

تحلیل انرژی و انرژی سیستم نوین ریفرمینگ بخار آب بیوگاز خورشیدی برای تولید هیدروژن

مرتضی یاری*

هادی غائبی

سعید قوامی گرگری

استاد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده

در این مقاله، یک سیستم جدید ریفرمینگ بخار آب بیوگاز جهت تولید هیدروژن ارائه شده است. مخلوط بیوگاز شامل درصد زیادی متان و دی اکسیدکربن و مقادیر ناچیز گازهای دیگر می‌باشد. مدلسازی جامع ترمودینامیکی (انرژی و انرژی) بر روی سیستم پیشنهادی صورت گرفته است. تأثیر پارامترهای مختلف سیستم از قبیل دما و نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و انرژی کل سیستم انجام شده است. نتایج نشان دادند که با افزایش دمای واکنش ریفرمینگ بخار آب انجام شده در راکتور در یک نسبت مولی ثابت دی‌اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز، میزان تولید هیدروژن و بازده انرژی و انرژی کل سیستم افزایش می‌یابد. علاوه بر این با افزایش نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز در دماهای بالا باعث کاهش تولید هیدروژن به ازای هر مول متان شده و در نتیجه بازده انرژی و انرژی کل سیستم کاهش یافته است. همچنین بیشترین بازده انرژی و انرژی کل سیستم در شرایطی که میزان تولید هیدروژن بیشینه است، به ترتیب برابر ۵۲٪ و ۴۲٪ حاصل شده است.

واژه‌های کلیدی: ریفرمینگ بخار آب، بیوگاز، تولید هیدروژن، انرژی، انرژی.

Energy and Exergy Analysis of a Novel Biogas Steam Reforming System for Hydrogen Production using Solar Energy

M. Yari

Department of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

H. Ghaebi

Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

S. Ghavami gargari

Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Abstract

In this paper, a novel biogas steam reforming system for producing hydrogen is presented. The mixture of biogas contains a large percentage of Methane, Carbon Dioxide and negligible amounts of other gases. A thermodynamic comprehensive modeling (energy and exergy) was done on the suggested system. The impact of various system parameters in the mixture of biogas such as; temperature, and molar ratio of carbon dioxide to methane is also done on the hydrogen production rate, energy and exergy efficiencies of the entire system. The results show that by increasing the temperature of the steam reforming reaction in reactor, in a constant molar ratio of carbon dioxide to methane in the mixture of biogas, hydrogen production rate and energy and exergy efficiencies are increased. Moreover, increasing the molar ratio of carbon dioxide to methane in the biogas combination at high temperatures, resulted a decrease in hydrogen production per mole of methane and so the energy and exergy efficiencies of the entire system (decreased). As well as the most energy and exergy efficiencies of the whole in the case of hydrogen production is maximum, achieved to 52% and 42%; respectively.

Keywords: Steam reforming, Biogas, Hydrogen production, Energy, Exergy.

پراکاربردترین منبع انرژی تجدیدپذیر، می‌تواند به جای منابع سوخت-های فسیلی برای تولید توان و هیدروژن استفاده کرد که نقش مهمی در به حداقل رساندن گرمایش جهان دارد [۵،۶]. بیوگاز می‌تواند از تخمیر و تجزیه بی‌هوازی بیوماس از مواد مختلف آلی حاصل شود، که دارای ۶۰ تا ۷۰ درصد حجمی متان و ۳۰ تا ۴۰ درصد حجمی دی-اکسیدکربن مقادیر ناچیز گازهای دیگر مانند هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن، مونواکسیدکربن و سولفید هیدروژن می‌باشد [۷]. همچنین به دلیل وجود درصد زیاد حجمی دی‌اکسیدکربن و متان (گازهای گلخانه-ای) در بیوگاز، می‌تواند آن را به طور مؤثر توسط انواع فرآیندهای ریفرمینگ، تبدیل به هیدروژن کرد [۸،۶]. در بین انواع فرآیندهای

۱-مقدمه

هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک برای تولید انرژی‌های سازگار با محیط زیست در نظر گرفته شده است که به طور عمده در صنایع نیروگاهی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱،۲]. علاوه بر این می‌تواند به طور مؤثر در سیستم‌های پیل سوختی با اثرات ناچیز گلخانه‌ای، تبدیل به الکتریسیته شود. [۳،۴]. امروزه هیدروژن می‌تواند از طریق منابع سوخت‌های فسیلی، فرآیندهای ریفرمینگ هیدروکربن‌ها و الکترولیز آب تولید شود اما به دلیل محدودیت منابع فسیلی و همچنین تغییرات شرایط آب و هوایی به علت نشر دی‌اکسیدکربن و سایر آلاینده‌ها، استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر و پاک مورد توجه قرار گرفته شده است [۵]. بدین منظور، از بیوگاز به عنوان یکی از

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: myari@tabrizu.ac.ir

ریفرمینگ، از قبیل اکسیداسیون جزئی^۱، ریفرمینگ اتوترمال^۲ و ریفرمینگ بخار آب^۳، میزان تولید بیشتر هیدروژن در فرآیند ریفرمینگ بخار آب در مقایسه با دیگر فرایندها بیشتر می‌باشد [۹].

تحلیل هم‌زمان انرژی و انرژی به طور جامع در سیستم‌های ریفرمینگ بخار آب بیوگاز می‌تواند ایده مناسبی جهت افزایش عملکرد و همچنین افزایش تولید هیدروژن در این نوع سیستم‌ها باشد [۱۰]. با توجه به قانون اول ترمودینامیک، تحلیل انرژی سیستم، مقدار انرژی مورد نیاز به شکل کار و گرما را برای شروع فرآیند محاسبه کرده و قادر به تعیین انجام پذیر بودن و یا انجام ناپذیر بودن واکنش نمی‌باشد. تحلیل انرژی سیستم ابزاری سودمند است که می‌تواند کیفیت انرژی در دسترس را بررسی کرده و عوامل بازگشت ناپذیری سیستم از قبیل واکنش‌های شیمیایی، اختلاط، انتقال گرما در اثر اختلاف دمای محدود تعیین و همچنین با تحلیل انرژی، تخریب انرژی اجزای مختلف سیستم شناسایی شده و با فراهم کردن شرایط ترمودینامیکی مناسب می‌توان این اتلافات را کاهش، از منابع انرژی بیشترین استفاده را داشته و در نتیجه می‌توان کارایی سیستم را بهبود بخشید [۱۱].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های قابل توجهی در زمینه تولید هیدروژن از انواع فرایندهای ریفرمینگ بیوگاز صورت گرفته است [۱۶-۱۵]. جانگ‌الکس و لی [۱۲] فرآیند ریفرمینگ بیوگاز جهت تولید هیدروژن در یک راکتور نوع لانه زنبوری را بررسی کردند، نتایج نشان داد که با افزایش دما، درصد تبدیل متان و میزان تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. کپییتی و همکاران [۱۳] با طراحی راکتور ریفرمینگ بخار آب بیوگاز، در محدوده‌ی دمایی ۷۰۰-۹۰۰ °C هم به طور آزمایشگاهی و هم به صورت تئوری، اثر دما و همچنین نسبت مولی بخار آب به کربن بین (۵-۱) را مطالعه کردند آن‌ها نیز به این نتیجه رسیدند که با افزایش دما و نسبت مولی بخار آب به کربن، میزان تولید هیدروژن بیشتر شده و در دمای ۹۰۰ °C و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۳، کسر مولی هیدروژن ۰/۴۵ می‌باشد. حجاجی و همکاران [۱۴] در یک تحقیق، با پیشنهاد یک سیستم ریفرمینگ بیوگاز، اثر زیست-محیطی تولید هیدروژن و همچنین اثر پارامترهای مختلف از قبیل دما و نسبت مولی بخار آب به کربن بر روی بازده انرژی کل سیستم و روی میزان تولید هیدروژن بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که شرایط بهینه که در آن بازده انرژی کل سیستم (۰/۷۳) و میزان تولید هیدروژن بیشینه است، در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۳ می‌باشد. احمد و همکاران [۱۵] نیز به صورت پارامتریک اثر دما (۶۵۰-۵۹۰ °C) و نسبت مولی بخار آب به کربن (۳/۸۶-۱/۲۸) و نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان (۱/۵-۰/۵) در فرآیند ریفرمینگ بخار آب بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن و سایر ترکیبات تعادلی و درصد تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن انجام دادند نتایج نشان داد که با افزایش دما ماکزیمم درصد تبدیل متان و دی-اکسیدکربن در دمای ۶۸۵ °C $S_c = 1.32$ و نسبت مولی دی-اکسیدکربن به متان برابر ۰/۹۸) به ترتیب برابر ۹۴٪ و ۱/۹٪ همچنین تغییر نسبت مولی دی‌اکسید کربن به متان اثرات کمی بر میزان تولید

هیدروژن دارد. ژو و همکاران [۱۶] در تحقیقی دیگر، اثر تغییرات نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی سیستم، درصد تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن ارزیابی کردند و این نتیجه حاصل شد که با افزایش این نسبت، درصد تبدیل دی‌اکسیدکربن بیشتر و درصد تبدیل متان کاهش یافته در نتیجه میزان تولید هیدروژن کمتر شده و تغییرات ناچیزی بر روی بازده انرژی کل سیستم حاصل دارد. ایزکوادپرو و همکاران [۱۷] تولید هیدروژن از طریق فرایندهای ریفرمینگ بخار آب و اکسیداسیون جزئی در دو سیستم راکتور معمولی و میکرو مورد بررسی قرار دادند، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که برای هر دو واکنش ریفرمینگ، با افزایش دما میزان تولید هیدروژن بیشتر شده اما درصد افزایش هیدروژن در فرآیند ریفرمینگ بخار آب بیشتر است. روی و همکاران [۱۸] در یک تحقیقی اثر دمای (۱۱۷۳-۹۲۳ K) نسبت مولی بخار آب به کربن (۲-۱)، در واکنش ریفرمینگ بخار آب بیوگاز را بررسی کردند، و به این نتیجه رسیدند که در دمای ۱۰۲۳ K، فشار ۱ bar و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۱/۵، شرایط بهینه برای بیشینه تولید هیدروژن حاصل می‌شود. کوخت و همکاران [۱۹] با ارائه سیستمی، تحلیل انرژی و انرژی ریفرمینگ زیست توده برای تولید هیدروژن مطالعه کرده و نشان دادند بیشترین بازده انرژی و انرژی کل سیستم به ترتیب برابر ۲۲٪ و ۱۹٪ می‌باشد. در تحقیقی نیکو خوش‌تینت و امینه [۲۰] تحلیل ترمودینامیکی فرآیند ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن متان از لحاظ تشکیل کربن جامد مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که در دماهای بالای ۱۰۷۳ K، تشکیل کربن کمتر و میزان تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. آیدین‌اوغلو [۲۱] ترکیب دو فرآیند ریفرمینگ دی-اکسیدکربن و ریفرمینگ بخار آب متان را مورد ارزیابی قرار دادند، نتایج نشان داد که واکنش هم‌زمان این دو فرآیند ریفرمینگ باعث افزایش میزان تولید هیدروژن و کاهش تشکیل کربن جامد می‌شود. چینا و همکاران [۲۲] تحلیل ترمودینامیکی فرآیند ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن متان را در فشارهای بالا بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش فشار در واکنش‌های ریفرمینگ درصد تبدیل متان و در نتیجه میزان تولید هیدروژن کاهش می‌یابد. سیمپسون و لوتز [۲۳] نیز با ارائه یک سیستم، تحلیل انرژی ریفرمینگ بخار آب متان برای تولید هیدروژن انجام داده و اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی، انرژی و تخریب انرژی اجزای سیستم ارزیابی کردند، نتایج نشان داد، میزان تولید هیدروژن با افزایش دما تا ۹۰۴ K بیشتر شده و تخریب انرژی بیشتری در ریفرم حاصل می‌شود. مهر و همکاران [۲۴] تحلیل ترمودینامیکی و انرژی اکتونومیک (اقتصادی)، ریفرمینگ بیوگاز به عنوان خوراک برای پیل‌های سوختی جامد با تأکید بر بازچرخش آند و کاتد مورد ارزیابی قرار دادند. هیلوت و همکاران [۲۵] نیز در مطالعه تجربی، ریفرمینگ بخار آب متان از فرآیند گاز سازی بیوماس در محدوده دماهای بالا بین (۱۲۰۰ K-۱۸۰۰ K) بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که در دمای‌های بالاتر از ۱۷۰۰ K، متان به طور کامل ریفرم شده و تبدیل به هیدروژن می‌شود. در تحقیقی دیگر قروومن و همکاران [۲۶] فرآیند ریفرمینگ بخار آب متان در نسبت‌های مولی پایین بخار آب به کربن بین ۰/۴-۰/۱، دمای ۴۵۰-۵۰۰ °C و فشار اتمسفر ارزیابی کرده و نتایج آنها نشان داد که برای نسبت‌های مولی کمتر بخار آب به کربن به منبع گرمایی خارجی

¹ Partial oxidation

² Auto thermal reforming

³ Steam reforming

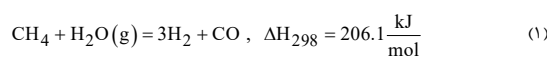
پیش گرم شده و جریان بخار اشباع (۵ و ۲) در مخلوط کننده با هم مخلوط شده و در رکپراتور با استفاده از دمای بالای محصولات واکنش ریفرمینگ دوباره گرم شده (جریان ۸) تا شرایط لازم برای انجام واکنش شیمیایی ریفرمینگ در راکتور آماده شود. همچنین به دلیل انجام واکنش ریفرمینگ بخار آب بیوگاز در دمای بالا، از یک منبع خورشیدی برای تأمین گرمای واکنش استفاده می‌شود [۳۰] که مدلسازی واکنش‌های انجام شده در راکتور در بخش‌های بعدی ارائه خواهد شد. در ادامه توصیف سیستم شکل ۱، در راکتور انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. سپس جریان گازهای خروجی واکنش در راکتور که شامل ترکیب‌های شیمیایی هیدروژن، کربن مونو اکسید، دی‌اکسید کربن، متان و بخار آب بوده همان طوری که گفته شده برای استفاده بهینه از گرمای بالای این جریان (۸)، برای پیش گرم کردن مخلوط بیوگاز و بخار آب ورودی سیستم استفاده می‌شوند. جریان گازهای خنک شده که دارای کسر مولی بیشتر هیدروژن نسبت به سایر ترکیب‌ها بوده (۱۱) برای تولید هیدروژن مورد نیاز، در رادیاتور نیز مقداری از گرمای خود را از دست می‌دهد و در نهایت توسط فرآیندهای خالص‌سازی، هیدروژن (جریان ۱۳) را می‌توان از گاز سنتز جدا کرده و به عنوان خوراک در فرآیند تولید الکتریسیته از پیل‌های سوختی و سایر سیستم‌ها مورد استفاده قرار داد.

۳-مدلسازی ترمودینامیکی

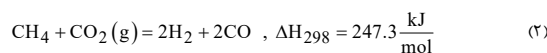
در این مقاله، ابتدا واکنش‌های انجام شده در راکتور مدلسازی شده ، سپس مدلسازی ترمودینامیکی، معادلات موازنه جرم، انرژی و انرژی سیستم مورد نظر ارائه شده است. از نرم افزار EES به عنوان ابزار اصلی در تمامی محاسبات استفاده می‌شود.

۳-۱-مدلسازی واکنش‌های شیمیایی انجام شده راکتور

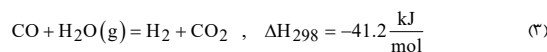
به طور کلی فرآیند ریفرمینگ بخار آب بیوگاز که در راکتور انجام می‌شود، می‌تواند ترکیب کلی واکنش‌های تعادلی زیر باشد [۳۳-۳۱].
واکنش ریفرمینگ بخار متان (SMR):



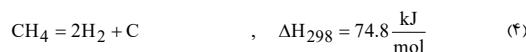
واکنش ریفرمینگ دی‌اکسید کربن متان (CMR):



واکنش شیفت گاز آب (Water Gas Shift (WGS) Reaction):



واکنش تجزیه متان (Methane Decomposition Reaction):



هر دو واکنش (SMR) و (CMR) به شدت گرماگیر بوده به همین دلیل منبع گرمای مناسبی برای انجام واکنش لازم است که در این مقاله از طریقی یک منبع خورشیدی گرمای واکنش تأمین می‌شود [۳۰]. واکنش شیفت گاز آب (WGS) هم گرماده بوده و در دماهای پایین (۶۰۰-۵۰۰ K) مناسب می‌باشد [۳۴]. محدودیت اصلی واکنش CMR، امکان تشکیل کربن (در واکنش تجزیه متان) و نیاز به منبع دمایی

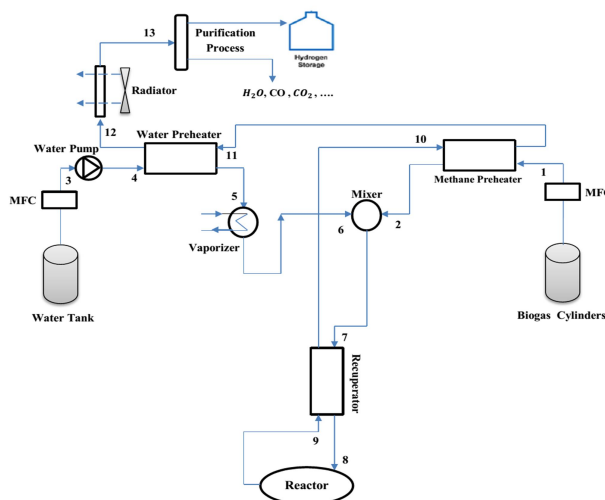
با توان کمتر نیاز بوده و همچنین با افزایش دما در نسبت‌های مولی پایین، تشکیل کربن کمتر شده که تاثیر مثبتی بر روی میزان تولید هیدروژن دارد. جانگ و همکاران [۲۷] به مطالعه اثر ترکیب فرایندهای ریفرمینگ بخار آب و کربن دی‌اکسید متان در نسبت های مولی مختلف کربن دی‌اکسید و بخار آب به متان و نسبت مولی کربن دی-اکسید کربن به بخار آب در محدوده دمایی بین (۵۰۰-۱۰۰۰°C) پرداختند و به این نتیجه رسیدند که در دمای حداقل ۸۵۰°C و نسبت مولی بخار آب و کربن به متان بیشتر از ۱/۲ و نسبت مولی کربن دی-اکسید به بخار (۱:۱/۲)، شرایط مناسبی برای تولید گاز سنتز و همچنین عدم تشکیل کربن وجود دارد. در یک مطالعه دیگر، آنزلمو و همکاران [۲۸] فرایند ریفرمینگ بخار آب گاز طبیعی جهت تولید هیدروژن در یک راکتور غشایی پالادیم در محدوده دما و فشارهای پایین را بررسی کرده و نتایج آنها نشان داد که بهترین عملکرد این راکتور در دمای ۴۰۰°C و فشار ۳۰۰ Kpa که برای این شرایط واکنش درصد تبدیل متان ۸۴٪ و درصد تولید هیدروژن ۸۲٪ حاصل شده است. تسای و همکاران [۲۹] نیز فرایند ریفرمینگ داخلی بخار آب متان در یک پیل سوختی اکسید جامد با استفاده از بازیابی بخار آب درآند را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که در دمای‌های بالاتر از ۷۵۰°C و نسبت مولی اکسیژن به کربن بالاتر از ۱/۲، بیشتر از ۹۰٪ متان تبدیل شده است.

به طور کلی در گذشته [۱۸،۱۵،۱۴] پژوهش‌های جامعی درباره اثر پارامترهای مختلف ترمودینامیکی در ریفرمینگ بخار آب بیوگاز بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و انرژی این سیستم‌ها انجام نشده است. در این تحقیق، تحلیل جامع انرژی و انرژی با استفاده از سیستم ارائه شده برای فرآیند ریفرمینگ بخار آب بیوگاز خورشیدی، جهت تولید هیدروژن، بررسی شده است. اهداف عمده این تحقیق عبارتند از:

- ارائه یک سیستم جدید برای تولید هیدروژن از فرآیند ریفرمینگ بخار آب بیوگاز با بکارگیری انرژی خورشیدی
- مدلسازی جامع ترمودینامیکی سیستم پیشنهادی
- تحلیل انرژی سیستم پیشنهادی
- مطالعه پارامتری جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف از قبیل دما و نسبت مولی دی‌اکسید کربن به متان در مخلوط بیوگاز بر روی عملکرد سیستم

۲-توصیف سیستم

شکل ۱، طرحواره از سیستم ریفرمینگ بخار آب بیوگاز خورشیدی در نظر گرفته شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. هدف این سیستم تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار آب بیوگاز می‌باشد. در این شکل، مخلوط بیوگاز (جریان ۱) از یک طرف به سیستم وارد و از طرف دیگر بخار آب (جریان ۳) از طریق پمپ و کنترل کننده‌های دبی جرمی برای کنترل نسبت مولی بخار آب به کربن و دی‌اکسید کربن به متان و دبی کلی جریان، وارد فرآیند می‌شوند. بیوگاز موجود در مخزن ذخیره (جریان ۱)، توسط جریان گازهای خروجی ریفرمینگ بخار آب (جریان ۹) در مبادله‌کن گرما پیش گرم شده و از طرفی بخار آب نیز (جریان ۳) با استفاده از گرمای همان جریان گازهای (جریان ۱۰) پیش گرم شده و در تبخیر کننده به صورت بخار اشباع در می‌آید. جریان‌های



شکل ۱- سیستم ریفرمینگ بخار آب بیوگاز خورشیدی

جزء i که مقدار آن در دماهای بالا و فشار پایین تقریباً ۱ است. با فرض $\varphi_i = 1$ و با جایگذاری معادلات (۸ و ۷) در رابطه (۵)، انرژی کلی آزاد گیبس به صورت زیر در می‌آید:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot (\mu_i^\circ + R_{univ} T \ln \left(\frac{y_i \cdot P}{P^\circ} \right)) \quad (9)$$

در صورتی که در حالت تعادل شیمیایی فاز جامدی مانند کربن نیز در محصولات واکنش باشند، چون مواد جامد فشار بخار ندارند برای تعیین پتانسیل شیمیایی این مواد (کربن) به صورت زیر انجام می‌شود:

$$\mu_c = \mu_c^\circ = \bar{g}_c^\circ = \bar{h}_c^\circ - T \bar{s}_c^\circ \quad (10)$$

با جای گذاری معادله (۱۰) در (۹)، انرژی کلی آزاد گیبس با داشتن فاز جامد کربن به صورت زیر در می‌آید:

$$G = \sum_{i=1}^{NC-1} n_i \cdot (\mu_i^\circ + R_{univ} T \ln \left(\frac{y_i \cdot P}{P^\circ} \right)) + n_c \mu_c^\circ \quad (11)$$

که n_c تعداد مول‌های کربن در حالت تعادل و μ_c° پتانسیل شیمیایی کربن در حالت استاندارد است.

برای بدست آوردن ترکیب‌های شیمیایی در حالت تعادل با استفاده کمیته‌سازی انرژی گیبس، از روش ضرایب لاگرانژ در این مقاله استفاده شده است. مزیت این روش این است که دیگر نیازی به دانستن واکنش‌های در حال تعادل نیست فقط کافی است ترکیب مواد در حالت تعادل معلوم باشند، قدرت همگرایی خوبی دارد و هیچ محدودیتی در زیاد بودن تعداد واکنش‌های تعادلی ندارد و برای دماهای پایین زیر 700K نیز به کار می‌رود [۳۷]. همچنین چون در حالت تعادل، انرژی آزاد گیبس به کمترین مقدار خود می‌رسد، بنابراین در حالت کلی با استفاده از روش لاگرانژ، کمیته انرژی آزاد گیبس در حالت تعادل به شکل زیر بیان می‌شود [۳۸]:

بالایی برای انجام واکنش می‌باشد [۱۷]. بنابراین برای افزایش میزان تولید هیدروژن و کاهش تشکیل کربن نیاز به بهینه‌سازی نسبت مولی بخار آب به کربن و دمای واکنش می‌باشد [۶، ۳۵].

۲-۳- کمیته‌سازی انرژی آزاد گیبس

به طور مرسوم، در سیستم‌هایی که در آن واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد، برای بدست آوردن کسر مولی ترکیبات شیمیایی در حالت تعادل از کمیته‌سازی انرژی آزاد گیبس استفاده می‌شود [۱۴]. چون در حالت تعادل شیمیایی انرژی کلی آزاد گیبس به حداقل مقدار خود می‌رسد. انرژی کلی آزاد گیبس یک سیستم در دما و فشار معینی به صورت زیر بیان می‌شود [۳۶]:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot \mu_i \quad (5)$$

که n_i تعداد مول‌های تعادلی و μ_i پتانسیل شیمیایی برای جزء i که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R_{univ} T \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (6)$$

μ_i° پتانسیل شیمیایی جزء i نیز در دمای T و فشار استاندارد که برابر با انرژی آزاد گیبس مولی است، به صورت زیر بیان می‌شود (نماد 0 بیانگر حالت استاندارد است):

$$\mu_i^\circ = \bar{g}_i^\circ = \bar{h}_i^\circ - T \bar{s}_i^\circ \quad (7)$$

f_i° فوگاسیته جزء i در حالت مرجع که در حالت گازی برابر P° (فشارگاز استاندارد) و f_i فوگاسیته جزء i در مخلوط در حالت گازی که از معادله زیر بدست می‌آید:

$$f_i = \varphi_i \cdot y_i \cdot P \quad (8)$$

که y_i کسر مولی جزء i در حالت تعادل و φ_i ضریب فوگاسیته

$$\eta_{\text{energy,system}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot \overline{\text{LHV}}_{\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{biogas}} \cdot \overline{\text{LHV}}_{\text{biogas}} + \dot{Q}_{\text{Reactor}} + \dot{Q}_{\text{Vap}} + \dot{W}_{\text{Pump}}} \quad (20)$$

\dot{n}_{H_2} دبی مولی هیدروژن تولیدی (جریان ۱۳) ارزش حرارتی پایین هیدروژن [۵] و \dot{n}_{biogas} دبی مول اولیه مخلوط بیوگاز جریان ۱ (مخلوطی از دی‌اکسیدکربن و متان) $\overline{\text{LHV}}_{\text{biogas}}$ ارزش حرارتی پایین بیوگاز [۵]، مقدار گرمای لازم برای واکنش انجام شده در راکتور، \dot{Q}_{Vap} مقدار گرمای لازم برای تبخیر آب در Vaporizer و \dot{W}_{Pump} کار لازم برای پمپ کردن بخار آب ورودی سیستم می‌باشند.

۳-۳-۲- آنالیز انرژی

انرژی هر جریانی بیشینه کاری نظری قابل حصول از آن جریان است در شرایطی که آن جریان فقط با محیط تبادل گرما داشته و به فشار و دمای محیط آورده شود، با صرف نظر کردن از انرژی های جنبشی و پتانسیل جریان، انرژی فیزیکی و شیمیایی جریانی به ترتیب از معادله (۲۱) و (۲۲) بدست آورده شده است [۱۱].

$$\dot{E}_x^{\text{ph}} = [\dot{h} - h_0 - T_0(s - s_0)] \quad (21)$$

انرژی شیمیایی:

$$\dot{E}_x^{\text{ch}} = \dot{m}_i [x_i (ex_i^{\text{ch}} - RT_0 \ln x_i)] \quad (22)$$

که 0، مربوط به شرایط محیطی است. همچنین x_i کسر مولی ماده مورد نظر در ترکیب و ex_i^{ch} انرژی شیمیایی استاندارد هر جز می-باشد. مقادیر انرژی شیمیایی استاندارد مخصوص از مرجع [۴۰] تعیین می‌شود.

نرخ انرژی کل به صورت زیر خواهد بود:

$$\dot{E}_{x_{\text{tot}}}^{\text{ph}} = \dot{E}_x^{\text{ph}} + \dot{E}_x^{\text{ch}} \quad (23)$$

با اعمال موازنه انرژی برای هر جز سیستم، نرخ تخریب انرژی آن جز بدست می آید:

$$\dot{E}_{x_F} = \dot{E}_{x_P} + \dot{E}_{x_D} \quad (24)$$

\dot{E}_{x_F} ، \dot{E}_{x_P} و \dot{E}_{x_D} به ترتیب مربوط به نرخ انرژی سوخت، محصول و تخریب هر جز از سیستم است. بازده انرژی هر جز می‌تواند به صورت نسبت انرژی محصول به انرژی سوخت تعریف شود [۱۱]:

$$\eta_{\text{exergetic},i} = \frac{\dot{E}_{x_{\text{Product}}}}{\dot{E}_{x_{\text{Fuel}}}} \quad (25)$$

همچنین انرژی ناشی از انتقال گرمای در راکتور و تبخیر کننده به صورت زیر است [۳۹]:

$$\dot{E}_{x_{Q,\text{Reactor}}} = \dot{Q}_{\text{Reactor}} \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{Solar source}}} \right) \quad (26)$$

$$\sum_{i=1}^{NC-1} n_i (\mu_i^\circ + R_{\text{univ}} T \ln \left(\frac{y_i P}{P^\circ} \right)) + \sum_k \lambda_k a_{ik} + n_c \mu_c^\circ = 0 \quad (12)$$

که λ_k ضریب لاگرانژ می‌باشد. در کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس محدودیت‌های زیر باید برقرار باشد، مقدار مول مواد مثبت باشد:

$$n_i \geq 0 \quad i = 1, \dots, NC \quad (13)$$

NC تعداد جزءهای در حال تعادل می‌باشد. تعداد اتم‌های هر جزء شیمیایی طبق بقای جرمی در تعادل ثابت می‌ماند طبق معادله زیر:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad k = 1, \dots, NE \quad (14)$$

NE تعداد المان‌ها (اتم‌ها) در حال تعادل می‌باشد.

۳-۳-۳- تحلیل انرژی و انرژی سیستم ریفرمینگ بخار آب

بیوگاز خورشیدی

برای تعیین میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان از روابط (۱۷) استفاده شده است [۱۸].

نسبت مولی بخار آب به کربن در ابتدای واکنش:

$$S_c (\text{Ratio}) = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_4}} \right)_{\text{in}} \quad (15)$$

نسبت مولی دی‌اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز:

$$\text{Carbone dioxide to Methane Molar ratio} = \left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CH}_4}} \right)_{\text{in}} \quad (16)$$

میزان تولید هیدروژن به ازای هر مول متان:

$$\text{Product Hydrogen } (y_{\text{H}_2}) = \left(\frac{(n_{\text{H}_2})_{\text{out}}}{(n_{\text{CH}_4})_{\text{in}}} \right) \quad (17)$$

که $(n_{\text{H}_2})_{\text{out}}$ ، مول هیدروژن خروجی از واکنش ریفرمینگ و $(n_{\text{CH}_4})_{\text{in}}$ ، مول متان ورودی در مخلوط بیوگاز می‌باشند.

۳-۳-۱- موازنه جرم، انرژی

با فرض شرایط پایا برای هر حجم کنترل نشان داده در سیستم شکل ۱، موازنه جرم و انرژی برای هر یک از اجزای سیستم به صورت زیر خواهد بود [۱۱]:

موازنه جرم:

$$\sum_i \dot{m}_i = \sum_o \dot{m}_o \quad (18)$$

موازنه انرژی:

$$\sum_i \dot{E}_{\text{in}} = \sum_o \dot{E}_{\text{Out}} \quad (19)$$

که \dot{E}_{in} ، مقدار انرژی ورودی و \dot{E}_{Out} مقدار انرژی خروجی به حجم کنترل می‌باشند.

سیستم کلی:

بازده انرژی سیستم کلی برای تولید هیدروژن به شکل زیر بیان می‌شود [۳۹]:

جدول ۱- روابط استفاده شده در تحلیل قانون اول و دوم سیستم ریفرمیگ بخار بیوگاز خورشیدی

موازنه انرژی	موازنه انرژی	حجم کنترل
$\dot{E}x_{tot[1]} + \dot{E}x_{tot[10]} = \dot{E}x_{tot[11]} + \dot{E}x_{tot[2]} + \dot{E}x_{D,Methane\ preheater}$	$\dot{m}_1(h_1 - h_2) = \dot{m}_{10}(h_{11} - h_{10})$	Methane preheater
$\dot{E}x_{tot[4]} + \dot{E}x_{tot[11]} = \dot{E}x_{tot[5]} + \dot{E}x_{tot[12]} + \dot{E}x_{D,Water\ preheater}$	$\dot{m}_4(h_4 - h_5) = \dot{m}_{10}(h_{12} - h_{11})$	Water pre heater
$\dot{E}x_{tot[3]} + \dot{W}_{Pump} = \dot{E}x_{tot[4]} + \dot{E}x_{D,Pump}$	$\dot{W}_{Pump} = \dot{m}_3(h_4 - h_3)$	pump
$\dot{E}x_{tot[5]} + \dot{E}x_{Q,Vap} = \dot{E}x_{tot[6]} + \dot{E}x_{D,Vaporizer}$	$\dot{Q}_{vap} = \dot{m}_4(h_6 - h_5)$	Vaporizer
$\dot{E}x_{tot[2]} + \dot{E}x_{tot[6]} = \dot{E}x_{tot[7]} + \dot{E}x_{D,Mixer}$	$\dot{m}_2 \cdot h_2 + \dot{m}_6 \cdot h_6 = \dot{m}_7 \cdot h_7$	Mixer
$\dot{E}x_{tot[7]} + \dot{E}x_{tot[9]} = \dot{E}x_{tot[8]} + \dot{E}x_{tot[10]} + \dot{E}x_{D,Recuperator}$	$\dot{m}_7(h_7 - h_8) = \dot{m}_9(h_{10} - h_9)$	Recuperator
$\dot{E}x_{tot[8]} + \dot{E}x_{Q,Reactor} = \dot{E}x_{tot[9]} + \dot{E}x_{D,Reactor}$	$\dot{Q}_{Reactor} = \dot{m}_8(h_9 - h_8)$	Reactor
$\dot{E}x_{tot[12]} = \dot{E}x_{Q,Radiator} - \dot{E}x_{tot[13]} + \dot{E}x_{D,Radiator}$	$\dot{Q}_{Radiator} = \dot{m}_{12}(h_{13} - h_{12})$	Radiator

تحلیل انرژی و انرژی سیستم یون ریفرمیگ بخار بیوگاز ...

۴-۲- فرضیات و اطلاعات ورودی سیستم

ترکیب مخلوط بیوگاز ورودی که برای تحلیل سیستم ریفرمیگ بیوگاز خورشیدی استفاده می‌شود، شامل ۶۵ درصد متان و ۳۵ درصد دی‌اکسید کربن می‌باشد. سایر اطلاعات ورودی سیستم در جدول ۳

خلاصه شده است. فرضیات در نظر گرفته شده برای تحلیل انرژی سیستم به صورت زیر است:

- کلیه اجزای سیستم در شرایط پایا کار کرده و از اتلاف حرارت، انرژی جنبشی و پتانسیل و افت فشار برای کلیه اجزاء صرف نظر می‌شود.
- نسبت فشار در پمپ (r_p) برابر ۲ در نظر گرفته می‌شود.
- از تغییرات انرژی شیمیایی در پیش گرم‌کن‌ها، مخلوط کننده و تبخیر کننده صرف نظر می‌شود.

۴-۳- نتایج تحلیل انرژی و انرژی کل سیستم

با استفاده از مقادیر ورودی در نظر گرفته شده در جدول ۳، سیستم ریفرمیگ بیوگاز خورشیدی در نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۲ و دی‌اکسید کربن به متان برابر ۰/۵ تحلیل شده و خواص ترمودینامیکی نقاط مختلف سیستم در جدول ۴ خلاصه شده است. همچنین در جدول ۵ نوع ترکیبات و کسر مولی جریان‌ها در نقاط مختلف سیستم تعیین شده است. در ادامه بررسی و تحلیل انرژی سیستم ریفرمیگ بیوگاز خورشیدی نشان داده شده در شکل ۱، جهت نشان داده عملکرد هریک از اجزاء سیستم (حجم کنترل) بازده انرژی برای کلیه اجزاء تعیین شده و نیز جهت شناسایی عوامل ناکارآمد و بهبود کل سیستم، میزان تخریب انرژی اجزای سیستم به صورت دیاگرام گراسمن نشان داده شده است. در جدول ۶، بازده انرژی برای تمامی اجزاء سیستم در دما و فشار راکتور به ترتیب ۹۸۰ K، ۶۹۸/۵Kpa و نسبت مولی بخار آب به کربن برابر ۲ و نسبت دی‌اکسید کربن به متان برابر ۰/۵ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۶، بازده انرژی پمپ به دلیل اختلاف دمای کمتر جریان ورودی و خروجی در آن و همچنین کار مصرفی کمتر، بیشترین و بازده انرژی راکتور کمترین می‌باشد.

$$\dot{E}x_{Q,vap} = \dot{Q}_{vap} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (27)$$

در روابط فوق T_{Solar source} و T به ترتیب دمای منبع خورشیدی در راکتور و دمای منبع خارجی در تبخیر کننده می‌باشد. همچنین انرژی ورودی مخلوط بیوگاز، آب از روابط زیر بدست می‌آید.

$$\dot{E}x_{biogas} = \dot{m}_{biogas} \cdot \dot{E}x_{tot[1]} \quad (28)$$

$$\dot{E}x_{water} = \dot{m}_{water} \cdot \dot{E}x_{tot[3]} \quad (29)$$

به این ترتیب بازده انرژی کل سیستم از رابطه (۳۰) بدست می‌آید:

بازده انرژی سیستم [۳۹]:

$$\eta_{exergy,system} = \frac{\dot{E}x_{H_2}}{\dot{E}x_{biogas} + \dot{E}x_{water} + \dot{E}x_{Q,Reactor} + \dot{E}x_{Q,vap} + \dot{W}_p} \quad (30)$$

کل انرژی هیدروژن در خروجی سیستم (جریان ۱۲)، انرژی ورودی بیوگاز و آب (جریان های ۳، ۱) و انرژی ورودی ناشی انتقال گرما در راکتور و تبخیر کننده می‌باشد. در جدول ۱ کلیه روابط انرژی و انرژی برای همه حجم کنترل‌ها خلاصه شده است.

۴-۴- بحث و بررسی نتایج

۴-۱- اعتبار سنجی نتایج

در این بخش، نتایج بدست آمده در این مدل‌سازی در دماهای مختلف، برای درصد تبدیل متان و دی‌اکسید کربن و میزان تولید هیدروژن با مرجع [۱۵] در جدول ۲ اعتبارسنجی شده است. نتایج نشان دهنده انطباق خوبی بین پارامترهای محاسبه شده در کار حاضر و مراجع معتبر دارد.

جدول ۲- اعتبارسنجی نتایج تاثیر دما بر روی درصد تبدیل متان ودی اکسید کربن و میزان تولید هیدروژن به ازای واحد مول متان

الف) مدل حاضر (ب) مرجع [۱۵]

دما(°C)	۶۰۰			۶۲۵			۶۵۰			۶۷۵		
	نتایج	(الف)	(ب)	درصد اختلاف (%)	(الف)	(ب)	درصد اختلاف (%)	(الف)	(ب)	درصد اختلاف (%)	(الف)	(ب)
درصد تبدیل %CH ₄	۷۴,۷۸	۷۳,۱	۲,۳۴	۸۳,۸۵	۸۲,۴	۱,۷۲	۹۱,۸	۹۱,۲	۰,۶۵	۹۴,۷	۹۴,۵	۰,۲۲
درصد تبدیل %CO ₂	-۱۵,۴۶	-۱۵,۷۲	۱,۶۸	-۱۰,۵۹	-۱۱,۲	۵,۴۶	-۵,۴۷	-۵,۴۱	۱,۰۹	-۰,۸۶	-۰,۹۱	۵,۸۱
میزان تولید هیدروژن $\left(\frac{\text{mol}_{\text{out}}-\text{H}_2}{\text{mol}_{\text{in}}-\text{CH}_4}\right)$	۲,۳۹	۲,۳۵	۱,۶۷	۲,۶۱	۲,۵۹	۰,۷۷	۲,۷۶	۲,۷۹	۱,۰۸	۲,۸۴	۲,۸۳	۰,۳۵

۴-۵- مطالعه پارمتری

از عوامل مؤثر بر سیستم ریفرمینگ بیوگاز خورشیدی، دمای واکنش و نسبت مولی دی اکسیدکربن به متان در مخلوط بیوگاز می- باشد که بر روی میزان تولید هیدروژن، بازده انرژی و انرژی کل سیستم اثر می گذارد. در شکل ۳، اثر تغییر نسبت مولی دی اکسیدکربن به متان از ۰,۵ تا ۱,۵ در دماهای مختلف و نسبت مولی بخار آب به متان $S_C = 2$ در فشار ۱ bar را نشان می دهد. با تغییر این نسبت در دماهای پایین تر از ۹۰۰ K تغییر چندانی در مول هیدروژن تولیدی مشاهده نمی شود و با افزایش این نسبت در دماهای بالاتر از ۹۰۰K مول هیدروژن تولیدی تغییر می کند و این تغییر در دماهای بالا را می- توان به این صورت توجیه کرد که با توجه به گرماگیر بودن واکنش (SMR) و (CMR) و در نتیجه افزایش دمای واکنش میزان تولید هیدروژن تغییر می کند. در نسبت های مولی کمتر، مول متان بیشتری با توجه به معادله (۲)(CMR) در واکنش با دی اکسیدکربن شرکت کرده و در نتیجه با افزایش نسبت دی اکسیدکربن به متان به دلیل کمتر بودن مول متان در مخلوط بیوگاز میزان تولید هیدروژن کمتر می شود و در شکل ۳، در دمای ۱۰۲۵K میزان تولید هیدروژن به مقدار بیشینه خود برابر ۲,۹ مول می رسد، به دلیل اینکه در دماهای بالاتر از این دما با توجه به گرماده بودن واکنش WGS معادله (۳)، تعادل در جهت واکنش دهنده ها پیش رفته و میزان تولید هیدروژن کاهش می یابد. در نتیجه در دماهای مختلف به ازای نسبت مولی دی اکسیدکربن به متان برابر ۰,۵، میزان تولید هیدروژن بیشترین است.

در شکل های ۴ و ۵ اثر تغییر نسبت مولی دی اکسیدکربن به متان بین ۰,۵ تا ۱,۵، در مخلوط بیوگاز بر روی بازده انرژی و انرژی کل سیستم برای دماهای مختلف و $S_C = 2$ در فشار راکتور ۱ bar بررسی می شود. با توجه به شکل ۴، با افزایش نسبت مولی دی اکسیدکربن به متان در دماهای پایین تر از ۹۰۰K، همان طوری که قبلاً گفته (شکل ۳) میزان تولید هیدروژن کمتر بوده، در نتیجه تغییر چندانی در بازده انرژی کل سیستم مشاهده نمی شود. اما در دماهای بالا با افزایش این نسبت

همچنین در شکل ۲ به منظور نشان دادن استفاده از انرژی ورودی و تخریب آن و بدست آوردن انرژی محصول هیدروژن از دیاگرام گراسمن استفاده شده است. مشاهده می شود که انرژی تلف شده در راکتور بیشترین سهم را در انرژی تلف شده کل سیستم دارد. در راکتور به دلیل انتقال گرما از منبع خورشیدی و همچنین انجام واکنش های شیمیایی فرایند ریفرمینگ بخار آب بیوگاز و

جدول ۳- اطلاعات ورودی برای تحلیل سیستم

پارامتر	مقدار
ترکیب مخلوط بیوگاز [۱۵]	۳۵ % CO ₂ - ۶۵ % CH ₄
دمای واکنش ریفرمینگ بخار آب بیوگاز (°C)	۸۰۰
فشار واکنش راکتور (bar) [۴۱]	۶۸۹,۵
نسبت مولی بخار آب به کربن (S _C) [۴۱]	۲
نسبت مولی دی اکسید کربن به متان [۱۶]	۰,۵
توان گرمایی لازم برای راکتور (KW)	۱۰۰۰
بازده ایزنتروپیک پمپ [۳۹]	۰,۸۵
نسبت مولی بخار آب به کربن (S _C)	۲
حداقل اختلاف دمای در پیش گرمکن ها و راکتور (°C)	۲۰

از آنجا که فرایند تبادل گرما و واکنش های شیمیایی توأم با تولید آنتروپی می باشد، بنابراین موجب افزایش انرژی تلف شده می شود. انرژی تلف شده در پمپ نیز به دلیل کار مصرفی کمتر، کمترین سهم را در انرژی تلف شده اجزاء دارد. با توجه به دیاگرام، حدود ۱۰٪ از انرژی ورودی مربوط به انرژی محصول هیدروژن می باشد.

جدول ۴- خواص ترمودینامیکی و دبی جرمی محاسبه شده برای نقاط مختلف سیستم ریفرمیگ بیوگاز خورشیدی

جریان	دما (°C)	فشار (Kpa)	دبی جرمی (m) (Kg/s)	آنالتی (H) (KW)	آنترپی (S) (KJ/K. sec)	اگرژی فیزیکی (KW) $\dot{E}x^{ph}$	اگرژی شیمیایی (KW) $\dot{E}x^{ch}$	اگرژی کل (KW) $\dot{E}x^{tot}$
۱	۲۵	۶۹۸٫۵	۰٫۰۷۷۸	-۳۶۱٫۷	-۰٫۰۷۸۶	۲۳٫۳۸	۴۰٫۳۳	۴۰٫۵۶
۲	۱۴۵	۶۹۸٫۵	۰٫۰۷۷۸	-۳۳۹٫۱	-۰٫۰۱۵۰۶	۲۷٫۰۸	۴۰٫۳۳	۴۰٫۶۰
۳	۲۵	۳۵۰	۰٫۱۷۴۷	-۲۳۴۵	۱٫۷۱	۰	۸٫۸۲۷	۸٫۸۲۷
۴	۲۵٫۳	۶۹۸٫۵	۰٫۱۷۴۷	-۲۳۴۵	۱٫۸۳	۰٫۰۰۰۴۹	۸٫۸۲۷	۸٫۸۲۷
۵	۱۲۵٫۳	۶۹۸٫۵	۰٫۱۷۴۷	-۲۳۱۲	۱٫۷۷	۵۰٫۶۶	۸٫۸۲۷	۵۶٫۳۹
۶	۱۶۴٫۴	۶۹۸٫۵	۰٫۱۷۴۷	-۲۲۹۹	۱٫۸۰	۵۴٫۳۹	۸٫۸۲۷	۶۳٫۱۲
۷	۱۵۸٫۵	۶۹۸٫۵	۰٫۲۵۲۵	-۲۶۳۸	۲٫۶۹۳	۸۴٫۹	۴۱۲۰	۴۲۰۵
۸	۶۶۰	۶۹۸٫۵	۰٫۲۵۲۵	-۲۳۱۸	۳٫۱۷۶	۲۶۱٫۱	۴۱۲۰	۴۳۸۲
۹	۷۱۰٫۲	۶۹۸٫۵	۰٫۲۵۲۵	-۱۳۱۸	۴٫۱۵۷	۳۶۱٫۷	۴۷۲۸	۵۰۹۰
۱۰	۲۹۴٫۷	۶۹۸٫۵	۰٫۲۵۲۵	-۱۶۳۷	۳٫۷۳۶	۱۷۶٫۹	۴۷۲۸	۴۸۹۶
۱۱	۱۶۵	۶۹۸٫۵	۰٫۲۵۲۵	-۱۷۳۲	۳٫۵۴۶	۱۲۹٫۵	۴۷۲۸	۴۸۵۸
۱۲	۱۱۹٫۵	۶۹۸٫۵	۰٫۲۵۲۵	-۱۷۶۵	۳٫۴۶۶	۱۲۰٫۲	۴۷۲۸	۴۸۴۹
۱۳	۴۵	۶۹۸٫۵	۰٫۲۵۲۵	-۱۸۱۸	۳٫۳۱۶	۱۱۱٫۸	۴۷۲۸	۴۸۴۰

تحلیل انرژی و اگرژی سیستم پویا ریفرمیگ بخار آب بیوگاز...

جدول ۶- بازده اگرژی هریک از اجزای سیستم

بازده اگرژی (٪)	اجزا (حجم کنترل)
۰٫۹۴۲	پیش گرمکن متان
۰٫۹۵۱	پیش گرمکن آب
۰٫۹۸۵	پمپ
۰٫۸۵۴	تبخیرکننده
۰٫۹۰۳	رکبراتور
۰٫۷۵۶	راکتور

بازده انرژی تغییر می‌کند. و این تغییر به دلیل آن است که با افزایش دما به توجه به معادله (۱) و (۲)، شرایط دمایی مناسب انجام واکنش ریفرمیگ بخار آب بیوگاز فراهم شده و مول هیدروژن بیشتری تولید می‌شود و متناسب با آن بازده انرژی سیستم افزایش می‌یابد. افزایش بیش از حد دما تأثیر منفی بر روی میزان تولید هیدروژن داشته و در نتیجه بازده انرژی کل سیستم کاهش می‌یابد. در شکل ۵، روند مشابهی برای تغییر بازده اگرژی کل سیستم در اثر تغییر این نسبت مشاهده می‌شود.

جدول ۵- نوع ترکیبات جریان‌ها در نقاط مختلف سیستم

جریان و ترکیبات	Molar Fraction (مولی)				
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
بیوگاز ۱-۲		۰٫۶۵		۰٫۳۵	
بخار آب ۳-۶					۱٫۰
واکنش دهنده ۷-۸		۰٫۲۶		۰٫۱۳۳	۰٫۶
محصولات ۹-۱۳	۰٫۵۱	۰٫۰۰۶	۰٫۱۷	۰٫۰۸۲	۰٫۲۲



شکل ۲- دیاگرام گراسمن

۶-نتنننن نرن

در این نرننن، نرنلن انرنی و انرنرنی سنیسرن رنفرمننن بنارآب بنوگان نورشننن نهن نولنن هننروژن بررنی شن. همننن انرن پارمنرهان مخننن سنیسرن ان قننل دنم، فشار، نسبن مولی بنارآب به کرن و نسبن مولی دن اکسننن کرن به منان در مملوون بنوگان بر روی میزان نولنن هننروژن، بازده انرنی و انرنرنی کل سنیسرن مورن ارزنابن قرار داده شن. نناون مهمن که در این نرنننن ناصل شده به صورن زرن نلاصه شده اسن :

- انرنرنی نلف شده در راکنور بنشرنن سهن را در انرنرنی نلف شده کل سنیسرن دارد.

- بنشرنن میزان نولنن هننروژن در این سنیسرن مورن بررنی، در سرنابن که $S_C = 2$ و نسبن مولی دن اکسننن کرن به منان برابر 0.5 ، دنم 1035 K و فشار 1 bar می باشنن، $2/9$ مول به ازای هر مول منان بوسن آمد.

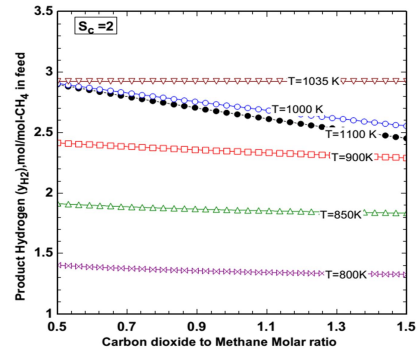
- برای بهرنن نالن سنیسرن، بنشرنن بازده انرنی و انرنرنی کل سنیسرن به نرننن برابر 52% و 42% ناصل شده اسن.

- با انرنش دنم و اننن در نك نسبن مولی نابل بنارآب به کرن و نسبن مولی نابل کرن دن اکسننن کرن به منان در مملوون بنوگان در فشار اتمسفر، ابنا میزان نولنن هننروژن به مقنار بنشنه نود رسنه و انرنش نیش از نل دنم انرنن منن بر روی میزان نولنن هننروژن دارد. همننن با انرنش نسبن مولی بنارآب به کرن در نك دنم معنن، نولنن هننروژن بنشرن می شون. رونن مشابهن بر انرن نرننر دنم و نسبن مولی بنار آب به کرن، بر روی بازده انرنی و انرنرنی کل سنیسرن ناصل شده اسن.

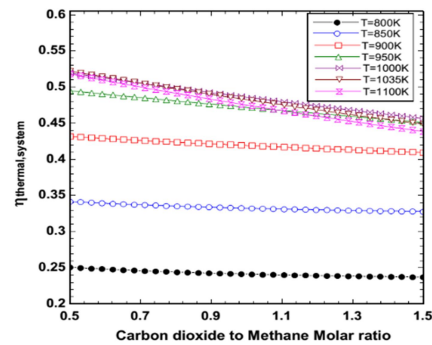
- با انرنش نسبن مولی دن اکسننن کرن به منان در مملوون بنوگان در دنمهان نابنن نرننر نرننن در میزان نولنن هننروژن، بازده انرنی و انرنرنی ناصل نشده اسن و در دنمهان بالا نرننر این نسبن، باعن کاهش نولنن هننروژن به ازای هر مول منان و در نرنننن بازده انرنی و انرنرنی کل سنیسرن کاهش می یابن.

۷-مرانن

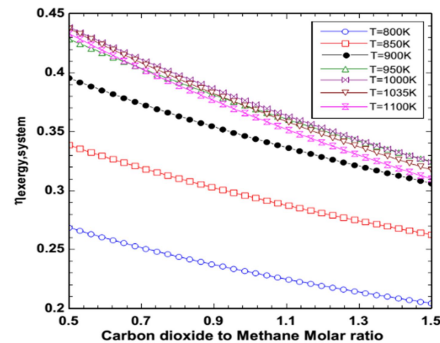
- [1] Balat M., Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 33, pp. 4013–4029, 2008.
- [2] Winter C. J., Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 1–52, 2009.
- [3] Dincer I., Hydrogen and Fuel Cell Systems, Advanced Power Generation Systems, pp. 143–198, 2014.
- [4] Kang J.S., Kim D.H, Lee S.D., Hong S.I., Moon D.J., Nickel-based tri-reforming catalyst for the production of synthesis gas, Appl. Catal., vol. 332, pp.153–158, 2007.
- [5] Braga L.B., Silveira J.L., Evaristo S.M., Tuna C., Machin E.B., Pedrosa D.T., Hydrogen production by biogas steam reforming: a technical, economic and ecological analysis, Ren Sust Energy Rev, vol. 28, pp. 6166–6173, 2013.
- [6] Kolbitsch P., Pfeifer C., Hofbauer H., "Catalytic steam reforming of model biogas", Fuel, vol. 87, pp. 701–706, 2008.
- [7] Edelman W., Biogas production and usage Energy from biomass: basic principles, technologies and processes, Springer, Germany, 2001.



شکل ۳- انرن نسبن مولی دن اکسننن کرن به منان بر میزان نولنن هننروژن به ازای هر مول منان در دنمهان مخننن و فشار 1 bar



شکل ۴- انرن نسبن مولی دن اکسننن کرن به منان بر روی بازده انرنی کل سنیسرن در دنمهان مخننن و $S_C = 2$ و فشار 1 bar



شکل ۵- انرن نسبن مولی کرن دن اکسننن کرن به منان بر روی بازده انرنرنی کل سنیسرن در دنمهان مخننن و $S_C = 2$ و فشار 1 bar

با این نفاون که در دنمهان مخننن، با انرنش نسبن مولی دن اکسننن کرن به منان بازه نرننر بازده انرنرنی بنشرن از بازده انرنی کل سنیسرن می باشن. بنشرنن بازده انرنی و انرنرنی در نسبن مولی دن اکسننن کرن به منان برابر 0.5 و در دنم 1035 K به نرننن برابر 0.52 و 0.42 بوسن می آون.

- [25] Hiblot H., Ziegler-Devin I., Fournet R., Glaude P.A., Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 18329-18338, 2016.
- [26] Grobmann K., Treiber P., Karl J., Steam methane reforming at low S/C ratios for power-to-gas applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 1-9, 2016.
- [27] Jang W.J., Jeong D.W., Shim J.O., Kim H. M., Roh H.S., Son I. H., Lee S. J., Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application, *Int. J. Applied Energy*, vol. 173, pp. 81-90, 2016.
- [28] Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S., Natural gas steam reforming reaction at low temperature and pressure conditions for hydrogen production via Pd/PSS membrane reactor, *Int. J. Membrane Science*, vol. 522, pp. 343-350, 2017.
- [29] Tsai T.I., Troskialina L., Majewski A., Steinberger-Wilkens R., Methane internal reforming in solid oxide fuel cells with anode off-gas recirculation, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 553-561, 2016.
- [30] Rathod V. P., Shete J., and Bhal P.V., Experimental investigation on biogas reforming to hydrogen rich syngas production using solar energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 132-138, 2016.
- [31] Galvagno A., Chiodo V., Urbani F., and Freni F., Biogas as hydrogen source for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp.3913-3920, 2013.
- [32] Jakobsen J.G., Jorgensen T.L., Chorkendorff I., and Sehested J., Steam and CO₂ reforming of methane over a Ru/ZrO₂ catalyst, *Appl Catal A Gen*, vol. 377, pp.158-166, 2010.
- [33] Guzzi L., and Erdohelyi A., *Catalysis for alternative energy generation*, Springer, New York, 2012.
- [34] Rahimpour M.R., Dehnavi M.R., Allahgholipour F., Iranshahi D., and Jorjani S.M., Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: a review, *Appl Energy*, vol.99, pp.496-512, 2012.
- [35] Gangadharan P., Kanchi K.C., and Lou H.H., Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane, *Chem Eng Res Des*, vol.90, pp. 1956-1968, 2012.
- [36] Sun S., Yan W., Sun P., and Chen J., Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production, *Energy*, vol. 44, pp. 911-924, 2012.
- [37] Klein S., and Nellis G., *Thermodynamics*, Cambridge University press, New York, 2012.
- [38] Wang W., and Cao Y., Hydrogen production via sorption enhanced steam reforming of butanol: Thermodynamic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 2887-2895, 2011.
- [39] Rabbani M., and Dincer I., Energetic and exergetic assessments of glycerol steam reforming in a combined power plant for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1-8, 2015.
- [40] Szargut J., Morris D.R., and Steward F.R., *Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes*, Hemisphere, New York, 1988.
- [41] R. Wegeng, Diver R., and Humble P. Second law analysis of a solar methane reforming system, *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1248-1258, 2014.
- [8] Alves H.J., Bley C.J., Niklevicz R.R., Frigo E.P., Frigo M.S., CoimbraArau C.H., Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 521-525, 2013.
- [9] Udengaard N.R., Hydrogen production by steam reforming of hydrocarbons, *Am Chem Soc Div Fuel Chem*, vol. 49, pp. 1-6, 2004.
- [10] Gutierrez Ortiz F.J., Ollero P., Serrera A., and Galera S., "An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 209-226, 2012.
- [11] Bejan A., Tsatsaronis G., Moran M., *Thermal design and optimization*, John Wiley & Ny, Inc., New York, 1996.
- [12] Chang Alex C.C., and Lee K.Y., Biogas reforming by the honeycomb reactor for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 1-8, 2015.
- [13] Cipiti F., Barbera O., Briguglio N., Giacoppo G., Italiano C., and Vita A., Design of a biogas steam reforming reactor: A modeling and experimental approach, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 1-7, 2016.
- [14] Hajjaji N., Martinez S., Trably E., Steyer J.P., and Helias A., Life cycle assessment of hydrogen production from biogas reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 6064-6075, 2016.
- [15] Ahmed Sh., Lee Sh. H.D., and Ferrandon M. S., Catalytic reforming of biogas: Effects of feed composition and operating conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1-11, 2014.
- [16] Zhu X., Li K., Liu J.L., Li X.S., and Zhu A.M., Effect of CO₂/CH₄ ratio on biogas reforming with added O₂ through an unique spark-shade plasma, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 1-7, 2014.
- [17] Izquierdaro U., Barrio V.L., Lago N., Requies J., Cambra J.F., Gumez M.B., and Arias P.L., Biogas steam and oxidative reforming processes for synthesis gas and hydrogen production in conventional and micro reactor reaction systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp.13829-13842, 2012.
- [18] Roy P. S., Raju A. S.K., and Kim K., Influence of S/C ratio and temperature on steam reforming of model biogas over a metal-foam-coated Pd-Rh/(CeZrO₂-Al₂O₃) catalyst, *Fuel*, vol. 139, pp. 314-320, 2015.
- [19] Cohce M.K., Dincer I., and Rosen M.A., Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system, *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 8466-8474, 2011.
- [20] Khoaitinat Nikoo M., and Amina N.A.S., Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 678-691, 2011.
- [21] Aydinoglu S., Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 12821-12828, 2010.
- [22] Cheina R.Y., Chenb Y.C., Yuc C.T., and Chungd J.N., Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 26, pp. 617-629, 2015.
- [23] Simpson A. P., and Lutz A. E., Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4811-4820, 2007.
- [24] Mehr A.S., Mahmoudi S.M.S., Yari M., and Chitsaz A., Thermodynamic and exergoeconomic analysis of biogas fed solid oxide fuel cell power plants emphasizing on anode and cathode recycling: A comparative study, *Energy Conversion and Management*, vol. 105, pp. 596-606, 2015.