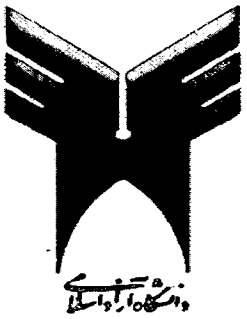
١٤٧١٤٤



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc. »

گرایش : مهندسی شیمی

عنوان :

مدل سازی فرآیند ریفورمینگ متان با بخار آب در راکتور غشایی برای تولید گاز سنتز

۱۳۸۹/۹/۱۴

استاد راهنما :

دکتر بیژن هنرور

استاد مشاور :

دکتر مهدی گوهررخی

نگارش :

حسن یکتاپرست

تابستان ۱۳۸۹

۱۴۷۱۴۴

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc. »

گرایش : مهندسی شیمی

عنوان :

مدل سازی فرآیند ریفورمینگ متان با بخار آب در راکتور غشایی برای تولید گاز سنتز

نگارش :

حسن یکتاپرست

تابستان ۱۳۸۹

۱۳۸۹/۹/۱۴

هیأت داوران :

۱ . دکتر بیژن هنرور

۲ . دکتر مهدی گوهررخی

۳ . دکتر علی اصغر روحانی

۴. دکتر مهدی پور افشاری

سپاسگذاری

بر عهده خود می دانم از تمام کسانی که در این راه پشتیبان، یار و یاور من بوده اند تقدیر و تشکر کنم.

استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر بیژن هنرور که از ابتـدای راه و بـا سـعه صـدر فـراوان در کلیـه مراحـل پژوهش پایان نامه هدایتم نمودند.

استاد گرامی جناب آقای مهدی گوهررخی که پشتیبانی و رهنمودهای ایشـان باعـث بـارور شـدن نتـایج پژوهش ها و تلایشهایم گردید.

اساتید گرانقدرم جناب آقایان دکتر غضنفری، دکتر زارع علی آبادی ، دکتر ترابی و دکتر روحانی به خـاطر کمک ها و راهنمایی های ایشان در دوران تحصیلم.

تقدیم به

پدر بزرگوارم و مادر عزیزم که همیشه پشتیبان من در راه علم و دانش می باشند .

و تقدیم به

همسر مهربانم که یاور من در این راه بود .

و تقدیم به

اساتید گرانقدرم که همواره در راه تعلیم علم و دانش به ما دانشجویان کوشا بودند .

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول

مقدمه

مقدمه.....۳

فصل دوم

مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱- گاز سنتز.....۸

۲-۲- منابع تولید گاز سنتز.....۹

۲-۲-۱- تهیه گاز سنتز از ذغال سنگ.....۹

۲-۲-۲- تهیه گاز سنتز از گاز طبیعی.....۱۰

۲-۲-۲-۱- ریفورمینگ با بخار آب.....۱۱

۲-۲-۲-۲- ریفورمینگ اتوترمال.....۱۲

۲-۲-۲-۳- اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی.....۱۳

۲-۳- مقایسه روش های تولید گاز سنتز به روش ریفورمینگ.....۱۴

۲-۴- راکتور غشایی.....۱۵

۲-۴-۱- راکتور های رایج بستر ثابت واکنش SMR ۱۵

۲-۴-۲- محدودیت های راکتورهای رایج بستر ثابت واکنش SMR.....۱۵

۲-۴-۳- مزایای استفاده از راکتور غشایی.....۱۷

۲-۴-۳-۱- مزیت های فرآیند SMR در راکتور غشایی

نسبت به راکتور های رایج بستر ثابت (CFBR).....۱۸

۲-۵- مدل سازی فرآیند ریفورمینگ متان با بخار آب (SMR)... .....۱۹

۲-۵-۱- مروری بر مدل سازی های صورت گرفته.....۱۹

۲-۵-۲- تفاوت مدل سازی های ریاضی صورت گرفته بر روی فرآیند SMR.....۲۰

۲-۶- تاثیر پارامترهای فرآیندی در فرآیند SMR.....۲۱

۲-۶-۱- اثر دما.....۲۱

۲-۶-۲- اثر فشار.....۲۳

۲-۶-۳- اثر نسبت بخار آب به متان در ورودی ($\frac{H_2O}{CH_4}$).....۲۶

۲-۶-۴- اثر دبی سمت واکنش.....۲۸

۲-۶-۵- اثر دبی سمت نفوذ.....۲۹

۲-۶-۶- اثر ضخامت غشا.....۳۰

فصل سوم

مفاهیم و اصول اولیه راکتور های غشایی

۳-۱- تعریف راکتور غشایی..... ۳۳

۳-۲- جداسازی غشایی همراه با واکنش کاتالیستی (راکتور غشایی)..... ۳۳

۳-۳- انواع راکتور غشایی..... ۳۴

۳-۴- غشا..... ۳۶

۳-۴-۱- انواع غشاها..... ۳۶

۳-۴-۱-۱- غشاهای متراکم..... ۳۹

۳-۴-۱-۲- غشاهای متخلخل..... ۳۹

۳-۴-۱-۳- غشاهای مرکب..... ۴۱

۳-۴-۲- مکانیسم نفوذ هیدروژن از میان غشاء..... ۴۱

۳-۴-۳- مکانیسم نفوذ در غشاهای متراکم..... ۴۴

۳-۴-۴- مکانیسم نفوذ در غشاهای متخلخل..... ۴۵

۳-۴-۴-۱- جذب..... ۴۶

۳-۴-۴-۲- نفوذ..... ۴۷

۳-۴-۴-۲-۱- مکانیسم نفوذ نودسن (Knudsen) ۴۷

۳-۴-۴-۲-۲- مکانیسم نفوذ انتقال گاز (Gas Transitional) ۴۸

۳-۴-۴-۲-۳- مکانیسم نفوذ حالت جامد (Solid State) ۴۹

۳-۴-۴-۲-۴- مکانیسم نفوذ سطحی ۴۹

۳-۴-۴-۳- نفوذ پذیری (Permeation) ۵۰

۳-۴-۴-۴- مکانیسم نفوذ در غشاهای مرکب ۵۰

۳-۴-۴-۱- مدل گاز داستی (DGM) ۵۱

۳-۴-۴-۲- مدل نفوذ شکلی (Configurational diffusion) ۵۳

۳-۵- تشکیل کربن ۵۴

۳-۵-۱- انواع کربن در فرآیند SMR ۵۴

۳-۵-۲- واکنش های ممکن برای تشکیل کربن ۵۶

۳-۶- سینتیک واکنش های فرآیند SMR ۵۷

۳-۶-۱- سینتیک Xu & Froment ۵۷

۳-۶-۲- سینتیک Hou & Hughes ۶۴

فصل چهارم

مدل سازی راکتور های غشایی

۴-۱- مدل سازی ریاضی راکتور غشایی..... ۷۳

۴-۱-۱- موازنه جرم در راکتور غشایی..... ۷۵

۴-۱-۱-۱- موازنه جرم در ناحیه واکنش..... ۷۵

۴-۱-۱-۲- موازنه جرم در ناحیه نفوذ..... ۷۶

۴-۱-۲- موازنه انرژی در راکتور غشایی..... ۷۷

۴-۱-۲-۱- موازنه انرژی در ناحیه واکنش..... ۷۷

۴-۱-۲-۲ موازنه انرژی در ناحیه نفوذ..... ۷۷

۴-۱-۳- موازنه مومنتوم در ناحیه واکنش..... ۷۷

۴-۱-۴- شرایط مرزی..... ۷۸

۴-۱-۵- معادلات سرعت..... ۷۹

۴-۲- حل مدل..... ۸۳

فصل پنجم

نتایج و بحث

۵-۱- نتایج حاصل از مدل سازی.....۸۵

۵-۱-۱- تغییرات مولی اجزاء.....۸۵

۵-۱-۲- تغییرات پروفایل دما.....۸۶

۵-۱-۴- تغییرات فشار جزئی هیدروژن در طول راکتور.....۸۶

۵-۱-۴- اثر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد راکتور غشایی.....۸۷

۵-۱-۴-۱- اثر دما.....۸۷

۵-۱-۴-۲- اثر فشار.....۸۸

۵-۱-۴-۳- اثر نسبت بخار آب به متان در ورودی راکتور.....۹۰

فصل ششم

نتیجه گیری و پیشنهادات

نتیجه گیری.....۹۳

پیشنهادات.....۹۴

مراجع

مراجع.....۹۵

فهرست جداول

۱-۱. جدول : درصد اجزای موجود در گاز طبیعی..... ۴

۱-۲. جدول : نسبت هیدروژن به منو اکسید کربن برای تولید مواد شیمیایی..... ۸

۲-۲. جدول : مقایسه روش های رایج تولید گاز سنتز به روش ریفورمینگ..... ۱۴

۳-۱. جدول : انواع کربن در واکنش SMR..... ۵۵

۳-۲. جدول : واکنش های احتمالی برای تشکیل کربن..... ۵۶

۳-۳. جدول : خصوصیات کاتالیست $Ni/MgAl_2O_3$..... ۵۷

۳-۴. جدول : واکنش های امکان پذیر در فرآیند SMR..... ۵۸

۳-۵. جدول : فاکتور پیش نمایی و انرژی اکتیواسیون ثابت سرعت سینتیکی واکنش های فرایند SMR..... ۶۳

۳-۶. جدول : فاکتور پیش نمایی و آنتالپی جذب ثابت سرعت جذب اجزا فرایند SMR..... ۶۴

۳-۷. جدول : خصوصیات کاتالیست $Ni / \alpha\text{-}Al_2O_3$ (ICI 57-4)..... ۶۴

۳-۸. جدول : کلیه واکنش های امکان پذیر بین اجزا در واکنش SMR..... ۶۵

۳-۹. جدول : انرژی اکتیواسیون واکنش و آنتالپی جذب اجزاء و فاکتور پیش نمایی $A(k_i)$ و $A(k_x)$ ۷۰

۳-۱۰. جدول : فاکتور پیش نمایی و انرژی فعالسازی ثابت تعادل واکنش های فرایند SMR ۷۱

۴-۱. جدول : ثوابت معادلات جذب..... ۷۹

۴-۲. جدول : ثوابت معادلات سرعت.....۸۰

۴-۳. جدول : ثوابت تعادل ترمودینامیکی.....۸۱

۴-۴. جدول : شرایط عملیاتی خوراک ورودی.....۸۲

۴-۵. جدول : خصوصیات هندسی راکتور غشایی.....۸۲

۴-۶ جدول : خصوصیات هندسی کاتالیست.....۸۳

۵-۱. جدول : تغییرات فشار جزئی اجزاء شرکت کننده در واکنش.....۸۵

۵-۲. جدول : اثر تغییرات فشار بر روی دبی هیدروژن تولیدی و درصد هیدروژن تولیدی ۸۹

۵-۳. جدول : اثر تغییرات نسبت بخار آب به متان بر روی دبی هیدروژن تولیدی و درصد هیدروژن تولیدی ۹۱

فهرست شکل ها

۲-۱. شکل : موارد مصرف گاز سنتز در صنایع شیمیایی..... ۹

۲-۲. شکل : روش تولید گاز سنتز از ذغال سنگ..... ۱۰

۲-۳. شکل : شمای راکتور ایزوترمال تهیه گاز سنتز..... ۱۲

۲-۴. شکل : شمای راکتور اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی..... ۱۳

۲-۵. شکل : تاثیر دما بر روی درصد تبدیل متان..... ۲۲

۲-۶. شکل : تاثیر دما بر روی بازده هیدروژن تولیدی..... ۲۲

۲-۷. شکل : اثر تغییر فشار بر روی درصد تبدیل متان..... ۲۳

۲-۸. شکل : تاثیر فشار بر روی درصد تبدیل متان..... ۲۵

۲-۹. شکل : تاثیر فشار بر روی درصد تولید هیدروژن..... ۲۵

۲-۱۰. شکل : اثر تغییرات خوراک ورودی بر روی درصد تبدیل متان..... ۲۶

۲-۱۱. شکل : اثر تغییرات خوراک ورودی بر روی درصد تبدیل متان و بازده بازیابی هیدروژن
با ثابت بودن سرعت کلی جریان خوراک..... ۲۷

۲-۱۲. شکل : اثر تغییرات خوراک ورودی بر روی درصد تبدیل متان و بازده بازیابی هیدروژن
با ثابت بودن سرعت جریان متان در خوراک..... ۲۸

۲-۱۳. شکل : اثر دبی خوراک بر عملکرد راکتور غشایی..... ۲۹

۲-۱۴. شکل : اثر دبی گاز جاروب کننده بر روی عملکرد راکتور غشایی.....۳۰

۲-۱۵. شکل : اثر ضخامت غشا بر روی درصد تبدیل متان.....۳۱

۲-۱۶. شکل : اثر ضخامت غشا بر روی درصد تبدیل متان.....۳۱

۳-۱. شکل : شمای سیستم واکنشی-جداسازی

a) سیستم شامل راکتور و جداسازی به صورت مجزا. b) سیستم راکتور غشایی یکپارچه ۳۳

۳-۲. شکل : انواع راکتور غشایی ۱: tubeside ۲: Catalytic Membrane ۳: inert Membrane ۴: Catalyst bed

۵: Shellside a) CMR , CNMR b) PBMR , FBMR c) PBCMR , FBCMR.....۳۵

۳-۳. شکل : شمای کلی انواع غشاها.....۳۷

۳-۴. شکل : شمای کلی انواع غشاها با توجه به شکل ظاهری.....۳۸

۳-۵. شکل : شمای کلی غشاهای متراکم.....۳۹

۳-۶. شکل : شمای کلی غشاهای متخلخل.....۴۰

۳-۷. شکل : شمای کلی غشاهای مرکب.....۴۱

۳-۸. شکل : مکانیسم نفوذ هیدروژن از میان غشای فلزی.....۴۲

۳-۹. شکل : شمایی از مکانیسم نفوذ نودسن.....۴۸

۳-۱۰. شکل : طرح واکنش۱ فرآیند SMR.....۵۹

۳-۱۱. شکل : طرح واکنش۲ فرآیند SMR ۶۰

۳-۱۲. شکل : توزیع Vi در مقابل پیشروی واکنش، واکنشهای۱ ، ۳ ، ۴ و ۵..... ۶۶

۳-۱۳. شکل : توزیع Vi در مقابل پیشروی واکنش، واکنش های ۲و۶..... ۶۷

۳-۱۴. شکل : وابستگی دمایی ثوابت سرعت..... ۶۹

۳-۱۵. شکل : وابستگی دمایی پارامترهای جذب..... ۷۰

۴-۱. شکل : شمایی از سطح مقطع راکتور غشایی..... ۷۳

۵-۱. شکل : تغییرات پروفایل دما در طول راکتور..... ۸۶

۵-۲. شکل : تغییرات فشار جزئی هیدروژن در مسیر شعاعی (۰ نزدیک غشا و ۱ نزدیک دیواره) ۸۷

۵-۳. شکل : اثر تغییرات دما بر روی درصد تبدیل متان..... ۸۸

۵-۴. شکل : اثر تغییرات فشار بر روی درصد تبدیل متان ۸۹

۵-۵. شکل : اثر تغییرات نسبت بخار آب به متان بر روی درصد تبدیل متان در شرایط Fch4=5 (kmol/h)..... ۹۱

۵-۶. شکل : اثر تغییرات نسبت بخار آب به متان بر روی درصد تبدیل متان در شرایط

space velocity=2.44 (kg/kgcat h) ۹۱

فهرست واژه ها

B_H	نفوذ پذیری هیدروژن ($kmol\ m^{-1}\ h^{-1}\ kPa^{-0.5}$)
c_i	غلظت مولی ($kmol\ m^{-3}$) و $i = CH_4, H_2O, CO_2, CO, H_2$
c_i^o	غلظت مولی ورودی ($kmol\ m^{-3}$) و $i = CH_4, H_2O, CO_2, CO, H_2$
$c_{p,m}$	حرارت ویژه مخلوط گازی ($KJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$)
$c_{p,perm}$	حرارت ویژه مخلوط گازی در ناحیه نفوذ ($KJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}$)
C_{tot}	غلظت کل ($kmol\ m^3$)
d_c ، $d_{c,o}$ ، $d_{c,i}$	ابعاد کاتالیست (m)
d_{eq}	طول معادل راکتور (m)
f	ضریب اصطحکاک
$F_{CH_4}^{in}$	دبی جریان ورودی متان (kmol/h)
$F_{CH_4}^{out}$	دبی جریان خروجی متان (kmol/h)
$F_{CO_2}^{in}$	دبی جریان ورودی دی اکسید کربن (kmol/h)
$F_{CO_2}^{out}$	دبی جریان خروجی دی اکسید کربن (kmol/h)
$F_{H_2,perm}^{out}$	دبی جریان خروجی هیدروژن در ناحیه نفوذ (kmol/h)

$F_{P,tot}$	دبی کلی جریان خروجی در ناحیه نفوذ (kmol/h)
F_{Sweep}	دبی جریان گاز جاروبی در ناحیه نفوذ (kmol/h)
G	دبی جریان جرمی مخصوص گاز($kg\ m^{-2}\ h^{-1}$)
$h_{P,\ H2}$	آنتالپی هیدروژن در ناحیه نفوذ ($kJ\ kmol^{-1}$)
$h_{R,\ H2}$	آنتالپی هیدروژن در ناحیه واکنش ($kJ\ kmol^{-1}$)
h_w	ضریب انتقال حرارت نزدیک دیواره ($kg\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}$)
$h_{w,p}$	ضریب انتقال حرارت اجباری در ناحیه نفوذ ($kg\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}$)
ΔH^{0}_{298}	آنتالپی استاندارد واکنش ($kJ\ kmol^{-1}$)
H_2^{rec} / H_2^{prod}	نسبت هیدروژن جمع اوری شده به کل هیدروژن تولید شده
$-\Delta H_j$	آنتالپی واکنش j ام ($kJ\ kmol^{-1}$)
k_{mem}	ضریب هدایت حرارتی غشا ($kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}$)
L	طول راکتور (m)
N_m	فلاکس هیدروژن نفوذی از غشا ($kmol\ m^{-2}\ h^{-1}$)
$p_{H2,perm}$	فشار جزئی هیدروژن در ناحیه نفوذ (KPa)
$p_{H2,rec}$	فشار جزئی هیدروژن در ناحیه واکنش(KPa)

Pe_{mr}	عدد پکلت
P_P	فشار ناحیه نفوذ (KPa)
P_P^{in}	فشار ورودی ناحیه نفوذ (KPa)
P_R	فشار ناحیه واکنش (KPa)
P_R^{in}	فشار ورودی ناحیه واکنش (KPa)
Pr	عدد پرانتل
Pr_{perm}	عدد پرانتل در ناحیه نفوذ
q_m	شار حرارت انتقالی از ناحیه واکنش به ناحیه نفوذ ($kW\ m^{-2}$)
$\bar{r}$	مختصه بدون بعد در جهت شعاعی
$r_{i.i}$	شعاع داخلی لوله داخلی (m)
$r_{o.i}$	شعاع خارجی لوله داخلی (m)
$r_{i,o}$	شعاع داخلی لوله خارجی (m)
$r_{o,o}$	شعاع خارجی لوله خارجی (m)
R	ثابت جهانی گازها (kJ/kmol K)
R_j	سرعت سینتیکی واکنش j ام