

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
پژوهشکده پتروشیمی

مدل سازی سینتیکی واکنش جفت شدن اکسایشی متان
بر روی کاتالیست $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

علیرضا باغشاهی

اساتید راهنما

دکتر نکیسا یعقوبی

دکتر محمد باقر تیموری

استاد مشاور

دکتر محمود پروازی نیا

۱۳۸۹



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

بدینوسیله گواهی می‌شود آقای علیرضا باغشاهی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی صنایع پلیمر ورودی سال ۱۳۸۷ در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۳ از پایان نامه خود با عنوان: مدل‌سازی سینتیکی واکنش جفت شدن اکسایشی متان توسط کاتالیست $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$

با اخذ نمره به عدد ۱۶.۵ دفاع نمود.

به حروف شانزده و پنج صدم

الف: درجه عالی <input type="checkbox"/>	نمره ۲۰-۱۹	ب: درجه بسیار خوب <input type="checkbox"/>	نمره ۱۸-۱۸/۹۹
ج: درجه خوب <input type="checkbox"/>	نمره ۱۶/۵ - ۱۷/۹۹	د: قابل قبول <input type="checkbox"/>	نمره ۱۵-۱۶/۵
ه: غیر قابل قبول <input type="checkbox"/>			

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- اساتید راهنما	دکتر نکیسا یعقوبی	استادیار	
	دکتر محمد باقر تیموری	استادیار	
۲- استاد مشاور	دکتر محمود پروازی نیا	استادیار	
۳- استاد ممتحن خارجی	دکتر لیلا وفاجو	استادیار	
۴- استاد ممتحن داخلی	دکتر حسین عابدینی	استادیار	
۵- نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی	دکتر فریدون محمدی	استادیار	

دکتر جلال برزین
مدیر امور پژوهشی و تحصیلات تکمیلی

F۱۴-۲۰/۰۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به پژوهشگاه
پلیمر و پتروشیمی ایران می باشد

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
	فصل اول : مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- اهداف پروژه
	فصل دوم : مروری بر فرایند جفت شدن اکسایشی متان و مدل های سینتیکی ارائه شده
۴	۱-۲- مقدمه ای بر واکنش جفت شدن اکسایشی متان
۵	۲-۲- تبدیل متان به C_xH_y
۵	۳-۲- عوامل موثر در فرایند OCM:
۶	۲-۳-۱- اثر دما :
۷	۲-۳-۲- اثر فشار
۷	۲-۳-۳- اثر نسبت CH_4/O_2
۸	۲-۳-۴- اثر گاز رقیق کننده
۹	۲-۳-۵- اثر اکسید کننده
۱۰	۲-۳-۶- اثر $GHSV$
۱۰	۲-۴- تئوری واکنش های جامد-گاز
۱۱	۲-۴-۱- متغیر های موثر در واکنش های هتروژن
۱۱	۲-۴-۲- مراحل انجام واکنش های کاتالیستی
۱۳	۲-۴-۳- تعیین سرعت ذاتی واکنش
۱۵	۲-۵- معرفی انواع مدل های سینتیکی فاز گاز در فرایند جفت شدن اکسایشی متان
۱۶	۲-۵-۱- مدل های سینتیکی واکنش های گاز - جامد
۱۶	۲-۵-۲- مدل های سینتیکی فاز گاز فرایند جفت شدن اکسایشی متان
۱۸	۲-۵-۳- شبکه های واکنش فرایند جفت شدن اکسایشی متان
۲۲	۲-۶- حل مدل ها
۲۳	۲-۷- نتیجه گیری فصل دوم

فصل سوم: سیستم آزمایشگاهی فرایند جفت شدن اکسایشی متان و نتایج حاصل از آزمایشات تجربی

۳-۱-۱	سیستم آزمایشگاهی تست راکتوری کاتالیست بهینه $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$	۲۴
۳-۱-۱-۱	کاتاتست	۲۶
	کنترل کننده های جرمی جریان	۲۸
۳-۱-۲	دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)	۲۹
	ستون های کروماتوگرافی گازی	۲۹
	ستون های پر شده (Packed Columns)	۳۰
	ستون های موئین (Capillary Columns)	۳۰
	ستون های HP-PLOT Molesieve	۳۰
	ستون های HP-PLOT Q	۳۰
	آشکار یونیزاسیون شعله (FID)	۳۱
	کالیبراسیون (GC)	۳۱
۳-۱-۳	راکتور بستر ثابت	۳۲
۳-۱-۳	کوره	۳۳
۳-۲	روش سنتز کاتالیست $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$	۳۴
۳-۲-۱	روش های شناسایی	۳۵
	پراش پرتو X (XRD)	۳۵
	شبکه بلور	۳۶
	فلورسانس پرتو XRF-X	۳۶
	اندازه گیری سطح با دستگاه BET	۳۷
۳-۳	روش های تجربی	۳۸
۳-۴	آزمایشات سینتیکی	۳۹
۳-۵	نتایج تجربی حاصل از فرایند جفت شدن اکسایشی متان در شرایط عملیاتی مختلف	۴۳
۳-۶	ارتباط پارامتر های موثر با نسبت CH_4 / O_2 و دما	۶۸
۳-۶-۱	تاثیر نسبت متان به اکسیژن بر میزان بازده، گزینش پذیری و درصد تبدیل:	۶۹
۳-۶-۲	تاثیر دما بر پارامتر های موثر فرایند جفت شدن اکسایشی متان	۷۰
۳-۷	نتیجه گیری فصل سوم	۷۳

فصل چهارم : مدل سازی سینتیکی واکنش OCM و ارزیابی اعتبار مدل

- ۷۴-۱-۴- مشخص نمودن مدل سینتیکی (شیمی واکنش) ۷۴
- ۷۵-۲-۴- ژئومتری مدل ۷۵
- ۷۶-۳-۴- تعیین معادلات ریاضی حاکم و شرایط مرزی ۷۶
- ۷۷-۴-۴- تعیین مجهولات مدل سینتیکی از روی داده های آزمایشگاهی ۷۷
- ۷۷-۱-۴-۴- تحلیل خطی حداقل مجموع مربعات ۷۷
- ۷۷-۲-۴-۴- تحلیل غیر خطی حداقل مجموع مربعات ۷۷
- ۷۹-۵-۴- آنالیز حساسیت ۷۹
- ۸۰-۱-۵-۴- بررسی تاثیر تغییرات ثابت واکنش ۱ (K_1) در غلظت مواد خروجی ۸۰
- ۸۲-۲-۵-۴- بررسی تاثیر تغییرات K_2 در غلظت مواد خروجی ۸۲
- ۸۴-۳-۵-۴- بررسی تاثیر تغییرات K_3 بر روی غلظت مواد خروجی ۸۴
- ۸۶-۴-۵-۴- بررسی تاثیر تغییرات K_4 بر روی غلظت مواد خروجی ۸۶
- ۸۸-۵-۵-۴- بررسی تاثیر تغییرات K_5 در غلظت مواد خروجی ۸۸
- ۹۰-۶-۵-۴- بررسی تاثیر تغییرات K_6 بر روی غلظت مواد خروجی ۹۰
- ۹۲-۶-۴- بهینه سازی مدل سینتیکی ۹۲
- ۹۳-۷-۴- اعتبار سنجی مدل ۹۳
- ۹۵-۱-۷-۴- بررسی تابعیت مدل از دما ۹۵
- ۱۰۱-۸-۴- منابع خطا ۱۰۱
- فصل پنجم : بحث و نتیجه گیری و پیشنهاد ادامه کار برای آینده
- ۱۰۲-۱-۵- مقدمه ۱۰۲
- ۱۰۲-۲-۵- بحث و نتیجه گیری نهایی ۱۰۲
- ۱۰۳-۳-۷- ارائه پیشنهاد برای ادامه کار در آینده ۱۰۳
- ۱۰۴- منابع ۱۰۴

چکیده

تبدیل مستقیم گاز طبیعی به محصولات هیدروکربنی به ویژه اتیلن از طریق واکنش جفت شدن اکسایشی متان (OCM)^۱ یکی از فناوری های نوین و رو به رشد در صنایع نفت و گاز می باشد. در این رساله سینتیک واکنش جفت شدن اکسایشی متان با استفاده از کاتالیست $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$ مدل سازی و شبیه سازی شده است.

فرایند جفت شدن اکسایشی متان، برهمکنش پیچیده ای از پدیده های انتقال و سینتیک شیمیایی است. شبیه سازی و مدل سازی با احتساب جزئیات واکنش و فرایند جفت شدن اکسایشی متان از دیدگاه سینتیکی مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات سینتیکی در یک سیستم کاتالیست مجهز به راکتور بستر ثابت، در حضور کاتالیست $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$ ، طراحی و انجام شد. در این مرحله بالغ بر ۳۰ آزمایش در شرایط مختلف عملیاتی (دمای ۹۲۳-۱۲۲۳K)، فشار اتمسفریک، نسبت متان به اکسیژن (۱،۲،۳،۴/۵) و $GHSV$ ^۲ (h^{-1} ، ۸۰۰۰، ۱۰۰۰۰، ۱۴۰۰۰، ۱۸۰۰۰) برای مقیاس آزمایشگاهی در شرایط عدم وجود مقاومت های نفوذ داخل و خارج دانه ای انجام گرفت. نتایج هر آزمایش در ترم های میزان گرینش پذیری محصولات هیدروکربنی (اتیلن و اتان) و محصولات اکسیدهای کربن (دی اکسید کربن و مونوکسید کربن)، میزان تبدیل متان و راندمان محصولات مطلوب هیدروکربنی ارزیابی گردید. اعتبار سنجی مدل، با مقایسه بین نتایج تجربی و داده های مدل سینتیکی پیشنهادی، انجام شد. انطباق قابل قبول آن ها با یکدیگر، حاکی از اعتبار مدل سینتیکی در محدوده عملیاتی مورد نظر می باشد.

برای مدل سازی سینتیکی واکنش نیز نرم افزار MATLAB به کار گرفته شد و معادلات بقاء جرم برای تمام اجزاء در مدل مذکور حل شد. برای یافتن ثوابت مناسب مدل شبیه سازی شده، آنالیز حساسیت پارامترها برای مدل انجام شد. سپس نتایج مدل با نتایج حاصل از آزمایشات مقایسه شد و ثوابت سینتیکی و انرژی اکتیواسیون برای واکنش ها محاسبه شد.

^۱ Oxidative Coupling of Methane

^۲ Gas Hourly Space Velocity

فصل اول

مقدمه

۱-۱-۱-مقدمه

گاز طبیعی به عنوان یکی از فراوان ترین و پاک ترین منابع انرژی موجود ، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. مزایای مطلوب زیست محیطی گاز طبیعی و کاهش منابع فسیلی، اهمیت گاز و کاربرد آن را دو چندان کرده است.

ایران با داشتن بالغ بر ۲۸ تریلیون متر مکعب گاز طبیعی، دومین کشور دارای ذخائر گازی جهان می باشد و نیمی از ذخائر منطقه خاور میانه را در اختیار دارد. اکثر میادین گاز طبیعی ایران در نقاطی واقع شده اند که کمتر می توانند مورد استفاده بهینه قرار بگیرند. مهمترین عامل بازدارنده استفاده مطلوب از این منابع گازی هزینه های بالای انتقال گاز به نقاط مصرف می باشد. لذا برای کاهش و رفع این مشکل، تحقیقات وسیعی به منظور تبدیل گاز طبیعی به فرآورده های با ارزش انجام گرفته است.

در روش های فیزیکی، گاز طبیعی را به دو صورت، گاز متراکم شده (CNG) و گاز طبیعی مایع شده (LNG) فرآورده و سپس آن را به بازار های مصرف عرضه می نمایند. در روش های شیمیایی سعی می شود تا گاز طبیعی به فرآورده های با ارزش افزوده بالا تر نظیر بنزین، متانول و اتیلن تبدیل شده و سپس این محصولات در بازار های مصرف عرضه گردند.

یکی از مهمترین فرآورده هایی که هم اکنون در دنیا توجه بسیاری از محققین را به خود معطوف نموده، فرآیند جفت شدن اکسایشی متان (OCM) می باشد. فرآیند جفت شدن اکسایشی متان یکی از فرآیندهای تبدیل مستقیم متان به محصولات با ارزش تر است که در چند سال اخیر موضوع تحقیقات گسترده ای می باشد. در این فرآیند، متان و اکسیژن به همراه یک گاز بی اثر نظیر نیتروژن یا هلیوم وارد راکتوری با دمای بالا (حدود 800°C) می شوند و در مجاورت یک کاتالیست مناسب به اتان و اتیلن تبدیل می شوند. این فرآیند از دیدگاه های مختلفی نظیر کاتالیستی، سینتیکی و راکتوری بررسی می شود. به منظور شبیه سازی و طراحی فرآیند جفت شدن اکسایشی متان در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی ، مدلسازی سینتیک و واکنش انجام شده از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

۱-۲-اهداف پروژه

از آنجا که هدف مدلسازی سینتیکی واکنش جفت شدن اکسایشی متان در راکتور بستر ثابت، بعنوان یک نمونه مناسب از واکنش های کاتالیستی گاز-جامد، می باشد لذا در ابتدای این فصل مقدمه ای بر واکنش جفت شدن اکسایشی متان ارائه شده است. فرایند جفت شدن اکسایشی متان از جمله فرایندهای پیچیده ای است که می توان آن را از جنبه های مختلفی از جمله از نقطه نظر کاتالیست، فرایند، افزایش مقیاس و شبیه سازی مورد بررسی قرار داد. در این فصل اجمالاً کلیات واکنش جفت شدن اکسایشی متان را بررسی کرده و کاتالیست های مورد استفاده در این واکنش مورد بررسی قرار گرفته که شامل ساختمان، مکانیزم و کاربرد آنها در واکنش جفت شدن اکسایشی متان می باشد. ضمناً مروری کوتاه بر انواع راکتورهای مورد استفاده در این فرایند نیز انجام شده است.

سپس از آنجا که مدل سازی چنین فرایندهایی برهم کنش شیمی واکنش و پدیده های انتقال می باشد ابتدا آن دسته از مکانیزم ها و سینتیک ها مرور گردیده که الگوهای توسعه داده شده توسط آنها در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است. برای مدل سازی راکتوری واکنش های اکسیداسیون جزیی متان چندین گزارش ارائه شده که از میان آنها مدل سازی هایی که در راکتور بستر ثابت و بطور اختصاصی برای واکنش جفت شدن اکسایشی متان می باشند، مرور شده اند.

در فصل سوم، سیستم آزمایشگاهی فرایند جفت شدن اکسایشی متان، آزمایشگاه OCM پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، معرفی و بررسی شده است و آزمایشات سینتیکی طراحی و اجرا شده اند. پارامترهای مؤثر در سینتیک واکنش، درجه حرارت و ترکیب خوراک ورودی (نسبت متان به اکسیژن) در نظر گرفته شدند. کاتالیست مورد استفاده $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$ می باشد که رفتار کاتالیستی آن در راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفته است. سپس نتایج حاصل از آزمایشات بیان می شود و از جنبه های مختلف مورد بررسی قرار می گیرد و شرایط بهینه آزمایش معین می گردد و تاثیر پارامترهای تعیین کننده بررسی می گردد.

در فصل چهارم، به جزئیات مدل سازی سینتیکی انجام شده توسط نرم افزار MATLAB پرداخته می شود و نتایج مدل سازی مورد بررسی قرار می گیرد.

در نهایت اعتبار مدل ارایه شده در تطابق با داده های تجربی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

فصل دوم

مروری بر فرایند جفت شدن اکسایشی متان

و مدل های سینتیکی ارایه شده

۲-۱- مقدمه ای بر واکنش جفت شدن اکسایشی متان

واکنش جفت شدن اکسایشی متان (OCM) اولین بار توسط کلر و بهاسین در سال ۱۹۸۲ مطرح گردید [۱]. آنان از یک دسته اکسیدهای فلزی بعنوان کاتالیست فرایند استفاده نمودند. فرایند آنان سیکلی بود بدین صورت که متان و هوا بصورت جداگانه به داخل بستر کاتالیست تزریق سپس جریان قطع و اکسیژن اضافی موجود در بستر کاتالیست بوسیله گاز نیتروژن تخلیه می گردید. در این روش متان با کاتالیست واکنش داده تا جایی که تمام اکسیژنهای سطح کاتالیست مصرف شده و واکنش متوقف شود.

تحقیقات زیادی برای تبدیل مستقیم متان به اتیلن، متانول، فرمالدئید و ... انجام گرفته است. تبدیل متان به اتیلن هم بر روی واکنشهای فاز گازی (غیر کاتالیستی و اغلب در فشار بالا) و هم بر روی واکنشهای کاتالیستی در سطح جامد مورد مطالعه قرار گرفته است. بیشترین تحقیقات، بر روی تبدیل مستقیم متان توسط واکنش زوج شدن اکسایشی که شامل تبدیل کاتالیستی متان و اکسیژن به اتان و آب است انجام شده که باید در مرحله بعد به اتیلن تبدیل شود. در این واکنشها مقادیر کمی محصولات ناخواسته نظیر CO و CO₂ تشکیل می شوند. محصولات هیدروکربنی اتان، اتیلن و سنگین تر اغلب بصورت C₂ گزارش شده اند [۲].

جفت شدن اکسایشی متان در حضور کاتالیستهای مختلف از قبیل: اکسیدها، کلریدها و اکسی کلریدها صورت می گیرد. یک سری از کاتالیستهای اکسید فلزی تقویت شده برای تبدیل متان به هیدروکربنهای سنگین تر بطور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند. در فرایند جفت شدن اکسایشی متان اصولاً دو نوع واکنش صورت می پذیرد:

۱- واکنشهای اکسایشی که در عمق کاتالیست صورت می پذیرد.

۲- واکنشهایی که در سطوح کاتالیست انجام می گیرند.

محصول ایجاد شده در واکنشهای عمقی عمدتاً شامل CO و CO₂ می باشد از طرفی بازدهی این واکنشها بالاست و لذا لازم است به هر نحو ممکن از انجام این واکنش ممانعت شود.

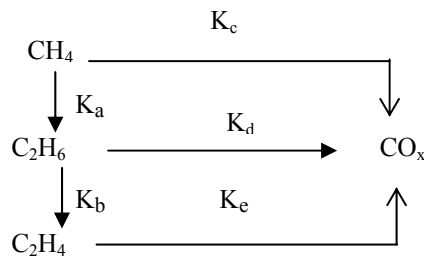
۲-۲- تبدیل متان به C_xH_y [۲]

پایداری زیاد متان و شرایط نامساعد از نظر ترمودینامیکی مشکلاتی در مسیر فعالسازی متان به وجود می‌آورد. از آنجایی که دهیدروژناسیون مستقیم متان به اتیلن یا اتان از لحاظ ترمودینامیکی بسیار مشکل است ($\Delta G > 0$) لذا تقویت‌کننده‌های هیدروژن مثل O_2 ، N_2O و هالوژنها با هیدروکربن‌های غیرسیرشده می‌توانند انتقال مذکور را از نظر ترمودینامیکی آسانتر سازند [۳]. در واقع حضور یک اکسیدکننده برای انجام واکنش ضروری است [۴].



در اکسیداسیون متان موضوع اصلی، رسیدن به تبدیل بالا بدون واکنش احتراق (سوختن) کامل متان است [۵]. اما برای دیمریزاسیون حالت‌های مختلفی ممکن است موجود باشد. فرایند ابتدایی تشکیل رادیکال‌های متیل با از دست دادن اتم‌های هیدروژن از متان است [۶]. اتان محصول ابتدایی است اما این محصول می‌تواند به سرعت مورد عمل دهیدروژن‌زدایی قرار گرفته و اتیلن تشکیل شود. انرژی شکست همولیتیک اتیلن (460 kJ/mol) بیشتر از متان (439 kJ/mol) می‌باشد [۷]. بنابراین در مسیرهای واکنش که شامل شکست همولیتیک پیوند است یک حالت وجود دارد که محصول متان از ترکیبات با فعالیت کمتر از آن تشکیل شده باشد.

نمای شماتیک واکنش جفت شدن اکسیداسیونی متان و همچنین انواع واکنش‌های بین متان و اتیلن با اکسیژن به صورت ذیل است [۸].



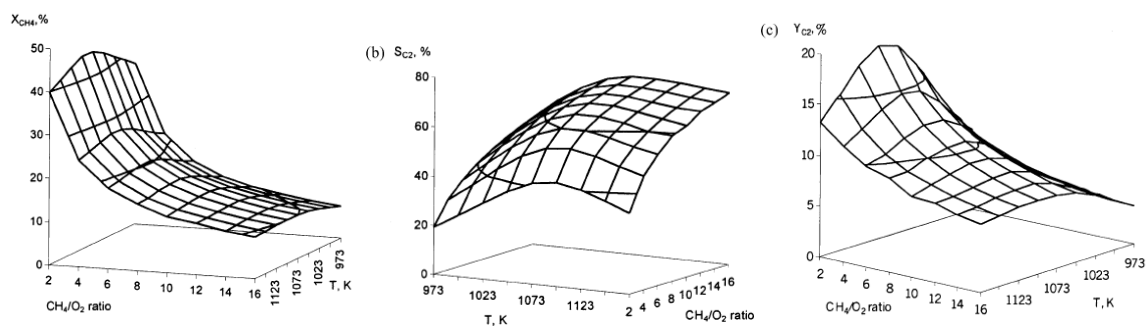
شکل (۱-۲) نمای شماتیک واکنش جفت شدن اکسایشی متان

۲-۳- عوامل موثر در فرایند جفت شدن اکسایشی متان:

به دلیل وقوع واکنش‌های متنوع و همچنین وجود کاتالیست‌های هتروژنی و اکسیداسیون‌های پیچیده در فرایند کاتالیستی جفت شدن اکسایشی متان عوامل زیادی می‌تواند در گزینش پذیری و راندمان محصولات موثر باشد. در این تحقیق به چند عامل مهم و موثر از جمله اثر دما، فشار، نسبت متان به اکسیژن، رقیق‌کننده، اکسیدکننده و $GHSV$ اشاره می‌شود.

۲-۳-۱- اثر دما :

به طور کلی با افزایش دما سرعت واکنش های شیمیایی، گزینش پذیری و راندمان محصولات افزایش می یابد. البته در این مورد باید دمای بهینه راکتور و نوع عملکرد آن (ایزوترم، آدیاباتیک یا غیر ایزوترم) را در نظر گرفت. در یک تحقیق تای^۱ و همکارانش [۹] اثر دما را در واکنش جفت شدن اکسایشی متان بر درصد تبدیل متان و گزینش پذیری و راندمان C_2 (اتان و اتیلن) در یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت مورد بررسی قرار دادند. شکل (۱-۲) از شبیه سازی فرایند جفت شدن اکسایشی متان در نسبت های مختلف متان به اکسیژن بدست آمده اند. در این شکل مشخص است که در بازه دمایی $973-1073K$ منحنی های گزینش پذیری، بازده و درصد تبدیل همگی دارای ماکزیمم می باشند. دمای بهینه این راکتور (در صورت عملکرد ایزوترم) در نسبت $\frac{CH_4}{O_2} = 2$ برابر $1091K$ گزارش شده است. همان طور که مشاهده می شود هنگامی که نسبت متان به اکسیژن در خوراک ورودی زیاد است درصد تبدیل متان با دما تغییر چندانی نمی کند که این امر به علت غلظت پایین اکسیژن در واکنش می باشد. همچنین دیده می شود که بازده و انتخاب پذیری C_2 با افزایش دما تا حدود $1091K$ افزایش می یابد. در واقع در دما های کمتر از $1091K$ سینتیک فرایند هتروژن (آن هایی که بر سطح کاتالیست اتفاق می افتند) بر واکنش های فاز گازی برتری دارند و افزایش دما موجب پیشرفت فرایند می شود.



نمودار (۱-۲) اثر نسبت متان به اکسیژن و دما بر فرایند OCM تحت کاتالیست La_2O_3/CaO [۹]

در دماهای بالا ($T > 1073 K$) بعضی از واکنش های متوالی فاز گاز که به نفع راندمان و گزینش پذیری عمل می کنند، پیشرفت داده شده و موجب به وجود آمدن یک ماکزیمم در این منحنی ها می شوند. در دماهای بالاتر از بهینه، واکنش اکسایش C_2 برتری یافته و باعث پایین آمدن گزینش پذیری می گردد [۹].

¹ Tye

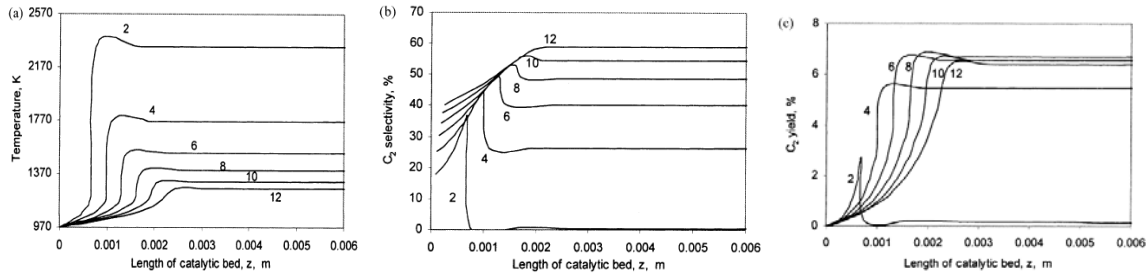
۲-۳-۲- اثر فشار

به طور کلی افزایش فشار منجر به افزایش میزان تبدیل واکنش گرهای اولیه می گردد ولی گزینش پذیری محصولات مطلوب را تا حدودی کم می کند. تحقیقات اولیه نشان می دهد که افزایش فشار از 15 KPa تا 515 KPa حضور کاتالیست را غیر الزامی می کند. زیرا تحت چنین فشاری رادیکال های زیادی در فاز گاز می توانند توسط گرما تولید شوند. در واقع حضور کاتالیست ها در این فشارها می تواند زیان آور نیز باشد، زیرا ممکن است واکنش های جانبی ناخواسته را تسریع نماید. فشار می تواند بر عملکرد فرایند جفت شدن اکسایشی متان نیز موثر باشد. به عنوان مثال یولیو^۱ و همکارانش نشان دادند که کاتالیست Mg/BaCO_3 در فشارهای بالا غیر فعال می شود به نحوی که با کاهش مجدد فشار تا فشار اتمسفریک دوباره فعال نمی گردد [۱۰].

۲-۳-۳- اثر نسبت CH_4/O_2

در بررسی این اثر نیز تای و همکارانش [۹] پروفایل های دما، گزینش پذیری و راندمان C_2 را در نسبت های مختلف CH_4/O_2 در طول بستر کاتالیستی در شرایط آدیاباتیک نشان می دادند. برای نسبت کم CH_4/O_2 ، توزیع دما در بیشتر از دو قسمت راکتور در بخش بسیار کوچکی از بستر کاتالیستی به صورت غیر یکنواخت توزیع می گردد. که این امر منجر به ایجاد نقاط داغ در آن نقاط از بستر می گردد. نقاط داغ را می توان با کوچک کردن بستر کاتالیستی یا تعبیه سردکن های داخلی چند مرحله ای در راکتور محدود کرد که خود این عوامل نیز به دمای خوراک و واکنش گرها، نسبت CH_4/O_2 و ماده رقیق کننده بستگی دارد. همان طور که در شکل ۲-۲ مشاهده می شود برای نسبت های کم CH_4/O_2 (کمتر از ۶) دما در طول بستر به شدت افزایش می یابد و در نسبت ۲ به حداکثر مقدار خود (2360 K) می رسد. در این حالت به دلیل دمای بالا بیشتر اتان تولید شده تحت هیدروژن زدایی به اتیلن تبدیل می شود. برای نسبت های بالای CH_4/O_2 (بیشتر از ۸) دما در بستر کاتالیستی به تدریج بالا می رود ولی به مرحله بحرانی نمی رسد و گزینش پذیری محصولات C_2 به بیشتر از ۵۰ درصد می رسد (نمودار ۲-۲-ب) و در مقادیر بالا باقی می ماند. نمودار (۲-۲-ج) نشان می دهد که به طور کلی بستر طولانی تر بعد از دمای ماکزیمم به نفع راندمان C_2 نمی باشد که برای نسبت کوچک CH_4/O_2 باعث کاهش گزینش پذیری C_2 نیز می شود.

^۱ Yu Liu



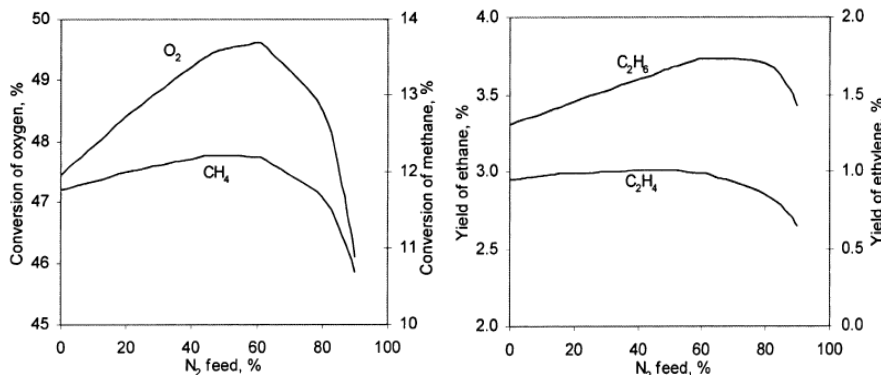
نمودار (۲-۲) پروفایل های دما (a)، گزینش پذیری C_2 (b) و راندمان C_2 (c) در نسبت های مختلف CH_4/O_2 در طول بستر

کاتالیستی در شرایط آدیاباتیک

با این حال راندمان بدست آمده C_2 در نسبت بالای CH_4/O_2 در مقایسه با مقدار بدست آمده تحت شرایط ایزوترمال کمتر می باشد که این امر به دلیل اکسیژن کم در واکنش می باشد.

۲-۳-۴- اثر گاز رقیق کننده

در فرایند جفت شدن اکسایشی متان زمانی که مخلوط متان و اکسیژن به همراه مقادیر مناسبی از گاز دیگری که نسبت به مخلوط واکنش بی اثر است وارد راکتور کنیم بازده فرایند به طور قابل توجهی افزایش می یابد. از آنجایی که فرایند جفت شدن اکسایشی متان به شدت گرمازا است، یکی از وظایف گاز بی اثر در این فرایند کنترل دمای آن و جلوگیری از نقاط داغ در طول راکتور می باشد. به طور کلی در فرایند جفت شدن اکسایشی متان مشاهده می شود که با افزودن گاز بی اثر به مخلوط واکنش، پیشرفت چشم گیری در گزینش پذیری و راندمان فرایند ایجاد می کند. هلیوم و نیتروژن از جمله موادی هستند که معمولاً به عنوان گاز بی اثر در راکتور جفت شدن اکسایشی متان مورد استفاده قرار می گیرند. نمودار (۲-۳) اثر افزایش نیتروژن را در خوراک و رودی یک راکتور جفت شدن اکسایشی متان با دمای ثابت $T = 1023 \text{ K}$ و نسبت $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4$ نشان می دهد.



نمودار (۲-۳) اثر حضور نیتروژن در خوراک راکتور بر درصد تبدیل و بازده اتان و اتیلن [۹]

همان طور که مشاهده می شود غلظت گاز بی اثر در این فرایند مقداری بهینه دارد که این مقدار در شرایط نمودار (۲-۳) برای گاز بی اثر نیتروژن برابر ۵۵ درصد می باشد. افزایش درصد تبدیل واکنش دهنده ها با افزایش مقدار رقیق کننده ها اولاً باعث رقیق شدن اکسیژن می شود که این موضوع تا حدی به واکنش جفت شدن متان کمک کرده و ثانیاً مانع از انجام اکسیداسیون کامل می شود. این امر خود باعث بالا رفتن گونه های C_2 می گردد. ولی گزینش پذیری آن ها تقریباً ثابت می ماند. باید توجه داشت که رقیق سازی بیشتر مانع از رخ دادن اکسیداسیون کامل و تولید CO_x می گردد. ولی از طرف دیگر به ضرر واکنش جفت شدن اکسایشی متان نیز هست. در صنعت، فرایند جفت شدن اکسایشی متان را می توان به جای استفاده از متان و اکسیژن خالص و نیتروژن با مخلوط متان و هوا انجام داد. این موضوع باعث توجه بیشتر به عنوان رقیق کننده در فرایند جفت شدن اکسایشی متان شده است [۹].

۲-۳-۵- اثر اکسید کننده

اکسید کننده از جمله عواملی است که نقش انکار ناپذیری بر فرایند جفت شدن اکسایشی متان دارد. مطالعات گوناگونی بر انواع اکسید کننده ها و تاثیر آن ها بر نحوه توزیع محصولات صورت گرفته است. اکسید نیتروژن (N_2O)، ازون (O_3)، اکسیژن (O_2) و دی اکسید کربن (CO_2) از جمله موادی هستند که نقش اکسید کنندگی آن ها در فرایند جفت شدن اکسایشی متان بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. مطالعاتی که بر روی نقش اکسید کنندگی N_2O در فرایند جفت شدن اکسایشی متان انجام پذیرفته است نشان می دهد که این اکسید کننده در حضور کاتالیست های مختلف، محصولات گوناگونی تولید می کند. مثلاً N_2O در حضور MO و یا اکسید فلز های گروه پنجم جدول تناوبی، متانول تولید می کند و یا در حضور این ماده به همراه کاتالیست Bi_2O_3 منجر به تولید فرم آلدهید می گردد. به طور کلی مقایسه O_2 و N_2O نشان می دهد که درصد تبدیل متان در حضور N_2O کمتر از درصد تبدیل مشاهده شده در حضور O_2 می باشد. اما در عین حال گزینش پذیری برای C_2 در حضور N_2O بیشتر است. در واقع کاهش گزینش پذیری C_2 با افزایش درصد تبدیل کاهش می یابد. نسبت فشار جزئی اکسید کننده به فشار جزئی متان نیز در این فرایند بی تاثیر نیست در واقع نتایج مشاهده شده نشان می دهد که با افزایش نسبت متان به اکسید کننده در خوراک:

- ۱- درصد تبدیل متان کم می شود
- ۲- گزینش پذیری C_2 به طور چشم گیری زیاد می گردد.
- ۳- بازده محصول C_2 کاهش می یابد [۹، ۱۰].

سرعت فضایی گاز از رابطه زیر بدست آمده و با زمان اقامت نسبت معکوس دارد.

$$GHSV = \frac{Q_{Feed}}{V_{Catalyst}} \quad (۳-۲)$$

نتایج تحلیلی نشان می دهد با افزایش سرعت فضایی گاز درصد تبدیل واکنش دهنده ها کاهش و گزینش پذیری محصولات C_2 افزایش می یابد [۱۱].

۲-۴- تئوری واکنش های جامد-گاز

روش های زیادی برای طبقه بندی واکنش های شیمیایی وجود دارد. در زمینه مهندسی واکنش های شیمیایی بهترین روش تقسیم بندی بر اساس تعداد فازهای موجود می باشد. به طور کلی واکنش ها را به دو دسته همگن^۱ و ناهمگن^۲ تقسیم می نمایند. واکنشی که تنها در یک فاز صورت گیرد واکنش همگن می نامند. رفتار این نوع سیستم ها در راکتور های شیمیایی بر اساس سینتیک واکنش هایی می باشد که فرایند نفوذ در فصل مشترک آنها (بین کاتالیست و مواد ترکیب شونده) رخ نمی دهد، و واکنشی را که برای انجام آن حداقل به دو فاز نیاز باشد واکنش ناهمگن گویند. رفتار سیستم های ناهمگن در راکتور های شیمیایی نه تنها بر اساس سینتیک انجام شده در واکنش می باشد بلکه بر اساس بر هم کنش های پیچیده بین سینتیک و فرایند های نفوذ مربوطه می باشد. مدل سازی و تحلیل این نوع سیستم ها بسیار پیچیده تر از سیستم های همگن می باشد. بدیهی است راکتور های کاتالیستی بستر ثابت در دسته بندی سیستم های ناهمگن از نوع جامد-گاز قرار می گیرند. بنابراین رفتار این نوع سیستم ها وابستگی شدیدی به بر هم کنش پیچیده بین فرایند های سینتیک و نفوذ دارد.

لازم به ذکر است بعضی از واکنش ها در این تقسیم بندی گویا نیستند. مانند واکنش های بیو شیمیایی یا آنزیمی که در این سیستم ها آنزیم ها در اندازه کلوئیدی بین ۱۰ الی ۱۰۰ میلی میکرون هستند که با در نظر گرفتن سینتیک آنها و با توجه به شرایط، می توان آنها را همگن یا ناهمگن به حساب آورد. مثال دیگر که تشخیص نوع سیستم در آنها بسیار مشکل می باشد واکنش های بسیار سریع مانند احتراق گازها می باشد. در این حالت به دلیل وضعیت بسیار غیر یکنواخت در مورد غلظت دما (به دلیل سریع بودن واکنش) و نا معلوم بودن پروفایل های دما، فشار و غلظت در سراسر سیستم نمی توانیم با یک فاز سر و کار داشته باشیم. بنابراین با توجه به وضعیت واکنش و سرعت آن می توان نوع آن را مشخص نمود. جدول (۲-۱) تقسیم بندی انواع واکنش ها را با توجه به مطالب بالا و مثال های مربوط به آن نشان می دهد [۱۲, ۱۳].

1-homogeneous

2-heterogenous

	Noncatalytic	Catalytic
Homogeneous	Most gas-phase reactions	Most liquid-phase reactions
	Fast reactions such as burning of a flame	Reactions in colloidal systems Enzyme and microbial reactions
Heterogeneous	Burning of coal Roasting of ores Attack of solids by acids Gas-liquid absorption with reaction Reduction of iron ore to iron and steel	Ammonia synthesis Oxidation of ammonia to produce nitric acid Cracking of crude oil Oxidation of SO_2 to SO_3

جدول (۱-۲) تقسیم بندی انواع واکنش ها در طرح راکتور شیمیایی [۱۳].

۲-۴-۱- متغیر های مؤثر در واکنش های هتروژن

در واکنش های شیمیایی متغیر های زیادی در سرعت واکنش تاثیر دارند. در سیستم های همگن دما، فشار و غلظت متغیر های تأثیر گذار می باشند. در حالی که در سیستم های ناهمگن به دلیل این که بیش از یک فاز موجود می باشد مسئله پیچیده تر می شود. در طول واکنش مواد واکنش دهنده از یک فاز به فاز دیگر انتقال می یابند. بنابراین سرعت انتقال جرم پارامتر مهمی می تواند باشد. به عنوان مثال در احتراق ذغال سنگ نفوذ اکسیژن در فیلم گازی که قطعه ذغال را احاطه کرده است و لایه خاکستر موجود در سطح آن می تواند نقش مهمی در محدود کردن سرعت واکنش ایفا کند. به علاوه انتقال حرارت نیز می تواند یک عامل مؤثر در نظر گرفته شود. به عنوان مثال واکنش گرمایی را در نظر می گیریم که در سطح داخلی یک کاتالیزور جامد متخلخل صورت می گیرد. در این حالت مواد ترکیب شونده داخل حفره های متخلخل کاتالیست شده و محصولات واکنش از آن خارج می شوند. به علاوه در نقاط مختلف کاتالیست حرارت حاصل از واکنش آزاد می شود. در صورتی که واکنش سریع بوده و حرارت فوراً خارج نگردد، توزیع دمای بسیار غیر یکنواختی در داخل دانه کاتالیست ایجاد می گردد که به نوبه خود سبب حاصل شدن سرعت های گوناگونی در نقاط مختلف آن می شود. هر چه واکنش سریع تر باشد مسائل انتقال جرم و حرارت مهم تر بوده و واکنش های بسیار سریع مانند احتراق به عنوان عوامل محدود کننده واکنش به شمار می آیند. بنابراین اثرات انتقال جرم و حرارت در تعیین سرعت واکنش های هتروژنی نقش مهمی را ایفا می کند [۱۳].

۲-۴-۲- مراحل انجام واکنش های کاتالیستی

واکنش های کاتالیستی مورد بحث در این تحقیق که جزء واکنش های ناهمگن محسوب می گردند نقش مهمی را در طراحی راکتور ها ایفا می کنند. بستر کاتالیست شامل ذرات کاتالیستی و فاز گازی می باشد که از میان حفره های بستر عبور می کند. واکنش دهنده ها از فاز گازی به سطح دانه کاتالیست نفوذ می کنند. سپس در میان حفره هایی که جذب شیمیایی صورت می گیرد و محصولات تشکیل می شوند دفع می گردند

و به سمت توده سیال نفوذ می کنند. عمده کاتالیست ها در صنعت با ساختار متخلخل می باشند که بیشتر سطح تماس در درون حفره ها می باشد. مولکول های واکنش دهنده باید تماس نزدیکی را با سطح داشته باشند که برهم کنش بین مولکول های واکنش و سطح کاتالیستی (شامل جذب شیمیایی، اکسیداسیون سطح و یا کاهش سطح) رخ دهد. فرایند کاتالیستی برای دانه های متخلخل (و غیر متخلخل) به صورت زیر می باشد:

۱- مولکول های واکنش دهنده از ورودی راکتور تا نزدیکی دانه های کاتالیست انتقال می یابند. این انتقال توسط مکانیزم نفوذ یا جابجایی انجام می شود. زمانی که نفوذ محوری قابل صرف نظر باشد و نفوذ شعاعی آنی باشد. ساده ترین حالت برای فاز گاز توده یعنی جریان پلاگ یک بعدی در نظر گرفته می شود.

۲- مولکول های واکنش دهنده از فاز توده به سطح دانه های کاتالیست نفوذ می کنند. این فرایند معمولاً توسط سرعت انتقال جرم در برابر یک مقاومت خارجی انتقال جرم به صورت فرضی تعریف می شود. ضریب انتقال جرم معمولاً توسط ضرایب همبستگی فاکتور z محاسبه می شود. این مرحله به خواص مخلوط گازی و شرایط جریان اطراف دانه های کاتالیست و همچنین سایز و شکل هندسی دانه ها بستگی دارد.

۳- برای دانه های متخلخل، واکنش دهنده ها به داخل حفره های دانه کاتالیست (سطوح اصلی واکنش) به منظور رسیدن به سطح داخلی این دانه ها نفوذ می کنند. این فرایند، نفوذ درون دانه ای واکنش دهنده نامیده می شود. سپس مولکول ها در سطوح داخلی دانه های کاتالیست جذب شیمیایی می شوند. نفوذ از میان حفره ها معمولاً توسط مدل نفوذ فیک که شامل ضرایب نفوذ موثر تخلخل^۱ و پیچش^۲ می باشد تعریف می شود. ضریب پیچش به دلیل ساختار متخلخل دانه در نظر گرفته می شود. یک مدل سخت نیز برای سیستم های چند جزئی بر اساس معادلات استفان-ماکسول بکار برده می شود. لازم به ذکر است که ایزوترم های جذبی تعادل برای ربط دادن غلظت های فاز گاز به غلظت های سطح جامد مورد استفاده قرار می گیرد.

۴- مولکول هایی که در سطح داخلی دانه های متخلخل و یا سطح خارجی دانه های غیر متخلخل جذب شیمیایی شده اند در طی واکنش بر روی سطح، محصولات شیمیایی تولید می کنند. این واکنش سطحی را مرحله واکنش ذاتی می گویند. البته در مهندسی واکنش های شیمیایی در عمل، سینتیک ذاتی واکنش را شامل مرحله واکنش سطحی و مراحل جذب شیمیایی در نظر می گیرند. زیرا جدا فرض کردن این مراحل از نظر تجربی کمی دشوار می باشد و ترکیب کردن آن ها در فرموله کردن سینتیک از لحاظ ریاضی آسان تر می باشد.