

مدل سازی عددی اثر دما، تخلخل و جریان جرم متان و اکسیژن ورودی در تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست پلاتینیوم

نازیلا الهدادی

دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه بیرجند، دانشکده مهندسی
nazila.allahdadi@birjand.ac.ir

علی سعیدی

استادیار، دانشگاه بیرجند، دانشکده مهندسی
Ali.saeedi@birjand.ac.ir

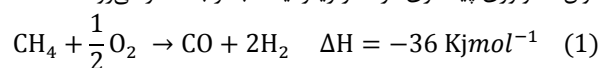
چکیده

در سال های اخیر تمرکز زیادی بر تولید و استفاده از گاز هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک، صورت پذیرفته است در این بین به منظور کاهش امکان رسوب کربن طی فرآیند تولید هیدروژن، استفاده از روش اکسیداسیون جزئی متان با کاتالیست دارای اهمیت می باشد. در مقاله حاضر روش اکسیداسیون جزئی متان در حضور پلاتینیوم در کانترا شبیه سازی شده است و اثرات دماهای ورودی مختلف راکتور، تخلخل و جریان جرم ورودی در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد با افزایش تخلخل سطح واکنش تولید هیدروژن ۸٫۴ درصد افزایش می یابد و با افزایش جریان جرم ورودی تولید هیدروژن ۸ درصد کاهش می یابد و در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد افزایش تخلخل و افزایش جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف بر میزان تولید هیدروژن و مصرف متان و کسر مولسی گونه های کربن منواکسید و دی اکسید کربن تقریباً اثری ندارد. همچنین با افزایش دما از ۷۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد تولید هیدروژن ۴۸ درصد و مصرف متان نزدیک به ۳۹ درصد افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون جزئی، تولید هیدروژن، کاتالیست

مقدمه

اکثر تقاضای انرژی جهان را سوخت های فسیلی تامین می کنند، اما این سوخت ها قابل کاهش هستند و باعث انتشار گازهای گلخانه ای از جمله CO₂ می شوند که در نهایت منجر به گرم شدن کره زمین و تغییرات آب و هوایی می شوند [1]. از این رو در سال های اخیر تمرکز زیادی بر تولید و استفاده از گاز هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک، صورت پذیرفته است. هیدروژن اگر چه منبع انرژی به شمار نمی رود اما به عنوان حامل انرژی، می تواند به روش های مختلف تولید شود. از روش های تولید هیدروژن می توان به روش های فتوالکتروشیمیایی، ترموشیمیایی، الکترولیز آب، اکسیداسیون جزئی، ریفرمینگ (ریفرمینگ بخار متان، ریفرمینگ خشک متان و ریفرمینگ اتوترمال) اشاره کرد [2]. از بین روش های مختلف، برای کاهش امکان رسوب کربن طی فرآیند تولید هیدروژن استفاده از روش اکسیداسیون جزئی متان یک راه پیشنهادی می باشد [3]. در صورتی که واکنش اکسیداسیون جزئی در حضور کاتالیست انجام شود، سرعت واکنش در دماهای پایین نیز قابل افزایش می باشد [4]. اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان فرآیند بسیار امیدبخشی برای تولید هیدروژن و گاز سنتز به عنوان تکنولوژی پیشتازی در کنار ریفرمینگ بخار به شمار می رود.



واکنش (۱)، واکنش اکسیداسیون جزئی متان را نشان می دهد. مازو و همکاران [5]، تولید گاز سنتز (CO و H₂) به روش اکسیداسیون جزئی متان در دمای ۸۵۰-۹۶۰ درجه سانتیگراد روی NdCaCoO_{3.96} در راکتور بستر ثابت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها نشان می دهد که بیش از ۹۰ درصد CH₄ و O₂ به H₂ و CO با نسبت برابر ۲ تبدیل می شوند. همچنین تجزیه NdCaCoO_{3.96} در وضعیت اکسیداسیون جزئی متان باعث تشکیل اکسید کبالت و فلز کبالت می شود. برای این کاتالیست در ۱۴۰ ساعت واکنش، کاهش فعالیت مشاهده نشده است. تشکیل گاز سنتز همراه با رسوب کربن روی کاتالیزور همراه است. با این حال، این فرایند تا حد زیادی بر خواص کاتالیزوری مواد تاثیر نمی گذارد.

تانگ و ماتسومورا اثر فعالیت کاتالیست و شدت جریان واکنشگرها را بر روی درصد تبدیل متان و میزان جدایش هیدروژن در یک راکتور غشایی بررسی کردند. نتایج مطالعه آن ها نشان داده است که عبورپذیری هیدروژن از غشا و فعالیت کاتالیست بر روی میزان جدایش هیدروژن و سرعت تولید آن موثر بوده و افزایش عبورپذیری هیدروژن از غشا و فعالیت کاتالیست باعث افزایش میزان جدایش هیدروژن و تولید آن می شود [6].

هالت ایرن فیگن و همکاران [7]، کاتالیزورهای مختلف برای اکسیداسیون جزئی متان را از لحاظ خواص ساختاری و عملکرد شیمیایی توسعه و مورد مطالعه قرار دادند. برای این منظور کاتالیست های Co، Ni-Co، Ru-Co، Ru-Ni-Co، و نیکل را بر روی سازه های یکپارچه سرامیکی بارگذاری کردند. آن ها آزمایش های فعالیت کاتالیزورها در یک راکتور لوله ای با سرعت جریان کل ۴۵۰ میلی لیتر بر دقیقه در دماهای ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد انجام دادند. نتایج آن ها نشان داد که Co-Ni-Ru موفقترین کاتالیزورها بودند و ۹۸٫۷۱٪ متان در حالی که بازده تولید هیدروژن در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد ۹۵٫۸۹ درصد می باشد، تبدیل می شود.

آکیلا باراما و همکاران [8]، اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست های Al (NiMg) و دمای واکنش ۷۵۰ درجه سانتی گراد و نسبت متان به O₂ برابر ۲ مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها نشان می دهد که با کاهش دما و افزایش میزان نیکل و آلومینیوم در ترکیب کاتالیزورها، فعالیت کاتالیزورها افزایش می یابد.

آکیلا باراما و همکاران [9]، اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیزورها بر پایه Mg-Al-Ni را در محدوده دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد مورد آزمایش قرار دادند. نتایج آن ها نشان می دهد که کاتالیزورهای آغشته به ۱۰ درصد وزنی Ni/MgAl₂O₄ بالاترین فعالیت و ثبات را در اکسیداسیون جزئی متان از خود نشان می دهند که منجر به تولید گاز سنتز (CO و H₂) در ۸۰۰ درجه سانتیگراد همراه با ۹۵٪ تبدیل متان می شود.

در انتها نیز جریان جرم متان و اکسیژن ورودی (با در نظر گرفتن اکسیژن و متان به عنوان خوراک ورودی به راکتور در اکسیداسیون جزئی متان) بر تغییرات کسر مولی این گونه‌ها در خروجی راکتور مورد بررسی قرار گرفته است.

معادلات حاکم

معادله بقای جرم (رابطه ۱)، جرم کلی از محتویات راکتور را به عنوان نتیجه‌ای از جریان ورودی و خروجی به راکتور و تولید گونه‌های روی دیواره راکتور را نشان می‌دهد:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{in} \dot{m}_{in} - \sum_{out} \dot{m}_{out} + \dot{m}_{wall} \quad (1)$$

هم‌چنین برای بقای گونه‌ها داریم:

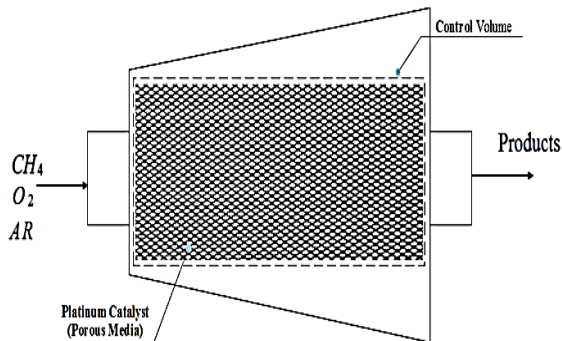
$$m \frac{dY_k}{dt} = \sum_{in} \dot{m}_{in} (Y_{k,in} - Y_k) + \dot{m}_{k,gen} - Y_k \dot{m}_{wall} \quad (2)$$

راکتور استفاده شده فشار ثابت می‌باشد بنابراین خواهیم داشت:

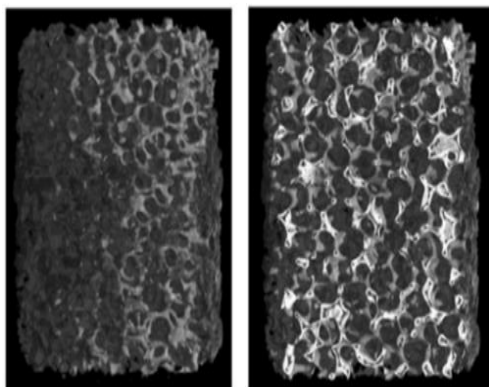
$$\frac{dH}{dt} = \frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \quad (3)$$

که در روابط فوق m جرم برحسب kg ، V حجم راکتور برحسب m^3 ، U انرژی داخلی، T دما برحسب کلوین، H آنتالپی کلی در راکتور و Y_k کسر جرمی هر گونه می‌باشد.

ضریب تخلخل (نسبت حجم فضای خالی بر حجم کل) نیز که بر مساحت کاتالیست درون راکتور تاثیر می‌گذارد (به این صورت که با افزایش ضریب تخلخل سطح واکنشی افزایش می‌یابد) و در نهایت با تاثیر بر جریان جرم در معادلات اثر می‌گذارد.



شکل ۱- طرح شماتیک راکتور بستر ثابت PFR



شکل ۲- تصویری از کاتالیست پلاتینیوم [12]

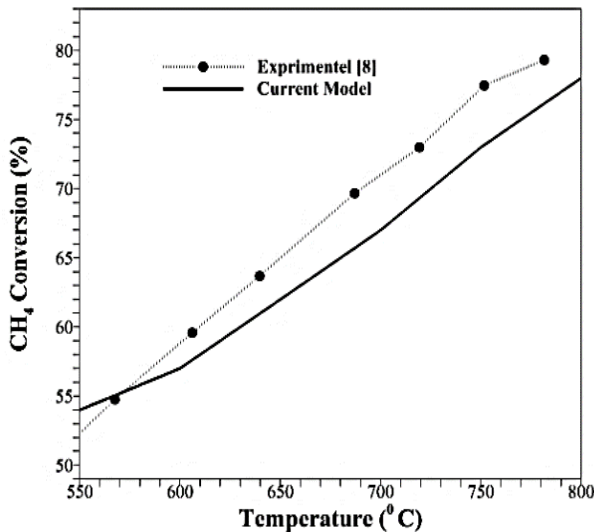
ماریانا و همکاران [10]، تبدیل متان به گاز سنتز (هیدروژن و کربن‌مونوکسید) توسط اکسیداسیون جزئی متان با استفاده از کاتالیست پلاتینیوم را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که افزودن آلومینیوم (Al) نسبت به افزودن زرکونیم (Zr) و سربیم (Ce) به پلاتینیوم، میزان تبدیل متان به هیدروژن در دماهای بالاتر (۸۰۰-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد)، بیشتر می‌شود. هم‌چنین آن‌ها با استفاده از کاتالیست PtZr در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به تولید ۶۰ درصدی هیدروژن در حالی که تولید کربن‌دی‌اکسید ناچیز می‌باشد دست یافتند. با توجه به تحقیقات صورت گرفته و مطالب بیان شده در اهمیت بررسی روش اکسیداسیون جزئی برای تولید هیدروژن در حضور کاتالیست، در تحقیق حاضر مدل‌سازی یک‌بعدی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست پلاتینیوم با روش مدل‌سازی ترمودینامیکی در محیط برنامه نویسی پایتون و با استفاده از کدهای کانترآ انجام شده است و اثرات تغییرات دمای اولیه، ضریب تخلخل (نسبت حجم فضای خالی بر حجم کل) و جریان جرم متان و اکسیژن ورودی بر میزان تولید هیدروژن و تجزیه متان و آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

مبانی و روش حل

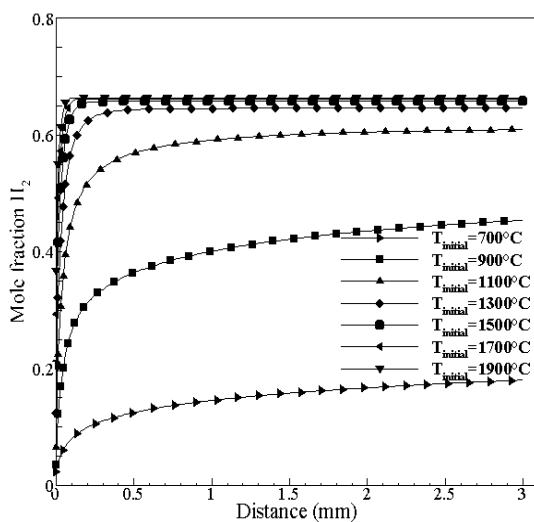
در مدل‌های ترمودینامیکی حجم کنترل بر کل حجم مورد نظر منطبق شده و شرایط دمایی و فشاری برای تمامی نقاط یکنواخت فرض می‌شود که اصطلاحاً به آن شرایط صفربعدی گفته می‌شود. در مدل‌سازی مقاله حاضر برای بررسی تغییرات کسر مولی گونه‌ها در طول راکتور (حل یک‌بعدی)، همانند مدل مش‌بندی در تحلیل CFD از ترکیب تعدادی مدل صفربعدی پشت سر هم یک مدل یک‌بعدی طراحی شده است. در این مدل راکتورها به عنوان فضاهای صفر بعدی به صورت یک مش یک‌بعدی پشت سر هم قرار گرفته و شرایط خروجی هر راکتور به عنوان شرایط ورودی راکتور بعدی در نظر گرفته می‌شود. با این تکنیک می‌توان از نگاه صفربعدی یک حل یک‌بعدی را مورد بررسی قرار داد. با توجه به دقت عملکردی و نتایج اعتبارسنجی مناسب مکانیزم واکنش سطحی کوبکینو و دتسچمن [11] از این مکانیزم برای مدل‌سازی واکنش شیمیایی اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست پلاتینیوم استفاده شده است. کد مورد نظر برای استفاده در نرم‌افزار کانترآ (مجموعه کانترآ، به‌عنوان یک ابزار نرم‌افزاری با مدل برنامه‌نویسی شیء‌گرا در زمینه احتراق، سینتیک شیمیایی، فرایندهای ترمودینامیکی و انتقال جرم و حرارت می‌باشد)، در محیط پایتون نوشته شده است. مکانیزم احتراق در یک راکتور بستر ثابت (PFR) که یک راکتور فشار ثابت می‌باشد، مورد بررسی قرار گرفته است. در این راکتور (شکل ۱) واکنش‌های شیمیایی در زمان حرکت واکنش‌گرها درون PFR انجام می‌شود. این راکتور دارای یک ورودی و خروجی می‌باشد. جریان در این راکتور بستر ثابت، در حالت پایا در نظر گرفته شده است و محیط به صورت متخلخل فرض شده است، در واقع شبکه متخلخل به صورت یک ضریب افت فشار در شبکه دخیل شده است. نمایی از کاتالیست پلاتینیوم استفاده شده در ساختار راکتور استفاده شده، در شکل ۲ که توسط اولیور و همکاران [12] بررسی شده، نشان داده شده است. در کار حاضر تغییرات کسر مولی CH_4 ، CO_2 ، H_2 و CO در طول راکتور برای دماهای ورودی مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. محیط متخلخل بر واکنش‌های سطحی انجام شده در راکتور با اعمال یک ضریب تخلخل (به صورت حجم فضای خالی بر حجم کل تعریف می‌شود) اثر می‌گذارد. از این رو اثر ضریب تخلخل‌های متفاوت بر تغییرات کسر مولی گونه‌های نامبرده در خروجی راکتور در دماهای ورودی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج:

شکل ۹ نشان می‌دهد که در دماهای ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش تخلخل بر کسر مولی گونه‌ها تاثیر چندانی ندارد ولی برای دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش تخلخل به ترتیب کسر مولی کربن منواکسید ۵ و ۲ درصد افزایش و دی‌اکسیدکربن ۳ و ۱ درصد کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۹۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً برای هر ضریب تخلخل CO در خروجی راکتور به میزان ۱۵ درصد افزایش و CO₂ نزدیک به ۱۰ درصد کاهش می‌یابد. به طور کلی مطابق شکل ۸ و ۹ می‌توان گفت که اثرات افزایش تخلخل بر تغییرات کسر مولی گونه‌ها در دماهای پایین‌تر نسبت به دماهای بالاتر بیشتر می‌باشد.



شکل ۳- نتایج اعتبارسنجی تبدیل متان در دماهای مختلف



شکل ۴- تغییرات کسر مولی H₂ در طول راکتور در دماهای اولیه مختلف

نتایج مدل سازی برای درصد تبدیل متان با نتایج کار ماریانا و همکاران [10] اعتبارسنجی شده که در شکل ۳ قابل مشاهده است. مقادیر مرجع به طور آزمایشگاهی با استفاده از یک راکتور بستر ثابت، با پوشش ۲۰mg از کاتالیست پلاتینیوم و تحت فشار اتمسفر محاسبه شده است. بیشینه درصد خطای بین داده‌های آزمایشگاهی و نتایج مدل سازی به میزان ۱۰ درصد است. که نشان از دقت مناسب کد حاضر در مدل سازی میزان تبدیل گونه متان تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد.

برای مدل سازی حاضر، مکانیزم ۴۶ واکنشی (مکانیزم واکنش سطحی کوپکینو و دتسچمن [11]) و شبیه سازی کامل استفاده شده است.

شکل ۴ نتایج مربوط به تغییرات کسر مولی گونه‌ی H₂ در طول راکتور برای دماهای ورودی ۷۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با افزایش دمای ورودی بیشترین تولید هیدروژن تقریباً در فاصله ۰٫۵ میلی‌متری ابتدایی راکتور اتفاق می‌افتد و از آن به بعد تا انتهای راکتور کسر مولی ثابت باقی می‌ماند. با افزایش دما تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید هیدروژن به میزان ۴۸ درصد نسبت به تولید آن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. با افزایش دما از ۱۵۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تاثیر چندانی بر افزایش تولید هیدروژن مشاهده نمی‌شود.

شکل ۵ تغییرات کسر مولی گونه‌ی CH₄ در طول راکتور برای دماهای ورودی ۷۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با افزایش دما مصرف متان حدود ۳۹ درصد افزایش می‌یابد. در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه متان حدود ۹ درصد و در دماهای ۱۵۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۲۲ درصد می‌باشد.

تغییرات کسر مولی گونه‌ی CO در طول راکتور برای دماهای ورودی ۷۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۶ آمده است. با افزایش دما از ۷۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید CO حدود ۲۹ درصد افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۱۵۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید CO تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

شکل ۷ نشان می‌دهد که بیشترین میزان کربن‌دی‌اکسید در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید می‌شود. در دماهای ۱۵۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد که کمترین میزان تولید کربن دی‌اکسید (تقریباً ۰٫۰۰۲) در خروجی راکتور مشاهده می‌شود. همچنین با افزایش دما از ۷۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد CO₂ خروجی از راکتور نزدیک به ۱۶ درصد کاهش می‌یابد.

شکل ۸ تغییرات کسر مولی تولید هیدروژن و مصرف متان در ضرایب تخلخل متفاوت (۰٫۱، ۰٫۳، ۰٫۵، ۰٫۷ و ۱) برای دماهای ورودی ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در خروجی راکتور را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۸، در دماهای ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش تخلخل بر میزان تولید هیدروژن و مصرف متان تقریباً اثری ندارد در حالی که برای دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش تخلخل تولید هیدروژن به ترتیب ۸٫۴ درصد و ۲ درصد و مصرف متان به ترتیب ۷ درصد و ۲ درصد افزایش می‌یابد.

تغییرات کسر مولی منواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن در ضرایب تخلخل متفاوت (۰٫۱، ۰٫۳، ۰٫۵، ۰٫۷ و ۱) برای دماهای ورودی مختلف ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰ در خروجی راکتور در شکل ۹ مشاهده می‌شود.

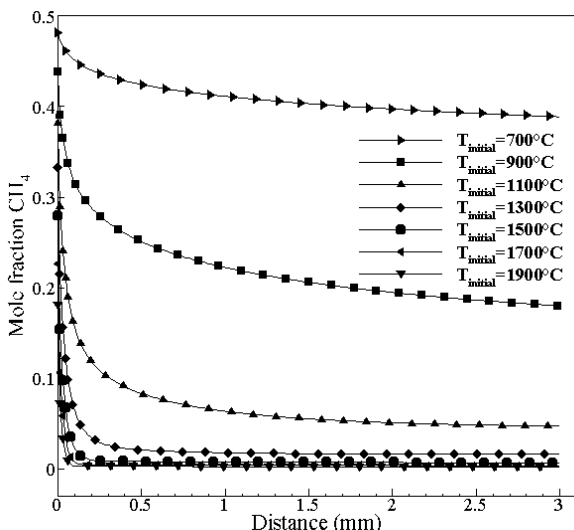
راکتور کسر مولی ثابت باقی می‌ماند.

۲- در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش تخلخل و افزایش جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف بر میزان تولید هیدروژن و مصرف متان و کسر مولسی گونه‌های کربن‌مونواکسید و دی‌اکسیدکربن تقریباً اثری ندارد.

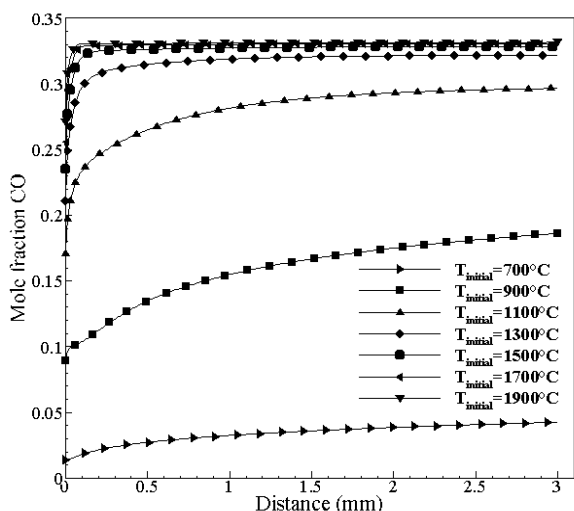
۳- در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش ضریب تخلخل تولید هیدروژن به ترتیب تا میزان ۸٫۴ درصد و ۲ درصد و مصرف متان به ترتیب تا میزان ۷ درصد و ۲ درصد افزایش می‌یابد.

۴- دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف میزان تولید هیدروژن به ترتیب ۸ و ۳ درصد کاهش یافته و میزان مصرف متان به ترتیب ۳ و ۶ درصد افزایش می‌یابد.

۵- اثرات افزایش تخلخل و جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف بر تغییرات کسر مولی گونه‌ها در دماهای پایین‌تر نسبت به دماهای بالاتر بیشتر می‌باشد.



شکل ۵- تغییرات کسر مولی CH_4 در طول راکتور در دماهای اولیه مختلف



شکل ۶- تغییرات کسر مولی CO در طول راکتور در دماهای اولیه مختلف

شکل ۱۰ تغییرات کسر مولی هیدروژن و مصرف متان در جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف در دماهای اولیه ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش جریان جرم متان و اکسیژن ورودی میزان تولید هیدروژن به ترتیب ۸ و ۳ درصد کاهش یافته و میزان مصرف متان به ترتیب ۳ و ۶ درصد افزایش می‌یابد. برای دماهای ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش جریان جرم متان و اکسیژن ورودی تقریباً بر تولید هیدروژن و مصرف متان تأثیری ندارد در حالی که با افزایش دما از ۹۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف افزایش ۲۰ تا ۲۸ درصدی تولید هیدروژن و کاهش ۱۷ تا ۲۳ درصدی متان مشاهده می‌شود.

شکل ۱۱ تغییرات کسر مولی کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید در جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف در دماهای اولیه مختلف (۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰) را نشان می‌دهد. در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش جریان جرم متان و اکسیژن ورودی کربن مونواکسید کاهش و کسر مولی دی‌اکسیدکربن افزایش می‌یابد. مشابه قبل برای دماهای ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰، افزایش جریان جرم متان و اکسیژن ورودی تقریباً بر کسر مولی کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید اثری ندارد. جریان جرم ورودی در دماهای پایین‌تر نسبت به دماهای بالاتر تأثیرات بیشتری بر تغییرات کسر مولی گونه‌ها دارد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۹۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای جریان جرم متان و اکسیژن ورودی مختلف افزایش ۱۴ تا ۱۸ درصدی CO و کاهش ۷ تا ۱۱ درصدی CO_2 مشاهده می‌شود.

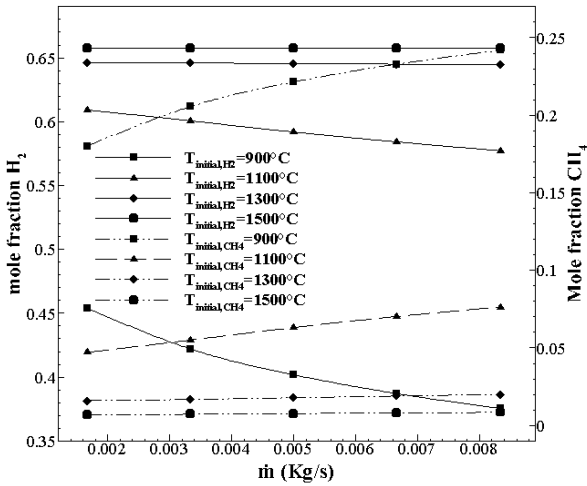
در ادامه بررسی دیاگرام پیشروی گونه کربن و هیدروژن در فرایند اکسیداسیون جزئی متان رسم شده‌است. در این دیاگرام‌ها بر اساس کمیت‌های سینتیکی واکنش‌های زنجیره‌ای کلیه مسیرهای موجود در فرایند اکسیداسیون جزئی متان برای شرایط با دمای اولیه ۳۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای کربن و دمای اولیه ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای هیدروژن، ضریب تخلخل ۰٫۳ و فشار اتمسفر است. ضخامت هر پیکان نشان‌دهنده اهمیت مسیر موردنظر است. لازم به ذکر است این دیاگرام در شرایط دمایی و ترکیب ورودی معرفی شده به این شکل خواهد بود و با تغییر دما، فشار و ترکیب ورودی تغییر خواهد کرد.

شکل ۱۲ نشان می‌دهد که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد امکان تشکیل CO از تجزیه متان بسیار کم و حدود ۵ درصد می‌باشد. در حالی که مطابق شکل ۱۳ و ۱۴ در دمای ۷۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد احتمال تشکیل دوباره $CH_2(s)$ از تشکیل CO خیلی بیشتر می‌باشد.

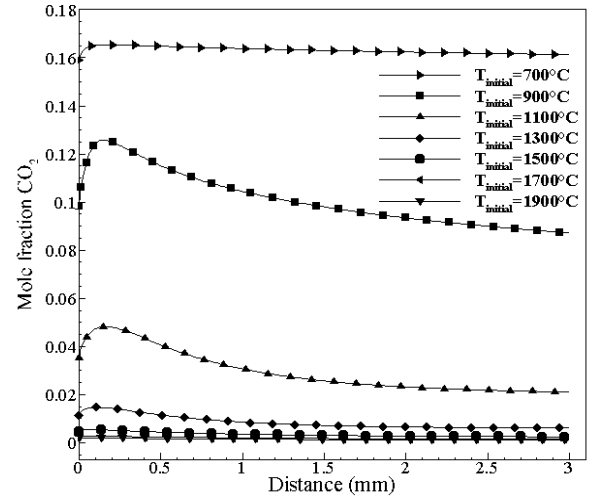
نتیجه گیری:

مدل‌سازی عددی (ترمودینامیک یک‌بعدی) تولید هیدروژن به روش اکسیداسیون جزئی متان در حضور کاتالیست پلاتینیوم در محیط پایتون با استفاده از کدهای کانترا انجام شد. عملکرد مدل‌سازی حاضر با نتایج آزمایشگاهی اعتبار سنجی شد و اثرات دماهای اولیه مختلف در طول راکتور، اثرات تخلخل و جریان جرم ورودی مختلف در خروجی راکتور بررسی شد که نتایج زیر حاصل این بررسی است:

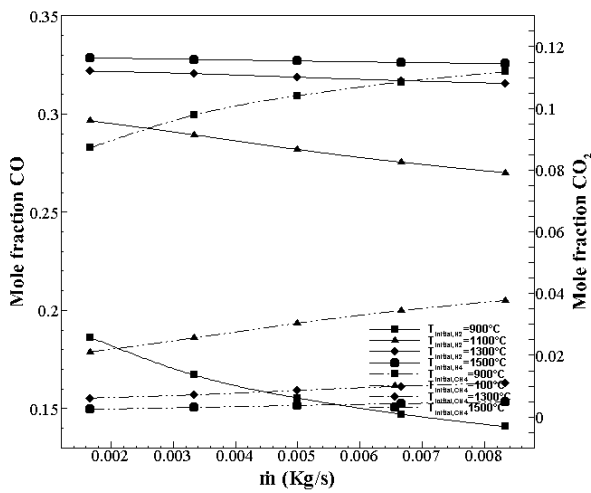
- ۱- با افزایش دمای ورودی بیشترین تولید هیدروژن و کربن-مونواکسید و بیشترین مصرف متان تقریباً در فاصله ۰٫۵ میلی-متری ابتدایی راکتور اتفاق می‌افتد و از آن به بعد تا انتهای



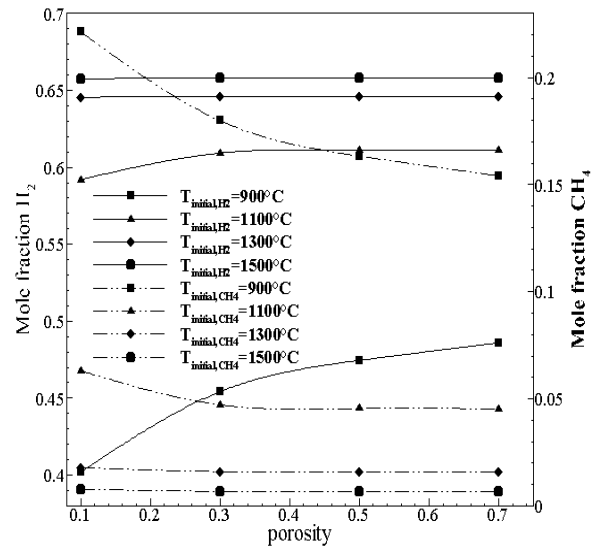
شکل ۱۰- تغییرات کسر مولی H_2 و CH_4 در جریان جرم ورودی مختلف در دماهای اولیه مختلف در خروجی راکتور



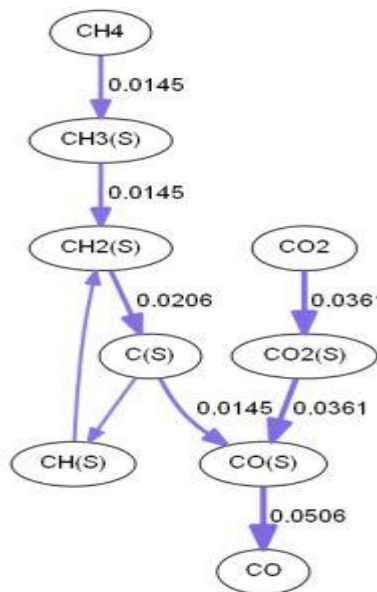
شکل ۷- تغییرات کسر مولی CO_2 در طول راکتور در دماهای اولیه مختلف



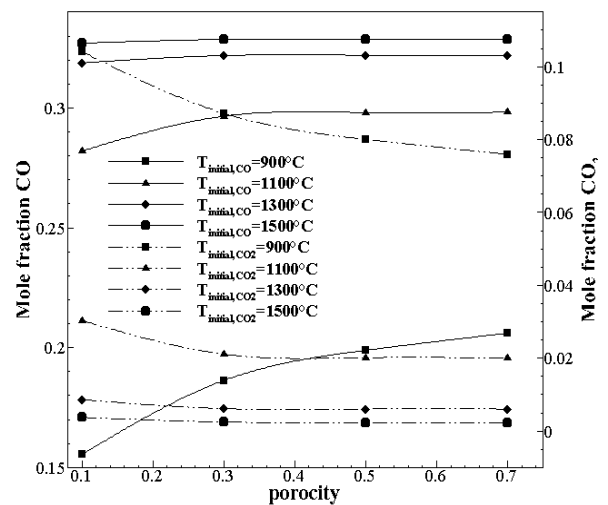
شکل ۱۱- تغییرات کسر مولی CO و CO_2 در جریان جرم ورودی مختلف در دماهای اولیه مختلف در خروجی راکتور



شکل ۸- تغییرات کسر مولی H_2 و CH_4 در ضرایب تخلخل مختلف در دماهای مختلف در خروجی راکتور



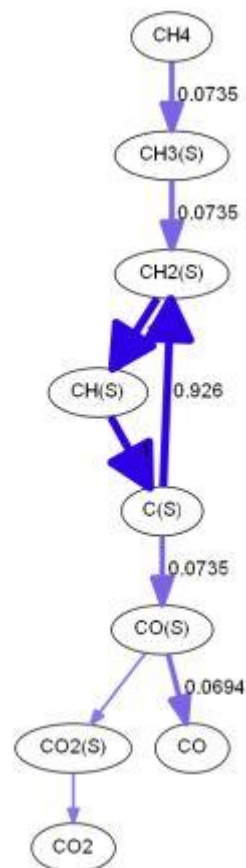
شکل ۱۲- دیاگرام مسیر مربوط به گونه C در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد



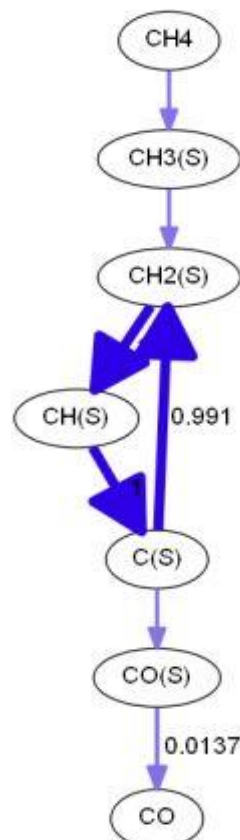
شکل ۹- تغییرات کسر مولی CO_2 و CO در ضرایب تخلخل مختلف در دماهای اولیه مختلف در خروجی راکتور

مراجع

- [1] S. Ahmed and M. Krumpelt, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells," *International journal of hydrogen energy*, vol. 26, pp. 291-301, 2001.
- [2] S. Saeidi, F. Fazollahi, S. Najari, D. Iranshahi, J. J. Klemeš, and L. L. Baxter, "Hydrogen Production: Perspectives, Separation with special emphasis on Kinetics of WGS Reaction: A state-of-the-art review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016.
- [3] C. Avila-Neto, S. Dantas, F. Silva, T. Franco, L. Romanielo, C. Hori, *et al.*, "Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment and autothermal reactor design," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 1, pp. 205-215, 2009.
- [4] J. Zhu, D. Zhang, and K. King, "Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses," *Fuel*, vol. 80, pp. 899-905, 2001.
- [5] A. G. Dedov, A. S. Loktev, D. A. Komissarenko, G. N. Mazo, O. A. Shlyakhtin, K. V. Parkhomenko, *et al.*, "Partial oxidation of methane to produce syngas over a neodymium-calcium cobaltate-based catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 489, pp. 140-146, 2015/01/01/ 2015.
- [6] J. Tong and Y. Matsumura, "Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor," *Applied Catalysis A: General*, vol. 286, pp. 231-226, 2005.
- [7] H. E. Figen and S. Z. Baykara, "Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 7439-7451, 2015/06/29/ 2015.
- [8] D. Kaddeche, A. Djaidja, and A. Barama, "Partial oxidation of methane on co-precipitated Ni-Mg/Al catalysts modified with copper or iron," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 15002-15009, 2017/06/01/ 2017.
- [9] H. Messaoudi, S. Thomas, A. Djaidja, S. Slyemi, R. Chebout, S. Barama, *et al.*, "Hydrogen production over partial oxidation of methane using NiMgAl spinel catalysts: A kinetic approach," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 20, pp. 738-746, 2017/07/01/ 2017.
- [10] M. M. Souza and M. Schmal, "Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming over supported platinum catalysts," *Catalysis letters*, vol. 91, pp. 11-17, 2003.
- [11] J. P.-R. R. Quiceno, J. Warnatz, O. Deutschmann. "www.detchem.com s," *Heidelberg*



شکل ۱۳- دیاگرام مسیر مربوط به گونه C در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۴- دیاگرام مسیر مربوط به گونه C در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد

- [11] J. P.-R. R. Quiceno, J. Warnatz, O. Deutschmann. "www.detchem.com," *Heidelberg University*, German, Appl. Catal. A: General (2006).
- [12] O. Korup, C. F. Goldsmith, G. Weinberg, M. Geske, T. Kandemir, R. Schlögl, *et al.*, "Catalytic partial oxidation of methane on platinum investigated by spatial reactor profiles, spatially resolved spectroscopy, and microkinetic modeling," *Journal of catalysis*, vol. 297, pp. 1-16, 2013.