



Simulation of a Methanol Steam Reforming Microreactor and Proposing a Method for Reactor Compacting

S. Gorji¹, N. Mostoufi^{2*}, A. Zamaniyan³, S. Zarrinpashne⁴, H. Ghasabzade⁵

1- Ph. D. Student of Chemical Engineering, University of Tehran

2- Professor of Chemical Engineering, University of Tehran

3- Associate Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry

4- Assistant Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry

5- Ph. D. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry

Email: mostoufi@ut.ac.ir

Abstract

The methanol steam reforming in a microreactor is simulated using Purnama's reactions kinetic model. The simulation results were validated against published experimental data in terms of methanol conversion and product composition. A new concept for making the microreactor package more compact is evaluated by simulation. This idea consists of thermal and mass integration of the process, i.e., the required heat of methanol vaporization and methanol steam reforming be supplied by the heat of catalytic heat of combustion of a portion of methanol in an adjacent micro reactor to the reforming section of the package. The simulation results showed that by using this method, it is possible to obtain a product with a hydrogen purity of more than 60% and CO content of less than 2%. The effects of reactor temperature and residence time on the performance of the presented package was investigated and it was shown that the methanol conversion increases with increasing each of these parameters. Also, it was shown that adding small amount of water to the methanol feed stock leads to significant reduction in CO content of the product.

Received: 13 November 2022

Accepted: 20 December 2022

Page Number: 129-140

Keywords:

Simulation,
Hydrogen,
Reforming,
Fuel Cell,
Thermal Integration

Please Cite this Article Using:

Gorji, S., Mostoufi, N., Zamaniyan, A., Zarrinpashne, S., & Ghasabzade, H. (2024). Simulation of a Methanol Steam Reforming Microreactor and Proposing a Method for Reactor Compacting. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 129-140, [In Persian].



شبیه‌سازی میکروراکتور ریفورمینگ متانول با بخار برای تولید هیدروژن و ارائه روشی برای فشرده‌سازی راکتور

سهیلا گرجی^۱، نوید مستوفی^{۲*}، اکبر زمانیان^۳، سعید زرین پاشنه^۴، حمید قصاب‌زاده^۵

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

۳- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۴- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۵- دکتری مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

پیام نگار: mostoufi@ut.ac.ir

چکیده

در این مقاله، فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب در یک میکروراکتور و براساس داده‌های سینتیکی گزارش شده در منابع شبیه‌سازی شده است. در ابتدا با استفاده از داده‌های تجربی موجود، میزان دقت شبیه‌سازی بررسی شد که توافق خوبی بین داده‌های تجربی و نتایج شبیه‌سازی مشاهده شد. در ادامه ایده یک پارچه‌سازی واکنش‌های احتراق و ریفورمینگ و استفاده از گازهای احتراق به عنوان خوراک بخش ریفورمینگ ارزیابی شد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که با استفاده از این روش امکان دست‌یابی به محصول با خلوص بیش از ۶۰ درصد هیدروژن و مقدار CO کمتر از ۲ درصد وجود دارد. اثر دمای راکتور و زمان اقامت متانول بر کارکرد میکروراکتور بررسی و نشان داده شد که با افزایش هر یک از این مشخصه‌ها درصد تبدیل متانول افزایش می‌یابد. همچنین نشان داده شد که افزودن مقداری آب به خوراک ورودی سبب کاهش میزان CO تولیدی خواهد شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۹

شماره صفحات: ۱۲۹ تا ۱۴۰

کلیدواژه‌ها:

شبیه‌سازی،

هیدروژن،

ریفورمینگ،

پیل سوختی،

یک پارچه‌سازی حرارتی

* تهران، دانشگاه تهران، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

گرجی، سهیلا، مستوفی، نوید، زمانیان، اکبر، زرین پاشنه، سعید، و قصاب‌زاده، حمید. (۱۴۰۲). شبیه‌سازی میکروراکتور ریفورمینگ متانول با بخار برای تولید هیدروژن و ارائه روشی برای فشرده‌سازی راکتور، نشریه مهندسی شیمی/ایران، ۲۲(۱۳۰)، ۱۲۹-۱۴۰.

چنان که در توافق نامه پاریس عنوان شده است، توجه جهانی روبه رشدی نسبت به معضل تغییرات آب و هوایی و آلودگی هوا وجود دارد [۱]. باتوجه به این که بخش انرژی، مهم ترین عامل انتشار گازهای گلخانه ای است، لذا تقاضا برای انرژی پاک افزایش یافته و توسعه فناوری های مرتبط با تولید انرژی های غیر آلاینده و تجدیدپذیر به یک روند اجتناب ناپذیر تبدیل شده است. در بین منابع مختلف انرژی پاک، هیدروژن یکی از بهترین گزینه ها برای جایگزینی سوخت های فسیلی است که می تواند از راه فناوری پیل سوختی برای وسایل نقلیه استفاده شود [۴-۱]. پیل های سوختی ویژگی های یگانه ای دارند که عبارت است از: چگالی انرژی زیاد، عملیات بی صدا، تولید برق برای مدت طولانی بدون وقفه و رفع نیازهای برق اضطراری، منتشر نکردن دی اکسید کربن و گازهای سمی، انجام عملیات در شرایط آب و هوایی مختلف و حداقل نیاز به تعمیر و نگهداری. باتوجه به این ویژگی ها، مشتربان مایل به پذیرش قیمت بیشتر فناوری پیل سوختی در مقایسه با فناوری های جایگزین مانند دیزل ژنراتور و باتری برای برخی مصارف خاص هستند [۷-۴].

دو روش متداول برای تأمین هیدروژن برای صنایع و مصرف کنندگان انرژی عبارت است از [۵-۴]:

- ۱- تولید هیدروژن به شکل صنعتی و ذخیره سازی آن در مخازن: هزینه زیاد ذخیره سازی هیدروژن تحت فشار و سنگینی تجهیزات ذخیره سازی و الزامات ایمنی مشکل عمده این روش است که مستلزم بهره گیری از تجهیزات فشار بالا و یا دمای پایین است (دمای پایین مربوط به روش ذخیره سازی هیدروژن در فشار اتمسفریک و به صورت مایع می باشد).
- ۲- تولید هیدروژن در محل: به دلیل ایمنی بیشتر از نظر حمل و نقل و بی نیازی از ذخیره سازی، مقبول تر و عملی تر است.

تولید هیدروژن در محل با یک میکروراکتور، روشی مؤثر، مناسب و مقرون به صرفه است. از این رو توسعه میکروراکتورها برای تولید هیدروژن به دلیل سطح ویژه و چگالی انرژی زیاد، انتقال جرم و حرارت زیاد و زمان کوتاه واکنش، فشردگی و سبکی نسبی تجهیز و قابلیت حمل و نقل آسان، توجه دانشگاه ها و مؤسسات تحقیق و توسعه را جلب کرده است [۱۰-۸].

عمده ترین روش ها برای تولید هیدروژن از سوخت های هیدروکربوری عبارت است از ریفورمینگ با بخار، اکسایش جزئی و ریفورمینگ اتوترمال. ریفورمینگ با بخار به عنوان فرایند متداول در تولید صنعتی هیدروژن شناخته می شود و حجم هیدروژن تولیدی با این روش نسبت به سایر روش ها بسیار بیشتر است. به علت برتری های واکنش ریفورمینگ با بخار تلاش های زیادی شده تا این واکنش را مبنای سامانه های قابل حمل تولید هیدروژن نیز قرار دهند [۱۲-۱۱].

ریفورمینگ با بخار و واکنش انتقال آب-گاز در دماهای کم، تحت کنترل سینتیک واکنش ها و در دماهای زیاد تحت کنترل تعادل ترمودینامیکی است؛ اما از این دیدگاه که در دماهای کم تر میزان تولید مونوکسید کربن کاهش و تولید هیدروژن افزایش می یابد، بهتر است که واکنش ها در دماهای کم انجام شوند. از سوی دیگر برای دستیابی به سرعت واکنش مورد نیاز، فعالیت راکتور در دماهای عملیاتی بیشتر، مناسب تر است. البته فرایندهای دمابالا مستلزم بهره گیری بیشتر از عایق های حرارتی و روش های یک پارچه سازی حرارتی خواهد بود. هم چنین دماهای عملیاتی مناسب در حین فرایند ریفورمینگ با بخار به نوع خوراک (هیدروکربن یا سوخت) نیز وابسته است؛ مثلاً ریفورمینگ با بخار برای الکل ها را می توان در دمای پایین تری نسبت به ریفورمینگ با بخار هیدروکربن ها انجام داد. بنابراین ریفورمینگ با بخار الکل ها در دمای کم از نقطه نظر بهره وری انرژی نسبت به ریفورمینگ با بخار هیدروکربن ها دارای برتری است. اگر فرایند ریفورمینگ کلیه سوخت ها در یک نسبت بخار به کربن مشخص با هم مقایسه شود، ملاحظه می شود که ریفورمینگ متانول با بخار کم ترین میزان تولید CO را دارد که این امر مخصوصاً برای تغذیه پیل های سوختی بسیار حائز اهمیت است. متانول در دمای ۲۰۰°C تا ۳۰۰°C از راه واکنش ریفورمینگ به هیدروژن، دی اکسید کربن و مونوکسید کربن تبدیل می شود که پایین بودن دمای تبدیل باعث کاهش تلفات حرارتی می شود و مدیریت گرما را نیز در تجهیزات مربوطه آسان تر می کند [۱۴-۱۳ و ۵]. هم چنین ذخیره سازی و حمل و نقل متانول نسبت به سایر سوخت ها آسان تر است. از این رو فرایند ریفورمینگ متانول با بخار یکی از مهم ترین فرایندهای تولید هیدروژن به حساب می آید [۱۵ و ۵].

در این پژوهش افزایش میزان فشرده سازی و یک پارچه سازی فرایند

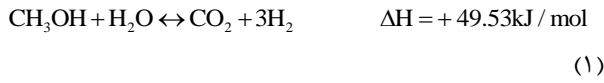
تولید هیدروژن از متانول در یک سامانه میکروراکتوری نسبت به سامانه‌های تحقیقاتی موجود، با شبیه‌سازی بررسی شده است. برای این منظور ایده‌هایی هم‌چون تأمین گرمای واکنش ریفورمینگ متانول از گرمای احتراق متانول و به‌کارگیری گازهای احتراق به‌عنوان خوراک بخش ریفورمینگ ارزیابی خواهند شد. برای حفظ خلوص هیدروژن، از گاز اکسیژن به‌عنوان عامل احتراق متانول استفاده خواهد شد. بدین ترتیب که مخلوط اکسیژن و متانول (با مقدار متانول بیش از استوکیومتری) به بخش احتراق سامانه تزریق و محصول احتراق، که شامل متانول واکنش‌نداده و آب است، مستقیماً به بخش ریفورمینگ تزریق می‌شود.

۲. شبیه‌سازی اولیه میکروراکتور ریفورمینگ متانول

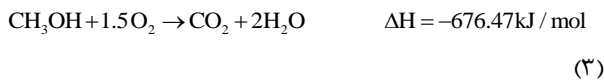
مدل‌سازی میکروراکتورها معمولاً با استفاده از روش دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) انجام می‌شود که در طی آن محاسبات جریان سیال در میکروکانال‌ها با سینتیک واکنش‌های شیمیایی مربوطه زوج می‌شود، ولی در ارزیابی اولیه ایده‌های جدید برای بهبود کارکرد میکروراکتور، می‌توان از روش‌های محاسباتی ساده‌تر کمک گرفت. از آنجایی که در میکروراکتورها مقاومت‌های انتقال جرم و انتقال حرارت تا حد زیادی حذف شده، می‌توان از الگوی جریان قالبی به‌همراه سینتیک ذاتی واکنش‌های مربوطه در شرایط ایزوترم برای شبیه‌سازی استفاده کرد و این روشی است که در کار حاضر دنبال شده است.

۲-۱ سینتیک واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب

واکنش‌های ریفورمینگ متانول با بخار آب روی کاتالیست‌های برپایه مس، شامل ریفورمینگ متانول (واکنش ۱) همراه با واکنش انتقال آب-گاز (واکنش ۲) است [۱۶]:



برای تأمین گرمای لازم برای واکنش ریفورمینگ می‌توان از واکنش احتراق متانول استفاده کرد که به‌شدت گرمازا است [۱].



۲-۱-۱ مدل سینتیکی

برای شبیه‌سازی راکتور ریفورمینگ متانول از مدل سینتیکی ارائه‌شده به‌وسیله پرناما و همکاران [۱۷] استفاده می‌شود. براساس این مدل، سرعت ذاتی واکنش ریفورمینگ با بخار متانول و سرعت واکنش انتقال آب-گاز به‌ترتیب از روابط زیر حساب می‌شود:

$$r_{\text{MR}} = k_{\text{MR}} \exp\left(\frac{-E_{\text{MR}}}{RT}\right) P_{\text{M}}^{0.6} P_{\text{W}}^{0.4} \quad (4)$$

$$r_{\text{WGS}} = k_{\text{rWGS}} \exp\left(\frac{-E_{\text{rWGS}}}{RT}\right) P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - k_{\text{WGS}} \exp\left(\frac{-E_{\text{WGS}}}{RT}\right) P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} \quad (5)$$

که در آن فشار جزئی جزء i ام و زیرنویس‌های M و W به‌ترتیب معرف متانول و آب است. مقادیر ثوابت سینتیکی معادلات (۴) و (۵) در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱. ثابت‌های مدل سینتیکی پرناما و همکاران [۱۷].

Table 1. Constants of the kinetic model of Purnama et al. [17].

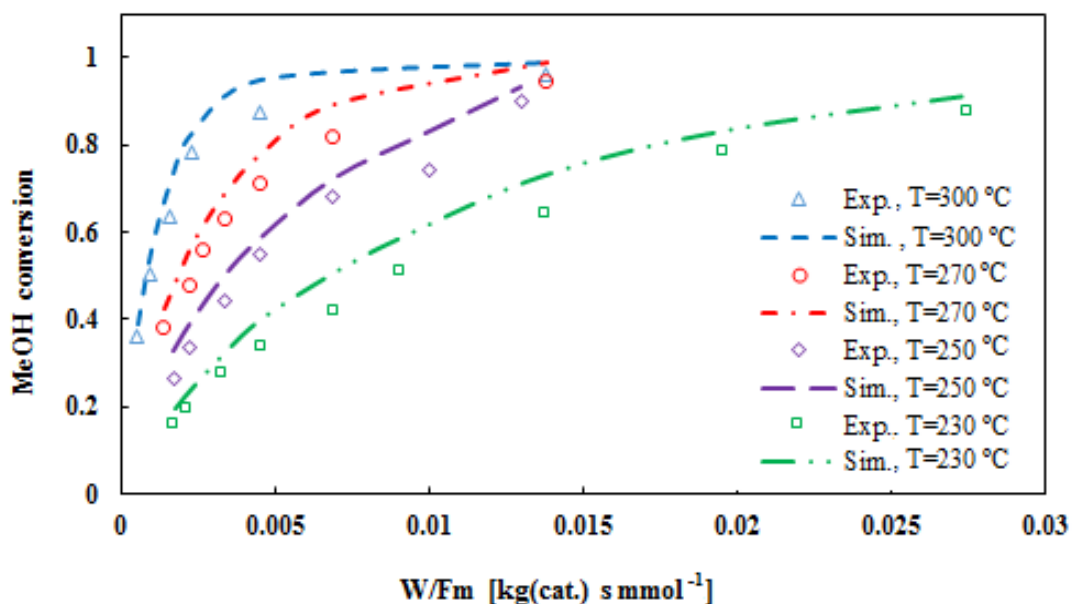
Reaction Parameter	Reforming (MR)	Water Gas Shift (WGS) (Forward)	Water Gas Shift (rWGS) (Reverse)
k_0	$8.8 \times 10^8 \text{ (mol.s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$	$4.0 \times 10^7 \text{ (mol.s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2})$	$6.5 \times 10^9 \text{ (mol.s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2})$
$E \text{ (kJ/mol)}$	76	67	108

۲-۲ اعتبارسنجی شبه‌سازی

برای بررسی صحت و دقت نتایج حاصل از شبه‌سازی، ابتدا شبه‌سازی راکتور ریفرمینگ براساس سینتیک ارائه‌شده پرناما و همکاران [۱۷] انجام و نتایج به‌دست‌آمده با داده‌های تجربی گزارش‌شده همان گروه مقایسه شد. مقدار کاتالیست بارگذاری‌شده در راکتور ۲۰۰ mg، فشار اتمسفریک و نسبت بخار به کربن (S/C) ثابت و برابر با ۱ در نظر گرفته شد. در شکل (۱) تغییرات تبدیل متانول به‌صورت تابعی از نسبت مقدار کاتالیست بر دبی متانول ($\text{kg (cat.) s mmol}^{-1}$) در دماهای مختلف نشان داده شده‌است. در شکل (۲) تغییرات ترکیب درصد محصول خروجی از راکتور ریفرمینگ در دمای 250°C نمایش داده شده‌است. همان‌طور که در این شکل‌ها پیداست، تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و نتایج حاصل از شبه‌سازی وجود دارد که این امر استفاده از این مدل را برای بررسی‌های بیشتر واکنش ریفرمینگ متانول روی کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ موجه می‌کند.

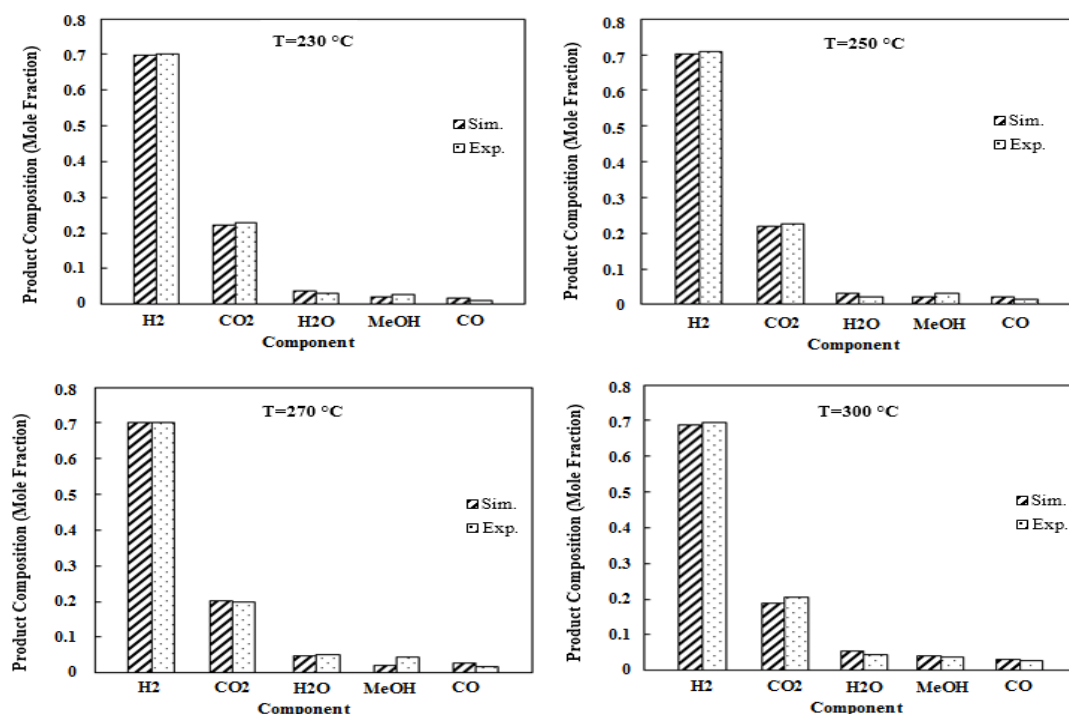
۳. ایده‌ای برای فشرده‌سازی بیشتر میکروراکتور تولید هیدروژن از متانول

چنان که پیش‌تر ذکر شد فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب، یک فرایند گرماگیر است که برای تأمین گرمای واکنش متانول از روش‌های مختلفی مانند استفاده از جریان الکتریکی و یا واکنش احتراق متانول (واکنش ۳) که به‌شدت گرمازا است، استفاده می‌شود. مطابق واکنش (۳) محصولات حاصل از سوختن کامل متانول، دی‌اکسید کربن و آب است. در صورت احتراق ناقص متانول در شرایطی که اکسیژن کمتر از حد استوکیومتری به راکتور تزریق شود، محصول حاصل از احتراق مخلوطی از متانول، آب، دی‌اکسید کربن و مونوکسید کربن خواهد بود.



شکل ۱. نتایج تجربی (پرناما و همکاران [۱۷]) و شبه‌سازی تغییرات درصد تبدیل متانول به‌صورت تابعی از نسبت مقدار کاتالیست بر شدت جریان متانول ($\text{kg (cat.) s mmol}^{-1}$) در دماهای مختلف (مقدار کاتالیست برابر با ۲۰۰ mg و نسبت بخار به کربن برابر با ۱ است).

Figure 1. Experimental (Purnama et al. [17]) and simulation results of methanol conversion as a function of W/F_m ratio ($\text{kg (cat.) s mmol}^{-1}$) at different temperatures (mass of the catalyst is 200 mg and $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1.0$).



شکل ۲. نتایج تجربی (پرناما و همکاران [۱۷]) و شبیه‌سازی تغییرات ترکیب درصد خروجی از راکتور ریفرمینگ در دماهای مختلف (مقدار کاتالیست برابر با ۲۰۰ mg و نسبت بخار به کربن برابر با ۱ است).

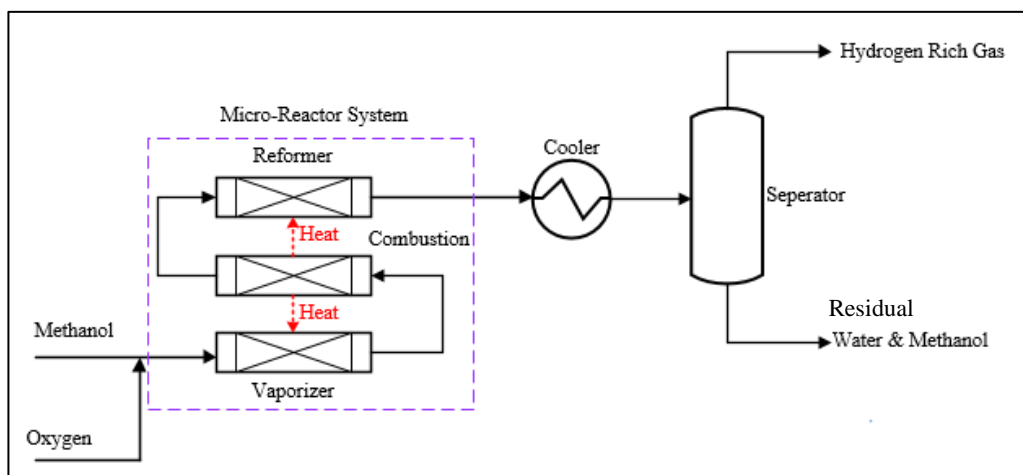
Figure 2. Experimental (Purnama et al. [17]) and simulation results of changes in product composition of the reforming reactor at different temperatures (mass of the catalyst is 200 mg and $H_2O/CH_3OH = 1.0$).

می‌شود تا مایعات تشکیل شده از گاز غنی از هیدروژن جدا شوند. گرمای لازم برای فرایند ریفرمینگ متانول از راه گرمای آزاد شده طی فرایند احتراق تأمین می‌شود.

برای شبیه‌سازی فرایند مورد نظر، فرضیات زیر در نظر گرفته شده‌است:

- راکتورهای احتراق و ریفرمینگ در فشار اتمسفریک کار می‌کنند.
- به دلیل کم‌تربودن اکسیژن از مقدار استوکیومتری، اکسیژن به‌طور کامل در راکتور احتراق مصرف می‌شود و محصولات احتراق محدود به دی‌اکسید کربن و آب هستند.
- جریان در میکرو راکتور ریفرمینگ به‌صورت قالبی و در شرایط ایزوترم فرض شده‌است که در آن سرعت واکنش‌های شیمیایی با سرعت ذاتی واکنش‌ها یکسان است (از مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت صرف نظر شده‌است).

باتوجه به این که آب به‌عنوان خوراک واحد ریفرمینگ نیز استفاده می‌شود، می‌توان پیشنهاد کرد که با وارد کردن متانول بیش از نسبت استوکیومتری به راکتور، علاوه بر تأمین گرمای واکنش ریفرمینگ متانول از راه گرمای آزاد شده طی واکنش احتراق، از گازهای حاصل از احتراق نیز مستقیماً به‌عنوان خوراک راکتور ریفرورمر استفاده کرد. در شکل (۳) طرحواره‌ای از این ایده ارائه شده‌است. مطابق این شکل ابتدا مخلوط متانول و اکسیژن وارد یک تبخیرکننده شده، سپس وارد راکتور احتراق می‌شود. با فرض این که در راکتور احتراق، اکسیژن به‌طور کامل مصرف شود، خروجی از این راکتور شامل آب، دی‌اکسید کربن و متانول نسوخته است که به‌عنوان خوراک وارد راکتور ریفرمینگ می‌شود. در راکتور ریفرمینگ دو واکنش ریفرمینگ و انتقال آب-گاز رخ می‌دهد. محصول خروجی از راکتور ریفرمینگ که شامل آب، دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن و متانول واکنش‌ن داده است، وارد یک خنک‌کننده می‌شود تا آب و متانول اضافی بر اثر چگالش به‌صورت مایع درآیند. سپس جریان خروجی از خنک‌کننده وارد جداکننده



شکل ۳. طرحواره فرایند ریفرمینگ با بخار متانول بدون نیاز به منبع حرارتی خارجی.
 Figure 3. Schematic of methanol steam reforming process without requiring external heat source

در ادامه ایده استفاده از گاز احتراق به عنوان خوراک بخش ریفرمینگ بررسی شده که برای این منظور اثر مشخصه‌های عملیاتی مانند دبی خوراک ورودی، دما و فشار عملیاتی و نیز اثر تزریق آب همراه خوراک بر روی درصد تبدیل متانول و ترکیب درصد محصول نهایی در نظر گرفته شده است. باید توجه داشت که هدف اصلی از تولید هیدروژن در میکروراکتورها به کارگیری آن برای تأمین انرژی حمل و نقل و به ویژه در پیل سوختی است، بنابراین حضور منوکسید کربن در جریان هیدروژن تولیدی به مقدار بیش از ۱/۵ درصد مولی، به عنوان سم برای پیل سوختی به حساب می‌آید. در نتیجه ترجیح داده می‌شود که شرایط عملیاتی به گونه‌ای تنظیم شود که با حفظ خلوص هیدروژن تولیدی بیش از ۶۰ درصد، از مقدار منوکسید کربن تولیدی حتی الامکان کاسته شود.

- سرعت ذاتی واکنش‌های ریفرمینگ و انتقال آب-گاز مطابق مدل پرناما و همکاران است [۱۷].
- محاسبات تعادل فازی مخلوط آب-متانول از گاز غنی از هیدروژن به کمک مدل ترمودینامیکی NRTL انجام شده است.

۴. نتایج و بحث

بر اساس فرایند پیشنهاد شده در شکل (۳)، ابتدا موضوع یک پارچگی حرارتی با هدف حذف منبع انرژی خارجی، کاهش تلفات حرارتی و در نتیجه افزایش بازدهی حرارتی بررسی شد. در جدول (۲) مقادیر گرمای آزاد شده طی واکنش احتراق و گرمای مصرف شده طی فرایند تبخیر و واکنش ریفرمینگ گزارش شده است. چنان‌که پیداست گرمایی که طی واکنش احتراق آزاد می‌شود برای تأمین گرماهای تبخیر متانول و واکنش ریفرمینگ کافی است.

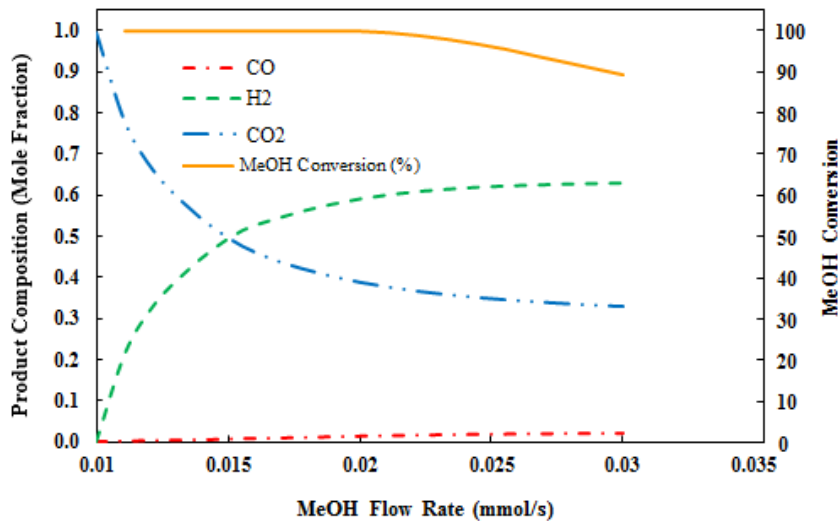
جدول ۲. مقادیر گرمای آزاد شده طی واکنش احتراق و گرمای مصرف شده طی فرایند تبخیر و واکنش ریفرمینگ متانول (شدت جریان مولی اکسیژن ثابت و برابر با ۰/۰۱۵ mmol/s، فشار اتمسفریک و دمای ۲۵۰ °C).

Table 2. The amount of heat released during the combustion process and heat consumed during the Methanol reforming process (Oxygen flow rate = 0.015 mmol/s, Temperature=250 °C and Atmospheric Pressure).

Feed Molar Flow (mmol/s)	Combustion Heat Released (W)	Methanol Heat of Vaporization Requirement (W)	Methanol Reforming Heat Requirement (W)	Total Required Heat (W)
0.020	6.7	1.1	0.8	1.9
0.030	6.7	1.6	1.6	3.2
0.040	6.7	2.1	2.7	4.8

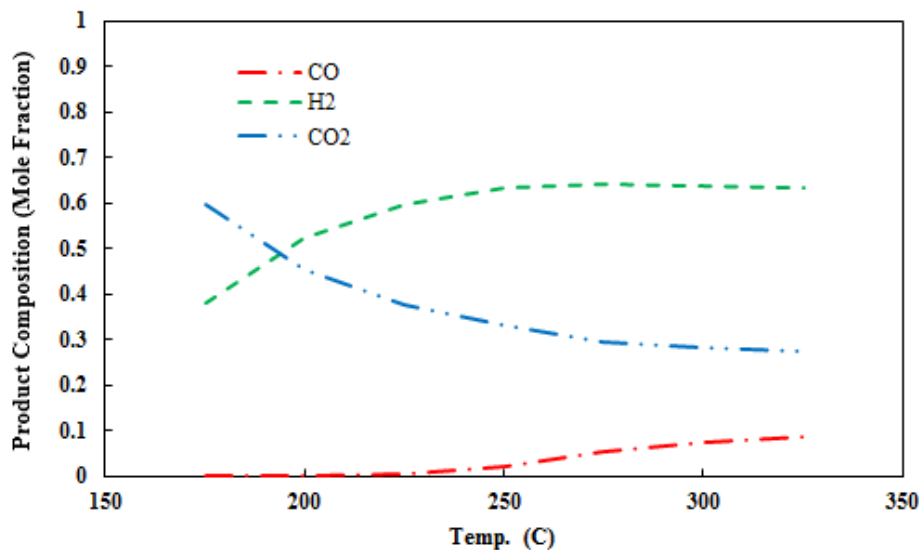
در شکل (۴) ترکیب درصد محصول نهایی (گاز غنی از هیدروژن) و درصد تبدیل متانول برحسب شدت جریان مولی متانول ورودی به راکتور احتراق در دمای 250°C و مقدار کاتالیست 200 mgr نمایش داده شده‌است. شدت جریان اکسیژن ورودی به راکتور ثابت و برابر با 0.15 mmol/s است. در ابتدا که متانول با شدت جریان 0.1 mmol/s (معادل 0.24 mL/min) و به نسبت استوکیومتری وارد راکتور می‌شود، تمامی متانول با اکسیژن واکنش می‌دهد و به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود. با افزایش نرخ متانول ورودی به راکتور (بیش از نسبت استوکیومتری) مقداری از متانول به صورت واکنش ندادن در گازهای حاصل از احتراق باقی می‌ماند که می‌تواند با آب تولیدی وارد واکنش ریفرمینگ (می‌تواند در راکتور مربوطه با آب) شود و هیدروژن و دی‌اکسید کربن تولید کند. با پیشرفت واکنش ریفرمینگ و تولید هیدروژن و افزایش نرخ تولید دی‌اکسید کربن، واکنش انتقال آب-گاز سبب ترکیب بخشی از دی‌اکسید کربن با هیدروژن موجود و تولید مونوکسید کربن و آب خواهد شد؛ بنابراین با افزایش شدت جریان متانول ورودی، مقدار مونوکسید کربن افزایش خواهد یافت. البته به دلیل حضور بیشتر متانول در ورودی راکتور ریفرمینگ تولید هیدروژن افزایش می‌یابد و با وجود مصرف بخش کوچکی از آن در واکنش انتقال آب-گاز، روند افزایشی در غلظت هیدروژن مشاهده می‌شود. همچنین دیده می‌شود که با

افزایش بیشتر مقدار متانول ورودی درصد تبدیل کاهش می‌یابد؛ چراکه با افزایش دبی متانول ورودی، زمان اقامت، کاهش و در نتیجه میزان تبدیل کاهش می‌یابد. نتایج شبیه‌سازی، روندی مشابه را با نتایج گزارش شده در مراجع دیگر نشان می‌دهد [۱۷-۱۸]. در شکل (۵) اثر دما بر ترکیب درصد محصول نهایی نمایش داده شده‌است. شدت جریان مولی متانول و اکسیژن به ترتیب 0.3 mmol/s و 0.15 mmol/s است. با فرض مصرف کامل اکسیژن در راکتور احتراق، نسبت بخار به متانول در ورودی به راکتور ریفرمینگ برابر با ۱ است (کسر مولی متانول، آب و دی‌اکسید کربن به ترتیب برابر است با 0.4 ، 0.4 و 0.2). چنان که در شکل (۵) نمایش داده شده، با افزایش دما میزان هیدروژن و مونوکسید کربن افزایش و میزان دی‌اکسید کربن در محصول نهایی کاهش می‌یابد. باتوجه به این که واکنش ریفرمینگ گرماگیر است، افزایش دما منجر به جابه‌جایی واکنش تعادلی به سمت تولید محصول (هیدروژن و دی‌اکسید کربن) بیشتر و افزایش غلظت محصولات می‌شود. از سوی دیگر باتوجه به این که در خوراک ورودی به راکتور ریفرمینگ دی‌اکسید کربن وجود دارد، لذا با افزایش میزان دی‌اکسید کربن، واکنش انتقال آب-گاز در جهت تولید آب و مونوکسید کربن پیش می‌رود.



شکل ۴. ترکیب درصد محصول نهایی و درصد تبدیل متانول برحسب شدت جریان مولی متانول ورودی به راکتور احتراق در دمای 250°C (مقدار کاتالیست برابر با 200 mg است).

Figure 4. Methanol conversion and product composition as a function of methanol flow rate to combustion reactor at 250°C (mass of the catalyst is 200 mg).

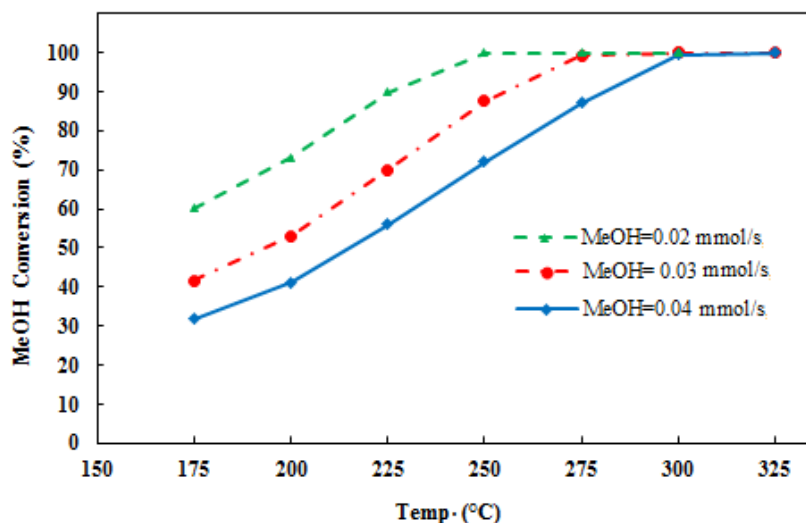


شکل ۵. اثر دما بر ترکیب درصد محصول نهایی (شدت جریان مولی متانول و اکسیژن به ترتیب 0.03 mmol/s و 0.015 mmol/s ، فشار اتمسفریک و مقدار کاتالیست 200 mg است).

Figure 5. The effect of temperature on product composition (The flow rate of methanol and oxygen are 0.03 mmol/s and 0.015 mmol/s , respectively, atmospheric pressure and mass of catalyst is 200 mg).

افزایش می‌یابد. در اینجا می‌توان گفت که با کاهش شدت جریان مولی متانول، زمان اقامت بیشتر می‌شود و از سوی دیگر نسبت بخار به متانول در ورودی به راکتور ریفرمینگ نیز افزایش می‌یابد که هر دو عامل باعث افزایش درصد تبدیل متانول می‌شوند.

در شکل (۶) درصد تبدیل متانول برحسب دما در دبی‌های مختلف متانول به‌ازای دبی ثابت اکسیژن و مقدار 200 mgr کاتالیست نمایش داده شده‌است. پیداست که در یک دمای ثابت، با کاهش مقدار متانول اضافی و افزایش نسبت بخار به متانول، درصد تبدیل

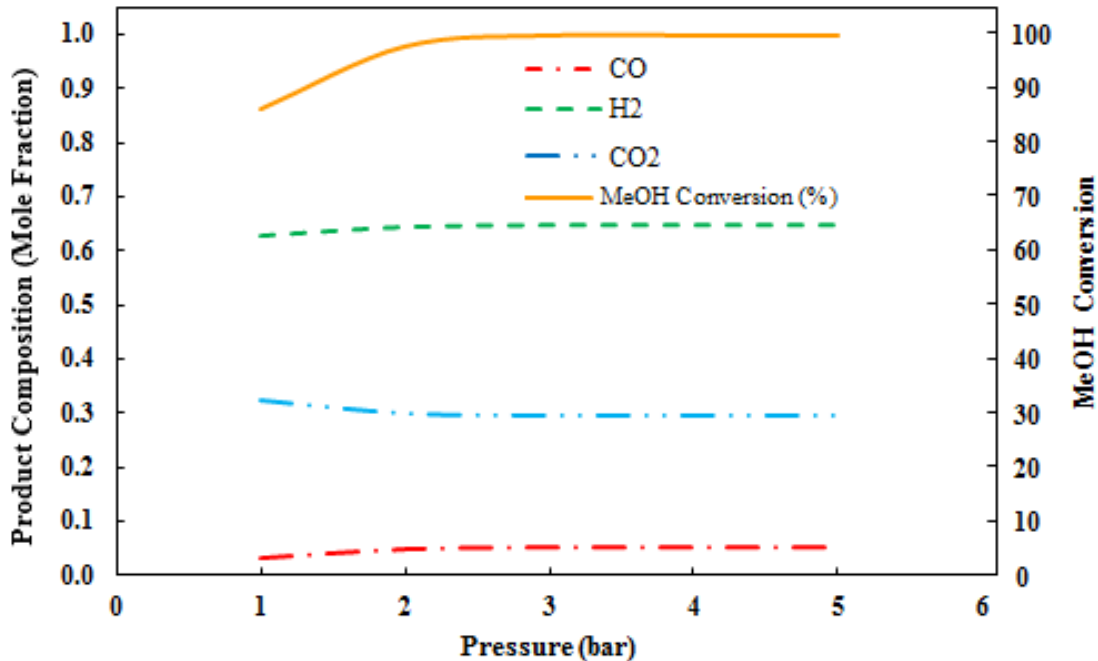


شکل ۶. درصد تبدیل متانول در نسبت‌های مختلف متانول به اکسیژن برحسب دما (شدت جریان مولی اکسیژن برابر با 0.015 mmol/s ، فشار اتمسفریک و مقدار کاتالیست 200 mg است).

Figure 6. Methanol conversion as a function of temperature at different methanol / oxygen ratio (Oxygen flow rate = 0.015 mmol/s , atmospheric pressure and mass of the catalyst is 200 mg).

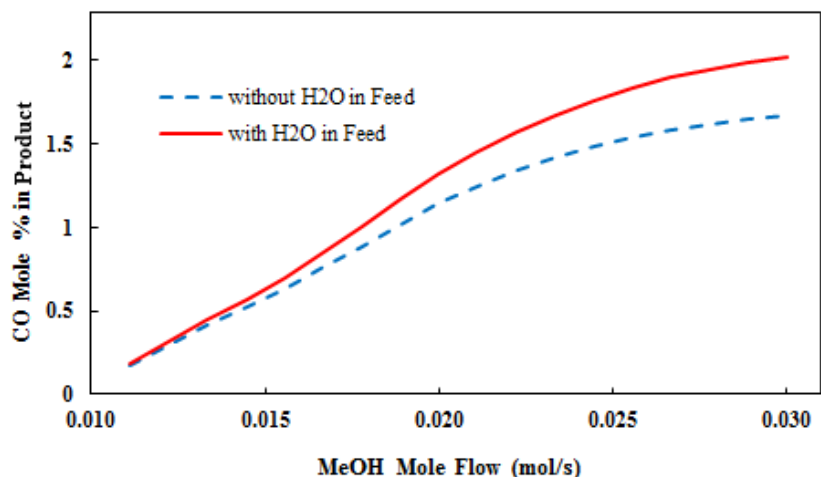
(واکنش‌ها هنوز فرصت کافی برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی را نداشته است).
 برای کاهش میزان CO در محصول تولیدی اثر افزایش آب به خوراک ورودی بررسی شد. در شکل (۸) درصد CO موجود در محصول برای حالتی که به خوراک ورودی آب اضافه شده باشد، در شدت جریان‌های مختلف متانول نمایش داده شده است. آب اضافه شده برابر با ۱۰ درصد مولی متانول ورودی است. دمای راکتور ریفرمینگ 250°C در نظر گرفته شده است. چنان‌که دیده می‌شود، افزایش آب در خوراک ورودی باعث کاهش مقدار CO در محصول خروجی می‌شود. علت این امر را می‌توان به افزایش فشار جزئی آب در راکتور ریفرمینگ نسبت داد که مطابق واکنش انتقال آب-گاز، افزایش آب از نظر تعادلی سبب پیشرفت واکنش به سمت تولید هیدروژن بیشتر، مصرف منوکسید کربن و افزایش دی‌اکسید کربن می‌شود. لازم به ذکر است که در هر دو حالت نرخ هیدروژن تولیدی و میزان خلوص آن در محصول نهایی تقریباً برابر است.

در شکل (۷) اثر فشار بر ترکیب درصد محصول نهایی و درصد تبدیل متانول نمایش داده شده است. در دمای ثابت 250°C ، فشار در محدوده ۱ تا ۵ بار تغییر داده شد. پیداست که در یک دمای ثابت و با افزایش فشار در محدوده ۱ تا ۲ بار، درصد تبدیل افزایش می‌یابد. با افزایش فشار در این محدوده مقدار CO نیز افزایش می‌یابد. مطابق روابط سینتیکی افزایش فشار منجر به افزایش فشار جزئی واکنش‌دهندگان و در نتیجه افزایش سرعت واکنش می‌شود. البته با توجه به ماهیت تعادلی واکنش‌ها، تأثیر این افزایش سرعت با تعادل ترمودینامیکی محدود خواهد شد. با توجه به این‌که واکنش‌های ریفرمینگ متانول و انتقال آب-گاز با تغییر مول همراه نیستند، انتظار می‌رود که افزایش فشار تأثیری در میزان تبدیل تعادلی نداشته باشد. تغییرات مشاهده شده در محدوده فشار ۱ تا ۲ بار را می‌توان تنها به افزایش نرخ واکنش نسبت داد که در این محدوده واکنش‌ها هنوز فرصت کافی برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی را نداشته است.



شکل ۷. اثر فشار بر ترکیب درصد محصول نهایی و درصد تبدیل متانول (شدت جریان مولی متانول و اکسیژن به ترتیب 0.03 mmol/s و 0.015 mmol/s و دمای ثابت 250°C و مقدار کاتالیست 200 mg است).

Figure 7. The effect of pressure on methanol conversion and product composition (The flow rate of methanol and oxygen are 0.03 mmol/s and 0.015 mmol/s , respectively, temperature $=250^{\circ}\text{C}$ and mass of the catalyst is 200 mg).



شکل ۸. اثر اضافه‌کردن آب به خوراک به میزان ۱۰ درصد مولی متانول به‌ازای دبی‌های مختلف متانول (شدت جریان مولی اکسیژن برابر با ۰/۱۵ mmol/s، فشار اتمسفریک و مقدار کاتالیست ۲۰۰ mg است).

Figure 8. The effect of adding water to the feedstock at the rate of 10 mol% methanol for different methanol flow rates (Oxygen flow rate = 0.015mmol/s, atmospheric pressure and mass of the catalyst is 200 mg).

بسیار اهمیت دارد. نتایج شیشه‌سازی مقدماتی حاکی از امکان دستیابی به محصول با خلوص بیش از ۶۰ درصد هیدروژن و مقدار CO کمتر از ۲ درصد است، ارزیابی دقیق‌تر این ایده به‌صورت تجربی لازم به‌نظر می‌رسد و می‌توان امیدوار بود که با بهره‌گیری از این ایده بتوان سامانه‌ای ساخت که از سامانه‌های موجود فشرده‌تر و از بازدهی بیشتری برخوردار باشد.

مراجع

- [1] Garcia, G., Arriola, E., Chen, W. H., & De Luna, M. D. (2021). A comprehensive review of hydrogen production from methanol thermochemical conversion for sustainability. *Energy*, 217, 119384.
- [2] Sarafraz, M. M., Safaei, M. R., Goodarzi, M., & Arjomandi, M. (2019). Reforming of methanol with steam in a micro-reactor with Cu-SiO₂ porous catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19628-19639.
- [3] Uyar, T. S., & Beşikci, D. (2017). Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2453-2456.
- [4] Tajrish, O. Z., Taghizadeh, M., & Kiadehi, A. D. (2018). Methanol steam reforming in a microchannel reactor by Zn-,Ce- and Zr-modified mesoporous Cu/SBA-15 nanocatalyst. *International journal of hydrogen energy*, 43(31), 14103-14120.

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش ایده یک پارچه‌سازی حرارتی و گرمی واکنش‌های احتراق و ریفرمینگ متانول، به‌صورت مقدماتی با استفاده از مدل سینتیکی موجود در مراجع و شبیه‌سازی ارزیابی شد. در ابتدا با فرض ایزوترم بودن راکتور ریفرمینگ و با استفاده از مدل سینتیکی، میزان دقت شبیه‌سازی از جنبه پیش‌بینی مقدار تبدیل متانول و ترکیب درصد محصول ریفرمینگ ارزیابی شد. با مقایسه نتایج شبیه‌سازی و داده‌های تجربی، مشاهده شد که شبیه‌سازی انجام‌شده در این مقاله از دقت مناسبی در پیش‌بینی فرایند ریفرمینگ با بخار متانول برخوردار است. هم‌چنین اثر متغیرهای عملیاتی نظیر دما، فشار، شدت جریان متانول ورودی و اضافه‌کردن آب به خوراک ورودی بررسی شد. مشاهده شد که با افزایش شدت جریان متانول در دمای ثابت، درصد تبدیل متانول در راکتور ریفرمینگ کاهش و میزان هیدروژن و مونوکسید کربن در محصول افزایش می‌یابد. افزایش دما سبب افزایش درصد تبدیل متانول و میزان هیدروژن و مونوکسید کربن در محصول می‌شود. با افزایش فشار در محدوده ۱ تا ۲ بار درصد تبدیل متانول و میزان CO در محصول افزایش می‌یابد لیکن افزایش فشار در ورای ۲ بار تأثیر محسوس روی مشخصات محصول خروجی نخواهد داشت. هم‌چنین مشاهده شد که افزودن آب به خوراک ورودی سبب کاهش میزان مونوکسید کربن در محصول تولیدی می‌شود که این امر برای پیل سوختی

- [5] Men, Y., Kolb, G., Zapf, R., Tiemann, D., Wichert, M., Hessel, V., & Loewe, H. (2008). A complete miniaturized microstructured methanol fuel processor/fuel cell system for low power applications. *International Journal of hydrogen energy*, 33(4), 1374-1382.
- [6] Hessel, V., Renken, A., Schouten, J. C., & Yoshida, J. I. (Eds.). (2009). *Micro Process Engineering*, 3 Volume Set: A Comprehensive Handbook (Vol. 1). John Wiley & Sons.
- [7] Soler, L., Divins, N. J., Vendrell, X., Serrano, I., & Llorca, J. (2020). Hydrogen production in microreactors. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. 141-182 Elsevier.
- [8] Lu, W., Zhang, R., Toan, S., Xu, R., Zhou, F., Sun, Z., & Sun, Z. (2022). Microchannel structure design for hydrogen supply from methanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132286.
- [9] Su, L., Yang, Y., Chu, X., Zheng, T., Zhang, J., & Fu, T. (2020). Multi-scale microchannel processing and hydrogen production performance of microreactors for methanol reforming. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 12(4).
- [10] Zeng, D., Pan, M., Wang, L., & Tang, Y. (2012). Fabrication and characteristics of cube-post microreactors for methanol steam reforming. *Applied Energy*, 91(1), 208-213.
- [11] Hwang, S. M., Kwon, O. J., & Kim, J. J. (2007). Method of catalyst coating in micro-reactors for methanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 316(1), 83-89.
- [12] Chen, Y., Zhang, C., Wu, R., & Shi, M. (2011). Methanol steam reforming in microreactor with constructal tree-shaped network. *Journal of Power Sources*, 196(15), 6366-6373.
- [13] Suh, J. S., Lee, M. T., Greif, R., & Grigoropoulos, C. P. (2007). A study of steam methanol reforming in a microreactor. *Journal of Power Sources*, 173(1), 458-466.
- [14] Zheng, T., Zhou, W., Yu, W., Ke, Y., Liu, Y., Liu, R., & San Hui, K. (2019). Methanol steam reforming performance optimisation of cylindrical microreactor for hydrogen production utilising error backpropagation and genetic algorithm. *Chemical Engineering Journal*, 357, 641-654.
- [15] Chen, J., Yan, L., Song, W., & Xu, D. (2018). Comparisons between methane and methanol steam reforming in thermally integrated microchannel reactors for hydrogen production: a computational fluid dynamics study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14710-14728.
- [16] Lu, W., Zhang, R., Toan, S., Xu, R., Zhou, F., Sun, Z., & Sun, Z. (2022). Microchannel structure design for hydrogen supply from methanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132286.
- [17] Purnama, H., Ressler, T., Jentoft, R. E., Soerijanto, H., Schlögl, R., & Schomäcker, R. (2004). CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 259(1), 83-94.
- [18] Agrell, J., Birgersson, H., & Boutonnet, M. (2002). Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. *Journal of power sources*, 106(1-2), 249-257.