

تحلیل انرژی و انرژی سیستم نوین ریفرمینگ بخار آب بیوگاز خورشیدی برای تولید هیدروژن

مرتضی یاری*

استاد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

هادی غائبی

استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

سعید قوامی گرگری

دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده

در این مقاله، یک سیستم جدید ریفرمینگ بخار آب بیوگاز جهت تولید هیدروژن ارائه شده است. مخلوط بیوگاز شامل درصد زیادی متان و دی اکسیدکربن و مقادیر ناچیز گازهای دیگر می باشد. مدلسازی جامع ترمودینامیکی (انرژی و انرژی) بر روی سیستم پیشنهادی صورت گرفته است. تأثیر پارامترهای مختلف سیستم از قبیل دما و نسبت مولی دی اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و انرژی کل سیستم انجام شده است. نتایج نشان دادند که با افزایش دمای واکنش ریفرمینگ بخار آب انجام شده در راکتور در یک نسبت مولی ثابت دی اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز، میزان تولید هیدروژن و بازده انرژی و انرژی کل سیستم افزایش می یابد. علاوه بر این با افزایش نسبت مولی دی اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز در دماهای بالا باعث کاهش تولید هیدروژن به ازای هر مول متان شده و در نتیجه بازده انرژی و انرژی کل سیستم کاهش یافته است. همچنین بیشترین بازده انرژی و انرژی کل سیستم در شرایطی که میزان تولید هیدروژن بیشینه است، به ترتیب برابر ۵۲٪ و ۴۲٪ حاصل شده است.

واژه های کلیدی: ریفرمینگ بخار آب، بیوگاز، تولید هیدروژن، انرژی، انرژی.

Energy and Exergy Analysis of a Novel Biogas Steam Reforming System for Hydrogen Production using Solar Energy

M. Yari

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

H. Ghaebi

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

S. Ghavami gargari

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

Abstract

In this paper, a novel biogas steam reforming system for producing hydrogen is presented. The mixture of biogas contains a large percentage of Methane, Carbon Dioxide and negligible amounts of other gases. A thermodynamic comprehensive modeling (energy and exergy) was done on the suggested system. The impact of various system parameters in the mixture of biogas such as; temperature, and molar ratio of carbon dioxide to methane is also done on the hydrogen production rate, energy and exergy efficiencies of the entire system. The results show that by increasing the temperature of the steam reforming reaction in reactor, in a constant molar ratio of carbon dioxide to methane in the mixture of biogas, hydrogen production rate and energy and exergy efficiencies are increased. Moreover, increasing the molar ratio of carbon dioxide to methane in the biogas combination at high temperatures, resulted a decrease in hydrogen production per mole of methane and so the energy and exergy efficiencies of the entire system (decreased). As well as the most energy and exergy efficiencies of the whole in the case of hydrogen production is maximum, achieved to 52% and 42%; respectively.

Keywords: Steam reforming, Biogas, Hydrogen production, Energy, Exergy.

۱-مقدمه

پراکندترین منبع انرژی تجدیدپذیر، می توان به جای منابع سوخت-های فسیلی برای تولید توان و هیدروژن استفاده کرد که نقش مهمی در به حداقل رساندن گرمایش جهان دارد [۵،۶]. بیوگاز می تواند از تخمیر و تجزیه بی هوازی بیوماس از مواد مختلف آلی حاصل شود، که دارای ۶۰ تا ۷۰ درصد حجمی متان و ۳۰ تا ۴۰ درصد حجمی دی-اکسیدکربن مقادیر ناچیز گازهای دیگر مانند هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن، مونواکسیدکربن و سولفید هیدروژن می باشد [۷]. همچنین به دلیل وجود درصد زیاد حجمی دی اکسیدکربن و متان (گازهای گلخانه-ای) در بیوگاز، می تواند آن را به طور مؤثر توسط انواع فرآیندهای ریفرمینگ، تبدیل به هیدروژن کرد [۸،۹]. در بین انواع فرآیندهای

هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک برای تولید انرژی های سازگار با محیط زیست در نظر گرفته شده است که به طور عمده در صنایع نیروگاهی و شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد [۱،۲]. علاوه بر این می تواند به طور مؤثر در سیستم های پیل سوختی با اثرات ناچیز گلخانه ای، تبدیل به الکتریسیته شود. [۳،۴]. امروزه هیدروژن می تواند از طریق منابع سوخت های فسیلی، فرآیندهای ریفرمینگ هیدروکربن ها و الکترولیز آب تولید شود اما به دلیل محدودیت منابع فسیلی و همچنین تغییرات شرایط آب و هوایی به علت نشر دی اکسیدکربن و سایر آلاینده ها، استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر و پاک مورد توجه قرار گرفته شده است [۵]. بدین منظور، از بیوگاز به عنوان یکی از

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: myari@tabrizu.ac.ir

ریفرمینگ، از قبیل اکسیداسیون جزئی^۱، ریفرمینگ اتوترمال^۲ و ریفرمینگ بخار آب^۳، میزان تولید بیشتر هیدروژن در فرآیند ریفرمینگ بخار آب در مقایسه با دیگر فرایندها بیشتر می‌باشد[۹].

تحلیل هم‌زمان انرژی و اگزرژی به طور جامع در سیستم‌های ریفرمینگ بخار آب بیوگاز می‌تواند ایده مناسبی جهت افزایش عملکرد و همچنین افزایش تولید هیدروژن در این نوع سیستم‌ها باشد[۱۰]. با توجه به قانون اول ترمودینامیک، تحلیل انرژی سیستم، مقدار انرژی مورد نیاز به شکل کار و گرما را برای شروع فرآیند محاسبه کرده و قادر به تعیین انجام پذیر بودن و یا انجام ناپذیر بودن واکنش نمی‌باشد. تحلیل اگزرژی سیستم ابزاری سودمند است که می‌تواند کیفیت انرژی در دسترس را بررسی کرده و عوامل بازگشت ناپذیری سیستم از قبیل واکنش‌های شیمیایی، اختلاط، انتقال گرما در اثر اختلاف دمای محدود تعیین و همچنین با تحلیل اگزرژی، تخریب اگزرژی اجرای مختلف سیستم شناسایی شده و با فراهم کردن شرایط ترمودینامیکی مناسب می‌توان این اتلافات را کاهش، از منابع انرژی بیشترین استفاده را داشته و در نتیجه می‌توان کارایی سیستم را بهبود بخشید[۱۱].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های قابل توجهی در زمینه تولید هیدروژن از انواع فرایندهای ریفرمینگ بیوگاز صورت گرفته است[۱۶-۵]. چانگ‌الکس و لی[۱۲] فرآیند ریفرمینگ بیوگاز جهت تولید هیدروژن در یک راکتور نوع لانه زنبوری را بررسی کردند، نتایج نشان داد که با افزایش دما، درصد تبدیل متان و میزان تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. کپییتی و همکاران[۱۳] با طراحی راکتور ریفرمینگ بخار آب بیوگاز، در محدوده دمای ۷۰۰-۹۰۰°C، هم به طور آزمایشگاهی و هم به صورت تئوری، اثر دما و همچنین نسبت مولی بخار آب به کربن بین (۵-۱) را مطالعه کردند آن‌ها نیز به این نتیجه رسیدند که با افزایش دما و نسبت مولی بخار آب به کربن، میزان تولید هیدروژن بیشتر شده و در دمای ۹۰۰°C و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۳، کسر مولی هیدروژن ۰/۴۵ می‌باشد. حجاجی و همکاران[۱۴] دریک تحقیق، با پیشنهاد یک سیستم ریفرمینگ بیوگاز، اثر زیست-محیطی تولید هیدروژن و همچنین اثر پارامترهای مختلف از قبیل دما و نسبت مولی بخار آب به کربن بر روی بازده انرژی کل سیستم و روی میزان تولید هیدروژن بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که شرایط بهینه که در آن بازده انرژی کل سیستم (۰/۷۳) و میزان تولید هیدروژن بیشینه است، در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۳ می‌باشد. احمد و همکاران[۱۵] نیز به صورت پارامتریک اثر دما (۶۵۰-۵۹۰°C) و نسبت مولی بخار آب به کربن (۳/۸۶-۱/۲۸) و نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان (۱/۵-۰/۵) در فرآیند ریفرمینگ بخار آب بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن و سایر ترکیبات تعادلی و درصد تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن انجام دادند نتایج نشان داد که با افزایش دما ماکزیمم درصد تبدیل متان و دی-اکسیدکربن در دمای ۶۸۵°C $S_c = 1.32$ و نسبت مولی دی-اکسیدکربن به متان برابر ۰/۹۸ به ترتیب برابر ۹۴٪ و ۱/۹٪ همچنین تغییر نسبت مولی دی‌اکسید کربن به متان اثرات کمی بر میزان تولید

هیدروژن دارد. ژو و همکاران[۱۶] در تحقیقی دیگر، اثر تغییرات نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی سیستم، درصد تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن ارزیابی کردند و این نتیجه حاصل شد که با افزایش این نسبت، درصد تبدیل دی‌اکسیدکربن بیشتر و درصد تبدیل متان کاهش یافته در نتیجه میزان تولید هیدروژن کمتر شده و تغییرات ناچیزی بر روی بازده انرژی کل سیستم حاصل دارد. ایزکوادیر و همکاران[۱۷] تولید هیدروژن از طریق فرآیندهای ریفرمینگ بخار آب و اکسیداسیون جزئی در دو سیستم راکتور معمولی و میکرو مورد بررسی قرار دادند، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که برای هر دو واکنش ریفرمینگ، با افزایش دما میزان تولید هیدروژن بیشتر شده اما درصد افزایش هیدروژن در فرآیند ریفرمینگ بخار آب بیشتر است. روی و همکاران[۱۸] در یک تحقیقی اثر دمای (۱۱۷۳-۹۲۳ K)، نسبت مولی بخار آب به کربن (۲-۱)، در واکنش ریفرمینگ بخار آب بیوگاز را بررسی کردند، و به این نتیجه رسیدند که در دمای ۱۰۲۳ K، فشار ۱ bar و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۱/۵، شرایط بهینه برای بیشینه تولید هیدروژن حاصل می‌شود. کویت و همکاران[۱۹] با ارائه سیستمی، تحلیل انرژی و اگزرژی ریفرمینگ زیست توده برای تولید هیدروژن مطالعه کرده و نشان دادند بیشترین بازده انرژی و اگزرژی کل سیستم به ترتیب برابر ۲۲٪ و ۱۹٪ می‌باشد. در تحقیقی نیکو خوش‌تینت و امینه [۲۰] تحلیل ترمودینامیکی فرآیند ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن متان از لحاظ تشکیل کربن جامد مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که در دماهای بالای ۱۰۷۳K، تشکیل کربن کمتر و میزان تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. آیدین‌اوغلو[۲۱] ترکیب دو فرآیند ریفرمینگ دی-اکسیدکربن و ریفرمینگ بخار آب متان را مورد ارزیابی قرار دادند، نتایج نشان داد که واکنش هم‌زمان این دو فرآیند ریفرمینگ باعث افزایش میزان تولید هیدروژن و کاهش تشکیل کربن جامد می‌شود. چینا و همکاران[۲۲] تحلیل ترمودینامیکی فرآیند ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن متان را در فشارهای بالا بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش فشار در واکنش‌های ریفرمینگ درصد تبدیل متان و در نتیجه میزان تولید هیدروژن کاهش می‌یابد. سیمپسون و لوتز[۲۳] نیز با ارائه یک سیستم، تحلیل اگزرژی ریفرمینگ بخار آب متان برای تولید هیدروژن انجام داده و اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی، اگزرژی و تخریب اگزرژی اجزای سیستم ارزیابی کردند، نتایج نشان داد، میزان تولید هیدروژن با افزایش دما تا ۹۰۴ K بیشتر شده و تخریب اگزرژی بیشتری در ریفرم حاصل می‌شود. مهر و همکاران[۲۴] تحلیل ترمودینامیکی و اگزرژی اکونومیک(اقتصادی)، ریفرمینگ بیوگاز به عنوان خوراک برای پیل‌های سوختی جامد با تأکید بر بازچرخش آند و کاتد مورد ارزیابی قرار دادند. هیلوت و همکاران[۲۵] نیز در مطالعه تجربی، ریفرمینگ بخار آب متان از فرایند گاز سازی بیوماس در محدوده دماهای بالا بین (۱۲۰۰K-۱۸۰۰ K) بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که در دمای‌های بالاتر از ۱۷۰۰K، متان به طور کامل ریفرم شده و تبدیل به هیدروژن می‌شود. در تحقیقی دیگر قروبن و همکاران[۲۶] فرآیند ریفرمینگ بخار آب متان در نسبت‌های مولی پایین بخار آب به کربن بین ۰/۴-۰/۱، دمای ۴۵۰-۵۰۰°C و فشار اتمسفر ارزیابی کرده و نتایج آنها نشان داد که برای نسبت‌های مولی کمتر بخار آب به کربن به منبع گرمایی خارجی

^۱ Partial oxidation

^۲ Auto thermal reforming

^۳ Steam reforming

با توان کمتر نیاز بوده و همچنین با افزایش دما درنسبت‌های مولی پایین، تشکیل کربن کمتر شده که تاثیر مثبتی بر روی میزان تولید هیدروژن دارد. جانگ و همکاران [۲۷] به مطالعه اثر ترکیب فرایندهای ریفرمینگ بخارآب و کربن دی‌اکسید متان در نسبت های مولی مختلف کربن دی‌اکسید و بخارآب به متان و نسبت مولی کربن دی-اکسید کربن به بخارآب در محدوده دمایی بین (۵۰۰-۱۰۰۰°C) پرداختند و به این نتیجه رسیدند که در دمای حداقل ۸۵۰°C و نسبت مولی بخارآب و کربن به متان بیشتر از ۱/۲ و نسبت مولی کربن دی-اکسید به بخار(۱:۱/۲)، شرایط مناسبی برای تولید گاز سنتز و همچنین عدم تشکیل کربن وجود دارد. در یک مطالعه دیگر، آنزلمو و همکاران [۲۸] فرایند ریفرمینگ بخارآب گاز طبیعی جهت تولید هیدروژن در یک راکتور غشایی پالادیم در محدوده دما و فشارهای پایین را بررسی کرده و نتایج آنها نشان داد که بهترین عملکرد این راکتور در دمای ۴۰۰°C و فشار ۳۰۰ Kpa که برای این شرایط واکنش درصد تبدیل متان ۸۴٪ و درصد تولید هیدروژن ۸۲٪ حاصل شده است. تسای و همکاران [۲۹] نیز فرایند ریفرمینگ داخلی بخارآب متان در یک پیل سوختی اکسید جامد با استفاده از بازیابی بخارآب درآند را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که در دمای‌های بالاتر از ۷۵۰°C و نسبت مولی اکسیژن به کربن بالاتر از ۱/۲، بیشتر از ۹۰٪ متان تبدیل شده است.

به طور کلی در گذشته [۱۸، ۱۵، ۱۴] پژوهش‌های جامعی درباره اثر پارامترهای مختلف ترمودینامیکی در ریفرمینگ بخارآب بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و اگزروی این سیستم‌ها انجام نشده است. دراین تحقیق، تحلیل جامع انرژی و اگزروی با استفاده از سیستم ارائه شده برای فرآیند ریفرمینگ بخارآب بیوگاز خورشیدی، جهت تولید هیدروژن، بررسی شده است. اهداف عمده این تحقیق عبارتند از:

- ارائه یک سیستم جدید برای تولید هیدروژن از فرآیند ریفرمینگ بخارآب بیوگاز با بکارگیری انرژی خورشیدی
- مدلسازی جامع ترمودینامیکی سیستم پیشنهادی
- تحلیل اگزروی سیستم پیشنهادی
- مطالعه پارامتری جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف از قبیل دما و نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز بر روی عملکرد سیستم

۲-توصیف سیستم

شکل ۱، طرحواره از سیستم ریفرمینگ بخارآب بیوگاز خورشیدی در نظر گرفته شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. هدف این سیستم تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخارآب بیوگاز می‌باشد. در این شکل، مخلوط بیوگاز (جریان ۱) از یک طرف به سیستم وارد و از طرف دیگر بخار آب (جریان ۳) از طریق پمپ و کنترل کننده‌های دبی جرمی برای کنترل نسبت مولی بخارآب به کربن و دی‌اکسیدکربن به متان و دبی کلی جریان، وارد فرایند می‌شوند. بیوگاز موجود در مخزن ذخیره (جریان ۱)، توسط جریان گازهای خروجی ریفرمینگ بخارآب (جریان ۹) در مبادله‌کن گرما پیش گرم شده و از طرفی بخارآب نیز (جریان ۳) با استفاده از گرمای همان جریان گازهای (جریان ۱۰) پیش گرم شده و در تبخیر کننده به صورت بخار اشباع در می‌آید. جریان‌های

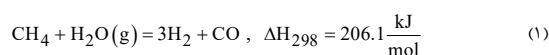
پیش گرم شده و جریان بخار اشباع (۵ و ۲) در مخلوط کننده با هم مخلوط شده و در رکپراتور با استفاده از دمای بالای محصولات واکنش ریفرمینگ دوباره گرم شده (جریان ۸) تا شرایط لازم برای انجام واکنش شیمیایی ریفرمینگ در راکتور آماده شود. همچنین به دلیل انجام واکنش ریفرمینگ بخارآب بیوگاز در دمای بالا، از یک منبع خورشیدی برای تأمین گرمای واکنش استفاده می‌شود [۳۰] که مدلسازی واکنش‌های انجام شده در راکتور در بخش‌های بعدی ارائه خواهد شد. در ادامه توصیف سیستم شکل ۱، در راکتور انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. سپس جریان گازهای خروجی واکنش در راکتور که شامل ترکیب‌های شیمیایی هیدروژن، کربن مونو اکسید، دی‌اکسیدکربن، متان و بخارآب بوده همان طوری که گفته شده برای استفاده بهینه از گرمای بالای این جریان (۸)، برای پیش گرم کردن مخلوط بیوگاز و بخارآب ورودی سیستم استفاده می‌شوند. جریان گازهای خنک شده که دارای کسر مولی بیشتر هیدروژن نسبت به سایر ترکیب‌ها بوده (۱۱) برای تولید هیدروژن مورد نیاز، در رادیاتور نیز مقداری از گرمای خود را از دست می‌دهد و در نهایت توسط فرآیندهای خالص‌سازی، هیدروژن (جریان ۱۳) را می‌توان از گاز سنتز جدا کرده و به عنوان خوراک در فرآیند تولید الکتریسیته از پیل‌های سوختی و سایر سیستم‌ها مورد استفاده قرار داد.

۳-مدلسازی ترمودینامیکی

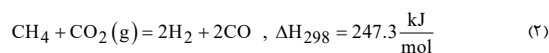
دراین مقاله، ابتدا واکنش‌های انجام شده در راکتور مدلسازی شده ، سپس مدلسازی ترمودینامیکی، معادلات موازنه جرم، انرژی و اگزروی سیستم مورد نظر ارائه شده است. از نرم افزار EES به عنوان ابزار اصلی در تمامی محاسبات استفاده می‌شود.

۳-۱-مدلسازی واکنش های شیمیایی انجام شده راکتور

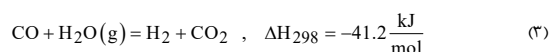
به طور کلی فرآیند ریفرمینگ بخارآب بیوگاز که در راکتور انجام می‌شود، می‌تواند ترکیب کلی واکنش‌های تعادلی زیر باشد [۳۳-۳۱]. واکنش ریفرمینگ بخار متان (SMR):



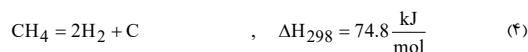
واکنش ریفرمینگ دی‌اکسید کربن متان (CMR):



واکنش شیفت گاز آب (Water Gas Shift (WGS) Reaction):



واکنش تجزیه متان (Methane Decomposition Reaction):



هر دو واکنش (SMR) و (CMR) به شدت گرماگیر بوده به همین دلیل منبع گرمای مناسبی برای انجام واکنش لازم است که در این مقاله از طریقی یک منبع خورشیدی گرمای واکنش تأمین می‌شود [۳۰]. واکنش شیفت گازآب (WGS) هم گرماده بوده و در دماهای پایین (۶۰۰-۵۰۰ K) مناسب می‌باشد [۳۴]. محدودیت اصلی واکنش CMR، امکان تشکیل کربن (در واکنش تجزیه متان) و نیاز به منبع دمایی

$$\eta_{\text{energy, system}} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot \overline{LHV}_{H_2}}{\dot{n}_{\text{biogas}} \cdot \overline{LHV}_{\text{biogas}} + \dot{Q}_{\text{Reactor}} + \dot{Q}_{\text{Vap}} + \dot{W}_{\text{Pump}}} \quad (20)$$

$\dot{n}_{H_2}$ دبی مولی هیدروژن تولیدی (جریان ۱۳) $\overline{LHV}_{H_2}$ ارزش حرارتی پایین هیدروژن [۵] و $\dot{n}_{\text{biogas}}$ دبی مول اولیه مخلوط بیوگاز جریان ۱ (مخلوطی از دی اکسید کربن و متان) $\overline{LHV}_{\text{biogas}}$ ارزش حرارتی پایین بیوگاز [۵]، مقدار گرمای لازم برای واکنش انجام شده در راکتور، $\dot{Q}_{\text{Vap}}$ مقدار گرمای لازم برای تبخیر آب در Vaporizer و $\dot{W}_{\text{Pump}}$ کار لازم برای پمپ کردن بخار آب ورودی سیستم می باشند.

۳-۳-۲- آنالیز انرژی

انرژی هر جریانی بیشینه کاری نظری قابل حصول از آن جریان است در شرایطی که آن جریان فقط با محیط تبادل گرما داشته و به فشار و دمای محیط آورده شود، با صرف نظر کردن از انرژی های جنبشی و پتانسیل جریان، انرژی فیزیکی و شیمیایی جریانی به ترتیب از معادله (۲۱) و (۲۲) بدست آورده شده است [۱۱].

$$\dot{Ex}^{\text{ph}} = [\dot{h} - h_0 - T_0(s - s_0)] \quad (21)$$

انرژی شیمیایی:

$$\dot{Ex}^{\text{ch}} = \dot{m}_i [x_i (ex_i^{\text{ch}} - RT_0 \ln x_i)] \quad (22)$$

که ۰، مربوط به شرایط محیطی است. همچنین x_i کسر مولی ماده مورد نظر در ترکیب و ex_i^{ch} انرژی شیمیایی استاندارد هر جز می باشد. مقادیر انرژی شیمیایی استاندارد مخصوص از مرجع [۴۰] تعیین می شود.

نرخ انرژی کل به صورت زیر خواهد بود:

$$\dot{Ex}_{\text{tot}} = \dot{Ex}^{\text{ph}} + \dot{Ex}^{\text{ch}} \quad (23)$$

با اعمال موازنه انرژی برای هر جز سیستم، نرخ تخریب انرژی آن جز بدست می آید:

$$\dot{Ex}_F = \dot{Ex}_P + \dot{Ex}_D \quad (24)$$

$\dot{Ex}_F$ ، $\dot{Ex}_P$ و $\dot{Ex}_D$ به ترتیب به نرخ انرژی سوخت، محصول و تخریب هر جز از سیستم است. بازده انرژی هر جز می تواند به صورت نسبت انرژی محصول به انرژی سوخت تعریف شود [۱۱]:

$$\eta_{\text{exergetic}, i} = \frac{\dot{Ex}_{\text{Product}}}{\dot{Ex}_{\text{Fuel}}} \quad (25)$$

همچنین انرژی ناشی از انتقال گرمای در راکتور و تبخیر کننده به صورت زیر است [۳۹]:

$$\dot{Ex}_{Q, \text{Reactor}} = \dot{Q}_{\text{Reactor}} \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{Solar source}}} \right) \quad (26)$$

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

که λ_k ضریب لاگرانژ می باشد. در کمینه سازی انرژی آزاد گیبس محدودیت های زیر باید برقرار باشد، مقدار مول مواد مثبت باشد:

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

NC تعداد جزء های در حال تعادل می باشد. تعداد اتم های هر جزء شیمیایی طبق بقای جرمی در تعادل ثابت می ماند طبق معادله زیر:

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

NE تعداد المان ها (اتم ها) در حال تعادل می باشد.

۳-۳-۳- تحلیل انرژی و انرژی سیستم ریفرمینگ بخار آب

بیوگاز خورشیدی

برای تعیین میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان از روابط (۱۷) استفاده شده است [۱۸].

نسبت مولی بخار آب به کربن در ابتدای واکنش:

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

نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در مخلوط بیوگاز:

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

میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان:

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

که $(n_{H_2})_{\text{out}}$ ، مول هیدروژن خروجی از واکنش ریفرمینگ و $(n_{CH_4})_{\text{in}}$ ، مول متان ورودی در مخلوط بیوگاز می باشند.

۳-۳-۱- موازنه جرم، انرژی

با فرض شرایط پایا برای هر حجم کنترل نشان داده در سیستم شکل ۱، موازنه جرم و انرژی برای هریک از اجزای سیستم به صورت زیر خواهد بود [۱۱]:

موازنه جرم:

$$\sum_i \dot{m}_i = \sum_o \dot{m}_o \quad (18)$$

موازنه انرژی:

$$\sum_i \dot{E}_{\text{in}} = \sum_o \dot{E}_{\text{Out}} \quad (19)$$

که $\dot{E}_{\text{in}}$ ، مقدار انرژی ورودی و $\dot{E}_{\text{Out}}$ مقدار انرژی خروجی به حجم کنترل می باشند.

سیستم کلی:

بازده انرژی سیستم کلی برای تولید هیدروژن به شکل زیر بیان می شود [۳۹]:

جدول ۱- روابط استفاده شده در تحلیل قانون اول و دوم سیستم ریفرمینگ بخار بیوگاز خورشیدی

موازنه انرژی	موازنه انرژی	حجم کنترل
$\dot{E}x_{tot[1]} + \dot{E}x_{tot[10]} = \dot{E}x_{tot[11]} + \dot{E}x_{tot[2]} + \dot{E}x_{D,Methane\ preheater}$	$\dot{m}_1(h_1 - h_2) = \dot{m}_{10}(h_{11} - h_{10})$	Methane preheater
$\dot{E}x_{tot[4]} + \dot{E}x_{tot[11]} = \dot{E}x_{tot[5]} + \dot{E}x_{tot[12]} + \dot{E}x_{D,Water\ preheater}$	$\dot{m}_4(h_4 - h_5) = \dot{m}_{10}(h_{12} - h_{11})$	Water pre heater
$\dot{E}x_{tot[3]} + \dot{W}_{pump} = \dot{E}x_{tot[4]} + \dot{E}x_{D,Pump}$	$\dot{W}_{pump} = \dot{m}_3(h_4 - h_3)$	pump
$\dot{E}x_{tot[5]} + \dot{E}x_{Q,Vap} = \dot{E}x_{tot[6]} + \dot{E}x_{D,Vaporizer}$	$\dot{Q}_{vap} = \dot{m}_4(h_6 - h_5)$	Vaporizer
$\dot{E}x_{tot[2]} + \dot{E}x_{tot[6]} = \dot{E}x_{tot[7]} + \dot{E}x_{D,Mixer}$	$\dot{m}_2 \cdot h_2 + \dot{m}_6 \cdot h_6 = \dot{m}_7 \cdot h_7$	Mixer
$\dot{E}x_{tot[7]} + \dot{E}x_{tot[9]} = \dot{E}x_{tot[8]} + \dot{E}x_{tot[10]} + \dot{E}x_{D,Recuperator}$	$\dot{m}_7(h_7 - h_8) = \dot{m}_9(h_{10} - h_9)$	Recuperator
$\dot{E}x_{tot[8]} + \dot{E}x_{Q,Reactor} = \dot{E}x_{tot[9]} + \dot{E}x_{D,Reactor}$	$\dot{Q}_{Reactor} = \dot{m}_8(h_9 - h_8)$	Reactor
$\dot{E}x_{tot[12]} = \dot{E}x_{Q,Radiator} - \dot{E}x_{tot[13]} + \dot{E}x_{D,Radiator}$	$\dot{Q}_{Radiator} = \dot{m}_{12}(h_{13} - h_{12})$	Radiator

۴-۲- فرضیات و اطلاعات ورودی سیستم

ترکیب مخلوط بیوگاز ورودی که برای تحلیل سیستم ریفرمینگ بیوگاز خورشیدی استفاده می‌شود، شامل ۶۵ درصد متان و ۳۵ درصد دی‌اکسید کربن می‌باشد. سایر اطلاعات ورودی سیستم در جدول ۳

خلاصه شده است. فرضیات در نظر گرفته شده برای تحلیل انرژی سیستم به صورت زیر است:

- کلیه اجزای سیستم در شرایط پایا کار کرده و از اتلاف حرارت، انرژی جنبشی و پتانسیل و افت فشار برای کلیه اجزاء صرف نظر می‌شود.
- نسبت فشار در پمپ (r_p) برابر ۲ در نظر گرفته می‌شود.
- از تغییرات انرژی شیمیایی در پیش گرم‌کن‌ها، مخلوط کننده و تبخیر کننده صرف نظر می‌شود.

۴-۳- نتایج تحلیل انرژی و انرژی کل سیستم

با استفاده از مقادیر ورودی در نظر گرفته شده در جدول ۳، سیستم ریفرمینگ بیوگاز خورشیدی در نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۲ و دی‌اکسید کربن به متان برابر ۰/۵ تحلیل شده و خواص ترمودینامیکی نقاط مختلف سیستم در جدول ۴ خلاصه شده است. همچنین در جدول ۵ نوع ترکیبات و کسر مولی جریان‌ها در نقاط مختلف سیستم تعیین شده است. در ادامه بررسی و تحلیل انرژی سیستم ریفرمینگ بیوگاز خورشیدی نشان داده شده در شکل ۱، جهت نشان داده عملکرد هریک از اجزاء سیستم (حجم کنترل) بازده انرژی برای کلیه اجزاء تعیین شده و نیز جهت شناسایی عوامل ناکارآمد و بهبود کل سیستم، میزان تخریب انرژی اجزای سیستم به صورت دیاگرام گراسمن نشان داده شده است. در جدول ۶، بازده انرژی برای تمامی اجزاء سیستم در دما و فشار راکتور به ترتیب ۹۸۰ K، ۹۸/۵ Kpa و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۲ و نسبت دی‌اکسید کربن به متان برابر ۰/۵ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۶، بازده انرژی پمپ به دلیل اختلاف دمای کمتر جریان ورودی و خروجی در آن و همچنین کار مصرفی کمتر، بیشترین و بازده انرژی راکتور کمترین می‌باشد.

$$\dot{E}x_{Q,vap} = \dot{Q}_{vap} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (27)$$

در روابط فوق T و $T_{Solar\ source}$ به ترتیب دمای منبع خورشیدی در راکتور و دمای منبع خارجی در تبخیر کننده می‌باشد. همچنین انرژی ورودی مخلوط بیوگاز، آب از روابط زیر بدست می‌آید.

$$\dot{E}x_{biogas} = \dot{m}_{biogas} \cdot \dot{E}x_{tot[1]} \quad (28)$$

$$\dot{E}x_{water} = \dot{m}_{water} \cdot \dot{E}x_{tot[3]} \quad (29)$$

به این ترتیب بازده انرژی کل سیستم از رابطه (۳۰) بدست می‌آید:

بازده انرژی سیستم [۳۹]:

$$\eta_{exergy,system} = \frac{\dot{E}x_{H_2}}{\dot{E}x_{biogas} + \dot{E}x_{water} + \dot{E}x_{Q,Reactor} + \dot{E}x_{Q,vap} + \dot{W}_p} \quad (30)$$

به ترتیب $\dot{E}x_{Q,vap}$ ، $\dot{E}x_{Q,Reactor}$ ، $\dot{E}x_{water}$ ، $\dot{E}x_{biogas}$ ، $\dot{E}x_{H_2}$ کل انرژی هیدروژن در خروجی سیستم (جریان ۱۲)، انرژی ورودی بیوگاز و آب (جریان های ۳، ۱) و انرژی ورودی ناشی انتقال گرما در راکتور و تبخیر کننده می‌باشند. در جدول ۱ کلیه روابط انرژی و انرژی برای همه حجم کنترل‌ها خلاصه شده است.

۴-۴- بحث و بررسی نتایج

۴-۱- اعتبار سنجی نتایج

در این بخش، نتایج بدست آمده در این مدل سازی در دماهای مختلف، برای درصد تبدیل متان و دی‌اکسید کربن و میزان تولید هیدروژن با مرجع [۱۵] در جدول ۲ اعتبار سنجی شده است. نتایج نشان دهنده انطباق خوبی بین پارامترهای محاسبه شده در کار حاضر و مراجع معتبر دارد.

جدول ۲- اعتبارسنجی نتایج تاثیر دما بر روی درصد تبدیل متان و دی اکسید کربن و میزان تولید هیدروژن به ازای واحد مول متان

الف) مدل حاضر (ب) مرجع [۱۵]											
۶۷۵			۶۵۰			۶۲۵			۶۰۰		
درصد اختلا ف (%)	(ب)	(الف)	درصد اختلاف (%)	(ب)	(الف)	درصد اختلاف (%)	(ب)	(الف)	درصد اختلاف (%)	(ب)	(الف)
۰/۲۲	۹۴/۵	۹۴/۷	۰/۶۵	۹۱/۲	۹۱/۸	۱/۷۲	۸۲/۴	۸۳/۸۵	۲/۳۴	۷۳/۱	۷۴/۷۸
۵/۸۱	-۰/۹۱	-۰/۸۶	۱/۰۹	-۵/۴۱	-۵/۴۷	۵/۴۶	-۱۱/۲	-۱۰/۵۹	۱/۶۸	-۱۵/۷۲	-۱۵/۴۶
۰/۳۵	۲/۸۳	۲/۸۴	۱/۰۸	۲/۷۹	۲/۷۶	۰/۷۷	۲/۵۹	۲/۶۱	۱/۶۷	۲/۳۵	۲/۳۹

همچنین در شکل ۲ به منظور نشان دادن استفاده از انرژی ورودی و تخریب آن و بدست آوردن انرژی محصول هیدروژن از دیاگرام گراسمن استفاده شده است. مشاهده می شود که انرژی تلف شده در راکتور بیشترین سهم را در انرژی تلف شده کل سیستم دارد. در راکتور به دلیل انتقال گرما از منبع خورشیدی و همچنین انجام واکنش های شیمیایی فرایند ریفرمینگ بخار آب بیوگاز و

جدول ۳- اطلاعات ورودی برای تحلیل سیستم

پارامتر	مقدار
ترکیب مخلوط بیوگاز [۱۵]	۳۵ % CO ₂ - ۶۵ % CH ₄
دما و واکنش ریفرمینگ بخار آب بیوگاز (°C)	۸۰۰
فشار واکنش راکتور (bar) [۴۱]	۶۸۹/۵
نسبت مولی بخار آب به کربن (S _C) [۴۱]	۲
نسبت مولی دی اکسید کربن به متان [۱۶]	۰/۵
توان گرمایی لازم برای راکتور (KW)	۱۰۰۰
بازده آیزنتروپیک پمپ [۳۹]	۰/۸۵
نسبت مولی بخار آب به کربن (S _C)	۲
حداقل اختلاف دما در پیش گرمکن ها و رکپراتور (°C)	۲۰

از آنجا که فرایند تبادل گرما و واکنش های شیمیایی توأم با تولید آنتروپی می باشد، بنابراین موجب افزایش انرژی تلف شده می شود. انرژی تلف شده در پمپ نیز به دلیل کار مصرفی کمتر، کمترین سهم را در انرژی تلف شده اجزاء دارد. باتوجه به دیاگرام، حدود ۱۰٪ از انرژی ورودی مربوط به انرژی محصول هیدروژن می باشد.

۴-۵- مطالعه پارمتری

از عوامل مؤثر بر سیستم ریفرمینگ بیوگاز خورشیدی، دمای واکنش و نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در مخلوط بیوگاز می باشد که بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و انرژی کل سیستم اثر می گذارد. در شکل ۳، اثر تغییر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان از ۰/۵ تا ۱/۵ در دماهای مختلف و نسبت مولی بخار آب به متان $S_C = 2$ در فشار ۱ bar را نشان می دهد. با تغییر این نسبت در دماهای پایین تر از ۹۰۰ K تغییر چندانی در مول هیدروژن تولیدی مشاهده نمی شود و با افزایش این نسبت در دماهای بالاتر از ۹۰۰ K مول هیدروژن تولیدی تغییر می کند و این تغییر در دماهای بالا را می توان به این صورت توجیه کرد که با توجه به گرماگیر بودن واکنش (SMR) و (CMR) و در نتیجه افزایش دمای واکنش میزان تولید هیدروژن تغییر می کند. در نسبت های مولی کمتر، مول متان بیشتری با توجه به معادله (۲) (CMR) در واکنش با دی اکسید کربن شرکت کرده و در نتیجه با افزایش نسبت دی اکسید کربن به متان به دلیل کمتر بودن مول متان در مخلوط بیوگاز میزان تولید هیدروژن کمتر می شود و در شکل ۳، در دمای ۱۰۳۵ K میزان تولید هیدروژن به مقدار بیشینه خود برابر ۲/۹ مول می رسد، به دلیل اینکه در دماهای بالاتر از این دما با توجه به گرماده بودن واکنش WGS معادله (۳)، تعادل در جهت واکنش دهنده ها پیش رفته و میزان تولید هیدروژن کاهش می یابد. در نتیجه در دماهای مختلف به ازای نسبت مولی دی اکسید کربن به متان برابر ۰/۵، میزان تولید هیدروژن بیشترین است.

در شکل های ۴ و ۵ اثر تغییر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان بین ۰/۵ تا ۱/۵، در مخلوط بیوگاز بر روی بازده انرژی و انرژی کل سیستم برای دماهای مختلف و $S_C = 2$ در فشار راکتور ۱ bar بررسی می شود. با توجه به شکل ۴، با افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در دماهای پایین تر از ۹۰۰ K، همان طوری که قبلاً گفته (شکل ۳) میزان تولید هیدروژن کمتر بوده، در نتیجه تغییر چندانی در بازده انرژی کل سیستم مشاهده نمی شود. اما در دماهای بالا با افزایش این نسبت

جدول ۴- خواص ترمودینامیکی و دبی جرمی محاسبه شده برای نقاط مختلف سیستم ریفرمینگ بیوگاز خورشیدی

اگزرژی کل $\dot{E}x^{tot} (KW)$	اگزرژی شیمیایی $\dot{E}x^{ch} (KW)$	اگزرژی فیزیکی $\dot{E}x^{ph} (KW)$	آنترپپی (S) (KJ/K. sec)	آنتالپی (H) (KW)	دبی جرمی (m) (Kg/s)	فشار (Kpa)	دما (°C)	جریان
۴۰۵۶	۴۰۳۳	۲۳۳۸	-۰٫۰۷۸۶	-۳۶۱٫۷	۰٫۰۷۷۸	۶۹۸٫۵	۲۵	۱
۴۰۶۰	۴۰۳۳	۲۷۰٫۸	-۰٫۰۱۵۰۶	-۳۳۹٫۱	۰٫۰۷۷۸	۶۹۸٫۵	۱۴۵	۲
۸٫۸۲۷	۸٫۸۲۷	۰	۱٫۷۱	-۲۳۴۵	۰٫۱۷۴۷	۳۵۰	۲۵	۳
۸٫۸۲۷	۸٫۸۲۷	۰٫۰۰۰۴۹	۱٫۸۳	-۲۳۴۵	۰٫۱۷۴۷	۶۹۸٫۵	۲۵٫۳	۴
۵۶٫۳۹	۸٫۸۲۷	۵۰٫۶۶	۱٫۷۷	-۲۳۱۲	۰٫۱۷۴۷	۶۹۸٫۵	۱۲۵٫۳	۵
۶۳٫۱۲	۸٫۸۲۷	۵۴٫۳۹	۱٫۸۰	-۲۲۹۹	۰٫۱۷۴۷	۶۹۸٫۵	۱۶۴٫۴	۶
۴۲۰۵	۴۱۲۰	۸۴٫۹	۲٫۶۹۳	-۲۶۳۸	۰٫۲۵۲۵	۶۹۸٫۵	۱۵۸٫۵	۷
۴۳۸۲	۴۱۲۰	۲۶۱٫۱	۳٫۱۷۶	-۲۳۱۸	۰٫۲۵۲۵	۶۹۸٫۵	۶۶۰	۸
۵۰۹۰	۴۷۲۸	۳۶۱٫۷	۴٫۱۵۷	-۱۳۱۸	۰٫۲۵۲۵	۶۹۸٫۵	۷۱۰٫۲	۹
۴۸۹۶	۴۷۲۸	۱۷۶٫۹	۳٫۷۳۶	-۱۶۳۷	۰٫۲۵۲۵	۶۹۸٫۵	۲۹۴٫۷	۱۰
۴۸۵۸	۴۷۲۸	۱۲۹٫۵	۳٫۵۴۶	-۱۷۳۲	۰٫۲۵۲۵	۶۹۸٫۵	۱۶۵	۱۱
۴۸۴۹	۴۷۲۸	۱۲۰٫۲	۳٫۴۶۶	-۱۷۶۵	۰٫۲۵۲۵	۶۹۸٫۵	۱۱۹٫۵	۱۲
۴۸۴۰	۴۷۲۸	۱۱۱٫۸	۳٫۳۱۶	-۱۸۱۸	۰٫۲۵۲۵	۶۹۸٫۵	۴۵	۱۳

جدول ۶- بازده اگزرژی هریک از اجزای سیستم

اجزا (حجم کنترل)	بازده اگزرجتیک (%)
پیش گرمکن متان	۰٫۹۴۲
پیش گرمکن آب	۰٫۹۵۱
پمپ	۰٫۹۸۵
تبخیر کننده	۰٫۸۵۴
رکپراتور	۰٫۹۰۳
راکتور	۰٫۷۵۶

بازده انرژی تغییر می‌کند. و این تغییر به دلیل آن است که با افزایش دما به توجه به معادله (۱) و (۲)، شرایط دمایی مناسب انجام واکنش ریفرمینگ بخار آب بیوگاز فراهم شده و مول هیدروژن بیشتری تولید می‌شود و متناسب با آن بازده انرژی سیستم افزایش می‌یابد. افزایش بیش از حد دما تأثیر منفی بر روی میزان تولید هیدروژن داشته و در نتیجه بازده انرژی کل سیستم کاهش می‌یابد. در شکل ۵، روند مشابهی برای تغییر بازده اگزرژی کل سیستم در اثر تغییر این نسبت مشاهده می‌شود.

جدول ۵- نوع ترکیبات جریان ها در نقاط مختلف سیستم

جریان و ترکیبات	y_i (Molar Fraction) کسر مولی				
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
بیوگاز ۱-۲		۰٫۶۵		۰٫۳۵	
بخار آب ۳-۶					۱٫۰
واکنش دهنده ۷-۸		۰٫۲۶		۰٫۱۳۳	۰٫۶
محصولات ۹-۱۳	۰٫۵۱	۰٫۰۰۶	۰٫۱۷	۰٫۰۸۲	۰٫۲۲



شکل ۲- دیاگرام گراسمن

در این تحقیق، تحلیل انرژی و انرژی و اگزرژی سیستم ریفرمینگ بخار آب بیوگاز خورشیدی جهت تولید هیدروژن بررسی شد. همچنین اثر پارامترهای مختلف سیستم از قبیل دما، فشار، نسبت مولی بخار آب به کربن و نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در مخلوط بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و اگزرژی کل سیستم مورد ارزیابی قرار داده شد. نتایج مهمی که در این تحقیق حاصل شده به صورت زیر خلاصه شده است:

- اگزرژی تلف شده در راکتور بیشترین سهم را در اگزرژی تلف شده کل سیستم دارد.

- بیشترین میزان تولید هیدروژن در این سیستم مورد بررسی، در شرایطی که $S_c = 2$ و نسبت مولی دی اکسید کربن به متان برابر 0.5 ، دمای 1035 K و فشار 1 bar می باشد، $2/9$ مول به ازای هر مول متان بدست آمد.

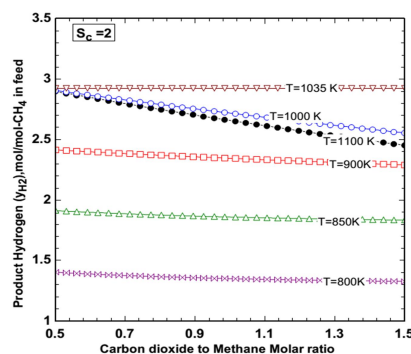
- برای بهترین حالت سیستم، بیشترین بازده انرژی و اگزرژی کل سیستم به ترتیب برابر 52% و 42% حاصل شده است.

- با افزایش دمای واکنش در یک نسبت مولی ثابت بخار آب به کربن و نسبت مولی ثابت کربن دی اکسید به متان در مخلوط بیوگاز در فشار اتمسفر، ابتدا میزان تولید هیدروژن به مقدار بیشینه خود رسیده و افزایش بیش از حد دما تأثیر منفی بر روی میزان تولید هیدروژن دارد. همچنین با افزایش نسبت مولی بخار آب به کربن در یک دمای معین، تولید هیدروژن بیشتر می شود. روند مشابهی بر اثر تغییر دما و نسبت مولی بخار آب به کربن، بر روی بازده انرژی و اگزرژی کل سیستم حاصل شده است.

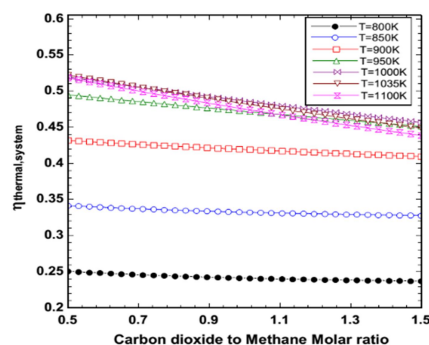
- با افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان در مخلوط بیوگاز در دماهای پایین تغییر چندانی در میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و اگزرژی حاصل نشده است و در دماهای بالا تغییر این نسبت، باعث کاهش تولید هیدروژن به ازای هر مول متان و در نتیجه بازده انرژی و اگزرژی کل سیستم کاهش می یابد.

۷-مراجع

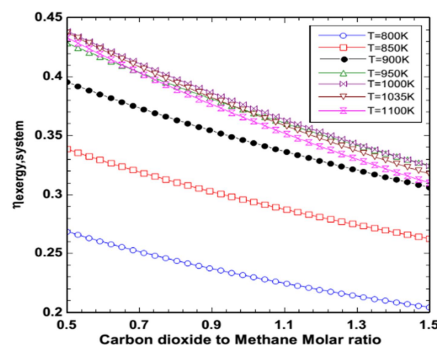
- [1] Balat M., Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 33, pp. 4013–4029, 2008.
- [2] Winter C. J., Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 1–52, 2009.
- [3] Dincer I., Hydrogen and Fuel Cell Systems, Advanced Power Generation Systems, pp. 143–198, 2014.
- [4] 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.
- [5] Braga L.B., Silveira J.L., Evaristo S.M., Tuna C., Machin E.B., Pedroso D.T., Hydrogen production by biogas steam reforming: a technical, economic and ecological analysis, Ren Sust Energy Rev, vol. 28, pp. 6166–6173, 2013.
- [6] Kolbitsch P., Pfeifer C., Hofbauer H., "Catalytic steam reforming of model biogas", Fuel, vol. 87, pp. 701–706, 2008.
- [7] Edelman W., Biogas production and usage Energy from biomass: basic principles, technologies and processes, Springer, Germany, 2001.



شکل ۳- اثر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان بر میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان در دماهای مختلف و فشار 1 bar



شکل ۴- اثر نسبت مولی دی اکسید کربن به متان بر روی بازده انرژی کل سیستم در دماهای مختلف و $S_c = 2$ و فشار 1 bar



شکل ۵- اثر نسبت مولی کربن دی اکسید به متان بر روی بازده اگزرژی کل سیستم در دماهای مختلف و $S_c = 2$ و فشار 1 bar

با این تفاوت که در دماهای مختلف، با افزایش نسبت مولی دی اکسید کربن به متان بازه تغییرات بازده اگزرژی بیشتر از بازده انرژی کل سیستم می باشد. بیشترین بازده انرژی و اگزرژی در نسبت مولی دی اکسید کربن به متان برابر 0.5 و در دمای 1035 K به ترتیب برابر 52% و 42% بدست می آید.

- [25] Hiblot H., Ziegler-Devin I., Fournet R., Glaude P.A., Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 18329-18338, 2016.
- [26] Grobmann K., Treiber P., Karl J., Steam methane reforming at low S/C ratios for power-to-gas applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 1-9, 2016.
- [27] Jang W.J., Jeong D.W., Shim J.O., Kim H. M., Roh H.S., Son I. H., Lee S. J., Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application, *Int. J. Applied Energy*, vol. 173, pp. 81-90, 2016.
- [28] Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S., Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor, *Int. J. Membrane Science*, vol. 522, pp. 343-350, 2017.
- [29] Tsai T.I., Troskialina L., Majewski A., Steinberger-Wilkens R., Methane internal reforming in solid oxide fuel cells with anode off-gas recirculation, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 553-561, 2016.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Gucci L., and Erdohelyi A., Catalysis for alternative energy generation, Springer, New York, 2012.
- [34] Rahimpour M.R., Dehnavi M.R., Allahgholipour F., Iranshahi D., and Jekar S.M., Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: a review, *Appl Energy*, vol. 99, pp. 496-512, 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 Dev*, vol. 90, pp. 1956-1968, 2012.
- [36] Sun S., Yan W., Sun P., and Chen J., Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production, *Energy*, vol. 44, pp. 911-924, 2012.
- [37] Klein S., and Nellis G., Thermodynamics, Cambridge University press, New York, 2012.
- [38] 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.
- [39] Rabbani M., and 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.
- [40] Szargut J., Morris D.R., and Steward F.R., Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes, Hemisphere, New York, 1988.
- [41] R. Wegeng, Diver R., and Humble P. Second law analysis of a solar methane reforming system, *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1248-1258, 2014.
- [8] 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.
- [9] Udengaard N.R., Hydrogen production by steam reforming of hydrocarbons, *Am Chem Soc Div Fuel Chem*, vol. 49, pp. 1-6, 2004.
- [10] Gutierrez Ortiz F.J., Ollero P., Serrera A., and Galera S., "An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 209-226, 2012.
- [11] Bejan A., Tsatsaronis G., Moran M., Thermal design and optimization, John Wiley & Ny, Inc., New York, 1996.
- [12] Chang Alex C.C., and Lee K.Y., Biogas reforming by the honeycomb reactor for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 1-8, 2015.
- [13] Cipiti F., Barbera O., Briguglio N., Giaccoppo 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.
- [14] Hajjaji N., Martinez S., Trably 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.
- [15] 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.
- [16] Zhu X., Li K., Liu J.L., Li X.S., and Zhu A.M., Effect of CO₂/CH₄ ratio on biogas reforming with added O₂ through an unique spark-shade plasma, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 1-7, 2014.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Cohce 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.
- [20] Khoatnat Nikoo M., and Amina N.A.S., Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 678-691, 2011.
- [21] Aydinoglu S., Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 12821-12828, 2010.
- [22] Cheina R.Y., Chenb Y.C., Yuc C.T., and Chungd J.N., Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 26, pp. 617-629, 2015.
- [23] Simpson A. P., and Lutz A. E., Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4811-4820, 2007.
- [24] 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.