت جذب و اطلاعات ورودی که برای اجرای برنامه مورد نیاز است، به همراه واحدهای مربوطه به ترتیب در جداول 1 تا 4 ارائه شده است [10، 11 و 20].

جدول 1. پارامترهای سینتیکی

انرژی اکتیواسیون (J/mol)	$k_{0i}$ (mol/(kgcat.s))	شماره واکنش
30800	$3.287 \cdot 10^2 \text{ bar}^{-1.5}$	1
240100	$1.17 \cdot 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$	2
67130	$5.54 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-1}$	3
243900	$2.83 \cdot 10^{14} \text{ bar}^{0.5}$	4

جدول 2. ثوابت تعادل

$K_{eq}$	شماره واکنش
$K_{eq_2} = \exp\left(-\frac{26830}{T} + 30.114\right), \text{ bar}^2$	2
$K_{eq_3} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4.036\right)$	3
$K_{eq_4} = \exp\left(-\frac{22430}{T} + 26.078\right), \text{ bar}^2$	4

جدول 3. ثوابت جذب

$\Delta H_i$ (J/mol)	$K_{0i}$ ( $\text{bar}^{-1}$ )	جزء
-36330	$2.02 \times 10^{-3}$	متان (احتراق)
-57970	$7.4 \times 10^{-5} \text{ bar}^{0.5}$	اکسیژن (احتراق)
-38280	$6.65 \times 10^{-4}$	متان (احتراق)
-70650	$8.23 \times 10^{-5}$	اکسیژن (احتراق)
-82900	$6.12 \times 10^{-9}$	هیدروژن
88680	$1.77 \times 10^5 \text{ bar}$	بخار آب

جدول 4. اطلاعات مورد استفاده به عنوان ورودی مدل

مقدار	واحد	پارامتر
12	mm	شعاع داخلی راکتور
5	mm	ضخامت دیواره غشاء
5	micron	ضخامت لایه متراکم غشاء
0.43	---	تخلخل بستر
2100	( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	دانسیته کاتالیست

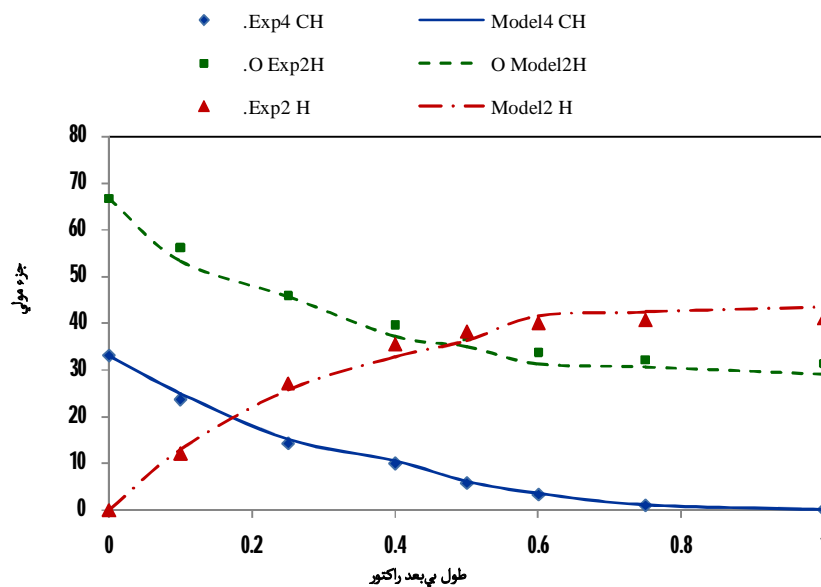
به منظور ارزیابی مدل سازی انجام شده در این پژوهش، کد کامپیوتری با استفاده از اطلاعات جداول بالا اجرا شد و پیش بینی های مدل در خصوص مینیمم اکسیژن مورد نیاز و میزان هیدروژن و منوکسید کربن تولیدی در دماهای مختلف در درصد تبدیل متان برابر 99.4% با اطلاعات گزارش شده در مرجع [11]، در جدول 5 مقایسه گردید.

جدول 5. مینیمم اکسیژن مورد نیاز و هیدروژن و منوکسید کربن تولیدی در دماهای مختلف (درصد تبدیل متان 99.4%)

خطای نسبی (%)	هیدروژن و منوکسید کربن تولیدی (mol/s)		خطای نسبی (%)	مینیمم اکسیژن مورد نیاز در ورودی (mol/s)		دمای ورودی (K)
	نتایج مرجع [11]	پیش بینی های مدل		نتایج مرجع [11]	پیش بینی های مدل	
3.84	104.02	108.01	8.51	27.5	25.16	700
4.26	108.21	112.82	7.79	26.2	24.16	800
3.81	111.70	115.96	7.80	24.5	22.59	900
3.02	115.05	118.53	8.33	22.7	20.81	1000
2.50	118.21	121.17	8.75	20.8	18.98	1100
2.64	121.60	124.81	6.03	18.9	17.76	1200
1.55	123.97	125.89	3.31	17.2	16.63	1300

اعداد ارائه شده در جدول بالا موید این مطلب است که مدل توسعه داده شده، قادر است عملکرد راکتور غشایی را در فرآیند تولید گاز سنتز با دقت قابل قبولی پیش‌بینی نماید و حداکثر خطای نسبی مدل برای پیش‌بینی مینیموم اکسیژن مورد نیاز و میزان هیدروژن و منوکسیدکربن تولیدی به ترتیب برابر 8.75% و 4.26% می‌باشد.

به منظور ارزیابی بیشتر مدل ریاضی توسعه داده شده در این پژوهش، نتایج مدل با داده‌های تجربی ارائه شده در مرجع [10] نیز مقایسه شده است که نتایج این مقایسه در شکل 1 رسم شده است. مطابق این شکل، نتایج مدل با داده‌های تجربی ارائه شده در مقاله همخوانی بسیار خوبی دارد و مدل توسعه یافته در این پژوهش، به خوبی قادر است تغییرات غلظت اجزاء گازی را در سمت لوله راکتور غشایی پیش‌بینی نماید. حداکثر خطای نسبی مدل برای تخمین درصد مولی متان، هیدروژن و بخار آب به ترتیب برابر 5.52%، 5.08% و 4.87% می‌باشد.



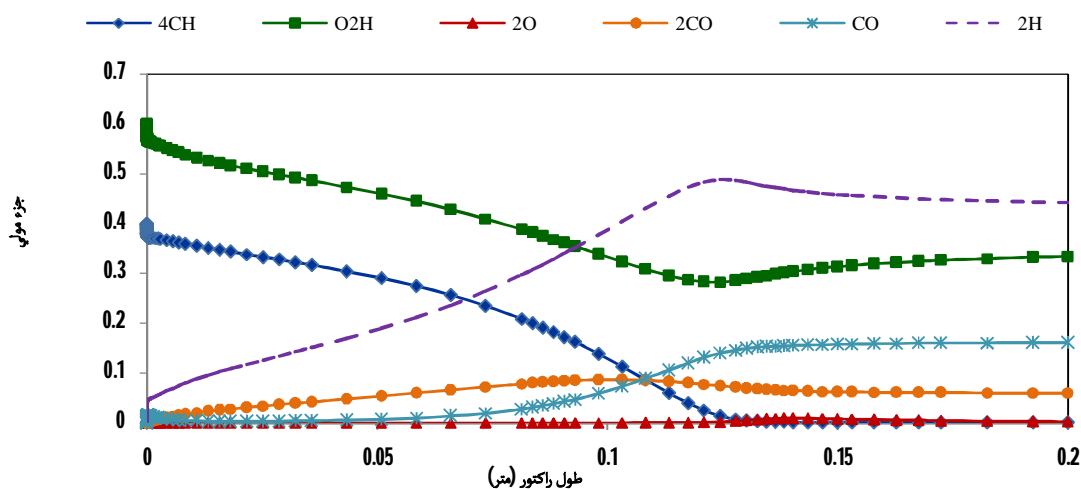
شکل 1. مقایسه نتایج مدل با داده‌های تجربی [10] در خصوص تغییرات غلظت اجزاء مختلف در طول راکتور

نتایج ارائه شده در جدول 5 و شکل 1، نشان دهنده دقت بالای مدل می‌باشد. بنابراین، می‌توان از مدل توسعه داده شده به منظور پیش‌بینی عملکرد راکتور غشایی در فرآیند تولید گاز سنتز استفاده نمود.

پس از اطمینان از دقت مدل‌سازی انجام شده، عملکرد راکتور غشایی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در شکل 2-الف، تغییرات غلظت اجزاء مختلف گازی در سمت لوله در طول راکتور رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، درصد مولی متان در طول راکتور به تدریج کم شده و مقدار آن در نهایت به صفر می‌رسد که این به معنای مصرف همه متان ورودی طی واکنش‌های موثر می‌باشد. همچنین با دقت در شکل درمی‌یابیم که غلظت اکسیژن همواره در داخل لوله بسیار جزئی است. بنابراین اکسیژن تنها به اندازه مورد

نیاز برای شرکت در واکنش‌ها از غشاء نفوذ می‌نماید که خود تایید کننده ادعای عدم وجود اکسیژن اضافی در محیط واکنش جهت تولید محصولات غیر دلخواه در صورت استفاده از راکتور غشایی می‌باشد. به علاوه تا قبل از اتمام متان، با افزایش طول راکتور، میزان آب به دلیل شرکت در واکنش‌ها کاهش یافته و درصد هیدروژن، دی‌اکسیدکربن و منوکسیدکربن افزایش می‌یابد. پس از مصرف همه متان ورودی، غلظت اجزاء مختلف گازی تغییر ناچیزی می‌کند. در این حالت میزان دی‌اکسیدکربن و هیدروژن کاهش و غلظت منوکسید کربن و آب در طول راکتور افزایش می‌یابد.

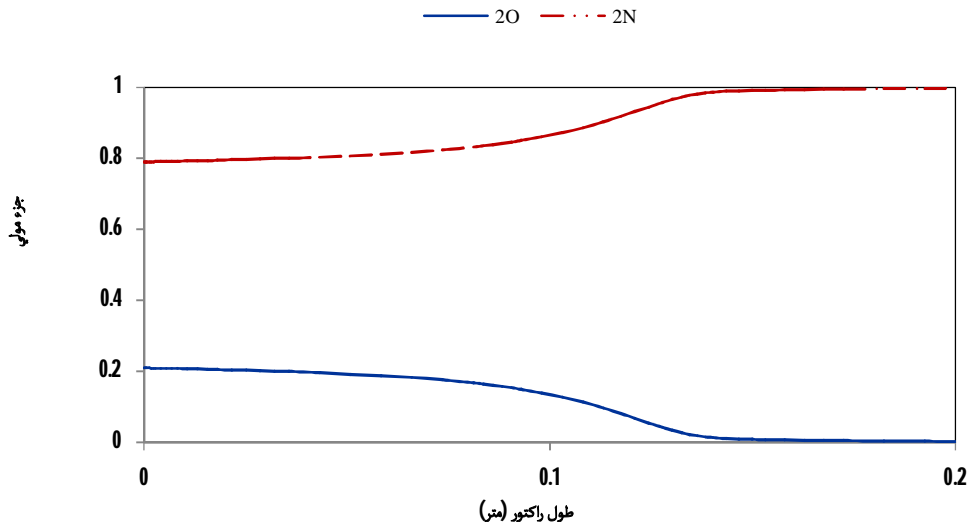
نتایج مربوط به تغییرات درصد مولی اجزاء گازی در پوسته راکتور در شکل 2-ب نشان داده شده است. مطابق انتظار، در طول راکتور به دلیل نفوذ اکسیژن از درون پوسته به داخل لوله، جزء مولی اکسیژن در پوسته کاهش و جزء مولی نیتروژن افزایش می‌یابد. در نهایت پس از نفوذ همه اکسیژن موجود در سمت پوسته به سمت لوله، غلظت اکسیژن در سمت پوسته صفر می‌شود. در این حالت، درصد مولی نیتروژن در سمت پوسته برابر یک می‌گردد.



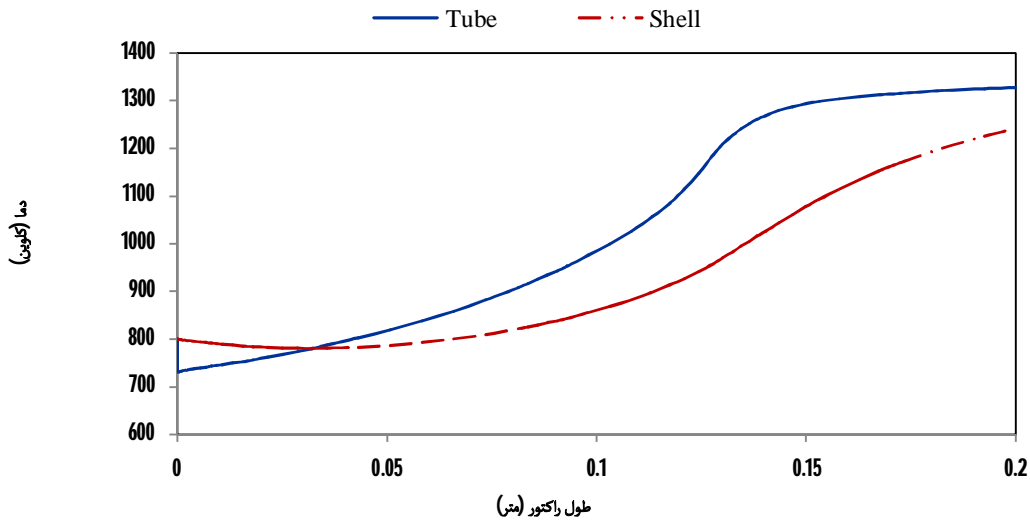
شکل 2. الف ترکیب اجزاء گازی در سمت لوله در طول راکتور  
(دما 800 K، فشار 14 bar و  $CH_4/H_2O/O_2=40/60/26.2$  mol/s)

تغییرات دمایی لوله و پوسته راکتور در شکل 3 نمایش داده شده است. همان‌گونه که پیش‌بینی می‌گردید در طول راکتور و با انجام واکنش‌های تولید گاز سنتز، دمای هر دو ناحیه افزایش می‌یابد. به دلیل وقوع واکنش‌های تولید گاز سنتز در سمت لوله، دمای این ناحیه بیشتر از دمای سمت پوسته افزایش می‌یابد. همچنین در قسمت ابتدایی راکتور و پیش از اتمام متان، دمای سمت لوله با شیب بیشتری افزایش می‌یابد، ولی در نیمه انتهایی راکتور ( $x > 0.13$  m)، به دلیل مصرف کامل متان، افزایش دمای سمت لوله با شدت کم‌تری روی می‌دهد.





شکل 2. ب ترکیب اجزاء گازی در سمت پوسته در طول راکتور  
(دما 800 K، فشار 14 bar و  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=40/60/26.2 \text{ mol/s}$ )

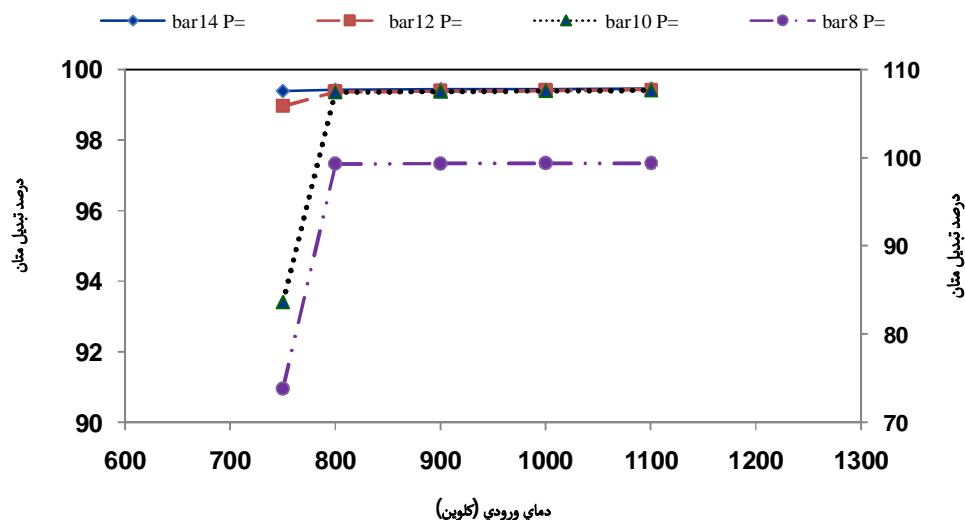


شکل 3. تغییرات دمای لوله و پوسته بر حسب طول راکتور  
(دما 800 K، فشار 14 bar و  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=40/60/26.2 \text{ mol/s}$ )

### تأثیر تغییرات دما و فشار روی نتایج مدل سازی

در ادامه به منظور مطالعه اثر دما و فشار بر روی عملکرد راکتور غشایی، دمای جریان ورودی و فشار به ترتیب در محدوده 750-1100 K و 8-14 bar تغییر داده شد و به ازای این مقادیر، کد کامپیوتری توسعه داده شده، اجرا گردید. نتایج این بررسی در شکل های 4 تا 6 ارائه شده است.

تغییرات درصد تبدیل متان بر حسب دما در فشارهای مختلف در شکل 4 رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در محدوده دمایی 800 تا 1100 K، در همه فشارها با افزایش دما، درصد تبدیل متان در خروجی راکتور به میزان بسیار جزئی در محدوده 99.3% (دمای 800 K و فشار 8 bar) تا 99.46% (دمای 1100K و فشار 14 bar) افزایش می‌یابد. در دمای 750 K وضعیت کمی متفاوت است. به گونه‌ای که در این دما با افزایش فشار، تغییرات درصد تبدیل متان با شیب زیادی صورت می‌گیرد و از مقدار 73.84% در فشار 8 bar به 99.38% در فشار 14 bar می‌رسد. در مورد دلیل این تغییرات می‌توان گفت که با افزایش فشار ورودی، فشار جزئی اکسیژن در سمت پوسته افزایش می‌یابد. لذا، نیروی محرکه جهت نفوذ اکسیژن و به تبع آن میزان نفوذ اکسیژن از پوسته به داخل لوله بیشتر می‌شود. با افزایش نفوذ اکسیژن و به دنبال آن افزایش اکسیژن در دسترس جهت شرکت در واکنش‌های موثر، بر شدت وقوع واکنش‌ها افزوده می‌شود. بنابراین، درصد تبدیل متان افزایش می‌یابد. با توجه به شکل کاملاً مشخص است که با کاهش دمای ورودی به مقدار 750 K، تبدیل متان نسبت به دماهای بالاتر کمتر اتفاق می‌افتد که این اختلاف در فشار 8 bar با میزان تبدیل 73.84%، بسیار قابل توجه می‌باشد.

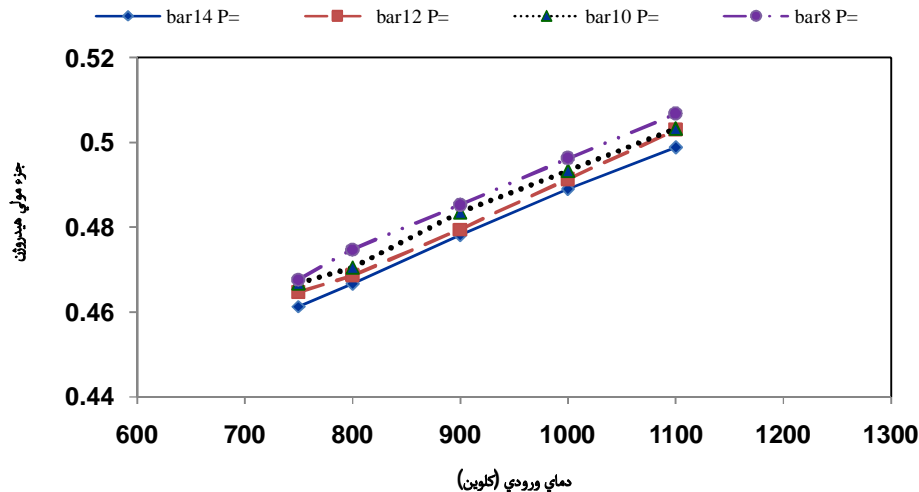


شکل 4. تغییرات درصد تبدیل متان بر حسب دمای ورودی در فشارهای مختلف

( $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=40/60/26.2 \text{ mol/s}$ ، نمایش تغییرات متان در فشار 8 bar روی محور عمودی دوم)

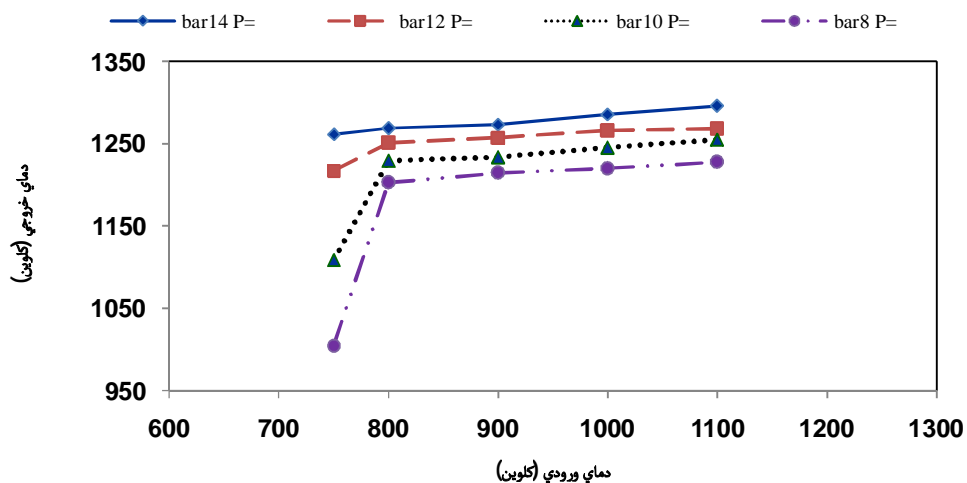
پیش‌بینی‌های مدل در خصوص تاثیر دما و فشار ورودی بر جزء مولی هیدروژن در جریان خروجی از راکتور در سمت لوله، در شکل 5 رسم شده است. مطابق شکل، با افزایش دمای ورودی در صورت ثابت ماندن فشار، جزء مولی هیدروژن تولیدی افزایش می‌یابد. افزایش دمای ورودی به معنای بالاتر بودن آنتالپی جریان ورودی به راکتور و به تبع آن افزایش دمای بستر می‌باشد. این عامل باعث افزایش شدت نفوذ اکسیژن از دیواره غشاء و به تبع آن افزایش میزان تولید هیدروژن می‌گردد [10]. تغییر فشار، تاثیر قابل توجهی بر جزء

مولی هیدروژن ندارد و به میزان جزئی باعث افزایش جزء مولی هیدروژن می‌شود که می‌توان آن را به تاثیر فشار بر روی تعادل واکنش‌های رفت و برگشتی مرتبط دانست.



شکل 5. تاثیر دمای ورودی بر جزء مولی هیدروژن در فشارهای مختلف ( $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=40/60/26.2 \text{ mol/s}$ )

تاثیر فشار و دمای ورودی بر دمای خروجی از راکتور در شکل 6 نمایش داده شده است. میزان افزایش دما ارتباط مستقیمی با روند پیشرفت واکنش‌ها و یا به عبارت دیگر درصد تبدیل متان دارد. بنابراین، انتظار می‌رود با افزایش دما در یک فشار ثابت، دمای خروجی از راکتور افزایش یابد. همچنین با افزایش فشار در یک دمای ثابت، به دلیل بالاتر بودن درصد تبدیل متان، انتظار می‌رود دمای خروجی از راکتور افزایش یابد که نتایج شکل 6 کاملاً این مسأله را تایید می‌نماید. همان‌گونه که در شکل 4 نیز مشاهده گردید، در دمای 750 K در دو فشار 8 و 10 bar، درصد تبدیل متان پایین است. لذا دمای خروجی از راکتور که نسبت مستقیمی با پیشرفت واکنش‌ها و درصد تبدیل متان دارد، در این دما برای دو فشار ذکر شده نسبت به سایر دماهای ورودی با اختلاف نسبتاً زیادی، پایین‌تر می‌باشد.



شکل 6. تاثیر دمای ورودی بر دمای خروجی در فشارهای مختلف ( $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=40/60/26.2 \text{ mol/s}$ )

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، راکتور غشایی مورد استفاده در فرآیند تولید گاز سنتز از دیدگاه ریاضی مورد بررسی قرار گرفت و کد کامپیوتری جهت پیش‌بینی عملکرد راکتور غشایی در محیط نرم‌افزار MATLAB توسعه داده شد. مدل ریاضی توسعه داده شده، قادر است غلظت اجزاء مختلف گازی و تغییرات دما را در طول راکتور در دو سمت لوله و پوسته پیش‌بینی نماید. همچنین عملکرد راکتور غشایی در شرایط عملیاتی مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد در محدوده دمایی 800-1100 K، تغییر فشار، تاثیر چندانی بر درصد تبدیل متان ندارد و با افزایش دما، دمای جریان خروجی و جزء مولی هیدروژن در خروجی راکتور افزایش می‌یابد. در محدوده دمایی 750-800 K، این تغییرات با شیب بسیار زیادی روی می‌دهد و در دمای 750 K، درصد تبدیل متان در فشار عملیاتی 8 bar پایین و برابر 73.84% است. از مدل توسعه داده شده که دربرگیرنده پدیده نفوذ اکسیژن و واکنش‌های موثر در شرایط غیر همدمای می‌باشد، می‌توان برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه به منظور دستیابی به محصولی با غلظت دلخواه استفاده نمود.

## علائم اختصاری

$A$ : سطح مقطع راکتور ( $m^2$ )	$K_{eq}$ : ثابت تعادل ( $bar^2$ )
$A_m$ : سطح غشاء در واحد طول راکتور ( $m^2/m$ )	$N$ : شدت جریان عبوری از دیواره غشاء ( $mol/(m^2.s)$ )
$A_1$ : ثابت تابع نمایی در رابطه نفوذ اکسیژن ( $mol/(m.s.K)$ )	$P_i$ : فشار جزئی جزء $i$ ( $bar$ )
$C_{p_i}$ : ظرفیت حرارتی جزء $i$ ( $J/(mol.K)$ )	$q$ : حرارت انتقال یافته بین لوله و پوسته ( $J/(mol.s)$ )
$E$ : انرژی اکتیواسیون ( $J/mol$ )	$R$ : ثابت گازها ( $J/(mol.K)$ )
$F$ : جریان مولی در سمت لوله ( $mol/s$ )	$R_i$ : شدت وقوع واکنش $i$ ( $mol/(kgcat.s)$ )
$G$ : جریان مولی در سمت پوسته ( $mol/s$ )	$T$ : دما ( $K$ )
$k_i$ : ثابت شدت واکنش ( $mol/(kgcat.s)$ )	$\bar{T}$ : دمای متوسط ( $K$ )
$k_m$ : ضریب هدایت حرارتی متوسط ( $J/(m.s.K)$ )	$x_m$ : ضخامت دیواره غشاء ( $m$ )
$K$ : ثابت جذب ( $bar^{-1}$ )	$z$ : طول راکتور ( $m$ )

## علائم یونانی:

$\epsilon_B$ : تخلخل بستر	$\rho_s$ : دانسیته کاتالیست ( $kg/m^3$ )
$U_{i,k}$ : ضریب استوکیومتری جزء $i$ در واکنش $k$	$\Delta H$ : گرمای واکنش ( $J/mol$ )

## منابع

- Dong H., Xiong G., Shao z., Liu Sh., Yang W., Partial Oxidation of Methane to Syngas in a Mixed-Conducting Oxygen Permeable Membrane Reactor, Chinese Science Bulletin, Vol. 45, pp. 224-226, 2000.
- Balachandran U., Dusek J.T., Mieville J.T., Poeppe R.B., Kleetsch M.S., Pei S., Kobylinski T.P., Udovich C.A., Bose A.C., Dence Ceramic Membranes for Partial Oxidation of Methane to Syngas, Applied Catalysis A. General, Vol. 133, pp. 19-29, 1995.



3. Tsai Ch.Y., Dixon A.G., Moser W.R., Ma Y.H., Dense Perovskite Membrane Reactors for Partial Oxidation of Methane to Syngas, *AIChE Journal*, Vol. 43, pp. 2741-2750, 1997.
4. Sammells A.F., Schwartz M., Mackey R.A., Barton T.F., Peterson D.R., Catalytic Membrane Reactors for Spontaneous Synthesis Gas Production, *Catalysis Today*, Vol. 56, pp. 325-328, 2000.
5. Shao Z., Xiong G., Dong H., Yang W., Lin L., Synthesis, Oxygen Permeation Study and Membrane Performance of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Oxygen-Permeable Dense Ceramic Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Separation and Purification Technology*, Vol. 25, pp. 97-116, 2001.
6. Sanchez Marcano J.G., Tsotsis T.T., *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
7. Kao Y.K., Lei L., Lin Y.S., A Comparative Simulation Study on Oxidative Coupling of Methane in Fixed-Bed and Membrane Reactors, *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. 36, pp. 3583-3593, 1997.
8. Hickman D.A., Schmidt L.D., Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane, *Science*, Vol. 259, pp. 343-346, 1993.
9. Nozaki T., Yamazaki O., Omata K., Fujimoto K., Selective Oxidative Coupling of Methane with Membrane Reactor, *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, pp.2945-2950, 1992.
10. Hoang D.L., Chan S.H., Ding O.L., Kinetic Modeling of Partial Oxidation of Methane in an Oxygen Permeable Membrane Reactor, *Chemical Engineering Research & Design*, Vol. 83, pp. 177-186, 2005.
11. Ji P., van der Kooij H.J., de Swaan Arons J., Simulation and Thermodynamic Analysis of Conventional and Oxygen Permeable CPO Reactors, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 2921-2930, 2003.
12. Habib M.A., Mansour R.B., Nemit-allah M.A., Modeling of Oxygen Permeation through a LSCF Ion Transport Membrane, *Computers & Fluids*, Vol. 76, pp. 1-10, 2013.
13. Kyriakides A.S., Ipsakis D., Voutetakis S., Papadopoulou S., Seferlis P., Modeling and Simulation of a Membrane Reactor for the Low Temperature Methane Steam Reforming, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 35, 109-114, 2013.
14. Vigneault A., Grace J.R., Hydrogen Production in Multi-Channel Membrane Reactor via Steam Methane Reforming and Methane Catalytic Combustion, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 233-243, 2015.
15. Iulianelli A., Liguori S., Huang Y., Basile A., Model Biogas Steam Reforming in a Thin Pd-Supported Membrane Reactor to Generate Clean Hydrogen for Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 273, pp. 25-32, 2015.
16. Patrascu, M., Sheintuch M., On-site Pure Hydrogen Production by Methane Steam Reforming in High Flux Membrane Reactor: Experimental Validation, Model Predictions and Membrane Inhibition, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 262, pp. 862-874, 2015.
17. Golhosseini R., Roshan A.C., Mahmoudi M., Modeling Studies on Fixed Bed Membrane Reactor for WGS based Hydrogen Production: PEM Fuel Cell Applications, *American Journal of Oil and Chemical Technologies*, Vol. 2, pp. 71-85, 2014.
18. De Groote A.M., Froment G.F., Simulation of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *Applied Catalysis A*, Vol. 138, pp. 245-264, 1996.
19. Xu J., Froment G.F., Methane Steam Reforming, Methanation and Water- Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, *AIChE Journal*, Vol. 35, pp. 88-96, 1998.
20. Zanfir M., Gavrilidis, Catalytic Combustion Assisted Methane Steam Reforming in a Catalytic Plate Reactor, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 3947-3960, 2003.