

محاسبه سینتیک واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب بر روی کاتالیزور بهینه Ni-Zn-Al

علی صابری مقدم* و علی نوذری

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

تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۴/۶

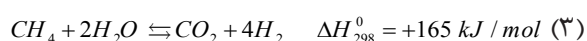
چکیده

در این پژوهش فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب با کاتالیزور Ni-Al-Zn مورد بررسی قرار گرفت. این فرآیند در صنعت در محدوده دمایی ۷۵۰-۹۰۰°C انجام می‌شود. به منظور کاهش دمای عملیاتی که از نظر اقتصادی و فرآیندی بسیار مهم است، کاتالیزور Ni-Al-Zn مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیزور از روش هم‌رسوبی ساخته شد. نتایج آنالیزهای XRD، ICP و BET نحوه ساخت کاتالیست را تایید کردند. سپس این کاتالیست در فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب بررسی شد و مشخص گردید که درصد بهینه نیکل در کاتالیست ۱۵٪ است. عملکرد این کاتالیزور در دمای ۶۵۰°C شبیه کاتالیزور صنعتی در دمای ۷۵۰°C در شرایط آزمایشگاهی است به طوری که در این دما، تبدیل متان نزدیک به ۷۵٪ است. همچنین این کاتالیزور در دماهای بیش از ۶۰۰°C نسبت به رسوب کربن مقاوم است. پس از ارزیابی کاتالیست، آزمایش‌های سینتیک روی آن صورت گرفت. انرژی فعال‌سازی برای واکنش تبدیل متان به CO و H₂، واکنش تبدیل آب-گاز و تبدیل متان به CO₂ و H به ترتیب ۲۱۹/۴ kJ/mol، ۷۱/۹۰ kJ/mol و ۲۲۱/۰۴ kJ/mol به دست آمد. برای واکنش‌های تبدیل متان انرژی فعال‌سازی کمتر از مقادیر کاتالیزور صنعتی به دست آمد که نشان‌دهنده عملکرد مناسب کاتالیزور در این فرآیند است. همچنین پارامترهای مربوط به جذب گازها روی کاتالیست از نظر ترمودینامیکی مورد ارزیابی قرار گرفت و تایید شد.

کلمات کلیدی: ریفرمینگ متان با بخار آب، کاتالیست Ni-Al-Zn، مطالعه سینتیک، تبدیل متان، انرژی فعال‌سازی

مقدمه

انجام می‌شود در روابط ۱ تا ۳ آورده شده است [۳].



دمای بالا برای انجام این فرآیند مزایا و معایب خاص خود را دارد. مزایای آن در سیستم‌های رایج، تبدیل بیشتر متان و کاهش احتمال مسمومیت گوگرد و اکسیداسیون فلز است [۳].

ریفرمینگ متان با بخار آب عنوان یکی از رایج‌ترین فرآیندها برای تولید هیدروژن و گاز سنتز است [۱]. این فرآیند در صنعت اغلب با کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا و در محدوده دمایی ۷۵۰-۹۰۰°C انجام می‌شود [۲]. واکنش‌هایی که در راکتور ریفرمینگ

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: Saberi_moghaddam@mut.ac.ir
(DOI: 10.22078/pr.2018.3167.2458)

کاتالیزور $Ru/ZrO_2-La_2O_3$ میزان تبدیل و فعالیت مناسبی برای فرآیند هم‌زمان ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ متان با کربن دی‌اکسید در دمای کم دارد [۱۱]. انجلی و همکاران کاتالیست‌های جدیدی که بر پایه نیکل، فلزات نجیب و مواد چند فلزی برای فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب در دمای کم ارائه شده است، جمع‌بندی کرده‌اند [۱۲]. با توجه به مقالات ذکر شده، کاتالیزور $Ni-Al-Zn$ در دماهای متوسط میزان تبدیل بالایی دارد و همچنین مقاومت مناسبی در مقابل تشکیل کربن از خود نشان داده است. در این پژوهش مقدار نیکل در این کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفته و عملکرد آن در دماهای مختلف ارزیابی می‌شود.

به‌دست آوردن عبارت سینتیکی برای هر پژوهش، پس از توسعه هر کاتالیزور جدید ضروری است. با توجه به معادلات سینتیکی، طراحی و شبیه‌سازی بستر کاتالیزور امکان‌پذیر است. عبارت‌های مختلفی برای سینتیک ریفرمینگ متان با بخار آب در مقالات ذکر شده است. یکی از تحقیقات معتبر در خصوص سینتیک واکنش‌های راکتور ریفرمینگ، حاصل تحقیقات یو و فورمنت است. بیشتر مقالاتی که این راکتور را شبیه‌سازی و یا مدل‌سازی کرده‌اند، از رابطه این محققان بهره برده‌اند. مدل سینتیکی یو و فورمنت [۱۳] برای کاتالیزور $Ni/MgO-Al_2O_3$ در محدوده دمایی 500 تا $577^\circ C$ و در محدوده فشاری 3 تا 15 bar ارائه شده است.

معایب دمای بالا عبارتند از: (۱) افزایش احتمال سینترینگ، (۲) افزایش هزینه‌های اقتصادی (مصرف زیاد سوخت و طراحی پیچیده کوره)، (۳) افزایش نگرانی‌های ایمنی فرآیند مخصوصاً در حضور هیدروژن، (۴) افزایش احتمال رسوب کربن گرافیتی و غیره [۳]. یک راه‌حل جایگزین برای حل این مشکلات، استفاده از کاتالیزورهایی است که در دمای بین $500-650^\circ C$ فعال هستند و دچار مسمومیت‌های رایج (رسوب کربن، اکسیداسیون نیکل) نمی‌شوند و به‌علاوه واکنش تبدیل متان را با تشکیل حداقل کربن انجام می‌دهند. بنابراین پژوهش‌های مختلفی برای تولید کاتالیزورهایی که بتوانند در دماهای متوسط ($500-650^\circ C$) عملکرد مناسبی داشته باشند، صورت گرفته است. نتایج برخی از این تحقیقات در جدول ۱ آورده شده است. در تمام این تحقیقات فلز نیکل در کنار پایه‌های مختلف تبدیل‌های متفاوتی را نشان می‌دهد. در واقع برهم‌کنش بین فلز فعال و پایه باعث بروز این تفاوت‌ها شده است. در بین این تحقیقات، فلز نیکل در کنار فلزات روی، لانتانیم و زیرکونیوم عملکرد مناسب‌تری داشته است (ردیف‌های ۵ تا ۷). علاوه‌بر موارد جدول ۱ کاتالیزورهای دیگری نیز به‌عنوان کاتالیزورهای مقاوم در دمای کم در مقالات مطرح شده‌اند. به‌عنوان مثال حلبی و همکاران نشان دادند که کاتالیزور $Ru/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ در دمای بین 475 تا $625^\circ C$ مقاومت خوبی در برابر عوامل غیرفعال شدن دارد [۱۰]. همچنین سوریا و همکاران نشان دادند که

جدول ۱ عملکرد کاتالیزور نیکل با پایه‌های مختلف در دماهای متوسط

ردیف	کاتالیست	دما ($^\circ C$)	نسبت بخار به کربن	درصد تبدیل متان	مرجع
۱	$Ni/SiO_2/Al_2O_3$	۶۰۰	۳/۵	۷۰	[۴]
۲	$Ni/Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$	۵۰۰	۲	۱۰	[۵]
۳	$Ni/Ce-ZrO_2/Al_2O_3$	۵۰۰	۲/۹۸	۴۵	[۶]
۴	$Ni/MgO-La_2O_3-Al_2O_3$	۵۰۰	۳	۶۵	[۷]
۵	Ni/ZrO_2	۶۵۰	۳	۷۵	[۸]
۶	Ni/La_2O_3	۶۵۰	۳	۷۹	[۸]
۷	$Ni-Zn-Al$	۶۰۰	۳	۷۵	[۹]

بسیار کمتر گزارش شده است که می‌توان به فعالیت مناسب کاتالیزور $Rh/Ce \alpha Zr_{1-\alpha}O_2$ نسبت داد. پژوهش‌های دیگری نیز در این زمینه انجام شده است. هو و هوقس [۱۷] سینتیک واکنش‌های راکتور ریفرمینگ را با کاتالیزور Ni/Al_2O_3 و با ایزوترم جذبی لانگمیر-هینشلوود-واتسون^۳ مورد بررسی قرار دادند و با عباس و همکاران [۱۸] سینتیک واکنش‌های مذکور را یک راکتور آدیاباتیک مورد بررسی قرار دادند. با توجه به مقالات مختلف در این زمینه، به نظر می‌رسد مدل سینتیکی معتبر و مناسب که مورد توافق محققین مختلف قرار گرفته، معادلات سینتیکی پژوهش یو و فرمنت است. در واقع سینتیک هر کاتالیزور با فلز فعال نیکل در راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب را می‌توان با همان الگوریتمی که در پژوهش یو و فرمنت [۱۳] آمده است، محاسبه کرد و اعداد مربوط به پارامترهای مختلف را با توجه به نوع کاتالیزور و شرایط عملیاتی بروز رسانی کرد. بنابراین در این پژوهش، پس از بهینه‌سازی مقدار نیکل در کاتالیزور $Ni-Al-Zn$ ، با توجه به الگوریتم مذکور، سینتیک واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب روی این کاتالیست بررسی می‌شود.

مواد و روش تحقیق

نحوه ساخت و تعیین مشخصات کاتالیست

برای ساخت کاتالیزور $Ni-Al-Zn$ از نمک‌های $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ساخت شرکت مرک) و روش هم‌رسوبی استفاده شد. همچنین از K_2CO_3 (ساخت شرکت مرک) به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده گردید. نحوه ساخت شبیه مراجع در نظر گرفته شد [۹ و ۱۹]. محلول نمک‌ها و K_2CO_3 به‌صورت قطره‌قطره و به آهستگی در ظرفی حاوی آب با دمای $60^\circ C$ ریخته شد.

در مدل‌های مختلف سینتیکی برای راکتور ریفرمینگ، اغلب سه واکنش (۱) تا (۳) در نظر گرفته می‌شود و سایر واکنش‌های احتمالی امکان وقوع ندارند. ایزوترم جذبی مورد استفاده در پژوهش یو و فرمنت برای معادله سینتیکی لانگمیر-هینشلوود^۱ انتخاب شده است. مرحله کنترل‌کننده سرعت^۲ برای سه واکنش (۱) تا (۳) به ترتیب تشکیل CO از CHO ، تشکیل CO_2 از CO و تشکیل CO_2 از CHO است. انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های (۱) تا (۳) به ترتیب $243/9$ ، $67/13$ ، $240/1$ kJ/mol و $243/9$ گزارش شده است. محققان دیگر نیز عبارات سینتیکی را برای کاتالیزورهای مختلف توسعه داده‌اند. وی و ایگلسیا [۱۴] سینتیک ریفرمینگ متان با بخار آب را با کاتالیزور Ni/MgO بررسی کردند. محدوده دمایی در پژوهش آنها 550 تا $750^\circ C$ در نظر گرفتند. مرحله کنترل‌کننده سرعت را تجزیه متان در سطح کاتالیست گزارش دادند. معادله سینتیکی آنها یک معادله درجه اول نسبت به متان است و سایر گازها تاثیری در معادله سرعت ندارند. انرژی فعال‌سازی $243/9$ kJ/mol گزارش دادند. الیویرا و همکاران [۱۵] سینتیک واکنش‌های ریفرمینگ متان با بخار آب را با کاتالیزور صنعتی Ni/Al_2O_3 و در محدوده دمایی 460 تا $617^\circ C$ بررسی کردند. مراحل محدود کننده سرعت و عبارات سینتیکی شبیه پژوهش یو و فرمنت به‌دست آمد. همچنین انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های (۱) تا (۳) به ترتیب $217/01$ ، $68/20$ و $215/84$ kJ/mol به‌دست آمد. هلابی و همکاران [۱۶] سینتیک واکنش‌های ریفرمینگ متان با بخار آب را با کاتالیزور $Rh/Ce \alpha Zr_{1-\alpha}O_2$ در محدوده دمایی 460 تا $617^\circ C$ بررسی کردند. مرحله محدود کننده سرعت مانند پژوهش یو و فرمنت گزارش شده است. آنها گزارش دادند که انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های (۱) تا (۳) به ترتیب $83/8$ ، $15/1$ و $89/2$ kJ/mol است. این اعداد نسبت به سایر مقالات،

1. Langmuire-Hinshelwood

2. Rate Determining Step

3. Langmuir- Hinshelwood- Hougen- Watson

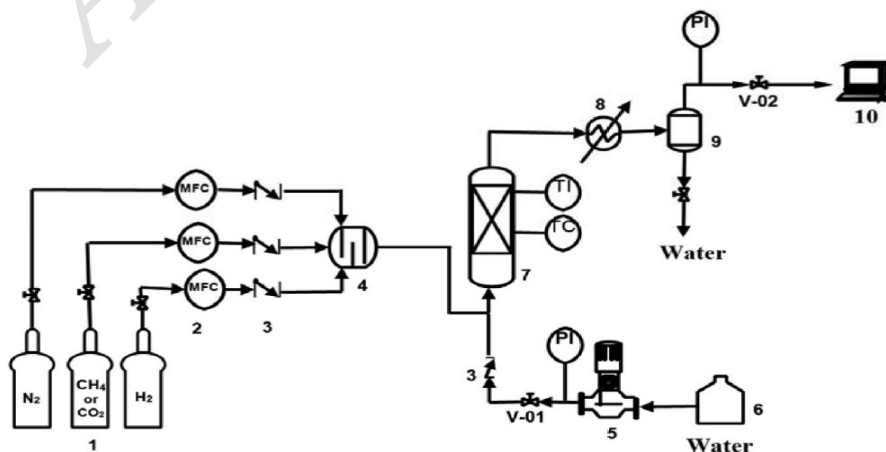
BET و (Optima 5300 DV) ICP ، (Philips PW 3710) (Finetec) تک نقطه‌ای استفاده شد. همچنین برای محاسبه درصد کربن روی کاتالیست (پس از انجام آزمایش‌های راکتوری) از آنالیز CHN (Heraeus) استفاده شد.

نحوه انجام آزمایشات سینتیکی

شکل ۱ نمایشی کلی از سیستم ریفرمینگ بخار آب با متان را نشان می‌دهد. در این آزمایشات ریفرمینگ متان با بخار آب در حضور کاتالیست Ni-Zn-Al انجام شد. در آزمایشات از گاز متان (با خلوص ۹۹/۹۹٪)، گاز هیدروژن (با خلوص ۹۹/۹۵٪)، گاز نیتروژن (با خلوص ۹۹٪)، گاز کربن دی اکسید (با خلوص ۹۹/۹۹٪) و آب مقطر استفاده شد. روند انجام آزمایشات برای انجام تست‌های سینتیکی مربوط به ریفرمینگ متان با بخار آب به صورت زیر بود:

- ۱- پس از بارگذاری کاتالیست و نشستی‌گیری از سیستم، به منظور راه‌اندازی سیستم و شستشوی مسیر، گاز نیتروژن در دمای 400°C از بستر کاتالیستی به مدت ۱ hr عبور داده شد.
- ۲- سپس به منظور فعال‌سازی کاتالیزور، گاز هیدروژن در دمای 600°C به مدت ۲ hr از بستر کاتالیستی عبور داده شد.
- ۳- سپس گاز نیتروژن دوباره به سیستم تزریق و دمای آزمایش با توجه به برنامه آزمایش‌ها تنظیم گردید.

شیر ظرف مربوط به نمک‌ها و عامل رسوب‌دهنده به مقداری کم و کنترل شده به نحوی باز گردید که pH در عدد ۷ ثابت باشد. هر زمان دمای ظرف کاهش یافت، هر دو شیر مربوط به ظروف نمک‌ها و رسوب دهنده، بسته و اجازه داده شد تا دما در 60°C ثابت شود. سپس دوباره شیرها باز گردید و روند ساخت به همین ترتیب دنبال شد. این روند تا اتمام کل محلول نمک‌ها و رسوب‌دهنده ادامه پیدا کرد. سپس محلول به مدت ۲ hr و در همان دما قرار گرفت تا فرصت کافی برای واکنش نمک‌ها به وجود آید. سپس رسوب، فیلتر و با آب مقطر در دمای 60°C شسته شد. شستشو تا زمانی که pH آب مورد استفاده با pH آب بعد از شستشو تقریباً برابر شد، ادامه یافت (اغلب بعد از ۴ bar، pH ها نزدیک به هم می‌شدند). سپس رسوب حاصل به مدت ۲۴ hr در دمای 80°C در آن قرار گرفت تا آب موجود در آن به آرامی تبخیر گردد. نمونه به دست آمده در دمای 500°C و به مدت ۵ hr کلسینه شد [۹ و ۱۹]. کاتالیزورهای Ni-Zn-Al با ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵٪ فلز نیکل به عنوان فاز فعال و مقادیر مساوی اکسید روی (ZnO) و آلومینا (Al_2O_3) به عنوان پایه ساخته شدند و مورد شناسایی و ارزیابی قرار گرفتند. به منظور شناسایی کریستال‌های موجود در کاتالیزور، مشخص نمودن مقدار واقعی درصد نیکل و محاسبه سطح ویژه کاتالیست به ترتیب از آنالیزهای XRD



شکل ۱ نمایشی از سیستم ریفرمینگ بخار آب با متان، ۱- کپسول‌های گاز، ۲- کنترل‌کننده دبی جرمی، ۳- شیر یک طرفه، ۴- مخلوط‌کننده گازها، ۵- پمپ سوزنی، ۶- مخزن آب، ۷- کوره و راکتور، ۸- مبدل حرارتی، ۹- جداکننده فازی. PI: نشانگر فشار، TI: نشانگر دما، TC: کنترل‌کننده دما.

و گاز حامل آرگون در دمای ستون 50°C استفاده شد. برای اطمینان از صحت داده‌های حاصل از کروماتوگراف گازی، هر آزمایش حداقل دو بار تکرار شد. اگر اختلاف معنی‌داری در نتایج حاصل پدید می‌آمد، آزمایش دوباره تکرار می‌شد. داده‌های ارائه شده میانگین نتایج آزمایش‌هایی هستند که با دقت انجام شده‌اند. لازم به ذکر است که در برخی آزمایش‌ها از گاز کربن دی‌اکسید و هیدروژن به‌عنوان خوراک استفاده شد (مربوط به واکنش عکس تبدیل آب-گاز) که روند انجام آزمایشات دقیقاً مانند موارد مذکور است. همچنین تست‌های مربوط به بررسی کاتالیست شرایط عملیاتی متفاوتی داشت که در هر شکل توضیح داده شده است.

حذف مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت

حذف مقاومت‌های انتقال جرم و انتقال حرارت از مهم‌ترین بخش‌هایی است که قبل از انجام هر آزمایش سینتیک باید در نظر گرفته شود. برای حذف مقاومت‌های انتقال حرارت اغلب کاتالیست را با مقداری آلومینا مخلوط کرده و سپس در بستر کاتالیستی بارگذاری می‌کنند. ذرات آلومینا ضریب نفوذ حرارتی بالایی دارند بنابراین حرارت اعمالی به بستر را به‌صورت مناسب پخش خواهند کرد. اغلب مقالات نیز برای حذف این مقاومت از مخلوط ذرات آلومینا با کاتالیست استفاده کرده‌اند [۱۳ و ۲۰]. در این پژوهش نیز کاتالیزور با 0.5 g آلومینا کاملاً مخلوط شد و سپس در بستر قرار گرفت.

شرایط آزمایش‌های سینتیک باید به نحوی باشد که مقاومت‌های انتقال جرم داخل و خارج ذرات کاتالیست نیز حذف شوند. مقاومت انتقال جرم خارج ذرات به مقاومتی اطلاق می‌شود که بین ذرات واکنش‌دهنده (در فیلم گاز) و کاتالیست وجود دارد. مقاومت انتقال جرم داخل ذرات به مقاومتی اطلاق می‌شود که بین واکنش‌دهنده‌ها روی سطح کاتالیست و نقاط فعال کاتالیست وجود دارد.

۴) پس از حصول دمای مورد نظر، فشار سیستم با گاز نیتروژن و شیر سوزنی V-02 تنظیم شد. به منظور تامین بخار آب مورد نیاز واکنش، پمپ سوزنی در دبی مورد نظر تنظیم و آب به سیستم تزریق گردید. بعد از چند دقیقه، تزریق نیتروژن قطع و متان و هیدروژن طبق برنامه آزمایشات به سیستم تزریق گردید. آب و مخلوط گاز متان و هیدروژن قبل از ورود به کوره با هم مخلوط و وارد 70 cm بستر آلومینا در داخل کوره شدند. در این شرایط آب قبل از ورود به بستر کاتالیستی بخار می‌شود. نسبت بخار به متان در تمام آزمایش‌های سینتیک ۵ در نظر گرفته شد. ۵) سپس جریان خروجی از بستر کاتالیستی وارد یک مبدل حرارتی شد تا بخار آب همراه محصولات مایع شده و آنگاه در یک جداکننده، آب مایع از محصولات حذف گردید.

۶) در نهایت جریان وارد دستگاه کروماتوگراف گازی (Iran GC, GC-2552) شد و گازها آنالیز گردیدند. ۷) پس از حصول اطمینان از نتایج آزمایش، دوباره شرایط جدید (اعم از فشار، دبی و یا دما) به سیستم اعمال شد و آزمایش از مرحله ۳ تکرار شدند.

جنس لوله‌ای که بستر کاتالیستی در آن قرار دارد از استیل ضد زنگ 316 با قطر $\frac{1}{4}$ اینچ است که کاتالیزور (مخلوط 0.5 g کاتالیزور Ni-Zn-Al و 0.5 g آلومینا) در آن بارگذاری شده است. آب و سایر گازها قبل از ورود به بستر کاتالیستی وارد 70 cm بستر آلومینا می‌شوند تا از اختلاط کامل خوراک و تولید بخار اطمینان حاصل شود. دمای بستر کاتالیستی توسط کوره تنظیم می‌شود. همچنین یک ترموکوپل نوع K در خروجی بستر، دمای گازهای خروجی را نشان می‌دهد. برای آنالیز گازهای متان، کربن دی‌اکسید و کربن منواکسید با دستگاه کروماتوگراف گازی از ستون Propack Q، دتکتور FID به‌همراه یک متانایزر و گاز حامل هیدروژن در دمای ستون 50°C استفاده شد. همچنین برای آنالیز گاز هیدروژن از ستون غربال مولکولی 5A، دتکتور TCD

کاهش می‌دهند تا درصد تبدیل واکنش کاهش یابد. واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب در صنعت در محدوده دمایی 750°C - 900°C انجام می‌شود. برای محاسبه سینتیک این واکنش اغلب در دماهای کمتر از 575°C آزمایش‌ها را انجام می‌دهند [۱۳] و [۱۶]. درصد تبدیل متان در این صورت کاهش می‌یابد ولی واکنش تبدیل آب-گاز (واکنش (۲)) به حالت تعادل نزدیک می‌شود که مطلوب نیست (به دلیل گرماگیر بودن واکنش). بنابراین ثوابتی که در این واکنش دخیل هستند (ثوابت سرعت و جذب) احتمالاً به درستی با آزمایش‌های ریفرمینگ به دست نخواهند آمد [۱۳ و ۱۶]. بنابراین مقالات مختلف آزمایش‌هایی دیگر را برای محاسبه این ثوابت انجام می‌دهند. در این آزمایشات عکس واکنش تبدیل آب-گاز مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین صورت که کربن دی اکسید و هیدروژن در دماهای کمتر انجام می‌گیرد و چون تبدیل CO_2 مقدار کمی خواهد بود می‌توان ثوابت مربوطه را با دقت بیشتری محاسبه کرد. آزمایش‌های عکس تبدیل آب-گاز دقیقاً همان مراحل توضیح داده شده در بخش "نحوه انجام آزمایشات" را طی می‌کند با این تفاوت که به جای متان از کربن دی اکسید استفاده می‌شود و تزریق آب نیز حذف می‌شود. به منظور اطمینان از انتخاب صحیح دما، آزمایش‌های اولیه صورت گرفت و این نتیجه حاصل شد که دما برای واکنش‌های ریفرمینگ باید کمتر از 525°C و برای عکس تبدیل آب-گاز باید کمتر از 425°C باشد تا تبدیل واکنش‌ها کمتر از ۳۰٪ باشد. محدوده دما برای آزمایش‌های ریفرمینگ 450°C - 525°C (با فواصل 25°C) و برای آزمایش‌های عکس تبدیل آب-گاز 375°C تا 425°C (با فواصل 25°C) انتخاب شد. محدوده فشار برای انجام این واکنش‌ها ۱ تا ۳ bar (با فواصل ۱ bar) انتخاب شد.

نکته مهم دیگر در آزمایش‌های سینتیک، عدم تشکیل کربن حین واکنش است.

برای حذف مقاومت داخل ذرات باید تا آنجا که ممکن است قطر ذرات کاتالیست کوچک شود تا واکنش دهنده‌ها به راحتی با نقاط فعال کاتالیست ارتباط داشته باشند. برای یافتن قطر مناسب آزمایش‌هایی صورت گرفت. با کاهش قطر ذرات کاتالیست، درصد تبدیل متان افزایش یافت. در واقع با کاهش قطر کاتالیست، مقاومت انتقال جرم داخل کاتالیست به تدریج کاهش یافت و در مقادیر قطر کمتر از 0.5 mm (مش ۳۵) دیگر تغییری در درصد تبدیل ایجاد نمی‌شد. در آزمایش‌های سینتیک قطر کاتالیست 0.297 mm (مش ۵۰) در نظر گرفته شد تا از حذف مقاومت‌های انتقال جرم داخل کاتالیست اطمینان حاصل شود.

برای حذف مقاومت انتقال جرم خارج دانه‌ای نیز آزمایش‌هایی صورت گرفت. این مقاومت با افزایش دبی مولی خوراک (که باعث افزایش سرعت می‌شود) کاهش می‌یابد. ولی با افزایش دبی خوراک و ثابت ماندن مقدار کاتالیست، طبیعتاً تبدیل کاهش می‌یابد. بنابراین آزمایش‌های این بخش با افزایش دبی مولی خوراک و ثابت ماندن نسبت جرم کاتالیست با دبی متان (زمان فضایی) صورت گرفت تا تغییر در درصد تبدیل فقط ناشی از حذف مقاومت انتقال جرم باشد. با افزایش دبی متان در زمان فضایی $1/87\text{ g.hr/mole}$ ، تبدیل متان بعد از دبی 80 slpm ثابت شد. در آزمایشات سینتیک از دبی در بازه 100 slpm تا 175 slpm استفاده شد تا از حذف مقاومت خارج دانه‌ای اطمینان حاصل شود. نتایج به دست آمده مربوط به حذف مقاومت‌های انتقال جرم با سایر مقالات تطابق مناسبی داشت [۱۶ و ۲۱].

طراحی آزمایش

سه متغیر دما، فشار و نسبت جرم کاتالیست به دبی گاز ورودی (متان یا کربن دی اکسید) برای انجام تست‌های سینتیک در نظر گرفته شد. تنظیم پارامتر دما اهمیت ویژه‌ای دارد. برای محاسبه سینتیک واکنش‌های گرماگیر دما را

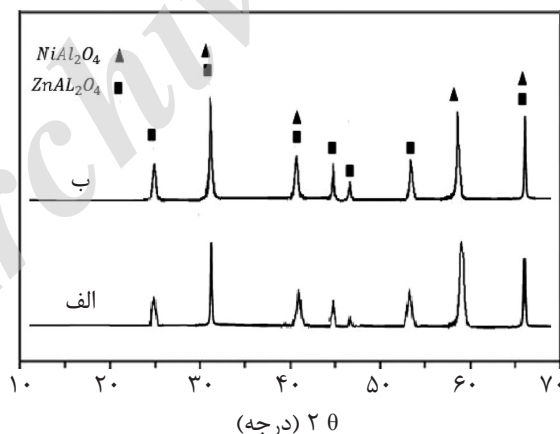
شده اند. بنابراین به لحاظ کیفی کاتالیزورها مورد نظر به درستی تولید شده است. بنابراین روش تولید کاتالیزور درست انجام شده است. همان طور که ذکر شد درصدهای ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵٪ از فلز نیکل بر روی پایه های ZnO و Al_2O_3 ساخته شد. برای مشخص نمودن مقدار واقعی درصد نیکل از آنالیز ICP استفاده شد. جدول ۲ مقادیر طراحی شده و مقدار واقعی درصد نیکل را در کاتالیزور نشان می دهد. با توجه به این جدول، درصد نیکل برای کاتالیست در حالت طراحی به حالت واقعی (آنالیز ICP) نزدیک هستند که نشان می دهد کاتالیزور به درستی ساخته شده است. نمودار شکل ۳ درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن در گاز خروجی را برحسب درصد نیکل نشان می دهد. با توجه به این نمودار، درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن با افزایش درصد نیکل تا مقدار ۱۵٪، افزایش و تا مقدار ۲۰٪ تقریباً ثابت است و سپس کاهش می یابد.

در صورتی که کربن تشکیل شود، علاوه بر غیر فعال شدن سطح کاتالیست، مقاومت های انتقال جرم نیز اضافه خواهند شد که غلظت های گازهای خروجی راکتور را تحت تاثیر قرار می دهند. به منظور حصول اطمینان از عدم تشکیل کربن در حین انجام تست ها، گاز هیدروژن به مقدار گاز ورودی (متان و یا کربن دی اکسید) به سیستم تزریق شد. به علاوه نسبت بخار به متان در همه آزمایش های ریفرمینگ برابر با ۵ در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

شناسایی و ارزیابی عملکرد کاتالیست

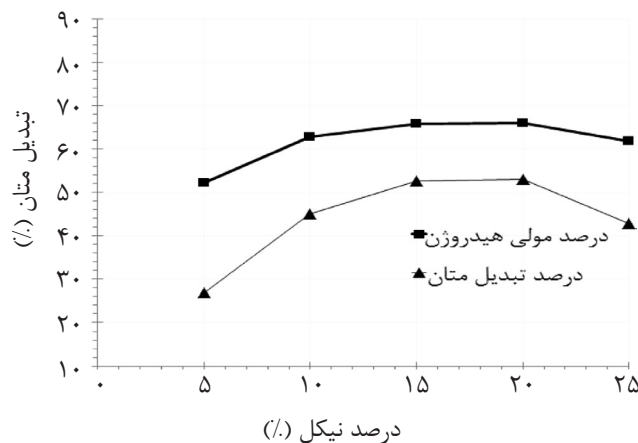
به منظور شناسایی کریستال های موجود در کاتالیزور از آنالیز XRD استفاده شد. شکل ۲ آنالیز مربوط به Ni-Zn-Al با ۱۵ و ۲۰٪ نیکل را نشان می دهد. سایر نمودارهای مربوط به XRD نیز شبیه این شکل به دست آمد. کریستال های $NiAl_2O_4$ و $ZnAl_2O_4$ همان طور که انتظار می رفت تشکیل



شکل ۲ طیف XRD مربوط به کاتالیزور Ni-Zn-Al با الف) ۱۵٪ و ب) ۲۰٪ نیکل و مقادیر مساوی از Al_2O_3 و ZnO

جدول ۲ درصد طراحی شده و درصد حاصل از آنالیز ICP برای فلز نیکل مربوط به کاتالیزور Ni-Zn-Al

ردیف	درصد طراحی شده برای فلز نیکل	درصد فلز نیکل (نتیجه تست ICP)
۱	۵	۴/۸
۲	۱۰	۱۰/۵
۳	۱۵	۱۳/۷
۴	۲۰	۲۰/۱
۵	۲۵	۲۴

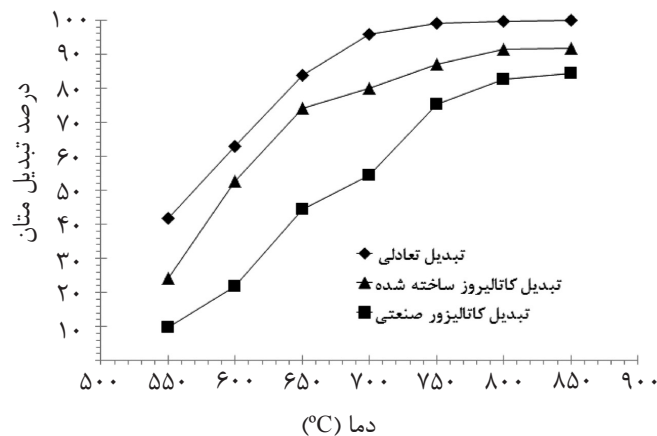


شکل ۳ نمودار درصد تبدیل متان و درصد مولی هیدروژن برحسب درصد نیکل در دمای 600°C و در مدت ۴۲۰ min (نسبت بخار به متان برابر با ۳، فشار ۱ bar و قطر کاتالیست ۱ mm)

به‌عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته می‌شود. نتایج به‌دست آمده از این آزمایشات با تحقیق بژ و همکاران [۴] تطابق خوبی دارد با این تفاوت که مقدار درصد بهینه نیکل برای کاتالیست آنها (Ni/SiO_2) ۱۰٪ گزارش شد. شکل ۴ نمودار تبدیل متان برحسب دما برای کاتالیزور Ni-Zn-AL (با ۱۵٪ نیکل) و کاتالیزور صنعتی را نشان می‌دهد. در دمای 550°C برای هر دو کاتالیست تبدیل متان بسیار کم است و هر دو کاتالیست عملکرد نامطلوبی دارند. در این دما هم سرعت واکنش کم است و هم به دلیل گرماگیر بودن واکنش اصلی، انرژی لازم برای انجام واکنش‌ها تامین نمی‌شود و همچنین عواملی مانند رسوب کربن عملکرد کاتالیست را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با افزایش دما نمودار مربوط به کاتالیزور ساخته شده به نمودار تعادلی نزدیک می‌شود، به طوری که تبدیل مربوط به این نمودار در دمای 650°C نزدیک به تبدیل کاتالیزور صنعتی در دمای 750°C است. این موضوع را می‌توان به حضور Zn نسبت داد. در واقع حضور Zn باعث شده که کاتالیست تمایل کمتری به رسوب کربن داشته باشد و یا کربن تشکیل شده به سرعت واکنش داده و به شکل گازی خارج شود. حضور Zn باعث شده است که رشد هسته‌های کربنی متوقف شده و همچنین با افزایش پراکندگی نیکل از غیر فعال شدن آن جلوگیری شود [۹].

1. Agglomerate

با افزایش مقدار نیکل تا حدود ۲۰٪، در واقع مقدار فلز فعال (نیکل) افزایش می‌یابد و بنابراین تبدیل متان بیشتر می‌شود. با افزایش بیشتر فلز نیکل مقدار درصد تبدیل کاهش می‌یابد که می‌توان این موضوع را به سه عامل نسبت داد: ۱- با افزایش درصد نیکل، کریستال‌های نیکل بزرگ‌تر شده و باعث انسداد خلل و فرج کاتالیست می‌شوند و سطح فعال کاتالیست را کاهش می‌دهند، ۲- با افزایش کریستال‌های نیکل، دسترسی گاز به فلزهای فعال داخلی کاهش می‌یابد و ۳- احتمال انباشتگی^۱ کریستال‌های نیکل افزایش می‌یابد که در نتیجه، تبدیل را کاهش می‌دهد. هر سه عامل به نحوی سطح ویژه را کاهش می‌دهند و ممکن است هر سه عامل هم‌زمان اتفاق بیفتد. آنالیز BET برای محاسبه سطح ویژه برای کاتالیست‌های با درصدهای مختلف نیکل انجام شد. در درصدهای ۵، ۱۵ و ۲۵٪ نیکل، سطح ویژه به ترتیب ۱۸۴/۴۵، ۱۵۰/۸۲ و $129/23 \text{ m}^2/\text{g}$ به‌دست آمد. بنابراین با افزایش درصد نیکل، سطح ویژه کاتالیست کاهش می‌یابد. در واقع عوامل مذکور، باعث کاهش سطح ویژه و در نهایت کاهش میزان تبدیل می‌شوند. درصدهای ۱۵ و ۲۰ نیکل از نظر درصد تبدیل تفاوت چندانی ندارند ولی با توجه به قیمت گران نیکل و همچنین سطح ویژه بیشتر کاتالیست در درصدهای کمتر نیکل، مقدار ۱۵٪



شکل ۴ نمودار درصد تبدیل متان بر حسب دما برای کاتالیزور Ni-Zn-Al (۱۵٪ نیکل) و کاتالیزور صنعتی در دماهای مختلف

$$R_1 = \frac{k_a}{P_{H_2}^{2.5}} \left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right] \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{k_b}{P_{H_2}} \left[P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right] \quad (5)$$

$$R_3 = \frac{k_c}{P_{H_2}^{3.5}} \left[P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right] \quad (6)$$

$$DEN = 1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (7)$$

در روابط مذکور، P_i ها فشار جزئی مربوط به جز i است. k_a, k_b, k_c و K_i سرعت واکنش در جهت رفت برای سه واکنش مربوط به راکتور ریفرمینگ (واکنش‌های (۱) تا (۳)) هستند. K_i ها نیز ضرایب جذب جز i روی کاتالیست است. در این معادلات فشار جزئی در آزمایش‌های سینتیکی به دست می‌آید و K_1, K_2, K_3 به عنوان ثابت تعادل واکنش‌های اول تا سوم در مراجع ذکر شده‌اند [۲۲]. بنابراین هدف محاسبه ثابت سرعت و ثابت جذب و در نهایت به دست آوردن انرژی فعال‌سازی و آنتالپی جذب می‌باشد. بدین منظور ابتدا باید سرعت واکنش‌ها را محاسبه کرد.

مقدار تبدیل واکنش برای گاز متان و کربن دی اکسید در آزمایش‌های ریفرمینگ (خوراک اصلی

با افزایش دما بیشتر از 650°C ، نمودار تبدیل کاتالیزور ساخته شده به نمودار کاتالیزور صنعتی نزدیک‌تر می‌شود. با افزایش دما احتمال تشکیل کربن کاهش یافته و بنابراین هر دو کاتالیزور عملکرد تقریباً مشابهی خواهند داشت. در مجموع می‌توان گفت که این کاتالیزور پیشنهاد مناسبی برای توسعه کاتالیزورهای راکتور ریفرمینگ برای واکنش در دماهای متوسط است. جدول ۳: کربن برروی کاتالیست را در دماهای مختلف برای کاتالیست تولیدی و صنعتی نشان می‌دهد. با توجه به این جدول، با وجود آنکه زمان آزمایش برای کاتالیست تولیدی 100 min بیشتر است، ولی درصد کربن تشکیل شده برای دماهای بیش از 600°C تقریباً صفر است. این موضوع نشان می‌دهد که کاتالیست Ni-Zn-Al نسبت به رسوب کربن بسیار مقاوم است.

محاسبه معادلات و مقادیر سرعت واکنش

مسیری که برای به دست آوردن معادله سرعت طی شد، شبیه مسیر مقاله یو و فرمت [۱] است که در اغلب مقالات شبیه‌سازی به آن رجوع داده می‌شود. بنابراین ایزوترم جذب مانند مرجع مذکور، لانگمویر-هینشلوود فرض می‌شود. در صورتی که داده‌های آزمایشگاهی با این ایزوترم هم‌خوانی نداشت، می‌توان این ایزوترم را تغییر داد. بنابراین معادلات سرعت از روابط ۴ تا ۷ محاسبه می‌شود [۱].

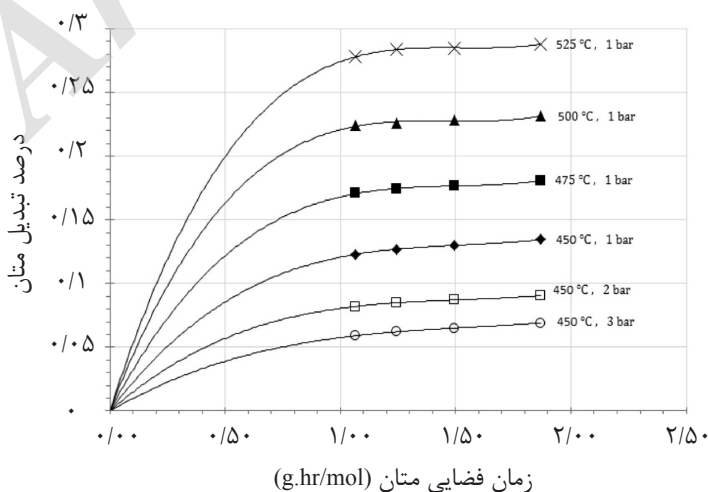
جدول ۳ درصد کربن تولیدی برای کاتالیست صنعتی و تولیدی (Ni-Zn-Al با ۱۰٪ نیکل) در دماهای مختلف

ردیف	کاتالیست	دما (°C)			
		۸۵۰	۷۵۰	۶۵۰	۵۵۰
۱	درصد کربن روی کاتالیست صنعتی (Ni/Al ₂ O ₃) (زمان آزمایش ۳۲۰ min)	< ۰/۱	< ۰/۱	۰/۲	۰/۸۰
۲	درصد کربن روی کاتالیست تولیدی (Ni-Zn-Al) (زمان آزمایش ۴۲۰ min)	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱	۰/۱۶

که این موضوع به دلیل گرماگیر بودن واکنش‌های ریفرمینگ و عکس تبدیل آب-گاز است. همچنین با افزایش فشار، درصد تبدیل متان در راکتور ریفرمینگ کاهش می‌یابد ولی تغییر محسوسی در واکنش عکس تبدیل آب-گاز ندارد. نمودارهای مربوط به x_{CH_4} و x_{CO_2} نیز شبیه به همین روندها را دارد که از بیان آن خودداری می‌شود. حال باید مقادیر تبدیل‌های دو راکتور را به زمان فضایی ارتباط داد. سپس با مشتق‌گیری از آن به مقدار عددی سرعت واکنش رسید. ساده‌ترین راه استفاده از معادلات چند جمله‌ای^۱ است. برای واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب تبدیل‌ها با روابط ۱۲ و ۱۳ به زمان فضایی مرتبط می‌شود.

$$x_{CH_4} = a_0 + a_1 \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4,in}} \right) + a_2 \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4,in}} \right)^2 + a_3 \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4,in}} \right)^3 \quad (12)$$

$$x_{CO_2} = b_0 + b_1 \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4,in}} \right) + b_2 \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4,in}} \right)^2 + b_3 \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4,in}} \right)^3 \quad (13)$$



شکل ۵ نمودار تبدیل متان برحسب زمان فضایی در دماها و فشارهای مختلف برای واکنش راکتور ریفرمینگ متان با بخار آب

متان است) طبق روابط ۸ و ۹ محاسبه می‌شود.

$$x_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \quad (8)$$

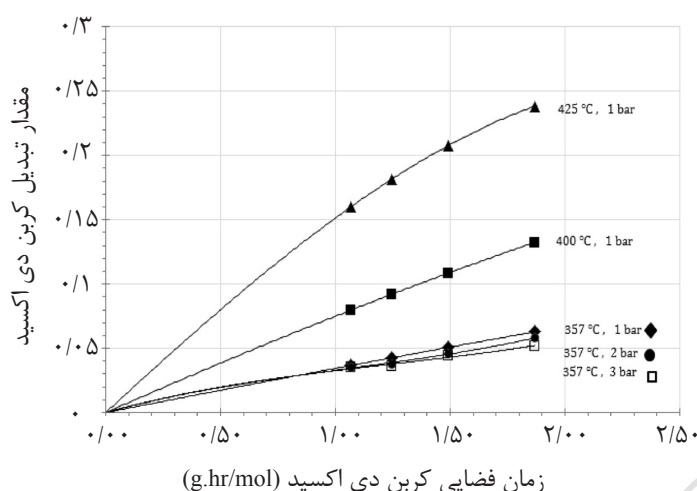
$$x_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,out}}{F_{CH_4,in}} \quad (9)$$

مقدار تبدیل واکنش برای گاز متان و کربن دی‌اکسید در آزمایش‌های عکس تبدیل آب-گاز (خوراک اصلی کربن دی‌اکسید است) طبق روابط ۱۰ و ۱۱ محاسبه می‌شود.

$$x'_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \quad (10)$$

$$x'_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,out}}{F_{CO_2,in}} \quad (11)$$

در روابط مذکور، F_i دبی مولی گاز i است. اندیس in و out به ترتیب نشان‌دهنده ورودی و خروجی گاز است. نمودارهای شکل ۵ و شکل ۶ به ترتیب مربوط به x_{CH_4} و x_{CO_2} برحسب زمان فضایی است. در هر دو شکل با افزایش دما، مقدار تبدیل افزایش می‌یابد.



شکل ۶ نمودار تبدیل کربن دی اکسید برحسب زمان فضایی در دماها و فشارهای مختلف برای واکنش راکتور عکس تبدیل آب-گاز

$$r_{CO_2}' = \frac{dx_{CO_2}'}{d\left(\frac{w}{F_{CO_2, in}}\right)} = b_1' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right) + 2b_2' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right)^2 + 3b_3' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right)^3 \quad (20)$$

جدول‌های ۴ و ۵ ضرایب مربوط به روابط ۱۷ تا ۲۰ را برای تبدیل متان و کربن دی اکسید در راکتورهای ریفرمینگ و عکس تبدیل آب-گاز نشان می‌دهد. در واقع با داشتن این ثابت سرعت گازهای متان و کربن دی اکسید در راکتورهای مذکور طبق روابط ۱۷ تا ۲۰ محاسبه می‌شود. نکته مهم ارتباط دادن این سرعت‌ها به معادلات اصلی واکنش (روابط ۴ تا ۷ است). حال می‌توان سرعت گازهای متان و کربن دی اکسید را به سرعت واکنش‌های اول تا سوم ریفرمینگ طبق روابط ۲۱ و ۲۲ ارتباط داد.

$$r_{CH_4}' = R_1 + R_3 \quad (21)$$

$$r_{CO_2}' = R_2 + R_3 \quad (22)$$

برای راکتور عکس تبدیل آب گاز نیز معادلات سرعت طبق روابط (۲۳) و (۲۴) نوشته می‌شود.

$$r_{CH_4}' = -(R_1 + R_3) \quad (23)$$

$$r_{CO_2}' = -(R_2 + R_3) \quad (24)$$

با داشتن مقادیر سمت چپ معادلات مذکور و همچنین فشار جری‌های مربوط به عبارات سمت راست، می‌توان ثابت سرعت و جذب را در هر دما محاسبه کرد. بدین منظور از نرم‌افزار polymath نسخه ۶ استفاده شد.

برای واکنش عکس تبدیل آب-گاز تبدیل‌های واکنش به صورت روابط ۱۴ و ۱۵ به زمان فضایی مرتبط می‌شود.

$$x_{CH_4}' = a_0' + a_1' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right) + a_2' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right)^2 + a_3' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right)^3 \quad (14)$$

$$x_{CO_2}' = b_0' + b_1' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right) + b_2' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right)^2 + b_3' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right)^3 \quad (15)$$

در تمام روابط مذکور شرط مرزی طبق رابطه ۱۶ برقرار است.

$$\frac{w_{cat}}{F_{i, in}} = 0 \rightarrow x_i = 0 \rightarrow a_0' = b_0' = a_0' = b_0' = 0 \quad (16)$$

با استفاده از تابع cftool نرم‌افزار متلب می‌توان ضرایب معادلات مذکور را به دست آورد. با داشتن ضرایب، می‌توان سرعت واکنش مربوط به گازهای متان و کربن دی اکسید برای واکنش‌های راکتور ریفرمینگ و عکس تبدیل آب-گاز را طبق روابط ۱۷ تا ۲۰ محاسبه کرد.

$$r_{CH_4}' = \frac{dx_{CH_4}'}{d\left(\frac{w}{F_{CH_4, in}}\right)} = a_1' + 2a_2' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4, in}}\right) + 3a_3' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4, in}}\right)^2 \quad (17)$$

$$r_{CO_2}' = \frac{dx_{CO_2}'}{d\left(\frac{w}{F_{CH_4, in}}\right)} = b_1' + 2b_2' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4, in}}\right) + 3b_3' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CH_4, in}}\right)^2 \quad (18)$$

$$r_{CH_4}' = \frac{dx_{CH_4}'}{d\left(\frac{w}{F_{CO_2, in}}\right)} = a_1' + 2a_2' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right) + 3a_3' \left(\frac{w_{cat}}{F_{CO_2, in}}\right)^2 \quad (19)$$

جدول ۴ ضرایب مربوط به سرعت واکنش راکتور ریفرمینگ برای تبدیل متان و کربن دی اکسید

$a_3(a_3)$	$a_2(b_2)$	$a_1(b_1)$	تبدیل	فشار (bar)	دما (°C)
۰/۰۳۲۰ ۰/۰۳۹۵	-۰/۱۴۷۹ -۰/۱۸۲۷	۰/۲۳۶۶ ۰/۲۸۴۹	x_{CH_4} x_{CH_2}	۱	۴۵۰
۰/۰۲۱۴ ۰/۰۲۵۰	-۰/۰۹۸۲۱ -۰/۱۲۱۰	۰/۱۵۷۳ ۰/۱۹۴۵	x_{CH_4} x_{CH_2}	۲	۴۵۰
۰/۰۱۲۱ ۰/۰۱۴۴	-۰/۰۵۸۳۸ -۰/۰۷۱۲	۰/۱۰۳۸ ۰/۱۲۵۱	x_{CH_4} x_{CH_2}	۳	۴۵۰
۰/۰۴۹۶ ۰/۰۶۲۲	-۰/۲۲۴۵ -۰/۲۷۳۷	۰/۳۴۲۹ ۰/۴۰۲۰	x_{CH_4} x_{CH_2}	۱	۴۷۵
۰/۰۲۸۹ ۰/۰۳۵۹	-۰/۱۳۷۷ -۰/۱۶۴۹	۰/۲۲۳۴ ۰/۲۵۸۶	x_{CH_4} x_{CH_2}	۲	۴۷۵
۰/۰۲۴۶ ۰/۰۲۶۳	-۰/۱۱۳۹ -۰/۱۲۱۵	۰/۱۷۹۷ ۰/۱۹۵۲	x_{CH_4} x_{CH_2}	۳	۴۷۵
۰/۰۷۲۴ ۰/۰۷۲۱	-۰/۳۱۹۱ -۰/۳۲۳۸	۰/۴۶۷۴ ۰/۴۸۷۸	x_{CH_4} x_{CH_2}	۱	۵۰۰
۰/۰۴۷۰ ۰/۰۵۰۳	-۰/۲۱۲۹ -۰/۲۲۷۸	۰/۳۱۹۹ ۰/۳۴۷۸	x_{CH_4} x_{CH_2}	۲	۵۰۰
۰/۰۳۷۵ ۰/۰۳۷۸	-۰/۱۶۹ -۰/۱۷۳۵	۰/۲۵۵۶ ۰/۲۷۱۳	x_{CH_4} x_{CH_2}	۳	۵۰۰
۰/۰۸۱۱ ۰/۰۸۸۱	-۰/۳۷۰۸ -۰/۳۹۵۶	۰/۱۵۶۴ ۰/۱۵۹۳۰	x_{CH_4} x_{CH_2}	۱	۵۲۵
۰/۰۶۳۱ ۰/۰۶۱۷	-۰/۲۸۲۸ -۰/۲۸۳۱	۰/۴۲۰۰ ۰/۴۳۴۵	x_{CH_4} x_{CH_2}	۲	۵۲۵
۰/۰۵۳۰ ۰/۰۴۷۷	-۰/۲۳۵۴ -۰/۲۲۵۸	۰/۳۴۶۳ ۰/۳۵۵۳	x_{CH_4} x_{CH_2}	۳	۵۲۵

معادله قرار بگیرند و R^2 نیز بالای ۰/۹۸ باشد. این موضوع احتمالاً به دلیل مقدار کم و یا تغییرات کم دبی مولی این دو گاز (به عنوان محصولات واکنش ریفرمینگ) باشد. بنابراین از ذکر اعداد این دو گاز در جدول ۶ نیز صرف نظر شد. همین اتفاق برای H_2O و CH_4 در واکنش عکس تبدیل آب-گاز نیز اتفاق افتاد که از ذکر اعداد آنها نیز صرف نظر شد. همچنین در برخی موارد مقدار اعداد پیش بینی شده برای محصولات (مثل هیدروژن در واکنش ریفرمینگ و متان در واکنش عکس تبدیل آب-گاز) بسیار کم و قابل صرف نظر کردن بود. این موضوع در مقالات نیز ذکر شده است [۱۳، ۱۶، ۱۷ و ۲۱]. با توجه به اعداد به دست آمده و همچنین معادلات آرنیوس^۱ و ونت هوف^۲ می توان انرژی فعال سازی، آنتالپی جذب و ثوابت مربوط به آنها را محاسبه کرد. معادلات آرنیوس و ونت هوف در روابط ۲۵ و ۲۶ آورده شده اند.

$$k_i = k_{i,0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (25)$$

$$K_i = K_{i,0} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (26)$$

در روابط مذکور k_i ، K_i ، E_i ، ΔH_i ، R و T به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت واکنش، ثابت جذب جز i ، انرژی فعال سازی واکنش، آنتالپی جذب جز i ، ثابت عمومی گازها و دما است.

جدول ۶ ضرایب سرعت و جذب مربوط واکنش های اول تا سوم ریفرمینگ

واکنش	دما (°C)	k_a $\frac{mole \cdot bar^{0.5}}{g \cdot cat \cdot hr}$	k_b $\frac{mole}{g \cdot cat \cdot hr}$	k_c $\frac{mole \cdot bar^{0.5}}{g \cdot cat \cdot hr}$	K_{CH_4} (bar^{-1})	K_{H_2O} (bar^{-1})	K_{CO} (bar^{-1})	K_{H_2}
تبدیل عکس آب گاز	۳۷۵	۰/۰۱۹	۳/۳۰	۰/۰۰۲	-	-	۳۵/۵۹	۰/۱۴۲
	۴۰۰	۰/۰۹	۴/۹۱	۰/۰۰۹	-	-	۲۴/۵۳	۰/۰۶۶
	۴۲۵	۰/۲۶	۴/۵۹	۰/۰۶۰	-	-	۱۳/۸۷	۰/۰۴۴
ریفرمینگ متان با بخار آب	۴۵۰	۱/۳۳	-	۰/۱۵۵	۰/۰۰۵۲	۰/۰۸۷	-	-
	۴۷۵	۲/۱۰	-	۰/۳۰۰	۰/۰۰۴۶	۰/۱۶۵	-	-
	۵۰۰	۲۲/۲۱	-	۱/۹۱۲	۰/۰۰۳۵	۰/۲۰۳	-	-
	۵۲۵	۳۵/۷۴	-	۴/۹۰۲	۰/۰۰۳۱	۰/۳۹۳	-	-

1. Arrhenius Equations
2. Van 't Hoff Equation

جدول ۵ ضرایب مربوط به سرعت واکنش راکتور ریفرمینگ برای تبدیل متان و کربن دی اکسید

دما (°C)	فشار (bar)	$b_1'a_1$	$b_2'a_2$	$b_3'a_3$
۳۷۵	۱	۰/۰۳۳۲۲	۰/۰۰۲۲	-۰/۰۰۱۱
		۰/۰۳۳۹	۰/۰۰۰۵	-۰/۰۰۰۷
۳۷۵	۲	۰/۲۳۶۶	-۰/۱۴۷۹	۰/۰۳۲۰
		۰/۰۲۶۰	۰/۰۰۰۲	-۰/۰۰۰۴
۳۷۵	۳	۰/۰۴۷۵	-۰/۰۲۱۴	۰/۰۰۶۸
		۰/۰۲۲۰	۰/۰۰۰۰۳۶	-۰/۰۰۰۳
۴۰۰	۱	۰/۰۷۴۸	۰/۰۰۲۴	-۰/۰۰۲۴
		۰/۰۷۴۸	-۰/۰۰۰۲	-۰/۰۰۱۷
۴۰۰	۲	-۰/۱۲۳۸	-۰/۰۹۸۴	۰/۰۳۵۵
		۰/۰۵۵۱	۰/۰۰۰۵	-۰/۰۰۱۳
۴۰۰	۳	۰/۱۱۰۱	-۰/۰۹۷۰	۰/۰۳۷۲
		۰/۰۴۶۸	۰/۰۰۰۷	-۰/۰۰۱۰
۴۲۵	۱	۰/۱۵۸۳	۰/۰۰۳۳	-۰/۰۱۰۶
		۰/۱۳۸۷	-۰/۰۱۲۹	-۰/۰۰۳۰
۴۲۵	۲	۰/۱۸۱۱	-۰/۰۵۴۶	۰/۰۱۰۹
		۰/۱۱۲۰	-۰/۰۰۵۳	-۰/۰۰۲۹
۴۲۵	۳	۰/۱۵۹۶	-۰/۰۳۹۶	۰/۰۰۷۵
		۰/۰۹۶۰	-۰/۰۰۲۷	-۰/۰۰۲۵

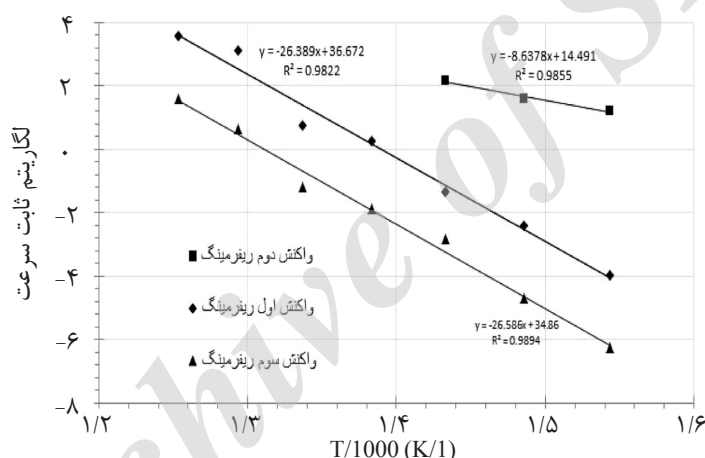
این نرم افزار برای محاسبات سینتیکی کاملاً شناخته شده و رایج است. جدول ۶ اعداد مربوط به ضرایب جذب و سرعت واکنش را در دماهای مختلف نشان می دهد. ضرایب مربوط به CO و H_2 در واکنش ریفرمینگ دارای یک محدوده بودند. به عبارت دیگر اعداد متفاوتی می توانستند در

با توجه به این روابط، اگر لگاریتم $\ln(k_i)$ یا $\ln(K_i)$ برحسب $T/1000$ رسم شود، از شیب نمودارها و عرض از مبدا آنها می‌توان به ترتیب به انرژی فعال‌سازی (یا آنتالپی جذب) و ثابت معادلات آرنیوس (یا ونت هوف) دست یافت. شکل‌های ۷ و ۸ نمودار مربوط به لگاریتم ثابت سرعت و جذب را برحسب $T/1000$ نشان می‌دهند. مقادیر مربوط به ثابت آرنیوس و انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های اول تا سوم ریفرمینگ و مقایسه آن‌ها با پژوهش مرجع [۱۳] در جدول ۷ آورده شده است.

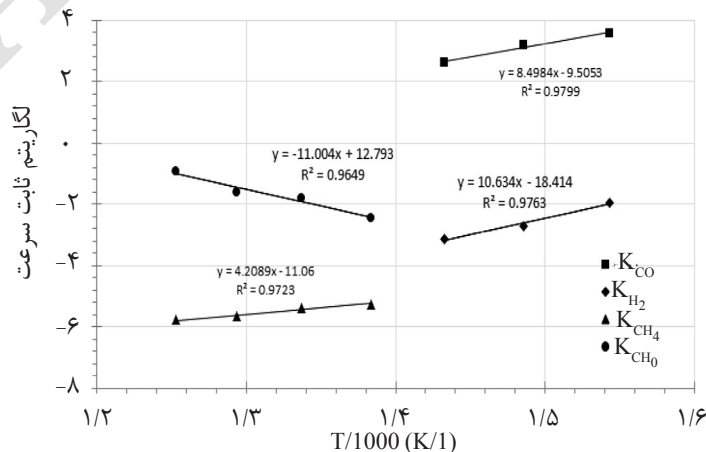
$k_{i,0}$ و $K_{i,0}$ ثابت معادلات آرنیوس و ونت هوف هستند. با گرفتن لگاریتم بر مبنی عدد نپر (e) از دو طرف معادلات مذکور، روابط ۲۷ و ۲۸ به دست می‌آیند.

$$\ln(k_i) = \ln(k_{i,0}) - \frac{E_i}{RT} = \ln(k_{i,0}) - \frac{E_i \left(\frac{kJ}{mole} \right)}{R \left(\frac{J}{mole} \right)} \left(\frac{1000}{T(K)} \right) \quad (27)$$

$$\ln(K_i) = \ln(K_{i,0}) - \frac{\Delta H_i}{RT} = \ln(K_{i,0}) - \frac{\Delta H_i \left(\frac{kJ}{mole} \right)}{R \left(\frac{J}{mole} \right)} \left(\frac{1000}{T(K)} \right) \quad (28)$$



شکل ۷ نمودار لگاریتم ثابت سرعت واکنش‌های ریفرمینگ برحسب $T/1000$



شکل ۸ نمودار لگاریتم ثابت سرعت واکنش‌های ریفرمینگ برحسب $T/1000$

جدول ۷ ثابت سرعت معادله آرینیوس و انرژی فعال سازی واکنش های ریفرمینگ در مقایسه با مرجع [۱۳]

مرجع [۱۳]		پژوهش حاضر		واکنش
E (kJ/mol)	$k_{0,i}$	E (kJ/mol)	$k_{0,i}$	
۲۴۰/۱	$۴/۲۲ \times 10^{۱۵}$ mol.bar ^{0.5} /g cat.hr	۲۱۹/۴	$۸/۴۴ \times 10^{۱۵}$ mol.bar ^{0.5} /(g cat.hr)	اول ریفرمینگ
۶۷/۱۳	$۱/۹۵ \times 10^۶$ mol/g cat.hr. bar	۷۱/۹۰	$۱/۹۶۵ \times 10^۶$ mol/(g cat.hr. bar)	دوم ریفرمینگ
۲۴۳/۹	$۱/۰۲ \times 10^{۱۵}$ mol.bar ^{0.5} /g cat.hr	۲۲۱/۰۴	$۱/۳۸ \times 10^{۱۵}$ mol.bar ^{0.5} /(g cat.hr)	سوم ریفرمینگ

جدول ۸ مقادیر مربوط به ضرایب جذب گازهای مختلف

ΔH_i (kJ/mol)	$K_{i,0}$	گاز
-۷۰/۶۶	$۷/۴۵ \times 10^{-۱۵}$ bar ⁻¹	CO
-۸۸/۴۱	$۱/۰۱ \times 10^{-۱۸}$ bar ⁻¹	H ₂
-۳۴/۹۹	$۱/۵۷ \times 10^{-۱۵}$ bar ⁻¹	CH ₄
۹۱/۴۹	$۳/۶۰ \times 10^۵$	H ₂ O

منفی است، چون ماهیت جذب گرمازا است. این موضوع برای بخار آب این گونه به دست نیامد که علت آن این است که در معادلات اولیه، بخار آب به صورت جذب ساده در نظر گرفته نشده است. در معادلات اولیه یک مول بخار آب، تبدیل به یک مول گاز هیدروژن و یک مول اکسیژن متصل به کاتالیست می شود. در واقع بخار آب هم زمان جذب (فرآیند گرمازا) و تجزیه (فرآیند گرماگیر) می شود. مجموع این واکنش ها (جذب و تجزیه) باعث شده است که آنتالپی مثبت به دست آید. برای بررسی صحت داده های به دست آمده مربوط به جذب، از معیارهای ترمودینامیکی به طریق زیر استفاده می شود [۱۳-۱۵]. معیار در ادامه آورده می شود:

(الف) جذب یک فرآیند گرمازا است و بنابراین باید ΔH_i کوچک تر از صفر باشد که برای همه گازها صدق می کند.

(ب) جذب با کاهش آنتروپی همراه است و لذا رابطه ۲۹ برقرار است:

برای واکنش اول و سوم ریفرمینگ، ثابت سرعت معادله آرینیوس نسبت به کاتالیزور صنعتی مرجع [۱۳] افزایش داشته است که نشان دهنده افزایش سرعت واکنش نسبت به کاتالیزور صنعتی است. همچنین برای این دو واکنش، انرژی فعال سازی کمتر از مقدار آن برای کاتالیزور صنعتی است که نشان دهنده این است که برای انجام واکنش به انرژی کمتری نیاز است. برای واکنش دوم تغییری در ثابت سرعت معادله آرینیوس مشاهده نشد ولی انرژی فعال سازی بیشتر از کاتالیزور صنعتی به دست آمد که نشان می دهد کاتالیزور در انجام واکنش تبدیل آب-گاز مقاومت بیشتری نسبت به کاتالیزور صنعتی نشان می دهد. در مجموع اعداد به دست آمده در محدوده اعداد مقالات و پژوهش های دیگر است که نشان می دهد آزمایش ها به درستی انجام شده است. ثوابت مربوط به جذب گازهای مختلف در جدول ۸ آورده شده است. آنتالپی جذب همه اجزاء بجز بخار آب همان طور که انتظار میرفت

جدول ۹ مقدار تغییر آنتروپی بر حسب Cal/(mol.K) و مقایسه آن با معیار مرجع [۲۳]

$-\Delta S_{i,ad}^0$ (cal/(mol.K))	$12.2-0.0014\Delta H_{ad}$ (cal/(mol.K))	گاز
۱۸/۸۹	۳۵/۶۴	CO
۳۶/۵۹	۴۱/۵۸	H ₂
۲۱/۹۷	۲۳/۷۰	CH ₄

نتیجه گیری

در این پژوهش سینتیک ریفرمینگ متان با بخار آب در حضور کاتالیزور بهینه Ni-Al-Zn مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا کاتالیزور Ni-Al-Zn با روش هم رسوبی و در نسبت‌های مختلف فلز نیکل ساخته شد. نتایج آنالیزهای ICP، XRD و BET نحوه ساخت کاتالیست را مورد تایید قرار داد. آزمایش‌های ریفرمینگ متان با بخار آب در حضور کاتالیست‌های مذکور صورت گرفت و مقدار ۱۵٪ نیکل به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. همچنین کاتالیست بهینه با کاتالیست صنعتی مقایسه شد. کاتالیست بهینه در دمای ۵۰°C تبدیلی مشابه با کاتالیست صنعتی در دمای ۷۵۰°C داشت. همچنین کاتالیست بهینه در دماهای بیش از ۶۰۰°C نسبت به رسوب کربن مقاوم است که این موضوع را می‌توان به حضور ZnO نسبت داد. پس از تایید عملکرد کاتالیست، آزمایش‌های مختلفی برای محاسبه سینتیک آن انجام شد. نتایج آزمایش‌های سینتیک نشان داد که انرژی فعال‌سازی برای واکنش اول و سوم ریفرمینگ کمتر از کاتالیزور صنعتی است. به‌عبارت دیگر واکنش‌ها نیاز به انرژی کمتری دارند تا انجام شوند که این موضوع نیز با آزمایش‌های انجام شده در دماهای متوسط تطابق مناسبی داشت (در دمای متوسط تبدیل متان بیشتری نسبت به کاتالیزور صنعتی به‌دست آمد). برای واکنش دوم ریفرمینگ انرژی فعال‌سازی بیشتر از کاتالیزور صنعتی به‌دست آمد که نشان می‌دهد کاتالیزور در انجام واکنش تبدیل آب-گاز مقاومت بیشتری نسبت به کاتالیزور صنعتی نشان می‌دهد.

$$\Delta S_{i,ad}^0 = S_{i,ad}^0 - S_{i,g}^0 < 0 \quad (29)$$

که در رابطه مذکور $S_{i,ad}^0$ ، $\Delta S_{i,ad}^0$ و $S_{i,g}^0$ به ترتیب تغییر آنتروپی در شرایط استاندارد، آنتروپی استاندارد جز i در حالت جذب شده و آنتروپی استاندارد جز i در حالت گازی است. طبق روابط ترمودینامیکی آنتروپی استاندارد برابر با رابطه ۳۰ است.

$$\Delta S_{i,ad}^0 = R \ln(K_{i,0}) \quad (30)$$

بنابراین طبق روابط مذکور معادله ۲۹ را می‌توان به‌صورت رابطه ۳۱ بازنویسی کرد:

$$\Delta S_{ad}^0 = R \ln(K_{i,0}) < 0 \rightarrow \ln(K_{i,0}) < 0 \rightarrow K_{i,0} < 1 \quad (31)$$

همه ثوابت سرعت به‌دست آمده برای گازها کوچک‌تر از یک است (جدول ۸) که موافق این شرط است.

ج) مقدار تغییر آنتروپی نباید بیشتر از آنتروپی کل گاز در حالت جذب نشده باشد. به‌عبارت دیگر باید رابطه ۳۲ برقرار باشد.

$$S_{i,g}^0 > \Delta S_{i,ad}^0 = R \ln(K_{i,0}) \quad (32)$$

CO، آنتروپی گازهای H₂ و CH₄ در شرایط استاندارد به ترتیب ۱۹۸/۵، ۱۸۶/۱ و ۱۳۰/۵ kJ/(mol.K) است. $\Delta S_{i,ad}^0$ نیز برای گازهای H₂، CO و CH₄ در شرایط استاندارد به ترتیب ۷۹/۰۳، ۱۵۳/۱ و ۹۱/۹۵ kJ/(mol.K) است که کوچک‌تر از مقادیر آنتروپی گازها است. لذا این شرط نیز برقرار است. لازم به ذکر است $\Delta S_{i,ad}^0$ از رابطه ۳۰ محاسبه شد.

د) در جذب گازها حداقل و حداکثری برای محدوده آنتروپی به‌صورت تجربی عنوان شده است. این معیار در رابطه (۳۳) آورده شده است [۲۰ و ۲۳].

$$10 < -\Delta S_{i,ad}^0 < (12.2 - 0.0014 \Delta H_{ad}) \quad (33)$$

آنتروپی در این رابطه بر حسب Cal/(mol.K) است. تغییر آنتروپی و عبارت سمت راست در جدول ۹ آورده شده است. با توجه به این جدول، این معیار هم برقرار است. در مجموع اعداد به‌دست آمده از نظر ترمودینامیکی مورد قبول هستند.

K_{H_2O} : ثابت جذب و تجزیه بخار آب
 E_i : انرژی فعال سازی واکنش (kJ/mol)
 ΔH_i : تغییر آنتالپی جذب جز (kJ/mol)
 $\Delta S_{i,ad}^0$: تغییر آنتروپی جذب در شرایط استاندارد
 برای جز (J/(mol.K))
 $S_{i,ad}^0$: آنتروپی استاندارد جز i در حالت گازی
 (J/(mol.K))
 $S_{i,ad}^0$: آنتروپی استاندارد جز i در حالت جذب شده
 (J/(mol.K))
 $K_{i,0}$: ثابت جذب جز i (گازهای متان، کربن
 منواکسید و هیدروژن) در معادله ونت هوف (bar^{-1})
 $k_{0,3}$ و $k_{0,1}$: ثابت سرعت رابطه آرینیوس در واکنش اول
 و سوم ریفرمینگ ($\text{mol.bar}^{0.5}/(\text{g.hr})$)
 $k_{0,2}$: ثابت سرعت رابطه آرینیوس در واکنش دوم
 ریفرمینگ ($\text{mol}/(\text{g.hr})$)

همچنین اعداد مربوط به جذب گازهای مختلف که
 در معادله سرعت ظاهر شدند، از نظر ترمودینامیکی
 بررسی شد و صحت آن‌ها تایید شد.

علائم و نشانه‌ها

R_i (ri): سرعت واکنش i ($\text{mol}/\text{g cat.hr}$)
 k_e و k_a : سرعت واکنش در جهت رفت برای واکنش
 اول و سوم ریفرمینگ ($\text{mol.bar}^{0.5}/(\text{g.hr})$)
 k_e : سرعت واکنش در جهت رفت برای واکنش اول و
 سوم ریفرمینگ ($\text{mol}/(\text{g.hr})$)
 K_3 و K_1 : ثابت تعادل واکنش اول و سوم ریفرمینگ
 (bar^2)
 K_2 : ثابت تعادل واکنش دوم ریفرمینگ
 K_{CH_4} , K_{CO} , K_{H_2} : ثابت جذب گازهای CH_4 ، CO و
 H_2 (bar^{-1})

مراجع

- [1]. Yu Z., Wang Y., Zhou Z. and Dai Z., "Simulation of natural gas steam reforming furnace," Fuel Processing Technology, Vol. 87, pp. 695–704, 2006.
- [2]. Olivieri A., "Process simulation of natural gas steam reforming: fuel distribution optimisation in the furnace," Fuel Processing Technology, Vol. 89, pp. 622 – 632, 2008.
- [3]. Beurden V., "On the catalytic aspects of steam-methane reforming," Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Technical Report I-04-003, 2004.
- [4]. Bej B., Pradhan N. C. and Neogi S., "Production of hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst," Catalysis Today, Vol. 207, pp. 28-35, 2013.
- [5]. Kusakabe K., "Methane steam reforming over Ce–ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature," Fuel Processing Technology, Vol. 86, pp. 319-326, 2004.
- [6]. Liu Z. W., Jun K., Roh H. and Park S., "Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures," Journal of Power Sources, Vol. 111, pp. 283-287, 2002.
- [7]. Chen Y., "Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 81, pp. 283-294, 2008.
- [8]. Belhadi A., Trari M., Rabia C. and Cherifi O., "Methane Steam Reforming on Supported Nickel Based Catalysts. Effect of Oxide ZrO₂, La₂O₃ and Nickel Composition," Open Journal of Physical Chemistry, Vol. 3, pp. 89-98, 2013.
- [9]. Nieva M. A., Villaverde M., Monzon A., Garetto T. and Marchi A., "Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts," Chemical Engineering Journal, Vol. 235, pp. 158-166, 2014.

- [10]. Halabi M., Decroon M., Schaaf J., Cobden p. and Schouten J., "High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37 pp. 4516-4525, 2012.
- [11]. Soria M., Mateos C., Guerrero A. and Ramos I., "Thermodynamic and experimental study of combined dry and steam reforming of methane on Ru/ZrO₂-La₂O₃ catalyst at low temperature," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 15212-15220, 2011.
- [12]. Angeli S. D., Pilitsis F. G. and Lemonidou A. A., "Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation," Catalysis Today, Vol. 242, pp. 119-128, 2015.
- [13]. Xu J. and Froment G. F., "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics," AIChE Journal, Vol. 35, pp. 88-96, 1989.
- [14]. Wei J. and Iglesia E., "Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts," Journal of Catalysis, Vol. 224, pp. 370-383, 2004.
- [15]. Oliveira E. L. and Grande C. A. and Rodrigues A. E., "Steam methane reforming in a Ni/Al₂O₃ catalyst: kinetics and diffusional limitations in extrudates," The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 87, pp. 945-956, 2009.
- [16]. Halabi M., Croon M., Schaaf J., Cobden P. and Schouten J., "Intrinsic kinetics of low temperature catalytic methane-steam reforming and water-gas shift over Rh/Ce αZr₁-α O₂ catalyst," Applied Catalysis A: General, Vol. 389, pp.80-91, 2010.
- [17]. Hou K. and Hughes R., "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al₂O catalyst," Chemical Engineering Journal, Vol. 82, pp. 311-328, 2001.
- [18]. Abbas S., Dupont V. and Mahmud T., "Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, pp. 2889-2903, 2017.
- [19]. Rodriguez J., "Effect of Zn content on catalytic activity and physicochemical properties of Ni-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene," Journal of Catalysis, Vol. 171, pp. 268-278, 1997.
- [20]. Vannice M. A. and Joyce W. H., "Kinetics of catalytic reactions," Springer, 2005
- [21]. Soliman M., Adris A., Ubaid A. and Nashaie S., "Intrinsic kinetics of nickel/calcium aluminate catalyst for methane steam reforming," Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 55, pp.131-138, 1992.
- [22]. Rostrup-Nielsen J. and Aasberg-Petersen K., "Steam reforming, ATR, partial oxidation: catalysts and reaction engineering," Handbook of Fuel Cells, 2003.
- [23]. Boudart M., "Two-step catalytic reactions," AIChE Journal. Vol. 18, pp. 465-478, 1972.