

## آنالیز تئوری بر پایه روش CFD جهت ارزیابی عملکرد راکتور غشایی پالادیوم-نقره در مقایسه با راکتور معمولی طی فرایند هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان

کامران قاسم‌زاده<sup>۱\*</sup> و میلاد قهرمانی<sup>۲</sup>

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۷/۱۳	
پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۱۰/۲۲	در مطالعه حاضر، عملکرد راکتور غشایی پالادیوم-نقره طی واکنش هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان (DCH) بر پایه دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)، مدل سازی و شبیه سازی شده است. در سال های اخیر، تولید هیدروژن به دلیل داشتن کاربردهای صنعتی و انرژی پاک، حائز اهمیت است. بنابراین فرایند هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان به دلیل تولید هیدروژن عاری از کربن دی اکسید و کربن مونواکسید و همچنین دارا بودن ظرفیت بالایی از هیدروژن، مورد توجه قرار گرفته است. به همین منظور یک مدل دوبعدی متقارن هم‌دما برای راکتور غشایی پالادیمی ارائه شده است. در این زمینه، پس از مدل سازی و شبیه سازی عملکرد راکتور بستر ثابت و مقایسه نتایج آن با داده های آزمایشگاهی، مشاهده گردید تطابق خوبی (۴ درصد خطا) بین نتایج تئوری و آزمایشگاهی حاصل شده است. به منظور درک بهتر از کارایی راکتور غشایی در طی واکنش DCH، تأثیر پارامترهای مختلف عملیاتی (دمای واکنش، فشار واکنش، فاکتور گاز جارویی و آرایش جریان) بر روی مفاهیم درصد تبدیل سیکلوهگزان و درصد بازیابی هیدروژن بررسی شده اند. به عنوان یک نتیجه کلی در تمامی شرایط عملیاتی، راکتور غشایی پالادیمی با جریان ناهمسو (MRC) نسبت به راکتور غشایی با جریان همسو (MR) و راکتور بستر ثابت معمولی (TR) عملکرد بهتری را نشان داده است. به عنوان مثال، درصد تبدیل سیکلوهگزان با افزایش دما از ۴۳۰ تا ۴۹۰ کلوین، برای راکتور MRC از ۲۸/۴ تا ۱۰۰ درصد، راکتور MR از ۱۰/۱ تا ۷۷/۷۵ و راکتور TR از ۷/۴۲ تا ۴۶/۲۹ افزایش یافته است.

### ۱- مقدمه

در سال های اخیر، علاقه به تولید هیدروژن به دلیل انرژی پاک بودن آن و کاربردهای گسترده صنعتی مانند تولید آمونیاک و متانول، هیدروژنه شدن چربی ها و روغن ها و همچنین فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرودی سولفوریزاسیون و همچنین استفاده در پیل های سوختی به میزان قابل توجهی افزایش یافته است [۱-۴]. هیدروژن دارای بالاترین چگالی انرژی در تمام منابع انرژی است و

به عنوان سوخت پیل های سوختی کاربرد دارد [۵ و ۶]. به منظور تولید هیدروژن عاری از کربن مونوکسید و کربن دی اکسید، واکنش های هیدروژن زدایی از هیدروکربن های آروماتیکی پیشنهاد مناسبی هستند. در این میان، یکی از گزینه های مطرح، فرایند هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان (DCH) است. محصولات تولیدی در این واکنش، هیدروژن و بنزن است [۷ و ۸]. محصول اصلی واکنش هیدروژن زدایی سیکلوهگزان به

\* پست الکترونیک نویسنده مسئول: Kamran.ghasemzadeh@uut.ac.ir

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

ترمودینامیکی واکنش در راکتور غشایی برای درصد تبدیل سیکلوهگزان در دماهای متفاوت انجام و نیز درصد مولی مواد در طول راکتور غشایی ارائه شده است [۱۴]. در همین زمینه، پاکیزه و همکاران در سال ۲۰۱۲ مدل‌های تراوایی در راکتور غشایی زئولیتی بستر ثابت را برای واکنش DCH ارزیابی کردند. در این بررسی، سه نوع راکتور بستر ثابت، هیبریدی و غشایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج خروجی در دما و دبی مولی‌های متفاوت ارزیابی شدند و در نهایت، برتری راکتور غشایی نسبت به راکتور بستر ثابت و هیبریدی ثابت شد [۱۵]. مدل‌سازی راکتور غشایی سیلیکایی الیاف توخالی در طی واکنش DCH توسط کوتسونیکولاس و همکاران در سال ۲۰۱۲ انجام گرفت. در این پژوهش، راکتور غشایی و بستر ثابت با هم مقایسه شدند. درصد تبدیل و کسر مولی مواد در طول راکتور ارزیابی گردید. نتایج، نشان‌دهنده درصد تبدیل بالاتر سیکلوهگزان برای راکتور غشایی بود [۱۶].

بنابراین در این پژوهش برای اولین بار، واکنش DCH در راکتور غشایی پالادیوم-نقره بر مبنای روش CFD به واسطه یک مدل متقارن دوبعدی شبیه‌سازی شده است. سپس به بررسی عملکرد راکتورهای غشایی در دو حالت ناهمسو و همسو در مقایسه با راکتور معمولی بستر ثابت در قالب مفاهیم درصد تبدیل سیکلوهگزان و میزان درصد بازیابی هیدروژن به‌زای شرایط مختلف عملیاتی (دما، فشار واکنش و فاکتور گاز جاروب) پرداخته شده است.

جدول ۱: مشخصات راکتور معمولی و راکتور غشایی شبیه‌سازی شده [۲۰]

مشخصات	مقدار
طول راکتور (m)	۰/۰۶
شعاع پوسته (m)	۰/۰۰۵۶۵
شعاع لوله (m)	۰/۰۰۱۷
جنس غشا	پالادیوم-نقره
نوع کاتالیست	۱% wt Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ورودی	Ar/CH
ضخامت غشا (μm)	۵۰

عنوان یک مایع سمی شناخته شده است که به طور گسترده در تولید صنعتی موادی مانند پلی استایرن، نایلون، لاستیک مصنوعی، مواد شوینده و رنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واقع این واکنش از دو جنبه حائز اهمیت است: اولاً امکان تبدیل بالای هیدروژن، ثانیاً تولید بنزن که ماده ای پرکاربرد در صنایع شیمیایی است [۹ و ۱۰]. جداسازی هیدروژن، جزء موارد مهم در صنعت است [۱۱]. از طرفی، هیدروژن‌زدایی از سیکلوهگزان، واکنشی تعادلی است؛ بنابراین تبدیل آن از نظر ترمودینامیکی محدود است. واضح است با استفاده از فناوری‌های نوین که مشتمل بر راکتور شامل یک غشا بوده، نسبت به هیدروژن انتخاب‌پذیر است، می‌تواند درصد تبدیل سیکلوهگزان را به طور چشمگیری افزایش دهد. پالادیوم یکی از بهترین موادی است که می‌توان از آن به‌عنوان غشا برای جداسازی هیدروژن استفاده کرد؛ زیرا انتخاب‌پذیری<sup>۱</sup> زیادی نسبت به هیدروژن دارد و همچنین در گستره دمایی به نسبت بالایی فعال است [۹]. در پژوهش‌های انجام‌شده واکنش DCH در راکتور غشایی پالادیومی و سیلیکایی، بستر ثابت به صورت آزمایشگاهی و شبیه‌سازی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین ایتوهه و همکاران در سال ۱۹۹۱ واکنش DCH را در راکتور غشایی پالادیومی بستر ثابت بررسی کردند. در این پژوهش که به صورت آزمایشگاهی انجام گرفته است، غشای پالادیومی خالص و آلیاژ پالادیوم-نقره-طلا با هم مورد مقایسه قرار گرفتند. علاوه بر این، تأثیر نوع جریان تحلیل شد. نتایج، نشان‌دهنده بیشتر بودن نرخ ثابت نفوذ برای آلیاژ پالادیوم و برتری راکتور غشایی جریان متقابل بود. در این پژوهش، معادله انتقال جرم هیدروژن بر اساس معادله سیورت که از اهمیت بالایی برخوردار است، ارائه نشده است [۱۲].

در پژوهشی دیگر توسط ایتوهه و همکاران در سال ۲۰۰۸ مخلوط سیکلوهگزان-متیل سیکلوهگزان را خوراک راکتور غشایی پالادیومی بستر ثابت در نظر گرفتند. ارزیابی‌ها در این مورد بر روی درصد تبدیل مخلوط و بازیابی هیدروژن انجام گرفت [۱۳]. یانگ و همکاران در سال ۲۰۰۷ راکتور غشایی بی‌اثر<sup>۲</sup> را برای واکنش DCH ارائه کردند. در این پژوهش یک مدل دوبعدی غیر هم‌دما مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه حالت هم‌دما و غیر هم‌دما با تعادل

<sup>2</sup>. Inert membrane reactor

<sup>1</sup>. selectivity

عبور کرده به منظور تحلیل جریان سیال از معادله ناویر- استوکس جریان آرام (۲) استفاده شده است. معادله انتقال جرم (۳) به منظور بررسی سرعت واکنش، نفوذ ذرات و حرکت توده‌ای در سمت واکنش و عبور کرده، حل شده است.

$$\nabla(\rho_f \cdot u) = 0 \quad (1)$$

$$\nabla(\rho_f \cdot u \cdot u) = -\nabla p + \nabla \tau + \rho_f g \quad (2)$$

$$\nabla(\rho_f \cdot u_i) = \nabla(\rho_f D_i \nabla m_i) + \rho M_i \sum_j v_{ij} R_i + S_j \quad (3)$$

در معادلات بالا،  $\rho_f$ ،  $D_i$ ،  $c_i$  و  $R_i$  به ترتیب دانسیته، نفوذ، غلظت و سرعت واکنش هر جزء است. پارامتر  $S_j$  مربوط به فلاکس انتقال جرم در بین غشا پالادیوم-نقره است.  $S_j$  با معادله (۴) تعریف می‌شود که در آن،  $J_{H_2}$  فلاکس هیدروژن است که از معادله سیورت (۵) محاسبه می‌شود.

$$S_j = \frac{A_m J_j M_i}{V} \quad (4)$$

$$J_{H_2} = \frac{P_{H_2}^{0.5} \exp\left(\frac{-E_{H_2}}{RT}\right) (P_{H_2}^{0.5 \text{ retentate}} - P_{H_2}^{0.5 \text{ permeate}})}{\delta} \quad (5)$$

$P_{H_2}^{0.5 \text{ retentate}}$  و  $P_{H_2}^{0.5 \text{ permeate}}$  به ترتیب فشار جزئی هیدروژن در سمت واکنش و عبور کرده هستند.

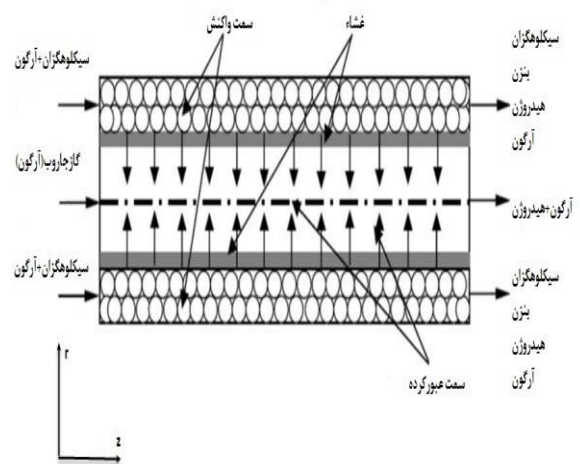
$\delta$  ضخامت غشا است.  $E_{H_2} = 10 \cdot 72 \text{ kJ/mol}$  و  $P_{e_0} = [1 \cdot 7] (5 \cdot 45e - 8 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}])$

از طرفی، روابط استفاده شده در ارزیابی نتایج راکتور غشایی و معمولی شامل بازیابی هیدروژن و درصد تبدیل سیکلوهگزان به قرار زیر است:

$$\text{CH-Conversion (\%)} = \frac{CH_{in} - CH_{out}}{CH_{in}} * 100 \quad (6)$$

$$\text{Hydrogen recovery (\%)} = \frac{H_{2, \text{permeate}}}{H_{2, \text{permeate}} + H_{2, \text{retentate}}} * 100 \quad (7)$$

منظور از زیر نویس in و out به ترتیب مقدار جریان مولی در ورودی و خروجی راکتور می‌باشد و همچنین زیر نویس permeate و retentate به ترتیب مقدار جریان مولی



شکل ۱: شماتیکی از راکتور غشایی بستر ثابت پالادیوم-نقره

## ۲- مدل سازی و شبیه سازی فرایند

شکل (۱) شماتیکی از راکتور غشایی بستر ثابت پالادیوم-نقره را نشان می‌دهد. به طور کلی، سیکلوهگزان همراه با گاز آرگون وارد بخش واکنش شده، بنزن و هیدروژن تولید می‌شود. هیدروژن تولید شده توسط غشا از محیط واکنش خارج شده، در سمت عبور کرده توسط گاز آرگون که گاز جاروب است، استخراج می‌شود. مشخصات کلی راکتور معمولی و راکتور غشایی در جدول ۱ ارائه شده است.

### فرضیات اصلی مدل سازی:

- سیستم هم‌دم؛
- سیستم دوبعدی و پایا؛
- در توده گاز مقاومت انتقال جرم وجود ندارد؛
- در مرز مشترک گاز و غشا مقاومت انتقال جرم وجود ندارد؛
- عملکرد غشا و کاتالیست در طول فرایند ثابت است؛
- سرعت در سمت واکنش<sup>۱</sup> و عبور کرده<sup>۲</sup> توسعه یافته است. (منظور از سمت واکنش، محیطی است که کاتالیست در آن بارگذاری شده است و خوراک در آنجا واکنش می‌دهد و منظور از سمت عبور کرده محیطی است که هیدروژن پس از عبور از غشا به آن وارد شده، توسط گاز جاروب به خارج از سیستم هدایت می‌شود.)

### ۲-۱- معادلات و روابط حاکم بر مدل

معادلات استفاده شده در مدل سازی معادله پیوستگی (۱)، انتقال مومنتوم و انتقال جرم است. در سمت واکنش و

<sup>۲</sup>. Permeate

<sup>۱</sup>. Reaction side (Retentate)

CFD دوبعدی استفاده شده است. حل عددی معادلات تا ضریب خطای کمتر از ۰/۰۰۱ ادامه داشته است.

جدول ۲: شرایط مرزی برای حل معادلات مدل راکتور غشایی

مکان	راکتور غشایی		راکتور معمولی
	سمت واکنش	سمت جریان عبور کرده	
Z=0	ورودی	ورودی	ورودی
Z=L	خروجی	خروجی	خروجی
r=R <sub>1</sub>	-----	خروجی هیدروژن بر اساس معادله نفوذ	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$
r=R <sub>2</sub>	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$	-----	-----

#### ۴-۲- روش حل معادلات

از نرم افزار CFD، کامسول ۵.۴ به عنوان شبیه ساز و برای حل معادلات حاکم استفاده شده است. در این نرم افزار از تکنیک اجزای محدود<sup>۲</sup> برای حل معادلات حاکم بر مدل CFD دوبعدی استفاده شده است. حل عددی معادلات تا ضریب خطای کمتر از ۰/۰۰۱ ادامه داشته است.

#### ۵-۲- بررسی استقلال نتایج مدل سازی از مش بندی

برای بررسی تأثیر تعداد مش هندسه بر نتایج شبیه سازی، درصد تبدیل در راکتور MRC به ازای تعداد مش های متفاوت بررسی شده است. در همین راستا، شکل ۲ درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتور MRC را به ازای تعداد مش های ۶۰۰، ۲۴۰۰، ۶۸۰۰، ۱۵۰۰۰ و ۶۰۰۰۰ نشان می دهد. نتایج تحلیل نشان می دهد که درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتور MRC با افزایش تعداد مش ها از ۶۰۰ تا ۶۰۰۰۰، از ۹۲/۰۸ تا ۸۷/۹۶۲ کاهش یافته است. البته همان طور که در شکل (۲) مشهود است، این مقدار در راکتور MRC در تعداد مش های بالاتر از ۷۰۰۰ تقریباً در ۸۷ درصد ثابت مانده است. در واقع می توان گفت استقلال نتایج شبیه سازی از تعداد مش ۷۰۰۰ حاصل شده است. بنابراین در انجام تست های شبیه سازی، تعداد مش های سامانه ۷۰۰۰ فرض شده است.

#### ۳- نتایج و بحث

##### ۱-۳- اعتبارسنجی مدل

آنچه به یک شبیه سازی ارزش می دهد، تطابق درست نتایج

هیدروژن در سمت عبور کرده و واکنش را نشان می دهند. همچنین فاکتور گاز جاروب بر اساس رابطه زیر تعریف می شود:

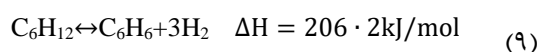
$$\text{Sweep Gas Factor (SF)} \quad (8)$$

$$= \frac{\text{sweep gas molar flow rate}}{\text{CH}_{4\text{in}} \text{ molar flow rate}}$$

فاکتور گاز جاروب نسبت شدت جریان مولی گاز جاروب به شدت جریان مولی خوراک بوده، به عنوان یک پارامتر در راکتور غشایی مطرح است. شایان ذکر است مفهوم درصد بازیابی هیدروژن تنها برای مدل راکتور غشایی قابل استفاده خواهد بود.

#### ۲-۲- سینتیک واکنش

استوکیومتری واکنش هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان با معادله (۹) تعریف می شود. سرعت این واکنش از روابط ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ تبعیت می کند [۱۸ و ۱۹].



$$r = \frac{k [K_p p_{\text{CH}} - p_{\text{B}} p_{\text{H}_2}^3]}{p_{\text{H}_2}^3 + K_B K_p p_{\text{CH}}} \quad (10)$$

$$k = 0 \cdot 44 \exp\left(-\frac{4270}{T}\right) \quad (11)$$

$$K_B = 2 \cdot 03 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{6270}{T}\right) \quad (12)$$

$$K_p = 4 \cdot 89 \cdot 10^{35} \exp\left(-\frac{26490}{T}\right) \quad (13)$$

$P_i$  فشار جزئی اجزا،  $k$  (mol/(m<sup>3</sup> \* s \* Pa)) ثابت سرعت،  $K_B$  (Pa<sup>-1</sup>) ثابت تعادل جذب بنزن و  $K_p$  (Pa<sup>3</sup>) ثابت تعادل واکنش است.

#### ۳-۲- شرایط مرزی

به منظور حل معادلات (۱) تا (۳) باید شرایط مرزی کافی اعمال شود. با توجه به شکل (۱) شرایط مرزی در جدول ۲ ارائه شده است.  $R_1$  و  $R_2$  به ترتیب شعاع لوله و پوسته در راکتور غشایی هستند.

#### ۴-۲- روش حل معادلات

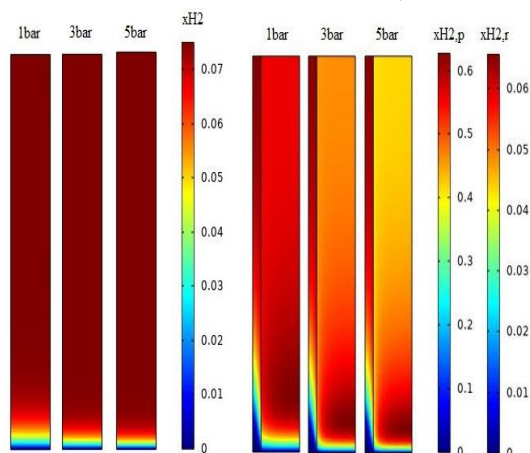
از نرم افزار CFD، کامسول ۵.۴ به عنوان شبیه ساز و برای حل معادلات حاکم استفاده شده است. در این نرم افزار از تکنیک اجزای محدود<sup>۱</sup> برای حل معادلات حاکم بر مدل

<sup>۲</sup>. Finite element

<sup>۱</sup>. Finite element

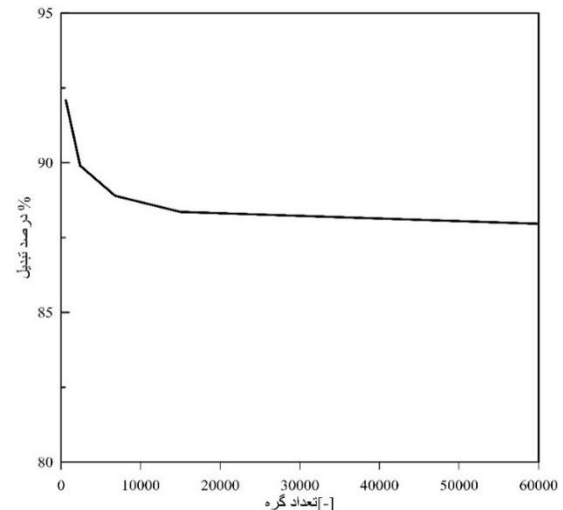
### ۳-۲- بررسی توزیع غلظت اجزا

یکی از مزایای شبیه‌سازی بر مبنای روش CFD ارائه تصویری از توزیع غلظت اجزا در درون سامانه مورد مطالعه است. از آنجا که تمرکز اصلی در این پژوهش بر روی تولید هیدروژن است، توزیع کسر مولی هیدروژن می‌تواند درک درستی از نحوه عملکرد راکتورهای MR، TR و MRC ارائه دهد. شایان ذکر است در طراحی راکتور و بهینه‌سازی آن کمک بسزایی خواهد کرد. در همین زمینه شکل (۴) توزیع کسر مولی هیدروژن در راکتور TR و MR را در فشارهای مختلف نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (۴) مشهود است، در راکتور TR توزیع کسر مولی هیدروژن در راستای محوری متقارن بوده، این توزیع در فشارهای متفاوت دیگر نیز به همین صورت است؛ اما در راکتور MR این توزیع در راستای محوری به دلیل وجود غشا، نامتقارن شده است. با افزایش فشار واکنش در راکتور MR به دلیل افزایش نیروی محرکه، هیدروژن عبوری از طریق غشا بیشتر می‌شود و این مورد در شکل ۴ مشخص است. شکل ۵ توزیع کسر مولی هیدروژن را در راکتور MRC نشان می‌دهد. دلایل مطرح‌شده برای راکتور MRC نیز صادق است؛ اما در مقایسه با راکتور MR در شرایط یکسان، توزیع نامتقارن محوری، کسر مولی هیدروژن در راکتور MRC بیشتر است که این به‌منزله بالاتر بودن بازیابی هیدروژن و درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتور MRC است که در بخش ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی با ارائه نتایج شبیه‌سازی با جزئیات بیشتر پرداخته خواهد شد.

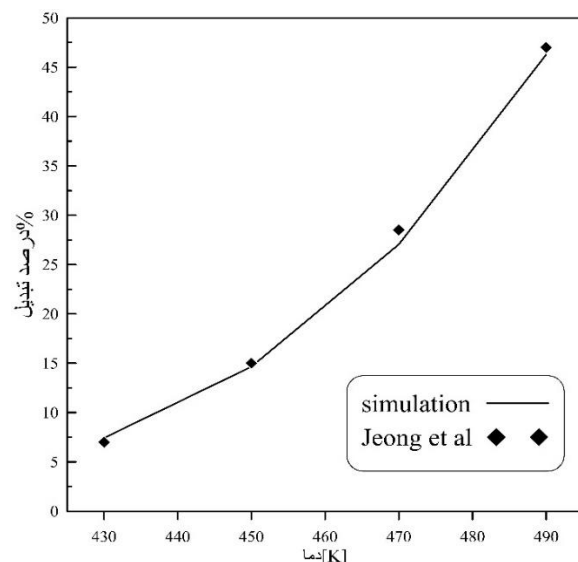


شکل ۴: توزیع کسر مولی هیدروژن در راکتور TR و MR به‌ازای فشارهای مختلف واکنش: در دما ۴۷۰ کلوین، دبی جریان خوراک  $9/0.434 \times 10^{-6}$  مول بر ثانیه، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار و فاکتور گاز جاروب ۵

استخراجی با داده‌های آزمایشگاهی است. بنابراین در تحقیق حاضر، همان طور که در شکل (۳) نشان داده شده، از ارزیابی نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی جئونگ و همکاران [۲۰] تطابق خوبی حاصل گردیده است. در این اعتبارسنجی نتایج مدل، درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتور بستر ثابت به‌ازای افزایش دما، مد نظر قرار گرفته است. میزان خطای متوسط نتایج تئوری در مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در حدود ۴ درصد محاسبه شده است.

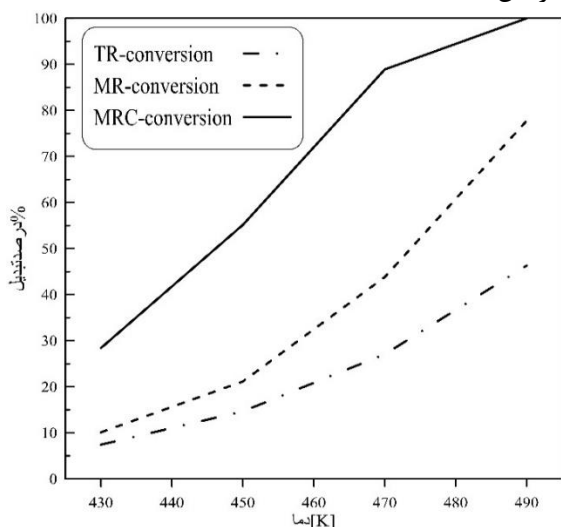


شکل ۲: استقلال از مش در درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتور MRC فشار ۱ بار، دما ۴۷۰ کلوین، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار، فاکتور گاز جاروبی = ۵ و جریان خوراک  $9/0.434 \times 10^{-6}$  مول بر ثانیه



شکل ۳: اعتبارسنجی نتایج شبیه‌سازی در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی [۲۰] برای درصد تبدیل متیل سیکلوهگزان در راکتور بستر ثابت به‌ازای افزایش دمای واکنش، در فشار ۱ بار و دبی جریان خوراک  $9/0.434 \times 10^{-6}$  مول بر ثانیه

در راکتورهای MR، MRC و TR نشان می‌دهد. با افزایش دما در بازه ۴۳۰-۴۹۰ کلین، درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتورهای TR، MR و MRC به ترتیب در بازه (۴۶/۲۹-۷/۴۲)، (۷۵/۷۷-۱۰/۱۰) و (۲۸/۴۰-۱۰۰) افزایش داشته است.

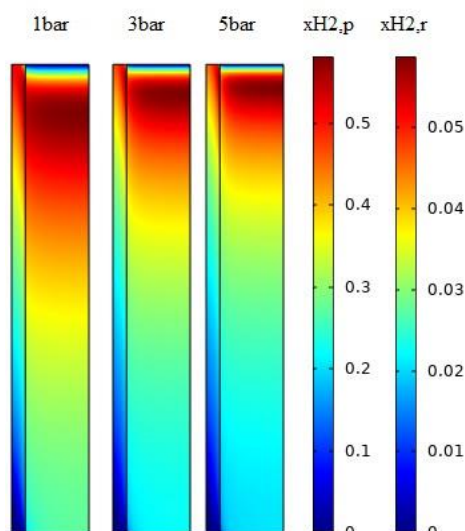


شکل ۶: درصد تبدیل سیکلوهگزان به ازای افزایش دما در سه راکتور TR، MR، MRC: در فشار واکنش ۱ بار، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار، فاکتور گاز جاروب ۵ و دبی جریان خوراک  $9/0.434 \times 10^{-6}$  مول بر ثانیه

همان طور که در شکل (۶) مشهود است، میزان درصد تبدیل در راکتورهای MR و MRC بیشتر است. دلیل این امر، خروج هیدروژن در حین واکنش می‌باشد که منجر به رفتن واکنش به سمت تولید محصول بیشتر می‌شود. دلیل اصلی در خروج بیشتر هیدروژن، نیروی محرکه غشا در راکتورهای غشایی است که با افزایش مقدار آن، میزان هیدروژن خروجی، بیشتر و نهایتاً درصد تبدیل، بیشتر خواهد شد. همین مورد، دلیلی بر بیشتر بودن درصد تبدیل راکتور MRC در مقایسه با دیگر راکتورهاست.

شکل (۷) درصد بازیابی هیدروژن را برای راکتورهای MR و MRC در دماهای مختلف نشان می‌دهد. برای هر دو مورد با افزایش دما بازیابی هیدروژن افزایش پیدا کرده است. با افزایش دما درصد تبدیل سیکلوهگزان افزایش پیدا کرده و به تبع آن، هیدروژن تولیدی افزایش می‌یابد که منجر به افزایش نیروی محرکه و میزان هیدروژن خروجی می‌شود.

از طرفی، با افزایش دما با توجه به معادله (۵) عبوردهی غشا افزایش می‌یابد و این دلیل اصلی افزایش درصد بازیابی هیدروژن می‌تواند باشد. علاوه بر این، از آنجا که نیروی



شکل ۵: توزیع کسر مولی هیدروژن در راکتور MRC به ازای فشارهای مختلف واکنش: در دما ۴۷۰ کلین، دبی جریان خوراک  $9/0.434 \times 10^{-6}$  مول بر ثانیه، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار و فاکتور گاز جاروب ۵

### ۳-۳- ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی

استخراج نتایج شبیه‌سازی در شرایط عملیاتی متفاوت، برای طراحی فرایند مورد نظر، بسیار ارزشمند است. به همین منظور، در ادامه عملکرد سه راکتور TR، MR و MRC در دما، فشار واکنش و فاکتور گاز جاروب متفاوت در قالب مفاهیم درصد تبدیل سیکلوهگزان و بازیابی هیدروژن مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در جدول ۳ نیز شرایط و مقادیر پارامترها جهت ارزیابی تأثیر آن‌ها ارائه شده است.

جدول ۳: شرایط شبیه‌سازی برای ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد راکتورهای غشایی و معمولی

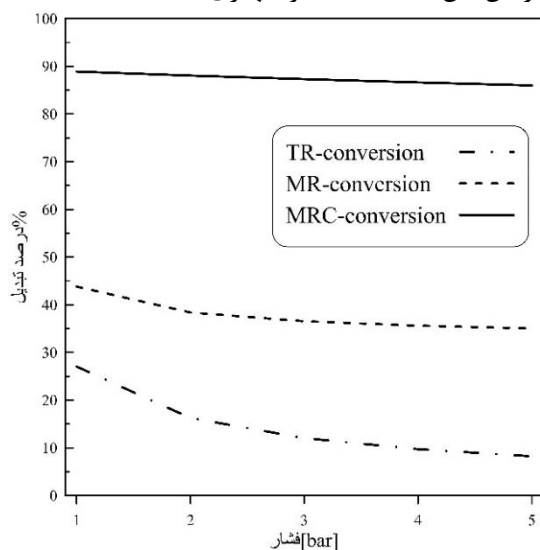
پارامترهای عملیاتی	اثر دمای واکنش	اثر فشار واکنش	اثر فاکتور گاز جاروب
دما (K)	متغیر	۴۷۰	۴۷۰
فشار (bar)	۱	متغیر	۱
فشار عبور کرده (bar)	۰/۱	۰/۱	۰/۱
فاکتور گاز جاروبی	۵	۵	متغیر
دبی جریان خوراک (mol/s)	$9/0.434 \times 10^{-6}$	$9/0.434 \times 10^{-6}$	$9/0.434 \times 10^{-6}$

### ۳-۳-۱- تأثیر دمای واکنش

با توجه به اینکه واکنش DCH گرماگیر است، افزایش دمای واکنش انتظار می‌رود منجر به افزایش درصد تبدیل سیکلوهگزان شود. شکل (۶)، درصد تبدیل سیکلوهگزان را

یابد و منجر به افزایش درصد تبدیل با افزایش فشار در راکتور غشایی می‌شود. به این رفتار، اثر تغییر<sup>۱</sup> اطلاق می‌شود.

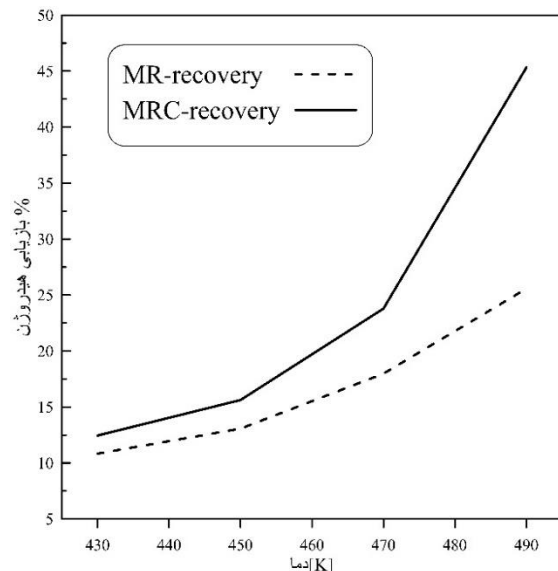
در بررسی واکنش DCH، اثر فشار مغلوب بر محدودیت های ترمودینامیکی شده است؛ از این رو در راکتورهای MR و MRC نیز شاهد کاهش درصد تبدیل در قبال افزایش فشار بوده‌ایم. در پژوهش‌های گذشته نیز این نتیجه برای واکنش DCH گزارش شده است. ایتوهه و همکاران [۲۱] در سال ۲۰۰۳ در بررسی خود بر روی راکتور غشایی پالادیومی نیز به این نتیجه رسیده‌اند. همچنین در بررسی چند نوع راکتور غشایی برای واکنش DCH که در سال ۲۰۰۸ توسط آکاماتسو و همکارانش [۲۲] انجام شده، این نتیجه حاصل شده است که در این بررسی آن‌ها غشاهای سیلیکایی را معرفی کرده‌اند که با افزایش فشار از ۰/۴ مگاپاسکال به بعد، درصد تبدیل افزایش داشته است. در نتایج به‌دست‌آمده مشهود است که راکتور MR و MRC کاهش درصد تبدیل کمتری را نسبت به TR داشته‌اند و در این بین، MRC عملکرد بهتری داشته است.



شکل ۸: درصد تبدیل سیکلوهگزان به‌ازای افزایش فشار واکنش در سه راکتور TR، MR و MRC: در دمای ۴۷۰ کلوین، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار، فاکتور گاز جاروب ۵ و دبی جریان خوراک  $9/04334 \times 10^{-6}$  مول بر ثانیه

از طرفی، شکل (۹) نشان می‌دهد، برای راکتورهای MR و MRC، درصد بازیابی هیدروژن با افزایش فشار واکنش در محدوده مطالعه‌شده، بیشتر شده است. دلیل این امر آن

محركه انتقال جرم در راکتور MRC نسبت به راکتور MR بیشتر است، منطقی است که درصد بازیابی هیدروژن در حالت MRC بیشتر از حالت MR باشد.



شکل ۷: بازیابی هیدروژن به‌ازای افزایش دمای واکنش در راکتورهای MR و MRC: در فشار واکنش ۱ بار، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار، فاکتور گاز جاروب ۵ و دبی جریان خوراک  $9/04334 \times 10^{-6}$  مول بر ثانیه

### ۳-۳-۲- تأثیر فشار واکنش

شکل (۸) تأثیر فشار واکنش بر روی درصد تبدیل سیکلوهگزان، در سه راکتور TR، MR و MRC را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، با افزایش فشار واکنش در هر سه راکتور، با کاهش درصد تبدیل مواجه هستیم. با تغییر فشار در بازه ۵، ۱ بار درصد تبدیل در راکتور TR، MR و MRC به ترتیب ۶/۹، ۲۰ و ۲/۳ درصد کاهش پیدا کرده است. در تحلیل اثر فشار بر روی درصد تبدیل سیکلوهگزان، دو اثر رقابتی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد:

- یک اثر منفی است که مربوط به ویژگی‌های ترمودینامیکی واکنش می‌باشد. با توجه به معادله (۹) مول‌های تولیدی بیشتر هستند. از این رو با افزایش فشار، واکنش در جهت نامطلوب (برگشت) پیش می‌رود.
- یک اثر مثبت است که با افزایش فشار با توجه به معادله (۵) نیروی محرکه هیدروژن، برای خروج از محیط واکنش، توسط غشا افزایش می‌یابد.

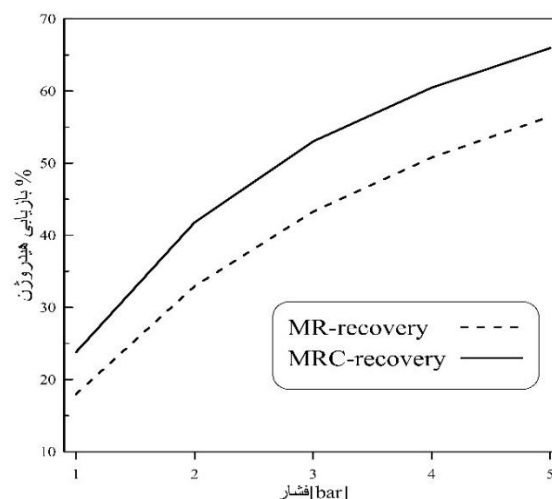
<sup>۱</sup>. Shift effect

هستند که با افزایش فاکتور گاز جاروب حاصل شده‌اند. با افزایش فاکتور گاز جاروب از ۵ تا ۲۰ درصد تبدیل سیکلوهگزان و بازیابی هیدروژن در دو راکتور MR و MRC افزایش یافته است. با افزایش فاکتور گاز جاروب میزان غلظت هیدروژن و به دنبال آن فشار جزئی هیدروژن در سمت عبور کرده کاهش پیدا می‌کند و با افزایش اختلاف فشار جزئی هیدروژن در دو سمت واکنش و عبور کرده، نیروی محرکه افزایش و در نهایت هیدروژن خروجی افزایش می‌یابد. به همین دلیل، شاهد افزایش مقادیر درصد تبدیل و بازیابی هیدروژن در راکتورهای MR و MRC هستیم. این میزان افزایش برای بازیابی هیدروژن از ۱۸ تا ۲۳ درصد برای راکتور MR و ۲۴ تا ۲۷ درصد برای MRC است.

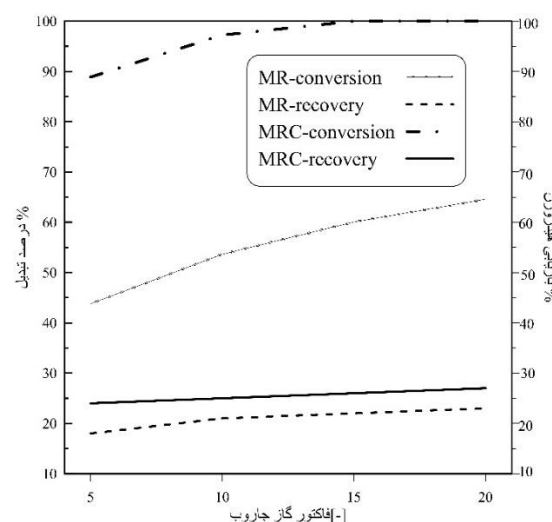
#### ۴- نتیجه گیری

مدل دوبعدی متقارن ایزوترمال بر پایه روش CFD به منظور تولید هیدروژن در راکتور غشایی پالادیوم-نقره طی واکنش هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان ارائه شده است. پس از اعتبارسنجی نتایج مدل با داده‌های آزمایشگاهی، درصد تبدیل سیکلوهگزان و بازیابی هیدروژن برای راکتورهای TR، MR و MRC در دما، فشار واکنش و فاکتور گاز جاروب متفاوت بررسی شد. در بررسی تأثیر دما نتایج نشان دهنده افزایش درصد تبدیل سیکلوهگزان در تمام راکتورها بوده است و به تبعیت از آن، درصد بازیابی هیدروژن نیز افزایش یافته است. فشار واکنش نیز جزء پارامترهای مهم تأثیرگذار در عملکرد راکتورها غشایی است. با توجه به نتایج شبیه‌سازی افزایش فشار در سمت واکنش در حالت راکتورهای غشایی باعث کاهش درصد تبدیل سیکلوهگزان شده است. در واقع، حضور غشا و نرخ خروج هیدروژن از محیط واکنش نتوانسته است بر تعادل ترمودینامیکی غلبه کند و باعث پیشرفت واکنش در جهت مصرف بیشتر سیکلوهگزان گردد. از طرفی واضح است که افزایش فشار در سمت واکنش، افزایش نیروی محرکه را برای خروج هیدروژن سبب شده، از این رو افزایش بازیابی هیدروژن نتیجه حاصل از آن بوده است. در نهایت، با افزایش مقدار فاکتور گاز جاروب در راکتور غشایی، میزان درصد تبدیل و بازیابی هیدروژن، روند افزایشی داشته است. البته شایان ذکر است در تمامی شرایط عملیاتی، راکتور MRC نسبت به راکتور MR و همچنین راکتور MR نسبت به TR، عملکرد بهتری را از خود نشان داده است.

است که با افزایش گرادیان فشار دو سمت غشا، نیروی محرکه عبور هیدروژن افزایش پیدا کرده، نهایتاً درصد بازیابی هیدروژن افزایش یافته است و این مورد، خود دلیلی بر بیشتر بودن درصد بازیابی هیدروژن در راکتور MRC در مقایسه با راکتور MR است.



شکل ۹: درصد بازیابی هیدروژن به ازای افزایش فشار واکنش در راکتورهای MR و MRC: در دمای ۴۷۰ کلوین، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار، فاکتور گاز جاروب ۵ و دبی جریان خوراک  $9/0.434 \times 10$  مول بر ثانیه



شکل ۱۰: درصد تبدیل سیکلوهگزان و بازیابی هیدروژن به ازای افزایش فاکتور گاز جاروب برای راکتورهای MR و MRC: در دمای ۴۷۰ کلوین، فشار واکنش ۱ بار، فشار سمت عبور کرده ۰/۱ بار و دبی جریان خوراک  $9/0.434 \times 10$  مول بر ثانیه

#### ۳-۳-۳- تأثیر فاکتور گاز جاروب

همان طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود، افزایش درصد تبدیل سیکلوهگزان و بازیابی هیدروژن، نتایجی



## منابع

- [1] S.Kumar, T. Gaba and S. Kumar, "Simulation of catalytic dehydrogenation of cyclohexane in zeolite membrane reactor", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 7, No. 1, 2009, pp. 1-39.
- [2] K. Akamatsu, Y. Ohta, T. Sugawara, N. Kanno, K. Tonokura, T. Hattori and S.I. Nakao, "Stable high-purity hydrogen production by dehydrogenation of cyclohexane using a membrane reactor with neither carrier gas nor sweep gas", *Journal of Membrane Science*, Vol. 330, No. (1-2), 2009, pp. 1-4.
- [3] K.Ghasemzadeh, N.J. Harasi, A. Iulianelli and A. Basile "Theoretical evaluation of various configurations of silica membrane reactor in methanol steam reforming using CFD method", *International Journal of Hydrogen Energy*. In press, corrected proof, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.090>.
- [۴] رحمان زینالی، کامران قاسم‌زاده و علیرضا بهروزسرنند، «مدل‌سازی عملکرد غشای نانوساختار گرافنی جهت جداسازی هیدروژن به کمک روش دینامیک سیالات محاسباتی»، *مدل‌سازی در مهندسی*، دوره ۱۶، شماره ۵۵، ۱۳۹۷، صفحه ۷۷-۸۶.
- [5] H. Ping, G. Xu and S. Wu, "System optimization of cyclohexane dehydrogenation under multiphase reaction conditions using the uniform design method", *international journal of hydrogen energy*, Vol. 40, No. (4-6), 2015, pp. 15923-15932.
- [۶] نیما احمدی، عبدالرحمن دادوند، ایرج میرزایی و سجاد رضازاده، «بررسی عددی عملکرد پیل سوختی پلیمری دو کاناله با جریان گاز ناهمسو»، *مجله مدل‌سازی در مهندسی*، دوره ۱۶، شماره ۵۳، ۱۳۹۷، صفحه ۳۹-۵۱.
- [7] Z. Xia, H. Lu, H. Liu, Z. Zhang and Y. Chen, "Cyclohexane dehydrogenation over Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: Effect of copper addition", *Catalysis Communications*, Vol. 90, 2017, pp. 39-42.
- [8] Z. Xia, H.Liu, H.Lu, Z.Zhang and Y. Chen, "Study on catalytic properties and carbon deposition of Ni-Cu/SBA-15 for cyclohexane dehydrogenation", *Applied Surface Science*, Vol. 422, 2017, pp. 905-912.
- [9] R. Ghani, F. Boostani and D. Iranshahi, "Analysis of the combined ammonia production and cyclohexane dehydrogenation by a novel bifunctional reactor", Vol. 33, No. 7, 2019, pp. 6717-6726.
- [10] N. Itoh and K. Mimura, "Computational fluid dynamics (CFD) analysis of membrane reactors: simulation of single-and multi-tube palladium membrane reactors for hydrogen recovery from cyclohexane", In *Handbook of Membrane Reactors*, Woodhead Publishing, Vol.1, 2013, pp. 464-495.
- [۱۱] محسن مهدی‌پور قاضی و محمدرضا مویدی، «مدل‌سازی ریاضی و شبکه عصبی انتقال جرم در غشاهای مایع آمین گلیکول برای جداسازی دی‌اکسید کربن از هوا»، *مجله مدل‌سازی در مهندسی*، دوره ۱۴، شماره ۴۷، ۱۳۹۵، صفحه ۵۱-۶۰.
- [12] N. Itoh, W. C.Xu and K. Haraya, "Basic experimental study on palladium membrane reactors", *Journal of membrane science*, Vol. 66, No. (2-3), 1992, pp. 149-155.
- [13] N. Itoh, S. Watanabe, K. Kawasoe, T. Sato and T. Tsuji. "A membrane reactor for hydrogen storage and transport system using cyclohexane–methylcyclohexane mixtures", *Desalination*, Vol. 234, No. (1-3), 2008, pp. 261-269.
- [14] H.S. Yang and C.T. Chou, "Non-isothermal simulation of cyclohexane dehydrogenation in an inert membrane reactor with catalytic pellets in the feed-side chamber", *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 39, No. 3, 2008, pp. 227-235.
- [۱۵] مجید پاکیزه، رضا کاشفی و سعید زینالی هریس، «کاربرد مدل‌های تراوایی در مدل‌سازی ریاضی فرایند دی هیدروژناسیون سیکلوهگزان در راکتور غشایی زئولیتی نانوساختار»، *نشریه علوم و مهندسی جداسازی*، دوره ۴، شماره ۱، ۱۳۹۱، صفحه ۱-۱۲.
- [16] D. Koutsonikolas, S. Kaldis, V.T. Zaspalis and G.P. Sakellariopoulos, "Potential application of a microporous silica membrane reactor for cyclohexane dehydrogenation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 21, 2012, pp. 16302-16307.
- [17] W.H. Chen, C.H. Lin, Y.L. Lin, C.W. Tsai, R.Y. Chein and C.T. Yu, "Interfacial permeation phenomena of hydrogen purification and carbon dioxide separation in a non-isothermal palladium membrane tube", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 305, 2016, pp. 156-168.
- [18] B.H. Jeong, K.I. Sotowa and K. Kusakabe, "Modeling of an FAU-type zeolite membrane reactor for the catalytic dehydrogenation of cyclohexane", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 103, No. (1-3), 2004, pp. 69-75.
- [19] N. Itoh, "A membrane reactor using palladium", *AIChE Journal*, Vol. 33, No. 9, 1987, pp. 1576-1578.

- [20] B.H. Jeong, K.I. Sotowa and K. Kusakabe, "Catalytic dehydrogenation of cyclohexane in an FAU-type zeolite membrane reactor", *Journal of Membrane Science*, Vol. 224, No. (1-2), 2003, pp. 151-158.
- [21] N. Itoh, E. Tamura, S. Hara, T. Takahashi, A. Shono, K. Satoh and T. Namba, "Hydrogen recovery from cyclohexane as a chemical hydrogen carrier using a palladium membrane reactor", *Catalysis today*, Vol. 82, No. (1-4), 2003, pp.119-125.
- [22] K. Akamatsu, Y. Ohta, T. Sugawara, T. Hattori and S.I. Nakao, "Production of hydrogen by dehydrogenation of cyclohexane in high-pressure (1–8 atm) membrane reactors using amorphous silica membranes with controlled pore sizes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, No. 24, 2008, pp. 9842-9847.