

آنالیز تعادل ترمودینامیکی تولید هیدروژن به روش فرایند ریفورمینگ خشک متان با استفاده از روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس

حانیه پورعلی، پیمان تقوی ایشکوه

مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

رضا خوش‌بین*

گروه مهندسی شیمی، پلیمر و مواد، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بویین زهرا، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

عرفان آقایی

مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در این مقاله، آنالیز تعادل ترمودینامیکی فرایند ریفورمینگ خشک متان، به منظور افزایش میزان انتخاب پذیری هیدروژن، حذف کربن و تنظیم نسبت H_2/CO ، توسط نرم‌افزار اسپن‌پلاس انجام شد. محاسبه‌های تعادلی با به کارگیری روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس صورت گرفت. تأثیر نسبت مولی CO_2/CH_4 (۰-۶)، فشار (۲۰-۵ bar) و دمای واکنش (۱۱۰۰-۳۰۰ K) بر روی میزان تبدیل تعادلی، انتخاب پذیری فراورده‌ها و تشکیل کربن ارزیابی شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که افزایش دما و کاهش نسبت مولی CO_2/CH_4 تأثیر مثبتی بر روی میزان انتخاب پذیری هیدروژن دارد، به طوری که در نسبت مولی کم‌تر از یک CO_2/CH_4 و بازه دمایی بالای ۱۰۰۰ K، میزان انتخاب پذیری هیدروژن به مرز ۱۰۰ درصد می‌رسد. در مقابل، با افزایش فشار در دمای ثابت، از میزان انتخاب پذیری هیدروژن کاسته می‌شود و این امر بیانگر تأثیر منفی فشار بر میزان انتخاب پذیری هیدروژن است. کربن اصلی‌ترین فراورده جانبی ناخواسته فرایند ریفورمینگ خشک متان است که به منظور بهینه سازی شرایط عملیاتی، حذف آن ضروری است. در نسبت $CO_2/CH_4 = 1-6$ ، با افزایش دما و به‌ویژه در بازه دمایی ۱۰۰۰-۳۰۰ K، میزان تشکیل کربن با سیر نزولی رو به کاهش است، اما با افزایش فشار، میزان تولید کربن روند صعودی دارد. علاوه بر این، تنظیم نسبت H_2/CO گاز سنتز به منظور استفاده در فرایندهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت که می‌توان با تغییر نسبت CO_2/CH_4 و تغییرهای فشار و دما به مقدار دلخواه رسید. نتیجه‌ها حاکی از آن است که بازه دمایی ۱۰۰۰ K - ۱۱۰۰، نسبت مولی $CO_2/CH_4 = 1-1/5$ و بازه فشار ۱ bar - ۵ bar، شرایط عملیاتی بهینه برای تولید هیدروژن به روش فرایند ریفورمینگ خشک متان است.

واژگان کلیدی: متان، ریفورمینگ خشک، هیدروژن، ترمودینامیک، انرژی آزاد گیبس

KEYWORDS: Methane, Dry reforming, Hydrogen, Thermodynamic, Gibbs free energy

مقدمه

در سال‌های اخیر، به دلیل استفاده بیش از حد سوخت‌های فسیلی و افزایش گازهای گلخانه‌ای، توجه کشورهای گوناگون جهان به سوی تولید انرژی‌های جایگزین، پایدار و تجدیدپذیر سوق پیدا کرده است تا تقاضای روزافزون انرژی برآورده شود. علاوه بر این، بر اثر گرم شدن کره زمین و به منظور کاهش آلاینده‌ها مانند NO_x ، SO_x و گازهای گلخانه‌ای، نیاز به منابع انرژی نوین افزایش یافته است. به موازات آن، رشد سریع جمعیت منجر به افزایش ضایعات جامد شده است [۲،۱]. گاز زیستی یک منبع انرژی تجدیدپذیر و دوست‌دار محیط‌زیست است که ترکیبی از متان و کربن دی‌اکسید می‌باشد و توسط تخمیر یا تجزیه مواد آلی در شرایط بی‌هوازی تولید می‌شود. در صورت حذف ناخالصی‌های گاز زیستی توسط فرایندهای ریفورمینگ، می‌توان به فرآورده‌های باارزش مانند گاز سنتز (ترکیبی از هیدروژن و کربن مونواکسید) دست یافت [۳،۴]. هیدروژن به دلیل چگالی انرژی بالا و سوخت پاک یکی از منابع مهم انرژی به‌شمار می‌رود که می‌توان آن را از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند زیست‌توده، آب و انرژی خورشیدی تولید کرد [۵،۱]. در حال حاضر، گاز متان به دلیل قابلیت تجدیدپذیری، در دسترس بودن، قیمت پایین و از آن‌جا که حدود ۹۹-۸۳ درصد گاز طبیعی را به خود اختصاص داده است، نقش مهمی در تامین هیدروژن صنعتی ایفا می‌کند [۷-۵]. به‌طور معمول، به منظور تبدیل متان به هیدروژن، سه فرایند متداول شامل ریفورمینگ با بخار، اکسایش جزئی و ریفورمینگ خشک متان وجود دارد. از آن‌جا که واکنش‌های ریفورمینگ بخار متان گرماگیر می‌باشند، به دما و مصرف انرژی بالایی نیاز دارند که به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. از سوی دیگر، در این فرایندها نسبت هیدروژن/کربن مونواکسید بالا است که برای تولید سوخت مایع به روش سنتز فیشر-تروپس مناسب نمی‌باشد. اگرچه فرایندهای اکسایش جزئی به دلیل ماهیت گرماده آن‌ها، به مصرف انرژی پایینی نیاز دارند، اما در این فرایندها از اکسیژن خالص به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود که به دلیل تماس مستقیم بین متان و اکسیژن امکان انفجار وجود دارد [۷]. در میان روش‌های ذکر شده، ریفورمینگ خشک متان مورد توجه بسیاری قرار گرفته

است. ریفورمینگ خشک متان، یک فرایند شیمیایی است که متان و کربن دی‌اکسید را به گاز سنتز تبدیل می‌کند و می‌تواند برای تولید هیدروژن یا طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی مورد استفاده قرار بگیرد [۸]. این فرایند، بنا به سه دلیل زیر یکی از روش‌های مناسب برای تولید هیدروژن محسوب می‌شود: (۱) از دو گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید و متان به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شود که منجر به کاهش انتشار آن‌ها می‌شود. (۲) نسبت بهینه H_2/CO فرآورده گازی، برای سنتز هیدروکربن‌های با زنجیره طولانی و سایر مواد شیمیایی باارزش به‌ویژه به روش فرایند سنتز فیشر-تروپس دلخواه است. (۳) هزینه عملیاتی آن به تقریب ۲۰ درصد کمتر از سایر فرایندهای ریفورمینگ می‌باشد [۹-۱۱]. مشکل عمده فرایندهای ریفورمینگ خشک متان، تشکیل کربن بر روی سطح کاتالیست است که منجر به غیرفعال‌سازی و کاهش طول عمر آن‌ها می‌شود [۱۲]. پژوهش‌های بسیاری در زمینه توسعه کاتالیست‌های فعال و انتخاب‌پذیر مانند نیکل و فلزهای نجیب مانند پلاتین، پالادیم، روتیم و رودیم به منظور تولید هیدروژن به روش فرایند ریفورمینگ خشک متان انجام شده است. در میان این کاتالیست‌ها، کاتالیست‌های مبنی بر نیکل به دلیل قیمت پایین و در دسترس بودن، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است، اما کلوخه شدن ذره‌های نیکل در طول واکنش و تشکیل کربن، منجر به غیرفعال‌سازی کاتالیست و کاهش پایداری آن می‌شود. از سوی دیگر، فلزهای نجیب به دلیل قیمت بالای آن‌ها، از نظر اقتصادی به‌صرفه نیست [۱۳،۱۰،۱]. تلاش‌های زیادی با هدف بهبود فعالیت و پایداری کاتالیست نیکل به منظور استفاده در واکنش ریفورمینگ خشک متان انجام شده است که عبارتند از: (۱) استفاده از انواع گوناگون پایه کاتالیستی، (۲) استفاده از روش‌های گوناگون سنتز، (۳) ساخت کاتالیست‌های دوفلزی یا سه فلزی، (۴) افزایش دما و (۵) افزایش نسبت CO_2/CH_4 [۱۰،۴]. با این حال، اغلب این روش‌ها به شرایط سخت مانند دمای بالا، پیش‌ماده گران‌قیمت و مرحله‌های عملیاتی خسته‌کننده نیاز دارند [۴]. بنابراین، مدل‌سازی واکنش‌ها یک روش مناسب برای دستیابی به شرایط بهینه واکنش با هدف به حداقل رساندن میزان تشکیل کربن و کاهش هزینه است که می‌تواند به عنوان مرجع برای کاربردهای عملی مورد استفاده قرار بگیرد [۳].

کمک روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس مورد بررسی قرار گرفته و از نتیجه‌های آن برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه راکتور استفاده می‌شود. علاوه بر این، تأثیر پارامترهای عملیاتی دما، فشار و نسبت CO_2/CH_4 به منظور یافتن نسبت بهینه H_2/CO برای استفاده در فرایندهای گوناگون صنعتی مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش آنالیز

برای تعیین ترمودینامیک کلی حاکم بر یک فرایند، نخست باید واکنش‌های انجام گرفته در حین فرایند را به تفکیک مشخص نمود. واکنش‌هایی که معمولاً در فرایند ریفورمینگ خشک متان رخ می‌دهند، در جدول ۱ نوشته شده است که سهم زیادی در تولید هیدروژن و نیز فراورده‌های جانبی مانند کربن مونواکسید، کربن و آب دارند. در ادامه، میزان انرژی آزاد گیبس این واکنش‌ها در دماهای گوناگون محاسبه شده و میزان پیشرفت هر یک از آن‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

این واکنش‌ها شامل ریفورمینگ خشک متان^۱، برگشت شیفت آب-گاز^۲، متان سازی با کربن مونواکسید^۳، متان سازی با کربن دی‌اکسید^۴، احیای کربن دی‌اکسید^۵، تجزیه کربن مونواکسید^۶، تجزیه متان^۷، احیای کربن مونواکسید^۸، برگشت ریفورمینگ متانول با بخار آب^۹ و تولید متانول^{۱۰} است [۱۷].

روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس بهترین روش برای به دست آوردن ترکیب تعادلی هر نوع سامانه واکنش است. برای یک سامانه، انرژی آزاد گیبس کل برابر مجموع انرژی آزاد گیبس کل اجزاء است. در نتیجه برای یک سامانه گازی معادله (۱) برقرار است:

$$G^T = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (1)$$

که μ_i به صورت معادله (۲) تعریف می‌شود:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2)$$

بنابراین، با جای گذاری معادله (۲) در معادله (۱) داریم:

$$G^T = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3)$$

مطالعه‌های گسترده‌ای بر روی رفتار ترمودینامیکی سامانه‌های واکنش به منظور بررسی امکان‌پذیری واکنش‌ها انجام شده است. /امین^۱ و یو^۲ از آنالیز تعادل ترمودینامیکی به منظور تولید گاز سنتز توسط واکنش‌های ریفورمینگ خشک و اکسایش جزئی متان با نادیده گرفتن تشکیل رسوب کربن در فشار اتمسفر استفاده کردند. علاوه بر این، مگی^۳ و همکاران واکنش‌های ریفورمینگ بخار متان، متانول و اتانول را مورد مطالعه قرار دادند، اما تشکیل کربن در محاسبه‌ها آن‌ها در نظر گرفته نشده بود. به نظر می‌رسد که تشکیل کربن مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار نگرفته است. بنابراین، در این پژوهش از آنالیز تعادل ترمودینامیکی به منظور کاهش میزان تشکیل کربن استفاده شد [۱۴]. از سوی دیگر، از آن جا که واکنش‌های ریفورمینگ عموماً گرماگیر هستند، میزان پیشرفت آن‌ها تابعی از شرایط عملیاتی مانند دما و فشار است. اگرچه ریفورمینگ خشک متان فرایند قدیمی است، اما در زمینه مدل سازی این فرایند اطلاعات لازم و کافی موجود نیست.

همان‌گونه که اشاره شد، به منظور بررسی امکان‌پذیری انجام واکنش‌ها، میزان پیشرفت واکنش و دستیابی به شرایط بهینه واکنش می‌توان از مدل سازی ریاضی بهره برد [۱۵]. این کار را می‌توان به روش محاسبه ثابت تعادل بر اساس مقدارهای استاندارد ΔG ، ΔH ، محاسبه بیش‌ترین آنتروپی و روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس انجام داد. مطالعه‌های گوناگون تعادل ترمودینامیکی از روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس برای انجام واکنش‌های ریفورمینگ با هدف تولید گاز هیدروژن و افزایش بازده فراورده استفاده کرده‌اند. روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس، به دلیل سادگی و توانایی آن در محاسبه ترکیب‌های تعادلی، حتی برای سامانه‌هایی که مسیرهای واکنش ناشناخته است، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶، ۱].

در این مقاله، تأثیر دما بر روی انرژی آزاد گیبس واکنش‌های مربوط به فرایند ریفورمینگ خشک متان بررسی شده است. همچنین، تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند دما، فشار و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تبدیل خوراک، انتخاب‌پذیری فراورده‌ها و کاهش مقدار تشکیل کربن همراه با بیش‌ترین میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن به

(۱) Amin

(۳) Dry reforming of methane

(۵) Reverse water-gas shift

(۷) CO_2 methanation

(۹) CO disassociation

(۱۱) CO reduction

(۱۳) Methanol production

(۲) Yaw

(۴) Reverse water-gas shift

(۶) CO methanation

(۸) CO_2 reduction

(۱۰) Methane cracking

(۱۲) Reverse methanol steam reforming

جدول ۱ - واکنش‌های کلی فرایند ریفرمینگ خشک متان

Reaction name	Reaction	Rn.	ΔH^0 (kJ /mol)
DRM	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	Rn. 1	+۲۴۷
RWGS	$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	Rn. 2	+۴۱
CO Methanation	$3H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	Rn. 3	-۲۰۶/۲
CO ₂ Methanation	$4H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	Rn. 4	-۱۶۵
CO ₂ reduction	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	Rn. 5	-۹۰
CO disassociation	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	Rn. 6	-۱۷۲/۴
Methane cracking	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	Rn. 7	+۷۵
CO reduction	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	Rn. 8	-۱۳۱
R-MSR	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	Rn. 9	-۴۹/۱
Methanol production	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	Rn. 10	-۹۰/۶

روند تغییرهای میزان تبدیل متان، تبدیل کربن دی‌اکسید، انتخاب‌پذیری هیدروژن، انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید و همچنین میزان تشکیل کربن در فرایند ریفرمینگ خشک متان مورد بررسی قرار گرفته است. در همین راستا، از معادله‌های زیر به منظور محاسبه مقادیرهای آن‌ها استفاده شد.

$$X_{CH_4} = \frac{(F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out})}{F_{CH_4}^{in}} \times 100 \quad (۹)$$

$$X_{CO_2} = \frac{(F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out})}{F_{CO_2}^{in}} \times 100 \quad (۱۰)$$

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{out}}{F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}} \times \frac{1}{2} \times 100 \quad (۱۱)$$

$$SCO = \frac{F_{CO}^{out}}{(F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}) + (F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out})} \times 100 \quad (۱۲)$$

$$C(s) \text{ formation } (mol. mol^{-1}) = \frac{F_{C(s)}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} \quad (۱۳)$$

در معادله‌های بالا، F_i^{in} و F_i^{out} به ترتیب شدت جریان مولی جریان ورودی و خروجی است. علاوه بر این، X_{CO_2} ، X_{CH_4} ، S_{H_2} و S_{CO} و $C(s)$ به ترتیب نشانگر میزان تبدیل متان، میزان تبدیل کربن دی‌اکسید، انتخاب‌پذیری هیدروژن، انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید و میزان تشکیل کربن است. شایان ذکر است که سرعت واکنش در فرایند ریفرمینگ خشک متان، به عامل‌های زیادی از جمله طراحی راکتور، شرایط عملیاتی، نوع راکتور و فعالیت کاتالیست بستگی دارد. راکتور RGibbs موجود در اسپن پلاس، برای پیش‌بینی ترکیب تعادلی گاز تولید شده به کمک روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس استفاده شد. در راکتور RGibbs، محاسبه‌ها بر اساس تغییر تعداد مول‌های هر جزء در هر

در معادله‌های بالا، G^T انرژی آزاد گیبس کل سامانه، \bar{G}_i انرژی آزاد گیبس جزئی مولی سازنده i ، G_i^0 انرژی آزاد گیبس استاندارد، μ_i پتانسیل شیمیایی، R ثابت جهانی گاز، T دمای سامانه، f_i فوگاسیته جزء i ، f_i^0 فوگاسیته حالت استاندارد و n_i تعداد مول‌های جزء i است. فوگاسیته جزئی و فوگاسیته حالت استاندارد برای هر جز به ترتیب طبق معادله‌های (۴) و (۵) تعریف می‌شود:

$$f_i = y_i \phi_i P \quad (۴)$$

$$f_i^0 = P_0 = 0.1 \text{ MPa} \quad (۵)$$

در معادله (۴)، ϕ_i نشان‌دهنده ضریب فوگاسیته است که به روش معادله‌های حالت فاز گازی می‌توان محاسبه کرد. از آن جا که کربن در طول واکنش تشکیل می‌شود، انرژی آزاد گیبس آن توسط معادله (۶) محاسبه می‌شود:

$$G_c = n_c (\Delta G_{f \text{ Graphite}} + \Delta G_c^{dev}) \quad (۶)$$

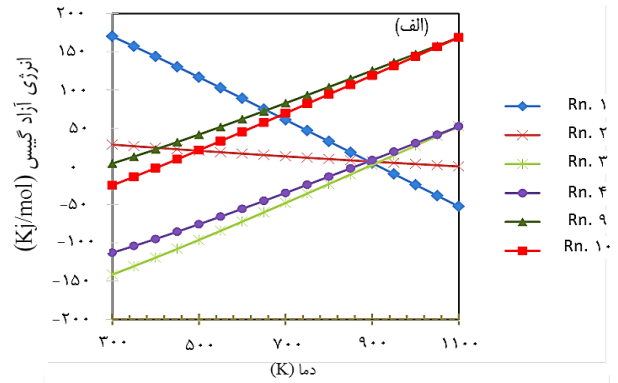
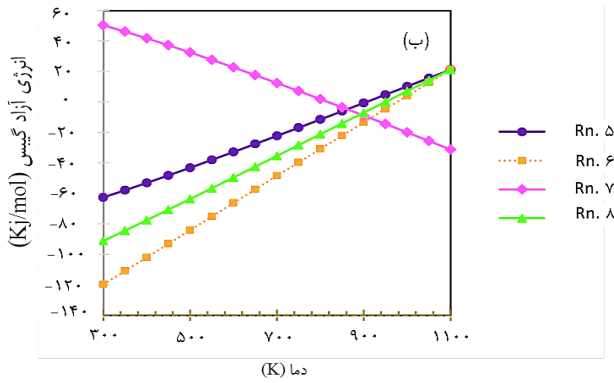
در معادله بالا، n_c تعداد مول کربن، $\Delta G_{f \text{ Graphite}}$ انرژی آزاد گیبس کربن و ΔG_c^{dev} پارامتر انحراف است که وابسته به اندازه ذره‌ها است و مقدار آن از معادله (۷) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G_c^{dev} = 2.6 + \frac{93}{d} \quad (۷)$$

انرژی آزاد گیبس کل سامانه در یک واکنش، برابر مجموع انرژی آزاد گیبس فاز جامد و گاز است. با فرض اینکه فاز جامد تنها کربن خالص است، طبق معادله (۸) داریم:

$$G^T = \sum_{i=1}^{N-1} n_i \left(G_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \right) + n_c (\Delta G_{f \text{ Graphite}} + \Delta G_c^{dev}) \quad (۸)$$

در بازه دمایی بسیار بالا و فشار نسبتاً کم، مخلوط گازی را می‌توان ایده‌آل فرض کرد و به جای فوگاسیته، فشار جزئی نوشت [۱۶،۱].



شکل ۱ - تأثیر دما بر روی انرژی آزاد گیبس واکنش‌های پیش‌بینی شده در فرایند ریفرورمینگ خشک متان

نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نگاه اول می‌توان فهمید که واکنش برگشت ریفرورمینگ متانول با بخار آب (Rn.9) به منظور تولید متانول انجام‌پذیر نمی‌باشد؛ زیرا در همه بازه دمایی مورد بررسی دارای انرژی آزاد گیبس مثبت است. همچنین در بازه دمایی بالاتر از ۴۰۰K امکان تولید متانول از کربن مونواکسید (Rn.10) وجود ندارد.

یکی از فرآورده‌های مهم در فرایند ریفرورمینگ خشک متان، هیدروژن است. این ماده توسط واکنش ریفرورمینگ خشک متان (Rn.1) تولید می‌شود. با افزایش دما انرژی آزاد گیبس واکنش‌های تولید هیدروژن کم‌تر می‌شود و در بازه دمایی بالاتر از ۹۰۰K دارای انرژی آزاد گیبس منفی می‌شود. در نتیجه، در صورت افزایش دما امکان تولید هیدروژن از مسیر این واکنش افزایش می‌یابد.

کربن یک فرآورده جانبی ناخواسته است که به روش واکنش‌های احیای کربن‌دی‌اکسید (Rn.5)، تجزیه کربن مونواکسید (Rn.6)، تجزیه متان (Rn.7) و احیای کربن مونواکسید (Rn.8) تشکیل می‌شود. واکنش‌های Rn.5، Rn.6 و Rn.8 به ترتیب در بازه دمایی بالاتر از ۹۰۰K، ۹۵۰K و ۹۰۰K به عدد مثبتی می‌رسند. در نتیجه، در دماهای بالا امکان تولید کربن از مسیر این واکنش‌ها کاهش می‌یابد. با این حال، واکنش تجزیه متان (Rn.7) در بازه دمایی بالاتر از ۸۵۰K منجر به افزایش میزان تشکیل کربن می‌شود. همچنین، واکنش‌های متان‌سازی با کربن مونواکسید (Rn.3) و متان‌سازی با کربن‌دی‌اکسید (Rn.4) به منظور تولید متان در بازه دمایی بالاتر از ۸۵۰K، از لحاظ ترمودینامیکی انجام‌پذیر نمی‌باشند. نتیجه‌های مهم به‌دست آمده از شبیه‌سازی فرایند ریفرورمینگ خشک متان اعم از میزان تبدیل متان، میزان تبدیل کربن‌دی‌اکسید، انتخاب‌پذیری هیدروژن تولیدی و غیره، به تفصیل مورد مطالعه قرار گرفته است.

فاز با توجه به محدودیت‌های استوکیومتری، فشار و دمای واکنش است که انرژی آزاد گیبس کل سامانه را به حداقل می‌رساند [۱۸].

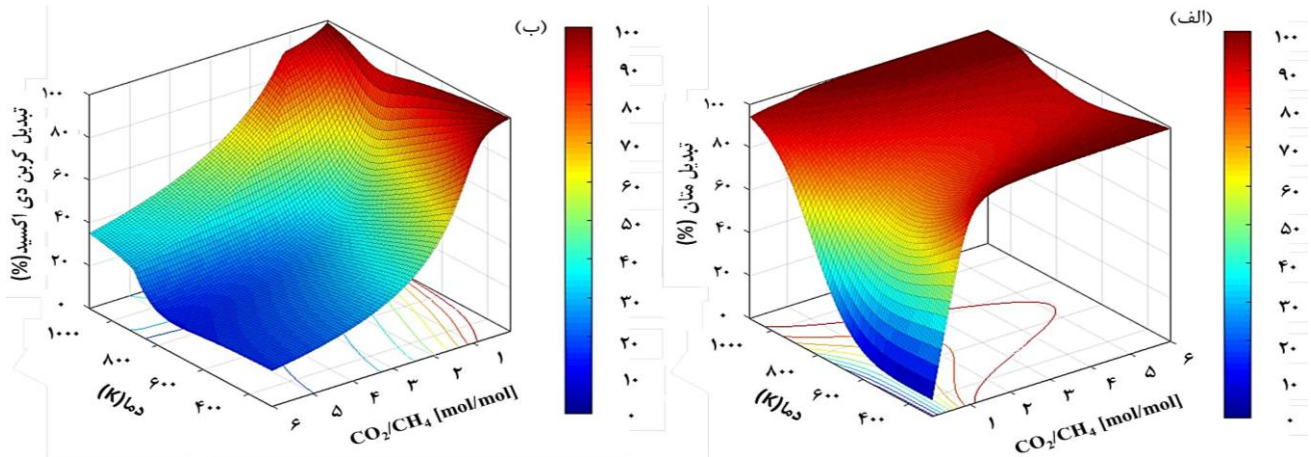
شرایط عملیاتی آنالیز

به منظور تعیین شرایط عملیاتی بهینه برای تولید هیدروژن توسط فرایند ریفرورمینگ خشک متان، تعادل ترمودینامیکی فرآورده‌ها به صورت تابعی از دما در بازه ۳۰۰-۱۱۰۰K، فشار در بازه ۲ - ۰/۵ bar و بازه تغییرهای نسبت مولی CO_2/CH_4 در بازه ۰-۶ مورد بررسی قرار گرفته است. در این مقاله، به منظور رسیدن به شرایط عملیاتی بهینه، دو آزمایش گوناگون طراحی شده است که به شرح زیر است: (۱) بررسی پارامترهای گوناگون با تغییرهای دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 در فشار ۱ bar (۲) بررسی پارامترهای گوناگون با تغییرهای دما و فشار در $CO_2/CH_4 = ۱$

نتیجه‌ها و بحث

تحلیل ترمودینامیکی واکنش ریفرورمینگ خشک متان

محاسبه تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش یک معیار مناسب برای تعیین خودبه‌خودی و یا غیرخودبه‌خودی بودن واکنش می‌باشد. از دید ترمودینامیکی، واکنش‌هایی که انرژی آزاد گیبس آن‌ها در بازه دمایی معین منفی باشد، خودبه‌خودی است. در مقابل، مقدارهای مثبت نشان‌دهنده واکنش‌های شیمیایی غیر خودبه‌خودی است. واکنش‌ها در مسیری پیشروی می‌کنند که انرژی آزاد گیبس آن‌ها منفی‌تر شود [۱۴]. در شکل ۱، تأثیر دما بر روی میزان پیشرفت واکنش‌های ریفرورمینگ خشک متان در بازه دمایی ۳۰۰-۱۱۰۰K بررسی شده است که واکنش‌های مربوط به تشکیل کربن در شکل ۱-ب و سایر واکنش‌ها در شکل ۱-الف



شکل ۲ - تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تبدیل (الف) متان، (ب) کربن دی‌اکسید در فشار ۱ bar

مولی گوناگون CO_2/CH_4 نشان داده شده است. نخست، میزان تبدیل کربن دی‌اکسید با شروع دما از ۳۰۰K تا بازه دمایی ۷۲۰-۸۶۰K (بسته به نسبت مولی CO_2/CH_4) کاهش می‌یابد. اولین روند کاهشی را عمدتاً می‌توان توسط واکنش گرماده احیای کربن دی‌اکسید (Rn.5) توصیف کرد که در بازه دمایی پایین، کربن دی‌اکسید و هیدروژن را به مقدار زیادی آب و کربن تبدیل می‌کند. روند پسین نشان می‌دهد که میزان تبدیل کربن دی‌اکسید در بازه دمایی بالاتر از ۷۲۰-۸۶۰K (بسته به نسبت مولی CO_2/CH_4)، افزایش می‌یابد؛ زیرا واکنش‌های گرماگیر ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و برگشت شیفت آب-گاز (Rn.2) در بازه دمایی بالا، دلخواه هستند. با بررسی تأثیر نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تبدیل کربن دی‌اکسید، مشخص شد که در دمای ثابت، با افزایش محتوای کربن دی‌اکسید، میزان تبدیل کربن دی‌اکسید با سیر نزولی رو به کاهش است. این نتیجه حاکی از آن است که کربن دی‌اکسید (به عنوان عامل اکسیدکننده)، تأثیر منفی بر روی میزان تبدیل کربن دی‌اکسید دارد.

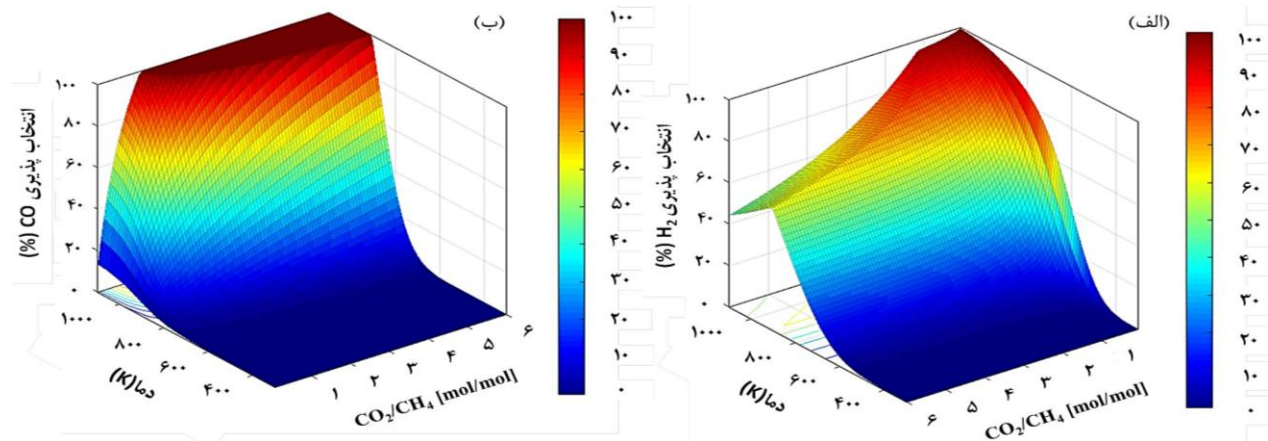
تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان انتخاب‌پذیری فراورده‌ها در فشار ۱ bar

یکی از مهم‌ترین پارامترها در فرایند ریفورمینگ خشک متان، افزایش میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن است. در شکل ۳-الف، دو روند متفاوت برای انتخاب‌پذیری هیدروژن بر حسب دما، در نسبت‌های مولی گوناگون CO_2/CH_4 نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در نسبت مولی کمتر از یک CO_2/CH_4 ، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن با افزایش دما، سیر صعودی دارد و در بازه دمایی بالاتر از ۱۰۰۰K، به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد؛

تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تبدیل خوراک در فشار ۱ bar

در شکل ۲-الف، تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تبدیل متان در فشار ۱ bar بررسی شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان تبدیل متان صرف نظر از نسبت مولی CO_2/CH_4 ، با افزایش دما، روند صعودی دارد. افزایش میزان تبدیل متان در اثر افزایش دما را می‌توان به ماهیت گرماگیر بودن واکنش‌های ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و تجزیه متان (Rn.7) نسبت داد. با این حال، میزان تبدیل متان برای نسبت مولی بالاتر CO_2/CH_4 و بازه دمایی پایین، به مرز ۱۰۰ درصد رسیده است. این امر نشان‌دهنده آن است که واکنش برگشت تجزیه کربن مونواکسید (برگشت Rn.6)، با مصرف کربن، واکنش تجزیه متان (Rn.7) را تسریع کرده و منجر به افزایش میزان تبدیل متان می‌شود. از سویی، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که افزایش نسبت مولی CO_2/CH_4 ، تأثیر مثبتی بر روی میزان تبدیل متان دارد؛ زیرا کربن دی‌اکسید اضافی (به عنوان عامل اکسیدکننده فعال)، با افزایش فعالیت مولکول‌های متان میزان تبدیل متان را افزایش می‌دهد. مطابق موازنه جرم، میزان تبدیل متان در نسبت مولی کمتر از یک CO_2/CH_4 و بازه دمایی بالا، نمی‌تواند به میزان تبدیل کامل برسد؛ زیرا کربن دی‌اکسید به عنوان واکنش‌دهنده محدودکننده عمل کرده و بنابراین، تبدیل کامل متان غیرممکن است.

از آن جا که کربن دی‌اکسید به عنوان عامل اکسیدکننده تأثیر مثبتی در فرایند ریفورمینگ خشک متان دارد، بنابراین نیاز است میزان تبدیل کربن دی‌اکسید مورد بحث قرار بگیرد. در شکل ۲-ب، دو روند متفاوت برای تبدیل کربن دی‌اکسید بر حسب دما در نسبت‌های



شکل ۳ - تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان انتخاب پذیری (الف) هیدروژن، (ب) کربن مونواکسید در فشار ۱ bar

نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، برای همه نسبت‌های CO_2/CH_4 ، با افزایش دما، میزان انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان به ماهیت گرماگیر تولید این ماده توسط واکنش‌های ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و برگشت شیفت آب-گاز (Rn.2) نسبت داد. بر خلاف روند انتخاب‌پذیری هیدروژن، نسبت بالاتر CO_2/CH_4 منجر به افزایش میزان انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید می‌شود. این نتیجه حاکی از آن است که افزایش مقدار کربن دی‌اکسید منجر به پیشروی واکنش برگشت شیفت آب-گاز (Rn.2) و در نتیجه، منجر به افزایش میزان انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید می‌شود. قابل ذکر است که در بازه دمایی کم‌تر از ۷۰۰K و برای همه نسبت‌های مولی مورد بررسی CO_2/CH_4 ، میزان انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید به مرز صفر می‌رسد؛ زیرا واکنش گرماده تجزیه کربن مونواکسید (Rn.6)، در بازه دمایی پایین، به سمت تولید بالای کربن پیشروی می‌کند. مطابق موازنه جرم گونه‌های کربن در فرایند، میزان انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید به میزان تبدیل متان و کربن دی‌اکسید وابسته است. از آن جا که در نسبت مولی کم‌تر از یک CO_2/CH_4 ، کربن دی‌اکسید به عنوان عامل محدودکننده عمل می‌کند، تبدیل کامل متان به کربن مونواکسید غیرممکن است.

تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تشکیل کربن در فشار ۱ bar

کربن اصلی‌ترین فراورده جانبی ناخواسته فرایند ریفورمینگ خشک متان است که عمدتاً توسط واکنش‌های احیای کربن دی‌اکسید (Rn.5)، تجزیه کربن مونواکسید (Rn.6) و تجزیه متان (Rn.7) تشکیل می‌شود و منجر به غیرفعال‌سازی کاتالیست‌ها می‌شود.

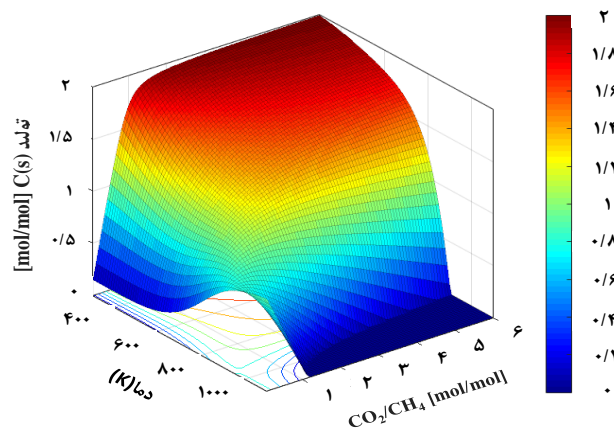
زیرا کربن دی‌اکسید به عنوان عامل محدودکننده عمل کرده و بنابراین، بیش‌تر کربن دی‌اکسید در واکنش ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) شرکت کرده و منجر به توقف واکنش برگشت شیفت آب-گاز (Rn.2) و افزایش میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن می‌شود. با این حال، در $CO_2/CH_4 = 1-6$ ، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن با افزایش دما افزایش می‌یابد و در بازه دمایی ۹۱۰-۱۰۸۰K (بسته به نسبت مولی CO_2/CH_4)، به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد و سپس، با افزایش بیش‌تر دما، به تدریج کاهش می‌یابد. کاهش میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن را می‌توان به واکنش برگشت شیفت آب-گاز (Rn.2) نسبت داد که در بازه دمایی بالا، با مصرف هیدروژن، اثر منفی بر روی میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن می‌گذارد. همچنین، در دمای ثابت شاهد روند نزولی میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن با افزایش نسبت مولی CO_2/CH_4 هستیم؛ زیرا افزایش مقدار کربن دی‌اکسید منجر به مصرف هیدروژن توسط واکنش‌های برگشت شیفت آب-گاز (Rn.2)، احیای کربن دی‌اکسید (Rn.5) و متان‌سازی با کربن دی‌اکسید (Rn.4) می‌شود. بیان این نکته دارای اهمیت است که میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن در همه نسبت‌های CO_2/CH_4 و بازه دمایی ۳۰۰-۵۰۰K، به تقریب مستقل از پارامترهای عملیاتی مورد بررسی است. نتیجه‌ها حاکی از آن است که بیش‌ترین میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن در بازه دمایی ۱۰۰۰-۱۱۰۰K و نسبت $CO_2/CH_4 = 0-1/5$ به‌دست آمده می‌شود. کربن مونواکسید یکی از فراورده‌های جانبی ناخواسته فرایند ریفورمینگ خشک متان است که توسط واکنش‌های ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و برگشت شیفت آب-گاز (Rn.2) تولید می‌شود. تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان انتخاب‌پذیری کربن مونواکسید بررسی شده و نتیجه‌ها در شکل ۳-ب

مشخص میزان تبدیل متان در فشارهای بالا پایین بوده و با کاهش فشار میزان تبدیل متان افزایش می‌یابد؛ زیرا بر اساس اصل لوشاتلیه، فشارهای بالا منجر به متوقف شدن واکنش‌های ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و تجزیه متان (Rn.7) می‌شود. بیان این نکته دارای اهمیت است که در بازه دمایی پایین، با افزایش فشار، میزان تبدیل متان به‌طور جزئی افزایش می‌یابد.

تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان تبدیل کربن‌دی‌اکسید در $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ بررسی شد و نتیجه‌ها در شکل ۵-ب نشان داده شده است. دو روند متفاوت برای تبدیل کربن‌دی‌اکسید به عنوان تابعی از دما در فشارهای گوناگون نشان داده شده است. اولین روند در بازه دمایی کم‌تر از 860K رخ می‌دهد که افزایش فشار منجر به افزایش میزان تبدیل کربن‌دی‌اکسید می‌شود. این امر را می‌توان به واکنش احیای کربن‌دی‌اکسید (Rn.5) نسبت داد که با افزایش فشار پیشروی این واکنش افزایش می‌یابد و تأثیر چشمگیری را در فرایند نشان می‌دهد. با این حال، در بازه دمایی بالاتر از 860K ، با افزایش فشار میزان تبدیل کربن‌دی‌اکسید کاهش می‌یابد. این امر حاکی از آن است که در بازه دمایی بالاتر از 860K ، فشار بالا منجر به توقف واکنش‌های ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و برگشت تجزیه کربن مونواکسید (برگشت Rn.6) شده و در نتیجه، باعث کاهش میزان تبدیل کربن‌دی‌اکسید می‌شود.

تأثیر دما و فشار بر روی میزان انتخاب‌پذیری فراورده‌ها در $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$

در شکل ۶-الف، تأثیر دما و فشار بر روی میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن در $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ نشان داده شده است. در همه فشارهای مورد بررسی، با افزایش دما، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن افزایش می‌یابد. افزایش میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن را می‌توان به واکنش‌هایی مانند واکنش ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و یا تجزیه متان (Rn.7) نسبت داد که با افزایش دما به سمت تولید بالای هیدروژن پیشروی می‌کنند. در مقابل، افزایش فشار اثر منفی بر روی میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن دارد؛ زیرا طبق اصل لوشاتلیه، با افزایش فشار واکنش‌هایی مانند ریفورمینگ خشک متان (Rn.1)، احیای کربن مونواکسید (Rn.8) و یا تجزیه متان (Rn.7) با مصرف هیدروژن به سمت تعداد مول گازی کم‌تر جابه‌جا می‌شوند. شایان ذکر است که در بازه دمایی 300K – 500K ، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن بسیار ناچیز است. این نتیجه حاکی از آن است که واکنش‌هایی مانند ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و

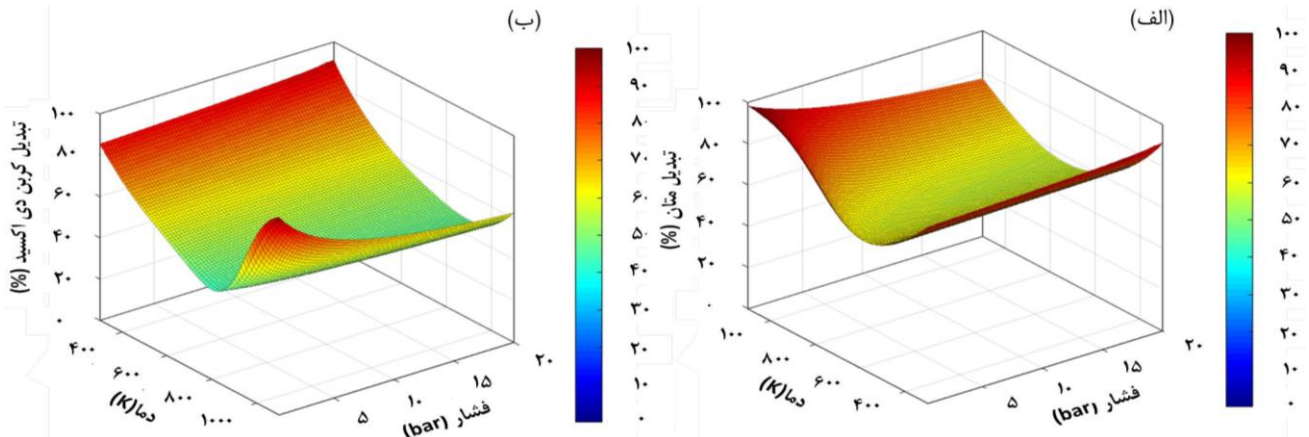


شکل ۴ - تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تشکیل کربن در فشار ۱ bar

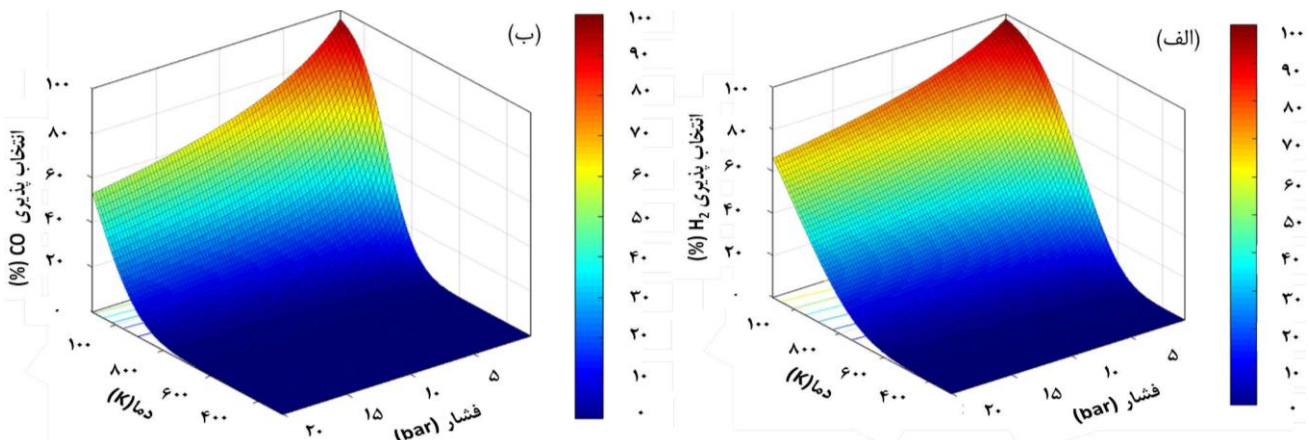
بنابراین، به منظور بهینه‌سازی شرایط عملیاتی حذف کربن ضروری است [۱۹]. در شکل ۴، تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تشکیل کربن در فشار ۱ bar نشان داده شده است. در نسبت $1-6$ CO_2/CH_4 ، با افزایش دما و به‌ویژه در بازه دمایی 300K – 1000K ، میزان تشکیل کربن با سیر نزولی رو به کاهش است؛ زیرا افزایش دما از پیشروی واکنش‌های گرماده احیای کربن دی‌اکسید (Rn.5) و تجزیه کربن مونواکسید (Rn.6) جلوگیری می‌کند. شایان ذکر است که در نسبت مولی بزرگ‌تر از یک CO_2/CH_4 و بازه دمایی بالا (بالاتر از 1000K)، میزان تشکیل کربن به مرز صفر می‌رسد؛ زیرا متان به عنوان واکنش‌دهنده محدودکننده عمل کرده و مقدار هیدروژن و واکنش‌های احیای کربن دی‌اکسید (Rn.5) و احیای کربن مونواکسید (Rn.8) کاهش یافته و در نتیجه، با مصرف کربن از میزان تشکیل آن کاسته می‌شود. بنابراین، برای دستیابی به فراورده عاری از کربن بهتر است که شرایط عملیاتی در بازه دمایی بالا (بالاتر از 1000K) و نسبت مولی بزرگ‌تر از یک CO_2/CH_4 انتخاب شود.

تأثیر دما و فشار بر روی میزان تبدیل خوراک در $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$

تأثیر دما و فشار بر روی میزان تبدیل متان در $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ بررسی شد و نتیجه‌ها در شکل ۵-الف نشان داده شده است. همان‌گونه که قابل دیدن است، در نخست، با افزایش دما میزان تبدیل متان کاهش یافته و سپس سیر افزایشی را طی می‌کند. افزایش میزان تبدیل متان را می‌توان به ماهیت گرماگیر بودن واکنش‌های ریفورمینگ خشک متان (Rn.1) و تجزیه متان (Rn.7) نسبت داد که در بازه دمایی بالا دلخواه هستند. در مقابل، در دمای



شکل ۵ - تأثیر دما و فشار بر روی میزان تبدیل (الف) متان، (ب) کربن دی‌اکسید در $CO_2/CH_4 = 1$



شکل ۶ - تأثیر دما و فشار بر روی میزان انتخاب پذیری (الف) هیدروژن (ب) کربن مونواکسید در $CO_2/CH_4 = 1$

مونواکسید به مرز صفر می‌رسد. این امر را می‌توان به واکنش‌هایی مانند ریفرمینگ خشک متان (Rn.1) و احیای کربن مونواکسید (Rn.8) نسبت داد که در بازه دمایی پایین، با مصرف کربن مونواکسید، متوقف می‌شوند.

تأثیر دما و فشار بر روی میزان تشکیل کربن در $CO_2/CH_4 = 1$

در شکل ۷، تأثیر دما و فشار بر روی میزان تشکیل کربن در $CO_2/CH_4 = 1$ نشان داده شده است. کاهش میزان تشکیل کربن در اثر کاهش فشار را می‌توان به واکنش‌های احیای کربن دی‌اکسید (Rn.5) و تجزیه کربن مونواکسید (Rn.6) نسبت داد که با اصل لوشاتلیه قابل توجیه است. با افزایش فشار، منحنی تشکیل کربن به سمت بازه دمایی بالا حرکت می‌کند که نشان دهنده آن است که فشار بالا می‌تواند با متوقف کردن واکنش برگشت تجزیه کربن مونواکسید (برگشت Rn.6)، میزان تشکیل کربن را افزایش دهد.

تجزیه متان (Rn.7)، در بازه دمایی پایین متوقف می‌شوند. بیشترین میزان انتخاب پذیری هیدروژن در بازه دمایی $1100-1000$ K و بازه فشار $1-0.5$ bar به دست آمده می‌شود.

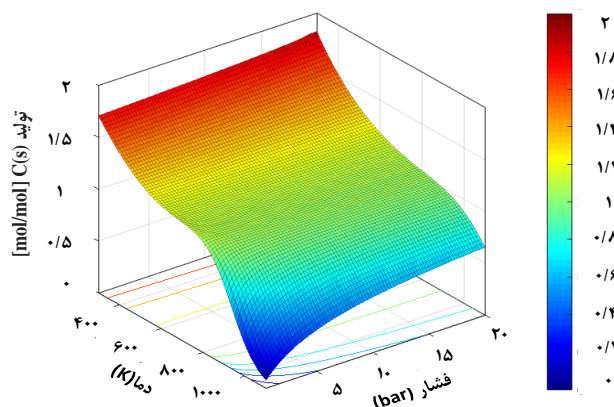
در شکل ۶-ب، میزان انتخاب پذیری کربن مونواکسید به عنوان تابعی از دما و فشار در $CO_2/CH_4 = 1$ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، میزان انتخاب پذیری کربن مونواکسید با افزایش دما افزایش می‌یابد؛ زیرا واکنش‌های مربوط به تشکیل کربن مونواکسید (Rn.1 و Rn.2) گرماگیر هستند که با افزایش دما، به سمت تولید بالای کربن مونواکسید پیشروی می‌کنند. از سویی دیگر، کاهش میزان انتخاب پذیری کربن مونواکسید با افزایش فشار را می‌توان به واکنش تجزیه کربن مونواکسید (Rn.6) نسبت داد که با مصرف کربن مونواکسید، باعث تولید کربن و کربن دی‌اکسید می‌شود. در همه فشارهای مورد بررسی و بازه دمایی $700-300$ K، میزان انتخاب پذیری کربن

سنگین و ترکیب‌های اکسیژن‌دار مانند متانول، اتانول استفاده کرد [۱۹]. همچنین، در بازه دمایی بالاتر از 1030 K و $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/2$ ، نسبت مولی H_2/CO نزدیک به ۱ است که از گاز سنتز تولید شده می‌توان در سنتز فیشرتروپس به منظور تولید سوخت مایع مانند دی‌متیل‌اتر استفاده کرد [۱۴]. همان‌گونه که مشخص است، این نتیجه‌ها نشان می‌دهد فشار ۱ بار برای انتخاب‌پذیری بالای گاز سنتز در فرایند ریفورمینگ خشک متان، عملی نیست.

در شکل ۸-ب، تأثیر دما و فشار، به منظور تنظیم بهینه نسبت H_2/CO در $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ نشان داده شده است. در کل بازه دمایی مورد بررسی، با افزایش دما، نسبت H_2/CO کاهش می‌یابد، در حالی که با تغییر فشار نسبت H_2/CO به تقریب ثابت است. با این حال، با افزایش فشار نسبت H_2/CO به مقدار جزئی افزایش یافته است. نتیجه‌ها حاکی از آن است که در بازه دمایی بزرگ‌تر از 1000 K و برای همه فشارهای مورد بررسی، نسبت مولی H_2/CO در بازه ۱-۲ است که از گاز سنتز تولید شده در این شرایط عملیاتی می‌توان در تولید اولفین‌ها، هیدروکربن‌های سنگین و ترکیب‌های اکسیژن‌دار استفاده کرد [۹]. این شکل نشان می‌دهد که در نسبت استوکیومتر $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ ، تغییرهای فشار تأثیر زیادی در انتخاب‌پذیری فرآورده‌ها ندارد.

نتیجه‌گیری

فرایند ریفورمینگ خشک متان یکی از روش‌های متداول برای تولید هیدروژن با استفاده از مواد اولیه کربن دی‌اکسید و متان است. با این حال، تشکیل رسوب کربن و کلوخه شدن ذره‌های فلزی منجر به غیرفعال‌سازی کاتالیست و کاهش فعالیت آن می‌شود که از مشکل‌های اصلی این فرایند است. بنابراین، در این مقاله از آنالیز تعادل ترمودینامیکی به روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس به منظور کاهش تشکیل کربن و افزایش میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن استفاده شد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه واکنش، تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند دما، فشار و نسبت مولی CO_2/CH_4 بر روی میزان تبدیل مواد اولیه، انتخاب‌پذیری فرآورده‌ها و تشکیل کربن ارزیابی و بررسی شد. از آنجا که هیدروژن نقش مهمی در صنعت ایفا می‌کند، افزایش میزان انتخاب‌پذیری آن ضروری است. نتیجه‌ها نشان داد که در نسبت مولی کم‌تر از یک CO_2/CH_4 ، با افزایش دما، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن سیر صعودی دارد و در بازه دمایی بالاتر از 1000 K به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. با این حال، در بازه دمایی پایین، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن مستقل از



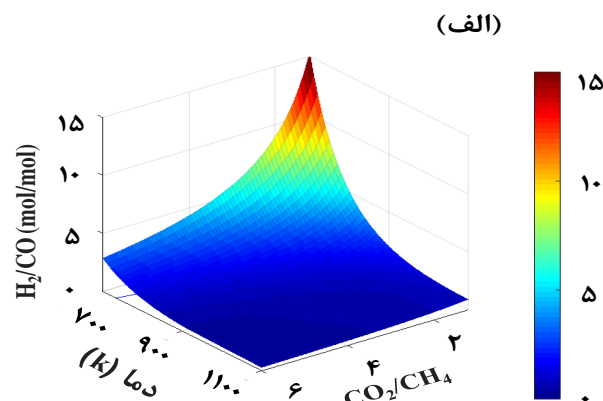
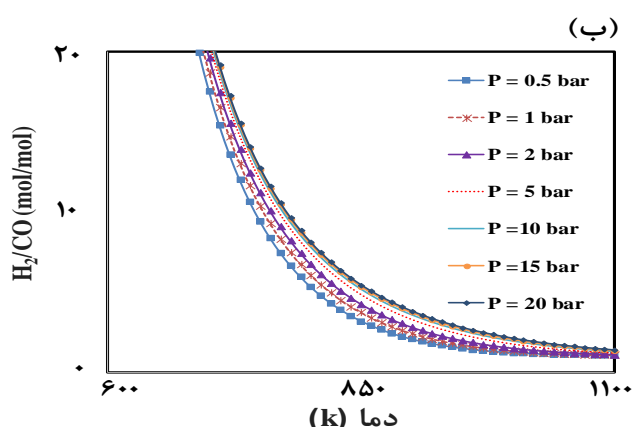
شکل ۷ - تأثیر دما و فشار بر روی میزان تشکیل کربن در $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$

همچنین، با افزایش دما، از پیشروی واکنش‌های گرماده احیای کربن دی‌اکسید (Rn.5) و تجزیه کربن مونواکسید (Rn.6) کاسته شده و در نتیجه، میزان تشکیل کربن کاهش می‌یابد. شایان ذکر است که در همه فشارهای مورد بررسی و بازه دمایی پایین، میزان تشکیل کربن به تقریب مستقل از پارامترهای عملیاتی مورد مطالعه است. نتیجه‌ها حاکی از آن است که کم‌ترین میزان تشکیل کربن در بازه دمایی 1100 K - 1000 K و بازه فشار 1 bar - 0.5 bar به دست آمده می‌شود.

تأثیر دما، فشار و نسبت CO_2/CH_4 بر روی میزان نسبت مولی H_2/CO

به‌طور کلی، شرایط عملیاتی مانند دما، نسبت مولی CO_2/CH_4 و فشار تأثیر چشمگیری بر روی میزان تولید گاز سنتز دارند. در فرایند ریفورمینگ خشک متان، تنظیم نسبت H_2/CO گاز سنتز به منظور استفاده در فرایندهای گوناگون، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است که می‌توان با تغییر نسبت CO_2/CH_4 و فشار به مقدار دلخواه رسید. تغییر فشار تنها زمانی مؤثر است که دمای عملیاتی کم‌تر از 900 K باشد. با توجه به این که، طبق نتیجه‌های بالا، معمولاً هیدروژن در بازه دمایی بالاتر از 700 K ، بیش‌تر از ۴۰ درصد تولید می‌شود. بنابراین، بازه دمایی بالاتر از 700 K به منظور تنظیم بهینه نسبت H_2/CO ، بررسی شده است.

شکل ۸-الف، تأثیر دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 ، به منظور تنظیم بهینه نسبت H_2/CO در فشار اتمسفریک را نشان می‌دهد. در فشار 1 bar فرایند در دماهای بالا برای تولید گاز سنتز از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. در بازه دمایی 800 K - 770 K و $3/9 - 6$ ، CO_2/CH_4 ، نسبت مولی H_2/CO در بازه ۱ الی ۲ می‌باشد که از این گاز سنتز، می‌توان در تولید اولفین‌ها، هیدروکربن‌های



شکل ۸- نسبت مولی H_2/CO به عنوان تابعی از (الف) دما و نسبت مولی CO_2/CH_4 در فشار ۱ bar و (ب) دما و فشار در $CO_2/CH_4 = 1$

با این حال، میزان تشکیل کربن در نسبت مولی بزرگتر از یک CO_2/CH_4 و بازه دمایی بالاتر از ۱۰۰۰K، به مرز صفر می‌رسد. در مقابل، افزایش فشار منجر به افزایش میزان تشکیل کربن می‌شود. با بررسی کلی نتیجه‌های ارزیابی تعادلی فرایند ریفرمینگ خشک متان می‌توان دریافت که بازه دمایی ۱۱۰۰-۱۰۰۰K، نسبت مولی $CO_2/CH_4 = 1-1/5$ و بازه فشار ۱ bar - ۰/۵، می‌تواند موجب افزایش میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن و کاهش تشکیل کربن شود. بنابراین، آنالیز تعادل ترمودینامیکی مبنایی برای پژوهش‌ها و محاسبه‌های تجربی ارایه می‌دهد و به تعریف مرزها و محدودیت‌های اعمال‌شده توسط ترمودینامیک در زمینه توسعه کاتالیست و فرایند کمک می‌کند.

پارامترهای عملیاتی مورد بررسی است، به طوری که در همه نسبت‌های CO_2/CH_4 و بازه دمایی ۳۰۰-۵۰۰K، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن به تقریب ثابت است. از سوی دیگر، به دلیل ماهیت گرماگیر واکنش ریفرمینگ خشک متان، با افزایش دما، میزان تبدیل متان با سیر صعودی رو به افزایش است. در مقابل، در دمای ثابت، افزایش فشار تأثیر منفی بر روی میزان تبدیل متان دارد. همچنین، در نسبت مولی بالاتر CO_2/CH_4 و بازه دمایی پایین، میزان تبدیل متان به مرز ۱۰۰ درصد رسیده است. با این حال، در دمای ثابت، با افزایش مقدار کربن دی‌اکسید (عامل اکسیدکننده)، میزان تبدیل کربن دی‌اکسید با سیر نزولی رو به کاهش است. کربن ناخواسته‌ترین فرآورده جانبی فرایند ریفرمینگ خشک متان است که به منظور بهینه‌سازی شرایط عملیاتی، حذف آن ضروری است. در نسبت مولی $CO_2/CH_4 = 1-6$ ، با افزایش دما و به‌ویژه در بازه دمایی ۳۰۰-۱۰۰۰K، میزان تشکیل کربن با شیب تندی کاهش می‌یابد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۱۳

مراجع

- [1] Aramouni N.A.K., Zeaiter J., Kwapinski W., Ahmad M.N., *Thermodynamic Analysis of Methane Dry Reforming: Effect of the Catalyst Particle Size on Carbon Formation*, *Energy Convers. Manag.*, **150**: 614–622 (2017).
- [2] Turap Y., Wang L., Fu T., Wu Y., Wang Y., Wang W., *Co-Ni Alloy Supported on CeO₂ as a Bimetallic Catalyst for Dry Reforming of Methane*, *Int. J. Hydro. Ener.*, **45(11)**: 6538–6548 (2020).
- [3] He X., Liu L., "Thermodynamic Analysis on the CO₂ Conversion Processes of Methane Dry Reforming for Hydrogen Production and CO₂ Hydrogenation to Dimethyl Ether", IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 1st International Global on Renewable Energy and Development (IGRED 2017) 22–25 December, Singapore, (2017).

- [4] Bach V.R., de Camargo A.C., de Souza T.L., Cardozo-Filho L., Alves H.J., [Dry Reforming of Methane over Ni/MgO–Al₂O₃ Catalysts: Thermodynamic Equilibrium Analysis and Experimental Application](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **45(8)**: 5252–5263 (2020).
- [5] Lu, C., Xu, R., Khan Muhammad, I., Zhu, X., Wei, Y., Qi, X., & Li, K., [Thermodynamic Evolution of Magnetite Oxygen Carrier via Chemical Looping Reforming of Methane](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **85**: 103704 (2021).
- [6] Pham, T.P., Ro, K.S., Chen, L., Mahajan, D., Siang, T.J., Ashik, U.P.M., Hayashi, J.I., Pham Minh, D. and Vo, D.V.N., [Microwave-Assisted Dry Reforming of Methane for Syngas Production: a Review](#), *Environ. Chem. Lett.*, **18**: 1987–2019 (2020).
- [7] Chein R.-Y., Hsu W.-H., [Thermodynamic Analysis of Syngas Production via Chemical Looping Dry Reforming of Methane](#), *Energy*, **180**: 535–547 (2019).
- [8] Aghaali M.H., Firoozi S., [Enhancing the Catalytic Performance of Co Substituted NiAl₂O₄ Spinel by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method for Steam and Dry Reforming of Methane](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **46(1)**: 357–373 (2021).
- [9] Cao P., Adegbite S., Zhao H., Lester E., Wu T., [Tuning Dry Reforming of Methane for FT Syntheses: A Thermodynamic Approach](#), *Appl. Energy*, **227**: 190–197 (2018).
- [10] Chein R.Y., Hsu W.H., Yu C.T., [Parametric Study of Catalytic Dry Reforming of Methane for Syngas Production at Elevated Pressures](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **42(21)**: 14485–14500 (2017).
- [11] Bhattar S., Abedin M.A., Kanitkar S., Spivey J.J., [A Review on Dry Reforming of Methane over Perovskite Derived Catalysts](#), *Catal. Today*, **365**: 2–23 (2021).
- [12] Marinho A.L.A., Rabelo-Neto R.C., Epron F., Bion N., Toniolo F.S., Noronha F.B., [Embedded Ni Nanoparticles in CeZrO₂ as Stable Catalyst for Dry Reforming of Methane](#), *Appl. Catal. B Environ.*, **268**: 118387 (2020).
- [13] Bian Z., Zhong W., Yu Y., Wang Z., Jiang B., Kawi S., [Dry Reforming of Methane on Ni/Mesoporous-Al₂O₃ Catalysts: Effect of Calcination Temperature](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **46(60)**: 31041–31053 (2021).
- [14] Nikoo M.K., Amin N.A.S., [Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Reforming of Methane in View of Solid Carbon Formation](#), *Fuel Process. Technol.*, **92(3)**: 678–691 (2011).
- [15] Swapnesh A., Srivastava V.C., Mall I.D., [Comparative Study on Thermodynamic Analysis of CO₂ Utilization Reactions](#), *Chem. Eng. Technol.*, **37(10)**: 1765–1777 (2014).
- [16] Jafarbegloo M., Tarlani A., Mesbah A.W., Sahebdehfar S., [Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Reforming of Methane and its Practical Relevance](#), *Int. J. Hydro. Ener.*, **40(6)**: 2445–2451 (2015).
- [17] Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N., [Catalyst Design for Dry Reforming of Methane: Analysis Review](#), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**: 2570–2585 (2018).

- [18] Chein R.Y., Chen Y.C., Yu C.T., Chung J.N., [Thermodynamic Analysis of Dry Reforming of CH₄ with CO₂ at High Pressures](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **26**: 617–629 (2015).
- [19] Cao P., Adebite S., Wu T., [Thermodynamic Equilibrium Analysis of CO₂ Reforming of Methane: Elimination of Carbon Deposition and Adjustment of H₂/CO Ratio](#), *Energy Procedia*, **105**: 1864–1869 (2017).