

# بررسی و تحلیل ترمودینامیکی ریفورمینگ بخار گلیسرین و اتانول در تولید هیدروژن

امیر سفیری<sup>۱</sup>، معصومه خانچی<sup>۱</sup>، سعید سلطانعلی<sup>۱\*</sup>

۱- پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فرآورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، شهر تهران، استان تهران، ایران

نویسنده مسئول، ایمیل: [soltanalis@ripi.ir](mailto:soltanalis@ripi.ir)

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۶/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۵

## چکیده:

سوخت هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک و منبع انرژی نو و تجدیدپذیر به‌شمار می‌آید. تولید هیدروژن با استفاده از فرآیند ریفورمینگ یکی از متداول‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌های تولید هیدروژن در جهان است. در واقع تولید هیدروژن در فرآیند ریفورمینگ بخار به عواملی همچون فشار، دما و نسبت واکنش‌دهنده‌ها بستگی دارد. در این مقاله به بررسی تولید هیدروژن از گلیسرین و اتانول به دو روش آزمایشگاهی و آنالیز ترمودینامیکی اشاره شده است. در محاسبه ترمودینامیکی از روش مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس برای محاسبه غلظت تعادلی ذرات مختلف استفاده شده است. مقایسه بین نتایج آزمایشگاهی و ترمودینامیکی نشان می‌دهد که این دو روش نزدیکی خوبی به هم دارند. علاوه بر این، بررسی‌ها نشان می‌دهد که شرایط مناسب برای تولید هیدروژن در فشار پایین، دمای بالا و نسبت بالای واکنش‌دهنده به آب است.

کلمات کلیدی: تولید هیدروژن، تحلیل ترمودینامیکی، ریفورمینگ بخار، گلیسرین، اتانول

## ۱- مقدمه

تغییر شده است. بیشتر منابع تولید هیدروژن همچنان از گاز طبیعی و برش‌های نفتی است. اما گاز طبیعی و برش‌های نفتی از نوع سوخت‌های فسیلی بوده و استفاده از آن‌ها منجر به تولید مقدار زیادی دی‌اکسیدکربن خواهد شد. یکی دیگر از روش‌های تولید هیدروژن که در مطالعات نیز آمده است ریفورمینگ بخار متانول است. منبع متانول نیز سوخت‌های فسیلی بوده و بسیار سمی است، لذا جایگزینی آن با ماده‌ای که تجدیدپذیر و برای تولید هیدروژن ایمن باشد ضروری به نظر می‌رسد. یکی از این منابع می‌تواند از ریفورمینگ زیست توده‌ها به دست آید [۳، ۴]. روش‌های زیست توده<sup>۱</sup> به دلیل تجدیدپذیری منابع، مناسب بوده و از آنجایی که دی‌اکسیدکربن جو را جذب می‌کنند، گرمای زمین را در اثر ایجاد گازهای گلخانه‌ای افزایش نمی‌دهند.

در چند سال اخیر، برای تولید هیدروژن استفاده از منابع تجدیدپذیری که با محیط زیست سازگار باشد توسعه یافته است. در همین راستا تکنولوژی‌های جدیدی برای ریفورمینگ<sup>۲</sup> بخار اتانول برای تولید هیدروژن ایجاد شده است.

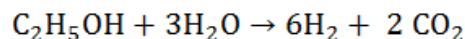
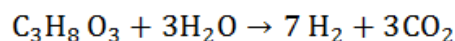
استفاده بیش از حد از سوخت‌های فسیلی از سویی استفاده از منابع تجدیدناپذیر انرژی بوده و از سوی دیگر باعث آلودگی محیط زیست می‌شود. لذا تمایل زیادی برای تولید انرژی از روش‌های دیگر وجود دارد. این عوامل باعث شده تا هیدروژن به عنوان یک منبع تولید انرژی مطرح شود. ارزش نهفته کاربرد گاز هیدروژن به‌عنوان سوخت یا حامل انرژی آن است که در محلی که این گاز سوزانده و مصرف می‌شود فقط بخار آب تولید شده و این امر سبب ایجاد آلودگی زیست محیطی نمی‌گردد [۱]. نکته دیگر اینکه گاز هیدروژن با حداکثر راندمان احتراق سوخته و واکنش احتراق آن به صورت نسبتاً کامل انجام می‌شود. به این ترتیب از دو جنبه مهم اقتصادی و زیست محیطی کاربرد هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی نو و تجدیدپذیر حائز اهمیت است. از هیدروژن در صنایع مختلفی همچون نفت و پتروشیمی، صنایع تولید فلزات، شیشه، صنایع الکترونیک و به عنوان سوخت در موشک‌ها، پیل‌های سوختی و سایر واحدهای تولیدی مواد شیمیایی استفاده می‌شود [۲].

تکنولوژی و فرآیند تولید هیدروژن در سال‌های اخیر دچار

<sup>1</sup>Biomass

<sup>2</sup>Reforming

اتانول یک سوخت مایع است که راحت تولید می‌شود، سمی نیست و از چندین منبع زیست توده به دست می‌آید. البته باید از تولید کربن در فرآیند ریفرمینگ اتانول جلوگیری کرد، چرا که تجزیه کربن بر روی کاتالیست واکنش، منجر به واکنش‌های متفرقه و تولید محصولات فرعی فراوان می‌شود. علاوه بر این باعث کاهش سطح کاتالیست، کاهش انتقال حرارت از کاتالیست به گاز و مسدود کردن بعضی از خلل و فرج کاتالیست می‌شود. کربن ممکن است به دلیل تخریب CO و CH<sub>4</sub> یا واکنش CO و CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> تولید شود. روش ترمودینامیکی شرایطی را برای عدم تشکیل کربن پیشنهاد می‌کند، اما این روش نمی‌تواند اثر کاتالیست را بررسی نماید. علاوه بر اتانول، با توجه به افزایش تولید بایودیزل<sup>۱</sup> و اینکه گلیسرین نیز یک محصول فرعی از تولید بایودیزل بوده، استفاده از گلیسرین نیز برای تولید هیدروژن مطرح شده است [۵، ۶]. مثلاً در تبدیل روغن سبزیجات یا چربی حیوانات به سوخت‌های بایودیزل در یک فرآیند کاتالیستی، حدود ۱۰ درصد وزنی گلیسرین<sup>۲</sup> تولید می‌شود. استفاده از گلیسرین برای تولید هیدروژن به وسیله کاتالیست نیکل بر پایه ی نفتا یا برپایه فلزات نجیب انجام می‌شود [۷-۹]. واکنش استوکیومتری ناشی از ریفرمینگ گلیسرین و اتانول در حالتی که منجر به تولید بیشترین مقدار هیدروژن شود به صورت زیر است:



بیشتر کارهای انجام شده در مطالعات به جهت بیشینه کردن تولید هیدروژن و کم کردن تولید محصولات فرعی و اضافه است. تحلیل‌های ترمودینامیکی اطلاعات مفید و مهمی را در زمینه تاثیر فشار، دما و نسبت خوراک در ریفرمینگ بخار در اختیار می‌گذارند. عوامل زیادی در بهبود گزینش پذیری هیدروژن سهیم است. به همین جهت بررسی برای استفاده از کاتالیست‌های جدید با کارایی بالاتر و شرایط فرآیندی بهتر به طور پیوسته ادامه دارد. در کنار این عوامل آزمایشی و ابداعی برای گزینش پذیری هیدروژن، تحلیل‌های ترمودینامیکی نیز به امکان پذیر بودن فرآیند، اقتصادی بودن آن و پیش‌بینی شرایط عملیاتی کمک می‌کند.

ریفرمینگ بخار گلیسرین و اتانول برای تولید هیدروژن

<sup>1</sup>Biodiesel

<sup>2</sup>Glycerol

شامل واکنش‌های پیچیده‌ای است. تولید بیشترین مقدار هیدروژن در اثر ریفرمینگ بخار گلیسرین و اتانول تابعی از دما، فشار، نسبت مواد واکنش‌دهنده و موارد دیگری در خوراک و نوع کاتالیست بوده که تحلیل ترمودینامیکی این واکنش‌ها میزان تولید هیدروژن را در با توجه به پارامترهای ذکر شده پیش‌بینی نموده و امکان‌پذیری آن را بررسی می‌کند [۱۰، ۱۱].

در این پروژه سعی شده تا روش تولید هیدروژن توسط ریفرمینگ بخار گلیسرین و اتانول در شرایط مختلف فشاری، دمایی و نسبت واکنش‌دهنده‌ها به دو روش آزمایشگاهی و ترمودینامیکی که در روش ترمودینامیکی از مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس استفاده شده است بررسی و میزان نزدیکی نتایج حاصل از این دو روش مقایسه شوند.

## ۲- روش تحلیل ترمودینامیکی

در روش تئوری از مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس به صورت غیر استوکیومتری استفاده شده است. می‌دانیم که انرژی گیبس یک سیستم شیمیایی در حالت تعادل، به مقدار کمینه خودش می‌رسد. این انرژی تابعیتی از فشار، دما و پتانسیل شیمیایی دارد. اگر در یک سیستم دما و فشار ثابت باشد:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NP} n_{ij} \mu_{ij}$$

که  $n_{ij}$  تعداد مول‌های جزء  $i$  در فاز  $j$  و  $\mu_{ij}$  پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  در فاز  $j$  بوده که پتانسیل شیمیایی تابعی از ترکیب فاز  $j$ ، دما و فشار است. NP بیان‌کننده تعداد فازها و NC نیز بیان‌کننده تعداد اجزا است. معادله بالا را می‌توان به صورت ترم فوگاسیته نوشت:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{Ni} n_{ij} (\mu_{ij}^0 + RT \ln \frac{f_{ij}}{f_{ij}^0})$$

که  $\mu_{ij}^0$  پتانسیل شیمیایی ماده خالص  $i$  در حالت مرجع و N ثابت جهانی گاز است.



### ۳- نتایج و بحث ریفورمینگ بخار گلیسرین

ادهیکاری<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۲] در یک راکتور لوله‌ای به بررسی ریفورمینگ بخار گلیسرین پرداختند. گزینش‌پذیری هیدروژن و میزان تبدیل گلیسرین بر مبنای حضور کاتالیست  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، فشار اتمسفریک و دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. نسبت آب به گلیسرین به صورت ۱:۳، ۱:۶ و ۱:۹ است. در شکل ۱ نتایج مربوط به تحلیل ترمودینامیکی با روش پیشنهاد شده در این مقاله توسط روسی<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۰] در شرایط مشابه با آزمایش ادهیکاری و همکارانش آورده شده است. روسی و همکارانش برای شبیه‌نمودن تحلیل ترمودینامیکی خود، همانند ادهیکاری و همکارانش تشکیل گاز هیدروژن، کربن دی‌اکسید، کربن مونو اکسید و متان را در فاز گاز و تولید کربن خالص در فاز جامد را فرض نمودند. ادهیکاری و همکارانش گزینش‌پذیری هیدروژن و سایر اجزا را به صورت زیر تعریف نمودند:

$$\text{H}_2 \text{ Selectivity \%} = \frac{\text{H}_2 \text{ moles produced}}{\text{C atoms produced in gas phase}} \times \frac{1}{\text{RR}} \times 100$$

$$\text{Selectivity of } i \% = \frac{\text{C atoms in species } i}{\text{C atoms produced in gas phase}} \times 100$$

که RR برابر ۲.۳۳۳ بوده و به صورت نسبت مولی بین هیدروژن و دی‌اکسیدکربن تعریف کردند. در تحلیل ترمودینامیکی با توجه به نمودار شماره ۱ با افزایش نسبت مولی آب به گلیسرین، گزینش‌پذیری هیدروژن و دی‌اکسید کربن افزایش و گزینش‌پذیری کربن منواکسید کاهش یافته، گزینش‌پذیری متان نیز نزدیک به صفر است. این مقادیر به نتایج آزمایشگاهی به‌دست آمده توسط ادهیکاری نزدیک بوده اما مقدار افزایش گزینش‌پذیری دی‌اکسید کربن و کاهش گزینش‌پذیری کربن منواکسید در مقایسه با تحلیل ترمودینامیکی کمتر است.

ما در این کار با یک سیستم جامد - گاز سر و کار داریم، لذا اگر حالت مرجع گاز را گاز ایده آل در فشار ۱ اتمسفر در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$\hat{f}_{i,g} = \hat{\phi}_i y_i P$$

$$f_{i,g}^0 = 1$$

که  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  در فاز گاز و  $\hat{\phi}_i$  ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در فاز گاز است. برای فاز جامد هم حالت مرجع در ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ اتمسفر در نظر گرفته شده و چون فاز جامد خالص است لذا:

$$\hat{f}_i^s = \hat{f}_i^{s,0}$$

فرض گاز ایده آل ( $\hat{\phi}_i = 1$ )، عدم حضور فاز مایع و عدم حضور فاز جامد در فاز بخار منجر به رابطه زیر خواهد شد:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g (\mu_i^{g,0} + RT (\ln P + \ln y_i)) + \sum_{i=1}^{NP} n_i^s \mu_i^{s,0}$$

در مینیمم کردن انرژی گیبس یک سری محدودیت‌ها را باید اعمال کنیم:  
الف) نا منفی بودن تعداد مول‌ها:

$$n_{ij} \geq 0 \quad i = 1, \dots, Nc ; j = 1, \dots, Ni$$

ب) بقای جرم: تعداد مول‌های اجزایی که واکنش انجام نمی‌دهند (اجزای بی‌اثر) ثابت در نظر گرفته می‌شود.

$$\sum_{j=1}^{Ni} n_{ij} = n_i \quad i = 1, \dots, Nc$$

$$\sum_{j=1}^{Ni} a_{mi} n_i = \sum_{j=1}^{Ni} a_{mi} n_i^0 \quad m = 1, \dots, NE$$

که  $N_i$  تعداد مول‌های جزء  $i$  و  $NE$  هم تعداد عناصر  $m$  در سیستم است [۱۰].

می‌توان از نرم‌افزارهای مختلفی از جمله MATCHCAD، GAMS و... برای مینیمم کردن تابع انرژی گیبس استفاده کرد.

1Adhikari

2Rossi



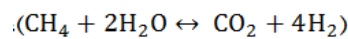
در حالی که تولید  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  در هر دو روش بسیار به هم نزدیک است. این موضوع بیان می‌کند که میزان تبدیل گلیسرین به طور کامل بوده، در حالی که تبدیل بخار آب کامل نیست. این موضوع به صورت واضح در شکل ۳ قابل مشاهده است [۱۱].

شکل ۳ نشان دهنده درصد تبدیل گلیسرین، گزینش پذیری هیدروژن، خلوص هیدروژن و درصد تبدیل بخار آب به طور محاسباتی بر اساس تحلیل ترمودینامیکی و آزمایشگاهی، بر حسب دما است. اگر خطای آزمایشگاهی در حین انجام آزمایش و عدم خلوص ۱۰۰٪ گلیسرین اولیه داخل خوراک در نظر گرفته شود، مشاهده می‌شود در ۳ دمای مورد بررسی، میزان تبدیل گلیسرین بسیار نزدیک به ۱ است که این مشاهدات با مراجع قابل تطبیق است. در حالی که مقدار تبدیل بخار آب از لحاظ آزمایشگاهی کمتر از مقدار تئوری است که به دلیل ریفرمینگ متان توسط بخار آب است، این در حالی است که گلیسرین به طور کامل به هیدروژن، آب و متان تبدیل شود. هم چنین شکل ۳ نشان دهنده آن است که هر ۴ پارامتر بررسی شده با افزایش دما، افزایش می‌یابد. علاوه بر این در هر دو شکل ۲ و ۳ مقادیر آزمایشگاهی مطابقت خوبی با مقادیر حاصل از تحلیل ترمودینامیکی دارند که در شکل قابل مشاهده است.

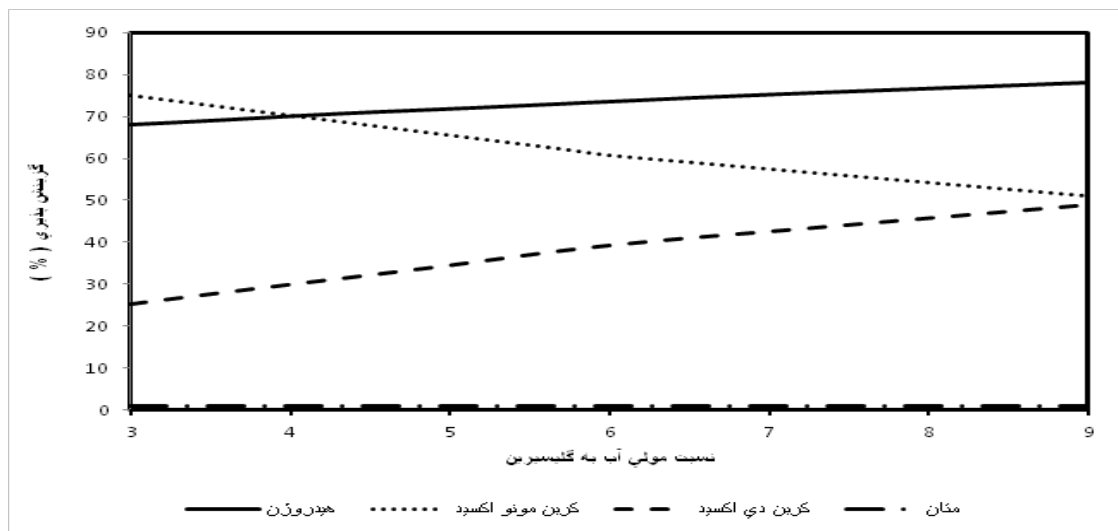
در ادامه به بررسی اثر شرایط دمایی، فشاری و نسبت آب به گلیسرین بر ریفرمینگ بخار گلیسرین به جهت تولید هیدروژن خواهیم پرداخت.

### تأثیر دما

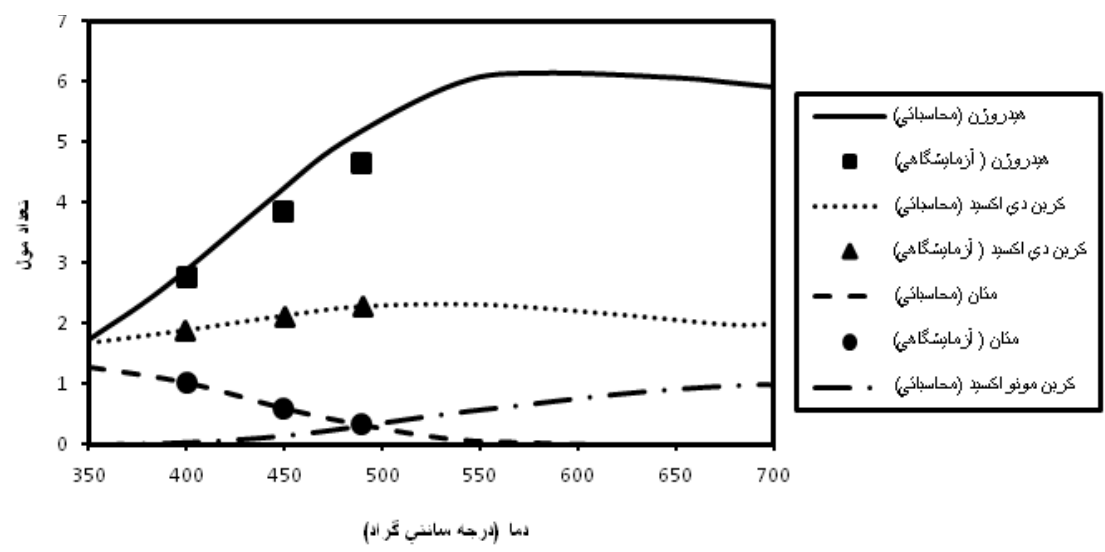
تأثیر دما بر روی تولید محصولات در شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل در شرایط فشاری ۱ اتمسفر و نسبت مولی آب به گلیسرین ۱:۹ به دست آمده است. در هر دو روش آزمایشگاهی و تئوری مشاهده می‌شود که با افزایش دما، میزان تولید هیدروژن و دی‌اکسید کربن تا دمای مشخص افزایش، در حالی که تولید متان با افزایش دما کاهش می‌یابد. بیشترین تولید هیدروژن در دمای حدود  $850^\circ\text{C}$  اتفاق می‌افتد که تقریباً برابر با ۲.۶ مول است. تولید منو اکسید کربن هم در دمای کمتر از  $350^\circ\text{C}$  قابل اغماض است [۱۱]. این افزایش تولید هیدروژن و  $\text{CO}_2$  و کاهش تولید  $\text{CH}_4$  با افزایش دما نشان می‌دهد که متان، خود دچار ریفرمینگ می‌شود



لذا کاتالیست مورد استفاده نه تنها باید برای ریفرمینگ گلیسرین مناسب بوده، بلکه باید برای ریفرمینگ متان نیز مناسب باشد. علاوه بر این شکل ۲ نشان می‌دهد میزان تولید هیدروژن به طور آزمایشگاهی، اندکی کمتر از میزان تولید آن به صورت تئوری است.

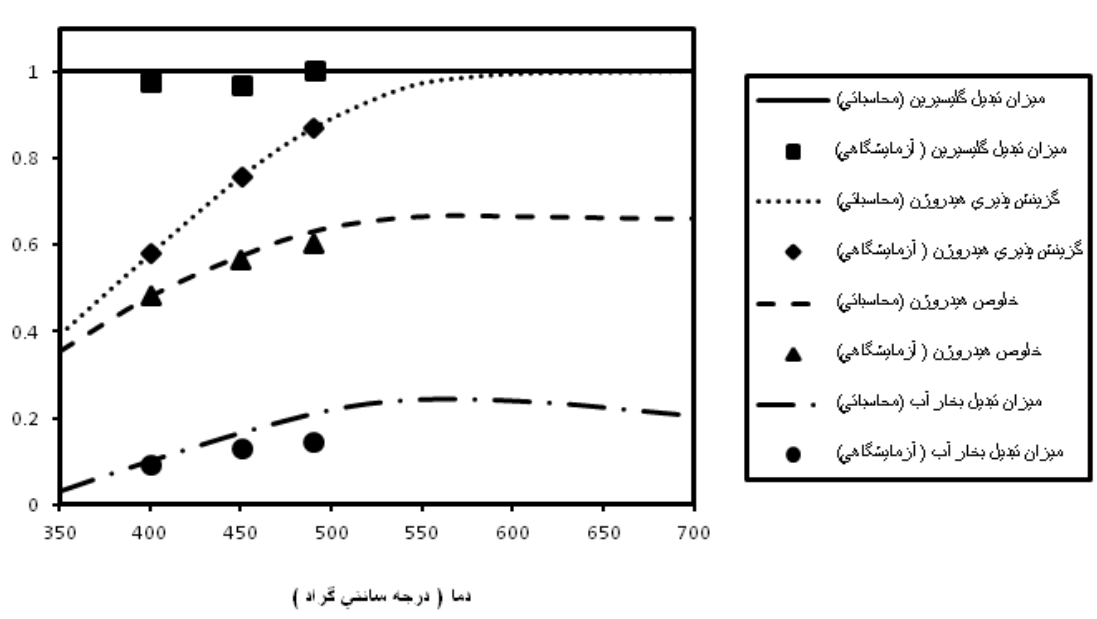


شکل ۱ - ریفرمینگ گلیسرین: تحلیل ترمودینامیکی گزینش‌پذیری محصولات در دمای  $009^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفریک بر حسب نسبت مولی آب به گلیسرین [۱۰]



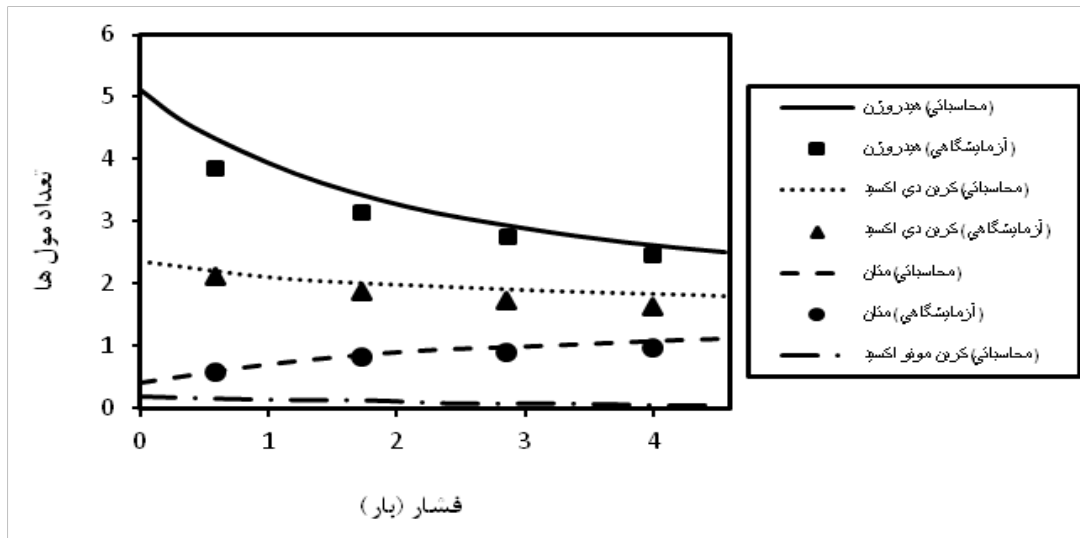
شکل ۲ - ریفورمینگ گلیسرین: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و تئوری در فشار و نسبت مولی ثابت بر حسب تغییر دما [۱۱]

**تأثیر فشار**  
 در شکل ۴ تأثیر فشار بر روی تولید محصولات مشاهده می‌شود. این نمودار در شرایطی که دما برابر ۴۵۰ درجه سانتی گراد و نسبت مولی آب به گلیسرین ۱:۹ بوده به دست آمده است. با افزایش فشار، میزان تولید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن کاهش و تولید متان افزایش می‌یابد و تأثیر فشار بر روی منواکسید کربن قابل اغماض است [۱۱].

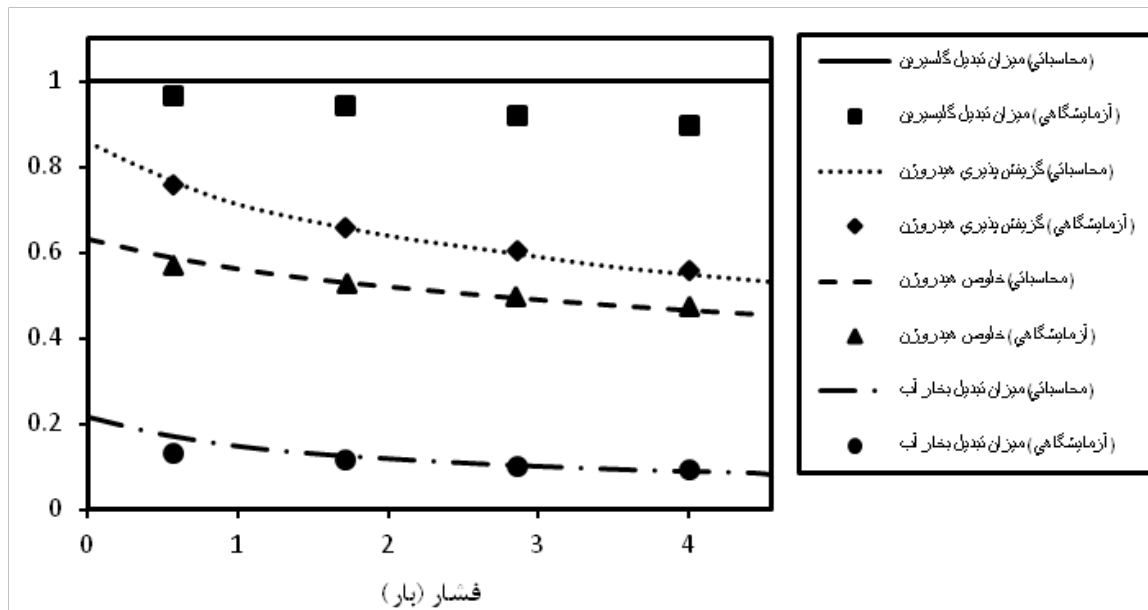


شکل ۳ - ریفورمینگ گلیسرین: تأثیر دما بر میزان تبدیل هیدروژن- تبدیل بخار-گزینه پذیری و خلوص هیدروژن در فشار و نسبت مولی ثابت [۱۱]

تأثیر فشار بر میزان تبدیل گلیسرین، گزینه پذیری هیدروژن، خلوص هیدروژن و میزان تبدیل بخار آب در شکل ۵ به صورت محاسباتی و آزمایشگاهی نشان داده شده است [۱۱]. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش فشار، هر ۴ پارامتر کاهش می‌یابد لذا از ترکیب شکل ۴ و ۵ این نتیجه حاصل می‌شود که فشار کمتر برای ریفورمینگ بخار گلیسرین مناسب تر است. علاوه بر این از این دو شکل مجدداً این نتیجه حاصل می‌شود که تحلیل ترمودینامیکی ارائه شده، همخوانی خوبی با مقادیر آزمایشگاهی برای بررسی تغییرات فشار دارد.



شکل ۴ - ریفرورمینگ گلیسرین: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و تئوری در دما و نسبت مولی ثابت بر حسب تغییر دما [۱۱]



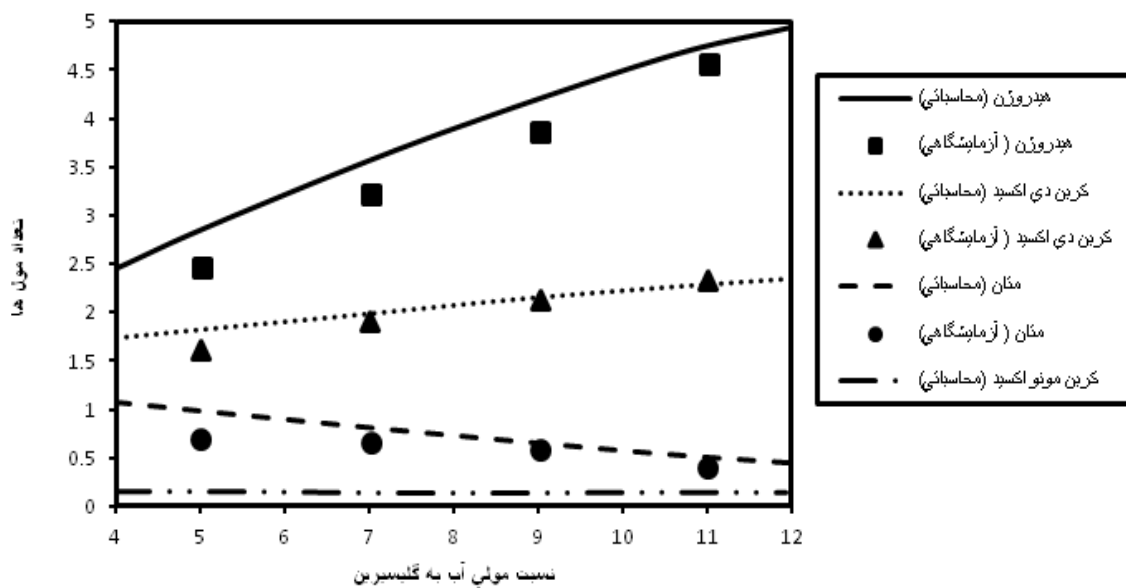
شکل ۵ - ریفرورمینگ گلیسرین: تاثیر فشار بر میزان تبدیل هیدروژن، تبدیل بخار، گزینش پذیری و خلوص هیدروژن در دما و نسبت مولی ثابت [۱۱]

متان کاهش می‌یابد و هم چنین نسبت مولی تأثیری بر تولید منو اکسید کربن ندارد. بنابراین نسبت مولی بالا برای تولید هیدروژن بسیار مناسب است [۱۱].

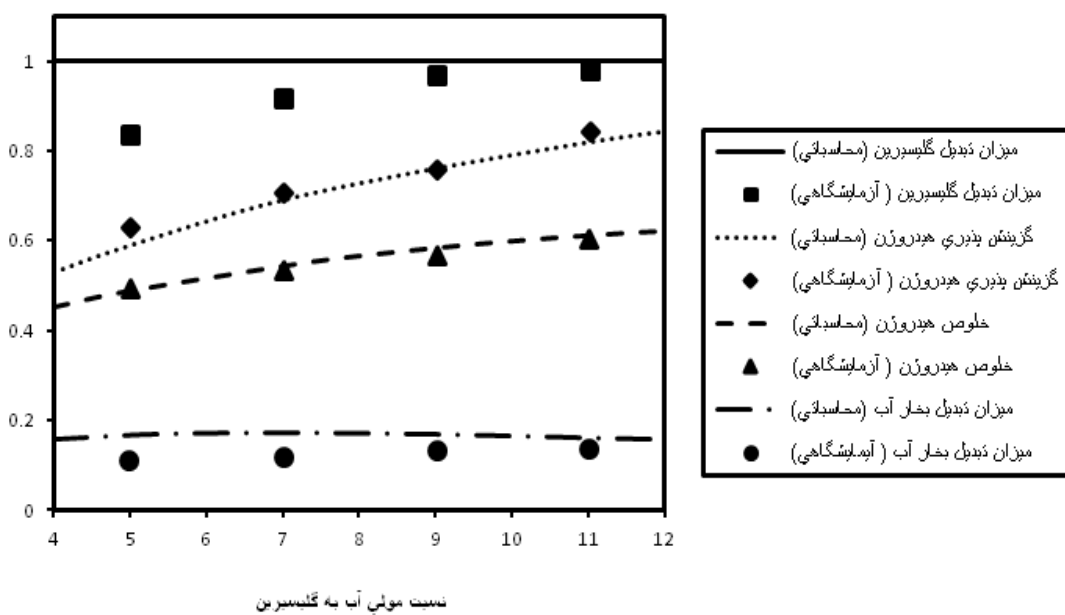
#### تأثیر نسبت مولی آب به گلیسرین (WGFR)<sup>۱</sup>

تأثیر نسبت مولی آب به گلیسرین بر تولید محصولات در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل در شرایطی که فشار ۱ اتمسفر و دما ۴۵۰ درجه سانتی گراد بوده به دست آمده است. تعداد مول‌های تولیدی هیدروژن و دی‌اکسید کربن با افزایش نسبت مولی افزایش یافته، در حالی که تعداد مول تولیدی

<sup>1</sup>Molar Ratio Of Water To Glycerol Feed



شکل ۶ - ریفورمینگ گلیسرین: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و تئوری در فشار و دمای ثابت بر حسب نسبت مولی متغیر [۱۱]



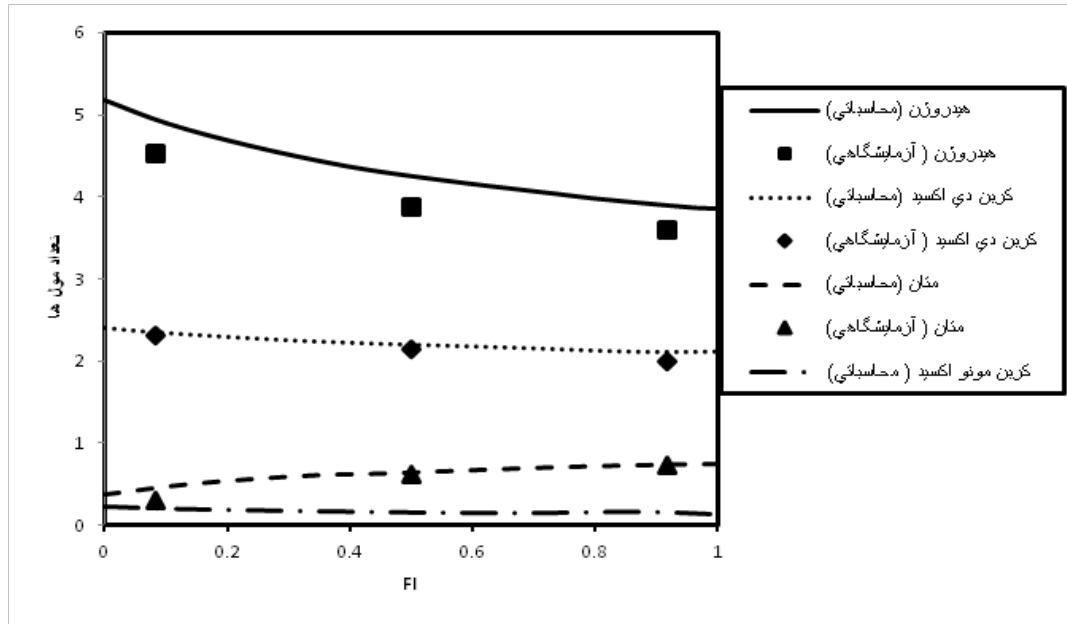
شکل ۷ - ریفورمینگ گلیسرین: تاثیر نسبت مولی بر میزان تبدیل هیدروژن، تبدیل بخار، گزیفتن پذیری و خلوص هیدروژن در دما و فشار ثابت [۱۱]



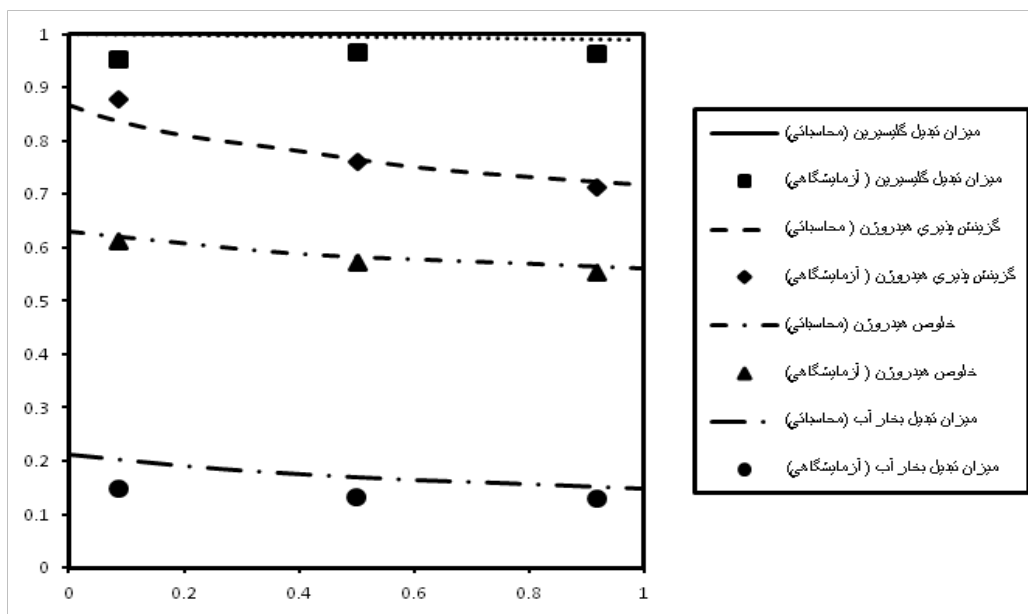
### تأثیر نسبت خوراک به گاز بی اثر

خوراک به گاز بی اثر برای تولید هیدروژن مناسب است. شکل ۹ تعیین کننده این مطلب است. در این شکل نیز مقدار گزینش پذیری هیدروژن، خلوص هیدروژن تولیدی و میزان تبدیل بخار با افزایش نسبت خوراک به گاز بی اثر کاهش می یابد. با توجه به واکنش ریفرمینگ گلیسرین، افزودن گاز بی اثر باعث پیشروی واکنش به سمت جلو خواهد شد.

1Feeding Reactants To Inert Gas Ratio



شکل ۸ - تأثیر نسبت خوراک به گاز بی اثر بر مقدار تولید [۱۱]



شکل ۹ - تأثیر نسبت خوراک به گاز بی اثر [۱۱]





بر طبق اصل لوشاتلیه<sup>۱</sup>، اگر یک تغییر در غلظت، دما، حجم و یا فشار جزئی سیستم شیمیایی که در حال تعادل است ایجاد شود و تعادل را بر هم زند، سیستم در جهت خنثی کردن این عامل و برقراری مجدد تعادل حرکت خواهد کرد. با توجه به واکنش شیمیایی ریفورمینگ بخار گلیسرین، هنگامی که گاز بی اثر به یک سیستم در حال تعادل با فشار ثابت افزوده شود، فشار جزئی اجزای گازی واکنش دهنده کاهش یافته (تأثیر رقیق سازی<sup>۲</sup>)، لذا واکنش به سمتی پیش خواهد رفت که تعداد مول‌های گاز بیشتر باشد. لذا افزودن گاز بی اثر می‌تواند به تولید بیشتر هیدروژن کمک کند.

عوامل دیگر در بهینه کردن تولید

تا اینجای کار از نمودارها، این نتیجه حاصل شد که شرایط بهینه در حدود دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد، فشار ۱ اتمسفر و نسبت مولی آب به گلیسرین ۱:۹ اتفاق می‌افتد که باعث تولید ۶/۱۶ مول هیدروژن به ازای یک مول گلیسرین واکنش دهنده می‌شود، در حالی که بر اساس واکنش استیوکیومتری، انتظار تولید ۷ مول هیدروژن به ازای یک مول گلیسرین واکنش دهنده می‌رود. لذا هنوز هم بیشترین مقدار تولید هیدروژن رخ نداده است. به همین جهت می‌توان با اعمال تغییراتی در سیستم، باز هم میزان تولید هیدروژن را افزایش داد.

### کاهش فشار

در شکل ۴ مشاهده شد که کاهش فشار به زیر ۱ اتمسفر باعث تولید بیشتر هیدروژن می‌شود، اما رسیدن به فشار زیر ۱ اتمسفری سخت و هزینه بر خواهد بود. لذا بهترین کار استفاده از گاز بی اثر به صورت همراه است تا بتوان فشار جزئی واکنش دهنده‌ها را کاهش داد. با مقایسه‌ای که بین نتایج یکسان از لحاظ دما و فشار و نسبت مولی انجام شده، نتایج نشان می‌دهند که استفاده از گاز همراه، باعث می‌شود تا در دمای کمتری به بیشترین میزان تولید هیدروژن رسید. این پدیده مطلوب است، چرا که در صنعت باعث صرفه جویی در انرژی، قیمت مواد و جلوگیری از سینترینگ کاتالیست می‌شود. شکل ۱۰ میزان تولید هیدروژن بر حسب نسبت خوراک به گاز بی اثر در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد

[۱۱]. مشاهده می‌شود که هرچقدر میزان گاز بی اثر افزایش می‌یابد، میزان تولید هیدروژن بیشتر شده و دمای بهینه (دمایی که در آن تولید هیدروژن بیشترین است) کاهش می‌یابد که هر دو مطلوب است. اما اضافه کردن گاز بی اثر در صنعت باعث ایجاد مشکلاتی در جداسازی می‌شود. برای رفع مشکل جداسازی می‌توان از بخار آب به عنوان گاز بی اثر استفاده کرد.

### افزایش نسبت بخار آب

اگر از بخار آب به عنوان گاز همراه استفاده شود شکل ۱۱ به دست می‌آید [۱۱]. از مقایسه دوشکل ۱۰ و ۱۱ می‌توان فهمید که میزان تولید هیدروژن در شکل ۱۱ به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. دمای بهینه هم کاهش می‌یابد، زیرا استفاده از بخار آب به عنوان گاز همراه، علاوه بر اینکه فشار جزئی گلیسرین را کاهش می‌دهد، میزان بخار آب به عنوان واکنش دهنده را نیز افزایش می‌دهد که هر دوی این عوامل منجر به تولید بیشتر هیدروژن می‌شوند. همچنین جداسازی آب در پایان سخت نیست. تنها ایراد این کار مصرف انرژی زیاد برای تبدیل آب به بخار است. برای حل این مشکل می‌توان از شماتیک ارائه شده در شکل ۱۲ استفاده کرد [۱۱].

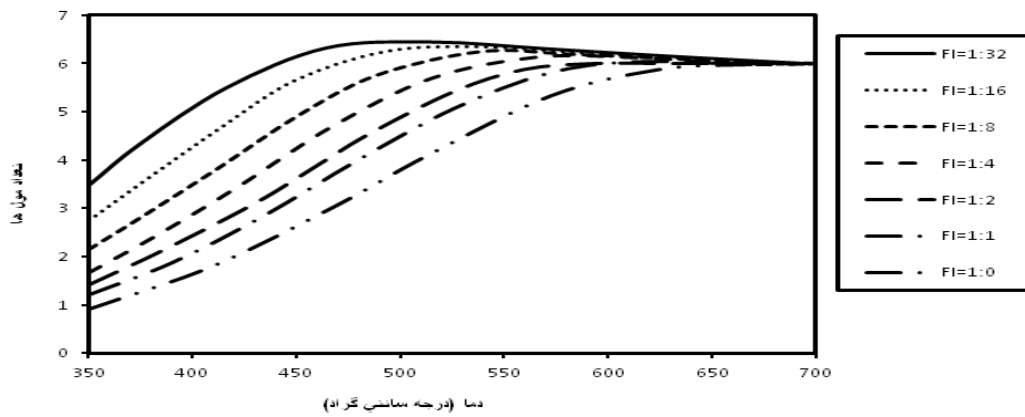
در این شکل محصولات گازی خروجی از راکتور، وارد یک مبدل گرمایی<sup>۳</sup> شده و در داخل آن فرآیند خنک سازی انجام می‌شود تا بخار سرد شده و به مایع تبدیل شود. سپس گازها به یک جدا کننده وارد شده و در آن جا آب از هیدروژن و دی‌اکسید کربن جدا شده و مجدداً وارد مبدل گرمایی می‌شود تا توسط گازهای خروجی از راکتور گرم شده و وارد راکتور شود.

گرچه هرچه نسبت بخار ورودی افزایش یابد میزان تولید هیدروژن هم زیاد می‌شود، اما اگر این مقدار خیلی افزایش یابد (به خصوص در دماهای بالا) به مبدل گرمایی بزرگی نیاز است که این امر از لحاظ اقتصادی به صرفه نیست.

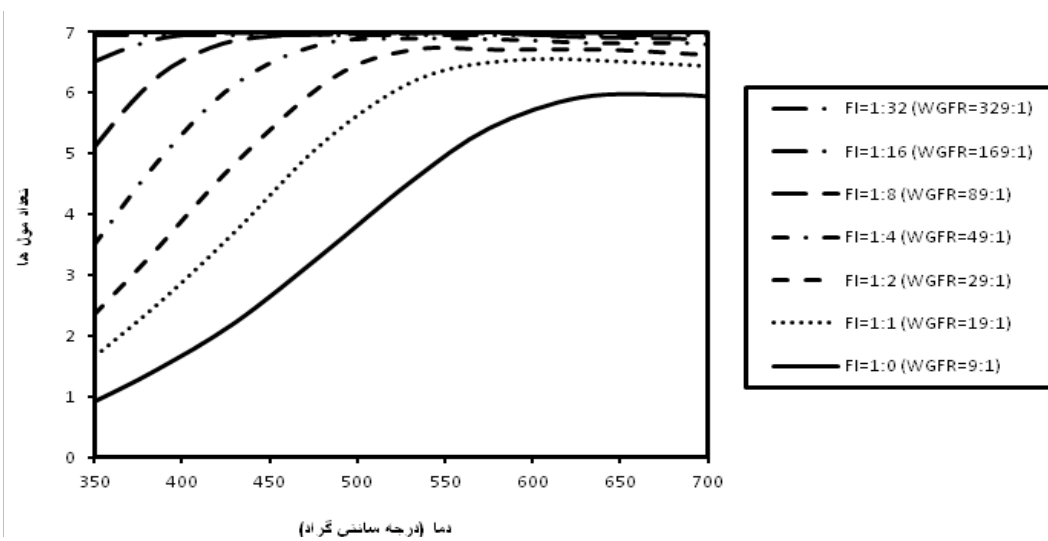
1Le Chatelier

2Dilution Effect

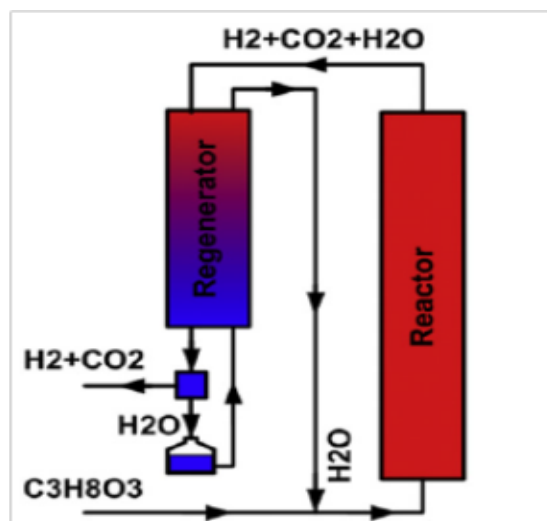
3Heat Regenerator



شکل ۱۰ - ریفورمینگ گلیسرین: تولید هیدروژن در دما و نسبت گاز بی اثر متفاوت و در فشار و نسبت مولی ثابت [۱۱]



شکل ۱۱ - ریفورمینگ گلیسرین: تولید هیدروژن در دما و نسبت متفاوت بخار آب به عنوان گاز بی اثر در فشار و نسبت مولی ثابت [۱۱]



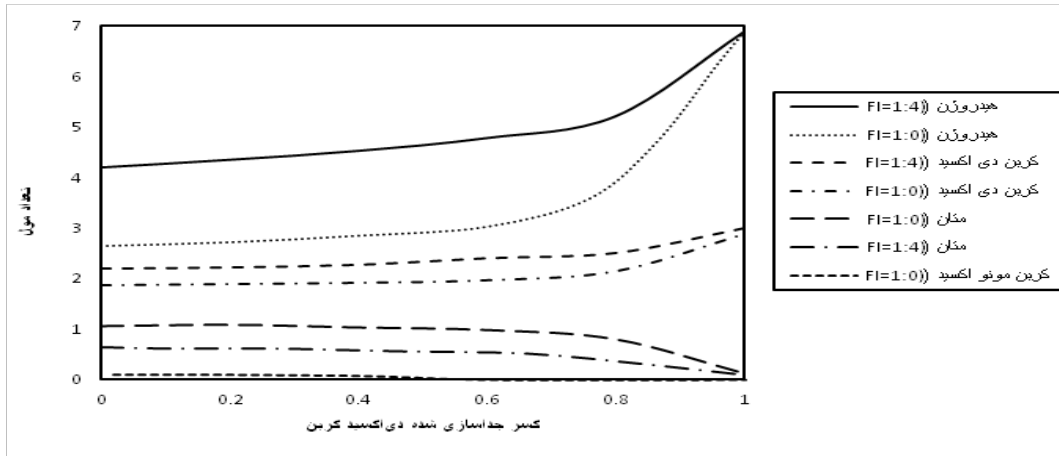
شکل ۱۲ - ریفورمینگ گلیسرین: فرآیند همراه با مبدل گرمایی [۱۰]



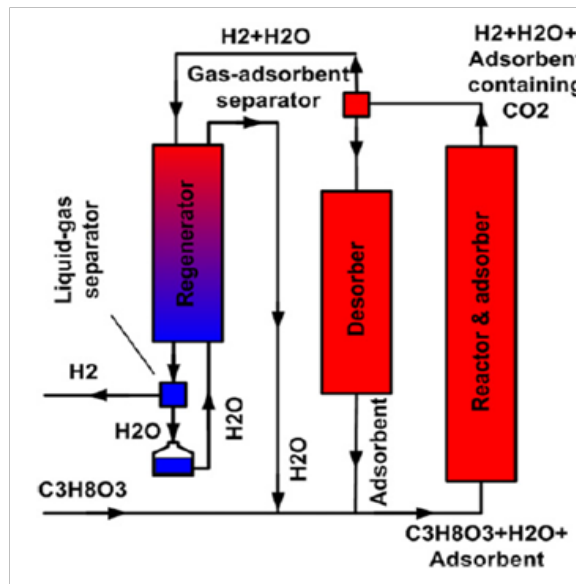
### جدا کردن دی‌اکسیدکربن

CH<sub>4</sub> و CO کاهش یافته است که برای ریفورمینگ بسیار مناسب است. به طوری که در ۱۰۰٪ جداسازی، میزان تولید هیدروژن برابر ۷ مول، ۳CO<sub>2</sub> مول و CO و CH<sub>4</sub> صفر مول است که حالت ایده آل است. شماتیک شکل ۱۴ برای جدا کردن CO<sub>2</sub> پیشنهاد شده که مناسب است [۱۱]. در این روش از یک جاذب برای جذب CO<sub>2</sub> استفاده شده است.

بر اساس اصل لوشاتلیه علاوه بر افزایش بخار، می‌توان با جداسازی CO<sub>2</sub> به محض تولید در راکتور، میزان تولید هیدروژن را افزایش داد. شکل ۱۳ نتایج ترمودینامیکی را بر اساس میزان جداسازی CO<sub>2</sub> نشان می‌دهد [۱۱]. در شکل مشاهده می‌شود که با افزایش جداسازی دی‌اکسیدکربن، میزان تولید CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> افزایش و میزان



شکل ۱۳ - ریفورمینگ گلیسیترین - تعداد مول ترکیبات تعادلی برحسب جداسازی دی‌اکسیدکربن در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، فشار اتمسفریک و نسبت مولی آب به گلیسیترین ۹:۱ [۱۱]



شکل ۱۴ - شماتیک فرآیند همراه با جداسازی دی‌اکسیدکربن [۱۰]



## ریفورمینگ بخار اتانول

در این بخش به بررسی تحلیل ترمودینامیکی ریفورمینگ بخار اتانول خواهیم پرداخت. روسی و همکارانش با بررسی تعدادی از نتایج تجربی موجود در سایر مقالات به مقایسه مقادیر حاصل از آزمایش دیگران با روش تحلیل ترمودینامیکی ذکر شده در بالا پرداخته و به همخوانی خوبی مابین این نتایج تجربی و نتایج حاصل از تحلیل ترمودینامیکی دست پیدا کرده‌اند.

فیشتیکی<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۳] و همچنین واسودوا<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۴] به بررسی آزمایشگاهی ریفورمینگ بخار اتانول پرداختند که در آن آب و اتانول به عنوان واکنش‌دهنده و CO<sub>2</sub> و CO و H<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> و CH<sub>3</sub>CHO به عنوان محصولات به دست می‌آیند. روسی و همکارانش هم به تحلیل ترمودینامیکی با استفاده از روش ارائه شده و مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس در شرایطی مساوی با کار فیشتیت و واسودوا پرداختند. در شکل ۱۵ نتایج مربوط به ترکیبات تعادلی در فشار ۱ اتمسفر و نسبت یکسان از اتانول و آب در دمای متفاوت نشان داده شده است. روسی و همکارانش [۱۰] مقادیر انرژی آزاد کمتری در مقایسه با کار فیشتیت و همکارانش و واسودوا و همکارانش گزارش کرده‌اند.

بیسواز<sup>۳</sup> و کانزرو<sup>۴</sup> [۱۵] به طور آزمایشگاهی به بررسی

ریفورمینگ اتانول در حضور کاتالیست بر پایه Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (X = ۰, ۰.۲۶, ۰.۵۹, ۰.۸۴, ۱) پرداخته‌اند.

آنها در کار آزمایشگاهی خود از یک راکتور لوله‌ای ثابت در فشار ثابت ۱ اتمسفر، دمای بین ۴۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت مولی آب به اتانول به صورت ۱:۸ استفاده نموده‌اند. روسی و همکارانش [۱۰] به تحلیل ترمودینامیکی تولید اتانول در شرایط آزمایش انجام شده توسط این دو پرداخته‌اند. آنها این کار را برای مقادیر به دست آمده از حضور کاتالیست ۳۰٪ Ni/ZrO<sub>2</sub> به دست آورده‌اند، زیرا این کاتالیستی است که نتایج آن به تعادل ترمودینامیکی نزدیک است. نتایج به دست آمده ناشی از تحلیل ترمودینامیکی توسط روسی و همکارانش به نتایج آزمایشگاهی به دست آمده توسط این دو نزدیک است.

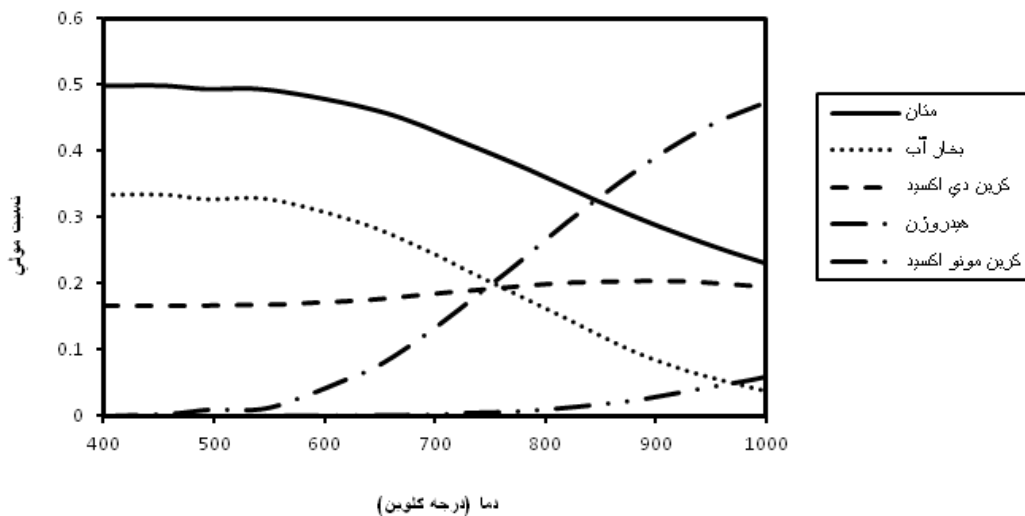
اگر نتایج به دست آمده از کار آزمایشگاهی با روش تحلیل ترمودینامیکی مقایسه شود، مشاهده می‌شود که هردو مقایسه به هم نزدیک هستند، به خصوص بین دمای ۵۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد که در شکل ۱۶ نشان داده شده است. در شکل مشاهده می‌شود که تشکیل متان باعث کاهش تولید هیدروژن شده که این اتفاق در دمای کمتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد و نشان دهنده تجزیه اتانول است. با افزایش دما میزان تولید متان کاهش یافته و تولید هیدروژن افزایش می‌یابد.

1Fishtik

2Vasudeva

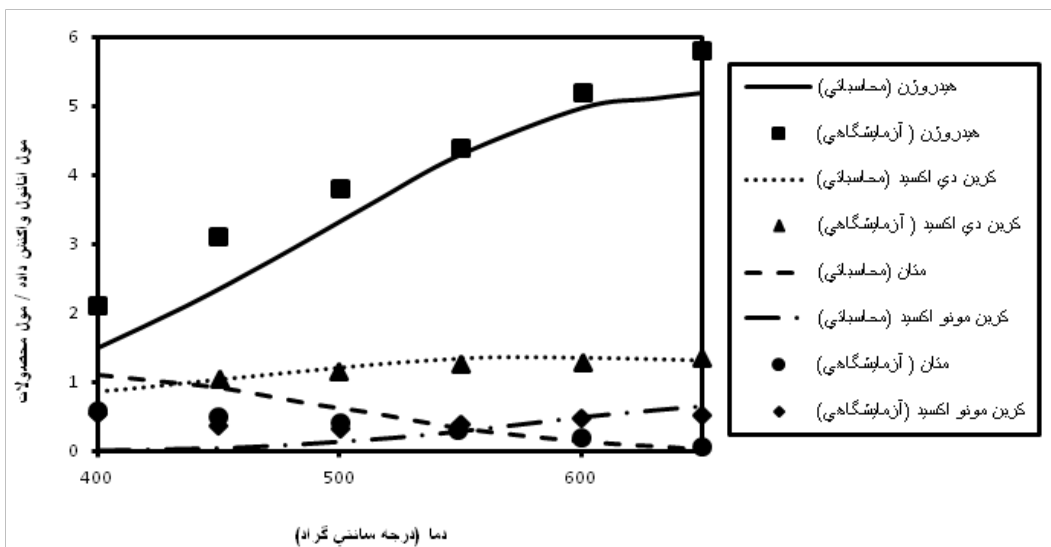
3Biswas

4Kunzru



شکل ۱۵ - ریفورمینگ اتانول: کسر مولی اتانول بر حسب دما در فشار ثابت یک اتمسفر [۱۰]





شکل ۱۶ - ریفورمینگ اتانول: مقایسه بین نتایج آزمایشگاهی به دست آمده توسط کنزرو با نتایج به دست آمده از تعادل ترمودینامیکی پیشنهاد شده در پروژه [۱۰]

به وسیله نرم افزار HSC پرداختند. آن‌ها این تحلیل را در نسبت‌های مولی آب به اتانول به صورت ۱:۱، ۱:۳، ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۲۵ / آب / اتانول به صورت ۱:۱۰:۲۵ و دمای بین ۱۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفری انجام دادند. روسی و همکارانش نیز با استفاده از تحلیل ترمودینامیکی ذکر شده در شرایط آزمایشی سنگ به بررسی اتانول پرداخته اند که به نمودار ۱۸ منتج شد. از گاز هلیوم به عنوان گاز بی اثر استفاده شده است. میزان بازده هیدروژن و گزینش پذیری کربن بر اساس تعریف سنگ به صورت زیر است:

$$H_2 \text{ yield\%} = \frac{H_2 \text{ moles produced}}{6(\text{moles of ethanol feed})} \times 100$$

$$\text{Carbon Selectivity Presentage} = \frac{\text{moles carbon}}{\text{total moles produced in gas phase}} \times 100$$

بنیتو<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۶] به طور آزمایشگاهی به بررسی ریفورمینگ بخار اتانول در حضور چندین کاتالیست از جمله Ni و Cu و بر پایه Zr در فشار اتمسفری، نسبت مولی آب به اتانول ۱:۴:۸۴ و در دمای بین ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد پرداختند. اگر گزینش پذیری به صورت

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{product mole}}{\text{sum of moles of all Products except water}}$$

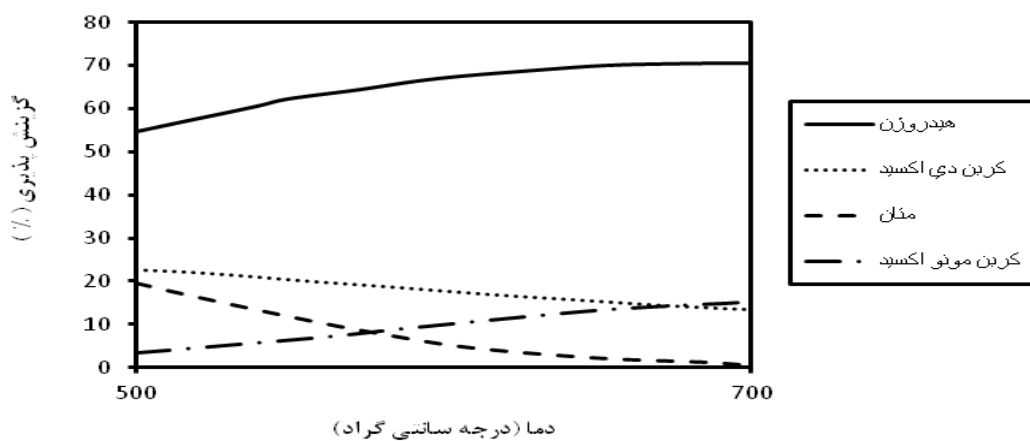
تعریف شود، در شکل ۱۷ این گزینش پذیری بر اساس تحلیل ترمودینامیکی نشان داده شده که بسیار به نتایج بنیتو نزدیک است.

البته در دمای کمتر از ۵۵۰ درجه سانتی گراد، روش تحلیل ترمودینامیکی مقدار هیدروژن تولیدی کمتر و متان تولیدی بیشتری را در مقایسه با نتایج بنیتو و همکارانش پیشنهاد می کند.

در بررسی که سنگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۷] بر روی عملکرد کاتالیست کبالت بر روی پایه  $ZrO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$  و ریفورمینگ بخار اتانول انجام دادند، به تحلیل ترمودینامیکی

1Benito

2Song



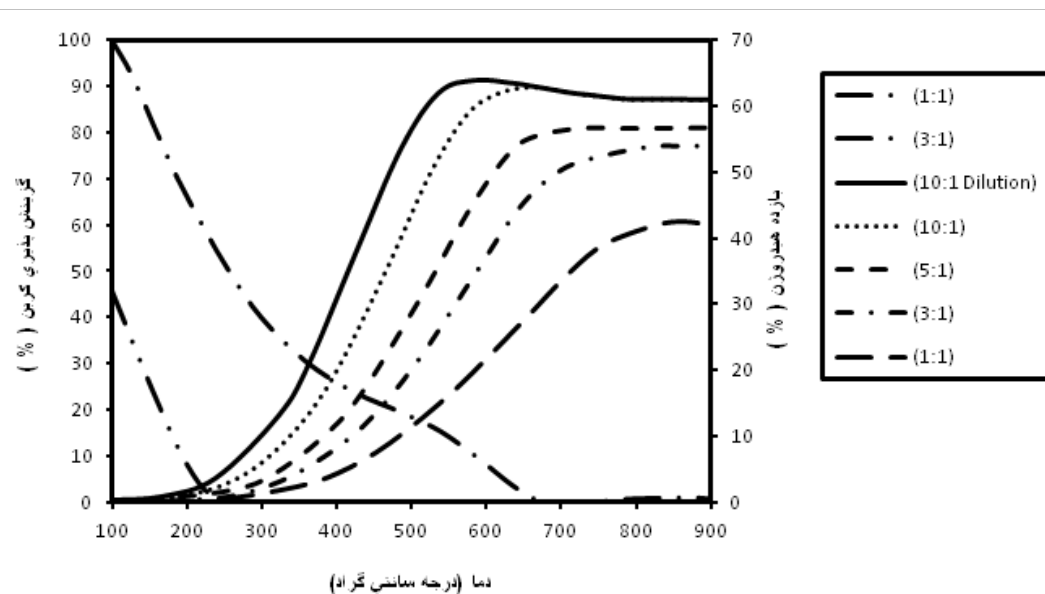
شکل ۱۷ - ریفورمینگ اتانول: گزینه پذیری محصولات بر حسب دما در فشار و نسبت مولی ثابت [۱۶]

شکل ۱۸ نشان دهنده آن است که در نسبت‌های مولی پایین آب به اتانول، تولید هیدروژن فقط در دماهای بالا اتفاق می‌افتد. نتیجه‌ای مشابه همین روند نیز توسط سانگ به دست آمده است. بر اساس این روش از تحلیل ترمودینامیکی، تولید کربن فقط در نسبت‌های مولی آب به اتانول ۱:۳ و ۱:۱ رخ داده است. در حالی که در کار سانگ، تولید کربن در نسبت مولی آب به اتانول ۱:۵ نیز گزارش شده است. علاوه بر این در این نمودار مشاهده می‌شود که در یک دمای ثابت، با افزایش نسبت مولی می‌توان میزان تولید هیدروژن را افزایش داد. اثر گاز هلیوم در شکل ۱۸ قابل مشاهده است. در دماهای پایین حضور گاز بی اثر هلیوم منجر به افزایش تولید هیدروژن

شده و در دماهای بالا حضور گاز هلیوم بی تاثیر است. این در حالی است که در کار سانگ و همکارانش، حضور گاز بی اثر تاثیر بیشتری در افزایش تولید هیدروژن داشته است که می‌تواند ناشی از متفاوت بودن نوع گاز بی اثر استفاده شده باشد، چرا که سانگ و همکارانش نوع گاز بی اثر استفاده شده در کار خود را گزارش نکرده‌اند.

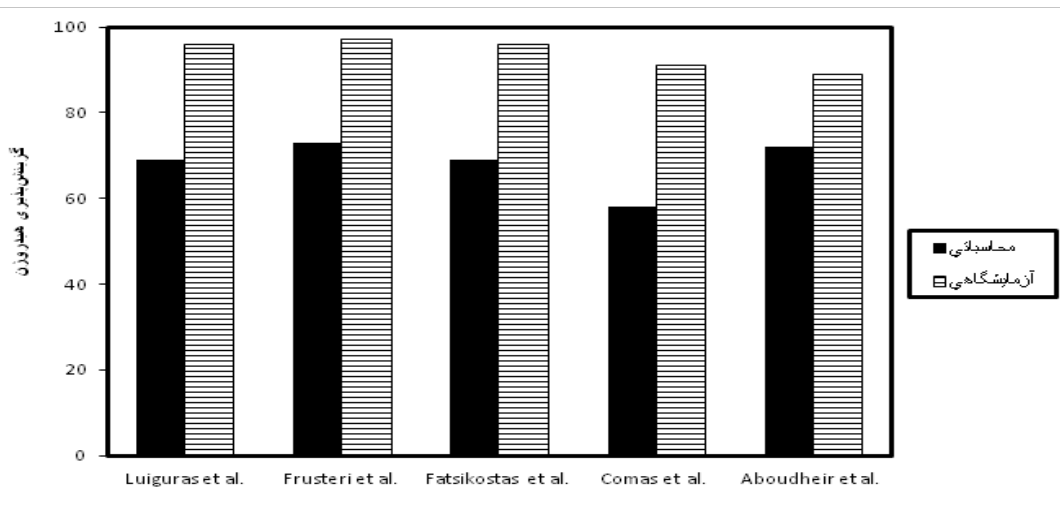
نی<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۸] داده‌های مربوط به کار تجربی چند نفر را در کار خود گزارش کرده‌اند. در شکل ۱۹ این نتایج با مقادیر به دست آمده از تحلیل ترمودینامیکی اشاره شده در این کار مقایسه شده است.

1Ni



شکل ۱۸ - ریفورمینگ اتانول: تولید هیدروژن و گزینه پذیری کربن بر حسب دما [۱۷]





شکل ۱۹- ریفورمینگ اتانول: مقایسه‌ای بین مقادیر تجربی در کار دیگران با روش ترمودینامیکی پیشنهادی [۱۸]

#### ۴- نتیجه گیری

#### ۵- فهرست علائم اختصاری

|   |             |  |
|---|-------------|--|
| در این کار به مقایسه‌ای بین نتایج آزمایشگاهی و تحلیل ترمودینامیکی ریفورمینگ بخار گلیسرین و اتانول پرداخته شده است. تاثیر عواملی مانند دما، فشار، نسبت مولی آب/گلیسرین و سایر عوامل به جهت بهبود ریفورمینگ گلیسرین انجام شده است. نتایج حاصل از تحلیل ترمودینامیکی و آزمایشگاهی هم خوانی خوبی داشته اند و کم بودن مقادیر آزمایشگاهی در مقایسه با مقادیر ترمودینامیکی ناشی از تبدیل ناقص بخار آب در حالت آزمایشگاهی است. دمای بالا، فشار پایین و نسبت بالای آب به گلیسرین، برای بهبود ریفورمینگ گلیسرین لازم است. با کاهش فشار، استفاده از بخار آب به عنوان گاز بی اثر و جداسازی دی‌اکسیدکربن تولیدی می‌توان میزان تولید هیدروژن را به مقدار استیوکیومتری آن نزدیک کرد. | $a_{mi}$    | تعداد اتم‌های عنصر $m$ در جزء $i$              |
|   | $f_{ij}$    | فوغاسیته جزء $i$ در فاز $j$                    |
|   | $f_i^{s,o}$ | فوغاسیته جزء خالص $i$ در فاز جامد              |
|   | $f_i^o$     | فوغاسیته جزء خالص $i$ در حالت مرجع             |
|   | FI          | نسبت خوراک به گاز بی اثر                       |
|   | G           | انرژی آزاد گیبس سیستم                          |
|   | NC          | تعداد اجزا داخل سیستم                          |
|   | NE          | تعداد عناصر داخل سیستم                         |
|   | $N_{ij}$    | تعداد مول‌های جزء $i$ در فاز $j$               |
|   | NP          | تعداد فازهای سیستم                             |
|   | P           | فشار   |
|   | R           | ثابت جهانی گازها                               |
|   | T           | دما  |
|   | WGFR        | نسبت مولی آب به گلیسرین                        |
|   | $y_i$       | کسر مولی جزء $i$ در فاز گاز                    |
|   | $\mu_i^o$   | پتانسیل شیمیایی جزء خالص $i$ در حالت استاندارد |
|   | $\mu_{ij}$  | پتانسیل شیمیایی جزء $i$ در فاز $j$             |
|   | $\phi_i$    | ضریب فوغاسیته جزء $i$ در فاز گاز               |



reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 129(3): p. 355-364.

[13] Fishtik, I, 2000. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(1): p. 31-45.

[14] Vasudeva, K, 1996. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(1): p. 13-18.

[15] Biswas, P. and D. Kunzru, 2007. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: effect of support and metal loading. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(8): p. 969-980.

[16] Benito, M, 2005. Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 151: p. 11-17.

[17] Song, H, 2007. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*, 129(3): p. 346-354.

[18] Ni, M., D.Y. Leung, and M.K. Leung, 2007. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15): p. 3238-3247.

[1] Rostrup-Nielsen, T, 2005. Manufacture of hydrogen. *Catalysis Today* . 106(1): p. 293-296.

[2] Ahmed, S. and M. Krumpelt, 2001. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 26(4): p. 291-301.

[3] Taylor, C.E., B.H. Howard, and C.R. Myers, 2007. Methanol conversion for the production of hydrogen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26): p. 8906-8909.

[4] Suh, J.-S, 2007. A study of steam methanol reforming in a microreactor. *Journal of Power Sources*, 173(1): p. 458-466.

[5] Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9): p. 4044-4098.

[6] Czernik, S., R. Evans, and R. French, 2007. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catalysis Today*, 129(3): p. 265-268.

[7] Saxena, R., D. Adhikari, and H. Goyal, 2009, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1): p. 167-178.

[8] Hu, X. and G. Lu, 2009. Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3): p. 376-385.

[9] Hirai, T, 2005. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. *Energy & Fuels*, 19(4): p. 1761-1762.

[10] Rossi, C, 2009. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1): p. 323-332.

[11] Chen, H, 2011. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. *Renewable Energy*, 36(2): p. 779-788.

[12] Adhikari, S., S. Fernando, and A. Haryanto, 2007. Production of hydrogen by steam





# Investigation and Thermodynamic Analysis of Steam Reforming of Glycerin and Ethanol for Hydrogen Production

Amir Safiri<sup>1</sup>, Ma'some Khanchi<sup>1</sup>, Saeed Soltanali<sup>1\*</sup>

Petroleum Refining Technology Development, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran  
Corresponding Author, Email: soltanalis@ripi.ir

## Abstract

Hydrogen is considered as a clean fuel and a new and renewable energy source. Hydrogen production using the reforming process is one of the most popular and economical methods of hydrogen production in the world. In fact, hydrogen production by the steam reforming process depends on factors such as pressure, temperature and the ratio of reactants. This paper investigates the production of hydrogen from glycerol and ethanol through both experimental methodology and thermodynamic analysis. In thermodynamic calculation, the Gibbs free energy minimization method has been used for calculation of equilibrium concentration of various particles. Comparison between experimental and thermodynamic results indicates that the two methods are very close to each other. In addition, studies show that suitable conditions for hydrogen production are low pressure, high temperature and a high ratio of reactant to water.

**Keywords:** Hydrogen Production, Thermodynamic analysis, Steam Reforming, Ethanol, Glycerol

