

ارزیابی ترمودینامیکی تولید هیدروژن با واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب به کمک روش کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس

پیمان تقوی ایشکوه

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

رضا خوش‌بین*

گروه مهندسی شیمی، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوین زهرا، قزوین، ایران

عرفان آقائی، رامین کریم زاده

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، تعادل ترمودینامیکی فرآیند ریفورمینگ متانول به همراه بخار آب به منظور تولید هیدروژن به روش کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس توسط نرم‌افزار اسپن پلاس بررسی شده است. تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند دما و نسبت بخار به متانول در جریان خوراک (Steam/Carbon)، بر روی توزیع فراورده‌های ارزیابی شده است. به منظور بررسی میزان تولید فراورده‌های جانبی ناخواسته در مخلوط تعادلی، پیشرفت واکنش‌های جانبی در جریان غنی از هیدروژن در بازه عملیاتی معین (بازه دمایی: $300\text{K} - 600\text{K}$ و نسبت بخار آب به هیدروکربن: $1/3 - 1/1$) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. شرایط بهینه برای به بیشینه رساندن میزان تبدیل متانول، بازده بالای تولید هیدروژن و به کمینه رساندن فراورده‌های ناخواسته مانند کربن مونوکسید و دی‌متیل اتر، تعیین شد. به منظور بررسی اثر وجود متان در مخلوط واکنش بر روی بازده تولید هیدروژن و انتخاب‌پذیری فراورده‌های، دو آنالیز ترمودینامیکی مجزا با فرض وجود و نبود متان در فراورده‌های انجام شد. بیشینه بازده هیدروژن تولیدی در صورت وجود متان در فراورده‌ها، حدود ۱۰ درصد می‌باشد. نتیجه‌های نشان داد که در صورت نبود متان در واکنش، شرایط مورد نیاز فرایند ریفورمینگ متانول به همراه بخار آب برای تولید هیدروژن با غلظت بالا و کاهش بازده فراورده‌های جانبی ناخواسته، دمای بین $450\text{K} - 600\text{K}$ و مقدار Steam/Carbon بالای ۱/۵ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: متانول، ریفورمینگ، هیدروژن، ترمودینامیک، انرژی آزاد گیبس.

KEYWORDS: Methanol, Reforming, Hydrogen, Thermodynamic, Gibbs free energy.

مقدمه

در سال‌های گذشته، به دلیل کاهش منابع نفتی و آلودگی محیط زیست در اثر سوخت‌های فسیلی، توجه جهانی به منابع انرژی تجدیدپذیر در حال افزایش بوده است. از آنجا که هیدروژن می‌تواند از منابع تجدیدپذیر مانند زیست‌توده، انرژی خورشیدی و غیره تولید شود، در آینده به عنوان حامل اصلی انرژی در نظر گرفته خواهد شد و به واسطه فناوری پیل‌های سوختی^۱، به طور کارآمد به برق تبدیل می‌شود [۳-۱]. فرایند احتراق هیدروژن، فقط بخار آب است و در مقایسه با سوخت‌های فسیلی، آلاینده‌های هوا (مانند CO، CO₂ و NO_x)، آزاد نمی‌کند [۴]. ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل هیدروژن به عنوان یک گاز قابل انفجار، بسیار خطرناک است. برای حل مشکلات ذکر شده، فرایندها و رویکردهای گوناگون تولید هیدروژن به منظور تجاری‌سازی تکنولوژی پیل‌های سوختی برای کاربردهای گوناگون بررسی شده است [۵]. هیدروژن را می‌توان از منابع گوناگون مانند: گاز طبیعی، زیست توده، الکل‌های سبک (متانول، اتانول و غیره) و گازمایع^۲ تولید نمود. یکی از موارد جایگزین برای تولید هیدروژن که به طور گسترده در تحقیقات اخیر، مورد مطالعه قرار گرفته است، ریفورمینگ متانول با بخار آب^۳ می‌باشد [۶-۱۰]. متانول به دلیل عدم وجود پیوندهای قوی C-C، دمای پایین ریفورمینگ (۲۰۰ تا ۳۰۰ °C)، نسبت بالای هیدروژن به کربن (۱:۴)، حالت مایع (در دمای محیط)، ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل آسان، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. یکی دیگر از مزایای روش ریفورمینگ متانول با بخار آب، راندمان بالای تولید هیدروژن نسبت به سایر روش‌ها می‌باشد [۱۱، ۱۲].

در فرایند ریفورمینگ متانول با بخار، علاوه بر تولید هیدروژن، برخی از واکنش‌های شیمیایی ناخواسته منجر به تشکیل تعدادی فرآورده‌های جانبی ناخواسته مانند کربن مونواکسید، کربن دی‌اکسید، متان و کربن می‌شوند. تأثیر منفی کربن مونواکسید (عامل مسموم کننده پیل‌ها) در تولید هیدروژن از این فرآیند باید در نظر گرفته شود تا از مسمومیت پیل‌های سوختی، جلوگیری شود [۱۳]. با استفاده از نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی می‌توان امکان‌پذیری و نیز میزان پیشرفت واکنش را در شرایط مشخص تعیین نمود. محاسبات ترمودینامیکی، معیاری از کارایی واکنش

مورد نظر در صنعت می‌باشد. به عنوان نمونه اگر واکنشی در یک شرایط مشخص (دما، فشار و ترکیب خوراک) از میزان تبدیل تعادلی پایینی برخوردار باشد، توجیهی برای صنعتی شدن نخواهد داشت. در پژوهش‌های گذشته، بررسی ترمودینامیکی بسیاری از واکنش‌ها (برای نمونه ریفورمینگ متانول با بخار آب و ریفورمینگ اتانول)، برای تخمین توزیع فرآورده‌های تعادلی به صورت تابعی از شرایط فرایند، مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۴-۱۷]. با این حال، تأثیر حضور و یا نبود متان در واکنش‌ها بررسی نشده است. همچنین آنالیز ترمودینامیکی، اثر عواملی مانند دما، بخار آب و نسبت بخار آب به متانول در تعادل واکنش‌های فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب را آشکار می‌کند. بنابراین، آنالیز ترمودینامیکی جامع و بهینه‌سازی باید با در نظر گرفتن تمام فرآورده‌های محتمل در شبکه واکنش برای تولید فرایند غنی از هیدروژن و برای به‌کارگیری در سامانه پیل‌های سوختی، انجام شود [۱۸].

در این پژوهش، تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان پیشرفت تعادلی واکنش‌ها، انتخاب‌پذیری فرآورده‌های و نیز افزایش بازده تولید هیدروژن همراه با بیشینه میزان تبدیل متانول به کمک روش کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس^۴ مورد ارزیابی قرار گرفت. تأثیر نبود متان در فرآورده‌های گازی بر بازده تولید هیدروژن نیز، بررسی شد. همچنین نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این آزمایش‌ها برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه‌ی راکتور و به‌کارگیری آن در پیل‌های سوختی مورد مطالعه قرار گرفت.

آنالیز ترمودینامیکی و روش شبیه‌سازی

برای تعیین ترمودینامیک کلی حاکم بر یک فرآیند، باید ابتدا واکنش‌های انجام گرفته در حین فرایند را به تفکیک مشخص نمود. واکنش‌هایی که به‌طور معمول در فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب رخ می‌دهند، در جدول ۱ آورده شده‌اند [۱۳، ۱۵].

این واکنش‌ها شامل واکنش ریفورمینگ متانول با بخار آب^۵، واکنش‌های تجزیه متانول^۶، شیفت آب-گاز^۷، واکنش برگشت شیفت آب-گاز^۸، واکنش‌های آب‌گیری از متانول^۹، واکنش متان‌سازی^{۱۰}، دی‌هیدروژناسیون^{۱۱} و واکنش تولید فرمالدهید^{۱۲} می‌باشند.

(۱) Fuel Cells

(۳) Methanol Steam Refoming (MSR)

(۵) Methanol Steam Refoming (MSR)

(۷) Water Gas Shift (WGS)

(۹) Methanol dehydration (MDH)

(۱۱) Dehydrogenation

(۲) Liquefied Petroleum Gas (LPG)

(۴) Minimization of Gibbs free energy

(۶) Methanol ecomposition (MD)

(۸) Reverse Water Gas Shift (RWGS)

(۱۰) Methanation

(۱۲) Formaldehyde synthesis

تابع F نیز از جمع نمودن معادله (۳) با انرژی گیبس کل سامانه تشکیل می‌شود:

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (4)$$

با مشتق گرفتن از معادله (۴) میزان کمینه تابع F و G بدست می‌آید.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (5)$$

$$+ \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0$$

اولین جمله در طرف راست معادله (۵)، نشان دهنده پتانسیل شیمیایی می‌باشد. بنابراین:

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (6)$$

و از آنجایی که μ_i برابر است با روابط (۷) و (۸):

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^0} \quad (7)$$

$$\mu_i = \Delta G_{f_i}^0 + RT \ln \frac{y_i \phi_i P}{p^0} \quad (8)$$

با جای گذاری معادله (۸) در معادله (۵) خواهیم داشت:

$$\Delta G_{f_i}^0 + RT \ln \frac{y_i \phi_i P}{p^0} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (9)$$

در معادله (۹)، $\Delta G_{f_i}^0$ ، انرژی گیبس تشکیل جزء i ثابت گاز، T دمای فرایند، P فشار فرایند، y_i کسر مولی جزء i در فاز گاز و ϕ_i ضریب فوگاسیته جزء i می‌باشد.

به ازای هر گونه‌ی شیمیایی موجود در سامانه، یک معادله‌ی تعادلی مانند معادله (۹) وجود دارد. افزون بر این به ازای هر عنصر حاضر درون سامانه، یک معادله‌ی بقای جرم نیز وجود خواهد داشت که با حل هم‌زمان این معادله‌های، مشخصات تعادلی سامانه تعیین می‌شود. محاسبات کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس توسط نرم‌افزار Aspen-plus صورت گرفت. راکتور RGibbs تنها راکتور تعادلی است که قادر به محاسبه‌ی کمینه انرژی آزاد گیبس در شرایط عملیاتی مشخص می‌باشد. در معادله‌های ترمودینامیکی، معادله حالت ردلیش-کوانگ^۱ مورد استفاده قرار گرفت. به منظور محاسبه میزان تبدیل متانول از معادله (۱۰)، استفاده شد.

$$X_{CH_3OH} = \frac{(F_{CH_3OH})_0 - F_{CH_3OH}}{(F_{CH_3OH})_0} \times 100 \quad (10)$$

جدول ۱- واکنش‌های موجود در فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب

نماد	فرمول شیمیایی	نام واکنش
(R _۱)	CH ₃ OH + H ₂ O ↔ CO ₂ + 3H ₂	ریفرمینگ متانول با بخار آب
(R _۲)	CH ₃ OH ↔ CO + 2H ₂	تجزیه متانول
(R _۳)	3CH ₃ OH ↔ (CH ₃) ₂ O + CO ₂ + 3H ₂	
(R _۴)	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂	شقیقت گاز آب
(R _۵)	CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	واکنش برگشت شقیقت گاز آب
(R _۶)	2CH ₃ OH ↔ (CH ₃) ₂ O + H ₂ O	آب‌گیری از متانول
(R _۷)	2CH ₃ OH ↔ CH ₄ + CO + H ₂ + H ₂ O	
(R _۸)	CO ₂ + 4H ₂ ↔ CH ₄ + 2H ₂ O	متان‌سازی
(R _۹)	CO + 3H ₂ ↔ CH ₄ + H ₂ O	
(R _{۱۰})	2CH ₃ OH ↔ CH ₄ + CO ₂ + 2H ₂	
(R _{۱۱})	2CH ₃ OH ↔ HCO ₂ CH ₃ + 2H ₂	هیدروژن‌زدایی
(R _{۱۲})	CH ₃ OH ↔ CH ₂ O + H ₂	سنتز فرمالدهید

زمانی که ترکیب تعادلی یک مخلوط توسط تعداد زیادی از واکنش‌های هم‌زمان تعیین می‌شود، محاسبات مربوط به تعیین ثابت تعادل پیچیده خواهد شد. یک روش ساده و مناسب برای حل اینگونه مسائل، استفاده از روش کمینه سازی انرژی آزاد گیبس می‌باشد. اصول کلی این روش در حالتی که شرایط عملیاتی سامانه از قبیل دما، فشار و ترکیب خوراک مشخص باشد، به صورت زیر می‌باشد: معادلات بقای جرم برای همه اتم‌های عناصر حاضر در سامانه نوشته می‌شود. صورت کلی این معادلات به صورت معادله (۱)، خواهد بود.

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (1)$$

در این معادله زیرنویس k به عنوان شاخص یک اتم معین و A_k نشان دهنده تعداد کل اتم‌های k در میان عناصر موجود در خوراک می‌باشد. a_{ik} نیز نشان دهنده تعداد اتم‌های k در عنصر i ام می‌باشد. همه معادله‌های بقای جرم در ضریب لاگرانژ (λ)، ضرب می‌شوند.

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (2)$$

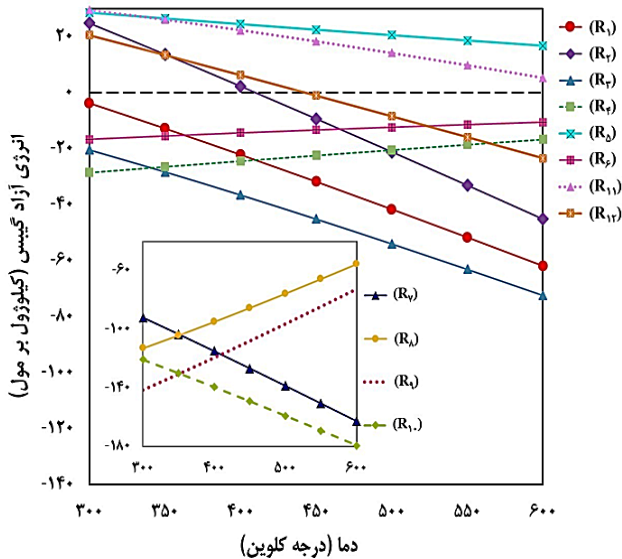
با جمع نمودن معادله‌ای (۱) و (۲) بر مبنای k خواهیم داشت:

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (3)$$

(۱) Redlich-Kwong

جدول ۲- ترکیب‌های تعریف شده در آزمایش‌ها

آزمایش	ترکیبات
اول	CH ₃ OH ، H ₂ O ، CO ، CO ₂ ، H ₂ ، HCOOCH ₃ ، CH ₃ OCH ₃ ، HCHO ، HCOOH
دوم	CH ₃ OH ، H ₂ O ، CO ، CO ₂ ، H ₂ ، HCOOCH ₃ ، CH ₃ OCH ₃ ، HCHO ، HCOOH ، CH ₄



شکل ۱- انرژی گیبس واکنش‌های پیش‌بینی شده در فرایند MSR

همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، واکنش‌های (R_{۱۱}) و (R_۸) در بازه دمایی ۳۰۰-۶۰۰ K، از لحاظ ترمودینامیکی انجام‌پذیر نمی‌باشند. در صورت در نظر نگرفتن متان در فرایند (آزمایش ۱)، واکنش‌های (R_۱) و (R_۲)، نقش کلیدی را در فرایند ریفورمینگ متانول به همراه بخار آب، بازی می‌کنند و با افزایش دمای واکنش به سمت تولید بالای هیدروژن پیشروی می‌کنند. ولی در صورت وجود متان در فرایند (آزمایش ۲)، واکنش‌های (R_۷)، (R_۸)، (R_۹) و (R_{۱۰}) نقش بالایی را بازی می‌کنند. با وجود این‌که در آزمایش دوم، میزان تبدیل متانول افزایش می‌یابد ولی فرایند به سمت تولید متان و کاهش تشکیل هیدروژن پیشروی می‌کند.

نتیجه‌های مهم به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب، اعم از میزان تبدیل متانول، بازده هیدروژن تولیدی، کسر مولی فرآورده‌های ناخواسته و غیره، به تفصیل مورد مطالعه قرار گرفت.

میزان تبدیل متانول

میزان تبدیل متانول در دماهای (۳۰۰-۶۰۰K) و نسبت‌های گوناگون بخار آب به کربن (Steam/Carbon) در شکل ۲ و شکل ۳ نشان داده شده است.

در معادله (۱۰)، شدت جریان متانول ورودی به راکتور و F_{CH_3OH} شدت جریان متانول خروجی از راکتور می‌باشد. میزان کسر مولی فرآورده‌های نیز، توسط معادله (۱۱)، محاسبه می‌شود.

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} \times 100 \quad (11)$$

همچنین، بازده تولید هیدروژن، طبق معادله (۱۲)، محاسبه می‌شود.

$$H_2 \text{ Yield (\%)} = \frac{F_{H_2 \text{ Out}}}{(F_{CH_3OH})_0} \times \frac{1}{3} \times 100 \quad (12)$$

شرایط عملیاتی آنالیز

به منظور بررسی جامع تأثیر شرایط عملیاتی بر روی فرایند MSR، بازه دمایی ۳۰۰-۶۰۰ K و بازه تغییر نسبت بخار آب به خوراک (Steam/Carbon) از ۰/۱ تا ۳ مورد بررسی قرار گرفته است. براساس نتایج تجربی، برخی از فرآورده‌های احتمالی در سامانه ریفورمینگ متانول با بخار در معادله با هیدروکربن‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار، وجود دارند و در دو مورد به شرح جدول ۲، طبقه‌بندی می‌شوند. برای بررسی تأثیر وجود متان در میان فرآورده‌های دو آزمایش طراحی شده است. در جدول ۲ ترکیب‌های حاضر در هر آزمایش نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

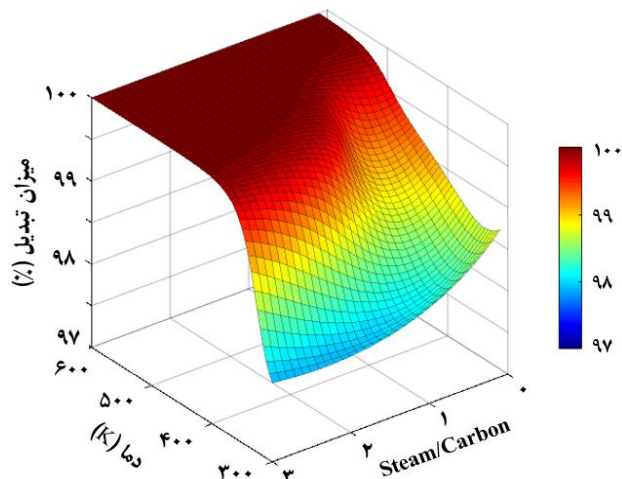
نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آنالیز ترمودینامیکی با نرم‌افزار نشان می‌دهد که غلظت تعادلی ترکیبات متیل‌فرمات (HCOOCH₃)، فرمالدهید (HCHO)، فرمیک‌اسید (HCOOH)، در هر دو آزمایش اول و دوم، برابر با صفر می‌باشد. این بدان معنی است که در صورتی که این ترکیبات در مکانیسم واکنش حضور داشته باشند، به عنوان حد واسط خواهند بود. در شکل ۱ تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش‌های پیش‌بینی شده در جدول ۱، بر حسب دما محاسبه شده است. شایان ذکر است که واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌های واکنش‌ها به حالت استاندارد در نظر گرفته شده‌اند. همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد، محاسبه تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش یک معیار مناسب برای تعیین خودبه‌خودی و یا غیرخودبه‌خودی بودن واکنش می‌باشد. مشخص شده است که همه واکنش‌هایی که انرژی آزاد گیبس آن‌ها در بازه دمایی معین منفی می‌باشد، از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. واکنش‌ها در مسیری پیشروی می‌کنند که انرژی آزاد گیبس آن‌ها منفی‌تر شود.

آنالیز ترمودینامیکی تبدیل کامل متانول، در دماهای پایین (حتی کمتر از 100°C) را نشان می‌دهد. با این حال، در گزارش‌های آزمایشگاهی، تبدیل بالای متانول در دماهای پایین ($100-25^\circ\text{C}$)، حاصل نشده است [۱۹]. کاهش میزان تبدیل متانول در دماهای پایین در فرایندهای کاتالیستی، به علت محدودیت‌های سینتیکی و نیز کارایی کاتالیست مورد استفاده برای تولید فرایند مورد نظر می‌باشد [۱۶]. بنابراین، در طراحی کاتالیست این فرایند، کاتالیستی مناسب است که میزان تبدیل بالای متانول در دماهای پایین را حاصل نماید. در آزمایش دوم (با در نظر گرفتن حضور متان در واکنش‌ها) در دماهای بین $300-600\text{ K}$ و همه‌ی مقادیر Steam/Carbon تبدیل کامل متانول دیده شده است. بر اساس نتیجه‌های یاد شده در شکل ۱، بالا بودن میزان تبدیل متانول در این شرایط عملیاتی را می‌توان به منفی بودن انرژی آزاد گیبس واکنش‌های تولید متان در بازه‌ی دمایی یادشده نسبت داد. افزون بر این، واکنش‌های دیگری شامل ریفورمینگ متانول با بخار آب (R_1)، واکنش‌های تجزیه متانول (R_2 و R_3) و واکنش‌های آب‌گیری از متانول (R_4 و R_5) می‌تواند به همراه واکنش‌های متان‌سازی باعث میزان تبدیل کامل متانول شوند.

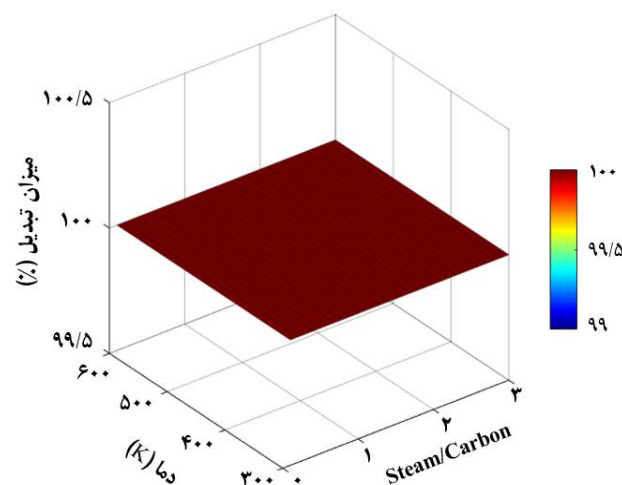
تولید هیدروژن

شکل ۴ و شکل ۵، تأثیر Steam/Carbon و دما را بر کسر مولی هیدروژن تولیدی در آزمایش‌های اول و دوم، نشان می‌دهند. در آزمایش اول، غلظت بالای هیدروژن در نسبت‌های گوناگون Steam/Carbon و دماهای بالا، نشان‌دهنده‌ی پیشروی واکنش MSR (R_1)، می‌باشد. با افزایش نسبت Steam/Carbon، به دلیل رقیق شدن بیش از حد سامانه با بخار آب، کسر مولی هیدروژن در فرآورده‌های خروجی کاهش یافته است. در نسبت $\text{Steam/Carbon} = 0$ ، تولید هیدروژن به دلیل واکنش‌های تجزیه متانول (R_2 و R_3)، می‌باشد که با افزایش دما، پیشروی این واکنش‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث افزایش کسر مولی هیدروژن می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۴، نشان داده شده است، میزان هیدروژن در فرآورده‌های در بازه دمایی بین 400 K تا 500 K و نسبت بین $1/1-0/9$ ، Steam/Carbon= به بیش‌ترین میزان خود می‌رسد.

در آزمایش دوم (شکل ۵)، زمانی که متان در مجموعه فرآورده‌های در نظر گرفته می‌شود، میزان تولید هیدروژن، بسیار ناچیز خواهد بود و در بیش‌ترین حالت، به ۶ درصد مولی در فرایند خروجی خواهد رسید. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حضور متان موجب کاهش کمیت هیدروژن تولیدی خواهد شد. در صورت در نظر گرفتن متان، نقش

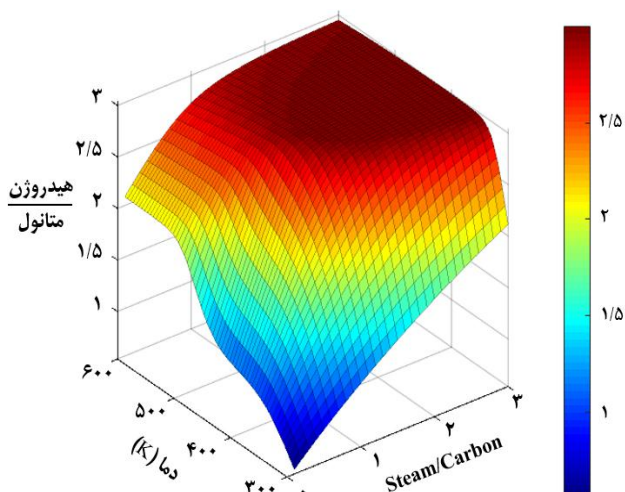


شکل ۲- تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی میزان تبدیل متانول (آزمایش اول)

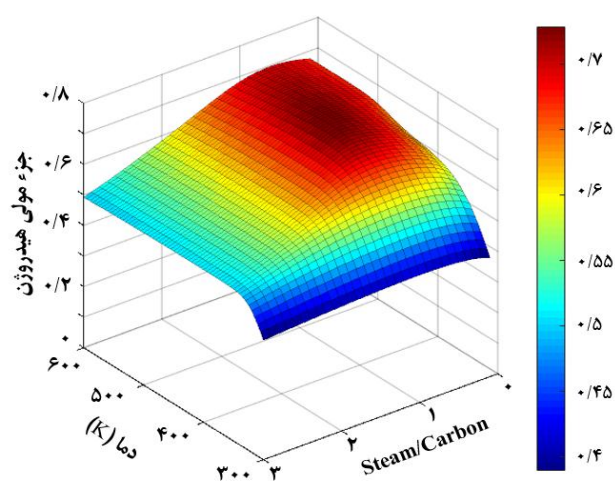


شکل ۳- تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی میزان تبدیل متانول (آزمایش دوم)

در آزمایش اول، میزان تبدیل بالای متانول دیده شده است که می‌تواند مربوط به واکنش‌های (R_1)، (R_2)، (R_3)، (R_4) و (R_5) باشد که در جدول (۱) ارایه شده‌اند. همان‌گونه که در نمودار مربوط به شکل ۲ نشان داده شده است، در دمای بالا با کاهش نسبت Steam/Carbon، هنوز هم میزان تبدیل بالای $99/5\%$ به دست آمده است. میزان تبدیل بالای متانول در مقدار پایین بخار آب، به دلیل پیشروی واکنش‌های تجزیه متانول است که به تولید CO ختم می‌شود. همان‌گونه که پیش‌تر ذکر شد، میزان مجاز کربن مونوکسید در آند پیل‌های سوختی، کمتر از 5000 ppm است. این امر معادل میزان تبدیل $99/5\%$ متانول است که در دماهای بالاتر از 380 K و نسبت Steam/Carbon بالاتر از ۱، امکان پذیر است.



شکل ۶- تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی میزان نسبت مولی هیدروژن به متانول در آزمایش اول



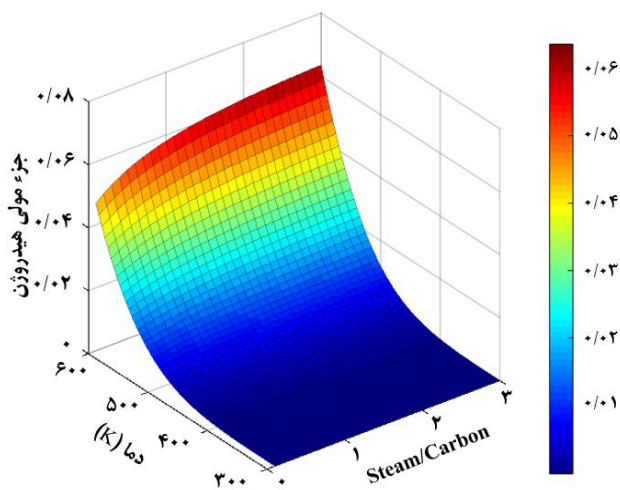
شکل ۴- تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی میزان کسر مولی H₂ در آزمایش اول

واکنش MSR (R_1) می‌باشد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که در مقدار ثابت Steam/Carbon، با افزایش دما، نسبت هیدروژن به متانول بیش‌تر می‌شود. در نسبت $Steam/Carbon > 1$ ، با افزایش دما، حتی به مقدار سه مول هیدروژن نسبت به یک مول متانول خواهد رسید.

غلظت تعادلی کربن مونواکسید (CO) و دی‌متیل‌اتر (DME)

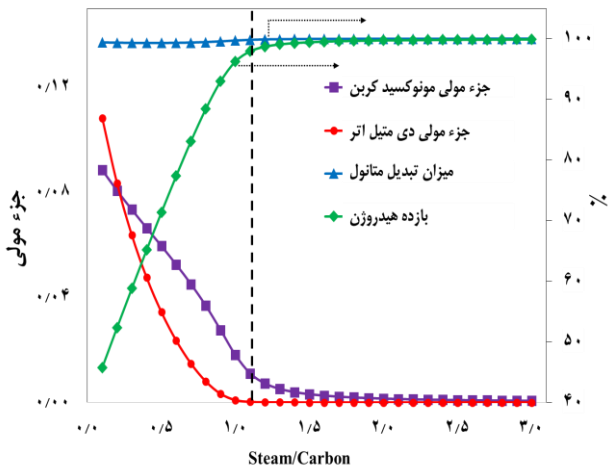
به منظور بررسی غلظت CO و DME در فرآورده‌های، تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon در آزمایش اول، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ و شکل ۸، به ترتیب غلظت تعادلی CO و DME را برای آزمایش اول نشان می‌دهد.

با افزایش دما و کاهش نسبت Steam/Carbon، غلظت CO به طور یکنواخت افزایش می‌یابد. پیشروی واکنش تجزیه متانول (R_4) در این شرایط، از سایر واکنش‌ها بیشتر است. بنابراین، با افزایش H_2O در خوراک در دمای ثابت، واکنش‌های تجزیه کاهش می‌یابند و به کاهش محتوای CO (که یک گاز سمی برای برای الکتروود پلاتینی پیل سوختی است) کمک می‌کند. دی‌متیل‌اتر به عنوان فرایند جانبی فرایند ریفرمینگ متانول با بخار آب می‌باشد که توسط واکنش آب‌گیری از متانول (R_6) تولید می‌شود. این واکنش در بازه دمایی واکنش و به دلیل حضور آب در محیط واکنش از لحاظ ترمودینامیکی چندان چشمگیر نمی‌باشد. این عوامل موجب می‌شود که DME در فرایند واکنش کمتر دیده شود و آنچه که تولید می‌شود به‌طور عمده از مسیر تجزیه متانول حاصل شود. از آنجایی که تولید DME با مصرف متانول در واکنش تجزیه متانول (R_4) و آب‌گیری از متانول (R_6) همراه است، موجب کاهش انتخاب‌پذیری هیدروژن می‌شود. لذا لازم است که از تولید این ماده جلوگیری نمود.



شکل ۵- تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی میزان کسر مولی H₂ در آزمایش دوم

حضور بخار آب به عنوان عامل ریفرمینگ‌کننده ناپدید می‌شود و بخار آب موجود در خوراک بدون تغییر باقی می‌ماند. در نتیجه آزمایش دوم عملاً باعث انجام واکنش‌های تجزیه متانول می‌شود. این آزمایش برای پیشروی واکنش ریفرمینگ متانول به همراه بخار آب (MSR) و تولید هیدروژن با غلظت بالا، مناسب نیست. فرآورده‌های تولیدی در این آزمایش شامل بخار آب، کربن دی‌اکسید و متان به ترتیب با درصدهای مولی ۶۰٪، ۱۰٪ و ۳۰٪ می‌باشند. همچنین در شکل ۶ تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی نسبت مولی هیدروژن به متانول در آزمایش اول بررسی شد. بیشترین مقدار هیدروژن برای نسبت آب اضافی و تمامی دماها، در حدود سه مول هیدروژن به ازای یک مول متانول است که مطابق



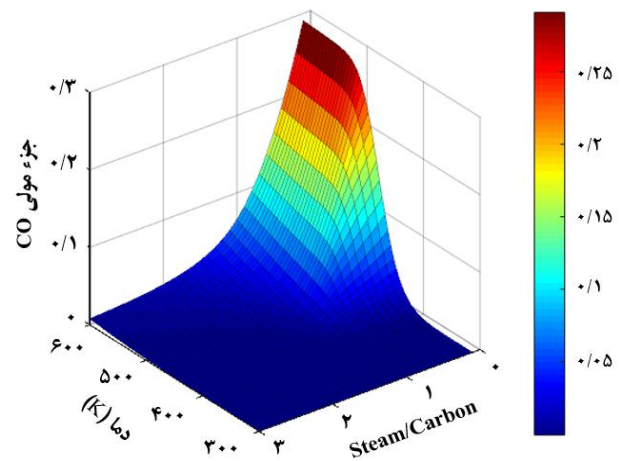
شکل ۹- تأثیر بخار آب بر روی تعادل ترمودینامیکی فرایند در دمای ۴۵۰ K

به متانول نشان می‌دهد. در نسبت $\text{Steam/Carbon} = 1/1$ ، بازده هیدروژن تولیدی و میزان تبدیل متانول، تقریباً به یک مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین مقدار کسر مولی CO و DME، در این دما و Steam/Carbon در حد استاندارد می‌باشد. با افزایش نسبت بخار به متانول ($\text{Steam/Carbon} > 1/1$)، بازده هیدروژن مقدار ناچیزی افزایش می‌یابد. همچنین مقدار CO به مقدار قابل تحمل در پیل‌های سوختی، رسیده است. از سوی دیگر با افزایش نسبت بخار به متانول، گرمای زیادی برای تبخیر آب موجود در خوراک مورد نیاز می‌باشد و به دنبال آن حجم راکتور و گرمای مورد نیاز واکنش نیز افزایش خواهد یافت. بنابراین باید از نسبت‌های بالای Steam/Carbon جلوگیری به عمل آید.

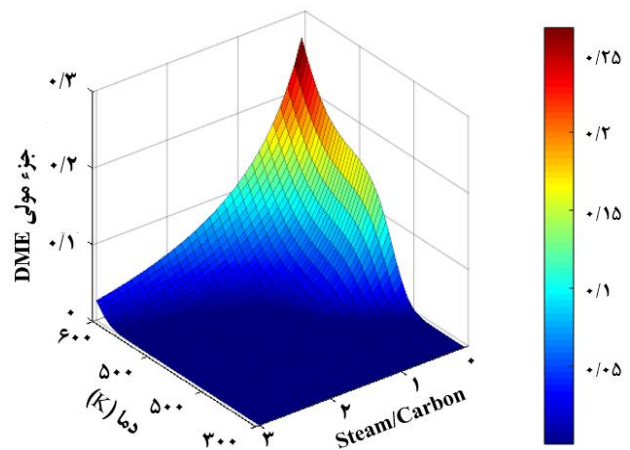
غلظت‌های تعادلی آزمایش ۱ و ۲ در دمای ۴۵۰K و $\text{Steam/Carbon} = 1/1$ در شکل ۱۰، مورد بررسی قرار گرفته است. در آزمایش دوم، به دلیل انجام برخی از واکنش‌های متان‌سازی ($R_1 - R_8$)، هیدروژن و کربن مونواکسید تولیدی، مصرف می‌شوند. به همین دلیل، در بازده هیدروژن و کسر مولی کربن مونواکسید، کاهش قابل توجهی مشاهده شده است. بنابراین، سامانه‌های کاتالیستی که هیچ‌گونه انتخاب‌پذیری نسبت به متان و کربن مونواکسید از خود نشان نمی‌دهند، برای تولید فرایند غنی از هیدروژن برای بکارگیری در پیل‌های سوختی مناسب می‌باشند.

نتیجه‌گیری

تعادل ترمودینامیکی ریفرورمینگ متانول به همراه بخار آب (MSR) به روش کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس برای تبدیل کامل متانول و افزایش بازدهی هیدروژن در نرم‌افزار اسپن پلاس، مورد مطالعه



شکل ۷- تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی میزان کسر مولی CO در آزمایش اول

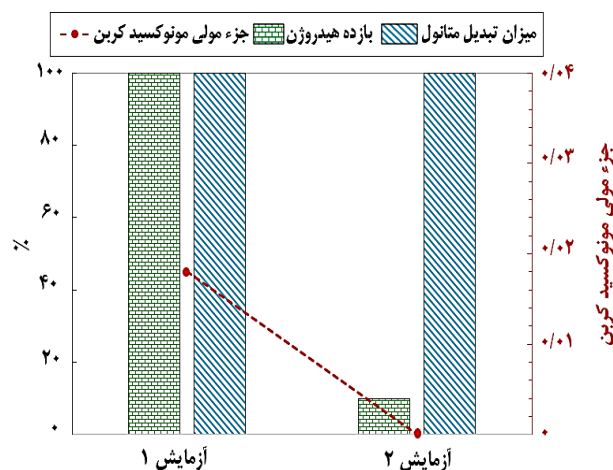


شکل ۸- تأثیر دما و نسبت Steam/Carbon بر روی میزان کسر مولی DME در آزمایش اول

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در صورت انجام فرایند در بازه دمایی بالاتر از ۴۵۰K و نسبت بخار آب به متانول بالاتر از ۰/۹، می‌توان از تشکیل DME جلوگیری نمود.

با توجه به نتایج به‌دست آمده در پارامترهای میزان تبدیل متانول، بازده تولید هیدروژن و کسر مولی CO و DME، کمینه دمای لازم برای انجام این فرایند ترمودینامیکی با استانداردهای آند موجود در پیل‌های سوختی، ۴۵۰K در نظر گرفته شد. تأثیر مقدار Steam/Carbon بر روی پارامترهای میزان تبدیل متانول، بازده هیدروژن تولیدی، کسر مولی CO و کسر مولی DME، در دمای ۴۵۰K و فشار ۱ bar، با استفاده از نرم افزار شبیه‌سازی Aspen Plus مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۹، تغییرهای این پارامترها در دمای ۴۵۰ K را با افزایش نسبت بخار آب

و گونه‌های احتمالی موجود در فرایند مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مجموعه ترکیبات آزمایش اول (متانول، آب، CO ، CO_2 ، H_2 ، DME، متیل‌فرمات، فرمالدهید، فرمیک‌اسید)، تبدیل کامل متانول و بازده هیدروژن % ۹۹ در دمای عملیاتی ۴۵۰K و نسبت $\text{Steam/Carbon} = 1/1$ ، به دست آمد. افزون بر این، تولید CO در جریان فرایند، به کمتر از ۲۰۰۰ ppm می‌رسد که مقدار قابل قبولی برای عدم مسمویت آند سامانه‌های پیل سوختی می‌باشد. هنگامی که متان به عنوان فرایند در فرایند ریفورمینگ متانول به همراه بخار آب در نظر گرفته شد، واکنش تجزیه متانول غالب شده و بازده هیدروژن به ۱۰٪ کاهش یافت. بر این اساس، ضروری است در طراحی کاتالیست‌ها و نیز شرایط عملیاتی واکنش، به نحوی عمل شود که پیشرفت واکنش‌های تولید متان در زمان فرایند ریفورمینگ متانول با بخار آب، محدود شود.



شکل ۱۰- شرایط تعادل فرایند با فاکتورهای بهینه در آزمایش‌های گوناگون

قرار گرفت. در این پژوهش دو آزمایش به منظور بررسی نقش حضور متان در واکنش‌ها و نیز تاثیرگذاری آن بر فرایند تولید هیدروژن، مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر نسبت بخار آب به متانول (Steam/Carbon=0.1-3)، دمای ریفورمینگ ($T=300-600$ K)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۱۵

مراجع

- [1] Cheng Y.W., Lee Z.S., Chong C.C., Khan M.R., Cheng C.K., Ng K.H., Hossain S.S., [Hydrogen-Rich Syngas Production Via Steam Reforming of Palm Oil Mill Effluent \(POME\)—a Thermodynamics Analysis](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **44(37)**: 20711-20724 (2019).
- [2] Unlu D., Hilmioglu N.D., [Application of Aspen Plus to Renewable Hydrogen Production from Glycerol by Steam Reforming](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **45(5)**: 3509-3515 (2020).
- [3] Wu W., Chuang B.N., Hwang J.J., Lin C.K., Yang S.B., [Techno-Economic Evaluation of a Hybrid Fuel Cell Vehicle with On-Board MeOH-to-H₂ Processor](#), *Applied Energy*, **238**: 401-412 (2019).
- [4] Akansu S.O., Dulger Z., Kahraman N., Veziroğlu T.N., [Internal Combustion Engines Fueled by Natural Gas-Hydrogen Mixtures](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **29(14)**: 1527-1539 (2004).
- [5] Tahay P., Khani Y., Jabari M., Bahadoran F., Safari N., [Highly Porous Monolith/TiO₂ Supported Cu, Cu-Ni, Ru, and Pt Catalysts in Methanol Steam Reforming Process for H₂ Generation](#), *Applied Catalysis A: General*, **55**: 44-53 (2018).
- [6] Mu X., Pan L., Liu N., Zhang C., Li S., Sun G., Wang S., [Autothermal Reforming of Methanol in a Mini-Reactor for a Miniature Fuel Cell](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **32(15)**: 3327-3334 (2007).

- [7] Baneshi J., Haghighi M., Jodeiri N., Abdollahifar M., Ajamein H., [Homogeneous Precipitation Synthesis of CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ Nanocatalyst used in Hydrogen Production via Methanol Steam Reforming for Fuel Cell Applications](#), *Energy Conversion and Management*, **87**: 928-937 (2014).
- [8] Kim S., Yun S.W., Lee B., Heo J., Kim K., Kim Y.T., Lim H., [Steam Reforming of Methanol for Ultra-Pure H₂ Production in a Membrane Reactor: Techno-Economic Analysis](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **44(4)**: 2330-2339 (2019).
- [9] Qureshi F., Ahmad F., Idrees M., Khan A.A., Zaidi S., [Simulation of Methanol Steam Reforming Process for the Production of Hydrogen](#), *Indian Chemical Engineer*, 1-18 (2019).
- [10] Xing S., Zhao C., Ban S., Liu Y., Wang H., [Thermodynamic Performance Analysis of the Influence of Multi-Factor Coupling on the Methanol Steam Reforming Reaction](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **45(11)**: 7015-7024 (2020).
- [11] Sanz O., Velasco I., Pérez-Miqueo I., Poyato R., Odriozola J.A., Montes M., [Intensification of Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **41(10)**: 5250-5259 (2016).
- [12] Özcan O., Akin A.N., [Thermodynamic Analysis of Methanol Steam Reforming to Produce Hydrogen for HT-PEMFC: An Optimization Study](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **44(27)**: 14117-14126 (2019).
- [13] Thattarathody R., Sheintuch M., [Kinetics and Dynamics of Methanol Steam Reforming on CuO/ZnO/Alumina Catalyst](#), *Applied Catalysis A: General*, **540**: 47-56 (2017).
- [14] Iruretagoyena D., Hellgardt K., Chadwick D., [Towards Autothermal Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Water Gas Shift and Methanol Reforming: A Thermodynamic Analysis](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **43(9)**: 4211-4222 (2018).
- [15] Katiyar N., Kumar S., Kumar S., [Comparative Thermodynamic Analysis of Adsorption, Membrane and Adsorption-Membrane Hybrid Reactor Systems for Methanol Steam Reforming](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **38(3)**: 1363-1375 (2013).
- [16] Katiyar N., Kumar S., Kumar S., [Thermodynamic Analysis for Quantifying Fuel Cell Grade H₂ Production by Methanol Steam Reforming](#), *Chemical Engineering & Technology*, **36(4)**: 581-590 (2013).
- [17] Voll F., Rossi C., Silva C., Guirardello R., Souza R., Cabral V., Cardozo-Filho L., [Thermodynamic Analysis of Supercritical Water Gasification of Methanol, Ethanol, Glycerol, Glucose and Cellulose](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **34(24)**: 9737-9744 (2009).
- [18] Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X., [Review of Methanol Reforming-Cu-Based Catalysts, Surface Reaction Mechanisms, and Reaction Schemes](#), *International Journal of hydrogen energy*, **38(22)**: 9541-9552 (2013).
- [19] Sá S., Silva H., Brandão L., Sousa J.M., Mendes A., [Catalysts for Methanol Steam Reforming- A review](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **99(1-2)**: 43-57 (2010).