

بررسی و مقایسه روش های مختلف تولید هیدروژن در راکتورهای بستر سیال غشایی و پارامترهای موثر بر عملکرد فرآیند

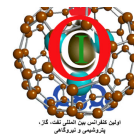
مصطفی عصاره

دانشجوی کارشناسی ارشد - گروه مهندسی شیمی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر

M.asareh@mahshahriau.ac.ir

چکیده: در این تحقیق تولید هیدروژن در راکتور بستر سیال غشایی در سه فرآیند ریفرمینگ متان با بخار، ریفرمینگ پروپان با بخار و ریفرمینگ هپتان با بخار مورد بررسی قرار گرفته است. سپس پارامترهای عملیاتی موثر بر بازدهی تولید هیدروژن همانند دمای خوراک ورودی، نحوه گرمادهی، فشار و مقدار Cep (یا ظرفیت نفوذ در غشا Membrane Permeation Capacity) مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. نتایج این بررسی نشان می دهد که با افزایش دما در هر سه فرآیند ریفرمینگ ذکر شده در ابتدای واکنش شاهد افت دما خواهیم بود و با افزایش مقدار Cep در هر سه فرآیند افزایش بازدهی هیدروژن را خواهیم داشت و تاثیر فشار و نحوه گرمادهی با توجه به نوع واکنش اثری متفاوت بر میزان هیدروژن تولیدی خواهد داشت.

کلمات کلیدی: تولید هیدروژن، راکتور بستر سیال غشایی، ریفرمینگ



1- مقدمه

هیدروژن یکی از مهمترین مواد مورد نیاز در پالایش نفت خام ، فرآیند های شیمیایی هیدروژنه شدن (Hydrogenation) گوگرد زدایی با هیدروژن (Hydrodesulphurization) تولید متانول آمونیاک و... است. علاوه بر این هیدروژن مهمترین عامل انرژی پاک محسوب می گردد. هیدروژن خالص برای سلول های سوختی برای تولید الکتریسیته همراه با بازدهی 45 - 55 درصد و کاهش انتشار گازهای اسیدی نیز لازم است. هیدروژن ماده ای بی رنگ و بی بو است که سبک ترین عنصر شیمیایی به حساب می آید و بهینه ترین نسبت سوخت به وزن را در تمام انواع سوخت ها دارا می باشد [1,2]. همچنین در فرآیندهای شیمیایی نظیر دی هیدروژناسیون چربی ها و نفت ، دی هیدرو آلکیلاسیون به کار می رود. گرایشی که به هیدروژن وجود دارد نقطه عطفی برای وجود دارد نقطه عطفی برای کنترل گرمای کره زمین می باشد که در سال های اخیر افزایش پیدا کرده است [3]. رشد تقاضای جهانی انرژی در طی قرن 21 همواره با ضرورت کاهش انتشار گازهای گلخانه ای ، منجر به ورود حامل جدید انرژی یعنی هیدروژن شده است. امروزه عمده هیدروژن از هیدروکربن ها و نفت (18%) ، زغال سنگ (30%) ، گاز طبیعی (48%) و توسط الکترولیز (4%) تولید می گردد [4].

استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت یا حامل ثانویه در پیل های سوختی بیشترین راندمان تبدیل گاز به الکتریسیته در مقیاس کوچک را داراست. در پیل های سوختی تنها محصول سوخت هیدروژن آب است. با استفاده از این فناوری به طور چشمگیری مقدار NO_x و CO_x ذرات جامد و سایر آلاینده هایی را که از سوختن سوخت های فسیلی رها می شوند ، کاهش خواهند یافت [5].

واکنش ریفورمینگ هیدروکربن های سنگین تر با بخار آب، پروسه اصلی برای تولید هیدروژن است . اگرچه امروزه گاز طبیعی (متان) به عنوان مهمترین و اقتصادی ترین ماده اولیه تبدیل شده است که این موضوع به علت فراوانی زیاد و در دسترس بودن آن است . به هر حال هنوز واکنش ریفورمینگ هیدروکربن ها با بخار برای صنایع شیمیایی و پتروشیمی بسیار جذاب است . این جذابیت خصوصا برای مکان هایی که متان کافی یافت نمی شوند مثل ژاپن و ایالات متحده دیده می شود [6].

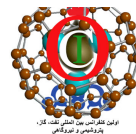
این مقاله به بررسی فرآیند تولید هیدروژن با ریفورمینگ متان، ریفورمینگ پروپان ، ریفورمینگ هپتان در راکتورهای بسترسیال غشایی می پردازد.

راکتورهای غشایی عموماً از لوله های هم مرکز تشکیل شده اند که یکی از آنها غشا می باشد. غشا معمولاً از جنس پالادیوم یا آلیاژ پالادیوم - نقره است که فقط نسبت به هیدروژن نفوذ پذیر می باشد. بنابراین در راکتورهای غشایی ، هیدروژن مدام از قسمت انجام واکنش جدا شده ، تعادل شیمیایی جا به جا می شود و عملیات در دمای متوسط باقی می ماند همچنین از خواص استفاده غشا افزایش در صد تبدیل و کاهش انتخاب پذیری CO می باشد [1,7] .

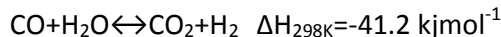
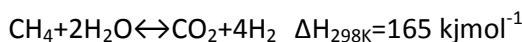
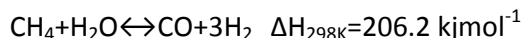
2- شرح فرآیند ها

2-1: ریفورمینگ با بخار متان

واکنش های تبدیل متان شامل واکنش های زیر می باشند:



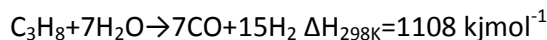
مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



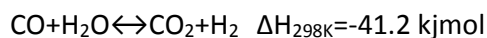
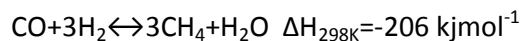
که نتیجه آن تولید گاز سنتز (مخلوطی از CO و H₂) می باشد، که در آن واکنش کاتالیستی CO با H₂O برای تولید H₂ و CO₂ انجام می شود. این مرحله ضروری شامل شیفتمای پایین (Low temperature shift, LTS) در دمای 210°C - 190 و سپس شیفتمای بالا (High temperature shift, HTS) در دمای 350°C می باشد [1].

بنی آدم و همکاران در سال 1389 [1] ریفورمینگ با بخار متان را در یک راکتور بستر سیال غشایی مورد بررسی قرار دادند. بخش اول راکتور مورد استفاده که محل واکنش است و در آن کاتالیست نیکل واکنش های (1) و (2) تا حد زیادی گرماگیر هستند در حالی که واکنش (3) کمی گرمازا است. با در نظر گرفتن اصل لوشاتلیه و موازنه ماده در دو واکنش اول کاهش فشار باعث پیشرفت واکنش می شود در حالی که فشار بر واکنش (3) بی تاثیر است. جمع آوری CO₂ از راکتور، گزینه دیگری برای افزایش تبدیل متان می باشد. راکتور مورد استفاده به دو بخش تقسیم می گردد. بخش اول محل واکنش است و در آن کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا (Ni-AL₂O₃) بر با کسر جزئی جامد ثابت (حجم جامد به حجم کل کاتالیست) قرار دارد. جریان خوراک شامل متان و بخار می باشد که به صورت لوله ای (Plug) وارد بستر سیال می شود. بخش دوم محل جاروب هیدروژن نفوذ کرده می باشد و گاز نیتروژن به عنوان جاروب به کار می رود. گرمای لازم برای واکنش به صورت گرمای لازم برای واکنش به صورت گرمای خارجی به راکتور داده می شود. معادلات این فرآیند توسط بنی آدم و همکاران مدل شده و با نرم افزار Matlab حل شده که نتایج حاصل از آن در ادامه آمده است.

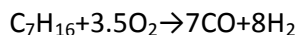
2-2: ریفورمینگ با بخار هپتان



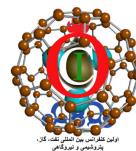
واکنش های تبدیل هپتان به صورت زیر است:



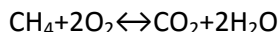
گاز ریفورمینگ به علت واکنش دوم غنی از متان است لذا ریفورمینگ بخارمتان نیز رخ می دهد [6]. همچنین واکنش ریفورمینگ اکسیداسیون هپتان به صورت زیر می باشد:



مزیت اصلی ریفورمینگ اکسیداسیونی هیدروکربن ها واکنش گرمازایی است که حرارت مورد نیاز را برای واکنش گرماگیر ریفورمینگ بخار به طور هم زمان فراهم می آورد. از آنجا که واکنش های سوختن متان و هپتان در راکتور اتفاق می افتند و



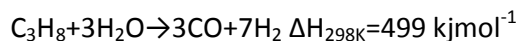
گازهای CO و CO₂ زیادی تولید می شود دو واکنش ریفورمینگ متان به طور هم زمان اتفاق می افتند و هپتان فقط در دو واکنش سوختن و ریفورمینگ با بخار آب شرکت می کند [6].



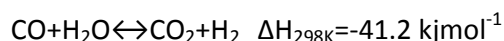
فرآیند ریفورمینگ با بخار هپتان در یک راکتور بستر سیال غشایی توسط فاطمی و همکاران در سال 1385 مدل سازی و سپس با نرم افزار Matlab و استفاده از روش اولر اصلاح شده به منظور دستیابی به پروفایل دما و در صد تبدیل هپتان با طول راکتور و بررسی شدت های حرارتی کاهشی ، افزایشی و یکنواخت روی در صد تبدیل هپتان و نهایتا بهینه سازی فرآیند با تغییر متغیرهای موجود در برنامه ، دوباره حل و نتایج بدست آمده با داده های آزمایشی مقایسه شدند [6].

2-3: ریفورمینگ با بخار پروپان

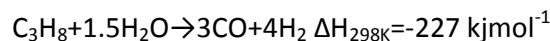
واکنش های تبدیل پروپان شامل واکنش های زیر می باشد :



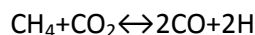
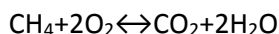
Water gas shift



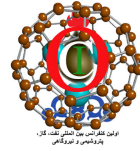
همچنین واکنش ریفورمینگ اکسیداسیون پروپان به صورت زیر می باشد :



مزیت اصلی ریفورمینگ اکسیداسیونی هیدروکربن ها واکنش گرمایی است که حرارت مورد نیاز را برای واکنش گرماگیر ریفورمینگ بخار به طور هم زمان فراهم می آورد. از آنجا که واکنش های سوختن متان و پروپان در راکتور اتفاق می افتند و گازهای CO و CO₂ زیادی تولید می شود دو واکنش ریفورمینگ متان به طور هم زمان اتفاق می افتند و پروپان فقط در دو واکنش سوختن و ریفورمینگ با بخار آب شرکت می کند [6,8].



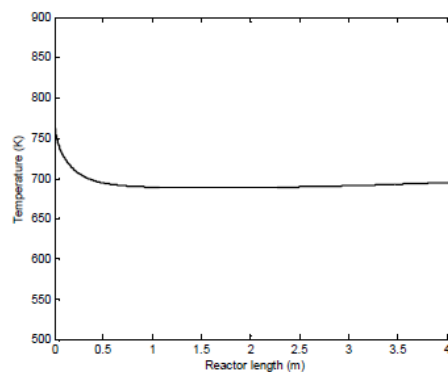
به دلیل تولید متان در واکنش شیفتر گاز- آب ریفورمینگ غنی از متان خواهد بود لذا ریفورمینگ بخار متان نیز اتفاق می افتد [8].



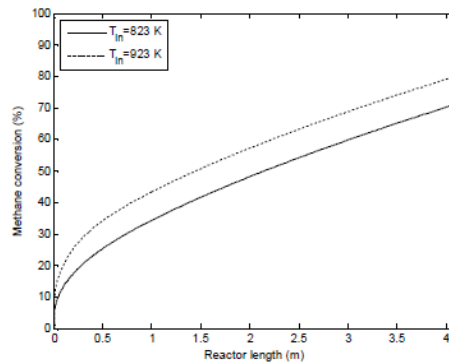
راکیب و همکاران در سال 2010 [8] فرآیند ریفورمینگ بخار پروپان را در یک راکتور بستر سیال عشاایی انجام داده و تاثیر پارامترهای فشار و دما را بر روی درصد مولی پروپان، متان، هیدروژن، مونوکسیدکربن و دی اکسیدکربن را در طول واکنش مورد بررسی قرار دادند که نتایج حاصل از آن در ادامه آمده است.

3- نتایج و بحث

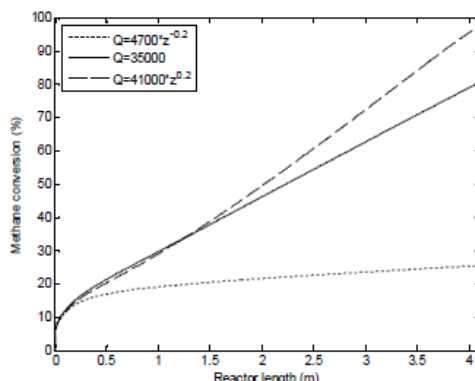
3-1 ریفورمینگ با بخار متان: همان طور که گفته شد نتایج حاصل از فرآیند ریفورمینگ متان به کمک نرم افزار Matlab توسط بنی آدم و همکارانش در اشکال زیر بدست آمد:



شکل 1- تغییرات دما در طول راکتور [1].



شکل 2- اثر دمای خوراک ورودی بر درصد تبدیل متان [1].



شکل 3- اثر گرمای منتقل شده به راکتور برصد تبدیل متان [1]

در شکل 1 با توجه به اینکه واکنش شدیداً گرماگیر می باشد ، در ابتدای واکنش با توجه به نیاز واکنش ها به گرمای زیاد افت سریع دما خواهیم داشت. سپس با به تعادل رسیدن گرمای داده شده به راکتور گرمای لازم برای انجام واکنش دمای راکتور با شیب کم کاهش می یابد. شکل 2 اثر تغییرات دما بر درصد تبدیل متان را نشان می دهد. با افزایش دمای خوراک ورودی ، گرمای مورد نیاز برای واکنش که به نحوی از طریق پیش گرم شدن بدست آمده بهتر تامین شده و در نتیجه در صد تبدیل متان افزایش می یابد. شکل 3 سه نوع روش گرمادهی کاهشی ، ثابت و افزایشی را نشان می دهد. با توجه به این که در ابتدای راکتور مواد اولیه با خلوص بالا وارد می شوند از طرفی به خاطر کمبود هیدروژن در گاز جاروب کننده عمل انتقال در غشا بهتر انجام می شود. به همین دلیل نیاز به گرما جهت انجام واکنش در ابتدای راکتور کمتر از انتهای می باشد همان طور که در شکل مشاهده می شود در صد تبدیل در حالتی که گرمای واکنش در ابتدای واکنش کم و سپس افزایش می یابد بیشترین مقدار است [1].

Cep (Membrane Permeation Capacity) پارامتر ظرفیت نفوذ در غشا با واحد Km است که به صورت مساحت سطح غشاء تقسیم بر ضخامت غشاء تعریف می گردد و هر چه مقدار آن بیشتر باشد در صد تبدیل متان نیز بیشتر خواهد بود

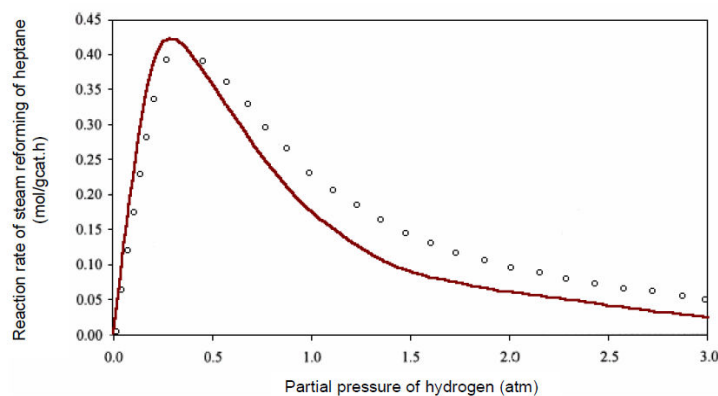
تأثیر پارامتر Cep بر در صد تبدیل متان را در فشار راکتور، نسبت بخار به کربن و دمای عملیاتی که دانگلای و همکاران در سال 2009 [9] در سه نمودار جداگانه با نرم افزار Aspen Plus ترسیم نمودند ، که در این مقاله مختصری از داده های این سه نمودار را در یک جدول ، که حاکی از نتایج افزایش Cep ، بر در صد تبدیل متان می باشد را استخراج و تنظیم کرده ایم.

جدول 1 - تاثیر پارامتر Cep بر در صد تبدیل متان

نتایج	In Cep 40Km Conversion Of CH4%	In Cep 20Km Conversion Of CH4%	In Cep 0Km Conversion Of CH4%	parameters
علاوه بر این که با افزایش دما در صد تبدیل متان افزایش می یابد با افزایش Cep نیز در صد تبدیل متان افزایش می یابد.	0.08	0.07	0.06	400 T_1 (°C)
	0.25	0.18	0.14	500 T_2 (°C)
	0.52	0.38	0.25	600 T_3 (°C)
به طور کلی در تمامی فشارها افزایش Cep در صد تبدیل متان را افزایش می دهد. در Cep های کم ابتدا با افزایش فشار در صد تبدیل متان کاهش اما به تدریج با افزایش Cep با افزایش فشار درصد تبدیل متان افزایش می یابد.	0.50	0.45	0.35	1 P_1 (Mpa)
	0.52	0.42	0.31	1.5 P_2 (Mpa)
	0.54	0.40	0.28	2 P_3 (Mpa)
علاوه بر این که با افزایش SCR در صد تبدیل متان افزایش می یابد با افزایش Cep نیز در صد تبدیل متان افزایش می یابد.	0.46	0.35	0.21	2 SCR_1
	0.50	0.37	0.24	2.5 SCR_2
	0.53	0.41	0.27	3 SCR_3

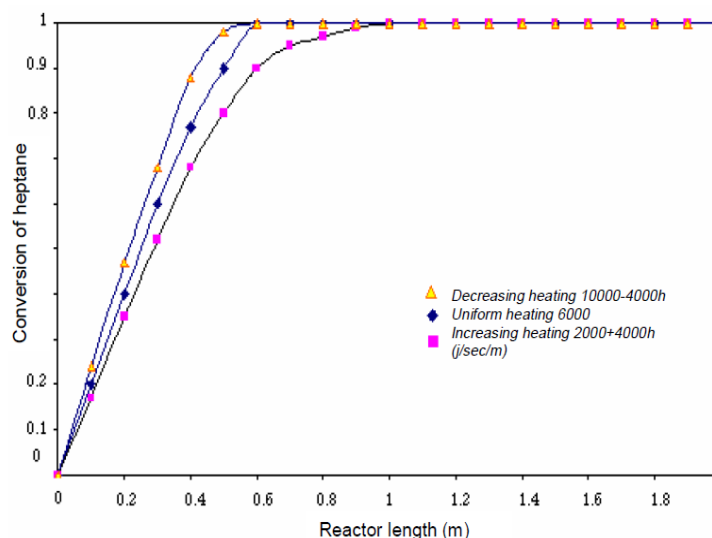
2-3 ریفورمینگ با بخار هپتان

نتایج حاصل از تحقیقات ریفورمینگ با بخار هپتان در شکل های (4) و (5) و (6) توسط فاطمی و همکاران با استفاده از نرم افزار Matlab ترسیم شده است. مطابق شکل 4 سرعت ریفورمینگ هپتان با بخار با در نظر گرفتن فشار جزئی هیدروژن غیر یکنواخت خواهد بود. لذا در صورت حذف محصول هیدروژن به کمک غشاهای هیدروژن که فشار جزئی هیدروژن را کاهش می دهد، باعث افزایش در سرعت واکنش ریفورمینگ هپتان با بخار خواهد شد. در شکل 5 برای 3 نوع شدت حرارتی کاهش، ثابت و افزایشی درصد تبدیل هپتان آورده شده است.

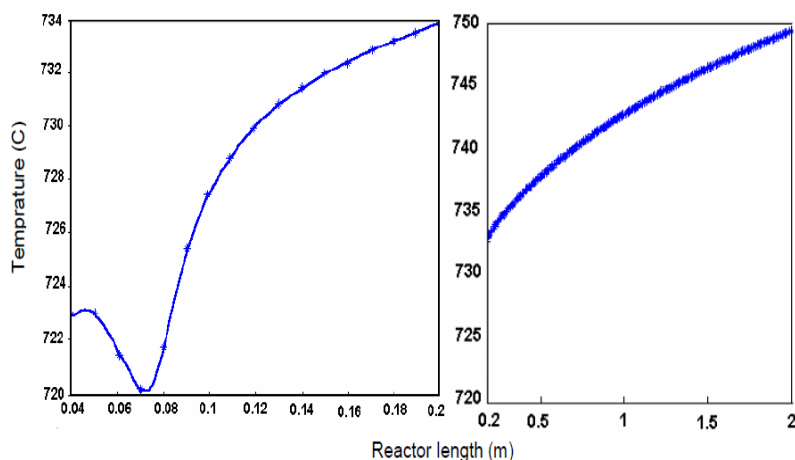


شکل 4- سرعت واکنش ریفورمینگ بخار هپتان بر حسب فشار جزئی هیدروژن [6].

نوع حرارتی کاهش یافته باعث فلاکس حرارتی بیشتر نزدیک ورودی می گردد و افت دما را کم کرده ، سیستم را در بهترین شرایط برای ریفرمینگ هپتان با بخار که گرماگیر است فراهم می سازد. شکل 6 نیز نشان می دهد که شیب دما نزدیک ورودی ریفرمر به خاطر ریفرمینگ هپتان با بخار کاهش می یابد چرا که ریفرمینگ هپتان با بخار شدیداً گرماگیر است و در نتیجه دمای ریفرمر ، تا طول ریفرمر حدود 0.2 متر کاهش پیدا کرده و سپس به کندی تا تبدیل کامل هپتان که در طول ریفرمر در حدود یک متر بدست می آید افزایش می یابد. بعد از تبدیل کامل هپتان فرآیند تحت تاثیر متانی شدن سریع واقع می شود که موجب کاهش راندمان هیدروژن شده و موجب افزایش دما در محدوده طول ریفرمر بالاتراز 1 تا 2 متری شود [6].



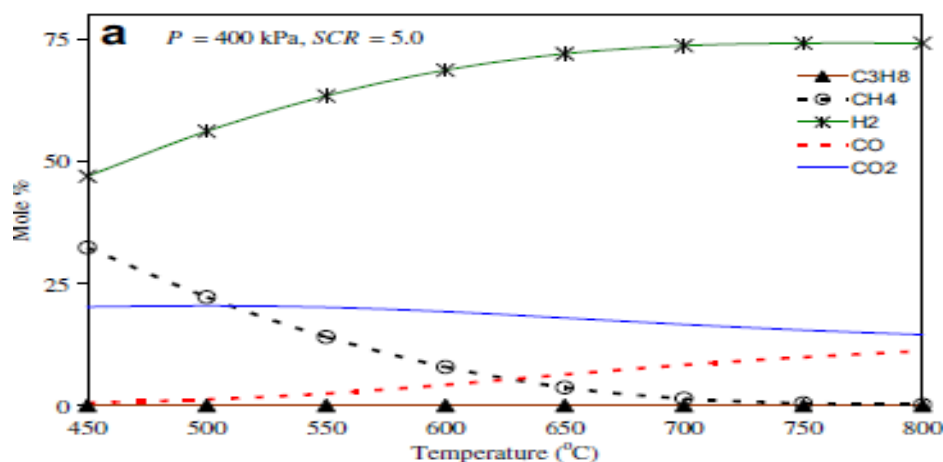
شکل 5 - درصد تبدیل هپتان با شدت های حرارتی مختلف [6].



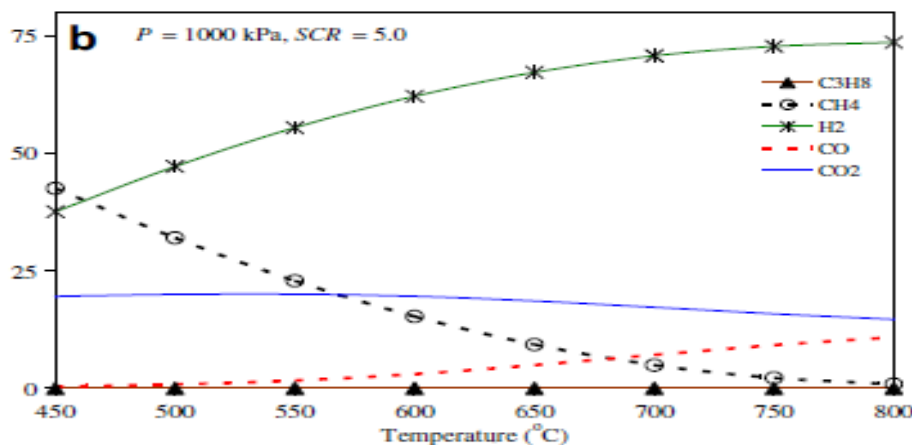
شکل 6- پروفایل دمای راکتور بر حسب طول راکتور [6].

3-3 ریفورمینگ با بخار پروپان: همان طور که گفته شد به دلیل تولید متان در واکنش شیفت گاز - آب ، گاز

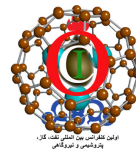
ریفورمینگ غنی از متان خواهد بود لذا ریفورمینگ بخار متان نیز اتفاق می افتد [8]. راکیب و همکاران در سال 2010 [8] فرآیند ریفورمینگ بخار پروپان را در یک راکتور بستر سیال غشایی انجام داده و تاثیر پارامترهای فشار و دما بر روی درصد مولی پروپان، متان، هیدروژن، مونوکسیدکربن و دی اکسیدکربن را در طول واکنش مورد بررسی قرار دادند و نتایج حاصل از این بررسی را بوسیله نرم افزار HYSYS در دو نمودار رسم کردند شکل های (7) و (8). پروپان به طور کامل در تمام دماها در محدوده مورد نظر تبدیل می شود. ریفورمینگ پروپان تقریباً برگشت ناپذیر است و همچنین متان به عنوان یک جز میانی با ریفورمینگ بخار معکوس به وجود می آید. به طور کلی تبدیل هیدروکربن ها با ریفورمینگ بخار متان محدود شده است. با افزایش دما مقدار متان کاهش پیدا می کند در حالی که مقدار هیدروژن افزایش پیدا می کند. افزایش فشار باعث ایجاد یک افت در مقدار هیدروژن و پروپان می شود در حال که مقدار متان افزایش می یابد.



شکل 7- نمودار درصد مولی بر حسب دما برای واکنش دهنده و محصولات در ریفورمینگ با بخار پروپان در فشار 400kpa [8].



شکل 8- نمودار درصد مولی بر حسب دما برای واکنش دهنده و محصولات در ریفورمینگ با بخار پروپان در فشار 1000kpa [8].



4- نتیجه گیری

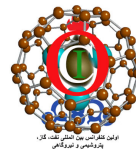
نتایج حاصل از بررسی و مقایسه ریفورمینگ با بخار متان، پروپان و هپتان در راکتور بستر سیال غشایی به قرار زیر می باشد:

1. به علت اینکه واکنش ریفورمینگ با بخار در تمام موارد (متان، پروپان و هپتان) گرماگیر می باشد، در ابتدای واکنش افت دما خواهیم داشت. یعنی به طور کلی در صورت رسم پروفایل دما بر حسب طول راکتور در واکنش ریفورمینگ با بخار C_nH_{2n+2} به علت گرماگیر بودن این واکنش، شاهد افت دما خواهیم بود.
2. در راکتورهای بستر سیال غشایی جذب هیدروژن به کمک غشا فشار جزئی هیدروژن را کاهش و باعث افزایش سرعت و در صد تبدیل در واکنش ریفورمینگ (متان، پروپان و هپتان) با بخار خواهد شد. در واقع غشا مانعی برای رسیدن واکنش به حالت تعادلی می باشد.
3. در واکنش های ریفورمینگ با بخار متان، پروپان و هپتان افزایش فشار باعث یک افت در روند واکنش شده و مقدار هیدروژن تولیدی کاهش اما می یابد.
4. نحوه گرمادهی بر روند در صد تبدیل ماده ریفورمینگ شده تاثیر قابل توجه دارد. با توجه به نوع ماده ریفورمینگ شده و در نتیجه نوع واکنش های آن (گرمازا و گرماگیر) و برخی شرایط عملیاتی نحوه گرمادهی به صورت افزایشی، ثابت و کاهش می خواهد بود.
5. با افزایش مقدار پارامتر Cep یا همان ظرفیت نفوذ در غشا مقدار درصد تبدیل متان افزایش می یابد.

مراجع

- [1]. شکوهی، علی، صفائیان، غلامحسین، بنی آدم، مجید، مهدویان، مجید. "بررسی تاثیر نحوه گرمادهی به راکتور غشایی بستر سیال ریفورمینگ متان در افزایش بازبایی هیدروژن"، نخستین همایش ملی فناوری های نوین در صنعت نفت و گاز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، 12 و 13 اسفندماه 1389
- [2]. M.R. Rahimpour "Enhancement of hydrogen production in a novel fluidized bed membrane reactor for naphtha reforming" Internatioal Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2235-2251
- [3]. Andres Mahecha-Botero, Tony Boyd, Ali Gulamhus, Nicholas Comyn, C. jim Lim, John R. Grace, Yoshinori, Isamu Yasuda "Pure hydrogen generation in a fluidized-bed membrane reactor: Experimental findings" Chemical Engineering Science, 63 (2008), 2752-2762
- [4]. شریفی اصل، سیده محبوبه. روشن ضمیر، سوسن. ایکانی، محمد حسن. "ارزیابی زیست محیطی - اقتصادی انواع روش های تولید هیدروژن"، هفتمین همایش ملی دانشجویی مهندسی شیمی ایران، 1386 دانشگاه شیراز
- [5]. قهرمانی، حسین. زمانی، حکیم. سیفی، سعید. "امکان سنجی تولید فتوبیولوژیکی و بیولوژیکی هیدروژن"، هفتمین همایش ملی دانشجویی مهندسی شیمی ایران، 1386 دانشگاه شیراز
- [6]. محدث پور، احمد. فاطمی، شهره. جعفری نژاد، شهریار. حبیب زاده، سجاد. "مدل سازی و بهینه سازی واکنش ریفورمینگ هیدروکربن های سنگین در بسترهای سیال کاتالیستی"، یازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، 7 الی 9 آذرماه 1385.

اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی



مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران

[7]. C.S Patil , M.Van Sint Annaland, J. A. M. Kuipers " Experemental Study Of A Membrane Assisted Fluidized Bed Reactor for H₂ Production By Steam Reforming Of CH₄ " chemical Engineerng Research and Design , Institution of Chemical Engineering , (2006) 399-404

[8]. Mohammad A.Rakib , John R.Grace , C.Jim Lim ,Said S.E.H. Elnashaie " Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production " International Journal of hydrogen energy ,35 (2010) ,6276-6290

[9]. Genyin Ye , Donglai Xie , Weiyan Qiao , John R.Grace , C.Jim Lim " Modeling of fluidized bed membrane reactors for hydrogen production from steam methane reforming with Aspen plus international jouranal of Hydrogen Energy 34 (2009) 4755-4762