

مدل سازی و بررسی میزان تولید هیدروژن در راکتور کوپل حرارتی فرآیند تری ریفرمینگ متان با واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان

احسان دهقانفرد^۱، زهرا عرب ابوسعدی^۲

^۱ گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران
^۲ انجمن نخبگان و محققان جوان، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

نام نویسنده مسئول:

زهرا عرب ابوسعدی

چکیده

در این مطالعه، یک مدل هموزن یک بعدی پایا عملکرد راکتور کوپل حرارتی را برای تولید همزمان هیدروژن و بنزن در حالت همسو پیش بینی می کند. در این پیکر بندی، واکنش های تری ریفرمینگ متان به عنوان تامین کننده حرارت برای پیش برد واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان در یک راکتور پلاگ بستر ثابت به روش کوپل بهبود یافته با یکدیگر کوپل شده اند، در ضمن جهت مطالعه تاثیر کوپل حرارتی بروی فرآیند تری ریفرمینگ متان نتایج یک راکتور تری ریفرمینگ متان بهینه شده نیز با نتایج این مدل سازی مقایسه شده است. نتایج این مدل سازی، میزان تبدیل متان، بازده تولید هیدروژن و نسبت H_2/CO در سمت گرماده راکتور به ترتیب ۹۱/۱٪، ۱/۸۲ و ۲/۱ و میزان تبدیل سیکلو هگزان را ۹۸/۶٪ در بخش گرماگیر راکتور نشان می دهد. علاوه بر این، به منظور یافتن دمای مناسب تر خوراک ورودی به هر دو بخش راکتور، تغییرات دماهای مختلف خوراک در طول راکتور نیز مورد مطالعه قرار گرفته است.

واژگان کلیدی: واکنش تری ریفرمینگ متان، مدل سازی راکتور بستر ثابت، راکتور کوپل شده حرارتی، واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان.

مقدمه

۱-۱- فرآیند تری ریفرمینگ متان

فرآیند تری ریفرمینگ متان^۱ در واقع ترکیبی از واکنش های گرماگیر و گرماده ریفرمینگ دی اکسید کربن^۲، ریفرمینگ بخار^۳ و اکسیداسیون کامل متان^۴ است که به منظور تولید مستقیم گاز سنتز با نسبت مطلوب هیدروژن به مونو اکسید کربن از گاز طبیعی در یک راکتور استفاده می شود. این فرآیند جدید توسط سانگ^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ برای اولین بار پیشنهاد شد [۱۲] در این فرآیند، واکنش های گرماگیر حرارت مورد نیاز خود را از واکنش گرمازا اکسیداسیون جزئی متان تأمین می کنند، گرمای این فرآیند تا حدی است که می توان از آن در راکتور های کوپل حرارتی به عنوان منبع تامین حرارت استفاده کرد. رحیم پور و همکارانش [۷] تولید گازهای سنتزی و هیدروژن را با استفاده از کوپل فرآیند تری ریفرمینگ متان با واکنش گرماگیر هیدروژن زدایی از اتیل بنزن در یک راکتور کوپل حرارتی مدل سازی کردند.

۲-۱- راکتورهای کوپل حرارتی

امروزه تکنولوژی یکپارچه سازی فرآیند (PI) یکی از روش های قابل توجهی در مهندسی شیمی است که این تکنولوژی برای ترکیب چند فرآیند به منظور کاهش مصرف انرژی و مواد و هزینه ها و کاهش تولید گازهای گلخانه ای زیست محیطی و همچنین افزایش بازده مطرح شده است [4]. ایده استفاده از راکتور های چند منظوره^۶ به عنوان روشی جدید یکی از نتایج این تجزیه و تحلیل ها بود. راکتورهای چند منظوره به دسته ای از راکتورها اطلاق می شود چندین فرآیند و یا واکنش با هم در یک راکتور انجام می شوند. بهترین نمونه ی استفاده از راکتور های چند منظوره کوپل دو واکنش های گرماگیر و گرمازا است. کوپلینگ حرارتی بین واکنش گرماده و گرماگیر را می توان به طور گسترده به سه گروه طبقه بندی کرد [9]: کوپلینگ مستقیم^۸، کوپلینگ احیا کننده^۹، کوپل بهبود یافته^{۱۰}.

۱-۳- واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان

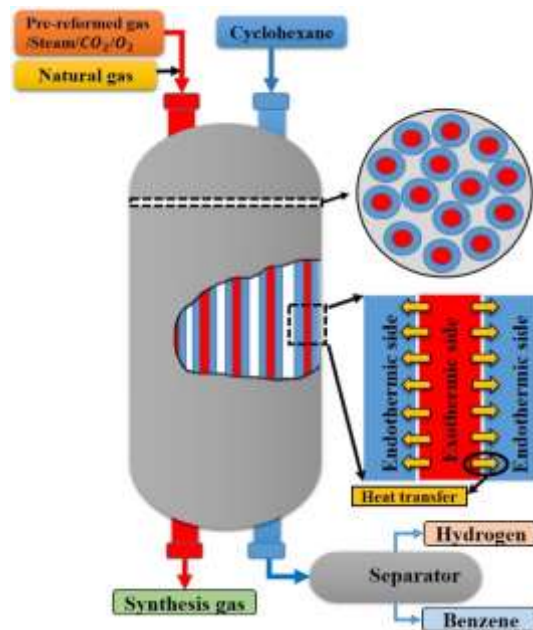
واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان به بنزن یک واکنش گرماگیر است و برای پیش بردش نیاز به منبع تامین کننده حرارت دارد که با توجه به تحقیقات صورت گرفته دمای بهینه واکنش در محدوده و رنج دمایی ۴۲۳-۵۲۰ کلوین و فشار کل راکتور در ۱/۰۱۳ بار تعیین شده است [1]. همچنین کاتالیزور استفاده شده برای واکنش هیدروژن زدایی سیکلو هگزان Pt/Al₂O₃ می باشد [1]. از جمله کارهایی که در زمینه کوپل این فرآیند با واکنش های گرماده صورت گرفته است، می توان به کار خادمی و همکارانش [۶] اشاره کرد که کوپل دو واکنش سنتز دی متیل اتر و واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان را در راکتور کوپل حرارتی بهینه سازی کردند.

۲- شرح فرآیند

همانطور که در شکل (۱) دیده می شود، فرآیند تری ریفرمینگ متان با واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان در یک راکتور کوپل حرارتی بهبود یافته به منظور تولید گاز سنتزی و هیدروژن کوپل شده اند. این راکتور از ۲۰۰ لوله ی متحدالمرکز تشکیل شده است که در لوله میانی واکنش تری ریفرمینگ متان بر روی کاتالیستی بر پایه نیکل و در پوسته واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان روی کاتالیست Pt/Al₂O₃ انجام می گیرند. لازم به ذکر است که در هر دو بخش راکتور کوپل شده بستر کاتالیست به صورت بستر ثابت می باشد. گرمای مورد نیاز این واکنش گرماگیر و گرمای تولید شده توسط واکنش گرمازا از طریق دیواره ی لوله ها انتقال می یابد. دمای خوراک بخش گرمازا راکتور با دمای ۱۱۰۰ کلوین و فشار ۲۰ بار و خوراک بخش گرماگیر آن با دمای ۵۲۰ کلوین و فشار ۱ بار وارد راکتور کوپل حرارتی می شوند. گرمای حاصل از فرآیند تری ریفرمینگ متان باعث پیش برد واکنش گرماگیر هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان می شود، پس در این روش ما نیازی به سیستم های گرمایش و خنک کننده برای پیشبرد فرایندها نداریم، بنابراین مصرف انرژی و انتشار گازهای گلخانه ای تا حدودی

1 - Tri – reforming of methane
2 - Dry reforming of methane
3 - Steam reforming of methane
4 - Complete oxidation of methane
5 - Song
6 - Process integration
7 - Multi-functional reactors
8 - Direct coupling
9 - Regenerative coupling
10 - Recuperative coupling

کاهش می یابد. در بخش گرماده این راکتور گاز طبیعی با نسبت مناسب بخار، دی اکسید کربن و اکسیژن مخلوط می شود و وارد قسمت انجام فرآیند تری ریفرمینگ متان در راکتور که با ذرات کاتالیزورهایی $NiO-Mg/Ce-ZrO_2/Al_2O_3$ پر شده است، می شود. کاتالیست $NiO-Mg/Ce-ZrO_2/Al_2O_3$ تشکیل کک بروی دیوار راکتور و سطح کاتالیزورها را کاهش می دهد. اندازه ذرات این کاتالیزور همانند ریفرمینگ بخار معمولی است. پارامترهای ورودی برای راکتور تری ریفرمینگ متان توسط عرب ابوسعدی و همکارانش [2] در سال ۲۰۱۱ بهینه سازی شد که کسر مولی اجزا ورودی، پارامترها عملیاتی و دیگر شرایط شبیه سازی در نظر گرفته شده برای بخش تری ریفرمینگ راکتور در جدول (۱) ذکر شده است. برای بخش گرماگیر راکتور هم شرایط عملیاتی و کسر مولی اجزا ورودی برای واکنش هیدروژن زدایی سیکلوهگزان به بنزن در جدول (۲) ارائه شده است. مشخصات راکتور کوپل حرارتی مدلسازی شده در این مقاله در جدول (۳) آورده شده است.

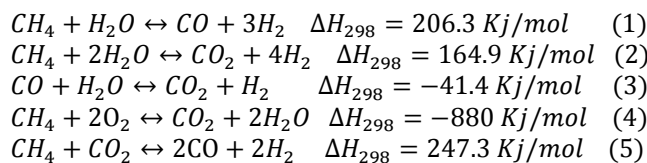


شکل ۱: شماتیکی از راکتور کوپل حرارتی تو فرآیند تری ریفرمینگ متان و هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان

۳- واکنش ها و معادلات سرعت

۳-۱- فرآیند تری ریفرمینگ متان

فرآیند تری ریفرمینگ متان در واقع ترکیبی از سه واکنش اصلی کاتالیستی ریفرمینگ گاز طبیعی است. واکنش هایی چون ریفرمینگ متان با بخار آب (واکنش های (۱) و (۲))، ریفرمینگ متان با دی اکسید کربن (واکنش (۵)) و اکسیداسیون متان (واکنش های (۳)) در یک راکتور واحد که عبارتند از [2]:



جدول ۱: کسر مولی اجزا ورودی و پارامترها عملیاتی بهینه سازی شده برای راکتور تری ریفرمینگ متان توسط عرب ابوسعدی و همکارانش [2]

اجزا واکنش	کسر مولی اجزا (% mol)
CO_2	۲۴/۸۱
CO	۰/۰۱
H_2	۱/۵۳

CH_4	۱۸/۷
O_2	۸/۷۸
H_2O	۴۶/۱۸
N_2	۰/۰۱
پارامترها	مقدار
شدت جریان کلی خوراک (کیلو مول بر ساعت)	۲۸۱۱۵/۴
فشار (بار)	۲۰
دما (کلوین)	۱۱۰۰
حجم کلی کاتالیست (متر مکعب)	۲۷/۸
طول راکتور (متر)	۲
قطر ذره (میلیمتر)	۱۶ × ۱۹
تخلخل بستر	۰/۴

جدول ۲: شرایط عملیاتی برای واکنش هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان [۶]

پارامتر	مقدار
کسر مولی	
C_6H_{12}	۰/۱
C_6H_6	۰
H_2	۰
Ar	۰/۹
دما (کلوین)	۵۲۰
فشار (بار)	۱/۰۱۳
تخلخل بستر	۰/۳۹
قطر ذرات کاتالیست (متر)	$3/55 \times 10^{-3}$

جدول ۳: ابعاد راکتور و دبی کوپل انجام شده

پارامتر	مقدار
شدت جریان کلی خوراک ورودی به قسمت Shell (کیلو مول بر ساعت)	54
طول راکتور (متر)	۱/۴
قطر داخلی Tube (متر)	۰/۱۴۱۴
قطر خارجی Tube (متر)	۰/۱۵۱
قطر داخلی Shell (متر)	۰/۱۸۷۷

برای توصیف فرآیند تری ریفرمینگ متان واکنش های (۱)، (۲) و نیز اکسیداسیون کامل متان (واکنش (۴)) در نظر گرفته شده است. در میان واکنشهای تری ریفرمینگ متان، واکنش ریفرمینگ خشک متان (واکنش (۵)) یک واکنش مستقل است که می توان آن را از واکنش (۱) منهای واکنش (۳) بدست آورد. از این رو، در نظر گرفتن مدل سنتیکی برای واکنش های (۱) و (۳) کافی است و نیازی به در نظر گرفتن مدل سنتیکی برای واکنش ریفرمینگ متان با دی اکسید کربن (واکنش (۵)) نیست. در واقع واکنش (۳)، واکنش جابجایی آب - گاز

(WGSR)^{۱۱} نامیده می شود که در طول راکتور تری ریفرمینگ متان رخ می دهد و نقش تاثیر گذار و به سزایی را در این فرآیند بازی می کند. مدل سنتیکی ژبو و فرومنت^{۱۲} [5] برای واکنش های (۱)، (۲) و (۳) و مدل سنتیکی تریم و لام^{۱۳} [۱۳] برای واکنش احتراق متان (۴) استفاده شده است که به شرح زیر است:

$$R_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_I} \right) \times \frac{1}{\phi^2} \quad (6)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{II}} \right) \times \frac{1}{\phi^2} \quad (7)$$

$$R_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{III}} \right) \times \frac{1}{\phi^2} \quad (8)$$

$$R_4 = \frac{k_{4a} p_{CH_4} p_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^c p_{CH_4} + K_{O_2}^c p_{O_2})^2} + \frac{k_{4b} p_{CH_4} p_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^c p_{CH_4} + K_{O_2}^c p_{O_2})} \quad (9)$$

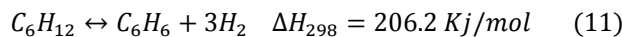
$$\phi = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (10)$$

که در معادلات فوق K ، k_{4a} و k_{4b} به ترتیب ثابت تعادلی واکنش، اولین ثابت سرعت واکنش برای واکنش چهارم و دومین ثابت سرعت واکنش برای واکنش چهارم هستند. جدول (۴) ثابت تعادل واکنش و پارامترهای آربینوس را نشان می دهد. پارامترهای ونت هوف^{۱۴} برای جذب سطحی اجزا در جدول (۵) ذکر شده است. فاکتورهای تأثیر، برای محاسبه ی محدوده ی انتقال درون ذره ای استفاده می شوند و برابر هستند با [3].

$$\eta_1 = 0/07 \quad , \eta_2 = 0/06 \quad , \eta_3 = 0/7 \quad , \eta_4 = 0/05$$

۲-۳- واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان

واکنش هیدروژن زدایی سیکلو هگزان به شرح زیر است :



و معادله سرعت حاکم بر آن عبارتست از [۶] :

$$r_C = \frac{-k(K_P P_C / P_{H_2}^3 - P_B)}{1 + (K_B K_P P_C / P_{H_2}^3)} \quad (12)$$

که در آن k ، K_B ، P_i و K_P به ترتیب ثابت سرعت واکنش، ثابت تعادلی جذب برای بنزن، فشار جزئی بر حسب پاسکال و ثابت تعادلی واکنش هستند، که مقادیر آنها در جدول (۶) ارائه شده است.

جدول ۴: ثابت های تعادلی و پارامترهای سینتیکی آربینوس برای واکنش های تری ریفرمینگ متان [2]

Reaction, j	Equilibrium constant, K_j	k_{oj} (mol/(kgcat s))	E_j (Jol)
1	$K_I = \exp\left(\frac{-26830}{T_s} + 30.114\right)$ (bar ²)	0.5 bar ¹⁵ ۱۰×۱/۱۷	240100
2	$K_{II} = K_I \cdot K_{III}$ (bar ²)	0.5 bar ¹⁴ ۱۰×۲/۸۳	243900
3	$K_{III} = \exp\left(\frac{4400}{T_s} - 4.036\right)$	1 bar ⁻⁵ ۱۰×۵/۴۳	67130

¹¹ - Water-gas shift reaction

¹² - Xu & Froment

¹³ - Trim & Lam

¹⁴ - Van't Hoff

4	$2 \text{ bar}^{-5} \times 10^8 / 11$	86000
	$^{-2} \text{ bar}^{-5} \times 10^6 / 82$	86000

$$k_j = k_{oj} \times \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right)$$

جدول ۵: پارامترهای ونت هوف [2]

Components	$K_{oi} \text{ (bar}^{-1}\text{)}$	$H_i \text{ (J/mol)}\Delta$	$K_{oi}^C \text{ (bar}^{-1}\text{)}$	$H_i^C \text{ (J/mol)}\Delta$
CH ₄	$^{-4} 10^6 / 65$	-38280		
CO	$^{-5} 10^8 / 23$	-70650		
H ₂	$^{-9} 10^8 / 126$	-82900		
H ₂ O	$\text{bar}^{-5} 10^8 / 77$	88680		
CH ₄ (combustion)			$^{-1} 10^8 / 26$	-27300
O ₂ (combustion)			$^{-7} 10^8 / 26$	-92800

$$K_i = K_{oi} \times \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right)$$

$$K_i^C = k_{oi}^C \times \exp\left(\frac{-\Delta H_i^C}{RT}\right)$$

۴- مدل سازی ریاضی

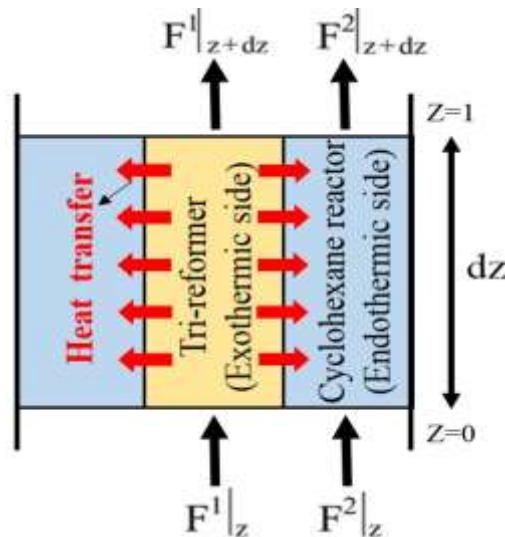
مدل یک بعدی هموزن یک مدل معمولی برای راکتور کاتالیزوری با مقاومت های انتقال حرارت و جرم است که جهت مدل سازی این راکتور به منظور تعیین توزیع غلظت و درجه حرارت در داخل آن در نظر گرفته شده است. برای مدل سازی ریاضی این راکتور حرارتی باید فرضیاتی را در نظر گرفت که در زیر ارائه شده است:

- عملکرد هر دو بخش از راکتور در حالت پایا فرض شده است.
- مخلوط گاز یک گاز ایده آل در هر دو بخش راکتور کاتالیستی فرض شده است پس قانون گازهای ایده آل برای فاز گاز صادق است.
- تغییرات شعاعی در هر دو بستر ناچیز و از آن صرف نظر شده است. (مدل یک بعدی).
- با توجه به سرعت بالای گاز، نفوذ محوری جرم و حرارت در هر دو بخش ناچیز می باشد.
- تخلخل بستر در جهت های محوری و شعاعی راکتور ثابت است.
- مدل جریان گاز درون راکتورها به شکل جریان پلاگ (پییستونی) برای هر دو بخش گرماگیر و گرمازا راکتور فرض شده است.
- از اتلاف حرارت به محیط صرف نظر شده است.
- واکنش های شیمیایی در حال انجام در هر دو بخش راکتور به صورت هموزن در نظر گرفته شده است.
- برای محاسبه افت فشار در طول راکتور از معادله ارگون استفاده شده است.

جدول ۶: ثابت های واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان [۶]

$k = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$	A	B(K)
K	$\text{mol m}^3 \text{Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad 0.221$	-4270
K _B	$\text{Pa}^{-1} \quad 10^{-10} \times 2.03$	6270
K _P	$\text{Pa}^3 \quad 10^3 \times 4.89$	3190

به منظور به دست آوردن معادلات موازنه جرم و انرژی، یک المان دیفرانسیلی به ضخامت dz در امتداد جهت محوری داخل راکتور در نظر گرفته شده که در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲: المان دیفرانسیلی به ضخامت dz در امتداد جهت محوری راکتور

با توجه به المان دیفرانسیلی و فرضیات، موازنه های جرم، انرژی و فشار برای این مدل سازی عبارتند از :

▪ معادله موازنه جرم :

$$-\frac{F_t}{Ac} \frac{d(y_i)}{dz} + ((r_i)\rho_b \alpha) = 0 \quad (13)$$

که در آن α ، Ac ، ρ_b ، r_i و y_i به ترتیب سرعت واکنش جزء i ، دانسیته بستر کاتالیست، مساحت سطح مقطع، ضریب اکتیویته کاتالیست و کسر مولی جزء i در داخل راکتور هستند.

▪ معادله موازنه انرژی:

$$-\frac{F_t}{Ac} C_p \frac{dT}{dz} \pm \frac{\pi D_j}{Ac} U_{1-2} (T_1^g - T_2^g) + ((\sum_{i=1}^{i=n} r_i (-\Delta H_{ri})) \rho_b \alpha) = 0 \quad (14)$$

که در آن T ، ΔH_i و U_{1-2} به ترتیب دما، گرمای حاصل از واکنش ها و ضریب انتقال حرارت بین فاز گاز و دیواره راکتور هستند.

▪ معادله افت فشار در طول راکتور:

$$\frac{dp}{dz} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu u_g}{\varepsilon^3 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) u_g^2 \rho}{\varepsilon^3 d_p} \quad (15)$$

که در آن dP گرادیان فشار، d_p قطر ذرات کاتالیزور، u_g سرعت گاز، μ و ρ به ترتیب ویسکوزیته و چگالی سیال هستند. این معادله به عنوان معادله ارگون^{۱۵} نامیده می شود، معمولاً برای محاسبه افت فشار در میان کاتالیزورهای بستر ثابت مورد استفاده قرار می گیرد [8].

۴-۱- شرایط مرزی

با توجه به پایا بودن سیستم شرایط اولیه ای در زمان $t=0$ برای این مدل سازی نداریم و بدلیل اینکه معادلات جرم، انرژی و افت فشار در این شبیه سازی مرتبه اول هستند پس فقط به یک شرایط مرزی برای هر کدام از آنها نیاز داریم. در ورودی راکتور دمای ورودی و ترکیبات گاز ورودی مشخص هستند. بنابراین از شرایط مرزی زیر استفاده شده است:

$$z = 0 \quad y_{i,g} = y_{i,g0} \quad T = T_{in} \quad P = P_{in} \quad (16)$$

۴-۲- معادلات کمکی

جهت برآورد خواص فیزیکی و شیمیایی اجزا، تخمین انتقال حرارت و ضریب کلی انتقال حرارت بین بخش های پوسته و لوله راکتور به منظور تکمیل مدل سازی می بایست از یک سری روابط کمکی برای محاسبه گرمایی ویژه، ویسکوزیته گازها، ضرایب انتقال جرم و انتقال حرارت و ... استفاده شود، این معادلات کمکی در جدول (۷) آورده شده اند.

۴-۳- محاسبه بازده و درصد تبدیل

به منظور محاسبه بازده تولید هیدروژن و میزان درصد تبدیل متان در راکتور تری ریفرمینگ متان از معادله های (۱۷) و (۱۸) و همچنین برای محاسبه بازده تولید هیدروژن و میزان درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتور هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان از معادله های (۱۹) و (۲۰) استفاده شده است.

جدول ۷- معادلات کمکی بکار رفته در این مدل سازی

منابع	پارامتر	معادله
		$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$
[8]	ظرفیت گرمایی هر جزء	
[16]	ظرفیت گرمایی مخلوط	$C_{p,mix} = \sum_{i=1}^n y_i \times C_{p,i}$
[14]	ویسکوزیته گاز	$\mu = \frac{C_1 T C_2}{1 + \frac{C_3}{T} + \frac{C_4}{T^2}}$
[15]		
[17]	ویسکوزیته مخلوط گازها	$\mu_m = \frac{\sum y_i \times \mu_i \times M_{w,i}^{0.5}}{\sum y_i \times M_{w,i}^{0.5}}$
[8]		
[10]	ضریب انتقال حرارت بین دو فاز گاز و دیواره راکتور	$\frac{h}{C_p \rho \mu} \left(\frac{C_p \mu}{K}\right)^{2/3} = \frac{0.458}{\epsilon_B} \left(\frac{\mu}{\rho u d_p}\right)^{0.407}$
[11]		
[14]	ضریب کلی انتقال حرارت	$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{A_i \ln(D_o/D_i)}{2\pi L K_w} + \frac{A_i}{A_i h_i}$
[18]		

$$\text{Hydrogen yield (in tube)} = \frac{H_{2,out} - H_{2,in}}{CH_{4,in}} \quad (17)$$

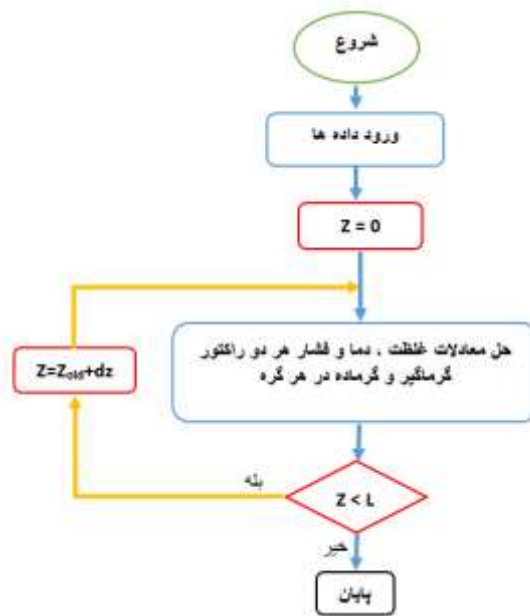
$$\text{Methane conversion} = \frac{CH_{4,in} - CH_{4,out}}{CH_{4,in}} \quad (18)$$

$$\text{Hydrogen yield (in shell)} = \frac{H_{2,out} - H_{2,in}}{C_6H_{12,in}} \quad (19)$$

$$C_6H_{12} \text{ conversion} = \frac{C_6H_{12,in} - C_6H_{12,out}}{C_6H_{12,in}} \quad (20)$$

۴-۴- حل عددی

حل معادلات در حالت پایدار به روش رانگ کوتا انجام شده و برای حل این معادلات، راکتور به ۱۰۰ قسمت تقسیم شده است. این مدل از یک مجموعه معادلات دیفرانسیلی معمولی تشکیل شده که به قوانین بقای جرم و انرژی وابسته است. الگوریتم حل راکتور کوپل حرارتی در شکل (۳) ارائه شده است.



شکل ۳: الگوریتم حل راکتور کوپل حرارتی

۵- اعتبار سنجی مدل

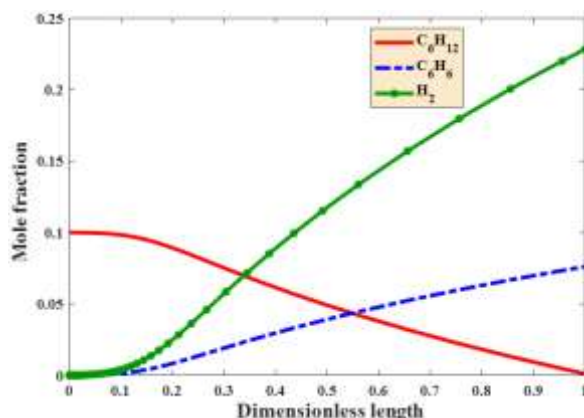
به منظور اعتبار سنجی مدل ابتدا داده های بدست آمده از مدلسازی راکتور تری ریفرمینگ متان قبل از بکار گیری در راکتور کوپل حرارتی در این تحقیق با داده های بدست آمده از مدل سازی و بهینه سازی فرآیند تری ریفرمینگ متان که توسط عرب ابو سعدی و همکارانش [۲] صورت گرفته است، مقایسه شده که در جدول (۸) ارائه گردیده است.

۶- نتایج و بحث

در این قسمت ابتدا به بررسی نتایج حاصل از مدل سازی راکتور هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان پرداخته و سپس نتایج حاصل از بخش گرماده این راکتور کوپل حرارتی را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۶-۱- نتایج بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی

سیکلو هگزان به عنوان خوراک وارد بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی می شود و طی یک واکنش گرماگیر هیدروژن و بنزن به عنوان محصولات واکنش از راکتور خارج می شوند. کسر مولی سه ماده سیکلوهگزان، هیدروژن و بنزن را در شکل (۴) مشاهده می کنید. کسر مولی سیکلوهگزان به عنوان ماده اولیه در طول راکتور کاهش می یابد و با توجه به معادله سینتیکی واکنش با کاهش کسر مولی سیکلوهگزان در طول راکتور، کسر مولی هیدروژن و بنزن نسبت به ضرایب استوکیومتری معادله سینتیکی واکنش در طول راکتور افزایش می یابند و این نتایج نشان دهنده این است که کوپل انجام شده برای تولید محصولات این راکتور مناسب بوده است.



شکل ۴: کسر مولی اجزاء در بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی (واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان)

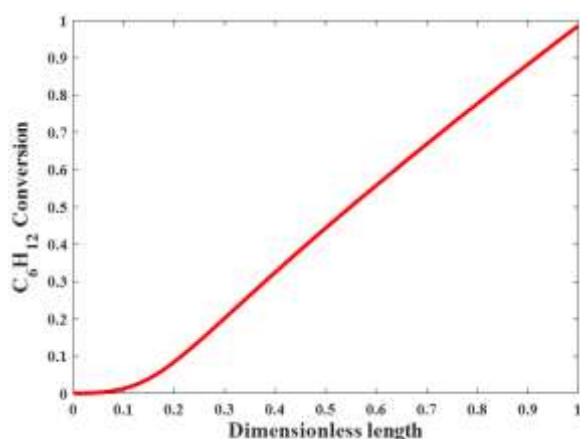
با توجه به تعریف بازده تولید هیدروژن و میزان تبدیل سیکلو هگزان و رسم این دو تعاریف در شکل‌های (۵) و (۶)، میزان تبدیل سیکلو هگزان و بازده تولید هیدروژن به ترتیب ۹۸/۶ و ۲/۹۵ درصد بدست آمد. پروفایل دمایی بخش گرماگیر راکتور را می‌توان در شکل (۷) مشاهده نمود، با توجه به این شکل می‌توان متوجه بالاتر بودن دمای راکتور و در نتیجه افزایش در تولید هیدروژن شد.

جدول ۸- مقایسه بین نتایج حاصل از مدل سازی راکتور تری ریفرمینگ متان

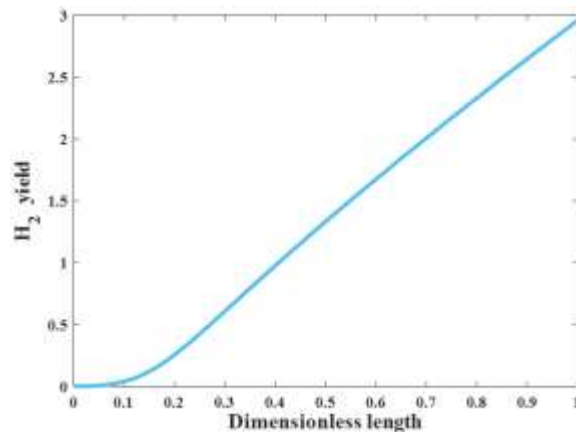
پارامترها	نتایج مدلسازی راکتور تری ریفرمینگ متان بهینه شده [2]	نتایج مدلسازی راکتور تری ریفرمینگ متان در این تحقیق	درصد خطای نسبی
درصد تبدیل متان	۹۹,۶	۹۸,۲	۱,۴۲
کسر مولی اجزا (درصد مولی)			
CO_2	18/18	17/15	5/6
CO	17/54	16/6	5/3
H_2	22/13	28/27	27/7
CH_4	0/06	0/27	77/7
H_2O	40/37	37/72	6/6

= درصد خطای نسبی

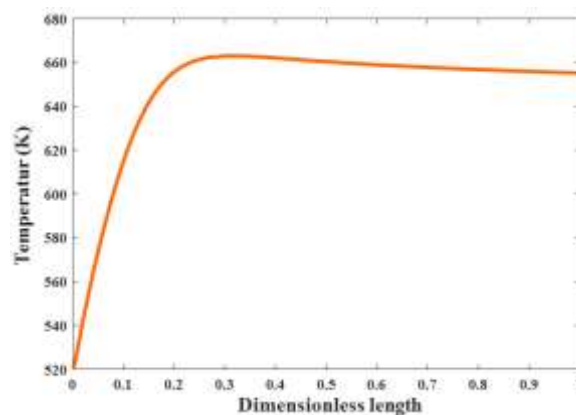
$\times 100$ (نتایج مدلسازی راکتور تری ریفرمینگ متان در این کار) / (نتایج مدلسازی راکتور تری ریفرمینگ متان بهینه شده - نتایج مدلسازی راکتور تری ریفرمینگ متان در این کار)



شکل ۵: مقایسه میزان تبدیل سیکلو هگزان در بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی



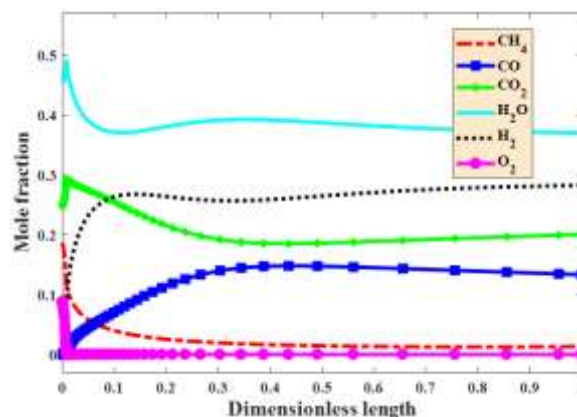
شکل ۶: مقایسه بازده تولید هیدروژن در بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی



شکل ۷: مقایسه دما در بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی

۲-۶- نتایج بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی

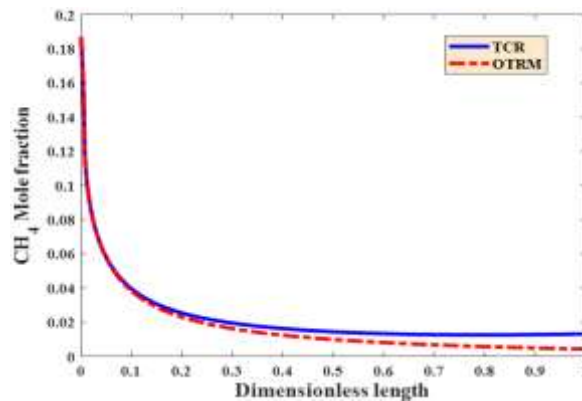
در این قسمت نتایج حاصل از بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی که فرآیند تری ریفرمینگ متان در آن صورت می گیرد مورد بررسی قرار گرفته است.



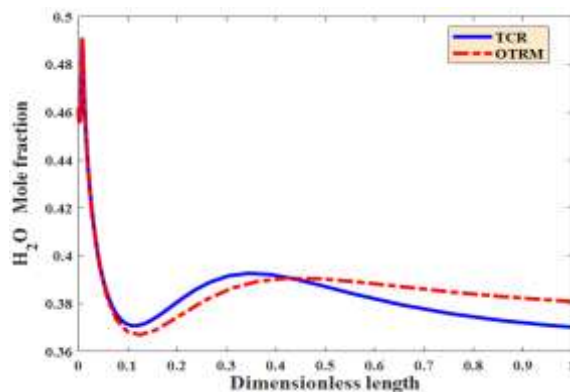
شکل ۸: کسر مولی اجزاء در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی (فرآیند تری ریفرمینگ متان)

شکل (۸) کسر مولی اجزاء بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی را نشان می دهد، همانطور که از این شکل مشخص است کسر مولی متان در ابتدای راکتور کاهش شدیدی داشته و اکسیژن به علت انجام واکنش احتراق متان در ابتدای راکتور بطور کامل مصرف می شود و همزمان کسر مولی آب و دی اکسید کربن نیز افزایش می یابد. گرمای حاصل از این واکنش باعث پیشبرد واکنش های گرماگیر ریفرمینگ متان در طول راکتور خواهد شد و همانطور که می بینید کسر مولی مونواکسید کربن و هیدروژن به علت پیشرفت این واکنش های گرماگیر افزایش یافته است. پس می توان نتیجه گرفت که واکنش اکسیداسیون متان در ابتدای راکتور کنترل کننده شرایط است و وقتی که این

واکنش به حالت تعادل رسید، واکنش های گرماگیر ریفرمینگ متان کنترل کننده شرایط در طول راکتور هستند. دمای بالا و نسبت بالای بخار به کربن در خوراک ورودی به بخش تری ریفرمینگ متان راکتور از عوامل اصلی تشکیل کک بروی سطح کاتالیزورها و دیواره راکتور هستند که بازده راکتور را تحت تاثیر قرار خواهند داد. با انتخاب درست کاتالیزور می توان تا حدودی از شکل گیری کک بروی سطح کاتالیزورها و دیواره راکتور جلوگیری کرد. برای درک بهتر اثر کوپل حرارتی بر تولید و مصرف مواد موجود در راکتور تری ریفرمینگ متان به مقایسه رفتار تک تک اجزا می پردازیم. شکل های (۹) تا (۱۳) بترتیب کسر مولی تمام اجزا موجود در راکتور تری ریفرمینگ متان را نشان می دهند، در ضمن در این شکلها، نتایج بدست آمده با نتایج یک راکتور تری ریفرمینگ متان بهینه شده (OTRM)^{۱۶} که توسط عرب ابوسعدی و همکارانش [۲] صورت پذیرفته، مقایسه شده است. با توجه به این شکلها و مقایسه صورت گرفته می توان دریافت که این کوپلینگ باعث کاهش تولید محصولات فرآیند تری ریفرمینگ متان (TRM)^{۱۷} می شود. کسر مولی متان در شکل (۹) تا نیمه اول طول راکتور به علت انجام واکنش گرماده اکسیداسیون متان و بلافاصله پس از آن واکنش های گرماگیر ریفرمینگ متان به سرعت کاهش می یابد ولی در نیمه دوم راکتور این میزان کاهش را نخواهیم داشت. با توجه به شکل میزان کسر مولی متان در خروجی راکتور OTRM بسیار کمتر از میزان آن در راکتور کوپل حرارتی (TCR)^{۱۸} است و دلیل آن دمای بیشتر راکتور OTRM نسبت به TCR است چون راکتور کوپل حرارتی مقداری از دمای خود را از طریق دیواره برای پیش برد واکنش گرماگیر هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان از دست می دهد و به همین خاطر واکنش های گرماگیر ریفرمینگ متان در راکتور OTRM بیشتر صورت می پذیرد و کسر مولی متان هم بیشتر کاهش می یابد.



شکل ۹: مقایسه کسر مولی متان در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی



شکل ۱۰: مقایسه کسر مولی آب در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی

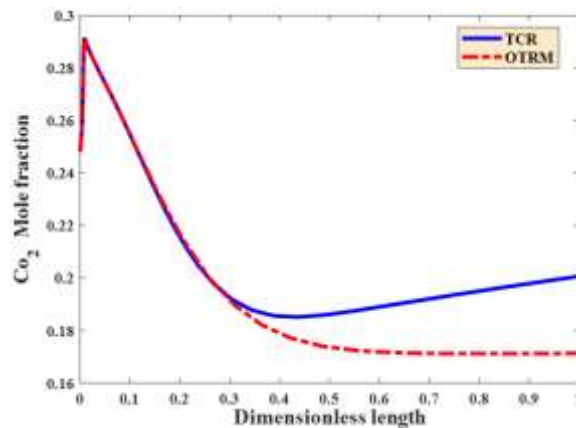
شکل (۱۰) کسر مولی آب را در طول راکتور نشان می دهد. با توجه به این شکل می توان دریافت در ابتدای طول راکتور یک افزایش شدید و سپس یک کاهش شدید در کسر مولی آب بوجود آمده است، علت افزایش، انجام واکنش احتراق در ابتدای راکتور و علت کاهش را می توان به علت پیشرفت آبی واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب دانست. کسر مولی آب در خروجی TCR بسیار کمتر از راکتور OTRM است. چون دما در نیمه دوم راکتور کوپل حرارتی کمتر از راکتور OTRM است پس شرایط برای انجام واکنش گرماده ای چون واکنش جابجایی آب-گاز (WGSR) در TCR نسبت به راکتور OTRM مناسب تر است، پس با انجام این واکنش میزان کسر مولی آب در نیمه

¹⁶ Optimized tri-reforming of methane

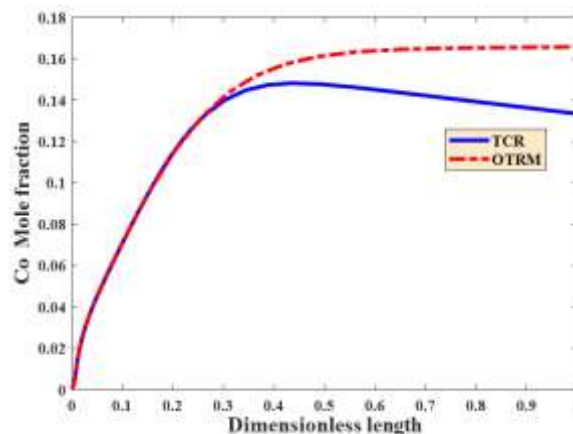
¹⁷ Tri-reforming of methane

¹⁸ Thermally coupled reactor

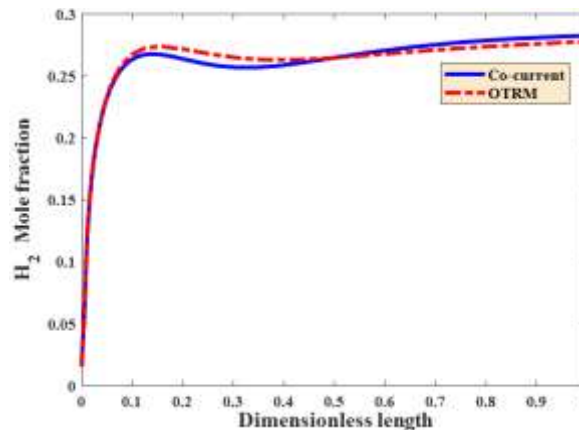
دوم TCR بیشتر کاهش می یابد. با توجه به شکل (۱۱) همان تغییرات شدید در کسر مولی آب را می توان در کسر مولی دی اکسید کربن نیز مشاهده نمود. تفاوت اصلی بین پروفایل کسر مولی آب و دی اکسید کربن در نیمه دوم طول راکتور می باشد، چرا که کسر مولی آب در نیمه دوم بصورت کاهشی بوده ولی کسر مولی دی اکسید کربن افزایشی می باشد. علت افزایش کسر مولی دی اکسید کربن نمی تواند انجام واکنش احتراق باشد چرا که اکسیژن در ابتدای طول راکتور بطور کامل مصرف شده است، پس می توان آنرا ناشی از واکنش WGSR و واکنش های جانبی دیگر دانست. کسر مولی منو اکسید کربن را در طول راکتور در شکل (۱۲) نشان داده شده است. در ابتدای طول با انجام واکنش های ریفرمینگ متان کسر مولی منو اکسید کربن افزایش یافته و سپس با انجام واکنش WGSR، واکنش های جانبی و واکنش های برگشتی ریفرمینگ متان کاهش می یابد.



شکل ۱۱: مقایسه کسر مولی دی اکسید کربن در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی



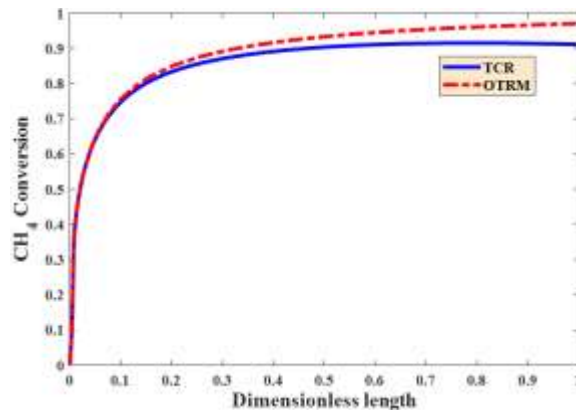
شکل ۱۲: مقایسه کسر مولی مونو اکسید کربن در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی



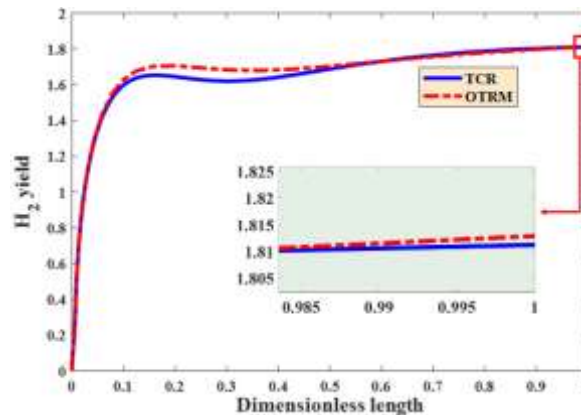
شکل ۱۳: مقایسه کسر مولی هیدروژن در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی

همانطور که در شکل (۱۳) مشاهده می کنید، افزایش شدید کسر مولی هیدروژن در ابتدای طول راکتور به علت پیشرفت واکنش های ریفرمینگ متان در ابتدای طول راکتور می باشد. با توجه به شکل میزان کسر مولی هیدروژن در خروجی TCR بیشتر از راکتور OTRM است. چون دمای نیمه انتهایی بخش گرماده TCR کمتر از راکتور OTRM است و شرایط برای انجام واکنش تاثیر گذار WGSR در آن مناسب تر است پس کسر مولی هیدروژن در TCR بیشتر است.

در شکل های (۱۴) و (۱۵) درصد تبدیل متان و میزان بازده تولید هیدروژن نشان داده شده است. همانطور که می بینید میزان تبدیل متان به دلیل انجام واکنش های اکسیداسیون متان و واکنش های گرماگیر ریفرمینگ متان در نیمه اول راکتور کوپل حرارتی به شدت افزایش می یابد و همینطور بازده هیدروژن توسط واکنش های ریفرمینگ متان در ابتدای راکتور کوپل حرارتی افزایش یافته است. در این مدلسازی میزان تبدیل متان و بازده تولید هیدروژن به ترتیب ۹۱/۱ و ۱/۸ درصد در خروجی راکتور بدست آمده است. همانطور که در شکل دیده می شود، میزان تبدیل متان در راکتور OTRM بیشتر از TCR است، چون دمای آن بیشتر است و با جای دیگری تبادل حرارتی ندارد. بازده تولید هیدروژن در ابتدای راکتور به دلیل انجام واکنش های اکسیداسیون و ریفرمینگ متان ابتدا به سرعت افزایش می یابد.

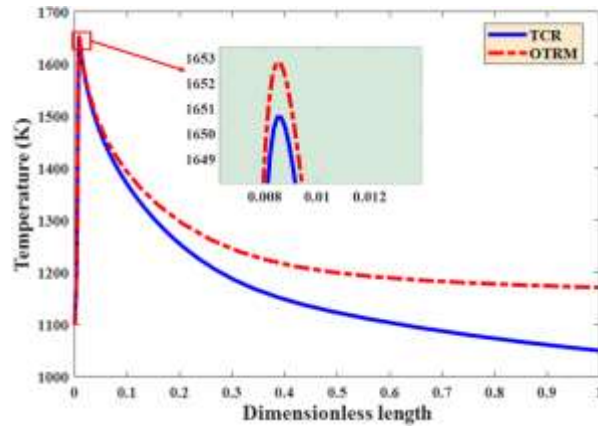


شکل ۱۴: مقایسه درصد تبدیل متان در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی



شکل ۱۵: مقایسه بازده تولید هیدروژن در بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی

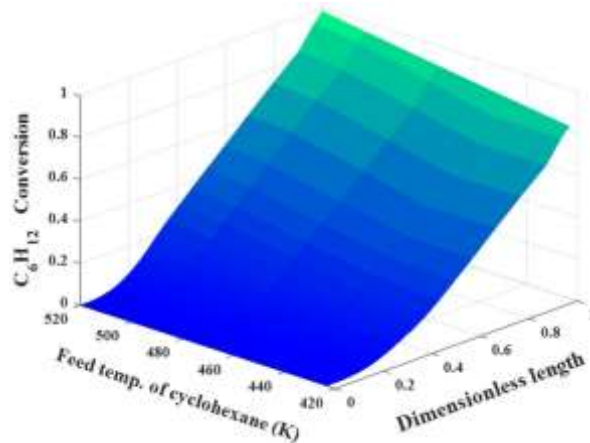
علت تمام تغییرات شدید در کسر مولی اجزاء موجود در راکتور کوپل حرارتی را می توان در پروفایل دمای راکتور تری ریفرمینگ متان که در شکل (۱۶) رسم شده است، درک نمود. پروفایل دمای راکتور تری ریفرمینگ متان یک افزایش شدید به علت واکنش گرمای احتراق متان و یک کاهش شدید به علت انجام واکنش های گرماگیر ریفرمینگ متان در طول راکتور را نشان می دهد.



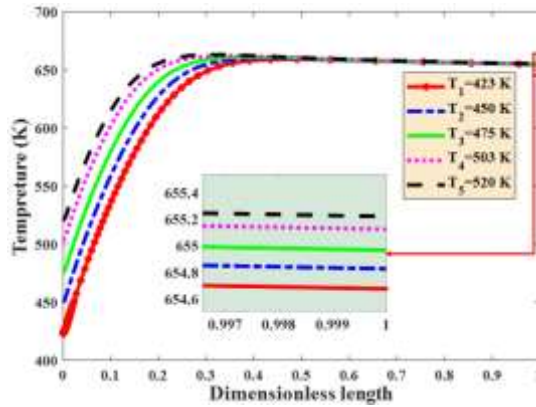
شکل ۱۶: مقایسه دمای بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی

۳-۶- انتخاب دمای مناسب خوراک بخش گرماگیر

به منظور انتخاب دمای مناسب برای بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی و با توجه به اینکه محدوده رنج دمایی واکنش هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان بین ۴۲۳ تا ۵۲۰ کلوین است، تصمیم گرفتیم که مقدار تاثیر تغییرات دمای بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی را بر میزان تبدیل سیکلو هگزان در راکتور کوپل حرارتی مورد بررسی قرار دهیم، که نتایج آن در شکل‌های (۱۷) و (۱۸) آورده شده است. با توجه به شکل (۱۷) نتیجه می‌گیریم که افزایش دما باعث افزایش تبدیل سیکلو هگزان در بخش گرماگیر راکتور می‌شود و همچنین در شکل (۱۸) دیده می‌شود که این افزایش دماها تاثیر زیادی بر روی دمای خروجی بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی ندارد، پس ما دمای ماکزیمم که ۵۲۰ کلوین است را به عنوان دمای خوراک بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی انتخاب کردیم.



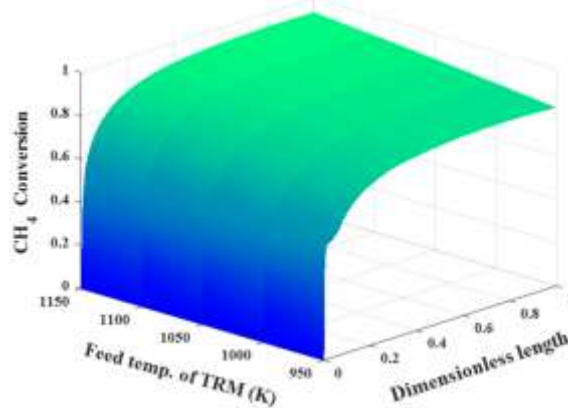
شکل ۱۷: تاثیر دماهای مختلف بر میزان تبدیل سیکلو هگزان در راکتور کوپل حرارتی



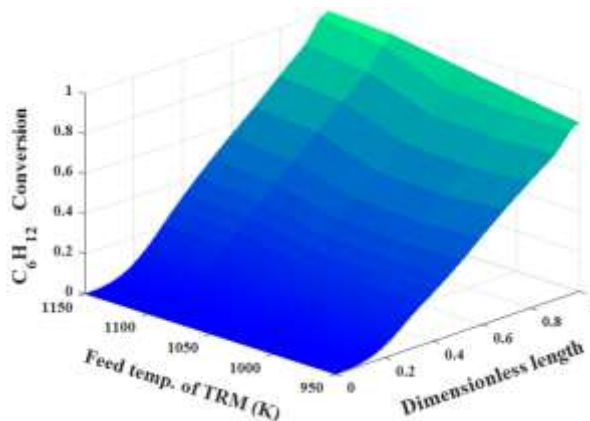
شکل ۱۸: تاثیر دماهای مختلف بروی دمای خروجی بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی

۴-۶- تاثیر تغییرات دمای خوراک بخش گرماده

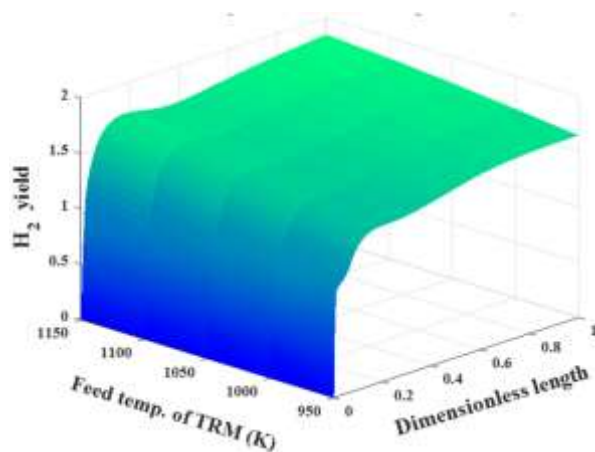
در این کار دمای بهینه ی ۱۱۰۰ کلوین را برای بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی انتخاب کردیم. با این وجود لازم دیدیم که تاثیر تغییرات دمای بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی را بر میزان تبدیل متان و سیکلو هگزان و همچنین بازده تولید هیدروژن در دو بخش این راکتور کوپل حرارتی مورد بررسی قرار دهیم. تغییرات رنج دمایی ۹۵۰ تا ۱۱۵۰ کلوین را به همین منظور انتخاب کردیم که نتایج آن در شکل های (۱۹) تا (۲۲) قابل مشاهده است. در شکل (۱۹) ما توانستیم به میزان تبدیل ۹۳/۴ درصد از متان در دمای ۱۱۵۰ کلوین دست یابیم و همچنین در شکل (۲۰) میزان تبدیل سیکلو هگزان به ۹۹/۸ درصد در دمای ۱۱۵۰ کلوین رسید. در شکل های (۲۱) و (۲۲) بازده تولید هیدروژن در دو بخش گرماده و گرماگیر راکتور کوپل حرارتی به ترتیب به ۱/۸۵ و ۳/۱۲ در دمای ۱۱۵۰ کلوین رسید.



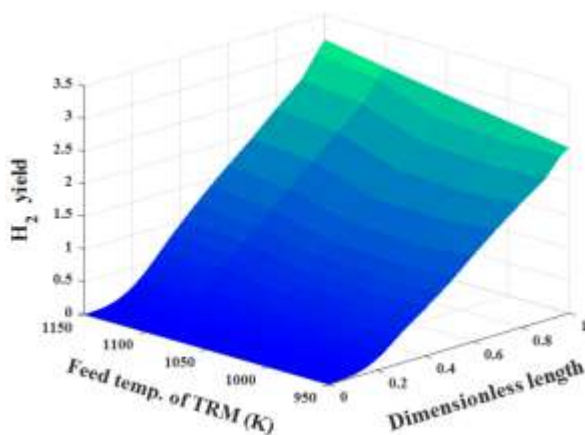
شکل ۱۹: تاثیر دماهای مختلف خوراک بخش گرماده راکتور بر میزان تبدیل متان در راکتور کوپل حرارتی



شکل ۲۰: تاثیر دماهای مختلف خوراک بخش گرماده راکتور بر میزان تبدیل سیکلو هگزان در راکتور کوپل حرارتی

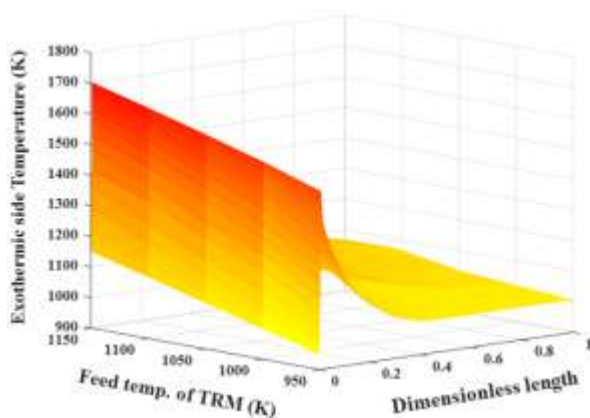


شکل ۲۱: تاثیر دماهای مختلف خوراک بخش گرماده راکتور بر بازده تولید هیدروژن بخش گرماده راکتور کوپل حرارتی

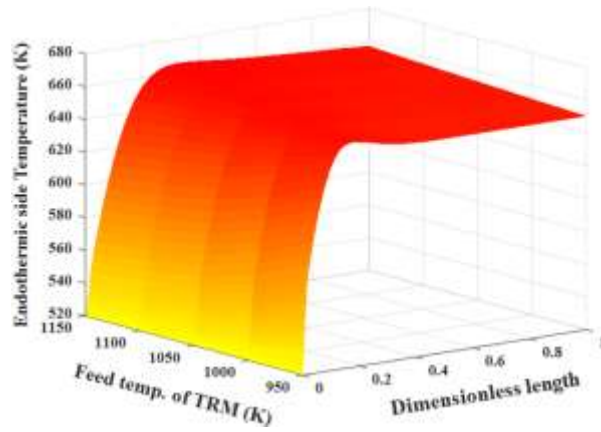


شکل ۲۲: تاثیر دماهای مختلف خوراک بخش گرماده راکتور بر بازده تولید هیدروژن بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی

شکل های (۲۳) و (۲۴) تاثیر تغییرات دمای خوراک بر پروفایل دمایی هر دو بخش گرماده و گرماگیر راکتور کوپل حرارتی را نشان می دهند.



شکل ۲۳: تاثیر دماهای مختلف خوراک ورودی فرآیند تری ریفرمینگ متان بر پروفایل دمایی بخش گرماده راکتور



شکل ۲۴: تاثیر دماهای مختلف خوراک بخش گرماده راکتور بر پروفایل دمایی بخش گرماگیر راکتور کوپل حرارتی

نتیجه گیری

در این پروژه یک راکتور کوپل حرارتی شامل دو فرآیند تری ریفرمینگ متان در بخش گرماده و فرآیند هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان در بخش گرماگیر آن مدل سازی و مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. هدف ما در این کوپلینگ بیشتر بروی تولید گازهای سنتزی و تا حدودی تولید هیدروژن متمرکز است. نتایج حاصل از این مدلسازی حاکی از امکان پذیر بودن کوپل دو فرآیند بود، بطوری که توانستیم به میزان تبدیل متان و تبدیل سیکلو هگزان به ترتیب ۹۱/۱ و ۹۸/۶ و میزان تولید هیدروژن در بخش گرماده و گرماگیر راکتور به ترتیب ۱/۸۲ و ۲/۹۶ و همچنین به نسبت H_2/CO به مقدار ۲/۱ دست یابیم که نسبتی مناسب برای سنتز متانول است. تاثیر تغییرات دمای ورودی هر دو بخش گرماده و گرماگیر را روی عملکرد کوپل حرارتی مورد بررسی قرار دادیم و به این نتیجه رسیدیم که با افزایش دمای خوراک بخش گرماده راکتور به مقدار ۱۱۵۰ کلوین می توان به میزان درصد تبدیل متان، بازده تولید هیدروژن و نسبت H_2/CO به ترتیب ۹۳/۴، ۱/۸۵ و ۲/۰۳ و همچنین به میزان درصد تبدیل سیکلو هگزان و بازده تولید هیدروژن به ترتیب ۹۹/۹ و ۳/۱۲ در بخش گرماگیر راکتور دست یافت. افزایش دمای بخش گرماگیر راکتور به میزان ۵۲۰ کلوین که فرآیند هیدروژن زدایی از سیکلو هگزان در آن رخ می دهد چندان تاثیری بر میزان تبدیل متان و بازده تولید هیدروژن در بخش گرماده راکتور ندارد ولی باعث افزایش تبدیل سیکلو هگزان و بازده تولید هیدروژن می شود، به همین دلیل ما دمای ۵۲۰ کلوین را به عنوان دمای مطلوب ورودی بخش گرماگیر راکتور انتخاب کردیم. بطور کلی کوپل مناسب واکنش های گرماده و گرماگیر در یک راکتور می تواند مزایایی از جمله: ۱- تولید محصولات متعدد از یک راکتور ۲- ذخیره سازی و صرفه جویی در انرژی ۳- افزایش تولید هیدروژن در راکتور گرماگیر ۴- حذف سیستم گرمایشی برای پیش برد واکنش گرماگیر ۵- حذف سیستم سرمایشی برای پیش برد واکنش گرمازا ۶- کاهش طول و حجم سیستم ۷- صرفه جویی در هزینه ها ۸- حذف سوخت های فسیلی و در نتیجه کاهش آلودگی محیط زیست را به همراه داشته باشد.

سپاسگزاری

کلیه ی نویسندگان سپاس و قدردانی می کنند از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت برای حمایت و پشتیبانی از این مقاله

نماد و علائم اختصاری

A_c	سطح مقطع عرضی هر تیوب (m^2)
A_i	سطح داخلی هر تیوب (m^2)
A_o	سطح خارجی هر تیوب (m^2)
C_{pg}	گرمای ویژه مخلوط گازی دز فشار ثابت ($J.mol^{-1}$)
C_t	غلظت کل ($mol.m^3$)
C_i	غلظت جزء i ($mol.m^3$)
D_i	قطر داخلی تیوب (m)
D_o	قطر خارجی تیوب (m)
d_p	قطر ذره (m)
dp	گرادیان فشار (bar)
F_t	نرخ جریان مولی کل ($mol.S^{-1}$)
F_i	نرخ جریان مولی جزء i ($mol.S^{-1}$)
h_i	ضریب انتقال حرارت جابجایی بین فاز سیال و دیواره تیوب در بخش گرماده راکتور ($W.m^{-2}K^{-1}$)
h_o	ضریب انتقال حرارت جابجایی بین فاز سیال و دیواره تیوب در بخش گرماگیر راکتور ($W.m^{-2}K^{-1}$)
k_1	ثابت سرعت واکنش برای اولین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)
k_2	ثابت سرعت واکنش برای دومین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)
k_3	ثابت سرعت واکنش برای سومین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)
k_{4a}	اولین ثابت سرعت واکنش برای چهارمین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)
k_{4b}	دومین ثابت سرعت واکنش برای چهارمین معادله سرعت ($mol.kg^{-1}.s^{-1}$)
K_w	ضریب انتقال حرارت هدایتی دیواره راکتور ($g.mol^{-1}$)

طول راکتور (m)	L
وزن مولی جزء i (g. mol^{-1})	MW_i
تعداد اجزاء استفاده شده در مدلسازی	N
فشار کل (bar)	P
فشار جزئی اجزاء واکنش (bar)	P_i
سرعت واکنش جزء i ام واکنش ($\text{mol. kg}^{-1}. \text{s}^{-1}$)	r_i
سرعت واکنش برای اولین واکنش ریفرمینگ متان با بخار ($\text{mol. kg}^{-1}. \text{s}^{-1}$)	R_1

منابع و مراجع

- [1] Abbasi ,M. Farniaei ,M. Kabiri ,S. Rahimpour ,MR. Abbasi ,S.(2015). " Performance Study of a Thermally Double Coupled Multi-Tubular Reactor by Considering the Effect of Flow Type Patterns". *Int. J. Chem. React. Eng.*
- [2] Arab Aboosadi, Z. Jahanmiri, A. Rahimpour, M.(2011). " Optimization of tri-reformer reactor to produce synthesis gas for methanol production using differential evolution (DE) method". *Appl. Energy* 8, 2691-2701
- [3] De Groote, A.M. Froment, G.F.(1996)." Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas ". *Appl. Catal. A.* 138, 245-264
- [4] Friedler, F.(2010)." Process integration, modeling and optimization for energy saving and pollution reduction". *Appl Therm Eng* ,30,2270–80
- [5] Froment ,GF.Xu ,J.(1989)." Methane steam reforming, methanation and water–gas shift: I. Intrinsic kinetics". *AIChE J*;35:88–96
- [6] Khademi, M.H. Farsi, M. Rahimpour, M.R. Jahanmiri, A.(2011)." DME synthesis and cyclohexane dehydrogenation reaction in an optimized thermally coupled reactor ". *Chemical Engineering and Processing* 50 ,113 –123
- [7] A. Mirvakili, H. Khalilpourmeymandi, M. Heravi, M.R. Rahimpour., (2017). "An environmentally friendly configuration for reduction of toxic products in a thermally coupled reactor of styrene and tri-reformer of methane", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, ; 5: 1048–1059
- [8] Perry, R.H. Green , D.W. (1999)." *Perry's chemical engineering handbook*". New York: Mc Graw Hill
- [9] Ramaswamy, RC.(2006). " Steady state and dynamic reactor models for coupling exothermic and endothermic reactions". D.Sc. dissertation.
- [10] Reid, R. C. Sherwood, T. K.; Prausnitz, J.(1977). " *The properties of gases and liquids*". 3rd ed. New York: McGraw-Hill.
- [11] Smith, J. M.(1980). " *Chemical engineering kinetics*. New York: McGraw-Hill".
- [12] Song ,C.(2001). " Tri-reforming: a new process for reducing CO2 emissions". *Chem Innovation*;31(1):6–21.
- [13] Trimm ,DL. Lam ,CW.(1980). " The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts. Kinetics and mechanism". *Chem Eng Sci*;35,1405–13.
- [14] Van Ness, H.C. Smith , J.M. Abbott , M.M.(2001). " *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamic*". 6th ed., McGraw-Hill, Boston.
- [15] Viswanath, D. S. Ghosh, T. K. Prasad, D. H. L. Dutt, N V. K. Rani, K. Y. (2007)." *Viscosity of Liquids*". Theory, Estimation, Experiment, and Data. Springer Netherlands.
- [16] Wilke, C. R. .(1949) " *Chem. Eng. Progress*"., 45, 218-224.
- [17] Yaws ,CL. (2009)." *Transport properties of chemicals and hydrocarbons: viscosity, thermal conductivity, and diffusivity of Cl to Cl organics and Ac to Zr inorganic*". William Andrew Inc.
- [18] Yaws, C. L. (1995).. " *Handbook of Thermal Conductivity*". Gulf Publishing Compan