

ارزیابی اثر دما، نسبت بخار به متان، فشار و سرعت فضایی در فرآیند ریفرمینگ بخار متان با کاتالیست‌های نیکل و رادیوم

فاطمه زنگوئی*
 علی سعیدی*

دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، fatemeh.zangooei@birjand.ac.ir
 استادیار، پردیس مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران، ali.saeedi@birjand.ac.ir

چکیده

فرآیند ریفرمینگ بخار بالاترین بازدهی را نسبت به سایر روش‌های تولید هیدروژن دارد. نقش دما، فشار، نسبت بخار به کربن ورودی، سرعت فضایی و کاتالیست در انجام این فرآیند دارای اهمیت است. در تحقیق حاضر، یک حل عددی با استفاده از نرم‌افزار منبع باز کانترتا در محیط برنامه‌نویسی پایتون، برای تولید گاز سنتز و هیدروژن به روش ریفرمینگ بخار متان در حضور دو کاتالیست نیکل و رادیوم ارائه می‌گردد. مدل‌سازی در محدوده گسترده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۲-۴، فشار ۰/۲۵-۴ بار و سرعت فضایی (GHSV) ۱۵۰-۱۲۰۰۰ بر ساعت انجام می‌شود. نتایج نشان می‌دهد محدوده مناسب برای تولید گاز سنتز و هیدروژن در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم محدوده دما ۱۰۰۰-۱۳۰۰ کلوین، فشار ۱-۲ بار و سرعت فضایی ۵۰۰۰-۱۵۰۰۰ بر ساعت و نسبت بخار به کربن به ترتیب برابر با ۲/۵-۳ و ۳-۳/۵ است. در شرایط یکسان عملکردی به دلیل فعالیت بیشتر کاتالیست رادیوم نسبت به نیکل، تولید هیدروژن در حضور آن کاتالیست بیشتر است، اما با توجه به عملکرد مشابه و قابل قبول کاتالیست‌های رادیوم و نیکل در شرایط بهینه، به دلیل مقرون به صرفه و در دسترس بودن، کاتالیست نیکل مناسب‌تر است.

واژه‌های کلیدی: تولید هیدروژن، ریفرمینگ بخار متان، دما، نسبت بخار به متان، مدل‌سازی عددی، کاتالیست.

Assessment of the Effects of Temperature, Steam to Methane Ratio, Pressure and Space Velocity on Steam Methane Reforming Using Nickel and Rhodium Catalysts

F. Zangooei
 A. Saeedi

Department of Mechanical Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran
 Department of Mechanical Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran.

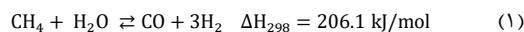
Abstract

Steam methane reforming process has the highest efficiency in hydrogen production methods. The role of temperature, pressure, inlet steam to methane ratio, Space velocity and catalyst are significant in the process. In this research, a numerical solution is illustrated using Cantera and Python to model Hydrogen production and synthesis gas through steam methane reforming with Nickel and Rhodium catalysts. The model has a temperature range of 600-1300K, steam to methane ratio 2-4, pressure 0.25-4bars, and gas hourly space velocity 150-120000. The results show that the best parameters range to produce Hydrogen using Nickel and Rhodium are temperature 1000-1300K, pressure 1-2 bars, velocity 5000-15000 per hour, and steam to methane ratio 2.5-3 and 3-3.5, respectively. Rhodium is more efficient than Nickel in certain operating conditions. However, the performance of these catalysts are the same at optimum states, so Nickel is more suitable than Rhodium because it is more economical and available.

Keywords: Hydrogen Production, Steam Methane Reforming, Temperature, Steam to Methane Ratio, Numerical Simulation, Catalysts.

(Biomass Biological process) و الکترولیز آب (Water electrolysis)

را نام برد [۲]. در حال حاضر، یکی از توسعه‌یافته‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش‌های تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی از سوخت‌های فسیلی ریفرمینگ بخار متان (Steam Methane Reforming/SMR) است [۳]. هیدروژن تجاری از طریق فرآیند SMR در بهترین حالت با راندمان ۶۵-۷۵ درصد تولید می‌گردد. فرآیند SMR شامل مجموعه واکنش‌های ریفرمینگ متان (۱) و (۲) و جابه‌جایی آب گاز (Water-gas-shift/WGS) (۳) می‌شود:



واکنش‌های (۱) و (۲) بسیار گرماگیر هستند و در دمای بالا رخ می‌دهند؛ درحالی‌که واکنش (۳) گرماده است [۴]. به لحاظ استوکیومتری واکنش‌های (۱) و (۲) تمایل دارند در فشار پایین انجام

۱- مقدمه

مشکلات زیست محیطی و آلاینده‌های ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی تحقیق و سرمایه‌گذاری در زمینه انرژی‌های تجدیدپذیر و سوخت‌های پاک را مورد توجه قرار داده است. هیدروژن یک منبع انرژی پاک است که به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی پیشنهاد می‌شود [۱]. برخلاف سوخت‌های حاضر، هیدروژن در طبیعت در دسترس نیست؛ اما می‌توان آن را از منابع اولیه انرژی تولید کرد و سپس، به عنوان سوخت در موتورهای احتراق داخلی و پیل‌های سوختی استفاده نمود. تاکنون، ۴۸ درصد هیدروژن از گاز طبیعی، ۳۰ درصد از روغن‌های سنگین و نفتا و ۱۸ درصد از زغال سنگ تولید می‌شود. روش‌های بسیاری برای تولید هیدروژن وجود دارد که در این میان می‌توان ریفرمینگ بخار (Steam Reforming/SR)، اکسیداسیون جزئی (Partial Oxidation/Pox)، ریفرمینگ اتوترمال (Auto Thermal Reforming/ATR)، پیرولیز (Pyrolysis)، فرآیند بیولوژیکی زیست توده

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: ali.saeedi@birjand.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۷/۰۴

شوند زیرا حجم کلی گاز طی این واکنش‌ها دو برابر می‌شود. درحالی‌که تغییرات فشار روی واکنش (۳) تأثیر نمی‌گذارد [۵]. رادیوم و نیکل از جمله کاتالیست‌هایی هستند که در فرآیند SMR به کار می‌رود. رادیوم یک فلز نجیب است که عملکرد بسیار مؤثری دارد و به‌خوبی تقاضای فرآیند SMR میلی‌ثانیه‌ای (millisecond)، فرآیندی که در ابعاد بسیار کوچک و در زمان بسیار کم به اندازه میلی ثانیه انجام می‌شود، را ارضا می‌کند؛ بنابراین در محدوده گسترده‌ای از سوخت ورودی بازدهی بالایی خواهد داشت؛ اما کمپایی و گرانی آن مانع استفاده از آن در مقیاس‌های وسیع می‌گردد. درحالی‌که نیکل یک فلز انتقالی ارزان‌قیمت است که آلیاژهای آن فعالیت قابل‌مقایسه با فلزات نجیب نشان می‌دهد [۶].

تولید هیدروژن به روش ریفرمینگ بخار متان از جنبه‌های مختلف مورد توجه و پژوهش بوده است. در تحقیق حاضر، مطالعات پیشین در زمینه‌ی فرآیند ریفرمینگ بخار متان بر اساس کاتالیست و شرایط عملکردی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

زو و فرومنت [۷]، مطالعات بنیادی در مبحث ریفرمینگ بخار متان همراه با جابه‌جایی آب گاز در حضور کاتالیست $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ انجام دادند. آن‌ها نرخ ذاتی واکنش‌ها را در فرآیند ریفرمینگ بخار متان و واکنش WGS به دست آوردند. تعداد زیادی از واکنش‌های ابتدایی در نظر گرفته شد و سپس با استفاده از تحلیل ترمودینامیکی تعداد واکنش‌های احتمالی کاهش یافت. در نتیجه، بیست‌ویک مجموعه سه‌تایی معادله ثابت واکنش به دست آمد. وانگ و گورت [۸]، فرآیند ریفرمینگ بخار متان را در محدوده دمایی ۶۲۰-۷۷۰ کلوین روی کاتالیست Pd/Ceria بررسی کردند. مطابق نتایج در نسبت بخار به کربن ۲ به ۱ برخلاف کاتالیست‌های Rh ، Ni و Ru تنها محصولات تولیدشده حاوی کربن CO و CO_2 بودند و همچنین، Pd/Ceria فعالیت بسیار بیشتری نسبت به کاتالیست Pd/Alumina داشت. ژو و همکاران [۹]، ریفرمینگ بخار متان را روی کاتالیست‌های پلاتین و رادیوم به‌صورت عددی و آزمایشگاهی مطالعه کردند و زنجیره واکنش برای ریفرمینگ بخار متان روی این کاتالیست‌ها ارائه شد. نتایج آن‌ها نشان داد که کاتالیست نانو ذرات رادیوم از کاتالیست پلاتین فعال‌تر است. ژرمن و شینتوچ [۱۰]، به‌صورت عددی نرخ‌های فرآیند ریفرمینگ بخار متان در دمای ۸۷۳ کلوین روی پلاتین ۱۱۱، رادیوم ۱۱۱ و نیکل ۱۱۱ مورد بررسی قرار دادند و یک مدل میکرو سینتیکی ارائه شد. طبق نتایج، بخار آب در فشارهای جزئی پایین (۵/۰ بار) روی فرآیند SMR در بستر کاتالیست Ni و Pt تأثیرگذار است؛ درحالی‌که تأثیر کمی در فشارهای بیشتر خواهد داشت.

نوماگوچی و کیکوچی [۱۱]، فرآیند ریفرمینگ بخار متان را با استفاده از راکتور (Reactor) بستر ثابت یکپارچه روی کاتالیست نیکل مدل‌سازی کردند. حل‌ها در محدوده دمایی ۶۷۴-۱۱۶۰ کلوین و محدوده فشار ۱/۲-۲۵/۵ بار و نسبت بخار به کربن ۴/۴-۴/۵ انجام شد. نتایج نشان داد نرخ ذاتی واکنش WGS در دماهای پایین بیشتر است و با افزایش دما تعادل به سمت واکنش‌گران (H_2O و CO) خواهد رفت که منجر به افزایش ثابت واکنش خواهد شد؛ اما در دماهای بیشتر از ۹۰۰ کلوین نرخ واکنش‌های ریفرمینگ بخار متان بیشتر می‌شود. راکاس و همکاران [۱۲]، فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست‌های نیکل پودری تقویت نشده را مطالعه کردند. در این مقاله،

پودر نیکل خالص در مقیاس میکرومتر با ساختار نامنظم رشته‌ای و نسبت سطح خارجی به داخلی بالا به‌عنوان کاتالیست به کار رفت. مطابق نتایج آن‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس حدود ۹۸٪ متان به هیدروژن تبدیل گردید و هیچ ککی تولید نشد. همچنین در نسبت متان به بخار برابر با ۱ به ۲، کاتالیست نیکل تقویت نشده فعالیت کاتالیستی بالا و پایداری مناسب از خود نشان داد. عباس و همکاران [۱۳]، داده‌های سینتیک فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست نیکل در فشار ۱ بار و محدوده دمای ۳۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس به‌صورت عددی و آزمایشگاهی بررسی کردند. آزمایش‌های آن‌ها با استفاده از راکتور جریان قالبی (Plug-Flow Reactor/PFR) با محدودیت پخش و در شرایط غیر تعادلی و با در نظر گرفتن مدل سینتیکی به‌صورت یک‌بعدی و ناهمگن انجام شد. نتایج نشان داد که در دمای بالا، فشار کم و نسبت بخار به کربن بالا، سیستم برای تبدیل متان و خلوص هیدروژن تولیدشده عملکرد بالایی نشان می‌دهد. کستیلو و همکاران [۱۴]، به‌صورت عددی و آزمایشگاهی به مطالعه فرآیند ریفرمینگ بخار متان در شرایط دمای پایین (۵۷۳-۷۲۳ کلوین) و نسبت بخار به کربن بالا (۵/۲) و فشار کم (۱/۰-۲/۰ مگاپاسکال) روی کاتالیست $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ پرداختند. مطابق نتایج آن‌ها فرآیند ریفرمینگ بخار متان روی بستر راکتور در محدوده دمای ۵۷۳-۷۲۳ کلوین بسیار فعال است و هر چه نسبت بخار آب به کربن افزایش می‌یابد به دلیل اینکه بستر راکتور تمیزتر است در فشار پایین واکنش ارتقا می‌یابد.

در پژوهش‌های پیشین، عملکرد فرآیند ریفرمینگ بخار متان در دما و نسبت‌های بخار به متان مختلف بررسی شده و تأثیر استفاده از کاتالیست‌ها و حمایت‌کننده‌های مختلف مطالعه شده است؛ اما ارزیابی فرآیند ریفرمینگ بخار متان به‌منظور بررسی هم‌زمان اثر کاتالیست، دما، نسبت بخار به کربن، فشار و سرعت فضایی گاز بر ساعت (GHSV/Gas Hourly Space Velocity) کمتر انجام شده است. هدف تحقیق حاضر بهبود عملکرد تولید هیدروژن و گاز سنتز از طریق بررسی اثرات نسبت بخار به کربن، دما، فشار و سرعت‌های فضایی مختلف روی فرآیند ریفرمینگ بخار متان همچنین مقایسه عملکرد فرآیند SMR در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در یک راکتور جریان قالبی است. فرآیند ریفرمینگ بخار متان در بستر کاتالیست‌های رادیوم و نیکل در شبیه‌سازی عددی حاضر با استفاده از زبان برنامه‌نویسی پایتون و نرم‌افزار کانترا برای دماهای مختلف (۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین)، نسبت بخار به کربن ۲-۴، گستره‌ی فشار ۲۵/۰-۴ بار و ۱۵۰-۱۲۰۰۰ انجام می‌شود. در این محدوده‌ها تولید هیدروژن، کربن دی‌اکسید، مونواکسید کربن ارزیابی شده و بر اساس آن محدوده دما، فشار، نسبت بخار به کربن، سرعت فضایی و کاتالیست مناسب در فرآیند ریفرمینگ بخار متان تعیین می‌گردد.

۲- مبانی و روش حل

حل عددی با استفاده از نرم‌افزار کانترا و در محیط پایتون انجام شده است. نخستین بار، پروفیسور دیوید جی گودوین در موسسه فناوری کالیفرنیا نرم‌افزار کانترا را طراحی کرد. کانترا یک نرم‌افزار منبع باز است که در آن می‌توان به بررسی سینتیک شیمیایی، فرآیندهای

چشمه شیمیایی است که از زنجیره واکنش‌های شیمیایی ناهمگن حاصل می‌گردد و طبق رابطه ۵ به دست می‌آید.

۲-۳- مدل‌سازی شیمیایی

بخش عمده‌ای از فرآیندهای شیمیایی در حداصل سطح جامد با گازهای مجاور آن انجام می‌شوند. در تحقیق حاضر، واکنش‌های همگن فاز گاز در شرایط مختلف دما فشار قابل صرف‌نظر است و تنها واکنش‌های ناهمگن در نظر گرفته می‌شوند. هرگونه سطحی یک یا چند تخلخل را روی صفحه اشغال می‌کند. تعداد تخلخل در واحد مساحت یک خاصیت سطح شناخته می‌شود که به آن چگالی تخلخل سطحی می‌گویند. دینامیک تغییر محلی پوشش سطحی گونه‌های جذب‌شده روی سطح با رابطه (۵) بیان می‌شود [۱۷].

$$\frac{d\theta_k}{dt} = \frac{S_k \sigma_k}{\Gamma} \quad (5)$$

با فرض حالت پایا رابطه (۵) به سیستم معادلات جبری غیرخطی تبدیل می‌شود [۱۸].

تابع آرنیوس فرم عمومی است که نشان می‌دهد، ثابت واکنش رفت به دما وابسته است و مطابق فرمول (۶) قابل محاسبه است.

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (6)$$

در بیشتر موارد، ثابت واکنش رفت طبق رابطه ۶ محاسبه می‌شود؛ اما گاهی تابع آرنیوس توسط بعضی از گونه‌های سطحی دستخوش تغییر می‌شود. در رابطه (۷)، ضرایب تابع‌نمایی و انرژی فعال‌سازی گونه‌های سطحی به عنوان تابعی از پوشش سطحی آن‌ها در معادله اعمال شده است. پس داریم:

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \prod_{k_s} 10^{a_{ki} \theta_{ki}} \theta_{ki}^{m_{ki}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{ki} \theta_{ki}}{RT}\right) \quad (7)$$

از آنجاکه برخورد مولکول‌های فاز گاز و سطح جامد در واکنش‌های ناهمگن لزوماً اتفاق می‌افتد، ضریب چسبندگی (احتمال) نرخ واکنش‌های سطحی یا همان نرخ تعداد دفعات احتمالی برخورد با سطح است که منجر به واکنش می‌شود. ضریب چسبندگی به‌شدت وابسته به دما است و طبق رابطه (۸) محاسبه می‌شود:

$$\gamma_i = a_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{c_i}{RT}\right) \quad (8)$$

ضریب چسبندگی با استفاده از قانون تجربی سینتیک اثر جرم طبق رابطه (۹) با ثابت واکنش در ارتباط است [۱۷].

$$k_{f,i} = \frac{\gamma_i}{\Gamma^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W}} \quad (9)$$

۳- نتایج و بحث

شبیه‌سازی ترمودینامیکی در بهترین شرایط به‌واسطه محیط هم‌فشار و هم‌دما حاصل می‌شود [۱۹]. در اینجا، از پشت سر هم قرار گرفتن فضاهای گسسته‌سازی شده صفر بعدی مش بندی راکتور یک‌بعدی ایجاد می‌شود. حالت خروجی از هر راکتور صفر بعدی خوب هم زده شرایط مرزی ورودی به راکتور بعدی خواهد بود. با این روش می‌توان با مجموعه‌ای از حل‌های صفر بعدی یک حل یک‌بعدی را به دست آورد. واکنش‌های ابتدایی فازهای گازی موردبررسی قرار نگرفته‌اند؛ زیرا در شرایط داده‌شده قابل توجه نیستند.

ترمودینامیکی و انتقالی پرداخت. کدهای کانتر در چهار زبان برنامه‌نویسی ++C، پایتون، متلب (Matlab) و فرترن (Fortran) بازخوانی می‌گردد [۱۵]. در این میان، از محیط پایتون با توجه به گستردگی و سادگی آن برای مدل‌سازی استفاده می‌شود.

در تحقیق حاضر، از یک راکتور جریان قالبی برای مدل‌سازی استفاده شده است. سطح مقطع راکتور ثابت است و بستر آن با کاتالیست پوشیده شده و واکنش‌های شیمیایی ناهمگن روی دیواره‌های کانال با محیط P رخ می‌دهد. ابعاد راکتور از مقیاس سانتی‌متر و بستر کاتالیست دارای ساختار و تخلخلی از مرتبه نانومتر هستند. در نتیجه، می‌شود از تغییرات دما و فشار در طول راکتور صرف‌نظر کرد. در این مدل یک‌بعدی، خواص فقط در طول محور z تغییر می‌کند. در راستای محور، جمله پخش نسبت به همرفت محوری بسیار کوچک است و در راستای شعاع، خواص یکنواخت فرض می‌شود و هیچ متغیر وابسته به این بعد در معادله وجود ندارد. در نتیجه، در معادلات جریان قالبی همه جمله‌های پخش حذف می‌گردد [۱۶].

راکتور جریان قالبی را می‌توان به تعداد زیادی حجم با توزیع محوری، گسسته‌سازی نمود. سپس، این حجم‌ها را به‌صورت زنجیره‌ای از راکتورهای خوب هم زده (Continuously Stirred Tank Reactor/CSTR) در حالت پایا مدل‌سازی کرد. علت استفاده از این مدل‌سازی، تبدیل سیستم معادلات معمولی به سیستم معادلات جبری همراه با واکنش‌های سطحی است. در این مدل‌سازی یک منبع بالادست در نظر گرفته می‌شود که شرایط اولیه آن همان شرایط مرزی راکتور جریان قالبی است. انتگرال‌گیری روی هر المان در طول زمان از راکتور CSTR تا رسیدن به همگرایی و حل حالت‌پایا راکتور CSTR انجام می‌شود. حالت خروجی از این راکتور شرط مرزی ورودی به راکتور CSTR بعدی خواهد بود.

۲-۱- معادلات

در تحقیق حاضر، یک مدل ریاضیاتی ناهمگن شیمیایی، یک‌بعدی و با انتشار محوری برای فرآیند SMR ارائه شده است. در مدل ریاضیاتی پیش رو فرضیات زیر به کار گرفته شده است:

- فرآیند در طول راکتور به‌صورت دما ثابت (هم-دما) و فشار ثابت (هم-فشار) انجام می‌شود.
- معادله حالت گاز کامل صادق است.
- تخلخل بستر یکنواخت است.
- جریان ایده آل (بدون اصطکاک) فرض می‌شود.
- جریان در حالت پایا است.

۲-۲- مدل‌سازی جریان داخل راکتور

برای مدل‌سازی جریان، کانال استوانه‌ای استفاده می‌شود. با اعمال شرایط ورودی به کانال (سرعت، کسر مولی گونه‌ها) جریان لایه‌ای، یک‌بعدی در شرایط دما ثابت و پایا محاسبه خواهد شد.

معادله پیوستگی راکتور جریان قالبی به صورت (۴) است.

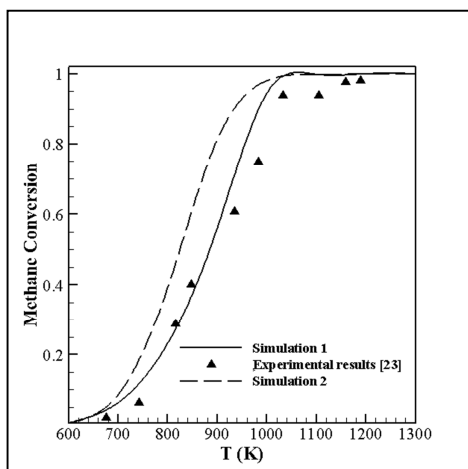
$$\frac{d(\rho u A)}{dz} = P' \sum_k \dot{S}_k W_k \quad (4)$$

در رابطه فوق P' مساحت فعال کانال بر طول واحد برحسب متر تعریف می‌شود که می‌تواند با محیط کانال P متفاوت باشد و $\dot{S}_k$ جمله

۳-۱- اعتبارسنجی فرآیند ریفرمینگ بخار متان در

حضور کاتالیست نیکل

شکل ۱ مقایسه فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست نیکل برای دو مدل سینتیکی و نتایج آزمایشگاهی ریو و لی [۲۳] را نشان می‌دهد. مقادیر مرجع به صورت آزمایشگاهی در یک راکتور تیوبی کوارتزی پوشیده شده با کاتالیست نیکل با سرعت فضایی ۹۰۰۰ بر ساعت و نسبت بخار به کربن ۳ تحت فشار اتمسفر به دست آمده است. مشهود است که از هر دو مدل نتایج قابل قبولی به دست می‌آید؛ اما مدل ۱ سازگاری بیشتری با مقادیر آزمایشگاهی نشان می‌دهد. در بیشترین حالت، در شکل ۱ تفاوت ۱۵ درصدی بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل ۱ دیده می‌شود که نشان از دقت مدل‌سازی فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست نیکل با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از راکتورهای صفر بعدی برای شبیه‌سازی فرآیند یک‌بعدی با استفاده از نرم‌افزار کانترآ دارد.



شکل ۱- نتایج اعتبار سنجی فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست نیکل شبیه‌سازی ۱ بر اساس زنجیره واکنش [۲۰] و ۲ طبق مکانیزم [۲۱]

۳-۲- اعتبارسنجی فرآیند ریفرمینگ بخار متان در

حضور کاتالیست رادیوم

شکل ۲ مقایسه فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست رادیوم برای دو مدل سینتیکی و نتایج آزمایشگاهی شودل و همکاران [۲۴] را نشان می‌دهد. مقادیر مرجع به صورت آزمایشگاهی کاملاً با کاتالیست نیکل متفاوت بوده و در یک راکتور تیوبی پوشیده شده با کاتالیست رادیوم با سرعت فضایی ۴۰۰۰۰ بر ساعت و ۷۵ درصد حجمی آرگون برای رقیق کردن مخلوط ورودی به راکتور در فشار اتمسفر انجام شده است. بر اساس شکل ۲، از هر دو مدل سینتیکی نتایج قابل قبولی به دست می‌آید؛ اما از آنجاکه مدل ۳ در بیشترین حالت ۱۲ درصد با مقادیر آزمایشگاهی تفاوت دارد، به عنوان بهترین گزینه برای شبیه‌سازی فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست رادیوم پیشنهاد می‌شود.

نتایج مدل‌سازی برای محدوده گسترده دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و نسبت‌های بخار به کربن (S/C) ۲-۴ که از رابطه (۱۰) به دست می‌آید، در فشار ۴۰/۲۵ بار و سرعت فضایی ۱۵۰-۱۲۰۰۰۰ بر ساعت حاصل شده است.

$$S/C = \frac{n_{H_2O,in}}{n_{CH_4,in}} \quad (10)$$

یکی از نسبت‌های بسیار مهم نسبت $\frac{H_2}{CO}$ است که برای محاسبه آن از فرمول (۱۱) استفاده می‌شود:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{n_{H_2,out}}{n_{CO,out}} \quad (11)$$

با رابطه تبدیل متان مطابق معادله (۱۲) میزان متان تبدیل‌شده به محصولات ارزیابی می‌شود؛ بنابراین در صورتی که تبدیل متان یک باشد، تمام متان واردشده به راکتور به محصولات تبدیل‌شده است.

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{P_{CH_4,out}}{P_{CH_4,in}} \quad (12)$$

بازدهی هیدروژن با استفاده از رابطه (۱۳) به دست می‌آید.

$$H_2yield = \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4,in}} \quad (13)$$

موازنه کربن در محصولات با گزینش پذیری مونو اکسید کربن و دی‌اکسید کربن به ترتیب با روابط (۱۴) و (۱۵) ارزیابی می‌شود.

$$CO_{selectivity} = \frac{P_{CO}}{P_{CO} + P_{CO_2}} \quad (14)$$

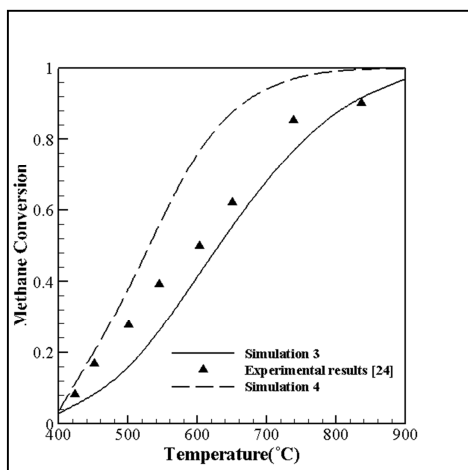
$$CO_2_{selectivity} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} \quad (15)$$

اساس تمام مکانیزم‌های فرایند SMR واکنش‌های (۱)، (۲) و (۳) است و بر مبنای اینکه چند واکنش در نظر گرفته شود به صورت‌های مختلفی دسته‌بندی می‌شود. در تحقیق حاضر، به منظور یافتن بهترین گزینه برای انجام مدل‌سازی، برای هر کاتالیست از دو مکانیزم زنجیره‌ای تأییدشده استفاده می‌گردد و نتایج عددی با مقادیر آزمایشگاهی برای هر دو مدل مقایسه می‌شوند. در نهایت مدل نهایی مورد استفاده بر اساس بهترین نتایج نسبت به مقادیر آزمایشگاهی برای حل انتخاب خواهد شد. دو مدل سینتیکی برای مدل‌سازی فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست نیکل با ۵۲ و ۴۲ واکنش و دو مکانیزم با ۴۴ و ۴۸ واکنش برای کاتالیست رادیوم استفاده شده است [۲۰-۲۲، ۱۸]. مکانیزم‌های واکنشی برای کاتالیست‌های نیکل و رادیوم به فرمت مناسب در نرم‌افزار کانترآ نوشته شده است. اعتبار سنجی، بررسی تأثیر دما، نسبت بخار به کربن ورودی، فشار و سرعت فضایی جریان داخل راکتور بر عملکرد دو کاتالیست نیکل و رادیوم با استفاده از شرایط به کاررفته در جدول ۱ انجام می‌شود.

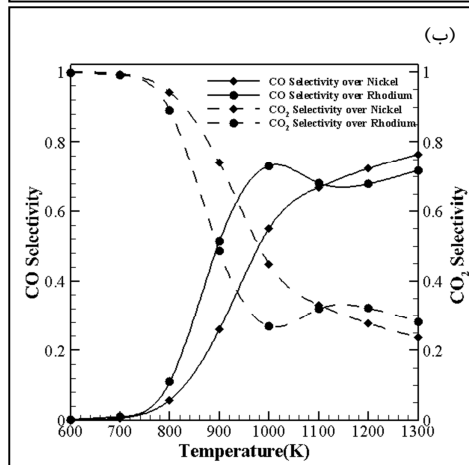
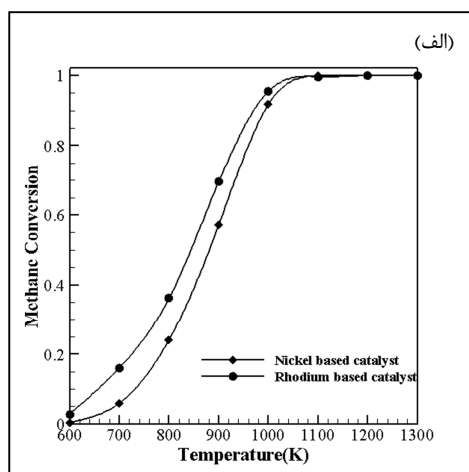
جدول ۱- شرایط اولیه به کاررفته در مدل‌سازی برای ارزیابی عملکرد دو

کاتالیست نیکل و رادیوم

کمیت	مقدار	یکا
طول بستر کاتالیست	۲	cm
چگالی تخلخل سطحی کاتالیست نیکل شبیه‌سازی ۱	$2/66 \times 10^{-9}$	mol/cm ²
چگالی تخلخل سطحی کاتالیست نیکل شبیه‌سازی ۲	$2/66 \times 10^{-9}$	mol/cm ²
چگالی تخلخل سطحی کاتالیست رادیوم شبیه‌سازی ۳	$2/77 \times 10^{-9}$	mol/cm ²
چگالی تخلخل سطحی کاتالیست رادیوم شبیه‌سازی ۴	$2/72 \times 10^{-9}$	mol/cm ²
ضریب تخلخل بستر کاتالیست	۰/۳	-



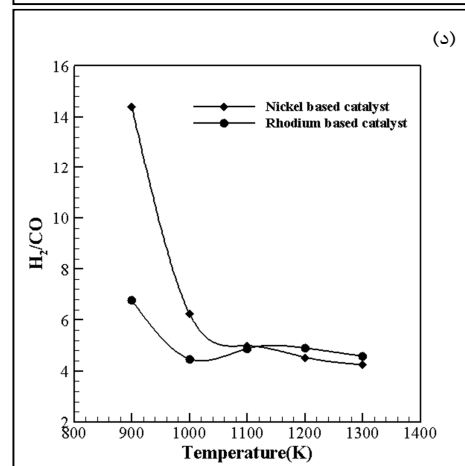
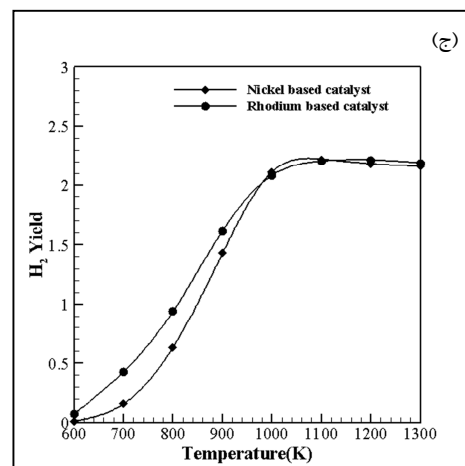
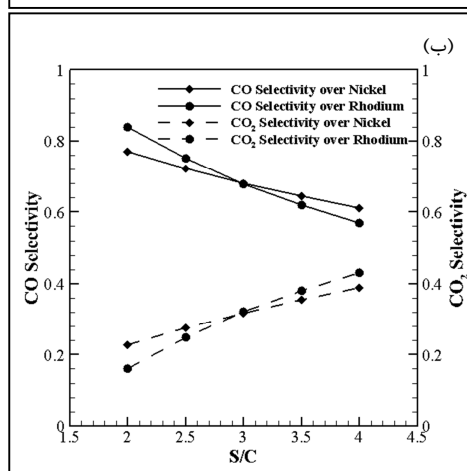
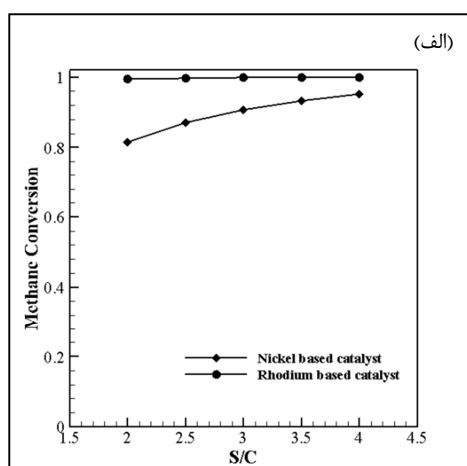
شکل ۲- نتایج اعتبار سنجی فرآیند ریفرمینگ بخار متان در حضور کاتالیست رادیوم شبیه‌سازی ۳ بر اساس زنجیره واکنش [۱۸] و ۴ طبق مکانیزم [۲۲]



۳-۳- اثر دما

شکل ۳ تأثیر دما را بر (الف) تبدیل متان، (ب) گزینش پذیری CO و CO₂، (ج) بازدهی هیدروژن و (د) نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در گستره دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۳ و فشار اتمسفر نشان می‌دهد. بر اساس نمودارها مشاهده می‌شود که فرآیند ریفرمینگ بخار متان بسیار نسبت به مؤلفه دما حساس است. مطابق شکل ۳-الف و ۳-ج، همان‌طور که از فرآیند گرماگیر انتظار می‌رود، افزایش دما برای دو کاتالیست نیکل و رادیوم تا ۱۰۰۰ کلوین تأثیر مثبتی بر تبدیل متان و بازدهی هیدروژن می‌گذارد و پس‌از آن افزایش دما تأثیر چندانی ندارد. مطابق شکل ۳-ب، گزینش پذیری مونو اکسید کربن در حضور دو کاتالیست نیکل و رادیوم در محدوده ۶۰۰-۷۴۰ کلوین ناچیز است. سپس تا ۱۰۰۰ کلوین رفتاری صعودی دارد. گزینش پذیری مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست نیکل در ۱۰۰۰ تا ۱۳۰۰ کلوین با شدت کمتری رشد می‌کند. درحالی‌که کاتالیست رادیوم در محدوده ۱۰۰۰-۱۳۰۰ کلوین رفتاری نوسانی نشان می‌دهد و با نرخ کمتری از قبل تا ۱۳۰۰ کلوین زیاد می‌شود. متعاقباً، واکنش WGS منجر به رفتار معکوس گزینش پذیری کربن دی‌اکسید نسبت به مونو اکسید کربن می‌شود. مطابق شکل ۳-د، در حضور کاتالیست نیکل تا دمای ۱۰۰۰ کلوین، میزان اندک مونو اکسید کربن خروجی منجر به رفتار به‌شدت نزولی نسبت H₂/CO می‌شود و بعداز آن تا ۱۳۰۰ کلوین رفتاری تقریباً یکنواخت دارد. در حضور کاتالیست رادیوم به دلیل الگوی نوسانی مونو اکسید کربن تولیدشده، نسبت H₂/CO در ۱۰۰۰ کلوین کمینه می‌شود، پس‌از آن در ۱۱۰۰ کلوین با نرخ کمتری بیشینه می‌شود و مجدداً کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، از آنجاکه در حضور کاتالیست رادیوم، متان بیشتری به محصولات تبدیل می‌شود فعالیت آن از کاتالیست نیکل بیشتر است. در حضور کاتالیست رادیوم در گستره ۶۰۰-۷۰۰ کلوین تبدیل متان به هیدروژن نسبت کاتالیست نیکل قابل‌توجه است؛ اما در ۸۰۰ تا ۱۳۰۰ کلوین عملکردی مشابه و نزدیک به هم دارند. به‌گونه‌ای که در ۹۰۰ کلوین اختلاف آن‌ها ۷ درصد است؛ بنابراین اگر ریفرمینگ بخار متان در دمای پایین مطلوب باشد کاتالیست رادیوم پیشنهاد می‌شود. در غیر این صورت کاتالیست نیکل برای انجام فرآیند گزینه مناسبی است. همچنین، بهترین محدوده دما برای تولید گاز سنتز و هیدروژن که طی آن تمام متان ورودی به محصولات تبدیل شود، تولید هیدروژن و مونو اکسید کربن قابل‌قبول باشد و نشت کربن دی‌اکسید به حداقل برسد در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم ۱۰۰۰-۱۳۰۰ کلوین است.

به کربن ۳ گزینش پذیری CO و CO₂ مقدار یکسان و به ترتیب برابر با ۰/۶۸ و ۰/۳۲ دارند. مطابق شکل ۴-ج افزایش نسبت بخار به کربن اثر مثبتی بر بازدهی هیدروژن می‌گذارد؛ به گونه‌ای که بازدهی هیدروژن در نسبت بخار به کربن ۲ و ۴ برای رادیوم و نیکل به ترتیب اختلافی ۳۵/۹ و ۲۸/۹ درصدی دارد. مطابق شکل ۴-د افزایش هم‌زمان هیدروژن تولیدشده و کاهش مونو اکسید کربن با زیاد شدن نسبت بخار به کربن در حضور دو کاتالیست نیکل و رادیوم اثر مثبتی بر نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن می‌گذارد. درحالی‌که برای کاتالیست رادیوم این نرخ شدیدتر اتفاق می‌افتد و در نسبت بخار به کربن ۳ دارای مقداری مشترک و برابر با ۴/۸۸ است؛ بنابراین، افزایش نسبت بخار به کربن منجر به بهبود کیفیت نهایی محصولات می‌گردد. بر اساس نمودارها می‌توان این‌گونه استنباط کرد که به ازای تمام نسبت‌های بخار به کربن، فعالیت کاتالیست رادیوم از نیکل بیشتر است و همچنین، محدوده نسبت بخار به کربن مناسب پیشنهادی برای کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب ۳-۲/۵ و ۳-۳/۵ است که طی آن تبدیل متان، گزینش پذیری مونو اکسید کربن و دی‌اکسید کربن، بازدهی هیدروژن و نسبت ترکیبات گاز سنتز مقداری قابل قبول دارد.

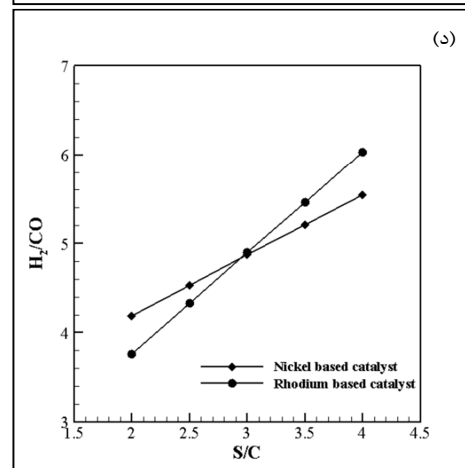
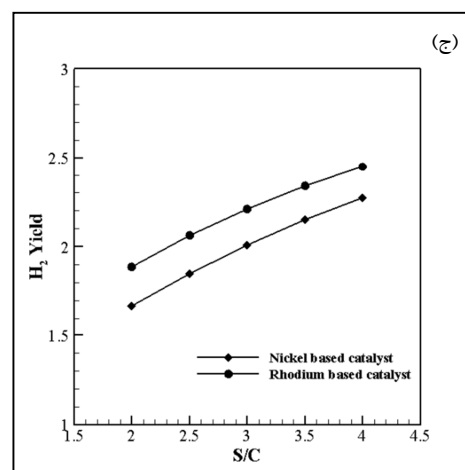
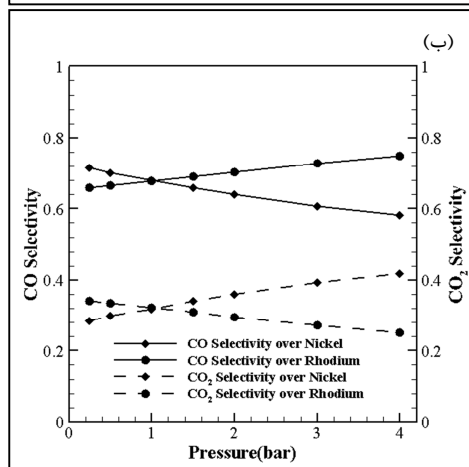
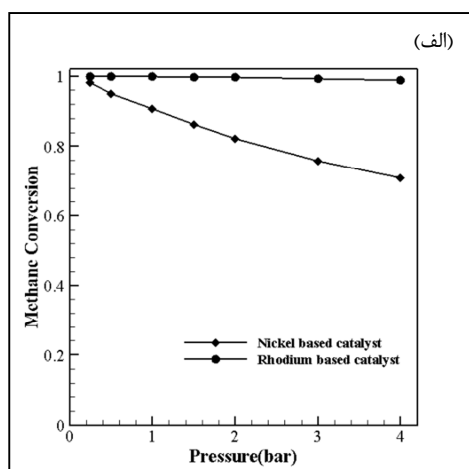


شکل ۳- ارزیابی تأثیر دما بر (الف) تبدیل متان، (ب) گزینش پذیری CO و CO₂، (ج) بازدهی هیدروژن و (د) نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در گستره دمای ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۳ و فشار اتمسفر

۳-۴- اثر نسبت بخار به متان

شکل ۴ تأثیر نسبت بخار به متان را بر (الف) تبدیل متان، (ب) گزینش پذیری CO و CO₂، (ج) بازدهی هیدروژن و (د) نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در دمای ۱۲۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۲-۴ و فشار اتمسفر نشان می‌دهد. نسبت بخار به متان مؤلفه‌ای بسیار مهم در فرآیند ریفرمینگ بخار متان است. مطابق شکل ۴-الف در دمای ۱۲۰۰ کلوین، تبدیل متان در حضور کاتالیست رادیوم رفتار یکنواخت و نزدیک به یک دارد. درحالی‌که تبدیل متان در حضور کاتالیست نیکل با افزایش نسبت بخار به متان زیاد می‌شود؛ به گونه‌ای که در نسبت بخار به کربن ۲ و ۴ اختلافی ۱۶/۶ درصدی دارد. مطابق شکل ۴-ب گزینش پذیری مونو اکسید کربن با افزایش نسبت بخار به متان رفتاری نزولی دارد و متعاقباً، واکنش WGS منجر به زیاد شدن گزینش پذیری کربن دی‌اکسید در حضور دو کاتالیست نیکل و رادیوم می‌گردد. گزینش پذیری CO و CO₂ در حضور کاتالیست رادیوم به ترتیب کاهش و افزایش شدیدتری نسبت به کاتالیست نیکل می‌یابد؛ اما در نسبت بخار

ترتیب برابر با ۰/۶۸ و ۰/۳۲ و در فشار ۴ بار به ترتیب برابر با ۰/۷۵، ۰/۵۸، ۰/۲۵ و ۰/۴۲ است. بر اساس شکل ۵-د هرچند با افزایش فشار تولید هیدروژن در حضور کاتالیست نیکل کاهش می‌یابد، اما مشاهده می‌شود در نسبت H_2 به CO میزان مونو اکسید کربن تأثیر گذارتر است. از آنجاکه مونو اکسید کربن خروجی از رآکتور در حضور کاتالیست نیکل میزان کمتری نسبت به رادیوم دارد و CO تولید شده در حضور نیکل و رادیوم با افزایش فشار به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد، با تغییر مؤلفه فشار نسبت ترکیبات گاز سنتز در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب رفتاری صعودی و نزولی دارد. نسبت H_2 به CO در فشار ۱ بار مقداری مشترک و برابر با ۴/۸۸ دارد. بر اساس نمودارها مشاهده می‌شود که در فشارهای مختلف فعالیت کاتالیست رادیوم از نیکل بیشتر است و بهترین محدوده فشار برای کاتالیست نیکل و رادیوم ۱-۲ بار است که طی آن تبدیل متان، گزینش پذیری مونو اکسید کربن و دی‌اکسید کربن، بازدهی هیدروژن و نسبت ترکیبات گاز سنتز مقداری قابل قبول دارد.

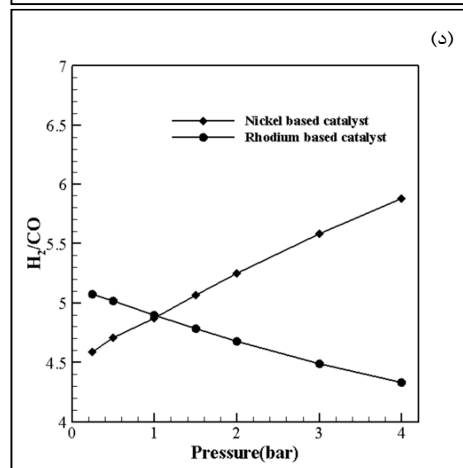
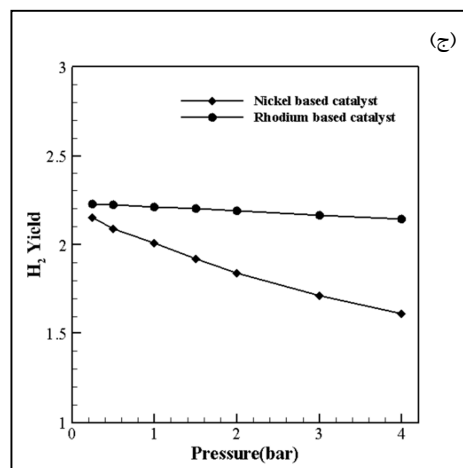
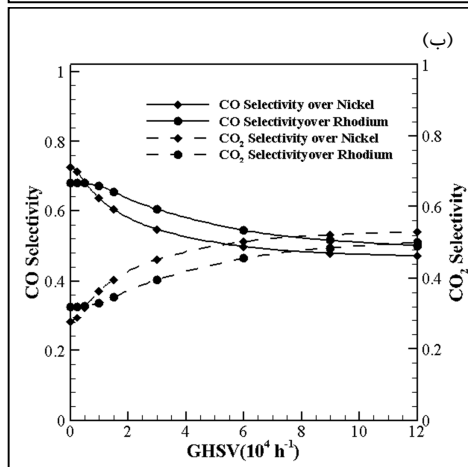
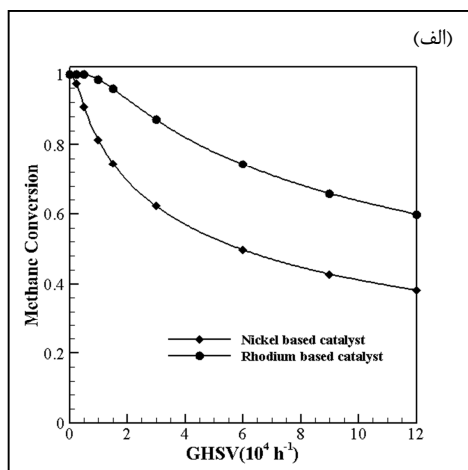


شکل ۴- ارزیابی تأثیر نسبت بخار به متان بر الف) تبدیل متان، ب) گزینش پذیری CO و CO_2 ، ج) بازدهی هیدروژن و د) نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در دمای ۱۲۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۲-۴ و فشار اتمسفر

۳-۵- اثر فشار

شکل ۵ تأثیر فشار را بر الف) تبدیل متان، ب) گزینش پذیری CO و CO_2 ، ج) بازدهی هیدروژن و د) نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در دمای ۱۲۰۰ کلوین، نسبت بخار به کربن ۳ و فشار ۰/۲۵-۴ بار نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵-الف و ۵-ج، تبدیل متان و بازدهی هیدروژن در حضور کاتالیست رادیوم با افزایش فشار رفتار یکنواخت و به ترتیب نزدیک به ۱ و ۲/۲ دارد؛ در حالی که در بستر کاتالیست نیکل کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، در فشار ۱ و ۴ بار به ترتیب اختلافی ۲۸ و ۲۴/۲ درصدی دارد. بر اساس شکل ۵-ب گزینش پذیری مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست رادیوم با زیاد شدن فشار افزایش می‌یابد؛ در حالی که در حضور کاتالیست نیکل روندی کاهشی را تجربه می‌کند. بر اساس واکنش WGS، متعاقباً گزینش پذیری کربن دی‌اکسید برای رادیوم و نیکل به ترتیب رفتاری نزولی و صعودی دارد. گزینش پذیری CO و CO_2 در فشار ۱ بار برای دو کاتالیست رادیوم و نیکل مقداری مشترک و به

کربن داشته باشد. به عنوان مثال، در ۱۰۰۰۰ و ۱۲۰۰۰۰ بر ساعت گزینش پذیری CO و CO_2 برای کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب اختلافی برابر با ۳۵/۱، ۴۵/۵، ۳۳/۸ و ۵۱/۳ دارد. طبق شکل ۶-د، هرچند با زیاد شدن سرعت فضایی، نرخ تولید هیدروژن کاهش می‌یابد؛ اما رفتار مونیو اکسید کربن بر نسبت H_2 به CO تأثیر بیشتری دارد. در حضور کاتالیست نیکل، مونیو اکسید کربن کمتری نسبت به رادیوم تولید می‌شود و همچنین مونیو اکسید کربن خروجی از رآکتور برای دو کاتالیست با زیاد شدن سرعت فضایی کاهش می‌یابد. در نتیجه، نسبت هیدروژن به مونیو اکسید کربن با افزایش سرعت فضایی در حضور کاتالیست رادیوم تا ۱۰۰۰۰ بر ساعت یکنواخت است و سپس رفتاری صعودی دارد ولی در حضور کاتالیست نیکل با شدت بیشتری نسبت به کاتالیست رادیوم افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، نسبت H_2 به CO در سرعت فضایی ۹۰۰۰۰ بر ساعت برای دو کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب برابر با ۷/۳۵ و ۶/۷۶ است. بر اساس نمودارها مشاهده می‌شود فعالیت رادیوم از کاتالیست نیکل در سرعت‌های فضایی مختلف بیشتر است. همچنین، در سرعت‌های فضایی پایین فرآیند ریفرمینگ بخار متان عملکرد بهتری نشان می‌دهد. در نتیجه، در محدوده ۵۰۰-۱۵۰۰۰ بر ساعت تبدیل متان، گزینش پذیری مونیو اکسید کربن و دی‌اکسید کربن، بازدهی هیدروژن و نسبت ترکیبات گاز سنتز مقداری قابل قبول دارد.



شکل ۵- ارزیابی تأثیر فشار بر الف) تبدیل متان، ب) گزینش پذیری CO و CO_2 ، ج) بازدهی هیدروژن و د) نسبت هیدروژن به مونیو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در دمای ۱۲۰۰ کلون، نسبت بخار به کربن ۳ و فشار ۴-۰/۲۵ بار

۳-۶- اثر سرعت فضایی

شکل ۶ تأثیر سرعت فضایی را بر الف) تبدیل متان، ب) گزینش پذیری CO و CO_2 ، ج) بازدهی هیدروژن و د) نسبت هیدروژن به مونیو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در دمای ۱۲۰۰ کلون، نسبت بخار به کربن ۳، فشار اتمسفر و محدوده سرعت فضایی ۱۵۰-۱۲۰۰۰۰ بر ساعت نشان می‌دهد. زیاد شدن سرعت فضایی منجر به کاهش زمان ماندگاری واکنشگران داخل رآکتور می‌گردد. مطابق شکل ۶-الف و ۶-ج تبدیل متان و بازدهی هیدروژن با افزایش سرعت فضایی در حضور کاتالیست رادیوم تا ۱۰۰۰۰ بر ساعت ثابت است و سپس نزولی می‌شود و برای کاتالیست نیکل روندی کاهشی دارد. به عنوان مثال، در سرعت‌های ۱۰۰۰۰ و ۹۰۰۰۰ بر ساعت برای دو کاتالیست نیکل و رادیوم به ترتیب اختلافی ۹۰، ۴۹/۶، ۸۱/۷ و ۴۳ درصدی را نشان می‌دهد. طبق شکل ۶-ب گزینش پذیری مونیو اکسید کربن با افزایش سرعت فضایی در حضور کاتالیست رادیوم تا ۱۰۰۰۰ بر ساعت ثابت است و سپس کاهش می‌یابد و برای کاتالیست نیکل رفتاری نزولی دارد. واکنش WGS، متعاقباً منجر می‌گردد تا گزینش پذیری کربن دی‌اکسید رفتاری معکوس گزینش پذیری مونیو اکسید

ساعت و نسبت بخار به کربن به ترتیب برابر با ۳-۲/۵ و ۳-۳/۵ است.

- از آنجاکه در حضور کاتالیست رادیوم در شرایط یکسان گاز سنتز و هیدروژن بیشتری نسبت به نیکل تولید می‌گردد، همواره فعالیت کاتالیست رادیوم از نیکل بیشتر است.
- بر اساس تبدیل متان کاتالیست رادیوم برای انجام فرایند در دمای پایین ۶۰۰ تا ۸۰۰ کلون پیشنهاد می‌شود.
- در صورتی‌که فرایند ریفرمینگ بخار متان در شرایط مناسب انجام شود، عملکرد کاتالیست نیکل مشابه کاتالیست رادیوم خواهد بود؛ بنابراین در شرایط عملکردی مناسب کاتالیست نیکل به دلیل مقرون‌به‌صرفه و در دسترس بودن، پیشنهاد می‌شود.

۵- نمادها

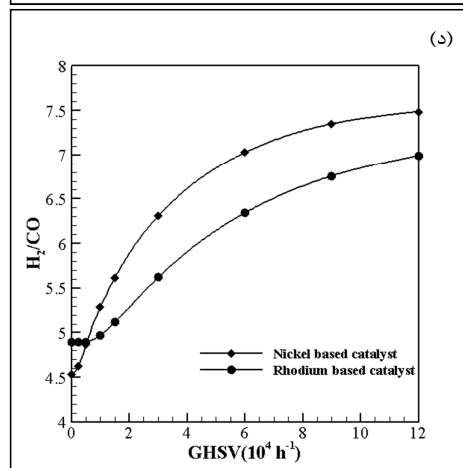
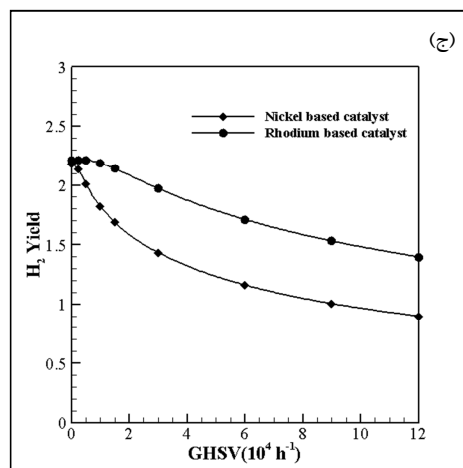
A	ضریب تابع‌نمایی در تابع آرنیوس (متغیر)
A	مساحت (m^2)
a	پارامتر توصیف‌کننده پوشش سطحی (-)
a	ضریب تابع‌نمایی در تابع ضریب چسبندگی (-)
b	توان دما در تابع ضریب چسبندگی (-)
C	انرژی فعال‌سازی در تابع ضریب چسبندگی ($J/mol/K$)
E	انرژی فعال‌سازی در تابع آرنیوس (J/mol)
GHSV	سرعت فضایی گاز بر ساعت (h^{-1})
k	گونه شیمیایی (-)
k	ثابت واکنش (-)
m	پارامتر توصیف‌کننده پوشش سطحی (-)
m	جمع ضرایب استوکیومتری واکنشگران سطحی (-)
n	میزان مول (-)
P	محیط (m)
P	فشار (atm)
q	نرخ پیشرفت ($mol/m^3/s$)
Q	شار گرمایی (J/mol)
R	ثابت جهانی گازها ($atm.m^3/mol.K$)
$\dot{s}$	نرخ تولید خالص مولی در واکنش ناهمگن ($kmol/s/m^2$)
T	دما (K)
u	سرعت (m/s)
W	وزن مولکولی (kg/mol)

علائم یونانی

Γ	چگالی تخلخل سطحی (mol/m^2)
ρ	چگالی، (kg/m^3)
σ	تعداد تخلخل‌های اشغال شده (-)
β	توان دما در تابع آرنیوس (-)
θ	کسر مولی تخلخل‌های اشغال شده روی صفحه (-)
ϵ	پارامتر توصیف‌کننده پوشش سطحی (J/mol)
γ	احتمال وقوع واکنش به ازای هر برخورد (-)

زیرنویس‌ها

s	جامد
---	------



شکل ۶- ارزیابی تأثیر سرعت فضایی بر الف) تبدیل متان، ب) گزینش پذیری CO و CO₂، ج) بازدهی هیدروژن و د) نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن در حضور کاتالیست‌های نیکل و رادیوم در دمای ۱۲۰۰ کلون، نسبت بخار به کربن ۳، فشار اتمسفر و محدوده سرعت فضایی ۱۵۰-۱۲۰۰۰ بر ساعت

۴- نتیجه‌گیری

فرایند ریفرمینگ بخار متان برای تولید هیدروژن و گاز سنتز در حضور دو کاتالیست نیکل و رادیوم شبیه‌سازی شد. مدل‌سازی بر اساس دو زنجیره واکنش اعتبارسنجی شده و بهینه برای هر کاتالیست در گستره دمای ۶۰۰-۱۳۰۰ کلون، نسبت بخار به کربن ۲-۴، محدوده فشار ۲۵/۴-۴ بار و سرعت فضایی ۱۵۰-۱۲۰۰۰ بر ساعت انجام گردید. در نهایت، تأثیر مؤلفه‌های دما، نسبت بخار به کربن، فشار و سرعت فضایی بر تبدیل متان، گزینش پذیری CO و CO₂، بازدهی هیدروژن و نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن ارزیابی شد. نتایج مهم این مدل‌سازی عبارت‌اند از:

- محدوده مناسب برای تولید گاز سنتز و هیدروژن که تبدیل متان، گزینش پذیری CO و CO₂، بازدهی هیدروژن و نسبت هیدروژن به مونو اکسید کربن مقداری مؤثر و قابل قبول داشته باشد، در حضور کاتالیست نیکل و رادیوم محدوده دما ۱۰۰-۱۳۰۰ کلون، فشار ۱-۲ بار، سرعت فضایی ۵۰۰-۱۵۰۰۰ بر

Supported Catalytic Wall Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017.

- [15] David G. Goodwin R. L. S., Harry K. Moffat and Bryan W. Weber, Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes, ed: <https://www.cantera.org>, 2021.
- [16] Raja L. L., Kee R. J., Deutschmann O., Warnatz J. and Schmidt L. D., A critical evaluation of Navier–Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith, *Catalysis Today*, 2000.
- [17] Kee R. J., Coltrin M. E. and Glarborg P., *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*. Wiley, 2005.
- [18] Thormann J., Maier L., Pfeifer P., Kunz U., Deutschmann O. and Schubert K., Steam reforming of hexadecane over a Rh/CeO₂ catalyst in microchannels: Experimental and numerical investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009.
- [19] O'hayre R., Cha S.-W., Colella W. and Prinz F. B., *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [20] Delgado K. H., Maier L., Tischer S., Zellner A., Stotz H. and Deutschmann O., Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO₂-Reforming as Well as Oxidation of Methane over Nickel-Based Catalysts, *Catalysts*, 2015.
- [21] Maier L., Schädel B., Herrera Delgado K., Tischer S. and Deutschmann O., Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism, *Topics in Catalysis*, 2011.
- [22] Karakaya C., Maier L. and Deutschmann O., Surface Reaction Kinetics of the Oxidation and Reforming of CH₄ over Rh/Al₂O₃ Catalysts, *International Journal of Chemical Kinetics*, 2016.
- [23] Ryu J.-H., Lee K.-Y., La H., Kim H.-J., Yang J.-I. and Jung H., Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming, *Journal of Power Sources*, 2007.
- [24] Schädel B. T., Duisberg M. and Deutschmann O., Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst, *Catalysis Today*, 2009.

i	واکنش شیمیایی
k	گونه شیمیایی
f	رفت
in	ورودی
out	خروجی
H ₂ O	آب
CH ₄	متان
H ₂	هیدروژن
CO	مونو اکسید کربن
CO ₂	دی اکسید کربن

۶- مراجع

- [1] Bhat. S. A. and Sadhukhan J., Process intensification aspects for steam methane reforming: An overview, *AIChE Journal*, 2009.
- [2] Nikolaidis P. and Poullikkas A., A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017.
- [3] Palma V., Ricca A., Meloni E., Martino M., Miccio M. and Ciambelli P., Experimental and numerical investigations on structured catalysts for methane steam reforming intensification, *Journal of Cleaner Production*, 2016.
- [4] Kuncharam B. V. R. and Dixon A. G., Multi-scale two-dimensional packed bed reactor model for industrial steam methane reforming, *Fuel Processing Technology*, 2020.
- [5] Sacidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemes J. J. and Baxter L. L., Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017.
- [6] Cao C., Zhang N., Chen X. and Cheng Y., A comparative study of Rh and Ni coated microchannel reactor for steam methane reforming using CFD with detailed chemistry, *Chemical Engineering Science*, 2015.
- [7] Xu J. and Froment G. F., Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics, 1989.
- [8] Wang X. and Gorte R. J., A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria, *Applied Catalysis A: General*, 2002.
- [9] Zhu T., Van Grootel P. W., Filot I. A. W., Sun S.-G., R. A. Van Santen and Hensen E. J. M., Microkinetics of steam methane reforming on platinum and rhodium metal surfaces, *Journal of Catalysis*, 2013.
- [10] German E. D. and Sheintuch M., Methane steam reforming rates over Pt, Rh and Ni(111) accounting for H tunneling and for metal lattice vibrations, *Surface Science*, 2017.
- [11] Numaguchi T. and Kikuchi K., Intrinsic Kinetics and design simulation in a complex reaction network, steam-methane reforming, in *Tenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Bourne J. R., Regenass W., and Richarz W., 1988.
- [12] Rakass S., Oudghiri-Hassani H., Rowntree P. and Abatzoglou N., Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts, *Journal of Power Sources*, v 2006.
- [13] Abbas S. Z., Dupont V. and Mahmud T., Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.
- [14] Vásquez Castillo J. M., Sato T. and Itoh N., Microkinetic Analysis of the Methane Steam Reforming on a Ru-