

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره یازده، اسفند ماه ۹۹

## مدل سازی انتقال جرم فرایند حذف دی اکسید کربن از محیط زیست با هدف تولید متان سبز و بهینه سازی رشد متانوژن ها

سید علی جعفری<sup>۱</sup>

شهریار عصفوری<sup>۲\*</sup>

[osfoury@pgu.ac.ir](mailto:osfoury@pgu.ac.ir)

رضا آذین<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۸/۸/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۱۵

### چکیده

زمینه و هدف: غلظت دی اکسید کربن به عنوان مهم ترین گاز گلخانه ای در اتمسفر در حال افزایش می باشد که به عنوان یکی از نگرانی های مهم بشر، روش های زیادی برای مقابله آن بررسی شده است. اما استفاده از آن در تولید بیومتان اقتصادی تر به نظر می رسد. هدف اصلی در این تحقیق بررسی مدل سازی فرایند تولید انرژی پاک بیومتان و حذف همزمان دی اکسید کربن از محیط زیست است. روش بررسی: در این مقاله برای فرایند تولید بیومتان در بیوراکتور ناپیوسته، با هدف افزایش حجم بیومس فعال، مدل سازی انتقال جرم انجام شد. دقت نتایج مدل سازی با مقایسه با داده های آزمایشگاهی و سینتیکی در قالب مسئله صفر بعدی و بدون تابعیت مکانی بررسی گردید. سپس مطالعه یک بعدی بیوراکتور به منظور بررسی پروفایل غلظت هیدروژن و بیومس در طول بیوراکتور و محاسبه حجم فعال انجام شد. از روش پاسخ سطح نیز به منظور بررسی تاثیر سه فاکتور دما، فشار و  $H/D$  بر حجم فعال بیوراکتور و یافتن شرایط بهینه استفاده شد. این تحقیق در تابستان ۱۳۹۷ انجام شد.

یافته ها: نتایج بررسی صفر بعدی تایید کننده دقت مدل سازی بود. بررسی یک بعدی نشان داد که پراکندگی رشد بیومس در فاز مایع تلخ پروفایل هیدروژن است به شرطی که ضرائب نفوذ هیدروژن و بیومس در مایع را برابر در نظر گرفت و در شرایط استاندارد مرتبه بزرگی آن  $10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$  بود. نتایج آماری حاصل از روش پاسخ سطح نشان داد که هر سه عامل دما، فشار و  $H/D$  تأثیر معنی داری بر میزان حجم فعال بیوراکتور دارند، ضمن این که  $H/D$  بیشترین اثر و فشار و دما در اولویت بعدی تأثیر گذاری بودند. بحث و نتیجه گیری: راکتور ناپیوسته با ابعاد  $H/D < 1$  در دما و فشار بالا بهینه ترین شرایط را برای تولید بیومتان دارد، ولی اقتصاد فرایند تعیین کننده محدوده عملیاتی است.

واژه های کلیدی: بیومتان، حذف دی اکسید کربن، انتقال جرم، هیدروژن، مدل سازی ریاضی.

۱- دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران  
۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

# Mass Transfer Modeling For CO<sub>2</sub> Removal from Environment with the Aim of Green Biomethanation and Methanogens Growth Optimization

Seyed Ali Jafari<sup>1</sup>

Shahriar Osfour<sup>2\*</sup>

[osfour@pgu.ac.ir](mailto:osfour@pgu.ac.ir)

Reza Azin<sup>2</sup>

Admission Date: November 13, 2019

Date Received: March 6, 2019

## Abstract

**Background and Objective:** CO<sub>2</sub> concentration, as the main greenhouse gas, is growing in atmosphere and many alternatives have been investigated to deal with it. However, harnessing with the aim of biomethanation seems to be more economic.

**Method:** In this study a mass transfer modeling was conducted for a biomethanation process under a batch strategy aiming at maximizing liquid active volume. The accuracy of modeling results was assessed via comparing with experimental data and kinetic results under zero-dimension study. Then one-dimensional study was conducted in order to investigate biomass and hydrogen concentration profiles within liquid phase of the bioreactor and active volume calculation. Response surface method (RSM) was also served to investigate effect of temperature, pressure and  $H/D$  as three main factors on active volume followed by response optimization.

**Findings:** Model accuracy was confirmed by zero-dimension study. One-dimensional study was also revealed that biomass growth dispersion within liquid phase depends on hydrogen profile concentration on condition that both hydrogen and biomass diffusion coefficients were assumed to be equal. Their degree of magnification was  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  in standard conditions. RSM showed that the three studied factors significantly affected on bioreactor active volume. Meanwhile  $H/D$ , pressure and temperature influenced the most, respectively.

**Discussion and Conclusion:** A batch bioreactor with  $H/D < 1$  and high pressure and temperature met optimal conditions for biomethanation; however, process economy defines operational limitations.

**Keywords:** Biomethane, CO<sub>2</sub> removal, Mass transfer, Hydrogen, Mathematical modeling.

---

1- PhD Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum, Gas, and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran.

2- Associated professor Department of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum, Gas, and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran. \*(Corresponding Author)

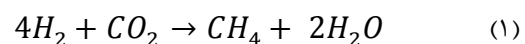
## مقدمه

گرفته است. این واکنش در دمای محیط و فشار اتمسفریک، در غیاب اکسیژن و در حضور میکروارگانیسم‌هایی که به متانوزنها معروف اند قابل انجام است (۷). ضمن آن که این واکنش به صورت معمول در طبیعت مدام در حال رخ دادن است. در این واکنش گاز هیدروژن به عنوان منبع انرژی و گاز دی اکسید کربن به عنوان منبع کربن برای این میکروارگانیسم نقش ایفا می نماید (۵). گاز متان تولید شده نسبت به هیدروژن مصرف شده از اهمیت بیشتری برخوردار است. چرا که نه تنها محدودیت‌های ذخیره سازی گاز هیدروژن را ندارد بلکه محتوی انرژی آن در مقایسه با هیدروژن بیش از ۳ برابر است (۸). همچنین زیرساخت‌های موجود در کشور که برای انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی به کار گرفته می شود، می تواند برای متان نیز مورد استفاده قرار گیرد و این به معنی کاهش هزینه ساخت زیرساخت‌های جدید است (۷).

فرایندها و استراتژی‌های تولید بیومتان بسیار متنوع است و محققان زیادی بر روی جنبه‌های مختلف آزمایشگاهی و یا مدل سازی آن تا کنون تحقیق نموده اند. جنبه مدل سازی فرایند کمک می کند تا بتوان کارایی فرایند را بدون انجام کارهای اضافی زمان بر و پرهزینه آزمایشگاهی، پیش بینی نمود. همچنین به محقق این امکان را می دهد تا با دید عمیق تری به بررسی جنبه‌های مختلف فرایند بپردازد (۷). در این میان، انجام فرایند در راکتورهای پیوسته همزده به عنوان یک روش مطلوب با بازدهی بالا بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. اما انرژی زیادی که بابت چرخاندن پره‌های همزن استفاده می شود، فرایند را از نظر اقتصادی چندان توجیه پذیر نمی کند (۷، ۹). انواع دیگری از راکتورها نظیر راکتورهای بستر پر شده، لوله‌ای و نیمه پیوسته نیز تا کنون مورد مطالعه قرار گرفته اند و هر یک مزایا و معایب خود را دارند (۱۰، ۱۱). اما فرایند ناپیوسته علی رغم بازدهی پایین، مصرف انرژی اندکی دارد و نسبت به سایر روش‌ها ارزان تر می باشد. ضمن آن که، امروزه مسئله تولید بیومتان در مخازن زیرزمینی گاز یا نفت با استراتژی "در محل"، بسیار جذاب و جدید است و از بسیاری جهات روش بیولوژیکی

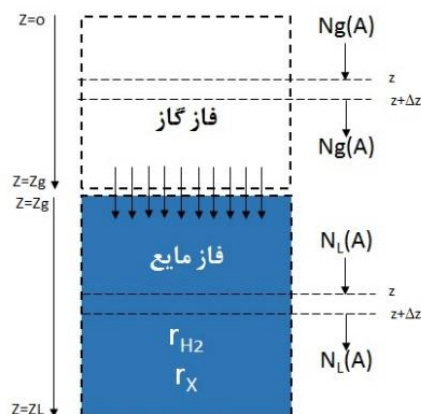
امروزه، تولید بیومتان یا متان سبز یکی از موضوع‌های مهمی است که محققان فعال در زمینه‌های محیط زیست، بیوتکنولوژی و مهندسی علاقه زیادی به یافتن جنبه‌های ناشناخته آن دارند. دانشی که در صورت راه‌یابی به زندگی روزمره بشر، نه تنها محیط زیست را از خطر نابودی نجات می دهد، بلکه پاسخ گو به نیازهای آینده انرژی بشر نیز می باشد. امروزه یکی از نگرانی‌های جامعه بین المللی جلوگیری از افزایش بیش از حد پدیده گرمایش کره زمین است که دلیل اصلی آن افزایش گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر کره زمین است (۱ و ۲). توافق پاریس در سال ۲۰۱۵ شکل گرفت تا دولت‌ها بر سر کاهش گازهای گلخانه‌ای تجمع و تصمیم گیری نمایند (۳). در همین راستا اتفاقات مثبتی نیز رخ داده از جمله تصمیم دولت آمریکا مبنی کاهش گازهای گلخانه‌ای به میزان ۸۲٪ تا سال ۲۰۵۰. این امر با جایگزینی انرژی‌های تجدیدپذیر نظیر باد و خورشید امکان پذیر خواهد بود (۴).

دی اکسید کربن و متان از عمده ترین گازهای گلخانه‌ای محسوب می شوند که عموماً به ترتیب سهم تقریبی ۸۱٪ و ۱۰٪ را در اتمسفر به خود اختصاص می دهند (۲). روش‌هایی برای جداسازی یا تبدیل گاز دی اکسید کربن به گازهای با ارزش یا بی خطر نیز وجود دارد. روش‌های فیزیکی یا شیمیایی از جمله جذب توسط جاذب‌های مایع یا جامد و فرایندهای غشایی که امروزه به کار گرفته می شوند بعضاً توجیه اقتصادی ندارند. ضمن این که روش‌های فیزیکی تنها دی اکسید کربن را از جریان گاز جدا می کنند (۵). یکی از روش‌های پرکاربرد جهت حذف دی اکسید کربن که به صورت همزمان منجر به تولید گاز متان نیز می شود، واکنش سباتیر است که طبق رابطه ۱ انجام می شود.



این واکنش به دلیل استفاده از انرژی زیاد جهت افزایش دما و فشار فرایند، معمولاً توجیه اقتصادی ندارد (۶). لذا این روزها واکنش بیولوژیکی سباتیر، که به فرایند بیومتان هم معروف است، به عنوان یک جایگزین مناسب بسیار مورد توجه قرار

نسبت مولی دو گاز ۴ و ۱ تنظیم شده است (۱). فرایند مورد مطالعه به صورت شماتیکی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شماتیک بیوراکتور مورد مطالعه و انتقال جرم

### هیدروژن از فاز گاز به درون فاز مایع

Figure 1. schematic of the studied bioreactor and hydrogen mass transfer from gas to liquid phase

باگذشت زمان، مخلوط گازی که در محفظه بالای بیوراکتور و در تماس با فاز مایع قرار گرفته است، به درون فاز مایع نفوذ می‌کند. جایی که به عنوان سوبسترا مورد مصرف متانوژن‌ها قرار گرفته و طبق رابطه ۱ گاز متان تولید می‌شود. رشد بیشتر متانوژن‌ها به منزله تولید محصول بیشتر می‌باشد. به دلیل حلالیت کمتر هیدروژن نسبت به دی‌اکسیدکربن، هیدروژن به عنوان سوبسترای محدود کننده بیشتر مورد توجه است. مدل‌سازی رشد متانوژن‌ها وابسته به پارامترهای سینتیکی است که قبلاً پارامترهای سینتیکی مهم محاسبه و بهینه‌سازی شده‌اند. به منظور اطمینان از صحت نتایج مدل‌سازی ریاضی، مقایسه‌ای با داده‌های آزمایشگاهی که از منابع استخراج شده است، انجام شد. مطابق با شکل ۱ گاز هیدروژن به صورت یک بعدی به درون فاز مایع نفوذ کرده و توسط واکنش بیولوژیکی مصرف شده و منجر به رشد متانوژن‌ها می‌شود. طبق داده‌های آزمایشگاهی در دسترس، فرض شد که فاز مایع از ابتدا دارای غلظت اشباع هیدروژن است، هیچ‌گونه تلاطمی در سیستم وجود ندارد و انتقال جرم تنها به واسطه نفوذ مولکولی انجام می‌پذیرد. مدل‌سازی با روش المان محدود انجام و معادله حاکم برای به دست آوردن غلظت بیومس تابع زمان و مکان طبق رابطه ۲ تعریف گردید.

تولید متان را توجیه‌پذیر می‌سازد. از این رو می‌توان مطالعه این فرایند در یک راکتور ناپیوسته را پیش‌نیاز مطالعات آتی در مخازن دانست.

اما موضوعی که مسئله را با مشکل روبرو می‌سازد، بحث انتقال جرم گاز به درون مایع است که در تمام فرایندهایی که با گاز و مایع سروکار دارند وجود دارد (۱۲). فعالیت متانوژن‌ها در محیط مایع است و در صورتی رشد و فعالیت آن زیاد خواهد شد که سوبستراهای گازی (طبق رابطه ۱) با روشی در دسترس متانوژن‌ها قرار گیرد. در بین گازهای موجود در واکنش، گاز هیدروژن به دلیل حلالیت کمتر از اهمیت بیشتری برخوردار است و نقش محدودکننده را ایفا می‌کند (۸ و ۱۲). هدف از انجام این تحقیق در تابستان ۱۳۹۷، توسعه مدل‌سازی ریاضی انتقال جرم فرایند تولید بیومتان در یک بیوراکتور ناپیوسته با سطح مقطع دایره‌ای، به منظور پیش‌بینی میزان نفوذ گاز هیدروژن به درون فاز مایع بود. همچنین تأثیر پارامترهای مهم فرایند نظیر دما، فشار و نسبت ارتفاع به قطر ( $H/D$ ) بر حجم فعال بیوراکتور با استفاده از روش پاسخ سطح<sup>۱</sup> بررسی و با قصد بهینه‌سازی حجم فعال بیوراکتور، بهینه‌سازی انجام شد.

### روش بررسی

#### مدل‌سازی انتقال جرم فرایند ناپیوسته تولید بیومتان

در این مقاله بر روی مدل‌سازی انتقال جرم یک فرایند تولید بیومتان در یک بیوراکتور ناپیوسته با سطح مقطع دایره‌ای تمرکز شد. به منظور به دست آوردن نحوه پراکندگی و پروفایل غلظت دو جزء هیدروژن محلول و بیومس در این بیوراکتور، می‌بایست ابتدا روابط ریاضی انتقال جرم به صورت جداگانه در فازهای گاز و مایع و با فرض انتقال جرم یک بعدی برای این دو جزء، مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور، یک راکتور ناپیوسته حاوی دو فاز مایع و گاز که توسط یک فصل مشترک از یکدیگر جدا شده‌اند، مورد مطالعه قرار گرفت. فاز گاز حاوی ترکیب دو گاز هیدروژن و دی‌اکسیدکربن است که طبق داده‌های آزمایشگاهی، فشار این گاز در مقادیر ۵۰ و ۱۰۰ اتمسفر با

1- Response surface method

$$z = z_L : \frac{\partial C_L}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

$$t = 0 : C_{L_i} = C_{g_i}/Hr \quad (12)$$

که  $C_g$  غلظت گاز هیدروژن در فاز مایع،  $C_{L_i}$  و  $C_{g_i}$  نیز به ترتیب غلظت اولیه هیدروژن در فاز مایع و گاز می باشد.  $D_L$  ضریب نفوذ گاز هیدروژن در فاز مایع است که به منظور نزدیک تر شدن به شرایط واقعی مسئله، به صورت تابعی از ویسکوزیته در هر شرایط دمایی و فشاری از منابع استخراج شد (۱۳، ۱۴).  $Hr$  ضریب هنری بدون بعد می باشد که به صورت تابعی از دما و فشار حلال به منابع استناد شد (۱۵). با توجه به محدود بودن فضای بالای فاز مایع درون بیوراکتور،  $C_g$  تابعیت زمانی و مکانی خواهد داشت. بنابراین می توان از رابطه ۱۳ به عنوان معادله حاکم انتقال جرم گاز هیدروژن در فاز گاز استفاده نمود.

$$D_g \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} = \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (13)$$

شرایط مرزی و شرط اولیه مورد نیاز برای رابطه ۱۳ مطابق با روابط ۱۴ تا ۱۶ قابل ارائه می باشد.

$$z = 0 : \frac{\partial C_g}{\partial z} = 0 \quad (14)$$

$$z = z_g : N_{H_2} = D_L \frac{((C_{gs}/Hr) - C_{LS})}{\Delta z} \quad (15)$$

$$t = 0 : C_{g_i} = constant \quad (16)$$

که  $D_g$  ضریب نفوذ گاز هیدروژن در فاز گاز،  $N_{H_2}$  فلاکس نفوذی گاز هیدروژن در فاز گاز،  $C_{LS}$  و  $C_{gs}$  غلظت هیدروژن به ترتیب در فصل مشترک فازهای مایع و گاز می باشد. رابطه ۱۵ از فرض برابری فلاکس انتقال جرم در سطح مشترک دو فاز حاصل شده است. در مدل سازی انجام شده هر سه معادله حاکم به همراه معادلات سینتیکی به صورت همزمان حل شد و نتایج ارائه گردید.

#### بهینه سازی عوامل مؤثر بر فرایند با روش پاسخ سطح

روش پاسخ سطح یکی از روش های آماری است که عملیات بهینه سازی و طراحی آزمایش را به صورت همزمان ارائه می دهد و به کمک آن می توان عوامل تأثیرگذار بر فرایند را شناسایی و تأثیر برهمکنش عوامل را بررسی نمود. در این تحقیق تأثیر فشار، دما و نسبت ارتفاع به قطر بیوراکتور بر

$$D_x \frac{\partial^2 C_x}{\partial z^2} + r_x = \frac{\partial C_x}{\partial t} \quad (2)$$

شرایط مرزی و شرط اولیه مورد نیاز برای رابطه ۲ مطابق با روابط ۳ تا ۵ قابل ارائه می باشد.

$$z = z_g : \frac{\partial C_x}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$$z = z_L : \frac{\partial C_x}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

$$t = 0 : C_{x_i} = con.stant \quad (5)$$

که  $D_x$  ضریب نفوذ بیومس در فاز مایع،  $z_L$  ارتفاع فاز مایع درون بیوراکتور،  $z_g$  ارتفاع فاز گاز درون بیوراکتور (سطح مایع برابر با صفر)،  $C_x$  و  $C_{x_i}$  غلظت لحظه ای متانوزن و غلظت اولیه متانوزن می باشد. نرخ رشد بیومس ( $r_x$ ) را می توان طبق رابطه ۶ تعریف نمود.

$$r_x = Y_{X/L}(r_{H_2} - mC_x) \quad (6)$$

$$r_{H_2} = (q_L^{max} C_L) C_x / (C_L + k_L) \quad (7)$$

که  $r_{H_2}$  نرخ مصرف هیدروژن،  $Y_{X/L}$  بازده تولید بیومس به ازاء مصرف گاز هیدروژن محلول در فاز مایع،  $m$  ضریب بقای میکروارگانیسم،  $C_L$  غلظت هیدروژن محلول در فاز مایع و  $k_L$  ثابت نیمه اشباع می باشند.  $q_L^{max}$  بیشینه مصرف هیدروژن توسط میکروارگانیسم است که توسط رابطه ۸ قابل محاسبه است.

$$q_L^{max} = (1/Y_{X/L}) \mu_{max} + m \quad (8)$$

که  $\mu_{max}$  بیشینه رشد میکروارگانیسم است. پارامترهای سینتیکی مورد نیاز مانند  $m, Y_{X/L}$  و  $q_L^{max}$  و  $k_L$  قبلا در شرایط مختلف آزمایشگاهی محاسبه و برای حالت کلی، بهینه سازی شدند و در مدل سازی ریاضی انتقال جرم مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور محاسبه غلظت هیدروژن محلول، نوشتن معادله حاکم انتقال جرم برای گاز هیدروژن در فاز مایع الزامی است که می توان آن را طبق رابطه ۹ نوشت.

$$D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - r_{H_2} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (9)$$

شرایط مرزی و شرط اولیه مورد نیاز برای رابطه ۹ مطابق با روابط ۱۰ تا ۱۲ قابل ارائه می باشد.

$$z = z_g : C_L = C_g/Hr \quad (10)$$

نتایج حاصل را به تصویر می‌کشد. این شکل در دمای ۳۱۳ کلوین، فشار ۵ و ۱۰ مگاپاسکال، نسبت سوبستراهای ۴ و در مدت زمان ۴۰ روز آزمایش ترسیم شد. در این شرایط ضریب نفوذ گاز هیدروژن در آب،  $D_L$ ، مقدار  $m^2 \cdot s^{-1}$   $10 \times 6/297$  می‌باشد (۱۳) که فرض شد  $D_X$  نیز با این مقدار برابر است.

همان‌گونه که از شکل ۲-الف مشخص است، نتایج مدل‌سازی انتقال جرم گاز هیدروژن در مایع که طبق رابطه ۱۷ به صورت میانگین مکانی با زمان ترسیم شد (خط چین) در هر دو فشار ۵ و ۱۰ مگاپاسکال، با دقت خیلی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی (نقاط توپر) و سینتیکی (خط ممتد) انطباق دارد. به خصوص از زمان شروع فرایند تا زمان ۳۷/۸ روز و ۳۱/۹ روز، به ترتیب برای فشار ۱۰ و ۵ مگاپاسکال که غلظت هیدروژن درون فاز مایع به دلیل مصرف توسط متانوزن‌ها به صفر رسیده است. اندک فاصله مشاهده شده بین غلظت هیدروژن محلول و داده‌های سینتیکی به دلیل ورود هیدروژن به فاز مایع به واسطه نفوذ مولکولی است.

پاسخ فرایند، بررسی شد. بدین منظور روش پاسخ سطح با طراحی مرکب مرکزی<sup>۱</sup> مورد استفاده قرار گرفت و در مجموع ۲۰ آزمایش با مقدار  $\alpha$  برابر با ۲ طراحی شد. جدول ۱ سطوح مختلف عوامل مورد مطالعه را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که مطالعه سطوح مختلف عامل  $H/D$  به نحوی انجام شد که حجم فازهای گاز و مایع بدون تغییر باقی بماند. پاسخ فرایند در این تحقیق عمق رشد متانوزن‌ها در نظر گرفته شد. منظور از عمق رشد، عمقی از فاز مایع درون بیوراکتور است که میکروارگانیسم‌ها به صورت فعال قادر به مصرف هیدروژن و تولید متان هستند. هر چه این عمق بیشتر باشد، تولید متان در حجم بیشتری از بیوراکتور انجام می‌شود. از لحاظ اقتصادی بهتر است بیوراکتوری طراحی گردد که حداقل عمق غیرفعال را داشته باشد. جهت مقایسه بهتر مقدار رشد بیومس در آزمایش‌های مختلف، بازه زمانی ۴۵ روز به عنوان معیار مشخص و ثابت برای تمامی آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

#### یافته‌ها و بحث

به منظور اطمینان از صحت نتایج مدل‌سازی انتقال جرم در فاز مایع و تفسیر بهتر و دقیق‌تر آن، نتایج حاصل از رشد بیومس و مصرف هیدروژن با نمودارهای سینتیک حاصل از روابط ۶ و ۷ و همچنین داده‌های آزمایشگاهی مورد مقایسه قرار گرفت. این مقایسه در فضای صفر بعدی (فقط تابعیت زمانی) بررسی شد. بدین منظور از غلظت‌های هیدروژن و بیومس در فاز مایع در کل زمان انجام فرایند به ترتیب طبق روابط ۱۷ و ۱۸ میانگین‌گیری مکانی انجام شد. با این کار فرض می‌شود که در لحظات نمونه‌گیری مانند شرایط آزمایشگاهی اختلاط کامل در فاز مایع صورت می‌گیرد.

$$C_{L,ave} = \frac{\int_{z_L}^{z_g} C_L dz}{z_g - z_L} \quad (17)$$

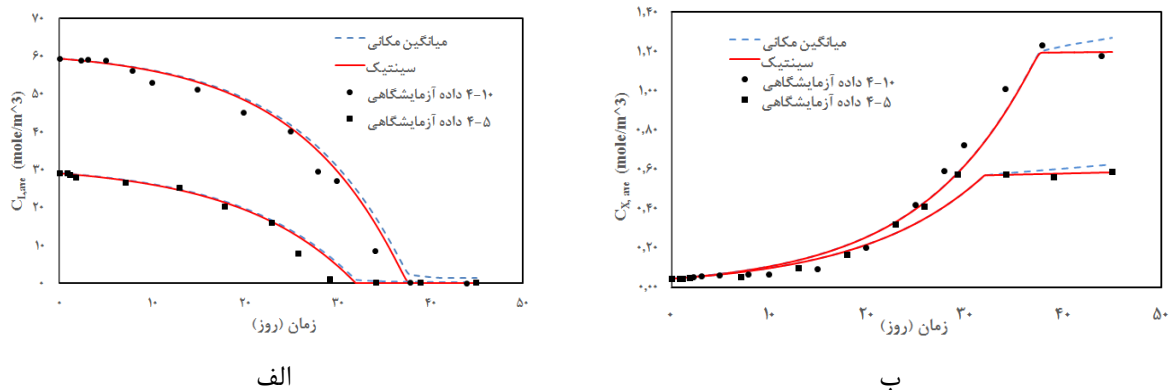
$$C_{X,ave} = \frac{\int_{z_L}^{z_g} C_X dz}{z_g - z_L} \quad (18)$$

که در آن  $C_{L,ave}$  و  $C_{X,ave}$  به ترتیب میانگین غلظت هیدروژن محلول و بیومس در طول فاز مایع می‌باشد. شکل ۲

جدول ۱- عوامل و سطوح مورد نظر برای طراحی آزمایش پاسخ سطح

Table 1. Studied factors and their corresponding levels for response surface design

سطوح					فاکتورها
$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$	
۳۱۰	۳۲۰	۳۳۰	۳۴۰	۳۵۰	دما (کلوین)
۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵	۱۵	فشار (مگاپاسکال)
۰/۵	۱	۱/۵	۲	۲/۵	نسبت ارتفاع به قطر ( $H/D$ )



شکل ۲- مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی انتقال جرم با نتایج حاصل از سینتیک و همچنین داده های آزمایشگاهی برای الف) مصرف هیدروژن و ب) رشد متانوژن تحت دمای ۳۲۰ کلوین، فشار ۵ و ۱۰ مگاپاسکال و در مدت زمان ۴۵ روز پیشرفت فرایند

Figure 2. Model results comparison with experimental data and kinetic results for a) hydrogen consumption and b) methanogens growth at 320 K, 5 and 10 Mpa and 45 days of process

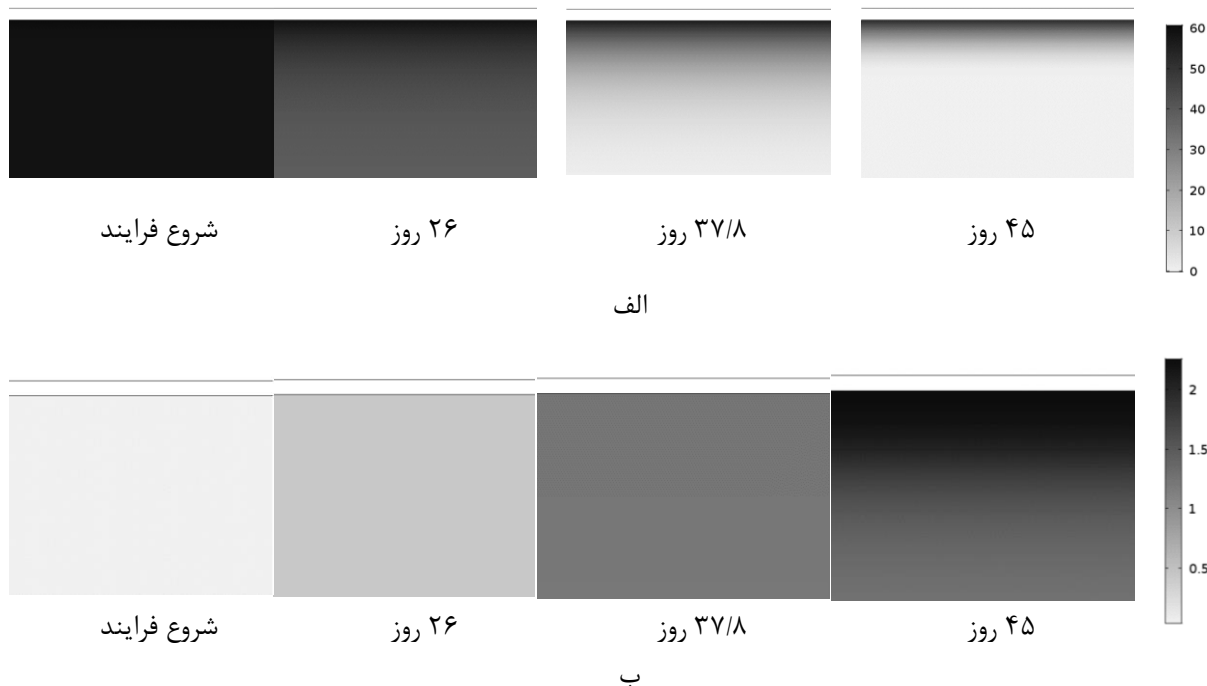
به دلیل ماهیت سیستم و عدم ورود یا خروج بیومس به بیوراکتور است و چون رشد بیومس تنها تابع عوامل سینتیکی است؛ بنابراین بر نمودار سینتیک نیز منطبق شده است. اما در زمان های بعد از آن، بیومس همچنان به رشد خود ادامه داده و از نمودار سینتیک و داده های آزمایشگاهی فاصله گرفت. این رشد به دلیل ادامه نفوذ هیدروژن در فاز مایع است.

پس از بررسی صفر بعدی فرایند و اطمینان از صحت پیش بینی نتایج، پروفایل غلظت هیدروژن محلول و بیومس در راستای ارتفاع فاز مایع به صورت یک بعدی (تابع زمان و مکان) ترسیم شد. شکل ۳ شماتیک انتقال جرم یک بعدی بیومس و هیدروژن محلول را در شرایط مشابه با آنچه که در مورد شکل ۲ شرح داده شد و فشار ۱۰ مگاپاسکال، به تصویر می کشد.

البته در صورت وجود هرگونه اختلاط در سیستم که منجر به افزایش ضریب انتقال جرم گاز هیدروژن در مایع می شود، مقادیر پیش بینی شده توسط مدل (خط چین) فاصله بیشتری از داده های آزمایشگاهی و سینتیکی می گیرد چرا که میانگین غلظت هیدروژن در هر بازه زمانی افزایش خواهد یافت. به طور همزمان غلظت بیومس نیز توسط مدل انتقال جرم مربوطه پیش بینی و در شکل ۲-ب ترسیم شد. بر اساس این شکل، نتایج حاصل از پیش بینی غلظت بیومس توسط مدل سازی انتقال جرم، به صورت چشم گیری با داده های آزمایشگاهی و سینتیکی همخوانی دارد و تا زمان ۳۷/۸ روز و ۳۱/۹ روز، به ترتیب برای فشار ۱۰ و ۵ مگاپاسکال که معادل با پایان یافتن هیدروژن اولیه است، کاملاً بر یکدیگر منطبق هستند. این امر

شکل ۴ تاثیر تغییرات  $D_X$  از  $6/3 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$  تا  $6/3 \times 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1}$  را بر پروفایل غلظت بیومس و پراکندگی آن در طول راکتور در زمان ثابت ۴۵ روز نشان می‌دهد. ضمن این که مقایسه‌ای نیز با پروفایل غلظت هیدروژن محلول با همان ضرائب نفوذ و در همان زمان انجام شده است (خط ممتد در شکل ۴). در ضرائب نفوذ کم، تا ارتفاع مشخصی از سطح مایع، غلظت بیومس تقریباً ثابت و بعد از آن سریعاً با شیب تند غلظت بیومس افت می‌کند و به مقدار ثابتی می‌رسد. همان‌طور که مشخص است افزایش ضریب نفوذ بیومس از  $6/3 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$  به  $6/3 \times 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1}$  موجب کاهش غلظت بیومس در سطح و پراکندگی بیشتر در طول فاز مایع بیوراکتور گردید تا آن‌جا که تفاوت غلظت بیومس در سطح و در کف بیوراکتور کمتر شد.

کاهش غلظت هیدروژن با گذشت زمان به وضوح در شکل ۳-الف مشخص است. همچنین نوار تیره‌تر که بر روی سطح مایع در روزهای آخر نمایان شده است، نشان‌دهنده عمق نفوذ هیدروژن در مایع است. شکل ۳-ب پروفایل غلظت بیومس درون بیوراکتور را نشان می‌دهد. واضح است که رشد میکروارگانیسم‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد. در روزهای نخست فرایند که غلظت هیدروژن محلول در حد اشباع است، میکروارگانیسم‌ها در تمام مایع تقریباً به صورت یکنواخت رشد می‌کنند (شکل ۳-ب تا انتهای روز ۳۷/۸) اما در روزهای آخر فرایند که هیدروژن تنها از طریق نفوذ از فاز گاز وارد فاز مایع می‌شود، تجمع میکروارگانیسم‌ها در قسمت‌های نزدیک به فصل مشترک بیشتر است که همان عمق فعال بیوراکتور می‌باشد. اما همان‌گونه که ذکر شد ضریب نفوذ بیومس،  $D_X$  در ابتدا مقداری برابر با  $D_L$  حدس زده شد که صحت آن باید سنجیده شود.



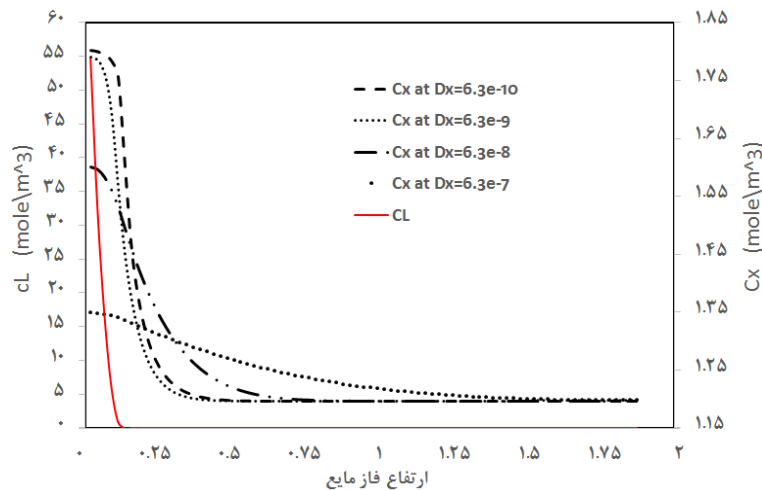
شکل ۳- پیش‌بینی مدل سازی انتقال جرم برای پروفایل غلظت الف) هیدروژن محلول و ب) متانوژن درون بیوراکتور در دمای ۳۲۰ کلوین، فشار ۱۰ مگاپاسکال و در مدت زمان ۴۵ روز پیشرفت فرایند

Figure 3. Model prediction for a) soluble hydrogen and b) methanogens concentration profile within bioreactor at 320 K, 5 and 10 Mpa and 45 days of process



نزدیک تر باشد. با توجه به شکل ۴ مشخص است که ضریب نفوذ بیومس با بزرگی  $10^{-9}$  پروفایل نزدیک تری به پروفایل هیدروژن دارد.

اما این موضوع منطقی به نظر نمی رسد؛ چرا که غلظت بیومس در مناطقی باید بیشتر باشد که غلظت هیدروژن بیشتر است. بنابراین ضریب نفوذ بیومس در حالتی صحیح تر بنظر می رسد که پروفایل غلظت بیومس به پروفایل غلظت هیدروژن محلول



شکل ۴- تاثیر تغییرات  $D_X$  بر پروفایل های غلظت هیدروژن محلول و بیومس در طول راکتور در زمان نهایی

Figure 4. Effect of  $D_X$  variations on dissolved hydrogen and biomass concentration profiles within bioreactor at final time

۰/۰۵ دارند که از نظر آماری نشان از داشتن تأثیر معنی دار بر روی پاسخ است. اما عبارت های مرتبه دوم دما و فشار و همچنین عبارت های برهم کنش دوتایی هر سه عامل هیچ گونه تأثیر معنی داری بر پاسخ نداشتند که بهتر است جهت تصمیم گیری بهتر، از مدل ارائه شده حذف شوند. بنابراین مدل چند جمله ای درجه دوم اصلاح شده با حذف عبارت هایی که از نظر آماری معنی دار نیستند، مطابق با رابطه ۱۹ ارائه شد.

$$AV = -11.93 + 0.0912 T + 0.3894 P - 8.61 \frac{H}{D} + 1.714 \left(\frac{H}{D}\right)^2 \quad (19)$$

ارائه شده در رابطه ۱۹ می توان به این نتیجه رسید که تغییر ابعاد بیوراکتور (نسبت ارتفاع به قطر) نسبت به تغییر دما و فشار تأثیر بیشتری بر مقدار حجم فعال دارد و بعد از آن عامل فشار در جایگاه دوم قرار دارد. همچنین مثبت بودن ضرائب دما و فشار نشان از تأثیر مستقیم این عوامل بر پاسخ دارد، ولی علامت ضریب عامل  $H/D$  منفی می باشد. از نتایج به دست آمده مشخص شد که کاهش  $H/D$  به صورت نمایی منجر به افزایش حجم فعال می شود. زیرا سطح مشترک بین دو فاز افزایش می یابد و انتقال جرم گاز هیدروژن به درون فاز مایع

بنابراین برابر گرفتن  $D_X$  با  $D_L$  فرض منطقی است. از طرف دیگر، با تغییر  $D_X$ ، میانگین غلظت بیومس رشد کرده در تمام فاز مایع در یک زمان مشخص تغییر نمی کند؛ چرا که مقدار رشد بیومس تابع پارامترهای سینتیکی رشد می باشد و این موضوع تاییدی بر یکی شدن داده های سینتیک و مدل در شکل ۲-ب است. آنالیز واریانس حاصل از بررسی روش پاسخ سطح نشان داد که هر سه عامل مورد مطالعه مقدار  $P$  کمتر از

که  $AV$  حجم فعال بیومس درون بیوراکتور است. حذف تلعبیت درجه ۲ از مدل به معنی فقدان انحنا در پاسخ فرایند نسبت به عامل مورد نظر می باشد (۱۶). یعنی پاسخ با تغییرات عامل مورد نظر به صورت تقریباً خطی تغییر می کند. اما  $H/D$  به صورت نمایی بر روی حجم فعال تأثیر می گذارد. ضریب همبستگی به دست آمده برای رابطه ۱۹ مقدار ۰/۹۶۵ به دست آمد که مقدار قابل توجهی است و نشان از ارائه مدل مناسب و همبستگی قابل قبول بین نتایج مدل سازی ریاضی و نتایج مدل آماری است. از طرف دیگر از میزان بزرگی یا کوچکی ضرائب

فرایندی بر مقادیر گازهای مصرف شده و تولید شده در فرایند، قیمت خرید و فروش هر یک از آن‌ها و میزان یارانه‌ای که دولت برای این چنین فرایندها در نظر می‌گیرد، می‌تواند به طور مستقیم بر اقتصاد فرایند تاثیرگذار باشد.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله سه معادله انتقال جرم برای هیدروژن مصرفی و بیومس رشد کرده در یک راکتور ناپیوسته که به منظور تولید بیومتان استفاده می‌شود، به صورت همزمان حل شد. ارزیابی دقت مدل‌سازی، از طریق مقایسه بین نتایج مدل و نتایج سینتیک و داده‌های آزمایشگاهی در حالت صفر بعدی (بدون وابستگی به مکان) انجام شد. نتایج به دست آمده برای فشار ۵ و ۱۰ مگاپاسکال، به خصوص تا پایان زمان مصرف کامل هیدروژن اولیه، حاکی از انطباق بسیار مناسب بین مدل، سینتیک و داده آزمایشگاهی است. نتایج حاصل از مطالعه یک بعدی بیوراکتور نشان داد که اگرچه رشد بیومس تابع غلظت هیدروژن محلول است، اما پراکندگی آن در فاز مایع مستقیماً به ضریب نفوذ بیومس وابسته است. بررسی پروفایل بیومس و هیدروژن در زمان‌های پایانی فرایند که هیدروژن تنها از طریق نفوذ وارد بیوراکتور شد، نشان داد در صورت برابری ضرایب نفوذ هیدروژن و بیومس در مایع، تشابه مناسبی بین پروفایل آن‌ها حاصل می‌شود و فرض برابری ضرایب نفوذ منطقی است. بنابراین در دما و فشارهای پایین، ضریب نفوذ بیومس در مایع نیز مانند هیدروژن در مایع با مرتبه بزرگی  $10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$  می‌باشد. بر این اساس روش پاسخ سطح نشان داد که هر سه عامل دما، فشار و  $H/D$  تأثیر معنی داری بر میزان حجم فعال بیوراکتور دارند. ضمن این‌که  $H/D$  نه تنها بیشترین اثر را داشت، بلکه تأثیر آن نمایی و منفی بود. به نحوی که کمتر شدن آن که همان پهنتر شدن بیوراکتور است، حجم فعال را زیادتر می‌کند. دما و فشار تأثیر مثبت و خطی بر حجم فعال داشتند. بیشینه حجم فعال بیوراکتور زمانی حاصل می‌شود که دما و فشار در بالاترین سطح و  $H/D$  در پایین ترین سطح قرار گیرد. اما برآورده نمودن هر سه شرط نیازمند بررسی‌های اقتصادی می‌باشد چرا که افزایش دما و فشار هر دو همراه با

بیشتر و در نتیجه رشد متانوژن‌ها افزایش می‌یابد. اما افزایش قطر بیوراکتور همراه با محدودیت‌های اجرایی است. چرا که سطح وسیع‌تری از واحد تولیدی را باید به استقرار بیوراکتور اختصاص داد. اما این موضوع در مخازن زیر زمینی نفت/گاز که دارای سطح تماس بسیار زیادی بین دو فاز گاز و مایع می‌باشد مثبت ارزیابی می‌شود و منجر به افزایش بهره فرایند خواهد شد. حال آن‌که افزایش فشار به صورت خطی حجم فعال را زیاد می‌کند. افزایش فشار در یک حجم محدود و مشخص منجر به افزایش غلظت گاز در فضای بالای مایع شده و در نتیجه هیدروژن بیشتری در زمان مشخص وارد فاز مایع می‌شود. از طرف دیگر افزایش فشار در محدوده ۵ تا ۱۵ مگاپاسکال، منجر به کاهش ضریب هنری می‌گردد و این ضریب که با حلالیت گاز در مایع رابطه عکس دارد، منجر به زیادتر شدن هیدروژن محلول و دسترسی بیشتر میکروارگانیسم‌ها به این سوبسترای حیاتی می‌شود. اما افزایش فشار نیز همراه با محدودیت‌هایی است. از جمله این‌که هزینه ساخت بیوراکتور با ادوات فشار بالا بیشتر است. از طرفی دیگر، حلالیت بیشتر دی‌اکسید کربن در مایع را به همراه دارد که می‌تواند بر pH محلول و فعالیت متانوژن‌ها تأثیر بگذارد. ضمن این‌که میکروارگانیسم‌ها مقاومت‌های متفاوتی نسبت به تغییرات فشار دارند. افزایش دمای فرایند نیز مانند فشار تأثیر مثبتی بر حجم فعال می‌گذارد؛ اما اقتصاد فرایند می‌تواند تصمیم گیرنده نهایی حدود دمایی باشد. دماهای بالا از یک طرف نیاز به صرف هزینه زیادتر و از طرف دیگر ممکن است حیات میکروارگانیسم‌ها را در معرض خطر قرار دهد. با توجه به یافته‌های بهینه‌سازی با روش پاسخ سطح، بیشترین مقدار حجم فعال تحت شرایط دمای ۳۵۰ کلوین، فشار ۱۵ مگاپاسکال و نسبت ارتفاع به قطر ۰/۵ حاصل شد. البته لازم به ذکر است که انجام این فرایند در مخازن زیرزمینی نفت/گاز تا حد زیادی نسبت به فرایندهای انجام شده در سطح زمین مقرون به صرفه خواهد بود چرا که نیازی به صرف هزینه‌های کلان بابت ساخت راکتور فشار بالا یا پیش‌بینی کنترل‌های حساس دما نمی‌باشد. اما بررسی اقتصادی فرایند به مشخصات فنی ادوات مورد استفاده در خط تولید محدود نمی‌گردد، بلکه تأثیر پارامترهای

8. Luo G, Johansson S, Boe K, Xie L, Zhou Q, Angelidaki I. Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnol Bioeng.* 2012;109(4):1088-94.
9. Seifert A, Rittmann S, Herwig C. Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with *Methanothermobacter marburgensis*. *Applied Energy.* 2014;132:155-162.
10. Savvas S, Donnelly J, Patterson T, Chong ZS, Esteves SR. Biological methanation of CO<sub>2</sub> in a novel biofilm plug-flow reactor: A high rate and low parasitic energy process. *Applied Energy.* 2017;202:238-47.
11. Daglioglu ST, Karabey B, Ozdemir G, Azbar N. CO<sub>2</sub> utilization via a novel anaerobic bioprocess configuration with simulated gas mixture and real stack gas samples. *Environ Technol.* 2017;1-7.
12. Diaz I, Perez C, Alfaro N, Fdz-Polanco F. A feasibility study on the bioconversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> to biomethane by gas sparging through polymeric membranes. *Bioresour Technol.* 2015;185:246-53.
13. Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal.* 1974;20(3):611-5.
14. Schmelzer JW, Zanutto ED, Fokin VM. Pressure dependence of viscosity. *The Journal of chemical physics.* 2005;122(7):074511.
15. Fernández-Prini R, Alvarez JL, Harvey AH. Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at

بالارفتن هزینه‌های عملیاتی است. ضمن این که کمتر نمودن  $H/D$  نیز می‌تواند منجر به تغییر آرایش قرارگیری بیوراکتورها به صورت طبقاتی شود.

## Reference

1. Leu JY, Lin YH, Chang FL. Conversion of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> by methane-producing bacterium FJ10 under a pressurized condition. *Chemical Engineering Research and Design.* 2011;89(9):1879-90.
2. US EPA E. Inventory of US greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2016. Washington, DC, USA, EPA. 2018.
3. Oberthür S, Groen L. Explaining goal achievement in international negotiations: the EU and the Paris Agreement on climate change. *Journal of European Public Policy.* 2018;25(5):708-27.
4. Squalli J. Renewable energy ,coal as a baseload power source, and greenhouse gas emissions: Evidence from U.S. state-level data. *Energy.* 2017;127:479-88.
5. Zabranska J, Pokorna D. Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens. *Biotechnol Adv.* 2018;36(3):707-20.
6. Brooks KP, Hu J, Zhu H, Kee RJ. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science.* 2007;62(4):1161-70.
7. Inkeri E, Tynjälä T, Laari A, Hyppänen T. Dynamic one-dimensional model for biological methanation in a stirred tank reactor. *Applied Energy.* 2018;209:95-107.

methane production. Chemical  
Engineering Journal. 2016;290:490-8.

high temperatures. Journal of Physical  
and Chemical Reference Data.  
2003;32(2):903-16.

16. Leonzio G. Process analysis of  
biological Sabatier reaction for bio-