

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2022.335426.1195



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.127.5.6



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## Simulation of Synthesis Gas Production by Ethanol Reforming

A. Behravesh<sup>1</sup>, F. Bahadori<sup>2\*</sup>

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Urmia University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Urmia University of Technology

Email: F.bahadori@che.uut.ac.ir

### Abstract

Ethanol, as a substance that can be produced from both renewable and non-renewable sources, can be used as fuel, additive to fuel or transformed into other energy carriers. Therefore; The use of pure ethanol or its conversion to other compounds has been considered by researchers. In this paper, the ethanol reforming processes are simulated for synthesis gas production using Aspen HYSYS. The studied processes include ethanol steam reforming, ethanol dry reforming, ethanol steam and dry reforming and ethanol tri-reforming. The simulation results showed that the highest conversion belongs to ethanol tri-reforming by 99.60% while the lowest conversion is related to ethanol steam reforming by 96.95%. In addition; conversion of dry reforming, parallel and cascade arrangement of reactors were obtained by 99.39%, 98.15% and 99.41%, respectively.  $H_2/CO$  were obtained for steam reforming by 2.19-4.22, dry reforming by 1, parallel arrangement of steam and dry reforming of ethanol by 1.2-2.94, cascade arrangement of steam and dry reforming of ethanol by 1.1-2.93, and tri-reforming of ethanol by 2.01-3.40.

Received: 28 March 2022

Accepted: 2 September 2022

Page Number: 65-77

### Keywords:

Ethanol,  
Synthesis Gas,  
Reforming,  
 $H_2/CO$

Please Cite this Article Using:

Behravesh, A., Bahadori, F., "Simulation of Synthesis Gas Production by Ethanol Reforming", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 22, No. 127, pp. 65-77, In Persian, (2023).



DOI: 10.22034/ijche.2022.335426.1195



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.127.5.6

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## شبیه‌سازی تولید گاز سنتز با استفاده از ریفورمینگ اتانول

آرین بهروش<sup>۱</sup>، فاطمه بهادری<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

پیام نگار: F.bahadori@che.uut.ac.ir

### چکیده

اتانول به‌عنوان ماده‌ای که از منابع تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر تولید می‌شود، برای استفاده به‌عنوان سوخت یا تبدیل شدن به سایر حامل‌های انرژی با استقبال مواجه شده است. در این مقاله، شبیه‌سازی فرایند ریفورمینگ اتانول برای تولید گاز سنتز با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس انجام گرفته است. فرایندهای مورد بررسی ریفورمینگ بخار، ریفورمینگ خشک، ترکیب ریفورمینگ بخار و خشک و تری‌ریفورمینگ اتانول است. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که بالاترین درصد تبدیل متعلق به تری‌ریفورمینگ اتانول و برابر با ۹۹/۶۰ درصد است، در حالی که کمترین درصد تبدیل در ریفورمینگ بخار اتانول و برابر با ۹۶/۹۶ درصد به دست آمد. برای ریفورمینگ خشک، ترکیب موازی و سری راکتورها درصد تبدیل به ترتیب ۹۹/۳۹، ۹۸/۱۵ و ۹۹/۴۱ به دست آمد.  $H_2/CO$  به دست آمده برای ریفورمینگ بخار ۲/۱۹-۴/۲۲، ریفورمینگ خشک اتانول ۱، ترکیب موازی ریفورمینگ بخار و خشک اتانول ۱/۲-۲/۹۴، ترکیب سری ریفورمینگ بخار و خشک اتانول ۱/۱-۲/۹۳ و تری‌ریفورمینگ اتانول ۲/۰۱-۳/۴۰ است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۱

شماره صفحات: ۶۵ تا ۷۷

### کلیدواژه‌ها:

اتانول،

گاز سنتز،

ریفورمینگ،

نسبت هیدروژن به کربن

مونوکسید

\* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

بهروش، آ.، بهادری، ف.، "شبیه‌سازی تولید گاز سنتز با استفاده از ریفورمینگ اتانول"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و دوم، شماره ۱۲۷، صص. ۶۵-۷۷، (۱۴۰۲).

انرژی و بحران انرژی همواره یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های جهان است؛ از این رو محققان به دنبال یافتن روش‌های نو و جای‌گزینی انرژی‌های فسیلی با انرژی‌های تجدیدپذیر برآمده‌اند. در میان سوخت‌های مورد بررسی، هیدروژن به‌عنوان ترکیبی پاک برای استفاده در پیل‌های سوختی و خودروهای هیدروژنی بسیار طرفدار دارد. با توجه به این‌که گاز خروجی حاصل از احتراق هیدروژن، آلاینده‌ای به‌جای نمی‌گذارد؛ محتوای انرژی بالاتری نسبت به هیدروکربن‌ها دارد و بازده آن در سلول‌های سوختی ایده‌آل است؛ انتظار می‌رود که در آینده درخواست برای هیدروژن به‌وسیله صنایع متالورژی و تولیدکننده‌های پیل سوختی بالا رود. در این میان، تأمین منبع برای تولید هیدروژن نظر محققان را جلب کرده است [۱].

ریفورمینگ سوخت‌های هیدروکربنی، یک روش مقرون‌به‌صرفه است که با کاهش هزینه‌های تصفیه، امکان استفاده از پیل سوختی را فراهم می‌کند. هیدروژن در مقیاس صنعتی با تبدیل ترکیبات هیدروکربنی با استفاده از سه روش تبدیل با بخار، ریفورمینگ اکسیداسیون جزئی و ریفورمینگ اتوترمال به‌دست می‌آید. طی این واکنش‌ها علاوه بر هیدروژن، کربن مونوکسید نیز تولید می‌شود که گاز سنتز تشکیل می‌دهند و منبعی برای تولید حامل‌های انرژی مختلف نظیر بنزین، متانول یا آمونیاک‌اند [۲]. گاز سنتز، بیشتر از سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود. راهکار پیشنهادی، استفاده از منابع تجدیدپذیر برای کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی است. یکی از گزینه‌های منطقی و قابل قبول در این زمینه، اتانول است [۳]. اتانول علاوه بر سوخت‌های فسیلی، از منابع گیاهی تجدیدپذیر مانند سیب زمینی و ذرت و هم چنین از پسماندهایی مانند ملاس نیشکر و چغندر قند سنتز می‌شود. با این وجود، اتانول گیاهی نمی‌تواند در بسیاری از موتورهای متداول به‌صورت سوخت یا افزودنی به‌کار رود و در زمینه انرژی به‌عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر، باید به گاز سنتز تبدیل شود و گاز سنتز حاصله به ترکیبات هیدروکربنی در محدوده سوخت‌های متداول تبدیل شود [۴-۵].

ریفورمینگ بخار اتانول با استفاده از کاتالیست‌های فلزی نوبل نظیر کاتالیست‌های بر پایه روهنیوم، روتنیوم، پلاتین و پالادیوم و کاتالیست‌های فلزی غیرنوبل نظیر نیکل و مس انجام می‌شود. طی فرایند ریفورمینگ، در ابتدا اتانول به ترکیباتی همچون استالدئید،

متان و سایر هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود که در مرحله دوم این ترکیبات به گاز سنتز تبدیل می‌شوند. میزان تجزیه ترکیبات میانی به دمای فرایند و کاتالیست مورد استفاده بستگی دارد. در بین کاتالیست‌های بررسی شده، کاتالیست‌های بر پایه نیکل به‌دلیل فعالیت بالاتر و قیمت پایین‌تر، بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است؛ ولی به‌دلیل احتمال کک‌گرفتن کاتالیست‌های بر پایه نیکل، به‌ویژه در فرایند ریفورمینگ خشک اتانول، کاتالیست‌های بر پایه مس یا کبالت توصیه می‌شود. هم‌چنین افزودن اکسیدهای پرازئودیمیموم<sup>۱</sup> و سریم به کاتالیست‌های نیکلی، میزان تشکیل کک را کاهش می‌دهد [۶-۱۵]. مشخصات کاتالیست‌های نیکلی در ترکیب با سایر عناصر برای ریفورمینگ اتانول با بیپاری و کوئولا (۲۰۲۲) گزارش شده است. نتایج این محققان نشان می‌دهد که حضور سایر عناصر در ساختار کاتالیست نیکل، انتخاب‌پذیری محصولات، به‌ویژه کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید را تغییر می‌دهد [۹]. مدل‌سازی‌های مختلفی برای مطالعه این فرایند و بررسی اثر مشخصه‌های تأثیرگذار گسترش داده شده‌اند. نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهد که افزایش دمای خوراک، درصد تبدیل اتانول را به‌شدت افزایش می‌دهد، درحالی‌که افزایش فشار به‌میزان اندکی درصد تبدیل اتانول را پایین می‌آورد. هم‌چنین افزایش نسبت بخار به اتانول در خوراک، میزان درصد تبدیل اتانول و تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد ولی منجر به کاهش میزان کربن مونوکسید تولیدی می‌شود [۱۶-۱۹].

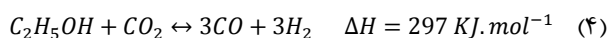
با توجه به اهمیت گاز سنتز در تولید مواد با ارزشی مانند هیدروژن و هیدروکربن‌های مایع، محققان فرایندهای مختلف ریفورمینگ اتانول را به‌صورت مجزا بررسی کرده‌اند. با این وجود، ترکیب فرایندهای مختلف ریفورمینگ اتانول و بررسی نحوه آرایش آن‌ها بر محصول خروجی مطالعه نشده است. نظر به این‌که بررسی آرایش‌های مختلف فرایندهای ریفورمینگ به‌صورت آزمایشگاهی بسیار پرهزینه است، در این مقاله درصد تبدیل اتانول و کیفیت تولید گاز سنتز به‌وسیله آرایش‌های مختلف فرایندهای ریفورمینگ اتانول شبیه‌سازی شده است. به این منظور، شبیه‌سازی فرایندهای ۱- ریفورمینگ بخار، ۲- ریفورمینگ خشک، ۳ و ۴- ترکیب ریفورمینگ بخار و خشک به‌صورت موازی و سری و ۵- تری ریفورمینگ اتانول با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس انجام شده و نتایج بررسی شده است.

1. Praseodymium



### ۲-۲ شبیه‌سازی تولید گاز سنتز با استفاده از ریفورمینگ خشک اتانول (EDR)<sup>۲</sup>

استفاده از کربن دی‌اکسید در فرایندهای شیمیایی علاوه بر این که میزان انتشار این گاز گلخانه‌ای را کاهش می‌دهد، می‌تواند راندمان فرایند را با توجه به کربن موجود در ساختار مولکولی خود افزایش دهد. یکی از فرایندهایی که طی آن می‌توان از ظرفیت کربن موجود در کربن دی‌اکسید استفاده کرد، ریفورمینگ خشک هیدروکربن‌هاست. ریفورمینگ خشک اتانول مطابق رابطه (۴) انجام می‌شود [۲۱]:

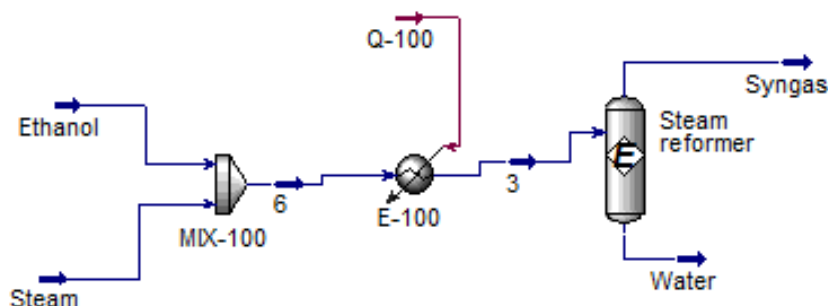
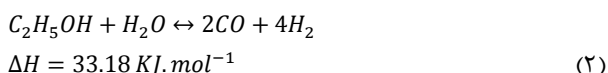
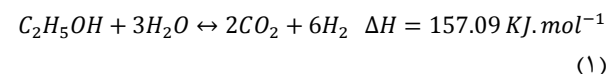


شرایط خوراک و شکل شبیه‌سازی فرایند ریفورمینگ خشک اتانول در جدول (۲) و شکل (۲) آمده است.

۲. شبیه‌سازی ریفورمینگ اتانول برای تولید گاز سنتز در مطالعه حاضر، ابتدا ریفورمینگ بخار اتانول، سپس ریفورمینگ خشک اتانول و در آخر ترکیب‌های مختلف این دو فرایند به همراه اکسایش جزئی، بررسی و در ادامه شرایط هر یک از این شبیه‌سازی‌ها ارائه شده است. شبیه‌سازی‌ها با نرم‌افزار Aspen HYSYS 10 انجام گرفته است. در تمامی شبیه‌سازی‌ها از مدل حالت NRTL<sup>۱</sup> برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی استفاده شده است.

### ۱-۲ شبیه‌سازی تولید گاز سنتز با استفاده از ریفورمینگ بخار اتانول (ESR)<sup>۲</sup>

برای شبیه‌سازی فرایند ریفورمینگ بخار اتانول (شکل (۱))، خوراک‌های ورودی به صورت اتانول و بخار آب انتخاب شدند. شرایط خوراک ورودی در جدول (۱) آورده شده است. روابط ریفورمینگ اتانول به صورت معادلات (۱) تا (۳) است [۲۰]:



شکل ۱. شبیه‌سازی فرایند ریفورمینگ بخار اتانول.

Figure 1. Simulation of ethanol steam reforming process.

جدول ۱. شرایط خوراک ورودی به ریفورمر بخار.

Table 1- Feed conditions of steam reformer.

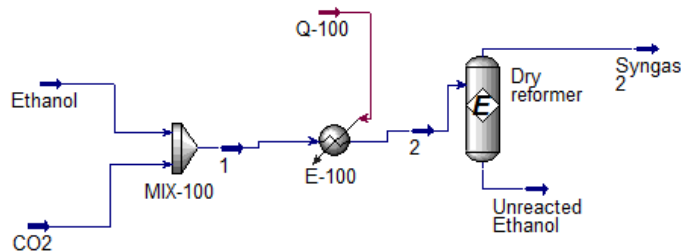
Ethanol Flowrate(mol/hr)	Steam/Ethanol	Temperature (° C)	Pressure (bar)
1	1 < S/E < 10	480-770	3

1. Non Random Two Liquid    2. Ethanol Steam Reforming    3. Ethanol Dry Reforming

جدول ۲. شرایط خوراک ورودی به راکتور ریفورمینگ خشک.

Table 2- Feed conditions of dry reformer.

Ethanol Flowrate(mol/hr)	CO <sub>2</sub> /Ethanol	Temperature (° C)	Pressure (bar)
1	0.5 - 3	700	3

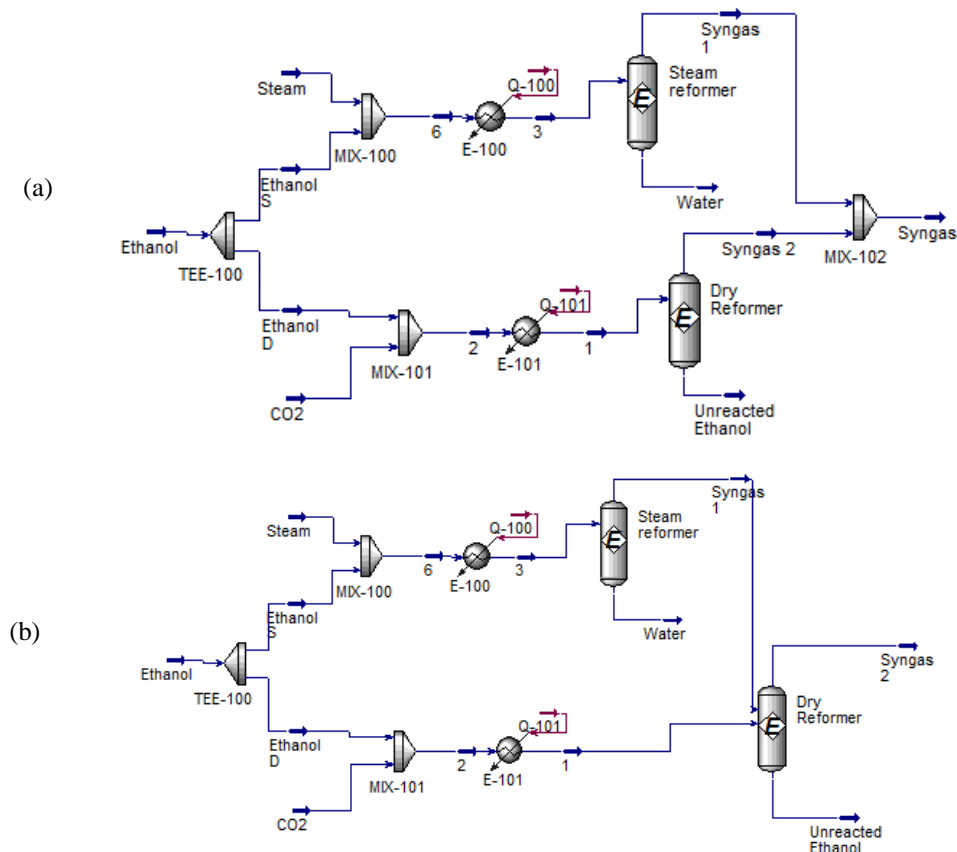


شکل ۲. شبیه‌سازی فرایند ریفورمینگ خشک اتانول.

Figure 2: Simulation of ethanol dry reforming process.

و بررسی شده است. شبیه‌سازی این فرایندها در شکل (۳) آمده است. به دلیل متفاوت بودن شرایط عملیاتی ریفورمینگ بخار و ریفورمینگ خشک واکنش‌ها در دو راکتور مجزا شبیه‌سازی شده است.

۳-۲ شبیه‌سازی تولید گاز سنتز با استفاده از ترکیب ریفورمینگ بخار و خشک اتانول  
 با توجه به موارد ذکر شده برای ریفورمینگ بخار و خشک اتانول، در این بخش ترکیب این دو فرایند به صورت موازی و سری، شبیه‌سازی



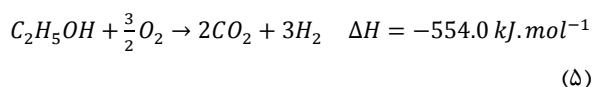
شکل ۳. شبیه‌سازی ترکیب فرایندهای ریفورمینگ بخار و خشک اتانول به صورت الف) موازی و ب) سری.

Figure 3. Simulation of the combined steam and dry reforming of ethanol a) parallel and b) cascade.

## ۲-۴ شبیه‌سازی تولید گاز سنتز با استفاده از

### تری‌ریفورمینگ اتانول

ترکیب ریفورمینگ بخار، خشک و اکسایش جزئی، تری‌ریفورمینگ نامیده می‌شود. طی این فرایند، خوراک ورودی با استفاده از بخار آب، کربن دی‌اکسید و اکسیژن به گاز سنتز تبدیل می‌شود. باتوجه به گرماگیر بودن ریفورمینگ بخار و خشک و گرماده‌بودن ریفورمینگ اکسیداسیون جزئی، حضور محدود اکسیژن در ریفورمر با تأمین بخشی از حرارت مورد نیاز، باعث افزایش درصد تبدیل خوراک می‌شود. رابطه اکسایش جزئی اتانول به‌صورت رابطه (۵) است [۲۲]:



ریفورمینگ همزمان بخار و اکسایش جزئی به‌عنوان ریفورمینگ

اتوترمال شناخته می‌شود. واکنش اتانول با اکسیژن بسیار گرماده است و احتمال سوختن اتانول در این واکنش بالاست. این گرمای تولیدشده از یک نظر برای تأمین بخشی از گرمای ریفورمینگ بخار و ریفورمینگ خشک لازم است؛ ولی اگر نرخ تزریق اکسیژن بالا رود، باعث انفجار و کنترل راکتور بسیار سخت می‌شود. بنابراین تزریق اکسیژن، بسیار محدود و به‌صورت کنترل‌شده انجام می‌شود و بیشتر از تولید گاز سنتز، هدف تأمین گرمای واکنش است. اطلاعات مربوطه خوراک ورودی در جدول (۳) و شبیه‌سازی تری‌ریفورمینگ اتانول در شکل (۴) آمده است.

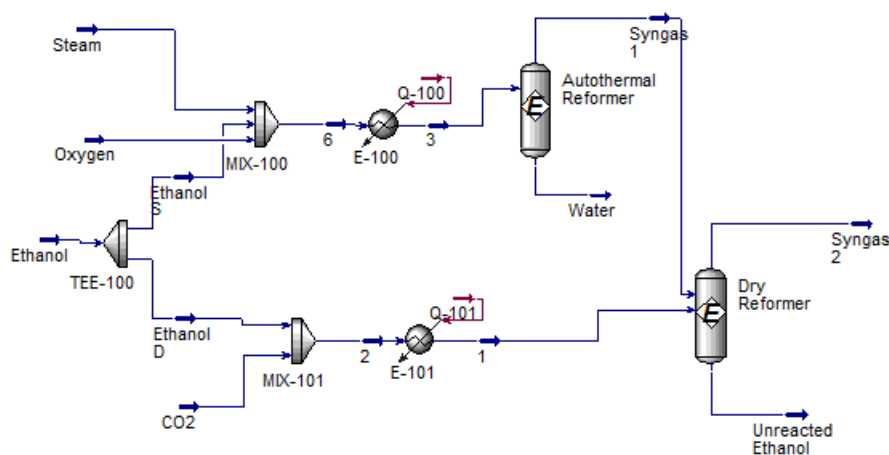
### ۳. نتایج و بحث

در این بخش ابتدا بررسی صحت نتایج شبیه‌سازی با استفاده از نتایج تجربی ارائه شده در مقالات بررسی می‌شود، سپس نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرایندهای مختلف ریفورمینگ اتانول، ارائه و بحث خواهد شد.

جدول ۳. شرایط خوراک ورودی به فرایند تری‌ریفورمینگ اتانول.

Table 3 Feed conditions of tri reforming process.

Ethanol Flowrate (mol/hr)	Ethanol S/ Ethanol or Ethanol D/ Ethanol	O <sub>2</sub> / Ethanol S	CO <sub>2</sub> /Ethanol D	Temperature (°C)	Pressure (bar)
1	0-1	0-1	- 3 0.5	700	3



شکل ۴. شبیه‌سازی فرایند تری‌ریفورمینگ اتانول

Figure 4. Simulation of ethanol tri- reforming process.

### ۱-۳ بررسی صحت نتایج شبیه‌سازی

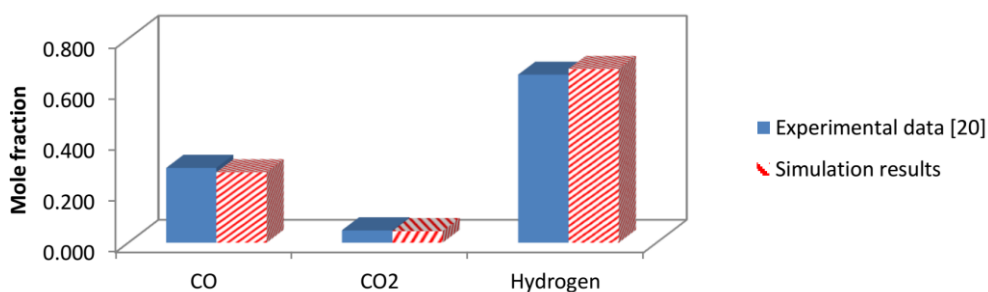
برای صحت‌سنجی نتایج شبیه‌سازی ریفورمینگ بخار اتانول، نتایج حاصل از میزان CO، H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی، با نتایج ساهوو همکاران (۲۰۰۷) مقایسه شده است [۲۰]. با توجه به جدول (۴) و شکل (۵) که نمودار مقایسه‌ای جزء مولی این سه ماده را نشان می‌دهد، پیداست که میزان تولید CO، CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> در فرایند شبیه‌سازی‌شده و در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، با نتایج آزمایشگاهی [۲۰] مطابقت مناسبی دارد، به‌طوری‌که میزان خطای حاصل برای CO، CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> به‌ترتیب برابر با ۵/۸، ۶/۹ و ۳/۴ درصد است. هم‌چنین، میزان درصد تبدیل اتانول برای فرایند شبیه‌سازی‌شده ۷۸/۶ درصد به‌دست آمد که این میزان در نتایج آزمایشگاهی [۲۰] ۸۲/۳ درصد بوده [۲۰] و دارای خطای کمتر از ۴/۵ درصد است. همان‌طور که پیداست نتایج شبیه‌سازی فرایند، مطابقت قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی دارد و می‌توان از این شبیه‌سازی‌شده برای استخراج نتایج و بررسی بیشتر فرایند استفاده کرد. در ادامه، اثر مشخصه‌های مختلف بر ریفورمینگ اتانول مطالعه خواهد شد.

### ۲-۳ اثر نسبت بخار به اتانول

شکل (۶) درصد تبدیل اتانول را در نسبت‌های مختلف بخار به اتانول (S/E) نشان می‌دهد. میزان درصد تبدیل بر اساس رابطه (۶) حساب شده است.

$$\text{Ethanol Conversion} = (F_{\text{Ethanol.in}} - F_{\text{Ethanol.out}}) / F_{\text{Ethanol.in}} \times 100 \quad (6)$$

همان‌طور که پیداست با افزایش میزان تزریق بخار به اتانول ورودی از ۱ تا ۶، میزان درصد تبدیل اتانول افزایش پیدا می‌کند؛ ولی شدت افزایش بعد از آن کاهش می‌یابد. به‌عنوان نمونه، در نسبت بخار به اتانول برابر ۱، میزان درصد تبدیل برابر ۵۹/۳ درصد است که با افزایش نسبت بخار به اتانول به ۶، این میزان به ۹۵/۸ درصد افزایش می‌یابد. با این وجود، با افزایش بیشتر نسبت بخار به اتانول، افزایش درصد تبدیل، روند آهسته‌تری به خود می‌گیرد. درحالی‌که افزایش میزان بخار ورودی منجر به افزایش حجم راکتور لازم می‌شود. در نتیجه نسبت بخار به اتانول برابر ۶ تعیین شد که میزان درصد تبدیل در این مقدار برابر با ۹۶/۹۶ درصد است.



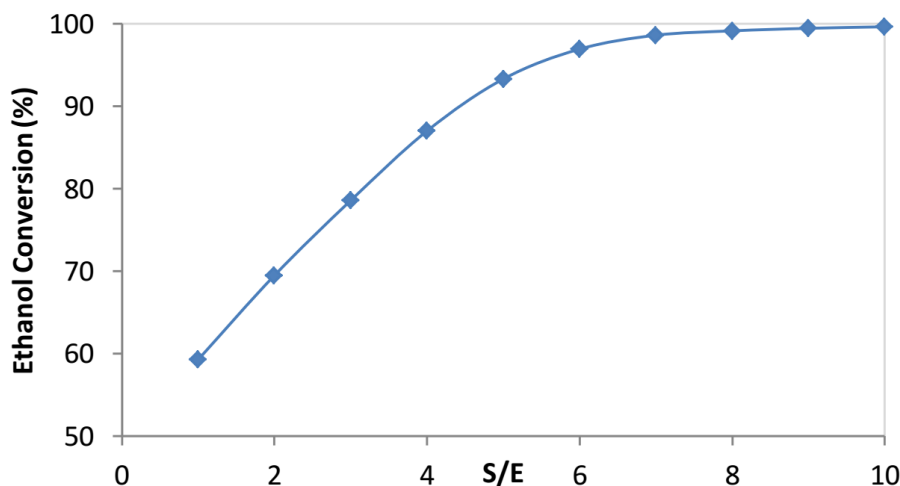
شکل ۵. مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از فرایند شبیه‌سازی‌شده با داده‌های آزمایشگاهی.

Figure 5. Comparison of results obtained in the simulation with experimental data.

### جدول ۴. مقایسه نتایج شبیه‌سازی و داده‌های آزمایشگاهی.

Table 4. Comparison of simulation results with experimental data

Component	Simulation results	Experimental data [20]	Error
CO	0.28	0.29	5.79
H <sub>2</sub>	0.68	0.66	3.42
CO <sub>2</sub>	0.045	0.049	6.94



شکل ۶. اثر نسبت بخار به اتانول بر درصد تبدیل میزان اتانول.

Figure 6. Steam/Ethanol effects on ethanol conversion.

در محدوده  $2/19-4/21$  تغییر می‌کند. با توجه به این‌که میزان نسبت بخار به اتانول ۶ در نظر گرفته شده است، میزان هیدروژن به کربن منواکسید در  $S/E=6$  خواهد بود. این میزان برای تولید متانول یا برای تولید هیدروکربن‌های در محدوده بنزین مناسب نیست. میزان نسبت  $H_2/CO$  برای تولید متانول یا بنزین در حدود عدد ۲ است؛ بنابراین برای این‌که بتوان میزان هیدروژن به کربن منواکسید را کاهش داد، پیشنهاد می‌شود که ریفورمینگ خشک نیز به صورت کوپل با راکتور بخار استفاده شود.

### ۳-۳ بررسی نسبت جریان‌ها در ریفورمینگ خشک اتانول

شکل (۸) مربوط به نمودار درصد تبدیل اتانول و کربن دی‌اکسید با توجه به میزان نسبت کربن دی‌اکسید به اتانول در خوراک ورودی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان نسبت کربن دی‌اکسید به اتانول ورودی، درصد تبدیل اتانول افزایش یافته و پس از نسبت کربن دی‌اکسید به اتانول برابر  $1/5$  درصد تبدیل اتانول در مقدار  $99/39$  تقریباً ثابت مانده است. در مورد نمودار کربن دی‌اکسید نیز تا مقدار نسبت کربن دی‌اکسید به اتانول برابر  $1/5$  کربن دی‌اکسید درصد تبدیل افزایش و بعد از آن درصد تبدیل کاهش یافته است. دلیل این امر، نبودن اتانول کافی و در دسترس برای واکنش است؛ بنابراین بخشی از کربن دی‌اکسید ورودی بدون واکنش خارج شده است. این روند با نتایج تجربی [۲۱] مطابقت دارد.

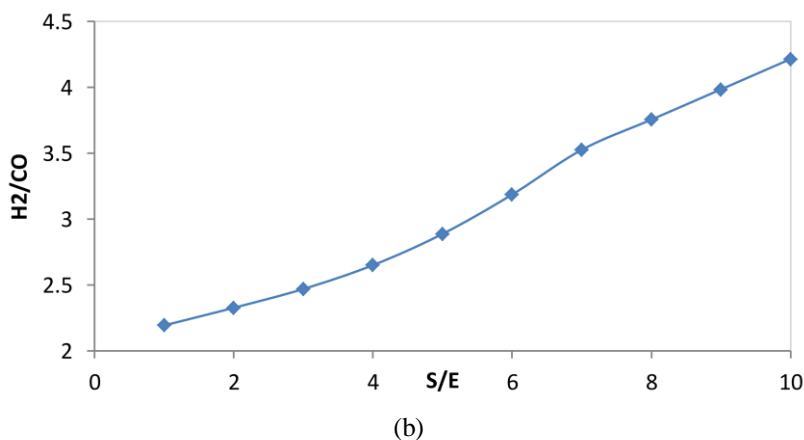
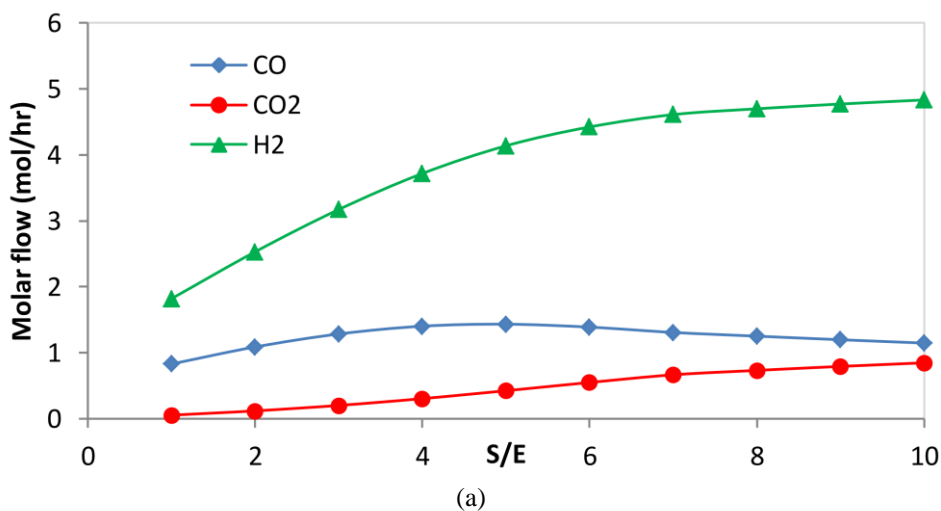
شکل (۷-a) جریان مولی (مول بر ساعت)  $CO$ ،  $CO_2$  و  $H_2$  را بر اساس یک مول اتانول ورودی و با توجه به تغییرات میزان بخار تزریقی به اتانول نشان می‌دهد. همان‌طور که پیداست با افزایش نسبت بخار به اتانول، میزان هیدروژن خروجی در ابتدا با شیب تند بالا می‌رود و سپس شیب افزایش، کند می‌شود که این روند با روند درصد تبدیل اتانول مطابقت دارد. نمودار کربن منواکسید یک مقدار بیشینه در نسبت بخار به اتانول برابر ۵ نشان می‌دهد. در واقع با افزایش تبدیل اتانول میزان کربن منواکسید در ابتدا افزایش پیدا کرده؛ ولی با افزایش میزان کربن منواکسید، واکنش تعادلی انتقال آب-گاز<sup>۱</sup> در جهت رفت انجام می‌شود. بنابراین بعد از نسبت بخار به اتانول برابر ۵، میزان پیشرفت این واکنش با توجه به افزایش کربن منواکسید افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه، نمودار کربن منواکسید روند کاهشی ملایمی نشان می‌دهد. واکنش آب-گاز باعث می‌شود که مقداری از کربن منواکسید با آب واکنش دهد و کربن دی‌اکسید و هیدروژن تولید شود. بنابراین شیب نمودار هیدروژن اندکی بیشتر از شیب درصد تبدیل اتانول است که به دلیل تولید هیدروژن طی واکنش انتقال آب-گاز است. با توجه به موارد ذکر شده، نسبت بخار به اتانول بر روی مقدار ۶ تنظیم شد.

شکل (۷-b) تغییرات  $H_2/CO$  را بر اساس میزان  $S/E$  نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرات نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در بازه نسبت بخار به اتانول  $10-1$

1. Water-Gas Shift Reaction

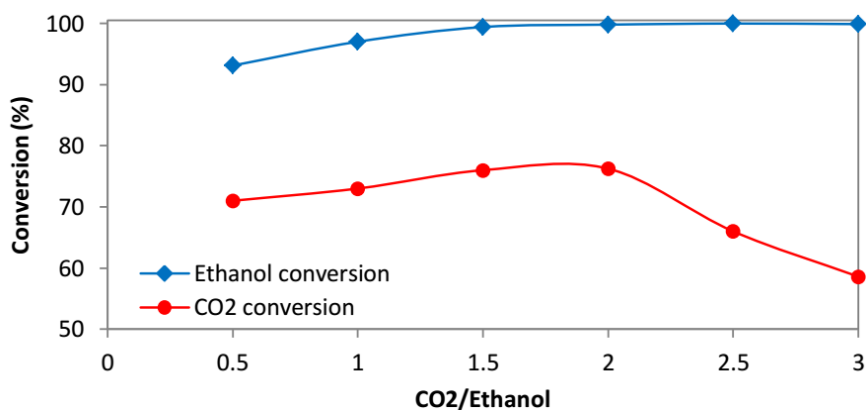


با توجه به این که تزریق مقادیر بالاتر از نسبت ۱/۵ باعث ورود حجم بالای کربن دی‌اکسید بدون تأثیر بر واکنش شده و منجر به افزایش حجم راکتور می‌شود؛ نسبت کربن دی‌اکسید به اتانول، برابر ۱/۵ در نظر گرفته شد.



شکل ۷. میزان تغییرات (a) CO، CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> و (b) H<sub>2</sub>/CO بر اساس میزان بخار تزریقی.

Figure 7. Variation in (a) CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> and (b) H<sub>2</sub>/CO based on the S/E.



شکل ۸. تأثیر تزریق کربن دی‌اکسید بر درصد تبدیل اتانول و کربن دی‌اکسید.

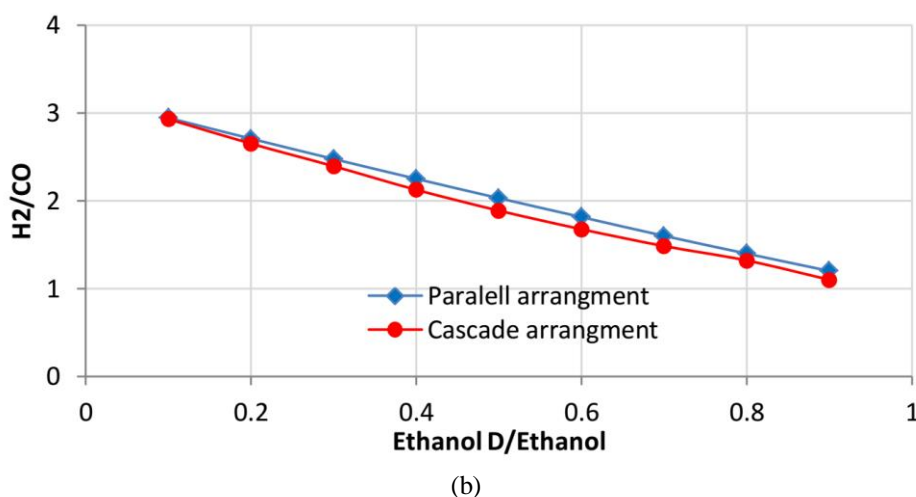
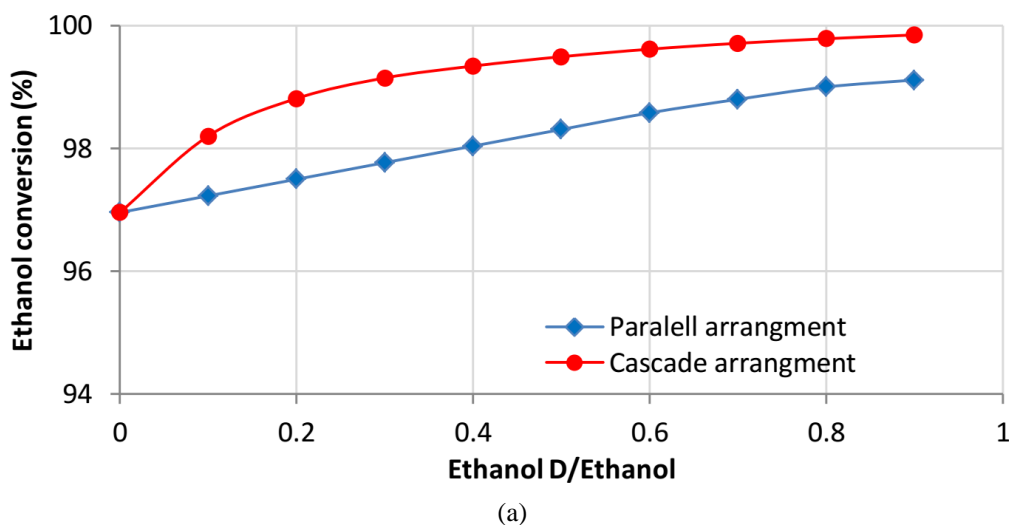
Figure 8. Effects of carbon dioxide injection on the conversion of ethanol and carbon dioxide.

## ۴-۲ بررسی فرایند ترکیبی ریفورمینگ بخار و ریفورمینگ

## خشک

شکل (۹) درصد تبدیل اتانول در انتهای فرایند ترکیبی ریفورمینگ بخار و ریفورمینگ خشک و  $H_2/CO$  به دست آمده برای هر یک از این فرایندها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمانی که راکتور ریفورمینگ بخار اتانول و راکتور ریفورمینگ خشک اتانول به صورت همزمان در فرایند قرار می‌گیرند، با افزایش نسبت اتانول D بر اتانول، میزان درصد تبدیل کلی فرایند بیشتر می‌شود. این امر به دلیل بالاتر بودن جزئی رابطه تعادلی ثابت تعادل واکنش ریفورمینگ خشک از ثابت تعادل بخار اتانول است. بنابراین هرچه میزان ورودی به ریفورمر خشک افزایش پیدا می‌کند، میزان درصد

تبدیل نیز افزایش می‌یابد. این میزان برای آرایش سری راکتورها بیشتر از آرایش موازی است. مقایسه  $H_2/CO$  به دست آمده از خروجی فرایند، نشان می‌دهد که این نسبت برای هر دو آرایش سری و موازی، نزدیک به هم است و در بازه ۱/۱ تا ۲/۹۳ است که با افزایش نسبت اتانول D بر اتانول، کاهش پیدا می‌کند. میزان  $H_2/CO$  مطلوب برای فرایندهای مختلف متفاوت است. اگر این فرایند مربوط به تولید متانول یا بنزین باشد، محدوده مناسب برای  $H_2/CO$  برابر ۲ است. بنابراین، با توجه به شکل (۹) بهترین میزان برای نسبت اتانول D بر اتانول، برابر ۰/۴۵ تعیین و مشخص شد که آرایش سری مناسب‌تر است. در این حالت، میزان درصد تبدیل اتانول بالاتر از ۹۹ درصد و میزان  $H_2/CO$  برابر ۲/۰۱ به دست می‌آید.



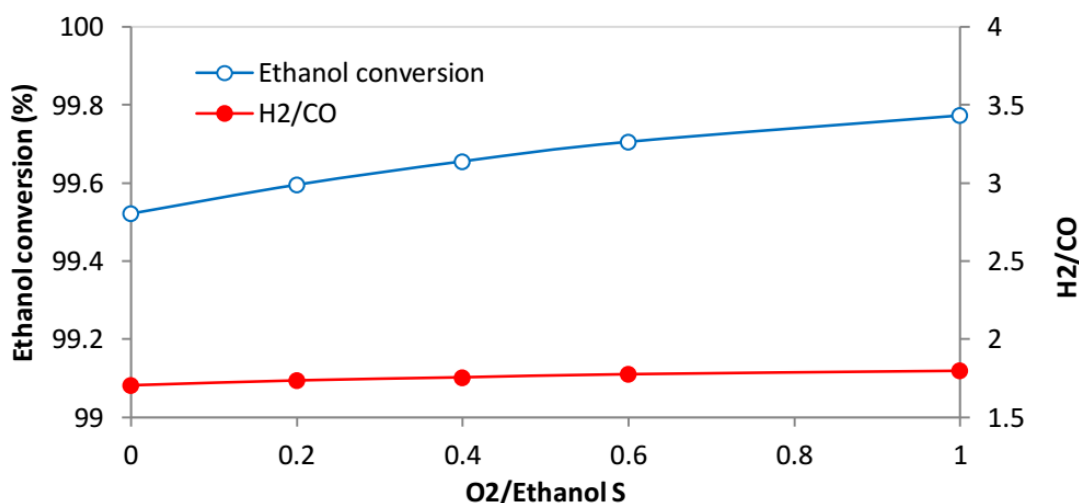
شکل ۹. میزان (a) درصد تبدیل اتانول و (b)  $H_2/CO$  در فرایندهای ترکیبی ریفورمینگ بخار و خشک.

Figure 9. (a) Ethanol conversion and (b)  $H_2/CO$  in combined steam and dry reforming processes.

### ۳-۵ تری‌ریفورمینگ اتانول

شکل (۱۰) تغییرات درصد تبدیل اتانول و میزان  $H_2/CO$  را بر اساس میزان تزریق اکسیژن نسبت به اتانول ورودی به ریفورمر اتوترمال (ترکیب ریفورمینگ بخار و اکسایش جزئی) در خروجی فرایند تری‌ریفورمینگ نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش تزریق اکسیژن، میزان درصد تبدیل افزایش می‌یابد. با توجه به این که واکنش‌های اکسیژن به شدت گرمازا هستند، افزایش میزان اکسیژن و واکنش آن با اتانول، می‌تواند گرما تولید کند که این گرمابخشی انرژی مورد نیاز را برای ریفورمینگ بخار تأمین می‌کند. با این حال افزایش اکسیژن می‌تواند دما را به صورت کنترل نشده‌ای افزایش دهد که خطراتی را متوجه فرایند و راکتور می‌کند. هم‌چنین، افزایش اکسیژن می‌تواند باعث واکنش‌های ناخواسته سوختن شود که منجر به تبدیل شدن اتانول به آب و کربن دی‌اکسید به جای تبدیل شدن به هیدروژن و کربن منواکسید شود. با توجه به تزریق محدود اکسیژن به راکتور، صرفاً برای استفاده از انرژی حاصل از واکنش اکسایش جزئی و به منظور جلوگیری از انجام واکنش‌های ناخواسته میزان  $O_2/C_2H_5OH$  برابر  $0.2$  در نظر گرفته شده است. مقایسه میزان  $H_2/CO$  در خروجی فرایندهای مختلف ریفورمینگ در جدول (۵) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بالاترین میزان  $H_2/CO$  مربوط به ریفورمینگ بخار اتانول است. نظر به اهمیت هیدروژن در بخش‌های مختلف صنعت، تقاضا برای این سوخت پاک

افزایش یافته است. با این وجود، ذخیره‌سازی و حمل و نقل هیدروژن با توجه به ساختار مولکولی هیدروژن و نشت آن از مخازن، بسیار دشوار است [۹]. یکی از بهترین گزینه‌ها، انتقال هیدروژن در قالب اتانول و ریفورمینگ در جای اتانول برای تولید هیدروژن است که به این منظور با توجه به جدول (۵)، ریفورمینگ بخار اتانول توصیه می‌شود. مقایسه ترکیب موازی ریفورمینگ بخار خشک با ترکیب سری، نشان می‌دهد که فرایند سری از نظر درصد تبدیل، بهتر از ترکیب ریفورمینگ بخار خشک عمل می‌کند (شکل ۹)؛ ولی از نظر میزان  $H_2/CO$  تقریباً عمل کرد مشابهی دارند. به دلیل  $CO$  بسیار بالای تولیدشده در ریفورمینگ خشک اتانول، احتمال تشکیل کک بسیار بالاست و به کارگیری آن در مقیاس صنعتی توصیه نمی‌شود. میزان  $H_2/CO$  در فرایند تری‌ریفورمینگ بالاتر است؛ ولی با توجه به این که اکسیژن بخشی از انرژی فرایند را تأمین می‌کند، میزان درصد تبدیل در فرایند تری‌ریفورمینگ بالاتر از بقیه فرایندهاست. با توجه به نتایج مربوط به فرایندهای مختلف، اگر هدف از ریفورمینگ اتانول تولید هیدروژن باشد، ریفورمینگ بخار اتانول، فرایند مناسب است؛ ولی اگر هدف تولید گاز سنتز در محدوده عدد ۲ (مناسب برای تولید بنزین) باشد، تری‌ریفورمینگ اتانول و یا ترکیب سری ریفورمینگ بخار و خشک اتانول پیشنهاد می‌شود.



شکل ۱۰. تغییرات درصد تبدیل اتانول بر اساس میزان تزریق اکسیژن.

Figure 10. Variation in ethanol conversion and  $H_2/CO$  based on oxygen injection rate.

جدول ۵. مقایسه میزان  $H_2/CO$  در خروجی فرایندهای مختلف ریفورمینگ.

Table 5. Comparison of  $H_2/CO$  of different reforming processes.

Reforming Process	Maximum $H_2/CO$	Minimum $H_2/CO$
Ethanol steam reforming	4.22	2.19
Ethanol dry reforming	1	1
Parallel arrangement of steam and dry reforming	2.94	1.2
Cascade arrangement of steam and dry reforming	2.93	1.1
Ethanol tri reforming	3.40	2.01

#### مراجع

- [1] Kathiraser, Y., Oemar, U., Saw, E.T., Li, Z., Kawi, S., "Kinetic and mechanistic aspects for  $CO_2$  reforming of methane over Ni based catalysts", *Chemical Engineering Journal*, pp. 62-78, (2015).
- [2] Ahmadi, M., Bahadori, F., "CO<sub>2</sub> utilization for the production of liquid hydrocarbons by coupled steam and dry reforming of bioethanol, *Energy Sources*", Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44: 3, pp. 7400-7412, (2022).
- [3] Mirzadeh, M., "Using bioethanol as energy resource and decreasing the pollution of environment", *Journal of Biosafety*, 10(2), pp. 53-72, In Persian, (2017).
- [4] Dennis, M. N., Leung Michael, Y. C., Leung, K. H., "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*", 32 (15), pp. 3238-3247, (2007).
- [5] Farkha, S., Jaf, P., Salih, W., "Gasoline Octane Number Improvement by Ethanol as an Oxygenated Compound", *American Journal of Oil and Chemical Technologies*, 4 (2), pp. 63-69, (2016).
- [6] Denny, S. R., Lin, Z., Porter, W. N., Artrith, N., Chen, J. G., "Machine learning prediction and experimental verification of Pt-modified nitride catalysts for ethanol reforming with reduced precious metal loading", *Applied Catalysis B: Environmental*, 312 (5), pp. 121380, (2022).
- [7] Li, F., Wang, M., Zhang, J., Lin, X., Wang, D., Cai, W., "Sandwich-type Co core@shell nanocomposite (SiO<sub>2</sub>@Co@CeO<sub>2</sub>), Coke resistant catalyst toward CO<sub>2</sub> reforming with ethanol", *Applied Catalysis A: General*, 638, pp. 118605, (2022).
- [8] Fornero, E. L., Vecchiatti, J., Rodrigues, M. B., Hernández-Garrido, J. C., Bonivardi, A. L., "Cooperative role of cobalt and gallium under the ethanol steam reforming on Co/CeGaO<sub>x</sub>", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(41), pp. 18018-18031, (2022).
- [9] Bepari, S., Sarkar, J. J., Pradhan, N. C., "Kinetics of ethanol steam reforming over Ni/Olivine catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, (2022).

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله ریفورمینگ اتانول به‌عنوان منبعی برای تولید گاز سنتز بررسی شد؛ به این منظور، فرایندهای ریفورمینگ بخار، ریفورمینگ خشک، ترکیب موازی و سری ریفورمینگ بخار و ریفورمینگ خشک و تری‌ریفورمینگ اتانول با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس ۱۰ شبیه‌سازی شد و نتایج زیر به‌دست آمد:

- ریفورمینگ بخار اتانول دارای درصد تبدیل ۹۶/۹۶ است و به‌دلیل  $H_2/CO$  در محدوده ۴-۵ می‌تواند منبع مناسبی برای تولید هیدروژن باشد.

- ریفورمینگ خشک اتانول درصد تبدیل ۹۹/۳۹ را داراست؛ ولی به‌دلیل تولید مقادیر زیاد CO، احتمال تشکیل کک در ریفورمر خشک بسیار زیاد است؛ بنابراین این ریفورمر به‌صورت منفرد نمی‌تواند در مقیاس صنعتی برای تولید گاز سنتز استفاده شود.

- در ترکیب ریفورمر بخار و خشک، درصد تبدیل آرایش سری از موازی اندکی بیشتر است؛ ولی مهم‌ترین دلیل برای استفاده از آرایش سری می‌تواند حضور بخار آب در ریفورمر خشک و جلوگیری از رسوب کک داخل رآکتور باشد.

- در تری‌ریفورمینگ اتانول، حضور اکسیژن، بخشی از انرژی لازم برای فرایند ریفورمینگ بخار را تأمین می‌کند. این فرایند بالاترین درصد تبدیل را بین فرایندهای مورد بررسی داراست.

$H_2/CO$  برای خروجی این فرایند بین ۲/۰۱ تا ۳/۴۰ است.

بنابراین، فرایند پیشنهادی برای تولید گاز سنتز از اتانول با توجه به میزان درصد تبدیل و  $H_2/CO$  در محدوده ۲ می‌تواند تری‌ریفورمینگ اتانول و یا ترکیب سری ریفورمینگ بخار و خشک اتانول باشد.

- [10] Ruocco C., Palma V., Ricca A., "Experimental and kinetic study of oxidative steam reforming of bioethanol over fresh and spent bimetallic catalysts", *Chemical Engineering Journal*, 337, pp. 119778, (2019).
- [11] Li, M., Guo, W., Jiangs, R., Zhao, L., Shan, H., "Decomposition of ethanol on Pd(111), a density functional theory study", *Langmuir*, 26, pp. 1879-1888, (2010).
- [12] Rodríguez-Gómez, A., Dorado, F., Sánchez, P., de la Osa, A. R., "Boosting hydrogen and chemicals production through ethanol electroreforming on Pt-transition metal anodes", *Journal of Energy Chemistry* 70, pp. 394-406, (2022).
- [13] Sutton, J. E., Vlachos, D. G., "Ethanol activation on closed-packed surfaces, *Industrial Engineering Chemistry Research*", 54, pp. 4213-4225, (2015).
- [14] Bepari, S, Kuila, D., Steam reforming of methanol, ethanol and glycerol over nickel-based catalysts-A review. *Int J Hydrogen Energy* 2019; 45(36), 18090-113.
- [15] Ramkiran, A., Vo, D. V. N., Mahmud, M. S., "Syngas production from ethanol dry reforming using Cu-based perovskite catalysts promoted with rare earth metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(48), pp. 24845-24854, (2021).
- [16] Afolabi, A. T. F., Kechagiopoulos, P. N., Liu, Y., Li, C. -Z., "Kinetic features of ethanol steam reforming and decomposition using a biochar-supported Ni catalyst", *Fuel Processing Technology* 212, p. 106622, (2021).
- [17] Yousefi Amiri, T., Ghasemzageh, K., Iulianelli, A., "Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review", *Chemical Engineering Processing - Process Intensification*, 157, p. 108148, (2020).
- [18] Rossetti, I., Compagnoni, M., Torli, M., "Process simulation and optimization of H<sub>2</sub> production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells 1. Thermodynamic and kinetic analysis", *Chemical Engineering Journal*, 281, pp. 1024-1035, (2015).
- [19] Gallucci, F., Van Sint Annaland, M., Kuipers, J. A. M., "Pure hydrogen production via autothermal reforming of ethanol in a fluidized bed membrane reactor: A simulation study", *International Journal of hydrogen energy*, 35, pp. 1659-1668, (2010).
- [20] Sahoo, D. R., Vajpai, S., Patel, S., Pant, K. K., "Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Chemical Engineering Journal* 125, pp. 139-147, (2007).
- [21] Bej, B., Bepari, S., Pradhan, N. C., Neogi, S., "Production of hydrogen by dry reforming of ethanol over alumina supported nano-NiO/SiO<sub>2</sub> catalyst", *Catalysis Today*, 291, pp., 58-66, (2017).
- [22] Jin, Y., Rui Z., Tian, Y., Lin Y., Li, Y., "Sequential simulation of dense oxygen permeation membrane reactor for hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol with ASPEN PLUS", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp. 6691-6698, (2010).