



## طراحی مفهومی یک واحد فرآوری سوخت برای مجموعه پیل سوختی غشاء تبادل پروتون ۵ کیلوواتی

مریم زاهد<sup>۱</sup>، زهرا امینی<sup>۱</sup>، سوسن روشن ضمیر<sup>۲\*</sup>

آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر پیل سوختی، پژوهشکده سبز، دانشگاه علم و صنعت ایران

rowshanzamir@iust.ac.ir

### چکیده

هدف از این تحقیق، طراحی مفهومی یک سیستم فرآوری سوخت برای یک پیل سوختی غشاء تبادل یون پروتون با توان ۵ کیلووات برای کاربردهای متحرک و قابل حمل می‌باشد. روش‌های طراحی میان‌بر برای واحدهای فرآیندی استفاده شده است و منحنی مشخصه هر واحد ارائه گردیده است. پارامترهای سینتیکی برای واکنش‌های ریفرمینگ بخار و شیفت آب گاز ارائه شده‌اند. یک مجموعه پیل سوختی غشاء تبادل یون پروتون به  $0.08 \text{ m}^3/\text{min}$  ( $3/74 \text{ mol}/\text{min}$ ) سوخت هیدروژن نیاز دارد. سوخت اولیه سیستم خودگرم‌زا، متانول با دبی  $0.11 \text{ m}^3/\text{min}$  ( $4 \text{ mol}/\text{min}$ ) می‌باشد. متانول همراه با بخار و اکسیژن با نسبت بخار به متانول،  $1/3$  به  $1$  و نسبت اکسیژن به متانول،  $1$  به  $4$  وارد ریفرمر می‌شود. طراحی مفهومی نشان داده است که اگر نسبت مولی اکسیژن به متانول  $0.2$ – $0.25$  باشد، گزینش‌پذیری هیدروژن برای واکنش کامل متانول  $2/5$ – $2/6$  می‌باشد. برای اجتناب از واکنش برگشت، بخار اضافی به ریفرمر و راکتور شیفت آب گاز وارد می‌شود. طراحی مفهومی نشان‌دهنده اهمیت واکنش شیفت آب گاز در کاهش منوکسیدکربن و همچنین اهمیت فشار برای کاهش حجم راکتور شیفت آب گاز است. با موازنه جرم برای واحد فرآوری سوخت، محصول ریفرمر خودگرم‌زا دارای  $73\%$  هیدروژن،  $2\%$  منوکسید کربن و  $25\%$  دی‌اکسیدکربن است. میزان منوکسیدکربن از طریق راکتور شیفت آب گاز به میزان  $200 \text{ ppm}$  کاهش می‌یابد. همچنین اهمیت استفاده از اکسایش ترجیحی برای حذف منوکسید مورد بررسی قرار گرفته است و مشاهده شده است که راکتور اکسایش ترجیحی می‌تواند مقدار منوکسیدکربن را به  $100 \text{ ppm}$  برساند. با این وجود، مشکل عمده راکتور اکسایش ترجیحی، کاتالیست مناسب است. با بهره‌گیری از کاتالیست خوب، گزینش‌پذیری اکسایش منوکسید از تشکیل آب پیشی می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: فرآوری سوخت، ریفرمینگ خودگرم‌زا، پیل سوختی غشاء تبادل یون پروتون، طراحی مفهومی

۱- دانشجوی کارشناسی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- نویسنده مسئول، دکترای مهندسی شیمی، میدان رسالت- خیابان دانشگاه علم و صنعت- دانشگاه علم و صنعت ایران- کدپستی ۱۶۸۴۶-۱۳۱۱۴- پژوهشکده سبز- تلفن: ۷۷۴۹۱۲۲۳- نامبر: ۷۷۴۹۱۲۴۲- آدرس الکترونیکی: rowshanzamir@iust.ac.ir



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



## ۱- مقدمه

انتخاب سوخت و فن آوری فرآوری سوخت، فاکتوری بنیادی در عملکرد وسایل نقلیه‌ی پیل سوختی است. هیدروژن سبک‌ترین، ساده‌ترین و فراوان‌ترین عنصر در طبیعت است که تولید و بهره‌برداری از آن می‌تواند بدون انتشار آلودگی باشد. با صرف‌نظر از مزایای غیرقابل تردید هیدروژن، مشکلات متعددی در زمینه‌ی توسعه‌ی فن‌آوری‌های موردنیاز وجود دارد. عمده‌ترین مانع هیدروژن به عنوان حامل انرژی، دسترسی به سیستم ذخیره‌ی هیدروژن ایمن، کارآمد و قابل اجرا از نظر هزینه است. دو راه برای فراهم کردن هیدروژن پیل سوختی وجود دارد؛ یا ذخیره هیدروژن بصورت در محل روی وسیله نقلیه یا تولید هیدروژن به وسیله‌ی فرآوری‌کننده‌ی سوخت روی وسیله‌ی نقلیه. ذخیره‌ی هیدروژن در دمای برودتی<sup>۱</sup>، دانسیته‌ی حجمی بالا را منجر می‌شود، اما این کار به دلیل هزینه‌ی سردسازی هیدروژن و اتلاف آن به وسیله‌ی تبخیر، برای کاربردهای خاص، مفید می‌باشد. در آینده‌ی نزدیک، برای وسایل نقلیه‌ی سبک<sup>۲</sup>، هیدروژن به صورت در محل و روی وسیله‌ی نقلیه، از سوخت‌های مرسوم (بنزین، متانول یا سیکلوهگزان) تولید خواهد شد. متخصصان زیادی از میان الکل‌های مختلف روی متانول به عنوان حامل هیدروژن تمرکز کرده‌اند. قابل ذکر است که متانول می‌تواند بدون هیچ تبدیلی به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی مورد استفاده قرار گیرد. الکل‌های دیگر نظیر اتانول، اتیلن گلیکول، پروپانول و... نیز برای استفاده در پیل‌های سوختی مورد توجه قرار گرفته‌اند، اما تاکنون تعداد کمی از پیل‌های سوختی الکل مستقیم<sup>۳</sup>، بررسی شده‌اند. پیشرفته‌ترین سیستم پیل سوختی الکل مستقیم، پیل سوختی متانول مستقیم است. با این وجود، کارایی این نوع پیل سوختی به دلایل زیر هنوز محدود است:

- فعالیت پایین کاتالیزورها که تنها با افزایش دمای عملیاتی، بهبود می‌یابد.
- سمی شدن آند به وسیله‌ی واسطه‌های جذب سطحی شونده (عمدتاً CO) که در حین اکسایش متانول تشکیل می‌شوند.
- میزان زیاد متانول عبوری از غشاهای نوع Nafion®، موجب غیرقطبی شدن کاتد هوا می‌شود.
- گاهی اوقات بازده و دانسیته‌ی انرژی کمتر از سیستم هیدروژن (و یا سیستم ریفرمینگ متانول) است، زیرا کسر بزرگی از متانول ورودی از بالای غشا عبور می‌کند و در کاتد بدون تولید انرژی مفید، اکسایش می‌شود. به علاوه، متانول معایب ویژه‌ی دیگری نیز دارد. بطور مثال نسبتاً سمی و قابل اشتعال با نقطه جوش پایین (C° ۶۵) است. متانول سوخت ابتدایی و تجدید پذیر نیست.

با توجه به محدودیت‌هایی که ذکر شد، از فرآوری‌کننده‌های سوخت به منظور تولید جریان غنی از هیدروژن برای پیل‌های سوختی استفاده می‌شود و طراحی این فرآوری‌کننده‌های سوخت، بخش مهمی در توسعه‌ی پیل‌های سوختی با غشای الکترولیتی پروتون است [1].

همان طور که گفته شد، هدف از این تحقیق، طراحی مفهومی فرآوری‌کننده‌ی سوخت برای PEMFC قابل حمل و سیار ۵kW است. در این طراحی، فرآوری‌کننده‌ی سوخت جریان غنی از هیدروژن را، از متانول در فرآیندهای چند مرحله‌ای (تبخیر سوخت، راکتور تبدیل اولیه که گاز سنتز تولید می‌کند، واکنش شیفیت آب-گاز و راکتور عاری‌ساز CO) تولید می‌کند. هدف اصلی تولید محصول حاوی CO با غلظت کمتر از ۲۰۰ ppm، قبل از ورود به واحدهای جداسازی است. همه‌ی سوخت‌ها بجز هیدروژن به خاطر حساسیت PEMFC به CO نیازمند نصب حداقل دو ریفرمر در مراحل خالص‌سازی هستند. در اینجا از فن‌آوری خودگرم‌مازا (ATR)<sup>۴</sup> برای تولید هیدروژن اولیه و از راکتور شیفیت آب‌گاز (WGS)<sup>۵</sup> به طور سری به عنوان

<sup>1</sup> Cryogenic Temperature

<sup>2</sup> Light-duty

<sup>3</sup> Direct alcohol fuel cell (DAFC)

<sup>4</sup> Autothermal reforming

<sup>5</sup> Water Gas Shift



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

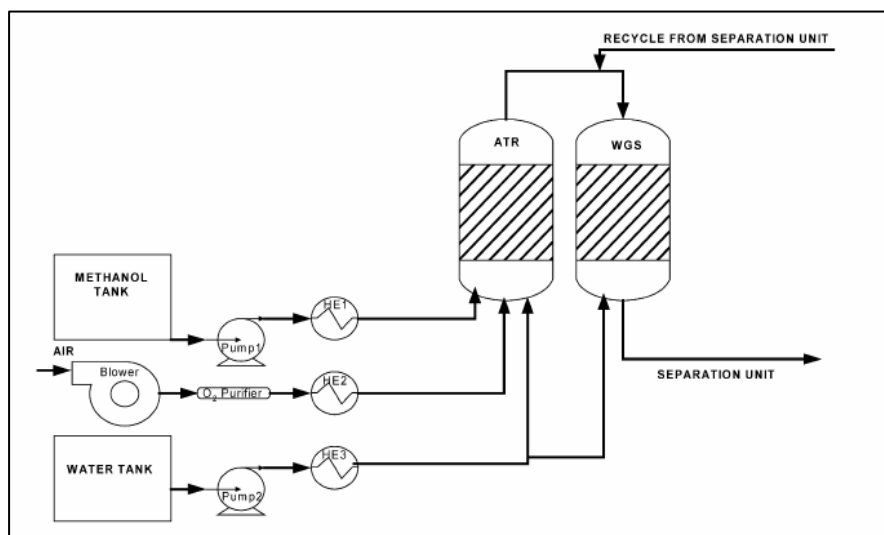


3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



تولیدکننده‌ی هیدروژن ثانویه و همچنین به عنوان عاری‌ساز CO اولیه استفاده می‌شود. در این مقاله، طراحی سیستم کلی و سرعت واکنش‌ها با در نظر گرفتن انبساط حجمی هر دو واحد که محققان همیشه آن را ناچیز می‌گیرند، ارائه شده است. به علاوه مقایسه‌ای بین WGS و اکسایش ترجیحی (PrOx)<sup>۱</sup> در حذف CO انجام شده و در نهایت گزینش‌پذیری هیدروژن برای هر دو سیستم و موازنه‌ی کلی مواد ارائه گردیده‌اند.

شکل (۱) شمایی از واحد فرآوری‌کننده‌ی سوخت طراحی شده را نشان می‌دهد. از سمت چپ، ابتدا آب وارد مبدل حرارتی شماره (۳) می‌شود تا بخار فوق داغ تولید کند و هوای محیط از غلیظ‌کننده اکسیژن<sup>۲</sup> عبور کرده تا O<sub>2</sub> را از N<sub>2</sub> جدا کند. جریان سوخت از مخزن شروع به گردش می‌کند. سوخت از مخزن به مبدل حرارتی شماره (۱) پمپ می‌شود تا در آن جا حرارت داده شود و بخار گردد. سپس به عنوان خوراک به ATR وارد می‌شود، که در آن جا با هوای پیش‌گرم شده توسط مبدل حرارتی شماره (۲) و بخار داغ واکنش می‌دهد تا محصول تبدیل شده‌ی اولیه (خام)<sup>۳</sup> را تولید کند.



شکل (۱) شمایی از واحد فرآوری‌کننده‌ی سوخت [۱].

از محصول ATR برای فوق داغ کردن بخار در خوراک ATR استفاده می‌شود. سپس با بخار اضافی مخلوط می‌شود. سوخت گازی<sup>۴</sup> از WGS به واحدهای جداسازی خواهد رفت تا مجدداً به منظور خالص‌سازی هیدروژن بر روی آن عملیات صورت گیرد.

## ۲- ریفرمر خودگرم‌ازا

تولید هیدروژن از فرآیند ریفرمینگ بخار (SR)<sup>۵</sup> (واکنش به شدت گرماگیر)، نیازمند مقدار زیادی انرژی است، در حالی که اکسایش جزئی (POX)<sup>۶</sup> متانول یک مرحله‌ی گرم‌ازا است، بنابراین فرآیندهای POX و SR را در یک واحد درگیر می‌کنند

<sup>1</sup> Preferential Oxidation

<sup>2</sup> Oxygen concentrator

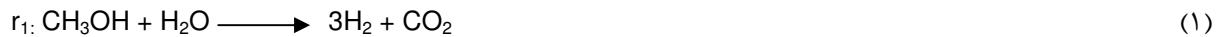
<sup>3</sup> Raw reformat

<sup>4</sup> Fuel Gas

<sup>5</sup> Steam Reforming

<sup>6</sup> Partial Oxidation

که ریفرمینگ خودگرمزا نامیده می شود. فرآیند ATR برای تولید هیدروژن سیستمی خودکفا<sup>۱</sup> است. واکنش های ATR را در این سیستم می توان بصورت زیر بیان کرد:



نسبت سه واکنش دهنده می تواند تغییر کند ولی اغلب بگونه ای انتخاب می شود که واکنش کلی از نظر گرمایی خنثی<sup>۲</sup> باشد و یا به مقدار خیلی کم گرمزا باشد. نسبت استوکیومتری O<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O به مقدار قابل توجهی بر مول هیدروژن تولیدی اثرگذار است. با افزایش S/C<sup>۳</sup>، غلظت CO کاهش می یابد. به همین علت انتخاب نسبت خوراک برای تولید هیدروژن با خلوص بالا و تأمین حرارت مورد نیاز فرآیند SR گرماگیر از POX گرمزا، بسیار مهم است.

## ۱-۲- گزینش پذیری هیدروژن

محاسبه ی گزینش پذیری هیدروژن مطابق با رابطه زیر است:

$$-\frac{dC_M}{dt} r_M = r_1 + r_2 \quad (3)$$

$$-\frac{dC_{O_2}}{dt} = r_{O_2} = 0.5r_2 \quad (4)$$

$$-\frac{dC_S}{dt} = r_S = r_1 \quad (5)$$

بنابراین با توجه به نسبت های استوکیومتری داریم:

$$r_{H_2} = 3r_1 + 2r_2 = 3r_M - 2r_{O_2} = r_S + 2r_M \quad (6)$$

$$C_{H_2} = 3C_{M0}X_M - 2C_{O_20}X_{O_2} = C_{S0}X_S + 2C_{M0}X_M \quad (7)$$

گزینش پذیری<sup>۴</sup> هیدروژن S<sub>H<sub>2</sub>/M</sub>، با معادله ی (۸) بیان می شود. فرض می شود واکنش اکسایش جزئی، شدت سریع است و تمام اکسیژن در مرحله ی آغازین واکنش مصرف می شود:

$$S_{H_2/M} = \frac{\text{هیدروژن تولیدی}}{\text{متانول مصرفی}} = \frac{C_{H_2}}{C_{M0}X_{M0}} = \left(3 - 2 \frac{M_{O_2}}{X_{M0}}\right) \quad (8)$$

$$M_0 = \frac{C_{O_20}}{C_{M0}} = \text{نسبت غلظت ابتدایی اکسیژن به متانول (متانول بصورت M و یا MeOH نشان داده می شود).}$$

$$X_{M0} = \text{میزان تبدیل متانول در لحظات اولیه واکنش}$$

$$C_{H_2} = \text{غلظت } H_2 \text{ (mol/m}^3\text{)}$$

گزینش پذیری هیدروژن برای S/C با معادله ی (۹) بیان می شود:

$$S_{H_2/M} = \frac{\text{هیدروژن تولیدی}}{\text{متانول مصرفی}} = \frac{C_{S0}X_S + 2C_{M0}X_M}{C_{M0}X_M} = \frac{M_S X_S}{X_M} + 2 \quad (9)$$

$$M_S = \frac{C_{S0}}{C_{M0}} = \text{نسبت غلظت ابتدایی بخار به متانول}$$

$$X_S = \text{میزان تبدیل بخار}$$

$$X_M = \text{میزان تبدیل متانول}$$

<sup>1</sup> Self-sufficient System

<sup>2</sup> Thermal-neutral

<sup>3</sup> S/C=Steam/Carbon

<sup>4</sup>نسبت محصول مطلوب به ماده واکنش گر مصرف شده [۲].

## ۲-۲- طراحی ریفرمر خودگرمازا

در محاسبات طراحی، از کاتالیزور مسی استفاده شده است، زیرا برای واکنش‌های همزمان ریفرمینگ با بخار و اکسایش جزئی مناسب است. طراحی حجم راکتور، بر مبنای واکنش ریفرمینگ با بخار متانول است. چون واکنش اکسایش جزئی به شدت سریع است. حجم راکتور لوله‌ای کاتالیستی<sup>۱</sup> از موازنه‌ی مواد بدست آمده و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$V = \frac{F_{M0}}{\rho(1-\varepsilon)} \int_0^{X_M} \frac{dx}{r_{ATR}} \quad (10)$$

$$F_{M0} = \text{دبی خوراک متانول (mol/s)}$$

$$\rho = \text{دانسیتة کاتالیزور (kg/m}^3\text{)}$$

$$\varepsilon = \text{حجم فضاهای خالی به حجم کل ذرات کاتالیستی}$$

$$r_{ATR} = \text{سرعت واکنش متانول در (mol/kg cat s)}$$

با فرض این که فشار در طول واکنش در ATR ثابت باشد، حجم ATR بصورت خطی با درصد تبدیل متانول تغییر

می‌کند:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_M X_M) \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad (11)$$

$$X_M = \text{درصد تبدیل متانول}$$

$$\varepsilon_M = \text{تغییر حجم}$$

سینتیک ریفرمینگ بخار برحسب mol/kg cat s به صورت زیر پیش‌بینی می‌شود [۳]:

$$-r_{ATR} = k_1 C_M C_S \quad (12)$$

با  $C_M = C_{M0} \left( \frac{1-X_M}{1+\varepsilon_M X_M} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)$  و  $\psi = \frac{T}{T_0}$  معادله (۱۲) را می‌توان بر حسب  $C_{M0}$  بازنویسی کرد:

$$-r_{ATR} = k_1 C_{M0}^2 \frac{(1-X_M)(M_S - X_M)}{(\psi(1+\varepsilon_M X_M))^2} \quad (13)$$

هرگاه سرعت ثابت باشد:  $k_1 = A_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$  که  $E_a$  انرژی فعال‌سازی است و  $A_0$  عدد ثابتی است که با توجه به نوع واکنش

مشخص می‌شود.

با جایگذاری معادله‌ی (۱۳) در معادله‌ی (۱۰)، حجم ATR بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$V = \frac{(\psi^2) F_{M0}}{\rho(1-\varepsilon) k_1} \times \int_0^{X_M} \frac{(1+\varepsilon_M X_M)^2 dx}{C_{M0}^2 (1-X_M)(M_S - X_M)} \quad (14)$$

## ۲-۳- طراحی راکتور شیفت آب-گاز

مرحله‌ی دیگر فرآوری سوخت، واکنش شیفت آب-گاز است. این واکنش به صورت زیر انجام می‌شود:



در این واکنش مونواکسیدکربن در حضور بخار به دی‌اکسیدکربن و هیدروژن تبدیل خواهد شد. این واکنش گرمازا است و از نظر ترمودینامیکی در دماهای پایین مساعد است. سیستم WGS، عاری‌ساز CO اولیه و به علاوه تولیدکننده‌ی هیدروژن ثانویه است. درصد تبدیل واحد WGS ۹۵٪-۹۰٪ (در واقع کاهش سطح CO از ۱۰۰۰۰-۳۰۰۰۰ ppm به ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ ppm) می‌باشد. سینتیک واکنش شیفت آب-گاز بصورت زیر در نظر گرفته می‌شود [۴]:

$$r_{WGS} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g cat s}} \right) = 2.25E - 3 \exp \left( \frac{-50000}{RT} \right) \bar{P}_{CO} \bar{P}_{H_2O} \times E_{qWGS} \quad (16)$$

که فشار بر حسب kPa است و

$$E_{qWGS} = 1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eqWGS} P_{CO} P_{H_2O}} \quad (17)$$

<sup>1</sup> Catalytic Plug Flow Reactor

$$K_{eq,WGS} = 9.543E - 3 \exp\left(\frac{39876}{RT}\right) \quad (18)$$

حجم راکتور WGS را می توان بصورت زیر بیان کرد:

$$V = \frac{F_{CO_2}}{p(1-\epsilon)} \int_0^{X_{CO}} \frac{dx}{r_{WGS}} \quad (19)$$

F<sub>CO</sub> = میزان جریان CO در خوراک WGS (mol/s)

ρ = دانسیته ی کاتالیزور (g/m<sup>3</sup>)

ε = حجم فضاهای خالی به حجم کل ذرات کاتالیستی

r<sub>WGS</sub> = سرعت واکنش در راکتور WGS (mol/g cat s)

با توجه به روابط زیر:

$$\bar{F}_{H_2} = (v_{H_2,P} + v_{CO,P} X_{CO}) P_{Total} \quad (20)$$

$$\bar{F}_{H_2O} = (v_{H_2O,P} - v_{CO,P} X_{CO}) P_{Total} \quad (21)$$

$$\bar{F}_{CO} = (v_{CO,P} - v_{CO,P} X_{CO}) P_{Total} \quad (22)$$

$$\bar{F}_{CO_2} = (v_{CO_2,P} + v_{CO,P} X_{CO}) P_{Total} \quad (23)$$

حجم راکتور WGS محاسبه می گردد.

## ۲-۴ موازنه ی کلی مواد

موازنه ی کلی مواد برای فرآوری سوخت در شکل (۲) نشان داده شده است. منبع سوخت اولیه به ATR، متانول است که با آب و اکسیژن به منظور تولید هیدروژن، دی اکسیدکربن و مونواکسیدکربن ترکیب می شود. با توجه به معادلات (۴) و (۵)، ε<sub>1</sub> و ε<sub>2</sub> را می توان به ترتیب میزان پیشرفت<sup>۱</sup> واکنش اول و دوم نامید. اگر واکنش کلی بصورت زیر باشد:

$$|v_1|A_1(p) + |v_2|A_2(p) + \dots \rightarrow |v_3|A_3(p) + |v_4|A_4(p) \quad (24)$$

=  $A_j(p)$  فرمول شیمیایی جزء jام، که در آن p نشان دهنده ی حالت فیزیکی جزء j است.

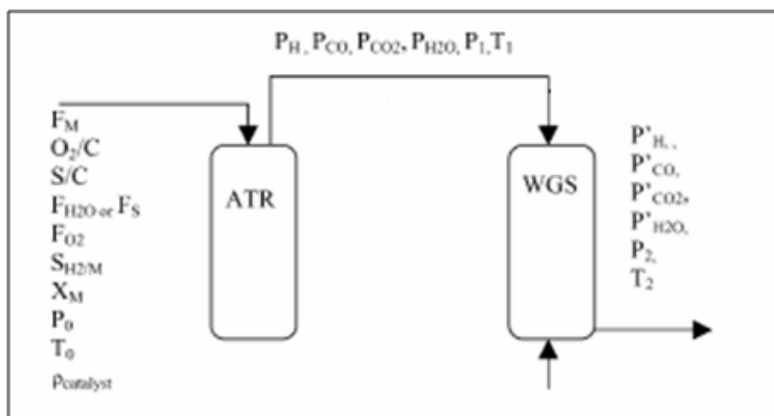
v<sub>j</sub> = ضرایب استوکیومتری

آنگاه طبق تعریف میزان پیشرفت واکنش برابر خواهد بود با [Δ]:

$$n_j = n_j^0 + v_j \epsilon \rightarrow \int_{x_j^0}^{x_j} dn_j = v_j \int_0^\epsilon d\epsilon \rightarrow dn_j = v_j d\epsilon \quad (25)$$

= dn<sub>j</sub> تغییرات مول جزء j

<sup>1</sup> Reaction coord





شکل (۲) پارامترهای طراحی برای WGS و ATR [۱].

موازنه‌ی جرم متانول:

$$F_M = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{X_M} = \frac{F_S - y_S P_G + 2F_{CO_2}}{X_M} = \frac{P_{H_2}}{X_M S_H} \quad (26)$$

موازنه‌ی جرم بخار:

$$F_S = \frac{\varepsilon_1}{X_M} + y_S P_G = F_M - 2F_{O_2} + (1 - y_{H_2} - y_{CO_2} - y_{CO}) P_G \quad (27)$$

موازنه‌ی جرم اکسیژن:

$$F_{O_2} = 0.5 \frac{\varepsilon_2}{X_M} = 0.5 \frac{(F_M - (F_S - y_S P_G))}{X_M} \quad (28)$$

موازنه‌ی جرم هیدروژن:

$$P_{H_2} = 3\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = F_M X_M S_H \quad (29)$$

موازنه‌ی جرم دی‌اکسیدکربن:

$$P_{CO_2} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = F_M X_M = \frac{P_{H_2}}{S_H} \quad (30)$$

موازنه‌ی جرم مونوآکسیدکربن:

$$P_{CO} = \varepsilon_2 \quad (31)$$

کل محصول گازی از ATR:

$$P_G = \frac{F_S - F_M + 2F_{CO_2}}{1 - y_{H_2} - y_{CO_2} - y_{CO}} \quad (32)$$

موازنه‌ی واکنش WGS با توجه به معادله‌ی (۱۵) انجام می‌شود و فرض می‌شود که واکنش برگشت WGS به خاطر وجود بخار اضافی، انجام نمی‌شود. همچنین میزان پیشرفت واکنش برابر  $\varepsilon_3$  می‌باشد.

موازنه‌ی جرم CO:

$$P'_{CO} = y_{CO,P} P_G - \varepsilon_3 \quad (33)$$

موازنه‌ی جرم بخار:

$$P'_S = y_{S,P} P_G - \varepsilon_2 = y_{S,P} P'_G \quad (34)$$

موازنه‌ی جرم H<sub>2</sub>:

$$P'_{H_2} = y_{H_2,P} P_G + \varepsilon_2 = y_{H_2,P} P_G + y_{S,P} P_G - y_{S,P} P'_G \quad (35)$$

موازنه‌ی جرم CO<sub>2</sub>:

$$P'_{CO_2} = y_{CO_2,P} P_G + \varepsilon_3 \quad (36)$$

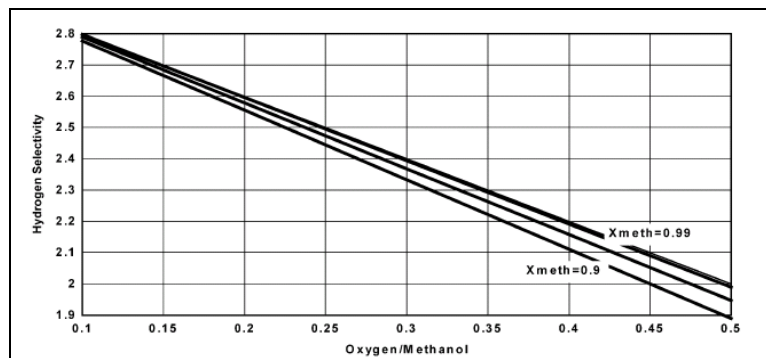
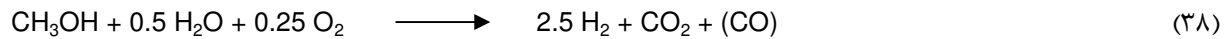
محصول گازی خروجی از واحد WGS:

$$P'_G = \frac{-P'_{H_2} + y_{H_2,P} P_G + y_{S,P} P'_G}{y_{S,P}} \quad (37)$$

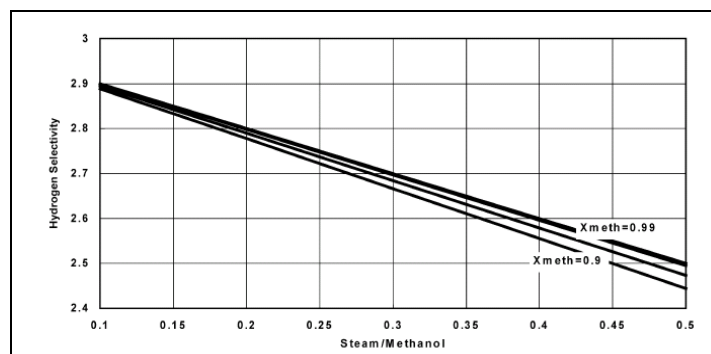
### ۳- نتایج

شکل (۳) بر اساس معادله‌ی (۸) رسم شده است. نسبت O<sub>2</sub>/C برای تبدیل کامل متانول، بین ۰/۲ تا ۰/۲۵ می‌باشد. گزینه‌ی پذیرنده‌ی هیدروژن در این نقطه در حدود ۲/۶-۲/۵ است. روش مشابهی برای بدست آوردن S/C به کار گرفته شد. از

شکل (۴)، در حداقل مقدار S/C که برابر ۰/۵ است، بازده<sup>۱</sup> هیدروژن ۲/۵ تا ۲/۶ می‌باشد. با این وجود، بخار به مقدار بیشتر به سیستم وارد می‌شود تا از انجام واکنش برگشت WGS و تولید CO جلوگیری کند. بنابراین واکنش کلی ATR به صورت زیر بیان می‌گردد:



شکل (۳) گزینش پذیری هیدروژن برای نسبت‌های مختلف اکسیژن به متانول

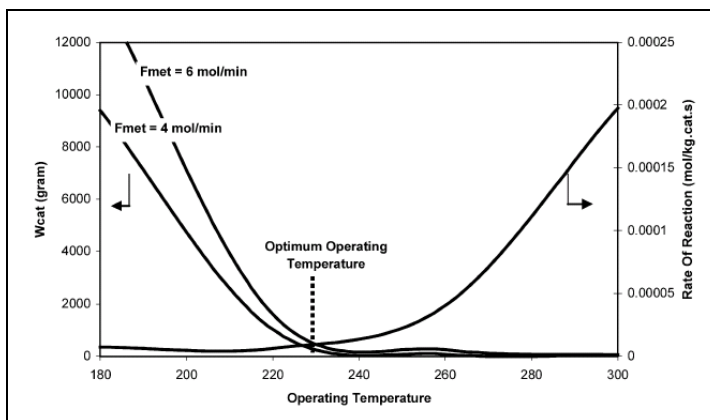


شکل (۴) گزینش پذیری هیدروژن برای نسبت‌های مختلف بخار به متانول

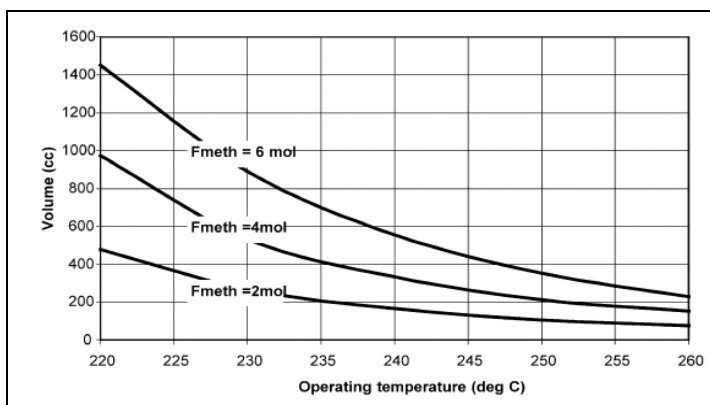
با در نظر گرفتن انرژی فعال‌سازی (E<sub>a</sub>) برابر ۸۴ kJ/mol، A<sub>0</sub> برابر ۱۰<sup>-۳</sup> m<sup>۲</sup>/(mol s Kg) و درصد تبدیل ۱۰۰ برای متانول، شکل‌های (۵) و (۶) رسم شده است. دو دبی متفاوت ۶ و ۴ mol/min برای متانول در نظر گرفته شده است.

$$^1 Y(\text{Yield}) = \frac{[\text{H}_2]_{\text{out}}}{[\text{MeOH}]_{\text{in}} - [\text{MeOH}]_{\text{out}}}$$



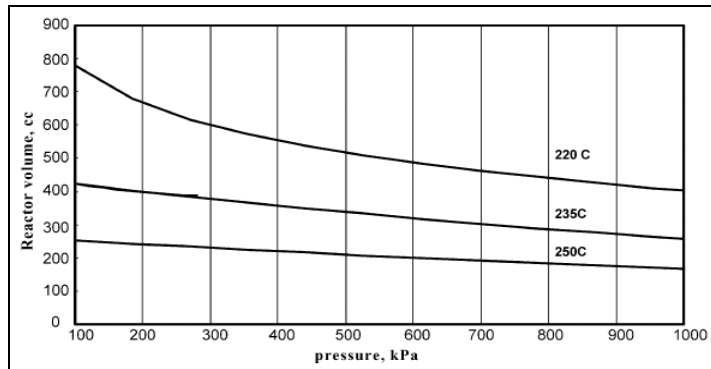


شکل (۵) سرعت واکنش و مقدار کاتالیزور مورد نیاز برای دماهای مختلف عملیاتی

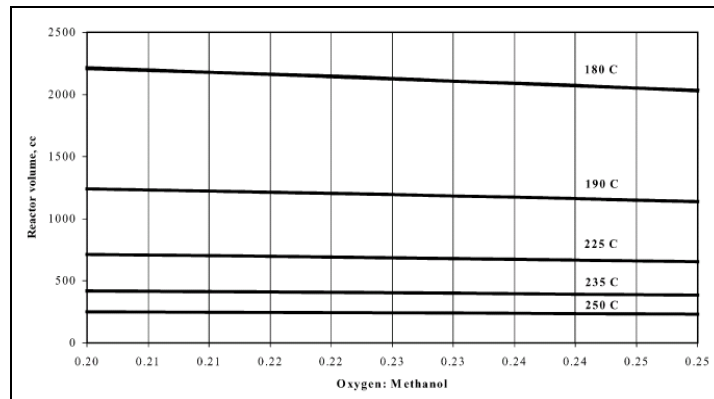


شکل (۶) حجم راکتور برای دبی‌های مختلف متانول در دماهای مختلف منتخب

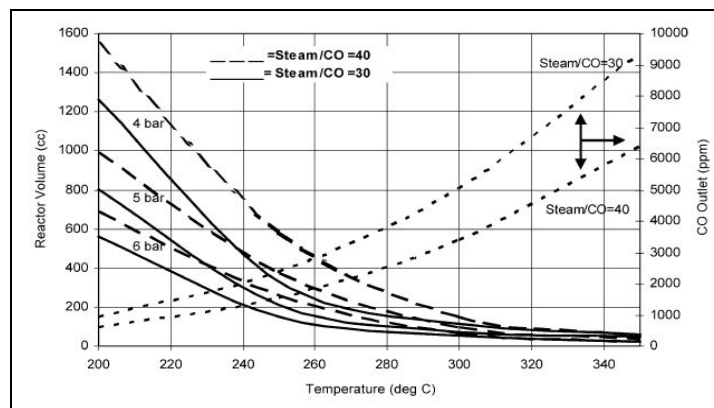
از شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌شود که دمای عملیاتی بهینه در محدوده‌ی  $250^{\circ}\text{C} - 220^{\circ}\text{C}$  است، اگرچه در دمای بالاتر سرعت واکنش بالا می‌رود، اما تولید CO نیز سریع‌تر می‌شود. دمای عملیاتی پایین‌تر از  $220^{\circ}\text{C}$ ، برای کاربردهای قابل حمل و سیار مناسب نیست، زیرا به حجم بزرگ راکتور (بالاتر از  $2000 \text{ cm}^3$ ) و میزان زیاد کاتالیزور نیاز خواهد داشت.



شکل (۷) تأثیر فشار روی حجم در ATR در دماهای مختلف



شکل (۸) تأثیر نسبت اکسیژن به متانول روی حجم در ATR در دماهای مختلف



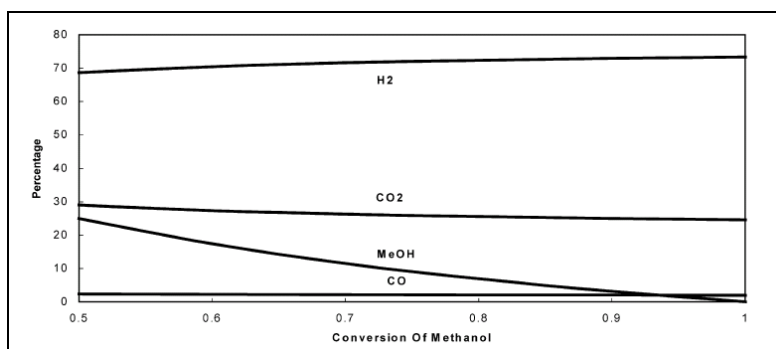
شکل (۹) تعادل CO بر حسب نسبت بخار به CO، دما و فشار

از شکل (۷) مشاهده می‌شود که برای دمای عملیاتی بالاتر از  $220^{\circ}C$ ، فشار تأثیر قابل توجهی در حجم راکتور ATR ندارد، اما

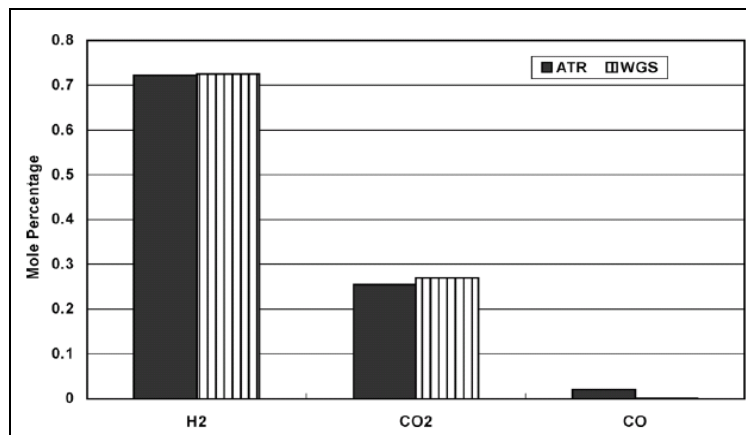
برای دمای عملیاتی پایین‌تر، حجم راکتور به صورت نمایی با افزایش فشار تا ۱۰ bar، کاهش می‌یابد. با این وجود، این فشار برای کاربردهای قابل حمل و سیار سیستم پیل سوختی توصیه نمی‌شود. بنابراین فشار محیط به عنوان بهترین فشار عملیاتی بکار گرفته می‌شود. همچنین از شکل (۸) می‌توان نتیجه گرفت که نسبت اکسیژن به متانول هیچ تأثیری روی حجم راکتور ندارد.

شکل (۹) بر اساس معادلات (۱۶) الی (۱۹) رسم شده است. از این شکل مشاهده می‌شود که تعادل CO در WGS وابسته به دما و نسبت S/CO است. در نتیجه شرایط دمایی پایین و میزان بیشتر بخار آب، برای  $CO_2$  نسبت به CO مناسب‌تر است، زیرا از انجام واکنش برگشت WGS جلوگیری می‌شود. فشار نقش مهمی در طراحی راکتورهای WGS دارد. همان‌طور که در شکل (۹) می‌توان ملاحظه کرد، حجم راکتور با افزایش فشار، کاهش می‌یابد. همچنین تشکیل CO در فشار عملیاتی بالا، کاهش می‌یابد.

مصرف هیدروژن در توده‌ی پیل سوختی به ازای هر خروجی توان ۱kW، ۱۰۰۰ L/h است. بنابراین کل هیدروژن موردنیاز برای خروجی توان ۵ kW،  $5 \text{ mol/min}$  ( $3/74 \text{ m}^3/\text{min}$ ) محاسبه می‌شود. با در نظر گرفتن منبع سوخت اولیه به ATR به میزان  $4 \text{ mol/min}$  ( $1 \text{ m}^3/\text{min}$ ) که با بخار و اکسیژن به نسبت  $H_2O/MeOH=1.3/1$  و  $O_2/MeOH=1/4$  شکل‌های (۱۰) و (۱۱) رسم شده‌اند.



شکل (۱۰) درصد  $H_2$ ،  $CO_2$  و CO تولیدی بر مبنای خشک در ATR



شکل (۱۱) کسر مولی  $H_2$ ،  $CO_2$  و CO قبل از راکتور WGS بر مبنای خشک

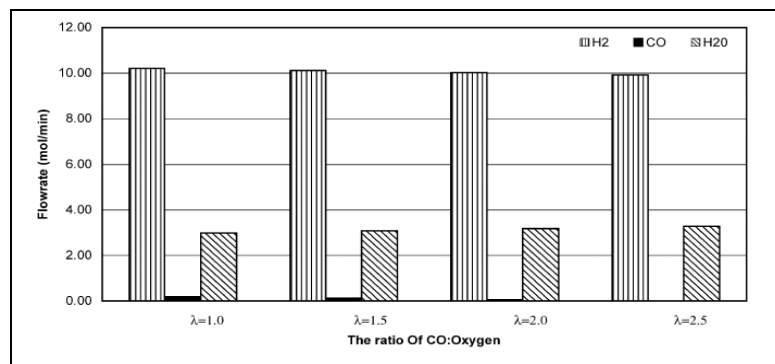
از موازنه‌ی جرم کلی یا از نتیجه‌ی شکل (۱۰)، محصولات ATR بصورت H<sub>2</sub>= ٪۷۳، CO= ٪۲ و CO<sub>2</sub>= ٪۲۵ تعیین می‌شود. شکل (۱۱) تغییرات H<sub>2</sub>، CO و CO<sub>2</sub> را بر حسب کسر مولی (بر مبنای خشک) قبل و بعد از WGS نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بازیافت هیدروژن بعد از WGS تنها در حدود ٪۰/۶-٪۰/۳ است و کسر مولی CO از ٪۲ به حدود ٪۰/۲ کاهش می‌یابد. اگرچه این مقدار، کاهش کوچکی است، اما در سیستم PEMFC تأثیر قابل توجهی دارد، زیرا غلظت CO از ۲۰۰۰ ppm (بعد از ریفرمر) به کمتر از ۲۰۰ ppm (بعد از WGS)، و با فرض این که واکنش برگشت WGS در شرایط بخار اضافی انجام نشده است، کاهش می‌یابد. هر چند اگر CO از لحاظ ترمودینامیکی به وسیله‌ی واکنش معکوس WGS تولید شود، محدوده‌ی آن بین ۵۰-۲۰ ppm خواهد بود. در نتیجه برخی، نیاز فرآوری‌کننده‌های سوخت به WGS به عنوان یکی از سیستم‌های عاری‌ساز را رد کرده‌اند. مشکل اصلی فرآیند WGS، دمای پایین فعالیت کاتالیزور و سایز بزرگ راکتور WGS است. در این طراحی نقش واکنش WGS در واحد PEMFC به عنوان منبع هیدروژن ثانویه و واحد عاری‌ساز ثانویه بسیار مهم است. همچنین این طراحی اثبات کرده که می‌توان از فشار به عنوان پارامتر کنترلی در کاهش سایز راکتور WGS استفاده کرد. راکتور اکسایش ترجیحی، برای حذف CO از ATR بکار گرفته می‌شود. بنابراین در این جا مقایسه‌ای بین ProX و WGS صورت می‌گیرد. در فرآیند ProX اکسیژن خالص، مطابق واکنش زیر مصرف می‌شود:



متأسفانه، گزینش‌پذیری کاتالیزور از احتراق مقداری هیدروژن در جریان گاز، طبق واکنش زیر اجتناب نمی‌کند:



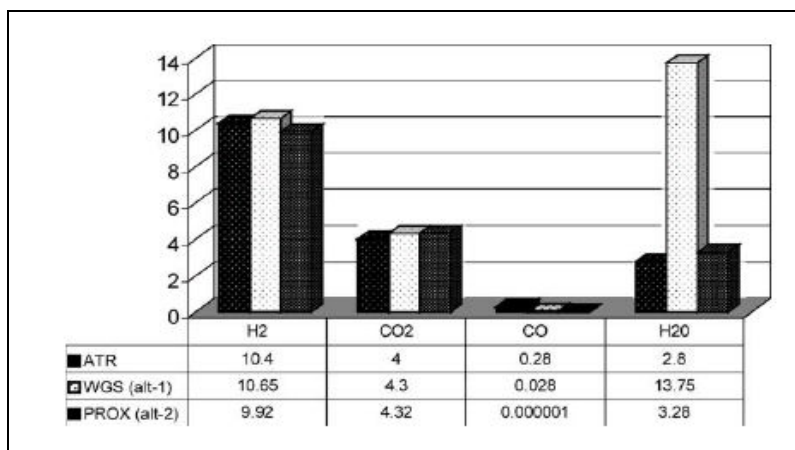
با در نظر گرفتن گزینش‌پذیری معادله‌ی (۳۹) برابر با ۰/۴ و درصد تبدیل ۱۰۰ برای CO، نتایج ProX در شکل‌های (۱۲) و (۱۳) رسم شده‌اند.



شکل (۱۲) نسبت منواکسیدکربن به اکسیژن برای دبی‌های مختلف در ProX

در شکل (۱۲)، مشاهده می‌شود که تولید CO در ProX با نسبت CO/O<sub>2</sub> یعنی λ به طور معکوس متناسب است. شکل (۱۳) مقایسه‌ی بین راکتور WGS و ProX را نشان می‌دهد. در نتیجه می‌توان ملاحظه کرد که از نظر میزان تولید CO و H<sub>2</sub>O در جریان خروجی، ProX بهتر از WGS عمل می‌کند. هر چند که دبی هیدروژن در ProX و در λ = ۲/۵ از ۱۰/۴ mol/min به ۹/۹۲ mol/min کاهش می‌یابد ولی به وسیله‌ی راکتور WGS دبی هیدروژن از ۱۰/۴ mol/min به ۱۰/۶۵ mol/min افزایش پیدا می‌کند. به همین علت انتظار می‌رود که دبی متانول ورودی به ATR در ProX کمی بیشتر از واکنش WGS باشد. مزیت اصلی ProX، مدیریت آب است که به وسیله‌ی آن در سیستم آب کمتری تولید می‌شود در حالی که راکتور

WGS در حدود ۴۸٪ در جریان محصول آب تولید می‌کند. مدیریت آب در واحد جداسازی هیدروژن ثانویه بسیار مهم است زیرا آب می‌تواند مانع اصلی برای جداسازی CO از هیدروژن در واحد غشا، که در این جا به آن پرداخته نمی‌شود، باشد.



شکل (۱۳) دبی جریان خروجی برای WGS و ProX برحسب مول بر دقیقه

#### ۴- جمع‌بندی

در این تحقیق، طراحی سیستم فرآوری‌کننده‌ی سوخت و سیستم عاری‌ساز CO برای پیل سوختی انجام شد و نتایج زیر حاصل گردید:

- WGS به عنوان سیستم عاری‌ساز اولیه بسیار مهم است و فشار می‌تواند برای کاهش سایز WGS استفاده شود.
- دما و نسبت بخار به متانول در کاهش CO در سیستم WGS مهم است.
- پایداری و فعالیت کاتالیزور دما پایین از جمله مسائل مرتبط با راکتور WGS است، زیرا بیشتر کاتالیزورهای واکنش WGS تجاری، برای دماهای عملیاتی بالا توسعه داده شده‌اند که برای فرآوری‌کننده‌ی سوخت وسایل نقلیه مناسب نیستند. به همین علت انتخاب کاتالیزور مناسب برای هر دو فرآیند در ATR و راکتور WGS بسیار مهم است.
- می‌توان از ProX به عنوان واحد عاری‌ساز CO به جای راکتور WGS استفاده کرد.
- ProX بهتر از WGS در موضوع مدیریت آب عمل می‌کند.
- با توجه به این حقیقت که اکسایش  $H_2$  به وسیله‌ی جذب CO متوقف می‌شود، عملکرد کاتالیزورهای مورد استفاده در ProX، وابسته به گزینش‌پذیری آن‌ها می‌باشد. اگرچه اکسایش  $H_2$  زمانی که تعداد کمی از مکان‌های فعال کاتالیزور مسدود می‌شود، به منظور غلبه بر فشار جزئی پایین CO آغاز خواهد شد. در عمل این یعنی اکسایش ترجیحی CO متناسب با کاهش غلظت آن مشکل‌تر می‌شود. در نتیجه مقدار  $CO_2$  در محصول بیشتر از مقدار آب خواهد بود.
- چالش اصلی در ProX انتخاب کاتالیزور خوب با در نظر گرفتن قیمت آن است که گزینش‌پذیری خوبی برای واکنش اکسایش CO داشته باشد.



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۹  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین‌سختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



۵- مراجع

- [1] Kamarudin, S.K., et al., "Design of a fuel processor unit for PEM fuel cell via shortcut design method", chemical Engineering journal, 104: 7-14, 2004.
- [2] Gallucci, F., "pure hydrogen production in membrane reactors", university of Twente Enschede – The Netherlands.  
[http://fcre.tnw.utwente.nl/files/MSc\\_assignment\\_Fausto](http://fcre.tnw.utwente.nl/files/MSc_assignment_Fausto)
- [3] Ouzounidon, M., "A combined methanol autothermal steam reforming and PEM fuel cell pilot plant unit experimental and simulation studies" Energy, 34: 1733-1743, 2009.
- [4] Mizsey, P., et al., "The kinetics of methanol decomposition: a part of autothermal partial oxidation to produce hydrogen for fuel cells". Applied Catalysis A:General, 213: 233-237, 2001.
- [5] <http://thermodynamik.uni-duisburg.de/mitarbeiter/siddiqi/.../th1vk3.rtf>