

بررسی تولید هیدروژن با استفاده از فرآیند ریفرمینگ بخار آب با متان در حضور کاتالیزور نیکل در دماهای متوسط

علی صابری مقدم*، محمد زارع چاوشی، علی نوذری، مجید شیخی نارانی، وحید خبری و محمدمهدی بحری رشت آبادی
مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۲۷

چکیده

در این پژوهش، تولید هیدروژن با استفاده از فرآیند ریفرمینگ بخار با متان بررسی شده است. هیدروژن، به دلیل کاربردهای وسیع و نقش مهمش در آینده به عنوان سوخت، ماده‌ای ارزشمند است. ریفرمینگ بخار با متان از رایج‌ترین و مهم‌ترین فرآیندهای تولید هیدروژن است که در دماهای $700-900^{\circ}\text{C}$ در صنایع مختلف انجام می‌شود. دمای بالای فرآیند مشکلاتی مانند سینترینگ کاتالیست، افزایش هزینه‌ها، تشکیل کک روی کاتالیست و افزایش نگرانی‌های ایمنی را به وجود می‌آورد. در این تحقیق برای بررسی علل کاهش تولید هیدروژن در دماهای متوسط، از کاتالیست رایج این فرآیند (Ni/ Al_2O_3) در دماهای متوسط ($450-650^{\circ}\text{C}$ درجه سانتی‌گراد) استفاده شد. با گذشت زمان، تبدیل متان ابتدا روندی صعودی داشت و بعد از یک زمان مشخص به شدت افت کرد (در دمای 600°C بعد از ۲۱۰ دقیقه و در دمای 650°C بعد از ۲۷۵ دقیقه). پیک‌های موجود در آنالیز XRD، اکسید شدن کاتالیزور را حین فرآیند نشان دادند. در زمان پایداری کاتالیزور، تبدیل متان و کسر مولی هیدروژن در دمای 650°C ، به ترتیب ۹۹ درصد و ۸۰ درصد به دست آمد. با افزایش نسبت بخار به متان ۶-۲/۵، مقدار تبدیل متان و کسر مولی هیدروژن افزایش و انتخاب‌پذیری CO کاهش یافت. در دماهای متوسط نیکل توان تولید هیدروژن به روش ریفرمینگ بخار با متان را دارد، ولی به دلیل غیرفعال شدن کاتالیزور، انجام پیوسته، این فرآیند ممکن نیست.

کلمات کلیدی: ریفرمینگ متان با بخار، سوخت هیدروژن، کاتالیزور نیکل، تبدیل متان، اکسیداسیون نیکل.

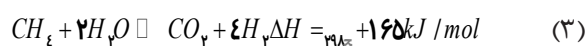
مقدمه

چوب و سپس نفت، پروپان و متان سوخت‌هایی بودند که از گذشته تاکنون استفاده شده‌اند. با گذشت زمان، مولکول‌های مواد سوختی به سمت کوچک‌تر شدن، خطی شدن کربن و افزایش خلوص هیدروژن پیش رفته‌اند. مصرف سوخت در آینده به سمت هیدروژن خواهد رفت که قابلیت زیادی برای حل مشکلات زیست‌محیطی را دارد.

تامین سوخت همیشه یکی از دغدغه‌های اصلی بشر بوده است. تاریخچه مصرف سوخت روند استفاده از مواد پاک‌تر به عنوان سوخت را نشان می‌دهد.

آلومیناست. کاتالیست معمولاً به شکل استوانه‌هایی به قطر ۱۰-۲۰ mm با یک یا چند مجرا در راستای شعاعی است. در صنعت، واکنش در محدوده دمایی ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و در محدوده فشار ۴۰-۵ bar انجام می‌شود. تبدیل تعادلی واکنش در فشار پایین بهتر است، ولی فشار عملیاتی را معمولاً تجهیزات پایین‌دستی واحد تعیین می‌کنند. همچنین حجم تجهیزات با افزایش فشار کاهش می‌یابد که از نظر اقتصادی بسیار مهم است [۵].

ریفرمینگ متان با بخار آب شامل سه واکنش برگشت‌پذیر است که دو واکنش به شدت گرماگیر و یک واکنش گرمازا هستند. روابط (۱) تا (۳) واکنش‌های این فرآیند را نشان می‌دهند [۶]:



نکته قابل توجه این است که گاز دی‌اکسیدکربن فقط از واکنش تبدیل آب-گاز تولید نمی‌شود (واکنش ۲)، بلکه مستقیماً از واکنش متان نیز به وجود می‌آید (واکنش ۳). در حقیقت واکنش (۳) واقعاً انجام می‌شود و فقط مجموع دو واکنش اول نیست. این موضوع در برخی مقالات در نظر گرفته نمی‌شود [۷] و [۸]. با توجه به آنتالپی این واکنش‌ها، هر چه دما بیش‌تر شود، واکنش‌های (۱) و (۳) و هر چه دما کم‌تر شود، واکنش (۲) در راکتور ریفرمینگ مستعد انجام‌اند. به دلیل گرماگیر بودن واکنش اول، افزایش دما برای تبدیل متان مفید است. همچنین چون در این واکنش حجم افزایش می‌یابد، بهتر است فشار پایین باشد. برخلاف واکنش اول، در واکنش دوم بهتر است دما کم باشد و فشار نیز تأثیری ندارد (تعداد مول واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها یکسان است). افزایش درصد بخار آب باعث افزایش تبدیل متان می‌شود، ولی هزینه‌های مربوط به بخش تولید بخار و احتمال مسمویت با اکسیداسیون نیکل افزایش می‌یابد. عملاً نسبت بخار به کربن

سوختن هیدروژن با اکسیژن در موتور احتراق یا در سلول سوختی^۱ انرژی تولید می‌کند و تنها آب به عنوان محصول جانبی فرآیند آزاد می‌شود و موادی مانند CO ، CO_2 ، NO_x ، SO_x و O_3 در محیط زیست منتشر نمی‌شوند [۱ و ۲].

کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی برای حفظ سلامتی انسان‌ها و محیط زیست بسیار ضروری و در واقع شرط ادامه حیات در آینده، حذف استفاده از سوخت‌های فسیلی است. به دلیل رشد جمعیت و صنایع، نیاز به انرژی پیوسته افزایش می‌یابد و هیچ جای‌گزین فوری برای سوخت‌های فسیلی وجود ندارد. در حال حاضر بیش از ۹۰ درصد هیدروژن مصرفی نیز از فرآیندهای مربوط به سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود [۱]، بنابراین سوخت‌های فسیلی را نمی‌توان به سرعت از چرخه انرژی حذف کرد. حل این مشکل با فهمیدن نحوه استفاده از سوخت‌های فسیلی، که به اهداف اقتصادی و محیط‌زیستی نزدیک است، میسر می‌شود. در واقع تولید هیدروژن با استفاده از سوخت‌های فسیلی با فرآیندهای مناسب می‌تواند ارزش افزوده زیادی ایجاد کند و اثرات نامطلوب استفاده مستقیم از سوخت‌های فسیلی را تا حدی کاهش دهد. چندین سال است که ریفرمینگ هیدروکربن‌ها با بخار آب فرآیند اصلی تولید هیدروژن و گاز سنتز است [۳]. در بین تمام منابع موجود برای تولید هیدروژن، متان به دلیل فراوان بودن، پاک بودن (درصد بالای هیدروژن در مولکول) و سهولت تبدیل به هیدروژن به شکلی گسترده استفاده شده است. متان از فرآیندهایی مانند گوگردزایی، حذف هالیدها و پیش‌ریفرمینگ گاز طبیعی به دست می‌آید. ریفرمینگ بخار آب با متان روی کاتالیست نیکل برپایه آلومینا یکی از متعارف‌ترین فرآیندهای تولید هیدروژن و گاز سنتز است [۴].

کاتالیست متعارف برای فرآیند ریفرمینگ متان شامل ۲۵-۱۰ درصد اکسید نیکل و ۷۵-۹۰ درصد

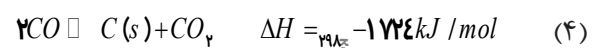
ندارد. ماتسومورا و ناکاموری پایه‌های مختلف را برای کاتالیزور نیکل در دمای 500°C آزمایش کردند [۱۱] و نتیجه گرفتند که کاتالیزور نیکل برپایه‌های آلومینا و سیلیکا در این دما غیرفعال است و برپایه زیرکونیوم فعالیت خوبی دارد. به عقیده دان و همکارانش اضافه کردن Au و CeO_2 به کاتالیزور نیکل، تولید هیدروژن را در دماهای کم‌تر از 600°C افزایش می‌دهد [۱۲]. نیوا و همکارانش گزارش کردند که ذرات ۳ تا ۶ نانومتری فلزات باعث ایجاد فعل و انفعالات زیادی با پایه می‌شوند [۱۳]. به گفته آنها کاتالیزورهای نانومتری Ni-Mg-Al و Ni-Zn-Al هم در برابر سینترینگ مقاوم‌اند و هم در دمای 600°C بسیار فعال هستند.

هدف این پژوهش بررسی عمل‌کرد کاتالیزور رایج فرآیند ریفرمینگ بخار با متان (نیکل برپایه آلومینا) در دماهای متوسط ($450-600^{\circ}\text{C}$) است. فهم علت‌های اصلی کاهش هیدروژن تولیدی در دماهای متوسط می‌تواند به تولید کاتالیزورهایی کمک کند که در برابر این علل مقاوم هستند. در این پژوهش پایداری کاتالیزور محاسبه و تبدیل متان و تولید هیدروژن با تغییر مشخصه‌های مختلف و نیز انتخاب‌پذیری کاتالیزور برای تبدیل مواد مختلف بررسی می‌شود. در واقع نوآوری این پژوهش شناخت علل غیر فعال شدن کاتالیزور فرآیند در دماهای متوسط است که در مقالات به آن کم‌تر توجه شده است.

مواد و روش‌ها

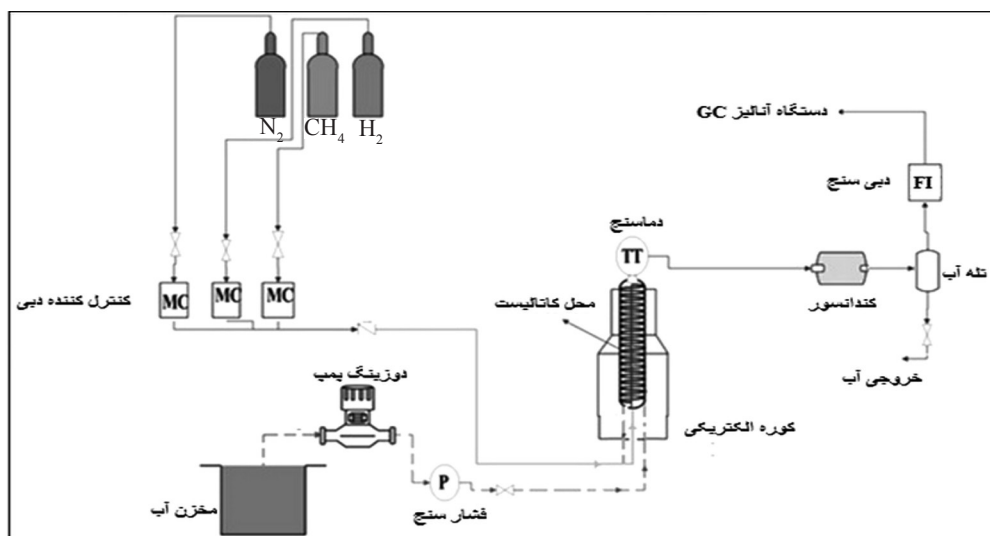
شکل ۱ نمایی از سیستم آزمایشگاهی ریفرمینگ بخار با متان را نشان می‌دهد. در این تحقیق تبدیل متان با بخار آب در حضور کاتالیزور نیکل برپایه آلومینا، ساخت شرکت نفت و گاز سرو، انجام شده است. بخش خوراک این فرآیند نیز شامل گازهای متان (با خلوص ۹۹/۹۵ درصد)، گاز هیدروژن (با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد) و نیتروژن (با خلوص ۹۹ درصد) است.

حدود ۳ در نظر گرفته می‌شود که به جلوگیری از تشکیل کک طی فرآیند می‌انجامد [۷]. هم‌زمان با انجام واکنش‌های اصلی (تبدیل متان و کربن مونواکسید، واکنش‌های (۱) تا (۳)، واکنش‌هایی ناخواسته که به تولید و رسوب کربن می‌انجامد نیز رخ می‌دهند. دو واکنش (۴) و (۵) از مهم‌ترین این واکنش‌ها هستند [۹]:



هر قدر دما بالاتر رود، مقدار تبدیل واکنش (۴) (واکنش گرمازا) کاهش و تبدیل واکنش (۵) (واکنش گرماگیر) افزایش می‌یابد؛ بنابراین به علت افزایش مقدار تبدیل متان به هیدروژن در دماهای بالا، دمای بالا برای این فرآیند ترجیح داده می‌شود. برای کاهش تبدیل واکنش (۵) مقدار بخار به متان در یک مقدار بهینه تنظیم می‌شود. دمای بالا مزایا و معایب خاص خود را دارد. مزایای آن در سیستم‌های رایج تبدیل بیش‌تر متان و کاهش احتمال مسمومیت گوگرد و اکسیداسیون فلز [۷] و معایب آن: (۱) افزایش احتمال سینترینگ؛ (۲) افزایش هزینه‌های اقتصادی (تولید بخار، مصرف زیاد سوخت و طراحی پیچیده کوره)؛ (۳) افزایش نگرانی‌ها درباره ایمنی فرآیند مخصوصاً در حضور هیدروژن و (۴) رسوب کربن هستند. یک راه حل جای‌گزین برای حل این مشکلات استفاده از کاتالیزورهایی است که در دمای $500-600^{\circ}\text{C}$ فعال هستند و دچار مسمومیت‌های رایج نمی‌شوند و واکنش تبدیل متان را نیز با حداقل تولید کربن انجام می‌دهند.

بله‌ادی و همکارانش کاتالیزور نیکل (۴ تا ۱۰ درصد وزنی) را برپایه La_2O_3 و ZrO_2 تولید و گزارش کردند که این کاتالیزور در دمای 700°C فعالیت زیاد و پایداری مناسب برای تبدیل متان دارد (تبدیل ۷۲-۸۸ درصد متان) [۱۰]. آنها ادعا کردند که به دلیل نوع کربن تشکیل‌شده در این دما و همچنین خصوصیات خودپایداری این کاتالیزور، مقدار زیاد کربن تشکیل‌شده تاثیری بر فعالیت کاتالیزور



شکل ۱ نمایی از سیستم طراحی شده برای ریفرمینگ بخار آب با متان.

برای کنترل دبی گاز ورودی به سیستم نیز از کنترل کننده جرمی (Alicat) استفاده شد. برای تولید بخار آب، مقدار مورد نظر جریان آب به کمک دوزینگ پمپ^۱ از پایین کوره به لوله‌ای مارپیچی در درون کوره وارد و بعد از تغییر فاز به بخار، در پایین کوره با خوراک گازی مخلوط شد. برای اختلاط مناسب و پیش گرم کردن خوراک، این جریان از بستر آلومینا به طول ۴۷ cm عبور کرد. جنس لوله‌های استفاده شده برای سیستم تولید بخار و راکتور کاتالیستی فولاد ضد زنگ ۳۱۶^۲ کم کربن و طول و قطر راکتور به ترتیب ۱۰ cm و ۱/۵ cm و کوره استفاده شده در این فرآیند نیز از نوع الکتریکی با قطر ورودی ۸ cm بود. برای کنترل دقیق دمای واکنش از یک ترموکوپل نوع K در منطقه واکنشی استفاده شد.

بعد از کوره نیز برای مایع کردن بخار آب موجود در محصول حاصل از ریفرمینگ، از یک مبدل پوسته-لوله استفاده و بعد از مبدل، با استفاده از یک تله آب، آب مایع شده در این محفظه جمع آوری شد. دبی خروجی با یک دبی سنسج بعد از تله آب اندازه گرفته شد. برای آنالیز محصول نهایی از کروماتوگراف گازی (GC، Agilent ۶۸۹۰) مجهز به آشکارساز TCD-FID با دو ستون پر شده مولکولارسیو ۵A و Pro-

برای کنترل دبی گاز ورودی به سیستم نیز از کنترل کننده جرمی (Alicat) استفاده شد. برای تولید بخار آب، مقدار مورد نظر جریان آب به کمک دوزینگ پمپ^۱ از پایین کوره به لوله‌ای مارپیچی در درون کوره وارد و بعد از تغییر فاز به بخار، در پایین کوره با خوراک گازی مخلوط شد. برای اختلاط مناسب و پیش گرم کردن خوراک، این جریان از بستر آلومینا به طول ۴۷ cm عبور کرد. جنس لوله‌های استفاده شده برای سیستم تولید بخار و راکتور کاتالیستی فولاد ضد زنگ ۳۱۶^۲ کم کربن و طول و قطر راکتور به ترتیب ۱۰ cm و ۱/۵ cm و کوره استفاده شده در این فرآیند نیز از نوع الکتریکی با قطر ورودی ۸ cm بود. برای کنترل دقیق دمای واکنش از یک ترموکوپل نوع K در منطقه واکنشی استفاده شد.

بعد از کوره نیز برای مایع کردن بخار آب موجود در محصول حاصل از ریفرمینگ، از یک مبدل پوسته-لوله استفاده و بعد از مبدل، با استفاده از یک تله آب، آب مایع شده در این محفظه جمع آوری شد. دبی خروجی با یک دبی سنسج بعد از تله آب اندازه گرفته شد. برای آنالیز محصول نهایی از کروماتوگراف گازی (GC، Agilent ۶۸۹۰) مجهز به آشکارساز TCD-FID با دو ستون پر شده مولکولارسیو ۵A و Pro-

1. Dosing Pump
2. Stainless Steel 316 L

نتایج و بحث

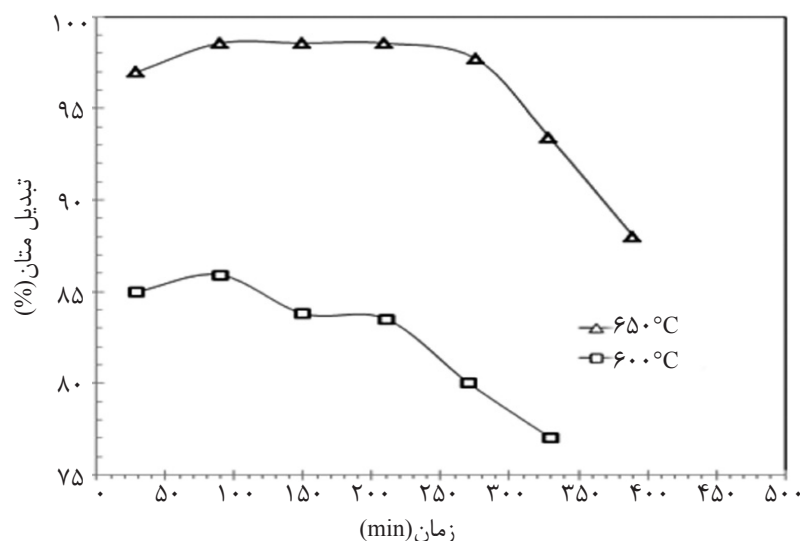
پایداری کاتالیست

برای ارزیابی غیرفعال شدن کاتالیست با زمان، آزمایش‌های پایداری کاتالیست انجام شدند. این آزمایش در دو دمای 600°C و 650°C صورت گرفت و مقدار تبدیل متان با گذشت زمان محاسبه شد. به جز دمای عملیاتی فرآیند، تمام شرایط از جمله مقدار کاتالیست، اندازه کاتالیست، فشار و مقدار دبی‌های ورودی برای هر دو آزمایش یکسان در نظر گرفته شدند. دبی ورودی گاز متان $152 \text{ cm}^3/\text{min}$ بود و دبی متان خروجی با استفاده از کروماتوگراف گازی و دبی‌سنج به دست آمد. با استفاده از رابطه (۶) مقدار تبدیل متان محاسبه شد:

$$X = \frac{(f_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - f_{\text{CH}_4}^{\text{out}}) \times 100}{f_{\text{CH}_4}^{\text{in}}} \quad (6)$$

f_{CH_4} ، نشان‌دهنده دبی جرمی متان است. نتایج حاصل از این آزمایش در شکل ۲ رسم شده‌اند. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش دما درصد تبدیل افزایش یافته که دلیل آن گرماگیر بودن واکنش (۱) است. در دمای 650°C بعد از ۲۷۵ دقیقه، تبدیل متان به شدت کاهش یافته است. در دمای 600°C ، این اتفاق بعد از زمان ۲۱۰ دقیقه رخ می‌دهد. برای تحلیل این موضوع، دلایل غیرفعال شدن کاتالیست بررسی شدند. چهار

عامل در مسموم و غیرفعال شدن کاتالیزور نیکل در فرآیند ریفرمینگ بخار آب با متان موثراند: (۱) سینترینگ؛ (۲) مسمومیت گوگرد؛ (۳) رسوب کربن در سطح کاتالیست و (۴) اکسیداسیون نیکل [۷]. سینترینگ عموماً در دماهای بالاتر از 0.5 Tm (دمای ذوب فلز به کلویین) اتفاق می‌افتد [۷]. دمای ذوب نیکل 1726 K است [۱۴]؛ بنابراین احتمال این که نیکل بر پایه آلومینا در این دو دما دچار سینترینگ کاتالیستی شده باشد ضعیف به نظر می‌رسد. گوگرد یکی از بدترین سم‌ها برای فرآیندهای ریفرمینگ کاتالیستی است. خوراک عاری از هر گونه ترکیبات گوگردی بوده، بنابراین غیرفعال شدن کاتالیست با گوگرد نیز رخ نداده است. با انتخاب مناسب نسبت بخار به متان احتمال رسوب کربن نیز کاهش می‌یابد [۷]. در آزمایش‌های مربوط به پایداری، نسبت بهینه ۳ انتخاب شد. در پژوهش‌های مختلف این نسبت بین ۴-۲/۵ تنظیم می‌شود [۱۵ و ۱۶]. درصد افزایش وزن کاتالیست قبل و بعد از فرآیند کم‌تر از ۱ درصد به دست آمد. که نشان می‌دهد تشکیل کک اندک بوده است. اکسیداسیون ذرات فلز در نسبت بالای بخار آب به کربن و در فعالیت کم کاتالیست ممکن است اتفاق افتد؛ مخصوصاً کاتالیزور نیکل تمایل بسیار به اکسید شدن دارد [۷].



شکل ۲ بررسی مقدار تبدیل کاتالیست $\text{Ni}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ در فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب در دو دمای 600°C و 650°C .

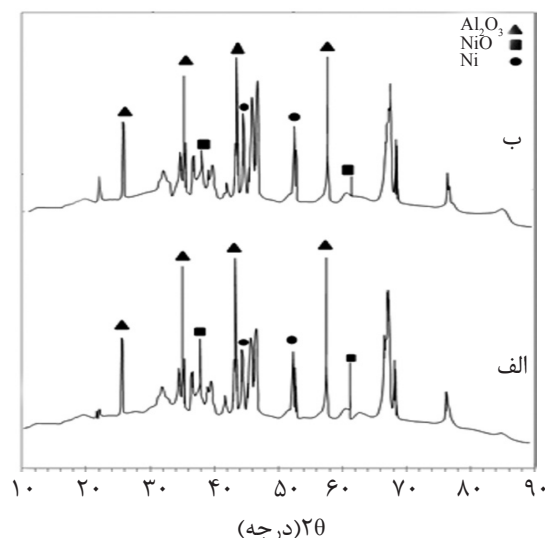
اصلی، و سپس به رسوب کک نسبت داد. بررسی اثر دما بر مقدار تبدیل متان و مقدار هیدروژن تولیدی در دماهای متوسط

در دماهای رایج برای فرآیند ریفرمینگ ($700-900^{\circ}\text{C}$)، با افزایش دما تبدیل افزایش می‌یابد. حد بالایی دما را شرایط عملیاتی و سینترینگ کاتالیست محدود می‌کنند [۱۸]. در این پژوهش دماهای متوسط ($450-650^{\circ}\text{C}$) مطالعه شدند. نمودار شکل ۴ درصد خلوص هیدروژن تولیدی و درصد تبدیل متان را بر حسب دما نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش دما مقدار خلوص هیدروژن افزایش یافته است. در واقع کاتالیزور توانایی تبدیل متان و تولید هیدروژن در این محدوده دمایی را دارد، ولی به دلیل غیرفعال شدن در این دما، پایداری اش مناسب نیست. تبدیل متان نیز تا ۹۹ درصد انجام شده است که با توجه به این که فشار اتمسفری است منطقی به نظر می‌رسد.

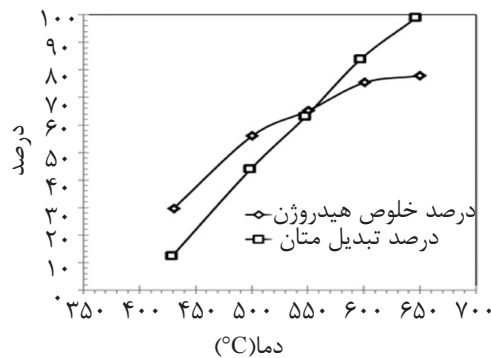
بررسی اثر نسبت بخار به متان بر مقدار تبدیل

یکی از عوامل مهم در فرآیند تولید هیدروژن به روش ریفرمینگ متان با بخار آب نسبت بخار به متان است. در فرآیندهای دما بالا با تنظیم نسبت بخار به متان (در محدوده ۴-۲/۵) می‌توان پدیده کک را کاهش داد [۱۹].

برای بررسی دقیق‌تر این موضوع آنالیز XRD برای دو نمونه کاتالیست انجام شد. در نمونه اول، کاتالیست در دمای واکنش 650°C و در نمونه دوم در دمای 750°C باعث تبدیل متان شده است. شکل ۳ آنالیز XRD این کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که آنالیز XRD کاتالیست در دماهای 650°C و 600°C تفاوت چندانی نداشت. با توجه به شکل ۳، شدت پیک NiO در دمای 650°C بیش از دمای 750°C بود، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در دماهای متوسط احتمال اکسید شدن کاتالیست بیشتر است. پیک نزدیک به 21° نشان‌دهنده کربن گرافیتی است که در دماهای بالا عامل اصلی غیرفعال شدن کاتالیست است. در دمای 750°C ، این پیک به وجود آمده در حالی که در دمای 650°C بسیار کم است؛ بنابراین در دماهای متوسط عامل اصلی غیرفعال شدن کاتالیزور، اکسیداسیون فلز نیکل است. افزایش مقدار بخار و کاهش دما احتمال مسمومیت به روش اکسیداسیون را افزایش می‌دهد؛ بنابراین، همان‌طور که از نمودار شکل ۲ مشخص است، مسمومیت کاتالیزور در دمای 600°C زودتر از دمای 650°C اتفاق افتاده است. در مجموع مسمومیت کاتالیست در دماهای متوسط را می‌توان به اکسیداسیون کاتالیست، به‌عنوان عامل



شکل ۳ آنالیز XRD برای کاتالیست استفاده شده در دماهای الف (650°C) و ب (750°C).



شکل ۴ درصد خلوص هیدروژن تولیدی و تبدیل متان در فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب نسبت به دما.

انتخاب پذیری مونوکسیدکربن مطابق رابطه زیر

$$\text{CO, Selectivity}(\%) = \frac{f_{CO}^{out}}{(f_{CH_4}^{in} - f_{CH_4}^{out})} \times 100 \quad (7)$$

در این رابطه صورت کسر مربوط به مول‌های مونوکسید کربن خروجی از فرآیند و مخرج کسر نیز مربوط به تفاضل مول‌های ورودی و خروجی متان (مول‌های مصرفی متان) است. دمای عملیاتی راکتور ریفرمینگ در این آزمایش ۶۵۰°C است.

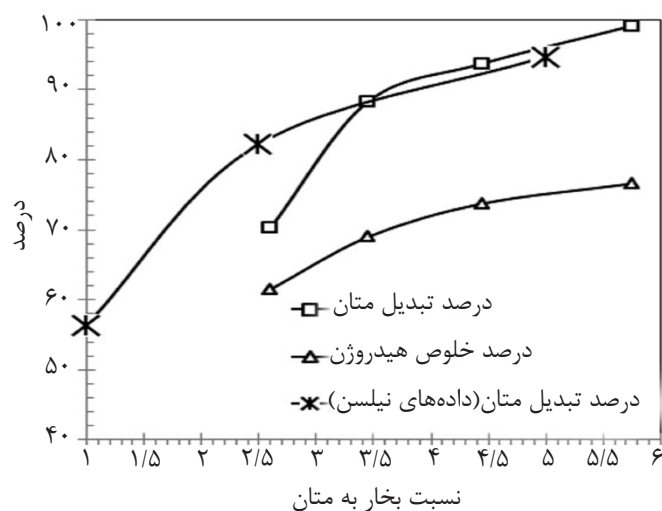
همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، با افزایش نسبت بخار به متان انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن کاهش و درصد تبدیل متان افزایش می‌یابد؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش نسبت بخار به متان، احتمال انجام واکنش (۲) و (۳) افزایش می‌یابد. کاهش انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن به معنی کاهش مونوکسیدکربن تولیدی است، ولی هم‌زمان با آن مقدار دی‌اکسیدکربن افزایش می‌یابد. چون دی‌اکسیدکربن بهتر از مونوکسیدکربن در ستون جذب جدا می‌شود، کاهش انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن در این فرآیند مطلوب است. موضوع مهم دیگر این است که باید بین کاهش انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن و مسمومیت کاتالیست با روش اکسیداسیون، که هر دو با افزایش نسبت بخار به متان افزایش می‌یابند، یک بهینه‌سازی انجام شود.

به همین دلیل آزمایش‌هایی برای ارزیابی تغییرات درصد تبدیل متان و همچنین تغییرات هیدروژن تولیدی با تغییرات نسبت بخار به متان در دمای ۶۵۰°C انجام شدند تا اکسیداسیون نیکل دیرتر اتفاق بیفتد.

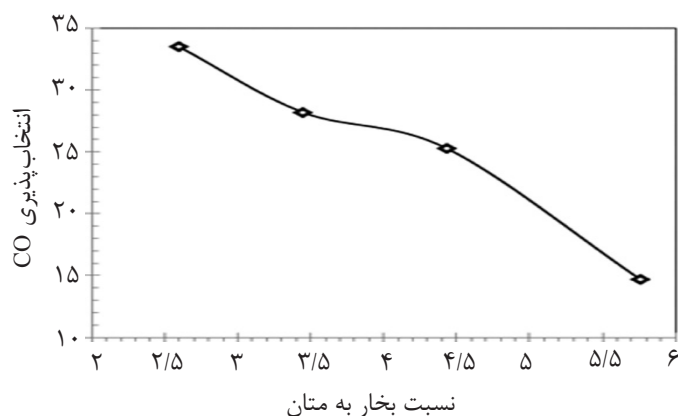
شکل ۵ نتایج حاصل از تغییرات درصد تبدیل متان و همچنین درصد خلوص هیدروژن تولیدی را با تغییرات نسبت بخار به متان نشان می‌دهد. در این شکل این نتایج با داده‌های نیلسن و همکارانش مقایسه شده‌اند [۲۰]. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش نسبت بخار به متان درصد تبدیل و مقدار هیدروژن تولیدی افزایش می‌یابد. تغییرات درصد تبدیل ابتدا شیب تندی دارند، سپس بعد از نسبت بخار به متان ۴/۵ شیبی ملایم‌تری را دنبال می‌کنند. همچنین مقدار هیدروژن تولیدی با افزایش نسبت بخار به متان و هماهنگی با افزایش درصد تبدیل متان افزایش می‌یابد. نتایج به‌دست‌آمده نسبت به داده‌های نیلسن و همکارانش [۲۰] محدوده‌ای قابل قبول دارند.

بررسی اثر نسبت بخار به متان بر انتخاب‌پذیری مونوکسید کربن

یکی از پارامترهای مهم در فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب، انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن است که هر قدر کم‌تر باشد، به نفع تولید هیدروژن بیش‌تر ارزیابی می‌شود. در فرآیند ریفرمینگ،



شکل ۵ تغییرات درصد تبدیل متان و درصد کسر مولی هیدروژن تولیدی با تغییرات نسبت بخار به متان در دمای 650°C در این پژوهش در مقایسه با داده‌های نیلسن [۲۰].



شکل ۶ نمودار مربوط به تغییرات انتخاب پذیری مونوکسید کربن با تغییرات نسبت بخار به متان در دمای 650°C بعد از راکتور ریفرمینگ.

نتیجه گیری

افزایش این نسبت در دماهای بالا، احتمال تشکیل کک کاهش می‌یابد. در دماهای متوسط رسوب کربن باعث غیرفعال شدن کاتالیست نمی‌شود و غیرفعال شدن با اکسیداسیون نیکل اهمیت بیشتری می‌یابد؛ بنابراین باید در دماهای متوسط بین تبدیل بالای متان و غیرفعال شدن با اکسیداسیون نیکل، که هر دو با افزایش نسبت بخار به متان افزایش می‌یابند، بهینه‌سازی انجام شود. با افزایش نسبت بخار به کربن در محدوده ۶-۲/۵، انتخاب پذیری CO از ۳۴ به ۱۵ کاهش می‌یابد، در حالی که تبدیل متان از ۷۰ به ۹۹ درصد زیاد می‌شود. در دماهای متوسط، نیکل توانایی تبدیل متان و تولید هیدروژن را دارد ولی توان انجام پیوسته و در زمان‌های طولانی این فرآیند را ندارد.

در این پژوهش فرآیند ریفرمینگ بخار با متان در دماهای متوسط ($450-650^{\circ}\text{C}$) انجام شد. با گذشت زمان، تبدیل متان ابتدا یک روند صعودی داشت و بعد از یک زمان مشخص به شدت افت کرد. این افت در دمای 600°C بعد از ۲۱۰ دقیقه و در دمای 650°C بعد از ۲۷۵ دقیقه اتفاق افتاد. دلیل این پدیده، با توجه به آنالیز XRD، اکسید شدن فلز نیکل در حضور بخار آب است. با افزایش دما، تبدیل و درصد مولی هیدروژن افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش سرعت واکنش با افزایش دماست. افزایش نسبت بخار به متان باعث افزایش تبدیل متان و افزایش درصد هیدروژن تولیدی می‌شود. با

مراجع

- [1]. Gupta R. B. Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage, New York, CRC Press., 2008.
- [2]. Ditzig J., Liu and H., Logan B. E. "Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR)," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 2296-2304, 2007.
- [3]. Yu E., Wang Y., Zhou Z. and Dai Z., "Simulation of natural gas steam reforming furnace," Fuel Processing Technology, Vol. 87, pp. 695-704, 2006.
- [4]. Agostino Olivieri F. V. "Process simulation of natural gas steam reforming: fuel distribution optimisation in the furnace," Fuel Processing Technology, Vol. 89, pp. 622-632, 2008.
- [5]. El-Bousiffi M. A. "A dynamic study of steam-methane reforming," International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 50, pp. 723-733, 2007.
- [6]. Levent M., Gunn D. J. and Ali El-Bousiffi M. "Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 28, pp. 945-959, 2003.
- [7]. Van Beurden P., "On the catalytic aspects of steam-methane reforming," Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Technical Report I-04-003, 2004.
- [8]. Rostrup Nielsen J. R., "Catalytic steam reforming," London, Springer, 1984.
- [9]. Armor J. N. "The multiple roles for catalysis in the production of H_2 ," Applied Catalysis A, Vol. 176, pp. 159-176, 1999.
- [10]. Belhadi A., Trari M., Rabia C. and Cherifi O., "Methane steam reforming on supported nickel based catalysts. effect of oxide ZrO_2 , La_2O_3 and Nickel Composition," Open Journal of Physical Chemistry, Vol. 3, p. 89, 2013.
- [11]. Matsumura Y. and Nakamori T., "Steam reforming of methane over Nickel catalysts at low reaction temperature," Applied Catalysis A, Vol. 258, pp. 107-114, 2004.
- [12]. Dan M., Mihet M., Biris A. R., Marginean P., Almasan V. and Borodi G., "Supported Nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: comparison between metal additives and support modification," Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Vol. 105, pp. 173-193, 2012.
- [13]. Nieva M. A., Villaverde M. M., Monzón A., Garetto T. F. and Marchi A. J., "Steam-methane reforming at low temperature on Nickel-based catalysts," Chemical Engineering Journal, Vol. 235, pp. 158-166, 2014.
- [14]. Deevi S. and Sikka V., "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications," Intermetallics, Vol. 4, pp. 357-375, 1996.
- [15]. Ross J., Roberts M. and Thomas J. "Surface and defect properties of solids," IV, London, Chemical Society, Vol. 4, p. 34, 1975.
- [16]. Joensen F. and Rostrup-Nielsen J. R., "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 105, pp. 195-201, 2002.

- [17]. Ayabe, S., H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki & Y. Teraoka. "Catalytic Autothermal Reforming of Methane and Propane over Supported Metal Catalysts," Applied Catalysis A, Vol. 241, pp. 261-269, 2003.
- [18]. Barnali Bej, N. C. P. & S. Neogi. "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Methane over Alumina Supported Nano-NiO/SiO₂ Catalyst," Catalysis Today, Vol. 12, pp. 1-8, 2012.
- [19]. Ke Liu, C. S. & V. Subramani. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, New York, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2010.
- [20]. Rostrup-Nielsen, J. R. "Hydrogen and Syngas by Steam Reforming," Advances in Catalysis, Vol. 47, pp. 65-139, 2002.