



## An Overview of the Development of Fluidized Bed Membrane Reactors in Hydrogen Production via Natural Gas Reforming

Tara Torabi<sup>1</sup>, Kamran Ghasemzadeh<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology, Urmia

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology, Urmia

Received: 15 Mar 2023

Accepted: 9 May 2023

### Abstract

Due to the problems associated with fossil fuels, much attention has been paid to hydrogen as a renewable energy source. The development of membrane processes and membrane reactor technologies has led to a greater focus on the possibility of producing high-purity hydrogen via reformed processes. Based on research conducted on hydrogen production using fluidized bed membrane reactors and fixed bed membrane reactors, it is evident that fluidized bed membrane reactors require a larger membrane surface area. Therefore, this article reviews and analyzes the research conducted on the development of fluidized bed membrane reactors for hydrogen production. The results of the steam methane reforming process in a fluidized bed membrane reactor show that a hydrogen product purity level of up to 99.994% is achievable. Therefore, hydrogen production using fluidized bed membrane reactor technology, which has lower costs and higher efficiency, can be a suitable substitute for fossil fuels.

**Keyword:** Hydrogen Production, Membrane Technology, Fluidized Bed, Methane, Reforming Process.

\* Kamran.ghasemzadeh@gmail.com

### Please Cite This Article Using:

Torabi, T., Ghasemzadeh, K., “An Overview of the Development of Fluidized Bed Membrane Reactors in Hydrogen Production via Natural Gas Reforming”, Journal of Farayandno, Vol. 18, No. 81, pp. 67-88, In Persian, (2023).

## نگاهی بر توسعه راکتورهای غشایی بستر سیال در تولید هیدروژن طی فرایند ریفورمینگ گاز طبیعی

تارا ترابی<sup>۱</sup>، کامران قاسم زاده<sup>\*۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی گروه مهندسی شیمی، دانشکده انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه

<sup>۲</sup> دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه

دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۲۴ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۹

### چکیده

به دلیل مشکلات سوخت‌های فسیلی، توجه بسیاری معطوف به هیدروژن به عنوان تجدیدپذیر شده است. از طرفی توسعه فرآیندهای غشایی و فناوری‌های راکتورهای غشایی، باعث توجه بیشتر به امکان تولید هیدروژن با خلوص بالا طی فرایندهای ریفورمینگ شده است. با بررسی تحقیقات انجام شده پیرامون تولید هیدروژن با استفاده از راکتورهای غشایی بستر پر شده و بستر سیال مشخص می‌شود که راکتورهای غشایی بستر پر شده به سطح غشاء بیشتری نیاز دارند بنابراین در این مقاله سعی می‌شود مرور و تحلیلی بر تحقیقات انجام گرفته در زمینه توسعه راکتورهای غشایی بستر سیال برای تولید هیدروژن انجام شود. نتایج بررسی فرآیند ریفورمینگ با بخار آب متان در یک راکتور غشایی بستر سیال، نشان می‌دهد که خلوص محصول هیدروژن تا سطح ۹۹/۹۹۴٪ امکان‌پذیر است. بنابراین تولید هیدروژن با استفاده از فناوری راکتور غشایی بستر سیال که دارای هزینه‌های کمتر و بازدهی بالایی است، می‌تواند جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی باشد.

**کلمات کلیدی:** تولید هیدروژن، فناوری غشایی، بستر سیال، متان، فرآیند ریفورمینگ.

\* Kamran.ghasemzadeh@gmail.com

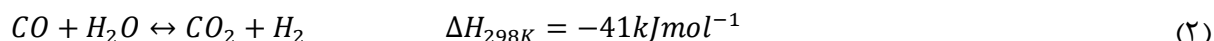
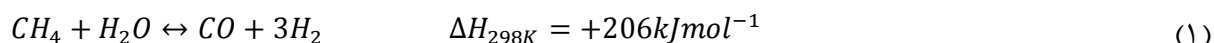
## ۱- مقدمه

روند کلاسیک تأمین انرژی به منابع انرژی هیدروکربنی (سوخت فسیلی) بستگی دارد که این منابع به دلیل توزیع جغرافیایی و سهولت استخراج، تهی و محدود شده‌اند. روش‌هایی که از زمان انقلاب صنعتی تاکنون برای تولید، تبدیل و مصرف سوخت‌های فسیلی به‌عنوان منبع اصلی انرژی خود به کار برده‌ایم، باعث ایجاد بسیاری از مشکلات زیست محیطی نظیر افزایش شدید سطح  $CO_2$  و سایر گازهای گلخانه‌ای در جو کره زمین که عامل اصلی گرمایش جهانی، باران اسیدی، تخریب لایه ازن و تغییرات آب و هوایی هستند، شده است. اخیراً راه‌حل‌های متنوعی برای مشکلات زیست محیطی فعلی مرتبط با انتشار آلاینده‌های مضر، تکامل یافته است [۱، ۲]. به نظر می‌رسد سیستم‌های انرژی هیدروژنی یکی از موثرترین راه‌حل‌ها هستند و در سال‌های اخیر علاقه بسیاری به  $H_2$  به عنوان سوخت جایگزین جهت تأمین انرژی به دلیل سوختی پاک بودن، آسان بودن کارکردن با آن و دارا بودن بازده انرژی بالا نسبت به سوخت‌های هیدروکربنی، نشان داده شده است. ولی برخلاف سوخت‌های فسیلی، هیدروژن بصورت آماده در طبیعت در دسترس نیست، به همین دلیل لازم است که روشی مناسب برای تولید هیدروژن کافی جهت تأمین نیاز بالا، پیدا شود [۳، ۴]. هیدروژن را می‌توان از طیف گسترده‌ای از منابع با استفاده از مواد اولیه مختلف از جمله سوخت‌های فسیلی و منابع انرژی تجدیدپذیر و مسیرها و فناوری‌های گوناگون، تولید کرد [۱]. تقریباً ۵۰٪ از تقاضای جهانی به هیدروژن از طریق گاز طبیعی (عمدتاً متان) تأمین می‌شود. در حال حاضر روش‌های معمول تولید هیدروژن از گاز طبیعی شامل ریفورمینگ با بخار آب<sup>۱</sup>، اکسیداسیون جزئی<sup>۲</sup> و ریفورمینگ اتوترمال<sup>۳</sup> است [۵، ۶]. روش ریفورمینگ با بخار آب گاز طبیعی به دلیل فراوانی گاز طبیعی به عنوان ماده اولیه، حمل و نقل مقرون به صرفه گاز طبیعی در مقایسه با هیدروژن، توسعه یافته و پایدار بودن و هزینه سرمایه گذاری پایین این روش و کمتر بودن آسیب‌های زیست محیطی آن نسبت به دیگر روش‌ها، اقتصادی ترین فناوری در بین تمام روش‌های تولید هیدروژن است [۷].

ریفورمینگ متان فرآیندی است که در آن سوخت متان توسط برخی تکنیک‌های ریفورمینگ به هیدروژن تبدیل می‌شود. به علاوه متان، واکنش دهنده دیگر برای فرآیند ریفورمینگ یا می‌تواند بخار آب باشد که در این صورت واکنش گرماگیر با نام ریفورمینگ با بخار آب شناخته می‌شود، یا می‌تواند اکسیژن باشد که این واکنش گرمازا با نام اکسیداسیون جزئی شناخته می‌شود و زمانی که این دو واکنش با یکدیگر ترکیب شوند، واکنش اتوترمال نامیده می‌شود [۴].

در حال حاضر ریفورمینگ با بخار آب متان، یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین فرآیندها برای تولید هیدروژن است. این واکنش گرماگیر است و فرآیند کاتالیزتی آن، در محدوده دمایی ۹۷۰-۱۱۰۰ K و فشار تا ۳/۵ Mpa انجام می‌گیرد. معمولاً در این واکنش، نیکل به عنوان کاتالیزت استفاده می‌شود [۸].

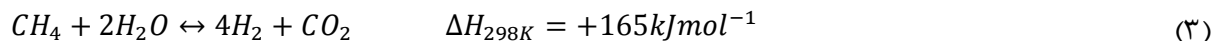
مراحل اصلی ریفورمینگ با بخار آب متان:



<sup>۱</sup> Steam reforming

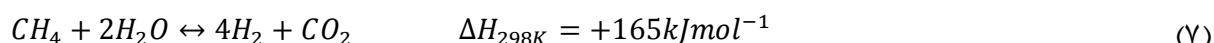
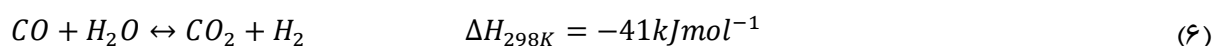
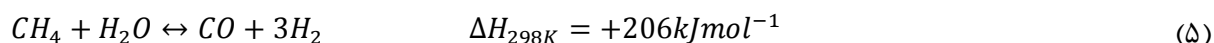
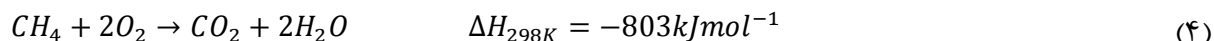
<sup>۲</sup> Partial oxidation

<sup>۳</sup> Auto thermal reforming



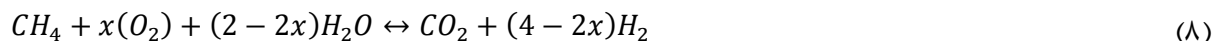
واکنش ۱، ریفورمینگ با بخار آب متان است و واکنش ۲، انتقال گاز آب نام دارد و واکنش ۳ نشان دهنده فرآیند کلی است که برگشت پذیر (تولید هیدروژن در فشارهای پایین مطلوب است) و به شدت گرماگیر است [۹]. اکسیداسیون جزئی متان، متان را به گاز سنتز تبدیل می‌کند که سپس این گاز سنتز، یکسری از محصولات شیمیایی مهم را تولید می‌کند.

مکانیسم واکنش اکسیداسیون جزئی متان ارائه شده توسط دی گروت<sup>۴</sup> و فورمنت<sup>۵</sup>:



واکنش ۴ نشان دهنده اکسیداسیون جزئی متان (احتراق متان)، واکنش ۵ ریفورمینگ با بخار آب متان به کربن مونواکسید یا ریفورمینگ با بخار جزئی متان است، واکنش ۶ انتقال گاز-آب و واکنش ۷ ریفورمینگ با بخار آب کلی متان برای تولید کربن دی اکسید است [۱۰].

ریفورمینگ اتوترمال، تاثیر ریفورمینگ با بخار آب گرماگیر و اکسیداسیون جزئی گرماده را توسط تغذیه سوخت همراه اکسیدکننده به داخل راکتور، ترکیب می‌کند [۱۱]. ریفورمینگ اتوترمال کلی متان به صورت ایده‌آل توسط واکنش زیر بیان می‌شود:



در واکنش ۸، x نسبت مولی  $\frac{O}{C}$  است.

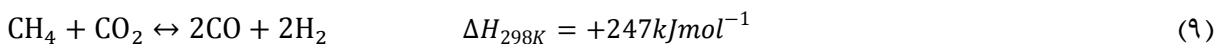
جدول ۱- مقایسه مزایا و معایب روش‌های مختلف ریفورمینگ متان

معایب	مزایا	روش
بالاترین میزان انتشار گازهای آلاینده	گسترده‌ترین تجربه صنعتی نیازی به اکسیژن ندارد پایین‌ترین دمای فرآیند بهترین نسبت $H_2/CO$ برای تولید $H_2$	ریفورمینگ با بخار آب
محدودیت‌های تجاری نیاز به اکسیژن	دمای فرآیند کمتر نسبت به اکسیداسیون جزئی	ریفورمینگ اتوترمال
نسبت $H_2/CO$ پایین دمای عملیاتی بسیار بالا تشکیل دوده	کاهش نیاز به گوگردزدایی بدون نیاز به کاتالیزور	اکسیداسیون جزئی

<sup>4</sup> De Groote

<sup>5</sup> Froment

علاوه بر سه فرآیند ریفرورمینگ ذکر شده، فرآیند ریفرورمینگ دیگری نیز با عنوان ریفرورمینگ خشک متان وجود دارد که واکنش برگشت پذیر ۹، نشان دهنده این فرآیند است:



واکنش ۹ به دلیل اینکه می‌تواند مقدار گازهای گلخانه‌ای موجود در اتمسفر را کاهش دهد، مورد توجه واقع شده است [۱۲].

از طرفی در سال‌های اخیر، استفاده از غشاهای انتخاب‌پذیر نسبت به هیدروژن جهت افزایش تبدیل هیدروکربن، برای تولید هیدروژن و گاز سنتز توجه بسیاری از محققان و جوامع صنعتی را به خود جلب کرده است. غشاء حائلی نیمه تراوا است که امکان انتقال جرم را تحت گرادیان نیرو محرکه (غلظت، فشار، دما، پتانسیل الکتریکی و غیره) فراهم می‌کند. جداسازی انتخابی هیدروژن در دماهای بالا برای کارخانه‌های تولید هیدروژن و آمونیاک جذاب است، زیرا محتوای CO را کاهش می‌دهد که در نتیجه آن، هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌ای برای واحدهای PSA<sup>۶</sup> و تولید متان، کاهش می‌یابد. اگر غشاهای انتخابی H<sub>2</sub> در راکتورهای هیبریدی ریفرورمینگ با بخار آب، اکسیداسیون جزئی یا اتوترمال ترکیب شوند، این کاهش هزینه بیشتر نیز می‌شود [۱۳]. استفاده از راکتورهای غشایی حاوی غشاء انتخاب پذیر نسبت به هیدروژن، امیدوارکننده است چون موجب می‌شود که همزمان انتقال در تعادل رخ داده و هیدروژن خالص سازی شود. برای رسیدن به جریان هیدروژن عبوری با خلوص بالا از غشاهای فلزی متراکم (عمدتاً پالادیم یا آلیاژ پالادیم) که فقط نسبت به هیدروژن نفوذپذیر هستند، استفاده می‌شود [۱۴].

یک دسته بندی کلی که برای راکتورهای غشایی جهت تولید هیدروژن گزارش شده است به صورت راکتورهای غشایی بستر پر شده<sup>۷</sup>، راکتورهای غشایی بستر سیال<sup>۸</sup>، راکتورهای غشایی میکرو<sup>۹</sup> و راکتورهای غشایی بایو<sup>۱۰</sup> است [۱۲]. به طور کلی، راکتور غشایی بستر سیال از مجموعه‌ای از غشاها تشکیل شده است که به طور غوطه‌ور در بستر کاتالیستی قرار دارند و تحت رژیم حباب یا آشفته کار می‌کند [۱۵، ۱۲]. در راکتورهای غشایی بستر سیال، محدودیت‌های انتقال جرم (پلاریزاسیون غلظتی) از بستر به دیوار کاهش می‌یابد و حرکت و گردش شدید کاتالیزور در داخل راکتور، باعث افزایش سرعت انتقال جرم و حرارت می‌شود [۱۶، ۱۷].

در همین راستا، همانطوری که در شکل ۱ با استناد به پایگاه داده اطلاعات پژوهشی بین المللی اسکوبوس مشاهده می‌شود، توجه محققان و پژوهشگران برای مطالعه و بررسی عملکرد راکتورهای غشایی بستر سیال در تولید هیدروژن رشد قابل توجهی داشته است. اگرچه کاهش تعداد دستاوردهای پژوهشی چاپ شده در سه سال اخیر، می‌تواند به دلیل شیوع اپیدمی کوید ۱۹ باشد که در سطح بین المللی در تمامی زمینه‌های تحقیقاتی تاثیر منفی داشته است.

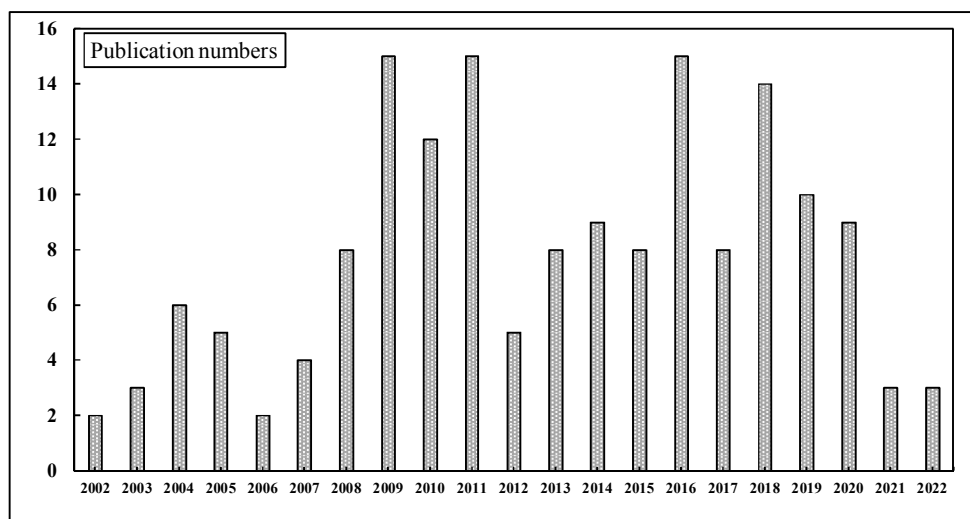
<sup>6</sup> Pressure swing adsorption

<sup>7</sup> Packed bed membrane reactor (PBMR)

<sup>8</sup> Fluidized bed membrane reactor (FBMR)

<sup>9</sup> Micro membrane reactors (MMR)

<sup>10</sup> Membrane bio-reactors (MBR)



شکل ۱- تعداد دستاوردهای پژوهشی چاپ شده در طی بیست اخیر در زمینه تولید هیدروژن بواسطه سامانه راکتورهای غشایی بستر سیال با استناد به داده‌های پایگاه بین المللی اطلاعات پژوهشی اسکوپوس ([www.scopus.com](http://www.scopus.com))

لذا در مقاله حاضر، با توجه به نبود مطالعه‌ای مروری در مورد انجام فرآیندهای ریفورمینگ گاز طبیعی (متان) در راکتورهای غشایی بستر سیال برای تولید هیدروژن، سعی شده مطالعه و بررسی جامع در این زمینه انجام بگیرد که بسیار می‌تواند مورد توجه صنایع و توسعه دهنده‌گان فناوری در کشورمان قرار گیرد.

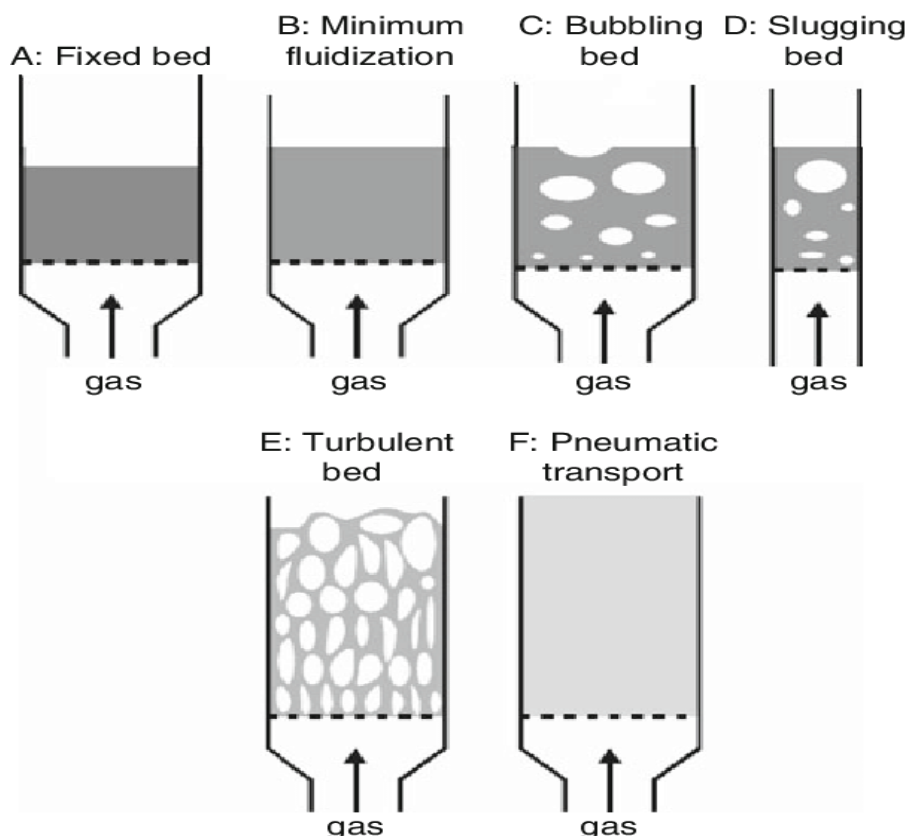
### ۱- ساختار راکتورهای غشایی بستر سیال

راکتورهای بستر سیال، دسته‌ای از راکتورهای کاتالیستی چند فازی هستند که از نظر اختلاط و نرخ انتقال گرما و جرم دارای مزایای منحصر به فردی هستند. در سیستم‌های سیال شدن دو یا سه فازی، فازهای گازی و مایع به عنوان سیال حامل با جداسازی داخلی یا خارجی کاتالیزور جامد برای بازیافت، استفاده می‌شوند. در سیال شدن، بستر ساکن اولیه حاوی ذرات جامد، به محض اینکه دبی حجمی از مقدار محدود و مشخصی فراتر رفت، توسط یک جریان رو به بالا از گاز یا مایع، به حالت سیال می‌رسد. در بستر سیال، ذرات بصورت سوسپانسیون توسط جریان سیال، نگه داشته می‌شوند [۱۸، ۱۹].

راکتورهای بستر سیال در طیف گسترده‌ای از صنایع مانند نفت، فرآوری سوخت و مواد معدنی، تصفیه زباله و غیره استفاده می‌شوند. این راکتورها دارای مزایایی نظیر اختلاط سریع فازها (یکنواختی در کیفیت محصول)، انتقال حرارت و جرم خوب گاز-ذرات و ضرایب انتقال حرارت بالای بستر-دیواره و بستر-داخل راکتور، هستند و از برخی معایب آن‌ها می‌توان به سایدگی بیشتر کاتالیزور، فرسایش داخلی راکتور و اختلاط مجدد<sup>۱۱</sup> قابل توجه، اشاره کرد [۱۸، ۱۹].

<sup>11</sup> Backmixing

سیال شدن را می‌توان به طور کلی به دو رژیم سیال شدن همگن<sup>۱۲</sup> و سیال شدن ناهمگن<sup>۱۳</sup>، تقسیم بندی کرد. در سیال شدن همگن یا سیال شدن بصورت ذرات<sup>۱۴</sup>، ذرات به طور یکنواخت و بدون هیچ حفره<sup>۱۵</sup> مشخصی، سیال می‌شوند. در سیال شدن ناهمگن یا حباب دار، حباب های گاز بدون مواد جامد، به صورت مشخص، کاملاً قابل مشاهده هستند. این حفره‌ها مانند حباب در جریان گاز-مایع رفتار می‌کنند. آن‌ها، گاز را با محیط همگن اطراف با تغییر اندازه و شکل، در حالی که در محیط بالا می‌روند، مبادله می‌کنند. رژیم‌های جریان کلی در راکتورهای بستر سیال به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۸].



شکل ۲- رژیم‌های جریان مختلف در راکتور بستر سیال [۲۰]

یک راکتور غشایی بستر سیال که شماتیک آن در شکل ۳ نشان داده شده است، با ادغام غشاها (متخلخل، متراکم) در یک راکتور بستر سیال، اجازه می‌دهد تا مزایای جداسازی حاصل از غشاء با مزایای سیستم سیال همراه شوند [۱۲].

مزایای راکتورهای غشایی بستر سیال [۲۱]:

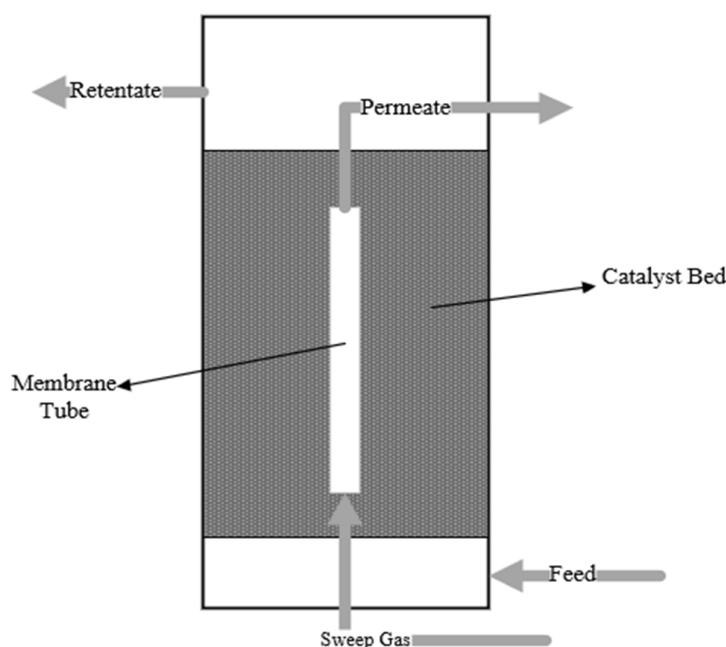
<sup>۱۲</sup> Homogeneous fluidization

<sup>۱۳</sup> Heterogeneous fluidization

<sup>۱۴</sup> Particulate fluidization

<sup>۱۵</sup> Void

- افت فشار قابل چشم پوشی (می توان از کاتالیزور با اندازه ذرات کوچک برای جلوگیری از محدودیت انتقال جرم و انتقال حرارت استفاده کرد)
- قادر به کار کردن در شرایط همدم
- انعطاف پذیری غشا و چیدمان آسان دسته ها
- بهبود سیال شدن به دلیل: تقسیم بندی بهتر یعنی کاهش اختلاط محوری و کاهش اندازه متوسط حباب به دلیل افزایش شکستن حباب که انتقال جرم حباب به امولسیون را بهبود می بخشد.
- برخی از معایب راکتورهای غشایی بستر سیال [۲۱]:
- مشکلات در ساخت راکتور و آب بندی<sup>۱۶</sup> غشا در دیواره
- فرسایش قطعات داخلی راکتور و ساییدگی کاتالیزور



شکل ۳- شماتیک یک راکتور غشایی بستر سیال

## ۲- بررسی عملکرد راکتور غشایی بستر سیال در تولید هیدروژن

یک راکتور غشایی به عنوان مفهومی امیدوارکننده برای تشدید فرآیند پیشنهاد شده است که در آن واکنش و جداسازی برای غلبه بر محدودیت های تعادل، ترکیب می شوند. مزایای مورد انتظار از این فناوری جدید به کار رفته در تولید هیدروژن عبارتند از: (۱) افزایش راندمان کلی فرآیند به دلیل ادغام و تشدید (۲) تولید هیدروژن با خلوص بسیار بالا به دلیل گزینش پذیری نامحدود غشاء برای این جزء گاز (۳) کاهش بسیار در واحدهای فرآیند مانند مبدل های حرارت (۴) کاهش دمای عملیاتی ریفورمر ( $700^{\circ}\text{C}$ ) (۵) بازیافت آسان تر به دلیل کاهش اجزا و مواد در راکتور

<sup>16</sup> sealing



[۲۲]. امروزه، هیدروژن اغلب توسط ریفرورمینگ متان تولید می‌شود، به همین دلیل عمده مطالعات صورت گرفته در زمینه تولید هیدروژن درون راکتورهای غشایی مربوط به ریفرورمینگ متان در راکتورهای غشایی است [۱۷].

### ۳-۱- فرآیند ریفرورمینگ با بخار آب متان در راکتور غشایی بستر سیال

راکتورهای غشایی بستر سیال مزایای قابل توجهی برای ریفرورمینگ با بخار آب و تولید هیدروژن ارائه می‌دهند. مزایای این راکتورها عبارتند از: راندمان بالاتر با کاهش محدودیت‌های تعادل ترمودینامیکی، تشدید فرآیند با ترکیب سه مخزن در یکی، کاهش دمای عملیاتی، مقابله با اثرات نامطلوب فشار، حذف محدودیت‌های انتشار کاتالیزور، بهره‌وری بالا در واحد حجم ریفرمر، و انعطاف‌پذیری در استفاده از مواد اولیه مختلف [۲۳]. اثبات شده‌ترین تکنولوژی برای تولید هیدروژن از گاز طبیعی، بر اساس ریفرورمینگ با بخار آب متان است [۲۴]. در دهه‌های گذشته، تعداد زیادی مقاله علمی به بررسی واکنش ریفرورمینگ با بخار آب متان برای تولید هیدروژن در راکتورهای غشایی بستر پر شده مجهز به غشاهای پالادیوم یا پالادیوم آلیاژ شده اختصاص داده شده است، با این حال در سال‌های اخیر تمرکز اصلی معطوف استفاده از راکتورهای غشایی بستر سیال برای تولید هیدروژن شده است [۶].

برای دور زدن محدودیت‌های انتقال جرم در راکتورهای غشایی بستر پر شده، راکتورهای غشایی بستر سیال به دلیل مشخصات بهبود یافته انتقال جرم و حرارت، پیشنهاد شده‌اند. پاتیل و همکاران و گالوچی<sup>۱۷</sup> و همکاران با موفقیت این مفهوم راکتور غشایی را برای ریفرورمینگ با بخار آب متان با غشاهای شار نسبتاً کم، نشان دادند و در مطالعات آن‌ها هیچ اثر پلاریزاسیون غلظتی گزارش نشد [۲۵]. گالوچی و همکاران [۲۶]، جهت مطالعه و بررسی محدودیت‌های انتقال جرم و حرارت در دو نوع راکتور غشایی بستر پر شده و بستر سیال برای تولید هیدروژن فوق خالص از طریق ریفرورمینگ با بخار آب متان، با استفاده از مدل‌های تئوری دقیق، مقایسه‌ای مستقیم بین این دو نوع راکتور، انجام دادند که نتایج حاصل شده، محدودیت‌های انتقال جرم را در هر دو مفهوم از راکتورهای غشایی نشان داد. برای راکتورهای غشایی بستر سیال، محدودیت‌های انتقال جرم بین فاز حباب و فاز امولسیون، رخ داد که این محدودیت‌ها به راحتی و با مرحله بندی<sup>۱۸</sup> بستر سیال و در نتیجه شکستن حباب‌ها، قابل دور زدن بود، اما برای راکتور غشایی بستر پر شده، محدودیت‌های انتقال جرم، بین بستر کاتالیستی و ناحیه غشایی رخ داد (پلاریزاسیون غلظتی) و به راحتی قابل اجتناب نبود و راکتور غشایی بستر پر شده در برخی مواقع به دو برابر مساحت غشا نسبت به راکتورهای غشایی بستر سیال مرحله بندی شده که در همان شرایط عملیاتی، کار می‌کرد، نیاز داشت. علاوه بر این، در راکتورهای غشایی بستر پر شده، به ۲۰ تا ۲۵ درصد سطح غشاء بیشتری نسبت به بستر سیال به دلیل پروفایل دمایی غالب در بستر پر شده، نیاز بود. همچنین مقایسه رزیز<sup>۱۹</sup> و همکاران [۲۴] در همین زمینه، افزایش حدود ۲۵ درصدی در سطح غشاء مورد نیاز برای ساختار بستر پر شده را به دلیل عبوردهی کمتر هیدروژن از این ساختار راکتور غشایی، نشان داد و این تفاوت در سطح غشاء زمانی کاهش یافت که از یک پیش-ریفرمر برای گزینه بستر پر شده، استفاده شد که یعنی یک راکتور بستر پر شده بدون هیچ بخش پیش-ریفرمر، به معنای استفاده ناکارآمد از سطح غشا است.

<sup>17</sup> Gallucci

<sup>18</sup> Staging

<sup>19</sup> Roses

با توجه به برتری‌های راکتورهای غشایی بستر سیال نسبت به بستر پرشده و با پیشرفت و توسعه غشاهای عبورگزين  $H_2$  با عبوردهی روزافزون، مزایای این مفهوم از راکتورهای غشایی، بیشتر و بیشتر آشکار می‌شود [۲۶].

### ۱-۳-۱- انواع غشاهای مطالعه شده

با توجه به مطالعات انجام گرفته، در جدول ۲، به صورت اجمالی به غشاهای مورد استفاده در راکتور غشایی بسترسیال طی فرایند ریفرورمینگ با بخارآب متان در زمینه تولید هیدروژن پرداخته شده است. نتایج بررسی نشان میدهد، آقای ماهچا-بوترو<sup>۲۰</sup> و همکارانش با پیشنهاد غشای مبتنی بر پالادیم، بهترین عملکرد راکتورغشایی بستر سیال را گزارش نموده‌اند.

جدول ۲- غشاهای متداول مورد مطالعه در سامانه راکتورغشایی بستر سیال جهت تولید هیدروژن طی فرایند

#### ریفرورمینگ متان

غشاهای مورد مطالعه	شرایط خوراک	شرایط عملیاتی	مراجع
غشاء پالادیمی	$\frac{S}{C} = 2.5 - 4.5$ $F_{CH_4} = 0.04 - 2 \frac{NL}{min}$	P=2.5-5.3 bar T=773-903 K	Roses et al. (2013)[27]
غشاء پالادیمی-نقره‌ای	$\frac{S}{C} = 3$ $F_{CH_4} = 1 \frac{kmol}{h}$	P=2MPa T=600°C	Ye et al. (2009)[28]
غشاء پالادیمی	$\frac{S}{C} = 3$ $F_{CH_4} = 0.896, 0.448, 0.298 \frac{Nm^3}{min}$	P=650-900 kPa	Mahecha-Botero et al. (2008)[29]
غشاء پالادیمی - نقره‌ای	$\frac{S}{C} = 0.5 - 5$ $F_{CH_4} = 1000 \frac{mol}{h}$	P=0.5-3 MPa T=400-800°C	Xie et al. (2010)[30]
غشاء پالادیمی	$\frac{S}{C} = 0 - 6$ $F_{CH_4} = 175 \frac{kmol}{h}$	P=1.8-2.6 MPa T=700-1200 K	Dehkordi et al. (2009)[31]
غشاء پالادیمی	$\frac{S}{C} = 4.1$ $F_{CH_4} = 30, \frac{mol}{h}$	P=0.5-3 MPa T=800-950 K	Abashar et al. (2003)[32]
غشاء پالادیمی	$\frac{S}{C} = 3$ $F_{CH_4} = 4.465 \frac{kmol}{h}$	P=0.5-3 MPa T=500-900°C	Mahecha-Botero et al. (2009)[33]
غشاء پالادیمی	$\frac{S}{C} = 2 - 4$ $F_{CH_4} = 3.5-5.2 \frac{L}{min}$	P=2-5 bar T=500-600°C	Medrano et al. (2016)[34]

### ۲-۱-۳- انواع کاتالیست‌های مطالعه شده

کاتالیست‌های مختلف مورد استفاده در فرایند ریفرورمینگ با بخارآب متان در راکتور غشایی بستر سیال طی تحقیقات مختلف، در جدول ۳ ذکر شده‌اند. اغلب کاتالیست‌های متداول در این فرایند، بر پایه نیکل به عنوان جزء فعال کاتالیستی هستند.

<sup>20</sup> Mahecha-Botero

<sup>21</sup> Steam to carbon ratio

جدول ۳- کاتالیست‌های متداول مورد مطالعه در سامانه راکتور غشایی بستر سیال جهت تولید هیدروژن طی فرایند ریفورمینگ متان

کاتالیست های مورد مطالعه	شرایط خوراک	شرایط عملیاتی	مراجع
کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا	$\frac{S}{C} = 3$ $F_{CH_4} = 4.465 \frac{kmol}{h}$	$P=0.5-3 \text{ MPa}$ $T=500-900^\circ\text{C}$	Mahecha-Botero et al. (2009)[33]
کاتالیست اکسید نیکل بر پایه آلومینا	$\frac{S}{C} = 3$ $F_{CH_4} = 0.896, 0.448, 0.298 \frac{Nm^3}{min}$	$P=650-900 \text{ kPa}$	Mahecha-Botero et al. (2008)[29]
کاتالیست نیکل بر پایه مونوکلسیم آلومینات	$\frac{S}{C} = 2 - 4$ $F_{CH_4} = 3.5-5.2 \frac{L}{min}$	$P=2-5 \text{ bar}$ $T=500-600^\circ\text{C}$	Medrano et al. (2016)[34]
کاتالیست کامپوزیتی نیکل	$F_{CH_4} = 1000 \frac{mol}{h}$ $\frac{S}{C} = 0.5 - 5$	$P=0.5-3 \text{ MPa}$ $T=400-800^\circ\text{C}$	Xie et al. (2010)[30]
کاتالیست کامپوزیتی نیکل	$\frac{S}{C} = 0 - 6$ $F_{CH_4} = 175 \frac{kmol}{h}$	$P=1.8-2.6 \text{ MPa}$ $T=700-1200^\circ\text{C}$	Dehkordi et al. (2009)[31]
کاتالیست نیکل	$\frac{S}{C} = 0 - 6$ $F_{CH_4} = 175 \frac{kmol}{h}$	$P=1.8-2.6 \text{ MPa}$ $T=700-1200^\circ\text{C}$	Abashar et al. (2003)[32]

۳-۱-۳- بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی

عمده مطالعات محققان در رابطه با انجام واکنش ریفورمینگ با بخار آب متان در راکتور غشایی بستر سیال از جنبه مدل سازی است و تنها تعداد اندکی از محققان تلاش خود را معطوف بر جنبه تجربی کرده اند که دلایل آن می تواند مشکلات مربوط به افزایش مقیاس این نوع راکتور در مقیاس بزرگتر، مشکلات ساخت راکتور، آب بندی غشاء و مسائل سایش و خوردگی باشد [۶]. از جمله مطالعات تجربی صورت گرفته در این زمینه، مطالعه پاتیل<sup>۲۲</sup> و همکاران [۳۵] است که آن ها در یک راکتور غشایی بستر سیال در دمای  $650^\circ\text{C}$  و فشار ۴ بار، به تبدیل حدود ۹۷٪ متان رسیدند. آدریس<sup>۲۳</sup> و همکاران [۳۶، ۳۷] اولین دانشمندانی بودند که در توسعه فناوری راکتورهای غشایی بستر سیال شرکت کردند. مطالعات آن ها در زمینه انجام واکنش ریفورمینگ با بخار آب متان در یک راکتور غشایی بستر سیال از دیدگاه مدل سازی بود که در آن مطالعات، نشان داده شد تبدیل کامل متان با درج شرایط عملیاتی صنعتی معمولی در مدل، دست یافتنی است. سپس آن ها در مطالعه ای دیگر [۳۸] با انجام آزمایشات تجربی، پیش بینی مدل را تأیید کردند. آن ها توسط این مدل در دمای  $640^\circ\text{C}$  و فشار ۱۰ بار، به تبدیل ۱۰۰٪ متان و بازیابی بیش از ۴۰٪ هیدروژن دست یافتند.

<sup>22</sup> Patil

<sup>23</sup> Adris

کان چن<sup>۲۴</sup> و همکاران [۳۹] مدلی جهت بررسی تاثیر افزایش دما بر تبدیل متان و نرخ تولید هیدروژن (تعداد مول‌های  $H_2$  تولید شده بر مول‌های  $CH_4$  ارائه کردند و مشاهده نمودند که با افزایش دما از  $500^\circ C$  به  $800^\circ C$ ، میزان تبدیل متان از  $31/84\%$  به  $92/28\%$  و نرخ تولید هیدروژن از  $1/05$  به  $3/34$  تغییر یافت که یعنی تقریباً تمام مقدار متان به  $CO$  و  $H_2$  تبدیل شد. یی<sup>۲۵</sup> و همکارانش [۲۸] فرآیند تولید هیدروژن توسط ریفرمینگ با بخار آب متان را در یک راکتور غشایی با غشاء پالادیمی را شبیه سازی کردند که پیش بینی های مدل در مورد عملکرد راکتور، مطابقت رضایت بخشی با نتایج تجربی نشان داد. این مدل ثابت کرد که هم میزان تبدیل متان و هم بازده هیدروژن با افزایش دمای عملیاتی، افزایش می‌یابد. آن‌ها همچنین مشاهده کردند که برای بررسی تاثیر فشار بر میزان تبدیل متان و باید پارامتر ظرفیت عبوردهی غشاء<sup>۲۶</sup> را نیز در نظر گرفت، به این صورت که در ظرفیت عبوردهی کم، تبدیل متان با افزایش فشار راکتور، کاهش می‌یابد. در ظرفیت عبوردهی متوسط، تاثیر فشار بر تبدیل متان تقریباً خنثی است. در ظرفیت عبوردهی بالا، تبدیل متان با افزایش فشار راکتور افزایش می‌یابد و همچنین برای شرایط مورد مطالعه آن‌ها، بازده هیدروژن با افزایش فشار راکتور برای همه ظرفیت های عبوردهی، بهبود می‌یابد. رزیز و همکاران [۲۷] به منظور بررسی عملکرد راکتور و پایداری غشا در مدت طولانی کارکرد، تست کارکرد مداوم (تحت شرایط سیال شدن واکنشی مشابه کاربردهای صنعتی) را به مدت دو هفته بر روی یک راکتور غشایی بستر سیال با غشاء مبتنی بر پالادیم جهت تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ با بخار آب متان، انجام دادند. نتیجه حاصل شده از این تست، نشان داد عبورگزینی غشا به صورت  $100\%$  حتی در شرایط کارکرد در دمای بالا ( $903 K$ ) و تحت رژیم سیال شدن حباب دار، باقی می‌ماند. آن‌ها همچنین عملکرد غشا را از نظر تبدیل متان و عبوردهی هیدروژن بررسی کردند و انحراف از عملکرد راکتور ایده آل را با مطالعه رویکرد تبدیل تعادلی و ارتباط آن با شرایط عملیاتی، مشخص کردند. شرایط عملیاتی آزمایش در محدوده دمایی  $903-773 K$  و فشار واکنش  $5/3-2 bar$  متغیر بود. نتایج تجربی نشان داد که دماها و فشارهای بالاتر، هم بر رویکرد تبدیل تعادلی و هم بازده هیدروژن، تاثیر مثبت دارند.

یامین چن<sup>۲۷</sup> و همکاران [۴۰] مدلی ارائه کردند که در آن علاوه بر جداسازی هیدروژن توسط غشاء، گاز کربن دی اکسید نیز توسط جاذب، جذب می‌شد. که پیش بینی‌های این مدل در شرایط عملیاتی با فشار  $0/6 MPa$  و دمای  $550^\circ C$  امکان تبدیل بیش از  $91\%$  متان را نشان داد. این مدل نشان داد که راکتور غشایی بستر سیال تقویت شده با جاذب، نه تنها کسر  $CO_2$  را کاهش می‌دهد، بلکه تولید هیدروژن را با افزایش نرخ واکنش، تبدیل  $CH_4$  و بازده  $H_2$ ، بهبود می‌بخشد.

پس می‌توان نتیجه گرفت که دما و فشار عملیاتی در فرآیند ریفرمینگ با بخار آب متان در راکتور غشایی بستر سیال تاثیر مهمی دارند. و به طور کلی دماها و فشارهای بالاتر، کارایی واکنش ریفرمینگ با بخار آب متان در راکتور غشایی بستر سیال را بهبود می‌بخشد و می‌تواند منجر به تبدیل متان و بازده هیدروژن بالاتر شود. انتخاب دما و فشار مناسب برای فرآیند ریفرمینگ با بخار آب متان در راکتور غشایی بستر سیال وابسته به عوامل مختلفی از جمله کاتالیست، مشخصات غشا و ترکیب درصد محصول مورد نظر است.

<sup>24</sup> Kun Chen

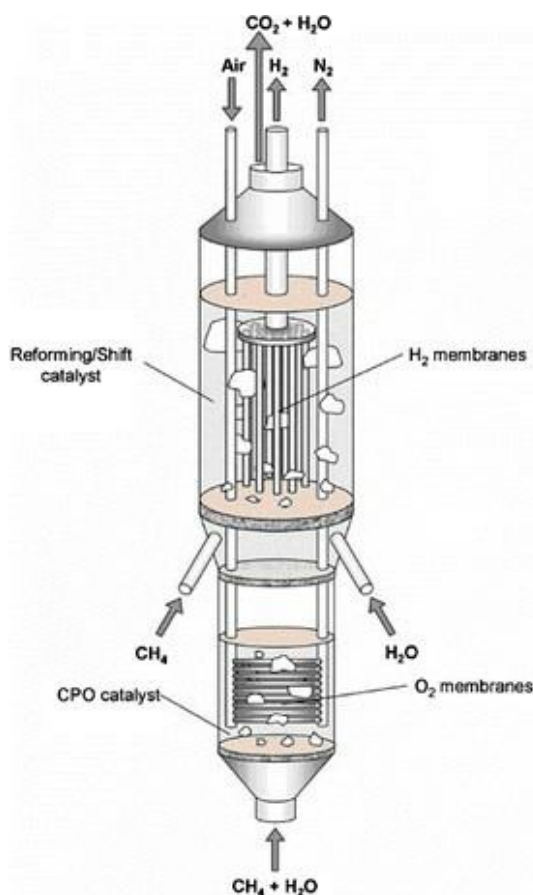
<sup>25</sup> Ye

<sup>26</sup> Membrane permeation capacity ( $C_{ep} = \frac{\text{membrane surface area}}{\text{thickness}}$ )

<sup>27</sup> Yumin Chen

### ۳-۲- فرآیند ریفرمینگ اتوترمال متان در راکتور غشایی بستر سیال

مفاهیم جدید بسیاری از راکتورهای غشایی بستر سیال برای تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ اتوترمال توسعه یافته اند که در بیشتر موارد از غشاها بر پایه پالادیم برای استخراج هیدروژن و تغذیه مستقیم اکسیژن خالص، استفاده می شود. هرچند راکتورهای بستر سیال با غشای پروسکایتی<sup>۲۸</sup> مزایای عملکرد بستر سیال و جداسازی  $O_2$  از طریق غشاء عبورگزين را ترکیب می کنند، یعنی موجب بهبود انتقال جرم و حرارت و همچنین تغذیه انتخابی  $O_2$  برای ریفرمینگ اتوترمال می شوند [۴۱]. در زمینه انجام واکنش ریفرمینگ اتوترمال متان در راکتورهای غشایی بستر سیال حاوی غشاهای پروسکایتی، لو<sup>۲۹</sup> و همکاران [۴۱] این فرآیند را مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گیری کردند که راکتورها با غشای پروسکایتی مزایای واضحی نسبت به راکتورهای بستر سیال بدون غشاء دارند و تبدیل  $CH_4$  بالاتر، نرخ تولید  $H_2$  بالاتر، بازده و کسر مولی خروجی  $H_2$  بالاتری به همراه دارند. پاتیل و همکاران [۴۲] از راکتور غشایی بستر سیال حاوی غشاء پروسکایتی در بخش پایین راکتور و غشاء پالادیوم در بخش بالای راکتور برای فرآیند ریفرمینگ اتوترمال متان استفاده کردند (شکل ۴) و توانستند به تبدیل متان نزدیک ۱۰۰٪ و جریان هیدروژن فوق خالص با محتوای CO کمتر از ۱۰ ppm دست یابند.



شکل ۴- شماتیک راکتور غشایی بستر سیال دارای غشاء پالادیومی و پروسکایتی [۴۳]

<sup>28</sup> Perovskite

<sup>29</sup> Lu

### ۱-۲-۳- انواع غشاهای مطالعه شده

با توجه به نتایج حاصل شده از مطالعات انجام گرفته که در جدول ۴ به غشاهای مورد استفاده در راکتور غشایی بسترسیمال طی فرایند ریفرورمینگ اتوترمال در زمینه تولید هیدروژن پرداخته شده است، آقای لو و همکاران با پیشنهاد غشای پروسکایتی با قابلیت عبوردهی اکسیژن، بهترین عملکرد راکتورغشایی بستر سیمال را گزارش نموده‌اند.

جدول ۴- غشاهای متداول مورد مطالعه در سامانه راکتورغشایی بستر سیمال جهت تولید هیدروژن طی فرآیند اتوترمال

متان

غشاهای مورد مطالعه	شرایط خوراک	شرایط عملیاتی	مراجع
غشاء مبتنی بر پالادیم	$\frac{S}{C} = 2 - 3.5$ Feed rate = $0.8 - 1.2 \frac{kg}{h}$	P=1500-2600 kPa T=500-600°C	Chen et al. (2007)[38]
غشاء آلیاژ پالادیمی	$\frac{S}{C} = 3$ =0.896,0.448,0.298 $\frac{Nm^3}{min}$ دبی خوراک	P=650-900 kPa	Mahecha-Botero et al. (2008)[29]
غشاء Pd-Ag با پشتیبان فلزی	$\frac{S}{C} = 2 - 4$ =3.5-5.2 $\frac{L}{min}$ دبی خوراک	P=2-5 bar T=500-600°C	Medrano et al. (2016)[35]
غشاء پروسکایت متراکم	$\frac{S}{C} = 2$ $F_{CH_4} = 373.4 \frac{kmol}{h}$	P=1 bar T=900°C	[۴۱] Lu et al. (2018)

### ۲-۱-۳- انواع کاتالیست های مطالعه شده

در جدول ۵ به کاتالیست های مورد استفاده فرآیند ریفرورمینگ اتوترمال در راکتور غشایی بستر سیمال در مطالعات مختلف پرداخته شده است که طبق نتایج، آقای چن<sup>۳۰</sup> و همکاران مناسب ترین کاتالیست را برای این فرآیند، پیشنهاد کرده اند.

جدول ۵- کاتالیست های متداول مورد مطالعه در سامانه راکتورغشایی بستر سیمال جهت تولید هیدروژن طی فرایند

اتوترمال متان

کاتالیست های مورد مطالعه	شرایط خوراک	شرایط عملیاتی	مراجع
کاتالیست فلزی گرانبها برروی آلومینا	$\frac{S}{C} = 3$ =0.896,0.448,0.298 $\frac{Nm^3}{min}$ دبی خوراک	P=650-900 kPa	Mahecha-Botero et al. (2008)[29]
پلاتین برروی آلومینا	$F_{CH_4} = 373.4 \frac{kmol}{h}$ $\frac{S}{C} = 2$	P=1 bar T=900°C	Lu et al. (2018)[33]
کاتالیست تجاری ریفرورمینگ اتوترمال	$\frac{S}{C} = 2 - 3.5$ Feed rate = $0.8 - 1.2 \frac{kg}{h}$	P=1500-2600 kPa T=500-600°C	Chen et al. (2007)[38]

<sup>30</sup> Chen

### ۳-۲-۳- بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی

تحقیق صورت گرفته توسط ماهچا-بوترو و همکاران، عملکرد یک راکتور بستر سیال حاوی پانل‌های غشایی عمودی داخلی مبتنی بر پالادیم را تحت شرایط ریفرمینگ با بخار آب متان و ریفرمینگ اتوترمال، با و بدون غشاهای فعال نشان می‌دهد. طبق نتایج، خلوص هیدروژن عبوری تا ۹۹/۹۹۵ درصد و بازده  $\frac{H_2}{CH_4}$ ، برابر ۲/۰۷ برای تنها استفاده از نیمی از پانل‌های غشایی تحت شرایط ریفرمینگ با بخار آب متان به دست آمد. راکتور،  $1.1 Nm^3 h^{-1}$  هیدروژن عبوری را تحت شرایط ریفرمینگ اتوترمال، تولید کرد. خلوص هیدروژن عبوری تا ۹۹/۹۹۴٪، با بازده  $\frac{H_2}{CH_4}$  برابر ۳/۰۳ با استفاده کامل از پانل‌های غشایی تحت شرایط ریفرمینگ با بخار آب متان بدست آمد.

ماهچا-بوترو در مطالعه ای دیگر، مدلی برای شبیه سازی یک راکتور غشایی بستر سیال جهت تولید هیدروژن فوق خالص توسط ریفرمینگ با بخار آب متان و ریفرمینگ اتوترمال در شرایط عملیاتی مختلف ارائه داد، این مدل با موفقیت ویژگی‌های اصلی راکتور غشایی را شبیه سازی کرد و ثابت کرد که می‌تواند درکی اساسی از چنین راکتور غیرعادی را ارائه دهد. پیش بینی بازده غشاء توسط مدل ارائه شده (یعنی تولید هیدروژن اندازه‌گیری شده تقسیم بر تولید هیدروژن پیش بینی شده)، نشان داد که راندمان تولید هیدروژن در محدوده ۶۰٪ تا ۹۵٪ و با میانگین راندمان حدود ۷۶٪ است [۴۴].

چن و همکارانش مطالعاتی بر روی ریفرمینگ با بخار آب متان و ریفرمینگ اتوترمال جهت تولید هیدروژن خالص در یک راکتور بستر سیال حاوی غشاء مبتنی بر پالادیوم در شرایط عملیاتی فشار تا ۲۸۰۰ kPa و دمای بین ۶۰۰°C -۵۰۰ با هدف اصلی بررسی شار عبوری هیدروژن و عملکرد ریفرمر تحت شرایط عملیاتی ریفرمینگ با بخار آب متان و ریفرمینگ اتوترمال، انجام دادند. آن‌ها، شار عبوری هیدروژن برابر  $12-4/8 \frac{Nm^3}{m^2 h}$  برای عملیات کاتالیست ریفرمینگ با بخار آب متان و برابر  $9-18 \frac{Nm^3}{m^2 h}$  برای عملیات کاتالیست ریفرمینگ اتوترمال بدست آوردند که یعنی کاتالیست ریفرمینگ اتوترمال عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست ریفرمینگ با بخار آب متان از خود نشان داد که دلیل آن تا حدی مربوط به دمای بالاتر برای کاتالیست ریفرمینگ اتوترمال بود [۴۵].

به طور کلی، تفاوت اصلی بین ریفرمینگ اتوترمال و ریفرمینگ با بخار آب، در نحوه تامین گرما است. در یک راکتور غشایی بستر سیال، ریفرمینگ اتوترمال متان به دلیل تولید حرارت داخلی نسبت به ریفرمینگ با بخار آب متان می‌تواند سودمندتر باشد و باعث افزایش کارایی و قابلیت تولید هیدروژن شود.

### ۳-۳- فرآیند ریفرمینگ خشک متان در راکتور غشایی بستر سیال

با توجه به مطالعات انجام شده، تحقیقات خاص و منحصری در زمینه ریفرمینگ خشک متان در راکتور غشایی بستر سیال انجام نشده است و معمولاً این فرآیند به صورت ترکیبی با انواع دیگر ریفرمینگ مورد مطالعه قرار می‌گیرد. به عنوان مثال، اوایاما<sup>۳۱</sup> و همکاران [۴۶]، واکنش‌های ریفرمینگ خشک متان و ریفرمینگ با بخار آب متان را به عنوان تابعی از فشار در راکتورهای معمولی بستر پر شده و راکتورهای غشایی مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند برخلاف انجام واکنش ریفرمینگ با بخار آب در یک راکتور معمولی که به دلیل واکنش مستقیم گاز-آب، بازده تولید هیدروژن با افزایش فشار، افزایش می‌یابد، برای واکنش ریفرمینگ خشک، بازده تولید هیدروژن افزایش و سپس با افزایش

<sup>31</sup> Oyama

فشار، کاهش می‌یابد که دلیل آن، انجام واکنش انتقال گاز-آب معکوس است و در این واکنش، هیدروژن با  $\text{CO}_2$  برای تولید مونوکسیدکربن و آب، واکنش می‌دهند. آن‌ها نشان دادند که در راکتورهای غشایی، تبدیل متان و بازده تولید هیدروژن برای هر دو واکنش ریفرمینگ خشک و ریفرمینگ با بخار آب، افزایش می‌یابد، اما برای ریفرمینگ خشک در فشار بالا، نصف هیدروژن تولیدی به آب تبدیل می‌شود. دلیل آن انجام واکنش انتقال گاز-آب معکوس است که به محض افزایش فشار حتی به مقدار کم ۵ atm، واکنش دهنده  $\text{CO}_2$  به دلیل واکنش پذیری بیشتر  $\text{H}_2$  نسبت به  $\text{CH}_4$ ، توسط فرآیند انتقال گاز-آب معکوس واکنش می‌دهد و نه ریفرمینگ خشک. که این موضوع برای تمامی کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرآیند، صادق است. به همین دلیل، واکنش ریفرمینگ خشک برای تولید هیدروژن کاربردی نیست. این موضوع باعث محدود بودن تعداد تحقیقات صورت گرفته در رابطه با واکنش ریفرمینگ خشک متان در راکتورهای غشایی بستر سیال جهت تولید هیدروژن شده است.

### ۳-۳-۱ انواع غشاهای مطالعه شده

در جدول ۶ انواع غشاهای استفاده شده طی فرآیند ریفرمینگ خشک متان در راکتور غشایی بستر سیال، ذکر شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، این غشاها مبتنی بر پالادیم بوده و برای عبوردهی هیدروژن مناسب هستند.

#### جدول ۶- غشاهای متداول مورد مطالعه در سامانه راکتور غشایی بستر سیال جهت تولید هیدروژن طی فرآیند

##### ریفرمینگ خشک متان

غشاهای مورد مطالعه	شرایط خوراک	شرایط عملیاتی	مراجع
یک غشاء کامپوزیتی با شار بالا متشکل از یک لایه بسیار نازک از آلیاژ Pd/Ag	$\frac{S}{C} = 1.6 - 10$ $F_{\text{CH}_4} = 30 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$	P=1 MPa T=650-850	Abashar(2004)[47]
غشاهای Pd/Ag بر روی فولاد ضد زنگ متخلخل	دبی خوراک = $235.5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ Gas composition = ( $\text{CH}_4$ :30), ( $\text{CO}_2$ :30), ( $\text{N}_2$ :5), ( $\text{O}_2$ :10), (Ar:25)	T=475-575°C	Duran et al. (2019)[48]

### ۳-۳-۲ انواع کاتالیست های مطالعه شده

جدول ۷ به کاتالیزورهای استفاده شده طی فرآیند ریفرمینگ خشک متان در راکتور غشایی بستر سیال پرداخته است. کاتالیزور مورد استفاده در مطالعات آقای دوران<sup>۳۲</sup> و همکارانش،  $\text{Ni-Ce/Al}_2\text{O}_3$  است که در این کاتالیزور، نیکل فعالیت کاتالیستی خوبی برای فرآیند ریفرمینگ خشک فراهم می‌کند و سریم، باعث بهبود تبادل اکسیژن و به حداقل رساندن تشکیل کک می‌شود. آقایان آبشار و شاهکرمی<sup>۳۳</sup> و همکارانش، از کاتالیزور  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  برای واکنش ریفرمینگ خشک در فرآیند ترکیبی ریفرمینگ خشک و با بخار آب متان، استفاده کردند.

<sup>32</sup> Duran

<sup>33</sup> Shahkarami



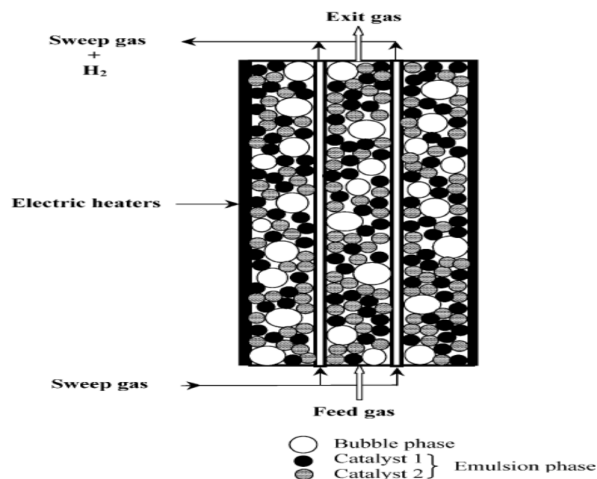
جدول ۷- کاتالیست‌های متداول مورد مطالعه در سامانه راکتورغشایی بستر سیال جهت تولید هیدروژن طی فرایند ریفرورمینگ خشک متان

کاتالیست های مورد مطالعه	شرایط خوراک	شرایط عملیاتی	مراجع
نیکل برروی اکسید لانتان	$\frac{S}{C} = 0 - 3$ $\frac{CO_2}{CO} = 0 - 3$	P=0.1-1 MPa T=650-1000 K	Shahkarami et al. (2015)[49]
کاتالیست مبتنی بر نیکل برروی آلومینا	دبی خوراک = $235.5 \frac{mL}{min}$ Gas composition= (CH <sub>4</sub> :30), (CO <sub>2</sub> :30), (N <sub>2</sub> :5), (O <sub>2</sub> :10), (Ar:25)	T=475-575°C	Duran et al. (2019)[48]
نیکل برروی اکسید لانتان	$\frac{S}{C} = 1.6 - 10$ $F_{CH_4} = 30 \frac{mol}{h}$	P=1 MPa T=650-850	Abashar(2004)[47]

### ۳-۳-۳ بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی

آباشار [۴۷] و شاهکرمی و همکاران [۴۹]، فرآیند ریفرورمینگ ترکیبی متان، یعنی انجام همزمان ریفرورمینگ با بخار آب متان و ریفرورمینگ خشک متان را در راکتور غشایی بستر سیال که شماتیکی از آن در شکل ۵ نشان داده شده، مورد مطالعه قرار دادند.

آباشار [۴۷]، ریفرورمینگ ترکیبی متان برای تولید هیدروژن را در راکتور بستر سیال و راکتور غشایی بستر سیال مورد بررسی قرار داد و مشاهده کرد که تبدیل کامل متان در دمای نسبتاً پایین (۷۵۰ K) امکان پذیر است و ریفرورمینگ در دمای پایین، از مفهوم فرآیند ریفرورمینگ ترکیبی، سود می‌برد. که این نتیجه‌ای بسیار حائز اهمیت است زیرا دمای بیش از حد، اثرات مخربی بر کاتالیزورها، پایداری مکانیکی و شیمیایی غشاها و راکتور دارد.



شکل ۵- شماتیک راکتور غشایی بستر سیال برای فرآیند ریفرورمینگ ترکیبی [۴۷]

شاهکرمی و همکاران [۴۹]، توسط مدلی فرآیند ترکیبی ریفرورمینگ متان در راکتور غشایی بستر سیال را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که تبدیل متان در فرآیند ترکیبی بیشتر از تبدیل در فرآیند ریفرورمینگ با بخار آب در

شرایط یکسان است. اما در ریفرورمینگ با بخار آب، تولید هیدروژن و در نتیجه عبوردهی هیدروژن، بیشتر از واکنش ترکیبی است.

همانطور که پیش‌تر به آن اشاره شد، یک عیب مهم فرآیند ریفرورمینگ خشک، انجام واکنش انتقال گاز-آب معکوس در فشارهای پایین است که یک راه حل ایده‌آل برای حل این مشکل، حذف مداوم و سریع هیدروژن از اتمسفر واکنش است. علاوه بر این ایراد، فرآیند ریفرورمینگ خشک در مقایسه با بخار آب متان، محدودیت‌های دیگری نیز دارد که عمدتاً به دلیل عدم وجود آب در جریان خوراک است، مانند: (۱) گرمایی بالا، (۲) مقدار کمتر هیدروژن تولید شده توسط مول متان ریفرورم شده، (۳) تمایل بیشتر به تشکیل کک. برای مقابله با این محدودیت‌ها، دوران و همکاران [۴۸] سیستمی ساختند که در آن، فرآیندهای واکنش ریفرورمینگ خشک کاتالیستی، بازسازی کاتالیزور با احتراق کک و جداسازی هیدروژن، همگی در یک دستگاه انجام شوند. نتایج بررسی این سیستم به آن‌ها نشان داد که می‌توان به بازده بیشتر هیدروژن در این ساختار نسبت به یک راکتور بستر سیال معمولی دست یافت و آنها با این ساختار توانستند بخش بزرگی از هیدروژن (۷۰-۸۰٪) با درجه خلوص بالا از سمت عبوردهی شده غشاء را بدست آورند و راکتور پیشنهادی توانست هم تبدیل متان و هم انتخاب پذیری هیدروژن (بیان شده به صورت نسبت  $\frac{H_2}{CO}$ ) را نسبت به یک راکتور بستر سیال معمولی به مقدار بسیاری افزایش دهد.

در نهایت، با توجه به تحقیقات صورت گرفته، به نظر می‌رسد که کاربرد بالقوه واکنش‌های ترکیبی ریفرورمینگ با بخار آب و  $CO_2$  در راکتورهای غشایی بستر سیال یا سیستم‌های بستر سیال غشایی با طراحی مناسب و خاص برای فرآیند ریفرورمینگ خشک متان، امیدوارکننده است و تبدیل  $CO_2$  به هیدروژن قابل استفاده، اثرات زیست محیطی مطلوب قابل توجهی دارد. اما باید انتظار تولید هیدروژن کمتری از این روش نسبت به دیگر روش‌های ریفرورمینگ داشت.

### ۳- نتیجه‌گیری و چشم‌اندازی بر تحقیقات آتی

سوخت‌های فسیلی که امروزه بیشترین استفاده را به عنوان منبع انرژی در جهان دارند، باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی بسیاری می‌گردند و از طرفی ذخایر آن‌ها رو به اتمام است. بنابراین ضروری است که به دنبال انرژی جایگزین برای سوخت‌های فسیلی باشیم. هیدروژن راه‌حلی مناسب برای مشکلات سوخت‌های فسیلی است. هیدروژن را می‌توان توسط روش‌ها و مواد مختلفی، تولید کرد اما در حال حاضر بیشترین تولید هیدروژن از طریق ریفرورمینگ متان است.

راکتورهای غشایی، عملکرد بهتری نسبت به راکتورهای سنتی از خود نشان می‌دهند چون در راکتورهای غشایی عملیات جداسازی و واکنش در یک محفظه صورت می‌گیرد که این موضوع باعث کاهش هزینه‌ها و جلوگیری از واکنش‌های جانبی می‌شود، همچنین پیشروی واکنش و میزان تبدیل در این راکتورها بیشتر است و در مقایسه واکنش ریفرورمینگ با بخار آب متان در راکتور سنتی و راکتور غشایی بستر سیال، برای رسیدن به نتیجه مشترک، راکتور غشایی بستر سیال به دمای کمتری احتیاج دارد.

با مقایسه راکتور غشایی بستر سیال و بستر پر شده، نتیجه حاصل می‌شود که راکتورهای غشایی بستر پر شده به ۲۰ تا ۲۵٪ سطح غشاء بیشتری به دلیل پروفایل دمایی غالب در بستر پر شده، احتیاج دارند. بررسی‌ها بر روی شرایط مختلف کارکرد راکتور غشایی بستر سیال، نشان می‌دهد که طی فرآیند ریفرورمینگ با بخار آب متان در این راکتورها،

خلوص هیدروژن عبوری تا ۹۹/۹۹۴٪ با بازده  $\frac{H_2}{CH_4}$  برابر ۳/۰۳، حاصل می‌شود. مقایسه فرآیندهای ریفورمینگ با بخار آب متان و ریفورمینگ اتوترمال در راکتور غشایی بستر سیال، نشان می‌دهد که نرخ تولید هیدروژن  $\frac{N m^3}{m^2 h}$  ۴/۸-۱۲ در فرایند ریفورمینگ با بخار آب متان و  $\frac{N m^3}{m^2 h}$  ۹-۱۸ در فرایند ریفورمینگ اتوترمال حاصل می‌شود. در نهایت با توجه به مطالعات مختلف صورت گرفته در زمینه فرآیندهای ریفورمینگ در راکتورهای غشایی بستر سیال جهت تولید هیدروژن، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند ریفورمینگ خشک متان با وجود آثار مطلوب زیست محیطی، گزینه مناسبی برای تولید هیدروژن در یک راکتور غشایی بستر سیال نیست و از میان دو فرآیند ریفورمینگ اتوترمال و ریفورمینگ با بخار آب، با اینکه مطالعات حول فرآیند ریفورمینگ بیشتر است که این موضوع طراحی و کارکرد در ساختار راکتور غشایی بستر سیال را ساده‌تر می‌کند، اما به نظر می‌رسد فرآیند ریفورمینگ اتوترمال می‌تواند برای تولید هیدروژن در راکتور غشایی بستر سیال مناسب‌تر باشد و همچنین به دلیل نیاز به تأمین حرارت خارجی کمتر، بازدهی انرژی بهتری ارائه می‌دهد.

با توجه به مطالعات مختلف در زمینه انجام فرآیند ریفورمینگ متان در راکتورهای غشایی بستر سیال، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که یک راکتور غشایی بستر سیال مزایایی مانند بهبود بازده فرآیند، افزایش خلوص هیدروژن و صرفه جویی در هزینه را برای فرآیند ریفورمینگ، ارائه می‌دهد.

از طرفی روند مطالعات گذشته نشان می‌دهد، بررسی‌ها و تحقیقات بیشتری جهت آنالیز راندمان فرآیند ترکیبی ریفورمینگ سه‌گانه خشک، اتوترمال و ریفورمینگ با بخار آب در راکتورهای غشایی بستر سیال در مقایسه با راکتورهای بستر ثابت در سال‌های آتی می‌تواند انجام شود.

چشم انداز آینده تولید هیدروژن از طریق فرآیندهای ریفورمینگ در راکتورهای غشایی بستر سیال امیدوارکننده است. با توجه به بررسی و تحقیقات انجام شده در این زمینه، موارد زیر نیازمند توجه و تحقیقات بیشتری هستند:

- یکی از زمینه‌های کلیدی توسعه، پیشرفت مواد و ساختارهای غشایی برای بهبود عملکرد و دوام آنها است. باید تلاش‌های تحقیقاتی بیشتری بر روی توسعه غشاهایی با نفوذپذیری، گزینش‌پذیری و پایداری بالا تحت شرایط عملیاتی سخت فرآیندهای ریفورمینگ متمرکز شود. این شامل کاوش در مواد جدید، مانند غشاهای اکسید فلزی مخلوط و غشاهای کامپوزیتی است.
- یکی دیگر از زمینه‌های مناسب جهت توجه بیشتر، توسعه کاتالیزورهای کارآمدتر و انتخابی‌تر برای ریفورمینگ واکنش‌ها است. بهینه‌سازی کاتالیزورها می‌تواند نرخ تبدیل را افزایش دهد، بازده هیدروژن را افزایش دهد و محصولات جانبی نامطلوب را به حداقل برساند. کاتالیزورهایی که برای کار موثر در ارتباط با راکتورهای غشایی طراحی شده‌اند، برای دستیابی به راندمان فرآیند و خلوص هیدروژن بهتر مورد بررسی قرار گیرند.
- علاوه بر این، عمده مطالعات صورت گرفته در زمینه فرآیند ریفورمینگ در راکتور غشایی بستر سیال بصورت مدلسازی و در مقیاس‌های کوچک است که باید تلاش‌هایی برای افزایش مقیاس فناوری راکتور غشایی برای کاربردهای تجاری انجام شود. غلبه بر چالش‌های مربوط به طراحی راکتور، آب بندی غشاء، فرسایش، و افزایش تولید در حالی که اطمینان از مقرون به صرفه بودن و پایداری طولانی مدت برای پذیرش گسترده بسیار مهم است.

- ادغام راکتورهای غشایی با منابع انرژی تجدیدپذیر و فناوری‌های جذب کربن نیز نیازمند توجه بیشتری است. این رویکرد می‌تواند تولید هیدروژن پایدار را با کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای فعال کند و راه‌حلی ارزشمند برای ذخیره انرژی و تلاش‌های کربن‌زدایی ارائه دهد.
- به طور کلی، آینده تولید هیدروژن از طریق فرآیندهای ریفورمینگ در راکتورهای غشایی بستر سیال پتانسیل قابل توجهی برای تولید هیدروژن کارآمد، تمیز و پایدار دارد.

## ۵- منابع

- [1] F. Dawood, M. Anda, G. Shafiullah, "Hydrogen production for energy: An overview", *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**(7), pp. 3847-3869, 2020.
- [2] I., Dincer, "Green methods for hydrogen production", *International journal of hydrogen energy*, **37**(2), pp. 1954-1971, 2012.
- [3] B. a Lee, H. Lim, "Cost-competitive methane steam reforming in a membrane reactor for H<sub>2</sub> production: Technical and economic evaluation with a window of a H<sub>2</sub> selectivity" *International Journal of Energy Research*, **43**(4), pp. 1468-1478, 2019.
- [4] P., Nikolaidis, A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 67, pp. 597-611, 2017.
- [5] B. Anzelmo, J. Wilcox, S. Liguori, "Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Comparison between methane and natural gas steam reforming reactions", *Journal of Membrane Science*, vol. 568, pp. 113-120, 2018.
- [6] A. Iulianelli, et al., "Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review", *Catalysis Reviews*, **58**(1), pp. 1-35, 2016.
- [7] L. Kaiwen, Y. Bin, Z. Tao, "Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review", *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, **13**(2), pp. 109-115, 2018.
- [8] R. Kothari, D. Buddhi, R. Sawhney, "Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**(2), pp. 553-563, 2008.
- [9] K. Ghasemzadeh, E. Andalib, A. Basile, "Modelling study of palladium membrane reactor performance during methane steam reforming using CFD method", *Chemical Product and Process Modeling*, **11**(1), pp. 17-21, 2016.
- [10] S. Kumar, J.K. Prajapati, "Hydrogen production by partial oxidation of methane: modeling and simulation", *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(16), pp. 6655-6668, 2009.
- [11] M. Halabi, et al., "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer", *Chemical Engineering Journal*, **137**(3), pp. 568-578, 2008.
- [12] V. Palma, et al., *Membrane reactors for H<sub>2</sub> and energy production*, in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, p. 33-56, 2020.
- [13] J.A. Ritter, A.D. Ebner, "State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries", *Separation Science and Technology*, **42**(6), pp. 1123-1193, 2007.
- [14] L. Meng, T. Tsuru, "Microporous membrane reactors for hydrogen production", *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 8, pp. 83-88, 2015.
- [15] T.Y. Amiri, K. Ghasemzadeh, A. Iulianelli, "Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review", *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 157, pp. 108148, 2020.



- [16] A. Arratibel, et al., "Development of Pd-based double-skinned membranes for hydrogen production in fluidized bed membrane reactors", *Journal of Membrane Science*, vol. 550, pp. 536-544, 2018.
- [17] F. Gallucci, et al., "Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production", *Chemical Engineering Science*, vol. 92, pp. 40-66, 2013.
- [18] P. Gunjal and V. Ranade, *Catalytic reaction engineering*, in *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier, 2016, pp. 263-314.
- [19] Werther, J., *Fluidized bed reactors*. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2000.
- [20] A. Soomro, S.R. Samo, and A. Hussain, *Fluidization in cold flow circulating fluidized bed system*, in *Energy, Environment and Sustainable Development*, Springer, 2012, pp. 161-173.
- [21] S. Deshmukh, et al., "Membrane assisted fluidized bed reactors: potentials and hurdles", *Chemical Engineering Science*, **62**(1-2), pp. 416-436, 2007.
- [22] Marra, L., et al., "Development of a RhZrO<sub>2</sub> catalyst for low temperature autothermal reforming of methane in membrane reactors", *Catalysis Today*, vol. 236, pp. 23-33, 2014.
- [23] J. Grace, S.S. Elnashaie, C.J. Lim, "Hydrogen production in fluidized beds with in-situ membranes", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3(1), 2005.
- [24] L. Roses, et al., "Comparison between fixed bed and fluidized bed membrane reactor configurations for PEM based micro-cogeneration systems", *Chemical engineering journal*, 171(3), pp. 1415-1427, 2011.
- [25] A. Helmi, et al., "On concentration polarization in fluidized bed membrane reactors", *Chemical Engineering Journal*, vol. 332, pp. 464-478, 2018.
- [26] F. Gallucci, M. Van Sintannaland, J. Kuipers, "Theoretical comparison of packed bed and fluidized bed membrane reactors for methane reforming", *International journal of hydrogen energy*, 35(13), pp. 7142-7150, 2010.
- [27] L. Roses, et al., "Experimental study of steam methane reforming in a Pd-based fluidized bed membrane reactor", *Chemical engineering journal*, vol. 222, pp. 307-320, 2013.
- [28] G. Ye, et al., "Modeling of fluidized bed membrane reactors for hydrogen production from steam methane reforming with Aspen Plus", *International journal of hydrogen energy*, 34(11), pp. 4755-4762, 2009.
- [29] A. Mahecha-Botero, et al., "Pure hydrogen generation in a fluidized-bed membrane reactor: experimental findings", *Chemical Engineering Science*, 63(10), pp. 2752-2762, 2008.
- [30] D. Xie, et al., "Reaction/separation coupled equilibrium modeling of steam methane reforming in fluidized bed membrane reactors", *International journal of hydrogen energy*, 35(21), pp. 11798-11809, 2010.
- [31] A.M. Dehkordi, M. Memari, "Compartment model for steam reforming of methane in a membrane-assisted bubbling fluidized-bed reactor", *International Journal of hydrogen energy*, 34(3), pp. 1275-1291, 2009.
- [32] M. Abashar, K. Alhumaizi, A. Adris, "Investigation of methane-steam reforming in fluidized bed membrane reactors", *Chemical Engineering Research and Design*, 81(2), pp. 251-258, 2003.
- [33] A. Mahecha-Botero, et al., "Comparison of fluidized bed flow regimes for steam methane reforming in membrane reactors: A simulation study", *Chemical Engineering Science*, 64(16), pp. 3598-3613, 2009.
- [34] J.A. Medrano, et al., "Pd-based metallic supported membranes: High-temperature stability and fluidized bed reactor testing", *international journal of hydrogen energy*, 41(20), pp. 8706-8718, 2016.
- [35] C.S. Patil, M. van Sint Annaland, J. Kuipers, "Fluidised bed membrane reactor for ultrapure hydrogen production via methane steam reforming: Experimental demonstration and model validation", *Chemical Engineering Science*, 62(11), pp. 2989-3007, 2007.



- [36] A. Adris, S. Elnashaie, R. Hughes, "A fluidized bed membrane reactor for the steam reforming of methane" *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(5), pp. 1061-1070, 1991.
- [37] A. Adris, C. Lim, J. Grace, "The fluidized-bed membrane reactor for steam methane reforming: model verification and parametric study", *Chemical Engineering Science*, 52(10), pp. 1609-1622.
- [38] A.-E.M. Adris, J.R. Grace, "Characteristics of fluidized-bed membrane reactors: scale-up and practical issues", *Industrial & engineering chemistry research*, 36(11), pp. 4549-4556, 1997.
- [39] K. Chen, et al., "The intrinsic kinetics of methane steam reforming over a nickel-based catalyst in a micro fluidized bed reaction system", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), pp. 1615-1628, 2020.
- [40] Y. Chen, , et al., "Hydrogen production in a sorption-enhanced fluidized-bed membrane reactor: operating parameter investigation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(14), pp. 6230-6242, 2014.
- [41] N. Lu, et al., "Modeling of autothermal reforming of methane in a fluidized bed reactor with perovskite membranes", *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol.124, pp. 308-318, 2018.
- [42] C.S. Patil, M. van Sint Annaland, J.A. Kuipers, "Design of a novel autothermal membrane-assisted fluidized-bed reactor for the production of ultrapure hydrogen from methane", *Industrial & engineering chemistry research*, 44(25), pp. 9502-9512, 2005.
- [43] F. Gallucci, M. van Sint Annaland, J. Kuipers, "Autothermal reforming of methane with integrated CO<sub>2</sub> capture in a novel fluidized bed membrane reactor. Part 1: experimental demonstration", *Topics in catalysis*, vol.51, pp. 133-145, 2008.
- [44] A. Mahecha-Botero, et al., "Pure hydrogen generation in a fluidized bed membrane reactor: application of the generalized comprehensive reactor model", *Chemical engineering science*, 64(17), pp. 3826-3846, 2009.
- [45] Z. Chen, et al., "Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), pp. 2359-2366, 2007.
- [46] S.T. Oyama, et al., "Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors", *International journal of hydrogen energy*, 37(13), pp. 10444-10450, 2012.
- [47] M. Abashar, "Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(8), pp. 799-808, 2004.
- [48] P. Durán, et al., "Pure hydrogen from biogas: Intensified methane dry reforming in a two-zone fluidized bed reactor using permselective membranes", *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, pp. 772-781, 2019.
- [49] P. Shahkarami, S. Fatemi, "Mathematical modeling and optimization of combined steam and dry reforming of methane process in catalytic fluidized bed membrane reactor", *Chemical Engineering Communications*, 202(6), pp. 774-786, 2015.