



دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناس ارشد در رشته مهندسی شیمی

(بدون گرایش)

مدلسازی جذب شیمیایی دی اکسید کربن توسط حلال پتاسیم کربنات

بوسیله تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی

به کوشش

مرتضی مهدی پور

اساتید راهنما:

دکتر پیمان کشاورز

دکتر سید شهاب الدین آیت اللهی

آذر ماه ۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

به نام خدا

اظہار نامہ

اینجانب مرتضیٰ مهدی پور (۸۹۰۷۷۲) دانشجوی رشته مهندسی شیمی (بدون گرایش) دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز اظہار می‌کنم کہ این پایان نامہ حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی کہ از منابع دیگران استفادہ کردہ ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشتہ ام. همچنین اظہار می‌کنم کہ تحقیق و موضوع پایان نامہ ام تکراری نیست و تعهد می‌نمایم کہ بدون مجوز دانشگاه دستاورد های آن را منتشر ننمودہ و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیہ حقوق این اثر مطابق با آیین نامہ مالکیت فکری و معنوی متعلق بہ محقق و دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: مرتضیٰ مهدی پور

تاریخ و امضا:

به نام خدا

مدلسازی جذب شیمیایی دی اکسید کربن توسط حلال پتاسیم کربنات

بوسیله تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی

به کوشش

مرتضی مهدی پور

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های

تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته:

مهندسی شیمی (بدون گرایش)

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه، با درجه: عالی

دکتر پیمان کشاورز، استادیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز (رئیس کمیته)

دکتر سید شهاب الدین آیت اللهی، استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

دکتر محمدرضا رحیم پور، استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

دکتر سونا رئیسی، دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

آذر ماه ۱۳۹۱

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزم

من کہ امروز، در باغ کیتی
چون درختی ہمہ برگ و بارم
رنج های گران پدر را
با کد امین زبان پاس دارم
سربہ پای پدر می گذارم
جان بہ راه پدر می سپارم

یا دجان سوخته های مادر
نقطہ ای از وجودم جدا نیست
پیش پایش چه ریزم؟ کہ جان را
قدریک موسی مادر بہانیت
او خدایت، انا و فایش
کمتراز لطف و مہر خدایت

سپاسگزاری

اکنون که به یاری خداوند این رساله به پایان رسیده است لازم می دانم از تلاش های بی کران استاد عالی قدر جناب آقای دکتر کشاورز که راهنمایی های ایشان همواره راهگشای من بوده، سپاسگزاری کنم. سپاس بی دریغ خود را نثار استاد با فضیلت جناب آقای دکتر آیت اللهی می نمایم که با دانش خود راهنمای اینجانب بوده اند. همچنین از زحمات اساتید ارجمند جناب آقای دکتر رحیم پور و سرکار خانم دکتر رئیسی که زحمت مشاوره پایان نامه بر عهده ایشان بوده است کمال تشکر را دارم. دست تمامی دوستانم را که همیشه همراه و حامی من بودند و در اینجا نامی از آن ها برده نشده است به گرمی می فشارم.

چکیده

مدلسازی جذب شیمیایی دی اکسید کربن توسط حلال پتاسیم کربنات بوسیله تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی

به کوشش

مرتضی مهدی پور

محلول پتاسیم کربنات داغ یک جاذب امید بخش برای جداسازی دی اکسید کربن از گاز های حاصل از احتراق، به صورتی مقرون به صرفه می باشد. در تحقیق پیش رو یک مدل ریاضی دو بعدی به منظور آنالیز جذب دی اکسید کربن از یک مخلوط گازی توسط محلول آبی پتاسیم کربنات با استفاده از تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی تحت شرایط غشاء تر شده و خشک، ارائه شده است. دستگاه معادلات غیر خطی حاصل از اعمال موازنه جرم در سه فاز مایع، غشاء و گاز با استفاده از یک تکنیک عددی حل شده اند و صحت نتایج حاصل از مدل، توسط داده های آزمایشگاهی موجود در مراجع علمی بررسی شده است. مدل بدست آمده بر روی شرایط عملیاتی مائول به منظور دست یابی به جذب بهینه CO_2 تمرکز دارد. نتایج نشان می دهند با افزایش دمای مایع، میزان جذب به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد و در هر دمایی از این محلول، یک غلظت بهینه وجود دارد که در آن بیشترین میزان جذب رخ می دهد. علاوه بر این مقایسه ای بین محلول های پتاسیم کربنات و دی اتانول آمین تحت شرایط تر نشده و تر شده غشاء صورت گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می دهند محلول K_2CO_3 تحت شرایط بهینه می تواند به میزان بیشتری CO_2 را مورد بازیافت قرار دهد. با در نظر گرفتن دیگر مزایای محلول K_2CO_3 از قبیل قیمت کمتر و بازیابی آسان تر در مقایسه با آلکانول آمین ها، این محلول می تواند گزینه ای مناسب جهت جذب دی اکسید کربن با استفاده از تماس دهنده های غشائی الیاف توخالی باشد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۳	۱-۱- رویکرد های رایج جذب دی اکسید کربن
۳	۱-۱-۱- جذب پس احتراق
۴	۱-۱-۲- جذب پیش احتراق
۵	۱-۱-۳- احتراق اکسیژنی
۶	۲-۱- روش های جذب دی اکسید کربن
۶	۱-۲-۱- جذب توسط حلال
۶	۱-۲-۱-۱- جذب فیزیکی
۷	۱-۲-۱-۲- جذب شیمیایی
۸	۲-۲-۱- جذب روی سطح جامد
۹	۱-۲-۲-۱- روش جذب نوسان فشار
۹	۲-۲-۲-۱- روش جذب نوسان دما
۹	۳-۲-۲-۱- روش جذب نوسان الکتریکی
۹	۳-۲-۱- تقطیر در دمای پایین
۱۰	۴-۲-۱- روش های غشائی

۱۱ ۱-۴-۲-۱- جداسازی غشائی گاز
۱۲ ۲-۴-۲-۱- جذب غشائی گاز توسط حلال
۱۵ فصل دوم: تکنولوژی غشائی و کاربرد های آن
۱۷ ۱-۲- انواع غشاء ها
۱۷ ۱-۱-۲- غشاء های متقارن
۱۷ ۱-۱-۱-۲- غشاء های متخلخل
۱۹ ۲-۱-۱-۲- غشاء های متراکم نا متخلخل
۱۹ ۳-۱-۱-۲- غشاء های دارای بار الکتریکی
۲۰ ۲-۱-۲- غشاء های نا متقارن
۲۰ ۳-۱-۲- غشاء های سرامیکی، فلزی و مایع
۲۰ ۲-۲- مازول های غشائی
۲۱ ۱-۲-۲- مازول های غشائی قاب و صفحه
۲۲ ۲-۲-۲- مازول های غشائی حلزونی
۲۳ ۳-۲-۲- مازول های غشائی لوله ای
۲۴ ۴-۲-۲- مازول های غشائی مویین
۲۵ ۵-۲-۲- مازول های غشائی الیاف توخالی
۲۷ فصل سوم: مروری بر تحقیقات انجام شده
۲۹ ۱-۳- تاریخچه جذب گاز با استفاده از تماس دهنده های غشائی
۳۲ فصل چهارم: روش تحقیق
۳۸ ۱-۴- شرح مدل
۳۹ ۲-۴- واکنش شیمیایی
۳۹ ۱-۲-۴- واکنش CO ₂ با محلول آبی DEA
۴۰ ۲-۲-۴- واکنش CO ₂ با محلول آبی K ₂ CO ₃

۴۲	۳-۴	حلالیت CO_2 در محلول K_2CO_3
۴۲	۴-۴	نفوذ پذیری CO_2 در محلول K_2CO_3
۴۳	۵-۴	انتقال جرم همراه با واکنش شیمیایی در فاز مایع
۴۵	۶-۴	انتقال جرم در فاز غشاء
۴۵	۱-۶-۴	قسمت تر شده غشاء
۴۶	۲-۶-۴	قسمت خشک غشاء
۴۶	۷-۴	معادلات حاکم در فاز گاز
۴۶	۱-۷-۴	مدل سطح آزاد هپل
۴۷	۲-۷-۴	مدل جریان پلاگ
۴۹	۸-۴	روش حل عددی
۵۲		فصل پنجم: بحث و نتایج
۵۳	۱-۵	صحت سنجی مدل عددی
۵۶	۲-۵	اثر دما و غلظت محلول K_2CO_3 بر روی جذب CO_2
۶۱	۳-۵	اثر شدت جریان فاز گاز
۶۳	۴-۵	اثر تر شدگی غشاء بر روی جذب CO_2
۶۶	۵-۵	تحلیل توزیع غلظت در فاز مایع
۷۳		فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهاد ها
۷۵	۱-۶	نتیجه گیری
۷۶	۲-۶	پیشنهاد ها
۷۷		فهرست منابع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۳۵	جدول ۴-۱- سطح تماس ویژه برخی از تماس دهنده ها
۴۰	جدول ۴-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی محلول ۲ مولار DEA در ۲۹۸ K
۴۱	جدول ۴-۳- پارامترهای سینتیک و ثابت تعادل ها
۴۹	جدول ۴-۴- مشخصات تماس دهنده های مورد استفاده در این تحقیق
۶۵	جدول ۵-۱- کشش سطحی محلول های K_2CO_3 و DEA در ۲۹۸ K

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- شماتیکی از جذب CO ₂ به روش پس احتراق
۴	شکل ۱-۲- شماتیکی از جذب CO ₂ به روش پیش احتراق
۵	شکل ۱-۳- شماتیکی از جذب CO ₂ به روش احتراق اکسیژنی
۷	شکل ۱-۴- شماتیکی از یک واحد جذب CO ₂ با استفاده از حلال آمینی
۱۱	شکل ۱-۵- شماتیکی از فرآیند جداسازی غشائی گاز
۱۲	شکل ۱-۶- شماتیکی از فرآیند جذب غشائی گاز توسط حلال
۱۸	شکل ۲-۱- شماتیکی از نمونه های مختلف غشاء
۲۲	شکل ۲-۲- شماتیکی از ماژول غشائی قاب و صفحه
۲۳	شکل ۲-۳- شماتیکی از ماژول غشائی حلزونی
۲۴	شکل ۲-۴- شماتیکی از ماژول غشائی لوله ای
۲۵	شکل ۲-۵- شماتیکی از ماژول غشائی مویین
۲۵	شکل ۲-۶- شماتیکی از ماژول غشائی الیاف توخالی
۳۸	شکل ۴-۱- شماتیکی از جریان گاز و مایع در یک فایبر غشائی
۵۱	شکل ۴-۲- الگوریتم محاسبات در روش پلاگ با استفاده از MATLAB
۵۴	شکل ۵-۱- جذب CO ₂ خالص توسط آب تحت شرایط غشاء تر شده و خشک
۵۵	شکل ۵-۲- تاثیر سرعت گاز بر روی شار جذب CO ₂

- شکل ۵-۳- تاثیر فشار جزئی CO₂ بر روی شار جذب ۵۶
- شکل ۵-۴- توزیع غلظت CO₂ در فاز گاز در دما های مختلف محلول یک مولار K₂CO₃ ۵۷
- شکل ۵-۵- تاثیر سرعت مایع بر روی شار جذب CO₂ در دما های مختلف محلول یک مولار K₂CO₃ ۵۸
- شکل ۵-۶- تاثیر غلظت محلول K₂CO₃ در دما های مختلف بر روی شار جذب CO₂ ۵۹
- شکل ۵-۷- اثر دما بر روی غلظت بهینه محلول K₂CO₃ برای جذب CO₂ ۶۰
- شکل ۵-۸- اثر دمای محلول K₂CO₃ بر روی حداکثر شار جذب CO₂ ۶۱
- شکل ۵-۹- توزیع غلظت CO₂ در فاز گاز در طول تماس دهنده غشائی در سرعت های مختلف گاز ۶۲
- شکل ۵-۱۰- اثر سرعت گاز بر روی شار جذب CO₂ ۶۳
- شکل ۵-۱۱- اثر سرعت گاز بر روی درصد بازیافت CO₂ ۶۴
- شکل ۵-۱۲- اثر تر شدگی غشاء بر روی میزان جذب CO₂ ۶۶
- شکل ۵-۱۳- تغییرات غلظت CO₂ به صورت دو بعدی در فاز مایع در حالت غشاء خشک ۶۷
- شکل ۵-۱۴- تغییرات غلظت CO₂ در فاز مایع بر حسب طول الیاف در شعاع های مختلف ۶۸
- شکل ۵-۱۵- تغییرات غلظت CO₂ در فاز مایع بر حسب شعاع در طول های مختلف الیاف ۶۹
- شکل ۵-۱۶- تغییرات غلظت CO₂ به صورت دو بعدی در فاز مایع در حالت غشاء تر شده ۷۰
- شکل ۵-۱۷- تغییرات غلظت CO₂ در فاز مایع بر حسب طول الیاف در شعاع های مختلف ۷۱
- شکل ۵-۱۸- تغییرات غلظت CO₂ در فاز مایع بر حسب شعاع در طول های مختلف الیاف ۷۲

فهرست نشانه های اختصاری

غلظت (mol m^{-3})	C
قطر (m)	d
قطر هیدرولیکی مازول (m)	d_h
ضریب نفوذ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	D
ضریب نفوذ ناسن برای جزء j ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	D_{jk}
پارامتر ویژه گاز ($\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$)	h
ثابت هنری (mol mol^{-1})	H
شار جذب ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	J
جرم مولکولی (kg kmol^{-1})	M
مختصات شعاعی (m)	r
سرعت واکنش جزء j ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	r_j
شعاع سطح آزاد الیاف غشائی (m)	R_e
عدد رینولدز	Re
شعاع داخلی الیاف غشائی (m)	R_i
شعاع خارجی الیاف غشائی (m)	R_o
عدد اشمیت	Sc
عدد شروود	Sh

دما (K)	T
سرعت ($m s^{-1}$)	U
کسر تر شده غشاء	x
مختصات محوری (m)	z

حروف یونانی

ضخامت غشاء (m)	δ
تخلخل غشاء	ε
نسبت حجم الیاف به حجم کل تماس دهنده	θ
ویسکوزیته ($kg m^{-1} s^{-1}$)	μ
کشش سطحی ($mN m^{-1}$)	σ
ضریب پیچ و خم غشاء	τ

زیر وند ها

متوسط	av
موثر	e
گاز	G
ورودی	in
فصل مشترک گاز- مایع	int
هر جزء نفوذ کننده	j
مایع	L
غشاء	m
منفذ غشاء	p
آب	w

فصل اول

مقدمه

مقدمه

معضل آلودگی محیط زیست یکی از بزرگترین مشکلاتی است که بشر تا به حال با آن روبرو بوده است. زیرا از یک طرف نیاز به تولید انرژی و محصولات روز به روز افزایش می یابد و از طرف دیگر برآورده کردن این نیازها موجب افزایش آلودگی می شود. بنابراین پیدا کردن راه های مناسب کنترل آلودگی کاملا احساس می شود. دی اکسید کربن یکی از مهمترین گاز های آلوده کننده اتمسفر به شمار می آید. مهمترین اثر مخرب دی اکسید کربن در اتمسفر پدیده گلخانه ای بوده که موجب تغییرات زیادی در آب و هوا گشته و آسیب زیادی به کشاورزی، جنگل ها، آب های زیر زمینی و اکوسیستم حیوانات وارد می کند.

احتراق زغال سنگ، تولید انرژی از گاز طبیعی، همچنین صنایع پتروشیمی و پالایش مانند فرآیند های تولید آمونیوم نیترات، اتیلن اکساید، سدیم پلی فسفات، آمونیاک و ... عوامل اصلی تولید کننده این گاز هستند. بیش از یک سوم دی اکسید کربن منتشر شده در دنیا از طریق احتراق سوخت های فسیلی در نیروگاه های بخار تولید می شود. با توجه به ورود روز افزون این گاز به درون اتمسفر و لزوم رعایت پیمان کیوتو، یافتن راه های مناسب جهت زدایش دی اکسید کربن از جریان های مختلف گازی به خصوص گاز های حاصل از احتراق بسیار ضروری می باشد. بر اساس پیمان کیوتو، کشور های صنعتی متعهد شدند که میزان انتشار گاز های گلخانه ای خود را تا سال های ۲۰۰۸-۲۰۱۲ به میزان ۵٪ کمتر از میزان انتشار در سال ۱۹۹۰، کاهش دهند.

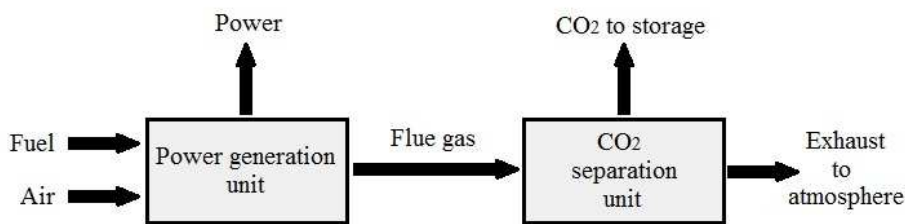
۱-۱- رویکرد های رایج جذب دی اکسید کربن

جذب دی اکسید کربن از گاز های حاصل از احتراق یکی از پارامتر های اساسی برای مدیریت کربن موجود در محیط زیست می باشد. دی اکسید کربن حاصل از نیروگاه های حرارتی را می توان توسط هر یک از این رویکردها کاهش داد [۱]:

- جذب پس احتراق^۱
- جذب پیش احتراق^۲
- احتراق اکسیژنی^۳

۱-۱-۱- جذب پس احتراق

این روش شامل جدا کردن دی اکسید کربن از گاز های حاصل از احتراق سوخت می باشد. جذب پس احتراق جزء فرآیندهای پایین دستی محسوب می شود و از این روش به طور گسترده ای برای جداسازی دی اکسید کربن از گاز های حاصل از احتراق در نیروگاه های نفت و زغال سنگ استفاده می شود. در شکل ۱-۱ شماتیکی از جذب پس احتراق CO₂ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- شماتیکی از جذب CO₂ به روش پس احتراق

¹ Post-combustion capture

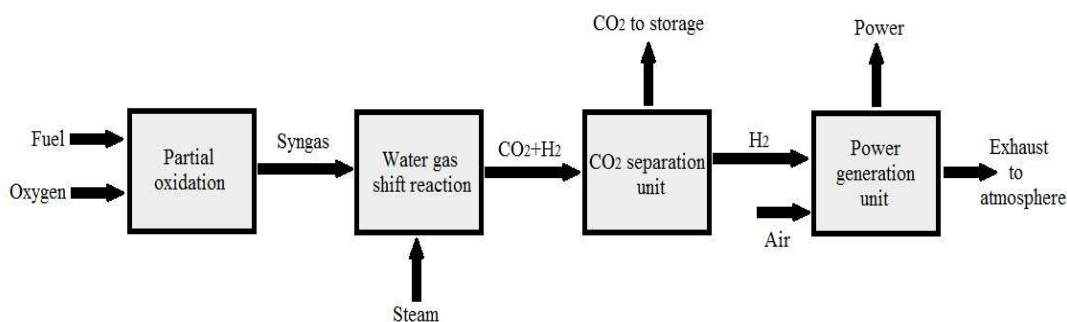
² Pre-combustion capture

³ Oxyfuel combustion

غلظت اندک دی اکسید کربن در گاز های حاصل از احتراق در نیروگاه ها (معمولا بین ۴ تا ۱۴ درصد) به این معنی است که حجم زیادی از گاز باید وارد فرآیند جداسازی شود که در نتیجه باعث بزرگتر شدن ابعاد تجهیزات و افزایش هزینه مورد نیاز جهت جداسازی CO₂ می شود. از دیگر نقاط ضعف کم بودن فشار جزئی دی اکسید کربن این است که حلال های شیمیایی قوی تری جهت جذب باید مورد استفاده قرار گیرند که در نتیجه آن انرژی بیشتری جهت احیای حلال نیاز خواهد بود [۲].

۲-۱-۱- جذب پیش احتراق

در جذب پیش احتراق، سوخت با اکسیژن یا هوا وارد واکنش شده و در اکثر موارد گاز تولید شده عمدتا شامل مونو اکسید کربن و هیدروژن می باشد. این فرآیند به عنوان اکسیداسیون جزئی یا ریفورمینگ شناخته می شود. مخلوط گازی که عمدتا شامل CO و H₂ می باشد از درون یک راکتور کاتالیستی عبور داده می شود که در آن CO با بخار آب واکنش داده و تولید دی اکسید کربن و هیدروژن بیشتر می کند. دی اکسید کربن جداسازی می شود و از هیدروژن به عنوان سوخت در توربین های گازی نیروگاه های سیکل ترکیبی استفاده می شود (شکل ۲-۱).

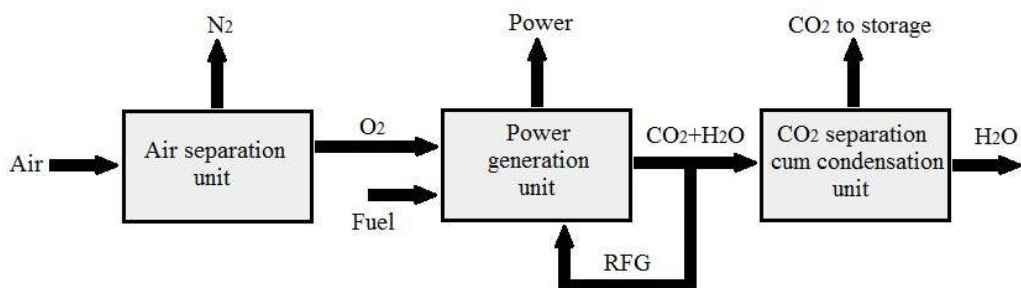


شکل ۲-۱- شماتیکی از جذب CO₂ به روش پیش احتراق

مزیت روش جذب پیش احتراق در تبدیل سوخت کربنی به سوخت غیر کربنی می باشد. فرآیند تبدیل گازی^۱ از انرژی شیمیایی کربن استفاده می کند و آن را به انرژی شیمیایی هیدروژن تبدیل می کند. به نظر می رسد هیدروژن یک سوخت مفید باشد که می تواند در توربین ها و بویلر های گازی، پیل های سوختی و دیگر تکنولوژی ها مورد استفاده قرار گیرد [۲].

۱-۱-۳- احتراق اکسیژنی

روش احتراق اکسیژنی یا جداسازی در حین احتراق در واقع روش پس احتراق بهبود یافته می باشد. سوخت در اکسیژن تقریباً خالص به جای هوا سوزانده شده که منجر به غلظت بالای دی اکسید کربن در گاز حاصل می شود. با توجه به بالا بودن غلظت دی اکسید کربن (بیش از ۸۰٪)، تنها نیاز به تصفیه ساده CO₂ خواهد بود. مزایای دیگر این روش عدم تشکیل NO_x و کاهش حجم گاز در واحد سولفور زدایی می باشد. علاوه بر این احتراق اکسیژنی عمدتاً به فرآیند های فیزیکی جداسازی متکی می باشد که در نتیجه می توان از به کار گیری حلال ها یا جاذب هایی که دارای قیمت بالا یا آلوده کننده محیط زیست می باشند، اجتناب نمود [۲]. در شکل ۱-۳ شماتیکی از روش احتراق اکسیژنی آورده شده است.



شکل ۱-۳- شماتیکی از جذب CO₂ به روش احتراق اکسیژنی

^۱ Gasification process