دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی (گرایش پیشرفته)

بهینه سازی راکتور تبدیل متان توسط بخار به همراه حلقه‌ی شیمیایی احتراق

توسط:

راضیه احمدی

اساتید راهنما:

دکتر محمدرضا رحیم پور

دکتر عبدالحسین جهانمیری

اسفند ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

بهینه سازی راکتور تبدیل متان توسط بخار به همراه حلقه‌ی شیمیایی احتراق

به وسیله‌ی:

راضیه احمدی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی :

مهندسی شیمی(پیشرفته)

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته‌ی پایان نامه با درجه‌ی: عالی

دکتر محمدرضا رحیم پور، استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز (رئیس کمیته) .....

دکتر عبدالحسین جهانمیری، استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز (رئیس کمیته) .....

دکتر رضا اسلاملویان ، دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز .....

دکتر غلامرضا کریمی، دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز .....

اسفند ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

اظهارنامه

اینجانب **راضیه احمدی(۸۹۰۷۵۷)** دانشجوی رشته ی **مهندسی شیمی** گرایش **پیشرفته** دانشکده‌ی **مهندسی شیمی، نفت و گاز** اظهار می کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده‌ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته‌ام. همچنین اظهار می‌کنم که تحقیق و موضوع پایان‌نامه‌ام تکراری نیست و تعهد می‌نمایم بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آئین نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: **راضیه احمدی**

تاریخ و امضاء: ۱۳۹۱/۱۲/۱۴

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمـام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست.

تقدیم به خانواده عزیزم

سپاسگزاری

سپاس و آفرین ایزد جهان آفرین راست. آن کـه اختـران رخشـان بـه پرتـو روشـنی و پـاکی او تابنده‌اند و چرخ گردان به خواست و فرمان او پاینده. آفریننده‌ای که پرسـتیدن اوسـت سـزاوار. دهنده‌ای که خواستن جز از او نیست خوش‌گوار. هست کننده از نیستی، نیست کننـده پـس از هستی...

اینک که به لطف خداوند توانسته‌ام این پژوهش را به اتمام برسانم بر خود واجب مـی‌دانـم کـه والاترین مراتب سپاس خود را به عزیزانی کـه مـرا در ایـن راه یـاری کردنـد، اسـاتید راهنمـای بزرگوارم، **جناب آقای دکتر رحیم پور** و **جناب آقای دکتر جهانمیری** که به حـق از ایشـان درس بزرگواری و زیبا زیستن را آموختم، اساتید مشاور محتـرم **جناب آقای دکتر اسلاملویان** و **جناب آقای دکتر کریمی** که صمیمانه مرا یاری کردند، تقدیم نمایم.

چکیده

بهینه سازی راکتور تبدیل متان توسط بخار به همراه حلقه‌ی شیمیایی احتراق

به کوشش:

راضیه احمدی

فرآیند ریفورمینگ متان توسط بخار به همراه حلقه‌ی شیمیایی احتراق یک فرآیند جدید است که در آن واکنش گرماگیر ریفورمینگ متان با فرآیند گرمازای حلقه‌ی شیمیایی احتراق درون یک راکتور مبدل حرارتی کوپل انجام می‌شود. حلقه‌ی شیمیایی احتراق یک روش جدید با قابلیت گرفتن خود به خودی دی اکسید کربن می‌باشد که در آن از واکنش‌های دوره‌ای اکسید و احیای حامل اکسیژن با سوخت و هوا استفاده می‌کند. این راکتور متشکل از سه راکتور لوله‌ای هم مرکز می‌باشد. فرآیند حلقه‌ی شیمیایی احتراق درون دو راکتور درونی و بیرونی و فرآیند ریفورمینگ متان با بخار آب درون راکتور میانی انجام می‌شود.

در این تحقیق از یک مدل هتروژن تک بعدی برای شبیه سازی راکتور استفاده کرده‌ایم. علاوه بر این، شرایط عملیاتی راکتور ذکر شده توسط روش DE به منظور ماکزیمم کردن بازده تولید هیدروژن به عنوان تابع هدف، بهینه شده است.

نتایج حاصل از بهینه سازی نشان می‌دهد که بازده تولید هیدروژن به۹۹/۴ ٪ افزایش یافته است. با مقایسه داده‌های مربوط به راکتور صنعتی و راکتور کوپل حرارتی بهینه شده، می‌توان به بهبود عملکرد راکتور مخصوصاً افزایش میزان تولید هیدروژن به عنوان محصول مطلوب پی‌برد.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱-۱- هیدروژن، اهمیت و کاربرد آن ۲

۱-۲- فرآیند ریفورمینگ متان توسط بخار ۳

۱-۳- حلقه‌ی شیمیایی احتراق ۵

۱-۴- بررسی اجمالی تحقیق ۱۱

فصل دوم: مبانی نظری تحقیق

۲-۱- مدل‌های سینتیکی ۱۷

۲-۲- بررسی فرآیند ۲۰

۲-۳- کاهش فعالیت کاتالیست بواسطه‌ی پدیده‌ی Sintering ۲۱

۲-۴- کاهش فعالیت کاتالیست بواسطه‌ی پدیده‌ی Coking ۲۲

فصل سوم: مروری بر تحقیقات گذشته

۳-۱- کوپل حرارتی واکنش‌های گرماگیر و گرمازا ۲۶

۳-۲- کوپل حرارتی ریفورمینگ متان توسط بخار و حلقه‌ی شیمیایی احتراق ۲۹

فصل چهارم: روش تحقیق

۴-۱- سینتیک واکنش‌ها ۳۲

۴-۲- مدل ریاضی ۳۶

عنوان **صفحه**

۴-۳- ارزیابی صحت مدل ۴۱

۴-۴- بهینه سازی ۴۲

فصل پنجم: نتایج

۵-۱- پروفایل‌های غلظت بدست آمده..... ۵۹

۵-۲- پروفایل‌های دمای بدست آمده ۶۶

۵-۳- اثر شرایط عملیاتی بر روی بازده تولید هیدروژن ۶۹

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادها

نتیجه گیری و پیشنهادها..... ۷۸

فهرست منابع و مآخذ ۸۰

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول۱: مشخصات راکتور، خوراک ورودی و کاتالیست در فرآیند صنعتی	۱۲
جدول۲: مشخصات خوراک ورودی، کاتالیست و راکتور کوپل حرارتی	۱۳
جدول۳: ثابت تعادلی واکنش‌ها و پارامترهای سینتیکی آرنیوس برای واکنش‌های ریفورمینگ متان توسط بخار	۳۳
جدول ۴: پارامترهای Van’t Hoff برای گونه‌های جذب شده	۳۴
جدول۵: پارامترهای سینتیکی واکنش‌ها در قسمت گرمازا برای حامل اکسیژن مس	۳۶
جدول۶: خواص ویژه‌ی حامل اکسیژن مس	۳۶
جدول۷: معادلات کمکی انتقال حرارت و جرم	۳۹
جدول۸: مقایسه‌ی داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل و داده‌های صنعتی	۴۱
جدول۹: استراتژی و پارامترهای استفاده شده در بهینه سازی	۵۲
جدول۱۰: پارامترهای بهینه‌ی راکتور کوپل حرارتی	۷۳

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۱: شکل شماتیک راکتور صنعتی ریفورمینگ متان توسط بخار ۴

شکل۲: شمای کلی فرآیند حلقه‌ی شیمیایی احتراق ۷

شکل۳: شمای کلی راکتور بستر سیالی حلقه‌ی شیمیایی احتراق ۹

شکل ۴: شمای کلی راکتور بستر پرشده‌ی حلقه‌ی شیمیایی احتراق ۹

شکل۵: شکل شماتیک راکتور کوپل حرارتی ریفورمینگ متان به همراه حلقه‌ی شیمیایی احتراق ۱۱

شکل۶: شکل شماتیکی از جریان‌های مخالف جهت درون راکتور کوپل حرارتی ۳۷

شکل۷: نمونه‌ای از یک تابع دو متغیره ۴۵

شکل۸: مثالی از مکانیسم تلفیق در بردارهای ۷ پارامتری ۴۶

شکل۹: استراتژی اصلی الگوریتم ۴۹

شکل۱۰: پروفایل غلظت متان در طول راکتور ریفورمینگ متان توسط بخار ۶۰

شکل۱۱: پروفایل غلظت هیدروژن در طول راکتور ریفورمینگ متان توسط بخار ۶۰

شکل۱۲: پروفایل غلظت مونواکسیدکربن در طول راکتور ریفورمینگ متان توسط بخار ۶۱

شکل۱۳: پروفایل غلظت دی‌اکسیدکربن در طول راکتور ریفورمینگ متان توسط بخار ۶۲

شکل۱۴: پروفایل غلظت آب در طول راکتور ریفورمینگ متان توسط بخار ۶۳

شکل۱۵: پروفایل غلظت متان در طول راکتور سوخت در حالت بهینه ۶۴

شکل۱۶: پروفایل غلظت دی‌اکسیدکربن و آب در طول راکتور سوخت در حالت بهینه ۶۵

شکل۱۷: پروفایل غلظت اکسیژن و نیتروژن در طول راکتور هوا در حالت بهینه ۶۵

شکل۱۸: پروفایل دمای راکتور ریفورمینگ متان توسط بخار ۶۶

شکل۱۹: پروفایل دمای راکتور هوا در حالت بهینه ۶۷

شکل۲۰: پروفایل دمای راکتور سوخت در حالت بهینه ۶۸

عنوان **صفحه**

شکل۲۱: تأثیر دمای ورودی راکتور ریفورمینگ متان توسط بخار بر روی بازده تولید هیدروژن ۶۹

شکل۲۲: تأثیر دمای ورودی راکتور سوخت بر روی بازده تولید هیدروژن ۷۱

شکل۲۳: تأثیر دبی مولی ورودی راکتور سوخت بر روی بازده تولید هیدروزن ۷۲

فهرست نشانه‌های اختصاری

A	m^2	سطح مقطع هر لوله
a_v	$m^2\ m^{-3}$	سطح ویژه کاتالیست
Bj	–	ضریب استوکیومتری برای واکنش j
Cg	$mol\ m^{-3}$	غلظت گاز
Cp^g	$Jmol^{-1}k^{-1}$	ظرفیت گرمایی ویژه گاز
Cp^s	$J\ kg^{-1}\ k^{-1}$	ظرفیت گرمایی ویژه جامد
Di	m	قطر داخلی راکتور
Dp	m	قطر ذره
F^t	$mol\ s^{-1}$	دبی مولی کل سیال درون راکتورریفورمینگ متان
F_s^t	$mol\ s^{-1}$	دبی مولی کل جامد درون راکتورهای حلقه‌ی شیمیایی احتراق
F_g^t	$mol\ s^{-1}$	دبی مولی کل سیال درون راکتورهای حلقه‌ی شیمیایی احتراق
H	$w\ m^{-2}k^{-1}$	ضریب انتقال حرارت
$K1$	$mol\ kg^{-1}s^{-1}$	ثابت سرعت واکنش برای اولین معادله سرعت
$K2$	$mol\ kg^{-1}s^{-1}$	ثابت سرعت واکنش برای دومین معادله سرعت
$K3$	$mol\ kg^{-1}s^{-1}$	ثابت سرعت واکنش برای سومین معادله سرعت
Kj	$mol^{1-n}m^{3n-2}s^{-1}$	ثابت سرعت برای واکنش j (اکسیداسیون یا احیاء=j)
Li	m	ضخامت لایه‌ی جامد واکنش داده

تعداد اجزاء	–	N
درجه‌ی واکنش	–	N
سرعت اولین واکنش ریفورمینگ متان توسط بخار	$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$	$r1$
سرعت دومین واکنش ریفورمینگ متان توسط بخار	$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$	$r2$
واکنش water-gas shift	$mol\ kg^{-1}\ s^{-1}$	$r3$
سرعت واکنش حامل اکسیژن	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$	rs,j
زمان واکنش	s	T
دمای بالک فاز گاز	k	T
دمای راکتور هوا	k	T_a
دمای راکتور سوخت	k	T_f
دمای فاز گاز درون راکتور ریفورمینگ	k	T_s^g
دمای فاز گاز درون راکتور j	k	T_j^g
دمای فاز جامد	k	T_s
ضریب کلی انتقال حرارت بین راکتور سوخت و ریفورمینگ	$w\ m^{-2}k^{-1}$	U_f
ضریب کلی انتقال حرارت بین راکتور هوا و ریفورمینگ	$w\ m^{-2}k^{-1}$	U_a
درصد تبدیل جامد درون راکتور j	-	xs,j
جزء مولی ماده i درفاز سیال	$mol\ mol^{-1}$	yi
جزء مولی ماده i درفاز جامد	$mol\ mol^{-1}$	yis

حروف یونانی

فعالیت کاتالیست	-	α
آنتالپی تشکیل ماده i	$J\ mol^{-1}$	ΔH_{fi}
چگالی بستر کاتالیستی	$Kg\ m^{-3}$	ρ_B
چگالی بالک ماده فعال درون راکتور	$Kg\ m^{-3}$	ρ_{bulk}
چگالی مولی ماده فعال درون حامل اکسیژن	$mol\ m^{-3}$	ρ_{mi}
ضریب تخلخل بستر کاتالیست	-	ε
ضریب مؤثر	-	η

حروف اختصاری

وضعیت اولیه	-	0
راکتور هوا	-	A
راکتور سوخت	-	F
فاز گاز	-	G
جزء شیمیایی	-	I
قسمت راکتور	-	J
فاز جامد	-	S

فصل اول

مقدمه

مقدمه

۱-۱- هیدروژن، اهمیت و کاربرد آن

امروزه پدیده‌ی گرم شدن اقلیمی یک واقعیت روشن و غیرقابل انکار است. درمیان دلایل احتمالی، مهمترین دلیل گرمای مشاهده شده در ۵۰ سال گذشته مربوط به فعالیت‌های انسانی درنتیجه‌ی انتشار گازهایی موسوم به گازهای گلخانه‌ای (GHGs) به جو می‌باشد. مهمترین گازهای گلخانه‌ای عبارتند از: H_2O, CO_2 , CH_4 ,N_2O ,SF_6 ,CFCs (۱).

تحقیقات نشان داده CO_2 خروجی از احتراق سوخت‌های فسیلی مهمترین گاز گلخانه‌ای سهیم در پدیده‌ی گرم شدن جهانیست. یکی از روش‌های غلبه بر این اثر گلخانه‌ای، توسعه تکنولوژی‌های مربوط به گرفتن و ذخیره CO_2 ازگازهای مشعل نیروگاههاست (۲). هرچند تکنولوژی مربوط به گرفتن CO_2 که در بخش انتقال به کار می‌رود بسیار پیچیده است، استفاده ازهیدروژن به عنوان سوخت، یکی از راه‌های کاهش انتشار CO_2 می‌باشد.

هیدروژن سبک‌ترین عنصر شیمیایی است که بالاترین میزان انرژی به ازای واحد جرم را داراست. گازی بی‌رنگ و بی‌بو است که از لحاظ زیست محیطی بسیار موردتوجه می‌باشد زیرا تنها محصول جانبی واکنش‌های آن آب است.

هیدروژن می‌تواند از فرآیندهای مختلفی مانند ریفورمینگ هیدروکربن‌ها (توسط ریفورمینگ بخار، اکسیداسیون جزیی یا ریفورمینگ حرارتی خودبه خودی)، تبدیل ذغال سنگ به گاز یا الکترولیز آب تولید شود. از آنجا که محصول ریفورمینگ هیدروکربن‌ها مخلوطی از هیدروژن، مونواکسیدکربن، دی اکسیدکربن و آب است

بنابراین برای استفاده از هیدروژن در وسایل نقلیه، این سوخت می‌بایست بدون انتشار گاز CO_2 به جو، به عنوان مثال از الکترولیز آب توسط منابع تجدیدپذیر یا از سوخت‌های فسیلی با تکنولوژی گرفتن و ذخیره CO_2 تولید شود.

ریفورمینگ گاز طبیعی (عمدتاً شامل متان) توسط بخار یکی از مهمترین فرآیندهای اقتصادی برای تولید هیدروژن در مقدارهای فراوان در مناطقی است که گاز طبیعی به وفور در دسترس می‌باشد.

۱-۲- فرآیند ریفورمینگ متان توسط بخار

فرآیند ریفورمینگ متان توسط بخار هنوز هم یک روش متداول برای تولید گاز سنتز (H_2,CO) غنی از هیدروژن است. درحقیقت حدود ۵۰ درصد هیدروژن مورد نیاز توسط این فرآیند تأمین می‌شود (۳).

امروزه افزایش میزان تقاضای هیدروژن که در فرآیندهای مختلفی مانند پالایش نفت، متانول، آمونیاک، آنیلین وغیره مورد استفاده قرار می‌گیرد، یک انگیزه قوی اقتصادی به منظور بهبود تکنولوژی‌های تولید هیدروژن ایجاد کرده است.

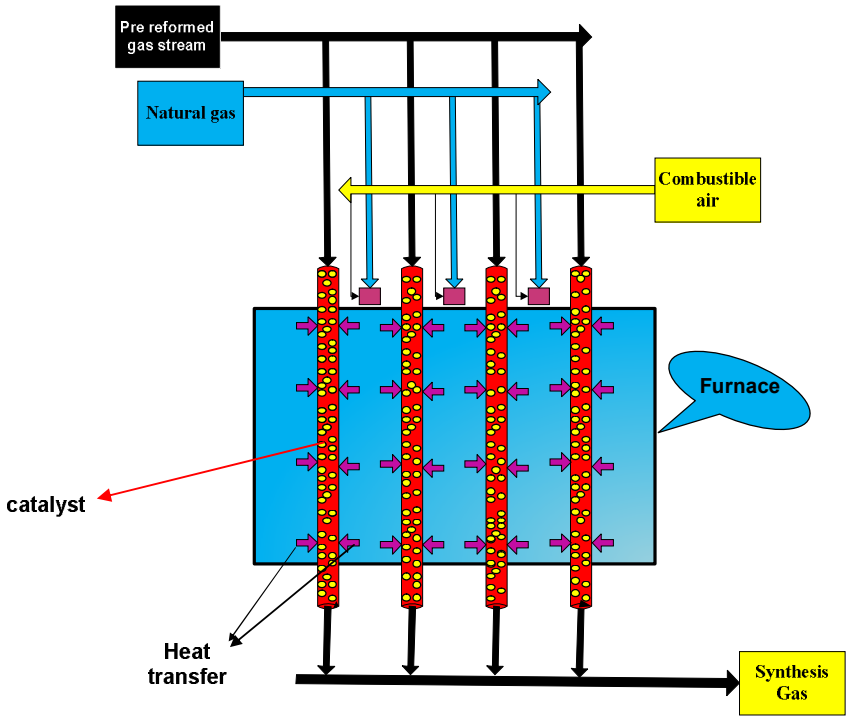
سه واکنش اصلی که درون ریفورمرها اتفاق می افتد و در آن گاز طبیعی به گاز سنتز تبدیل می‌شود به صورت زیر می‌باشد:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 206.3kj/mol \qquad (1)$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 164.9kj/mol \qquad (2)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -41.1kj/mol \qquad (3)$$

در این فرآیند، واکنش ریفورمینگ درون لوله‌های ریفورمر (تبدیل کننده) که با کاتالیست نیکل پرشده‌اند، اتفاق می‌افتد. در ریفورمرهای معمولی (CSRs) همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است، لوله‌های ریفورمر درون یک کوره عظیم الجثه با انرژی مصرفی بالا قرار دارند که در آنجا از گرمای احتراق حاصل از آتشدان‌های کوره به عنوان منبع حرارتی برای واکنش گرماگیر ریفورمینگ استفاده می‌شود.



شکل۱: شکل شماتیک راکتور صنعتی ریفورمینگ متان توسط بخار (CSR)

مراحل اساسی برای تبدیل گاز طبیعی (عمدتاً متان) به هیدروژن با درصد خلوص بالا عبارت است از:

پیش تصفیه‌ی خوراک خام، ریفورمینگ متان، تبدیل به گاز غنی از هیدروژن توسط واکنش water-gas shift، خالص سازی هیدروژن توسط واحد PSA(pressure swing adsorption).

بعد از انجام مراحل پیش تصفیه خوراک و ریفورمینگ متان، گاز سنتز تولید شده سرد می‌شود و سپس وارد راکتور water-gas shift (WGS) می‌شود و در آنجا مونواکسیدکربن توسط واکنش WGS به منظور ماکسیمم کردن میزان تولید هیدروژن، تبدیل می‌شود. در مرحله‌ی خالص سازی هیدروژن، از واحد جذب توسط نوسانات فشار (PSA unit) به منظور جداسازی هیدروژن از دیگر مواد استفاده می‌شود. این فرآیند در حال حاضر اصلی ترین فرآیندی است که جهت جداسازی

هیدروژن از مخلوط گازها مورد استفاده قرار می‌گیرد. اصول کار واحد PSA بر اساس گنجایش جذب کننده‌هاست که بتوانند ناخالصی موجود در گاز را در فشار جزیی بالا به خوبی جذب کنند. این روش عموماً در فرآیندهای شیمیایی و صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مزایای اصلی این روش یکی کاهش چشمگیر و قابل توجه میزان ناخالصی‌ها و دیگری جداسازی هیدروژن با درصد خلوص بسیار بالا (تا سقف٪ ۹۹/۹۹) می‌باشد. میزان هیدروژن خالص بدست آمده و درصد خلوص آن به فشار ورودی، میزان ناخالصی و غلظت هیدروژن بستگی دارد (۴).

گاز پسماند واحد PSA شاملCO_2، H_2، CH_4 تبدیل نشده و مقدار ناچیزی COمی‌باشد که درصد جزیی هر کدام از مواد به شرایط عملیاتی بستگی دارد. معمولاً این گاز پسماند می چرخد و به عنوان سوخت در ریفورمرها سوزانده می‌شود.

با وجود اینکه در طی این عملیات میزان قابل توجهی گاز CO_2 آزاد می‌شود، اما هنوز هم ریفورمینگ گاز طبیعی توسط بخار به عنوان تکنولوژی اصلی برای تولید هیدروژن در دهه‌های آینده محسوب خواهد شد. بنابراین توسعه‌ی سیستم‌های جدید برای تولید H_2 توسط فرآیند SR(steam reforming) با کاهش میزان انتشار CO_2 به شدت مورد نیاز می‌باشد.

Rydén و Lyngfelt اولین کسانی بودند که یک فرآیند جدید به نام کوپل فرآیند ریفورمینگ متان و حلقه‌ی شیمیایی احتراق (SR-CLC) به همراه گرفتن CO_2را برای تولید هیدروژن پیشنهاد دادند (۵).

۱-۳- حلقه‌ی شیمیایی احتراق

دی اکسیدکربن یکی از گازهای گلخانه‌ای اصلی است و عموماً پذیرفته شده که CO_2 آزاد شده از احتراق سوخت‌های فسیلی سهم عمده‌ای در افزایش دمای متوسط جهانی دارد. یکی از راههای رسیدن به احتراق بدون انتشار CO_2 و همچنین استفاده از سوخت‌های فسیلی، جداسازی CO_2 است(۶).