

مدلسازی تولید هیدروژن در راکتور غشایی - کاتالیزوری از طریق کاتالیزورهای مبتنی بر Ru با MgO و Nb₂O₅ به عنوان پایه

امین علمداری^{*۱}

۱- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، a.alamdari@urmia.ac.ir

* نویسنده مخاطب

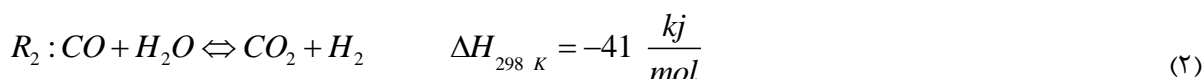
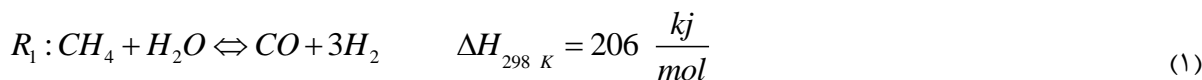
(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۱/۱۰/۰۷، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷)

چکیده: اصلاح گاز طبیعی با بخار، پرکاربردترین روش برای تولید هیدروژن موردنیاز صنایع شیمیایی است. افزایش تقاضا برای مصرف هیدروژن باعث توسعه فناوری‌های جدید برای تولید هیدروژن شده است. یکی از فناوری‌های پیشنهادی، استفاده از راکتور غشایی-کاتالیزوری به دلیل حذف هیدروژن از سمت واکنش و جلوگیری از دستیابی به شرایط تعادل است. این پژوهش به بررسی مدل سینتیکی با استفاده از کاتالیزورهای مبتنی بر Ru با MgO و Nb₂O₅ به عنوان پایه می‌پردازد که فعالیت و گزینش‌پذیری فرایند را در محدوده دمایی ۳۵۰-۷۵۰°C و محدوده فشاری ۲-۳۰ bar بهبود می‌دهند. اثر پارامترهای عملیاتی مختلف مانند دمای واکنش، فشار واکنش، نسبت متان به بخار آب، ضخامت غشاء و فاکتور گاز حامل بر درصد تبدیل متان و میزان تولید هیدروژن بررسی می‌شود. بر اساس شاخص Δ ، شرایط بهینه راکتور غشایی-کاتالیزوری در محدوده شرایط عملیاتی دمای ۴۱۰-۴۷۵°C، فشار ≤ 20 bar، ضخامت $< 10 \mu m$ ، نسبت بخار به متان > 2 و فاکتور گاز حامل ≤ 10 حاصل شد.

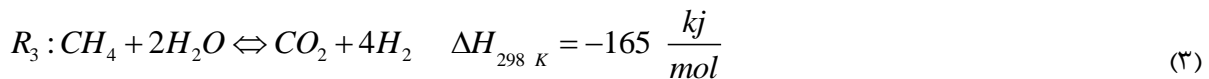
کلیدواژگان: اصلاح بخار، تولید هیدروژن، راکتور غشایی-کاتالیزوری، کاتالیست‌های مبتنی بر Ru.

مقدمه

افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای، منجر به توسعه روش‌هایی برای کاهش انتشار گازهای حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی در محیط زیست شده است [۱]. استفاده از هیدروژن به عنوان یک انرژی پاک می‌تواند تا حد زیادی انتشار دی‌اکسیدکربن را که یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای است، کاهش دهد. هیدروژن، سوخت مورد علاقه آینده است و توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲]. هیدروژن را می‌توان با روش‌های صنعتی مختلف مانند اصلاح هیدروکربن‌ها با بخار، اکسایش جزئی نفت سنگین، اصلاح حرارتی خودکار^۱ هیدروکربن‌ها، شکست آمونیاک [۳]، تولید فوتوکاتالیستی از طریق واکنش شکافت آب [۴-۶]، اصلاح خشک متان [۸،۷]، هیدروژن زدایی اتان [۹] و ترکیب اصلاح خشک متان با اکسایش جزئی متان [۱۰] تولید کرد. در حال حاضر، اصلاح گاز طبیعی، فرآیند صنعتی عمده برای تولید هیدروژن در جهان است [۱۱]. واکنش متان و بخار آب منجر به تولید هیدروژن و مونوکسیدکربن می‌شود (R₁)، در حضور بخار آب و مونوکسید کربن، دی‌اکسیدکربن و هیدروژن اضافی تولید می‌شود (R₂) که مجموع این دو واکنش منجر به واکنش سوم (R₃) می‌شود [۱۲].



¹ auto-thermal reforming



برای اولین بار در سال ۱۹۹۸ فرایند اصلاح بخار متان توسط یک مدل تک بعدی، پایا و همدم در یک راکتور غشایی با کاتالیست تجاری بر پایه نیکل برای مقایسه با فرایند اصلاح بخار متان در راکتورهای بستر ثابت مرسوم مدلسازی شد. نتایج نشان داد که راکتور غشایی بازده تبدیل متان بالاتری نسبت به راکتور بستر ثابت مرسوم دارد [۱۳]. همچنین، توسط مدل ریاضی اثبات شد که راکتور غشایی می‌تواند تحت شرایط ملایم‌تری نسبت به راکتور بستر ثابت کار کند و ضخامت غشاء مهم‌ترین پارامتر برای راکتور غشایی است. کنترل نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در راکتور غشایی، این فناوری را برای تولید گاز سنتز مناسب‌تر می‌کند تا در فرآیندهای تبدیل گاز به مایع استفاده شود [۱۴]. با استفاده از این مدل، مشخص شد که تبدیل متان با حذف هیدروژن از سمت واکنش تحت شرایط دمای بین ۶۰۰-۵۸۰ °C، فشار ۶۰۰-۳۰۰ kpa، نسبت بخار به متان برابر با ۳ و نسبت گاز حامل برابر با ۳ به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. تحت این شرایط، نسبت H₂/CO به دست آمده رضایت‌بخش بود و تبدیل تقریباً کامل متان حاصل شد [۱۵]. در یک مطالعه اثرات پارامترهای عملیاتی مختلف مانند فشار، دما، نسبت بخار به متان در خوراک، ضخامت غشاء و همچنین پیکربندی جریان‌های مختلف واکنش دهنده‌ها و گاز حامل بر روی میزان تبدیل متان، تولید هیدروژن و نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه آنها تعیین شد. تجزیه و تحلیل‌های انجام شده تایید کرد که افزایش نسبت بخار به متان در خوراک، دما و همچنین فشار ناحیه واکنش و کاهش ضخامت غشاء می‌تواند تبدیل متان و تولید هیدروژن را افزایش دهد [۱۶].

انواع مختلف و حالت‌های عملیاتی یک راکتور غشایی لوله‌ای برای اصلاح متان توسط بخار با نرخ تولید ۰/۶ m³ با استفاده از نتایج مدلسازی ریاضی مقایسه شدند. نشان داده شد که برای یک غشای استوانه‌ای، استفاده از یک بستر کاتالیزوری مبتنی بر نوارهای موجدار نیکلی متخلخل به جای بستر دانه‌ای یک کاتالیزور تجاری (NIAP-18) از نظر تئوری می‌تواند بازده هیدروژن را ۱۸-۱۵ درصد افزایش دهد [۱۷].

عملکرد غشای PdAu در یک راکتور بستر پر شده با کاتالیزورهای مبتنی بر نیکل برای تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای بین اصلاح بخار متان و نفتای از پیش اصلاح شده در محدوده دمای ۴۵۰-۶۵۰ °C و فشار ۴۰-۵۰ bar انجام شد. یک مدل شبه همگن یک بعدی با استفاده از نرم افزار طراحی فرآیندهای شیمیایی برای یک راکتور غشایی توسعه داده شد. نفتای از پیش اصلاح شده عملکرد بهتری از نظر تبدیل متان و بازده هیدروژن در شرایط عملیاتی ۶۵۰ °C و ۴۰ bar نشان داد. همچنین مصرف انرژی آن به میزان ۳۶/۳ درصد در مقایسه با اصلاح بخار متان کمتر بود [۱۸].

یک مدل ریاضی دوبعدی، غیرخطی و شبه همگن از یک راکتور کاتالیزوری-غشایی برای اصلاح بخار متان بر روی یک کاتالیزور مبتنی بر نیکل توسعه داده شد. کاتالیزور مبتنی بر نیکل دمای عملیاتی بسیار پایین (کمتر از ۵۵۰ °C) را نسبت به اصلاح متان معمولی امکان پذیر کرد. مدل ریاضی بر اساس توازن دقیق جرم، انرژی و تکانه بود که در آن شیب محوری و شعاعی جرم و دما به طور کامل در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که در یک راکتور غشایی، تبدیل متان به میزان ۶۰/۲۴ درصد در ۱۰ atm و دمای بسیار پایین‌تر ۵۵۰ °C در مقایسه با راکتورهای مرسوم (۶۱/۲۱ درصد در ۱۰ atm و ۷۰۰ °C) حاصل شد [۱۹]. در مدل دو بعدی دیگر، نتایج شبیه‌سازی نشان داد که نمی‌توان از گرادیان‌های دما و غلظت زیاد اجتناب کرد. خواص ذرات و قطر بستر تاثیر قابل توجهی بر میزان اختلاط گاز دارد. ضریب اختلاط موثر گاز نیز با افزایش سرعت گاز و جامد افزایش می‌یابد. در راکتور غشایی، نتایج شبیه‌سازی نشان داد که اختلاط به پارامترهای عملیاتی و طراحی بستگی دارد و بر میزان تولید هیدروژن موثر است. همچنین، حذف هیدروژن به کمک غشاء، موانع رسیدن به تعادل را از بین می‌برد و منجر به تولید موثر هیدروژن، کاهش اندازه راکتور و طول لوله می‌شود [۲۰].

در یک مطالعه، مدل‌های حالت پایدار یک بعدی برای پیش‌بینی عملکرد واکنش اصلاح بخار متان در یک راکتور غشایی توسعه داده شد. مطالعات شبیه‌سازی انجام شده نشان داد که اصلاح متان در راکتور غشایی می‌تواند منجر به تبدیل ۹۹ درصد

واکنش دهنده در دمای متوسط $500-600^{\circ}\text{C}$ شود. نتایج مدل افزایش $21/6$ درصدی تبدیل متان را در راکتور غشایی در مقایسه با یک اصلاح کننده بخار معمولی نشان داد [21].

به منظور تولید هیدروژن در مقیاس وسیع، یک کاتالیزور باید فعالیت و گزینش پذیری بالایی برای محصولات داشته باشد. کاتالیزورهای قدیمی به سرعت غیرفعال می‌شوند [22]. پژوهش‌های جدید بر روی کاتالیزوری متمرکز شده است که به انرژی کم برای فعال شدن نیاز دارد و همزمان مقدار زیادی هیدروژن تولید می‌شود [23، 24]. کاتالیزور معمولی مورد استفاده برای واکنش اصلاح بخار حاوی نیکل، روی، پلاتین، سریم و زیرکونیوم می‌باشد که می‌تواند به صورت یک فلز یا ترکیبی از چندین فلز باشد که بر روی یک پایه بارگذاری می‌شود [25].

یکی از مشکلات واکنش اصلاح بخار، مشکل جداسازی هیدروژن از مونوکسید کربن است [26-31]. بنابراین تحقیقات بر روی توسعه کاتالیزورهایی متمرکز شده‌اند که مقدار کمتری مونوکسید کربن تولید می‌کنند. در کاتالیزورهای قدیمی از جمله کاتالیزورهای نیکل به دلیل بارگذاری زیاد فلز، دمای واکنش افزایش یافته و کربن بالایی تولید می‌شود. کاتالیزورهای فلزات نجیب در دمای پایین‌تری کار می‌کنند و مقدار کربن کمتری تولید می‌شود [25، 32-35]. بارگذاری Ru به طور قابل توجهی تولید کربن را کاهش می‌دهد [36، 37].

امجد و همکاران در سال 2015 از اکسیدهای MgO و Nb_2O_5 به عنوان پایه برای کاتالیزورهای مبتنی بر Ru برای واکنش اصلاح متان در دماهای بین $400-750^{\circ}\text{C}$ و نسبت بخار آب به کربن برابر با 4 استفاده کردند [38]. عمده کاتالیست‌های استفاده شده تبدیل کاملی را برای متان نشان دادند. فناوری غشاء برای تولید هیدروژن، مزایای زیادی از جمله جداسازی هیدروژن از منطقه واکنش و بهبود تبدیل خوراک نسبت به روش‌های مرسوم دارد. هدف اصلی این پژوهش، ارزیابی استفاده از کاتالیزورهای مبتنی بر Ru برای کاهش تولید کربن و افزایش تولید هیدروژن در یک راکتور غشایی است. یک مدل همدمای برای بررسی اثرات متغیرهایی مانند دمای واکنش، فشار واکنش، نسبت متان به بخار آب، ضخامت غشاء و فاکتور گاز حامل بر تبدیل کل متان و تولید هیدروژن بررسی شد.

مدلسازی فرایند

برای مطالعه تأثیر متغیرهای مختلف بر فرایند اصلاح متان با بخار آب و تعیین شرایط عملیاتی بهینه برای به حداکثر رساندن تبدیل متان، راکتور غشایی با قانون بقای جرم، معادلات سرعت واکنش، سینتیک جذب سطحی و نفوذپذیری غشاء مدلسازی شد. مدلسازی در حالت پایدار و جریان همدمای انجام شد. راکتور مورد استفاده در مدلسازی به صورت پوسته و لوله بود. طرح راکتور در شکل (1) نشان داده شده است. در این مدلسازی، محیط واکنش در سمت لوله قرار دارد و مخلوطی از بخار آب و متان به عنوان خوراک وارد این قسمت از راکتور می‌شود. فضای بین پوسته و لوله، بخش نفوذپذیر راکتور است که هیدروژن پس از عبور از غشاء وارد این ناحیه می‌شود. گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل به این قسمت از راکتور نفوذ می‌کند و هیدروژن به سمت پوسته خارج می‌شود. معادلات سرعت برای واکنش‌های R_1 تا R_3 در روابط (4) تا (6) ارائه شده است.

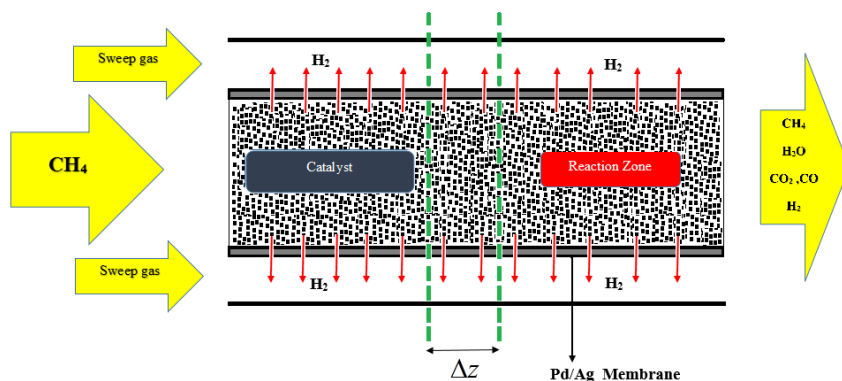


Figure 1- Scheme of catalytic membrane reactor for methane steam reforming
 شکل ۱- طرحواره راکتور غشایی کاتالیستی برای اصلاح متان با بخار آب

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} (P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq1}})}{DEN^2} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq2}})}{DEN^2} \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{eq3}})}{DEN^2} \quad (6)$$

که

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (7)$$

$$k_j = A_j e^{-E_j/RT} \quad j = 1, 2, 3 \quad (8)$$

$$K_i = B_i e^{-\Delta H_i/RT} \quad i = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (9)$$

که در آن، k_i ضریب سرعت واکنش i ، K_i ثابت تعادل واکنش i یا ضریب جذب گونه i ، P_i فشار جزئی (atm) و r_i سرعت واکنش i (mol/h g_{cat}) است [۳۹].

تبدیل گونه i در ناحیه واکنش و دبی حجمی بی‌بعد هیدروژن در سمت نفوذ توسط روابط (۱۰) و (۱۱) بیان می‌شود:

$$X_i = 1 - \frac{F_i}{F_i^0} \quad (10)$$

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (11)$$

که در آن، F_{i0} دبی حجمی اولیه جزء i در جریان خوارک ورودی به راکتور (mol/h) است. برای محاسبه سرعت واکنش، لازم است فشار جزئی واکنش دهنده‌ها و محصولات محاسبه شود. فشارهای جزئی هر جزء با روابط (۱۲) تا (۱۷) محاسبه شد [۳۹].

$$P_{CH_4} = \frac{(1 - X_{CH_4})}{\sigma} \quad (12)$$

$$P_{H_2O} = \frac{(\theta_{H_2O} - X_{CH_4} - X_{CO_2})}{\sigma} \quad (13)$$

$$P_{CO} = \frac{(\theta_{CO} + X_{CH_4} - X_{CO_2})}{\sigma} \quad (14)$$

$$P_{CO_2} = \frac{(\theta_{CO_2} + X_{CO_2})}{\sigma} \quad (15)$$

$$P_{H_2} = \frac{(\theta_{H_2} + 3X_{CH_4} - X_{CO_2} - Y_{H_2})}{\sigma} \quad (16)$$

$$\sigma = \frac{1 + \theta_{H_2O} + \theta_{CO} + \theta_{CO_2} + \theta_{H_2}}{P_T}, \quad \theta_j = \frac{F_j^0}{F_{CH_4}^0} \quad (17)$$

که در آن، P_T فشار کل، P_i فشار جزئی جزء i است. جدول (۱) ثابت واکنش‌ها، ضریب پیش‌نمایی و انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها را نشان می‌دهد. مقادیر عددی ضریب جذب واکنش و ثابت‌های سرعت واکنش در جدول (۱) ارائه شده است [۴۰].

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی برای واکنش‌های موجود در اصلاح متان با بخار آب
Table 1- Kinetic parameters for the reactions involved in the methane steam reforming

Constant of reactions	Pre- exponential factor (A_j or B_j)	E_j or ΔH_i
k_1	$3.711 \times 10^{11} \text{ molMPa}^{0.5}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$	240.1
k_2	$5.431 \times 10^3 \text{ mol/MPa}\cdot\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$	67.13
k_3	$8.96 \times 10^{10} \text{ molMPa}^{0.5}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$	243.9
K_{CO}	$8.23 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$	-70.65
K_{H_2}	$6.12 \times 10^{-8} \text{ MPa}^{-1}$	-82.90
K_{CH_4}	$6.65 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$	-38.28
K_{H_2O}	$1.77 \times 10^5 \text{ MPa}^{-1}$	88.68

فرضیات ساده‌سازی برای مدل‌سازی راکتور غشایی به شرح زیر است:

۱. مدل‌سازی در وضعیت پایدار انجام می‌شود.

۲. هیچ گرادیان شعاعی دما، سرعت و فشار وجود ندارد.

۳. قانون گاز ایده‌آل برقرار است.

در راکتور جریان قالبی، ترکیب سیال در امتداد راکتور تغییر می‌کند، بنابراین لازم است قانون بقای جرم برای اجزای مختلف در امتداد حجم dv نوشته شود. با توجه به جریان قالبی، تغییرات شعاعی ناچیز است. موازنه جرم در شرایط هم‌دما، برای همه اجزاء در طول راکتور غشایی نوشته شد. بقای جرم برای همه اجزا در dv براساس معادلات (۱۸) تا (۲۳) بیان می‌شود:

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_1 + r_2) \quad (18)$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_1 + r_2 + 2r_3) \quad (19)$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (3r_1 + r_2 + 4r_3) \quad (20)$$

$$\frac{dX_{CO}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_1 - r_2) \quad (21)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{\rho_b A}{F_{CH_4}^0} (r_2 + r_3) \quad (22)$$

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \frac{2\pi R_m \beta}{\delta G_{CH_4}^0} (P_{H_2}^{0.5} - P_P^{0.5}) \quad (23)$$

شرایط مرزی معادلات فوق عبارتند از:

$$at \ z = 0: \ X_{CH_4} = X_{CO_2} = Y_{H_2} = 0 \quad (24)$$

که در آن A مساحت لوله (m^2)، ρ_b دانسیته بستر (kg/m^3)؛ $G_{CH_4}^0$ دبی حجمی متان در ورودی (mol/hm^2)، P_P فشار جزئی هیدروژن در ناحیه نفوذ (atm)، R_m شعاع غشاء (m)، β نفوذپذیری غشاء ($m^3/m.h.atm^{0.5}$) و δ ضخامت غشاء (m) است. جدول ۲ شرایط عملیاتی و پارامترهای راکتور را نشان می‌دهد.

جدول ۲- شرایط عملیاتی و پارامترهای راکتور

Table 2- Operating conditions and reactor parameters

Total pressure (bar)	2-30
Catalyst density (gcat/cm ³)	a) $\rho=9.952$ (Ru/MgO) b) $\rho=8.18$ (Ru/Nb2O5)
Reactor length (m)	7
Tube internal radius (m)	0.1016
Tube external radius (m)	0.1322
Membrane radius (m)	0.0203

یک عبارت آرنیوس را می‌توان برای توصیف نفوذپذیری هیدروژن براساس رابطه (۲۵) بیان کرد [۴۱]:

$$\beta = Q_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (25)$$

ضریب پیش‌نمایی (Q_0) و انرژی فعال‌سازی (E_0) در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۳- ضریب پیش‌نمایی و انرژی فعال‌سازی برای رابطه آرنیوس

Table 3- The pre exponential factor and activation energy for Arrhenius relation

pre exponential factor (Q_0)	activation energy (E_0)
$6322.7 \ m^3 \mu m.m^{-2}.hr.bar^{0.5}$	15.6 kJ/mol

حل عددی

معادلات موازنه جرم برای هر جزء همراه با عبارات سینتیکی و روابط کمکی ترکیب شد و منجر به معادلات دیفرانسیل معمولی جبری غیرخطی شد. مدل فرمول‌بندی شده حاوی چندین معادله دیفرانسیل معمولی به صورت مسئله مقدار اولیه می‌باشد که به صورت عددی حل شده است. این مجموعه معادلات دیفرانسیل به صورت عددی با روش رانگ کوتا مرتبه چهارم حل شد. در پایان این روش، می‌توان غلظت اجزاء و دما را در برابر طول راکتور ترسیم کرد. طول راکتور به صد بخش جداگانه تقسیم شد و از روش گاوس-نیوتن در محیط برنامه‌نویسی متلب برای حل معادلات جبری غیرخطی در هر بخش استفاده شد.

نتایج و بحث

اعتبارسنجی مدل

به منظور تایید مدل ریاضی، نتایج شبیه‌سازی با داده‌های تجربی امجد و همکارانش مقایسه شد [۳۸]. جدول (۴) خطای بین داده‌های تجربی و مدلسازی را نشان می‌دهد. خطای بین داده‌های تجربی و مدل‌سازی با استفاده از رابطه (۲۶) محاسبه شد.

$$Error = \frac{(X_{CH_4}^{mod} - X_{CH_4}^{exp})}{X_{CH_4}^{exp}} \quad (26)$$

جدول ۴- اعتبارسنجی پژوهش حاضر با نتایج آزمایشگاهی امجد و همکارانش (۲۰۱۵) [۳۸]

Table 4- Model validation of this work with experimental results of Amjad et al. (2015)

Catalyst	Temperature	$X_{CH_4}^{mod}$	$X_{CH_4}^{exp}$	Error (%)
Ru/MgO	400 °C	2.2	2.4	-0.083
	500 °C	27.3	25	0.092
	600 °C	65.8	63	0.044
	700 °C	94	92	0.021
Ru/Nb ₂ O ₅	400 °C	7	6.5	0.076
	500 °C	27	25	0.08
	600 °C	80.5	79	0.019
	700 °C	96	89	0.078

اثر دما و فشار

دمای واکنش نقش کلیدی در عملکرد راکتور دارد. مدل‌سازی ریاضی همدمای در راکتور بستر ثابت (PBR) و راکتور غشایی کاتالیزوری (CMR) انجام شد. اثر دما بر تبدیل متان برای کاتالیزور Ru/MgO در دماهای ۶۵۰ °C و ۷۵۰ °C برای هر یک از دو راکتور PBR و CMR براساس طول بی‌بعد راکتور در شکل (۲) نشان داده شده است. بر اساس شکل (۲)، تبدیل متان در هر دو دما، در راکتور CMR بزرگتر از PBR است و افزایش دما باعث افزایش تبدیل متان در هر دو راکتور می‌شود. واکنش اصلاح متان با بخار آب یک واکنش گرماگیر است، بنابراین در دماهای بالا طبق اصل لوشاتلیه پیشرفت می‌کند و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بیشترین درصد تبدیل متان را می‌توان در دماهایی که برای راکتور قابل تحمل است، به دست آورد.

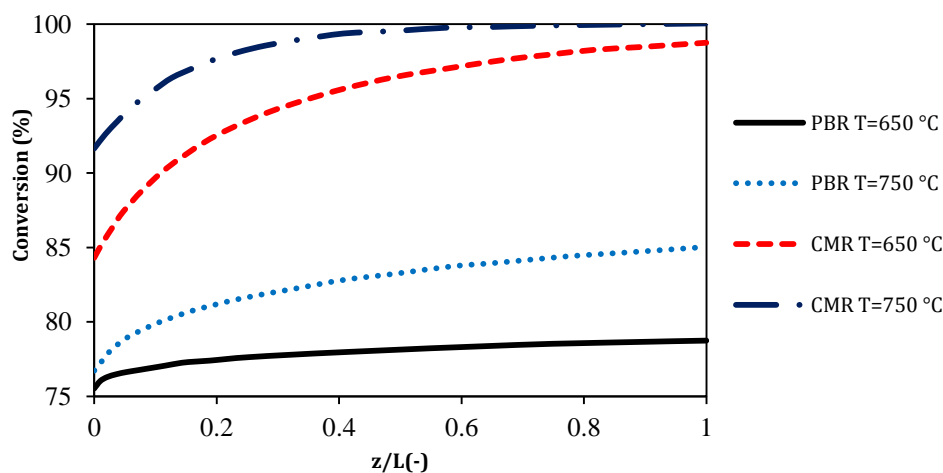
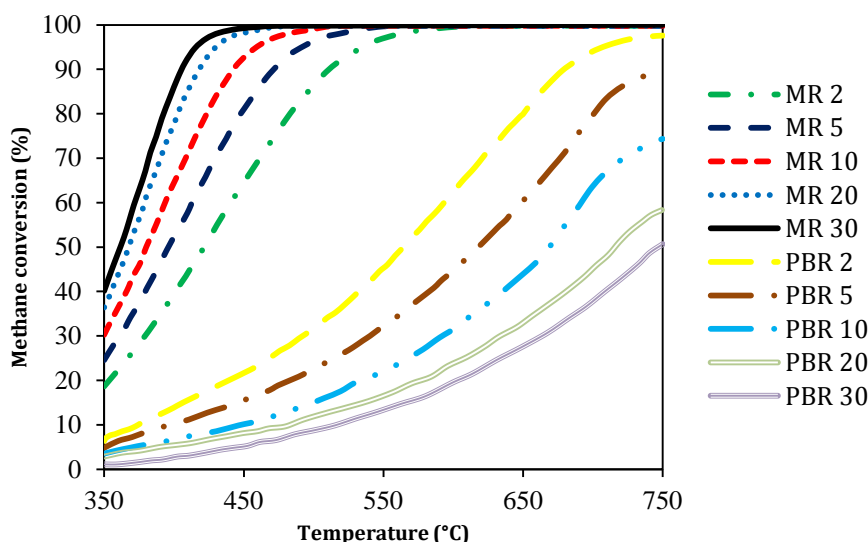


Figure 2- The total conversion of methane along the length of CMR and PBR at T=650 - 750 °C, P=1 bar & Ru/MgO catalyst

شکل ۲- تبدیل کلی متان در طول راکتور غشایی کاتالیزوری و بستر پر شده در T=۶۵۰-۷۵۰ °C و P=۱ bar و کاتالیزور Ru/MgO

شکل (۳) تبدیل متان را در دماها و فشارهای مختلف برای CMR و PBR نشان می‌دهد. با توجه به گرماگیر بودن اصلاح متان با بخار آب، واکنش تبدیل متان با افزایش دما افزایش می‌یابد و مقادیر تبدیل متان در راکتور غشایی کاتالیزوری بیشتر از راکتور بستر پر شده بود و همچنین مشاهده می‌شود که این افزایش در دمای بالا کم است. در راکتور غشایی در دمای ثابت، تبدیل متان در بالاترین فشار بالاترین مقدار است، در حالی که در راکتور بستر پر شده این روند معکوس است. بیشترین تبدیل متان در راکتور غشایی در دمای ۴۷۵ °C و فشار ۳۰ bar برای Ru/MgO و در دمای ۴۶۰ °C و فشار ۳۰ bar برای Ru/Nb₂O₅ حاصل شد. در راکتور غشایی هنگامی که فشار افزایش می‌یابد، تبدیل کلی متان افزایش می‌یابد، زیرا نفوذ هیدروژن به بخش نفوذی بیشتر شده و منجر به پیشرفت بیشتر واکنش می‌شود. در راکتور بستر پر شده، افزایش فشار در راکتور منجر به کاهش تبدیل متان می‌شود، زیرا تعادل ترمودینامیکی برای واکنش اصلاح متان با بخار آب رخ می‌دهد. واکنش اصلاح متان با بخار آب گرماگیر است، بنابراین برای عملکرد بهتر، دماهای بالا و فشارهای پایین توصیه می‌شود.

(الف)



(ب)

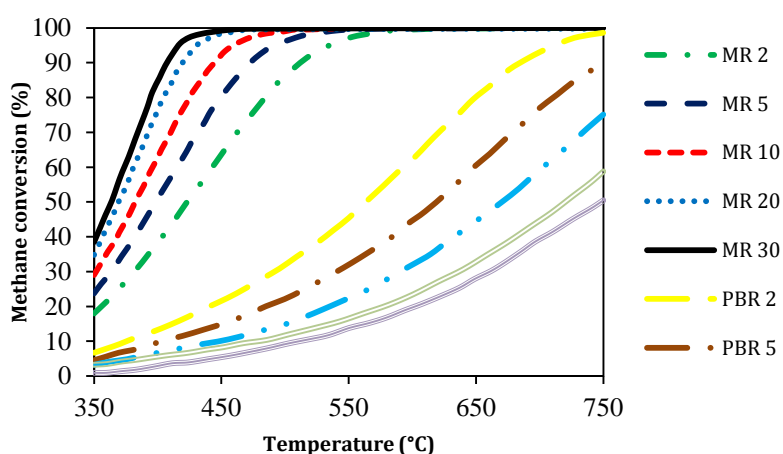
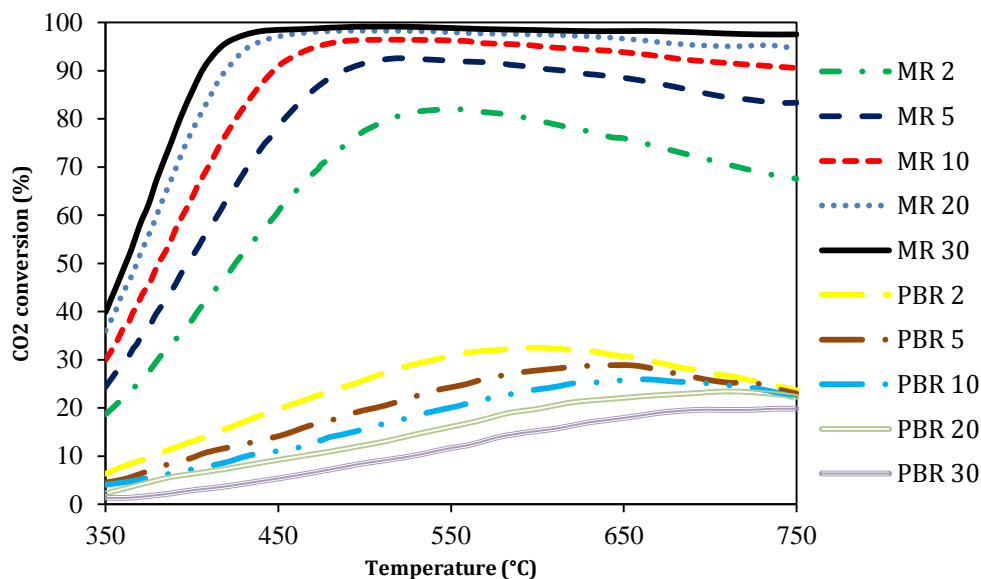


Figure 3- Effects of temperature and pressure on the methane conversion in PBR and CMR with various catalysts a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

شکل ۳- اثرات دما و فشار بر روی تبدیل متان در راکتور بستر پر شده و غشایی کاتالیزیتی با کاتالیست‌های مختلف الف) Ru/MgO ب) Ru/Nb₂O₅

(الف)



(ب)

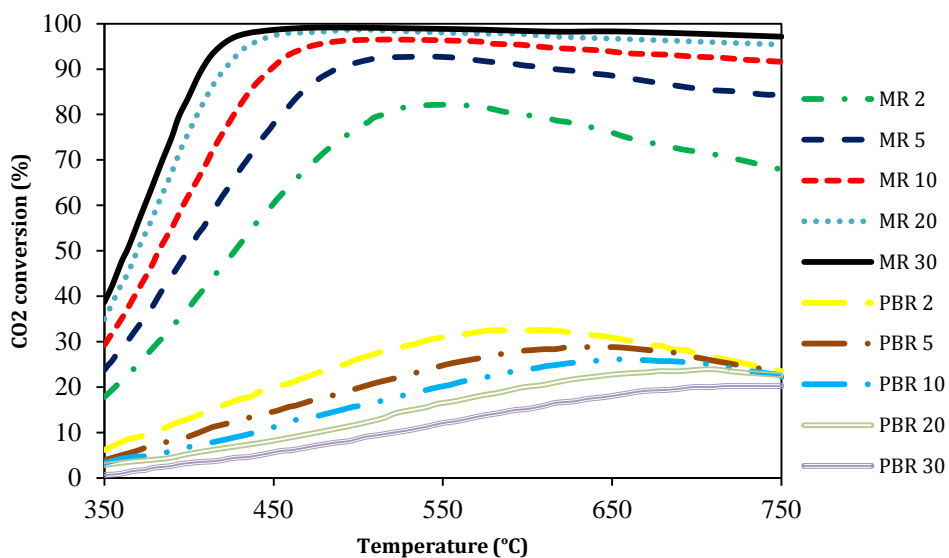


Figure 4- Effects of temperature and pressure on the carbon dioxide conversion in PBR and CMR with various catalysts a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

شکل ۴- اثرات دما و فشار بر روی تبدیل کربن دی اکسید در راکتور بستر پرشده و غشایی کاتالیستی با کاتالیست‌های مختلف (الف) Ru /Nb₂O₅(ب)Ru/MgO

تبدیل کلی متان در راکتور غشایی کاتالیزوری در فشارهای ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ به ترتیب ۹۶/۷، ۹۷/۳، ۹۸/۳، ۹۹/۳ و ۱۰۰ درصد برای کاتالیزور Ru/MgO و ۹۵/۱، ۹۵/۳، ۹۷/۹، ۹۸/۷ و ۹۹/۵ درصد برای کاتالیزور Ru/Nb₂O₅ بود. اصلاح کننده‌های صنعتی، اغلب در محدوده فشار ۳۰-۴۰ bar عمل می‌کنند. در راکتور PBR، تبدیل متان با افزایش دما افزایش می‌یابد و حداکثر تبدیل متان در دماهای بالا قابل دستیابی است، اما در اکثر راکتورهای غشایی، تبدیل‌های راکتور غشایی می‌تواند در دمای میانی حاصل شود که این امر از مزیت‌های راکتورهای غشایی است. تبدیل کلی متان در راکتور بستر پرشده

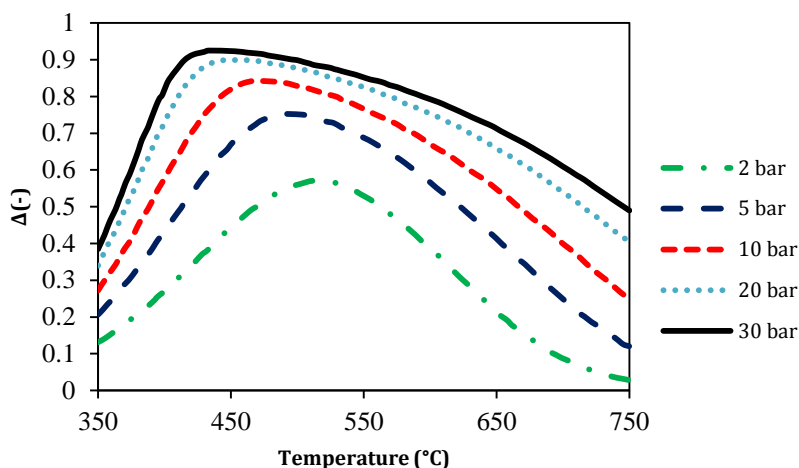
در فشارهای ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ به ترتیب، ۵۴، ۶۱، ۷۷/۳، ۸۹/۲ و ۹۸ درصد برای کاتالیزور Ru/MgO، ۷۶/۴، ۸۸/۳، ۹۷ و ۶۰ درصد برای کاتالیزور Ru/Nb₂O₅ حاصل شد.

شکل ۴، اثرات دما و فشار را بر روی تبدیل دی‌اکسیدکربن برای هر دو کاتالیست نشان می‌دهد. تبدیل دی‌اکسیدکربن برای هر دو کاتالیست در راکتور غشایی نسبت به راکتور بستر پر شده قابل توجه می‌باشد. تفاوت در عملکرد راکتور حاوی کاتالیزورهای Ru/MgO و Ru/Nb₂O₅ با شاخص Δ مورد بررسی قرار گرفت که به عنوان تفاوت در تبدیل متان در هر دو راکتور تعریف می‌شود.

$$\Delta = X_{CH_4,MR} - X_{CH_4,PBR} \quad (27)$$

شاخص Δ تابعی از دما و فشار است و شکل (۵) برای دماها و فشارهای مختلف عملکرد کاتالیست را برای PBR و CMR نشان می‌دهد. شرایط بهینه برای فشارهای بالای ۳۰ bar و محدوده دمای پایین ۴۱۰ °C برای Ru/MgO و دمای ۴۱۵ °C برای Ru/Nb₂O₅ حاصل شد.

(الف)



(ب)

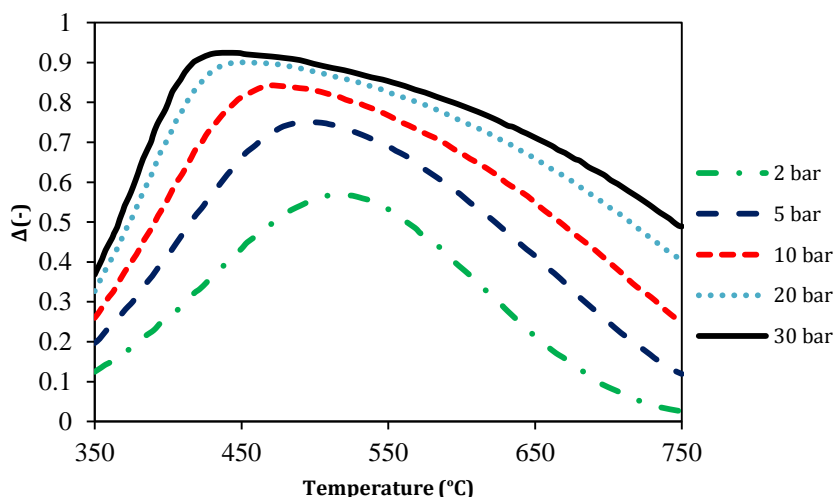
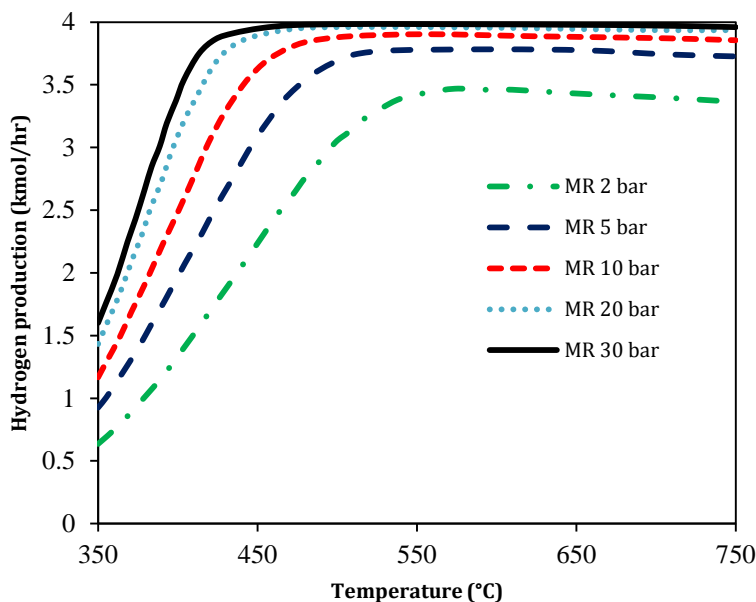


Figure 5- Δ index for describing the impact of temperature and pressure in PBR and CMR with various catalysts a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

شکل ۵- شاخص Δ برای تشریح اثر دما و فشار در راکتور بستر پر شده و غشایی کاتالیستی با کاتالیست‌های مختلف (الف Ru/MgO (ب) Ru/Nb₂O₅)

شکل ۶ تولید هیدروژن با استفاده از هر دو کاتالیزور را در یک راکتور غشایی نشان می‌دهد. برای خوراک 1 kmol/h تقریباً 4 kmol/h هیدروژن به عنوان محصول تولید می‌شود. برای هر دو کاتالیزور، بالاترین تولید هیدروژن در فشار بالای 30 bar و در دمای 463°C برای کاتالیزور Ru/MgO و دمای 472°C برای کاتالیزور $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$ به دست آمد.

(الف)



(ب)

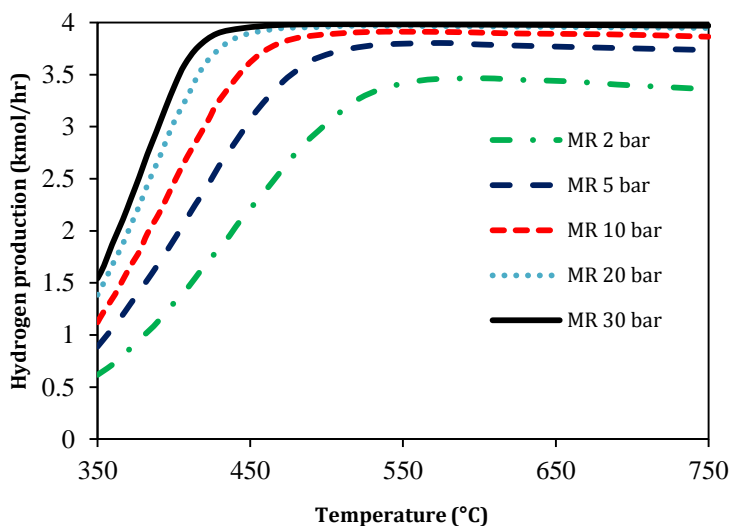


Figure 6- Hydrogen production in CMR with various catalysts a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

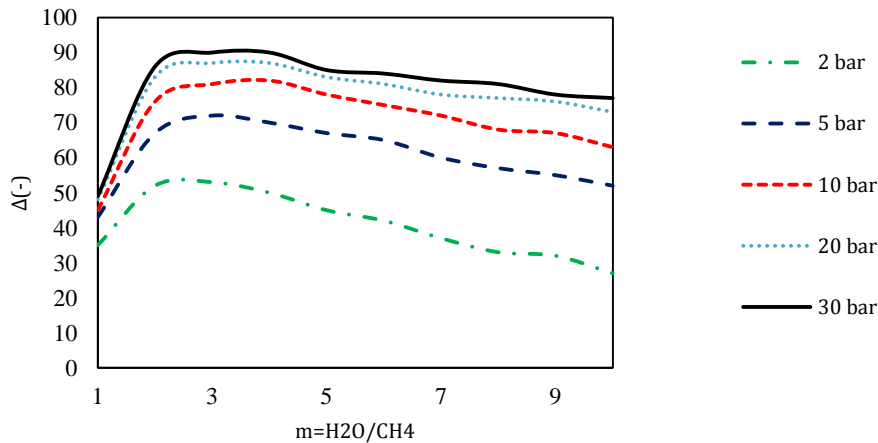
شکل ۶- تولید هیدروژن در راکتور غشایی کاتالیستی با کاتالیست‌های مختلف الف) Ru/MgO ب) Ru/Nb₂O₅

اثر نسبت بخار آب به متان

مقدار مناسب بخار آب در خوراک به دلیل حذف غیرفعال شدن کاتالیزور و افزایش تبدیل کلی متان عامل مهمی است. شکل ۷ تأثیر نسبت بخار آب به متان در خوراک را بر حسب تبدیل متان و عملکرد هر دو راکتور در دمای 500°C و محدوده فشار bar

۲-۳۰ و نسبت بخار آب به متان ۱ به ۱۰ نشان می‌دهد. افزایش این نسبت باعث افزایش تبدیل متان می‌شود. این افزایش تا نسبت ۲/۴ برای کاتالیزور Ru/MgO و ۲/۳ برای کاتالیزور Ru/Nb₂O₅ ادامه می‌یابد و در این نقاط تبدیل متان به حداکثر مقدار خود می‌رسد. سپس، تبدیل متان کاهش می‌یابد، زیرا انرژی بیشتری برای تولید بخار مورد نیاز است و اقتصادی نیست. شکل ۸ اثر نسبت بخار آب به متان در خوراک را برای تولید هیدروژن برای هر دو کاتالیزور در دمای ۵۰۰ °C و محدوده فشار ۸ bar و نسبت بخار آب به متان ۱ به ۱۰ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، در نسبت ذکر شده برای هر دو کاتالیزور تولید هیدروژن بیشترین مقدار را دارد.

(الف)



(ب)

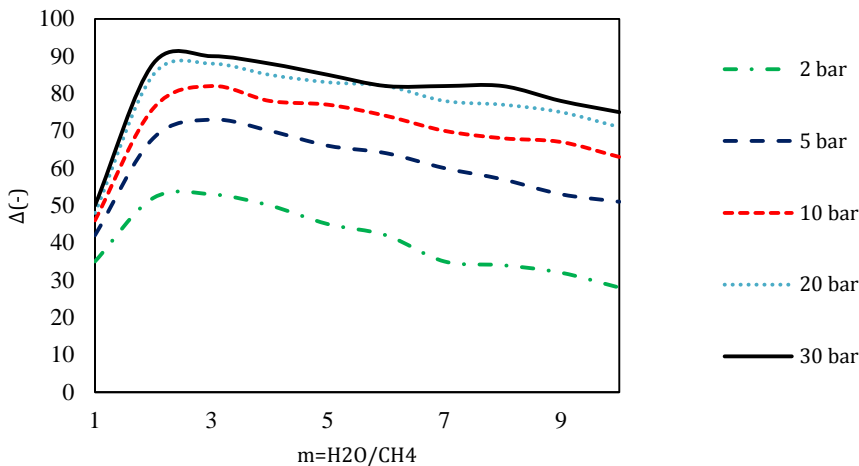
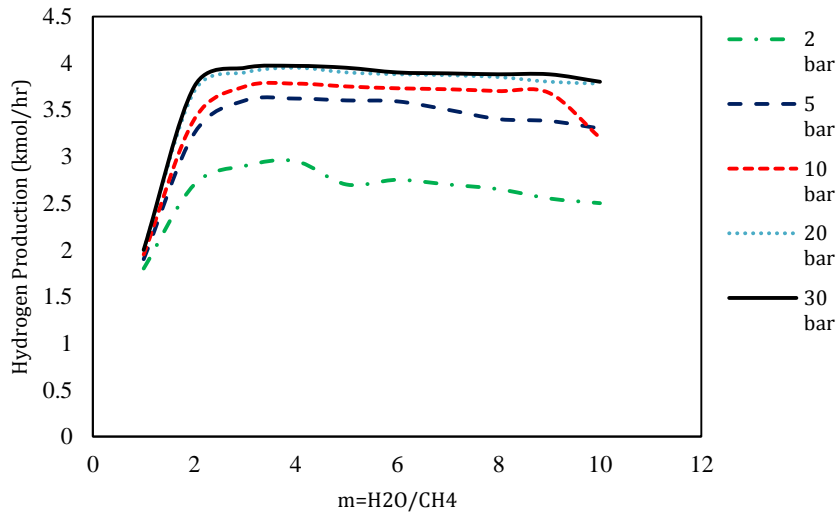


Figure 7- The effect of steam to methane ratio (m) on performance of CMR ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ and $L=7\text{ m}$) a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅
 شکل ۷- اثر نسبت بخار به متان (m) بر عملکرد راکتور غشایی کاتالیستی ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ و $L=7\text{ m}$) الف) Ru/MgO ب) Ru/Nb₂O₅

(الف)



(ب)

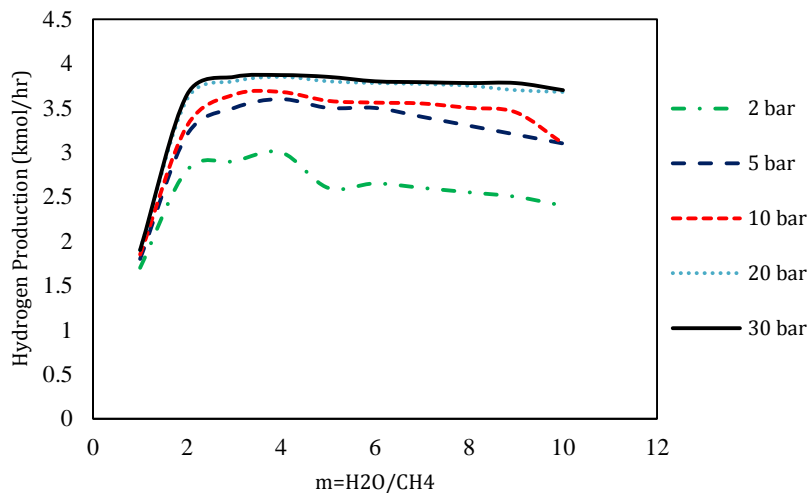


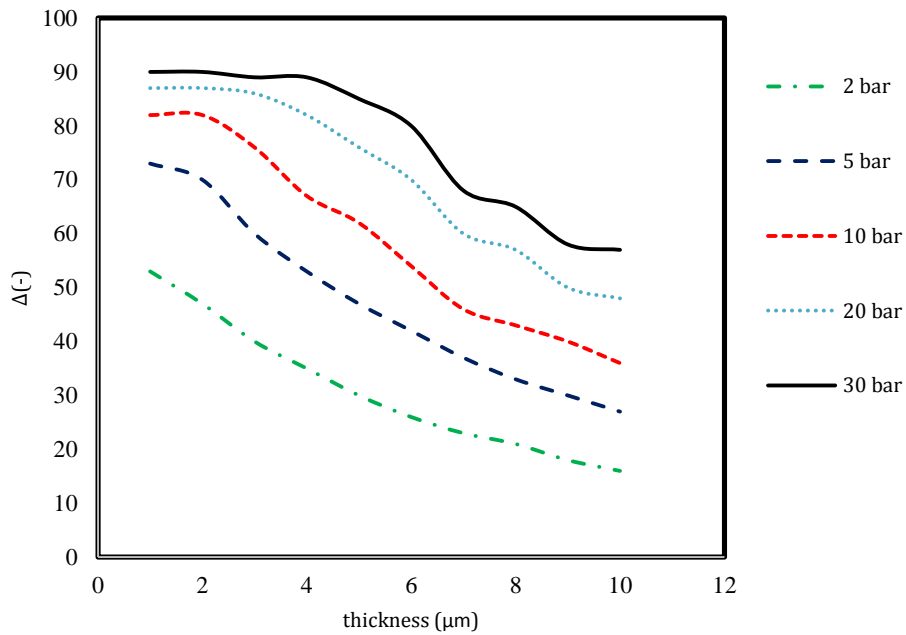
Figure 8- The effect of steam to methane ratio (m) on hydrogen production ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30$ bar, $P_p=1$ bar, $\delta=1 \mu\text{m}$ and $L=7$ m) a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

شکل ۸- اثر نسبت بخار به متان (m) بر روی تولید هیدروژن ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30$ bar, $P_p=1$ bar, $\delta=1 \mu\text{m}$ و $L=7$ m) الف) Ru/MgO ب) Ru/Nb₂O₅

اثر ضخامت غشاء

اثر ضخامت غشاء بر تبدیل متان و عملکرد راکتورها در دمای 500°C و محدوده فشار ۲-۳۰ bar و نسبت بخار آب به متان ۳ در شکل (۹) نشان داده شده است. با افزایش ضخامت غشاء به دلیل افزایش مقاومت در برابر نفوذ هیدروژن، کاهش ضخامت، برای تبدیل بهتر متان توصیه می‌شود. شکل (۱۰) اثر ضخامت غشاء را بر تولید هیدروژن برای هر دو کاتالیزور در دمای 500°C و محدوده فشار ۲-۳۰ bar نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، در ضخامت $1 \mu\text{m}$ برای هر دو کاتالیزور، تولید هیدروژن بالاترین مقدار را دارد.

(الف)



(ب)

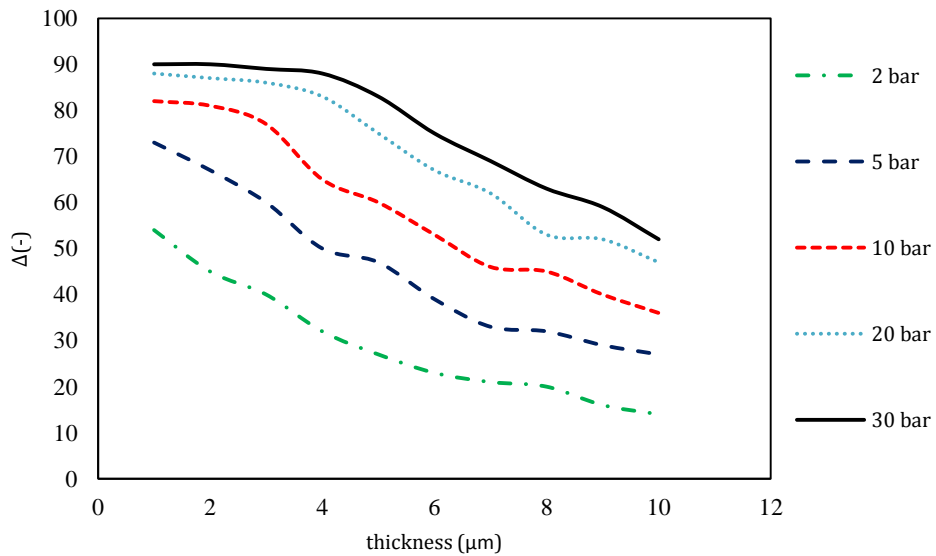
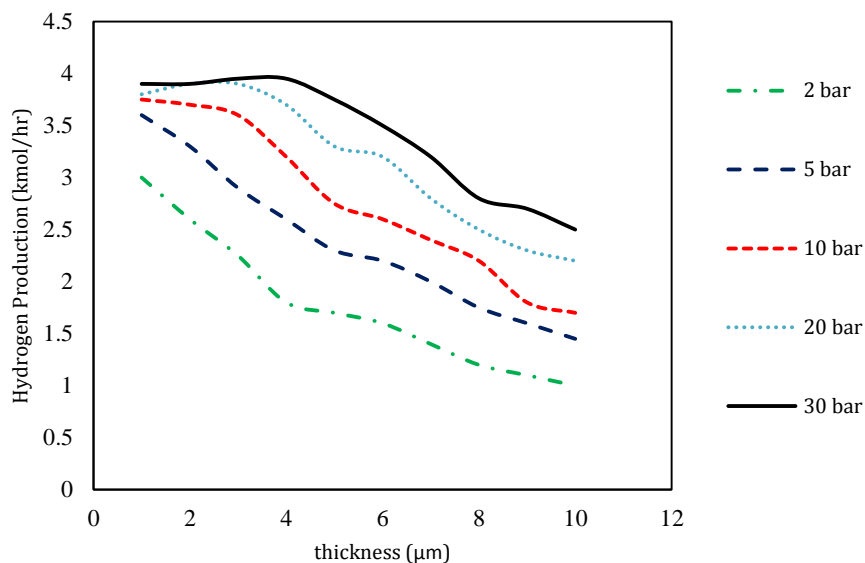


Figure 9- The effect of membrane thickness on performance of CMR ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ and $L=7\text{ m}$) a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

شکل ۹- اثر ضخامت غشاء بر روی عملکرد راکتور غشایی کاتالیستی ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ و $L=7\text{ m}$) (الف) Ru/MgO (ب) Ru/Nb₂O₅

(الف)



(ب)

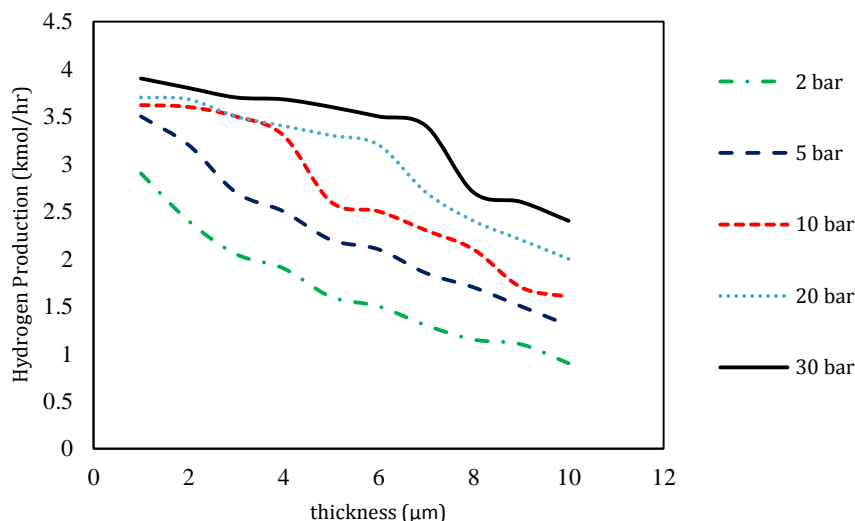


Figure 10- Effect of membrane thickness on the hydrogen production ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ and $L=7\text{ m}$) a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

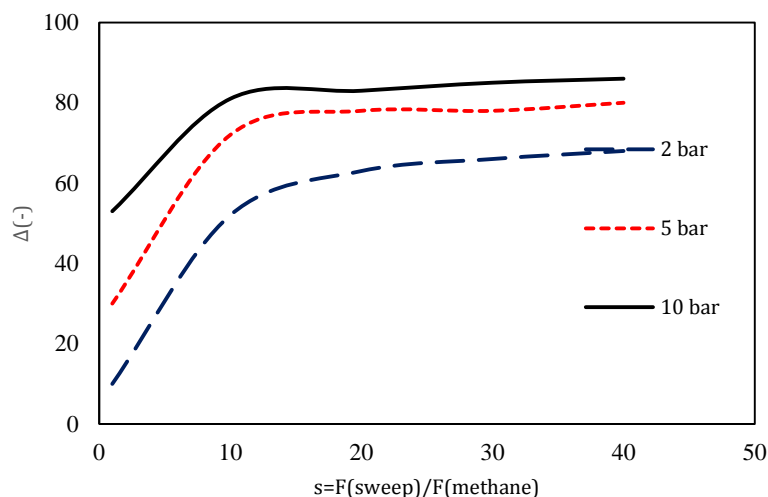
شکل ۱۰- اثر ضخامت غشاء بر روی تولید هیدروژن ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ و $L=7\text{ m}$) الف) Ru/MgO ب) Ru/Nb₂O₅

اثر فاکتور گاز حامل

اثر گاز حامل در دمای 500°C ، محدوده فشار از ۲ تا ۳۰، نسبت بخار به متان ۳ و ضخامت $1\text{ }\mu\text{m}$ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با افزایش نسبت گاز حامل به مقدار ۱۵ برای Ru/MgO و ۲۰ برای Ru/Nb₂O₅ به دلیل افزایش نیروی محرکه برای شار هیدروژن، تبدیل متان افزایش خواهد یافت. جریان گاز حامل باعث ایجاد نیروی محرکه در دو طرف غشاء می‌شود و عامل مهمی در نفوذ هیدروژن از غشاء است. این تغییر باعث تفاوت در مقدار هیدروژن در واکنش و دو طرف پوسته می‌شود.

گاز حامل فشار جزئی گاز هیدروژن را در طول غشاء افزایش می‌دهد و نفوذ هیدروژن را بهبود می‌بخشد. وقتی گاز حامل وجود ندارد، تبدیل متان کمترین مقدار را دارد. گاز حامل تاثیر زیادی بر توزیع فشار جزئی هیدروژن در ناحیه نفوذ در طول غشاء دارد. شکل ۱۲ اثر گاز حامل بر تولید هیدروژن را برای هر دو کاتالیزور در دمای 500°C و محدوده فشار ۲-۳۰ bar نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، در نسبت گاز حامل ذکر شده برای هر دو کاتالیزور، تولید هیدروژن بالاترین مقدار را دارد.

(الف)



(ب)

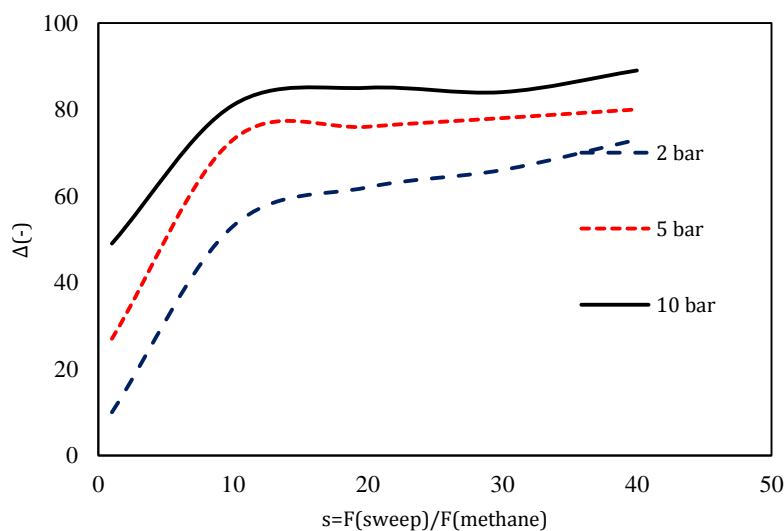
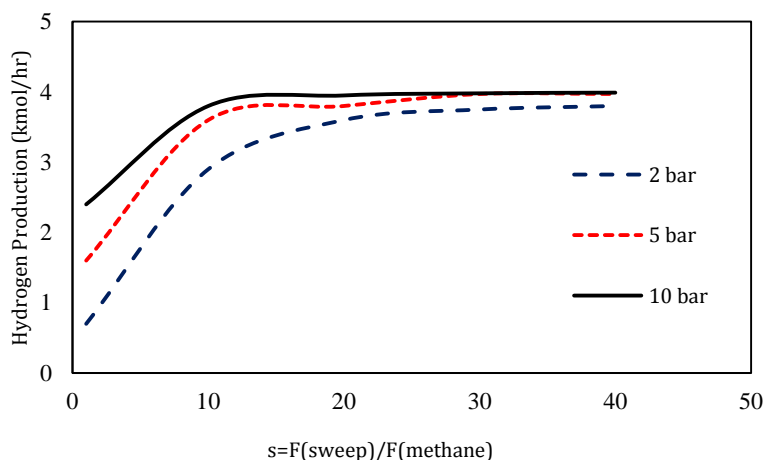


Figure 11- The effect of sweep gas (s) on performance of CMR ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ and $L=7\text{ m}$) a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

شکل ۱۱- اثر گاز حامل (s) بر روی عملکرد راکتور غشایی کاتالیزوری ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_T=30\text{ bar}$, $P_p=1\text{ bar}$, $\delta=1\text{ }\mu\text{m}$ و $L=7\text{ m}$) (الف) Ru/MgO (ب) Ru/Nb₂O₅

(الف)



(ب)

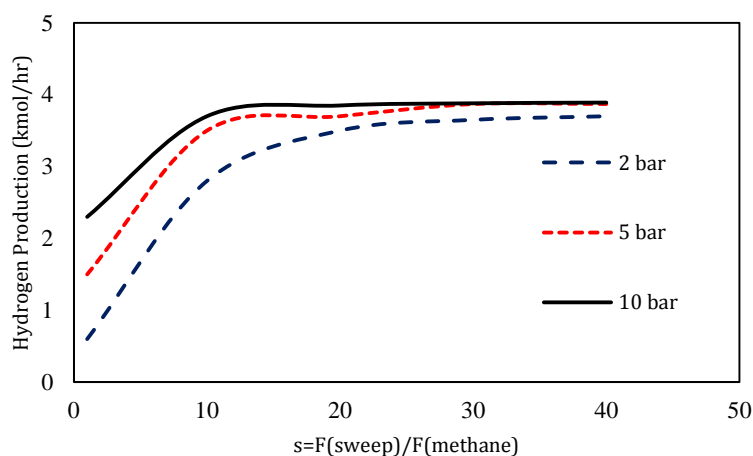


Figure 12- The effect of sweep gas (s) on hydrogen production of CMR (T= 500 °C, P_T= 30 bar, P_p= 1 bar δ =1 μm and L=7 m) a) Ru/MgO b) Ru/Nb₂O₅

شکل ۱۲- اثر گاز حامل (s) بر روی تولید هیدروژن راکتور غشایی کاتالیزوری (L=۷ m و δ =1 μm, P_p =1 bar, P_T=۳۰ bar, T=۵۰۰ °C) Ru/MgO (الف) Ru/MgO (ب) Ru/Nb₂O₅

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، اصلاح متان با بخار آب در راکتور غشایی مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای عملیاتی مختلف مانند دمای واکنش، فشار واکنش، نسبت بخار آب به متان در خوراک، فاکتور گاز حامل و ضخامت غشاء بر روی تبدیل متان و تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شاخص Δ شرایط عملیاتی بهینه برای CMR در محدوده شرایط عملیاتی °C ۴۱۰-۴۷۵، فشار = ۲۰ bar، ضخامت < ۱۰ μm، نسبت بخار به متان > ۲ < ۳ و فاکتور گاز حامل < ۱۰ حاصل شد. بالاترین شار هیدروژن در بالاترین فشار (۳۰ bar) و محدوده دمایی °C ۴۶۳-۴۷۲ از طریق کاتالیزورهای مبتنی بر Ru با MgO و Nb₂O₅ به عنوان پایه حاصل شد.

منابع

- [1] E. Shagdar, B. G. Lougou, Y. Shuai, E. Ganbold, O. Paul Chinonso, and H. Tanab, "Process analysis of solar steam reforming of methane for producing low-carbon hydrogen," *RSC Advances*, vol. 103, pp. 12582-12597, 2020.
- [2] P. Zhang, J. Zhang, and J. Gong, "Tantalum-based semiconductors for solar water splitting," *Chem Soc Rev*, vol. 43, pp. 4395-4422, 2014.
- [3] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roubmas, and N. Moussiopoulos, "Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1429-1443, 2004.
- [4] R. A. Sene, S. Sharifnia, and G.R. Moradi, "On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO₂/Clinoptilolite," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 695-707, 2017.
- [5] R. A. Sene, G.R. Moradi, and S. Sharifnia, "Sono-dispersion of TiO₂ nanoparticles over clinoptilolite used in photocatalytic hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation during conventional synthesis methods," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 37, pp. 490-501, 2017.
- [6] R. A. Sene, S. Sharifnia, and G. Moradi, "Optimization of Hydrogen Production over TiO₂/Treated Zeolite Nanophotocatalyst using Response Surface Box-Behnken Design," *Fuel and Combustion*, vol. 14, pp. 17-32, 2021 (in Persian).
- [7] M. Sharifi, M. Haghghi, N. Rahemi, and F. Rahmani, "A Comparative Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni/Al₂O₃ Nanocatalyst via Sequential Impregnation and Sol-Gel Methods Used for Dry Reforming of Methane," *Journal of Petroleum Science*, vol. 27, pp. 146-159, 2017 (in Persian).
- [8] S. R. Yahyavi, M. Haghghi, S. Sahfiei, M. Abdollahifar, and F. Rahmani, "Synthesis of Ni-Co/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst via Impregnation Method Used in Hydrogen Production via Dry Reforming of Methane," *Journal of Petroleum Science*, vol. 37, pp. 21-32, 2018 (in Persian).
- [9] P. Delir Khyrollahi Nezhad, M. Haghghi, and F. Rahmani, "CO₂/O₂-enhanced ethane dehydrogenation over a sol-gel synthesized Ni/ZrO₂-MgO nanocatalyst: Effects of MgO, ZrO₂ and NiO on the catalytic performance," *Particulate Science and Technology*, vol. 36, pp. 1017-1028, 2018.
- [10] S. M. Sajjadi, M. Haghghi, and F. Rahmani, "On the synergic effect of various anti-coke materials (Ca-K-W) and glow discharge plasma on Ni-based spinel nanocatalyst design for syngas production via hybrid CO/O reforming of methane," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 108, pp. 104810-104825, 2022.
- [11] W.H. Scholz, "Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effects," *Gas Separation and Purification*, vol. 7, pp. 131-139, 1993.
- [12] M.H. Halabi, M.H.J.M. De Croon, J. Van der Schaaf, P.D. Cobden, and J.C. Schouten, "Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria zirconia supported rhodium," *Appl Catal A*, vol. 389, pp. 68-79, 2012.
- [13] E.M. Assaf, C.D.F. Jesus, and J.M. Assaf, "Mathematical modeling of methane steam reforming in a membrane reactor: an isothermal model," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 15, pp. 160-166, 1998.
- [14] F. A.N. Fernandes, and A. B. Soares Jr, "Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor," *Fuel*, vol. 85, pp. 569-573, 2006.
- [15] L. Chibane, and B. Djellouli, "Methane steam reforming reaction behaviour in a packed bed membrane reactor," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 2, pp. 147-156, 2011.
- [16] B. Vaferi, H.R. Karami, P. Darvishi, "Modeling of methane steam reforming reaction in tubular hydrogen permselective membrane reactor," *CTAIJ*, Vol. 9, pp. 170-181, 2014.
- [17] A.B. Shigarov, and V.A. Kirillov, "Modeling of membrane reactor for steam methane reforming: From granular to structured catalysts," *Theor Found Chem Eng*, vol. 46, pp. 97-107, 2012.
- [18] F. S. Alrashed, S. A. Onaizi, F. S. Alenazey, S. El-Bok, and U. Zahid, "Modeling and Simulation of Prereformed Naphtha and Methane Steam Reforming in a Catalytic Membrane Reactor" *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, pp. 13661-13673, 2021.
- [19] A.S. Kyriakides, D. Ipsakis, S. Voutetakis, S. Papadopoulou, and P. Seferlis, "Modelling and simulation of a membrane reactor for the low temperature methane steam reforming," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 35, pp. 109-114, 2013.
- [20] O. Yucel, and M.A. Hastaoglu "Comprehensive study of steam reforming of methane in membrane reactors," *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 138, pp. 052204, 2016.
- [21] J. G. Akpa, K. Raphael, A. O. Michael, and M.F.N. Abowei "Modelling of membrane reactor for methane steam reforming: an alternative to conventional reactors," *Global Scientific Journal*, vol. 9, pp. 1466-1479, 2021.
- [22] X. Wang, and R.J. Gorte, "The effect of Fe and other promoters on the activity of Pd/ceria for the water-gas shift reaction," *Appl Catal A*, vol. 247, pp. 157-162, 2003.
- [23] A.E. Aksoylu, M.M.A. Freitas, and J.L. Figueiredo, "Bimetallic PtSn catalysts supported on activated carbon. II. CO oxidation," *Catal Today*, vol. 62, pp. 337-346, 2000.
- [24] C.H. Kim, and L.T. Thompson, "Deactivation of Au/CeO_x water gas shift catalysts," *J Catal.*, vol. 230, pp. 66-74, 2005.
- [25] U. Amjad, A. Vita, C. Galletti, L. Pino, and S. Specchia, "Comparative Study on Steam and Oxidative Steam Reforming of Methane with Noble Metal Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 15428-15436, 2013.
- [26] A. Ersoz, H. Olgun, and S. Ozdogan, "Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 154, pp. 67-73, 2006.

- [27] S. Ahmed, and M. Krumpelt, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 291-301, 2001.
- [28] A. Faur Ghenciu, "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, pp. 389-399, 2002.
- [29] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, and S. Servili, "Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review," *Energy*, vol. 33, pp. 554-570, 2008.
- [30] P. Engelhardt, M. Maximini, F. Beckmann, and M. Brenner, "Integrated fuel cell APU based on a compact steam reformer for diesel and a PEMFC," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 13470-13477, 2012.
- [31] M.A. Ashraf, G. Ercolino, S. Specchia, and V. Specchia, "Sensitivity and Economical Analysis of Fuel Processors Based on SR Integrated with WGS and PSA for Pure Hydrogen Production from Natural Gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 18109-18119, 2014.
- [32] S. Eriksson, A. Schneider, J. Mantzaras, M. Wolf, and S. Järås, "Experimental and numerical investigation of supported rhodium catalysts for partial oxidation of methane in exhaust gas diluted reaction mixtures," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 3991-4011, 2007.
- [33] D.K. Liguras, D.I., Kondarides, and X.E. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 43, pp. 345-354, 2003.
- [34] M.A. Nieva, M.M. Villaverde, A. Monzón, T.F. Garetto, and A.J. Marchi, "Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 235, pp. 158-166, 2014.
- [35] A.S. Vita, G. Cristiano, C. Italiano, S. Specchia, F. Cipiti, and V. Specchia, "Methane oxy-steam reforming reaction: Performances of Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts loaded on structured cordierite monoliths," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 18592-18603, 2014.
- [36] J.H. Jeong, J.W. Lee, D.J., Seo, Y., W.L. Seo, W.L. Yoon, D.K. Lee, and D.H. Kim, "Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂," *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 302, pp. 151-156, 2006.
- [37] H.C. Lee, Y. Potapova, and D. Lee, "A core-shell structured, metal-ceramic composite-supported Ru catalyst for methane steam reforming," *J. Power Sources*, vol. 216, pp. 256 - 260, 2012.
- [38] U. Amjad, G.G. Lenzi, N.R.C.F. Machadoc, and S. Specchia, "MgO and Nb₂O₅ oxides used as supports for Ru-based catalysts for the methane steam reforming reaction," *Catalysis Today*, vol.257, pp. 122-130, 2015.
- [39] F.A.N. Fernandes, and J.A.B. Soares, "Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor," *Fuel*, vol.85, pp. 569-573, 2006.
- [40] S. Hara, K. Haraya, G. Barbieri, and E. Drioli, "Reaction rate profiles in long palladium membrane reactors for methane steam reforming," *Desalination*, vol. 233, pp. 359-366, 2008.
- [41] M.E. Ayturk, N.K. Kazantzisa, and Y.H. Ma, "Modeling and performance assessment of Pd- and Pd/Au-based catalytic membrane reactors for hydrogen production," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 430-438, 2009.

English Abstract

Modeling of hydrogen production in catalytic membrane reactor through Ru-based catalysts with MgO and Nb₂O₅ as supports

Amin Alamdari^{1*}

1- Faculty of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran, a.alamdari@urmia.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2022/11/06, Received in revised form: 2022/12/28, Accepted: 2023/02/06)

Steam reforming of natural gas is the most used method to produce the hydrogen required for chemical industries. The increased demand for hydrogen consumption makes development of new technologies for hydrogen production. One of the proposed technologies is a catalytic membrane reactor due to removal of hydrogen from the reaction side and prevents the achievement of equilibrium conditions. This research investigates kinetic reaction model with utilization of Ru-based catalysts with MgO and Nb₂O₅ as the supports that develop the activity and selectivity of this reaction in the temperature range of 350 °C-750 °C and pressure range of 2-30 bar. The effects of different operational parameters such as temperature, pressure of the reaction, methane to steam ratio, membrane thickness, and sweep gas on total methane conversion and hydrogen production were studied. Based on the Δ -index, the optimum condition of catalytic membrane reactor was obtained within the operating condition ranges of temperature 410-475 °C, pressure ≥ 20 bar, thickness $<10 \mu\text{m}$, steam-to methane ratio $2 < m < 3$ and sweep factor $s \geq 10$.

Keywords: Steam reforming, Hydrogen production, Catalytic membrane reactor, Ru-based catalysts.