**مدلسازی تصفیه گاز سنتز از دی اکسید کربن توسط غشای وایکورگلاس برای تولید متانل در یک راکتور حبابی-دوغابی**

کبری صالحی1\*، معصومه حسامی زاده2

1 استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب، داراب، ایران

2 دانش آموخته بخش مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز،شیراز، ایران

kobrasalehi@iaudarab.ac.ir \*

**چکيده**

بررسی سینتیک تولید متانول در راکتور حبابی- دوغابی نشان داده است که متانول عمدتا از منوکسید کربن و هیدروژن تولید می گردد. بنابراین هر شرایطی که منجر به غنی سازی گاز سنتز از منوکسید کربن و هیدروژن شده و میزان دی اکسید کربن را کاهش دهد، باعث افزایش بازدهی تولید متانل می گردد. یکی از روش های غنی سازی گاز سنتز، جداسازی غشایی منوکسید کربن است. در این تحقیق برای بهبود کیفیت گاز سنتز پتروشیمی شیراز به عوان خوراک یک راکتور حبابی-دوغابی پیشنهادی برای تولید متانل در پتروشیمی شیراز به جای راکتور فازی گازی موجود، غشای وایکورگلاس پیشنهاد شده و جداسازی گازی توسط آن مدلسازی گردید، نتایج نشان داد که نتایج نشان داد که گاز نفوذ یافته از غشای وایکور گلاس دارای کیفیت بسیار بهتری نسبت به گاز سنتز اولیه برای تولید متانول در راکتور حبابی-دوغابی است، زیرا درصد دی اکسید کربن در آن بسیار کاهش یافته، در حالی که درصد منوکسید کربن به میزان قابل توجهی افزایش می یابد، همچنین تغییرات دما و فشار بر کیفیت گاز نفوذ یافته و سرعت جداسازی غشایی تاثیر ناچیزی داشته، اما با افزایش ضخامت غشا میزان جداسازی دی اکسیید کربن و نیز سرعت جداسازی کاهش قابل ملاحظه ای دارد.

**واژگان كليدي:**

راکتور، دوغابی- حبابی، جداسازی. غشای وایکورگلاس

1. **مقدمه**

امروزه تولید متانول از گاز سنتز در راکتورهای بستر ثابت و درفاز گازی صورت می گیرد اما بدلیل شدت پایین انتفال حرارت،انجام واکنش های جانبی و مخرب و حتی تجزیه محصول، افت فشار نسبتا زیاد، گرفتگی بستر و خرد شدن کاتالیست، عدم امکان تعویض کاتالیست های غیر فعال در حین فرآیند، بازدهی پایین کاتالیست ، تغییر راندمان و گزینش پذیری محصولات در طول زمان کارکرد کاتالیست در سال های اخیر راکتورهای مختلفی ازجمله راکتورهای حبابی-دوغابی SBCR)) پیشنهادگردیده است ]1[.

راکتور حبابی-دوغابی شامل یک مایع خنثی با دمای جوش و ظرفیت گرمایی ویژه بالا مانند روغن پارافینی، موم پارافین، دکا هیدرونفتالین و تترا هیدرونفتالین می باشد که ذرات ریز کاتالیست در مایع توزیع شده و تشکیل دوغاب می دهد. خوراک گاز سنتز از پایین وارد راکتور شده و پس از عبور از توزیع کننده، اجزای گازی به نسبت شدت جریان گاز به صورت حباب های ریز و درشت وارد فاز مایع شده و پس از رسیدن به سطح کاتالیست، واکنش داده، سپس متانول حاصل، از فاز مایع به فاز گازی منتقل شده و از راکتور خارج می گردد]1[.

بررسی سینتیک واکنش تولید متانول نشان می دهد عمده متانل از کربن منوکسید و هیدروژن تولید شده و واکنش جانبی هیدروژناسیونCO2 باعث تولید آب شده و آب حاصل با غیرفعال کردن کاتالیست باعث کاهش سرعت تولید متانول می گردد. بنابراین، کاهش مقدار CO2  می تواند باعث بهبود فرآیند گردد]2و3[. يکی از روش هاى نوين براى جداسازى دى اكسيدكربن ازجريان هاى گازى، استفاده از غشاهاى انتخابگر خيلی نازك با ضخامت كمتر از 5/0 میکرومتر یا حتی کمتر از 1/0 میکرومتر است[3].

محققین بسیاری جداسازی دی اکسید کربن از گازها را مورد بررسی قرار داده اند. حیدری گرجی و همکاران ( 2008) جداسازی وحذف انتخابی دی اکسیدکربن از H2 به وسیله غشاهای فعال شده با آمین ها را مورد بررسی قرار دادند. [4]. اسچولیز و همکاران ( 2012) جداسازی CO2 از گاز سنتز را با استفاده از غشاهای پلیمری رابری شامل پلی دی متیل سیلوکسانPDMS، پلی اتیلنگلیکول خطی PEG و پلی(اتر- b-آمید) PEBAX2533 مورد بررسی قرار دادند و نتایج نشان داد که هر سه غشاء برای جداسازی دی اکسیدکربن از گاز سنتز در دماهای پایین کارایی خوبی از خود نشان می دهند اما غشاء PDMS برای جداسازی CO2 از گاز سنتز مناسب تر است [5]. توزون و همکاران ( 2012 ) طی پژوهشی نفوذپذیری و انتخاب پذیری غشاهای آلومینا و وایکورگلاس را مورد بررسی و مقایسه قرار دادند [6]. ونا و کارئون در سال 2014 تحقیقاتی را روی غشاهای فلزی آلی با توانایی جداسازی دی اکسیدکربن از گازهای سبک مختلف انجام دادند و مزیت استفاده از MOFها در غشاهای شبکه ای و جداسازی گاز با MOF را مورد بررسی قراردادند. [7]. نورتن و همکاران در سال 2014 به مطالعه نفوذ پذیری غشاهای دو فازی کربنات سریا-سریم ( SDC) پر منفذ با Li/Na/K ذوب شده نسبت به دی اکسیدکربن پرداختند. [8]. شن و همکاران در سال 2016 غشاء شبکه ای آمیخته، حاوی ساختار آلی فلزی را برای جداسازی دی اکسیدکربن مورد مطالعه قرار دادند. [9].

با توجه به اینکه قبلا مدلسازی راکتور حبابی-دوغابی برای تولید متانول در واحد تولید متانول مجتمع پتروشیمی شیراز مورد بررسی قرار گرفت[7] و سرعت تولید متانول از خوراک کنونی نسبت به فاز گازی کاهش قابل ملاحظه ای داشت، لذا هدف از این تحقیق مدل کردن جداسازی غشایی دی اکسید کربن از گاز سنتز پتروشیمی شیراز و کاهش نسبت CO2/CO برای افزایش تولید متانول در راکتور حبابی-دوغابی پیشنهادی است.

1. **مدلسازی**

در غشاهای جداسازی گازی، انتقال گاز معمولا از طریق نفوذ نادسن اتفاق می افتد. بنابراین شار مولی از طریق نفوذ نادسن و قانون اول فیک به دست می آید و معادله (1) نفوذپذیری سرعت انتقال گاز را محاسبه می کند [10]:

**** (1)

در رابطه فوق، تراوایی( *)،*جرم ملکولی ()، دما ()، تخلخل، اندازه متوسط حفره ها( )، طول مسیر نفوذ درون غشاء، ضخامت غشاء() و ثابت گازها() می باشند.

در این غشاء با اندازه متوسط حفرات 6/3 نانومتر، تخلخل 28/ و طول مسیر نفوذ غشاء 9/5 هنگامی که دما بین 873-300 کلوین و فشار 1 بار است تراوایی گاز ها بدر شکل (1) آورده شده است.



شکل 1. تراوایی غشای وایکور بر حسب دما [10]

با افزایش دما، سرعت انتقال گازهای سنگین ( CH4، CO، CO2) کاهش می یابد. بعلاوه در دماهای پایین مکانیسم نفوذ نادسن همزمان با نفوذ سطحی اتفاق می افتد که نفوذپذیری سطحی از معادله (2) محاسبه می گردد[10]:

 (2)

که دانسیته غشاء بر حسب ( )، ثابت نفوذ و ثابت هنری است.

بنابراین در غشای وایکورگلاس در دماهای پایین برای انتقال گازهای سنگین تراوایی کل به صورت زیر بدست می آید [10]:

 (3)

تعدادی از مدل های جذب نیز بر اساس فرضیات مختلف درباره حالت های جذب گاز پیشنهاد شده است، اما از آنجایی که در فرآیندهای غشایی برای جداسازی گاز، جذب سطحی معمولا به صورت چند لایه نیست، مدل جذب لانگمویر به صورت زیر مورد استفاده قرار می گیرد [12،11،10] :

 (4)

در رابطه فوق، مقدار جذب ملکول گازی خالص در واحد جرم جاذب ( *)،* مقدار اشباع جذب ملکولی (*) و*فشار کل ( ) و ثابت تعادلی جذب بر حسب می باشد. بنابراین ثابت تعادلی جذب و وابستگی آن به دما از طریق رابطه زیر بیان می شود [10] :

 (5)

در فشار پایین و دمای بالا ( مقدار bکوچک بوده)و معادله لانگمویر ممکن است به صورت زیر در آید [10]:

 (6)

در روابط فوق، مقدار جذب ملکول گازی خالص در واحد جرم جاذب ( )، مقدار اشباع جذب ملکولی () و ثابت تعادلی جذب بر حسب *،* فشار کل ( *)،* ثابت هنری بر اساس ، آنتالپی واکنش ( )، ثابت گازها () و دما ( ) می باشد. در مکانیزم نفوذ سطحی، ملکول های گاز روی سطح جذب و جا به جا می شوند و اگر انرژی سینتیکی ملکول ها از انرژی جذبشان بزرگ تر باشد، ملکول های گاز جذب شده روی سطح ممکن است به حالت گازی درآیند. بنابراین مکانیزم نفوذ سطحی، تنها در محدوده دمایی پایین، که به انرژی جذب ملکول های گاز وابسته است بکار می رود. همچنین انرژی فعالسازی نفوذ سطحی از انرژی جذب پایین تر می باشد. ميزان جداسازی قابل حصول درمرحله تراوش،سطح غشاء و نيز انرژي مورد نياز به عوامل مختلفي مانند سرعت جريان و ترکیب خوراك مورد استفاده ،دما، تراوش پذيري و انتخابگري غشاء ،اختلاف فشار دو طرف غشاء و نيز الگوهاي جرياني در سمت جريان باقیمانده و تراوش يافته بستگی دارد. دما، فشار،سرعت و تركيب خوراك با توجه به منبع گاز طبيعي متفاوت است. نرخ نفوذ، با اختلاف فشار نسبت مستقيم و با ضخامت غشاء نسبت معكوس داشته و با حلاليت گاز در غشاء و نفوذ پذيري آن متناسب است . برای یك غشاى مشخص، با كاهش ضخامت و بدون نیاز به افزایش فشار می توان شار عبوری را افزایش داد و به این ترتیب در مصرف انرژی صرفه جویی كرد. بنابراین به منظور داشتن غشاهایی با شار زیاد و نفوذپذیرى مناسب، باید از غشاهایی با گزینش پذیری بالا و ضخامت كمتر استفاده كرد. مشخصات غشاء وایگورگلاس در جدول (1) و مشخصات خوراک گاز سنتز پتروشیمی شیراز در جدول (2) آورده شده است.

جدول 1. خصوصیات غشای وایکورگلاس[10]

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **پارامتر** | **مقدار** | **واحد** |
| (طول مسیر نفوذ درون غشاء) | 9/5 |  |
| ( تخلخل ) | 28/0 |  |
| ( اندازه متوسط حفره ها ) | 9- e 6/3 |  |

جدول 2. مشخصات گاز سنتز [7]

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **واحد** | درصد مولی | اجزای گاز سنتز |
|  | 50/0 | CH3OH |
|  | 40/9 | CO2 |
|  | 60/4 | CO |
|  | 04/0 | H2O |
|  | 90/65 | H2 |
|  | 68/1895 | شدت جریان مولی کل |
| [bar] | 98/76 | فشار |
| [k] | 503 | دمای ورودی |

از آن جا که اولا اطلاعات غشاء مورد استفاده در عبوردهی متانول و بخار آب در دسترس نمی باشد و ثانیا مقدار متانول و بخار آب در گاز سنتز بسیار ناچیز است تراوایی غشا برای این دو جزء صفر در نظر گرفته می شود. در دماهای پایین نیز نفوذپذیری سطحی برای دی اکسیدکربن، منوکسیدکربن و متان بصورت آن چه در جدول (3) آمده، می باشد:

جدول 3. مقادیر مدل تراوایی برای نفوذ سطحی روی غشای وایکور [10]

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| گاز |  |  |
| *CO2* | 10- 10 (28/7) | 9/6 |
| *CO* | 9- 10 (71/1) | 7/3 |
| *CH4* | 9- 10 (92/1) | 4/4 |

1. **نتایج و بحث**

برای تعیین کیفیت گاز جداسازی شده توسط غشای وایگورگلاس مشخصات خوراک و غشا و معادلات فوق در برنامه مطلب وارد گردیده و تاثیر شرایط عملیاتی متفاوت (دما و اختلاف فشار دو سمت غشاء) و ضخامت غشاء بر جداسازی گاز مورد بررسی قرار گرفت. جدول (4) تاثیر دما بر ترکیب نسبی گاز نفوذ یافته و مدت زمان اقامت لازم برای تامین خوراک راکتور که متاثر از سرعت جداسازی است را نشان می دهد.

جدول 4. تاثیر دمای گاز (بر حسب کلوین) بر ترکیب نسبی گاز نفوذ یافته از غشاء (بر حسب درصد مولی) :

ضخامت غشا m6- e 1 L=، مساحت غشا m21/0A=، اختلاف فشار دو طرف غشاء ،

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| اجزای گاز سنتز | خوراک 3:  دمای 400 | خوراک 4: دمای 450 | خوراک 5: دمای 500 |
| CH3OH | 0 | 0 | 0 |
| CO2 | 87/9 | 85/9 | 84/9 |
| CO | 50/22 | 51/22 | 51/22 |
| H2O | 0 | 0 | 0 |
| H2 | 81/44 | 82/44 | 82/44 |
| N2 | 88/6 | 88/6 | 88/6 |
| CH4 | 94/15 | 94/15 | 94/15 |
| زمان اقامت (ثانیه) | 9507/482 | 3532/512 | 1628/540 |

نتایج جدول فوق نشان می دهد که اولا گاز جداسازی شده توسط غشا دارای درصد منوکسیدکزبن بسیار بیشتری نسبت به گاز سنتز است در حالیکه درصد هیدروژن نیز تقریبا متناسب با منوکسید کربن است و ثانیا در شرایط یکسان با تغییر دما، ترکیب نسبی گاز نفوذ یافته تقریبا بدون تغییر باقی می ماند، اما با افزایش دما سرعت جداسازی کاهش یافته و در نتیجه مدت زمان اقامت گاز قبل از ورود با راکتور افزایش می یابد، اگرچه این اختلاف سرعت جداسازی نیز قابل توجه نیست.در دمای K 500 و مشخصات فوق تاثر تغییرات اختلاف فشار دو طرف غشاء بر ترکیب نسبی گاز نفوذ یافته به صورت آنچه در جداول (5) آمده، حاصل می شود.

جدول 5. تاثیر اختلاف فشار بر بر ترکیب نسبی گاز نفوذ یافته از غشاء (بر حسب درصد مولی):

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| اجزای گازی | خوراک 1:  اختلاف فشار 1 بار | خوراک 2: اختلاف فشار  5 بار | خوراک 3: اختلاف فشار 10 بار |
| CH3OH | 0 | 0 | 0 |
| CO2 | 84/9 | 84/9 | 84/9 |
| CO | 51/22 | 51/22 | 51/22 |
| H2O | 0 | 0 | 0 |
| H2 | 82/44 | 82/44 | 82/44 |
| N2 | 88/6 | 88/6 | 88/6 |
| CH4 | 94/15 | 94/15 | 94/15 |
| زمان اقامت (ثانیه) | 1628/540 | 1628/540 | 1628/540 |

نتایج فق نشان می دهد در شرایط یکسان، هنگامی که اختلاف فشار دو طرف غشاء تغییر می کند، ترکیب نسبی گاز نفوذ یافته و سرعت جداسازی غشایی بدون تغییر است، جدول (6) تاثیر ضخامت غشا را بر ترکیب نسبی گاز نفوذی نشان می دهد. همچنانکه مشاهده می شود در شرایط یکسان، در صورت افزایش ضخامت غشاء، ترکیب نسبی گاز تراوش یافته از غشاء تغییر می کند و درصد منوکسید کربن و هیدروژن که از مواد واکنش دهنده در فرآیند تولید متانول هستند کاهش و درصد دی اکسید کربن افزایش می یابد. همچنین با افزایش ضخامت سرعت جداسازی غشایی کاهش قابل ملاحظه ای یافته و مدت زمان اقامت به میزان قابل توجهی افزایش می یابد.

جدول 6. تاثیر ضخامت غشاء (بر حسب متر) بر ترکیب نسبی گاز تراوش یافته از غشاء (بر حسب درصد مولی):

m21/0, A=K 300 T=،

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| اجزای گازی | خوراک 1:  ضخامت 6-e1 | خوراک 2: ضخامت  6-e100 | خوراک 3: ضخامت  6-e200 |
| CH3OH | 0 | 0 | 0 |
| CO2 | 84/9 | 31/29 | 09/40 |
| CO | 51/22 | 87/17 | 58/15 |
| H2O | 0 | 0 | 0 |
| H2 | 82/44 | 63/31 | 39/24 |
| N2 | 88/6 | 86/4 | 74/3 |
| CH4 | 94/15 | 11/16 | 20/16 |
| زمان اقامت (ثانیه) | 1628/540 | 00/29526 | 00/45543 |

1. **نتیجه گیری**

در این تحقیق جهت غنی سازی گاز سنتز پتروشیمی شیراز از منواکسید کربن و کاهش غلظت دی اکسید کربن در آن یک غشای وایکورگلاس پیشنهاد داده شده و فرایند جداسازی غشایی مدلسازی گردید و نتایج کلی زیر حاصل گردید:

1-گاز نفوذ یافته از غشای وایکور دارای کیفیت بسیار بهتری نسبت به گاز سنتز برای تولید متانول در راکتور حبابی- دوغابی است، زیرا درصد دی اکسید کربن در آن بسیار کاهش یافته و درصد منوکسید کربن به میزان قابل توجهی افزایش یافته است.

2-در شرایط یکسان با تغییر دما و یا اختلاف فشار دو طرف غشاء، ترکیب نسبی گاز تراوش یافته و سرعت جداسازی غشایی و در نتیجه مدت زمان اقامت لازم برای تامین خوراک با شدت جریان مورد نیاز راکتور تولید متانل (برابر با شدت جریان خوراک راکتور فاز گازی موجود) بدون تغییر می باشد

4-درشرایط یکسان،درصورت تغییر ضخامت غشاء، ترکیب نسبی گا زنفوذ یافته از غشاء تغییرکرده و درصد منوکسید کربن آن کاهش می یابد. همچنین افزایش ضخامت تاثیر بسزایی بر کاهش سرعت جداسازی و افزایش زمان اقامت مورد نیاز برای تامین خوراک ورودی به راکتور دارد.

**Modeling of synthesis gas purification from carbon dioxide by Vycorglass membrane for methanol production in a bubble column slurry reactor**

**Kobra Salehi1\*, Masoomeh Hesami Zadeh2**

*1* *Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Darab Branch, Islamic Azad University, Darab, Fars, Iran*

*2Graduated from Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Fars, Iran*

**Abstract**

Since the study of methanol production kinetics in bubble-slurry reactor has shown that methanol is mainly produced from carbon monoxide and hydrogen, any conditions that lead to the enrichment of synthesis gas from carbon monoxide and hydrogen and reduce the amount of carbon dioxide, Increases the efficiency of methanol production. Therefore, in this study, to improve the synthesis gas quality, a vycor glass membrane was proposed and gas separation by that was modeled The results showed that, the gas permeated from Vycor glass membrane has a much better quality than the initial synthesis gas, for methanol production in the bubble-slurry reactor, because the percentage of its carbon dioxide is greatly reduced, while the percentage of carbon monoxide is increased significantly. Also, temperature and pressure changes have a neglible effect on the quality of the permeated gas and membrane separation rate, but with increasing membrane thickness, carbon dioxide separation and separation rate decreases significantly.

**Keywords:** Slurry-bubble column reactor, Separation, Vycorglass membrane

**منابع**

]1[عباسیان ح.، 1387 ، بررسی غیر فعال شدن و سینتیک کاتالیست آبگیری از متانول جهت تولید دی متیل اتر، پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشکده فنی مهندسی.دانشگاه رازی، کرمانشاه.

[2] Rahimpour M.R, Satar S., Baniadam M., Fathikalajahi J., 2003. Incorporation of flexibility in the design of a methanol synthesis loop in the presence of catalyst deactivation, Chemical Engineering and Technology, 26 (6), 672-678.

[3] Setinc M, Levec J., 1999. On the kinetics of liquid-phase methanol synthesis over commercial Cu/ZnO/Al2O3 catalyst, Journal of Chemical Engineering Science,54, 3577-3586.

4.آسا ف. رفعیا ن. بابالو ع ا. و کاه فروشان د.، 1392. مروری بر عملکرد انواع فرایند های غشایی به منظور جداسازی دی اکسیدکربن از جریان های گازی، فصلنامه علمی – ترویجی فرآیند نو. 8 )44(60-50.

[5] Scholes C. A., Simioni M., Qader A., Stevens G. W., Kentish S. E., 2012. Membrane gas–solvent contactor trials of CO2 absorption from syngas, 195–196, 188–197.

[6] Tuzun F.N., Kocdemir E., Uguz G., 2012. Comparison of Gas Permeability and Selectivity Between Alumina Membrane and Vycor Glass at High Temperatures, 2, 237-239.

[7] Salehi K .Jokar S.M., Shariati J,.Bahmani M., Sedghamiz M.A., Rahimpour M.R., 2014. Enhancement of CO conversion in a novel slurry bubble column reactor for methanol synthesis, [Journal of Natural Gas Science and Engineering](https://www.researchgate.net/journal/Journal-of-Natural-Gas-Science-and-Engineering-1875-5100), 21, 170-183.

[8] Norton T.T., YS-Lin B., 2014. Carbon dioxide permeation properties and stability of samarium-doped-ceria carbonate dual-phase membranes, Journal of Membrane Science, 467, 244–252.

[9] Shen J., Liu G., Huang K., Li Q., Guan K., Li Y., Jin W., 2016. UiO-66-Polyether Block Amide Mixed Matrix Membranes for CO2 Separation, Journalof Membrane Science, 513,155-165.

[10] Lee D., 2003. Studies on Hydrogen Selective Silica Membranes and the Catalytic Reforming of CH4 with CO2 in a Membrane Reactor, Thesis. Doctor of Philosophy In Chemical Engineering.Blacksburg.Virginia, 22-42.

[11] Mustapha S., Shuaib D. T., Ndamitso M.M., Etsuyankpa M. B., Sumaila A., Mohammed U.M., 2019. Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using Albizialebbeck pods, Applied Water Science, 9 (142), 1-11.