

شبیه‌سازی یک سیستم نوین تولید یکپارچه هیدروژن و توان با تلفیق چرخه ORC و سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز خورشیدی

استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
 استاد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
 دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

هادی غائبی*
 مرتضی یاری
 سعید قوامی گرگری

چکیده

در این مقاله، یک سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز و چرخه رانکین آلی (ORC) جهت تولید همزمان هیدروژن و توان تلفیق شده است. برای بازیابی گرمای محصول تولیدی راکتور یک چرخه ORC با سیستم ریفرمینگ ترکیب شده است. مدلسازی جامع ترمودینامیکی بر روی سیستم پیشنهادی صورت گرفته است. مطالعه پارامتریک نیز برای بررسی تأثیر پارامترهای مختلف سیستم بر روی عملکرد انرژی‌تیکی سیستم انجام گرفته است. نتایج نشان دادند که با افزایش دما در یک نسبت مولی ثابت دی اکسید کربن به متان، میزان تولید هیدروژن، توان تولیدی خالص، بازده انرژی کل سیستم افزایش می‌یابد. علاوه بر این، افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در مخلوط زیست گاز باعث کاهش میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان و افزایش توان تولیدی خالص شده و در نتیجه بازده انرژی سیستم ترکیبی کاهش می‌یابد. بیشترین توان تولیدی خالص و بازده انرژی سیستم ترکیبی ارائه شده در شرایطی که میزان تولید هیدروژن بیشینه است، به ترتیب برابر 19.24 kW ، 44% ، $1.9/2.4$ ، 44% حاصل شده که در مقایسه با سیستم تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ به میزان 5% افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: ریفرمینگ بخار آب، زیست گاز، تولید همزمان هیدروژن و توان، انرژی، انرژی.

Modeling a Novel Integrated System for Production Hydrogen and Power by Combining ORC Cycle & Solar Biogas Steam Reforming System

H. Ghaebi
 M. Yari
 S. Ghavami Gargari

Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabil, Ardabil, Iran
 Department of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
 Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabil, Ardabil, Iran

Abstract

In this paper, a biogas steam reforming system, ORC, is combined in order to produce hydrogen and power at the same time. The mixture of biogas contains a large percentage of Methane, Carbon Dioxide and negligible amounts of other gases. A thermodynamic comprehensive modeling was done on the proposed system. A parametric study is also done on the energetic performance combined system. The results show that by increasing the temperature in a constant molar ratio of carbon dioxide to methane, thereby hydrogen production rate, net generative power, and energy efficiency increased. Moreover, increasing the molar ratio of carbon dioxide to methane, resulted a decrease in hydrogen production per mole of methane and an increase in the net generative power, and so the energy efficiency of the combined system decreased. the most net generative power, energy efficiency of the combined system in the case of hydrogen production is maximum, achieved to 19.24 kW , 44% ; respectively; that compared to biogas, hydrogen production system through reforming, has 5% increased.

Keywords: Steam Reforming, Biogas, Cogeneration Hydrogen and Power, Energy, ORC

باشد [۳]. بنابراین، به دلیل وجود درصد زیاد حجمی دی اکسید کربن و متان (گازهای گلخانه‌ای) در مخلوط زیست گاز، می‌توان آن را به طور مؤثر توسط انواع فرآیندهای ریفرمینگ، تبدیل به هیدروژن کرد [۴ و ۵]. هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک برای تولید انرژی‌های سازگار با محیط زیست بوده که به طور عمده در صنایع نیروگاهی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶ و ۷]. علاوه بر این می‌تواند به طور مؤثر در سیستم‌های پیل سوختی با اثرات ناچیز گلخانه‌ای، تبدیل به الکتریسیته شود [۸ و ۹]. امروزه هیدروژن به طور عمده، حدود 50% از فرآیندهای ریفرمینگ بخار آب گاز طبیعی، 30% از پالایشگاه‌های نفتی، 16% از فرآیند گازسازی زغال سنگ و 4% از الکترولیز آب تولید می‌شود [۱۰]. اما به دلیل محدودیت منابع فسیلی و تخریب لایه اوزون به دلیل انتشار گازهای گلخانه‌ای استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر و پاک مورد توجه قرار گرفته شده‌است. در بین انواع فرآیندهای

۱- مقدمه

با توجه به کمبود منابع سوخت‌های فسیلی و اثرات نامطلوب آلاینده‌های ناشی از احتراق آنها بر روی محیط زیست، امروزه بیشتر کشورهای جهان با هدف کاستن میزان وابستگی خود به سوخت‌های فسیلی بدنبال انرژی‌های تجدیدپذیر و سوخت‌های پاک هستند. پیش بینی می‌شود که تولید انرژی جهان با استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر از سال 2010 تا 2035 سه برابر شده و به 31% از کل تولید خواهد رسید [۱]. بدین منظور، از زیست گاز می‌توان به عنوان یکی از پرکاربردترین منابع انرژی تجدیدپذیر، به جای سوخت‌های فسیلی استفاده کرد که نقش مهمی در کاهش گرمایش جهانی دارد [۲]. زیست گاز می‌تواند از تخمیر و تجزیه بی‌هوازی زیست توده از مواد مختلف آلی حاصل شود که دارای 60 تا 70 درصد حجمی متان و 30 تا 40 درصد حجمی دی‌اکسیدکربن و مقدار ناچیزی از گازهای دیگر مانند هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن، منواکسیدکربن و سولفید هیدروژن می‌-

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: ghgaebi@uma.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۱

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۱۴

ریفرمینگ، از قبیل اکسیداسیون جزئی^۱، ریفرمینگ اتوترمال^۲ و ریفرمینگ بخارآب^۳، میزان تولید هیدروژن در فرآیند ریفرمینگ بخارآب در مقایسه با دیگر فرآیندها بیشتر می‌باشد [۱۱]. یکی از مشخصه‌های سیستم‌های ریفرمینگ بخارآب زیست‌گاز (۷۰ درصد گاز طبیعی) این است که به شدت گرماگیر بوده و در فشارهای پایین (حدود یک اتمسفر) و دماهای بالا (۱۲۰۰-۸۰۰ K) صورت می‌گیرد که برای انجام آن نیاز به منبع گرمای خارجی می‌باشد. علاوه بر این دمای خروجی محصولات این سیستم‌ها نیز بالا می‌باشد [۱۲]. به همین دلیل می‌توان برای بازیابی گرمای اتلاف شده محصولات فرآیند و افزایش کارایی این سیستم‌ها (از طریق تولید همزمان) از ترکیب آن با چرخه‌هایی که برای تولید توان نیاز به منبع گرمایی دما متوسط دارند، استفاده کرد. چرخه ارگانیک رانکین (ORC^۴)، یک چرخه تولید توان بوده که به دلیل استفاده از سیالات ارگانیک با نقطه جوش پایین و با استفاده از منابع انرژی دمای متوسط (۳۰۰-۱۵۰ °C) راه اندازی می‌شود. در مطالعات گذشته، به طور عمده از چرخه ORC به عنوان یکی از چرخه‌های موثر با منبع گرمایی دما متوسط که دمای خروجی محصولات ناشی از فرآیندهای مختلف از قبیل الکترولیز آب، توربین‌های گازی، انرژی‌های زمین گرمایی و چرخه‌های SOFC-GT^۵ برای تولید همزمان توان، گرما، سرما و هیدروژن استفاده شده است. عملکرد چرخه ORC شبیه چرخه بخارآب رانکین بوده به طوری که در آن سیال عامل‌های آلی از قبیل مبردها و هیدروکربن‌ها به جای بخارآب به کار می‌رود. انتخاب مناسب سیال عامل‌های چرخه ORC از نظر شرایط محیطی و ترمودینامیکی باعث افزایش کارایی این چرخه‌ها می‌شود که در بسیاری از کارهای قبلی به مقایسه انواع سیال عامل‌های آلی در افزایش توان و بازده چرخه ORC پرداخته شده است. علاوه بر این، تولید همزمان گرما و توان از ترکیب نیروگاه‌های زمین گرمایی، احتراق زیست توده و نیروگاه‌های آب شیرین کن خورشیدی با چرخه ORC نیز بررسی شده است [۱۳].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های قابل توجهی در زمینه تولید همزمان هیدروژن و توان از فرآیندهای مختلف صورت گرفته است. بالتا و همکاران [۱۴] تحلیل انرژی و انرژی سیستم یکپارچه که شامل برج خورشیدی به عنوان منبع گرما، سه چرخه تولید توان (چرخه ORC، چرخه برایتون، چرخه رانکین) و سیستم دمای بالای الکترولیز بخارآب برای ریفرمینگ زیست‌گاز بوده را مورد بررسی قرار دادند، نتایج آنها نشان داد که بازدهی انرژی برای بخش تولید توان برابر ۲۴/۷۹٪ و بازدهی انرژی برای بخش ریفرمینگ زیست‌گاز ۸۷٪ حاصل شده است. همچنین میزان تولید هیدروژن در این سیستم برابر ۰/۰۵۷ kg/s بدست آمده است. در تحقیقی دیگر، راتلاموالا و همکاران [۱۵] با استفاده از یک سیستم یکپارچه اثر شار گرمایی ناشی از میدان هلیواستات خورشیدی بر روی میزان تولید هیدروژن و توان خروجی را مورد بررسی قرار دادند. آنها به این نتیجه رسیدند که با افزایش شار گرمایی

خورشیدی نرخ تولید هیدروژن تا ۰/۰۱۸ kg/s افزایش یافته و بیشینه بازدهی انرژی این سیستم برابر ۱۸/۷۴٪ حاصل شده است. الزهرانی و همکاران [۱۶] اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان تولید هیدروژن و توان با استفاده از سیستم الکترولیز، چرخه ORC و منابع زمین گرمایی دما متوسط را مورد ارزیابی قرار دادند نتایج نشان دادند با افزایش دبی جرمی و دمای منبع زمین گرمایی، میزان تولید هیدروژن و توان خالص سیستم بیشتر می‌شود. در یک تحقیق، اوزکان و همکاران [۱۷] بازیابی گرمای هدررفته ناشی از فرآیند ریفرمینگ داخلی زیست توده برای سیستم SOFC از طریق ترکیب این سیستم با چرخه ORC و چرخه چیلر جذبی، تولید توان و سرما را مورد بررسی قرار دادند. آنها به این نتیجه رسیدند که تولید توان در چرخه ORC حدود ۲۴/۷ kW و بازده انرژی کلی سیستم برابر ۷۸٪ حاصل شده است. هردم و همکاران [۱۸] با استفاده از یک سیستم نوین ترکیبی شامل سیستم الکترولیز آب و سیستم گازسازی زغال سنگ، میزان تولید هیدروژن را بررسی کرده که بازده انرژی کلی سیستم را حدود ۵۸٪ بدست آوردند. راتلاموالا و همکاران [۱۹] تحلیل انرژی و انرژی دو سیستم یکپارچه خورشیدی بر پایه ریفرمینگ زیست‌گاز را انجام دادند که با توجه به نتایج، با افزایش شار گرمایی خورشیدی از ۶۰۰ W/m² تا ۱۲۰۰ W/m²، میزان تولید هیدروژن در این دو سیستم به ترتیب تا ۲۲۴۸/۶ kg/day و ۲۶۷۲/۱ kg/day افزایش می‌یابد. بایسر و همکاران [۲۰] یک سیستم جدید شامل ریفرمینگ زیست‌گاز، توان، سرما و گرما را با استفاده از منابع زمین گرمایی و خورشیدی را تحلیل کرد و به این نتیجه رسیدند که برای سیال زمین گرمایی با دمای ۲۱۰ °C، حداکثر بازده انرژی کلی سیستم ارائه شده برابر ۱۰/۸٪ بدست می‌آید. یلماز و همکاران [۲۱] به مرور روش‌های تولید هیدروژن از طریق منابع خورشیدی به جای سوخت‌های فسیلی پرداختند. وطنی و همکاران [۲۲] تحلیل ترمودینامیکی و بازیابی گرمای خارج شده فرآیند ریفرمینگ داخلی پیل توسط چرخه ORC و تولید توان را مطالعه کرده‌اند آنها به این نتیجه رسیدند که توان خالص خروجی حدود ۸۳/۶۸۷ می‌باشد. یوکسل و همکاران [۲۳] به صورت پارامتری تحلیل ترمودینامیکی و اقتصادی میزان تولید هیدروژن در یک سیستم یکپارچه با استفاده از انرژی زمین گرمایی را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش دمای منبع زمین گرمایی از ۱۳۰ تا ۱۳۰ °C نرخ تولید هیدروژن تا ۰/۰۷۵ kg/s و توان تا ۸/۵ MW افزایش یافته و هزینه تولید هیدروژن کاهش می‌یابد. ربانی و همکاران [۲۴] در یک چرخه ترکیبی، فرآیند ریفرمینگ بخارآب گلیسرول برای ریفرمینگ زیست‌گاز را تحلیل کردند. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که با افزایش نسبت مولی بخارآب به گلیسرول، میزان ریفرمینگ زیست‌گاز افزایش یافته و بازده انرژی کل سیستم به دلیل افزایش گرمای مورد نیاز واکنش ریفرمینگ کاهش می‌یابد. سیپیتی و همکاران [۲۵] با طراحی راکتور ریفرمینگ بخار آب زیست‌گاز در محدوده دمای ۷۰۰-۹۰۰ °C، هم به طور آزمایشگاهی و هم به صورت تئوری، اثر دما و همچنین نسبت مولی بخارآب به کربن بین (۵-۱) را مطالعه کردند آنها به این نتیجه رسیدند که با افزایش دما و نسبت مولی بخارآب به کربن، میزان تولید هیدروژن بیشتر شده و در دمای ۹۰۰ درجه و نسبت مولی بخارآب به کربن برابر ۳، کسر مولی هیدروژن ۰/۴۵ می‌باشد. حجاجی و همکاران [۲۶] با پیشنهاد یک

¹ Partial oxidation

² Auto thermal reforming

³ Steam reforming

⁴ Organic Rankine Cycle

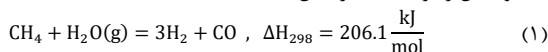
⁵ Solid oxide fuel cell- Gas turbine

خروجی (جریان ۴) در مخلوط کننده با هم مخلوط می‌شوند و مخلوط حاصل (جریان ۶) در رکتور با استفاده از دمای بالای محصولات واکنش ریفرمینگ گرم شده (جریان ۸) تا شرایط لازم را برای انجام واکنش شیمیایی ریفرمینگ در راکتور پیدا کند (جریان ۷). همچنین به دلیل انجام واکنش ریفرمینگ بخار زیست گاز در دمای بالا، از یک منبع خورشیدی برای تأمین گرمای واکنش استفاده می‌شود [۱۲] که می‌توان واکنش‌های انجام شده در راکتور را به صورت زیر مدلسازی کرد:

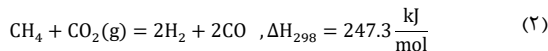
۲-۱-۲ مدلسازی واکنش های شیمیایی انجام شده در راکتور

به طور کلی فرآیند ریفرمینگ بخار آب زیست گاز که در راکتور انجام می‌شود، می‌تواند ترکیب کلی واکنش های تعادلی زیر باشد [۳۰]-۳۲.

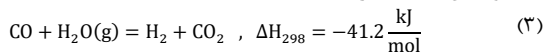
واکنش ریفرمینگ بخار متان (SMR):



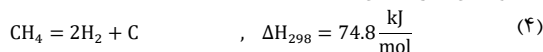
واکنش ریفرمینگ دی اکسید کربن متان (CMR):



واکنش شیفت گاز آب (WGS):



واکنش تجزیه متان (MDR):



هر دو واکنش (SMR) و (CMR) به شدت گرماگیر بوده و در فشارهای پایین (یک اتمسفر) و دماهای بالا (۱۲۰۰K-۸۰۰) صورت می‌گیرند. به همین دلیل منبع گرمای مناسبی برای انجام واکنش لازم است. واکنش شیفت گاز آب (WGS) هم گرماده بوده و در دماهای نسبتاً پایین (۶۰۰K-۵۰۰) اتفاق می‌افتد [۳۲]. محدودیت اصلی واکنش CMR، امکان تشکیل کربن (در واکنش تجزیه متان) و نیاز به منبع دمایی بالایی برای انجام واکنش می‌باشد [۳۳]. با انجام هم زمان (SMR) و (CMR)، که در آن می‌توان با اضافه کردن بخار آب به متان در دماهای بالا میزان ریفرمینگ زیست گاز، بازده انرژی سیستم را افزایش داده و همچنین امکان تشکیل کربن را کاهش داد. بنابراین برای افزایش میزان ریفرمینگ زیست گاز و کاهش تشکیل کربن نیاز به بهینه سازی نسبت مولی بخار آب به کربن و دمای واکنش می‌باشد [۵] و [۳۴]. در راکتور انرژی خورشیدی ورودی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. سپس جریان گازهای خروجی واکنش در راکتور که شامل ترکیب گازهای هیدروژن، مونو اکسید کربن، دی اکسید کربن، متان و بخار آب بوده (جریان ۸) و برای استفاده مؤثر از گرمای بالای آنها جهت پیش گرم کردن مخلوط زیست گاز و بخار آب ورودی سیستم استفاده می‌شوند. به دلیل دمای بالای محصولات واکنش (جریان ۱۱)، در این مقاله برای بازیابی گرمای اتلافی و افزایش کارایی سیستم از چرخه ORC با مبادله کن گرمایی داخلی استفاده شده است.

سیستم ریفرمینگ زیست گاز، اثر زیست محیطی ریفرمینگ زیست گاز و همچنین اثر پارامترهای مختلف از قبیل دما و نسبت مولی بخار آب به کربن را بر روی بازده انرژی کل سیستم و میزان تولید هیدروژن بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که شرایط بهینه که در آن بازده انرژی کل سیستم (۰٫۷۳) و میزان میزان تولید هیدروژن در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۳ می‌باشد. احمد و همکاران [۲۷] نیز به صورت پارامتریک اثر دما (۴۵۰°C-۵۹۰)، نسبت مولی بخار آب به کربن (۳٫۸۶-۱٫۲۸) و نسبت مولی دی اکسید کربن به متان (۱٫۵-۰٫۵) در فرآیند ریفرمینگ بخار آب زیست گاز بر روی میزان تولید هیدروژن، ترکیبات تعادلی و درصد تبدیل متان و دی اکسید کربن بررسی کرده‌اند، نتایج نشان داد که با افزایش دما بیشینه درصد تبدیل متان و دی اکسید کربن در دمای ۶۸۵°C (1.32 = S_c) و نسبت مول دی اکسید کربن به متان برابر ۰٫۹۸ به ترتیب برابر ۹۴٪ و ۱٫۹٪ می‌باشد. همچنین تغییر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان اثرات کمی بر میزان تولید هیدروژن دارد. کوهاث و همکاران [۲۸] با ارائه سیستمی، تحلیل انرژی و انرژی ریفرمینگ زیست توده برای تولید هیدروژن را مطالعه کرده و نشان دادند بیشترین بازده انرژی و انرژی کل سیستم به ترتیب برابر ۲۲٪ و ۱۹٪ می‌باشد. مهر و همکاران [۲۹] تحلیل ترمودینامیکی و انرژی اکونومیک، ریفرمینگ زیست گاز را به عنوان خوراک برای پیل های سوختی اکسید جامد با تاکید بر باز چرخش آند و کاتد مورد ارزیابی قرار دادند.

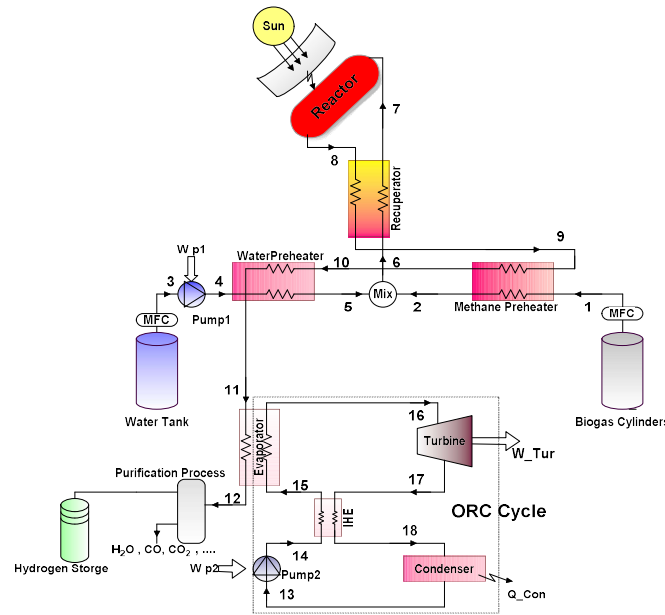
همانطور که مشاهده شده تحقیقات زیادی در مورد تحلیل ترمودینامیکی (انرژی) سیستم ریفرمینگ زیست گاز صورت گرفته است. در این تحقیق، تحلیل جامع انرژی برای سیستم یکپارچه تولید هیدروژن از طریق سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز و همچنین بازیابی گرمای اتلافی از این فرآیند با بکارگیری چرخه ORC جهت تولید توان انجام شده است. اهداف این تحقیق متنوع بوده و عبارتند از: - ارائه یک سیستم جدید از فرآیند ریفرمینگ بخار آب زیست گاز با بکارگیری انرژی خورشیدی و استفاده از گرمای اتلافی از فرآیند ریفرمینگ بخار آب زیست گاز به عنوان منبع دمای متوسط برای توان از طریق یک چرخه ORC.

- مدلسازی جامع ترمودینامیکی سیستم پیشنهادی

- مطالعه جامع پارامتری جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف از قبیل دما، نسبت مولی بخار آب به کربن، نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در مخلوط زیست گاز بر روی عملکرد سیستم.

۲- توصیف سیستم

شکل ۱، طرحواره‌ای از سیستم ترکیبی ریفرمینگ بخار آب زیست گاز خورشیدی و چرخه ORC تجهیز شده با ریزنراتور را نشان می‌دهد. هدف این سیستم تولید همزمان هیدروژن و توان می‌باشد. در این سیستم، از یکطرف مخلوط زیست گاز (جریان ۱) و از طرف دیگر آب مایع آب (جریان ۳) از طریق پمپ و کنترل کننده‌های دبی جرمی برای کنترل نسبت مولی بخار آب به کربن و دی اکسید کربن به متان و دبی کلی جریان، وارد فرآیند می‌شوند. زیست گاز پیش گرم شده (جریان ۲)، و بخار آب همچنین از پیش گرم شدن توسط جریان گازهای



شکل ۱- طرحواره ای از سیستم ترکیبی ریفرمینگ بخار آب زیست گاز خورشیدی و چرخه ORC با مبادله کن گرمایی داخلی

که در چرخه ORC، ابتدا سیال عامل ارگانیک به سمت مبادله کن گرمایی داخلی پمپ شده و با جذب گرما در تبخیرکننده، به صورت بخار اشباع در آمده و سپس دما و فشار بالای سیال عامل (جریان ۱۶) باعث چرخش توربین و تولید توان می‌شود. مبادله کن گرمایی داخلی برای افزایش بازده چرخه ORC و توان خالص بکارگرفته شده است. دمای جریان محصولات خارج شده از راکتور که دارای کسر مولی بیشتر هیدروژن نسبت به سایر ترکیب‌ها بوده جریان (۱۲)، با از دست دادن گرما در تبخیرکننده کاهش می‌یابد. در نهایت برای ریفرمینگ زیست گاز با بکارگیری فرآیند های خالص سازی، می توان آن را از گاز سنتز جدا کرده و به عنوان خوراک در فرآیند برق صنعتی و شیمیایی از پیل های سوختی و سایر سیستم‌ها مورد استفاده قرار داد.

۳- تحلیل انرژی

در این مقاله، ابتدا ترکیب های تعادلی در سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز به روش کمینه سازی انرژی آزاد گیبس بدست می‌آید. به دلیل درصد بالای کسر مولی هیدروژن فقط تولید آن از واکنش‌های ریفرمینگ بخار آب مورد توجه است. از نرم افزار EES به عنوان ابزار اصلی در تمامی محاسبات استفاده شده است.

۳-۱- کمینه سازی انرژی آزاد گیبس

به طور مرسوم، در سیستم‌های که در آن واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد، برای بدست آوردن کسر مولی ترکیبات شیمیایی در حالت تعادل از کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس استفاده می‌شود [۲۵]. چون در حالت تعادل شیمیایی انرژی کلی آزاد گیبس به حداقل مقدار خود می‌رسد. انرژی کلی آزاد گیبس یک سیستم در دما و فشار معینی به صورت زیر بیان می‌شود [۳۷]:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot \mu_i \quad (5)$$

که در آن μ_i پتانسیل شیمیایی جز i ام است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R_{univ} T \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (6)$$

که در آن μ_i° پتانسیل شیمیایی جز i ام نیز در دمای T و فشار استاندارد بوده که برابر با انرژی آزاد گیبس مولی است و به صورت زیر بیان می‌شود (نماد 0 بیانگر حالت استاندارد است):

$$\mu_i^\circ = \bar{g}_i^\circ = \bar{h}_i^\circ - T S_i^\circ \quad (7)$$

که در آن f_i° فوگاسیته جزء i ام در حالت مرجع است که در حالت گازی برابر P° (فشار گاز استاندارد) می‌باشد. f_i فوگاسیته جزء i ام در مخلوط در حالت گازی که از معادله (۸) بدست می‌آید:

$$f_i = \varphi_i \cdot y_i \cdot P \quad (8)$$

که در آن y_i کسر مولی جزء i ام در حالت تعادل و φ_i ضریب فوگاسیته جزء i ام که مقدار آن در دماهای بالا و فشار پایین تقریباً ۱ است. با فرض $\varphi_i = 1$ و با جایگذاری معادلات (۷، ۶، ۸) در رابطه (۵)، انرژی کلی آزاد گیبس به صورت زیر در می‌آید:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot \left(\mu_i^\circ + R_{univ} T \ln \left(\frac{y_i \cdot P}{P^\circ} \right) \right) \quad (9)$$

در صورتی که در حالت تعادل شیمیایی فاز جامد مانند کربن نیز در محصولات واکنش باشند و به دلیل اینکه مواد جامد فشار بخار ندارند، پتانسیل شیمیایی آن‌ها (کربن) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\mu_c = \mu_c^\circ = \bar{g}_c^\circ = \bar{h}_c^\circ - T S_c^\circ \quad (10)$$

با جای گذاری معادله (۱۰) در (۹)، انرژی کلی آزاد گیبس با داشتن فاز جامد (کربن) به صورت زیر در می‌آید:

$$G = \sum_{i=1}^{NC-1} n_i \cdot \left(\mu_i^\circ + R_{univ} T \ln \left(\frac{y_i \cdot P}{P^\circ} \right) \right) + n_c \mu_c^\circ \quad (11)$$

که در آن n_c تعداد مول های کربن در حالت تعادل و μ_c° پتانسیل شیمیایی کربن در حالت استاندارد است.

جدول ۱- روابط موازنه انرژی برای اجزا سیستم

موازنه انرژی	حجم کنترل
$\dot{m}_1(h_1 - h_2) = \dot{m}_{10}(h_{10} - h_9)$	Methane preheater
$\dot{m}_4(h_4 - h_5) = \dot{m}_{10}(h_{11} - h_{10})$	Water pre-heater
$\dot{W}_{Pump1} = \dot{m}_3(h_4 - h_3)$	Pump1
$\dot{m}_2 \cdot h_2 + \dot{m}_5 \cdot h_5 = \dot{m}_6 \cdot h_6$	Mixer
$\dot{m}_7(h_7 - h_6) = \dot{m}_9(h_8 - h_9)$	Recuperator
$\dot{Q}_{Reactor} = \dot{m}_7(h_8 - h_7)$	Reactor
$\dot{Q}_{Evaporator} = \dot{m}_{16}(h_{16} - h_{15})$	Evaporator
$\dot{W}_t = \dot{m}_{16}(h_{16} - h_{17})$	Turbine
$\dot{Q}_{Con} = \dot{m}_{16}(h_{18} - h_{13})$	Condenser
$(h_{15} - h_{14}) = (h_{17} - h_{16})$	IHE
$\dot{W}_{Pump2} = \dot{m}_{16}(h_{14} - h_{13})$	Pump2

۳-۳- چرخه ORC

کار خالص چرخه ORC به صورت جمع جبری کار تولیدی توربین و کار مصرفی پمپ ۲ به صورت رابطه (۲۰) بیان می‌شود:

$$W_{net,ORC} = W_t + W_{P2} \quad (20)$$

بازده انرژی چرخه ORC، به صورت نسبت کار خالص چرخه ORC به گرمای داده شده به تبخیرکننده (\dot{Q}_E) طبق معادله (۲۱) محاسبه می‌شود [۳۰]:

$$\eta_{en,orc} = \frac{W_{net,ORC}}{\dot{Q}_E} \quad (21)$$

بازده انرژی سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز برای تولید هیدروژن نیز از معادله (۲۲) حاصل می‌شود [۲۴]:

$$\eta_{Hydrogen} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{\dot{m}_{biogas} \cdot LHV_{biogas} + \dot{Q}_{Reactor} + \dot{W}_{P1}} \quad (22)$$

\dot{m}_{H_2} نرخ تولید هیدروژن، \dot{m}_{biogas} دبی جرمی اولیه مخلوط زیست گاز جریان (مخلوطی از دی اکسید کربن و متان) LHV_{biogas} $\dot{Q}_{Reactor}$ مقدار گرمای لازم برای واکنش انجام شده در راکتور، \dot{W}_{P1} کار لازم برای پمپ کردن بخار آب ورودی سیستم می‌باشند. توان تولیدی خالص سیستم ترکیبی از جمع جبری توان خالص چرخه ORC و توان مصرفی پمپ ۱، بدست می‌آید.

$$W_{net} = W_{net,ORC} + \dot{W}_{P1} \quad (23)$$

همچنین بازده انرژی سیستم ترکیبی ریفرمینگ زیست گاز و توان از رابطه زیر تعیین می‌شود [۲۴]:

$$\eta_{en,com} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + W_{net}}{\dot{m}_{biogas} \cdot LHV_{biogas} + \dot{Q}_{Reactor}} \quad (24)$$

۴-۴- بحث و بررسی نتایج

۴-۱- فرضیات و اطلاعات ورودی سیستم

برای انجام شبیه‌سازی، اطلاعات ورودی مورد نیاز است. برای هر زیرسیستمی تعدادی اطلاعات منطقی به عنوان ورودی مورد نیاز هستند تا خروجی‌ها بدست آیند. اطلاعات ورودی در جدول ۲ خلاصه شده‌اند.

در این تحقیق برای بدست آوردن ترکیب‌های شیمیایی در حالت تعادل با استفاده از کمینه‌سازی انرژی گیبس، از روش ضرایب لاگرانژ استفاده شده است. مزیت این روش این است که دیگر نیازی به دانستن واکنش‌های در حال تعادل نیست فقط کافی است ترکیب مواد در حالت تعادل معلوم باشند. علاوه بر این، این روش قدرت همگرایی خوبی دارد و هیچ محدودیتی در زیاد بودن تعداد واکنش‌های تعادلی ندارد و برای دماهای پایین زیر ۷۰۰K نیز به کار می‌رود [۳۸]. همچنین چون در حالت تعادل، انرژی آزاد گیبس به کمترین مقدار خود می‌رسد، بنابراین در حالت کلی با استفاده از روش لاگرانژ، کمینه انرژی آزاد گیبس در حالت تعادل به شکل زیر بیان می‌شود [۳۹]:

$$\sum_{i=1}^{NC-1} n_i (\mu_i^* + R_{univ} T \ln \left(\frac{y_i \cdot P}{P^*} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik}) + n_c \mu_c^* = 0 \quad (12)$$

که λ_k ضریب لاگرانژ مربوط به جزء k ام است.

در کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس قیود زیر باید اعمال شوند:
- مقدار مول همه مواد مثبت است.

$$n_i \geq 0 \quad i = 1, \dots, \dots, \dots, NC \quad (13)$$

NC تعداد جزء‌های در حال تعادل می‌باشد.

- تعداد اتم‌های هر جز شیمیایی طبق بقای جرمی در تعادل ثابت می‌ماند:

$$\sum_I n_i a_{ik} = A_k \quad k = 1, \dots, \dots, \dots, NE \quad (14)$$

NE تعداد المان‌ها (اتم‌ها) در حال تعادل می‌باشد.

نسبت مولی بخار آب به کربن و دی‌اکسید کربن به متان در مخلوط زیست گاز به ترتیب از روابط (۱۵) و (۱۶) در ابتدای واکنش از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$S_c(\text{Ratio}) = \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{CH_4}} \right)_{in} \quad (15)$$

نسبت مولی دی‌اکسید کربن به متان در مخلوط زیست گاز:

$$\text{Carbone dioxide to Methane Molar ratio} = \left(\frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4}} \right)_{in} \quad (16)$$

برای تعیین میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان از رابطه (۱۷) استفاده شده است [۴۰]:

$$\text{Product Hydrogen}(y_{H_2}) = \left(\frac{(n_{H_2})_{out}}{(n_{CH_4})_{in}} \right) \quad (17)$$

که $(n_{H_2})_{out}$ ، مول هیدروژن خروجی از واکنش ریفرمینگ و $(n_{CH_4})_{in}$ ، مول متان ورودی در مخلوط زیست گاز می‌باشند.

۳-۲- موازنه جرم، انرژی

با فرض شرایط پایا برای هر حجم کنترل نشان داده در سیستم شکل ۱، موازنه جرم و انرژی برای هر یک از اجزای سیستم به صورت زیر خواهد بود [۴۱]:
موازنه جرم:

$$\sum_I \dot{m}_i = \sum_O \dot{m}_o \quad (18)$$

موازنه انرژی:

$$\dot{Q}_{c,v} - \dot{W}_{c,v} = \sum_{out} \dot{m} \cdot h - \sum_{in} \dot{m} \cdot h \quad (19)$$

موازنه انرژی برای تک تک اجزا سیستم در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۲- اطلاعات ورودی برای تحلیل سیستم

پارامتر	مقدار
ترکیب مخلوط زیست گاز [۲۷]	$67\% \text{CH}_4 - 33\% \text{CO}_2$
دمای جریان (T_7)	۶۸۵
فشار واکنش راکتور (kPa) [۴۲]	۶۸۹٫۵
توان گرمایی لازم برای راکتور (kW)	۱۰۰۰
نسبت مولی بخار آب به کربن (S_C) [۲۷]	۲
نسبت مولی دی اکسید کربن به متان [۲۷]	۰٫۵
بازده آیزنتروپیک توربین و پمپ [۲۴] و [۲۳]	۰٫۸۵
اختلاف دمای پینچ در تبخیرکننده چرخه ORC (ΔT_{PP}) [۴۳]	۸

۲-۴- اعتبار سنجی نتایج

به منظور بررسی صحت و اعتبار نتایج مدل سازی، اطلاعات موجود در مراجع [۴۵] و [۲۷] به ترتیب برای چرخه رانکین آلی و سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز به همراه مبادله کن گرمایی داخلی استفاده شده اند. مقایسه بین مراجع و کار حاضر به ترتیب در جدول ۳ و ۴ ارائه شده است. در جدول ۳ (مدل حاضر) مشاهده می‌گردد که توان خالص تولیدی چرخه رانکین آلی و بازده انرژی به ترتیب برابر 527.79 kW ، 20.95% می‌باشد. در جدول ۴ هم با افزایش دما میزان تولید هیدروژن و درصد تبدیل متان و دی اکسید کربن افزایش یافته است. همچنین به طور کلی نتایج نشان دهنده انطباق خوبی بین پارامترهای محاسبه شده در کار حاضر و مراجع معتبر دارد.

۳-۴- نتایج مدل‌سازی ترمودینامیکی

با استفاده از فرضیات و مقادیر ورودی در نظر گرفته شده در جدول ۲، سیستم ترکیبی شکل ۱ شبیه‌سازی شده، نتایج پارامترهای عملکردی در جدول ۷ آورده شده است. با توجه به نتایج، توان تولیدی خالص، نرخ تولید هیدروژن و بازده انرژی سیستم ترکیبی به ترتیب برابر 237.95 kW ، 43.11% بدست آمده است که نسبت به سیستم تولید هیدروژن، بازده انرژی سیستم ترکیبی تقریباً به میزان ۵ درصد افزایش یافته است. خواص ترمودینامیکی نقاط مختلف سیستم شامل دما، فشار، دبی جرمی، آنتالپی، آنترופی در جدول ۵ آورده شده است. همچنین در جدول ۶ نوع ترکیبات و کسر مولی جریان‌ها در نقاط مختلف سیستم تعیین شده است. با توجه به جدول ۶، کسر مولی هیدروژن تولیدی در محصولات برابر 0.5285 بدست آمده که نسبت به کسر مولی سایر ترکیبات بیشتر است.

۴-۴- مطالعه پارامتری

در این بخش به صورت پارامتری، اثر متغیرهای مختلف سیستم بر میزان تولید هیدروژن، توان تولیدی خالص سیستم، راندمان انرژی چرخه ORC، سیستم تولید هیدروژن و سیستم کلی بررسی می‌شود.

جدول ۳- اعتبار سنجی نتایج چرخه ORC به همراه مبادله کن گرمایی

داخلی: الف) مدل حاضر ب) مرجع [۴۵]

(ب)	(الف)	
R113	R113	سیال عامل
۲۵۲	۲۵۲	بار تبخیرکننده (kW)
۱۹۶	۱۹۹٫۲	بار چگالنده (kW)
۵۶٫۵	۵۵٫۷۹	توان تولیدی توربین (kW)
۲٫۲	۲٫۳۱	توان مصرفی پمپ (kW)
۳۰٫۵	۳۱٫۶۴	بار مبادله کن گرمایی داخلی (kW)
۵۴٫۳	۵۲٫۷۹	توان تولید شده خالص (kW)
۱٫۱۵	۱٫۱۶۴	دبی جرمی سیال عامل (Kg/s)
۲	۲	دبی جرمی محصولات گازی (Kg/s)
۲۱٫۵	۲۰٫۹۵	بازده انرژی (%)
۳۳٫۲۴	۳۳٫۳۲	بازده انرژی (%)

۴-۴-۱- تاثیر دما

یکی از عوامل موثر بر عملکرد سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز خورشیدی و چرخه ORC، دمای واکنش انجام شده در راکتور می‌باشد. شکل ۲، اثر دما بر میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان و توان تولیدی خالص سیستم، در نسبت مولی دی اکسید کربن به متان 0.5 و نسبت‌های مولی بخار آب به متان برابر 1 ، 2 و 3 را نشان می‌دهد. طبق اصل لوشاتلیه [۴۶] اگر در سیستم در حال تعادل، تغییری اعمال شود تعادل درجهتی پیش می‌رود که تغییر ایجاد شده را تا جایی که امکان دارد، جبران کند. بنابراین با توجه به شکل ۲، با افزایش دما در یک نسبت ثابت S_C ، ابتدا میزان تولید هیدروژن به مقدار بیشینه خود رسیده و سپس روند کاهشی را طی می‌کند. این روند تغییرات را می‌توان چنین توجیه کرد که ابتدا با افزایش دما به دلیل گرماگیر بودن واکنش‌های (SMR) و (CMR) مول هیدروژن بیشتری به ازای هر مول متان تولید شده و سپس با افزایش دما به دلیل اینکه با توجه به گرماده بودن واکنش (۳) (WGS)، تعادل به سمت واکنش دهنده‌ها پیش رفته تا مقدار زیادی گرما جذب کند که در این صورت مقدار مول تولیدی هیدروژن کمتر شده که این رفتار هم با اصل لوشاتلیه مطابقت دارد. در نسبت مولی ثابت $S_C = 2$ ، بیشینه ریفرمینگ زیست گاز $2/9$ مول به ازای هر مول متان در دما حدود 750°C بدست آمده است. همچنین در اثر افزایش نسبت مولی بخار آب به کربن (S_C) از مقدار 1 تا 3 ، به دلیل اینکه مقدار مول بخار آب بیشتری با متان با توجه به واکنش‌های (SMR) و (WGS)، در نتیجه مقدار مول تولیدی هیدروژن به ازای هر مول متان افزایش می‌یابد.

همچنین با توجه به شکل ۲، در نسبت ثابت $S_C = 2$ با افزایش دمای راکتور، توان تولیدی خالص کل سیستم تا حدود 60 KW افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان چنین تشریح کرد که با افزایش دما، دمای محصولات خارج شده واکنش ریفرمینگ بخار آب زیست گاز بیشتر شده و چرخه ORC گرمای بیشتری را بازیابی کرده و در نتیجه توان تولیدی سیستم ترکیبی افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت S_C هم توان تولیدی خالص به دلیل افزایش دبی جرمی کل سیستم ترکیبی، بیشتر می‌شود.

جدول ۴- اعتبارسنجی نتایج تاثیر دما بر روی درصد تبدیل متان و دی اکسید کربن و میزان تولید هیدروژن به ازای واحد مول متان در سیستم

ریفرمینگ بخار آب زیست گاز. الف) مدل حاضر (ب) مرجع [۲۷]

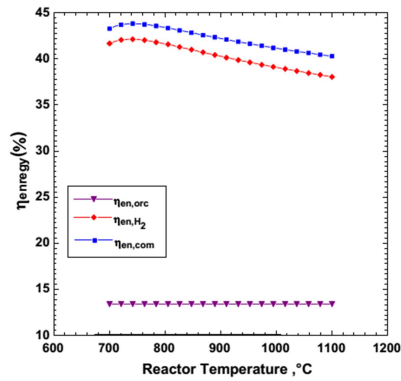
نتایج	۶۰۰		۶۲۵		۶۵۰		۶۷۵	
	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)
درصد تبدیل CH_4 %	۷۴/۷۸	۷۳/۱	۸۳/۸۵	۸۲/۴	۹۱/۸	۹۱/۲	۹۴/۷	۹۴/۵
درصد تبدیل CO_2 %	-۱۵/۴۶	-۱۵/۷۲	-۱۰/۵۹	-۱۱/۲	-۵/۴۷	-۵/۴۱	-۰/۸۶	-۰/۹۱
میزان تولید هیدروژن $\left(\frac{mol_{out}-H_2}{mol_{in}-CH_4}\right)$	۲/۳۹	۲/۳۵	۲/۶۱	۲/۵۹	۲/۷۶	۲/۷۹	۲/۸۴	۲/۸۳

جدول ۵- خواص ترمودینامیکی محاسبه شده برای نقاط مختلف سیستم ترکیبی

جریان	دما (°C)	فشار (Kpa)	دبی جرمی (m) (Kg/s)	نرخ آنتالپی (H) (KW)	نرخ آنتروپی (S) (KW /K)
۱	۲۵	۶۸۹/۵	۰/۱۵۲۲	-۱۰۸۵	۱/۰۷۷
۲	۲۳۷/۴	۶۸۹/۵	۰/۱۵۲۲	-۱۰۳۳	۱/۲۰۹
۳	۲۵	۳۴۴/۷	۰/۱۴۴۱	-۱۹۳۴	۱/۴۲۸
۴	۲۵/۴	۶۸۹/۵	۰/۱۴۴۱	-۱۹۳۴	۱/۳۸۲
۵	۱۹۸/۴	۶۸۹/۵	۰/۱۴۴۱	-۱۸۸۷	۱/۵۰۷
۶	۲۱۷/۹	۶۸۹/۵	۰/۲۹۶۳	-۲۹۲۰	۲/۷۱۷
۷	۶۸۵	۶۸۹/۵	۰/۲۹۶۳	-۲۶۲۱	۳/۱۳۸
۸	۸۰۵	۶۸۹/۵	۰/۲۹۶۳	-۱۶۲۱	۴/۱۱۵
۹	۴۰۶/۳	۶۸۹/۵	۰/۲۹۶۳	-۱۹۲۰	۳/۷۷۷
۱۰	۳۳۲/۴	۶۸۹/۵	۰/۲۹۶۳	-۱۹۷۲	۳/۶۸۸
۱۱	۲۶۵/۳	۶۸۹/۵	۰/۲۹۶۳	-۲۰۲۰	۳/۶۰۵
۱۲	۵۵/۴	۶۸۹/۵	۰/۲۹۶۳	-۲۱۶۴	۳/۲۶۶
۱۳	۳۰	۴۰۴/۲	۰/۶۷۳۳	۴۰۱/۱	۲/۷۱۸
۱۴	۳۱/۳۶	۲۰۲۱	۰/۳۸۸۵	۴۰۴/۶	۲/۷۳
۱۵	۴۱/۱۴	۲۰۲۱	۰/۳۸۸۵	۴۳۲/۷	۲/۸۱۱
۱۶	۱۱۱/۷	۲۰۲۱	۰/۳۸۸۵	۸۰۴/۲	۳/۸۴
۱۷	۴۷/۸۵	۴۰۴/۲	۰/۳۸۸۵	۷۵۰/۹	۳/۸۶۹
۱۸	۳۳/۰۱	۴۰۴/۲	۰/۳۸۸۵	۷۲۲/۸	۳/۷۷۹

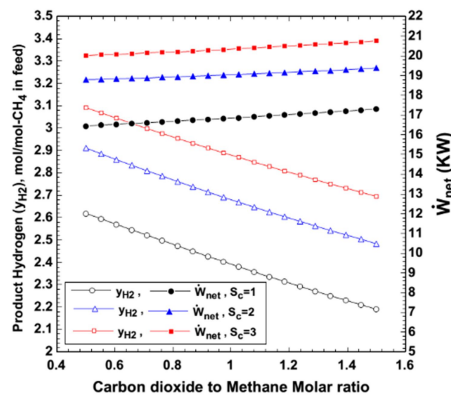
جدول ۶- نوع ترکیبات جریان ها در نقاط مختلف سیستم

جریان	نوع ترکیب	Molar Fraction (Molar Fraction)				
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
۱-۲	زیست گاز		۰/۶۷		۰/۳۳	
۳-۵	بخار آب					۱/۰۰
۶-۷	مواد واکنش دهنده		۰/۲۸۵۷		۰/۱۴۲۹	۰/۵۷۱۴
۸-۱۲	محصولات	۰/۵۲۸۵	۰/۰۰۵۸۸۹	۰/۱۹۷۳	۰/۰۷۵۱۹	۰/۱۹۸۴
۱۳-۱۸	R600a	-	-	-	-	-



شکل ۳- اثر دمای راکتور بر بازده انرژی و چرخه ORC، سیستم ریفرمینگ زیست گاز، سیستم ترکیبی را در نسبت مولی $\frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4}} = 0.5$ و فشار واکنش راکتور 1 bar و نسبت های مولی بخار آب به متان $S_C = 2$ و فشار واکنش راکتور 1 bar

۴-۲- تأثیر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در سیستم ترکیبی نشان داده در شکل ۱، مخلوط زیست گاز ورودی شامل دی اکسید کربن و متان بوده و تغییر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان، بر روی پارامترهای عملکردی سیستم ترکیبی اثر می گذارد. شکل ۴، اثر تغییر این نسبت مولی از ۰.۵ تا ۱.۵ در نسبت های مولی بخار آب به متان را بر روی عملکرد سیستم نشان می دهد. با افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان، میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان کاهش می یابد. دلیل این تغییر این است که با توجه به واکنش CMR، با افزایش مول دی اکسید کربن در مخلوط زیست گاز، درصد تبدیل متان افزایش یافته و تأثیر مثبت بر افزایش

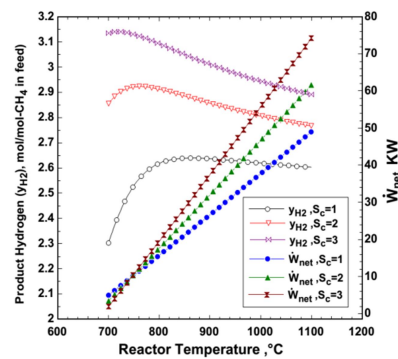


شکل ۴- اثر تغییر نسبت مولی $\frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4}}$ بر میزان تولید هیدروژن و توان تولیدی خالص سیستم ترکیبی (در نسبت های مولی بخار آب به متان مختلف) ($T_{reactor} = 800^\circ C, P_{reactor} = 1bar$)

جدول ۷- نتایج پارامترهای عملکردی در شبیه سازی سیستم ترکیبی

پارامتر	نماد	مقدار
توان تولیدی توربین (kW)	\dot{W}_t	۲۵،۷۴
توان مصرفی پمپ ۱ (kW)	\dot{W}_{P1}	۰،۱۰۷۷
توان مصرفی پمپ ۲ (kW)	\dot{W}_{P2}	۱،۶۸۶
توان تولید شده خالص (kW)	\dot{W}_{net}	۲۳،۹۵
بار تبخیرکننده (kW)	\dot{Q}_E	۱۷۹،۵
بار چگالنده (kW)	\dot{Q}_{Con}	۱۵۵،۴
نرخ تولید هیدروژن (kg/s)	\dot{m}_{H_2}	۰،۲۳۴۱
بازده انرژی بازده انرژی سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز (%)	$\eta_{Hydrogen}$	۴۱،۲۵
بازده انرژی چرخه ORC (%)	$\eta_{en,orc}$	۱۳،۴
بازده انرژی سیستم ترکیبی (%)	$\eta_{en,com}$	۴۳،۱۱

شکل ۳، اثر دمای راکتور بر بازده انرژی چرخه ORC، سیستم ریفرمینگ و سیستم ترکیبی را در نسبت مولی دی اکسید کربن به متان برابر ۰.۵، نسبت مولی بخار آب به متان $S_C = 2$ و فشار واکنش راکتور 1 bar را نشان می دهد. بازده انرژی چرخه ORC با افزایش دمای راکتور تقریباً ثابت بوده این پدیده بدین دلیل اتفاق می افتد که با افزایش دمای راکتور، دمای جریان محصولات خارج شده از واکنش ریفرمینگ بیشتر شده و باعث افزایش همزمان گرمای داده شده به تبخیرکننده و در نتیجه توان تولیدی چرخه ORC شده که اثر متقابل این دو عامل باعث می شود بازده انرژی چرخه ORC تغییر چندانی نداشته باشد. بیشینه بازده انرژی سیستم ریفرمینگ زیست گاز برابر ۴۲٪ و بیشینه بازده انرژی کل سیستم ترکیبی برابر ۴۴٪ است. در نتیجه بازده انرژی سیستم ترکیبی در مقایسه با سیستم ریفرمینگ زیست گاز حدوداً به اندازه ۵٪ افزایش یافته است.



شکل ۲- اثر دما بر میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان و توان تولیدی خالص سیستم، $\frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4}} = 0.5$ و نسبت های مولی بخار آب به متان برابر ۲، ۱ و ۳

سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز و چرخه ORC ارائه شد. چرخه ORC از طریق بازیابی گرمای ائتلافی جریان گازهای خروجی از راکتور سیستم ریفرمینگ راه اندازی شد. اهم نتایج حاصله از این تحقیق بصورت زیر است:

- نتایج جدول اعتبارسنجی نشان دهنده انطباق خوبی بین پارامترهای محاسبه شده در کار حاضر و مراجع معتبر دارد.
- میزان کسر مولی هیدروژن نسبت به سایر ترکیبات بیشتر می باشد.

- با توجه نتایج پارامترهای عملکردی سیستم ترکیبی، توان تولیدی خالص، نرخ تولید هیدروژن و بازده انرژی سیستم ترکیبی به ترتیب برابر ۰.۲۳۹۵ kW ، ۰.۰۱۰۲۳۴۱ kg/s ، ۴۳.۱۱% بدست آمده است که نسبت به سیستم تولید هیدروژن، بازده انرژی سیستم ترکیبی تقریباً به میزان ۵ درصد افزایش یافته است.

- بیشترین بازده انرژی سیستم ترکیبی به ترتیب برابر ۴۴% حاصل شده و در نتیجه، با بازیابی گرما خارج شده (۲۵۰C - ۱۷۰C) از جریان سیستم ریفرمینگ بخار آب زیست گاز توسط چرخه ORC، بازده انرژی سیستم ترکیبی در مقایسه با سیستم ریفرمینگ زیست گاز به میزان ۵% افزایش یافته است.

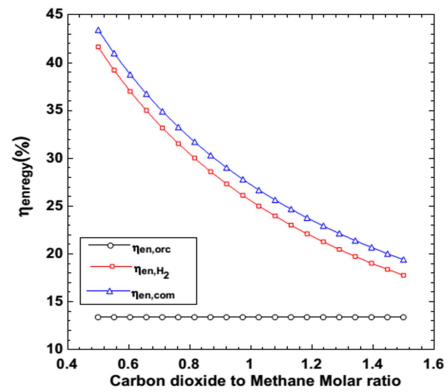
- بیشترین میزان تولید هیدروژن و توان خالص در سیستم مورد بررسی در شرایطی که $S_C = 2$ ، نسبت مولی دی اکسید کربن به متان برابر ۰.۵ ، دمای ۷۵۰C و فشار ۱ bar می باشند، ۲.۹ مول به ازای هر مول متان و ۱۹.۲۴ KW بدست آمد.

- با افزایش دمای واکنش در یک نسبت مولی ثابت S_C و نسبت مولی ثابت دی اکسید کربن به متان در مخلوط زیست گاز در فشاراتمسفر، ابتدا میزان تولید هیدروژن به مقدار بیشینه خود رسیده و افزایش بیش از حد دما تأثیر منفی بر روی میزان تولید هیدروژن دارد. توان تولیدی خالص کل سیستم با افزایش دما و نسبت مولی S_C بیشتر می شود.

- با افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در مخلوط زیست گاز ورودی سیستم میزان تولید هیدروژن کاهش و بیشینه تولید آن در نسبت مولی دی اکسید کربن به متان برابر ۰.۵ حاصل شده است. اما توان تولیدی خالص سیستم با افزایش این نسبت بیشتر شده است. همچنین بازده انرژی سیستم ریفرمینگ و سیستم ترکیبی نیز با بیشتر شدن درصد مولی دی اکسید کربن در مخلوط زیست گاز کاهش یافته است.

۶- مراجع

- [1] Zhu J., Hu K., Lu X., Huang X., Liu K., Wu X., A review of geothermal energy resources, development, and applications in China: Current status and prospects, Energy, Vol. 93, pp. 466-483, 2015.
- [2] Braga L.B., Silveira J.L., Evaristo S.M., Tuna C., Machin E.B., Pedrosa D.T. "Hydrogen production by biogas steam reforming: a technical, economic and ecological analysis", Ren Sust Energy Rev, Vol. 28, pp. 6166-6173, 2013.
- [3] Edelman W., "Biogas production and usage Energy from biomass: basic principles, technologies and processes", Springer, Germany, 2001.
- [4] Alves H.J., Bley C.J., Niklevicz R.R., Frigo E.P., Frigo M.S., Coimbra Arau C.H., "Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 521-525, 2013.
- [5] Kolbitsch P., Pfeifer C., Hofbauer H., "Catalytic steam reforming of model biogas", Fuel, Vol. 87, pp. 701-706, 2008.



شکل ۵- اثر تغییر نسبت مولی $\frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4}}$ بر روی بازده انرژی چرخه ORC.

سیستم ریفرمینگ زیست گاز و کل سیستم ترکیبی
(در $T_{reactor} = 800\text{C}$, $P_{reactor} = 1 \text{ bar}$, $S_C = 2$)

مول تولیدی هیدروژن دارد اما از طرف دیگر معادله WGS در جهت عکس تعادل پیش رفته و باعث مصرف مول هیدروژن شده که تأثیر منفی بر مول تولیدی هیدروژن خواهد داشت. اثر متقابل این دو پدیده باعث کاهش میزان تولید هیدروژن می شود. توان تولیدی خالص سیستم ترکیبی نیز با افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان، به دلیل افزایش دبی جرمی جریان محصولات خروجی (جریان ۱۲) و به تبع آن افزایش دبی جرمی چرخه ORC، بیشتر شده است. همچنین با افزایش نسبت مولی S_C ، به دلیل بیشتر شده دبی جرمی چرخه ORC توان تولیدی افزایش یافته و به بیشینه مقدار خود (حدوداً ۲۱ kW) می رسد. در شکل ۵، اثر تغییر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان، در مخلوط زیست گاز را بر روی بازده انرژی کل سیستم نشان می دهد. با افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان، به دلیل افزایش همزمان گرمای تبخیرکننده و کار خالص چرخه ORC تغییر چندانی در بازده انرژی چرخه ORC ملاحظه نمی شود. بازده انرژی سیستم ریفرمینگ زیست گاز با افزایش این نسبت، کاهش می یابد. چون با بیشتر شدن سهم مول دی اکسید کربن در مخلوط زیست گاز ورودی، همان طوری که قبلاً گفته شد (شکل ۲) میزان تولید هیدروژن کمتر شده و تأثیر منفی بر روی بازده انرژی سیستم ریفرمینگ زیست گاز دارد. همچنین بازده انرژی سیستم ترکیبی با افزایش مول دی اکسید کربن در مخلوط زیست گاز، به دلیل افزایش همزمان میزان گرمای داده شده راکتور و کار خالص کل سیستم و کاهش میزان تولید هیدروژن (رابطه ۲۶) که سهم افزایش کار خالص در مقایسه با سهم دو عامل دیگر در کاهش بازده انرژی (گرمای داده شده به راکتور و میزان تولید هیدروژن) کمتر بوده، کاهش می یابد. در نتیجه بازده انرژی سیستم ترکیبی در مقایسه با سیستم ریفرمینگ زیست گاز به دلیل توان تولیدی خالص کل سیستم افزایش یافته است. بیشترین بازده انرژی سیستم ترکیبی در نسبت مولی دی اکسید کربن برابر $۴۳/۴۴\%$ می باشد.

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق، یک تولید همزمان هیدروژن و توان با ترکیب

- [27] Ahmed Sh., Lee Sh. H.D., and Ferrandon M. S., Catalytic steam reforming of biogas: Effects of feed composition and operating conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 1-11, 2014.
- [28] Cohee M.K., Dincer I., and Rosen M.A., Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system, *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 8466-8474, 2011.
- [29] Mehr A.S., Mahmoudi S.M.S., Yari M., and Chitsaz A., Thermodynamic and exergoeconomic analysis of biogas fed solid oxide fuel cell power plants emphasizing on anode and cathode recycling: A comparative study, *Energy Conversion and Management*, Vol. 105, pp. 596-606, 2015.
- [30] Galvagno A., Chiodo V., Urbani F., and Freni F., Biogas as hydrogen source for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 3913-3920, 2013.
- [31] Jakobsen J.G., Jorgensen T.L., Chorkendorff I., and Sehested J., Steam and CO₂ reforming of methane over a Ru/ZrO₂ catalyst, *Appl Catal A Gen*, Vol. 377, pp. 158-166, 2010.
- [32] Gucci L., and Erdohelyi A., *Catalysis for alternative energy generation*, Springer, New York, 2012.
- [33] Rahimpour M.R., Dehnavi M.R., Allahgholipour F., Iranshahi D., and Jokar S.M., Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: a review, *Appl Energy*, Vol. 99, pp. 496-512, 2012.
- [34] Izquierdaro U., Barrio V.L., Lago N., Requies J., Cambra J.F., Guemez M.B., and Arias P.L., Biogas steam and oxidative reforming processes for synthesis gas and hydrogen production in conventional and micro reactor reaction systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 13829-13842, 2012.
- [35] Gangadharan P., Kanchi K.C., and Lou H.H., Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane, *Chem Eng Res Des*, Vol. 90, pp. 1956-1968, 2012.
- [36] Hung, T.C., Waste heat recovery of organic Rankine cycle using dry fluids, *Energy Conversion and Management*, Vol. 42, pp. 539-553, 2001.
- [37] Sun S., Yan W., Sun P., and Chen J., Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production, *Energy*, Vol. 44, pp. 911-924, 2012.
- [38] Klein S., and Nellis G., *Thermodynamics*, Cambridge University press, New York, 2012.
- [39] Wang W., and Cao Y., Hydrogen production via sorption enhanced steam reforming of butanol: Thermodynamic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 2887-2895, 2011.
- [40] Roy P. S., Raju A. S.K., and Kim K., Influence of S/C ratio and temperature on steam reforming of model biogas over a metal-foam-coated Pd-Rh/(CeZrO₂-Al₂O₃) catalyst, *Fuel*, Vol. 139, pp. 314-320, 2015.
- [41] Bejan A., Tsatsaronis G., Moran M., *Thermal design and optimization*, John Wiley & Ny, Inc., New York, 1996.
- [42] Szargut J., Morris D.R., and Steward F.R., *Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes*, Hemisphere, New York, 1988.
- [43] Basaran A., Ozgener L., Investigation of the effect of different refrigerants on performances of binary geothermal power plants, *Energy Conversion and Management*, Vol. 76, pp. 483-498, 2013.
- [44] Wegeng R., Diver R., and Humble P., Second law analysis of a solar methane reforming system, *Energy Procedia*, Vol. 49, pp. 1248-1258, 2014.
- [45] Safarian S., Aramoun F., Energy and exergy assessments of modified Organic Rankine Cycles (ORCs), *Energy Reports*, Vol. 1, pp. 1-7, 2015.
- [46] Simpson A. P., Lutz A. E., Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 4811-4820, 2007.
- [6] Balat M., "Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 4013-4029, 2008.
- [7] Winter C. J., "Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 1-52, 2009.
- [8] Dincer I., "Hydrogen and Fuel Cell Systems", *Advanced Power Generation Systems*, pp. 143-198, 2014.
- [9] Kang J.S., Kim D.H., Lee S.D., Hong S.I., Moon D.J., "Nickel-based tri-reforming catalyst for the production of synthesis gas", *Appl. Catal.*, Vol. 332, pp. 153-158, 2007.
- [10] Muradov NZ, Veziroglu TN. From hydrocarbon to hydrogen - carbon to hydrogen economy. *Int J Hydrogen Energy* 2005; 30:225-62.
- [11] Udengard N.R., "Hydrogen production by steam reforming of hydrocarbons", *Am Chem Soc Div Fuel Chem*, Vol. 49, pp. 1-6, 2004.
- [12] Rathod V. P., Shete J., and Bhal P.V., Experimental investigation on biogas reforming to hydrogen rich syngas production using solar energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 41, pp. 132-138, 2016.
- [13] Quoilin, S., Van Den Broek, M., Declaye, S., Dewallef, P., Lemort, V., Techno economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems. *Renew. Sustain. Energy Rev*, Vol. 22, pp. 168-186, 2013.
- [14] Tolga M., Kizilkan O., Yilmaz F., Energy and exergy analyses of integrated hydrogen production system using high temperature steam electrolysis, Vol. 41, pp. 8038-8041, 2016.
- [15] Ratlamwala T.A.H., Dincer I., Aydin M., Energy and exergy analyses and optimization study of an integrated solar heliostat field system for hydrogen production, Vol. 37, pp. 18704-18712, 2012.
- [16] Abdullah A. A IZaharani, I. Dincer , Naterer G.F. ,Performance evaluation of a geothermal based integrated system for power, hydrogen and heat generation, Vol. 38, pp. 14505-14511, 2013.
- [17] Ozcan H., Dincer I., Performance evaluation of an SOFC based trigeneration system using various gaseous fuels from biomass gasification, Vol. 40, pp. 7798-7807, 2015.
- [18] Herdem MS., Farhad S., Dincer I., Hamdullahpur F. ,Thermodynamic modeling and assessment of a combined coal gasification and alkaline water electrolysis system for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 3061-3071, 2014.
- [19] Ratlamwala, T.A.H., Dincer, I., Comparative energy and exergy analyses of two solar-based integrated hydrogen production systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 7568-7578, 2015.
- [20] Bicer, Y., Dincer, I., Development of a new solar and geothermal based combined system for hydrogen production. *Sol. Energy*, Vol. 127, pp. 269-284, 2016.
- [21] Yilmaz, F., Balta, M.T., Selbas, R., A review of solar based hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energy Rev*. Vol. 56, pp. 171-178, 2016.
- [22] Vatani A., Khazaeli A., Roshandel R., Panjeshahi MH. Thermodynamic analysis of application of organic Rankine cycle for heat recovery from an integrated DIR-MCFC with pre-reformer. *Energy Conversion Management*, Vol. 67, pp. 197-207, 2013.
- [23] Yunus Y., Ozturk M., Thermodynamic and thermoeconomic analyses of a geothermal energy based integrated system for hydrogen production, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.172>.
- [24] Rabbani M., Dincer I., Energetic and exergetic assessments of glycerol steam reforming in a combined power plant for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 1-8, 2015.
- [25] Cipiti F., Barbera O., Briguglio N., Giacoppo G., Italiano C. , and Vita A., "Design of a biogas steam reforming reactor: A modeling and experimental approach", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 41, pp. 1-7, 2016.
- [26] Hajjaji N., Martinez S., Trabaly E., Steyer J.-P., and Helias A., "Life cycle assessment of hydrogen production from biogas reforming", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 41, pp. 6064-6075, 2016.