٩١٩٢٩

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی ومهندسی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - گرایش جداسازی

مدلسازی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان در راکتور بستر سیال و بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی روی بازده C_2

نگارش:
محمد ابوالقاسمی

استاد راهنما:
دکترحسن پهلوانزاده

استاد مشاور:
دکتر مهرداد منطقیان

۱۳۸۷ /۵/ ۲۲

زمستان ۱۳۸۶

۹۸۹۷۹

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان

آقای محمد ابوالقاسمی پایان نامه ٦ واحدی خود را **با عنوان مدلسازی فرآیند OCM در راکتور بستر سیال و بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی روی بازده C_2** در تاریخ ۱۳۸٦/۱۱/۳۰ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر حسن پهلوانزاده	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر مهرداد منطقیان	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر رامین کریم زاده	استادیار	
استاد ناظر	دکتر محمد کاظمینی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر رامین کریم زاده	استادیار	

۱۳۸۷/۵/۲۲

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه/رساله مورد تایید است.

امضای استاد راهنما:

۹۸۹۲۹

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی- پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ ~~رساله دکتری~~ نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۸۶ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی ~~سرکار خانم~~/ جناب آقای دکتر حسن پیلوارزاده مشاور ~~سرکار خانم~~ / جناب آقای دکتر مهرداد منطقیان و مشاوره ~~سرکار خانم~~ / جناب آقای دکتر ــــــــ از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تادیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگا می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالعه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهند به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل و جه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروشو تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب محمد ابوالقاسمی دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی محمد ابوالقاسمی

تاریخ و امضاء: ۸۶/۱۱/۲۰

چکیده:

اتیلن یکی از مهمترین محصولات صنایع پتروشیمی محسوب می شود و روش های مختلفی برای تولید آن وجود دارد. یکی از این روش ها زوج شدن اکسایشی متان (OCM) است. وجود متان در گاز طبیعی و از طرف دیگر فراوانی گاز طبیعی میل استفاده از روش OCM را برای تولید اتیلن بیشتر می نماید. هدف اصلی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان تبدیل مستقیم متان به اتیلن می باشد. این فرآیند در راکتورهای مختلفی از جمله بستر ثابت، بستر سیال، غشا و پلاسما انجام می شود. تحقیق حاضر به مدلسازی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان در راکتور بستر سیال می پردازد. کاتالیزور $PbO/\gamma - Al_2O_3$ جهت انجام فرآیند کاتالیستی زوج شدن اکسایشی متان در نظر گرفته شد و طرح سینتیکی ساده، با مدل مولکولی برای واکنش های موجود در فرآیند انتخاب شد. هیدرودینامیک بستر سیال بر اساس مدل تجمع حباب ها (BAM) که مبنی بر تئوری دو فازی سیالیت است، توصیف شد. مدلسازی راکتور بستر سیال با تبعیت از مدل هیدرودینامیکی BAM در حالت پایا، شرایط ایزوترم، تک بعدی بودن جریان و تخمین رفتار مخلوط واکنش با استفاده از رفتار گاز ایده آل ارائه شد. جهت حل معادلات دیفرانسیلی بقا در سیستم از روش اختلافات محدود پس رو استفاه شد و همچنین معادلات هیدرودینامیکی حاکم بر سیستم با استفاده از روش رانگ کاتای مرسون، حل گردید. پس از احراز درستی حل مدل ریاضی راکتور، اثر پارامترهای عملیاتی از جمله دما، فشار جزئی متان و اکسیژن، نسبت مولی متان به اکسیژن، نوع خوراک و سرعت گاز روی بازده هیدروکربن های C_2 بررسی شد. نتایج نشان می دهد که افزایش دما، افزایش فشار جزئی متان، کاهش فشار جزئی اکسیژن، کاهش نسبت مولی متان به اکسیژن، خوراک خالص و کاهش سرعت گاز بازده هیدروکربن های C_2 را افزایش می دهد. بیشینه بازده حاصل از راکتور بستر سیال برای کاتالیزور $PbO/\gamma - Al_2O_3$، ۱۱/۳٪ می باشد که در مقایسه با بستر ثابت افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: OCM، مدلسازی، راکتور بستر سیال، هیدرودینامیک، BAM، بازده

فهرست مندرجات

عناوین	صفحه
مقدمه	۱
فصل اول: معرفی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان	۴
۱-۱- ضرورت تبدیل متان	۵
۱-۲- روش های تبدیل متان	۶
۱-۲-۱- تبدیل غیر مستقیم	۸
۱-۲-۲- تبدیل مستقیم	۸
۱-۳- تاریخچه OCM	۱۰
۱-۴- ضرورت دستیابی به تکنولوژی OCM	۱۱
۱-۵- معرفی فرآیند OCM	۱۳
۱-۶- انواع کاتالیزورهای فرآیند OCM	۱۸
۱-۷- انواع راکتورهای فرآیند OCM	۲۱
فصل دوم: فرآیند OCM در راکتور بستر سیال	۲۵
۲-۱- پدیده سیالیت	۲۵
۲-۲- مزایا و معایب بستر سیال	۲۹
۲-۳- عوامل مؤثر در انجام فرآیند OCM در راکتور بستر سیال	۳۱
۲-۳-۱- دما	۳۶
۲-۳-۲- سرعت گاز	۳۹
۲-۳-۳- فشار و نسبت متان به اکسیژن	۴۰
۲-۳-۴- اندازه ذرات	۴۲
۲-۴- راکتور بستر سیال دو ناحیه ای (TZFBR)	۴۴
فصل سوم: مدلسازی راکتور بستر سیال فرآیند OCM	۴۷
۳-۱- سینتیک فرآیند OCM	۴۸
۳-۱-۱- مدل رادیکالی	۴۸
۳-۱-۲- مدل مولکولی	۵۰
۳-۲- ساختار هیدرودینامیکی راکتور بستر سیال	۵۳
۳-۲-۱- اندازه ذرات جامد	۵۶

۳-۲-۲- حداقل سرعت سیالیت ۵۸
۳-۲-۳- پخش کننده گاز و شکل گیری حباب ها ۶۰
۳-۲-۴- قطر حباب ۶۳
۳-۲-۵- سرعت صعود حباب ۶۵
۳-۲-۶- تخلخل بستر ۶۶
۳-۳- تعیین معادلات بقا در سیستم ۶۷
۳-۴- حل معادلات مدل سیستم ۷۵
۳-۴-۱- الگوریتم حل معادلات سیستم ۷۷
۳-۵- بررسی صحت حل معادلات مدل سیستم ۸۱

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج ۸۵
۴-۱- نحوه تغییرات پارامترهای مدل در طول بستر سیال ۸۵
۴-۲- بررسی تأثیر دما بر بازده C_2 ۹۰
۴-۳- بررسی تأثیر نسبت مولی متان به اکسیژن بر بازده C_2 ۹۲
۴-۴- بررسی تأثیر نوع خوراک بر بازده C_2 ۹۷
۴-۵- بررسی تأثیر سرعت گاز بر بازده C_2 ۹۹

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات ۱۰۱
۵-۱- نتیجه گیری ۱۰۲
۵-۲- پیشنهادات برای تحقیقات آینده ۱۰۴

مراجع ۱۰۵

فهرست علائم و نشانه ها

علائم انگلیسی:

A: سطح مقطع راکتور (m^2)

Ar: ثابت ارشمیدس

C_i: غلظت مولی جزء i $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$

E: تابع توزیع زمان تماس

E_a: مقدار خطا در محاسبه مقدار متغیر وابسته

E_{act}: انرژی فعالسازی $\left(\frac{Kj}{mol}\right)$

F_T: دبی جرمی کل جریان گاز $\left(\frac{Kg}{S}\right)$

F_L: دبی جرمی جریان گاز مربوط به فاز حباب $\left(\frac{Kg}{S}\right)$

F_H: دبی جرمی جریان گاز مربوط به امولسیون $\left(\frac{Kg}{S}\right)$

H: ارتفاع بستر (m)

I_{or}: فاصله بین دو سوراخ مجاور روی صفحه توزیع کننده گاز (m)

K_0: فاکتور فرکانس در معادله سرعت $\left(\frac{cm^3}{mol.s.k^b}\right)$

K_{be}: ضریب انتقال جرم بین دو فاز حباب و امولسیون $\left(\frac{1}{S}\right)$

K: ثابت سرعت $\left(\frac{cm^3}{mol.s}\right)$

Mw_{ave}: جرم مولکولی متوسط مخلوط گاز $\left(\frac{Kg}{mol}\right)$

N_{or}: تعداد منافذ در واحد سطح صفحه توزیع کننده گاز $\left(\frac{1}{m^2}\right)$

P: فشار (KPa)

P_t: فشار کل (KPa)

Q: دبی حجمی جریان گاز $\left(\frac{m^3}{S}\right)$

R: ثابت جهانی گازها $\left(\frac{Kj}{Kmol.K}\right)$

Re: عدد رینولدز

R_{bi}: مجموع سرعت تولید جزء i در واکنش های همگن $\left(\frac{mol}{m^3.S}\right)$

R_{ei}: مجموع سرعت تولید جزء i در واکنش های ناهمگن $\left(\frac{mol}{m^3.S}\right)$

S_{C2}: گزینش پذیری هیدروکربن های C_2

T: دمای مطلق (K)

U: سرعت گاز $\left(\frac{m}{S}\right)$

U_0: سرعت گاز ورودی $\left(\frac{m}{S}\right)$

U_{br}: سرعت صعود حباب منفرد $\left(\frac{m}{S}\right)$

V: حجم (m^3)

V_t: حجم کل (m^3)

W: وزن کاتالیست (N)

X_{CH4}: درصد تبدیل متان

Y_{C2}: بازده هیدروکربن های C_2

Y_i: کسر مولی جزء i در مخلوط گاز

a: سطح حجمی مخصوص انتقال جرم بین دو فاز حباب و امولسیون $\left(\frac{1}{m}\right)$

b: ضریب خطی بودن

d: قطر (m)

d_t: قطر راکتور (m)

g: شتاب جاذبه $\left(\frac{m}{S^2}\right)$

h: اندازه هر گام

k: ثابت کاتالیزوری تابع نوع کاتالیزور و هندسه سیستم

q: جزء حجمی جریان گاز

$\mathbf{r_{ei}}$: سرعت تولید جزء i در واکنش های ناهمگن $\left(\frac{mol}{m^3.S}\right)$

$\mathbf{r_{gi}}$: سرعت تولید جزء i در واکنش های همگن $\left(\frac{mol}{m^3.S}\right)$

$\mathbf{y_{i+1}}$: مقدار متغیر وابسته y

علائم یونانی:

α_{ei}: ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش های ناهمگن

α_{gi}: ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش های همگن

ρ_g: دانسیته گاز $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$

ρ_p: دانسیته ذرات جامد $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$

φ_s: پارامتر کرویت ذرات جامد

μ: گرانروی گاز $\left(\frac{Kg}{m.S}\right)$

ε: تخلخل بستر

λ: طول عمر متوسط حباب (S)

ΔP: افت فشار بستر (KPa)

اندیس:

H: فاز چگال (فاز امولسیون)

L: فاز با دانسیته پایین (فاز حباب)

ave: متوسط

b: فاز حباب

e: فاز امولسیون

f: بستر سیال

g: گاز

i: شمارنده گونه های شیمیایی در دو فاز

j: شمارنده المان های بستر سیال

l: شمارنده واکنش ها

m: بستر ثابت

mf: شرایط حداقل سیالیت

p: ذرات جامد کاتالیزور

فهرست جداول

عنوان		صفحه
۲-۱	گزینش پذیری و بازده C_{2+} در میکرو راکتور بستر ثابت با توجه به کاتالیزورهای مختلف	۳۳
۳-۱	واکنش های طرح رادیکالی فرآیند OCM و ضرایب سینتیکی مربوطه	۴۹
۳-۲	ثوابت سینتیکی مربوط به واکنش های کاتالیزور $PbO/\gamma-Al_2O_3$	۵۲
۳-۳	بازه عملیاتی مربوط به واکنش های کاتالیزور $PbO/\gamma-Al_2O_3$	۵۳
۳-۴	مقادیر ثوابت K_1 و K_2 برای محاسبه حداقل سرعت سیالیت	۵۹
۳-۵	ضرایب معادله (۳-۲۹) برای مواد موجود در فرآیند	۶۰
۳-۶	مقادیر ضریب β برای گروه های مختلف ذرات جامد	۶۵
۳-۷	شرایط عملیاتی ورود به راکتور بستر سیال فرآیند OCM	۸۱
۳-۸	مقایسه نتایج حاصل از مدلسازی راکتور بستر سیال فرآیند OCM در این فصل با نتایج واقعی و نتایج ارائه شده توسط ملچکو	۸۲

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
۱-۱ نمای کلی مربوط به واکنش های متان	۷
۱-۲ طرحی از مجموعه واکنش های همگن و ناهمگن فرآیند OCM روی کاتالیست NaOH/CaO	۲۱
۱-۳ چند نمونه از راکتورهای فرآیند OCM FBR-a PMR-b MIEMR-c d- SOFCR	۲۴
۲-۱ انواع مختلف تماس دو فاز جامد - سیال (a) بستر ثابت،(b) حداقل سیالیت،(c) سیالیت ملایم، (d) سیالیت حبابی،(e) سیالیت لخته ای با لخته های محوری،(f) سیالیت لخته ای با لخته های مسطح، (g) سیالیت درهم، (h) سیالیت فاز رقیق همراه با انتقال بادی.	۲۸
۲-۲ رفتار مایع مانند بستر سیال - شناور ماندن جسم سبک روی سطح، سطح افقی بستر، ریزش ذرات از سوراخ، همطراز شدن سطوح در دو ظرف.	۲۹
۲-۳ تغییرات جرم گونه های انتخابی بر حسب فاصله از توزیع کننده در طول راکتور بستر سیال.	۳۵
۲-۴ تأثیر دما بر فرآیند زوج شدن اکسایشی متان در دوحالت خوراک خالص و رقیق (a) اثر دما روی گزینش پذیری (b) اثر دما روی بازده.	۳۸
۲-۵ تأثیر سرعت روی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان (a) اثر سرعت روی گزینش پذیری (b) اثر سرعت روی بازده.	۴۰
۲-۶ تأثیر نسبت مان به اکسیژن بر گزینش پذیری هیدروکربن ها	۴۱
۲-۷ اثر فشار جزئی اکسیژن روی فرآیند زوج شدن اکسایش متان با کاربرد کاتالیزور CaO (دایره سیاه)، NaOH 0.5mol /CaO (دایره)، NaOH 3mol /CaO (مربع)، Na_2SO_4/CaO (مربع سیاه)، Na_2CO_3/CaO (مثلث) (a) اثر فشار جزئی اکسیژن روی گزینش پذیری (b) اثر فشار جزئی اکسیژن روی بازده.	۴۲
۲-۸ تغییرات گزینش پذیری بر حسب تبدیل متان در سه اندازه مختلف ذرات کاتالیستی Li/Sn/MgO ذراتی با اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرومتر با مربع و ذرات با اندازه ۲۰۰ تا ۳۰۰میکرومتر با دایره و ذرات با اندازه ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر با مثلث مشخص شده اند.	۴۳
۲-۹ راکتور بستر سیال دو ناحیه ای	۴۶
۳-۱ واکنش های مربوط به کاتالیزور $PbO/\gamma-Al_2O_3$	۵۱
۳-۲ انواع پخش کننده ها (a) صفحات مشبک ساندویچی (b) صفحات مشبک متناوب (c)صفحه مشبک بشقابی (d) میله های پنجره ای (e) صفحه متخلخل شیپوره ای (f) شیپوره منفذی (g) کلاهک حبابی شیپوره ای (h) شپوره شکافدار	۶۱

۳-۳ رفتار حباب ها بالای پخش کننده های مختلف (a) صحه متخلخل(b) صفحه مشبک (c) شیپوره منفذی (d) شیپوره کلاهک حبابی. ۶۲

۳-۴ نمایی از مدل تجمع حباب ها در راکتور بستر سیال ۶۸

۳-۵ نمایی از راکتور بستر سیال به صورت دو فاز ۶۹

۳-۶ الگوریتم برنامه مدلسازی راکتور بستر سیال فرآیند OCM ۸۰

۴-۱ تغییرات اندازه قطر حباب در طول بستر سیال ۸۷

۴-۲ تغییرات سرعت حباب در طول بستر سیال ۸۷

۴-۳ تغییرات غلظت مولی اکسیژن در دو فاز حباب و امولسیون در طول بستر سیال ۸۸

۴-۴ تغییرات غلظت مولی متان در دو فاز حباب و امولسیون در طول بستر سیال ۸۸

۴-۵ تغییرات غلظت مولی اکسید های کربن در فاز امولسیون در طول بستر سیال ۸۹

۴-۶ تغییرات غلظت مولی اتان و اتیلن در فاز امولسیون در طول بستر سیال ۸۹

۴-۷ تغییرات پارامترهای خروجی مدل با تغییر دما (a) تغییرات بازده (b) تغییرات گزینش پذیری (c) تغییرات تبدیل متان (d) تغییرات تبدیل اکسیژن ۹۱

۴-۸ تغییرات پارامترهای خروجی مدل بر حسب نسبت مولی متان به اکسیژن (a) تغییرات بازده (b) تغییرات گزینش پذیری (c) تغییرات تبدیل متان (d) تغییرات تبدیل اکسیژن. ۹۴

۴-۹ اثر فشار جزئی اکسیژن به صورت منفرد بر پارامترهای خروجی مدل(a) بازده (b) گزینش پذیری (c) تبدیل متان (d) تبدیل اکسیژن. در اشکال فوق مربع فشار جزئی اکسیژن ۰/۰۶ بار، مثلث فشار جزئی اکسیژن ۰/۰۸ بار و دایره فشار جزئی اکسیژن ۰/۱ بار را نشان می دهند. ۹۵

۴-۱۰ اثر فشار جزئی متان به صورت منفرد بر پارامترهای خروجی مدل (a) بازده (b) گزینش پذیری (c) تبدیل متان (d) تبدیل اکسیژن. در اشکال فوق مربع فشار جزئی متان ۰/۴ بار، مثلث فشار جزئی متان ۰/۵ بار و دایره فشار جزئی متان ۰/۶ بار را نشان می دهند. ۹۶

۴-۱۱ اثر نوع خوراک ورودی به راکتور بستر سیال بر (a) بازده (b) گزینش پذیری هیدروکربن ها. ۹۸

۴-۱۲ اثر سرعت گاز ورودی به بستر سیال بر پارامترهای خروجی مدل (a) بازده (b) گزینش پذیری (c) تبدیل متان (d) تبدیل اکسیژن. ۱۰۰

مقدمه

با توجه به محدودیت ذخایر نفتی و گستردگی ذخایر گازی جهان، تحقیقات زیادی برای تبدیل متان به محصولات با ارزش و قابل حمل در حال انجام است، یا با اینکه متان به مقدار فراوان وجود دارد، حمل آن مشکل، دارای محدودیت های بسیار و نیز هزینه بر می باشد. بدین تریتب گاز طبیعی یک خوراک اولیه برای واحدهای تبدیل متان به محصولات با ارزشتر محسوب می گردد. از طرفی امروزه اتیلن یکی از پر مصرف ترین محصولات پتروشیمی به شمار می آید که می تواند به عنوان خوراک اولیه برای تولید مواد مختلف به کار رود. در واقع از این ماده می توان به عنوان سنگ بنای صنایع عظیم پتروشیمی نام برد.

روش های مختلفی جهت تبدیل متان و همچنین تولید اتیلن وجود دارند. فرآیند زوج شدن اکسایشی متان (OCM) که هدف اصلی آن سنتز اتیلن از متان می باشد، به عنوان فرآیند تبدیل مستقیم متان به اتیلن شناخته شده است که اولین بار توسط بهاسین وکلر در سال ۱۹۸۲ کشف گردید[۱]. از آنجاییکه ایران دارای منابع عظیم گازی است و تمام پتانسیل های لازم جهت تحصیل ارزش افزوده مناسب از گاز طبیعی را داراست، لذا این فرآیند برای کشور بسیار حائز اهمیت می باشد. واکنش های فرآیند زوج شدن اکسایشی متان معمولاً توسط کاتالیزور انجام می پذیرد. در این واکنش ها CH_4 و O_2 بر روی یک کاتالیست در دماهای بالا واکنش می دهند تا C_2H_6 به عنوان محصول اولیه و C_2H_4 به عنوان محصول نهایی تولید شود. با وجود تلاش بسیار زیاد محققان، برای استفاده گسترده از این فرآیند در صنعت مشکلاتی از قبیل بازده پایین، پیچیدگی های افزایش ابعاد راکتور و رخ دادن بعضی از واکنش های ناخواسته در بستر کاتالیستی هنوز وجود دارد[۲].

به طور کلی، مسئله اصلی در فرآیند زوج شدن اکسایشی متان رسیدن به گزینش پذیری بالا برای اتیلن و میزان تبدیل مناسب متان بدون از دست رفتن آن در اثر احتراق کامل است. در واکنش های OCM محصولات CO_x که بطور غیر گزینشی تشکیل می شوند و محصولات هیدروکربنی مانند اتیلن و اتان (محصولات C_2)، محصولات مطلوب گزارش شده اند. تبدیل متان به CO_x نامطلوب بوده و سبب کاهش بازده فرآیند زوج شدن اکسایشی متان می گردد. سینتیک فرآیند کاتالیستی زوج شدن اکسایشی متان هنوز به طور کامل شناخته نشده است و بسته به نوع کاتالیست و شرایط عملیاتی سینتیک های مختلفی ارائه شده است[۳].

در راستای شناخت بیشتر این فرآیند و رفع مشکلات آن، محققان زیادی روی جنبه های مختلف این فرآیند کار کرده اند. مثلاً کاتالیزورهای مختلفی جهت انجام واکنش های زوج شدن اکسایشی متان مورد استفاده قرار گرفته است. آیو و همکارانش ویژگی های متنوع کاتالیزورهای BaX_2 / Gd_2O_3 (X=F, Cl, Br) را برای واکنش های زوج شدن اکسایشی متان مورد بررسی قرار دادند[۴]. وانگ و همکارانش اثر روش ساخت و آماده سازی کاتالیزور Na_2WO_4-Mn/SiO_2 را بدون حضور رقیق کننده بر عملکرد و نیز بر پایداری کاتالیزور ها بررسی نمودند[۵]. آندرولاکیس و همکارانش روش توزیع اکسیژن اضافی و بازگشت محصولات به بستر کاتالیستی و تأثیر این دو پارامتر را روی بازده هیدروکربنها مورد بررسی قرار دادند[۶و۷]. یولیو و همکارانش اثر فشار بر فرآیند زوج شدن اکسایشی متان در حضور کاتالیزور $MgO/BaCO_3$ را بررسی نمودند[۸]. کیاتکیتی پونگ و همکارانش با استفاده از مدلسازی، راکتورهای مختلف فرآیند زوج شدن اکسایشی متان را با یکدیگر مقایسه کردند[۹]. سایدینا آمین و همکارانش اثر متغیرهای فرآیندی و بهینه سازی بازده اتیلن را در فرآیند OCM در حضور کاتالیزور Li/MgO بررسی کردند[۱۰]. هیوگیل و همکارانش تولید همزمان برق و اتیلن را در فرآیند زوج شدن اکسایشی متان مورد بررسی قرار دادند[۱۱].

نور علیشاهی، مدل راکتور بستر ثابت فرآیند OCM و پروفایل بهینه دما در این راکتور، جهت بیشینه کردن مقدار اتیلن تولیدی را مورد بررسی قرار داده است[۱۲]. محمدی و همکارانش مدلسازی سینتیکی- راکتوری فرآیند زوج شدن اکسایشی متان را انجام داده اند[۱۳]. وفائیان، سینتیک تجزیه حرارتی CrO_3 را در واکنش زوج شدن اکسایشی متان مورد بررسی قرار داده و تأثیر غلظت اکسیژن حاصله را بر روند فرآیند OCM بررسی کرده است[۱۴]. خداکریمی، مدلسازی سینتیکی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان در غیاب کاتالیست را انجام داده است و به تعیین مهمترین واکنش های فاز گاز پرداخته است[۱۵].

راکتورهای بستر سیال جایگزین مناسبی برای راکتورهای بسترثابت محسوب می شوند یا این نوع راکتور توانایی انتقال حرارت بالا در فرآیند OCM که به شدت گرمازا است، را دارد و تا حدود زیادی از مشکلات حرارتی سیستم می کاهد. از طرفی در راکتور بستر سیال به دلیل کاهش زمان تماس اکسیژن با متان از اکسیداسیون محصولات C_2 جلوگیری می شود. به علاوه استحکام مکانیکی و سیالیت مناسب، باید در توسعه کاتالیزور OCM برای راکتورهای بستر سیال در نظر گرفته شود[۱۶]. ساختار هیدرودینامیکی راکتور بستر سیال دارای پیچیدگی های فراوان می باشد. سرعت ورودی گاز به بستر کاتالیستی و نوع ذرات موجود در بستر، رژیم هیدرودینامیکی راکتور بستر سیال را مشخص می کند. کنستنتینیو و همکارانش مدل کلی هیدرودینامیک راکتور بستر سیال را در رژیم حبابی و لخته ای و حالت گذر از رژیم حبابی به لخته ای را مورد بررسی قرار دادند[۱۷و۱۸]. تامپسون و همکارانش راکتور بستر سیال را در رژیم های حبابی و درهم مدلسازی کردند و مدل عمومی برای این دو رژیم ارائه نمودند[۱۹]. ماو و همکارانش مدلی برای چسبندگی ذرات ریز در بستر سیال گردشی ارائه نموده اند[۲۰]. هدف این پایان نامه مدلسازی راکتور بستر سیال فرآیند OCM و بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی روی بازده هیدروکربن های C_2 است.

فصل اول:

معرفی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان

منابع گازطبیعی در جهان به صورت میدان های مستقل گازی یا به صورت گازهای همراه با نفت خام هستند. کشور ما ایران با دارا بودن ۲۷/۵ تریلیون متر مکعب ذخایر گازی دومین کشور از لحاظ مخـازن گازی می باشد که این مقدار معادل ۱۵/۳۲٪ از کل ذخایر جهان می باشد. منابع نفتی با افـزایش رونـد مصرف در سطح جهان رو به کاهش می روند، در نتیجه امکان دارد صـنایع عظـیم پتروشـیمی در طـی سالهای آینده بدون ماده اولیه بمانند. اما گاز طبیعی با ذخایر سرشار می تواند جانشین مطمئن و پایدار نفت خام گردد. باتوجه به این که استفاده ازسوخت های فسیلی مثل نفت باعث آلودگی محیط زیست و انتشار گازهای گلخانه ای و افزایش دمای کره زمین می شود و همچنین به علت محـدود بـودن ذخـایر نفتی، جایگزین کردن گاز طبیعی به عنوان بهترین منبع انرژی، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است.

گاز طبیعی را می توان به عنوان سوخت برای مصارف مختلف و تولید انرژی الکتریکـی و حرارتـی مـورد استفاده قرار داد و به جهت افزایش فشار چاههای نفتی مجدداً آنرا به مخازن تزریق نمود. می توان آن را به صورت مایع در شرایط خاص دما و فشار قرار داد و پس از انتقال به مقصد دوباره آن را بـه حالـت اول باز گردانید. همچنین با تبدیل گازطبیعی به فرآورده های پتروشیمی ۱۰ تا ۱۵ برابر ارزش افزوده ایجـاد می شود که دامنه وسیعی از تحقیقات در سطح جهان مربوط به این مطلب می باشد. بخش عمـده گـاز طبیعی را متان تشکیل می دهد که این مقدار بیش از ۹۰٪ درصد می باشد. متان به عنـوان مـاده خـام چندین مزیت دارد: ارزان، به آسانی قابل خالص سازی وتبدیل آن مستقل از منبع است. متان بـالاترین