

شبیه‌سازی اکسایش ناقص متان در واکنشگاه غشایی اکسیژن گزین

فرانک اخلاقیان^{۱*}، سمیه اسمعیل زاده انزابی^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان

۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۳/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۲۷

پیام‌نگار: fr.akhlaghian@uok.ac.ir

چکیده

اهمیت چشمگیر استفاده از گاز هیدروژن در صنایع پتروشیمیایی و شیمیایی مطالعه گسترده در زمینه فرایند اکسایش ناقص متان را برانگیخته است. واکنشگاههای غشایی می‌توانند انتخاب مناسبی برای تولید هیدروژن و گاز سنتز باشند. در این کار، مدل یک بعدی، فشار ثابت و بی‌دررو (آدیاباتیک) در حالت پایا برای اکسایش ناقص متان در واکنشگاه غشایی اکسیژن گزین مطالعه شد. نتایج نشان دادند که دما، فشار، نسبت بخار آب به متان، و مقدار متان خوراک، بر تبدیل متان و بازده هیدروژن موثرند. واکنشگاه غشایی مشکل تشکیل نقاط داغ و غیر فعال شدن کاتالیست را ندارد و در شرایط عملیاتی یکسان، بازده تولید هیدروژن آن با واکنشگاه بستر ثابت یکسان است.

کلیدواژه‌ها: شبیه‌سازی، اکسایش ناقص متان، بازده هیدروژن، واکنشگاه غشایی، تبدیل متان، گاز سنتز

۱. مقدمه

گاز طبیعی که بخش عمده آن را متان تشکیل می‌دهد، منبع انرژی بسیار مهمی است که در سراسر جهان به صورت پراکنده یافت می‌شود. اکثر منابع گاز طبیعی از بازارهای مصرف دورند و هزینه گزاف فشرده‌سازی، انتقال، و ذخیره‌سازی بر مصرف گاز طبیعی به عنوان سوخت تاثیر منفی نهاده است [۱،۲]. به همین دلیل، اهمیت استفاده از گاز طبیعی به عنوان خوراک در فرایندهای شیمیایی بیشتر شده است [۱].

روش‌های تبدیل متان به دو دسته مستقیم و نامستقیم تقسیم می‌شوند. از روش‌های مستقیم می‌توان تبدیل مستقیم متان

به اتیلن را نام برد. در روش تبدیل نامستقیم، ابتدا گاز طبیعی به گاز سنتز تبدیل می‌شود که مخلوطی از گازهای کربن مونواکسید و هیدروژن با نسبت‌های متفاوت است. گازسنتز در صنایع پتروشیمیایی و فناوری تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربن‌های مایع^۱، از اهمیت زیادی برخوردار است [۲،۳].

روش‌های تبدیل متان به گاز سنتز شامل روش‌های اصلی تبدیل با بخار آب، اکسایش ناقص، و تبدیل با کربن دی اکسید و روش‌های ترکیبی چون تبدیل اتوترمال، تبدیل ترکیبی و تبدیل سه‌گانه‌اند [۴، ۵]. در میان روش‌های تبدیل متان، اکسایش ناقص متان به گاز سنتز روشی اقتصادی‌تر و با صرفه‌تر به‌شمار می‌آید [۱، ۴]. اکسایش

1. Gas to Liquid

* سندیج، دانشگاه کردستان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

مسیر پیشنهاد شده از جانب دی گروت و فرومنت^[۱۲] است که اکسایش کامل متان، تبدیل ناقص با بخار آب، واکنش جابجایی آب- گاز و تبدیل کامل با بخار آب را دربر می‌گیرد:

اکسایش کامل متان



تبدیل ناقص با بخار آب



جابجایی گاز- آب



تبدیل کامل با بخار آب



در اینجا برای سرعت واکنش (۱) از معادله لانگ مور- هینشل وود که تریتم^[۱۳] پیشنهاد کرد، و در دماهای بالاتر از ۸۳۰ K و نسبت اکسیژن به متان معادل ۰/۳ تا ۵ معتبر است، به کار می‌رود. برای بیان سرعت واکنش‌های (۲)، (۳) و (۴) از معادله‌های نوع لانگ مور- هینشل وود پیشنهاد شده از جانب دی گروت و فرومنت نیز بهره می‌گیرند^[۱۳]:

$$r_1 = P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2} (k_{11} + k_{12}) / \text{DEN}^2 \quad (5)$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CH}_4}^0 P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^0 P_{\text{O}_2}$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}}}{K_{\text{eq}2}} \right) / \text{DEN}^2 \quad (6)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}} \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{eq}3}} \right) / \text{DEN}^2 \quad (7)$$

ناقص واکنشی گرم‌زا است. در صورت عدم تزریق بخار آب همراه با خوراک متان، نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولید شده حدود ۲ است که برای فرآیندهای پائین دستی مثل سنتز فیشر- تروپش مطلوب‌تر است^[۱،۳،۵،۶].

واکنشگاه‌های غشایی از ویژگی حذف گزینشی یک محصول و یا اضافه کردن تدریجی یک واکنشگر برخوردارند. واکنشگاه غشایی اکسیژن‌گزين برای واکنش اکسایش ناقص متان موضوع تحقیقات زیادی بوده است. جین^۱ و همکاران^[۷] اکسایش ناقص متان به گاز سنتز را در یک واکنشگاه غشایی شبیه‌سازی کردند. اکسایش ناقص متان را در یک واکنشگاه غشایی اکسیژن‌گزين در حالت دوبعدی، ناهمگن، و ناپایدار مدلسازی و شبیه‌سازی کردند. روئی^۲ و همکاران^[۹] گسیختگی دما و بررسی راههای جلوگیری از پیدایش آن را در واکنشگاه غشایی اکسایش ناقص متان بررسی کردند. مدل تان^۳ و همکاران^[۱۰] دو بعدی و از موازنه‌های جرم، انرژی و تکانه برای پوسته و لوله بهره بردند. بررسی نتایج مدلسازی آنها نشان داد که واکنشگاه‌های غشایی نسبت به واکنشگاه‌های بستر ثابت از مزایایی چون بازده و گزینش‌پذیری بالای کربن مونواکسید، نقاط داغ کمتر و افت فشار پائین‌تر برخوردارند. جی^۴ و همکاران^[۱۱] بازده اکسرژی واکنش اکسایش ناقص متان را در واکنشگاه‌های بستر ثابت معمولی و واکنشگاه غشایی مقایسه کردند.

در طی این کار، مدل یک بعدی، بی‌دررو و فشار ثابت، در حالت پایدار برای اکسایش ناقص متان و تولید گاز سنتز در واکنشگاه‌های بستر ثابت و غشایی توسعه یافت و عملکرد این دو واکنشگاه مقایسه شد. اثر شرایط عملیاتی چون دما، فشار، نسبت بخار آب به متان و مقدار متان خوراک ورودی بر بازده تولید هیدروژن و تبدیل متان در واکنشگاه غشایی مطالعه و اثر شرایط عملیاتی و طول واکنشگاه بر گسیختگی دما بررسی شد.

۲. مدلسازی

۲.۱ مدل سینتیکی

مسیرهای متفاوتی برای سازوکار واکنش اکسایش ناقص کاتالیستی متان به گاز سنتز پیشنهاد شده است. یکی از پرکاربردترین آنها،

1. Jin
2. Rui
3. Tan
4. Ji

5. De Groote and Froment

برای محاسبه ثابت تعادل از فرمول (۱۱) و ضرایب ارائه شده در جدول (۳) استفاده می‌شود.

$$K_{eq} = A_{eq} \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (11)$$

جدول ۳. ضریب‌های لازم برای محاسبه ثابت‌های تعادل واکنش‌ها [۱۰].

شماره واکنش	A_{eq}	ΔH
۲	5.75×10^{12}	95.41×10^3
۳	1.26×10^{-2}	-38.56×10^3
۴	7.24×10^{10}	179.9×10^3

۲.۲ معادله تراوش اکسیژن

غشاهای اکسیژن فقط اکسیژن را عبور می‌دهند و شار عبوری تمامی گازهای دیگر صفر است. شار نفوذ اکسیژن با ضخامت غشا نسبت عکس دارد و با دمای غشا و لگاریتم گرادیان فشار جزیی اکسیژن متناسب است [۸]. در مدلسازی حاضر، غشای بررسی شده، از جنس پروسکایتی $La_{0.2}Ba_{0.8}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ و متراکم است که از نظر شیمیایی نسبت به انواع دیگر پایدارتر و برای مقادیر بالای تراوش اکسیژن مناسب است. این غشا یک لایه پروسکایتی به ضخامت ۵ میکرومتر است که بر سطح بیرونی لوله متخلخل از جنس α آلومینا (به عنوان نگهدارنده) با قطر داخلی ۱۲ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر پوشش داده شده است.

$$J_{O_2} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) \frac{T_m}{x_m} \ln\left(\frac{P_{O_2}^s}{P_{O_2}^t}\right) \quad (12)$$

$$T_m = \frac{T^t + T^s}{2} \quad (13)$$

۲.۳ شکل واکنشگاه

طرحی نموداری از واکنشگاه مورد استفاده در این مدلسازی را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید. لوله مرکزی غشا که با کاتالیست Ni/Al_2O_3 پر شده است، ناحیه واکنش به‌شمار می‌آید. لوله بیرونی (پوسته واکنشگاه)، ناحیه جریان هوا (اکسیژن) است.

$$r_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{eq4}} \right) / DEN^2 \quad (8)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (9)$$

$$K_{di} = A_{eq} \exp\left(\frac{-\Delta H_{di}}{RT}\right) \quad (10)$$

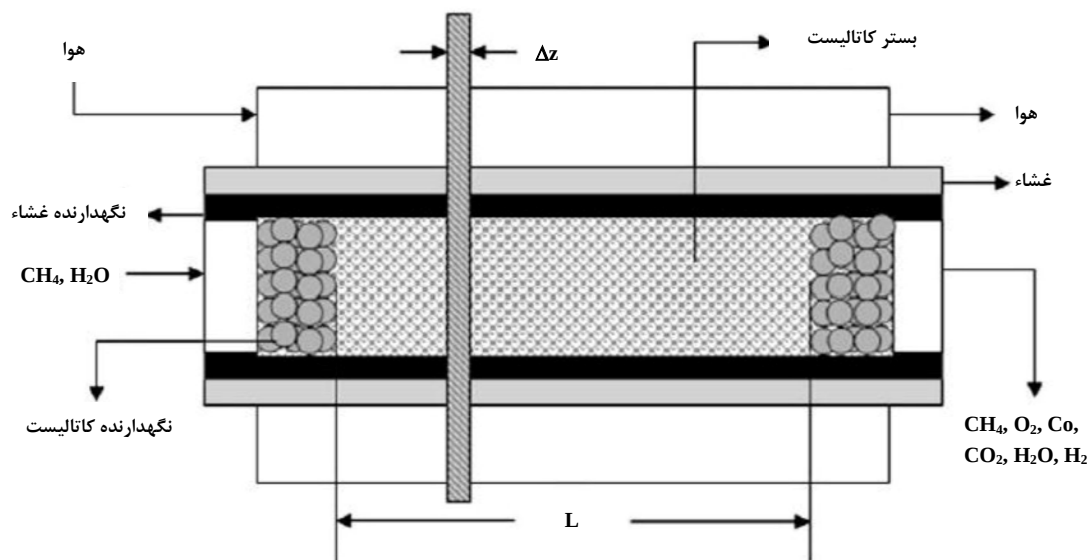
در معادلات بالا، با فرض بهره‌گیری از کاتالیست Ni/Al_2O_3 ، ارائه شده اند. پارامترهای آرنیوسی انرژی فعال‌سازی در جدول (۱)، و ثابت‌های جذب وانتیووف در جدول (۲) ارائه شده اند.

جدول ۱. پارامترهای آرنیوسی و انرژی فعال‌سازی اجزای شرکت‌کننده در واکنش‌ها [۱۳].

شماره واکنش (i)	A_j	E_j
۱	$A_{11} = 1.1 \times 10^5 \text{ (mol.bar}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ $A_{12} = 6.82 \times 10^5 \text{ (mol.bar}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	---
۲	$A_2 = 1.17 \times 10^{15} \text{ (mol.bar}^{0.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	240.1×10^3
۳	$A_3 = 5.43 \times 10^5 \text{ (mol.bar}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	67.1×10^3
۴	$A_4 = 2.83 \times 10^{14} \text{ (mol.bar}^{0.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	243.9×10^3

جدول ۲. ثابت‌های جذب وانتیووف و گرمای جذب اجزای شرکت‌کننده در واکنش [۱۳].

جزء i	A_{di}	ΔH_{di}
احتراق CH_4	$1.26 \times 10^{-1} \text{ bar}^{-1}$	-27.3×10^3
احتراق O_2	$7.87 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$	-92.8×10^3
CH_4	$6.65 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$	-38.38×10^3
CO	$8.23 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$	-70.65×10^3
H_2	6.12×10^{-9}	-82.9×10^3
H_2O	1.77×10^5	-88.68×10^3



شکل ۱. طرح نموداری شماتیک واکنشگاه غشایی.

۴.۲ فرضیات

در این مدل‌سازی یک بعدی، از فرضیات مشروح در زیر استفاده شده است:

۱. عملیات فشار ثابت و بی‌دررو است.
۲. از گرادیان دما و غلظت در راستای شعاعی چشم‌پوشی شده است.
۳. از غیر فعال شدن کاتالیست، که ناشی از کک گرفتگی سطح کاتالیست، چشم‌پوشی می‌شود.
۴. از مقاومت انتقال جرم درون ذرات کاتالیست با توجه به کوچکی ذرات، چشم‌پوشی می‌شود.
۵. قانون گاز کامل برقرار است.
۶. از مقاومت فیلم گاز در برابرانتقال جرم و انتقال گرما در دو سمت دیواره غشا چشم‌پوشی می‌شود.

۵.۲ موازنه‌های جرم و انرژی

با اعمال فرضیه‌های یاد شده، معادله موازنه جرم در سمت لوله به صورت زیر ساده خواهد شد:

$$\frac{dF_1}{dz} = \pi R_1^2 \rho_B (1 - \varepsilon_B) \sum_{j=1}^4 \eta_j \theta_{ij} r_j + 2\pi R_1 I_1^t \quad (14)$$

هوا یا اکسیژن خالص در پوسته جریان می‌یابد و مخلوط متان و بخار آب هم به لوله وارد می‌شود. اکسیژن از پوسته به درون لوله (ناحیه واکنش) تراوش می‌کند و با متان واکنش می‌دهد، بنابراین غلظت اکسیژن در پوسته بتدریج کاهش می‌یابد. از آنجا که غشا متراکم است و تنها اکسیژن را از خود عبور می‌دهد، هیچ جزء دیگری نمی‌تواند از پوسته به لوله و یا برعکس نفوذ کند، در حالی که در غشاهای متخلخل تمامی اجزاء نیز بسته به نیروی محرکه مربوط به آن جزء متفاوت است. در جدول (۴)، ابعاد و مشخصات واکنشگاه غشایی به کار رفته را که مشابه واکنشگاه غشایی مورد استفاده جی و همکاران [۱۱] است، درج شده است.

جدول ۴. ابعاد واکنشگاه غشایی [۱۱، ۱۳].

مقدار	مشخصه
۱	طول واکنشگاه (m)
۰/۰۱۲	شعاع داخلی لوله (m)
۰/۰۱۵	شعاع خارجی لوله (m)
۵	ضخامت لایه پروسکایت (μm)
۳	ضخامت لوله (mm)
۲۱۰۰	چگالی کاتالیست (kg/m ³)
۰/۴۳	تخلخل بستر

$$Q_s = \frac{\Delta m_2 k_m}{x} (T^t - T^s) \quad (19)$$

۲.۶ شرایط مرزی

برای بررسی اکسایش ناقص متان، یک واکنشگاه غشایی مدل‌سازی شده است که از هوا به عنوان اکسیژن استفاده شده است و خوراک ورودی مخلوط متان و بخار آب در دمای ۸۰۰ K قرار دارد. در واکنشگاه غشایی، شش جزء (H_2O ، H_2 ، CO_2 ، CO ، CH_4) در لوله و دو جزء (N_2 و O_2) در پوسته وجود دارند. در نتیجه، مدل ریاضی واکنشگاه غشایی شامل ۱۰ معادله دیفرانسیل معمولی است که حل آنها به نیم‌رخهای محوری شدت جریان و دما در سمت لوله و پوسته می‌انجامد.

شرایط مرزی لازم برای حل این معادلات دیفرانسیل در ورودی واکنشگاه در روابط (۲۰) تا (۲۳) آمده‌اند:

$$F_i^t|_{z=0} = F_{i\text{in}}^t \quad (20)$$

$$T^t|_{z=0} = T_{\text{in}}^t \quad (21)$$

$$F_k^s|_{z=0} = F_{\text{kin}}^s \quad (22)$$

$$T^s|_{z=0} = T_{\text{in}}^s \quad (23)$$

در جدول (۶)، شرایط اولیه و عملیاتی به‌کار گرفته شده در مدل‌سازی واکنشگاه غشایی که مشابه کار جی و همکاران [۱۱] در نظر گرفته شده، درج شده است.

جدول ۶. شرایط اولیه و عملیاتی در واکنشگاه غشایی [۱۱، ۱۳].

مقدار	پارامتر
۰/۰۲۵	متان ورودی (mol.s^{-1})
۰	کربن دی اکسید ورودی (mol.s^{-1})
10^{-8}	هیدروژن ورودی (mol.s^{-1})
۱/۵	نسبت بخار آب به متان
۰/۵	نسبت متان به اکسیژن
۸۰۰	دمای خوراک ورودی به پوسته T_{in}^s (K)
۸۰۰	دمای خوراک ورودی به لوله T_{in}^t (K)
۴	فشار پوسته P_s (bar)
۴	فشار لوله P_t (bar)

ضریب تاثیر در واقع نسبت سرعت مشاهده شده و سرعت محاسبه شده در شرایط بیرونی کاتالیست است که به دما، ترکیب درصد مخلوط و نوع کاتالیست بستگی دارد. به دلیل تغییر دما و ترکیب مخلوط واکنش در جهت شعاعی و محوری، و وجود ذرات متعدد نفوذ کننده و واکنش‌های چند گانه، محاسبه تحلیلی ضرایب تاثیر بسیار پیچیده است و به همین دلیل از ضرایب تاثیر پیشنهاد شده ناشی از دی گروت و فرومنت استفاده می‌شود [۱۳].

جدول ۵. ضرایب تاثیر و گرماهای واکنش [۱۳].

شماره واکنش	ضریب تاثیر	گرمای واکنش (J/mol)
۱	۰/۰۵	-۸۰۲۶۲۵
۲	۰/۰۷	+۲۰۵۸۱۵
۳	۰/۷۰	-۴۱۱۸۶
۴	۰/۰۶	+۱۶۴۶۴۷

موازنه انرژی در سمت لوله با وارد کردن فرضهای بالا، سرانجام به صورت زیر ساده می‌شود.

$$\frac{dT_1}{dz} = \frac{1}{\sum_{i=1}^6 F_i^t C_{pi}} (\pi R_1^2 \rho_B (1 - \varepsilon_B) \sum_{j=1}^4 (\Delta H_{rj} r_j \eta_j) - Q_t + 2\pi R_1 J_{O_2}^t \Delta H_{O_2}) \quad (15)$$

که در آن

$$J_{i \neq O_2}^t = 0$$

Q_t از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Q_t = \frac{\Delta m_1 k_m}{x} (T^t - T^s) \quad (16)$$

در سمت پوسته، تنها دو جزء اکسیژن و نیتروژن وجود دارند و موازنه‌های جرم و انرژی به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\frac{dF_k^s}{dz} = -2\pi R_2 J_k^s \quad (17)$$

$$\frac{dT^s}{dz} = \frac{Q_s}{\sum_{k=1}^2 F_k^s C_{pk}}, \quad J_{N_2}^s = 0 \quad (18)$$

برای محاسبه Q_s از رابطه زیر استفاده می‌شود:

۲.۲ روش‌های عددی به کار رفته

از آنجا که تمامی شرایط مرزی در ورودی واکنشگاه مشخص‌اند، پس دستگاه معادلات دیفرانسیل به‌دست آمده از نوع دستگاه معادلات دیفرانسیل با مقادیر اولیه معلوم است. برای جلوگیری از به‌دست آمدن جواب‌های مبهم، مقدار هیدروژن ورودی $10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}$ فرض می‌شود. معادلات به‌دست آمده با نرم افزار متلب R2010a و دستور ODE45 که روش چند مرحله‌ای برای حل معادلات دیفرانسیل معمولی به‌شمار می‌آید، حل شده‌اند.

۲.۳ تعاریف به کار رفته برای تبدیل متان و بازده هیدروژن

برای بررسی عملکرد واکنشگاه غشایی، از تعریفهای زیر برای تبدیل متان، تبدیل اکسیژن، و بازده هیدروژن استفاده می‌شود.

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4in} - F_{CH_4z}}{F_{CH_4in}} \times 100 \quad (24)$$

$$\varphi_{H_2} = \frac{F_{H_2} - F_{H_2in}}{(F_{CH_4in} - F_{CH_4z}) \times 2} \times 100 \quad (25)$$

۳. نتایج و بحث

۳.۱ بررسی صحت نتایج

برای اطمینان از صحت مدل‌سازی انجام شده، نتایج آن با نتایج تجربی ارائه شده هوانگ و همکاران [۸] و رویی و همکاران [۹] و نتایج کیومر و همکاران [۱۳] مقایسه شدند. در جدولهای (۷)، (۸) و (۹) نتایج حاصل از مقایسه‌ها درج شده‌اند. خطاهای کمتر از ۱۰٪، نمایانگر صحت نتایج به‌دست آمده‌اند.

جدول ۷. مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی حاضر

با نتایج کار تجربی هوانگ و همکاران [۸].

بازده هیدروژن	تبدیل متان	
٪۱۳۲/۳	٪۹۹/۹۹	کارهوانگ و همکاران
٪۱۴۶/۸۳	٪۹۷/۹۹	مدل حاضر
٪۹/۸۹	٪-۲	درصد خطا

جدول ۸. مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی حاضر با نتایج کار

تجربی رویی و همکاران [۹].

تبدیل متان	گزینش پذیری به کربن مونواکسید	
٪۱۰۰	٪۱۰۰	کار رویی و همکاران
٪۱۰۰	٪۹۷	مدل حاضر
٪۰	٪۳	درصد خطا

جدول ۹. مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی حاضر با نتایج

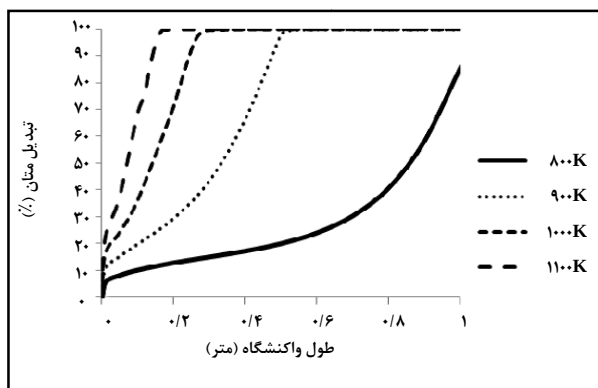
کیومر و همکاران [۱۳].

تبدیل متان	بازده هیدروژن	
٪۹۱/۲۰	۸۷/۵	مدل کیومر و همکاران
٪۹۹/۹۹	۸۷/۱۱	مدل حاضر
۱/۲	٪-۰/۴۴	درصد خطا

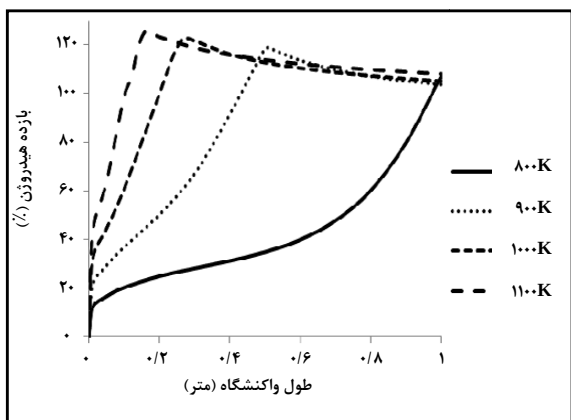
۲.۳ تأثیر شرایط عملیاتی

پس از اطمینان از صحت مدل‌سازی انجام شده، تأثیر دما، فشار، مقدار متان، و نسبت بخار آب به متان خوراک، بر تبدیل متان و بازده تولید هیدروژن بررسی شد. سپس عملکرد واکنشگاههای بستر ثابت و غشایی مورد مقایسه قرار گرفت.

در شکل (۲) تأثیر تغییر دما را بر تبدیل متان در واکنشگاه غشایی مشاهده می‌کنید. افزایش دما موجب افزایش تراوش اکسیژن، افزایش ثابت‌های سرعت واکنش اکسایش متان شده و بنابراین تبدیل متان افزایش یافته است.



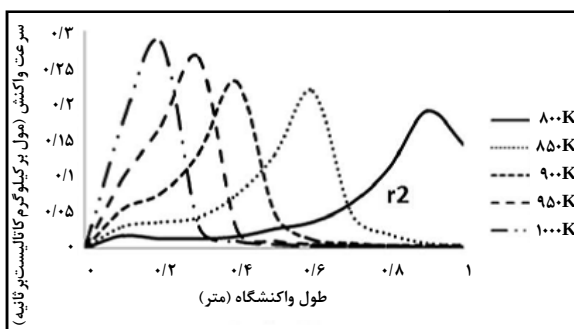
شکل ۲. تأثیر تغییر دما بر درصد تبدیل متان در واکنشگاه غشایی.



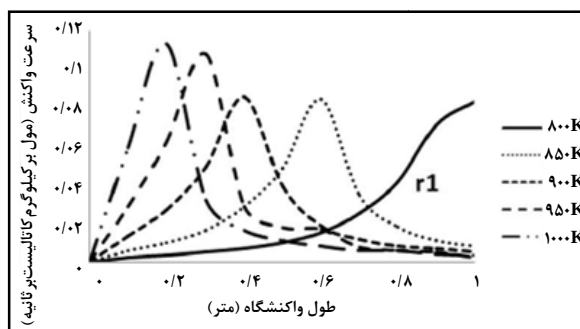
شکل ۳. تأثیر تغییر دما بر بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی.

در شکل (۴) نحوه تغییر سرعت واکنش‌ها را در طول واکنشگاه مشاهده می‌کنید.

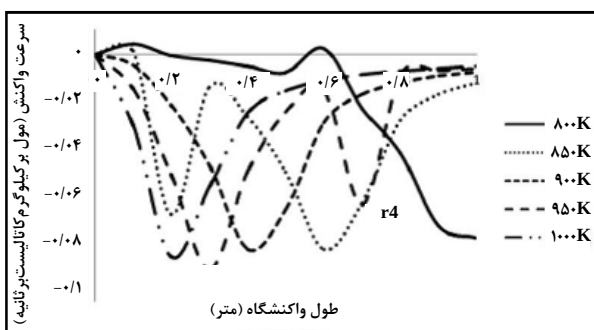
تأثیر تغییر دما بر بازده هیدروژن را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید. بازده هیدروژن متناسب با دما افزایش می‌یابد. مقادیر بازده بیشتر از صد درصد، ناشی از تولید هیدروژن از طریق واکنش‌های تبدیل با بخار آب ورودی است. در شکل (۳) همچنین مشاهده می‌کنید که حداکثر بازده هیدروژن قابل حصول با افزایش دما، افزایش می‌یابد و این بازده حداکثر با افزایش دما در طول کمتری از واکنشگاه به دست می‌آید. بازده هیدروژن در طول واکنشگاه بعد از رسیدن به یک میزان حداکثر، مقداری کاهش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. افزایش بازده هیدروژن تا نقطه‌ای از واکنشگاه است که متان ورودی کاملاً مصرف شود و در این نقطه حداکثر بازده هیدروژن به دست می‌آید. از این نقطه به بعد به علت انجام واکنش‌های برگشت تبدیل، مقداری از هیدروژن تولید شده مصرف و متان دوباره تولید می‌شود تا وقتی واکنش‌های تبدیل و جابه‌جایی گاز آب به تعادل برسند که در این حالت مقدار هیدروژن ثابت می‌ماند.



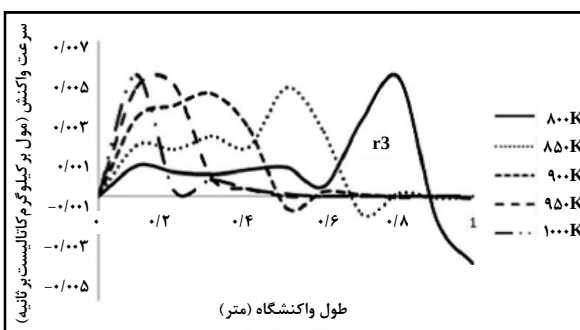
(ب)



(الف)



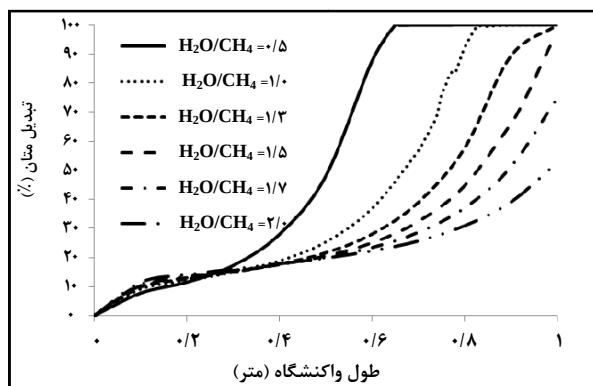
(ت)



(پ)

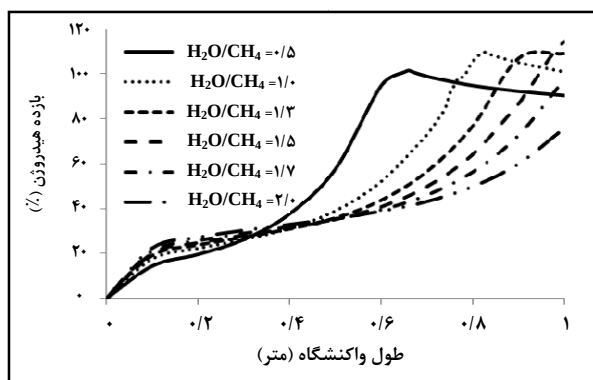
شکل ۴. تأثیر تغییر دما بر سرعت انجام واکنش‌های ۱ تا ۴ در واکنشگاه غشایی.

واکنشگاه بزرگتری برای تبدیل کامل متان مورد نیاز است.



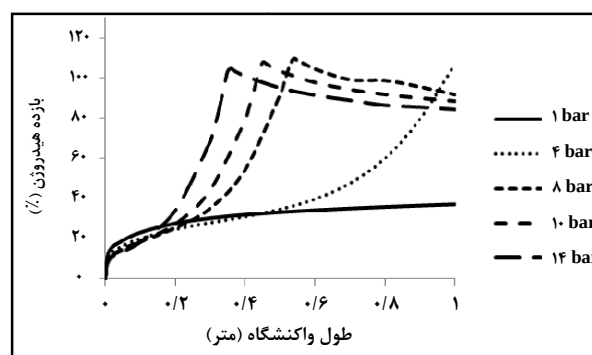
شکل ۷. تاثیر تغییر نسبت مقدار بخار آب بر متان ورودی بر درصد تبدیل متان در واکنشگاه غشایی.

تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی در شکل (۸) نشان داده شده است. بازده هیدروژن با افزایش نسبت مقدار بخار آب به متان ورودی از ۰/۵ تا ۱/۵ افزایش می‌یابد و با افزایش بخار آب به متان از ۱/۵ تا ۲/۰ بازده کاهش می‌یابد. افزایش بازده هیدروژن با افزایش بخار آب را می‌توان به افزایش سرعت واکنش‌های تبدیل بخار آب و جابه‌جایی گاز آب نسبت داد. افزودن بخار آب به خوراک متان موجب افزایش تولید هیدروژن می‌شود زیرا واکنش تبدیل را به سمت تولید هیدروژن جابجا می‌کند. افزایش نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید آن را برای فرایندهایی چون تبدیل گاز به مایع، نامطلوب می‌کند. کاهش بازده هیدروژن در نسبت‌های بخار آب به متان بیشتر از ۱/۵ را می‌توان به اثر ترقیق گرمایی بخار آب و کاهش دما نسبت داد.



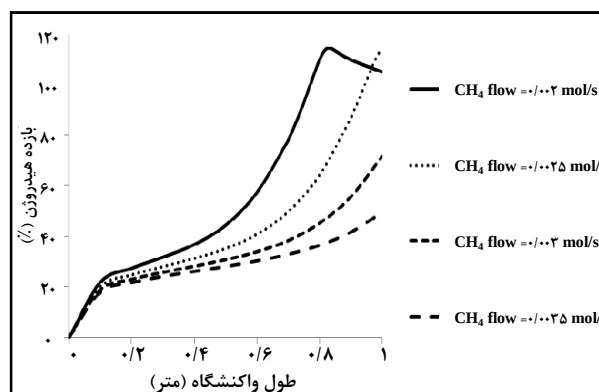
شکل ۸. تاثیر تغییر نسبت مقدار بخار آب بر متان ورودی بر بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی.

همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، سرعت واکنش‌های (۱)، (۲)، (۳) و (۴) با افزایش دما، افزایش می‌یابند که علت آن افزایش ثابت‌های سرعت معادلات سینتیک با دماست. در شکل (۵)، تاثیر تغییر فشار بر بازده هیدروژن مشاهده می‌شود. افزایش فشار موجب افزایش بازده تولید هیدروژن می‌شود که علت آن افزایش سرعت واکنش اکسایش کامل متان متناسب با فشار است.



شکل ۵. تاثیر تغییر فشار بر بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی.

تاثیر تغییر مقدار متان ورودی بر بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی را در شکل (۶) مشاهده می‌کنید. با افزایش مقدار متان، برای رسیدن به یک بازده هیدروژن مشخص، به طول واکنشگاه بیشتر، یعنی به واکنشگاه بزرگتری نیاز است.

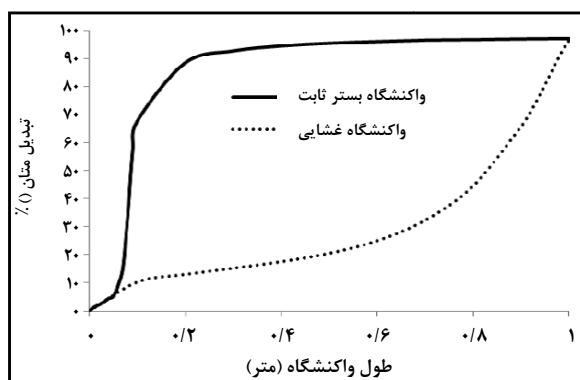


شکل ۶. تاثیر تغییر مقدار متان ورودی بر بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی.

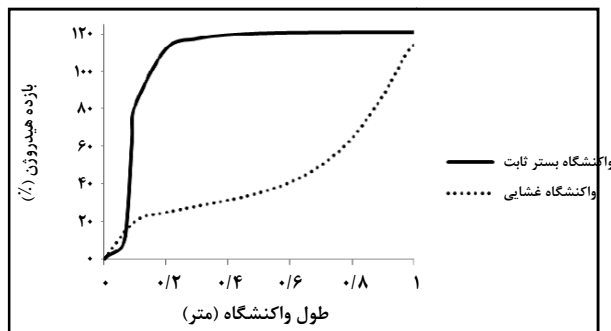
در شکل (۷)، تاثیر تغییر مقدار بخار آب به متان در خوراک ورودی بر تبدیل متان مشاهده می‌کنید. افزایش مقدار بخار آب موجب جذب گرمای ناشی از واکنش اکسایش کامل می‌شود، و به همین دلیل، تبدیل متان با افزایش بخار آب اندکی کاهش می‌یابد و طول

۳.۲ مقایسه عملکرد واکنشگاههای بستر ثابت و غشایی

واکنشگاه غشایی و بستر ثابت مورد مقایسه، ابعاد یکسان دارد و در شرایط عملیاتی یکسان مقایسه شدند. در شکل (۹) تبدیل متان در واکنشگاه غشایی و بستر ثابت را مشاهده می‌کنید. در شکل (۱۰) می‌بینید که بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی تقریباً با واکنشگاه بستر ثابت برابر است.



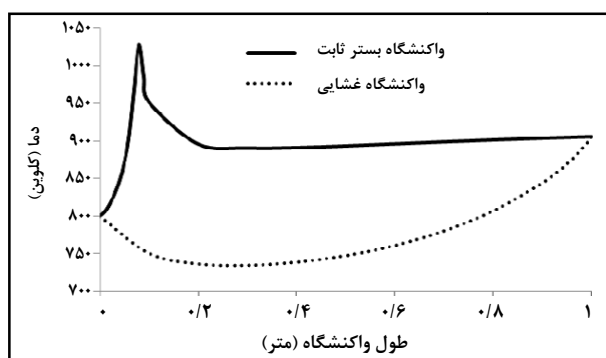
شکل ۹. مقایسه نیمرخهای درصد تبدیل متان در طول واکنشگاههای بستر ثابت و غشایی.



شکل ۱۰. مقایسه نیمرخهای بازده هیدروژن در طول واکنشگاههای بستر ثابت و غشایی.

نیمرخهای دما در طول واکنشگاه بستر ثابت و واکنشگاه غشایی را در شکل (۱۱) مشاهده می‌کنید. نیمرخ دما در طول واکنشگاه بستر ثابت در ابتدای ورودی به یک مقدار حداکثر می‌رسد، در حالی که در واکنشگاه غشایی دما به تدریج در طول واکنشگاه افزایش می‌یابد، دمای بالا در واکنشگاه بستر ثابت موجب پیدایش نقاط داغ می‌شود که به همجوشی مکانهای فعال، و نافع‌ال شدن کاتالیست می‌انجامد. در واکنشگاههای غشایی، گرم شدن بستر کاتالیست

به تدریج صورت می‌گیرد. مزیت دیگر بهره‌گیری از واکنشگاه غشایی تولید محصولات بدون نیتروژن است. در واکنشگاههای بستر ثابت، چون نقطه اوج دمایی در ابتدای واکنشگاه رخ می‌دهد، امکان اجتناب از تشکیل نقاط داغ با کنترل طول واکنشگاه وجود ندارد.



شکل ۱۱. مقایسه نیمرخ دما در طول واکنشگاههای بستر ثابت و غشایی.

۴. نتیجه‌گیری کلی

مدل یک بعدی پایدار واکنشگاه غشایی با غشاء اکسیژن‌گزين برای واکنش اکسایش ناقص متان به گاز سنتز به دست آمد. اثر شرایط عملیاتی مثل دما، فشار، مقدار متان، و نسبت بخار آب به متان خوراک ورودی بر بازده هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که افزایش دما و فشار موجب کوتاه‌تر شدن طول واکنشگاه مورد نیاز برای رسیدن به حداکثر بازده هیدروژن می‌شوند، در حالی که افزایش مقدار متان خوراک موجب بزرگ‌تر شدن طول واکنشگاه می‌شود. افزایش نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی، بازده هیدروژن را تا حدی افزایش می‌دهد. مقایسه عملکرد واکنشگاه غشایی اکسیژن‌گزين با واکنشگاه بستر ثابت برای واکنش اکسایش ناقص متان نشان می‌دهد که بازده هیدروژن در واکنشگاه غشایی با واکنشگاه بستر ثابت برابر است و در واکنشگاه غشایی نقاط داغ که موجب غیر فعال شدن کاتالیست در ابتدای بستر ثابت کاتالیست می‌شوند، به وجود نمی‌آیند.

۵. سپاسگزاری

از حمایت‌های مالی دانشگاه کردستان سپاسگزاری می‌کنیم.

اختصارها و نمادها		توضیح و ابعاد	
L	طول واکنشگاه (m)		
P_i^t	فشار جزئی جزء i در سمت لوله (bar)	نشانه	
P_k^s	فشار جزئی جزء k در سمت پوسته (bar)	A_{di}	ضریب وانتروف جزء A
$P_{O_2}^s$	فشار جزئی گاز اکسیژن در سمت پوسته (bar)	A_{eq}	ضریب پیش‌نمایی برای محاسبه ثابت تعادل
$P_{O_2}^t$	فشار جزئی گاز اکسیژن در سمت لوله (bar)	A_j	ضریب پیش‌نمایی برای واکنش j
P^s	فشار کلی در سمت پوسته (bar)	A	ضریب پیش‌نمایی ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
P^t	فشار کلی در سمت لوله (bar)	A_{m1}	مساحت جانبی درونی واحد طول غشا ($\text{m}^2.\text{m}^{-1}$)
Q_s	شار گرمایی واحد سطح جانبی بیرونی لوله (J/s)	A_{m2}	مساحت جانبی بیرونی واحد طول غشا ($\text{m}^2.\text{m}^{-1}$)
Q_t	شار گرمایی واحد سطح جانبی درونی لوله (J/s)	C_{pi}	ظرفیت گرمایی جزء i در لوله ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r_{ij}	سرعت تشکیل یا مصرف جزء i در واکنش j ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{cat}.\text{s}^{-1}$)	C_{pk}	ظرفیت گرمایی جزء k در پوسته ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r_j	سرعت کلی واکنش j ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{cat}.\text{s}^{-1}$)	E_a	انرژی فعالسازی غشا پروسکایتی (J/mol)
R	ثابت جهان شمول گازها ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	E_j	انرژی فعالسازی واکنش j (J/mol)
R_1	شعاع درونی (m)	F_k^s	سرعت جریان جزء k در سمت پوسته (mol/s)
R_2	شعاع بیرونی (m)	F_{iin}^s	سرعت جریان جزء i در ورودی واکنشگاه در سمت پوسته (mol/s)
T^t	دمای لوله (K)	$F_{O_2in}^s$	سرعت جریان اکسیژن در ورودی واکنشگاه در سمت پوسته (mol/s)
T^s	دمای پوسته (K)	$F_{CH_4in}^t$	سرعت جریان متان در ورودی واکنشگاه در سمت لوله (mol/s)
T_m	دمای میانگین (K)	$F_{H_2in}^t$	سرعت جریان هیدروژن در ورودی واکنشگاه در سمت لوله (mol/s)
x_m	ضخامت لوله غشا (m)	F_i^t	سرعت جریان جزء i در سمت لوله (mol/s)
X_{CH_4}	درصد تبدیل متان	F_{iin}^t	سرعت جریان جزء i در ورودی واکنشگاه در سمت لوله (mol/s)
$X_{O_2}^{MR}$	درصد تبدیل اکسیژن	i	شماره جزء در سمت لوله از ۱ تا ۶
z	طول واکنشگاه (m)	j	شماره واکنش از ۱ تا ۴
نمادهای یونانی		J_i^t	شار تراوش جزء i در سمت لوله غشا ($\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)
توضیح و ابعاد		J_k^s	شار تراوش جزء k در سمت پوسته غشا ($\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)
ε_b	ضریب تخلخل بستر کاتالیستی ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$)	$J_{O_2}^t$	شار تراوش اکسیژن در سمت لوله غشا ($\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)
η_j	ضریب تاثیر واکنش j	k	شماره جزء در سمت پوسته از ۱ تا ۲
v_{ij}	ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش j	K_{eqj}	ثابت تعادل واکنش j
ρ_B	چگالی توده کاتالیست (kg.m^{-3})	k_j	ثابت سرعت واکنش j
Φ_{H_2}	بازده هیدروژن	K_i	ثابت جذب جزء i
ΔH_{di}	گرمای واکنش j (J/mol)	k_m	ضریب انتقال گرمای رسانشی میانگین غشا ($\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}$)
ΔH_j	گرمای واکنش j در ۲۹۸K (J/mol)		

- [1] Zho, Q., Zhao, X., Peng, Y., "Advances in the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 13, 191-203, (2004).
- [2] Lanza, R., Canu, P., Jaras, S. G., "Partial oxidation of methane over Pt-Ru bimetallic catalyst for syngas production", *Applied Catalysis A: General*, 348, 221-228, (2008).
- [3] Ouni, F., Khacef, A., Cormier, J. M., "Effect of oxygen on methane steam reforming in a slide discharge reactor", *Chemical Engineering Technology*, 29, 604-609, (2006).
- [4] York, A. P. E., Xiao, T., Green, M. H. L., "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Topics in Catalysis*, 22, 345-358, (2003).
- [5] AleEbrahim, H., Jamshid, E., "Synthesis gas production by zinc oxide reaction with methane: elimination of greenhouse gas emission from a metallurgical plant", *Energy Conversion and Management*, 45, 345-363, (2004).
- [6] Gullucci, F., Parurzo, L., Basile, A. A., "A simulation study of the steam reforming methane in a dense tubular membrane reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 611-617, (2004).
- [7] Jin, W., Gu, X., Li, S., Huang, P., Xu, N., Shi, J., "Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas", *Chemical Engineering Science*, 55, 2617-2525, (2000).
- [8] Hoang, D., Chan, S., Ding, O. L., "Kinetic modeling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor", *Chemical Engineering Research and Design*, 83, 177-186, (2005).
- [9] Rui, Z., Zhang, K., Li, Y., Lin Y. S., "Simulation of methane conversion to syngas in a membrane reactor: Part II Model predictions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2501-2506, (2008).
- [10] Tan, X., Li, K., "Design of mixed conducting ceramic membranes/reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas", *AIChE Journal*, 10, 2675-2685, (2009).
- [11] Ji, P., van der Kooi, H. J., De Swaan Arons, J., "Simulation and thermodynamic analysis of conventional and oxygen permeable CPO reactors", *Chemical Engineering Science*, 58, 2921-2930, (2003).
- [12] De Groote, Froment, G., "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", *Applied Catalysis*, 138, 245-264, (1996).
- [13] Kumar, Sh., Kimar, S., Prajapati, J. K., "Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and Simulation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6655-6668, (2009).