

# بررسی مدل‌های مختلف سینتیکی برای واکنش شیفت گاز-آب بر روی کاتالیست پلاتین

مریم کتابچی<sup>۱</sup>، حسن پهلوانزاده<sup>۲\*</sup>، محمدرضا قاسمی<sup>۱</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دانشکده فنی مهندسی

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: pahlavzh@modares.ac.ir

## چکیده

در این مطالعه واکنش شیفت گاز-آب که یک واکنش گرمازا به منظور تولید هیدروژن و کاهش میزان CO در گاز سنتز است، به همراه مکانیسم و مدل‌های سینتیکی این واکنش بر روی کاتالیست پلاتین محاسبه شده‌اند. دو نوع مکانیسم احیا و تجمعی مبتنی بر دو مدل لانگمویر-هینشلوود و الی ریدل در دامنه دمایی ۷۲۳-۵۷۳ کلوین در نظر گرفته شده است. روابط سینتیکی سرعت برای ۱۵ مدل سینتیکی بر اساس مرحله محدودکننده سرعت استخراج شده است و با تعریف تابع هدف مناسب و استفاده از الگوریتم ژنتیک به عنوان الگوریتم بهینه‌سازی، مدل‌ها با هم مقایسه گردیده‌اند. به علت خطای بسیار پایین این مراحل، تغییرات ضرایب ثابت‌های سرعت بر اساس روابط دمایی آرنیوس و وانت هوف به دست آمده‌اند. در نهایت از بین مدل‌های ارائه شده، مدل سینتیکی مبتنی بر مکانیسم احیا و مدل لانگمویر-هینشلوود با کمترین خطا، به عنوان بهترین مدل پیشنهاد شده است.

**کلمات کلیدی:** واکنش شیفت گاز-آب، مدل سینتیکی، تابع هدف، الگوریتم ژنتیک، آرنیوس و وانت هوف

## ۱- مقدمه

است که در آن مونواکسید کربن به کمک بخار آب در حضور کاتالیست‌هایی از نوع فلز و یا اکسیدهای فلزی به هیدروژن و دی اکسید کربن تبدیل می‌شود، واکنش شیفت گاز-آب واکنش برگشت پذیر و گرمازا می‌باشد [۷-۳].

اما نظر به اینکه واکنش شیفت گاز-آب گرمازاست، به لحاظ ترمودینامیکی انجام واکنش در دماهای پایین مطلوب تر است [۷]. از این رو برای رسیدن به درصد تبدیل بالا، در واحدهای صنعتی این واکنش در دو مرحله انتقال در دمای بالا<sup>۲</sup> (HTS) و انتقال در دمای پایین<sup>۳</sup> (LTS)، انجام می‌گیرد [۸-۱۰].

امروزه مجموعه‌ای از عوامل مختلف نظیر محدودیت منابع فسیلی، تأثیرات منفی زیست محیطی، بهره‌گیری از منابع هیدروکربنی، افزایش قیمت سوخت‌های فسیلی، منازعات سیاسی و تأثیرات آن بر روی ارائه پایدار انرژی از جمله دلایلی هستند که بسیاری از دانشمندان و متخصصین مباحث انرژی و محیط زیست را به حرکت به سوی ایجاد ساختاری نوین مبتنی بر امنیت ارائه انرژی، حفظ محیط زیست، ارتقاء کارایی سیستم انرژی وادار نموده است. براین اساس هیدروژن یکی از بهترین گزینه‌های حامل انرژی در سیستم جدید ارائه انرژی می‌باشد [۱۰]. واکنش شیفت گاز-آب<sup>۱</sup> واکنشی

2. High Temperature Shift  
3. Low Temperature Shift

1. Water gas shift reaction

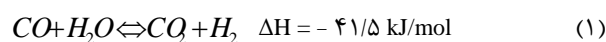
تولید متان، گزینه مناسبی برای خالص‌سازی گاز هیدروژن و کاهش میزان CO در گاز سنتز است [۲۱ و ۱۰].

مکانیسم‌های مختلفی برای واکنش شیفیت گاز - آب نظیر مکانیسم فرمیت، کربنات و غیره پیشنهاد شده است که هیچ تطابقی بین مراحل ابتدایی آنها وجود ندارد و عمده مدل‌های سینتیکی بر اساس مکانیسم‌های احیا<sup>۶</sup> و تجمعی<sup>۷</sup> ارائه شده‌اند [۷].

در این تحقیق، با در نظر گرفتن مرحله محدود کننده سرعت برای هر واکنش شیفیت گاز - آب، بر اساس مدل‌های لانگموئر-هینشلوود و الی-ریدل مدل‌های سینتیکی مختلفی ارائه شده است که هر کدام به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

## ۲- مدل سینتیک

واکنش شیفیت گاز - آب واکنشی گرمازا است و به صورت زیر بیان می‌شود:



مکانیسم‌های مورد استفاده در این مقاله بر اساس دو مدل لانگموئر-هینشلوود و الی ریدل هستند، این مکانیسم‌ها عبارتند از:

الف) مکانیسم احیا

ب) مکانیسم تجمعی

پ) مکانیسم فرمیت

ت) مکانیسم کربنات

ث) مکانیسم کربوکسیل

در مکانیسم احیا در ابتدا آب روی سطح کاتالیست جذب شده و سپس توسط مکان‌های کاهنده، هیدروژن تولید می‌شود. در مرحله دیگر، CO جذب شده روی سطح کاتالیست، توسط مکان‌های اکسیدکننده به CO<sub>2</sub> اکسید می‌شود. در مکانیسم دیگر (مکانیسم تجمعی) یک جزء واسطه از طریق واکنش بین اجزاء مونواکسید کربن و هیدروکسیل یا آب تشکیل شده است که در نهایت به هیدروژن و دی اکسید کربن تفکیک می‌گردد [۱۴]. مکانیسم‌های فرمیت، کربنات و کربوکسیل در واقع زیر مجموعه‌ای از مکانیسم تجمعی است.

در مطالعات انجام شده توسط آرهودس<sup>۱</sup> و هاچینگز<sup>۲</sup> [۱۱] از کاتالیست‌های نوع Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> برای واکنش دمای بالا استفاده شده است. در این کاتالیست‌ها نقش ارتقا دهنده‌های<sup>۳</sup> مختلف جهت رسیدن به درصد تبدیل بالاتر و جلوگیری از کلوخه شدن کاتالیست بر اثر بالا رفتن دما بررسی گردیده است.

آرهودس [۱۱] در تحقیق خود، مقدار ۲ درصد وزنی از مواد B, Pb, Cu را به کاتالیست‌های دمای بالا افزوده و تاثیر این ارتقا دهنده‌ها را در درصد تبدیل واکنش بررسی کرده است.

توئیگ<sup>۴</sup> مس را که یک کاتالیست انتقال دمای پایین بود، مورد بررسی قرار داد و متوجه شد در معرض خطر چسبندگی قرار دارد و پس از ارتقا دهنده‌ها استفاده نمود [۱۲].

استفاده از فلزات گرانبها نظیر پلاتین و پالادیم در ترکیب کاتالیست‌ها، منجر به افزایش فعالیت کاتالیست می‌شود و آنها را در مقابل کک گرفتگی مقاوم می‌سازد [۱۱].

ویلر<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۳] با استفاده از فلزات مختلف در ترکیب کاتالیست‌های شیفیت گاز - آب دریافته‌اند که فعالیت فلزات به ترتیب به صورت Ni>Ru>Rh>Pt>Pd است.

در واکنش‌های کاتالیستی، سرعت کلی واکنش می‌تواند به وسیله هر یک از مراحل واکنش بر روی کاتالیست و نیز پدیده انتقال جرم محدود گردد. این محدودیت می‌تواند جذب سطحی و یا واکنش سطحی و دفع باشد [۱۴].

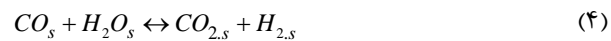
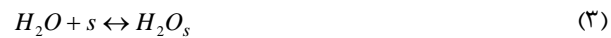
واکنش شیفیت گاز - آب نقش مهمی در خالص‌سازی هیدروژن و جداسازی CO از گاز سنتز ایفا می‌کند، کاتالیست‌های تجاری مورد استفاده عمدتاً از آهن و مس ساخته می‌شوند، ولی این کاتالیست‌ها معایب بسیاری نظیر محدودیت در حجم، وزن و هزینه، مشکلات مربوط به آتش‌زا بودن و حساسیت به هوا، نیاز داشتن به یک عملیات طولانی برای فعال‌سازی اولیه، حساسیت به گردش دما، سینتیک کند در دماهای پایین، ماندگی و پایداری ناکافی و مقاومت در برابر رطوبت را دارا می‌باشند. از این رو به کاتالیستی جدید برای پیشرفت در این زمینه نیاز می‌باشد. کاتالیست‌های پلاتین با توجه به ویژگی‌های خاص خود نظیر فعال بودن در دماهای پایین، ایجاد واکنش شیفیت گاز-آب تک مرحله‌ای، عدم ایجاد واکنش جانبی

1. Rhodes
2. Hutchings
3. promoters
4. Twig
5. Wheeler

6. Redox Mechanism  
7. Associative

هر یک از مکانیسم‌های معرفی شده بر اساس دو مدل لانگمویر-هینشلوود و الی-ریدل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در مدل لانگمویر-هینشلوود، ابتدا مولکول‌های واکنش روی سطح جذب شده و سپس با یکدیگر واکنش می‌دهند و در آخر مولکول‌های تولید شده روی سطح، به فاز گازی دفع می‌گردند. در این مدل یک تعادل دینامیکی بین مولکول‌های فاز گاز و سطح کاتالیست وجود دارد. در مدل الی-ریدل یک مولکول بر روی سطح کاتالیست جذب شده و با مولکول دیگر در فاز گاز بطور مستقیم واکنش می‌دهد.

مدل (۱) به عنوان نمونه به شکل کامل حل شده است:



$H_{2,s}$  غلظت هیدروژن جذب شده بر روی سطح

$CO_{2,s}$  غلظت دی اکسید کربن جذب شده بر روی سطح

$H_2O_s$  غلظت آب جذب شده بر روی سطح

$CO_s$  غلظت منو اکسید کربن جذب شده بر روی سطح

در مدل لانگمویر-هینشلوود و مکانیسم احیا کننده مرحله جذب منواکسید کربن روی سطح کاتالیست به عنوان کندترین مرحله و در واقع مرحله کنترل کننده سرعت است.

رابطه سرعت واکنش شیفیت گاز-آب برابر با رابطه سرعت جذب منو اکسید کربن بوده و در واقع، همان رابطه سرعت واکنش در این مدل است که در آن:

$k_1$ : ثابت سرعت رفت

$p_{CO}$  فشار جزئی منو اکسید کربن:

$C_v$ : سایت‌های خالی سطح

$k_2$ : ثابت سرعت برگشت

$K_1$ : ثابت تعادلی

$C_{CO,s}$ : غلظت منو اکسید کربن جذب شده بر روی سطح

$$r_{forward} = k_1 P_{CO} C_v \quad (۷)$$

$$r_{backward} = k_2 C_{CO,s} = \frac{k_1}{K_1} C_{CO,s} \quad (۸)$$

$$-r_1 = k_1 P_{CO} C_v - \frac{k_1}{K_1} C_{CO,s} \quad (۹)$$

$$-r_1 = k_1 (P_{CO} C_v - \frac{C_{CO,s}}{K_1}) \quad (۱۰)$$

روابط دیگر مکانیسم، در تعیین سرعت نقشی نداشته و برای به دست آوردن مجهولات رابطه سرعت، دیگر روابط تعادلی فرض می‌شوند:

$$-r_2 = k_2 (P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O,s}}{K_2}) \quad (۱۱)$$

$$-\frac{r_2}{k_2} = 0 \rightarrow C_{H_2O,s} = K_2 P_{H_2O} C_v \quad (۱۲)$$

$$-r_3 = k_3 (C_{CO,s} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_{2,s}} C_{H_{2,s}}}{K_3}) \quad (۱۳)$$

$$-\frac{r_3}{k_3} = 0 \rightarrow K_3 C_{CO,s} C_{H_2O,s} = C_{CO_{2,s}} C_{H_{2,s}} \quad (۱۴)$$

$$-\frac{r_4}{k_4} = 0 \rightarrow C_{H_{2,s}} = \frac{P_{H_2} C_v}{K_4} \quad (۱۵)$$

$$-\frac{r_4}{k_4} = 0 \rightarrow C_{H_{2,s}} = \frac{P_{H_2} C_v}{K_4} \quad (۱۶)$$

$$-r_5 = k_5 (C_{CO_{2,s}} - \frac{P_{CO_2} C_v}{K_5}) \quad (۱۷)$$

$$-\frac{r_5}{k_5} = 0 \rightarrow C_{CO_{2,s}} = \frac{P_{CO_2} C_v}{K_5} \quad (۱۸)$$

با جای گذاری روابط، مقدار CO جذب شده روی کاتالیست طبق رابطه (۱۹) به دست می‌آید:

$$K(1) = \frac{1}{K_2 K_3 K_4 K_5} \quad (22)$$

در روابط سرعت، جهت سهولت کار عموماً از پارامتر  $\beta$  استفاده شده است که:

$$\beta = \frac{1}{C_v} = 1 + \frac{K(1)P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (23)$$

رابطه سرعت برای واکنش شیفت گاز-آب به صورت زیر است:

$$-r = k_1(P_{CO}C_v - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}C_v}{K_1K_2K_3K_4K_5P_{H_2O}}) = k_w(P_{CO} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_pP_{H_2O}}) / \beta$$

$$k_w \text{ ثابت رفت واکنش} \quad (24)$$

$$K_p = K_1K_2K_3K_4K_5 \text{ ثابت تعادل واکنش} \quad (25)$$

معادله سرعت واکنش‌ها در جدول (۱) گردآوری شده است.

$$C_{CO,s} = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}C_v}{K_2K_3K_4K_5P_{H_2O}} \quad (19)$$

غلظت اجزا روی سطح کاتالیست برابر غلظت اجزا در مرحله محدودکننده سرعت است:

$$C_T = C_v + C_{CO,s} + C_{H_2O,s} + C_{CO_2,s} + C_{H_2,s} + C_{H_2O} + C_{O,s} + C_{C,s} \quad (20)$$

با نرمالیز کردن رابطه (۲۰) مقدار فضای خالی روی سطح کاتالیست از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$C_v = \frac{1}{1 + \frac{K(1)P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{H_2O}}} \quad (21)$$

در رابطه (۲۲) حاصل ضرب  $K$ های مختلف با  $K(1)$  نشان داده شده است:

جدول ۱- معادله سرعت مدل‌های سینتیکی

شماره مدل	معادله سرعت مدل‌های سینتیکی
مدل (۱)	$-r = k_1(P_{CO}C_v - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}C_v}{K_1K_2K_3K_4K_5P_{H_2O}}) = k_w(P_{CO} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_pP_{H_2O}}) / \beta$
مدل (۲)	$-r = k_w(P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_pP_{CO}}) / \beta$
مدل (۳)	$-r = k_w(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_p}) / \beta^2$
مدل (۴)	$-r = k_w(P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}P_{CO_2}}{K_pP_{CO}}) / \beta^2$
مدل (۵)	$-r = k_w(\frac{P_{H_2O}P_{CO}}{\sqrt{P_{H_2}}} - \frac{\sqrt{P_{H_2}P_{CO_2}}}{K_p}) / \beta^2$
مدل (۶)	$-r = k_w(\frac{P_{CO}P_{H_2O}^2}{P_{H_2}} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2O}}{K_pP_{H_2}}) / \beta^2$
مدل (۷)	$-r = k_wP_{CO_2}(P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_pP_{CO}}) / (\beta^2P_{CO})$
مدل (۸)	$-r = k_wP_{CO_2}(P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_pP_{CO}}) / (\beta^2P_{CO})$
مدل (۹)	$-r = k_w(P_{H_2O}P_{CO} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_p}) / \beta^2$
مدل (۱۰)	$-r = k_w(\frac{P_{CO}P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} - \frac{P_{CO_2}\sqrt{P_{H_2}}}{K_p}) / \beta$

جدول ۱- معادله سرعت مدل‌های سینتیکی (ادامه)

شماره مدل	معادله سرعت مدل‌های سینتیکی
مدل (۱۱)	$-r = k_w (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_p}) / \beta$
مدل (۱۲)	$-r = k_w (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_p}) / \beta$
مدل (۱۳)	$-r = k_w (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_p}) / \beta$
مدل (۱۴)	$-r = k_w (P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_p P_{CO}}) / \beta$
مدل (۱۵)	$-r = k_w (\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{P_{CO_2}}{K_p}) / \beta$

## ۳- مدل سازی راکتور

از آنجایی که داده‌های تجربی بر اساس درصد تبدیل CO می‌باشد، معادله نهایی به صورت زیر است:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{\tau} (x_{0i} - x_i) + \frac{R_{gas} T}{P} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{S_t C_t P_{cat}}{N_A} \left( r_i - x_i \sum_{i=1}^n \alpha_i r_i \right) \quad (29)$$

که در آن:

$S_t$ : سطح فعال کاتالیست

$C_t$ : تعداد سایت‌های فعال

$\varepsilon$ : ضریب تخلخل

$N_A$ : عدد آووگادرو

$\alpha_i$ : ضریب استوکیومتری

$\tau$ : زمان اقامت متوسط

شرایط عملیاتی خوراک ورودی به راکتور و خواص کاتالیست به ترتیب در جدول‌های (۲) و (۳) گردآوری شده است

## جدول ۲- شرایط عملیاتی خوراک ورودی به راکتور

(درصد حجمی) [۱۸]

CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
۰/۱۵	۰/۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۵۵

از یک راکتور CSTR برای مقاصد محاسباتی استفاده شده است و فرضیات زیر در نظر گرفته شده‌اند:

- گرادیان شعاعی غلظت، دما و سرعت وجود ندارد.

- تغییرات شار و ساختار فاز گازی در طول بستر به شکل پیوسته صورت می‌گیرد.

- موازنه مواد در فاز گازی با حجم  $V$  و دارای کاتالیست است:

$$\frac{dN_i}{dt} = F_{0i} - F_i + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{S_t C_t P_{cat}}{N_A} (r_i) V \quad (26)$$

در این رابطه:  $i$ : نوع گونه

$N_i$ : تعداد مول‌های جزء  $i$

$S_t$ : سطح فعال کاتالیست

$C_t$ : تعداد سایت‌های فعال

$\varepsilon$ : تخلخل

$N_A$ : عدد آووگادرو

و  $P_{cat}$ : چگالی کاتالیست می‌باشند.

با در نظر گرفتن مدل ایده‌آل مخلوط گازی معادلات زیر بدست می‌آیند:

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{F_i}{x_i} = \frac{F_{0i}}{x_{0i}} \quad (27)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{Pv}{R_{gas} T} (x_{0i} - x_i) + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{S_t C_t P_{cat}}{N_A} (r_i) V \quad (28)$$

جهت مقایسه مدل‌های مختلف و انتخاب بهترین مدل از بین مدل‌های ارائه شده، تابع هدف (تابع خطا) تعریف شده است.  $NRMS$  تابع هدفی است که در این تحقیق برای هر مدل بر اساس داده‌های تجربی موجود و داده‌های محاسبه شده طبق رابطه زیر به دست آمده است.

$$NRMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{cal} - x_{exp})^2}{n \cdot x_{exp}^2}} \quad (30)$$

که در این رابطه  $n$  تعداد داده‌های تجربی،  $x_{exp}$  درصد تبدیل بر اساس داده‌های تجربی [۱۸] و  $x_{cal}$  درصد تبدیل بر اساس نتایج به دست آمده از مدل‌های ارائه شده، می‌باشد. برای حل مساله ی بهینه‌سازی از الگوریتم ژنتیک استفاده کرده‌ایم. الگوریتم ژنتیک شناخته‌ترین الگوریتم تکاملی در حل مسایل بهینه‌سازی می‌باشد که نیازی به حدس اولیه ندارد [۲۰ و ۱۹]. به کمک معادلات (۲۹) و (۳۰) و با مینیمم کردن تابع هدف ( $NRMS$ ) ثوابت سرعت و تعادل به دست می‌آیند.

مقدار تابع هدف، مرحله محدود کننده و مکانیسم مدل‌ها در جدول (۵) قرار گرفته است:

با توجه به این فرض که یکی از مراحل به عنوان مرحله محدودکننده سرعت می‌باشد، غلظت کلی واکنش برابر غلظت اجزاء در مرحله کنترل‌کننده سرعت است. با توجه به خطای بسیار کم محاسبات تغییرات ضرایب ثابت سرعت را براساس رابطه دمایی آرنیوس و وانت هوف به دست می‌آوریم.

$$k = A_0 \exp(-E_a / RT) \quad (31)$$

$$K_{i,a} = A_i \exp(-\Delta H_{i,a}^0 / RT) \quad (32)$$

مقدار تابع هدف برای تخمین پارامترهای آرنیوس و وانت هوف در جدول (۶) قرار داده شده است:

1. Normalized Root Mean Square

جدول ۳- خواص کاتالیست به کار رفته [۱۸]

تعداد سایت‌های فعال	چگالی کاتالیست (g/cm <sup>3</sup> )	سطح فعال (cm <sup>2</sup> /g)	نمونه کاتالیست	فلز
$2 \times 10^{15}$	۰/۱۴	$6 \times 10^5$	۵/۰ درصد پلاتین بر روی قرص آلومینای ۱/۸	Pt(111)

داده‌های تجربی مرجع (۱۸) در جدول (۴) گردآوری شده‌اند:

جدول ۴- داده‌های آزمایشگاهی [۱۸]

داده‌های آزمایشگاهی	دما (درجه کلونین)
۰/۰۰۱۳۹۸	۵۶۹/۴۶۵
۰/۰۰۲۶۷۱	۵۸۵/۹۱۲
۰/۰۰۳۸۵۲	۶۰۳/۳۱۲
۰/۰۰۴۷۵۳	۶۱۸/۳۱۶
۰/۰۱۹۲۶۲	۶۳۶/۹۹۷
۰/۰۴۱۶۵۳	۶۵۶/۵۵۲
۰/۰۶۱۴۷۵	۶۷۱/۶۷۹
۰/۰۷۸۳۲۶	۶۹۲/۸۷۵
۰/۱۴۵۶۸۵	۷۰۲/۲۳۶
۰/۱۷۸۰۷۸	۷۲۰/۳۸۵

#### ۴- روش حل

از معادله رانگ کاتای مرتبه چهار جهت حل معادله (۲۹) استفاده شده است. اگر معادله سرعت را در این معادله قرار دهیم با ضرایب ثابت سرعت مجهول مواجه می‌شویم و از این رو معادله حل نمی‌شود. پس یک مسئله بهینه‌سازی تعریف می‌کنیم.

جدول ۵- مدل‌های سینتیکی مختلف براساس مکانیسم‌ها و مراحل کنترل‌کننده

مقدار تابع هدف	مرحله محدودکننده سرعت در واکنش شیفت گاز - آب	نوع مکانیسم	مدل سینتیکی
۵/۰ E-۳۱/۵	جذب مونواکسید کربن	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم احیا	مدل (۱)
۵/۰ E-۱۵/۶	جذب آب	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم احیا	مدل (۲)
۶/۰ E-۸۰/۱	واکنش سطحی	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم احیا	مدل (۳)
۶/۰ E-۴۹/۱	جذب بخار آب	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم فرمیت	مدل (۴)
۷/۰ E-۴۵/۵	واکنش سطحی و تشکیل گروه فرمیت	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم فرمیت	مدل (۵)
۲۸/۳	واکنش سطحی و تشکیل گروه کربنات	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم کربنات	مدل (۶)
۶/۰ E-۳۹/۱	واکنش سطحی و تشکیل گروه هیدروکسیل	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم کربنات	مدل (۷)
۶/۰ E-۰۲/۱	دفع هیدروژن	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم کربنات	مدل (۸)
۶/۰ E-۸۰/۱	تشکیل گروه کربوکسیل	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم کربوکسیل	مدل (۹)
۵/۰ E-۹۶/۱	تفکیک گروه کربوکسیل	مدل لانگمویر - هینشلوود، مکانیسم کربوکسیل	مدل (۱۰)
۶/۰ E-۳۱/۴	واکنش آب جذب شده با مونواکسید کربن گازی و تولید هیدروژن	مدل الی - ریدل، مکانیسم احیا	مدل (۱۱)
۶/۰ E-۸۲/۵	واکنش مونواکسید کربن جذب شده با بخار آب	مدل الی - ریدل، مکانیسم تجمعی	مدل (۱۲)
۵/۰ E-۳۸/۱	دفع دی اکسید کربن	مدل الی - ریدل، مکانیسم تجمعی	مدل (۱۳)
۵/۰ E-۸۶/۱	جذب آب و تولید هیدروژن	مدل الی - ریدل دو مرحله ای	مدل (۱۴)
۶/۰ E-۹۷/۳	دفع دی اکسید کربن	مدل الی - ریدل دو مرحله ای	مدل (۱۵)

جدول ۶- مقدار تابع هدف محاسبه شده برای تخمین پارامترهای آرنیوس و وانت هوف

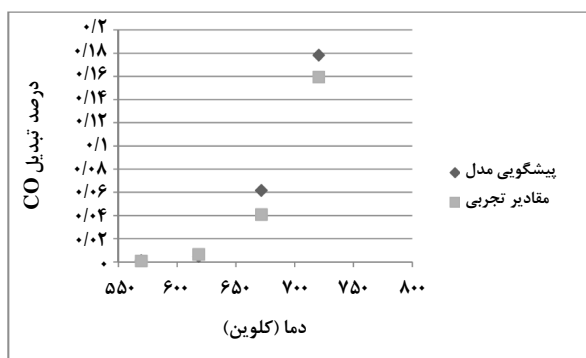
مقدار تابع هدف	مدل سینتیکی	مقدار تابع هدف	مدل سینتیکی
۰/۳۹۲	مدل (۸)	۰/۱۵۵	مدل (۱)
۰/۴۰۲	مدل (۹)	۰/۱۱۳	مدل (۲)
۰/۱۸۹	مدل (۱۰)	۰/۴۰۲	مدل (۳)
۰/۴۱۴	مدل (۱۱)	۰/۱۳۳	مدل (۴)
۰/۳۰۶	مدل (۱۲)	۰/۲۷۹	مدل (۵)
۰/۲۱۵	مدل (۱۳)	-	مدل (۶)
۰/۱۹۲	مدل (۱۴)	۰/۴۰۱	مدل (۷)
۰/۱۶۹	مدل (۱۵)		

گرفته شده دارای کمترین خطا و بهترین مدل از نقطه نظر دقت در محاسبات می‌باشد. در جدول (۷) ثوابت سرعت و تعادل در دماهای مختلف بررسی شده است:

تابع هدف برای هر یک از ۱۵ مدل به وسیله الگوریتم ژنتیک مورد بررسی قرار گرفت و مدل (۲) که مرحله جذب مولکول‌های بخار آب روی سطح کاتالیست به عنوان مرحله ی کنترل کننده در نظر

جدول ۷- ثوابت سرعت و تعادل در چهار دمای مختلف

$-\Delta H_{i,a}^0 / R$ یا $-E_a / R$	$A_0$	دما (کلوین)				ثابت سرعت	
		۷۲۳	۶۷۳	۶۲۳	۵۷۳		
۱۳۸۴۹/۴-	۱/۰۳ E۰/۹	۵/۲۶۴	۱/۷۵۸	۰/۱۴۱	۰/۰۴۴	$k_w$	محاسبه شده در مرحله اول
		۴/۶۲۷	۱/۱۴۷	۰/۱۹۳	۰/۰۲۸		آرنیوس و وانت هوف
۹۹/۹۵۴	۲۱/۶۳۶	۲۴/۵۳۳	۲۵/۴۹۹	۲۵/۵۹۵	۲۵/۵۸۳	$K_p$	محاسبه شده در مرحله اول
		۲۴/۸۵۶	۲۵/۱۰۸	۲۵/۴۳۲	۲۵/۷۸۷		آرنیوس و وانت هوف
۱۱۴/۳۲۰	۲۶/۴۲۱	۳۰/۶۰۴	۳۱/۷۲۲	۳۲/۰۳۶	۳۲/۰۳۴	$K_1$	محاسبه شده در مرحله اول
		۳۰/۹۶۵	۳۱/۳۲۳	۳۱/۷۸۷	۳۲/۲۹۵		آرنیوس و وانت هوف



شکل ۱- مقایسه درصد تبدیل با مقدار تجربی

### ۵- بحث و نتیجه‌گیری

هدف از انجام این مطالعه تعیین مدل مناسب برای انجام واکنش آب-گاز است، روابط سرعت واکنش شیفیت گاز-آب با فرض مکانیسم‌های تجمعی و احیا انجام شده است و با توجه به مکانیسم‌ها و واکنش‌های مرتبط، می‌توان نتیجه گرفت که در بین تمامی واکنش‌ها (جذب گونه‌های دیگر، تشکیل و تجزیه گروه واسط و دفع تمامی اجزا)، واکنش جذب آب به عنوان مرحله کنترل‌کننده، دارای

$K_w$ : ثابت سرعت واکنش رفت

$K_p$ : ثابت تعادل واکنش  $K_1$ : ثابت مربوط به مرحله جذب بر روی

کاتالیست

با توجه به اینکه مدل (۲) دارای کمترین خطا بود ثابت‌های سرعت و تعادل در چهار دما با یکدیگر مقایسه گردیده‌اند. با افزایش دما طبق جدول (۷)،  $k_w$  افزایش یافته است چرا که با افزایش دما درصد تبدیل CO نیز افزایش یافته، بنابراین برای افزایش درصد تبدیل واکنش با دما، ثابت سرعت واکنش رفت باید افزایش یابد که همین روند نیز در جدول مشاهده می‌شود.

با افزایش دما ثابت تعادل کاهش یافته است که طبق روابط ترمودینامیکی نیز باید چنین باشد. از آنجایی که فرآیند جذب بر روی کاتالیست، فرآیندی گرمازا می‌باشد با افزایش دما کاهشی در این ثابت مورد انتظار است که در جدول نیز همین روند مشاهده می‌شود که گویای صحت مدل می‌باشد.

تطابق مدل با داده‌های تجربی در شکل (۱) نشان داده شده است.



- [6] Wheeler, C., Jhalani, A., Klein, E. J., Tummala, S., Schmidt, L. D., "The water-gas-shift reaction at short contact times" *Journal of Catalysis*, 223, 191-199, (2004).
- [7] Choi, Y., Stenger, H., "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen", *Journal of Power Sources*, 124, 432-439, (2003).
- [8] Jacobs, G., Crawford, A. C., "Water-gas shift: steady state isotope switching study of the water-gas shift reaction over Pt/Ceria using in-situ DRIFTS", *Catalysis Letters*, 100, 147-152, (2005).
- [9] Mendes, D., Mendes, A., Maderia, L. M., Lulianelli, A., Sousa, J. M., "The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors-a review", *Asia-Pacific journal of chemical engineering*, 111-137, (2010).
- [10] Thinon, O., Diehl, F., Avenier, P., Schuurman, Y., "Screening of bifunctional water-gas shift catalysts", *Journal of Catalysis Today*, 137, 29-35, (2008).
- [11] Rhodes, C., Graham, J., "WGS: Finding the mechanistic Boundary", *phys chem*, 5, 2719-2723, (2003).
- [12] Twigg, M., "Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions", *Applied catalysis A: General*, 212, 161-174, (2001).
- [13] Wheeler, C., Jhalani, A., "The water-gas-shift reaction at short contact times", *Journal of catalysis*, 223, 191-199, (2004).
- [14] Ayastuy, J. L., "kinetics of low temperature WGS reaction over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 41-50, (2005).
- [15] Dinesh, C., Narayan, C. K., Dalai, A., "Low-temperature water-gas shift reaction over Mn-promoted Cu/al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts" *Catalysis letters*, 112, 139-148, (2006).
- [16] NakhaeiPour, A., Housaindokht, M. R., Tayyari, S. F., Zarkesh, J., KamaliShahri, S. M., "Water-gas-shift kinetics over Fe/Cu/La/Si catalyst in Fischer-Tropsch synthesis" *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 262-269, (2011).
- [17] NakhaeiPour, A., Housaindokht, M. R., Tayyari, S. F., Zarkesh, J., KamaliShahri, S. M., "Water-gas-shift kinetics over nano-structured iron catalyst in Fischer-Tropsch synthesis", *Journal of natural gas science and engineering*, 2, 79-85, (2010).
- [18] Callaghan, C. A., "Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach", *Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering*, WPI Chemical Engineering Department, 1-401, March 31, (2006).
- [19] Gottschalk, F. M., Hutchings, G. J., "Manganese Oxide Water-Gas Shift Catalysts Initial Optimization Studies", *Applied Catalysis*, 51, 127-139, (1989).
- [20] Yeung, C. M. Y., Tsang, S. C., "Some Optimization In preparing Core-Shell Pt-Ceria Catalysts For Water Gas Shift Reaction" *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 322, 17-25, (2010).
- [21] Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., "Effect of morphological characteristics of TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts on their activity for water gas shift reaction" *Journal of catalysis* 225, 327-336, (2004).
- احتمال بیشتری نسبت به سایر واکنش‌ها می‌باشد. بنابراین واکنش جذب آب به عنوان مرحله کنترل‌کننده در درجه اول احتمال قرار دارد.
- این مدل پیش‌بینی خوبی از داده‌های تجربی در دماهای پایین داشته و تطابق میان داده‌های تجربی و مدل در دمای پایین وجود دارد.
- دماهای بالای ۷۸۰ کلین موجب کاهش درصد تبدیل CO می‌شود و با افزایش دما انحراف از داده‌های تجربی به خصوص حوالی ۷۰۰ کلین وجود خواهد داشت.
- با لحاظ واکنش‌های جانبی متان‌سازی CO و CO<sub>2</sub> در دماهای بالاتر مدل‌های سینتیکی دیگری را نتیجه خواهد داد.
- بنابراین بهترین مدل سینتیکی از مکانسیم احیا بدست آمده است و مدل لانگمویر-هینشلوود در مقایسه با مدل الی-ریدل نتایج بهتری ارائه داده است. هرچند، با تغییر مکانسیم واکنش و در نظر گرفتن واکنش‌های جانبی می‌توان به نتایج جدیدی دست یافت. با توجه به این مطالعه، مدل لانگمویر-هینشلوود براساس مکانسیم احیا بهترین رابطه سینتیکی را نتیجه می‌دهد. از این رو داده‌های مدل دوم (لانگمویر-هینشلوود براساس مکانسیم احیا) تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد.

## مراجع

- [1] Senanayake, S., Stacchiola, D., Evans, J., "Probing the reaction intermediates for the water-gas shift over inverse CeOx/Au(111) catalysts", *Journal of Catalysis*, 271, 392-400, (2010).
- [2] Liu, P., Rodriguez, J., Takahashi, Y., Nakamura, K., "Water-gas-shift reaction on a Ni<sub>2</sub>P(001) catalyst: Formation of oxy-phosphides and highly active reaction sites", *Journal of catalysis*, 262, 294-303, (2009).
- [3] Sato, Y., Terada, K., Hasegawa, S., Miyao, T., Nait, S., "Mechanistic study of water-gas-shift reaction over TiO<sub>2</sub> supported Pt-Re and Pd-Re catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 296, 80-89, (2005).
- [4] Jelic, J., Meyer, R., "A density functional theory study of water gas shift over pseudomorphic monolayer alloy catalysts: Comparison with NO oxidation", *Journal of catalysis*, 272, 151-157, (2010).
- [5] Levent, M., "Water-gas shift reaction over porous catalyst: temperature and reactant concentration distribution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 551-558, (2001).