دانشگاه کردستان
دانشکده مهندسی
گروه مهندسی شیمی

عنوان:

مدل‌سازی و شبیه‌سازی رآکتور غشائی برای اکسیداسیون ناقص متان به گاز سنتز

پژوهشگر:

سمیه اسمعیل زاده انزابی

استاد راهنما:

دکتر فرانک اخلاقیان

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

اردیبهشت ماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایـج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان‌نامه متعلق به دانشـگاه کردستان است.

تعهد نامه

اینجانب سمیه اسمعیل زاده انزابی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی دانشگاه کردستان، دانشکده مهندسی گروه مهندسی شیمی تعهد می نمایم محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

سمیه اسمعیل زاده انزابی

۱۳۹۲ / ۲ / ۳۰

دانشگاه کردستان
دانشکده مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

عنوان:

مدل‌سازی و شبیه‌سازی رآکتور غشایی برای اکسیداسیون ناقص متان به گاز سنتز

پژوهشگر:
سمیه اسمعیل زاده انزابی

در تاریخ ۳۰ / ۲ / ۱۳۹۲ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ۱۹/۵ و درجه عالی به تصویب رسید.

هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱ـ استاد راهنما	دکتر فرانک اخلاقیان	استادیار	
۲ـ استاد داور خارجی	دکتر امید بختیاری	استادیار	
۳ـ استاد داور داخلی	دکتر تیمور امانی	استادیار	

مهر و امضاء گروه

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیم به

پدر و مادرم

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و وشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

قدردانم از:

پدر و مادر عزیزم که همواره بر کوتاهی و درشتی من قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته اند و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یاوری بی چشم داشت بوده اند؛

استاد بزرگوارم سرکار خانم دکتر فرانک اخلاقیان که در کمال سعه صدر و با حسن خلق و صبوری بسیار، از هیچ کمکی در این عرصه دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛

سایر اعضای خانواده ام که همیشه در کنار من بوده اند؛

جناب آقای مهندس رضا آقامعلی پور که چون برادری مهربان حامی من بوده و اتمام دوره کارشناسی ارشد بدون کمک‌های ایشان بسیار دشوار می‌بود؛

دوستانم خانم ها شیلان الیاسی، زینب امیری، مرضیه رضایی، مانا ساکی مهر، سوما فرهادی، فاطمه قیطاسی و رعنا کلاهدوزی پور به پاس محبت‌های بی دریغشان؛

همکارم سرکار خانم فرزانه ناجی محله که صمیمانه یاری ام دادند.

باشد که این کوچک ترین بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

سمیه اسمعیل زاده انزابی

اردیبهشت ۱۳۹۲

چکیده

اهمیت چشم‌گیر استفاده از گاز هیدروژن در صنایع پتروشیمیی و شیمیایی موجب مطالعه گسترده در زمینه فرآیند اکسیداسیون ناقص متان شده است. رآکتورهای غشائی می توانند انتخاب مناسبی برای تولید گاز سنتز باشند. در این کار یک مدل تک بعدی، فشارثابت و آدیاباتیک در حالت پایا برای اکسیداسیون ناقص متان و تبدیل آن به گاز سنتز در یک رآکتور غشائی و با استفاده از یک غشای متراکم اکسیژن گزین مطالعه گردید. دو نوع رآکتور غشائی و بستر ثابت با خوراک هوا به عنوان اکسیدکننده مقایسه شدند. بررسی‌ها نشان دادند عوامل مختلفی مانند دمای خوراک ورودی، فشار عملیاتی، شدت جریان مولی خوراک و مقدار دی‌اکسیدکربن خوراک بر تبدیل متان، بازده هیدروژن و نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن موثر هستند. افزایش تبدیل متان با افزایش بخار آب در خوراک ممکن است زیرا واکنش های تعادلی را به سمت تولید هیدروژن بیشتر جابجا می کند. افزایش دما عامل دیگری است که بر افزایش میزان تبدیل متان و بازده هیدروژن موثر است. هم‌چنین در شرایط عملیاتی مشابه بازده تولید هیدروژن در رآکتور غشائی بیشتر از رآکتور بستر ثابت بوده و مشکل غیر فعال شدن کاتالیست و تشکیل نقاط داغ در ابتدای رآکتور وجود ندارد.

کلمات کلیدی: مدل‌سازی، شبیه‌سازی، اکسیداسیون ناقص متان، گاز سنتز، رآکتور بستر ثابت، رآکتور غشائی، تبدیل متان، بازده هیدروژن.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول (مقدمه) ۱

۱-۱ اهمیت گاز متان ۲

۱-۲ اهمیت گاز سنتز ۲

۱-۳ روش‌های تبدیل متان به گاز سنتز ۳

۱-۳-۱ فرآیندهای پایه ای تولید گاز سنتز ۴

۱-۳-۱-۱ بهسازی متان با بخار آب ۴

۱-۳-۱-۲ اکسیداسیون ناقص ۵

۱-۳-۱-۳ بهسازی خشک ۶

۱-۳-۲ روش های ترکیبی تولید گاز سنتز ۶

۱-۳-۲-۱ بهسازی حرارتی خودبخودی ۶

۱-۳-۲-۲ بهسازی حرارتی خودبخودی ترکیبی ۷

۱-۳-۲-۳ بهسازی ترکیبی ۷

۱-۳-۲-۴ بهسازی حرارتی با گاز ۷

۱-۳-۲-۵ بهسازی سه گانه ۷

۱-۴ مزایای اکسیداسیون ناقص متان ۸

۱-۵ رآکتورهای غشائی و اهمیت آن ها ۸

۱-۵-۱ تعریف غشا ۹

۱-۵-۲ مزایای استفاده از غشا ۹

۱-۵-۳ فرآیند غشائی ۱۰

۱-۵-۴ انواع غشا ۱۱

۱-۶ هدف و خلاصه مطالب این رساله ۱۲

فصل دوم (مروری بر مطالعات انجام شده) ۱۴

۲-۱ اکسیداسیون ناقص متان در رآکتورهای بستر ثابت ۱۵

۲-۲ اکسیداسیون ناقص متان در رآکتورهایی با غشا هیدروژن‌گزین ۱۵

۲-۳ مطالعات تجربی در زمینه اکسیداسیون ناقص متان در رآکتورهایی با غشا اکسیژن‌گزین ۱۶

۲-۴ مطالعات مدل‌سازی و عددی در رآکتورهایی با غشا اکسیژن‌گزین ۱۹

۲-۵ ارتباط این پایان نامه با مطالعات انجام شده ۲۲
فصل سوم (مدل سازی و روش های عددی به کار رفته) ۲۳
۳-۱ مدل سینتیکی ۲۴
۳-۲ معادله تراوش اکسیژن ۲۶
۳-۳ مدل رآکتور ۲۸
۳-۴ فرضیات ۲۹
۳-۵ موازنه جرم و انرژی در سمت لوله ۳۰
۳-۵-۱ موازنه جرم ۳۰
۳-۵-۲ موازنه انرژی ۳۱
۳-۵-۲-۱ محاسبه ظرفیت حرارتی ۳۲
۳-۵-۲-۲ محاسبه گرمای واکنش ۳۳
۳-۶ موازنه جرم و انرژی در سمت پوسته ۳۴
۳-۶-۱ موازنه جرم ۳۴
۳-۶-۲ موازنه انرژی ۳۴
۳-۷ شرایط مرزی ۳۵
۳-۸ روش‌های عددی به کار رفته ۳۶
۳-۸-۱ روش رانگ-کوتای مرتبه چهار ۳۷
۳-۹ تعاریف به کار رفته ۳۷
فصل چهارم (بحث و بررسی نتایج) ۴۰
۴-۱ اعتبار سنجی ۴۱
۴-۲ بررسی تاثیر تغییر شرایط عملیاتی ۴۲
۴-۲-۱ تغییر دما ۴۲
۴-۲-۱-۱ تاثیر تغییر دما بر عملکرد رآکتور بستر ثابت ۴۲
۴-۲-۱-۲ تاثیر تغییر دما بر عملکرد رآکتور غشائی ۴۵
۴-۲-۲ تغییر فشار ۴۷
۴-۲-۲-۱ تاثیر تغییر فشار بر عملکرد رآکتور بستر ثابت ۴۷
۴-۲-۲-۲ تاثیر تغییر فشار بر عملکرد رآکتور غشائی ۵۰
۴-۲-۳ تغییر سرعت جریان متان در خوراک ۵۲
۴-۲-۳-۱ تاثیر تغییر سرعت جریان متان در خوراک بر عملکرد رآکتور بستر ثابت ۵۲
۴-۲-۳-۲ تاثیر تغییر سرعت جریان متان در خوراک بر عملکرد رآکتور غشائی ۵۴

۴-۲-۴ تغییر سرعت جریان دی...اکسیدکربن در خوراک ۵۶
۴-۲-۴-۱ تاثیر تغییر سرعت جریان دی‌اکسیدکربن بر عملکرد رآکتور بستر ثابت ۵۶
۴-۲-۴-۲ تاثیر تغییر سرعت جریان دی‌اکسیدکربن خوراک بر عملکرد رآکتور غشائی ۵۸
۴-۲-۵ تغییر نسبت بخار آب به متان در خوراک ۶۰
۴-۲-۵-۱ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر عملکرد رآکتور بستر ثابت ۶۰
۴-۲-۵-۲ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر عملکرد رآکتور غشائی ۶۲
۴-۲-۶ تغییر دما در لوله و پوسته رآکتور غشائی ۶۴
۴-۲-۷ پروفایل غلظت اجزاء در طول رآکتور بستر ثابت ۶۵
۴-۲-۸ پروفایل غلظت اجزاء در رآکتور غشائی ۶۵
۴-۲-۹ شار تراوش اکسیژن ۶۵
فصل پنجم (نتیجه گیری) ۶۹
۵-۱ فشار بهینه عملیاتی در رآکتور بستر ثابت و غشائی ۷۰
۵-۲ میزان تبدیل متان، بازده تولید هیدروژن و دما در دو نوع رآکتور در شرایط مشابه ۷۱
۵-۳ شرایط عملیاتی بهینه ۷۳
۵-۴ پیشنهادهایی برای ادامه کار ۷۴
مراجع ۷۵

نمادها

A_{di}	ضریب وانت هوف جزء i
A_{eq}	ضریب پیش‌نمایی برای محاسبه ثابت تعادل
A_j	ضریب پیش‌نمایی برای واکنش j
A	ضریب پیش‌نمایی ((mol/(m.s.K))
A_{m1}	مساحت جانبی واحد طول غشاء بر اساس شعاع درونی (m^2m^{-1})
A_{m2}	مساحت جانبی واحد طول غشاء بر اساس شعاع بیرونی (m^2m^{-1})
Cp_i	ظرفیت حرارتی جزء i $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
Cp_k	ظرفیت حرارتی جزء k در پوسته $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
E_a	انرژی فعال‌سازی غشا پروسکایتی (J/mol)
E_j	انرژی فعال‌سازی واکنش j (J/mol)
$F^t_{CH_{4in}}$	سرعت جریان خوراک متان در ورودی رآکتور در سمت لوله (mol/s)
$F^t_{CH_4}\big\|_{z=L}$	سرعت جریان خوراک متان در خروجی رآکتور در سمت لوله (mol/s)
$F^t_{H_2}$	سرعت جریان جزء هیدروژن در سمت لوله (mol/s)
$F^t_{H_{2in}}$	سرعت جریان جزء هیدروژن در ورودی رآکتور در سمت لوله (mol/s)
F^t_i	سرعت جریان خوراک جزء i در سمت لوله (mol/s)
$F^t_{i_{in}}$	سرعت جریان خوراک جزء i در ورودی رآکتور در سمت لوله (mol/s)
$F^s_{O_{2in}}$	سرعت جریان خوراک اکسیژن در ورودی رآکتور در سمت پوسته (mol/s)
$F^t_{O_2}\big\|_{z=L}$	سرعت جریان خوراک اکسیژن در خروجی رآکتور در سمت لوله (mol/s)
$F^s_{O_2}\big\|_{z=L}$	سرعت جریان خوراک اکسیژن در خروجی رآکتور در سمت پوسته (mol/s)
I	شماره جزء واکنش‌دهنده در سمت لوله از ۱ تا ۶
J	شماره واکنش از ۱ تا ۴
J^t_i	شار تراوش جزء i در سمت لوله $(mol.\,m^2.s^{-1})$
J^s_k	شار تراوش جزء k در سمت پوسته $(mol.\,m^2.s^{-1})$
$J^t_{O_2}$	شار تراوش اکسیژن در لوله غشا $(mol.\,m^2.s^{-1})$
K	شماره جزء واکنش‌دهنده در سمت پوسته از ۱ تا ۲
K_{eq_j}	ثابت تعادل واکنش j
k_j	ثابت سرعت واکنش j

K_i	ثابت جذب جزء i
k_m	ضریب انتقال حرارت هدایتی میانگین غشا $(J.\ m^{-1}.\ s^{-1}.\ K)$
L	طول رآکتور (m)
P_i^t	فشار جزئی جزء واکنش‌دهنده i در سمت لوله (bar)
P_k^s	فشار جزئی جزء واکنش‌دهنده i در سمت پوسته (bar)
$P_{O_2}^s$	فشار جزئی گاز اکسیژن در سمت پوسته (bar)
$P_{O_2}^t$	فشار جزئی گاز اکسیژن در سمت لوله (bar)
P^s	فشار کلی در سمت پوسته (bar)
P^t	فشار کلی در سمت لوله (bar)
Q_s	شار حرارتی بر واحد سطح جانبی بیرونی لوله (J /s)
Q_t	شار حرارتی بر واحد سطح جانبی درونی لوله (J /s)
r_j	سرعت کلی تشکیل یا مصرف جزء واکنش‌دهنده i $(mol.\ kg_{cat}^{-1}.\ s^{-1})$
r_j	سرعت کلی واکنش j
R	ثابت جهانی گازها $(J.\ mol^{-1}.\ K^{-1})$
R_1	شعاع درونی لوله غشا (m)
R_2	شعاع بیرونی لوله غشا (m)
T^t	دمای لوله (K)
$T^t\|_{z=0}$	دمای لوله در ورودی رآکتور (K)
T^s	دمای پوسته (K)
$T^s\|_{z=0}$	دمای پوسته در ورودی رآکتور (K)
T_m	دمای میانگین (K)
X	ضخامت لوله غشا (m)
x_m	ضخامت لایه غشا پروسکایت (m)
X_{CH_4}	درصد تبدیل متان
$X_{O_2}^{FBR}$	درصد تبدیل اکسیژن در رآکتور بستر ثابت
$X_{O_2}^{MR}$	درصد تبدیل اکسیژن در رآکتور غشائی
Z	طول رآکتور در هر نقطه (m)

نمادهای یونانی

ε_b	ضریب تخلخل بستر کاتالیستی (m^3m^{-3})
η_j	ضریب تاثیر واکنش j
υ_{ij}	ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش j
ρ_B	دانسیته توده کاتالیست $(Kg.m^{-3})$
ϕ_{H_2}	بازده تولید هیدروژن
ΔH_{di}	گرمای جذب واکنش j (J/mol)

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

فصل دوم

جدول۲-۱ کارهای انجام شده در زمینه مدل‌سازی رآکتور غشائی اکسیژن‌گزین در اکسیداسیون ناقص متان به گاز سنتز..... ۲۲

فصل سوم

جدول۳-۱ متغیرهای آرنیوسی و انرژی فعال سازی..... ۲۶

جدول۳-۲ ثابت‌های جذب وانت هوف و گرمای جذب اجزاء شرکت کننده در واکنش‌ها..... ۲۶

جدول۳-۳ ضریب‌های لازم برای محاسبه ثابت تعادل واکنش‌ها..... ۲۶

جدول۳-۴ ابعاد رآکتور غشائی..... ۲۹

جدول۳-۵ ابعاد رآکتور بستر ثابت..... ۲۹

جدول۳-۶ ضریب‌های تاثیر..... ۳۱

جدول۳-۷ ضریب‌های استوکیومتری..... ۳۱

جدول۳-۸ گرمای واکنش‌ها..... ۳۲

جدول۳-۹ ضریب‌های لازم برای محاسبه ظرفیت حرارتی از رابطه ۳-۱۴..... ۳۳

جدول۳-۱۰ ضریب‌های لازم برای محاسبه ظرفیت حرارتی از رابطه ۳-۱۵..... ۳۳

جدول۳-۱۱ شرایط اولیه و عملیاتی در رآکتور غشائی..... ۳۶

جدول۳-۱۲ شرایط اولیه و عملیاتی در رآکتور بستر ثابت..... ۳۶

فصل چهارم

جدول۴-۱ مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی حاضر و کار تجربی فرمنت (برای رآکتور بستر ثابت)..... ۴۱

جدول۴-۲ مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی حاضر و کار تجربی هوانگ و همکاران..... ۴۱

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

فصل اول

شکل۳-۱ شکل شماتیک رآکتور مورد استفاده برای مدل‌سازی..... ۲۸

فصل چهارم

شکل۴-۱ تاثیر تغییر دما بر درصد تبدیل متان در رآکتور بستر ثابت..... ۴۲

شکل۴-۲ تاثیر تغییر دما بر بازده هیدروژن در رآکتور بستر ثابت..... ۴۳

شکل۴-۳ تاثیر تغییر دما بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور بستر ثابت..... ۴۴

شکل۴-۴ تاثیر تغییر دما بر تبدیل اکسیژن در رآکتور بستر ثابت..... ۴۴

شکل۴-۵ تاثیر تغییر دما بر درصد تبدیل متان در رآکتور غشائی..... ۴۵

شکل۴-۶ تاثیر تغییر دما بر بازده هیدروژن در رآکتور غشائی..... ۴۶

شکل۴-۷ تاثیر تغییر دما بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور غشائی..... ۴۶

شکل۴-۸ تاثیر تغییر دما بر تبدیل اکسیژن در رآکتور غشائی..... ۴۷

شکل۴-۹ تاثیر تغییر فشار بر درصد تبدیل متان در رآکتور بستر ثابت..... ۴۷

شکل۴-۱۰ تاثیر تغییر فشار بر بازده هیدروژن در رآکتور بستر ثابت..... ۴۸

شکل۴-۱۱ تاثیر تغییر فشار بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور بستر ثابت..... ۴۹

شکل۴-۱۲ تاثیر تغییر فشار بر تبدیل اکسیژن در رآکتور بستر ثابت..... ۴۹

شکل۴-۱۳ تاثیر تغییر فشار بر درصد تبدیل متان در رآکتور غشائی..... ۵۰

شکل۴-۱۴ تاثیر تغییر فشار بر بازده هیدروژن در رآکتور غشائی..... ۵۱

شکل۴-۱۵ تاثیر تغییر فشار بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور غشائی..... ۵۱

شکل۴-۱۶ تاثیر تغییر سرعت جریان متان خوراک بر درصد تبدیل متان در رآکتور بستر ثابت..... ۵۲

شکل۴-۱۷ تاثیر تغییر سرعت جریان متان خوراک بر بازده هیدروژن در رآکتور بستر ثابت..... ۵۳

شکل۴-۱۸ تاثیر تغییر سرعت جریان متان خوراک بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور بستر ثابت..... ۵۳

شکل۴-۱۹ تاثیر سرعت جریان متان خوراک بر درصد تبدیل متان در رآکتور غشائی..... ۵۴

شکل۴-۲۰ تاثیر تغییر سرعت جریان متان خوراک بر بازده هیدروژن در رآکتور غشائی..... ۵۵

شکل۴-۲۱ تاثیر تغییر سرعت جریان متان خوراک بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور غشائی..... ۵۵

شکل۴-۲۲ تاثیر تغییر سرعت جریان دی‌اکسیدکربن خوراک بر درصد تبدیل متان در رآکتور بستر ثابت..... ۵۶
شکل۴-۲۳ تاثیر تغییر سرعت جریان دی‌اکسیدکربن خوراک بر بازده هیدروژن در رآکتور بستر ثابت..... ۵۷
شکل۴-۲۴ تاثیر تغییر سرعت جریان دی‌اکسیدکربن خوراک بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور بستر ثابت..... ۵۷
شکل۴-۲۵ تاثیر تغییر سرعت جریان دی‌اکسیدکربن خوراک بر درصد تبدیل متان در رآکتور غشائی..... ۵۸
شکل۴-۲۶ تاثیر تغییر دی‌اکسیدکربن خوراک بر بازده هیدروژن در رآکتور غشائی..... ۵۹
شکل۴-۲۷ تاثیر تغییر سرعت جریان دی‌اکسیدکربن خوراک بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور غشائی..... ۵۹
شکل۴-۲۸ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر درصد تبدیل متان در رآکتور بستر ثابت..... ۶۰
شکل۴-۲۹ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر بازده هیدروژن در رآکتور بستر ثابت..... ۶۱
شکل۴-۳۰ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور بستر ثابت..... ۶۱
شکل۴-۳۱ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر درصد تبدیل متان در رآکتور غشائی..... ۶۲
شکل۴-۳۲ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر بازده هیدروژن در رآکتور غشائی..... ۶۳
شکل۴-۳۳ تاثیر تغییر نسبت بخار آب به متان بر نسبت هیدروژن به مونوکسیدکربن در رآکتور غشائی..... ۶۳
شکل۴-۳۴ نحوه تغییر دما در لوله و پوسته رآکتور غشائی..... ۶۴
شکل۴-۳۵ پروفایل دبی مولی اجزاء در طول رآکتور بستر ثابت..... ۶۵
شکل۴-۳۶ پروفایل دبی مولی اجزاء در طول رآکتور غشائی در قسمت لوله..... ۶۶
شکل۴-۳۷ پروفایل دبی مولی اکسیژن در طول رآکتور غشائی در قسمت پوسته..... ۶۷
شکل۴-۳۸ شار تراوش اکسیژن در رآکتور غشائی..... ۶۷
شکل۴-۳۹ تاثیر تغییر دما بر شار تراوش اکسیژن..... ۶۸

فصل پنجم

شکل۵-۱ بازده تولید هیدروژن در مقابل فشار عملیاتی در رآکتور بسترثابت..... ۷۰
شکل۵-۲ بازده تولید هیدروژن در مقابل فشار عملیاتی در رآکتور غشائی..... ۷۱
شکل۵-۳ میزان تبدیل متان در رآکتور بستر ثابت و رآکتور غشائی..... ۷۱
شکل۵-۴ میزان بازده هیدروژن در رآکتور بستر ثابت و رآکتور غشائی..... ۷۲
شکل۵-۵ پروفایل دما در رآکتور بستر ثابت و رآکتور غشائی..... ۷۳

فصل اول

مقدمه

گاز طبیعی که بخش عمده آن را متان تشکیل می‌دهد، منبع انرژی بسیار مهمی است که در سراسر جهان به صورت پراکنده وجود دارد و چون اکثر این منابع دور از بازارهای مصرف هستند، هزینه‌های بالای فشرده‌سازی، انتقال و ذخیره‌سازی بر مطلوبیت استفاده از گاز طبیعی تأثیر منفی گذاشته [۱و۲] و استفاده از گاز طبیعی را به عنوان خوراک فرآیندهای تولید مواد شیمیایی و تولید سوخت محدود می‌کنند. برخلاف گاز طبیعی، تبدیل نفت نسبتاً ارزان بوده و راحت‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی منابع نفت خام دنیا رو به اتمام می‌باشد [۱].

۱-۱- اهمیت گاز متان

استفاده از گاز طبیعی و تبدیل آن در اقتصادهای کنونی، حتی در زندگی‌های روزمره افراد؛ بسیار مهم و تأثیرگذار می‌باشد اما به دلیل مشکلات و موانع فنی، روش‌های تبدیل و استفاده از گاز طبیعی، روش‌های عمومی و فراگیری نیستند. در دهه‌های گذشته در زمینه افزایش ارزش گاز طبیعی (با روش‌هایی چون مایع سازی متان، تبدیل آن به هیدروکربن‌های بالاتر یا محصولاتی که به راحتی انتقال داده شوند) بررسی‌های زیادی انجام شده است. متأسفانه بازده این فرآیندها هنوز هم کمتر از میزان مورد انتظار می‌باشد چرا که محصولات فرآیندهای تبدیلی، از نظر شیمیایی فعال‌تر از متان بوده و در نتیجه تبدیل متان به محصولات دلخواه، محدود می‌شود. به عنوان مثال بیش‌ترین میزان تولید در فرآیند زوج شدن اکسایشی مستقیم متان[1] به اتیلن، کمتر از ۳۰٪ و در فرآیند اکسیداسیون مستقیم متان به متانول یا فرمالدئید به ترتیب ۸٪ و ۴٪ می‌باشد. بازده متانول هم در یک فرآیند ناپیوسته تا ۵۰٪ گزارش شده است. بنابراین به نظر می‌رسد اکسیداسیون ناقص متان به گاز سنتز از میان تمام روش‌های تبدیل متان، روشی اقتصادی و باصرفه‌تر باشد [۱و۳].

۱-۲- اهمیت گاز سنتز

گاز سنتز در صنایع شیمیایی، پتروشیمی و تکنولوژی تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربن‌های مایع[2] از اهمیت خاصی برخوردار است [۴]. گاز سنتز مخلوطی از گازهای مونوکسیدکربن و هیدروژن با نسبت‌های متفاوت می‌باشد. هیدروژن و مونوکسیدکربن دو ماده مهم در صنایع شیمیایی محسوب شده و کاربردهای بسیاری دارند. از هیدروژن در تولید آمونیاک، هیدروژناسیون و هیدروکراکینگ استفاده می‌شود. مونوکسیدکربن هم در تولید پلاستیک، فوم، حشره‌کش، علف‌کش، رنگ و...کاربرد دارد [۵].

عمده‌ترین کاربردهای گاز سنتز عبارتند از [۵]:

[1] Direct Oxidative Coupling of Methane
[2] Gas to Liquid (GTL)

۱- تهیه متانول طبق واکنش $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ که در سنتز استیک اسید کاربرد دارد.

۲- تهیه اتیلن‌گلیکول طبق واکنش $2CO + 3H_2 \leftrightarrow HOCH_2CH_2OH$ در فشار بالا و حضور کاتالیست

۳- واکنش‌های هیدروفرمیل‌دار کردن که از الفین‌ها، آلدئید تولید می‌شود. این واکنش‌ها اکسوسنتز[1] نامیده می‌شوند.

۴- سنتز فیشر-تروپش[2] که گاز سنتز طبق واکنش $8CO + 16H_2 \leftrightarrow C_8H_{16} + 8H_2O$ به مولکول‌های بنزینی در گستره C_8 تبدیل می‌شود.

۵- احیای سنگ آهن طبق واکنش $Fe_2O_3 + \frac{1}{5}(H_2 + CO) \rightarrow 2Fe + \frac{1}{5}(H_2O + CO_2)$

۱-۳- روش‌های تبدیل متان به گاز سنتز

گاز طبیعی، ترکیبات هیدروکربنی سنگین مانند ذغال سنگ، پسماندهای نباتی و حیوانی و یا حتی زباله‌های شهری، قابل تبدیل به گاز سنتز می‌باشند [۴و۵] و انتخاب هر کدام از آن‌ها به عوامل خاصی بستگی دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

۱- هزینه‌ای که صرف ماده هیدروکربنی می‌شود تا به عنوان خوراک واحد تولید گاز سنتز قابل استفاده باشد.

۲- در دسترس بودن خوراک برای مدت قابل‌قبول و با هزینه مناسب.

۳- ترکیب درصد مناسب گاز سنتز تولیدی با توجه به فرآیندهای صنایع پایین‌دستی [۴].

روش‌های تبدیل گاز طبیعی به دو دسته مستقیم و غیرمستقیم تقسیم‌بندی می‌شود. از جمله روش‌های مستقیم می‌توان به تبدیل مستقیم متان به متانول اشاره نمود. در روش تبدیل غیرمستقیم، گاز طبیعی با روش‌های متفاوتی به گاز سنتز تبدیل گردیده و گاز سنتز حاصل جهت تولید محصولات موردنظر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. تبدیل غیرمستقیم گاز طبیعی هم از طریق دو دسته فرآیند

[1] Oxo Reactions
[2] Fischer – Tropsch Synthesis