

# بررسی عملکرد کاتالیست صنعتی فرایند ریفرمینگ بخار آب با متان در شرایط گوناگون

علی صابری مقدم\*<sup>+</sup>، علی نوذری

دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، تولید هیدروژن با استفاده از فرایند ریفرمینگ بخار آب با متان به وسیله کاتالیست صنعتی نیکل بر پایه آلومینا بررسی شد. این فرایند در صنعت در دمای  $750-900^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود. به منظور کاهش مصرف انرژی، توسعه کاتالیست‌هایی برای کاهش دمای عملیاتی مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین بررسی عملکرد کاتالیست صنعتی و شناخت علت‌های غیر فعال شدن آن در شرایط گوناگون و به‌ویژه در دمای کم اهمیت زیادی دارد که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. از آنالیز CHN برای به دست آوردن مقدار کربن موجود در کاتالیست پس از فرایند و از آنالیز XRD و رابطه شیرر برای بررسی سینترینگ کاتالیست استفاده شد. در طی مدت آزمایش، تبدیل متان در دماهای  $750^{\circ}\text{C}$  و  $850^{\circ}\text{C}$  به تقریب ثابت و به ترتیب  $75.8$  و  $84.4$  بود، ولی در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  تبدیل متان روند کاهشی داشت. درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن با افزایش دما، افزایش یافت، ولی پس از دمای  $750^{\circ}\text{C}$ ، شیب درصد مولی هیدروژن نسبت به درصد تبدیل متان کاهش یافت. از نظر تولید هیدروژن و درصد تبدیل متان، مناسب‌ترین دما  $750^{\circ}\text{C}$  بود و با افزایش دما بیش از این مقدار، بازده تولید هیدروژن تغییر محسوسی نداشت و از سویی انتخاب پذیری CO افزایش یافت که دلخواه نیست. با افزایش نسبت بخار به متان، تبدیل متان در دماهای گوناگون با شیب کم افزایش و انتخاب پذیری CO کاهش یافت. با کاهش اندازه ذره‌های کاتالیست، تبدیل متان افزایش پیدا کرد. در طول مدت آزمایش با افزایش دما، مقدار کربن رسوب کرده روی کاتالیست کاهش یافت. با بررسی کاتالیست استفاده شده در صنعت دیده شد که عامل غیر فعال شدن کاتالیست با سینترینگ نسبت به غیر فعال شدن توسط رسوب کربن نقش مؤثرتری دارد.

**واژه‌های کلیدی:** تولید هیدروژن؛ ریفرمینگ بخار آب با متان؛ کاتالیست  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ؛ تبدیل متان.

**KEYWORDS:** Hydrogen production; Steam reforming of methane;  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst; Methane conversion.

## مقدمه

فسیلی وجود ندارد. در نتیجه سوخت‌های فسیلی را نمی‌توان به سرعت از چرخه انرژی حذف کرد. تولید سوخت‌های پاک مانند هیدروژن با استفاده از سوخت‌های فسیلی می‌تواند اثرهای ناخوشایند استفاده مستقیم از سوخت‌های فسیلی را کاهش دهد و همچنین

کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی برای سلامتی انسان‌ها و حفظ محیط زیست بسیار ضروری است، در حالی که تقاضا برای مصرف انرژی، به دلیل رشد جمعیت و گسترش صنایع به صورت پیوسته افزایش می‌یابد و هیچ جایگزین فوری برای سوخت‌های

\*E-mail: articlemut@gmail.com

\*عهده دار مکاتبات

عیب‌های دمای بالا عبارتند از: (۱) افزایش احتمال سینترینگ، (۲) افزایش هزینه‌های اقتصادی (تولید بخار، مصرف زیاد سوخت و طراحی پیچیده کوره)، (۳) افزایش نگرانی‌های ایمنی فرایند به‌ویژه در حضور هیدروژن، (۴) افزایش احتمال رسوب کربن گرافیتی. یک راه‌حل جایگزین برای حل این مشکل‌ها، استفاده از کاتالیست‌هایی است که در دمای بین ۵۰۰-۶۰۰°C فعال هستند و دچار مسمومیت‌های رایج (رسوب کربن، اکسایش نیکل) نمی‌شوند و همچنین واکنش تبدیل متان را با کم‌ترین میزان تشکیل کربن انجام می‌دهند.

سه عامل ترمودینامیک، سینتیک و غیر فعال شدن کاتالیست بر درصد تبدیل نهایی این واکنش‌ها در شرایط گوناگون تأثیر می‌گذارند. با توجه به اینکه مقدار هیدروژن از واکنش‌های (۱) و (۳) بیش‌تر از واکنش (۲) است، از نظر ترمودینامیک، افزایش دما با توجه به گرماگیر بودن واکنش‌های (۱) و (۳)، به سود تولید هیدروژن می‌باشد. از نظر سینتیکی کاتالیست‌های گوناگونی در منابع معرفی شده‌اند که در دماهای متوسط (۵۰۰-۶۰۰°C) فعالیت مناسب و در نتیجه تبدیل قابل‌پذیرشی از متان ارائه می‌دهند. جدول ۱ نتیجه‌های برخی از این منابع را در مورد کاتالیست‌های نیکل نشان می‌دهد.

افزون بر موردهای جدول ۱ کاتالیست‌های دیگری نیز به عنوان کاتالیست‌های مقاوم در دمای کم در مقاله‌ها مطرح شده‌اند. به عنوان نمونه حلبی و همکاران نشان دادند که کاتالیست  $Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$  در دمای بین ۴۷۵°C تا ۶۲۵°C مقاومت خوبی در برابر عامل‌های غیر فعال شدن دارد [۱۶]. همچنین سوریا و همکاران نشان دادند که کاتالیست  $Ru/ZrO_2-La_2O_3$  تبدیل و فعالیت مناسبی برای فرایند همزمان ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ کربن دی‌اکسید با متان در دمای کم دارد [۱۷]. /نجلی و همکاران کاتالیست‌های تازه‌ای که بر پایه نیکل، فلزهای نجیب و مواد چند فلزی برای فرایند ریفرمینگ بخار آب با متان در دمای کم ارائه شده است را به صورت مقاله مروری جمع‌بندی کرده‌اند [۱۸].

از نظر غیر فعال شدن، عامل‌های گوناگونی برای کاتالیست این فرایند عنوان شده است. از مهم‌ترین این عامل‌های می‌توان به سینترینگ، رسوب کربن، اکسید شدن نیکل و مسموم شدن با گوگرد را نام برد [۹]. سینترینگ به طور عمده در دماهای بالاتر از  $0.5T_m$  (دمای ذوب فلز به کلین) اتفاق می‌افتد [۹].

ارزش افزوده‌ی بیش‌تری از نظر اقتصادی و همچنین مقدار انرژی ارائه دهد [۱].

ریفرمینگ هیدروکربن‌ها با بخار آب چندین سال است که به عنوان فرآیند اصلی برای تولید هیدروژن و گاز سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. در بین تمام منابع موجود به منظور تولید هیدروژن، متان به دلیل فراوان بودن، پاک بودن (درصد بالای هیدروژن در مولکول) و سادگی تبدیل به هیدروژن، به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. متان توسط فرایندهایی مانند گوگردزایی، حذف هالیدها و پیش ریفرمینگ از گاز طبیعی به‌دست می‌آید. ریفرمینگ بخار آب با متان بر روی کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا یکی از معمول‌ترین فرایندها برای تولید هیدروژن و گاز سنتز است [۱].

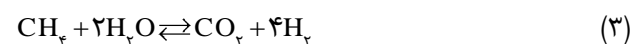
ریفرمینگ بخار آب با متان شامل سه واکنش برگشت پذیر است که دو واکنش آن به شدت گرماگیر و یک واکنش آن گرمازا می‌باشد. معادله‌های (۱) تا (۳) واکنش‌های این فرایند را نشان می‌دهند [۴]. کاتالیست متعارف برای انجام این واکنش‌ها، شامل ۲۵-۱۰ درصد اکسید نیکل و ۹۰-۷۵ درصد آلومینا است. شکل معمول کاتالیست به صورت استوانه‌هایی به قطر ۲۰-۱۰ mm با یک یا چند مجرا در راستای شعاعی است. در صنعت، واکنش در بازه‌ی دمایی ۷۵۰-۹۰۰°C و در بازه‌ی فشاری ۴۰-۵ bar انجام می‌شود [۱]. مقاله‌های بسیاری بخش‌های گوناگون این فرایند را مدل‌سازی کرده‌اند [۵-۷]. هر چند تبدیل تعادلی واکنش در فشار پایین بیش‌تر است، ولی فشار عملیاتی به طور معمول توسط تجهیزهای پایین دستی واحد تعیین می‌شود. همچنین حجم تجهیزها با افزایش فشار کاهش می‌یابد که از نظر اقتصادی بسیار مهم تلقی می‌شود [۸].



$$\Delta H_{T_{98}}^{\circ} = +20.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{T_{98}}^{\circ} = -41 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{T_{98}}^{\circ} = +165 \text{ kJ/mol}$$

دمای بالا برای انجام این فرایند برتری‌ها و عیب‌های ویژه خود را دارد. مزایای آن در سامانه‌های رایج، تبدیل بیش‌تر متان و کاهش احتمال مسموم شدن با گوگرد و اکسایش فلز است [۹].

جدول ۱- عملکرد کاتالیست نیکل با پایه‌های گوناگون در دماهای متوسط

ردیف	کاتالیست	دما (°C)	نسبت بخار به کربن	درصد تبدیل متان	مرجع
۱	Ni/SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۶۰۰	۳/۵	۷۰	[۱۰]
۲	Ni/Ce <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	۵۰۰	۲	۱۰	[۱۱]
۳	Ni/Ce-ZrO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵۰۰	۲/۹۸	۴۵	[۱۲]
۴	Ni/MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵۰۰	۳	۶۵	[۱۳]
۵	Ni/ZrO <sub>2</sub>	۶۵۰	۳	۷۵	[۱۴]
۶	Ni/ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۶۵۰	۳	۷۹	[۱۴]
۷	Ni-Zn-Al	۶۰۰	۳	۹۲	[۱۵]

فهم درست از عملکرد و علل غیر فعال شدن کاتالیست صنعتی در شرایط گوناگون است که در مقاله‌ها کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این پژوهش بررسی عملکرد کاتالیست رایج فرایند ریفرمینگ بخار با متان (نیکل بر پایه آلومینا) در دماهای گوناگون (۸۵۰-۵۵۰ °C) است. محاسبه پایداری کاتالیست، بررسی اثر دما، بررسی اثر نسبت خوراک ورودی و تأثیر اندازه ذره‌های کاتالیست در فرایند ریفرمینگ بخار با متان در این پژوهش مورد مطالعه قرار می‌گیرد. همچنین انتخاب‌پذیری کاتالیست برای تبدیل مواد گوناگون مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین با بررسی علت‌های غیر فعال شدن کاتالیست استفاده شده در صنعت، شناخت بهتری از عملکرد این کاتالیست در شرایط موجود در صنعت به دست می‌آید. در واقع با شناخت درست از عملکرد کاتالیست صنعتی، که نتیجه‌های مناسبی در شرایط متعارف ارائه داده است، مسیر توسعه کاتالیست‌های این فرایند هموارتر می‌شود.

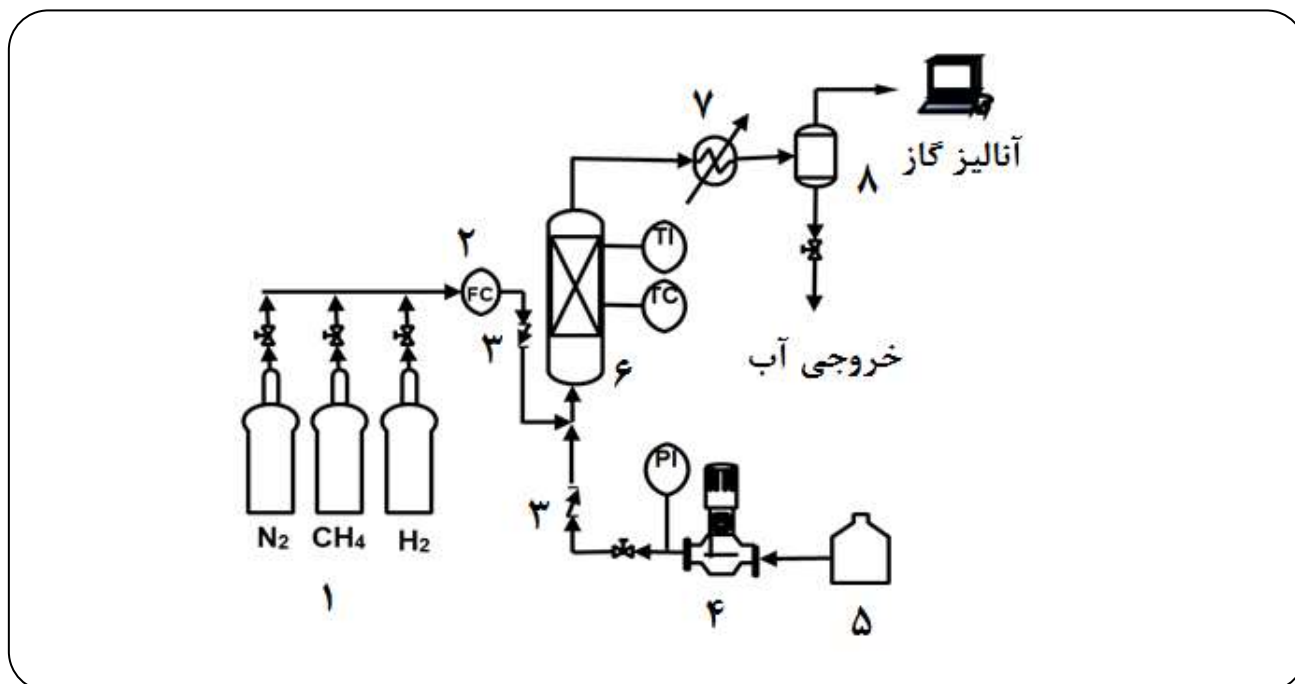
### بخش تجربی

شکل ۱ نمای کلی از سامانه ریفرمینگ بخار آب با متان را نشان می‌دهد. در این پژوهش ریفرمینگ بخار آب با گاز متان در حضور کاتالیست صنعتی نیکل بر پایه آلومینا انجام شده است. کاتالیست از پالایشگاه تهران تهیه شده است. این کاتالیست در فشار ۲۵ بار، دمای ۷۵۰ °C و نسبت بخار به متان حدود ۳ در پالایشگاه تهران مورد استفاده قرار می‌گیرد و درصد تبدیل متان در این شرایط در حدود ۷۵٪ می‌باشد. نتیجه آنالیز ICP نشان داد که این کاتالیست شامل ۱۱٪ نیکل، مقدار کمی MgO به عنوان بهبود دهنده و باقی مانده آلومینا می‌باشد. در آزمایش‌های انجام شده

دمای ذوب نیکل K ۱۷۲۶ است [۱۹]. در فرایند ریفرمینگ بخار آب با متان سه نوع کربن ممکن است تشکیل شود. نوع اول (C<sub>α</sub>) یا کربید کربن بسیار واکنش پذیر است. این کربن در طول فرایند به شکل کربن دی اکسید یا کربن منواکسید تبدیل می‌شود و یا کربن نوع دوم C<sub>β</sub> را تشکیل می‌دهد. کربن نوع ۲ نیز می‌تواند به شکل گازی تبدیل شود و یا داخل بلورهای نیکل نفوذ کرده و کربن رشته‌ای را تشکیل دهد<sup>(۱)</sup>. کربن رشته‌ای روی سطوح کاتالیست رسوب می‌کند و باعث غیر فعال شدن کاتالیست می‌شود. نوع سوم (C<sub>γ</sub>) کربن گرافیتی است که کمترین واکنش پذیری و بیش‌ترین تأثیر در غیر فعال سازی کاتالیست را دارد. به‌طور عموم در دماهای کم (زیر ۵۰۰ °C) کربن نوع اول در دماهای متوسط (بیش‌تر از ۴۵۰ °C) کربن نوع دوم و دماهای بالا (بیش‌تر از ۶۰۰ °C) کربن نوع سوم تشکیل می‌شود [۲۰، ۹]. بیش‌تر برای جلوگیری از تشکیل کربن میزان بخار را بیش از نسبت استوکیومتری به راکتور تزریق می‌کنند. مقدارهای زیاد بخار ممکن است باعث اکسید شدن کاتالیست و در نتیجه غیر فعال شدن کاتالیست شود [۹]. گوگرد یکی از بدترین سم‌ها برای فرایندهای ریفرمینگ کاتالیستی است. در واحدهای صنعتی پیش از راکتور ریفرمینگ گوگرد خوراک از آن حذف می‌شود [۱].

همان‌گونه که در جدول ۱ بیان شد، کاهش دمای عملیاتی راکتور ریفرمینگ به منظور کاهش مصرف انرژی در چند سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین با توجه به بحث‌های مطرح شده، عامل‌های گوناگونی با کاهش دما بر روی عملکرد کاتالیست اثر گذار است. به نظر می‌رسد قدم نخست به منظور توسعه کاتالیست‌های مقاوم در برابر عامل‌های غیر فعال‌سازی،

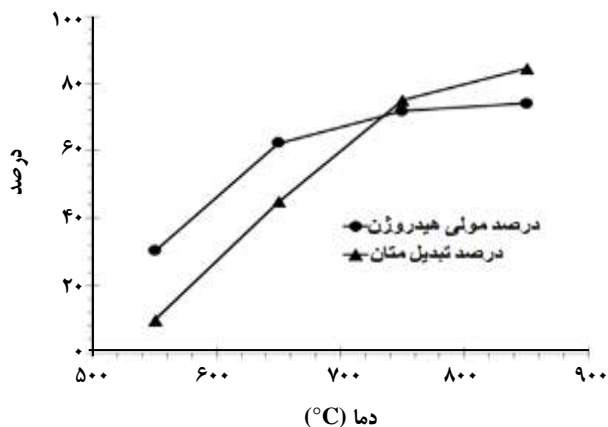
(۱) Whisker



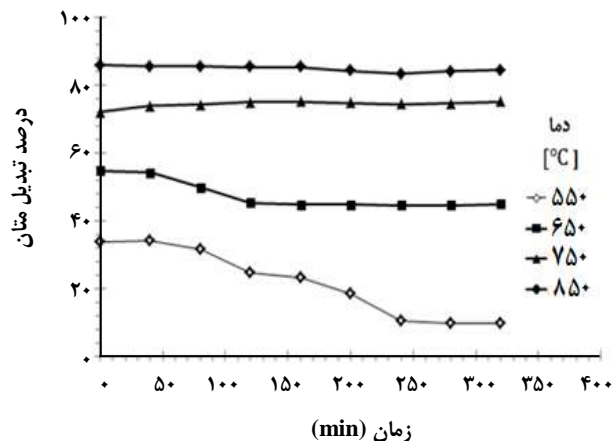
جدول ۱- نمایی از سامانه ریفرمینگ بخار آب با گاز طبیعی، ۱- کپسول‌های گاز، ۲- کنترل کننده شدت جریان، ۳- شیر یک طرفه، ۴- پمپ سوزنی، ۵- مخزن آب- ۶- کوره و راکتور ریفرمینگ، ۷- مبدل گرمایی، ۸- جداکننده فازی

کروماتوگرافی گازی (Iran GC, GC-2552) شده و درصد هر گاز در مخلوط بررسی می‌شد  
جنس لوله‌ای که بستر کاتالیستی در آن قرار دارد از فولاد ضد زنگ ۳۱۶ با قطر یک - دوم اینچ است که برای هر آزمایش ۱ گرم کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا با اندازه ذره‌های ۱ mm در آن بارگذاری می‌شود. دمای بستر کاتالیستی توسط کوره تنظیم می‌شد. همچنین یک ترموکوپل نوع K در خروجی بستر، دمای گازهای خروجی را نشان می‌داد. تمامی آزمایش‌ها در فشار اتمسفری انجام شد. برای آنالیز گازهای متان، کربن دی اکسید و کربن منواکسید با دستگاه کروماتوگراف گازی از ستون Propack Q، آشکارساز FID به همراه یک متانایزر و گاز حمل کننده هیدروژن در دمای ستون  $50^{\circ}\text{C}$  استفاده شد. همچنین گاز هیدروژن در دستگاه کروماتوگرافی گازی با استفاده از ستون غربال مولکولی 5A، آشکارساز TCD و گاز حامل آرگون در دمای ستون  $50^{\circ}\text{C}$  آنالیز شد. برای اطمینان از درستی داده‌های به دست آمده از کروماتوگرافی گازی، هر آزمایش دوبار یا بیش‌تر تکرار شد. اگر اختلاف معنی‌داری در نتیجه‌ها به دست آمده می‌آمد، آزمایش دوباره تکرار می‌شد. داده‌های ارایه شده میانگین نتیجه‌ها آزمایش‌هایی هستند که با دقت انجام شده‌اند.

از خوراکی شامل گاز متان (با خلوص ۹۹/۹۵٪)، گاز هیدروژن (با خلوص ۹۹/۹۹٪) و گاز نیتروژن (با خلوص ۹۹٪) استفاده شد. به منظور راه اندازی سامانه و شستشو مسیر، گاز نیتروژن در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  از بستر کاتالیستی به مدت ۱ ساعت عبور می‌کرد. سپس به منظور فعال‌سازی کاتالیست، گاز هیدروژن در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت وارد بستر کاتالیستی می‌شد. سپس به منظور تأمین بخار آب مورد نیاز واکنش، پمپ سوزنی در شدت جریان مورد نظر تنظیم می‌شد. پس از چند دقیقه، شدت جریان متان توسط یک کنترل کننده شدت جریان (Alicat, MFC 1slpm) تنظیم می‌شد. آب و متان پیش از ورود به کوره با هم مخلوط شده و وارد ۲ متر لوله و ۷۰ cm بستر آلومینا در داخل کوره می‌شدند. پس از عبور این مخلوط از بستر آلومینا، بخار آب و متان به خوبی با هم مخلوط شده و وارد بستر کاتالیستی می‌شد. همچنین دمای بستر کاتالیستی در مقدار مشخص تنظیم می‌شود. دمای  $750^{\circ}\text{C}$  توسط سازنده کاتالیست توصیه شده است ولی در آزمایش‌های پژوهش حاضر به منظور ارزیابی کاتالیست، واکنش‌ها در بازه‌ی دمایی  $550^{\circ}\text{C}$  تا  $850^{\circ}\text{C}$  انجام شده است. خروجی راکتور از یک مبدل پوسته - لوله عبور کرده و در یک جداکننده فازی، آب از سایر گازها جدا می‌شد. سرانجام گاز به طور مستقیم وارد بخش



شکل ۳- نمودار تغییر درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن با دما در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار آب با متان (mole H<sub>2</sub>O/mole CH<sub>4</sub>=3).



شکل ۲- نمودار تغییر درصد تبدیل متان با زمان در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار آب با متان (mole H<sub>2</sub>O/mole CH<sub>4</sub>=3) در دماهای گوناگون.

### بررسی پایداری کاتالیست

به منظور ارزیابی غیر فعال شدن کاتالیست، آزمایش‌های پایداری در چهار دمای ۵۵۰ °C، ۶۵۰ °C، ۷۵۰ °C و ۸۵۰ °C انجام شد. برای هر آزمایش از کاتالیست‌های تازه استفاده شد. این آزمایش‌ها از دو نظر دارای اهمیت است: (۱) زمان درست داده برداری در هر دما مشخص می‌شود و (۲) غیر فعال شدن کاتالیست در دماهای متوسط (دمای ۵۵۰ °C و ۶۵۰ °C) در مقایسه به دماهای بالا (۷۵۰ °C و ۸۵۰ °C) بررسی می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های پایداری کاتالیست در شکل ۲ آورده شده است. همان‌گونه که از این شکل مشخص است، تبدیل متان در دمای ۷۵۰ °C و ۸۵۰ °C به تقریب ثابت و در دمای ۵۵۰ °C و ۶۵۰ °C در طول زمان آزمایش کاهش می‌یابد و سپس به مقداری مجانب می‌شود. میزان کاهش تبدیل در دمای ۶۵۰ °C نسبت به دمای ۵۵۰ °C کمتر است. همچنین میزان اختلاف درصد تبدیل نهایی بین دمای ۷۵۰ °C و ۸۵۰ °C نسبت به دمای ۷۵۰ °C و ۶۵۰ °C بسیار کمتر است.

### بررسی اثر دما

شکل ۳ نمودار تغییرهای درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن تولید شده را با دما نشان می‌دهد. با توجه به این شکل با افزایش دما، درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن، افزایش می‌یابد ولی بعد از دمای ۷۵۰ °C افزایش درصد مولی هیدروژن بسیار کند است و به سمت مقدار ثابتی میل می‌کند. در واقع در دماهای بالاتر از ۷۵۰ °C گرچه درصد تبدیل متان افزایش می‌یابد،

### نتیجه‌ها و بحث

در این بخش نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های گوناگون در واکنش ریفرمینگ بخار آب با متان ارائه و بحث می‌شود. پایداری کاتالیست، بررسی اثر دما، بررسی اثر نسبت خوراک‌ها و همچنین اثر اندازه ذره‌های کاتالیست مواردی هستند که به آن پرداخته می‌شود. به منظور مقایسه و همچنین ارزیابی بهتر کاتالیست صنعتی، یک نمونه از کاتالیست مستعمل نیز مورد آنالیز و بررسی قرار می‌گیرد. درصد تبدیل متان، درصد مولی هیدروژن، انتخاب پذیری CO و بازده تولید هیدروژن به ترتیب طبق روابط (۴) تا (۷) محاسبه شده‌اند [۳-۱]. در این روابط n<sub>i</sub> نشان دهنده شدت جریان مولی گاز i می‌باشد. ورودی و خروجی هر گاز نیز به ترتیب با زیرنویس in و out نوشته شده است.

$$\text{Methane conversion (\%)} = \quad (4)$$

$$\frac{n_{\text{CH}_4, \text{in}} - n_{\text{CH}_4, \text{out}}}{n_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100$$

$$\text{Hydrogen mole percent} = \quad (5)$$

$$\frac{n_{\text{H}_2, \text{out}}}{n_{\text{CH}_4, \text{out}} + n_{\text{H}_2, \text{out}} + n_{\text{CO}, \text{out}} + n_{\text{CO}_2, \text{out}}}$$

$$\text{CO selectivity} = \frac{n_{\text{CO}, \text{out}}}{n_{\text{CH}_4, \text{in}} - n_{\text{CH}_4, \text{out}}} \quad (6)$$

$$\text{Hydrogen yield} = \frac{n_{\text{H}_2, \text{out}}}{n_{\text{CH}_4, \text{in}}} \quad (7)$$

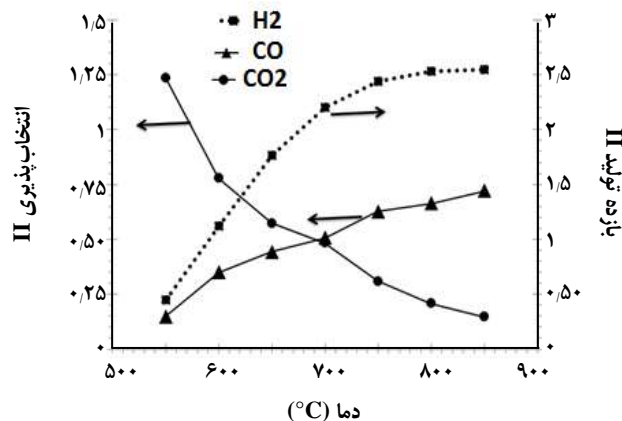
هیدروژن ( شکل ۲) و بازده تولید هیدروژن ( شکل ۴) دمای  $750^{\circ}\text{C}$  است. مقدار CO در این دما را می‌توان توسط راکتورهای دیگر مانند تبدیل آب-گاز دما بالا و دما پایین و همچنین با استفاده از روش PSA کاهش داد [۲۱-۲۳].

#### بررسی اثر نسبت مولی بخار به متان

نسبت مولی بخار به متان از پارامترهای بسیار مهم در فرایند ریفرمینگ بخار آب با متان است به همین جهت آزمایش‌هایی برای ارزیابی این پارامتر در دماهای گوناگون صورت گرفت. شکل ۵ نمودار تغییر درصد تبدیل متان بر حسب نسبت مولی بخار به متان را در دماهای گوناگون نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، در دماهای گوناگون نشان می‌دهد. با افزایش نسبت بخار به متان در دماهای  $750^{\circ}\text{C}$  و  $850^{\circ}\text{C}$  با افزایش نسبت بخار به متان تا عدد ۴، درصد تبدیل متان با شیب کمی افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت می‌شود. همچنین افزایش این نسبت در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  باعث افزایش تبدیل متان با شیب کمی می‌شود. در واقع افزایش بخار ورودی به سامانه به منظور افزایش درصد تبدیل متان توجیه پذیر نیست.

شکل ۶ نمودار تأثیر نسبت مولی بخار به متان را بر انتخاب پذیری CO نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است با افزایش نسبت بخار به متان میزان انتخاب پذیری CO در دماهای گوناگون کاهش می‌یابد. این موضوع در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  با شیب بیش‌تری اتفاق افتاده است. در واقع افزایش بخار از حیث کاهش میزان گاز CO به‌ویژه در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  مناسب به نظر می‌رسد، ولی ممکن است کاتالیست به‌واسطه اکسید شدن غیر فعال شود [۹] و همچنین هزینه تأمین بخار باید از نظر اقتصادی به‌صرفه باشد. به همین دلیل در صنعت این نسبت در بازه‌ی ۴-۲٫۵ تنظیم می‌شود [۲۴].

به منظور درک بهتر نقش بخار در واکنش ریفرمینگ بخار آب با متان واکنش‌های محتمل که منجر به تولید کربن می‌شوند، در جدول ۲ آورده شده‌اند. واکنش‌های ردیف (۲) تا (۶) به دلیل مقدار بسیار کم ثابت تعادل و منفی بودن آنتالپی، از نظر ترمودینامیکی در جهت راست (در شرایط واکنش ریفرمینگ بخار آب با متان) انجام نمی‌شوند. اما واکنش ردیف (۱) با توجه به ثابت تعادل و آنتالپی واکنش مستعد انجام است. اگر واکنش ردیف (۱) به دلیل‌هایی صورت پذیرد، زمانی کربن تولید شده توسط وارون واکنش‌های ردیف (۲) تا (۶) به گازهای گوناگون تبدیل می‌شود، که بخار آب کافی در محیط وجود داشته باشد. به عبارت دیگر بخار آب باعث می‌شود کربن تولیدی از واکنش ردیف (۱)



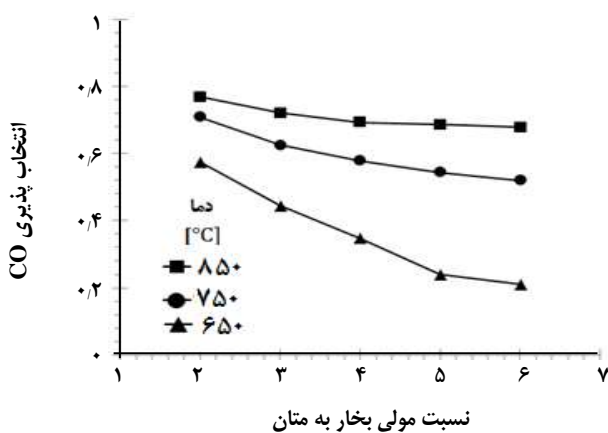
شکل ۴- نمودار تغییر انتخاب پذیری CO و CO<sub>2</sub> و بازده تولید هیدروژن با دما در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار آب با متان (mole (H<sub>2</sub>O/mole CH<sub>4</sub>=3).

مقدار درصد هیدروژن افزایش محسوسی ندارد. این موضوع به علت واکنش تبدیل آب - گاز می‌باشد (واکنش (۲)). با افزایش دما، واکنش تبدیل آب - گاز که واکنشی گرمازا است، تمایل دارد در جهت برگشت صورت پذیرد و بنابراین مقدار هیدروژن با روند ثابت افزایش نمی‌یابد. برای درک بهتر این موضوع در شکل ۴ نمودارهای انتخاب پذیری CO و CO<sub>2</sub> تولید شده در واکنش و در دماهای گوناگون آورده شده است. با توجه به این شکل در دماهای متوسط انتخاب پذیری CO<sub>2</sub> نسبت به CO بیش‌تر است، چون در این دماها واکنش تبدیل آب - گاز مستعد انجام است. در دماهای بالا به تدریج انتخاب پذیری CO<sub>2</sub> کاهش و CO افزایش می‌یابد. بنابراین مشخص است که در دماهای بالا هیدروژن تولیدی ناشی از واکنش تبدیل آب-گاز کاهش می‌یابد و باعث می‌شود شیب نمودار درصد مولی هیدروژن در شکل ۳ کاهش یابد.

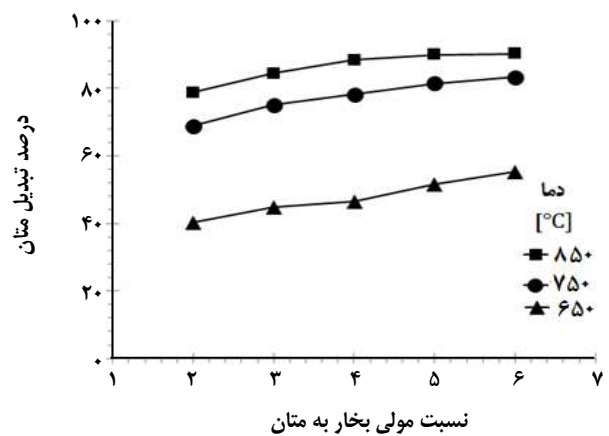
در نمودار شکل ۴ بازده تولید هیدروژن نیز به منظور انتخاب مناسب‌ترین دما از حیث تولید هیدروژن آورده شده است. با توجه به این نمودار، بازده تولید هیدروژن تا دمای نزدیک به  $750^{\circ}\text{C}$  با شیب زیاد و بعد از آن با شیب کم به عدد ۲٫۶ می‌رسد. به عبارت دیگر، افزایش دما از  $750^{\circ}\text{C}$  به  $850^{\circ}\text{C}$  تأثیر به‌سزایی در بازده تولید هیدروژن ندارد، به‌علاوه مقدار گاز CO را نیز افزایش می‌دهد که خوشایند نیست. این موضوع در شکل ۳ نیز به صورت دیگری خود را نشان داده است. در شکل ۳، در دمای بیش از  $750^{\circ}\text{C}$  درصد مولی هیدروژن تغییر چشمگیری نمی‌کند. به نظر می‌رسد، مناسب‌ترین دما با توجه به پایداری مناسب تولید

جدول ۲- واکنش‌های محتمل برای تشکیل کربن روی کاتالیست در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار آب با متان [۲۵، ۲۶]

ردیف	واکنش و ثابت تعادل	$\Delta H_{298K} \left[ \frac{kJ}{mole} \right]$
۱	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ $K_{Pi} = 4.161 \times 10^7 \exp(-10614/T)$	۷۴٫۸
۲	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ $K_{Pi} = 5.744 \times 10^{-12} \exp(20634/T)$	-۱۷۳٫۳
۳	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$ $K_{Pi} = 3.173 \times 10^{-10} \exp(16318/T)$	-۱۳۱٫۳
۴	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$ $K_{Pi} = 1.753 \times 10^{-8} \exp(12002/T)$	-۹۰
۵	$CH_4 + 2CO \rightleftharpoons 3C + 2H_2O$ $K_{Pi} = 4.190 \times 10^{-12} \exp(22022/T)$	-۱۸۷٫۶
۶	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2C + 2H_2O$ $K_{Pi} = 0.730 \exp(1388/T)$	-۱۵٫۳



شکل ۶- نمودار تغییر انتخاب پذیری CO بر حسب نسبت مولی بخار به متان در دماهای گوناگون در فرایند کاتالیستی ریفرمینگ بخار آب با متان.



شکل ۵- نمودار تغییر درصد تبدیل متان بر حسب نسبت بخار به متان در دماهای گوناگون در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار آب با متان.

نشان می‌دهد. با کاهش اندازه ذره‌ها تا عدد  $177 \text{ mm}^3$  تبدیل متان به  $98/63$  می‌رسد که به معنی این است که به تقریب واکنش در جهت رفت کامل شده است. همچنین درصد مولی هیدروژن به بیش‌ترین حد خود می‌رسد. به علت کم بودن مقدار کاتالیست (۱ g)، در زمان انجام این واکنش‌ها افت فشار چشمگیری دیده نشد، ولی در مقیاس‌های صنعتی استفاده از اندازه‌های ریز کاتالیست، باعث افت فشار زیادی می‌شود. با توجه به شکل ۷ می‌توان به این نتیجه رسید که افزون بر جنس کاتالیست و شرایط عملیاتی، مقاومت نفوذ انتقال جرم نیز تأثیر به‌سزایی در درصد تبدیل متان و میزان تولید هیدروژن دارد.

### بررسی علت‌های غیر فعال شدن کاتالیست Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

به منظور بررسی علل غیر فعال شدن کاتالیست در دماهای گوناگون، آزمایش‌هایی به مدت ۳۳۰ دقیقه و با نسبت بخار به متان

توسط وارون واکنش‌های ردیف (۲) تا (۶) تبدیل به گازهای دیگر شود و باعث مسموم شدن کاتالیست و افت فعالیت آن نشود. با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ به نظر می‌رسد برای دمای  $750^\circ \text{C}$  نسبت بخار به متان ۳ هم تبدیل مناسبی دارد (شکل ۶)، هم کاتالیست پایداری مناسبی دارد (شکل ۲) و همچنین مقدار انتخاب پذیری CO به حد قابل پذیرشی رسیده است (شکل ۶).

### بررسی اثر اندازه ذره‌های کاتالیست

اندازه ذره‌های کاتالیست می‌تواند بر روی مقاومت داخلی انتقال جرم (مقاومت دیفیوژن) اثر بگذارد. یافتن اندازه ذره‌ای برای کاتالیست که این مقاومت حداقل شود، از نظر مطالعه‌های سینتیکی و همچنین از نظر افزایش میزان تولید هیدروژن اهمیت دارد. شکل ۷ اثر تغییر اندازه ذره‌های کاتالیست بر تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن را



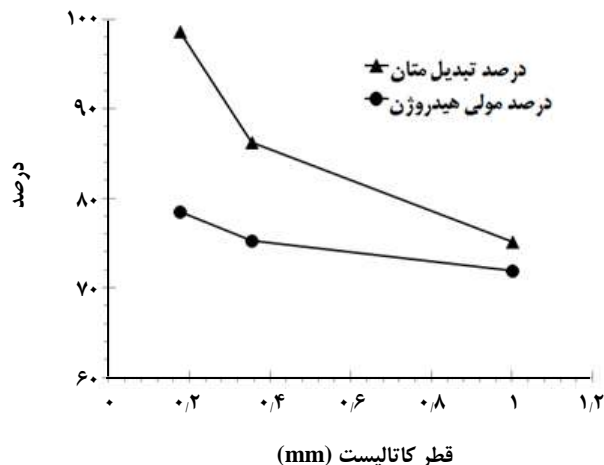
جدول ۳- درصد کربن رسوب کرده روی کاتالیست در این پژوهش و کاتالیست مستعمل در صنعت در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار با متان (3 mole H<sub>2</sub>O/mole CH<sub>4</sub>).

کاتالیست مستعمل در صنعت <sup>(۱)</sup>	۸۵۰	۷۵۰	۶۵۰	۵۵۰	دما (°C)
۱/۶	۰/۱ <	۰/۱ <	۰/۲	۰/۸	درصد وزنی کربن

(۱) شرایط کاتالیست مستعمل: به مدت ۸ سال در دمای ۷۵۰ °C و نسبت بخار به متان ۳ در فرایند ریفرمینگ.

نکته دارای اهمیت درباره این کاتالیست آن است که در دماهای بالا (۷۵۰ °C و ۸۵۰ °C) نسبت به رسوب کربن بسیار مقاوم است. در دماهای بالا تقریباً رسوبی از کربن دیده نشده است. به دلیل محدودیت آزمایشگاهی امکان انجام آزمایش در زمان‌های بسیار زیاد وجود نداشت، بنابراین برای بررسی رسوب کربن در دماهای بالا و مدت زمام طولانی از آنالیز CHN کاتالیست استفاده شده در صنعت استفاده شد. این نمونه در صنعت در دمای ۷۵۰ °C و نسبت بخار به متان به تقریب ۳ به مدت حدود ۸ سال در جریان<sup>(۱)</sup> بوده است. با توجه به جدول ۳ مقدار کربن تشکیل شده طی این مدت بر روی کاتالیست صنعتی مقدار ناچیزی است (۱/۶ درصد) و می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست در دماهای بالا نسبت به رسوب کربن مقاوم است.

سینترینگ، فرایند تجمع و رشد بلورهای فلز فعال در کاتالیست می‌باشد که منجر به از دست رفتن سایت‌های فعال و در نتیجه کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود. به منظور بررسی افزایش اندازه بلورهای نیکل بعد از انجام آزمایش‌ها در شرایط گوناگون، از طیف XRD به همراه معادله شیرر<sup>(۲)</sup> استفاده می‌شود [۲۷، ۲۸]. به علت کم بودن زمان آزمایش، سینترینگ در کاتالیست‌های مورد استفاده در این پژوهش دیده نشد. شکل ۸ طیف XRD مربوط به کاتالیست مستعمل در صنعت و کاتالیست تازه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مقدار اندازه پیک نیکل برای کاتالیست تازه نسبت به کاتالیست استفاده شده کوچکتر است. همچنین با استفاده از معادله شیرر درصد افزایش اندازه بلور برای کاتالیست استفاده شده نسبت به کاتالیست تازه ۵۸٪ به دست آمد (قطر بلور فلز نیکل قبل و بعد از فرایند به ترتیب ۲۴/۸ nm و ۳۹/۳ به دست آمد). در واقع با توجه به افزایش چشمگیر اندازه بلور فلز نیکل و همچنین جدول ۳ می‌توان گفت نقش سینترینگ کاتالیستی نسبت به رسوب کک برای غیر فعال شدن کاتالیست صنعتی در زمان‌های زیاد و در دمای بالا بیش‌تر است. به دلیل حضور هیدروژن و مقدار متوسط نسبت بخار به متان،



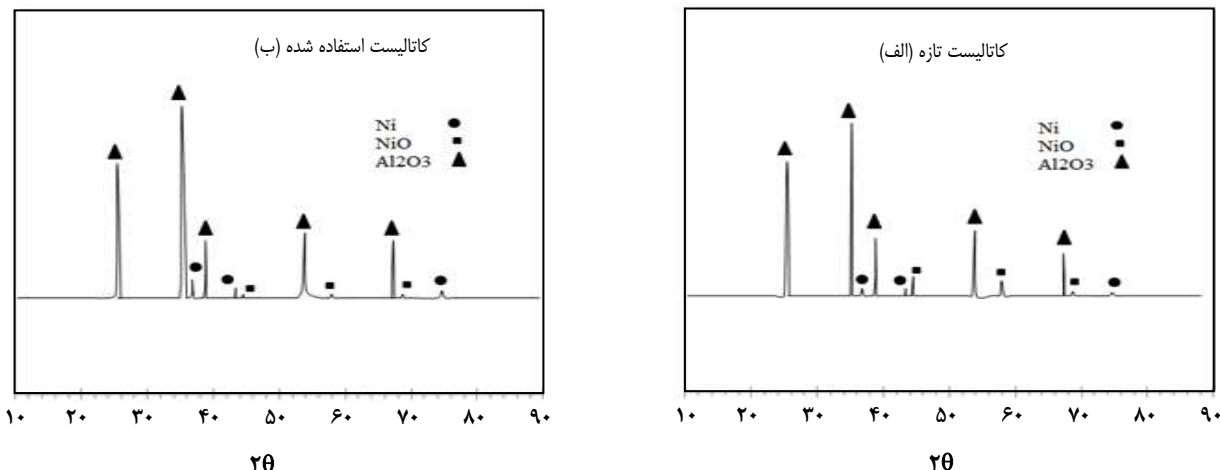
شکل ۷ - مقدار تغییر درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن تولیدی بر حسب اندازه ذره‌های کاتالیست در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار با متان.

برابر با ۳، انجام شد. برای به دست آوردن مقدار کربن رسوب کرده روی کاتالیست از آنالیز CHN استفاده شد. جدول ۳ مقدار کربن رسوب کرده روی کاتالیست استفاده شده در صنعت و همچنین کاتالیست‌های مورد استفاده در آزمایش‌های این پژوهش را نشان می‌دهد. با توجه به این جدول، کاتالیست مورد استفاده در مدت انجام آزمایش در دمای کم (۵۵۰ °C و ۶۵۰ °C) دچار رسوب کربن می‌شود و بنابراین به مراتب این رسوب در طولانی مدت بیش‌تر خواهد بود و کاتالیست را به طور کامل غیر فعال می‌کند. در واقع با کاهش دما، مقدار هیدروژن تولیدی کاهش یافته و در نتیجه فعالیت کاتالیست را کاهش یافته است که در نتیجه کربن رسوب کرده روی سطح کاتالیست توانایی واکنش ندارد همچنان با پوشاندن سایت‌های فعال سطح کاتالیست، غیر فعال شدن را تشدید کرده است. بنابراین کاتالیست‌هایی که به عنوان کاتالیست‌های دمای متوسط توسعه داده می‌شوند، باید همزمان هم تبدیل بالا داشته باشند و هم مقاومتی مناسب برای رسوب کربن در زمان‌های زیاد داشته باشند.

(۱) On Stream

(۲) Scherrer





شکل ۸ - طیف XRD مربوط به (الف) کاتالیست نیکل قبل از انجام واکنش و (ب) کاتالیست مستعمل در فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار با متان (3 mole H<sub>2</sub>O/mole CH<sub>4</sub>).

چندانی نمی‌یابد ولی انتخاب پذیری CO افزایش می‌یابد، که برای خلص سازی هیدروژن مناسب نیست. با افزایش نسبت بخار به متان، میزان تبدیل متان در همه دماها با شیب کم افزایش و انتخاب پذیری CO کاهش می‌یابد، هرچند افزایش بیش از حد آن به دلیل اکسید شدن فلز نیکل و افزایش هزینه‌ها مناسب نیست. افزون بر جنس کاتالیست و شرایط عملیاتی، عامل مقاومت انتقال جرم نقش ویژه‌ای در تبدیل متان دارد به طوری که با کاهش اندازه ذره‌های کاتالیست از ۱ mm به ۰/۱۷۷ mm تبدیل متان از ۷۵/۱ به ۹۸/۶ افزایش یافت. در طول مدت زمان آزمایش، با افزایش دما مقدار کربن روی کاتالیست کاهش یافت. به نظر می‌رسد عامل سینترینگ سایت‌های فعال نقش بیش‌تری نسبت به تشکیل رسوب کک در غیر فعال سازی کاتالیست صنعتی دارد به طوری که در مدت تقریباً ۸ سال درصد کربن تنها ۱/۶٪ و درصد افزایش قطر بلور فلز نیکل ۵۸٪ مشاهده شد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱

کاهش فعالیت کاتالیست توسط اکسید شدن نیکل محتمل نیست. همچنین غیر فعال شدن توسط گوگرد در طیف XRD دیده نشد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیست فرایند ریفرمینگ بخار آب با گاز طبیعی در شرایط گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. تبدیل متان در طول مدت آزمایش در دماهای بالا (۷۵۰°C و ۸۵۰°C) به تقریب ثابت و در دماهای متوسط (۵۵۰°C و ۶۵۰°C) روند کاهشی داشت. با افزایش دما، درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن افزایش یافت. همچنین بازده تولید هیدروژن با افزایش دما ابتدا افزایش و پس از دمای ۷۵۰°C به عدد ۲/۵۴٪ بجانب می‌شود. انتخاب پذیری CO و CO<sub>2</sub> با افزایش دما به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد که به دلیل کاهش انجام واکنش تبدیل آب - گاز در دمای بالا است. با توجه به درصد تبدیل متان، میزان هیدروژن تولیدی و همچنین مقدار انتخاب پذیری CO، دما مناسب برای واکنش ۷۵۰°C است. با افزایش دما بیش از ۷۵۰°C میزان هیدروژن تولیدی تغییر

### مراجع

- [1] Gupta R., "Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage", CRC Press, New York (2008).
- [2] Zamaniyan A., Zoghi A., Software Development for Simulation of Reformer Furnace, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 25(4): 55-71 (2006).

- [3] Anbia M., Hoseini V., Mandegarzad S., Motae E., Sheykhi S., [Synthesis of Nanoporous Metal Organic Framework MIL-53-Cu and Its Application for Gas Separation](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **33**(4): 25 – 28 (2014).
- [4] Halabi MH., De Croon MHJM., Van Der Schaaf J., Cobden PD., Schouten JC., [Intrinsic Kinetics of Low Temperature Catalytic Methane–Steam Reforming and Water–Gas Shift over Rh/Ce<sub>α</sub>Zr<sub>1-α</sub>O<sub>2</sub> Catalyst](#), *Applied Catalysis A: General*, **389**(1): 80-91 (2010).
- [۵] وافری، بهزاد؛ اکرمی، حمیدرضا؛ کریمی، غلامرضا؛ مدل‌سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم - نقره برای تولید هیدروژن خالص، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۰: ۲۵ تا ۳۷ (۱۳۹۰).
- [6] Irani M., [Resolving a Challenge in the Modeling of Hydrogen Production Using Steam Reforming of Methane in Monolith Reactors Using CFD Methods](#), *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **2**(04): 248-257 (2013).
- [7] Mbodji M., Commenge j., Falk l., [Steam Methane Reforming Reaction Process Intensification by Using a Millistructured Reactor: Experimental set up and Model Validation for Global Kinetic Reaction Rate Estimation](#), *Chemical Engineering Journal*, **207**(1): 871-884 (2012).
- [8] El-Bousiffi M., Gunn D., [A Dynamic Study of Steam-Methane Reforming](#), *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **50**(3): 723–733 (2007).
- [9] Van Beurden P., [On the Catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming](#). Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), *Technical Report I-04-003* (2004).
- [10] Bej B., Pradhan N., Neogi S., [Production of Hydrogen by Steam Reforming of Methane over Alumina Supported Nano-NiO/SiO<sub>2</sub> Catalyst](#), *Catalysis Today*, **207**(3): 28-35 (2013).
- [11] Kusakabe K., Sotowa K., Eda T., [Methane Steam Reforming over Ce–ZrO<sub>2</sub>-Supported Noble Metal Catalysts at Low Temperature](#), *Fuel Processing Technology*, **86**(3): 319-326 (2004).
- [12] Liu Z, Jun L., Roh H., Park S., [Hydrogen Production for Fuel Cells Through Methane Reforming at Low Temperatures](#), *Journal of Power Sources*, **111**(2): 283-287 (2002).
- [13] Chen Y., Wang Y., Xu H., Xiong G., [Efficient Production of Hydrogen from Natural Gas Steam Reforming in Palladium Membrane Reactor](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **81**(3): 283-294 (2008).
- [14] Belhadi A., Trari M., Rabia C., Cherifi O., [Methane Steam Reforming on Supported Nickel Based Catalysts. Effect of Oxide ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nickel Composition](#), *Open Journal of Physical Chemistry*, **3**(2): 89-97 (2013).
- [15] Nieva M., Villaverde M., Monzon A., [Steam-Methane Reforming at Low Temperature on Nickel-Based Catalysts](#), *Chemical Engineering Journal*, **235**(1): 158-166 (2014).
- [16] Halabi M.H., De Croon M.H.J.M., Van der Schaaf J., Cobden P.D., Schouten J.C., [Low Temperature Catalytic Methane Steam reforming over Ceria–Zirconia Supported Rhodium](#), *Applied Catalysis A: General*, **389**(1): 68-79 (2010).

- [17] Soria M.A., Mateos-Pedrero C., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I., [Thermodynamic and Experimental Study of Combined dry and Steam Reforming of Methane on Ru/ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst at Low Temperature](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(23): 15212-15220 (2011).
- [18] Angeli Sofia D., Monteleone G., Giaconia A., Lemonidou AL., [State-of-the-Art Catalysts for CH<sub>4</sub> Steam Reforming at Low Temperature](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(5): 1979-1997 (2014).
- [19] Deevi S., Sikka V., [Nickel and Iron Aluminides: an Overview on Properties Processing, and Applications](#), *Intermetallics*, **4**(5): 357-375 (1996).
- [20] Lisboa J., Santos D., Passos F., Noronha F., [Influence of the Addition of Promoters to Steam Reforming Catalysts](#), *Catalysis Today*, **101**(1): 15-21 (2005).
- [21] Delgado J., Águeda V., Uguina M., Sotelo J., [Adsorption and Diffusion of H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**(40): 15414-15426 (2014).
- [22] Jeong D., Jang W., Shim J., Han W., [Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Supported Cu Catalysts](#), *Renewable Energy*, **65**(1): 102-107 (2014).
- [23] Jeong D., Subramanian V., Shim J., Jang W., [High-Temperature Water Gas Shift reaction over Fe/Al/Cu Oxide Based Catalysts Using Simulated Waste-Derived Synthesis Gas](#), *Catalysis Letters*, **143**(5): 438-444 (2013).
- [24] Liu K., Song C., Subramani V., "Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies", John Wiley & Sons, New York (2010).
- [25] Xu J., Froment G., [Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics](#), *AIChE Journal*, **35**(1): 88-96 (1989).
- [26] Hou K., Hughes R., [The Kinetics of Methane Steam Reforming over a Ni/ \$\alpha\$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst](#), *Chemical Engineering Journal*, **82**(1): 311-328 (2001).
- [27] Sehested J., Carlsson A., Janssenset T., Hansen P., [Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Supports](#), *Journal of Catalysis*, **197**(1): 200-209 (2001).
- [28] Christensen K., Chen D., Lodeng R., Holmen A., [Effect of Supports and Ni Crystal Size on Carbon Formation and Sintering During Steam Methane Reforming](#), *Applied Catalysis A: General*, **314**(1): 9-22 (2006).