

مدلسازی تعادل ترمودینامیکی تبدیل سه‌گانه متان

مظفر عبدالهی فر، محمد حقیقی*، رضا علیزاده

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیزگر

پیام نگار: haghghi@sut.ac.ir

چکیده

تری‌ریفورمینگ (تبدیل سه‌گانه) که شامل ترکیبی از تبدیل متان با دی‌اکسید کربن، بخار آب و اکسایش جزئی آن می‌باشد، برای تولید گاز سنتز با نسبت مطلوب (CO/H_2) مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق به ارزیابی ترمودینامیکی این فرایند برای به‌دست آوردن شرایط بهینه عملیاتی از نقطه نظر تعادل ترمودینامیکی پرداخته شده است. محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس سیستم و با استفاده از نرم‌افزار CHEMKIN انجام گرفته است. در این کار از ترکیبات متغیری از خوراک اولیه (شامل متان، CO_2, H_2O, O_2) در محدوده دمایی $500-1000\text{K}$ و در فشارهای مختلفی، برای تولید گاز سنتز استفاده شد. نتایج نشان می‌دهند که برای بالا رفتن تبدیل متان، CO_2 و H_2O ، نسبت‌های ($CH_4:CO_2:H_2O:O_2$) برابر با $(1:0.4:0.2:0.1)$ ، $(1:0.475:0.0475:0.1)$ و $(1:0.2:0.5:0.1)$ بهترین ورودی‌ها در دمای 1000K برای این فرایند می‌باشند. ضمناً، افزایش نیتروژن به همراه خوراک، تأثیر بسیار اندکی در تبدیل متان، CO_2 و H_2O دارد. در فشارهای بالا، درصد تبدیل واکنشگرها به گاز سنتز کمتر است، بنابراین فشار اتمسفر برای فرایند تبدیل سه‌گانه بسیار مناسب است.

کلمات کلیدی: تبدیل سه‌گانه، متان، گاز سنتز، مدل ترمودینامیکی

۱- مقدمه

است. هیدروژن و مونوکسید کربن دو ماده مهم در صنایع شیمیایی محسوب شده و دارای مصارف و کاربردهای فراوانی در تهیه سوخت‌های پاک و مواد شیمیایی همچون متانول، اتیلن گلیکول، الکل‌های سنگین، دی‌متیل اتر، استرها، کتون‌ها، هیدروکربورها و غیره می‌باشند [۲]. تبدیل گاز طبیعی به دو روش کلی تبدیل مستقیم و تبدیل غیرمستقیم تقسیم‌بندی می‌شود. تبدیل مستقیم شامل روش‌هایی است که گاز طبیعی به‌طور مستقیم و در شرایط خاص، به محصولات دلخواه تبدیل می‌شود. اما مسیرهای غیر مستقیم، فرایند دو مرحله‌ای است که به موجب آن گاز طبیعی، ابتدا به گاز سنتز ($CO+H_2$) و سپس به محصول مطلوب، تبدیل می‌گردد.

بر اساس گزارش BP^۱، در سال ۲۰۰۷ کل ذخایر گاز جهانی ۱۷۷/۳۶ تریلیون متر مکعب است که از این میان، ۱۵/۶ درصد از کل گاز دنیا در ایران و معادل ۳۷/۹۷ درصد کل ذخایر گازی خاورمیانه است [۱]. لذا بررسی روش‌های مختلف تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش دارای اهمیت خاصی می‌باشد. تبدیل گاز طبیعی و به‌کارگیری آن برای به‌دست آوردن منابع انرژی جدید، از دیدگاه‌های صنعتی و اقتصادی مهم می‌باشند. تبدیل متان یا گاز طبیعی یکی از فرایندهای تولید گاز سنتز با نسبت (CO/H_2) مطلوب

1. British petroleum

O₂ و متان را بر طبق واکنش‌های ۱، ۲ و ۳ در جدول (۱) به گاز سنتز تبدیل کرد. اضافه شدن O₂ دو مزیت مهم برای فرایند تبدیل سه گانه دارد، که در فرایندهای تبدیل به صورت انفرادی وجود ندارد. مشارکت O₂ در تولید واکنش‌ها به علت تولید گرما، اولاً می‌تواند باعث افزایش ذخیره گرما شود و دوماً باعث کاهش تولید کربن (با تبدیل کربن به CO و یا CO₂) در فرایند تبدیل کاتالیزی شود. اضافه کردن O₂ به فرایندهای CDR و SRM باعث بازدهی بیشتر در این فرایندها برای تولید گاز سنتز می‌شود که به صورت کلی در فرایند TRM خلاصه می‌گردد. با توجه به اینکه این فرایند جدید است و تحقیقات زیادی در این مورد صورت نگرفته است و همچنین به مرحله صنعتی نیز نرسیده است، نیاز به تحقیقاتی شامل آنالیزهای ترمودینامیکی برای به دست آوردن شرایط بهینه دارد.

جدول ۱- واکنش‌های فرایند تبدیل سه گانه و تغییرات آنتالپی آنها در شرایط استاندارد

ردیف	واکنش	ΔH° (kJ/mol)
(واکنش ۱)	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+۲۴۷/۳
(واکنش ۲)	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	+۲۰۶/۳
(واکنش ۳)	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-۳۵/۶

۳- مدلسازی ترمودینامیکی و نرم افزار

برای مدلسازی ترمودینامیکی می‌توان از برنامه‌هایی مانند HSC [۱۴] و نرم افزارهای مختلفی مانند CHEMKIN استفاده کرد. در این تحقیق از نرم افزار CHEMKIN 3.7.1 استفاده شده است. از جمله کاربردهای این نرم افزار در طراحی، می‌توان به ارزیابی ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش‌های احتراق، برای آنالیز و جزئیات مکانیسم و سینتیک واکنش‌های شیمیایی و طراحی واکنش‌های پیشرفته، در طراحی راکتورهای شیمیایی از جمله راکتورهای لوله‌ای، Mixed و غیره اشاره کرد [۱۵].

برای انجام چنین محاسباتی دو مدل سینتیکی و ترمودینامیکی مرسوم است، که این تحقیق با مدل ترمودینامیکی انجام می‌گیرد که این مدل مبتنی بر محاسبات تعادل ترمودینامیکی است. در مدل ترمودینامیکی، دو روش حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم [۱۶] و حداقل سازی انرژی آزاد گیبس واکنش‌ها [۱۷] مرسوم است. به علت

برای تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز سه فرایند متداول و مهم وجود دارند که شامل تبدیل متان و یا گاز طبیعی با بخار آب^۱ (SRM) [۳]، دوم تبدیل متان با دی‌اکسید کربن^۲ (CRM) [۴] و سوم اکسایش جزئی متان^۳ (POM) [۵] می‌باشند. این سه فرایند هر کدام به تنهایی، و یا به صورت ترکیبی، می‌توانند برای بازدهی بیشتر به کار روند، در بعضی از تحقیقات، استفاده از این فرایندها به صورت دوتایی که ترکیبی از (SRM, CRM) [۶]، (CRM, POM) [۷] و یا (SRM, POM) [۸] می‌باشند، یا به صورت ترکیب هر سه فرایند که به تبدیل سه گانه^۴ (TRM) معروف است [۹ و ۲]، گزارش شده است.

۲- تبدیل سه گانه متان (TRM)

چون فرایند SRM دارای محدودیتهای زیادی می‌باشد که از آن جمله می‌توان به نسبت (H₂/CO) بالا، انتخاب پذیری ضعیف برای مونواکسید کربن و از همه مهم تر احتیاج به انرژی بالا برای انجام واکنش اشاره کرد [۱۳ و ۳] و از طرف دیگر، در واکنش اکسایش جزئی متان که دارای چندین مزیت در مقایسه با SRM می‌باشد، به طور قابل ملاحظه‌ای انتخاب پذیری تولید گاز سنتز بیشتر می‌شود، واکنش گرماده است و نسبت مناسبی از (H₂/CO) تولید می‌شود. اما دمای واکنش به شدت افزایش می‌یابد و مخصوصاً برای عملیات با مقیاس بالا، باعث بالا رفتن دمای راکتور می‌شود. از این رو این فرایند، بسیار پرخطر است و کنترل آن نیز مشکل می‌شود [۱۰ و ۵]. پیشنهاد دیگر به جای فرایند SRM، تبدیل متان با استفاده از دی‌اکسید کربن (CRM) است. این واکنش اولین بار توسط فیشر و تروپش در سال ۱۹۲۸ پیشنهاد شد. این واکنش چندین مزیت دارد، گاز سنتز به نسبت پایینی از (H₂/CO) تولید می‌شود و بازدهی انرژی بالاتری در تبدیل هیدروکربن‌ها دارد، اما فرایند، گرماگیر است [۱۱، ۱۲ و ۴]. دو فرایند SRM و CRM گرماگیر می‌باشند و انرژی بالایی برای این فرایندها لازم است در حالی که فرایند POM گرمازا است. بنابراین ترکیب این سه فرایند می‌تواند باعث بالا رفتن بازدهی و پایین آمدن مصرف انرژی گردد. TRM ترکیبی از فرایندهای گرماگیر تبدیل متان با CO₂ و تبدیل متان با H₂O و واکنش گرمازای اکسایش جزئی متان است. می‌توان CO₂, H₂O

1. Steam Reforming Methane
2. CO₂ Reforming Methane
3. Partial Oxidation Methane
4. Tri-Reforming Methane

۴- نتایج و بحث

نتایج حاصل از تغییرات شرایط عملیاتی برای فرایند TRM تشریح خواهند شد، این تغییرات با توجه به شرایط عملیاتی که در جدول (۲) معرفی شده‌اند انجام می‌گیرند. همچنین بجز شرایط ذکر شده در جدول (۱)، اضافه شدن نیتروژن نیز به مواد اولیه (شامل متان و CO_2, H_2O, O_2) برای فرایند TRM در قسمتی جداگانه بررسی می‌گردد.

جدول ۲- شرایط عملیاتی مورد استفاده برای ارزیابی ترمودینامیکی فرایند تبدیل سه‌گانه

محدوده عملیاتی	متغیر عملیاتی
۵۰۰ - ۱۰۰۰	دما (K)
۱ - ۵۰	فشار (atm)
(۱:۰/۱:۰/۱:۰/۱) - (۱:۱:۱:۱)	($CH_4:CO_2:H_2O:O_2$)

نمودار (۱) تغییرات انرژی آزاد گیبس را بر حسب دما در فشار اتمسفری برای واکنش‌های (R-1) تا (R-6) نشان می‌دهد. در این نمودار، (R-1) واکنش تبدیل متان با دی‌اکسیدکربن را به گاز سنتز نشان می‌دهد که با افزایش دما، تغییرات انرژی آزاد گیبس برای این واکنش کاهش می‌یابد و در دمای ۹۱۵K به صفر می‌رسد و بعد از این دما منفی می‌شود و نشان می‌دهد که افزایش دما، باعث تولید بیشتر محصولات این واکنش می‌گردد. واکنش (R-2) تبدیل متان با بخار آب به گاز سنتز را نشان می‌دهد، برای این واکنش نیز شرایط تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما مشابه (R-1) می‌باشد با این تفاوت که در دمای ۸۹۰K تغییرات انرژی آزاد گیبس این واکنش صفر است و بعد از این، دما منفی می‌شود. تغییرات انرژی آزاد گیبس برای واکنش اکسایش جزئی متان توسط واکنش (R-6) نشان داده شده است، با توجه به نمودار (۱) این تغییرات برای محدوده دمایی مذکور برای این واکنش کاملاً منفی است و با افزایش دما منفی‌تر می‌شود. برای واکنش‌های (R-3) و (R-4) نیز تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما کاهش می‌یابد. واکنش (R-3) تولید بیشتر گاز سنتز را با افزایش دما به همراه دارد، و در نتایج مشاهده می‌شود که مقدار هیدروژن در تمام موارد بیشتر از CO است که این می‌تواند توسط واکنش‌های (R-1) تا (R-4) توجیه شود. همچنین تشکیل

سادگی و کارایی از روش حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم که فقط به ترکیبات اولیه، محصولات و شرایط سیستم نیاز دارد استفاده می‌شود. در صورتی که در روش حداقل‌سازی انرژی گیبس واکنش‌ها، فهرست همه واکنش‌ها مورد نیاز است. انرژی آزاد گیبس کلی مخلوط واکنش بر حسب توابع دما، فشار و ترکیبات اجزاء قابل محاسبه است. این محاسبات از انرژی آزاد گیبس جزئی مولی هر جزء در دما و فشار ثابت به دست می‌آیند. در مدل‌سازی ترمودینامیکی تابع گیبس، یک سیستم را می‌توان به صورت معادله (۱) نشان داد:

$$G = \sum_{k=1}^K \bar{g}_k N_k \quad (1)$$

که \bar{g}_k ، تابع گیبس مولی جزئی و N_k تعداد مول‌های اجزای k در سیستم است. برای مخلوط‌های گاز ایده‌آل یا محلول‌های ایده‌آل، تابع گیبس مولی جزئی توسط رابطه زیر نشان داده می‌شود:

$$\bar{g}_k = g_k(T, P) + RT \ln X_k \quad (2)$$

در این معادله، X_k کسر مولی ترکیب k، دما، T و R ثابت گازها می‌باشد [۱۸].

لازم به ذکر است که برای تبدیل متان، بخار آب، دی‌اکسید کربن و اکسیژن در تعادل ترموشیمیایی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$Y_j^{eq} = \frac{n_j^i - n_j^{eq}}{n_j^i} \times 100 \quad j = CH_4, H_2O, CO_2, O_2 \quad (3)$$

که Y_j^{eq} درصد تبدیل ترکیب j، n_j^i تعداد مولهای جزء z در حالت اولیه و n_j^{eq} تعداد مولهای جزء z در حالت تعادل ترمودینامیکی می‌باشد. انتخاب پذیری S_j^{eq} محصولات در تعادل شیمیایی با در نظر گرفتن اجزای مختلف که احتمال حضور آنها در سیستم وجود دارد، در نظر گرفته می‌شود و توسط رابطه زیر به دست می‌آید:

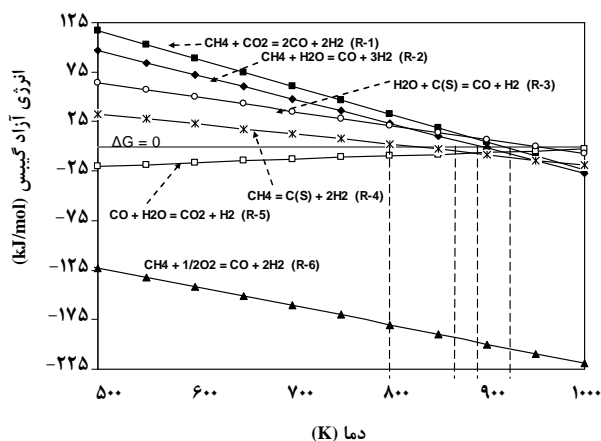
$$S_j^{eq} = \frac{n_j^{eq}}{\sum_{j=1}^n n_j^{eq}} \times 100 \quad (4)$$

نسبت‌ها در ورودی خوراک در فشار اتمسفری بررسی شده است. شکل (۲) تغییرات انتخاب‌پذیری تعادل ترمودینامیکی را برای گاز سنتز (CO+H₂) بر حسب دما در نسبت ثابت (CH₄:H₂O:O₂)= (1:0.2:0.1) و در فشار اتمسفری نشان می‌دهد (انتخاب‌پذیری فقط نسبت به CO و H₂ می‌باشد). افزایش دما باعث کاهش نسبت (H₂/CO) می‌شود و بدیهی است که با افزایش CO₂ ورودی نیز نسبت (H₂/CO) در هر دمایی (محدوده ۵۰۰-۱۰۰۰ K) کاهش خواهد یافت و در دماهای بالاتر از ۹۰۰ K، نسبت (H₂/CO) برای هر کدام از مقادیر CO₂ ذکر شده در شکل (۲) تقریباً ثابت است. بنابراین اگر هدف، داشتن نسبت‌های پایین از (H₂/CO) باشد، افزایش نسبت CO₂ ورودی در خوراک اولیه باعث افزایش CO ورودی و در نتیجه کاهش نسبت (H₂/CO) می‌شود. با توجه به نسبت ثابت ذکر شده در نمودار (CH₄:H₂O:O₂)= (1:0.2:0.1) مقادیر H₂O و CH₄ ثابت می‌باشند، بنابراین با افزایش CO₂ ورودی، نسبت (H₂/CO) کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از این قسمت با مرجع [۲۱] مطابقت دارد.

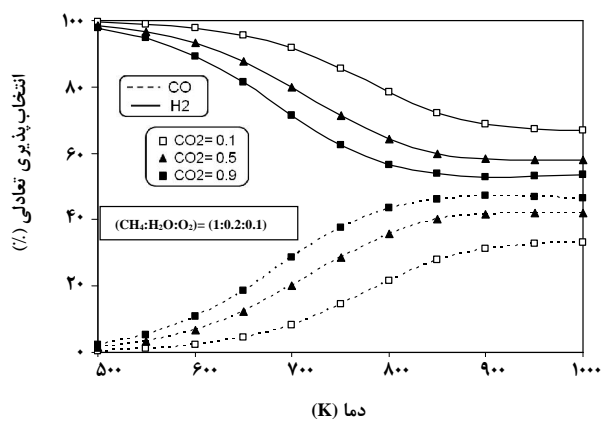
۴-۲ نتایج حاصل از تغییرات H₂O و دما بر تولید گاز سنتز

شکل (۳) تغییرات نسبت H₂O ورودی را برای انتخاب‌پذیری گاز سنتز و بخار آب در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ K را نشان می‌دهد، این نمودار در فشار اتمسفریک و برای نسبت ثابت (CH₄:H₂O:O₂)= (1:0.2:0.1)، تغییرات دو نسبت H₂O برابر ۰/۱ و ۰/۹ را بر انتخاب‌پذیری تعادل ترمودینامیکی محصولات نشان می‌دهد. افزایش نسبت H₂O ورودی و همچنین بالا رفتن دما باعث افزایش H₂ و CO می‌شود. برای حالتی که H₂O=0.9 و سایر شرایط ثابت باشند در حالت تعادل ترمودینامیکی نهایی در دماهای بیشتر از ۸۰۰ K، H₂ بیشتری در مقایسه با حالتی که H₂O=0.1 است، تولید می‌شود، اما در دماهای کمتر از ۸۰۰ K این قضیه معکوس است. در دماهای کمتر از ۶۰۰ K میزان CO تولیدی در دو نسبت H₂O ذکر شده حدوداً صفر است، اما مقادیر H₂ تولیدی در دماهای کم نیز به مراتب بیشتر از CO است. بنابراین برای تولید گاز سنتز بیشتر، باید تا حد امکان از دماهای بالا (۱۰۰۰ K) استفاده شود. نتایج به‌دست آمده از کار زو و همکاران [۳] در سال ۲۰۰۷ با نتایج به‌دست آمده در این قسمت توافق دارد.

کک بر روی کاتالیزرها نیز در دماهای بالا می‌تواند بر اثر واکنش (R-4) باشد. اما واکنش (R-5) با افزایش دما باعث بیشتر شدن تغییرات انرژی آزاد گیبس برای این واکنش می‌شود و این نتیجه را می‌رساند که در دماهای بالا مقادیر CO₂ به CO تبدیل می‌شوند. نتایجی که از شکل (۱) به‌دست می‌آید، نشان می‌دهد که افزایش دما برای تبدیل سه‌گانه (مجموع واکنش‌های (R-1) و (R-2) و (R-6)) مفید است و گاز سنتز بیشتری به‌دست می‌آید. این نتایج در شکل‌های (۲) تا (۶) مشاهده می‌شود.



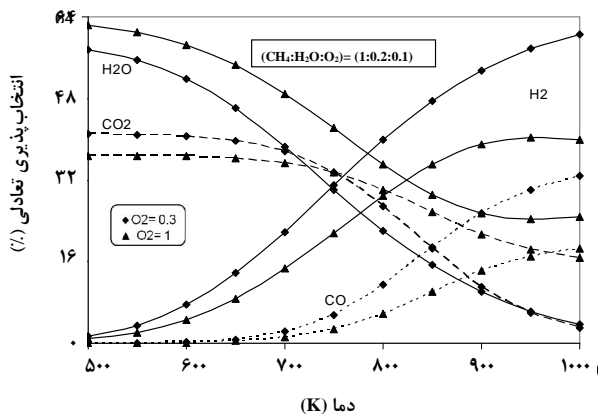
شکل ۱ - تغییرات انرژی آزاد گیبس در مقابل دما برای واکنش‌های تری تبدیل در فشار اتمسفری



شکل ۲ - تغییرات انتخاب‌پذیری تعادل ترمودینامیکی در مقابل دما برای گاز سنتز با اضافه کردن نسبت CO₂ ورودی

۴-۱ نتایج حاصل از تغییرات CO₂ و دما بر تولید گاز سنتز در این قسمت، تغییر نسبت CO₂ ورودی با ثابت نگه داشتن دیگر

متان ولی تبدیل کمتر CO_2 و H_2O و در نتیجه باعث کاهش گاز سنتز تولیدی می‌شود. بنابراین بهتر است برای دستیابی به گاز سنتز بیشتر، فرایند تبدیل سه‌گانه در نسبت های بهینه از خوراک اولیه انجام شود.



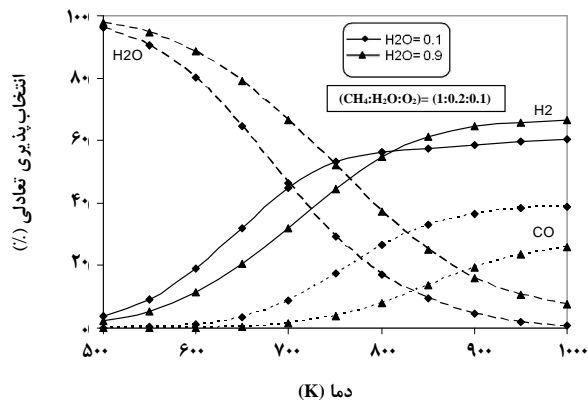
شکل ۳- انتخاب پذیری خروجی محصولات تعادل ترمودینامیکی در مقابل دما برای دو نسبت مختلف O_2 در فشار اتمسفری

۴-۴ نتایج حاصل از افزودن نیتروژن به خوراک بر روی تولید گاز سنتز

با توجه به نتایج به دست آمده در شکل (۵)، تأثیر درصد های مختلف نیتروژن بر تولید محصولات در این قسمت بررسی می‌گردد. شکل (۵) تأثیر اضافه شدن نیتروژن را بر انتخاب پذیری محصولات تبدیل سه‌گانه در نسبت ثابت $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2)=(1:0.45:0.45:0.15)$ و در فشار اتمسفری بر اساس افزایش دما نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۵) افزایش درصد گاز نیتروژن در خوراک ورودی باعث افزایش H_2 و CO تولیدی می‌شود، اما با بالا رفتن مقدار نیتروژن ورودی از ۵٪ به ۵۰٪ در دمای ۱۰۰۰ K، درصد تبدیل متان، CO_2 و H_2O با توجه به جدول روی شکل (۵) به صورت ناچیزی تغییر می‌کنند. بنابراین افزایش نیتروژن ورودی تا ۵۰٪ بر اساس محاسبات تعادل ترمودینامیکی تأثیر قابل توجهی بر تولید گاز سنتز و تبدیل متان، CO_2 و H_2O ندارد.

۴-۵ نتایج حاصل از تغییرات فشار و دما بر تولید گاز سنتز

شکل (۶) تغییرات فشار را از ۱-۵۰ atm در شرایط ثابت خوراک $(\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2)=(1:0.4:0.4:0.4)$ بر تولید گاز سنتز نشان



شکل ۴- تغییرات نسبت H_2O ورودی بر انتخاب پذیری گاز سنتز، بخار آب و متان در مقابل دما در فشار اتمسفری

۴-۳ نتایج حاصل از تغییرات O_2 و دما بر تولید گاز سنتز

افزایش نسبت O_2 ورودی به خوراک باعث تبدیل کمتر H_2O و CO_2 ورودی می‌شود، چون تغییرات انرژی آزاد گیبس برای واکنش های اکسایش متان در مقایسه با دو واکنش تبدیل متان با H_2O و CO_2 کمتر است، بنابراین در شرایط مشابه، اولویت انجام واکنش با واکنش های با ΔG کمتر می‌باشد. شکل (۴) انتخاب پذیری محصولات تعادل ترمودینامیکی خروجی را برای افزایش نسبت O_2 ورودی در خوراک اولیه، در شرایط ثابت با $(\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2)=(1:0.2:0.2)$ و در فشار اتمسفری نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۴)، افزایش نسبت O_2 ورودی از ۰/۳ به ۱/۰ باعث کم شدن تولید H_2 و CO و افزایش مقادیر H_2O و CO_2 خروجی در محدوده دمایی (۵۰۰-۱۰۰۰) K می‌گردد، دلیل این امر می‌تواند به خاطر واکنش (۴) باشد که دارای ΔG بسیار کمی در دماهای کمتر از ۸۰۰ K است، بنابراین، محصولات این واکنش بیشتر تولید می‌شوند.



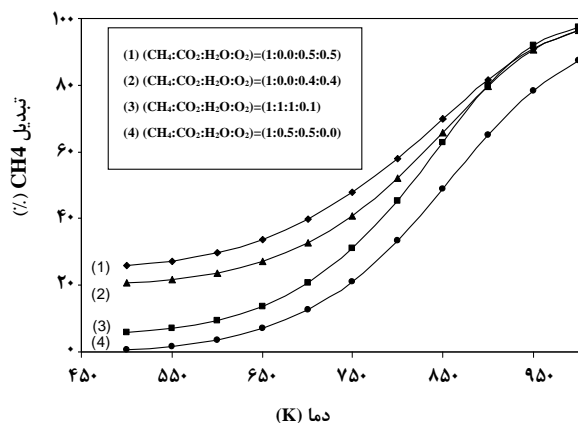
در شکل (۴)، درصد H_2O خروجی برای حالتی که نسبت O_2 ورودی برابر ۱ است، در دماهای بین ۵۰۰-۹۰۰ K کاهش می‌یابد و برای دماهای بیشتر از ۹۰۰ K ثابت است و این در حالی است که برای نسبت ۰/۳ از O_2 مقدار H_2O خروجی در محدوده دمایی ذکر شده با افزایش دما کاهش می‌یابد. در کل، افزایش O_2 باعث تبدیل بیشتر



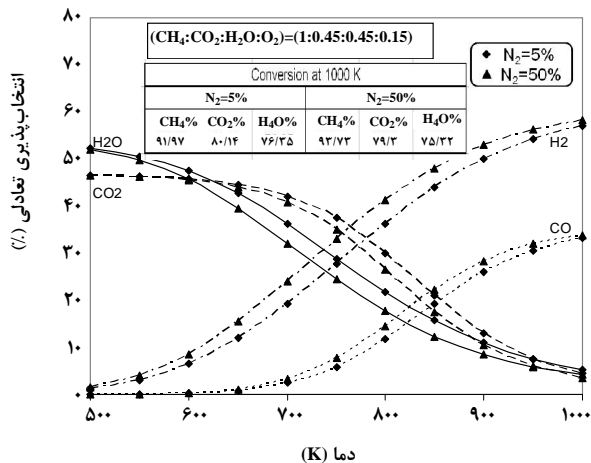
پن و همکاران در سال ۱۹۹۹ [۱۹] و همچنین سیمایت و همکاران در سال ۲۰۰۲ [۲۰] نتایج مشابهی در رابطه با افزایش فشار برای فرایند تبدیل به دست آورده‌اند. همان‌طور که در جدول شکل (۶) مشاهده می‌گردد، در دمای ۱۰۰۰ K افزایش فشار از ۱ تا ۵۰ اتمسفر تأثیری بر نسبت (H₂/CO) ندارد و همچنین افزایش فشار باعث کاهش انتخاب‌پذیری CO و H₂ تولیدی نیز می‌گردد. با توجه به این نتایج، پیشنهاد می‌گردد که فرایند TRM در فشار اتمسفری و در دماهای بالا (۱۰۰۰ K) انجام گیرد.

۴-۶ تبدیل متان، CO₂ و H₂O در مقابل افزایش دما

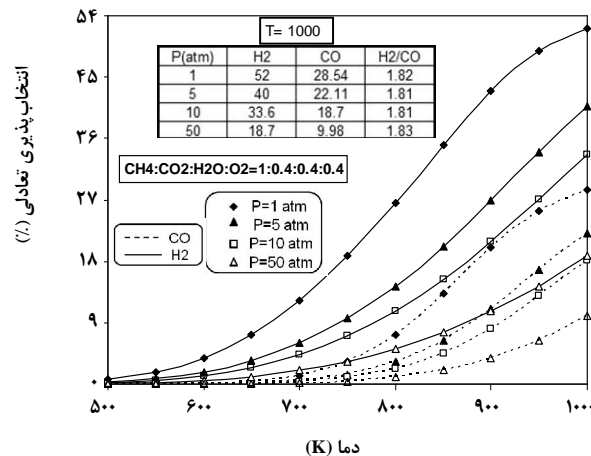
در این قسمت از نتایج به بررسی تبدیل متان، CO₂ و H₂O در مقابل دما در شکل‌های (۷) تا (۹) پرداخته می‌شود. شکل (۷) تبدیل متان را برای چهار خوراک اولیه در فشار اتمسفری نشان می‌دهد. برای نسبت شماره (۱) در این نمودار، چون نسبت اکسیژن ورودی در خوراک بیشتر است بنابراین در دماهای پایین تبدیل متان در (۱) از نسبت‌های شماره‌های (۲)، (۳) و (۴) بیشتر است. نسبت شماره (۴) به علت نداشتن اکسیژن در دماهای پایین و همچنین در دماهای بالا نیز دارای تبدیل کمتری از سه نسبت دیگر می‌باشد، در حالی که در دمای K (۱۰۰۰-۹۰۰) سه نسبت اول دارای تبدیل مشابهی هستند. بنابراین نسبت‌های خوراک ورودی بر بازدهی محصولات و تبدیل متان تأثیر دارند.



شکل ۷- تبدیل متان در مقابل دما برای چهار خوراک اولیه فرایند TRM در فشار اتمسفری



شکل ۵- تأثیر اضافه کردن نیتروژن بر انتخاب‌پذیری محصولات در فشار اتمسفری



شکل ۶- تغییرات افزایش فشار در مقابل دما بر انتخاب‌پذیری محصولات TRM

می‌دهد. با توجه به این نمودار، افزایش فشار در دماهای پایین‌تر از ۷۰۰ K بر تولید CO تأثیر ناچیزی دارد و بعد از این دما افزایش فشار، CO تولیدی را کاهش می‌دهد. همچنین افزایش فشار بر تولید H₂ نیز تأثیر منفی دارد و باعث کاهش هیدروژن تولیدی می‌گردد. بنابراین نتایج حاصل از تعادل ترمودینامیکی بیانگر این است که افزایش فشار باعث کاهش گاز سنتز می‌شود و این، با اصل لوشاتلیه که افزایش فشار، واکنش را به سمت مول‌های کمتر هدایت می‌کند، توافق دارد. تغییرات تعداد مولهای واکنش‌های مربوطه در زیر آمده است و نشان می‌دهد، با افزایش فشار، واکنش به سمت چپ هدایت می‌شود و تولید گاز سنتز متوقف می‌گردد.



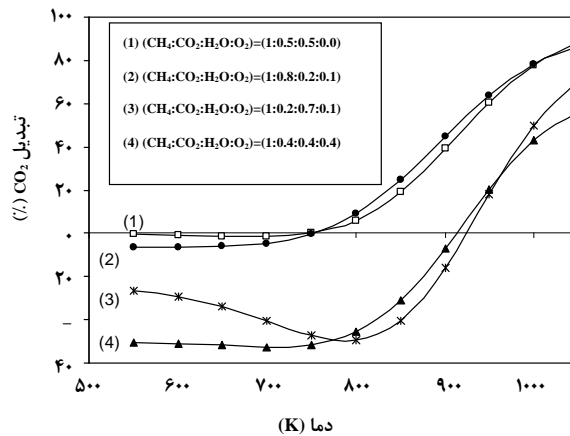
بنابراین از دمای (۷۵۰-۵۰۰) K تبدیل منفی است و بعد از دمای ۷۵۰ K تبدیل CO_2 (تولیدی و موجودی) افزایش می‌یابد و در دمای ۸۸۰ K به صفر می‌رسد و از این دما تا ۱۰۰۰ K تبدیل به شدت افزایش می‌یابد و به مقدار ۷۰٪ درصد برای نسبت شماره (۳) می‌رسد.

در نسبت شماره (۴) چون واکنش‌های (۲) و (۷) وجود دارند و CO_2 در واکنش (۷) تولید می‌شود و در واکنش (۲) تبدیل می‌گردد، تبدیل CO_2 در دمای ۷۰۰-۵۰۰ K منفی و ثابت است. اما بعد از این دما تبدیل افزایش می‌یابد و در دمای ۱۰۰۰ K به بیشترین مقدار خود در این شرایط می‌رسد. چون نسبت O_2 و H_2O ورودی در نسبت (۴) بیشتر است بنابراین دلیلی بر کم بودن تبدیل CO_2 است. این نتایج با نتایج به دست آمده از کار یانبینگ و همکاران در سال ۲۰۰۷ در رابطه با فرایند CRM توافق دارد [۲۱].

شکل (۹) تغییرات تبدیل بخار آب را بر حسب دما برای چهار خوراک ورودی مختلف در فشار اتمسفری نشان می‌دهد. در این نمودار، نسبت‌های شماره‌های (۱) و (۲) در دمای ۶۲۵ K دارای تبدیل صفر می‌باشند این دما یک نقطه عطف برای این دو نسبت است، و قبل از این دما تبدیل منفی است و نسبت (۱) دارای تبدیل منفی بیشتری نسبت به شماره (۲) است (در نسبت (۱) تولید H_2O بیشتر است). ولی بعد از نقطه عطف با افزایش دما تبدیل H_2O برای نسبت (۱) بیشتر از نسبت (۲) است و در نهایت در دمای ۱۰۰۰ K نسبت (۱) دارای تبدیل H_2O برابر ۸۶٪ است در حالی که برای نسبت (۲) برابر ۵۸٪ است. نسبت (۴) نیز در دمای ۱۰۰۰ K دارای تبدیل ۵۸٪ است، دلیل تبدیل منفی زیاد (تولید زیاد) H_2O در دماهای پایین برای نسبت (۴) می‌تواند بخاطر واکنش (۸) بدلیل زیاد بودن نسبت O_2 ورودی در خوراک باشد که باعث تولید H_2O در دماهای کمتر از ۸۲۰ K می‌شود. بدیهی است که در این شرایط CO_2 نیز تولید می‌شود که این نتیجه نیز در شکل (۸) مشاهده می‌شود.



شکل (۸) تغییرات تبدیل CO_2 در مقابل دما برای چهار نسبت ورودی مختلف خوراک (۴-۱) در فشار اتمسفری را نشان می‌دهد. برای نسبت شماره (۱) چون O_2 در ورودی خوراک وجود ندارد، بنابراین واکنش ۵ برای بیشتر شدن CO_2 وجود ندارد و برای دمای ۵۰۰ تا ۷۰۰ K تبدیل CO_2 تقریباً صفر است.

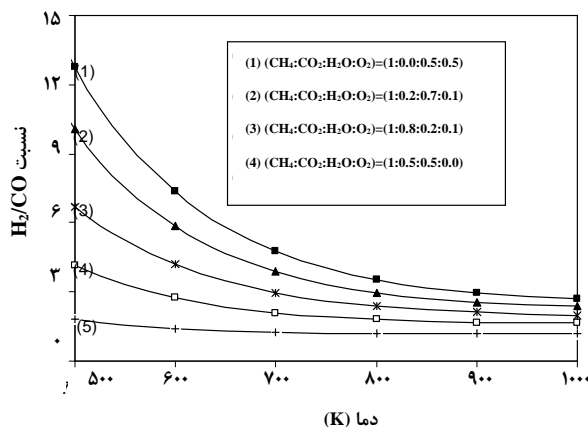


نمودار ۸- تغییرات تبدیل CO_2 در مقابل دما برای چهار نسبت ورودی مختلف خوراک در فشار اتمسفری

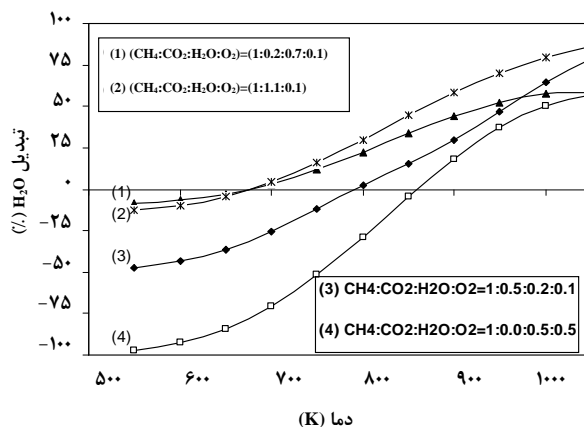
با افزایش دما از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ K تبدیل CO_2 بر طبق واکنش ۲ و افزایش خواهد یافت و در دمای ۱۰۰۰ K به حدود ۹۰٪ می‌رسد. در نتیجه با افزایش دما واکنش (۲) به سمت راست میل می‌کند و گاز سنتز بیشتری از تبدیل متان و CO_2 به دست می‌آید.



برای نسبت شماره (۲) در نمودار شکل (۸) تبدیل CO_2 از دمای (۶۵۰-۵۰۰) K منفی و ثابت است (چون واکنش (۶) نیز در این مورد وجود دارد و CO_2 تولید می‌شود) بعد از دمای ۶۵۰ K تبدیل با شیب نسبتاً زیادی افزایش می‌یابد و در دمای ۱۰۰۰ K به حدود ۹۰٪ می‌رسد. در نسبت شماره (۳)، چون نسبت H_2O ورودی بیشتر از CO_2 ورودی است، بر طبق واکنش‌های (۶) و (۷) مقادیر بیشتر H_2O باعث می‌شود که تبدیل CO_2 در دماهای پایین منفی شود (CO_2 تولید می‌شود).



نمودار ۱۰- تغییرات نسبت (H_2/CO) در مقابل دما در فشار اتمسفری برای خوراکیهای متفاوت فرایند TRM



نمودار ۹- تبدیل H_2O در مقابل دما برای نسبت‌های مختلف از خوراک در فشار اتمسفری

جدول (۴) درصد تبدیل متان و نسبت (H_2/CO) در دماهای مختلف برای دو نسبت مختلف از خوراک ورودی $((CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.2:0.2:0.8))$ و $((CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.7:0.7:0.3))$ در فشار اتمسفری را نشان می‌دهد که با افزایش دما تبدیل متان افزایش، و نسبت (H_2/CO) کاهش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما از $850K$ به $1000K$ درصد تبدیل متان برای نسبت شماره (۱۰) در این جدول از $79/11$ به $98/89$ و برای نسبت شماره (۱۱) از $66/40$ به $97/62$ می‌رسد، که به ترتیب درصد تبدیل متان، $19/78$ و $31/22$ درصد، افزایش یافته است.

جدول (۳) تبدیل متان، CO_2 و H_2O را برای ۹ شرایط مختلف از خوراک در دمای $1000K$ و فشار اتمسفری نشان می‌دهد. برای نسبت شماره (۷) در این جدول، بیشترین درصد تبدیل متان $(97/54)$ و کمترین درصد تبدیل H_2O $(58/50)$ وجود دارد و برای نسبت (۸)، بیشترین درصد تبدیل CO_2 $(93/67)$ و در نسبت (۴)، کمترین میزان تبدیل CO_2 $(49/27)$ مشاهده می‌شود. بیشترین درصد تبدیل برای H_2O در نسبت شماره ۳ رخ می‌دهد. با توجه به نتایج جدول (۳) از نقطه نظر ترمودینامیکی نسبت‌های (۱)، (۳)، (۶) و (۹) به‌عنوان خوراک اولیه برای فرایند تبدیل سه‌گانه به‌علت تبدیل بالا در هر سه ترکیب CH_4, CO_2 و H_2O پیشنهاد می‌شوند.

جدول ۳- درصد تبدیل متان، H_2O, CO_2 برای تری تبدیل‌های مختلف در فشار اتمسفری و دمای $1000K$

تبدیل H_2O (%)	تبدیل CO_2 (%)	تبدیل متان (%)	نسبت خوراک ورودی	شماره نسبت
۸۴/۷۴	۹۲/۵۳	۸۲/۵۸	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.4:0.2:0.1)$	۱
۶۸/۴۰	۷۷/۷۲	۹۳/۳۹	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.5:0.4:0.2)$	۲
۸۹/۶۵	۸۲/۶۲	۸۵/۷۲	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.2:0.5:0.1)$	۳
۸۱/۱۶	۴۹/۲۷	۹۴/۰۵	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.2:1:0.1)$	۴
۷۹/۳۳	۸۳/۱۶	۸۸/۷۵	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.3:0.3:0.2)$	۵
۸۶/۶۷	۸۸/۳۴	۸۷/۵۰	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.5:0.5:0.0)$	۶
۵۸/۵۰	۶۳/۴۶	۹۷/۵۴	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:1:1:0.1)$	۷
۸۹/۵۵	۹۳/۶۷	۷۸/۶۳	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.3:0.2:0.1)$	۸
۸۰/۰۰	۸۲/۹۷	۹۰/۸۹	$(CH_4:CO_2:H_2O:O_2)=(1:0.475:0.475:0.1)$	۹

جدول ۴- درصد تبدیل متان و نسبت‌های تولیدی (H₂/CO) برای دماهای مختلف در فشار اتمسفری

نسبت (H ₂ /CO)	تبدیل متان (%)	دما (K)	نسبت خوراک ورودی	شماره نسبت
۳/۲۴	۷۹/۱۱	۸۵۰	(CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂)= (1:0.2:0.2:0.8)	۱۰
۲/۵۷	۸۹/۳۹	۹۰۰		
۲/۲۴	۹۶/۱۲	۹۵۰		
۲/۰۶	۹۸/۸۹	۱۰۰۰		
۲/۵۱	۶۶/۴۰	۸۵۰	(CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂)= (1:0.7:0.7:0.3)	۱۱
۲/۰۶	۸۱/۵۳	۹۰۰		
۱/۸۵	۹۲/۴۰	۹۵۰		
۱/۷۳	۹۷/۶۲	۱۰۰۰		

به‌طور کلی نسبت (H₂/CO) با افزایش دما برای هر خوراک اولیه کاهش می‌یابد، این نتیجه را می‌توان در شکل (۱۰) و جدول (۴) مشاهده کرد. در شکل (۱۰) نسبت (H₂/CO) در مقابل دما در فشار اتمسفری برای پنج نسبت مختلف خوراک نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، خوراک شماره (۱) بیشترین مقدار نسبت (H₂/CO) را در دماهای مختلف دارد و با افزایش دما این نسبت کاهش می‌یابد. اما افزایش دما بر نسبت خوراک (۵) دارای تغییرات (H₂/CO) اندکی است و تقریباً ثابت می‌ماند. البته در دماهای بیشتر از ۹۵۰K تغییرات نسبت (H₂/CO) با افزایش دما برای پنج خوراک ورودی در نمودار (۱۰) تقریباً ناچیز است و این نسبت ثابت می‌ماند.

مراجع

- [1] British Petroleum (BP) Statistical Review of World Energy, www.bp.com. (2007)
- [2] Lee, S.H, Cho, W., Ju, W.S, Cho, B.H, Lee, Y.Ch, Baek, Y.S, "Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether", Catalysis Today, 87, 133-137, (2003).
- [3] Xu, J., Yeung, C.M.Y., Ni, J., Meunier, F., Acerbi, N., Fowles, M., Tsang, Sh.Ch., "Methane steam reforming for hydrogen production using low water-ratios without carbon formation over ceria coated Ni catalysts", Applied Catalysis A: General 345, 119-127, (2008).
- [4] Crisafulli, C., Scir`e, S., Maggiore, R., Minic`o, S., and Galvagno, S., "CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic Catalysts", Catalysis Letters, 59, 21-26, (1999).
- [5] Ishihara, T., and Takita, Y., "Partial oxidation of methane into syngas with oxygen permeating ceramic membrane reactors", Catalysis Surveys from Japan, Vol. 4, No. 2, 125-133, (2000).
- [6] Roh, H.S, Koo, K.Y., Joshi, U.D., Yoon, W.L., "Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane Over Ni-Ce-ZrO₂ Catalysts for Gas to Liquids (GTL)", Catal Lett, 125, 283-288, (2008).

به‌طور کلی نسبت (H₂/CO) با افزایش دما برای هر خوراک اولیه کاهش می‌یابد، این نتیجه را می‌توان در شکل (۱۰) و جدول (۴) مشاهده کرد. در شکل (۱۰) نسبت (H₂/CO) در مقابل دما در فشار اتمسفری برای پنج نسبت مختلف خوراک نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، خوراک شماره (۱) بیشترین مقدار نسبت (H₂/CO) را در دماهای مختلف دارد و با افزایش دما این نسبت کاهش می‌یابد. اما افزایش دما بر نسبت خوراک (۵) دارای تغییرات (H₂/CO) اندکی است و تقریباً ثابت می‌ماند. البته در دماهای بیشتر از ۹۵۰K تغییرات نسبت (H₂/CO) با افزایش دما برای پنج خوراک ورودی در نمودار (۱۰) تقریباً ناچیز است و این نسبت ثابت می‌ماند.

۵- نتیجه‌گیری

برای ارزیابی فرایند تبدیل سه‌گانه متان از مدل‌سازی ترمودینامیکی در حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم از نرم افزار CHEMKIN استفاده شد. نتایج به‌دست آمده نشانگر این است که، افزایش دما باعث بازدهی بیشتر فرایند و در نتیجه افزایش بیشتر گاز سنتز می‌گردد. با توجه به شرایط عملیاتی، اضافه کردن نیتروژن به خوراک فرایند تبدیل سه‌گانه می‌تواند تولید گاز سنتز با نسبت‌های پایین را بیشتر کند اما باعث کاهش تبدیل متان، CO₂ و H₂O می‌گردد. پیشنهاد می‌شود برای بر خورداری از نسبت (H₂/CO) مطلوب (کمتر از ۳) عملیات TRM در فشار اتمسفری، دمای

- [7] Ruckenstein, E., and Wang, H.Y., "Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts", *Catalysis Letters*, 73, No. 2-4, 99-105, (2003).
- [8] Araujo, J.C.S., Zanchet, D., Rinaldi, R., Schuchardt, U., Hori, C.E., Fierro, J.L.G., Bueno, J.M.C., "The effects of La₂O₃ on the structural properties of La₂O₃-Al₂O₃ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La₂O₃-Al₂O₃ towards steam reforming and partial oxidation of methane", *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 552-562, (2008).
- [9] Halman, M., Steinfeld, A., "Fuel saving, carbon dioxide emission avoidance, and syngas production by tri-reforming of flue gases from coaland gas-fired power stations, and by the carbothermic reduction of iron oxide", *Energy*, 31, 3171-3185, (2006).
- [10] Ross, G.R.H., Van keulen, A.N.J., Hegarty, M.E.S., Seshan, K., "The catalytic conversion of natural gas to useful products", *Catalysis Today*, 30, 193-199, (1996).
- [11] Zhang, Z., and Verykiosa, X.E., "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 138-1, 109-133, (1996).
- [12] Tspouriari, V.A., Verykios, X.E., "Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst", *Catalysis Today*, 64, 83-90, (2001).
- [13] Kuznetsov, V.V., and Kozlov, S.P., "Modeling of Methane Steam Reforming in a Microchannel with a Heat Flow Distributed in Length", *Journal of Engineering Thermophysics*, 17, No. 1, 53-59, (2008).
- [14] Thermodynamic calculations were done using HSC Chemistry software. WWW.Chemistry- Software.com, (2009).
- [15] Reaction Design, "EQUIL Application User Manual", CHEMKIN Collection 3.7.1, RD29371-C02-002-001-USA-February, (2003).
- [16] Perry, R.H., and Green, D.W., *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th Edition, McGraw-Hill, (1997).
- [17] Gordon, S., and McBride, B.J., "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications: I. Analysis", National Aeronetics and Space Administration (NASA): Cleveland, Ohio, (1994).
- [18] Reynolds, W.C., *the Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis: Implementation in the Interactive Program STANJAN*, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, (1986).
- [19] Pan, W., Srimat, S.T., Song, C., "CO₂ reforming and steam reforming of methane at elevated pressures: A computational thermodynamic study", *Proceedings of the 16th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, October, 11-15, (1999).
- [20] Srimat, S.T., Song, C., "Effects of Pressure on CO₂ reforming of Methane over Rh Catalysts", *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* 45(1), 153-156, (2000).
- [21] Yanbing, L., Baosheng, J., and Rui, X., "Carbon dioxide reforming of methane with a free energy minimization approach", *Korean J. Chem. Eng.*, 24(4), 688-692, (2007).