

بررسی مدل ترمودینامیکی برای کاتالیست نیکل ارتقا یافته با اکسید سریم روی پایه اکسید منیزیم نانو کریستالی در فرایند ریفرمینگ خشک متان

مسعود خواجه نوری^۱، فرشته مشکانی^{۲*}، مهران رضایی^۳

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۸/۰۴ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۲۴	در این مقاله، کاتالیست نیکل ارتقا یافته با اکسید سریم بر روی پایه نانو کریستالی اکسید منیزیم تهیه گردیده است و در فرایند ریفرمینگ خشک متان استفاده شده است. کاتالیست تهیه شده 10%Ni-7%CeO ₂ /MgO با آنالیزهای XRD و BET مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست تهیه شده دارای سطح ویژه $58/08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، حجم حفرات $0/40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و اندازه حفرات 19/45 nm بوده است. همچنین آنالیز ترمودینامیکی با استفاده از مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس و با به کارگیری روش ضرایب نامعین لاگرانژ انجام شد و داده های تجربی با مدل ترمودینامیکی مقایسه شد. انحراف داده های تجربی با داده های پیش بینی شده توسط مدل برای مقدار تبدیل CO ₂ و CH ₄ ، مقدار بهره H ₂ و CO و مقدار CO/H ₂ با دما به ترتیب 1/95، 2/69، 1/78، 2/32 و 0/07 می باشد.
واژگان کلیدی: کاتالیست نیکل، ارتقادهنده، اکسیدسریم، ریفرمینگ خشک، ترمودینامیک.	

۱- مقدمه^۱

در سال های اخیر تبدیل کاتالیستی دی اکسید کربن به محصولات با ارزش از اهمیت فوق العاده زیادی برخوردار بوده و واکنش این ماده با متان به منظور تولید گاز سنتز، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. این توجه بسیار زیاد به آن دلیل است، که این فرآیند محاسن متعددی نسبت به فرآیندهای ریفرمینگ متان با بخار و یا اکسیداسیون جزئی متان دارد [۴-۱]. گاز سنتز تولید شده توسط این روش از نسبت پایینی از هیدروژن به منواکسیدکربن برخوردار بوده که مناسب برای سنتز فیشر- تروپش جهت تولید هیدروکربن های مایع و مشتقات اکسیژن دار می باشد. این فرآیند همچنین بدلیل مسائل زیست محیطی از اهمیت فوق العاده زیادی برخوردار بوده که دلیل آن، استفاده از

گازهای متان و دی اکسید کربن به عنوان ماده اولیه است، که این گازها از دسته گازهای گلخانه ای می باشند [۵]. کاتالیست هایی که مبنای نیکلی دارند و کاتالیست های فلزات نجیب پایه دار (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) عملکرد قابل قبولی را در فرآیند ریفرمینگ خشک متان دارا می باشند [۸]. کاتالیست های مبتنی بر نیکل رفتار بسیار عالی را در واکنش ریفرمینگ گاز طبیعی با دی اکسید کربن از خود نشان می دهند. این کاتالیست ها فعالیت قابل مقایسه ای را با کاتالیست های فلزات نجیب در این واکنش دارا می باشند. نکته قابل توجه در مورد این کاتالیست ها آن است که اغلب این کاتالیست ها با حضور کک غیرفعال می شوند که این غیرفعال شدن وابسته به ساختار و ترکیب کاتالیست است [۷]. به طور کلی جدی ترین مشکل در ریفرمینگ متان با

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: meshkani@kashanu.ac.ir

۱. کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

۲. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

۳. استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان

ترمودینامیکی با استفاده از مینیمم‌سازی انرژی آزاد گیبس و روش ضرایب نامعین لاگرانژ، می‌توان تأثیر نسبت خوراک ورودی و دما بر مقدار تبدیل و بهره در فرایند ریفرمینگ خشک متان را بدون اتلاف زمان و انجام آزمایش‌های هزینه‌بر به دست آورد. این مدل می‌تواند برای مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی استفاده شود.

۲- آزمایش

۲-۱- روش تهیه کاتالیست

در این کار کاتالیست $10\% \text{Ni}-7\% \text{CeO}_2/\text{MgO}$ به روش تلقیح متوالی تهیه شده است. در ابتدا ساخت پایه MgO توسط روش رسوب گیری از محلول آبی نمک $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با استفاده از محلول آبی آمونیاک (۲۵ در صد وزنی) و با حضور ماده فعال سطحی پلی اتیلن گلیکول (PEG) تا $\text{PH}=10/5$ در دمای اتاق انجام شد. نسبت مولی یون فلزی به ماده فعال سطحی (M/PEG) برابر ۱:۱ می باشد. رسوب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C رفلکس شد و پس از شست و شو، رسوب حاصل در دمای 80°C در طول شب خشک و سپس در دمای 700°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

ماده حاصل با محلول $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تلقیح و دوباره در 80°C در طول شب خشک و در 500°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. در ادامه ترکیب بدست آمده مجدداً با محلول $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تلقیح شد و پس از خشک شدن در دمای 80°C در 500°C به مدت ۴ ساعت کلسینه گردید.

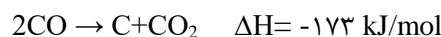
۲-۲- تعیین مشخصات

الگوی پراش پرتوی ایکس با استفاده از یک دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (Philips-PW-1840) و با یک منبع تشعشع $\text{Cu-K}\alpha$ و یک فیلتر Ni تعیین شد. مساحت ویژه سطحی (BET) نمونه‌ها نیز با استفاده از جذب سطحی نیتروژن در دمای 196°C و با استفاده از یک دستگاه آنالیز کننده اتوماتیک جذب سطحی گاز (Tristar, 3020 Micromeritics) تعیین شد. توزیع اندازه حفرات نیز با استفاده از روش Barrett-Joyner-Halenda به دست آمد.

۲-۳- اندازه گیری فعالیت کاتالیستی

فعالیت کاتالیست سنتز شده با یک راکتور کوارتزی بستر ثابت با قطر داخلی ۷ mm در فشار اتمسفری تعیین شد. شدت جریان گازها با کنترل کننده‌های

دی اکسید کربن غیرفعال شدن کاتالیست به علت تشکیل کربن بوده، که از طریق واکنش‌های زیر ایجاد می‌شود [۸].



کاتالیست‌های فلزات نجیب پایه‌دار حساسیت کمتری در مقابل غیرفعال شدن ناشی از کک، نسبت به کاتالیست‌های نیکل دارا می‌باشند. به دلیل دسترسی آسان به نیکل و هزینه فلزات نجیب، کاتالیست‌های بر پایه نیکل اغلب برای این واکنش پیشنهاد می‌شوند. اگرچه سمیت جزئی کاتالیست‌های بر پایه نیکل با ترکیبات سولفور دار به عنوان شیوه‌ی موثر برای ممانعت از رسوب کربن گزارش شده است، اما کاتالیست‌های مسموم شده توسط سولفور فعالیت خیلی کمتری را دارند [۹]. بنابراین توسعه یک کاتالیست ارتقا یافته نیکل که هم فعالیت بالا و هم مقاومت کربن بالایی را نشان دهد، مطلوب به نظر می‌رسد. سریا ارتقا دهنده و یا پایه موثر برای کاتالیست‌های نیکل است. بعد از گذشت سال‌های فراوان اکسیدسریم به عنوان پایه کاتالیست و بصورت ارتقا دهنده ساختاری و الکترونیکی تحت بررسی زیادی قرار گرفته است [۱۰]. سریا می‌تواند بطور برگشت پذیر مقدار زیادی اکسیژن را ذخیره و یا آزاد کند که این ظرفیت ذخیره اکسیژن نامیده می‌شود [۱۱]. محققان همچنین دریافته‌اند که سریا بعنوان یک ارتقا دهنده می‌تواند فعالیت، پایداری و مقاومت کربن را افزایش دهد [۱۲]. همچنین نتایج نشان داده است که در کاتالیست $10\% \text{Ni}-7\% \text{CeO}_2/\text{MgO}$ اکسید سریم اثر مثبتی بر روی فعالیت کاتالیستی، پایداری و جلوگیری از تشکیل کربن دارد. همچنین افزودن ۷٪ ارتقا دهنده سریم اکسید باعث کاهش تشکیل کربن روی کاتالیست و کاهش واکنش بین نیکل و پایه شده که در نتیجه آن احیا پذیری بهبود یافته و ذرات نیکل روی پایه کاتالیست بهتر پخش می‌شوند [۱۳-۱۵]. مدل ریفرمینگ ترکیبی اکسیداسیون جزئی متان جهت تولید گاز سنتز در ابتدا توسط آمین و یو (۲۰۰۷) برای پیش بینی داده‌های تعادلی ترمودینامیکی توسعه یافت [۱۶]. اصلاحات بیشتری توسط نعت‌اللهی و همکاران (۲۰۱۲) روی این مدل انجام شد [۱۷]. هدف از این مقاله بکارگیری مدل ترمودینامیکی با کمک شبیه‌سازی داده‌های ترمودینامیکی برای مقایسه با داده‌های تجربی می‌باشد. با بکارگیری مدل

علت انسداد حفرات پایه سبب کاهش در سطح ویژه پایه کاتالیست و همچنین کاهش در حجم حفرات شده است.

جدول ۱- نتایج آنالیز BET پایه و کاتالیست

اندازه حفره (nm)	حجم حفره (cm ³ /g)	مساحت سطح (m ² /g)	پایه/کاتالیست
۲۱/۵۶	۰/۶۶	۹۱/۰۶	MgO
۱۹/۴۵	۰/۴۰	۵۸/۰۸	10%Ni-7%CeO ₂ /MgO

۳- توصیف مدل

در این فرایند، آنالیز ترمودینامیکی با استفاده از مینیمم-سازي انرژی آزاد گیبس و با به کارگیری روش ضرایب نامعین لاگرانژ انجام شده و دستگاه معادلات غیرخطی با کمک نرم افزار مطلب (MATLAB 7.8.0, R2009a) حل شده است. در این حالت دیگر نیازی به وارد کردن واکنش‌ها در محاسبات نیست و با استفاده از گونه‌های شیمیایی درگیر در واکنش، این کار امکان‌پذیر می‌گردد. اولین مرحله فرمولاسیون، موازنه جرم است [۱۷]. تعداد کل اتم‌های هر عنصر ثابت در نظر گرفته شده است، هر چند که واکنش‌دهنده‌ها در یک سیستم بسته نگه داشته نمی‌شوند. موازنه جرم در هر عنصر k ، در معادله ۱ نشان داده شده است، که در این معادله A_k تعداد کل جرم‌های اتمی k امین عنصر در سیستم است، a_{ik} تعداد اتم‌های k امین عنصر ورودی در سیستم هر گونه شیمیایی i و w تعداد کل عناصر سازنده سیستم است. در این مورد $w=3$ متناظر با اتم‌های H، O و C می‌باشد.

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (1)$$

$$(k = H, O, C; i = CH_4, CO_2, H_2, CO_2)$$

در ادامه ضرایب لاگرانژ λ_k ، برای هر عنصر i معرفی می‌شود و حاصل جمع معادلات در رابطه ۲ آمده است:

$$\sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) = 0 \quad (2)$$

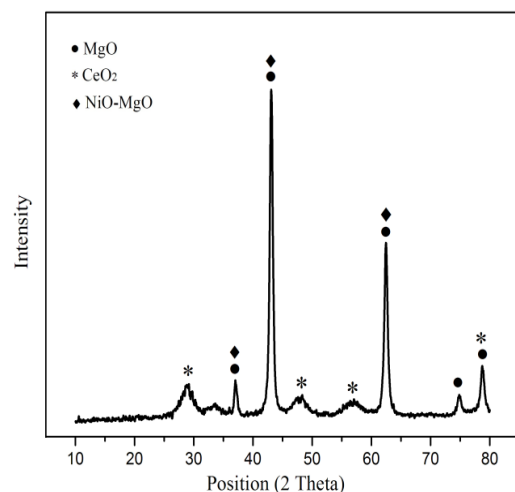
تابع F به صورت مجموع معادلات ۲ و G^t تعریف می‌شود. این تابع جدید، برابر G^t می‌باشد، زیرا جمله حاصل جمع برابر صفر است. با این حال، مشتقات جزئی F و G^t نسبت به n_i متفاوت هستند، زیرا تابع F ، محدودیت‌های موازنه مواد را نیز در نظر می‌گیرد.

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) \quad (3)$$

دبی جرمی (EL-FLOW® Select Series Mass Meters/Controllers Flow) کنترل می‌شد. برای اندازه‌گیری دمای بستر کاتالیستی یک ترموکوپل بالای بستر تعبیه شده بود و دمای کوره نیز با یک کنترل کننده دمایی کنترل می‌شد. قبل از بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه شده، قرص‌های کاتالیست کلسینه شده خرد و ذرات با اندازه ۰/۲۸ - ۰/۴۸ mm برای انجام واکنش انتخاب شد. کاتالیست کلسینه شده (۲۰۰ میلی گرم) در عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰°C با شدت جریان ۳۰ ml/min توسط هیدروژن به مدت ۴ ساعت احیا گردید.

۲-۴- خصوصیات ساختاری کاتالیست

شکل (۱) نمودار XRD کاتالیست 10%Ni-7%CeO₂/MgO را نشان می‌دهد. پیک‌هایی که در 2θ=28°، 2θ=48°، 2θ=57° و 2θ=79° قرار دارد مربوط به توده اکسید سربیم می‌باشد. پیک‌های که در 2θ=36°، 2θ=44° و 2θ=63° قرار دارد مربوط به گونه‌های NiO-MgO که نشان دهنده اتصال قوی نیکل با پایه می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود در کاتالیست تهیه شده پیک مرتبط با اکسید نیکل به صورت توده‌ای مشاهده نگردیده است که بدلیل تشکیل محلول جامد NiO-MgO می‌باشد.



شکل ۱- نمودار XRD کاتالیست 10%Ni-7%CeO₂/MgO

آنالیز BET پایه نانو ساختار اکسید مینیزیم در جدول ۱ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود پایه کاتالیست سطح نسبتاً بالایی را از خود نشان داده است. همچنین طبق داده‌های جدول ۱ افزودن نیکل و ارتقا دهنده به پایه به

انحراف متوسط مطلق به صورت زیر استفاده شد:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^{n=4} |X_{exp} - X_{model}| \quad (10)$$

جدول ۲- خواص ترمودینامیکی ترکیبات شیمیایی با استفاده

از شبیه‌سازی به کمک نرم افزار HYSYS

ΔG_f^0 (J/mol) انرژی آزاد گیبس				
CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	دما (°C)
۸۴۹	-۳۹۵۵۹۲	۰	-۱۸۴۴۱۲/۱۵	۵۵۰
۵۹۶۶	-۳۹۵۶۷۸	۰	-۱۸۸۸۰۵/۰۵	۶۰۰
۱۱۱۲۲	-۳۹۵۷۵۹	۰	-۱۹۳۱۹۳/۱۸	۶۵۰
۱۶۳۲۶	-۳۹۵۸۳۵	۰	-۱۹۷۵۷۶/۱۶	۷۰۰

اگر مقدار $AAD \leq 5$ باشد، داده‌های مدل با نتایج تجربی مطابقت بسیار خوبی دارد. اگر $5 \leq AAD \leq 10$ داده‌های مدل با نتایج تجربی مطابقت نسبتاً خوبی دارد و اگر $AAD \geq 10$ داده‌های مدل با نتایج تجربی مطابقت ندارد [۱۸]. در دماهای پایین ($\sim 300^\circ\text{C}$) مکانیسم غالب برای تشکیل کربن واکنش تجزیه CO می‌باشد و نوع گونه کربن از نوع آمورف می‌باشد. در دماهای نسبتاً بالا ($> 600^\circ\text{C}$) مکانیسم غالب، واکنش تجزیه متان می‌باشد که نوع گونه کربنی تشکیل شده از نوع کربن رشته‌ای می‌باشد. در این محدوده امکان تشکیل کربن وجود دارد و در دماهای بالاتر (شرایط صنعتی) امکان تشکیل کربن کاهش می‌یابد. بنابراین در این مقاله بازه دمایی برای انجام تست ها ۵۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است. مقدار انحراف متوسط مطلق داده‌ها از مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای نمودارها محاسبه شده است. شکل (۲) به ترتیب مقایسه‌ای میان (الف) تبدیل متان و (ب) تبدیل دی‌اکسید کربن برای کاتالیست 10%Ni-7%CeO₂/MgO و مدل ترمودینامیکی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۲) روند افزایشی مقدار تبدیل متان با دما برای داده‌های تجربی تطابق خوبی با داده‌های مدل ترمودینامیکی دارد. مقدار انحراف متوسط مطلق داده‌ها از مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای مقدار تبدیل متان ۱/۷۸ و این مقدار برای تبدیل دی‌اکسید کربن برابر با ۳/۵۸ می‌باشد. مقدار تبدیل در همه دماها در مقایسه با مدل تعادلی آن کمتر می‌باشد که این انحراف مدل بعلاّت اختلاف داده‌های تجربی با حالت تعادل می‌باشد.

مقدار مینیمم هر دو تابع F و G^t، زمانی که مشتقات جزئی F بر حسب n_i برابر صفر باشد در معادله ۴ آمده است. اولین ترم سمت راست رابطه ۴، پتانسیل شیمیایی μ_i (معادله ۵) است و از جایگذاری رابطه ۵ در ۴، رابطه ۶ بدست می‌آید.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i \quad (5)$$

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (6)$$

فشار گاز خالص ایده‌آل در حالت استاندارد P^o (P/P^o=۱) و پتانسیل شیمیایی μ_i برای واکنش‌های فاز گازی با معادله ۷ داده شده است. R ثابت گازها و T دمای عملیات فرایند می‌باشد. ترکیب معادلات ۶ و ۷، معادله ۸ را نتیجه می‌دهد. همچنین معادله ۹ بیانگر حاصل جمع کسر مولی‌های هر عنصر است.

$$\mu_i = \Delta G_{f_i}^0 + RT \ln(y_i P/P^0) \quad (7)$$

$$\Delta G_{f_i}^0 + RT \ln(y_i P/P^0) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (8)$$

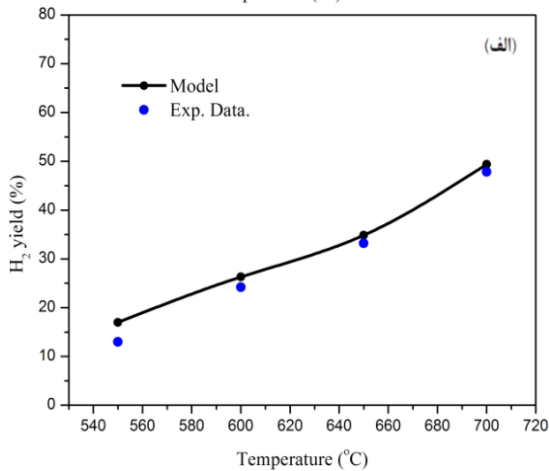
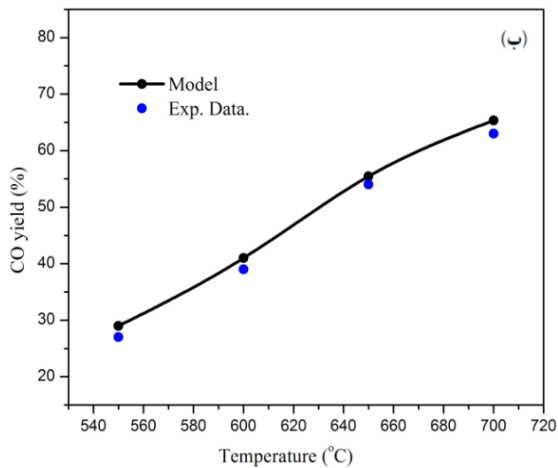
$$\sum_i y_i = 1 \quad (9)$$

مطالعه در فشار اتمسفریک انجام شده است و انرژی آزاد گیبس برای هر جزء با استفاده از شبیه‌سازی با کمک نرم افزار HYSYS 3.2 حاصل شده است (جدول ۲). گونه‌های شیمیایی CO₂، CO، CH₄ و H₂ در فرایند موجود هستند و در محاسبات به کار گرفته شده‌اند. بنابراین در سیستم چهار ترکیب شیمیایی وجود دارد که شامل سه عنصر (C,H,O) هستند و در مجموع ۸ معادله را تشکیل می‌دهند (چهارتا برای معادله ۸، سه تا برای معادله ۱ و یکی برای معادله ۹) که باید به منظور محاسبه ۸ مجهول (کسر مولی ۴ گونه شیمیایی، ضرایب لاگرانژ ۳ عنصر و تعداد مول کل) به صورت همزمان حل شوند.

۴- مقایسه نتایج مدل

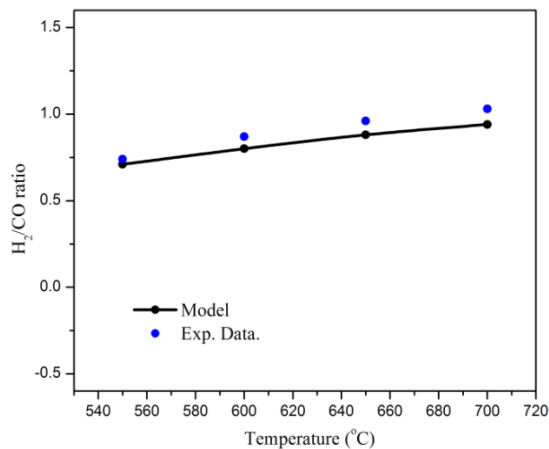
۴-۱- ارزیابی مدل و داده‌های تجربی

در محاسبات انجام شده برای ارزیابی انحراف داده‌های آزمایشگاهی از داده‌های پیش بینی شده توسط مدل از

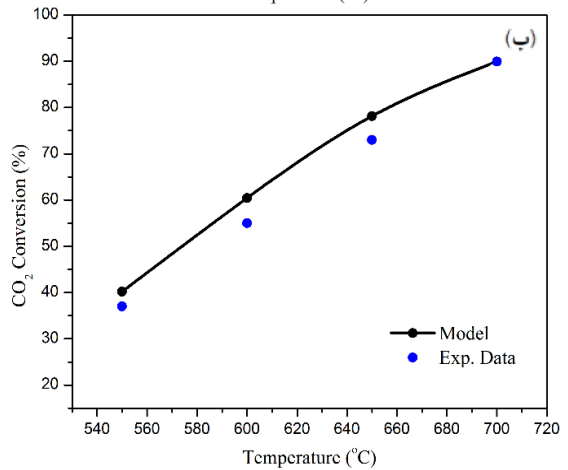
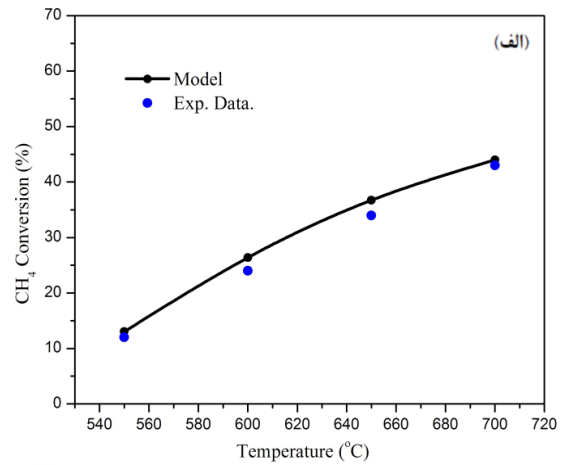


شکل ۳- مقایسه بهره (الف) هیدروژن و (ب) مونواکسید کربن مدل با داده‌های تجربی کاتالیست، $CH_4/CO_2=2$.
 $GHSV=1/2 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$

شکل (۴) مقدار نسبت H_2/CO را برای کاتالیست $10\%Ni-7\%CeO_2/MgO$ در مقایسه با داده‌های مدل ترمودینامیکی نشان می‌دهد.



شکل ۴- مقایسه مقدار H_2/CO مدل با داده‌های تجربی $CH_4/CO_2=2$.
 $GHSV=1/2 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$



شکل ۲- مقایسه ی (الف)تبدیل متان (ب) تبدیل دی اکسید کربن مدل با داده های تجربی کاتالیست ارتقا داده شده با سریا در دماهای مختلف، $CH_4/CO_2=2$.
 $GHSV=1/2 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$

مقدار تبدیل دی اکسیدکربن در همه دماها در شکل (۲-ب) در مقایسه با مقدار تبدیل متان در شکل (۲-الف) به دلیل واکنش معکوس جابجایی آب-گاز $(CO_2+H_2 \leftrightarrow CO+H_2O)$ ، بیشتر است. شکل (۳) به ترتیب مقدار بهره هیدروژن و کربن مونواکسید را برای کاتالیست ارتقا داده شده با اکسیدسیریم را در مقایسه با نتایج مدل ترمودینامیکی نشان می‌دهد. با افزایش دما مقدار بهره هیدروژن و کربن مونواکسید افزایش یافته است. مقدار انحراف متوسط مطلق داده‌ها از مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای مقدار بهره برای هیدروژن و مونواکسیدکربن به ترتیب $2/32$ و $1/95$ می باشد. شکل (۳) نشان می‌دهد که روند افزایشی مقدار بهره هیدروژن و کربن مونواکسید با دما برای داده‌های تجربی تطابق خوبی با داده های مدل ترمودینامیکی دارد.

شکل (۵) افزایش مقدار تبدیل متان را در دماهای مختلف با نسبت خوراک متفاوت نشان می دهد. مقدار تبدیل متان با افزایش در مقدار نسبت CO_2/CH_4 افزایش یافته است. شکل (۶) مقدار تبدیل متان داده های تجربی را در مقایسه با داده های حاصل از مدل نشان می دهد

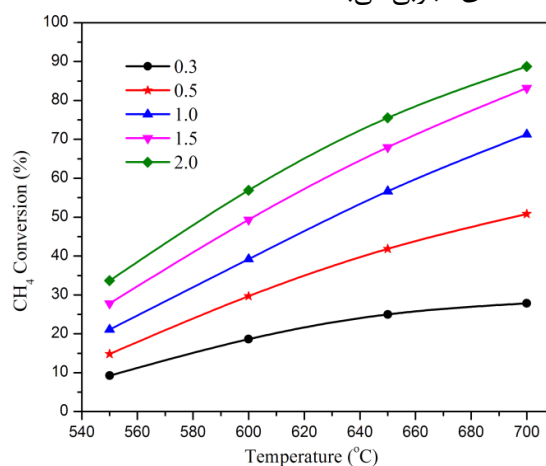
شکل (۶) نشان می دهد که با افزایش نسبت خوراک در دمای 700°C مقدار تبدیل متان برای مدل و داده های تجربی افزایش یافته است. مقدار انحراف متوسط مطلق داده ها از مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای تبدیل متان با نسبت های مختلف CO_2/CH_4 در دمای 700°C ، $2/94$ می باشد.

۵- نتیجه گیری

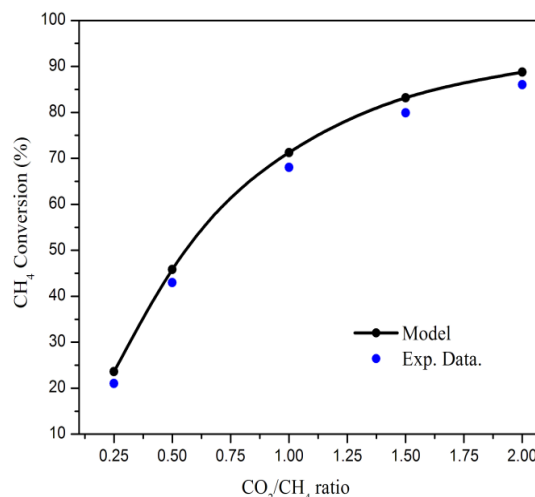
افزودن ارتقا دهنده اکسید سربیم به کاتالیست نیکل بر پایه اکسید منیزیم باعث می شود مقدار بازی بودن کاتالیست افزایش یافته و در نتیجه مقدار جذب دی اکسید کربن که یک گاز اسیدی است افزایش می یابد. بنابراین مقدار تبدیل متان و دی اکسید کربن و همچنین مقاومت در برابر تشکیل کربن افزایش می یابد. بکارگیری مدل ترمودینامیکی با استفاده از مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس و روش ضرایب نامعین لاگرانژ بر اساس معادلات موازنه جرم برای ترکیبات، قادر می سازد که تحقیق بر چگونگی تأثیر نسبت خوراک ورودی و دما بر مقدار تبدیل و بهره در فرایند ریفرمینگ خشک متان بدون اتلاف زمان و انجام آزمایش های هزینه بر انجام دهند.

این مدل تا حد نسبتاً خوبی توانایی پیش بینی روند واکنش ریفرمینگ خشک متان را داشت. انحراف مدل به علت اختلاف داده های تجربی با حالت تعادل می باشد. نتایج نشان می دهند که این مدل، می تواند برای مطالعات ترمودینامیکی و ارزیابی اثرات شرایط عملیاتی مختلف مانند نسبت خوراک و دما روی مقدار تبدیل و بهره در فرآیند ریفرمینگ متان، مورد استفاده قرار گیرد.

با توجه به شکل (۴) نسبت مولی H_2/CO برای داده های مدل به دلیل واکنش معکوس جابجایی آب-گاز کمتر از یک می باشد. این نسبت در دمای 700°C برای داده های تجربی به علت ارتقا کاتالیست Ni/MgO با اکسید سربیم و در نتیجه تأثیر در انتخاب پذیری تولید H_2 و CO بیشتر از مقادیر مدل می باشد. مقدار انحراف متوسط مطلق داده ها از مقادیر پیش بینی شده توسط مدل برای نسبت مولی H_2/CO به میزان 0.07 می باشد. این میزان انحراف از مقدار پیش بینی شده توسط مدل که به علت دوری از حالت تعادل داده های تجربی می باشد، نشان دهنده انطباق مدل با داده های تجربی می باشد.



شکل ۵- مقدار تبدیل متان مدل برای نسبت های مختلف خوراک CO_2/CH_4 در دماهای مختلف،
 $\text{GHSV} = 1/2 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h.gcat})$



شکل ۶- مقدار تبدیل متان مدل و داده های تجربی کاتالیست ارتقا یافته با اکسید سربیم با نسبت های مختلف CO_2/CH_4 در دمای 700°C ، $\text{GHSV} = 1/2 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h.gcat})$

مراجع

- [1] J. Matos, M. Rosales, R. Demir-Cakan, and M. M. Titirici, "Methane conversion on Pt-Ru nanoparticles alloy supported on hydrothermal carbon", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 386, NO. 1-2, January 2010, pp. 140 – 146.
- [2] M. Peymani, S. M. Alavi, and M. Rezaei, "Synthesis gas production by catalytic partial oxidation of propane on mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, NO. 42, November 2016, pp. 19057 – 19069.
- [3] M. Zarei, F. Meshkani, and M. Rezaei, "Preparation of mesoporous nanocrystalline Ni-MgAl₂O₄ catalysts by sol-gel combustion method and its applications in dry reforming reaction", *Advanced Powder Technology*, Vol. 27, NO. 5, September 2016, pp. 1963 – 1970.
- [4] S. Sepehri, and M. Rezaei, "Ce promoting effect on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ in autothermal reforming of methane", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, NO. 16, April 2017, pp. 11130 – 11138.
- [5] B. Zhu, X. S. Li, C. Shi, J. L. Liu, T. L. Zhao, and A. M. Zhu, "Pressurization effect on dry reforming of biogas in kilohertz spark-discharge plasma", *international journal of hydrogen energy*, Vol. 37, NO. 6, March 2012, pp. 4945 – 4954.
- [6] B. Nematollahi, M. Rezaei, and M. Khajenoori, "Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 36, NO. 4, February 2011, pp. 2969 – 2978.
- [7] M. S. Fan, A. Z. Abdullah, and S. Bhatia, "Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas", *ChemCatChem*, Vol. 1, NO. 2, October 2009, pp. 192 – 208.
- [8] H. Naeimi, Kh Rabiei, M. Rezaei, and F. Meshkani, "Nanocrystalline magnesium oxide as a solid base catalyst promoted one pot synthesis of gem-dichloroaziridine derivatives under thermal conditions", *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol. 10, NO. 1, February 2013, pp. 161 – 167.
- [9] Z. Hou, J. Gao, J. Guo, D. Liang, H. Lou, and X. Zheng, "Deactivation of Ni catalysts during methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ in a fluidized-bed reactor", *Journal of Catalysis*, Vol. 250, NO. 2, September 2007, pp. 331 – 334.
- [10] M. Rezaei, M. Khajenoori, and B. Nematollahi, "Preparation of nanocrystalline MgO by surfactant assisted precipitation method", *Materials Research Bulletin*, Vol. 46, NO. 10, October 2011, pp. 1632 – 1637.
- [11] M. Andache, and M. Rezaei, "A nanocrystalline MgO support for Ni catalysts for steam reforming of CH₄", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 34, NO. 7, July 2013, pp. 1443 – 1448.
- [12] F. Meshkani, and M. Rezaei, "Facile Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Oxide with High Surface Area", *Powder Technology*, Vol. 196, NO. 1, November 2009, pp. 85 – 88.
- [۱۳] مسعود خواجه نوری، مهران رضایی، فرشته مشکانی، " بررسی تأثیر مواد فعال سطحی بر ساختار و فعالیت کاتالیست نیکل بر پایه منیزیم اکسید در فرایند ریفرمینگ خشک متان"، *نشریه علمی و پژوهشی شیمی و مهندسی شیمی ایران*، دوره ۳۵، شماره ۱، بهار ۱۳۹۵، صفحه ۷۱-۸۱.
- [14] M. Khajenoori, M., Rezaei, and F. Meshkani, "Dry reforming over CeO₂-Promoted Ni/MgO Nano-Catalyst: Effect of Ni Loading and CH₄/CO₂ Molar Ratio", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, January 2015, pp. 717 – 722.

[15] M. Khajenoori, M., Rezaei, and F. Meshkani, "Characterization of CeO₂ Promoter of a Nanocrystalline Ni/MgO Catalyst in Dry Reforming of Methane", *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 37, NO. 6, June 2014, pp. 957 – 963.

[16] N. A. S. Amin, and T. C. Yaw, "Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, NO. 12, August 2007, pp. 1789 – 1798.

[17] B. Nematollahi, M., Rezaei, E. N. Lay, and M. Khajenoori, "Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 21, NO. 6, November 2012, pp. 694 – 702.

[18] S. M. Ghoreishi, and R. G. Shahrestani, "Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation", *Journal of Food Engineering*, Vol. 93, NO. 4, August 2009, pp. 474 – 481.