

بِسْمِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش طراحی فرایندها

**مدل سازی و شبیه سازی تولید گاز اتیلن در یک راکتور بستر ثابت به شیوه زوج شدن**

**اکسایشی متان (OCM)**

استاد راهنما:

دکتر عطاء... ساری

پژوهشگر:

عباس احمدی

شهریور ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر دست آوردهای مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از پژوهش موضوع این  
پایان‌نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است. دانشجو موظف  
به رعایت آئین‌نامه و منشور اخلاق در پژوهش برای ارائه و  
یا چاپ مطالب مستخرج از پایان‌نامه خود می‌باشد.



دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی



پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش طراحی فرایندها  
آقای عباس احمدی تحت عنوان

مدل سازی و شبیه سازی تولید گاز اتیلن در یک راکتور بستر ثابت به شیوه زوج شدن  
اکسایشی متان (OCM)

در تاریخ ۱۳۹۲/۶/۲۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

۶۰۰

دکتر عظاما... ساری با مرتبه علمی استادیار

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر امیر رحیمی با مرتبه علمی دانشیار

۲- استاد داور داخل گروه

امضاء

دکتر ارجمند مهربانی با مرتبه علمی استاد

۳- استاد داور خارج از گروه

امضاء مدیر گروه



با تشکر از استاد عزیز آقای دکتر عطاء... ساری  
که انجام این پروژه بدون راهنمایی‌های ایشان  
بسیار مشکل می‌نمود.

تقدیم به پدر، مادر و همسر عزیزم که همیشه و  
در همه‌ی کارها پشتیبان من بوده‌اند.

## چکیده:

در این مطالعه، عملکرد واکنش‌های فرآیند تولید اتیلن از روش زوج شدن اکسایشی متان (OCM)، در یک راکتور بستر ثابت مدل‌سازی و شبیه‌سازی می‌شود. در این مدل، برهم‌کنش همزمان هیدرودینامیک جریان، سینتیک واکنش‌های شیمیایی و پدیده‌های انتقال جرم و حرارت با لحاظ عبارت پراکندگی محوری و شعاعی در نظر گرفته شده است. واکنش‌های انجام شده در این فرآیند شامل جذب متان و اکسیژن روی سطح کاتالیست، تولید رادیکال و دفع آن‌ها از روی سطح کاتالیست و تولید اتیلن در فاز گاز است. برای بررسی سینتیک واکنش‌های OCM از دو الگوی متفاوت معادلات عمومی سرعت و ریزمکانیسم‌ها که شامل ۳۹ واکنش فاز گاز و ۱۰ واکنش سطحی می‌باشند، استفاده شده است. برای محاسبه‌ی شار نفوذ بین ترکیبات فاز گاز از تئوری متوسط مخلوط‌ها و فرمولاسیون مخلوط‌های چند جزئی (تئوری استفان-ماکسول) استفاده شده است. بررسی میزان تبدیل متان، گزینش‌پذیری و بهره‌ی تولید محصولات  $C_2$ ، تغییرات جزء مولی خوراک (متان و اکسیژن) و محصولات عمده‌ی واکنش (اتان، اتیلن و دی‌اکسیدکربن) در طول راکتور و همچنین گرمای تولید شده و تغییرات دمایی درون راکتور از اهداف اصلی این مطالعه می‌باشند. استفاده از دو سینتیک واکنشی ارائه شده و مقایسه‌ی نتایج آن‌ها با داده‌های تجربی موجود در مقالات، نشان می‌دهد که الگوی سینتیکی ریزمکانیسم‌ها، در شرایط عملیاتی مختلف نتایج معتبرتری نسبت به معادلات عمومی سرعت ارائه می‌دهد. اثر تغییر کیفیت خوراک (نسبت متان به اکسیژن)، دمای واکنش و رقیق کردن کاتالیست با ذرات جامد بی‌اثر مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که می‌توان از این روش‌ها برای افزایش بهره‌ی تولید محصولات  $C_2$  استفاده کرد.

## واژگان کلیدی

زوج شدن اکسایشی متان، راکتور بستر ثابت، تولید اتیلن، مدل‌سازی، شبیه‌سازی و نقطه داغ

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه‌ای بر تولید اتیلن</b>
۱	۱-۱- معرفی اتیلن و کاربردهای آن.....
۳	۱-۱-۱- پلی اتیلن.....
۵	۱-۱-۲- اتیلن اکساید.....
۵	۱-۱-۳- پلی وینیل کلراید.....
۶	۱-۱-۴- پلی استایرن و اکریلونیتریل بوتادین استایرن.....
۷	۲-۱- روش‌های تولید اتیلن.....
۷	۱-۲-۱- روش‌های صنعتی تولید اتیلن.....
۷	۱-۱-۲-۱- روش تولید شرکت تکنیپ.....
۸	۲-۱-۲-۱- روش تولید شرکت KBR.....
۹	۳-۱-۲-۱- روش تولید شرکت ABB Lummus Global SRT.....
۱۰	۴-۱-۲-۱- روش تولید شرکت Stone & Webster.....
۱۱	۵-۱-۲-۱- روش تولید شرکت Linde.....
۱۲	۲-۲-۱- روش تولید اتیلن بر پایه‌ی مصرف متان.....
۱۲	۱-۲-۲-۱- مقدمه.....
۱۳	۲-۲-۲-۱- تولید اتیلن از طریق تجزیه حرارتی مستقیم متان.....
۱۴	۳-۲-۲-۱- تولید اتیلن از متان از طریق تشکیل کلرید متیل.....
۱۴	۴-۲-۲-۱- زوج شدن اکسایشی متان.....
۱۶	۱-۴-۲-۲-۱- کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند OCM.....
۱۹	۲-۴-۲-۲-۱- مکانیسم واکنش OCM.....
۲۲	۳-۴-۲-۲-۱- انواع راکتورهای مورد استفاده برای فرآیند OCM.....

## فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه OCM



## فصل سوم: مدل سازی راکتور بستر ثابت تولید گاز اتیلن

۳۶	..... ۱-۳-۱- مقدمه‌ای بر مدل سازی ریاضی راکتورهای بستر ثابت
۳۷	..... ۱-۱-۳- مدل یک بعدی شبه-همگن با جریان قالبی
۳۹	..... ۲-۱-۳- مدل یک بعدی ناهمگن با جریان قالبی
۴۰	..... ۳-۱-۳- مدل های شبه-همگن و ناهمگن یک بعدی با لحاظ پراکندگی محوری
۴۱	..... ۴-۱-۳- مدل های دو بعدی شبه-همگن و ناهمگن
۴۲	..... ۵-۱-۳- مدل های شامل مقاومت نفوذ درون دانه‌ای
۴۴	..... ۲-۳-۲- مدل سازی راکتور بستر ثابت تولید اتیلن از روش OCM
۴۴	..... ۱-۲-۳- مقدمه
۴۴	..... ۲-۲-۳- بیان مسئله و فرضیات مربوط به آن
۴۶	..... ۳-۲-۳- معادلات مدل
۴۶	..... ۱-۳-۲-۳- فرم بسته معادلات حاکم
۴۸	..... ۲-۳-۲-۳- معادلات مدل دو بعدی در مختصات استوانه‌ای
۵۱	..... ۳-۳-۲-۳- معادلات بنیادی
۵۲	..... ۱-۳-۳-۲-۳- شار نفوذ جرم
۵۴	..... ۲-۳-۳-۲-۳- شار انتقال مومنتوم
۵۵	..... ۳-۳-۳-۲-۳- شار انتقال انرژی
۵۶	..... ۴-۳-۲-۳- شرایط مرزی
۵۷	..... ۴-۲-۳- سینتیک و معادلات سرعت واکنش
۵۸	..... ۱-۴-۲-۳- معادلات عمومی سرعت زوج شدن اکسایشی متان
۶۱	..... ۲-۴-۲-۳- ریز مکانیسم واکنش های زوج شدن اکسایشی متان در سطح کاتالیست Sn-Li/MgO
۶۱	..... ۱-۲-۴-۲-۳- واکنش های فاز گاز
۶۲	..... ۲-۲-۴-۲-۳- واکنش سطحی
۶۷	..... ۳-۲-۴-۲-۳- محاسبه پوشش سطحی ترکیبات کاتالیستی
۷۰	..... ۳-۳- روش حل معادلات مدل
۷۰	..... ۱-۳-۳- حل عددی معادلات از روش المان محدود
۷۲	..... ۲-۳-۳- الگوریتم حل از روش غیر پایا
۷۳	..... ۳-۳-۳- الگوریتم حل غیر خطی
۷۴	..... ۴-۳-۳- روش حل از طریق مراحل شبه زمانی

## فصل چهارم: بحث و نتایج

۷۷	.....۴-۱- داده‌های آزمایشگاهی
۷۸	.....۴-۲- تعاریف مورد استفاده در اعتبار سنجی نتایج مدل
۸۰	.....۴-۳- اعتبارسنجی نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی
۸۰	.....۴-۳-۱- اعتبار سنجی نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی: استفاده از معادلات عمومی سرعت
۸۴	.....۴-۳-۲- اعتبار سنجی نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی: استفاده از ریزمکانیسم‌ها
۸۷	.....۴-۴- شبیه‌سازی عملکرد راکتور با استفاده از معادلات عمومی سرعت
۸۷	.....۴-۴-۱- بررسی اثر کیفیت خوراک (نسبت $\frac{CH_4}{O_2}$ ) در غیاب گاز بی‌اثر
۸۹	.....۴-۴-۲- اثر ترکیب رقیق کننده‌ی خوراک
۹۱	.....۴-۴-۳- اثر دمای واکنش
۹۳	.....۴-۵- شبیه‌سازی رفتار راکتور با استفاده از الگوی ریزمکانیسم
۹۳	.....۴-۵-۱- شبیه‌سازی رفتار راکتور بستر ثابت با جریان قالبی و بررسی اثر شرایط عملیاتی
۹۳	.....۴-۵-۱-۱- شبیه‌سازی راکتور بستر ثابت با جریان قالبی
۹۵	.....۴-۵-۱-۲- بررسی اثر کیفیت خوراک (نسبت $\frac{CH_4}{O_2}$ )
۹۷	.....۴-۵-۲- شبیه‌سازی راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی
۱۰۳	.....۴-۵-۲-۱- بررسی کسر پوشش ترکیبات سطحی
۱۰۴	.....۴-۵-۳- بررسی اثر رقیق کردن کاتالیست
۱۰۶	.....۴-۵-۳-۱- روش اول: بررسی اثر افزایش نسبت رقیق کننده در صورت ثابت ماندن جرم کاتالیست
۱۰۸	.....۴-۵-۳-۲- روش دوم: بررسی اثر افزایش نسبت رقیق کننده همراه با کاهش مقدار کاتالیست

## فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۱۴	.....۵-۱ نتیجه گیری
۱۱۶	.....۵-۲ پیشنهادات
۱۱۷	.....پیوست
۱۲۰	.....علائم و نشانه‌ها
۱۲۴	.....منابع و ماخذ

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱: میزان تقاضای جهانی اتیلن در فاصله سال‌های ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۵.....
۴	شکل ۱-۲: مشتقات حاصل از اتیلن.....
۶	شکل ۱-۳: میزان تقاضای جهانی انواع مختلف پلیمرها در سال ۲۰۰۷.....
۸	شکل ۱-۴: مراحل فرآیند تولید اتیلن از روش شرکت تکنیپ.....
۹	شکل ۱-۵: مراحل فرآیند تولید اتیلن از روش شرکت KBR.....
۱۰	شکل ۱-۶: مراحل فرآیند تولید اتیلن از روش شرکت ABB Lummus.....
۱۱	شکل ۱-۷: مراحل فرآیند تولید اتیلن از روش شرکت Stone & Websetr.....
۱۲	شکل ۱-۸: مراحل فرآیند تولید اتیلن از روش شرکت Linde.....
۲۰	شکل ۱-۹: مکانیسم اولیه شبکه‌ی واکنشی OCM.....
۲۰	شکل ۱-۱۰: شبکه‌ی واکنشی فرآیند OCM در حالت کلی به صورت واکنش‌های موازی و سری.....
۲۱	شکل ۱-۱۱: شبکه‌ی واکنشی OCM برای کاتالیست $La_2O_3/CaO$ ارائه شده توسط استننش.....
۲۵	شکل ۱-۱۲: نمونه‌ای از یک راکتور بستر ثابت تک بستره (a)، چند-بستره (b) و چند-لوله‌ای (c).....
۲۸	شکل ۲-۱: نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی بدون در نظر گرفتن واکنش‌های مربوط به متیل (Labinger & Ott, 1987)
۲۸	شکل ۲-۲: نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی با در نظر گرفتن واکنش‌های متیل (Labinger & Ott, 1987).....
۳۰	شکل ۲-۳: تغییرات درصد تبدیل متان با افزایش فشار جزئی $CO_2$ در دماهای مختلف (Al-zahrani et al., 1994) .
۳۰	شکل ۲-۴: تغییرات نرخ تولید $C_2$ با افزایش فشار جزئی $CO_2$ در دماهای مختلف (Al-zahrani et al., 1994).....
۳۰	شکل ۲-۵: تغییرات نرخ تولید $CO_2$ با افزایش فشار جزئی $CO_2$ در دماهای مختلف (Al-zahrani et al., 1994).....
۳۲	شکل ۲-۶: بررسی اثر قطر کاتالیست بر میزان گزینش‌پذیری تولید ترکیبات $C_2$ با (---) و بدون (—) در نظر گرفتن واکنش‌های ناهمگن (Couwenberg et al, 1996).....

## عنوان

## صفحه

- شکل ۲-۷: تغییرات بهره‌ی تولید و درصد تبدیل متان بر اثر تغییر تعداد مراحل توزیع اکسیژن (Reyes & Androulakis, 1999) ..... ۳۳
- شکل ۳-۱: طبقه‌بندی انواع مدل‌ها در حالت یک بعدی و دو بعدی ..... ۳۸
- شکل ۳-۲: شماتیک مسیرهای انجام واکنش‌های OCM در حضور کاتالیست Sn-Li/MgO (Sun et al., 2008) ..... ۶۵
- شکل ۴-۱: راکتور بستر ثابت بکار رفته توسط آیتو و همکاران برای انجام واکنش‌های OCM (Ito et al., 1985) ..... ۷۷
- شکل ۴-۲: مقایسه‌ی درصد تبدیل متان حاصل از نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی آیتو و همکاران (Ito et al., 1985) (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.02m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۱
- شکل ۴-۳: مقایسه‌ی گزینش‌پذیری تولید ترکیبات C<sub>2</sub> حاصل از نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی آیتو و همکاران (Ito et al., 1985) (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.02m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۲
- شکل ۴-۴: مقایسه‌ی بهره‌ی تولید ترکیبات C<sub>2</sub> حاصل از نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی آیتو و همکاران (Ito et al., 1985) (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.02m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۲
- شکل ۴-۵: مقایسه‌ی درصد تبدیل متان حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی آیتو و همکاران (Ito et al., 1985) (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.02m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۵
- شکل ۴-۶: مقایسه‌ی گزینش‌پذیری تولید ترکیبات C<sub>2</sub> حاصل از نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی آیتو و همکاران (Ito et al., 1985) (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.02m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۵
- شکل ۴-۷: مقایسه‌ی بهره‌ی تولید ترکیبات C<sub>2</sub> حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی آیتو و همکاران (Ito et al., 1985) (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.02m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۶
- شکل ۴-۸: بهره‌ی تولید ترکیبات C<sub>2</sub> (Y<sub>C<sub>2</sub></sub>)، گزینش‌پذیری (S<sub>C<sub>2</sub></sub>) و درصد تبدیل متان (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>) حاصل از نتایج شبیه‌سازی در نسبت‌های مختلف  $\frac{CH_4}{O_2}$  در شرایط دما ثابت (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.08m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۸
- شکل ۴-۹: درصد مولی متان، اکسیژن، اکسیدهای کربن و ترکیبات C<sub>2</sub> حاصل از نتایج شبیه‌سازی در طول راکتور برای نسبت بهینه  $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  در شرایط دما ثابت (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.08m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۸۹
- شکل ۴-۱۰: مقایسه‌ی مقادیر بهره‌ی تولید C<sub>2</sub> (Y<sub>C<sub>2</sub></sub>)، گزینش‌پذیری (S<sub>C<sub>2</sub></sub>) و درصد میزان تبدیل متان (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>) (شکل a) و نرخ تولید و مصرف CO<sub>x</sub> (شکل b) حاصل از نتایج شبیه‌سازی در مقادیر مختلف گاز بی اثر  $x_{inert} = 0, 0.5, 0.9$  (T=993K, p<sub>in</sub>=1atm, L=0.08m, d<sub>r</sub>=0.01m, u<sub>g,in</sub>=0.01m/s) ..... ۹۰

- شکل ۴-۱۱: بهره تولید ترکیبات  $C_2$  ( $Y_{C_2}$ )، گزینش پذیری ( $S_{C_2}$ ) و میزان تبدیل متان ( $X_{CH_4}$ ) حاصل از نتایج شبیه‌سازی بر حسب دمای واکنش. (  $T=993K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.08m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $u_{g,in}=0.01m/s$  ) ..... ۹۱
- شکل ۴-۱۲: نرخ تولید متیل حاصل از نتایج شبیه‌سازی در یک راکتور بستر ثابت، با جریان قالبی ( $T_{in}=1000K$ , ..... ۹۴  
 $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $F_{total}=9.57 \times 10^{-5} mol/s$ ,  $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$ )
- شکل ۴-۱۳: تغییرات جریان مولی اتیلن، اتان، دی‌اکسیدکربن و منواکسیدکربن حاصل از نتایج شبیه‌سازی در یک راکتور بستر ثابت با جریان قالبی (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $F_{total}=9.57 \times 10^{-5} mol/s$ , ..... ۹۴  
 $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$ )
- شکل ۴-۱۴: تغییرات دمای واکنش حاصل از نتایج شبیه‌سازی در یک راکتور بستر ثابت با جریان قالبی (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $F_{total}=9.57 \times 10^{-5} mol/s$ ,  $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$ ) ..... ۹۵
- شکل ۴-۱۵: تغییرات دمای واکنش در نسبت‌های مختلف  $\frac{CH_4}{O_2}$ ، حاصل از نتایج شبیه‌سازی یک راکتور بستر ثابت با جریان قالبی (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $F_{total}=9.57 \times 10^{-5} mol/s$ ) ..... ۹۶
- شکل ۴-۱۶: بهره‌ی تولیدی ترکیبات  $C_2$  ( $Y_{C_2}$ )، گزینش پذیری ( $S_{C_2}$ ) و تبدیل متان ( $X_{CH_4}$ ) در نسبت‌های مختلف خوراک حاصل از نتایج شبیه‌سازی در یک راکتور بستر ثابت با جریان قالبی (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ , ..... ۹۷  
 $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $F_{total}=9.57 \times 10^{-5} mol/s$ )
- شکل ۴-۱۷: مقایسه‌ی تغییرات دما در طول راکتور، در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی، در دو شرایط استفاده ریزمکانیسم و معادلات عمومی سرعت و جریان قالبی در شرایط استفاده از ریزمکانیسم (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $u_{g,in}=0.01m/s$ ,  $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$ ) ..... ۹۸
- شکل ۴-۱۸: متوسط شعاعی تغییرات حرارتی و دمای مخلوط واکنش در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $u_{g,in}=0.01m/s$ , ..... ۹۹  
 $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$ )
- شکل ۴-۱۹: تغییرات غلظت متان و اکسیژن در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $u_{g,in}=0.01m/s$ ,  $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$ ) ..... ۹۹
- شکل ۴-۲۰: تغییر غلظت محصولات اتان، اتیلن و دی‌اکسیدکربن در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K$ ,  $p_{in}=1atm$ ,  $L=0.02m$ ,  $d_r=0.01m$ ,  $u_{g,in}=0.01m/s$ , ..... ۱۰۱  
 $\frac{CH_4}{O_2} = 2.33$ )

- شکل ۴-۲۱: تغییرات نرخ تولید محصولات اتان، اتیلن و دی‌اکسیدکربن در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۲: تغییر نرخ تولید رادیکال متیل در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۳: تغییر گرمای حاصل از انجام واکنش زوج شدن متیل در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۳
- شکل ۴-۲۴: تغییرات کسر پوشش سطحی (theta) مربوط به ترکیبات سطح کاتالیست در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۴
- شکل ۴-۲۵: تغییرات بهره‌ی تولید ترکیبات  $(Y_{C_2})$  و گزینش‌پذیری  $(S_{C_2})$  برحسب نسبت‌های مختلف رقیق‌کننده (DR) با فرض ثابت ماندن جرم کاتالیست در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۷
- شکل ۴-۲۶: مقایسه‌ی تغییرات دما در طول راکتور متناسب با نسبت‌های مختلف رقیق‌کننده (DR) در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۷
- شکل ۴-۲۷: تغییرات بهره‌ی تولید ترکیبات  $C_2$ ، گزینش‌پذیری  $(S_{C_2})$  و تبدیل متان  $(X_{CH_4})$  برحسب نسبت‌های مختلف رقیق‌کننده در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۸
- شکل ۴-۲۸: مقایسه‌ی تغییرات دما در نسبت‌های مختلف رقیق‌کننده (DR)، در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$  ) ..... ۱۰۹
- شکل ۴-۲۹: تغییرات گرمای واکنش‌های فاز گاز و کاتالیست در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی (  $T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33, DR=0$  ) ..... ۱۱۰

- شکل ۴-۳۰: مقایسه‌ی تغییرات برآیند گرمایی واکنش‌های کاتالیستی در نسبت‌های مختلف رقیق‌کننده (DR)، در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی ( $T_{in}=1000K$ )
- ۱۱۱ .....  $(p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33$
- شکل ۴-۳۱: مقایسه‌ی تغییرات نرخ تولید رادیکال متیل توسط واکنش‌های کاتالیستی در نسبت‌های مختلف رقیق‌کننده (DR)، در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی
- ۱۱۲ .....  $(T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{g,in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33)$
- شکل ۴-۳۲: مقایسه‌ی تغییرات نرخ مصرف رادیکال متیل توسط واکنش‌های فاز گاز در طول راکتور در نسبت‌های مختلف رقیق‌کننده (DR)، در یک راکتور بستر ثابت در حالت دو بعدی با لحاظ کردن عبارت پراکندگی محوری و شعاعی
- ۱۱۲ .....  $(T_{in}=1000K, p_{in}=1atm, L=0.02m, d_r=0.01m, u_{in}=0.01m/s, \frac{CH_4}{O_2} = 2.33)$

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲۱	جدول ۱-۱: مکانیسم ارائه شده برای واکنش‌های OCM در سطح کاتالیزیت $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ (Stansch et al., 1997) ...
۲۳	جدول ۲-۱: استفاده از راکتورهای بستر ثابت برای انجام برخی از واکنش‌های صنعتی .....
۵۹	جدول ۳-۱: مکانیسم ارائه شده برای استخراج معادلات عمومی سرعت واکنش‌های OCM در سطح کاتالیزیت Sn- Li/MgO (Wang & Lin, 1995) .....
۶۱	جدول ۳-۲: مقادیر مربوط به ضرایب فرکانس و انرژی فعال‌سازی مربوط به روابط (۷۲-۳) تا (۷۶-۳) (Wang & Lin, 1995) .....
۶۳	جدول ۳-۳: ریز مکانیسم مربوط به واکنش‌های فاز گاز (Couwenberg et al., 1996) .....
۶۴	جدول ۳-۴: مکانیسم واکنش‌های سطحی OCM در حضور کاتالیزیت Sn-Li/MgO (Couwenberg et al., 1996) ....
۶۶	جدول ۳-۵: مسیرهای استخراج معادلات عمومی مربوط به واکنش‌های سطحی به همراه ضرایب استکیومتری مربوط به هر مسیر .....
۷۸	جدول ۴-۱: داده‌های آزمایشگاهی برای واکنش‌های OCM در یک راکتور بستر ثابت (Ito et al., 1985) .....
۸۱	جدول ۴-۲: شرایط مربوط به شبکه‌بندی فضای راکتور برای حل عددی معادلات مدل با استفاده از معادلات عمومی سرعت .....
۸۳	جدول ۴-۳: خطای حاصل از نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی آیتو و همکاران (Ito et al., 1985) در صورت استفاده از معادلات عمومی سرعت (Wang & Lin, 1995) .....
۸۷	جدول ۴-۴: خطای حاصل از نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی با اعمال تئوری متوسط مخلوط‌ها و استفاده از ریز مکانیسم ارائه شده توسط کوونبرگ و همکاران (Couwenberg et al., 1996) .....



## فصل اول: مقدمه‌ای بر تولید اتیلن

### ۱-۱- آشنایی با اتیلن و کاربردهای آن

اتیلن با فرمول شیمیایی  $C_2H_4$  سبک‌ترین هیدروکربن اولفینی است؛ بی‌رنگ بوده و بوی نسبتاً خوشایندی دارد. نقطه‌ی انجماد اتیلن ۱۶۹- درجه سانتیگراد، نقطه جوش آن حدود ۱۰۴- درجه سانتیگراد و وزن مخصوص آن حدود ۰/۵۶۶ می‌باشد. حلالیت اتیلن در آب و الکل کم است و در اثر به میزان قابل توجهی حل می‌شود. اتیلن، گازی آتش‌گیر به‌شمار می‌رود و در ترکیب نفت و گاز طبیعی یافت می‌شود. اتیلن به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای تولید طیف گسترده‌ای از محصولات پتروشیمیایی مانند پلاستیک‌ها، الیاف، الاستومرها، حلال‌ها و نرم‌کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

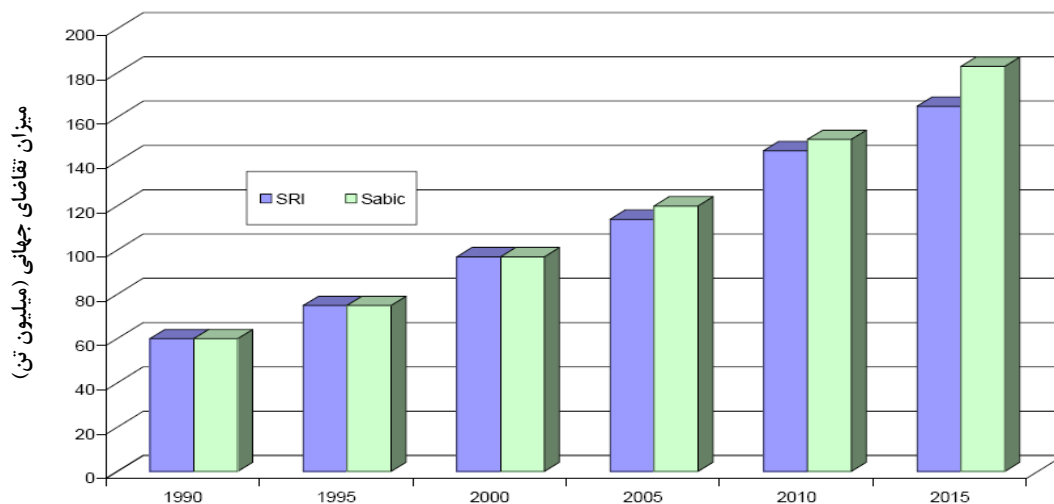
اتیلن حجم زیادی از تولیدات پتروشیمی را به خود اختصاص داده است و عمدتاً به‌صورت پلیمر و ماده‌ی اولیه جهت تولید بسیاری از مواد پایین دستی صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد و نقش بسیار مهمی را در این صنعت ایفا می‌کند. سهم عمده‌ی اتیلن برای تولید اکسیداتیلن، اتیلن‌دی‌کلراید و انواع پلی‌اتیلن بکار برده می‌شود. همچنین، مقادیر زیادی از اتیلن برای تولید اتیل‌بنزن، الکل‌ها، الفین‌ها، استالدئید و وینیل‌استات استفاده می‌شود. در این بین، تولید پلی‌اتیلن و به‌طور خاص، پلی‌اتیلن خطی با دانسیته‌ی پایین، بیشترین سرعت رشد را داشته است.

در سال ۲۰۰۴ میزان تولید اتیلن در بازارهای آمریکای شمالی، آسیا، اروپای غربی و خاورمیانه حدود ۱۱۵ میلیون تن بوده است و در سال ۲۰۰۶، به حدود ۱۲۱ میلیون تن رسید (بر اساس اعلام کارشناسان<sup>۱</sup> CMAI). بنا به گزارش معاونت توسعه منابع انسانی و پژوهش وزارت نفت (شانا)، تولید اتیلن در کشورهای حوزه‌ی خلیج فارس در سال ۲۰۰۷ بالغ بر ۱۰ میلیون تن بوده است که معادل ۹ درصد تولید جهانی این محصول است. کشور عربستان سعودی با تولید ۷ میلیون تن اتیلن در سال ۲۰۰۷ جایگاه اول تولید اتیلن در میان کشورهای حوزه‌ی خلیج فارس را به دست آورده است. با توجه به این که صنعت پتروشیمی بخش مهمی از اقتصاد کشورهای حوزه‌ی خلیج فارس را شامل می‌شود، پیش بینی شده است که سهم تولید اتیلن در این کشورها به ۱۵ درصد کل تولید جهانی این محصول برسد. سهم کشورهای آفریقائی و خاورمیانه در تولید جهانی اتیلن حدود ۱۱٪ است که این میزان تا سال ۲۰۲۰ به ۲۲ درصد افزایش خواهد یافت (سامانی، ۱۳۸۷). در حال حاضر ایران با حجم تولید حدود ۵ میلیون و ۲۷۳ هزار تن در سال، پس از عربستان، به‌عنوان دومین تولیدکننده‌ی اتیلن در خاورمیانه است ([www.shana.ir](http://www.shana.ir)).

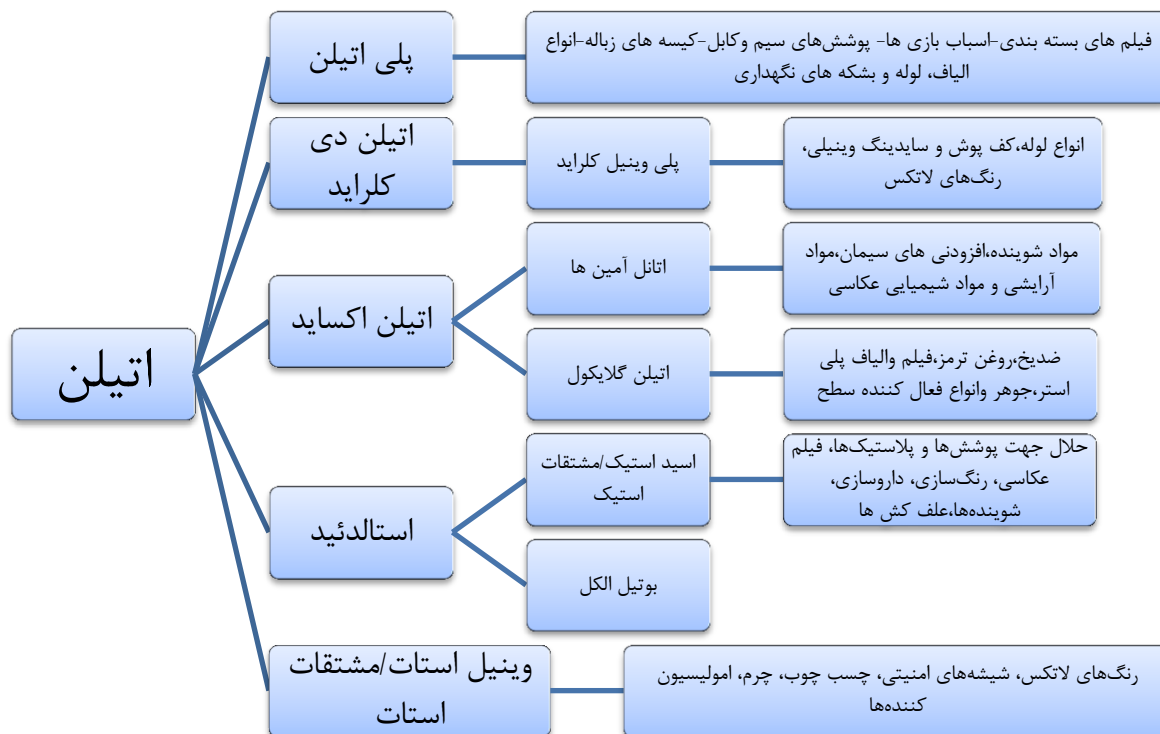
با توجه به ارقام فوق و پیش بینی‌های انجام شده، مقدار تولید اتیلن در جهان و همچنین در خاورمیانه رو به افزایش بوده و علت آن را می‌توان در کاربرد زیاد اتیلن در صنایع مختلف دانست. شکل ۱-۱ نمودار میزان مصرف اتیلن از سال ۱۹۹۰ و پیش بینی میزان مصرف آن تا سال ۲۰۱۵ را نشان می‌دهد.

عمده‌ترین مواد تولید شده از اتیلن عبارتند از پلی‌اتیلن، اتیلن‌اکسید، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌استایرن و اتیلن‌گلايگول که در ادامه شرح مختصری از کاربردهای مواد تولید شده از اتیلن و میزان تقاضا و مصرف آن‌ها ارائه می‌شود. شکل ۱-۲ نمودار درختی اهم محصولات تولید شده از اتیلن و کاربرد آن‌ها را نشان می‌دهد.

<sup>۱</sup> Chemical Market Associates, Inc.



شکل ۱-۱: میزان تقاضای جهانی اتیلن در فاصله‌ی سال‌های ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۵ (www.SRIconsulting.com)



شکل ۲-۱: مشتقات حاصل از اتیلن (سامانی، ۱۳۸۷)

## ۱-۱-۱ پلی اتیلن<sup>۱</sup> و کاربردهای آن

پلی اتیلن یا پلی اتن یکی از ساده ترین و ارزان ترین پلیمرهای موجود است. این ماده از پلیمریزاسیون اتیلن به دست می آید و به طور خلاصه به صورت PE نشان داده می شود. پلی اتیلن می تواند به طیف گسترده ای از مشتقات اتیلن تبدیل گردد. پلی اتیلن یکی از پایدارترین و خنثی ترین پلیمرها است و در مقابل ترکیب شدن با مواد شیمیائی از مقاومت زیادی برخوردار است. دارا بودن خواص متعدد باعث گردیده که پلی اتیلن برای تولید طیف وسیعی از محصولات، مورد استفاده قرار گیرد. از پلی اتیلن ترکیبات متعددی مشتق می شود که از مهمترین آنها می توان به<sup>۲</sup> LLDPE،<sup>۳</sup> HDPE و<sup>۴</sup> LDPE اشاره کرد. از فیلم های پلی اتیلنی برای بسته بندی مواد غذایی، البسه، کیسه های پلاستیکی، فیلم های محافظ در کاربردهای ساختمانی، عایق های رطوبتی، گلخانه ها و پوشش های صندلی اتومبیل استفاده می شود. از کاربردهای دیگر پلی اتیلن می توان به استفاده از آن در عایق الکتریکی کابل ها و سیم ها، ظروف خانگی، قطعات مختلف مصرفی در صنایع خودروسازی، قطعات تزریقی، انواع لوله ها، مخزن های نگهداری مواد شیمیایی و تجهیزات آزمایشگاهی و از پودر آن برای بهبود خواص مختلف رزین های گرمانرم<sup>۵</sup> و گرماسخت<sup>۶</sup> اشاره کرد.

چهار واحد تولیدکننده ی پلی اتیلن در ایران وجود دارد (بندرامام، اراک، مارون و امیرکبیر) که ظرفیت سالانه ی تولید آن ها در حدود ۱۳۶۰ هزار تن است. علاوه بر این واحدها، شرکت ملی صنایع پتروشیمی با همکاری بخش خصوصی، ۲۰ طرح جدید را در دست اقدام دارد. با بهره برداری از طرح های جدید، میزان تولید سالانه پلی اتیلن کشور در انواع مختلف به ۸۵۱۰ هزار تن خواهد رسید (سامانی، ۱۳۸۷).

<sup>۱</sup> Poly Ethylene

<sup>۲</sup> Linear Low Density Poly Ethylene

<sup>۳</sup> High Density Poly Ethylene

<sup>۴</sup> Low Density Poly Ethylene

<sup>۵</sup> Thermoplastic

<sup>۶</sup> Thermoset