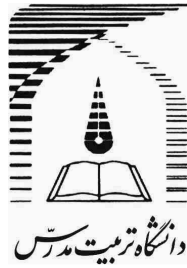


سلامة الاضلاع



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
رشته مهندسی شیمی گرایش طراحی فرآیند

## مدلسازی اثر ماده افزودنی کلردار بر روی واکنش های فاز گاز OCM

نگارنده:

محمد صالح حجتی

استاد راهنما:

دکتر حسن پهلوانزاده

استاد مشاور:

دکتر مهرداد منطقیان

این پایان نامه را به پاس محبت های بی دریغ

## پدر و مادرم

به این عزیزان تقدیم می کنم.

## به نام خالق زندگی سبز

تشکر و قدردانی:

از زحمات بی شائبه استاد راهنمای محترم ، جناب آقای دکتر پهلوانزاده که از ابتدای این تحقیق خالصانه همواره در کنار من بوده اند کمال تشکر را دارم ، بی شک بدون رهنمودهای دلسوزانه ایشان انجام چنین کاری برای بنده ممکن نبود . همچنین از استاد مشاور گرامی ، جناب آقای دکتر منطقیان به خاطر تمام همکاری ها و محبت هایشان سپاسگزارم.

در پایان بر خود لازم می دانم که از تمامی دوستان و عزیزانی که در مدت انجام این تحقیق مرا یاری نمودند صمیمانه تشکر نمایم.

## چکیده :

اتیلن یکی از مهمترین محصولات صنایع پتروشیمی محسوب می شود که بعد از آمونیاک بیشترین تولید را در سطح جهان دارا می باشد. اتیلن اصلی ترین خوراک صنایع شیمیایی و در حال حاضر در بازار جهانی بیشترین مشتری را از بین مواد پتروشیمی داراست. روش های مختلفی برای تولید اتیلن وجود دارد که یکی از این روش ها، فرآیند جفت شدن اکسایشی متان (OCM) می باشد. هدف اصلی این فرآیند تولید اتیلن از متان است. تحقیق حاضر به مدلسازی راکتور OCM در واکنش های فاز گاز می پردازد و اثر افزودنی کلر دار بر روی واکنش های فاز گاز OCM مورد مطالعه قرار می دهد. در این راستا راکتور بستر ثابتی با جریان قالبی در نظر گرفته شد، سپس مدلسازی این راکتور با فرض حالت پایا و تک بعدی بودن جریان و تخمین رفتار مخلوط واکنش، با استفاده از رفتار گاز ایده آل ارائه شد. کل راکتور هم دما در نظر گرفته شد. معادلات حاصل با استفاده از روش رانگ کاتای درجه چهار حل گردید. نتایج حاصل از مدل با نتایج آزمایشگاهی هم پوشانی خوبی برقرار کرد. پس از احراز درستی حل مدل ریاضی راکتور، در شرایط مختلف دما و فشار و نسبت های گوناگون متان به اکسیژن عملکرد ماده افزودنی روی میزان تبدیل متان بررسی گردید. نتایج نشان می دهد که افزایش دما، افزایش ماده افزودنی، بالا بردن فشار و کاهش نسبت متان به اکسیژن همگی تاثیر مطلوبی بر روی میزان تبدیل متان دارند. در پایان این نتیجه حاصل شد که افزایش گاز کلر به میزان 72 ppm می تواند حدود 22٪ تبدیل متان را افزایش دهد.

کلمات کلیدی: OCM، واکنش های فاز گاز، درصد تبدیل، راکتور بستر ثابت

## فهرست مندرجات

صفحه	عناوین
۱	مقدمه
	<b>فصل اول - معرفی اتیلن و فرآیند جفت شدن اکسایشی متان OCM</b>
۷	۱-۱- معرفی اتیلن
۸	۱-۱-۱- خواص فیزیکی
۸	۱-۱-۲- خواص و فعالیت شیمیایی
۹	۲-۱- مصارف اتیلن
۱۰	۳-۱- ضرورت تبدیل متان
۱۱	۴-۱- تاریخچه فرآیند جفت شدن اکسایشی متان OCM و معرفی آن
۱۴	۵-۱- انواع رآکتورهای فرآیند OCM
۱۷	۶-۱- عوامل موثر در فرآیند OCM
۱۷	۱-۶-۱- اثر دما
۱۹	۲-۶-۱- فشار
۲۲	۳-۶-۱- گاز رقیق کننده

## فصل دوم – سینتیک و مدل ریاضی فرآیند OCM

- ۲۵ ۱-۲- فرآیند کاتالیستی اکسیداسیون زوجی متان
- ۲۵ ۱-۱-۲- ویژگیهای کاتالیستهای فرآیند کاتالیستی اکسیداسیون زوجی متان
- ۲۷ ۲-۱-۲- سینتیک فرآیند OCM کاتالیستی
- ۲۷ ۲-۲- فرآیند OCM فاز گازی (غیر کاتالیستی)
- ۲۸ ۱-۲-۲- سینتیک فرآیند OCM فاز گازی (غیر کاتالیستی)
- ۲۹ ۲-۲-۲- نحوه لحاظ کردن عملکرد کلر در تحقیق
- ۳۱ ۳-۲- روابط سرعت حاکم بر سیستم
- ۳۶ ۴-۲- راکتور مورد استفاده در تحقیق یولیو و همکارانش و مدل ریاضی راکتور
- ۳۸ ۵-۲- معادلات موازنه جرم

## فصل سوم – حل سیستم معادلات

- ۴۳ ۱-۳- مسئله مقدار اولیه (I.V.P)
- ۴۴ ۱-۱-۳- نحوه بدست آوردن فرمول های رانگ کاتا
- ۴۷ ۲-۳- حل دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی
- ۴۸ ۳-۳- الگوریتم حل معادلات سیستم
- ۵۱ ۴-۳- بررسی صحت حل معادلات مدل سیستم

## فصل چهارم - بحث و بررسی نتایج

- ۵۶ ۴-۱- نحوه تغییرات پارامترهای مدل
- ۵۷ ۴-۲- بررسی تاثیر گاز کلر بر روی درصد تبدیل متان و نسبت محصولات دو کربنه در انتهای راکتور
- ۶۸ ۴-۳- بررسی اثر گاز کلر بر روی درصد تبدیل متان و میزان محصولات دو کربنه در طول راکتور

## فصل پنجم - نتیجه گیری و ارائه پیشنهادات

- ۸۱ ۵-۱- نتیجه گیری
- ۸۳ ۵-۲- ارائه پیشنهادات



## فهرست علائم و نشانه ها

علائم انگلیسی :

$A_c$ : سطح مقطع راکتور ( $m^2$ )

$C_i$ : غلظت مولی جزء  $i$  ( $mol/m^3$ )

$E_{act}$ : انرژی فعالسازی ( $Kg/Kj.mol$ )

$k_0$ : ضریب پیش نمایی ( $cm^3/ mols$ )

$L$ : طول راکتور ( $m$ )

$P_{tot}$ : فشار کلی فرآیند ( $Pa$ )

$P_i$ : فشار جزء  $i$  ( $Pa$ )

$R_{g,i}$ : مجموع سرعت تولید جزء  $i$  در واکنشهای فاز گاز ( $mol i/m^3.s$ )

$R$ : ضریب جهانی گازها ( $Kj/Kmol.K$ )

$T$ : دمای مطلق ( $K$ )

$U_s$ : سرعت ظاهری جریان گاز در درون راکتور ( $m/s$ )

$V$ : حجم ( $m^3$ )

$Y_i$ : کسر مولی جزء  $i$  در مخلوط واکنش

علائم لاتین :

$\alpha_{i,j}$ : ضریب استوکیومتری جزء  $i$  در واکنش  $j$  ام

$\alpha$ : ضریب نمایی در رابطه سرعت واکنش

$\beta$ : ضریب نمایی در رابطه سرعت واکنش

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸	۱-۱ خواص فیزیکی اتیلن
۲۸	۱-۲ شرایط سینتیکی مورد استفاده یولیو و همکاران
۳۶	۲-۲ مقادیر ثوابت سینتیکی معادلات (۲۰-۲) تا (۳۱-۲)
۵۱	۱-۳ مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی رآکتور OCM در این تحقیق با نتایج ارائه شده توسط یولیو و همکاران [۳۵] (Cl=0ppm)(CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)(T=700K)
۵۲	۲-۳ مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی رآکتور OCM در این تحقیق با نتایج ارائه شده توسط یولیو و همکاران [۳۵] (Cl=72.8ppm)(CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)(T=700K)

## فهرست شکل‌ها و نمودارها

صفحه	عنوان	
۱۶	چند نمونه از رآکتورهای فرآیند OCM: SOFCR-d, MIEMR-c, PMR-b, FBRa	۱-۱
۱۸	اثرنسبت متان به اکسیژن و دما، بر فرآیند جفت شدن اکسایشی متان روی کاتالیزور La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO	۲-۱
۲۱	تبدیل ناپیوسته متان بر روی کاتالیزور Li/MgO در فشار ۶۶Kpa	۳-۱
۲۱	تبدیل ناپیوسته متان بدون حضور کاتالیزور در فشار ۶۶Kpa	۴-۱
۲۳	اثر حضور نیتروژن در خوراک رآکتور بر درصد تبدیل و بازده اتان و اتیلن	۵-۱
۳۷	طرح کلی رآکتور مورد استفاده در این تحقیق	۱-۲
۳۹	نمایی از المان انتخاب شده برای انجام موازنه جرم	۲-۲
۵۰	نمودار الگوریتم کلی حل مدل رآکتور OCM	۱-۳
۵۴	مقایسه نتایج مدل حاضر و نتایج آزمایشگاهی برای درصد تبدیل متان (Cl=0ppm)	۲-۳
۵۴	مقایسه نتایج مدل حاضر و نتایج آزمایشگاهی برای نسبت محصولات C <sub>2</sub> (Cl=0ppm)	۳-۳
۵۵	مقایسه نتایج مدل حاضر و نتایج آزمایشگاهی برای درصد تبدیل متان (Cl=72.8ppm)	۴-۳
۵۵	مقایسه نتایج مدل حاضر و نتایج آزمایشگاهی برای نسبت محصولات C <sub>2</sub> (Cl=72.8ppm)	۵-۳
۵۷	نمودار تغییرات درصد تبدیل متان به فشار در مقادیر مختلف گاز کلر (T=700°C)(CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)	۱-۴
۵۸	نمودار تغییرات اتیلن به اتان تولیدی به فشار در مقادیر مختلف گاز کلر (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4) (T=700°C)	۲-۴

۵۹	مقایسه نتایج مدل حاضر و نتایج آزمایشگاهی برای درصد تبدیل متان (Cl=72.8ppm)	۳-۴
۵۹	نمودار تغییرات اتیلن به اتان تولیدی به دما در مقادیر مختلف کلر (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)(0.5Mpa)	۴-۴
۶۰	نمودار تغییرات درصد تبدیل متان به دما در فشارهای مختلف (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)(Cl=0ppm)	۵-۴
۶۱	نمودار تغییرات اتیلن به اتان تولیدی به دما در فشارهای مختلف (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)(Cl=0ppm)	۶-۴
۶۲	نمودار تغییرات درصد تبدیل متان به دما در فشارهای مختلف (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)(C≡ 72.8ppm)	۷-۴
۶۳	نمودار تغییرات اتیلن به اتان تولیدی به دما در فشارهای مختلف (CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)(C≡ 72.8ppm)	۸-۴
۶۴	نمودار تغییرات درصد تبدیل متان به نسبت CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> در مقادیر مختلف کلر (P=0.5Mpa)	۹-۴
	(T=700'C)	
۶۴	نمودار تغییرات اتیلن به اتان تولیدی به نسبت CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> در مقادیر مختلف کلر (P=0.5Mpa)	۱۰-۴
	(T=700'C)	
۶۶	نمودار تغییرات درصد تبدیل متان به فشار در نسبت های مختلف CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (Cl=72.8ppm)	۱۱-۴
	(T=700'C)	
۶۶	نمودار تغییرات اتیلن به اتان تولیدی به فشار در نسبت های مختلف CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (Cl=72.8ppm)	۱۲-۴
	(T=700'C)	
۶۷	نمودار تغییرات درصد تبدیل به فشار در دماهای مختلف (Cl=72.8ppm)(CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)	۱۳-۴
۶۸	نمودار تغییرات اتیلن به اتان تولیدی به فشار در دماهای مختلف (C≡ 72.8ppm)(CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4)	۱۴-۴
۶۹	نمودار تغییرات غلظت متان نسبت به طول راکتور (C≡0 ppm)(T=700'C)(P=0.5Mpa)	۱۵-۴
۶۹	نمودار تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به طول راکتور (C≡0 ppm)(T=700'C)( P=0.5Mpa)	۱۶-۴
۷۰	نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های C <sub>2</sub> نسبت به طول راکتور (T=700'C) ( P=0.5Mpa)	۱۷-۴
	(Cl=0ppm)	
۷۱	نمودار تغییرات غلظت متان نسبت به طول راکتور (Cl=72.8ppm)(T=700'C)( P=0.5Mpa)	۱۸-۴
۷۱	نمودار تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به طول راکتور (Cl=72.8ppm)(T=700'C)( P=0.5Mpa)	۱۹-۴

- ۲۰-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور ( $P=0.5Mpa$ )( $T=700'C$ )  
( $C\# 72.8ppm$ )
- ۲۱-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور در ۳ دمای مختلف ( $P=0.5Mpa$ )  
( $Cl=0ppm$ )
- ۲۲-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور در ۳ دمای مختلف
- ۲۳-۴ نمودار تغییرات غلظت متان نسبت به طول راکتور در ۳ دمای مختلف ( $P=0.5Mpa$ )( $Cl=0ppm$ )
- ۲۴-۴ نمودار تغییرات غلظت متان نسبت به طول راکتور در ۳ دمای مختلف ( $P=0.5Mpa$ )  
( $C\# 72.8ppm$ )
- ۲۵-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور در ۳ فشار مختلف ( $T=700'C$ )  
( $Cl=0ppm$ )
- ۲۶-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور در ۳ فشار مختلف ( $T=700'C$ )  
( $C\# 72.8ppm$ )
- ۲۷-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور در غلظت های مختلف کلر ( $P=0.5Mpa$ )  
( $T=700'C$ )
- ۲۸-۴ نمودار تغییرات غلظت متان نسبت به طول راکتور در غلظت های مختلف کلر ( $P=0.5Mpa$ )  
( $T=700'C$ )
- ۲۹-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور در مقادیر مختلف متان به  
اکسیژن ( $Cl=0ppm$ )( $P=0.5Mpa$ )( $T=700'C$ )
- ۳۰-۴ نمودار تغییرات غلظت هیدروکربن های  $C_2$  نسبت به طول راکتور در مقادیر مختلف متان به  
اکسیژن ( $C\# 72.8ppm$ )( $P=0.5Mpa$ )( $T=700'C$ )

## مقدمه

اتیلن یا اتن ساده ترین هیدروکربن غیر اشباع بوده و اولین عضو گروه الکنها می باشد. فرمول شیمیایی آن  $(CH_2=CH_2)$   $C_2H_4$  بوده و بین دو اتم کربن پیوند دوگانه وجود دارد. اتیلن بعد از آمونیاک بیشترین تولید را در سطح جهان دارا می باشد و به عنوان اصلی ترین خوراک صنایع شیمیایی شناخته می شود. اتیلن را می توان از خوراک های گوناگون و تحت فرآیندهای مختلفی تولید کرد. بعضی از فرآیندهای تولید اتیلن عبارتند از: شکست حرارتی هیدروکربنها، پیرولیز کاتالیستی، هیدروژن زدایی غشایی از اتان، تبدیل متانول به اتیلن و جفت شدن اکسایشی متان. یکی از جدیدترین روش های تولید اتیلن از گاز طبیعی به روش جفت شدن اکسایشی متان (Oxidative Coupling of Methane (OCM)) است. فرآیند تبدیل گاز طبیعی از طریق اکسایش و تولید محصولات با ارزش تر چیز جدیدی نیست و در واقع کوشش های اولیه برای تولید محصولات با ارزش مثل متانول از متان در دهه های ۱۹۲۰ و ۱۹۳۰ انجام شده است. اما فرآیند جفت شدن اکسایشی متان و تولید اتان و اتیلن نسبتاً جدید است و اولین بار در سال ۱۹۸۲ توسط بهاسین و کلر (Bhasin & Keller) در آمریکا کشف شد. [۱]

بهاسین و کلر نشان دادند که در فشار اتمسفریک و دمای نسبتاً بالا (حدود ۱۰۷۳ کلوین) می توان محصولات دوکربنه با ارزش اتان و اتیلن تولید نمود.

در راستای شناخت بیشتر این فرآیند و رفع مشکلات پیش روی صنعتی شدن آن محققان زیادی بر روی جنبه های مختلف این فرآیند کار کرده اند. به دنبال مشاهدات بهاسین و کلر بود که کاو و همکارانش (Kuo et al. ۱۹۸۹) [۲]، لانسفورد (Lunsford ۱۹۹۰) [۳]، کریلو (Krylov ۱۹۹۳) [۴]

برای ساخت کاتالیست این فرایند و اقتصادی کردن آن تلاش کردند. فرایند اکسیداسیون زوجی متان بسیار گرمازا است، در کنار تلاشهایی برای ساخت کاتالیست، لبینر (Labinger ۱۹۸۸) [۵] استروم (Ekstrom ۱۹۸۹) [۶]، فعالیت های زیادی برای طراحی راکتورها انجام دادند که بتواند با این ویژگی فرآیند محصولاتی با بازده بالا تولید نماید. به دنبال این فعالیتها چن (Chen ۱۹۹۱) [۷] نشان داد که بدون حضور کاتالیست و با تغییر شرایط همچون بالا بردن فشار میتوان محصولاتی قابل مقایسه با محصولات فرایند اکسیداسیون زوجی متان در حضور کاتالیست تولید نمود. تحقیقاتی که توسط سور (Schweer ۱۹۹۴) [۸] و دو (Do ۱۹۹۵) [۹]، انجام گرفت نشان داد که تزریق اکسیژن در مراحل مختلف به سیستم واکنشی در بالا رفتن بازده محصولات دوکربنه تاثیر به سزایی دارد. آندرز (Andrezej. ۱۹۹۱) [۱۰] در آزمایشات خود به این نتیجه رسید که اگر ترکیبات سدیم به عنوان یک اسید ضعیف ارتقاء دهنده به کار رود، کاتالیست خواص بهینه خود را نشان می دهد. اودا (W.Ueda ۱۹۸۹) [۱۱] این نظریه را مطرح کرد که ساختار کاتالیست اکسی کلراید نقش مهمی در تعیین گزینش پذیری اتیلن دارد.

برچ و همکارانش (Burch et al. ۱۹۸۹) [۱۲] تشکیل اتیلن از اتان و متان در یک راکتور سیلیکا در هر دو حالت حضور و عدم حضور کاتالیست حاوی کلر مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که هنگام حضور هیدروژن کلراید (HCl) واکنشهای فاز گاز به علت وجود کلر شتاب می گیرد. همچنین آنها در ۱۹۹۲ بر روی نقش کلر تحقیقات دیگری کردند [۱۳]. شواهد نشان داد که کلر دو عملکرد مهم در اکسایش متان دارد: کلر باعث افزایش دهیدروژناسیون اتان به اتیلن در فاز گاز می شود و هم چنین از اکسایش کامل سطح کاتالیست توسط اصلاحاتی روی سطح کاتالیست جلوگیری می کند. برچ و همکاران در تحقیق دیگری در همان سال به این نتیجه رسیدند که اکسایش اتان به  $CO_x$  با سرعت کمتری روی کاتالیست های حاوی کلر انجام می گیرد. [۱۴]

زانتوف و همکاران (Zanthoff et al. ۱۹۹۰) [۱۵] با یک شبیه سازی در دماهای بالاتر از  $1000\text{K}$  نشان دادند که گزینش پذیری هیدروکربن های  $C_2$  با افزایش دما و نسبت  $CH_4/O_2$  افزایش می یابد و به همان میزان  $CO_x$  کاهش پیدا می کند .

خاکدامن در ۱۹۹۹ [۱۶] در بررسی اثر بخار آب در فرآیند OCM. به این نکته دست یافت که در بیشتر موارد وجود بخار آب باعث شده است که واکنش نسبت به اتان و اتیلن گزینش پذیرتر باشد ولی تبدیل متان را پایین می آورد. ماکری (Makri ۲۰۰۳) [۱۷] با استفاده از شبیه سازی این فرآیند چگونگی افزایش ابعاد این راکتور را بررسی نمود.

خداکریمی فعال [۱۸] به حذف واکنشهای غیر ضروری در فرآیند OCM در فاز گازی (بدون حضور کاتالیست) با استفاده از روش آنالیز حساسیت پرداخت.

هم چنین آندرز و همکاران (Andrezej et al. ۲۰۰۸) [۱۹] اثرات یون کلر در یک محدوده خاص بر روی کاتالیست Na/CaO در شرایط مختلف آزمایش را تحقیق کردند . در مقدار اپتیمم کلر (۲٪ وزنی) گزینش پذیری کل واکنش و تشکیل اتان به بیشترین مقدار خود می رسد و اکسیداسیون کامل هیدروکربن ها به  $CO_2$  به شدت محدود می شود . یعقوبی و قریشی در سال ۲۰۰۸ [۲۰] با یک مدل دو بعدی حالت پایا برای معادلات انرژی جداسازی ذرات گاز و جامد به آنالیز اثر دما و ترکیب گاز خوراک ورودی روی درصد تبدیل و تخمین مناسب کارایی راکتور تحت شرایط مختلف عملیاتی پرداختند.

مختاری [۲۱] از میان مدل‌های سینتیکی متداول در فاز گاز ، شش مدل انتخاب و توسط الگوریتم ژنتیک در برازش با نتایج آزمایشی به دست آمده پرداخت. در این مدل ها ، مدل سانتاماریا با دقت بالاتری بر روی نتایج آزمایش برازش شده است.



امروزه تحقیقات زیادی بر روی شبکه واکنشها و تعیین پارامترهای مهم و تاثیر گذار بر روی واکنش ها و همچنین تعیین واکنش های با اهمیت جهت بهینه سازی تولید اتان و اتیلن و طراحی راکتور انجام میگردد.

مطالعه این فرآیند به دو روش فرآیند کاتالیستی (هتروژن) و فاز گازی (غیاب کاتالیست-هموژن) مورد توجه محققین بوده است. کارائی و محصولات تولیدی هر دو روش فرآیندی تقریباً مشابه هم است ولی شرایط عملیاتی آنها متفاوت می باشد(شار عملیاتی فرآیند کاتالیستی اتمسفریک بوده ولی فرآیند غیر کاتالیستی در فشار حدود ۴ بار عمل می نماید).

به غیر از شرایط عملیاتی متفاوت، سینتیک دو روش فوق نیز در نحوه شکست ملکول متان به رادیکال متیل متفاوت می باشد. در فرآیند کاتالیستی تشکیل رادیکال متیل بر روی سطح کاتالیست صورت می گیرد و ادامه واکنش ها که شامل تعداد زیادی واکنش های سری-موازی می باشد در فاز گازی انجام می گیرد. ولی در فرآیند فاز گازی(هموژن) تمامی واکنش ها در فاز گاز صورت می گیرد. با توجه به اینکه دمای سیستم واکنشی برای هر دو فرآیند کاتالیستی و غیر کاتالیستی بالا می باشد (حدود ۷۵۰ درجه سانتیگراد) گونه های رادیکالی نیز در سیستم واکنشی وجود دارد که منجر به افزایش تعداد گونه های شیمیایی و تعداد واکنشهای شیمیایی می گردد، بنابراین مدل سینتیکی پیچیده برای واکنش های فاز گازی در هر دو روش فرآیندی وجود دارد.

واکنشهای فاز گاز در پروژه حاضر به عنوان یک فرآیند مستقل در نظر گرفته شده است. تقویت واکنشهای فاز گاز می تواند نقش مهمی در میزان تبدیل متان و بازده تولید اتیلن داشته باشد که این عمل می تواند با به کار بردن یک ماده افزودنی به سیستم امکان پذیر شود. ماده افزودنی اگر شامل کلر باشد می تواند در زنجیره واکنشهای سیستم، میزان تبدیل متان و تولید اتیلن را افزایش دهد.

همچنین گاز کلر تا حدودی می تواند واکنشهای اکسیداسیون در فاز گاز را محدود کند که این واکنشها موجب تبدیل محصول مطلوب به  $CO_x$  (محصول نامطلوب) شود.

در تحقیق حاضر مدلسازی سیستم با حضور افزودنی شامل کلر (آمونیم کلراید) انجام می شود و اثر افزودنی بر روی واکنش های فاز گاز فرآیند (OCM) مورد مطالعه قرار می گیرد و در شرایط مختلف دما و فشار ، عملکرد ماده افزودنی بر روی تبدیل متان و تولید اتیلن بررسی می گردد.

از آنجایی که تا به حال تحقیقات کمی بر روی واکنش های فاز گاز فرآیند اکسیداسیون زوجی متان در فشار و دماهای مختلف انجام شده است ، اثر ماده های شامل کلر مثل کلرید آمونیوم که بتواند به پیشبرد واکنش در مسیر صنعتی شدن کمک کند موضوعی در خور توجه است.

انجام فعالیت های مدل سازی (مثل تحقیق حاضر) بی شک سهم مهمی در صرفه جویی زمان و هزینه های آزمایشگاهی تحقیقات دیگر در این زمینه دارد.

در فصل اول این تحقیق به معرفی فرآیند اکسیداسیون زوجی متان (OCM) و تاریخچه آن و ضرورت دستیابی به این تکنولوژی پرداخته شده است.

در فصل دوم مکانیزم فرآیند اکسیداسیون زوجی متان در فاز گاز و مدل سینتیکی و روابط سرعت حاکم بر سیستم ارائه شده است.

در فصل سوم معادلات حاکم بر سیستم حل شده و صحت مدل ارائه شده بررسی گردیده است.

در فصل چهارم نتایج و نمودارها و بحث راجع به مدل ارائه شده مطرح شده است.

در نهایت در فصل پنجم به نتیجه گیری و ارائه پیشنهادات برای تحقیقات بعدی در این زمینه پرداخته شده است.

# فصل اول

معرفی اتیلن و فرآیند جفت شدن

اکسایشی متان OCM

منابع گاز طبیعی 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 مخازن گازی می باشد که این مقدار معادل ۱۵/۳۲٪ از کل ذخایر جهان می باشد. منابع نفتی با افزایش روند مصرف در سطح جهان رو به کاهش می روند، در نتیجه امکان دارد صنایع عظیم پتروشیمی در طی سالهای آینده بدون ماده اولیه بمانند. اما گاز طبیعی با ذخایر سرشار میتواند جانشین مطمئن و پایدار نفت خام گردد. با توجه به این که استفاده از سوخت های فسیلی مثل نفت باعث آلودگی محیط زیست و انتشار گازهای گلخانه ای و افزایش دمای کره زمین می شود و همچنین به علت محدود بودن ذخایر 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 الکتریکی و حرارتی مورد استفاده قرار داد و به جهت افزایش فشار چاه های نفتی مجدداً آنرا به مخازن تزریق نمود . میتوان آن را به صورت مایع در شرایط خاص دما و فشار قرار داد و پس از انتقال به مقصد دوباره آن را به حالت اول باز گردانید . همچنین با تبدیل گاز طبیعی به فرآورده های پتروشیمی ۱۰ تا ۱۵ برابر ارزش افزوده ایجاد می شود که دامنه وسیعی از تحقیقات در سطح جهان مربوط به این مطلب می باشد . بخش عمده گاز طبیعی را متان تشکیل می دهد که این مقدار بیش از ۹۰٪ می باشد .