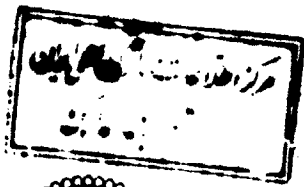


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۲۷۹۲۴



۱۳۷۸ / ۱۰ / ۲۵

صافاً بویجان

# دانشگاه تهران

دانشکده فنی

پایان نامه  
جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد  
رشته مهندسی شیمی

عنوان:  
بررسی سینتیک فرآیند تبدیل متان به اتیلن (OCM)  
بطریقه غیرکاتالیستی

استاد راهنما:  
دکتر محمدعلی موسویان - دانشگاه تهران

۱۴۸۲۰

استاد مشاور:  
دکتر ناصر سیدمتین - پژوهشگاه صنعت نفت

ارائه کننده:  
حمیدرضا خاکدامن



پائیز ۱۳۷۸

۲۷۹۲۴

۷۰۰۰

## تقدیر و تشکر

سپاس خداوند متعال را، که نعمت اندیشیدن عطا فرمود.

بدینوسیله از اساتید بزرگوارم، آقایان دکتر محمد علی موسویان و دکتر ناصر سید متین که در تمام مدت انجام این پروژه، مرا از راهنمایی‌های ارزنده خویش بهره‌مند نمودند، کمال تشکر را دارم. همچنین از مسئولین و پرسنل پژوهشکده توسعه فرآیند، بویژه آقایان دکتر جمشید زرکش و دکتر سعید پاک سرشت که در انجام مراحل عملی و فنی این پروژه نهایت همکاری را داشته‌اند سپاسگزارم.

از جناب مهندس محمد جواد افشار که مراحل آنالیز را بعهده داشتند و در مدت انجام پروژه پی‌گیر رفع مشکلات بودند کمال سپاس و امتنان را دارم.

## چکیده

تبدیل مستقیم متان به هیدروکربنهای سنگین تر (اتان و اتیلن) بروش اکسیداسیون جزئی متان در غیاب کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفته است. با انتخاب شرایط عملیاتی مناسب می توان فرآیند زوج شدن اکسایشی متان را بدون حضور کاتالیزور انجام داد. این عملیات در یک راکتور کوارتز به حجم تقریبی  $16/3$  میلی لیتر در فشار اتمسفریک و شرایط مختلف دما ( $750$  تا  $950^{\circ}\text{C}$ )، نسبت مولی متان به اکسیژن ( $2$  تا  $7$ )، دبی کل خوراک ( $90$  تا  $130\text{ cc/min}$ ) و نسبت رقت خوراک ( $0/2$  تا  $0/75$ ) انجام شد. همچنین گاز حامل هلیوم توسط بخار آب جایگزین شده و تاثیر بخار آب بر فرآیند بررسی گردید. وجود آب در برخی شرایط، باعث بهبود راندمان تولید اتان و اتیلن می شود. در شرایط دمایی  $850^{\circ}\text{C}$ ، شدت جریان  $100\text{ cc/min}$ ، نسبت متان به اکسیژن برابر با  $2$  و نسبت رقت  $0/5$ ، هنگامی که از هلیوم بعنوان گاز حامل استفاده شده است بالاترین راندمان اتان و اتیلن،  $8/4$  و برای بخار آب بعنوان گاز حامل، این مقدار برابر با  $9/5$  بوده است. بطور کلی در بیشتر موارد وجود بخار آب باعث شده است که واکنش نسبت به اتان و اتیلن، گزینش پذیرتر باشد ولی تبدیل متان را پائین می آورد. بطوری که در شرایط عملیاتی فوق هنگامیکه از بخار آب استفاده شده است، گزینش پذیری اتیلن و تبدیل متان بترتیب  $23/3$  و  $29/4$  بوده است ولی برای هلیوم این مقادیر  $18/8$  و  $32/9$  می باشد.

رابطه توانی بر مبنای فشارهای جزئی اکسیژن و متان برای (سرعت تبدیل متان و تشکیل محصولات) فاز گاز ارائه شد. این مدل، سرعت تبدیل متان و سرعت تولید اتان را بخوبی با نتایج تجربی وفق می دهد. ولی در مورد سرعت تولید اتیلن و اکسیدهای کربن با خطا توأم است که نشان می دهد سرعت تولید این محصولات علاوه بر فشارهای جزئی واکنشگرها، به غلظت محصولات واسطه نیز بستگی دارد.

## Abstract

The oxidative coupling of methane (OCM) to higher hydrocarbons has been investigated in the absence of catalyst by cofeeding of methane and oxygen. Choosing the relevant operational conditions, make it possible to do OCM in the gas phase. The reaction was carried out in quartz tubular reaction with volume of 16.3 ml., at atmospheric pressure and at 750 to 950 °c. The total flow rate was 90 to 130 ml / min and the dilution ratio was 0.2 to 0.75. In the some experiments steam was used as a carrier gas in place of helium to study its effect on the reaction. The steam cause to obtain better yield of ethane and ethylene in the some conditions. At 850°c, the total flow rate 100 ml / min, methane to oxygen ratio equal 2 and dilution ratio 0.5, when helium and the steam were used as a carrier gas the C<sub>2</sub> yield was 8.4 and 9.5 respectively. In the most cases, steam increases C<sub>2</sub> selectivity but decrease of methane conversion. Generally, in the above mentioned experimental conditions the ethylene selectivity and methane conversion were 23.3 and 29.4 respectively. When steam is used, but for helium these were 18.8 and 32.9.

The power law kinetic models (relations) as a functions of methane and oxygen partial pressures was found for the rate of disappearance of methane and the rates of formations of ethane, ethylene and carbon oxides. The proposed kinetic relations predicted the experimental data perfectly except in the cases of ethylene and carbon oxides. This discrepancies arises since ethylene and carbon oxides are the secondary products and its rate of formation depend on the intermediates in reaction path way too.

## فهرست

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
	<b>فصل ۱</b>
۳	فرآیندهای مختلف تبدیل متان به مواد با ارزش
۵	۱-۱. تبدیل غیرمستقیم متان
۵	۲-۱. تبدیل مستقیم متان
۶	۱-۲-۱. اکسیداسیون جزئی متان
۶	۲-۲-۱. زوج شدن متان با کلرین
۷	۳-۲-۱. پلاسمای غیرتعادلی
	<b>فصل ۲</b>
۱۰	فرآیند زوج شدن اکسایشی متان
۱۱	۱-۲. درصد تبدیل، گزینش پذیری و راندمان
۱۱	۱-۱-۲. تبدیل مواد اولیه
۱۲	۲-۱-۲. گزینش پذیری محصولات
۱۲	۳-۱-۲. راندمان
۱۳	۲-۲. محاسبات ترمودینامیکی
۱۶	۳-۲. زوج شدن اکسایشی متان
۱۶	۱-۳-۲. واکنش هموزن
۱۸	۲-۳-۲. مکانیزم OCM غیرکاتالیزوری
۱۹	۳-۳-۲. فرآیند کاتالیزوری
۲۱	۴-۳-۲. مکانیزم OCM کاتالیزوری
۲۲	۵-۳-۲. انتخاب جنس راکتور
۲۴	۶-۳-۲. انتخاب حجم مناسب برای راکتور

۲۵ ..... ۷-۳-۲. غلظت خوراک

### فصل ۳

۲۶ ..... شرح تجهیزات بکار رفته در آزمایشات OCM غیرکاتالیزوری

۲۶ ..... ۱-۳. شرح کلی سیستم

۲۹ ..... ۲-۳. سیستم تغذیه خوراک

۲۹ ..... ۱-۲-۳. استفاده از هلیوم بعنوان گاز حامل

۲۹ ..... ۲-۲-۳. شیرفشار شکن قابل تنظیم

۳۱ ..... ۳-۲-۳. کنترل کننده های جریان جرمی

۳۴ ..... ۴-۲-۳. فیلترها

۳۴ ..... ۵-۲-۳. شیرهای یکطرفه

۳۴ ..... ۶-۲-۳. اختلاط دهنده ثابت

۳۵ ..... ۷-۲-۳. شیرهای سوزنی و سماوری

۳۵ ..... ۸-۲-۳. لوله های جریان گاز

۳۶ ..... ۹-۲-۳. استفاده از بخار آب بعنوان گاز حامل

۳۸ ..... ۳-۳. بخش انجام واکنش های شیمیایی

۳۸ ..... ۱-۳-۳. راکتور

۴۰ ..... ۲-۳-۳. کوره

۴۱ ..... ۳-۳-۳. نشان دهنده دما

۴۱ ..... ۴-۳. آنالیز جریان خروجی از راکتور

۴۲ ..... ۱-۴-۳. دستگاه ها و مواد مورد نیاز

۴۲ ..... ۲-۴-۳. آماده کردن ستونها

۴۳ ..... ۳-۴-۳. تثبیت ستونها

۴۳ ..... ۴-۴-۳. شرح دستگاهی

۴۴ ..... ۵-۴-۳. کالیبراسیون دستگاه

۴۵ ..... ۶-۴-۳. آنالیز نمونه

## فصل ۴

۴۸ ..... تعیین شرایط عملیاتی بهینه در OCM غیرکاتالیزوری

۴۸ ..... ۴-۱. انجام آزمایش

۵۰ ..... ۴-۲. نتایج

## فصل ۵

۶۰ ..... جمع آوری اطلاعات سینتیکی و ارائه معادله سرعت

۶۰ ..... ۵-۱. مدلسازی واکنش های فازگاز

۶۷ ..... ۵-۲. جمع آوری اطلاعات آزمایشگاهی

۸۰ ..... مراجع



## مقدمه:

بحران انرژی فسیلی، بخصوص نفت خام، باعث تلاش محققان در جایگزین کردن نفت با ماده دیگری شده است که بتواند بعنوان سوخت و مهمتر از آن، بعنوان منبع تولید محصولات پتروشیمی ایفای نقش کند. میادین عظیم گاز طبیعی که نیاز صدها سال جهان را بر آورده می سازد انتخاب خوبی برای این جایگزینی است.

گاز طبیعی شامل مقدار زیادی متان است. با توجه به ناحیه مورد نظر، متان بین ۸۳ تا ۹۷ درصد حجمی گاز طبیعی را تشکیل می دهد [۱]. بنابراین مایع سازی گاز طبیعی مشکل است. همچنین تعداد زیادی از منابع گاز طبیعی در نقاط بسیار دور دستی قرار گرفته است که انتقال آنها از طریق شبکه خطوط لوله گاز به مناطق مصرف از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. از اینرو سعی بر اینست گاز طبیعی به مواد با ارزشتر تبدیل شود. بعنوان قدم اول، ابتدا باید متان مورد تبدیل قرار گیرد.

تبدیل مستقیم متان به هیدروکربنهای با ارزش، بخصوص اتیلن بعنوان ترکیب کلیدی محصولات پتروشیمی، از نظر عملی و اقتصادی بسیار مهم است. اینکار بوسیله فرآیند زوج شدن اکسایشی متان (۱) انجام می گیرد. در این فرآیند متان و اکسیژن بعنوان مواد اولیه وارد

راکتوری با دمای بالا (حدود  $800^{\circ}\text{C}$ ) می‌شود در مجاورت کاتالیزور و در فشار اتمسفریک تبدیل به اتیلن و محصولات دیگر میشود.

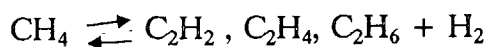
در این دماها واکنش‌های غیر کاتالیزوری که در خارج از بستر کاتالیزور، یعنی در فاز گاز انجام می‌گیرد نقش مهمی را در تشکیل هیدروکربنهای سنگین ایفاء می‌کنند [۲ تا ۵].

هدف از انجام این پروژه، حذف کاتالیزور از فرآیند OCM است تا نقش واکنشهای فاز گاز در این فرآیند مشخص گردد. برای این منظور با تغییر شرایط عملیاتی سعی در بهبود راندمان OCM غیر کاتالیستی شده و همچنین با جمع‌آوری اطلاعات سینتیکی، سرعت تبدیل متان و سرعت تولید محصولات محاسبه می‌گردد.

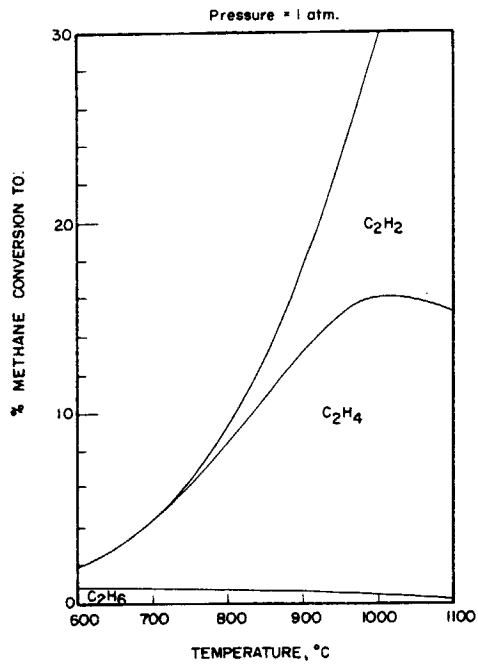
# فصل ۱

## فرآیندهای مختلف تبدیل متان به مواد با ارزش

تبدیل متان به هیدروکربنهای دیگر، از نظر ترمودینامیکی مشکل بنظر می‌رسد. با توجه به شکل (۱-۱) مشخص می‌شود که متان نسبت به سایر ترکیبات هیدروکربنی که ممکن است به آن تبدیل شود پایدارتر است چرا که انرژی آزاد گیبس آن کمتر است. همچنین از این شکل مشخص می‌شود که با افزایش دما، انرژی آزاد گیبس متان و بقیه هیدروکربنها به هم نزدیک می‌شود و تشکیل هیدروکربنها در کنار متان ممکن خواهد بود. انرژی لازم برای شکستن اولین پیوند C-H حدود  $104 \text{ Kcal/mole}$  می‌باشد. بنابراین مرحله کنترل‌کننده سرعت در تبدیل متان، جدا کردن اولین هیدروژن از متان است [۳]. برای اینکار به دماهای بسیار بالایی نیاز است. این عمل در فرآیند پیرولیز متان صورت می‌گیرد که در آن متان در اثر حرارت بالا هیدروژن زدائی شده و پس از زوج شدن به محصولات  $\text{C}_2$  تبدیل می‌گردد.

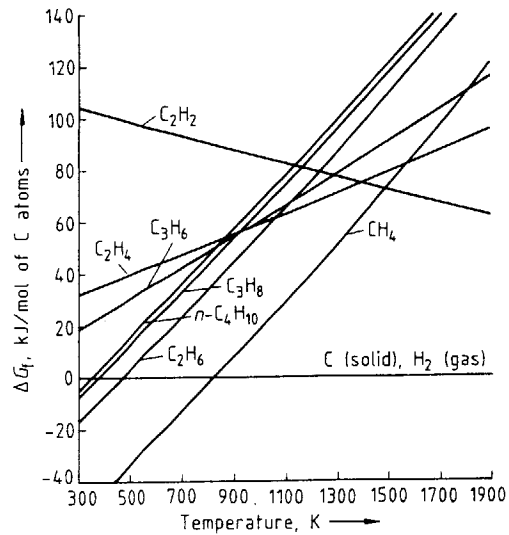


در شکل (۲-۱) میزان تبدیل متان به فرآورده‌های  $\text{C}_2$  بصورت تابعی از دما رسم شده است. از این شکل مشخص می‌شود که در دماهای بالاتر از  $900^\circ\text{C}$  تبدیل مناسبی خواهیم داشت [۶].



شکل (۲-۱) تبدیل تعادلی محصولات

دوکربن در روش پیرولیز.



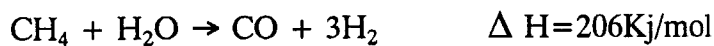
شکل (۱-۱) انرژی آزاد گیبس برای

چند هیدروکربن بعنوان تابعی از دما.

گزارش های دیگری که در مورد فرآیند پیرولیز متان منتشر شده است، نشان می دهد که با استفاده از این روش فقط در دماهای بالا (بیش از  $1200^{\circ}\text{C}$ ) و زمان اقامت کم، مقدار اتیلن و استیلن تولیدی زیاد خواهد بود [۷]. بنابراین برای تبدیل متان به فرآورده های با ارزش، بهتر است از روشهای دیگر استفاده شود. در زیر، چند فرآیند تبدیل متان بطور مختصر شرح داده می شوند و در فصل ۲ منحصراً فرآیند OCM مورد بحث قرار می گیرد.

### ۱-۱. تبدیل غیر مستقیم متان

در این روش ابتدا متان را به گاز سنتز<sup>(۱)</sup> ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) تبدیل می‌کنند. سپس این گاز با فرآیندهای دیگر به محصولات با ارزشتر تبدیل می‌گردد. گاز سنتز طبق واکنش زیر از طریق رفرمینگ با بخار<sup>(۲)</sup> تولید می‌شود.



این واکنش شدیداً گرماگیر است و با استفاده از کاتالیزور نیکل در دمای  $900^\circ\text{C}$  و فشار  $20 \text{ bar}$  انجام می‌شود [۱]. گاز سنتز در چند فرآیند صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فرآیند فیشر-تروپس<sup>(۳)</sup>، گاز سنتز در مجاورت کاتالیزور کبالت یا نیکل به هیدروکربنهای مایع از قبیل بنزین تبدیل میشود. در فرآیند Mobil MTG که متانل به بنزین تبدیل می‌شود گاز سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین مرحله اول فرآیندهای کاتالیزوری هیدروفرمیلاسیون<sup>(۴)</sup> و کربونیللاسیون<sup>(۵)</sup> تولید گاز سنتز می‌باشد.

این فرآیندها اقتصادی ترین روشهای تبدیل متان به سوختهای مایع و مواد شیمیایی با ارزش هستند [۸]؛ ولی به هر حال، بنزین تهیه شده توسط فرآیند MTG یا FT گرانتر از بنزین تهیه شده از نفت خام است و این به علت پرهزینه بودن تهیه گاز سنتز است.

### ۱-۲. تبدیل مستقیم متان

تحقیقات در زمینه تبدیل مستقیم متان (بدون تولید گاز سنتز) در دهه ۸۰ میلادی گسترش یافت که فرآیندهای زیر از اهم آنها هستند. این فرآیندها، بالقوه از نظر انرژی راندمان بیشتری

1. Synthesis Gas

2. Steam Reforming

3. Fischer-Tropsch (FT)

4. Hydroformylation

5. Carbonylation

نسبت به روشهای غیر مستقیم دارند چون مرحله پر انرژی تولید گاز سنتز در دمای بالا را ندارند.

### ۱-۲-۱ اکسیداسیون جزئی متان

متان در حضور اکسیژن، طبق واکنش زیر تبدیل می شود.



واکنش بالا ساده به نظر می رسد اما محصولات واکنش در حضور اکسیژن، پایداری کمتری از متان دارند. بنابراین محصولات بطور کامل به اکسیدهای کربن تبدیل می شوند. برای بالا نگهداشتن گزینش پذیری متانول و محصولات اکسیژنه شده (تا ۸۰٪) باید تبدیل متان کم باشد (۸٪) که مطلوب نیست. این فرآیند در دمای ۴۵۰°C و فشار ۵۰ bar انجام می شود [۹]. تبدیل متان به متانول تا زمانیکه نتوان آنرا به محض تشکیل از محیط واکنش خارج کرد محدود می ماند. یک راه حل برای راکتورهای جریانیه این است که CH<sub>4</sub> و O<sub>2</sub> را شعله ور می کنند و سپس ناگهان سرد می کنند (بوسیله جت گاز بی اثر) تا واکنش قبل از تشکیل مقادیر زیاد اکسیدهای کربن متوقف شود.

### ۱-۲-۲ زوج شدن متان با کلرین (۱)

متان و کلر به چند صورت می توانند به همراه یکدیگر، هیدروکربنهای با ارزش را تولید کنند:

#### پروسه بنسون: (۲)

کلرین به راحتی با متان واکنش می دهد و تولید کلرومتان و کلرید هیدروژن می کند. پیرولیز کلرومتان تولید رادیکالهای متیل می کند که در دمای بالا راندمان قابل قبولی از اتیلن و استیلن را نتیجه می دهد [۱۰]. این روش از نظر عملی، زیاد مناسب نیست زیرا اولاً به مقادیر

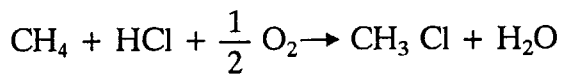
استوکیومتری کلرین احتیاج است و ثانیاً تولید HCl کرده که بسیار خورنده است [۱۱].

### فرآیند سنکن: (۱)

برای کاهش مقدار دوده مقادیر کم اکسیژن به مخلوط CH<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub> اضافه می‌گردد.

### فرآیند پیتس بورگ: (۲)

واکنش زیر در یک راکتور بسترسیال در فشار ۱۶bar و دمای ۳۵۰°C روی کاتالیزور مس انجام می‌شود.



کلرید متان روی کاتالیزور زئولیت تولید مخلوط هیدروکربنهایی می‌کند که شامل بنزین با عدد اکتان بالا می‌باشند. دمای پائین و تبدیل بالای متان (حدود ۵۰٪) این فرآیند را قابل قبول می‌سازد. مسائل اقتصادی آن منوط به عملی بودن خروج مقادیر زیاد HCl تولیدی از راکتور است [۱۲].

## ۱-۲-۳. پلاسمای غیر تعادلی

یکی از جدیدترین زمینه‌های تحقیقاتی راجع به تبدیل متان به هیدروکربنهای سنگین تر، استفاده از پلاسمای غیر تعادلی است [۱۳]. سیستم واکنش در شکل (۱-۳) نمایش داده شده است. راکتور شامل دو الکتروود فلزی است که از صفحات آلومینیوم ساخته شده اند و یکی از صفحات آلومینیومی توسط یک صفحه دی الکتریک (از جنس شیشه) پوشانیده شده است. ضخامت این صفحه ناچیز است (۰/۲۳cm). گاز از میان صفحه آلومینیومی دیگر و دی الکتریک عبور می‌کند. با اعمال ولتاژ بالا می‌توان در دمای محیط متان را به هیدروکربنهای سنگین تر، تبدیل کرد. جزئیات بیشتر در مورد این تحقیق در مرجع [۱۳] آمده است.