

## مدل سازی راکتور غشایی برای اکسیداسیون زوجی متان

امین آرمیون<sup>۱</sup>، لیلا وفاجو<sup>۲\*</sup>، محمد کاظمینی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - ترمو سینتیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب؛ armionamin@yahoo.com

۲- استادیار - عضو هیئت علمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب؛ vafajoo@azad.ac.ir

۳- استاد - عضو هیئت علمی، دانشگاه صنعتی شریف؛ kazemini@sharif.edu

### چکیده

یکی از روش‌های چالش برانگیز تبدیل متان، اکسیداسیون زوجی متان است که فرآورده‌های آن اتان و اتن می‌باشد. با توجه به پیوندهای قوی C-H دمای بالای ۹۷۳ تا ۱۱۷۳ کلوین برای این واکنش مورد نیاز است. بازده پایین C<sub>2</sub> و اقتصادی سازی آن در ابعاد صنعتی دو چالش مهم پیش‌روی این فرآیند است. در مدل دو بعدی که به تشریح انتقال جرم و انرژی در دو بعد شعاعی و محوری می‌پردازد عملکرد واکنش اکسایش زوجی متان در راکتور غشا پروسکایت کاتالیستی مورد آنالیز قرار گرفت. در این راستا برای نشان دادن تأثیر عملکرد کاتالیست سینتیک، روابط سرعت و ثوابت مربوط به کاتالیست Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub> بر روی مدل اعمال گردید. قابل ذکر است که نتایج غیر قابل قبول مدل ۱ بعدی که گاهی اوقات تا دو برابر مقدار واقعی گزارش شده است. با استفاده از مدل ۲ بعدی اصلاح گردیده و به واقعیت نزدیکتر شده است. همچنین در این مدل تأثیر پارامترهای عملیاتی دما، نسبت متان به هلیوم، دبی خوراک ورودی و نرخ اکسیژن دهی بر روی درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کلی مورد بررسی قرار گرفته و نقطه بهینه آنها تعیین گردیده است.

### کلمات کلیدی

۱- شبیه سازی ۲- راکتور غشایی کاتالیستی ۳- اکسایش زوجی متان ۴- متان

### ABSTRACT

One of the Challenging method for methane conversion, is Oxidative coupling of methane that ethane and ethylene is its product. In order to strong bond between Carbon and Hydrogen high temperature between 973 up to 1173 Kelvin is needed for reaction. less C<sub>2</sub> yield and Economic development of reaction in Industrial scale is two big and important challenge for this reaction.

Performance of the oxidative coupling of methane (OCM) reactions in a perovskite Catalytic membrane reactor (CMR) was analyzed using a detailed two-dimensional model which considers the mass and heat transfer in both radial and axial directions. In this regard, by using Kinetics, rate equation and constants of Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in simulation we could describe the catalyst effect. It is note worthy that unacceptable result of one-dimensional model that sometimes reported up to double of real result modification by using two-dimensional model.

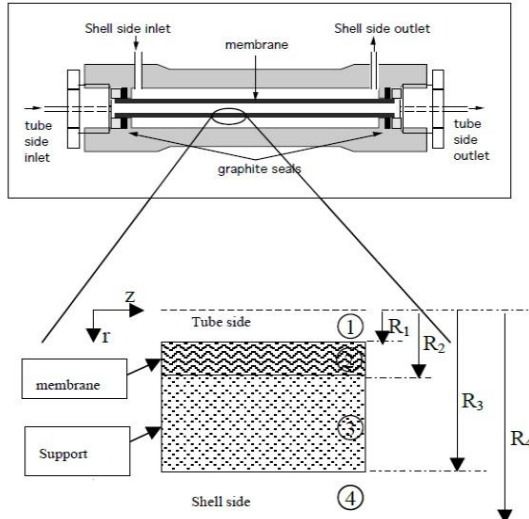
In addition to in this simulation, effect of operation parameters such as temperature, methane- Helium ratio, feed flow rate and oxygen diffusion rate on methane conversion, C<sub>2</sub> selectivity and yield examined and optimum point being determined.

### KEY WORD

1-Simulation 2-Membrane catalytic reactor 3-Oxidative coupling of methane 4-Methane

\*لیلا وفاجو، تهران - اتوبان آهنگ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب - دانشکده فنی و مهندسی - تماس ۰۲۱-۳۳۷۲۲۸۳۱

شکل ۱- شماتیک کلی راکتور غشایی



اکسیژن هم سو با خوراک در قسمت شل و به روی غشاء متخلخل داریم. در این مدل سازی طول راکتور ۲۰ سانتی متر، شعاع داخلی تیوب ۰/۴ سانتی متر، ضخامت غشاء ۰/۱۵ سانتی متر، در نظر گرفته شده است. در قسمت شل از دو فرض ثابت بودن غلظت اکسیژن در طول راکتور به دلیل زیاد بودن دبی هوا و ثابت بودن دمای شل در طول راکتور استفاده شد.

## ۲-۲- سینتیک، معادلات سرعت و ثوابت سینتیکی فرایند

مهمترین واکنش ها در فرایند اکسایش زوجی متان در جدول ۱ و معادلات سرعت استفاده شده در مدل کردن راکتور برای هر یک از واکنش ها و ثوابت سینتیکی به قرار جدول ۲ است.

## ۲-۳- معادلات و شرایط مرزی حاکم بر انتقال جرم

معادلات کلی حاکم بر راکتور به قرار زیر می باشد:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\omega_i = R_i \quad (1)$$

$$N_i = J_i + \rho u \omega_i \quad (2)$$

$$j_i = - \left( \rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right) \quad (3)$$

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (4)$$

$$M_n = \left( \sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1} \quad (5)$$

## ۱- مقدمه

با به اوج رسیدن تولید نفت که در سال ۲۰۰۵ و با تولید ۷۳/۴۴ میلیون بشکه نفت در روز رقم خورد و بعد از آن با به ثبت رسیدن رکورد ۱۴۸ دلاری برای هر بشکه نفت، گاز طبیعی به عنوان جانشینی مناسب در میان مدت به جای نفت مطرح گردید [۹].

ولی در این راستا موانعی که اصلی ترین آن ها هزینه بالای حمل و نقل و ارزش پایین گاز طبیعی از لحاظ انرژی بود بر سر راه وجود داشت [۴]. به همین دلیل روش های مختلفی برای تبدیل متان به فراورده های با ارزش تر مطرح گردید که از اکسایش زوجی متان می توان به عنوان اصلی ترین این متد ها یاد کرد. هدف نهایی یافتن راهی مناسب برای تبدیل مستقیم متان به یک حامل انرژی با ارزش تر است که قابل استفاده در صنایع پایین دستی بوده و به راحتی قابل حمل و نقل و تحویل به مشتری نهایی باشد. اکسایش زوجی متان واکنشی است بین متان به عنوان جز اصلی سازنده گاز طبیعی و اکسیژن که در آن هدف تولید اتان و اتیلن است [۵]. در سال های اخیر مطالعات توسعه ای فرایند اکسایش زوجی متان بر روی راکتورهای غشایی متمرکز گردیده است. مدل سازی راکتور های تحقیقاتی یکی از گام های مهم برای طراحی مؤثر و مهندسی شده راکتور می باشد. استفاده از راکتور های غشایی متضمن درصد تبدیل بالای متان و گزینش پذیری مناسب محصولات مفید است.

مدل سازی های ابعادی انجام گرفته نتایج غیر مطلوب و دور از واقعیت را برای راکتور غشایی ارائه نموده اند [۶]. در همین راستا و برای رفع این مشکل و با توجه به وجود تغییرات در دو راستای محوری و شعاعی مدل سازی انجام گرفته به صورت دو بعدی بوده و در نهایت نتایج قابل انطباقی با نتایج تجربی به دست آمده است.

در این تحقیق با بهره گیری از نرم افزار کامسول فرایند اکسایش زوجی متان در داخل یک راکتور غشایی مدل شده است که در این راکتور ضرایب نفوذ مربوط به غشاء  $Ba_2Ce_{0.4}Gd_{0.1}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\sigma}$  به غشاء  $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$  اعمال گردیده است همچنین ثوابت سینتیکی کاتالیست در مدل سازی به کار برده شده است و تأثیر پارامترهای عملیاتی گوناگون مانند دما، نسبت متان به هلیوم، دبی خوراک ورودی و نرخ اکسیژن دهی بر روی درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کلی مورد بررسی قرار گرفته و نقطه بهینه آنها تعیین گردیده است.

## ۲- فرضیات عمومی مدل سازی:

### ۱-۲- پیکربندی کلی راکتور شل و تیوب:

شماتیک کلی که می توان برای راکتور غشایی فرایند اکسایش زوجی متان در نظر گرفت در شکل ۱ نشان داده شده است بنا به شکل، یک راکتور شل و تیوب با کاتالیست بر روی دیواره داخلی تیوب و جریان

جدول ۱- سینتیک و معادلات سرعت [۱] و [۱۰]

مرحله	واکنش	معادله سرعت
۱	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$r_j = \frac{k_{0,j} e^{-E_{2,1}/RT} P_C^{m_j} P_{O_2}^{n_j}}{(1 + k_{j,CO_2} e^{-\Delta H_{ad,CO_2}/RT} P_{CO_2})} \quad j = 1,3-6$
۲	$2CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$	
۳	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$	
۴	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	$r_2 = \frac{k_0 e^{-E_2/RT} (k_{O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} P_{O_2})^{n_2} P_{CH_4}^{m_2}}{[1 + (k_{O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} P_{O_2})^{n_1} + k_{CO_2} e^{-\Delta H_{ad,CO_2}/RT} P_{CO_2}]^2}$
۵	$C_2H_6 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$r_7 = k_{0,7} e^{-E_{a,7}/RT} P_{C_2H_6}$
۶	$C_2H_6 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	$r_8 = k_{0,8} e^{-E_{a,8}/RT} P_{C_2H_6}^{m_8} P_{H_2O}^{n_8}$
۷	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$r_9 = k_{0,9} e^{-E_{a,9}/RT} P_{CO}^{m_9} P_{H_2O}^{n_9}$
۸	$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	$r_{10} = k_{0,10} e^{-E_{a,10}/RT} P_{CO}^{m_{10}} P_{H_2}^{n_{10}}$
۹	$CO_2 + H_2O \rightarrow CO + H_2$	
۱۰	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	

جدول ۱- سینتیک و معادلات سرعت [۱] و [۱۰]

مرحله	واکنش	معادله سرعت
۱	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$r_j = \frac{k_{0,j} e^{-E_{2,1}/RT} P_C^{m_j} P_{O_2}^{n_j}}{(1 + k_{j,CO_2} e^{-\Delta H_{ad,CO_2}/RT} P_{CO_2})} \quad j = 1,3-6$
۲	$2CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$	
۳	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$	
۴	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	$r_2 = \frac{k_0 e^{-E_2/RT} (k_{O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} P_{O_2})^{n_2} P_{CH_4}^{m_2}}{[1 + (k_{O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} P_{O_2})^{n_1} + k_{CO_2} e^{-\Delta H_{ad,CO_2}/RT} P_{CO_2}]^2}$
۵	$C_2H_6 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$r_7 = k_{0,7} e^{-E_{a,7}/RT} P_{C_2H_6}$
۶	$C_2H_6 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	$r_8 = k_{0,8} e^{-E_{a,8}/RT} P_{C_2H_6}^{m_8} P_{H_2O}^{n_8}$
۷	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$r_9 = k_{0,9} e^{-E_{a,9}/RT} P_{CO}^{m_9} P_{H_2O}^{n_9}$
۸	$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	$r_{10} = k_{0,10} e^{-E_{a,10}/RT} P_{CO}^{m_{10}} P_{H_2}^{n_{10}}$
۹	$CO_2 + H_2O \rightarrow CO + H_2$	
۱۰	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	

معادلات حاکم بر نفوذ غشا طی دو معادله (11) و (12)

تعریف گردیده [8].

$$N_i^m = \frac{D_{K,i}}{\delta} (C_i^t - C_i^s) \quad (11)$$

$$D_{K,i} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \cdot r_p}{\tau} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (12)$$

۲-۴- معادلات و شرایط حاکم بر انتقال حرارت در سیال

۱- معادله حرارت کلی حاکم بر سیال راکتور به قرار زیر می

باشد.

(13)

$$\rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (K \nabla T) + Q + Q_{vh} + W_p$$

۲- سرعت در جریان سیال

$$U_z = \frac{4 \cdot Q}{\pi d^2} \quad (14)$$

۳- میزان رسانش حرارتی برای هر جز و رسانش حرارتی معادل برای تمام اجزا از معادلات زیر محاسبه می شود.

$$K = A + BT^1 + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (15)$$

$$K_a = \left( \sum \frac{\omega_i}{k_i} \right)^{-1} \quad (16)$$

۴- میزان ظرفیت گرمایی برای هر جز و ظرفیت گرمایی معادل برای تمام اجزا از معادلات زیر قابل محاسبه است.

$$C_p^{ig} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (17)$$

$$C_{p,g} = \sum_{j=1}^N w_{j,g} C_{p,j,g} \quad (18)$$

و ضریب نفوذ متقابل از معادله (۶) محاسبه شد.

(۶)

$$D_{AB} = \frac{10^{-4} \left( 1.084 - 0.249 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \right) T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P_i(r_{AB})^2 f \left( \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \right)}$$

با توجه به وجود ۹ ماده در داخل راکتور طبق فرمول، ۳۶ ضریب

نفوذ متقابل مورد محاسبه قرار گرفت و طی ماتریسی به کار گرفته

شد [۳].

۲-۳-۱- اعمال شرایط مرزی موازنه جرم در چهار مرز از راکتور

۱- وسط راکتور که دارای تقارن محوری می باشد و در آن

تغییرات جزء جرمی در راستای شعاع صفر است.

(۷)

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

۲- در ورودی راکتور جزء جرمی هر ماده برابر با ترکیب درصد خوراک است.

(۸)

$$\omega_i = \omega_{0,i}$$

۳- در خروجی راکتور تغییرات جزء جرمی صفر است.

(۹)

$$\nabla \omega = 0$$

۴- بر روی غشا کاتالیستی:

با توجه به این که کاتالیست بر روی غشا لایه نشانی شده است و اکسیژن مورد نیاز واکنش از طریق غشا در اختیار قرار می گیرد. نرخ مصرف، تولید و یا نفوذ برای هر یک از اجزا به تناسب سینتیک بیان شده و یا میزان نفوذ پذیری برای اکسیژن بر اساس معادله نفوذ به عنوان شرط مرزی بر روی دیواره غشا تعریف گردید. شرط مرزی کلی حاکم بر غشا طبق معادله (۱۰) است.

همچنین میزان جرم کاتالیست مصرفی با توجه به واحد سرعت

واکنش در نرخ هر ماده تأثیر داده شده است

$$-n \cdot N_i = N_{0,i} \quad (10)$$

راکتور ثابت است

## ۲-۴-۱- اعمال شرایط مرزی موازنه انرژی در چهار مرز از

راکتور

۱- وسط راکتور دارای تقارن محوری بوده و در آن تغییرات حرارتی در راستای شعاع صفر است.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (19)$$

۲- دمای ورودی برابر با دمای خوراک است.

$$T = T_0 \quad (20)$$

۳- دمای خروجی برابر با دمای محصولات است.

$$T_{out} = T_p \quad (21)$$

۴- دما بر روی دیواره تابعی از نرخ تولید، مصرف و دمای

خوراک ورودی طبق معادله زیر تعریف می گردد.

$$k \frac{\partial T}{\partial r} = \sum r_i \Delta H_i \quad (22)$$

تغییرات آنتالپی هر ماده تابعیتی از دما داشته که طبق فرمول زیر در طول راکتور با تغییر دما تغییر می کند [۳].

(۲۳)

$$\int_{T_0}^T \frac{C_p}{R} dT = AT_0(\tau-1) + \frac{B}{2} T_0^2(\tau^2-1) + \frac{C}{3} T_0^3(\tau^3-1) + \frac{D}{T_0} \left( \frac{\tau-1}{\tau} \right)$$

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

## ۲-۵- معادلات و شرایط حاکم بر انتقال حرارت در جامد

معادله حرارت کلی حاکم بر فاز جامد راکتور به قرار زیر است.

$$\rho C_p u \cdot \nabla T_2 = \nabla \cdot (K \nabla T_2) + Q \quad (24)$$

K ضریب گذر دهنی برای سرامیک ۰/۱ در نظر گرفته شده در

حالی دانسیته و ظرفیت گرمایی به دلیل صفر شدن سمت چپ معادله

غیر مؤثر می باشند. دمای دیواره غشا هم دما با واکنش بوده و در طول

راکتور تغییر می کند، دمای شل هم دما با خوراک بوده و در طول

## ۳- مش بندی راکتور

با توجه به عمود بودن جهت نفوذ اکسیژن بر جریان اصلی

راکتور و وجود تغییرات در دو جهت شعاعی و محوری کلیه معادلات به

کار برده شده برای مدل سازی در بر دارنده تغییرات در دو جهت

شعاعی و محوری بوده و به شکل یک PDE است که لزوم حل این

معادلات مش بندی راکتور در دو راستای شعاعی و محوری است و

همچنین با توجه به تقارن موجود در شکل هندسی راکتور (استوانه) و

انتخاب برش مستطیل (۲بعدی) برای مدل سازی به راحتی می توان با

چرخش برش مدل شده مدل سه بعدی را نیز به دست آورد.

برای حل عددی، ایجاد المان ها و گره ها در دو بعد و در دو ناحیه

غشا و تیوب به شرح ذیل انجام گرفت

## ۳-۱- تیوب

در بر دارنده ۱۱۰ مش در راستای طولی راکتور و ۲۰۰ مش در

راستای شعاعی بوده که نسبت هر المان با المان قبلی در راستای طول

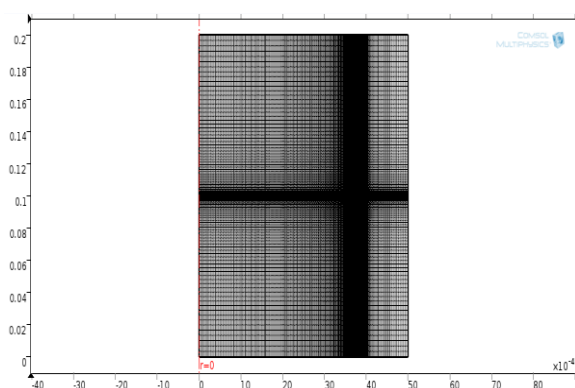
۲۰ و در جهت شعاعی ۱۵۰ می باشد

## ۳-۲- غشا

در بر دارنده ۱۱۰ مش در راستای طولی راکتور و ۳۰ مش در

راستای شعاعی بوده که نسبت هر المان با المان قبلی در راستای

طول ۲۰ و در جهت شعاعی ۱۰ می باشد.



شکل ۲- برش مستطیلی مش بندی راکتور

### ۳- بحث و نتیجه گیری

### ۱- کانتور متان

در این قسمت ابتدا به بیان و تفسیر نتایج به دست آمده از مدل سازی خواهیم پرداخت سپس به بهینه سازی پارامترهای عملیاتی دما، دبی، فشار و نسبت هلیوم به متان می پردازیم.

برای رساتر بودن نتایج مدل سه مفهوم زیر تعریف می گردد

۱- درصد تبدیل متان (Conversion)

$$X_{CH_4} = \left( 1 - \frac{mol_{out,CH_4}}{mol_{in,CH_4}} \right) * 100 \quad (25)$$

۲- گزینش پذیری محصولات مطلوب (Selectivity)

(26)

$$S_{C_2} = \frac{2 * (mol_{C_2H_4} + mol_{C_2H_6})}{mol_{CO} + mol_{CO_2} + 2 * (mol_{C_2H_4} + mol_{C_2H_6})}$$

۳- بازده کلی واکنش (Yield)

$$Y_{C_2} = X_{CH_4} * S_{C_2} \quad (27)$$

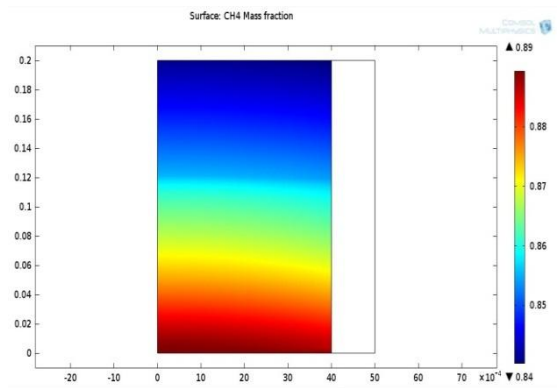
۳-۱- کانتورهای به دست آمده برای هر یک از اجزا در طول راکتور

شرایط عملیاتی تمام کانتور ها یکسان و طبق جدول زیر است و

نشان دهنده جز جرمی هر ماده در طول راکتور است.

جدول ۱: پارامترهای عملیاتی

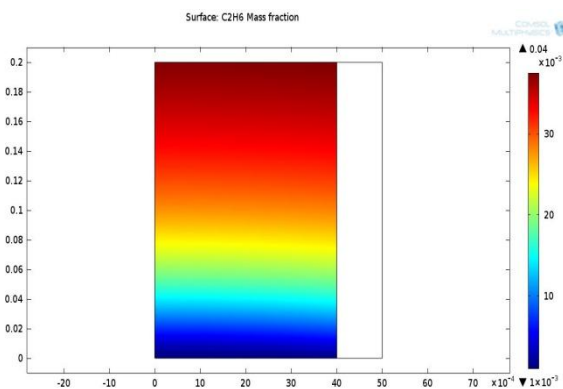
L	۰/۲ متر
r	۰/۰۰۴ متر
Catalyst mass	۴/۷ گرم
P <sub>shell</sub>	۱ اتمسفر
P <sub>tube</sub>	۱ اتمسفر
T <sub>0</sub>	۱۰۰۸ کلوین
Q	۸ سانتی متر مکعب بر ثانیه
CH <sub>4</sub> /He	۱
Catalyst type	Mn-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>



شکل ۳- کانتور جز جرمی متان در طول راکتور

مشاهده می شود که در طول راکتور و با مصرف متان جز جرمی کاهش می یابد همچنین میزان تغییرات در نیمه دوم راکتور بیشتر می باشد.

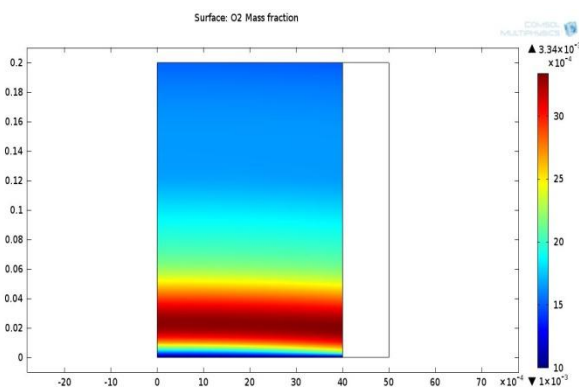
### ۲- کانتور اتان



شکل ۴- کانتور جز جرمی متان در طول راکتور

مشاهده می شود که در طول راکتور و با تولید اتان جز جرمی افزایش می یابد همچنین میزان تغییرات در نیمه دوم راکتور بیشتر می باشد که تأیید کننده کانتور نرخ مصرف متان است.

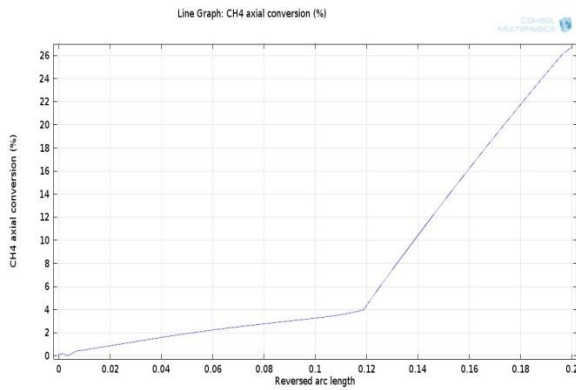
### ۳- کانتور اکسیژن



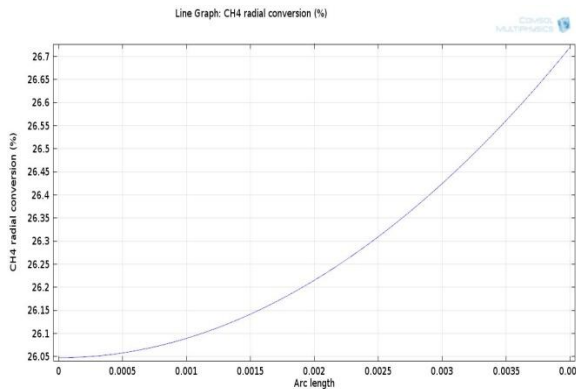
شکل ۵- کانتور جز جرمی اکسیژن در طول راکتور

با توجه به شکل در ابتدا و با نفوذ اکسیژن از غشا جز جرمی افزایش یافته ولی در ادامه و با افزایش نرخ واکنش سرعت مصرف بیشتر شده و جز جرمی کاهش می یابد.

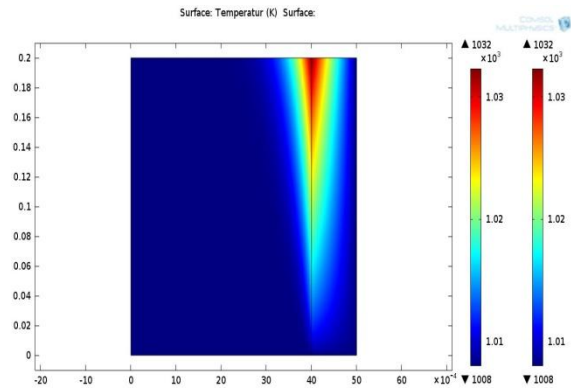
#### ۴- کانتور دما



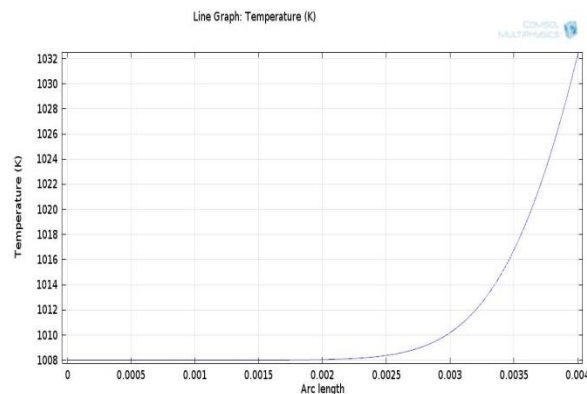
(الف)



(ب)



شکل ۶- کانتور دما در دو قسمت داخل و درون غشای راکتور



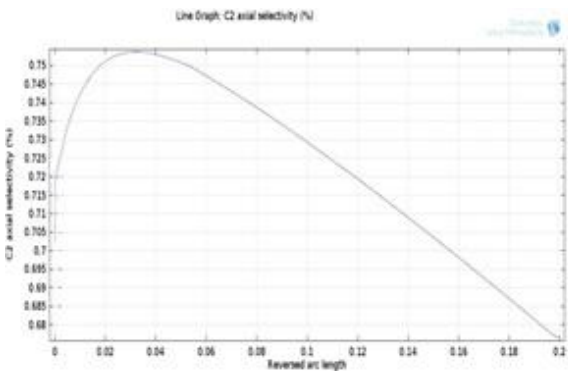
شکل ۷: نمودار خطی تغییرات دما در شعاع راکتور

با انجام واکنش و تولید گرما دمای غشا و لایه مرزی فاز گاز افزایش یافته و از ۱۰۰۸ به ۱۰۳۲ کلوین می رسد. نمودار خطی دما در راستای شعاع نیز تصدیق کننده بیشترین تغییرات در نزدیکی دیواره کاتالیستی می باشد.

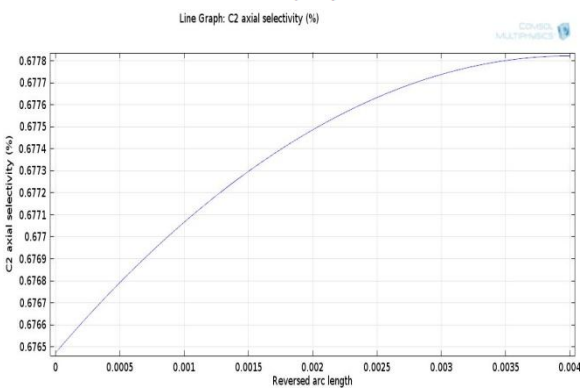
#### ۳-۲- بررسی مفاهیم درصد تبدیل و گزینش پذیری برای شرایط عملیاتی یاد شده

درصد تبدیل در طول راکتور و با شروع واکنش های زنجیره ای و افزایش دما، افزایش می یابد در حالی که گزینش پذیری به دلیل واکنش پذیرتر بودن محصولات نسبت به خوراک و مصرف مجدد فرآورده ها در راستای طولی کاهش یافته است همچنین درصد تبدیل و گزینش پذیری در راستای شعاع تغییر چندانی ندارد.

شکل ۸- الف: نمودار درصد تبدیل متان در راستای طول راکتور  
ب: نمودار درصد تبدیل متان در راستای شعاع راکتور



(الف)

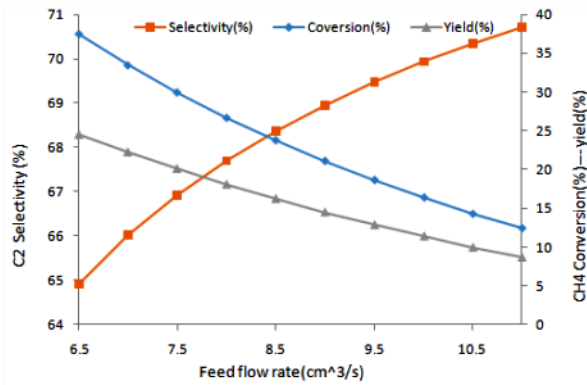


(ب)

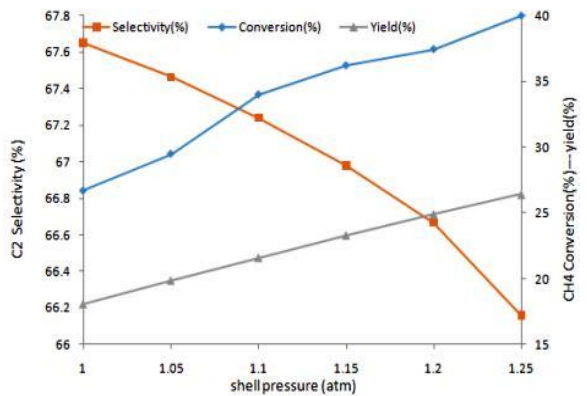
شکل ۹- الف: نمودار گزینش پذیری در راستای طول راکتور ب:  
نمودار گزینش پذیری در راستای شعاع راکتور

### 3-3- بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی

در این بررسی تمام پارامترهای عملیاتی ثابت نگاه داشته شده و تنها پارامتر مورد نظر تغییر داده می‌شود که نمودارهای به دست آمده نشان دهنده تأثیر آن پارامتر بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری است.

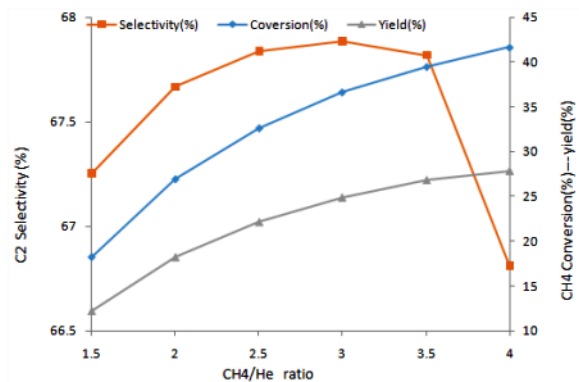


شکل ۱۱- اثر دبی خوراک بر درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کلی



شکل ۱۲- اثر نرخ اکسیژن دهی بر درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کلی

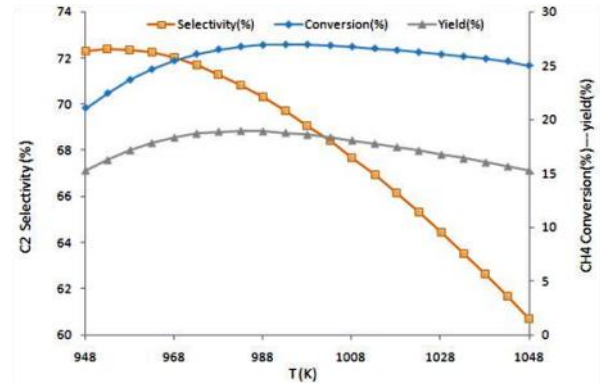
### 3-3-4- تأثیر گاز اینرت



شکل ۱۳- اثر گاز اینرت بر درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کلی

مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت گاز اینرت به خوراک به دلیل کاهش رقت متان در خوراک درصد تبدیل کاهش یافته است. گاز اینرت با کاهش اثرات افزایش دمایی در انتهای راکتور و جلوگیری از انجام واکنش‌های زنجیره‌ای که منجر به کاهش نرخ مصرف مجدد فرآورده‌ها می‌گردد گزینش پذیری را افزایش داده است. با قطع دادن دو نمودار درصد تبدیل و گزینش پذیری مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت گاز اینرت میزان کاهش درصد تبدیل بر افزایش گزینش پذیری چربش داشته و بازده کلی را کاهش داده است.

### 3-3-1- اثر دما



شکل ۱۰- اثر دما بر روی درصد تبدیل، گزینش پذیری و بازده کلی

با افزایش دما و تأمین انرژی فعالسازی واکنش‌ها درصد تبدیل افزایش یافته، با توجه به این نکته که اثر تغییرات دما در ابتدا زیاد بوده شیب تغییرات تند می‌باشد در حالی که با افزایش دما به نظر می‌رسد درصد تبدیل به یک مقدار بیشینه رسیده و با تغییرات کمی در همین مقدار ثابت می‌ماند. گزینش پذیری به دلیل شدت یافتن واکنش‌های مصرفی فرآورده‌ها با افزایش دما رو به کاهش است، از قطع دادن دو نمودار درصد تبدیل و گزینش پذیری می‌توان نقطه بهینه دمایی را در ۹۸۳ کلون مشاهده نمود.

### 3-3-2- اثر دبی خوراک ورودی

با توجه به شکل (۱۱) با کاهش دبی خوراک و افزایش زمان ماند متان در راکتور شاهد افزایش قابل ملاحظه درصد تبدیل می‌باشیم. با کاهش دبی و افزایش زمان ماند واکنش‌های مصرفی محصولات بیشتر انجام گرفته و گزینش پذیری کاهش می‌یابد. از قطع دادن دو نمودار و به دست آوردن نمودار بازده کلی شاهد آن هستیم که در دبی‌های پایین تر بازده بیشتر می‌باشد.

### 3-3-3- اثر نرخ اکسیژن دهی

با افزایش فشار شل و افزایش نرخ تراوش اکسیژن و در دسترس بودن بیشتر اکسیژن که عامل اصلی اکسید کنندگی می‌باشد درصد تبدیل افزایش می‌یابد. در توجیه تغییرات نمودار گزینش پذیری می‌توان بیان نمود که افزایش نرخ تراوش منجر به افزایش میزان واکنش اکسیژن با محصولات شده و گزینش پذیری را کاهش داده است. در نمودار بازده کلی شاهد افزایش کلی راندمان با افزایش نرخ تراوش می‌باشیم.



### پیشنهادات

باتوجه به مطالعات و مدل سازی انجام گرفته ۸ پیشنهاد زیر برای صنعتی سازی و پیشبرد تحقیقات در زمینه فرایند اکسایش زوجی متان توصیه می گردد.

۱. راکتور های غشایی در این فرایند بهترین عملکرد را داشته و تحقیق بر روی این نوع راکتور تحقیقات را به سمت نتیجه مطلوب نیل می دهد.

۲. با توجه به نتایج مدل سازی استفاده از راکتورهایی با طول تیوب بیش از ۲۰ سانتی متر به دلیل مصرف مجدد محصولات در داخل راکتور توصیه نمی گردد هر چند به نظر می رسد طول بهینه با قطر ۸ میلی متر بین ۱۴ تا ۱۷ سانتی متر باشد.

۳. گسترش تحقیقات در زمینه کاتالیست های پروسکایتی و یا کاتالیست هایی با سایت بازی قوی و آشنایی بیشتر با سینتیک آنها بهترین روش برای افزایش راندمان کلی فرایند است.

۴. نرم افزار کامسول در مدل سازی فرایند بسیار قدرتمند بوده و در صورت بهره مندی از یک ابر رایانه می توان طراحی دقیق صنعتی راکتور را توسط این نرم افزار انجام داد و از صرف هزینه برای ساخت راکتور مقیاس کوچک جلوگیری نمود.

۵. هر چند افزایش دما راندمان کل را افزایش می دهد ولیکن باید توجه داشت استفاده از این پارامتر به تنهایی به سبب غیر فعال سازی و تخریب کاتالیزورها توصیه نمی گردد. طبق نتایج مدل دمای بین ۹۷۰ تا ۱۰۷۰ کلوین بهترین بازه دمایی برای عملکرد راکتور است.

۶. وجود مقداری گاز بی اثر برای افزایش گزینش پذیری اجباری می باشد ولیکن یافتن نقطه بهینه که در مدل سازی موجود و شرایط عملیاتی فعلی نسبت متان به هلیوم ۴ تعیین گردید برای داشتن بیشترین راندمان کل از مهمترین نکات طراحی راکتور خواهد بود.

۷. با توجه به منابع عظیم گاز در کشور و افزایش بهای جهانی سوخت های فسیلی نسبت به دهه های قبل و صادراتی نبودن خوراک اولیه فرایند و ارزش بالای محصولات به عنوان خوراک پتروشیمی می توان با بازده فعلی نیز برای فرایند توجیه اقتصادی ایجاد نمود و ساخت واحد صنعتی اکسایش زوجی متان تحولی عظیم در عرصه تکنولوژی و درآمدی کشور خواهد بود.

### علائم

C (mol/m <sup>3</sup> )	غلظت
CP (kj/(mol K)),J/(kg K)	ظرفیت گرمایی ویژه یا مولی
D(m <sup>2</sup> /s)	ضریب نفوذ
Dk(m <sup>2</sup> /s)	ضریب نفوذ کنا دسن
Ea (kj/mol)	انرژی فعال سازی
ΔHad(kj/mol)	آنتالپی جذب
K(mol/(g-cat s pa-x))	ضریب واکنش
K(pa-1)	ضریب جذب
M(kg/mol)	جرم ملکولی
N(mol/(m <sup>2</sup> .s))	فلاکس یا نفوذ پذیری غشا
P(pa)	فشار
R (kj/(mol k))	ثابت جهانی گازها
rp	ضریب موبینگی
Q(cm <sup>3</sup> /s)	دبی حجمی
T(K)	دما
U(m/s)	سرعت متوسط
W(j)	کار
Out	خروجی
P	محصولات
Shell	شل
Tube	تیوب

### علائم یونانی

ω	جزء جرمی
ε	تخلخل
δ	ضخامت

### منابع

- [۱] ایرانمنش، محمد، وفاجو، لیلا، کاظمینی، محمد. (۱۳۹۱). مدلسازی ریاضی جفت شدن اکسایشی متان در راکتور بستر سیال. اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، تهران.
- [۲] R. E. Treybal, Mass Transfer Operation, Third Edition. 2001 .
- [۳] J.M. Smith and S.Van Ness, Chemical Engineering Thermodynamics, Seventh Edition. 2005 .
- [۴] Jasimuz Zaman. Oxidative processes in natural gas conversion. Fuel Processing Technology, 58(2-3):61 { 81, 1999.
- [۵] H. Aritani, H. Yamada, T. Nishio, T. Shiono, S. Imamura, M. Kudo, S. Hasegawa, T. Tanaka, S. Yoshida, J. Phys. Chem., 104 (2000) 10133-10143.
- [۶] H.R. Godini, S. Xiao, M. Kim, N. Holst, S. Jaso, O. Gorke, J. Steinbach, G. Wozny, "Experimental and model-based analysis of membrane reactor performance for methane oxidative coupling: Effect of radial heat and mass transfer" Journal of Industrial and Engineering Chemistry. JIEC-1557; No. of Pages 10
- [۷] M. Daneshpayeh, A. Khodadi, N. Mostoufi, Y. Mortazavi, R. Sotudeh-Gharebagh, A. Talebizadeh, Fuel Processing Technology 90 (2009) 403.
- [۸] S.Kumar, M.Agrawal, S.Kumar, S.jilani. International Journal of Chemical Reactor Engineering 6 (2008) 1803.
- [۹] United States Department of Energy - Oil production report 1960-2010. <http://www.eia.doe.gov/aer/txt/ptb1105.html>.