

# مدل سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم - نقره برای تولید هیدروژن خالص

بهزاد وافری\*<sup>+</sup>، حمیدرضا کرمی، غلامرضا کریمی

شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

**چکیده:** پیل های سوختی یکی از مهمترین مبدل های انرژی در آینده می باشند که از هیدروژن خالص، متانول و گاز طبیعی به عنوان خوراک استفاده می کنند. تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریسیته در پیل های سوختی فرایندی مستقیم است که بدون ایجاد آلودگی های زیست محیطی و صوتی انجام می شود. از این رو مطالعه و مدل سازی راه های مختلف تولید و خالص سازی هیدروژن ضروری به نظر می رسد. یکی از مهمترین فرایندهای شیمیایی موجود برای تولید هیدروژن، تبدیل گاز طبیعی با بخار آب است. شایان گفتن است که هیدروژن از جداسازی گاز سنتز (مخلوط هیدروژن و کربن مونواکسید) به عنوان فرآورده ای واحد تبدیل با بخار آب به دست می آید. پژوهش های گسترده ای نیز بر روی راه های تولید مستقیم هیدروژن خالص با استفاده از غشاهای گوناگون انجام شده است. مطالعات گذشته نشان داده است که استفاده از غشای پالادیم - نقره که فقط نسبت به هیدروژن عبور پذیر است، بهترین گزینه برای تولید هیدروژن خالص خواهد بود. بر همین اساس در این مقاله، مدل سازی فرایند تبدیل گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم - نقره انجام شده است. اثر متغیرهای گوناگونی مانند فشار و دمای محیط واکنش، نسبت متان به بخار آب در خوراک ورودی، ضخامت غشاء و نوع جریان واکنشگرها و گاز جاروب کننده (همسو و ناهمسو) بر روی میزان تبدیل متان، تولید هیدروژن و نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی بررسی و شرایط بهینه ی عملیاتی به صورت کیفی تعیین شده است. مدل پیشنهادی با استفاده از داده های آزمایشگاهی موجود در مراجع مورد ارزیابی قرار گرفته است. این ارزیابی نشان می دهد که نتیجه های مدل ارائه شده به خوبی بر نتیجه های آزمایشگاهی منطبق است.

**واژه های کلیدی:** ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب، راکتور غشایی پالادیم - نقره، شرایط بهینه ی عملیاتی.

**KEY WORDS:** Methane steam reforming, Pd-Ag membrane reactor, Optimum operation conditions.

## مقدمه

در مقیاس صنعتی هیدروژن با تبدیل سوخت های هیدروکربنی و به طور عمده با سه روش تبدیل با بخار، اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ اتوترمال به دست می آید.

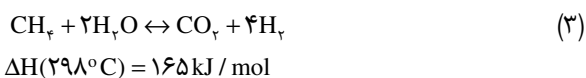
در حال حاضر ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار متداول ترین و به صرفه ترین روش صنعتی تولید هیدروژن است. در این روش

امروزه به دست آوردن هیدروژن خالص به عنوان منبع پاک انرژی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. سوخت هیدروژن منبع اصلی تولید انرژی در پیل های سوختی است که می تواند نقش به سزایی در انرژی جهان در آینده داشته باشند. مهمترین راه های تولید هیدروژن الکترولیز آب، تبخیر زغال سنگ و ریفرمینگ سوخت های هیدروکربنی هستند.

+E-mail: vaferi@shirazu.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

(ب) واکنش تبدیل کاتالیستی، که در طی آن کربن مونواکسید و بخار آب واکنش داده و هیدروژن و کربن دی‌اکسید تولید می‌کنند. این مرحله از فرایند را با معادله‌های (۲) و (۳) قابل تعریف است. معادله (۲) به واکنش جابه‌جایی<sup>(۲)</sup> آب - گاز موسوم است.



(ج) خالص‌سازی هیدروژن با استفاده از فرایند جذب. مرحله‌ی آخر بیشتر برای فرایندهایی مانند پیل‌های سوختی پلیمیری که به هیدروژن به تقریب خالص نیاز دارند انجام می‌شود. تأمین دمای بالا برای واکنش با توجه به گرماگیر بودن امری روشن است. ۸۰٪ تبدیل متان در دماهای بیش از ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار حدود ۱ تا ۴ مگاپاسکال قابل دسترسی است. از سوی دیگر برای بالا بردن درصد تبدیل متان و جلوگیری از بی‌اثر شدن کاتالیست باید نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی در حدود ۳ تا ۴ باشد.

به‌طور کلی واکنش ریفرمینگ گاز متان با بخار آب واکنشی است که نیازمند مصرف انرژی بالایی است. این واکنش‌ها در راکتورهای معمولی در لوله‌های بستر ثابت انجام می‌شوند. در مقیاس صنعتی مطالعاتی بر روی بهینه‌سازی کوره و راکتور لوله‌ای این فرایند با استفاده از الگوریتم ژنتیک انجام شده‌است [۳]. بررسی‌های پژوهشگران نشان داده‌است در صورتی که فرایند در راکتور غشایی انجام‌شود، شرایط عملیاتی نظیر دما و فشار لازم برای انجام واکنش تعدیل می‌شوند. مطالعات زیادی تأثیر تغییر شرایط فیزیکی و ساختاری محیط واکنش از جمله میزان تراکم و ترکیب غشاء را بر میزان تبدیل متان، تولید و جداسازی هیدروژن بررسی کرده‌اند [۴ - ۷].

تانگ<sup>(۳)</sup> و ماتسومورا<sup>(۴)</sup> اثر فعالیت کاتالیست و شدت جریان واکنشگرها را بر روی درصد تبدیل متان و میزان جدایش هیدروژن در یک راکتور غشایی بررسی کردند. نتیجه‌های مطالعه آنها نشان داده‌است که عبورپذیری هیدروژن از غشاء و فعالیت کاتالیست بر روی میزان جدایش هیدروژن و سرعت تولید آن مؤثر بوده و افزایش این متغیرها باعث افزایش میزان جدایش هیدروژن و تولید آن می‌شود [۸].

متان گرم شده و به همراه بخار آب فوق اشباع وارد راکتور شده و واکنش‌های مربوطه در حضور کاتالیست انجام می‌گیرد. بازدهی بالا و ارزان بودن خوراک فرایند، این روش را نسبت به سایر روش‌های تولید هیدروژن با صرفه‌تر کرده است. مشکل عمده‌ی این روش گرماگیر بودن واکنش‌ها و تولید گاز  $\text{CO}_2$  می‌باشد [۱]. اکسیداسیون جزئی واکنشی گرمازا است که از سوختن جزئی هیدروکربن در حضور اکسیژن و بخار آب انجام می‌شود. تنها برتری این روش نسبت به ریفرمینگ متان با بخار آب ساده‌تر بودن راکتورهای آن است. نسبت هیدروژن به کربن مونواکسیدی که در فرایند اکسیداسیون جزئی تولید می‌شود کمتر از نسبت در فرایند ریفرمینگ متان با بخار است. در صورتی که این واکنش در حضور کاتالیست انجام شود سرعت واکنش در دماهای پایین نیز قابل افزایش است [۱]. در این صورت، فرایند به اکسیداسیون جزئی کاتالیستی معروف است. ریفرمینگ اتوترمال، ترکیبی از روش‌های گفته شده است که در آن متان به همراه آب و اکسیژن، در حضور کاتالیست وارد راکتور می‌شود. واکنش ریفرمینگ با بخار مقداری از انرژی تولیدشده در واکنش اکسیداسیون جزئی را جذب کرده و نیاز گرمادادن به راکتور را برطرف می‌کند. دمای پایین‌تر فرایند و تولید مقدار بیشتر هیدروژن از برتری‌های این روش نسبت به اکسیداسیون جزئی می‌باشد [۲]. به تقریب نیمی از هیدروژن مصرفی جهان، با استفاده از روش ریفرمینگ متان با بخار آب تولید می‌شود. در سال‌های اخیر، تبدیل به تقریب کامل متان به هیدروژن و دی‌اکسیدکربن (حتی در دماهای پایین) با استفاده از غشاهایی بر پایه‌ی پالادیم صورت گرفته است. هیدروژن تولیدی از فرایندهای غشایی به تقریب خالص بوده و عاری از کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید می‌باشد.

## بخش نظری

### ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتورهای غشایی

تولید هیدروژن با ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب<sup>(۱)</sup> فرایند سه مرحله‌ای است:

(الف) ریفرمینگ کاتالیستی متان در دما و فشار بالا برای تولید مخلوطی از گازهای هیدروژن و کربن مونواکسید (گاز سنتز). مرحله‌ی اول را می‌توان با معادله (۱) نشان داد.



(۳) Tong

(۴) Matsumura

(۱) Methane Steam Reforming (MSR)

(۲) Shift reaction

غشاها جای خود را در صنایع مهمی نظیر نفت و گاز باز کرده‌اند. در سال ۱۹۸۷ میلادی اوئرتل<sup>(۳)</sup> و همکاران تولید هیدروژن در راکتور غشایی پالادیم با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر را مطالعه کردند. کار حاضر یکی از نخستین کارهای صورت گرفته در زمینه ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب است [۱۴]. ضخامت به نسبت بالای غشای استفاده‌شده باعث کاهش نفوذ هیدروژن و انجام واکنش در دمای بالا (۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) شده‌است.

یومیا<sup>(۴)</sup> و همکاران با استفاده از راکتور غشایی پالادیم بر پایه لوله‌های سرامیکی متخلخل به میزان تولید بالاتر هیدروژن در دمای مناسب‌تری نسبت به غشاهای ضخیم دست یافتند. آنها با استفاده از یک گاز جارویی فشار سمت هیدروژن را کاهش و در نتیجه نرخ تولید آن را افزایش دادند [۱۶-۱۵].

شو<sup>(۵)</sup> و همکاران با استفاده از لوله‌های فولادی ضد زنگ مجهز به غشاهای پالادیم و پالادیم - نقره به ۶۳٪ تبدیل متان در واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب در دمای عملیاتی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دست یافتند [۱۷، ۱۸].

نام<sup>(۶)</sup> و همکاران با استفاده از غشای پالادیم - روتنیم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان تبدیل متان را تا ۸۰٪ افزایش دادند. آنها با ارایه‌ی مدلی اثرات متغیرهای مختلف از جمله دمای واکنش، دبی گاز و ضخامت غشاء را محاسبه و با نتیجه‌های آزمایشگاهی مقایسه کردند. نتیجه‌های مطالعه‌های آنها نشان می‌دهد که تبدیل کامل متان در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ممکن است [۱۹].

تانگ<sup>(۷)</sup> و همکاران مطالعه‌ی آزمایشگاهی فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب را در راکتور غشایی پالادیم - فولاد ضد زنگ (ضخامت ۶ میکرومتر) انجام داده‌اند. آنها شار نفوذ هیدروژن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال را  $0.26 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$  به دست آوردند [۲۰].

گالوسی<sup>(۸)</sup> و همکاران در مطالعه‌ی آزمایشگاهی خود از غشای پالادیم - نقره با ضخامت ۵۰ میکرومتر استفاده کردند. در این پژوهش اثر دما و نسبت بخار آب به متان ورودی بر میزان تبدیل متان به صورت آزمایشگاهی بررسی شده‌است [۲۱]. آنها همچنین در مطالعه‌ی دیگر، اثر جریان همسو و ناهمسو و واکنشگرها و گاز جاروب‌کننده را بر تبدیل متان و تولید هیدروژن بررسی کرده‌اند.

در سال ۲۰۰۸ میلادی، فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب در راکتور غشایی سرامیک توسط یو<sup>(۱)</sup> و همکاران مدل شده‌است. در شبیه‌سازی آنها از گاز نیتروژن به عنوان گاز جارویی استفاده شده‌است. اثر دما، فشار و شدت جریان واکنشگرها و گاز جارویی بر روی درصد تبدیل متان و میزان تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته‌است [۹].

فابیانو و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب را در راکتور غشایی پالادیم مدل کردند. آنها نتیجه‌های مدل‌سازی خود را با بیشترین بازده راکتورهای معمولی مقایسه کرده‌اند. از مدل‌سازی آنها چنین نتیجه شده‌است که میزان تبدیل متان در راکتور غشایی بیشتر از راکتورهای بستر ثابت بوده و شرایط عملیاتی متعادل‌تری نیاز دارد [۱۰].

غشاهای پایه پالادیمی، غشاهایی هستند که نسبت به هیدروژن به طور کامل انتخاب‌پذیر بوده و نفوذپذیری بالایی دارند. پژوهش‌های گذشته نشان داده‌است که میزان تولید هیدروژن در راکتورهای غشایی بسیار بیشتر از راکتورهای معمولی است. این موضوع را می‌توان به عبوردهی غشاء نسبت به هیدروژن که منجر به تغییر شرایط تعادلی و جابجایی واکنش‌ها به سمت فرآورده‌ها (طبق اصل لوشاتلیه) در دماهای پایین‌تر می‌شود مرتبط دانست [۱۱]. استفاده از یک گاز جارویی<sup>(۲)</sup> مانند بخار آب یا نیتروژن (به علت ساده بودن جداکردن آن از هیدروژن) سبب بهتر شدن عملکرد فرایند می‌شود. انتخاب غشایی مناسب برای به کارگیری در راکتور، که قابلیت افزایش دادن میزان تولید هیدروژن و خلوص آن را داشته‌باشد، از اهمیت به‌سزایی در مطالعه‌های آزمایشگاهی و مدل‌سازی پژوهشگران برخوردار بوده‌است [۱۲-۱۳].

استفاده از راکتور غشایی در فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب، نیاز به ساخت واحدهای جداگانه برای واکنش جابه‌جایی آب - گاز و نیز خالص‌سازی هیدروژن را برطرف کرده و همه آنها را در یک واحد مجزا متمرکز می‌کند. جمع‌شدن چندین واحد فرایندی در یک واحد مستقل منجر به کاهش هزینه‌ی تولید شده و صرفه اقتصادی فرایند را بالا می‌برد.

هر چند که استفاده از غشاهای به نسبت قابلیت‌های فراوان آنها، هنوز در صنعت چندان گسترده نشده‌است. اما در سال‌های اخیر،

(۱) Yu

(۲) Sweep gas

(۳) Oertel

(۴) Uemiya

(۵) Shu

(۶) Nam

(۷) Tong

(۸) Gallucci

و فشار محیط واکنش، نسبت گاز طبیعی به بخار آب ورودی، ضخامت‌های لایه‌ی غشایی و چگونگی جریان واکنشگرها و گاز جارویی نسبت به هم بر میزان تبدیل متان که به نوعی بیانگر میزان هیدروژن تولیدی نیز هست مورد بررسی قرار گرفته‌است. با توجه به اهمیت نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی، اثر این متغیرها بر روی نسبت مذکور نیز بررسی شده‌است. در هیچکدام از شبیه‌سازی‌های قبلی تمامی متغیرهای مطالعه‌ی حاضر به‌صورت یکجا بررسی نشده‌اند. نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی به ندرت مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌است. مدل پیشنهادی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی موجود در مراجع مورد ارزیابی قرار گرفته‌است. نتیجه‌های به‌دست آمده از مدل ارائه شده به‌طور قابل قبولی بر نتیجه‌های مطالعات آزمایشگاهی انطباق دارند.

### مدل‌سازی ریاضی

به منظور بررسی اثر متغیرهای گوناگون بر روی فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب و تعیین شرایط بهینه‌ی عملیاتی برای بیشینه کردن درصد تبدیل متان، راکتورهای غشایی با استفاده از قانون بقای جرم، معادلات سرعت واکنش، جذب سطحی و نفوذ در غشاء مدل‌سازی شده است. مدل ریاضی این سیستم منجر به معادلاتی می‌شود که با حل آنها می‌توان تحلیل جامعی از اثر متغیرهای گوناگون بر فرایند داشت. مدل‌سازی در حالت یکنواخت، همدمای و جریان قالبی<sup>(۴)</sup> صورت گرفته‌است. راکتور مورد استفاده در مدل‌سازی به صورت پوسته و لوله می‌باشد. شمای راکتور مورد استفاده و چگونگی قرارگرفتن غشاء در آن در شکل ۱ ارائه شده‌است. در این شبیه‌سازی فضای داخلی لوله<sup>(۵)</sup>، محیط واکنش بوده و مخلوط متان - بخار آب به عنوان خوراک وارد این قسمت از راکتور می‌شوند. واکنش‌های مربوطه بر روی کاتالیست‌هایی از جنس Mg، Ni، Fe، Co، Pt، Pd (به طور عمده Ni) با پایه‌های  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2$  و یا کلسیم آلومینات انجام می‌گیرند. در مطالعه‌ی حاضر از کاتالیست نیکل سولفید<sup>(۶)</sup> بر پایه‌ی گاما آلومینا استفاده شده‌است. فضای بین پوسته و لوله<sup>(۷)</sup>، سمت نفوذی راکتور است که هیدروژن تولیدی محیط واکنش پس از عبور از غشاء وارد این قسمت می‌شود. بیشتر گاز نیتروژن به عنوان گاز جارویی به این قسمت از راکتور

نتیجه‌ی بررسی آنها نشان داده‌است که راکتور با جریان ناهمسو کارایی بهتری نسبت به راکتورهای جریان همسو دارد [۲۲].  
گالوسی و همکاران مدل‌سازی ریاضی فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم را نیز انجام داده‌اند. در مطالعه‌ی آنها اثر متغیرهای گوناگونی از جمله دما، ضخامت غشاء و فشار پوسته بر میزان تبدیل متان بررسی شده‌است. مدل ریاضی ارائه‌شده با استفاده از داده‌های درصد تبدیل متان در دماهای گوناگون و نسبت آب به متان اعتبارسنجی شده‌است. با توجه به نظری بودن مطالعه، توضیحات بسیار مختصری در مورد نحوه‌ی مدل‌سازی فرایند و چگونگی حل معادلات مربوطه ارائه شده است [۲۳]. در مطالعه‌ی گالوسی و همکاران اثر فشار محیط واکنش، ترکیب خوراک ورودی و چگونگی جریان (همسو - ناهمسو) بر میزان تبدیل متان مورد توجه قرار نگرفته و هیچگونه بررسی در مورد نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی انجام نشده‌است، در حالی که اثر این متغیرها در مطالعه‌ی حاضر به‌طور گسترده بررسی شده‌اند. اساف<sup>(۱)</sup> و همکاران مدل ریاضی فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب در حالت همدمای راکتور غشایی پالادیم با ضخامت ۲۰-۵ میکرومتر را ارائه دادند. نتیجه‌های نظری آنها نشان می‌دهد که استفاده از راکتور غشایی، حدود ۱۶ درصد تبدیل متان را نسبت به راکتور معمولی افزایش می‌دهد [۲۴].

هوانگ<sup>(۲)</sup> و همکاران مدل‌سازی فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب با استفاده از کاتالیست نیکل سولفید را انجام داده و شرایط بهینه‌ی فرایند را برای تولید بیشتر هیدروژن، بازدهی بیشتر ریفرمینگ و تولید کمتر کربن مونواکسید را دمای ۱۰۷۳ درجه کلونین و نسبت بخار آب به متان ۳ تا ۳/۵ به‌دست آوردند [۲۵].  
هاکاریگلو<sup>(۳)</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی سرعت واکنش‌های ریفرمینگ گاز طبیعی در فشارهای بالا را در راکتور غشایی سرامیک مورد بررسی قرار دادند. آنها اثرات دما، فشار و چگونگی جریان را بر روی میزان تبدیل متان و تولید هیدروژن بررسی کردند [۲۶].

در مقاله‌ی حاضر مدل‌سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب برای تولید هیدروژن در راکتور غشایی پالادیم - نقره انجام گرفته‌است. اثر شرایط عملیاتی گوناگون از جمله دما

(۱) Assaf

(۲) Hoang

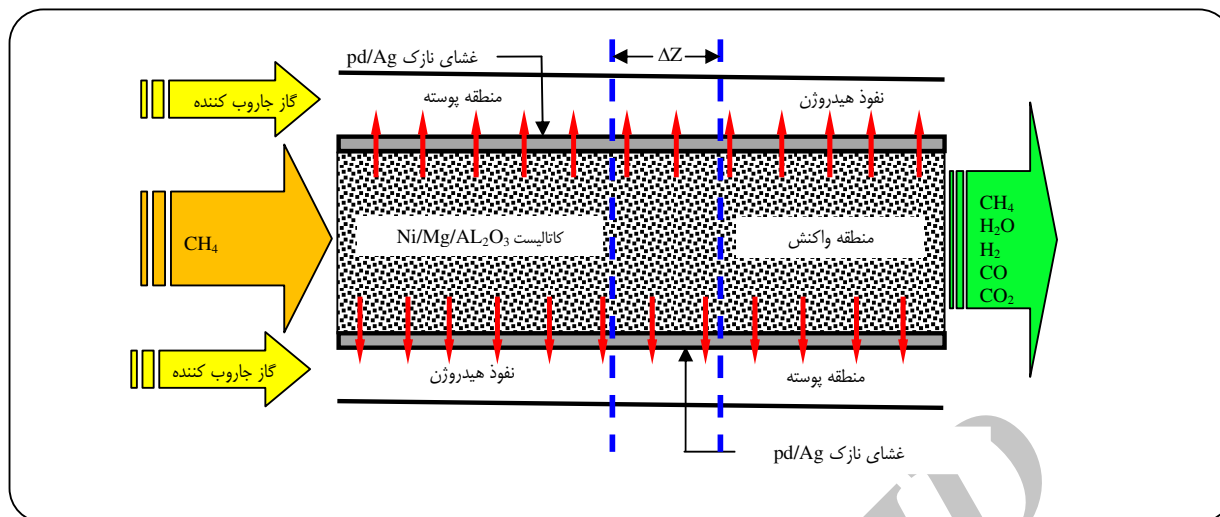
(۳) Hacıoğlu

(۴) Plug

(۵) Tube-side

(۶) Sulfide nickel

(۷) Annulus-side



شکل ۱- شمای راکتور غشایی ریفرمینگ متان با بخار آب.

قبل از محاسبه‌ی سرعت واکنش لازم است که مقادیرهای فشار جزئی واکنشگرها و فراورده‌ها معلوم باشند. فشار جزئی اجزاء با معادله‌های زیر قابل محاسبه‌است.

$$P_{CH_4} = F_{CH_4} \cdot \alpha \quad (8)$$

$$P_{H_2O} = F_{H_2O} \cdot \alpha \quad (9)$$

$$P_{H_2} = F_{H_2} \cdot \alpha \quad (10)$$

$$P_{CO} = F_{CO} \cdot \alpha \quad (11)$$

$$P_{CO_2} = F_{CO_2} \cdot \alpha \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{P_T}{(F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CO_2})} \quad (13)$$

مقادیرهای عددی ضریب‌های جذب سطحی مواد موجود در واکنش و همچنین ثابت‌های سرعت واکنش‌ها در جدول ۱ ارائه شده‌است. شایان گفتن است که از مقادیرهای عددی این جدول در جریان حل عددی مدل استفاده شده‌است. مقادیرهای عددی ثابت‌های تعادل واکنش‌ها و نفوذپذیری غشاء در جدول ۲ ارائه شده‌است.

وارد شده و هیدروژن نفوذ کرده به پوسته را بیرون می‌راند. غشای پالادیم - نقره بین لوله و پوسته‌ی راکتور قرار می‌گیرد. در شکل ۱ شمای راکتور غشایی فرایند حاضر با تمامی جزئیات مربوطه رسم شده‌است.

معادله سرعت ریفرمینگ گاز متان با بخار آب به‌طور گسترده توسط زو<sup>(۱)</sup> و فرمنت<sup>(۲)</sup> [۲۷] و بریدسل<sup>(۳)</sup> و ویلم<sup>(۴)</sup> [۲۸] و آدریس<sup>(۵)</sup> [۲۹] مورد بررسی قرار گرفته‌است. آنها معادلات سرعت (۴، ۵، ۶) را به ترتیب برای واکنش‌های (۱، ۲، ۳) ارائه داده‌اند.

$$R_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{\gamma, \delta}} \cdot \left[ P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^{\gamma} \cdot P_{CO}}{K_1} \right] \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{\gamma}} \cdot \left[ P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^{\gamma} \cdot P_{CO_2}}{K_2} \right] \quad (5)$$

$$R_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{\gamma, \delta}} \cdot \left[ P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^{\gamma} - \frac{P_{H_2}^{\gamma} \cdot P_{CO_2}}{K_3} \right] \quad (6)$$

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

(۱) Xu

(۲) Froment

(۳) Birdsell

(۴) Willm

(۵) Adris

جدول ۱- پارامترهای مربوط به سرعت واکنش و ثابت‌های جذب سطحی [۲۵].

ثابت سرعت یا ضریب جذب	ضریب پیش اکسپوننشیل		Ea(j/mol)
	مقدار عددی	واحد	
$K_1$	$۳,۲۵۷۳ \times 10^{-۹}$	mol. bar <sup>-۱</sup> /g <sub>cat</sub> . s	۲۰۹۵۰۰
$K_2$	۱۹۵۴/۸	mol/g <sub>cat</sub> .bar. s	۷۰۲۰۰
$K_3$	$۷,۷۰۴ \times 10^{-۶}$	mol. bar <sup>-۱</sup> /g <sub>cat</sub> . s	۲۱۱۵۰۰
$K_{CO}$	$۸,۱۱ \times 10^{-۵}$	bar <sup>-۱</sup>	-۷۰۲۳۰
$K_{H_2}$	$۷,۰۵ \times 10^{-۹}$	bar <sup>-۱</sup>	-۸۲۵۵۰
$K_{H_2O}$	$۱,۶۸ \times 10^{-۴}$	-	۸۵۷۷۰
$K_{CH_4}$	$۱,۹۹۵ \times 10^{-۳}$	bar <sup>-۱</sup>	-۳۶۶۵۰

جدول ۲- پارامترهای ثوابت تعادل واکنش و نفوذپذیری غشای پالادیم - نقره [۲۵].

ثابت تعادل واکنش i	ضریب پیش اکسپوننشیل		Ea/R
	مقدار عددی	واحد	
$K_1$	$۵/۷۵۴ \times 10^{-۱۲}$	Bar <sup>۲</sup>	۱۱۵۰۰
$K_2$	$۱/۲۶ \times 10^{-۲}$	-	-۴۶۰۰
$K_3$	$۷/۲۴ \times 10^{-۱۰}$	bar <sup>۲</sup>	۲۱۶۰۰
B [۲۱]	$۱۲/۷۵۰۳$	mol/m.hr.bar <sup>-۱/۵</sup>	۳۵۰۷/۳۳

برای مدل‌سازی راکتور غشایی فرضیه‌های ساده‌کننده‌ی زیر تغییرهای شدت جریان مولی بخار آب، هیدروژن، کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید در محیط واکنش و هیدروژن نفوذکننده در نظر گرفته شده‌اند:

۱- مدل‌سازی در حالت پایا صورت گرفته‌است.  
۲- هیچ گرادیان شعاعی دما، سرعت و فشار جزئی وجود ندارد.  
۳- قانون گاز ایده‌ال برقرار است.

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = -\rho_c \cdot \pi \cdot (r_r^2 - r_m^2) \cdot (R_1 + R_2 + 2R_3) \quad (۱۵)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \rho_c \cdot \pi \cdot (r_r^2 - r_m^2) \cdot (R_1 - R_2) \quad (۱۶)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \rho_c \cdot \pi \cdot (r_r^2 - r_m^2) \cdot (R_2 + R_3) \quad (۱۷)$$

$$\frac{dF_{H_2}^m}{dz} = \pm \frac{2\pi \cdot r_m \cdot L \cdot \beta}{\delta} \cdot (P_{H_2}^{i,\delta} - P_{H_2}^{o,\delta}) \quad (۱۸)$$

$$\frac{dF_{H_2}^R}{dz} = \quad (۱۹)$$

$$\rho_c \cdot \pi \cdot (r_r^2 - r_m^2) \cdot (3R_1 + R_2 + 4R_3) - \frac{dF_{H_2}^m}{dz}$$

۴- غشای پالادیم تنها نسبت به هیدروژن نفوذپذیر است.  
در جریان قالبی ترکیب نسبی سیال در طول راکتور تغییر می‌کند. بنابراین لازم است که موازنه‌های جرم اجزای گوناگون در اطراف یک المان بسیار کوچک، به حجم dv نوشته شوند. با فرض جریان قالبی از تغییرها در جهت شعاع صرف‌نظر شده‌است. بنابراین المان طولی dv معادل المان حجمی dv می‌باشد. موازنه جرم در شرایط همدم، برای تمامی اجزا دور المانی به طول dv از راکتور غشایی نوشته شده‌است. قانون بقای جرم برای متان حول المان  $\Delta z$  شکل ۱ به معادله‌ی (۱۴) منجر می‌شود. این معادله چگونگی تغییرهای شدت جریان مولی متان در طول راکتور را بیان می‌کند.

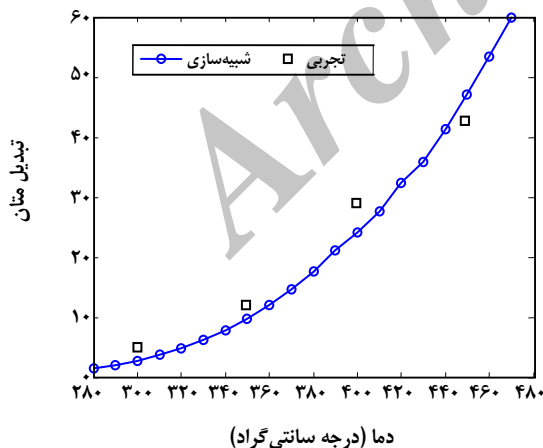
$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = -\rho_c \cdot \pi \cdot (r_r^2 - r_m^2) \cdot (R_1 + R_2) \quad (۱۴)$$

جدول ۳- مقادارهای عددی داده‌های استفاده شده در حل عددی مدل راکتور غشایی [۲۱].

مقدار	شرایط خوراک
۲۴/۹۴	CH <sub>۴</sub> (mol %)
۷۴/۸۱	H <sub>۲</sub> O (mol %)
۰/۲۵	H <sub>۲</sub> (mol %)
۰	CO (mol %)
۰	CO <sub>۲</sub> (mol %)
۰/۰۰۲۱۷	Sweep gas (mol/min)
۱/۲۲	Lumen pressure (bar)
۱/۱	Shell pressure (bar)

جدول ۴- مقادارهای عددی شرایط فیزیکی راکتور و غشای پالادیم - نقره [۲۱].

واحد	مقدار	پارامتر
M	۰/۱۵	طور راکتور
g/m <sup>۲</sup>	۲۳۵۵/۲	دانسیته کاتالیست
cm	۱/۰۲	قطر داخلی
cm	۲	قطر خارجی
μm	۵۰	ضخامت غشاء



شکل ۲- مقایسه نتیجه‌های مدل و آزمایشگاهی.

(۱) Runge-kutta

$$dF_{H_2}^m = \pm J_{H_2} \pi D dz \quad (20)$$

در معادله‌ی (۲۰) علامت منفی برای جریان ناهمسو و علامت مثبت برای جریان همسو کاربرد دارد. همچنین:

$$J_{H_2} = \beta \left( \sqrt{P_{H_2}^R} - \sqrt{P_{H_2}^m} \right) \quad (21)$$

### نتیجه‌ها و بحث

برای حل معادله‌های (۱۹-۱۴) از روش رانج کوتای<sup>(۱)</sup> مرتبه چهار استفاده شده‌است. کد کامپیوتری مربوطه در محیط نرم‌افزار Matlab<sup>®</sup> نوشته، و به وسیله‌ی آن اثر متغیرهای گوناگون بر میزان تبدیل متان و نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی فرایند تبدیل متان با بخار آب در راکتور غشایی بررسی شده‌است. اعتبارسنجی مدل ارایه شده به وسیله نتیجه‌های آزمایشگاهی گالوسی و همکاران صورت گرفته‌است که از راکتور غشایی پالادیم - نقره در مطالعه‌ی آزمایشگاهی خود استفاده کرده‌اند [۲۱].

### اعتبارسنجی مدل با نتیجه‌های آزمایشگاهی

در جدول ۳ شرایط عملیاتی راکتور و درصد ترکیب خوراک و در جدول ۴ ویژگی‌های فیزیکی راکتور، کاتالیست و ضخامت غشای استفاده شده در مطالعه‌ی آزمایشگاهی گالوسی و همکاران ارایه شده‌است [۲۱]. در شکل ۲ نتیجه‌های آزمایشگاهی گالوسی و همکاران و نتیجه‌های به دست آمده از مدل پیشنهادی در مطالعه حاضر ارایه شده‌است.

مقادیر عددی نتیجه‌های آزمایشگاهی و مدل سازی و همچنین درصد خطا بین آنها در جدول ۵ ارایه شده‌است. نتیجه‌های به دست آمده از مدل پیشنهادی با خطای قابل قبولی بر نتیجه‌های آزمایشگاهی منطبق هستند. شایان ذکر است که خطای ارایه شده در جدول ۵ از طریق معادله‌ی (۲۲) محاسبه شده‌است.

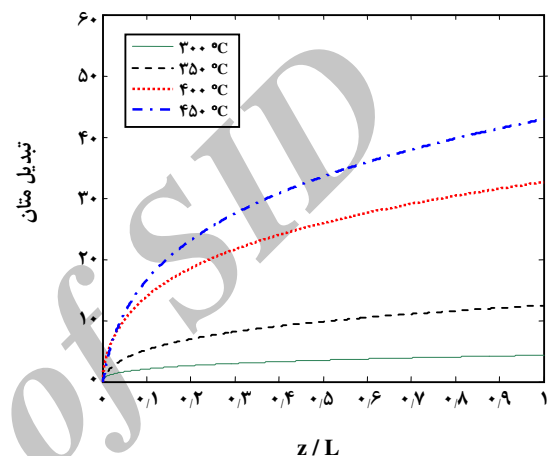
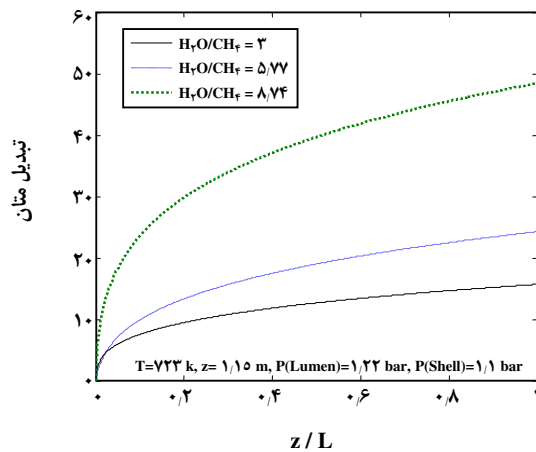
$$\text{error} = \frac{(X_{CH_4}^{\text{calc.}} - X_{CH_4}^{\text{exp}})}{X_{CH_4}^{\text{exp}}} \quad (22)$$

### اثر تغییر دما

همانطور که قبلاً نیز بیان شد مدل سازی حاضر در شرایط هم‌دما انجام شده و دمای محیط واکنش همواره در مقداری ثابت نگه داشته می‌شود. در بررسی اثر شرایط عملیاتی، در ابتدا اثر دما

جدول ۵ - اعتبارسنجی مدل ارائه شده با نتیجه‌های آزمایشگاهی موجود در مراجع [۲۱].

خطا	$X_{CH_4, exp.}$	$X_{CH_4, calc.}$	دما
-۰/۱	۴/۵	۵	۳۰۰
-۰/۰۳۶	۱۰/۶	۱۱	۳۵۰
-۰/۰۵۲	۲۷/۵	۲۹	۴۰۰
۰/۰۲۹	۴۴	۴۲/۷	۴۵۰



شکل ۳- توزیع درصد تبدیل متان در طول راکتور در دماهای مختلف. شکل ۴- اثر نسبت‌های  $H_2O/CH_4$  بر پروفیل درصد تبدیل متان در طول راکتور.

در طول راکتور در نسبت‌های متفاوت بخار آب به متان در شکل ۴ ارائه شده است. واضح است که با افزایش این نسبت، درصد تبدیل متان افزایش می‌یابد. نسبت بالاتر بخار آب به متان در خوراک، منجر به درصد تبدیل بیشتر متان و در نتیجه تولید بیشتر هیدروژن خواهد شد. تا این مرحله می‌توان چنین نتیجه گرفت که در دمای بالاتر و نسبت بخار آب به متان بیشتر، درصد تبدیل بیشتری از متان قابل دسترسی است.

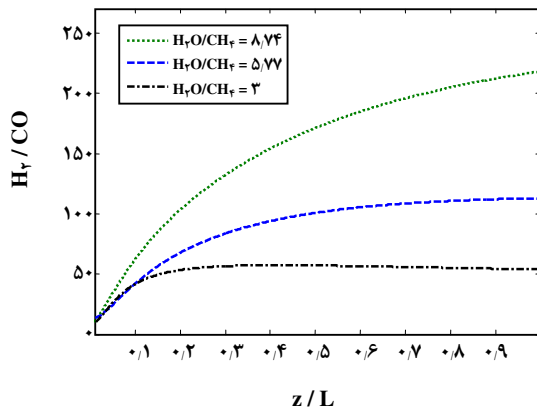
اثر نسبت‌های گوناگون بخار آب به متان در خوراک ورودی بر پروفیل نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید عاملی مهم در فرایندهایی مانند تولید متانول که از فراورده‌های واحد ریفرمینگ استفاده می‌کنند می‌باشد. روشن است که مقادیرهای بالاتر این نسبت دلخواه‌تر است. نتیجه‌های این بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است.

بر میزان تبدیل متان بررسی شده است. در شکل ۳ چگونگی تغییرهای درصد تبدیل متان در طول راکتور در دماهای گوناگون ارائه شده است. از این شکل مشخص است که افزایش دما میزان تبدیل متان را افزایش داده است. ریفرمینگ متان با بخار آب فرایندی گرماگیر و تعادلی است که افزایش دما باعث جابه‌جایی واکنش‌ها به سمت مصرف گرما، که همان سمت فراورده‌ها و مصرف بیشتر متان است می‌شود (مطابق اصل لوشاتلیه). می‌توان چنین نتیجه گرفت که حداکثر درصد تبدیل متان در بیشترین دمای قابل تحمل راکتور قابل دسترسی است.

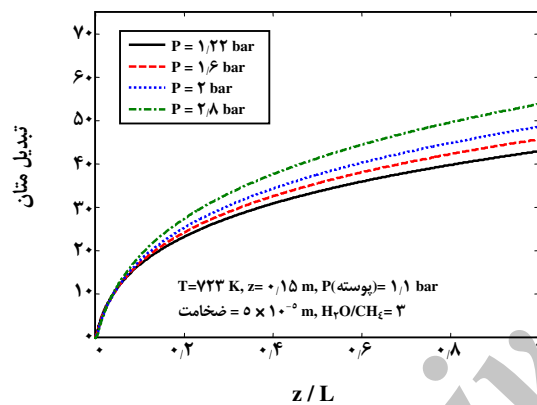
#### اثر نسبت بخار آب به متان خوراک راکتور

نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی متغیر دیگری است که اثر آن بر درصد تبدیل متان و نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی بررسی شده است. پروفیل تغییرات درصد تبدیل متان

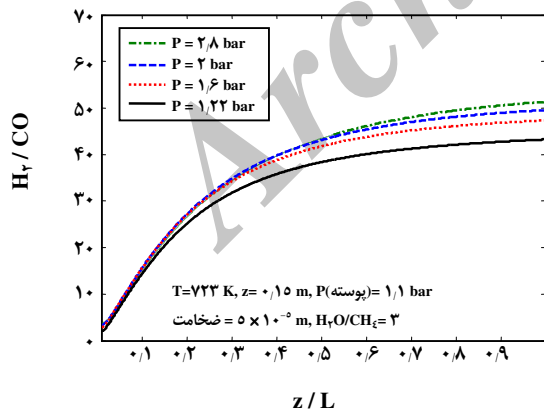




شکل ۵ - اثر نسبت‌های  $H_2O/CH_4$  بر پروفیل نسبت  $H_2/CO$  در طول راکتور.



شکل ۶ - اثر فشار محیط واکنش بر پروفیل درصد تبدیل متان در طول راکتور.



شکل ۷ - اثر فشار محیط واکنش بر پروفیل نسبت هیدروژن بر کربن مونواکسید تولیدی.

### اثر فشار محیط واکنش

تغییرهای فشار محیط واکنش می‌تواند بر فرایند ریفرمینگ گاز متان تاثیرگذار باشد. پروفیل تغییرهای درصد تبدیل متان در طول راکتور در فشارهای گوناگون در شکل ۶ ارایه شده است. از شکل ۶ مشخص است که افزایش فشار محیط واکنش، منجر به افزایش درصد تبدیل متان شده است. این مسئله با توجه به افزایش نیروی محرکه<sup>(۱)</sup> ایجادشده برای نفوذ هیدروژن در غشاء که باعث جابه‌جایی واکنش به سمت فرآورده‌ها می‌شود قابل توجیه است. پژوهش‌های انجام‌شده بر روی راکتورهای معمولی نشان داده است که افزایش فشار محیط واکنش منجر به کاهش درصد تبدیل متان می‌شود. این مسئله نیز با توجه به تعادلی بودن واکنش‌ها و اصل لوشاتلیه قابل توجیه است. افزایش فشار در راکتورهای معمولی باعث می‌شود که واکنش‌های تعادلی ریفرمینگ به سمت تعداد مول کمتر (واکنشگرها) جابه‌جا شوند که افزایش فشار اعمالی را متعادل کنند.

اثر تغییرهای فشار محیط واکنش بر پروفیل نسبت هیدروژن به مونواکسید تولیدی در شکل ۷ ارایه شده است. کاملاً روشن است که فشار بیشتر محیط واکنش به نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی بالاتری منجر خواهد شد. این مسئله‌ی با توجه به افزایش نیروی محرکه ایجادشده برای نفوذ هیدروژن در غشاء قابل توجیه است.

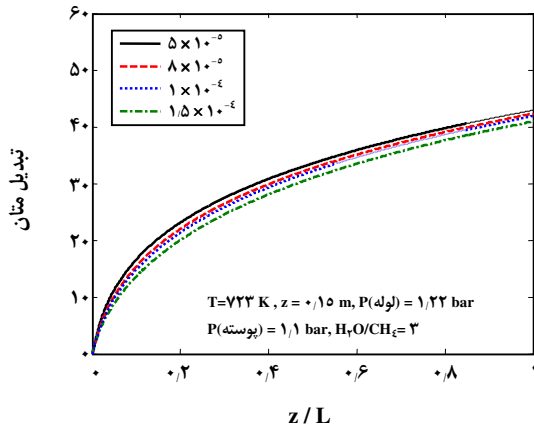
### اثر ضخامت غشاء

ضخامت غشاء پارامتر موثر دیگری است که اثر آن بر روی پروفیل درصد تبدیل متان و نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی بررسی شده است. نتیجه‌های این بررسی در شکل‌های ۸ و ۹ ارایه شده است. روشن است هر چه ضخامت غشاء بیشتر باشد مقاومت در مقابل نفوذ هیدروژن بیشتر شده و درصد تبدیل متان کمتر می‌شود. بنابراین غشایی با ضخامت کمتر از لحاظ درصد تبدیل متان دلخواه‌تر است. از شکل ۹ کاملاً روشن است که ضخامت غشاء تاثیر چندانی بر نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی نداشته است.

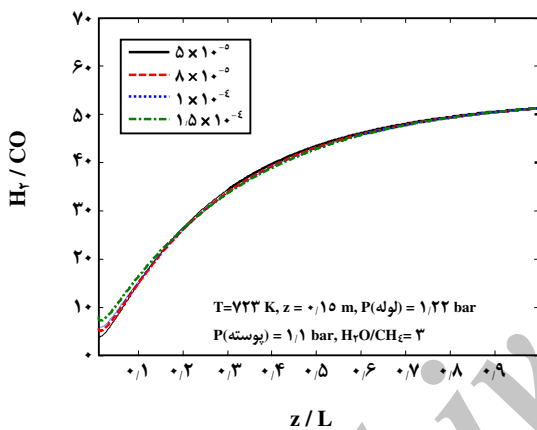
### اثر چگونگی جریان نسی و واکنشگرها و گاز جاروب‌کننده

چگونگی جریان واکنشگرها و گاز جاروب‌کننده نسبت به هم، متغیر موثر دیگری است که اثر آن بر میزان تبدیل متان قابل بررسی است. جریان واکنشگرها و گاز جاروب‌کننده، پروفیل فشاری

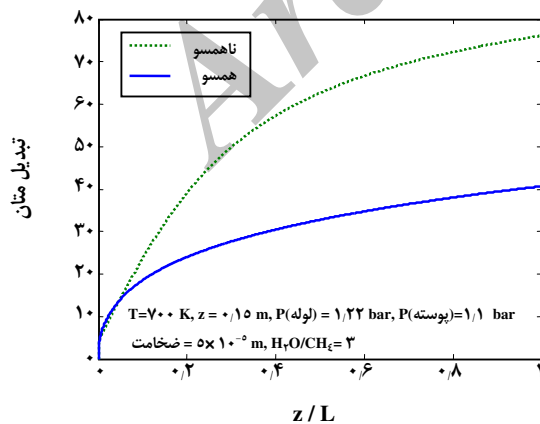
(۱) Driving force



شکل ۸- اثر تغییر ضخامت غشاء بر روی درصد تبدیل متان.



شکل ۹- اثر تغییر ضخامت غشاء بر روی نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی.



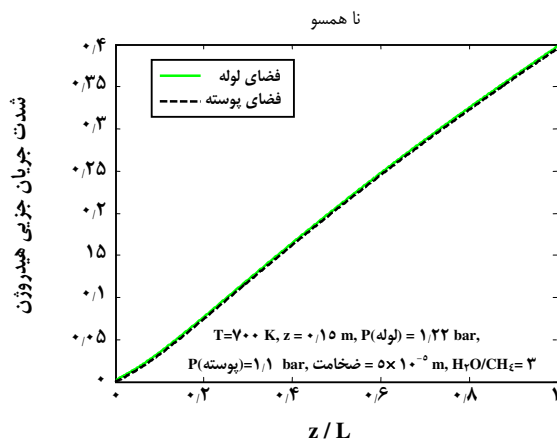
شکل ۱۰- اثر نحوه‌ی جریان بر میزان تبدیل متان.

نیروی محرکه‌ی دو طرف غشای پالادیم - نقره را که عامل عبور هیدروژن از غشاء است تغییر می‌دهد. این تغییر به نوبه‌ی خود باعث تغییر پروفیل غلظت هیدروژن در محیط واکنش و پوسته می‌شود. شایان گفتن است که پروفیل غلظت هیدروژن به‌طور مستقیم بر درصد تبدیل متان تأثیرگذار است. در شکل ۱۰ پروفیل درصد تبدیل متان در طول راکتور برای جریان همسو و ناهمسو ارائه شده‌است. همانطور که می‌دانیم نیرو محرکه‌ی جریان همسو در ابتدا زیاد و به مرور کم و کمتر شده درحالی که پروفیل نیرو محرکه جریان ناهمسو در طول راکتور یکنواخت است. نیروی محرکه ابتدایی بیشتر باعث می‌شود که درصد تبدیل متان در ورودی راکتور برای جریان همسو بیشتر باشد. پروفیل یکنواخت نیرو محرکه‌ی جریان ناهمسو سبب می‌شود که با افزایش فاصله از ابتدای راکتور، درصد تبدیل متان جریان ناهمسو بیشتر شود.

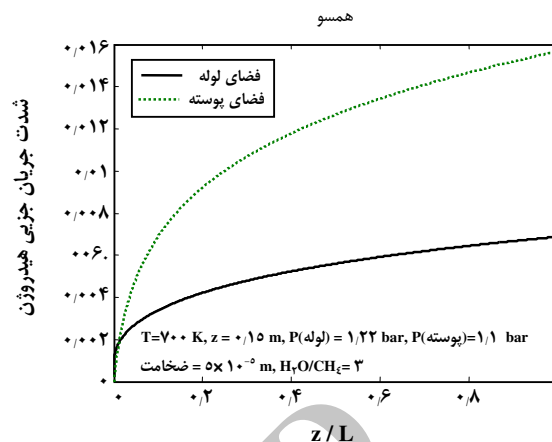
در شکل ۱۱ مقدار هیدروژن تولیدی از قسمت واکنشی (فضای لوله) و قسمت نفوذی (فضای پوسته) برای جریان همسو ارائه شده‌است. نمودار مشابهی نیز برای جریان ناهمسو در شکل ۱۲ رسم شده‌است.

### نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر، فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم - نقره مدل‌سازی شده است. اثر متغیرهایی گوناگون از جمله فشار محیط واکنش، دما، نسبت متان به بخار آب در خوراک ورودی، نوع جریان واکنشگرها و گاز جاروب‌کننده و ضخامت غشاء بر میزان تبدیل متان، نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی و مقدار هیدروژن تولیدی بررسی شده‌است. نتیجه‌های شبیه‌سازی فرایند ریفرمینگ متان در حضور بخار آب، نشان داده‌است که دما و فشار بالاتر محیط واکنش، نسبت بالاتر بخار آب به متان در خوراک ورودی و ضخامت کمتر لایه‌ی غشایی به درصد تبدیل بیشتر متان و در نتیجه تولید بیشتر هیدروژن منجر می‌شود. بنابراین بیشترین دما و فشاری که برای فرایند قابل تحمل باشد و بیشترین نسبت بخار آب به متان در خوراک ورودی و کمترین ضخامت لایه‌ی غشایی، شرایط بهینه‌ی فرایند خواهند بود. مدل پیشنهادی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی موجود در مراجع مورد ارزیابی قرار گرفته‌است. نتیجه‌های مدل پیشنهادی به‌طور قابل قبولی بر داده‌های آزمایشگاهی موجود در مراجع منطبق است.



شکل ۱۲ - مقدار هیدروژن تولیدی در جریان ناهمسوئی خوراک و گاز جاروب کننده.



شکل ۱۱ - مقدار هیدروژن تولیدی در جریان همسوئی خوراک و گاز جاروب کننده.

$r_m$	شعاع غشاء، m
$F_{H_2}^m$	شدت جریان مولی هیدروژن نفوذ کننده به غشاء، mol/h
$J_{H_2}$	شار هیدروژن عبوری از غشاء، mol/m <sup>2</sup> .h
$D$	قطر داخلی راکتور
$X_{CH_4}$	درصد مولی متان
$\beta$	نفوذپذیری غشاء
$\delta$	ضخامت غشاء، m

$R_i$ (i = ۱, ۲, ۳)	سرعت واکنش $i$ mol/h.g <sub>cat</sub>
$P_i$ (i = O, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO)	فشار جزیی ماده $i$ bar
$K_i$ (i = O, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO)	ضریب جذب سطحی ماده $i$
$K_i$ (i = ۱, ۲, ۳)	ثابت تعادل واکنش $i$
$k_i$ (i = ۱, ۲, ۳)	ثابت سرعت واکنش $i$
$F_i$	شدت جریان مولی ماده $i$ mol/h
$z$	طول راکتور، m
$\rho_c$	دانشیته ذره های کاتالیست، g/m <sup>3</sup>
$r_r$	شعاع داخلی راکتور، m

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸، ۱۱، ۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹، ۱۲، ۹

## نمادها

## مراجع

- [1] Zhu J., Zhang D., King K.D., Reforming of CH<sub>4</sub> by Partial Oxidation: Thermodynamic and Kinetic Analyses, *Fuel*, **80**, p. 899 (2001).
- [2] Mariana, M.V.M. Souza, M. Schmal, Autothermal Reforming of Methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **281**, p. 19 (2005).
- [۳] باقری، مهدی؛ فاطمی، شهره؛ تیراندازی، بهنام؛ غنی یاری بنیس، سعید؛ بهینه سازی کوره و راکتور لوله ای صنعتی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار با استفاده از الگوریتم ژنتیک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۸، شماره ۱ (۱۳۸۸).
- [4] Oklany J.S., Hou K., Hughes R., A Simulative Comparison of Dense and Microporous Membrane Reactors for the Steam Reforming of Methane, *Applied Catalysis A: General*, **170**, p. 13 (1998).

- [5] Prokopiev S.I., Aristov Y.I., Parmon V.N., Giordano N., Intensification of Hydrogen Production via Methane Reforming and the Optimization of H<sub>2</sub>:CO Ratio in a Catalytic Reactor with a Hydrogen-Permeable Membrane Wall, *International journal of Hydrogen Energy*, **17**, p. 17, 275 (1992).
- [6] Lin Y.M., Liu S.L., Chuang C.H., Chu Y.T., Effect of Incipient Removal of Hydrogen Through Palladium Membrane on the Conversion of Methane Steam Reforming Experimental and Modelling, *Catalysis Today*, **82**, p. 127 (2003).
- [7] Siriwardane R.V., Poston Jr J.A., Fisher E.P., Lee T.H., Dorris S.E., Balachandran U., Characterization of Ceramic Hydrogen Separation Membranes with Varying Nickel Concentrations, *Applied Surface Science*, **167**, p. 34 (2000).
- [8] Tong J., Matsumuta Y., "Effect of Catalytic Activity on Methane Steam Reforming in Hydrogen-Permeable Membrane Reactor, *Applied Catalysis A: General*, **286**, p. 226 (2005).
- [9] Yu W., Ohmori T., Kataoka S., Yamamoto T., Endo A., Nakaiwa M., Itoh N., Reforming in a Porous Ceramic Membrane Reactor Using Nitrogen and Steam as Sweep Gases, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, p. 685 (2008).
- [10] Fernandes A.N.F., Soares Jr A.B., Methane Steam Reforming Modeling in a Palladium Membrane Reactor, *Fuel*, **85**, p. 569 (2006).
- [11] Barbieri G., Violante V., Maio F.P.D., Crisculi A., Drioli E., Methane Steam Reforming Analysis in a Palladium-Based Catalytic Membrane Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **36**, p. 3369 (1997).
- [12] Madia G.S., Barbieri G., Drioli E., Theoretical and experimental Analysis of Methane Steam Reforming in a Membrane Reactor, *Canadian journal of Chemical Engineering*, **77**, p. 698 (1999).
- [13] Kikuchi E., Uemiya S., Matsuda T., Hydrogen Production from Methane Steam Reforming Assisted by use of Membrane Reactor, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **61**, p. 509 (1991).
- [14] Oertel M., Schmitz J., Weirich W., Jendrysek-Neumann D., Schulten R., Steam Reforming of Natural Gas with Integrated Hydrogen Separation for Hydrogen Production, *Chemical Engineering and Technology*, **10**, p. 248 (1987).
- [15] S. Uemiya, Y. Kude, K. Sugino, N. Sato, T. Matsuda, E. Kikuchi, A Palladium/Porous Glass Composite Membrane for Hydrogen Separation, *Chemistry Letters*, **17**, p. 687 (1988).
- [16] Uemiya S., Sato N., Ando H., Kude Y., Matsuda T., Kikuchi E., Separation of Hydrogen Through Palladium Thin Film Supported on a Porous Glass Tube, *Journal of Membrane Science*, **56**, p. 303 (1991).
- [17] J. Shu, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, Methane Steam Reforming in Asymmetric Pd- and Pd-Ag/Porous SS Membrane Reactors, *Applied Catalysis A: General*, **119**, p. 305 (1994).

- [18] Shu J., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S., Aymmetric Pd-Ag/ Stainless Catalytic Membranes for Methane Steam Reforming, *Catalysis Today*, **25**, p. 327 (1995).
- [19] S.W. Nam, S.P. Yoon, H.Y. Ha, S.A. Hong, A.P., Maganyuk, Methane Steam Reforming in a Pd-Ru Membrane Reactor, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **17**, p. 288 (2000).
- [20] Tong J., Matsumura Y., Suda H., Haraya K., Experimental Study of Steam Reforming of Methane in a Thin (6  $\mu$ M) Pd-Based Membrane Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**, p. 1454 (2005).
- [21] Gallucci F., Paturzo L., Fam A., Basile A., Experimental Study of the Methane Steam Reforming Reaction in a Dense Pd/Ag Membrane Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **43**, p. 928 (2004).
- [22] Gallucci F., Comite A., Capannelli G., A Steam Reforming of Methane in a Membrane Reactor: An Industrial Case Study, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**, p. 2994 (2006).
- [23] Gallucci F., Paturzo, L., Basile A., A Simulation Study of the Steam Reforming of Methane in a Dense Tubular Membrane Reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, p. 611 (2004).
- [24] Assaf E.M., Jesus C.D.F., Assaf J.M., Mathematical Modelling of Methane Steam Reforming in a Membrane Reactor: an Isothermic Model, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **15**, p. 160 (1998).
- [25] Hoang D.L., Chan S.H., Ding O.L., Kinetic and Modelling Study of Methane Steam Reforming over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support, *Chemical Engineering Journal*, **112**, p. 1 (2005).
- [26] Hacırlıoğlu P., Gu Y., Oyama S.T., Studies of the Methane Steam Reforming Reaction at High Pressure in a Ceramic Membrane Reactor, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **15**, p. 73 (2006).
- [27] Xu J., Froment G.F., Methane Steam Reforming Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, *AIChE Journal*, **35**, p. 88 (1989).
- [28] A. Stephan, Birdsell, R.S. Willms, Modeling and data Analysis of a Palladium Membrane Reactor for Tritiated Impurities Cleanup, *Fusion Technology Journal*, **28**, p. 530 (1995).
- [29] Adris A.M., Elnashaie S.S.E.H., Hughes R., A Fluidized Bed Membrane Reactor for the Steam Reforming of Methane, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **69**, p. 1061 (1991).