



## بررسی عددی عملکرد فرآیند تولید هیدروژن با بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور

علی سعیدی<sup>\*</sup>، نازیلا اللهادای

دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

**تاریخچه داوری:**  
دریافت: ۱۳۹۸-۰۲-۲۱  
بازنگری: ۱۳۹۸-۰۵-۱۱  
پذیرش: ۱۳۹۸-۰۶-۳۱  
ارائه آنلاین: ۱۳۹۸-۰۸-۲۴

**کلمات کلیدی:**  
تولید هیدروژن  
اکسیداسیون جزئی  
بازگردانی محصولات  
شبیه‌سازی عددی

**خلاصه:** با توجه به مسائل زیست محیطی، سوخت‌های پاک مانند هیدروژن مورد توجه هستند. از بین روش‌های مختلف تولید هیدروژن، برای کاهش امکان رسوب کربن طی فرآیند تولید هیدروژن، انجام فرآیند در محدوده دمای پایین‌تر، تبدیل بالای متان و هم‌چنین از جهت مصرف انرژی، اکسیداسیون جزئی متان اهمیت دارد. در کار حاضر با شبیه‌سازی عددی فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی، اثرات بازگردانی درصد‌های حجمی مختلف محصولات گازی در ورودی راکتور بر میزان تولید هیدروژن، تولید کربن مونواکسید و کربن‌دی‌اکسید برای دماهای مختلف (۹۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس) و نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ بررسی می‌شود، و بر اساس آن دما و نسبت مناسب اکسیژن به متان ورودی طی این فرآیند مشخص می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که در تمام محدوده دمایی با افزایش درصد حجمی بازگردانی محصولات گازی، تولید هیدروژن و کربن مونواکسید افزایش و تولید کربن‌دی‌اکسید کاهش می‌یابد. برای بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ مناسب است و با بازگردانی ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در این نسبت اکسیژن به متان و دما، تولید هیدروژن و کربن‌دی‌اکسید حدود ۳۰ درصد به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد.

### ۱- مقدمه

تولید هیدروژن از گاز طبیعی حاصل می‌شود [۵]. شکل ۱ روش‌های مختلف تولید هیدروژن را نشان می‌دهد [۶].  
به طور کلی، تبدیل سوخت‌های هیدروکربن به محصولات غنی-هیدروژن در یکی از فرآیندهای ریفرمینگ بخار<sup>۱</sup>، ریفرمینگ خودکار حرارتی<sup>۲</sup>، ریفرمینگ خشک<sup>۳</sup>، اکسیداسیون جزئی<sup>۴</sup> و ترکیبی دو یا چندتایی از فرآیندهای یاد شده انجام می‌شود. واکنش‌های ریفرمینگ بخار متان (رابطه (۱)) و جابجایی آب-گاز<sup>۵</sup> (رابطه (۲)) بیان‌کننده تعادل ترمودینامیکی فرآیند ریفرمینگ بخار متان هستند.

با توجه به مسائل زیست محیطی و انتشار گازهای حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی، تحقیق در زمینه انرژی‌های پاک ضرورت دارد [۱]. در سال‌های اخیر، هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک برای موتورهای احتراق داخلی و پیل‌های سوختی مورد توجه است [۲]. هیدروژن به عنوان سبک‌ترین عنصر که چگالی آن ۷ درصد چگالی هوا و گازی بی‌بو، بی‌مزه و بی‌رنگ است، شناخته می‌شود [۳]. انرژی حاصل شده از اکسیداسیون هیدروژن حدود ۱۲۲ کیلوژول بر کیلوگرم است که ۲/۷۵ برابر بیش‌تر از سوخت‌های هیدروکربنی انرژی تولید می‌کند [۴]. هیدروژن پتانسیل تولید از منابع فسیلی و غیرفسیلی را دارد که در حال حاضر حدود ۵۰ درصد

1 Steam Reaforming (SR)

2 Auto Thermal Reforming (ATR)

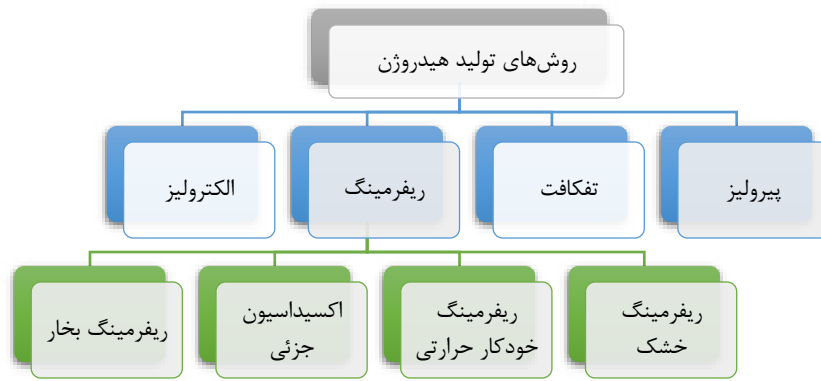
3 Dry Reforming (DR)

4 Partial Oxidation (POx)

5 Water-Gas Shift

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: ali.saeedi@birjand.ac.ir

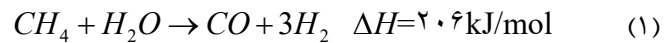




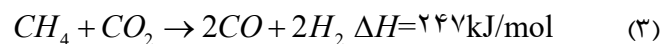
شکل ۱. روش‌های مختلف تولید هیدروژن  
 Fig 1. Various hydrogen production methods

[۹]. هم‌چنین فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، از جهت مصرف انرژی، پیشنهاد می‌شود چرا که فرآیند مورد نظر تا حدودی گرما تولید می‌کند، بنابراین هیچ حرارت اضافی لازم نیست و به دلیل واکنش سریع‌تر اکسیداسیون به راکتورهای کوچک‌تر نیاز دارد. یکی دیگر از مزایای فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان، نسبت هیدروژن به کربن‌مونواکسید در تولید گاز سنتز ۲ به ۱ است که اجازه تولید مستقیم گاز سنتز به متانول یا ترکیبات فیشر-تروپش<sup>۱</sup> فراهم می‌کند [۱۰]. کاتالیست مناسب برای اصلاح سوخت، انجام واکنش را در دمای پایین مقدور می‌نماید، در برابر تشکیل کک مقاومت دارد و در مقابل غلظت‌های مختلف مواد سمی (مثل گوگرد، هالوژن، فلزات سنگین و ...) برای مدت زمان طولانی از خود مقاومت نشان می‌دهد [۱۱]. فلزات نجیب شامل رودیم، روتنیم، پالادیم و پلاتین و نیکل برای فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی مناسب هستند [۱۲]. کاتالیست‌های بر پایه فلزات نجیب در فرآیند اکسیداسیون جزئی با توجه به تبدیل و انتخاب‌پذیری برای تولید هیدروژن و کربن‌مونواکسید، از فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی برخوردارند [۱۳]. هم‌چنین فلزات نجیب در فرآیندهای اکسیداسیون و ریفرمینگ، در برابر تشکیل کک مقاومت بیش‌تری دارند [۱۴]. بنابر ویژگی‌های بیان شده، تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون جزئی متان را از اهمیت ویژه‌ای بهره‌مند می‌سازد.

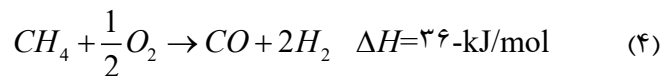
مورال و همکاران [۱۵]، اکسیداسیون جزئی متان بر روی یک سری از کاتالیست‌های کبالت، منیزیم و آلومینیم مطالعه کردند. آن‌ها



فرآیند ریفرمینگ خشک متان (رابطه (۳)) با توجه به مصرف متان و کربن‌دی‌اکسید مورد توجه است.



اکسیداسیون جزئی متان طبق واکنش کلی نشان داده شده در رابطه (۴) انجام شده و ریفرمینگ خودکار حرارتی متان، ترکیب اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ بخار متان است [۷].



از بین روش‌های مختلف، برای کاهش امکان رسوب کربن طی فرآیند تولید هیدروژن، اکسیداسیون جزئی متان روشی مفید و مورد توجه است [۸]. فرآیند اکسیداسیون جزئی غیرکاتالیستی در دمای بالا (۱۱۰۰-۱۵۰۰ درجه سلسیوس) انجام می‌شود. از این‌رو استفاده از کاتالیست منجر به انجام فرآیند اکسیداسیون جزئی در محدوده دمای پایین‌تر (۶۰۰-۹۰۰ درجه سلسیوس) می‌گردد [۵]. تبدیل بالای متان و تولید بالای گاز سنتز در زمان تماس بسیار کوتاه از مزایای فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان به شمار می‌آید

1 Fischer-Tropsch

رنيوم-نيکل پشتيبانی شده با آلومينا<sup>۳</sup> در دمای ۴۰۰-۷۰۰ درجه سلسيوس را مطالعه کردند. نتايج بررسی آن‌ها نشان داد که کاتاليسٲ روديٲم-آلومينا بيشترين فعاليت کاتاليسٲی را دارد، کاتاليسٲ رنيوم-آلومينا واکنش را تحت شرايط مورد مطالعه توسعه نمی‌دهد و افزودن رنيوم به نيکل به عنوان یک کاتاليسٲ دوتایی تشکيل شده، موجب افزايش فعاليت کاتاليسٲ نيکل-آلومينا به خصوص در دمای بالاتر (۶۰۰ درجه سلسيوس) می‌شود. نتايج تست پايداری کاتاليسٲ‌های رنيوم-نيکل-آلومينا، نيکل-آلومينا و روديٲم-آلومينا نشان می‌دهد که کاتاليسٲ‌های نيکل-آلومينا و روديٲم-آلومينا، ميزان غيرفعال‌سازی بالاتری دارند. ژو و بارات [۲۰]، اکسيداٲيون جزئی متان در یک راکتور بستر بسته در حضور کاتاليسٲ روتنيم بررسی کردند. داده‌ها در محدوده دمایی ۵۲۳-۶۴۸ کلوين و نسبت‌های مولی خوراک ورودی متان به اکسيژن متفاوت به‌دست آمده‌اند. نتايج آن‌ها نشان می‌دهد که با افزايش دما و نسبت مولی خوراک ورودی متان به اکسيژن، گزينش‌پذيری محصولات هيدروژن و کربن‌مونواکسيد زياد و گزينش‌پذيری کربن‌دی‌اکسيد کم می‌گردد. اريکسون و همکاران [۲۱]، اکسيداٲيون جزئی متان در حضور کاتاليسٲ روديٲم حمايت شده برای توليد گاز سنتز (هيدروژن و کربن‌مونواکسيد) در فشار اتمسفر آزمایش کردند. آزمایش آن‌ها نشان می‌دهد که کاتاليسٲ‌های مبتنی بر روديٲم برای اکسيداٲيون جزئی متان فعال هستند و مواد حمايت شده، بر رفتار کاتاليسٲی بسيار دارای اهميت هستند و با افزايش بارگذاري روديٲم از دمای واکنش کاسته می‌شود. سوزا و چمال [۲۲]، تبديل متان به گاز سنتز طی فرآيند اکسيداٲيون جزئی متان در حضور کاتاليسٲ پلاتينيوم بررسی کردند. نتايج آن‌ها نشان می‌دهد که با افزودن آلومينيوم به پلاتينيوم ميزان تبديل متان به هيدروژن در دماهای ۵۵۰-۸۰۰ درجه سلسيوس بيشتر می‌شود. لانزا و همکاران [۲۳]، اکسيداٲيون جزئی متان در حضور کاتاليسٲ‌های روتنيم حمايت شده بر روی سيلیکا<sup>۴</sup>، آلومينا<sup>۵</sup> و سريا-زيرکونيا<sup>۶</sup> مطالعه کردند. نتايج آن‌ها نشان داد که روتنيم در آلومينا، فعاليت و گزينش‌پذيری بهتری دارد. لانزا و همکاران [۲۴]، مکانيزم اکسيداٲيون جزئی متان در حضور دو کاتاليسٲ پلاتين و روتنيم در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسيوس روی یک مونوليت سرامیکی بررسی کردند.

عملکرد کاتاليسٲی را در دمای ۸۰۰ درجه سلسيوس در یک راکتور کوارتزی بستر ثابت با نسبت اکسيژن به متان ورودی برابر ۰/۵ مورد بررسی قرار دادند. نتايج آن‌ها نشان داد که بهترين عملکرد کاتاليسٲی در فعاليت و ثبات طی فرآيند اکسيداٲيون جزئی کاتاليسٲی متان با بارگذاري کاتاليسٲ کبالت بر روی اکسيد مخلوط منيزيم-آلومينيوم است که سبب تبديل ۹۱/۳ درصدی متان در دمای ۸۰۰ درجه سلسيوس می‌شود. هانگ و همکاران [۱۶]، فرآيند اکسيداٲيون جزئی متان در حضور کاتاليسٲ نيکل در محيط متخلخل را با استفاده از یک مدل ديناميك سيالات محاسباتی چند فازی همراه با فرآيندهای شيميایی و الکتروشيميایی دقيق در یک راکتور بستر ثابت بررسی کردند. تجزيه و تحليل مدل آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار انسيس فلونت<sup>۱</sup> انجام شد. پروفيل‌های دقيق دما و غلظت گونه‌ها در بستر کاتاليسٲ می‌تواند با اين مدل محاسبه شود و نتايج نشان می‌دهد که اين مدل برای تحليل و پيش‌بيني تأثير فعاليت کاتاليسٲ و شرايط عملیاتی بر روی اکسيداٲيون جزئی متان بر روی کاتاليسٲ الکتروشيميایی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. فيجن و بايکارا [۱۷]، فرآيند اکسيداٲيون جزئی متان در حضور کاتاليسٲ‌های مختلف (کبالت، روتنيم و نيکل) بررسی کردند. آن‌ها آزمایش‌های خود را در یک راکتور لوله‌ای با دبی جريان ۴۵۰ ميلي‌ليتر بر دقيقه در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سلسيوس انجام دادند. نتايج آن‌ها نشان داد که در حضور کاتاليسٲ کبالت-نيکل-روتنيم، بازده توليد هيدروژن در دمای ۸۵۰ درجه سلسيوس به ۹۵/۸۹ درصد می‌رسد. باسيل و همکاران [۱۸]، اکسيداٲيون جزئی متان در حضور کاتاليسٲ‌های روديٲم، نيکل و روديٲم-نيکل را انجام دادند. واکنش در شرايط هم‌دما با استفاده از بازرسی ترموگرافی<sup>۲</sup> برای نظارت بر دمای سطح تحليل می‌شود. اين تکنیک امکان نظارت بر مشخصات حرارتی بستر کاتاليسٲی و توزيع حرارت گاز/جامد را پس از تغييرات آن با زمان ماند و غلظت واکنش، فراهم می‌کند. نتايج آن‌ها نشان می‌دهد که مشخصات درجه حرارت سطح بسيار وابسته به ترکيب کاتاليسٲ بوده و توسط اکسيداٲيون نيکل کنترل می‌شود. چيفات و همکاران [۱۹]، واکنش‌های اکسيداٲيون جزئی متان در حضور کاتاليسٲ‌های مبتنی بر فلزات رنيوم، روديٲم، نيکل و کاتاليسٲ‌های

3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

4 Silica

5 Alumina

6 Ceria-Zirconia

1 Ansys Fluent

2 Infrared Radiation

سریع اکسیژن در لبه اولیه کاتالیست است و متان در طول کل راکتور مصرف می‌شود. رنات و همکاران [۳۰]، اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان روی رودیم-آلومینا را به صورت آزمایشگاهی و عددی در فشار اتمسفر مطالعه کردند. در مطالعه آن‌ها درجه حرارت‌ها، تبدیل و گزینش‌پذیری عددی به خوبی با داده‌های آزمایشی در توافق بود. نتایج آن‌ها نشان داد که اکسیداسیون کامل متان به آب و دی‌اکسیدکربن در ابتدا صورت می‌گیرد، سپس گزینش گاز سنتز (تولید هیدروژن و کربن‌مونواکسید) به آرامی با افزایش دما افزایش می‌یابد.

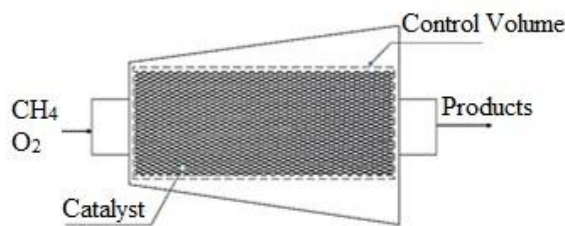
در تحقیقات گذشته اثرات نسبت‌های خوراک ورودی مختلف در دماهای مختلف کمتر مورد توجه قرار گرفته است و اثرات افزودن گونه‌های مختلف گازی در ورودی راکتور بر میزان تولید هیدروژن بررسی نگردیده است. هدف تحقیق حاضر بهبود عملکرد تولید هیدروژن و کاهش کربن‌دی‌اکسید طی شبیه‌سازی عددی اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در بستر کاتالیستی رودیم-آلومینا<sup>۱</sup> در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی با فرآیند بازگردانی درصد‌های حجمی مختلف محصولات گازی در ورودی راکتور است. شبیه‌سازی عددی حاضر با استفاده از نرم‌افزار کانترتا و زبان برنامه نویسی پایتون برای دماهای مختلف (۹۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس) و نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ انجام می‌شود. تولید هیدروژن در این محدوده دمایی و ۴ نسبت اکسیژن به متان ورودی مختلف و اثرات ۳، ۵ و ۷ درصد حجمی از بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور بر میزان تولید هیدروژن، تولید کربن‌مونواکسید و کربن‌دی‌اکسید بررسی می‌شود و براساس آن دما و نسبت مولی مناسب اکسیژن به متان ورودی طی فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان مشخص می‌گردد.

## ۲- مبانی و روش حل

در شبیه‌سازی حاضر، تمامی روابط مربوطه و حل دستگاه معادلات توسط کدهای کانترتا در محیط پایتون انجام شده است. مجموعه کانترتا، به‌عنوان یک ابزار نرم‌افزاری با مدل برنامه‌نویسی شیء‌گرا در زمینه احتراق، سینتیک شیمیایی، فرآیندهای ترمودینامیکی و انتقال جرم و حرارت در شبیه‌سازی‌های مختلف مورد استفاده قرار

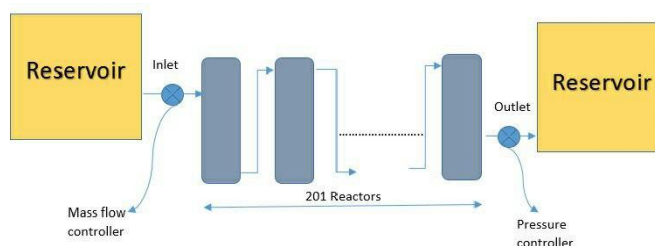
شرایطی که واکنش‌های تک‌طرفی انتظار می‌رود در طی فرآیند اکسیداسیون جزئی اتفاق بیافتند، با تنظیم ترکیب واکنش‌دهنده تقریباً مشخص گردید. عباسی و همکاران [۲۵] فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست‌های پلاتین، پالادیم و پلاتین/پالادیم آزمایش کردند. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین فعالیت کاتالیستی در حضور کاتالیست پالادیم و کمترین آن در حضور کاتالیست پلاتین است. لارسن و همکاران [۲۶]، اثر تغییرات فشار (از ۰/۱ تا ۱/۱ مگاپاسکال) بر روی اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان روی فوم‌های پوشش داده شده رودیم و پلاتین بررسی کردند. مطالعه آن‌ها نشان می‌دهد که تغییرات فشار روی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم اثر کمی دارد و افزایش فشار طی فرآیند در حضور کاتالیست پلاتین منجر به افزایش مصرف اکسیژن و تولید هیدروژن بیشتر به علت دمای عملیاتی بالاتر و زمان اقامت طولانی‌تر می‌شود. تانگ و ماتسومورا [۲۷]، اثر فعالیت کاتالیست و شدت جریان واکنشگرها را بر روی درصد تبدیل متان و میزان جدایش هیدروژن در یک راکتور غشایی بررسی کردند. نتایج حاکی از آن است که عبورپذیری هیدروژن از غشا و فعالیت کاتالیست روی میزان جدایش هیدروژن و سرعت تولید آن موثر بوده و افزایش عبورپذیری هیدروژن از غشا و فعالیت کاتالیست باعث افزایش میزان جدایش هیدروژن و تولید آن می‌شود. استوتز و همکاران [۲۸]، یک مدل سینتیکی از اکسیداسیون جزئی متان را در یک کانال کاتالیستی از مونولیت پوشش داده شده با پالادیم/آلومینا در دماهای ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ کلوین مطالعه کردند. بررسی آن‌ها نشان می‌دهد که پس از مصرف تقریباً تمام اکسیژن در کانال در موقعیت‌های محوری بیش‌تر از ۲ میلی‌متر، ریفرمینگ بخار متان (انجام واکنش متان و بخار)، مسیر تبدیلی ترجیح داده شده است که منجر به مصرف طولانی مدت متان و کاهش هم‌زمان بخار آب (محدوده ریفرمینگ بخار) می‌شود و محصولات اکسیداسیون جزئی کربن‌مونواکسید و هیدروژن به‌طور پیوسته در طول کانال تولید می‌شوند. دتچم و همکاران [۲۹]، اکسیداسیون جزئی متان روی مونولیت پوشش داده شده با رادیوم به‌صورت آزمایشگاهی و عددی مورد بررسی کردند. آن‌ها از کانال مقطع مستطیلی، شبیه‌سازی سه‌بعدی ناویر استوکس، جزئیات مکانیزم واکنش و تعادل حرارتی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که نسبت متان به اکسیژن برابر ۱/۸، نشان‌دهنده مصرف

1 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



شکل ۲. طرح شماتیک راکتور بستر ثابت جریان قالبی

Fig 2. Schematic plan of a plug flow reactor



شکل ۳. طرح شماتیک زنجیره‌ای از راکتورهای صفر بعدی برای مدل‌سازی راکتور بستر ثابت جریان قالبی

Fig 3. Schematic design of a chain of zero-dimensional reactors for modeling the plug flow reactor

راکتورهای متصل به هم<sup>۲</sup> شبیه‌سازی می‌شود. در واقع، راکتور جریان قالبی توسط یک زنجیره خطی از راکتورهای صفر بعدی متوالی بیان می‌گردد. راکتور جریان قالبی به تعداد زیادی حجم محوری تقسیم می‌شود. این حجم‌ها به صورت راکتورهای مخزن مخلوط پیوسته حالت پایا<sup>۳</sup> شبیه‌سازی عددی می‌شوند و تنها دلیل استفاده از این رویکرد این است که اگر شما نیاز به واکنش سطح داشته باشید، سیستم معادلات به جای یک سیستم معادلات دیفرانسیل معمولی<sup>۴</sup> به یک سیستم معادلات دیفرانسیل جبری تبدیل می‌شود. گاز در ورودی اول، ترکیب مشخص دارد. از آنجایی که در مدل راکتور جریان قالبی هیچ انتشاری وجود ندارد، راکتورهای بالادست تحت تاثیر راکتورهای پایین دست قرار نمی‌گیرند، و به همین ترتیب این مساله می‌تواند به سادگی با ردیابی از راکتور اول تا آخر در حالت پایدار حل شوند. بنابراین، با استفاده از راکتورهای صفر بعدی، یک مدل یک‌بعدی راکتور جریان قالبی به دست می‌آید [۳۱]. در شکل ۳ طرح شماتیک زنجیره‌ای از راکتورهای صفر بعدی متصل به هم برای مدل‌سازی راکتور بستر ثابت جریان قالبی کار حاضر، نشان داده شده است.

می‌گیرد و در سال ۲۰۰۱ توسط پروفیسور دیوید جی گودوین در موسسه فناوری کالیفرنیا (کالتک) طراحی و ارائه شده است. کانترا در حال حاضر برای برنامه‌های کاربردی از جمله احتراق، انفجار، تبدیل انرژی الکتروشیمیایی و ذخیره‌سازی، سلول‌های سوختی، باتری‌ها، راه‌حل‌های آبی الکترولیت، پلاسما و رسوب فیلم استفاده می‌شود [۳۱]. با توجه به سادگی و گستردگی قابل توجه محیط پایتون، در تحقیق حاضر شبیه‌سازی عددی با کانترا در این محیط برنامه‌نویسی انجام می‌شود. ارائه رایگان دو نرم‌افزار کانترا و پایتون از سوی شرکت‌های تولیدکننده موجب پیشرفت سریع و گسترده آن‌ها در مدل‌سازی‌های احتراقی و مسائل مختلف شده است.

در کار حاضر، مکانیزم احتراق در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی<sup>۱</sup> فشار ثابت بررسی می‌گردد. در این راکتور واکنش‌های شیمیایی در زمان حرکت واکنش‌گرها درون راکتور جریان قالبی انجام می‌شود. جریان در این راکتور بستر ثابت با یک ورودی و خروجی، در حالت پایا و محیط به صورت متخلخل در نظر گرفته شده است. در واقع شبکه متخلخل به صورت یک ضریب افت فشار در شبکه ورود می‌کند. شکل ۲ طرح شماتیک از راکتور بستر ثابت جریان قالبی را نشان می‌دهد.

راکتور جریان قالبی مورد استفاده در این کار با زنجیره‌ای از

2 NReactors  
3 Continuously Stirred Tank Reactors (CSTRs)  
4 Ordinary Differential Equation

1 Plug-Flow Reactor

### ۳- معادلات حاکم

در حالت پایدار، مشتقات زمانی در معادلات حاکم صفر می‌شود و سیستم معادلات دیفرانسیل معمولی می‌تواند به مجموعه‌ای از معادلات جبری غیرخطی به هم پیوسته تبدیل گردد. حل‌کننده نیوتن برای حل این سیستم معادلات قابل استفاده است.

با فرض فشار ثابت و عدم اصطکاک، معادله مومنتوم نادیده گرفته می‌شود. جریان قالبی در دمای کاتالیست دیوار به صورت هم‌دما در نظر گرفته شده است و معادله انرژی حرارتی مورد نیاز نیست. بنابراین معادلات حاکم عبارتند از:

جرم کل محتویات راکتور، به علت جریان ورودی و خروجی راکتور و تولید فازهای همگن بر روی دیواره‌های راکتور تغییر می‌کند:

$$\sum_{in} \dot{m}_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} + \dot{m}_{wall} = 0 \quad (1)$$

در معادله ۱ به ترتیب  $\dot{m}_{in}$ ،  $\dot{m}_{out}$  و  $\dot{m}_{wall}$  نشان‌دهنده نرخ جریان جرم ورودی، نرخ جریان خروجی و نرخ جریان جرم تولیدی روی دیواره‌های راکتور بر حسب کیلوگرم بر ثانیه است. نرخ‌های که در آن گونه  $k$  از طریق واکنش‌های فاز همگن ایجاد می‌شود،  $V \dot{\omega}_k w_k$  است و نرخ کل تولید گونه  $k$  برابر است با:

$$\dot{m}_{k,gen} = v \dot{\omega}_k w_k + \dot{m}_{k,wall} \quad (2)$$

نرخ تغییر جرم هر گونه عبارت است از:

$$\frac{d(mY_k)}{dt} = \sum_{in} \dot{m}_{in} Y_{k,in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} Y_k + \dot{m}_{k,gen} \quad (3)$$

با توجه به حالت پایدار در نظر گرفته شده در این کار، مشتق زمانی در معادله (۳) نیز صفر می‌گردد. و سرعت گاز ورودی به راکتور برابر ۴۰ متر بر دقیقه در نظر گرفته شده است.

گسترش مشتق در سمت چپ و با جایگزینی معادله برای  $dm/dt$  معادله برای هر نوع فاز همگن برابر است با:

$$\sum_{in} \dot{m}_{in} (Y_{k,in} - Y_k) + \dot{m}_{k,gen} - Y_k \dot{m}_{wall} = 0 \quad (4)$$

در معادلات فوق  $Y_k$  کسر جرمی گونه  $k$ ،  $V$  حجم راکتور بر حسب مترمکعب و  $w_k$  وزن مولی گونه  $k$  می‌باشد. معادلات جریان قالبی، همراه با شرایط شیمی در سطح، مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل جبری را تشکیل می‌دهند که می‌توانند در سراسر راکتور حل شوند تا کسرهای جرمی متوسط گونه‌ها را تعیین کنند [۳۱].

از روش پتانسیل شیمیایی برای محاسبات تعادلی استفاده می‌شود. این روش یکی از روش‌های غیر استوکیومتریکی بوده که تابع:

$$\min(G(T, P, n) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i) \quad (5)$$

را با اعمال معادله بقای گونه‌ها و با استفاده از روش ضرایب لاگرانژ حل می‌کند:

$$\zeta(n, \lambda) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i + \sum_{k=1}^M \lambda_k (b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i) \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial n_i}\right) = \mu_i - \sum_{k=1}^M a_{ki} \lambda_k = 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \lambda_k}\right) = b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = 0$$

که در روابط بالا  $\lambda$  ضریب گونه در معادلات،  $\mu$  پتانسیل شیمیایی و  $G$  تابع گیبس است.

حل دستگاه معادله غیرخطی نشان داده شده در رابطه (۷) با استفاده از روش نیوتن برای تمامی واکنش‌های زنجیره‌ای، گونه‌ها و عناصر شرکت‌کننده در واکنش ترکیب تعادلی محصولات خروجی را به ازای هر نوع ترکیبی از ورودی مشخص خواهد نمود.

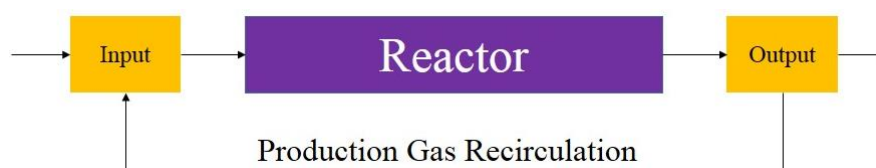
### ۴- نتایج و بحث

در مدل‌های ترمودینامیکی حجم کنترل بر کل حجم مورد نظر منطبق شده و شرایط دمایی و فشاری برای تمامی نقاط یکنواخت فرض می‌شود که اصطلاحاً به آن شرایط صفربعدی گفته می‌شود. در مدل‌سازی حاضر برای بررسی تغییرات کسر مولی گونه‌ها در طول راکتور (حل یک‌بعدی)، همانند مدل مش‌بندی در تحلیل دینامیک سیالات محاسباتی از ترکیب تعدادی مدل صفربعدی پشت سر هم یک مدل یک‌بعدی طراحی شده است. در این مدل راکتورها به عنوان

جدول ۱. پارامترهای اولیه استفاده شده در مدل

Table 1. Input parameters used in the model

مقدار	پارامتر
۳۰ (mm)	طول بستر کاتالیست
۴۰ (m/min)	سرعت گاز
۰/۳	ضریب تخلخل بستر کاتالیست
$2/0.9E-8 (kmol/m^2)$	تراکم محلی سطح



شکل ۴. طرح شماتیک فرآیند بازگردانی محصولات گازی

Fig 4. Schematic drawing of the production gas recirculation

متان مختلف محاسبه شده و براساس آن اثرات بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور<sup>۱</sup> بر میزان تولید هیدروژن، کربن‌دی‌اکسید و کربن‌مونواکسید مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۴ طرحواره فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور را نشان می‌دهد. طی این فرآیند ۳، ۵ و ۷ درصد حجمی از محصولات گازی به ورودی راکتور بازگردانی می‌شود.

#### ۱-۴- اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا

شکل ۵ مقایسه شبیه‌سازی حاضر با نتایج بارادواج و اشمیت [۳۳] را نشان می‌دهد. مقادیر مرجع به‌صورت آزمایشگاهی در یک بستر متحرک<sup>۲</sup> با نرخ جریان کلی ۱/۲ لیتر بر دقیقه تحت فشار اتمسفر به دست آمده‌اند. در بیشترین حالت، تفاوت ۱۱ درصدی بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل‌سازی حاضر مشاهده می‌شود که نشان از دقت شبیه‌سازی اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از راکتورهای صفر بعدی برای شبیه‌سازی راکتور بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور با استفاده از کانترادارد.

شکل ۶ کسر مولی خروجی هیدروژن در دماهای مختلف راکتور

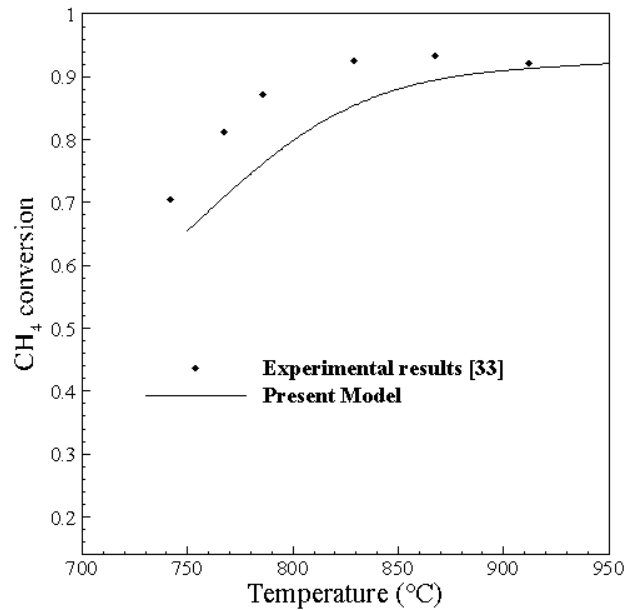
فضاهای صفر بعدی به‌صورت یک مش یک‌بعدی پشت سر هم قرار گرفته و شرایط خروجی هر راکتور به عنوان شرایط ورودی راکتور بعدی در نظر گرفته می‌شود. با این تکنیک می‌توان از نگاه صفر بعدی یک حل یک‌بعدی را مورد بررسی قرار داد. واکنش‌های فاز گازی در نظر گرفته نشده‌اند زیرا برای شرایط داده شده از فشارهای اتمسفریک قابل توجه نیستند. در راکتور بستر ثابت جریان قالبی شبیه‌سازی شده در کار حاضر، واکنش‌های شیمیایی در زمان حرکت واکنش‌گرها درون راکتور جریان قالبی انجام می‌شود. جدول ۱ پارامترهای اولیه استفاده شده در مدل را نشان می‌دهد.

در کار حاضر، اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در یک راکتور جریان قالبی با استفاده از نرم‌افزار کانترادواج و زبان برنامه‌نویسی پایتون شبیه‌سازی می‌شود. نتایج مدل‌سازی برای محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و نسبت‌های ورودی اکسیژن به متان ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ در فشار اتمسفر حاصل شده است.

مدل سینتیکی استفاده شده برای اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا شامل ۳۸ واکنش است [۳۲]. مکانیزم واکنشی کاتالیست رودیم-آلومینا برای استفاده در کانترادواج، به فرمت مناسب و قابل خوانا در کانترادواج نوشته شده است. مقدار تولید هیدروژن در دماها و نسبت‌های ورودی اکسیژن به

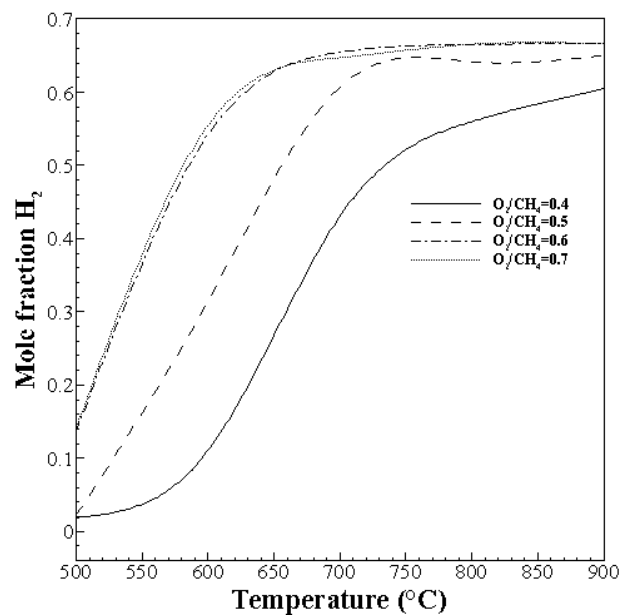
1 Production Gas Recirculation (PGR)

2 Fluidized Bed



شکل ۵. نتایج اعتبارسنجی اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم-آلومینا در فشار اتمسفر و  $O_2/CH_4=0.5$

Fig 5. Result validation of partial oxidation of methane over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at atmospheric pressure and  $O_2/CH_4=0.5$



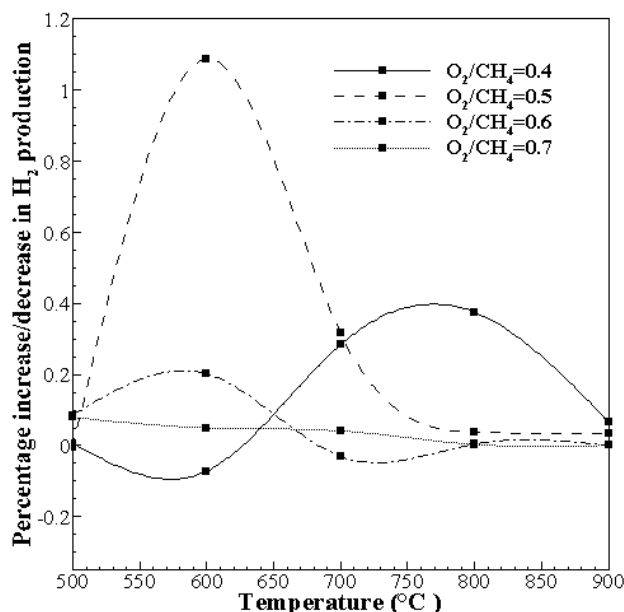
شکل ۶. تولید هیدروژن در دماهای مختلف برای  $O_2/CH_4=0.4, 0.5, 0.6, 0.7$  در حضور رودیم-آلومینا

Fig 6. Hydrogen production at different temperatures for  $O_2/CH_4 = 0.4, 0.5, 0.6$  and  $0.7$  over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

دمایی ارتباط مستقیمی بین افزایش نسبت اکسیژن به متان ورودی و تولید هیدروژن وجود دارد و با افزایش این نسبت از ۰/۴ تا ۰/۷ تولید هیدروژن زیاد می‌شود. هیدروژن تولید شده در تمام محدوده دمایی برای نسبت اکسیژن به متان برابر ۰/۶ و ۰/۷ بیشینه و تقریباً یکسان است.

برای چهار نسبت اکسیژن به متان ورودی را نشان می‌دهد. مطابق این شکل با افزایش دما از ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس تولید هیدروژن زیاد می‌شود. برای محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس تولید هیدروژن تحت تاثیر افزایش دما قرار نمی‌گیرد و در واقع تولید هیدروژن تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در تمام محدوده





شکل ۷. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن در دماهای مختلف طی بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی

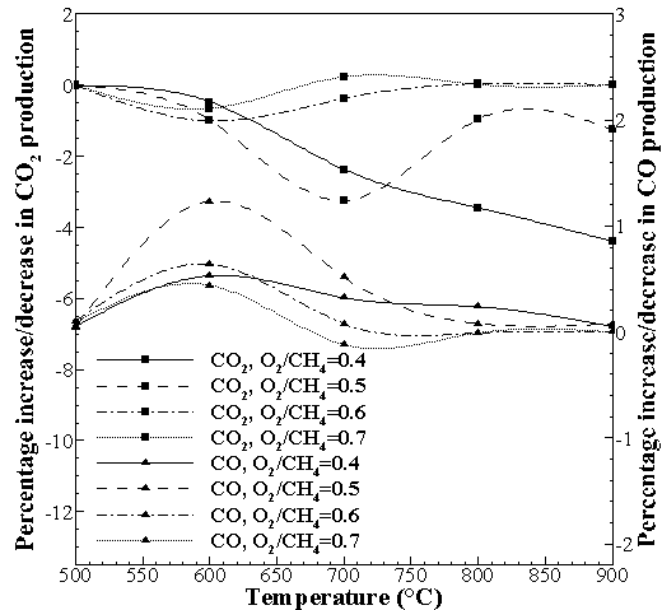
Fig 7. Hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 3% volumetric

و کربن دی اکسید طی فرآیند اکسیداسیون جزئی در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ مشاهده می‌گردد. این شکل نشان می‌دهد که به طور کلی در تمام محدوده دمایی و برای هر ۴ نسبت اکسیژن به متان ورودی مختلف با بازگردانی ۳ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید کربن دی اکسید کاهش و تولید کربن مونواکسید افزایش می‌یابد. در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان برابر ۰/۵ نسبت به حالت بدون انجام فرآیند بازگردانی تولید کربن مونواکسید (با بیشترین میزان افزایش در تمام محدوده دمایی) حدود ۱/۲ درصد افزایش و تولید کربن دی اکسید حدود ۱ درصد کاهش یافته است. از آن جهت که در کار حاضر توجه بر تولید هیدروژن و کربن مونواکسید بیشتر، کاهش کربن دی اکسید، انجام فرآیند در دماهای پایین‌تر و نسبت اکسیژن به متان کمتر است، در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ برای بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی انتخاب مناسبی به حساب می‌آید.

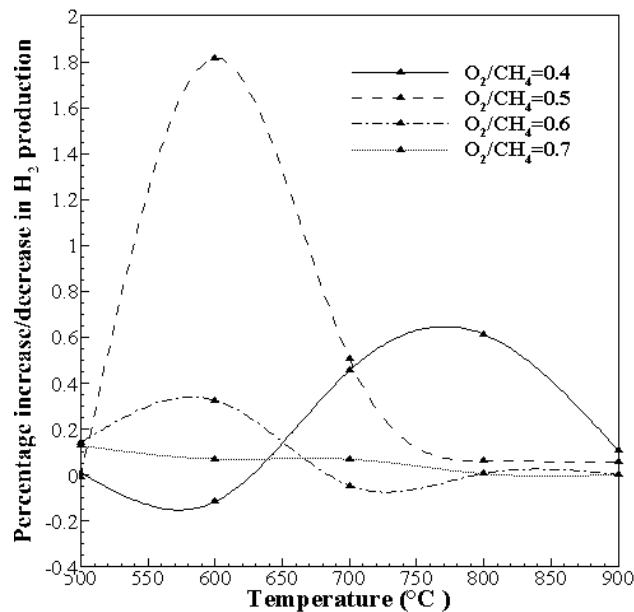
شکل ۹ اثرات بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در

شکل ۷، اثرات بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن طی فرآیند اکسیداسیون جزئی در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ نشان می‌دهد. مطابق این شکل در دماهای ۵۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس و در ۴ نسبت مختلف اکسیژن به متان ورودی با بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور تغییر قابل توجهی بر میزان افزایش تولید هیدروژن مشاهده نمی‌شود. در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس طی فرآیند بازگردانی با افزایش نسبت اکسیژن به متان ورودی از ۰/۴ تا ۰/۷ میزان تولید هیدروژن کم می‌گردد و با افزایش نسبت اکسیژن به متان در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس تغییر یکنواختی در تولید هیدروژن مشاهده نمی‌شود. در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ تولید هیدروژن با بیشترین مقدار افزایش در محدوده دمایی، حدود ۱/۱ درصد نسبت به انجام فرآیند بدون بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور زیاد می‌شود.

در شکل ۸، اثرات بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن مونواکسید



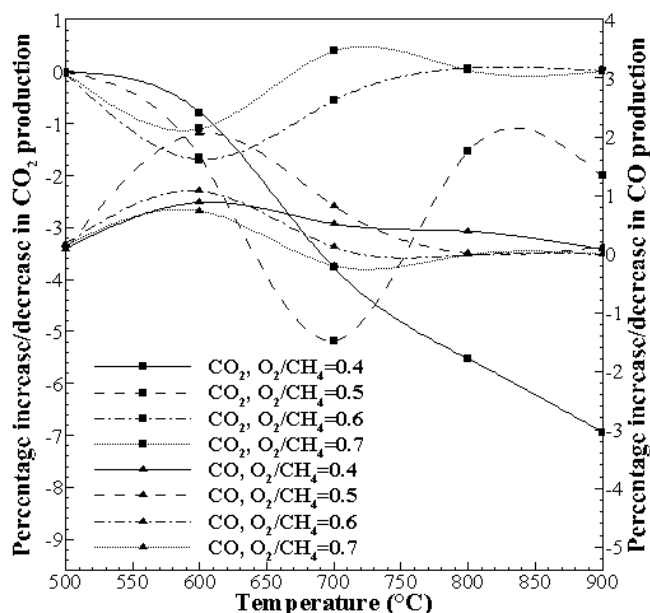
شکل ۸. درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن دی‌اکسید و کربن مونواکسید در دماهای مختلف طی بازگردانی ۳ درصد حجمی از محصولات گازی  
 Fig 8. CO<sub>2</sub> and CO production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 3% volumetric



شکل ۹. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن در دماهای مختلف طی بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی  
 Fig 9. Hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 5% volumetric

اکسیژن به متان ورودی از ۰/۷ تا ۰/۴ میزان تولید هیدروژن به ترتیب حدود ۰/۵ و ۰/۶ درصد افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ طی فرآیند بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی

ورودی راکتور بر درصد افزایش میزان تولید هیدروژن طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا را نشان می‌دهد. در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس طی بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، با کاهش نسبت



شکل ۱۰. درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن دی‌اکسید و کربن مونواکسید در دماهای مختلف طی بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی

Fig 10. CO<sub>2</sub> and CO production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 5% volumetric

فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ نشان می‌دهد. در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، با کاهش نسبت اکسیژن به متان ورودی از ۰/۷ تا ۰/۴ میزان تولید هیدروژن به ترتیب حدود ۰/۷ و ۰/۸ درصد افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و در نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ با بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید هیدروژن با بیشترین مقدار افزایش در محدوده دمایی، حدود ۲/۵ درصد زیاد می‌گردد.

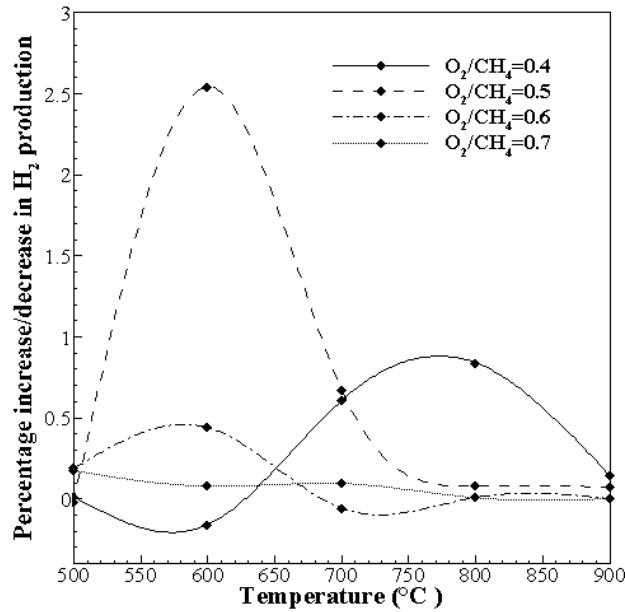
در شکل ۱۲ اثرات بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا نشان داده شده است. مطابق این شکل در تمام محدوده دمایی و نسبت‌های اکسیژن به متان ورودی مختلف با بازگردانی ۷ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید کربن دی‌اکسید کم و تولید کربن مونواکسید زیاد می‌شود. در دمای

تولید هیدروژن با بیشترین مقدار افزایش در محدوده دمایی، حدود ۱/۸ درصد زیاد می‌گردد.

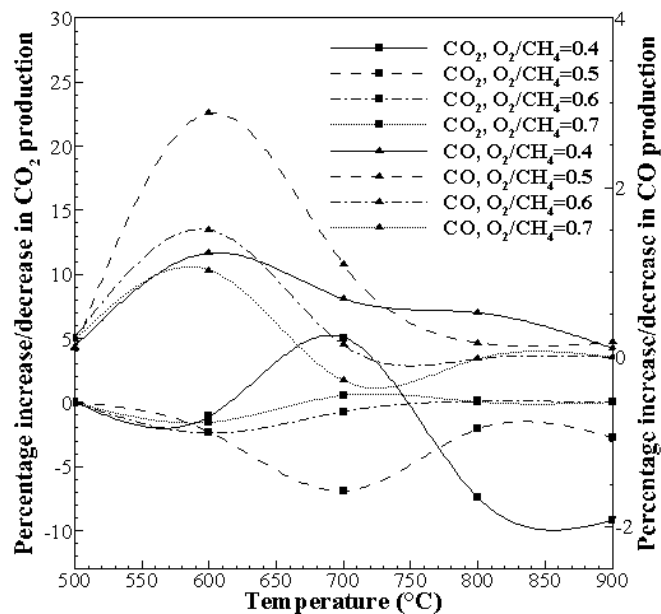
شکل ۱۰ اثرات بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش تولید کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید طی فرآیند اکسیداسیون جزئی در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا را نمایان می‌کند. مطابق این شکل در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس با بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی تولید کربن دی‌اکسید در نسبت‌های اکسیژن به متان برابر ۰/۵ و ۰/۶ حدود ۱/۵ درصد کاهش و تولید کربن مونواکسید در نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ حدود ۲ درصد افزایش می‌یابد.

با بررسی نتایج می‌توان گفت که در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا با بازگردانی ۵ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور انتخاب نسبت اکسیژن به متان پایین‌تر، مناسب‌تر و با توجه به بررسی انجام شده در این حالت نیز انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ مناسب است.

شکل ۱۱، اثرات بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور بر درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن طی



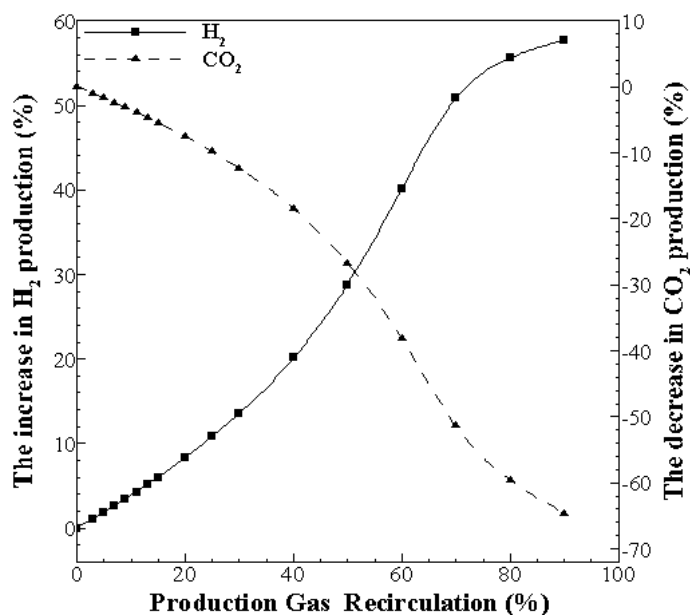
شکل ۱۱. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن در دماهای مختلف طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی  
 Fig 11. Hydrogen production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 7% volumetric



شکل ۱۲. درصد افزایش/کاهش میزان تولید کربن دی‌اکسید و کربن مونواکسید در دماهای مختلف طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی  
 Fig 12. CO<sub>2</sub> and CO production fluctuations at different temperatures by recirculating of product gas equal to 7% volumetric

در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا طی بازگردانی ۷ درصد حجمی از محصولات گازی در ورودی راکتور، این مهم حاصل می‌شود که انتخاب دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ انتخابی بهینه به شمار می‌آید.

۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان برابر ۰/۵ نسبت به حالت بدون فرآیند بازگردانی تولید کربن مونواکسید (با بیشترین میزان افزایش در تمام محدوده دمایی) حدود ۲۲ درصد افزایش و تولید کربن دی‌اکسید حدود ۳ درصد کاهش یافته است.



شکل ۱۳. درصد افزایش/کاهش میزان تولید هیدروژن و کربن دی اکسید در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس برای درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور

Fig 13. The trend of hydrogen and CO<sub>2</sub> production at 600°C during different volumetric percent of product gas recirculation

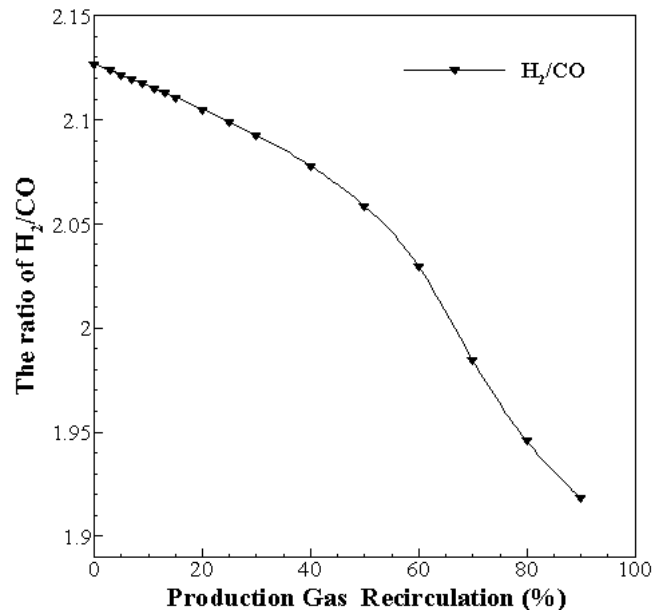
ورودی راکتور، تولید کربن دی اکسید کاهش و تولید هیدروژن افزایش می یابد. در شکل مشاهده می شود که طی فرآیند بازگردانی درصد کاهش تولید کربن دی اکسید و افزایش تولید هیدروژن تا حدودی مشابه است به طوری که با بازگردانی ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور حدود ۳۰ درصد تولید هیدروژن افزایش و تولید کربن دی اکسید کاهش می یابد.

شکل ۱۴ نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ برای درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور را نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش درصد بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور نسبت تولید هیدروژن به کربن مونواکسید کاهش می یابد. برای اهداف تولید هیدروژن بازگردانی تا ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور که نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید بیشتر از ۲ را فراهم می آورد، مناسب و بازگردانی بیش از ۵۰ درصد حجمی برای اهداف تولید گاز سنتز برای استفاده در تولیدات متانول یا ترکیبات فیشر-تروپیش مناسب است.

به طور کلی می توان گفت در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا برای انجام فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ مناسب است. همچنین با افزایش درصد حجمی بازگردانی محصولات گازی از ۳ درصد تا ۷ درصد، تولید هیدروژن زیاد و تولید کربن دی اکسید کم می شود. اکنون این سوال پیش می آید که این بازگردانی تا چه اندازه مفید است؟

برای پاسخ به این پرسش بازگردانی درصدهای حجمی مختلف محصولات گازی در ورودی راکتور بررسی می شود و میزان درصد افزایش تولید هیدروژن و کاهش کربن دی اکسید نسبت به انجام فرآیند بدون بازگردانی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ بررسی گردیده است.

شکل ۱۳ اثرات درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور بر روی درصد افزایش تولید هیدروژن و کاهش تولید کربن دی اکسید برای دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ را نشان می دهد. مطابق این شکل با افزایش درصد حجمی بازگردانی محصولات گازی در



شکل ۱۴. نسبت تولید هیدروژن به کربن مونواکسید در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس برای درصدهای حجمی مختلف بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور

Fig 14. The ratio of hydrogen to carbon monoxide production at 600°C for different volumes of product gas recirculation

#### ۵- نتیجه گیری

شبیه سازی عددی اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در بستر کاتالیستی رودیم/آلومینا برای دماهای مختلف (۵۰۰-۹۰۰ درجه سلسیوس) و نسبت های اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ در یک راکتور بستر ثابت جریان قالبی با استفاده از نرم افزار کانترآ و زبان برنامه نویسی پایتون انجام شد. عملکرد شبیه سازی حاضر با نتایج آزمایشگاهی مقالات معتبر بررسی شد که نتایج زیر حاصل این بررسی است:

- با افزایش دما و نسبت اکسیژن به متان ورودی، تولید هیدروژن زیاد می شود.

- در تمام محدوده دمایی با انجام فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور، تولید هیدروژن افزایش می یابد.

- در اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست رودیم/آلومینا برای انجام فرآیند بازگردانی محصولات گازی در ورودی راکتور، دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ انتخابی مناسب و بهینه است که در این شرایط تولید هیدروژن و کربن مونواکسید افزایش و تولید کربن دی اکسید کم می شود.

- در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ با هدف تولید هیدروژن انجام بازگردانی محصولات

گازی در ورودی راکتور تا ۵۰ درصد حجمی مناسب است.

- با بازگردانی ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و نسبت اکسیژن به متان ورودی برابر ۰/۵ تولید هیدروژن و کربن دی اکسید حدود ۳۰ درصد به ترتیب افزایش و کاهش می یابد.

- برای اهداف تولید هیدروژن بازگردانی تا ۵۰ درصد حجمی محصولات گازی در ورودی راکتور که نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید بیش تر از ۲ را فراهم می آورد، مناسب و بازگردانی بیش از ۵۰ درصد حجمی برای اهداف تولید گاز سنتز برای استفاده در تولیدات متانول یا ترکیبات فیشر-تروپش مناسب است.

#### علائم انگلیسی

$\dot{m}$	نرخ جریان جرم، kg/s
$Y$	کسر جرمی، (-)
$V$	حجم راکتور، (m <sup>3</sup> )
$W$	وزن مولکولی، (kg/kmol)
$L$	طول بستر کاتالیست، (mm)
$A$	مساحت سطح کاتالیست، (m <sup>2</sup> )
$v$	سرعت گاز، (m/min)

- [6] M.K. Nikoo, Saeidi, S. & Lohi, A., Clean Techn Environ Policy, (2267 :17 (2015).
- [7] J.R. Rostrup-Nielsen, Syngas in perspective, Catalysis Today, 247-243 (2002) (3)71.
- [8] C. Avila-Neto, S. Dantas, F. Silva, T. Franco, L. Romanielo, C. Hori, A. Assis, Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment and autothermal reactor design, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 215-205 (2009) (6)1.
- [9] K. Urasaki, S. Kado, A. Kiryu, K.-i. Imagawa, K. Tomishige, R. Horn, O. Korup, Y. Suehiro, Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of natural gas using ceramic foam catalyst, Catalysis Today, 228-219 (2018) 299.
- [10] S. Pruksawan, B. Kitiyanan, R.M. Ziff, Partial oxidation of methane on a nickel catalyst: Kinetic Monte-Carlo simulation study, Chemical Engineering Science, 147 136-128 (2016).
- [11] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, S. Tao, Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 780-761 (2018) 82.
- [12] Y. Jeon, D.-H. Park, J.-I. Park, S.-H. Yoon, I. Mochida, J.-H. Choy, Y.-G. Shul, Hollow Fibers Networked with Perovskite Nanoparticles for H(2) Production from Heavy Oil, Scientific Reports, 2902 (2013) 3.
- [13] M.d.S. Santos, R.C.R. Neto, F.B. Noronha, P. Bargiela, M.d.G.C.d. Rocha, C. Resini, E. Carbó-Argibay, R. Fréty, S.T. Brandão, Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment, Catalysis Today, 241-229 (2018) 299.
- [14] J.R.H.R. Ross, J.R.H.; van Keulen, A.N.J.; van Keulen, A.N.J.; Hegarty, M.E.S.; Seshan, Kulathuier, The catalytic conversion of natural gas to useful products, Catalysis Today, 199-193 (1996) 30.
- [15] A. Moral, I. Reyero, J. Llorca, F. Bimbela, L.M. Gandía, Partial oxidation of methane to syngas using Co/Mg and Co/Mg-Al oxide supported catalysts, Catalysis Today, (2018).
- [16] H. Huang, X. Zhou, H. Liu, A CFD model for partial

$G$  تابع آزاد گیبس، (-)

$T$  دما، (K)

$P$  فشار، (Pa)

$n$  تعداد مول، (-)

$N$  تعداد گونه در واکنش شیمیایی، (-)

$M$  تعداد عناصر، (-)

$b$  مقدار مول در واکنش، (-)

$a$  تعداد عناصر در واکنش شیمیایی، (-)

### علائم یونانی

$\varepsilon$  ضریب تخلخل بستر کاتالیست، (-)

$\lambda$  ضریب گونه در واکنش شیمیایی، (-)

$\mu$  پتانسیل شیمیایی، (-)

### زیرنویس

$in$  ورودی

$out$  خروجی

$wall$  تولیدی روی دیوارهای راکتور

$k$  گونه

### بالانویس

\* شرایط مرجع

### مراجع

- [1] K. Ghasemzadeh, S.M. Sadati Tilebon, A. Basile, Chapter 9 - Reforming and Partial Oxidation Reactions of Methanol for Hydrogen Production, in: Methanol, Elsevier, 2018, pp. 278-239.
- [2] S. Ayabe, Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., & Eguchi, K, Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, (2003).
- [3] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 866-850 (2016) 57.
- [4] I.K. Kapdan, F. Kargi, Bio-hydrogen production from waste materials, Enzyme and Microbial Technology, 582-569 (2006) (5)38.
- [5] R. Gupta, Hydrogen Fuel. Boca Raton: CRC Press., (2008).

- Effects of pre&8208#;treatment, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1482-1474 (2015) (8)93.
- [26] A. Bitsch-Larsen, R. Horn, L.D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of methane on rhodium and platinum: Spatial profiles at elevated pressure, Applied Catalysis A: General, 172-165 (2008) (2)348.
- [27] J. Tong, Y. Matsumura, Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor, Applied Catalysis A: General, (2)286 231-226 (2005).
- [28] H. Stotz, L. Maier, O. Deutschmann, Methane Oxidation over Palladium: On the Mechanism in Fuel-Rich Mixtures at High Temperatures, (2016).
- [29] O. Deutschmann, Correa, C., Tischer, S., Chatterjee, D., Kleditzsch, S. & Warnatz, J., DETCHEM Version 1.4.2. <http://rea2ow.iwr.uni-heidelberg.de/~dmann/DETCHEM.html>, (2001).
- [30] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith, Chemical Engineering Science, (3)58 642-633 (2003).
- [31] H.K.M. David G. Goodwin, and Raymond L. Speth., Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>, (2017).
- [32] O. Deutschmann, R. Schwiedemoch, L.I. Maier, D. Chatterjee, Natural Gas Conversion in Monolithic Catalysts: Interaction of Chemical Reactions and Transport Phenomena, in: E. Iglesia, J.J. Spivey, T.H. Fleisch (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, (258-251 (2001).
- [33] S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, Synthesis gas formation by catalytic oxidation of methane in fluidized bed reactors, Journal of Catalysis, 21-11 (1994) (1)146.
- oxidation of methane over self-sustained electrochemical promotion catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 218-208 (2016) (1)41.
- [17] H.E. Figen, S.Z. Baykara, Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 7451-7439 (2015) (24)40.
- [18] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, Partial oxidation of methane: Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution, Catalysis Today, 30-21 (2001) (1)64.
- [19] C. Cheephat, P. Daorattanachai, S. Devahastin, N. Laosiripojana, Partial oxidation of methane over monometallic and bimetallic Ni-, Rh-, Re-based catalysts: Effects of Re addition, co-fed reactants and catalyst support, Applied Catalysis A: General, 8-1 (2018) 563.
- [20] Y. Zhu, R. Barat, Partial oxidation of methane over a ruthenium phthalocyanine catalyst, Chemical Engineering Science, 76-71 (2014) 116.
- [21] S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Järås, Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications, Catalysis Today, (2005) (3)100 451-447.
- [22] M.M. Souza, M. Schmal, Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming over supported platinum catalysts, Catalysis letters, (1)91 17-11 (2003).
- [23] R. Lanza, S.G. Järås, P. Canu, Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts, Applied Catalysis A: General, 67-57 (2007) (1)325.
- [24] R. Lanza, P. Canu, S.G. Järås, Methane partial oxidation over Pt-Ru catalyst: An investigation on the mechanism, Applied Catalysis A: General, 100-92 (2010) (1)375.
- [25] R. Abbasi, G. Huang, G.M. Istratescu, L. Wu, R.E. Hayes, Methane oxidation over Pt, Pt:Pd, and Pd based catalysts:

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. Saeedi, N. Allahdadi, Numerical Investigation of the Performance of Hydrogen Production Process by Production Gas Recirculation, Amirkabir J. Mech Eng., 53(Special Issue 1) (2021) 623-638.

DOI: 10.22060/mej.2019.16319.6328

