

مدل سازی پویای تبدیل مستقیم متان به متانول در راکتور کاتالیستی بستر ثابت

مرتضی سهرابی
استاد

لیلا وفاجو
دانشجوی دکتری

مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

اکسیداسیون کاتالیستی مستقیم متان به متانول بمنظور تولید سوخت های مایع و محصولات پتروشیمی از گاز طبیعی حائز اهمیت است. در این تحقیق یک مدل دینامیکی برای اکسیداسیون جزئی متان به متانول بکمک اکسیژن خالص در یک راکتور بستر ثابت پر شده از ذرات کاتالیست V_2O_5/SiO_2 تدوین شده است. نتایج مدل سازی حاکی از آن است که با افزایش درصد تبدیل متان، گزینش پذیری تولید CO و فرمالدئید افزایش و گزینش پذیری تولید متانول و CO_2 کاهش می یابد. همچنین اثر تغییرات دما، فشار، غلظت اکسیژن در خوراک و سرعت حجمی گاز (GHSV) بر درصد تبدیل متان و گزینش پذیری محصولات بررسی شده که با نتایج تجربی محققان دیگر تطابق مناسبی را نشان می دهد.

کلمات کلیدی

اکسیداسیون جزئی، متان، متانول، بستر ثابت کاتالیستی، مدل سازی پویا

A Dynamic Mathematical Model for the Direct Conversion of Methane to Methanol in a Fixed Bed Catalytic Reactor

L. Vafajoo
Ph. D. Student

M. Sohrabi
Professor

Department of Chemical Engineering,
Amirkabir University of Technology

Abstract

Direct conversion of methane to methanol is a newly developed technique by which the intermediate and expensive process of formation of synthesis gas is eliminated.

The main aim of the present study is to develop a generally applicable mathematical model to predict the behavior of the direct oxidation of methane to methanol. The interesting point concerning this work may be the task of simultaneous solution of the reacting species mass balances equations both inside the catalysts pores (microscopic relations) and within the bulk of fluid (macroscopic relations).

A large number of the studies performed in this area are solely experimental investigations without pertinent interpretation of the results. While, those considered the theoretical aspects of such a process have not gone into details of the reactions inside the catalysts pores.

In the present investigation, a dynamic model for the partial oxidation of methane to methanol, utilizing oxygen in a fixed bed reactor packed with V_2O_5/SiO_2 particles as the reaction catalyst has been developed.

Considering an appropriate rate equation, the kinetic scheme of the process and the catalysts effectiveness factor have been determined. It has been observed that an increase in methane conversion improves the selectivities of both CO and formaldehyde, while those of CO_2 and methanol are decreased. In addition, the effects of temperature, pressure, oxygen concentration in feed and gas hourly space velocity (GHSV) on the conversion of methane and selectivity of the products have been investigated.

The results obtained applying this model, were adequately correlated with the experimental data available in the literature.

Keywords

Partial oxidation of methane, Methanol, Fixed bed catalytic reactor, Dynamic model.

وجود مخازن عظیم گاز طبیعی و مشکلات موجود برای حمل و نقل گاز از میادین تولید تا مبادی مصرف، محققان زیادی را به تحقیق جهت یافتن راه‌هایی برای تبدیل مستقیم متان به محصولات با ارزش شیمیائی مایع علاقمند کرده است. در حال حاضر قسمت عمده‌ای از گاز طبیعی، در محل بهره‌برداری سوزانده شده و بخش کوچکی از آن به روش تبدیل با بخار آب¹ به گاز سنتز تبدیل و سپس به محصولاتی نظیر متانول و فرمالدئید تبدیل می‌شود. فرآیند دو مرحله‌ای متداول ICI برای تبدیل گاز طبیعی به متانول بعلت محدودیت‌های تعادلی واکنش و راندمان حرارتی کم، بسیار پر هزینه است، [1] از این رو تلاش می‌شود که فرآیندهایی اقتصادی برای تبدیل مستقیم متان (بخش عمده گاز طبیعی) به متانول و فرمالدئید تدوین گردد.

متانول با مصرف سالانه بیش از ۲۶ میلیون تن در جهان جایگاه ویژه‌ای در بین مواد شیمیایی مصرفی دارد. [2] بیش از یک سوم از متانول تولیدی در جهان به فرمالدئید تبدیل شده و بقیه برای تولید اسید استیک و مواد افزودنی جهت تولید بنزین‌های با عدد اکتان بالا استفاده می‌شود. [3] همچنین متانول خوراک بسیار مناسبی برای واحدهای شیمیایی تولید مواد پلاستیکی، الیاف مصنوعی، صنایع رنگ‌سازی، تولید حشره‌کش، ضدیخ و حلال است. استفاده از متانول در فرآیند تبدیل متانول به الفین² و تبدیل متانول به بنزین³ از دیگر موارد مصرف آن در آینده خواهد بود. [4] در مورد نیروی محرکه اتومبیل‌های برقی در قالب پیل‌های سوختی نیز می‌توان از متانول جهت تأمین سوخت هیدروژن استفاده نمود. بر اساس برنامه ریزی شرکت دایملربنز⁴، اتومبیل‌های برقی که بصورت تولید انبوه در سال ۲۰۰۵ وارد بازار خواهند شد، با سوخت متانول و نیروی محرکه پیل سوختی کار خواهند کرد. بنابراین، می‌توان پیش‌بینی نمود که با افزایش تقاضا برای تولید متانول در آینده، نیاز به تولید اقتصادی آن بیشتر احساس شود. [5]

مطالعات تجربی نسبتاً گسترده‌ای بر روی اکسیداسیون مستقیم متان به متانول صورت گرفته است. این مطالعات را می‌توان به دو گروه اکسیداسیون در محیط همگن⁵ و غیر همگن⁶ دسته‌بندی کرد. در گروه اول محققانی از قبیل Chun و Anthony [5 و 6]، Yarlagadda و همکاران [7]، Casey و همکاران [8]، Hunter و همکاران [9] و Walker و همکاران [10] را می‌توان نام برد که با اعمال شرایط مختلف دما، فشار و سرعت جریان گاز در راکتور، اثر جنس دیواره، غلظت اکسیژن و زمان اقامت را بر توزیع محصولات بررسی کرده‌اند. محققان دیگری نیز با استفاده از کاتالیست‌ها و

آکنه‌های مختلف از جمله MoO_3/UO_2 ، SnO_2 ، $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ، آلومینا، آهن / سودالیت، Pd/MgO ، آکنه خنثی و تراشه‌های کوارتز، آزمایش‌هایی را در محیط غیر همگن انجام دادند که از آن جمله می‌توان به Hartig و Keil [11]، Viswanath و Chellappa [12]، Harman و همکاران [13]، Chen و Willcox [14 و 15]، Chun و Anthony [16]، Koranne و همکاران [17] و نیز Rytz و Baiker [3] اشاره کرد. نتایج این تحقیقات حاکی از آن است که در تمام موارد، درصد تبدیل متان بسیار کم (<8%) و گزینش پذیری تولید متانول بالا (>60%) می‌باشد.

هدف از تحقیق حاضر، تدوین یک مدل ریاضی جامع و کاربردی، جهت پیش‌بینی رفتار سیستم فرآیندی اکسیداسیون مستقیم متان و تولید متانول است. اهمیت این تحقیق، مدل‌سازی و حل همزمان معادلات تغییرات غلظت اجزای واکنش در تخلخل دانه‌های کاتالیزور (معادلات میکروسکوپی) و سیال (معادلات ماکروسکوپی) می‌باشد. طبق اطلاعات موجود کتابخانه‌ای، تاکنون اکثر مطالعات انجام شده در این زمینه تجربی بوده و مدل‌سازی‌های ریاضی بصورت محدود و بدون در نظر گرفتن جزئیات واکنش در داخل خلل و فرج کاتالیزور انجام شده است. از آنجا که تمام اطلاعات موجود در این زمینه حاصل از مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی است و برای تعیین فعالیت کاتالیزور، محاسبه گزینش پذیری تولید محصول مطلوب و بالاخره مطالعات سینتیکی تعیین سرعت واکنش در مقیاس آزمایشگاهی، عموماً از راکتورهای بستر ثابت استفاده می‌شود، در این تحقیق نیز راکتور کاتالیستی بستر ثابت انتخاب شده است. کاتالیست مورد نظر نیز $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ در نظر گرفته شده که ملاک انتخاب آن، فراوانی نتایج تحقیقات محققان دیگر و امکان مقایسه با این نتایج می‌باشد. در ضمن در امور تجربی در دست انجام توسط نویسندگان این مقاله نیز از همین کاتالیست استفاده می‌شود.

در این پژوهش، اثر پارامترهای مختلف از جمله فشار، دما، غلظت اکسیژن در خوراک و سرعت حجمی گاز در راکتور، بر گزینش پذیری تولید محصولات و درصد تبدیل متان بررسی گردیده است. برای مدل‌سازی ریاضی این سیستم، نیاز به عبارت ریاضی سرعت و در نتیجه سینتیک واکنش می‌باشد. از طرفی بدلیل ناهمگن بودن واکنش، ضریب تأثیر نیز باید تعیین شود.

واکنش

الف - سینتیک واکنش: مکانیسم‌های متعددی برای این

از آنجا که هدف اصلی در این تحقیق، تدوین یک مدل جامع ریاضی است، از تعریف عمومی ضریب تأثیر η برای هرواکنش ز بصورت زیر استفاده شده است: [21]

$$\eta_j = \frac{1}{V_p} \left\{ \int_0^{r_p} (R_j) \right\} / (R_j)^s \quad (6)$$

برای کاتالیست های استوانه ای با قطر d_p معادله ۶- بصورت زیر بیان می شود:

$$\eta_j = \frac{4}{\pi d_p^2 (R_j)^s} \int_0^{\frac{d_p}{2}} (R_j) x dx \quad (7)$$

که در آن $(R_j)^s$ سرعت واکنش زام روی سطح کاتالیزور و R_j سرعت واکنش زام با غلظت های اجزاء در موقعیت های شعاعی مختلف x در کاتالیزور می باشد.

مدل سازی

مدل سازی در دو مقیاس میکروسکوپی و ماکروسکوپی انجام شده است. در بخش میکروسکوپی دانه های کاتالیزور و در بخش ماکروسکوپی سیال داخل راکتور مدل شده و ارتباط این دو بخش با معادلات مربوط به سطح بستر جامد کامل می گردد.

الف - مدل سازی دانه کاتالیزور (میکروسکوپی):

موازنه دینامیک هر جزء i در یک دانه کاتالیزور به شکل استوانه با قطر d_p و با در نظر گرفتن گرادیان شعاعی غلظت بصورت زیر است. در این مدل بعلا کجکی ابعاد کاتالیزور (جدول ۲-۲) ارتغییرات دما در داخل آن صرف نظر شده است.

$$(D_c)_i \left[\frac{\partial^2 C_i^c}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial C_i^c}{\partial x} \right] + \rho_p \left(\sum_j R_j v_{ij} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_i^c}{\partial t} \quad (8)$$

$$\text{at } t = 0 \quad C_i^c = C_{i,0}^c$$

$$\text{at } x = 0 \quad \frac{\partial C_i^c}{\partial x} = 0$$

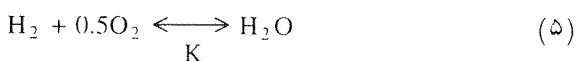
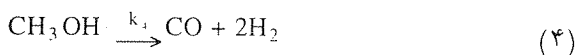
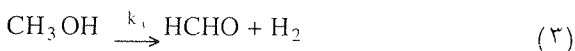
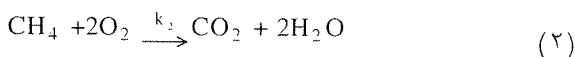
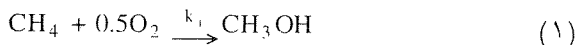
$$\text{at } x = \frac{d_p}{2} \quad C_i^c = C_i^s$$

که C_i^c غلظت جزء i در داخل دانه کاتالیزور، x فاصله شعاعی، $C_{i,0}^c$ غلظت جزء i در داخل کاتالیزور در زمان شروع واکنش، C_i^s غلظت جزء i در سطح کاتالیزور و ρ_p ، ε_p و $(D_c)_i$ بترتیب تخلخل، جرم حجمی کاتالیزور و ضریب نفوذ مؤثر جزء i در داخل کاتالیزور می باشد. نحوه محاسبه ضریب نفوذ مؤثر در داخل کاتالیزور در ضمیمه ارائه شده است.

ب - مدل سازی راکتور (ماکروسکوپی): همانطور که

فرآیند پیشنهاد شده که از آن جمله می توان به سینتیک های پیشنهادی Dave و Foulds [16]، Chellappa و همکاران [1]، Chun و Anthony [6 و 5]، Lodeng و همکاران [19]، Chun و همکاران [5]، Ranzi و همکاران [20]، Willcox و Chen [15] و Yarlagadda و همکاران [7] اشاره کرد.

از آنجا که هدف از این مدل سازی، استفاده از یک مکانیسم نسبتاً ساده با کارایی مناسب و در برگیرنده محصولات اصلی واکنش می باشد، مکانیسم ارائه شده توسط Chellappa و Viswanath [12] با تغییر اتمی انتخاب گردید؛ زیرا بنظر می رسد که با توجه به دمای بالای واکنش ($>450^\circ\text{C}$)، محصول تجزیه متانول باید بصورت بخار آب باشد نه H_2 که در مرجع ۱۲ پیشنهاد گردیده است. این مسئله در خواص مخلوط گاز و میزان مصرف اکسیژن مؤثر است. بنابراین، مکانیسم این فرآیند بصورت زیر تکمیل و پیشنهاد می گردد:



با استفاده از اطلاعات ارائه شده توسط Chellappa و Viswanath [12] و به منظور بررسی فرآیند در دماهای مختلف، پارامترهای k_0 و E/R برای هر واکنش از پردازش خطی داده های این محققان بدست آمده و در جدول ۱- ارائه شده است.

شایان ذکر است که در تحقیق حاضر مدل سازی ریاضی بصورت عمومی صورت گرفته و لذا در برنامه کامپیوتری تدوین شده، امکان بکار بردن هر نوع معادله سینتیکی با پارامترهای معلوم وجود دارد.

ب - ضریب تأثیر: ضریب تأثیر بیان کننده نسبت سرعت واقعی واکنش در داخل خلل و فرج کاتالیزور به سرعت واکنش در شرایط سطح خارجی کاتالیزور می باشد. یکی از روش های تعیین این عامل، مشخص نمودن مرحله محدود کننده واکنش و استفاده از فرمول های متداول نظیر مدل تیلی⁷ برای واکنش هایی است که نفوذ به داخل خلل و فرج کاتالیزور محدود کننده سرعت واکنش می باشد.

قبلاً نیز اشاره شده راکتور مورد نظر در این تحقیق، راکتور کاتالیستی بستر ثابت است. یکی از مدل‌های نسبتاً جامع راکتور بستر ثابت، توسط Wu و همکاران [22] تدوین شده است. Hartig و Keil [11] و Schmidt و Goralski [23] نیز مدل‌های نسبتاً مناسبی برای راکتورهای بستر ثابت تدوین نموده‌اند که در شرایط عملیاتی خاص، نتایج قابل قبولی را بدست می‌دهد.

در ارائه واکنش، نویسندگان حاضر فرضیات زیر را بعمل آورده‌اند: واکنش مورد نظر فقط در دانه کاتالیزور انجام می‌شود و لذا در فاز گاز، جملات مربوط به تولید و یا مصرف مواد مختلف وجود ندارد؛ بنابراین، در موازنه جرم سیال، انتقال جرم از سطح کاتالیزور به سیال (وبالعکس) فقط از طریق: توده سیال، نفوذ و حرکت در نظر گرفته شده است. همچنین بعلت انجام واکنش در یک میکروراکتور بمنظور بدست آوردن اطلاعات سینتیکی، از گرادیان شعاعی و محوری دما در راکتور صرف‌نظر شده و سیستم بصورت همدم فرض شده است.

در تدوین این معادلات ضرایب نفوذ اجزاء بر مبنای سطح کلی بستر و ضریب مؤثر انتقال جرم بین سیال و کاتالیزور، محاسبه (ضمیمه) و جرم حجمی مخلوط گاز از طریق معادله حالت SRKM [24] تعیین شده است. بمنظور اطمینان از صحت محاسبه جرم حجمی مخلوط، جواب‌های مدل با نتایج نرم افزار PRO/II مقایسه شده است. نتیجه نهایی موازنه جرم در سیال با در نظر گرفتن شرایط مرزی در یک محفظه بسته⁸ بصورت زیر است:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ez,i} \frac{\partial C_i}{\partial z} - u_z C_i \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_{er,i} \frac{\partial C_i}{\partial r} - r u_r C_i \right] + K_m (1 - \varepsilon_p) \frac{2}{r_p} (C_{i,s} - C_i) = \varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (9)$$

$$\text{at } t = 0 \quad C_i = C_{i,0}$$

$$\text{at } r = 0 \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$$

$$\text{at } r = r_p \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$$

$$\text{at } z = 0 \quad C_i = C_{i,0}$$

$$\text{at } z > 0 \quad u_z C_{i,0} = u_z C_i - D_{ez,i} \frac{\partial C_i}{\partial z}$$

در معادلات فوق $D_{er,i}$ و $D_{ez,i}$ بترتیب ضرایب نفوذ مؤثر جزء i در جهت محوری و شعاعی بستر، K_m ضریب انتقال جرم جزء i بین سیال و کاتالیزور، ε_p تخلخل بستر، r_p شعاع کاتالیست و $C_{i,s}$ غلظت جزء i در سطح کاتالیست می‌باشد.

ج - معادلات بستر جامد کاتالیستی: از معادلات (۸)

و (۹)، مشاهده می‌شود که روابط موازنه جرم در مورد یک دانه کاتالیزور و سیال اطراف آن بوسیله غلظت اجزاء روی سطح کاتالیزور به یکدیگر مربوط می‌شوند. بنابراین، جهت حل همزمان این دو دسته معادله، لازم است موازنه جرم برای هر جزء در بستر جامد کاتالیستی بصورت زیر نوشته شود:

$$K_m \frac{2}{r_p} (C_i - C_{i,s}) + \rho_p \sum_j (R_j)^s v_{ij} \eta_j = \varepsilon_p \alpha_i \frac{\partial C_{i,s}}{\partial t}$$

$$\text{at } t = 0 \quad C_{i,s} = C_{i,s}^0 \quad (10)$$

در این معادلات، ρ_p دانسیته کاتالیزور، $(R_j)^s$ سرعت واکنش j ام روی سطح کاتالیست، v_{ij} ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش j ام، η_j ضریب تأثیر واکنش j ام، ε_p تخلخل کاتالیزور و α_i نسبت غلظت متوسط جزء i در داخل تخلخل کاتالیزور به غلظت همان جزء بر روی سطح کاتالیزور می‌باشد که بدین صورت تعیین می‌شود:

$$\alpha_i = \frac{\int_0^{r_p} C_i^c dv_p}{C_{i,s} \int_0^{r_p} dv_p} \quad (11)$$

از حل همزمان معادلات (۸) تا (۱۱) غلظت‌های اجزاء در نقاط درون دانه کاتالیزور، روی سطح کاتالیزور و نقاط مختلف راکتور محاسبه می‌شود. به منظور حل همزمان این معادلات ابتدا لازم است که غلظت اجزاء روی سطح کاتالیزور در نقاط مختلف راکتور حدس زده شود و پس از حل معادلات (۸) و (۹) و تعیین C_i^c و C_i ، معادله (۱۰) حل شده و این روش تا همگرایی کامل نتایج حاصل از حل معادلات و حدس اولیه ادامه یابد.

د - افت فشار سیال در راکتور: برای تعیین افت فشار

در طول راکتور از معادله شناخته شده Eurgun [25] استفاده شده است:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \frac{G_b^2}{g_c d_p \rho_g} \left[\frac{150(1 - \varepsilon_b)}{Re_b} + 1.75 \right] \quad (12)$$

که در آن $\frac{\partial P}{\partial z}$ افت فشار در طول راکتور، G_b شدت جرمی

و Re_b عدد رینولدز جریان سیال می باشد که بصورت زیر تعیین می شود:

$$Re_b = \frac{G_b d_p}{\mu_g \phi} \quad (13)$$

ϕ ضریب شکلی است و برای کاتالیزورهای استوانه ای مقدار آن 0.91 می باشد.

۵- پارامترهای مدل: بر اساس داده های تجربی محققان مختلف که از آنها در این تحقیق استفاده شده [3 و 8 و 12]. مقادیر پارامترهای بکار رفته در این معادلات در جدول ۲- مشاهده می شود.

بمنظور امکان مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی، ابعاد کاتالیزور بسیار کوچک (مش 30) در نظر گرفته شده است تا بدینوسیله اثرات انتقال جرم به حداقل رسیده و سرعت ظاهری واکنش به سرعت واقعی در داخل کاتالیزور نزدیک شود و در نتیجه بررسی صحت مکانیسم پیشنهادی امکان پذیر گردد.

نتایج حاصله در محدوده های دمایی 450°C تا 500°C و فشار 1 تا 150 بار و نسبت مولی اکسیژن به متان در خوراک بمیزان 1 تا 7 درصد بدست آمده است. در اعلام این نتایج توسط مدل ریاضی حاضر، درصد تبدیل متان و گزینش پذیری محصولات بکمک معادلات زیر تعیین شده اند:

$$x = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i C_i + C_{CH_{4, \text{in}}}} * 100 \quad (14)$$

$$S_i = \frac{C_{i, \text{out}}}{\sum_i C_i} * 100 \quad (15)$$

که در آن:

$$\sum_i C_i = C_{CO} + C_{CO_2} + C_{CH_3OH} + C_{HCHO} \quad (16)$$

نتایج و بحث

حل معادلات تدوین شده پس از بدون بعد کردن آنها، بروش عددی و با کمک نرم افزار Matlab صورت گرفته است. با توجه به محدوده های عملیاتی محققان دیگر: دما از 450°C تا 500°C و فشار از 1 تا 150 بار و غلظت اکسیژن در خوراک از 1 تا 7 درصد مولی نسبت به متان، انتخاب شده است. از آنجا که مقادیر تمام پارامترهای لازم جهت مقایسه دقیق جواب های مدل حاضر با نتایج تجربی، در گزارش ها و مقالات

ارائه شده موجود نمی باشد، ماحصل این مدل سازی از دو دیدگاه با داده های تجربی ارائه شده توسط محققان دیگر مقایسه شده است: (۱) از نظر روند و (۲) از نظر مقدار عددی تغییرات. در مرحله نخست، روند افزایشی و یا کاهشگی تغییرات تبدیل متان و گزینش پذیری تولید محصولات، با تغییر پارامترهای فشار، دما، سرعت حجمی خوراک و قطر دانه های کاتالیست بررسی شده و در مرحله دوم، محدوده عددی مقادیر مورد نظر با نتایج تجربی مقایسه شده و منابع و مآخذ بترتیب، در متن مقاله و در زیر نویس شکل ها ارائه گردیده است.

الف- اثر افزایش دما بر درصد تبدیل متان و گزینش

پذیری تولید محصولات: نتایج حاصل از حل معادلات پس از پایا شدن⁹ سیستم نشان می دهد که با افزایش دما از 450°C تا 500°C در زمان های اقامت مختلف و غلظت اکسیژن 5 درصد در خوراک و در فشار 50 بار، درصد تبدیل متان افزایش یافته (شکل ۱-) و گزینش پذیری تولید متانول کاهش می یابد (شکل ۲-) همچنین گزینش پذیری تولید CO و فرمالدئید (شکل ۳-) و گزینش پذیری تولید CO_2 (شکل ۴-) افزایش می یابد. تغییر درصد تبدیل متان و گزینش پذیری تولید متانول و فرمالدئید و CO با نتایج تجربی محققان دیگر [3 و 8 و 12] روند مشابهی را نشان می دهد. اما تغییر گزینش پذیری CO_2 مشابه نتایج تجربی آنان [8 و 12] نیست، زیرا در آزمایشگاه و در دمای بالا، امکان اکسید شدن CO وجود دارد، پس مقداری از CO صرف تولید CO_2 می شود که بدلیل درصد تبدیل پائین متان در این فرآیند و در نتیجه عدم اهمیت نسبی واکنش اکسیداسیون CO ، در سینتیک پیشنهادی این تحقیق، مورد بررسی قرار نگرفته است. شایان ذکر است، تمامی اطلاعات توموفیزیکی کاتالیزورهای مصرفی، توسط محققان در مقالات مربوطه ارائه نگردیده است. بنابراین، داشتن روند مشابه تغییرات، نشان دهنده مسیر درست مدل سازی در این تحقیق است. از طرفی، مقدار انرژی فعالیت واکنش ها (جدول ۱-) این نتایج را تأیید می کند. به بیان دیگر، اهمیت نسبی انرژی فعال سازی بصورت $E_1 > E_2 > E_3 > E_4$ پیش بینی می نماید که با افزایش دما، تولید CO_2 و متانول بیش از تولید فرمالدئید و CO افزایش یابد. اما چون در واکنش های شماره ۲ و ۳ متانول مصرف می شود، با افزایش دما، برآیند مصرف متانول بیشتر شده و در نتیجه گزینش پذیری تولید متانول کاهش و گزینش پذیری تولید CO و فرمالدئید افزایش می یابد.

ب- اثر افزایش فشار بر درصد تبدیل متان و گزینش پذیری تولید محصولات: نتایج حاصل از حل معادلات نشان می دهد که با افزایش فشار سیستم از 10 به 150 بار در دمای 500°C و با غلظت 5 درصد اکسیژن در خوراک،

گزینش پذیری تولید متانول کاهش (شکل ۵-۵) و گزینش پذیری تولید CO افزایش می یابد (شکل ۶-۶) اما گزینش پذیری تولید CO₂ و درصد تبدیل متان با افزایش فشار تغییر قابل توجهی نمی کند. (شکل های ۷ و ۸)

مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی محققان دیگر [12 و 3] روند تغییرات مشابهی را نشان می دهد. از نظر فیزیکی نیز این رفتار معقول می نماید، زیرا علی رغم تأثیر فشار بر خواص فیزیکی مخلوط گاز، بعلت کم بودن درصد تبدیل متان، مقدار تغییر کلی حجم گاز در راکتور بسیار ناچیز بوده و در نتیجه، فشار، عامل کلیدی در این سیستم نمی باشد. شایان ذکر است، با توجه به انجام واکنش در یک میکروراکتور، افت فشار قابل توجهی در سیستم انتظار نمی رود و نتایج مدل نیز آنرا پیش بینی می کند.

ج - اثر تغییر سرعت حجمی خوراک بر درصد تبدیل و گزینش پذیری: با توجه به نتایج بدست آمده از اجرای برنامه مدل سازی، با کاهش سرعت حجمی خوراک در راکتور در دماهای ۵۰۰°C و ۴۵۰°C و ۵ درصد غلظت اکسیژن در خوراک و فشار ۵۰ بار، درصد تبدیل متان - بعلت ازدیاد زمان ماند خوراک در راکتور - افزایش یافته (شکل ۹-۹) و در نتیجه گزینش پذیری تولید متانول نقصان یافته است (شکل ۱۰-۱۰). متعاقباً، گزینش پذیری تولید HCHO افزایش یافته (شکل ۱۱-۱۱) و گزینش پذیری تولید CO₂ بدون تغییر قابل توجهی تقریباً ثابت می ماند (شکل ۱۲-۱۲). در این مورد نیز نتایج مدل با نتایج تجربی محققان دیگر [12 و 3] مشابه است.

د - اثر تغییر غلظت اکسیژن در خوراک بر درصد تبدیل و گزینش پذیری: با افزایش غلظت اکسیژن در خوراک تا بیش از مقدار لازم برای اکسیداسیون در واکنش های شماره ۲، ۱ و ۵ تغییری در درصد تبدیل و گزینش پذیری نهایی حاصل نمی شود، زیرا اکسیژن مازاد بدون استفاده، از سیستم خارج می شود و درصد تبدیل آن به ۱۰۰ درصد نخواهد رسید. اما، در مقیاس آزمایشگاهی، اگر غلظت اکسیژن در خوراک کمتر از مقدار استوکیومتری باشد، امکان انجام تعدادی واکنش جانبی که نیاز به اکسیژن ندارند وجود دارد. این واکنش ها ممکن است مقداری اکسیژن برای مصرف در واکنش های اصلی تولید نمایند. اما دلیل کم بودن میزان پیشرفت این واکنش های جانبی و قابل اغماض بودن تأثیر آنها بر تبدیل نهایی متان [12 و 15 و 17]، در این مدل سازی در نظر گرفته نشده اند. با توجه به این مطلب، مدل بصورتی تدوین شده است که بهنگام کاهش غلظت اکسیژن به کمتر از مقدار استوکیومتری و نهایتاً به حد صفر، امکان ادامه حل معادلات وجود نداشته باشد. در چنین شرایطی، قبل از آنکه سیستم به حالت پایدار برسد، اجرای برنامه متوقف شده و

مقادیر غلظت ها ثبت و ارائه می شود. در نتیجه، بهینه کردن پارامترها، از مقایسه نتایج این مدل با نتایج تجربی محققان دیگر امکان پذیر نمی باشد.

ه - اثر قطر کاتالیست بر درصد تبدیل و گزینش پذیری: با افزایش قطر کاتالیست، بعلت ایجاد مقاومت بیشتر در برابر انتقال جرم و در نتیجه افزایش ضریب تأثیر و نیز افزایش تخلخل بستر، درصد تبدیل متان کاهش و گزینش پذیری تولید فرمالدئید تا قطرهای کمتر از ۰/۸ سانتیمتر افزایش می یابد. این رفتار قابل انتظار، در شکل های ۱۲ و ۱۴ نشان داده شده است.

بطور کلی با افزایش درصد تبدیل متان، گزینش پذیری تولید متانول کاهش (شکل ۱۵-۱۵) و گزینش پذیری تولید CO₂ افزایش می یابد (شکل ۱۶-۱۶).

نتیجه گیری

در سال های اخیر، گاز طبیعی بدلیل وجود منابع عظیم و امکان تبدیل به سوخت های غیر آلاینده، مورد توجه قرار گرفته و تبدیل مستقیم متان به متانول، یکی از موارد نوین تحقیقاتی در این زمینه محسوب می شود. در این پژوهش، پس از انتخاب یک سینتیک نسبتاً ساده برای واکنش اخیر و اعمال تصحیح لازم بر روی آن، مدل سازی ریاضی در دو بخش میکروسکوپی و ماکروسکوپی انجام شده است و تأثیر پارامترهای عملیاتی چون دما، فشار، سرعت حجمی خوراک و غلظت اکسیژن در خوراک، بر روی درصد تبدیل متان و گزینش پذیری محصولات مورد مطالعه قرار گرفته است. علیرغم آنکه تمامی اطلاعات ترموفیزیکی سیستم های تجربی توسط محققان مربوطه ارائه نگردیده است، معهداً مقایسه نتایج مدل با داده های تجربی سایر محققان [3 و 8 و 12 و 15 و 17]، نشان می دهد که اثر پارامترهای مذکور بر گزینش پذیری محصولات و درصد تبدیل متان، از یک روند منطقی تبعیت می کند.

عمده ترین نتایج این مدل سازی عبارتند از:

- گزینش پذیری متانول با افزایش دما و کاهش سرعت حجمی کاهش یافته و تغییرات فشار و غلظت اکسیژن در خوراک تأثیر قابل ملاحظه ای بر آن ندارد.
- با افزایش دما و کاهش سرعت حجمی خوراک، مقدار تبدیل متان افزایش می یابد.
- بطور کلی با افزایش درصد تبدیل متان، گزینش پذیری تولید متانول کاهش و گزینش پذیری تولید CO₂ افزایش می یابد.
- قابل انتظار بودن نتایج مدل، تأییدی بر معقول بودن مدل ریاضی حاصل از این تحقیق است.

ب - ضریب نفوذ مؤثر در بستر کاتالیستی: [28]

$$D_{e,z} = \frac{U_z d_p}{Pe_z} \quad \text{for } Re > 10 \quad Pe_z \cong 2$$

ج - ضریب کلی انتقال جرم در بستر: [29]

$$J_D = \frac{K_m \rho_g}{G} \left(\frac{a_m}{a_t} \right) \left(\frac{\rho_g D}{\mu_g} \right)^{-\frac{2}{3}} = \frac{0.458}{\varepsilon_b} \left(\frac{d_p G}{\mu_g} \right)^{-0.407}$$

$$\frac{a_m}{a_t} \cong 1.0 \quad G = \rho_g u_z$$

د - ویسکوزیته گاز: [30 و 31]

$$(\mu_{mix} - \mu_{mix}^0) \zeta_{mix} = 1.08 \left[\exp(1.439 \rho_{r,mix}) - \exp(-1.11 \rho_{r,mix}^{1.858}) \right]$$

$$\mu_{mix}^0 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n \mu_j \varphi_{ij}}$$

$$\varphi_{ij} = \frac{\left[1 + (\mu_i / \mu_j)^{1/2} (\mu_i / \mu_j)^{1/4} \right]^2}{\left[8(1 + \mu_i / \mu_j) \right]^{1/2}}$$

* کاتالیزور V_2O_5/SiO_2 نوع 210 ساخت شرکت Monsanto

** کاتالیزور با اندازه «مش ۳۰»

ضمیمه

الف - ضریب نفوذ مؤثر در کاتالیزور: [26 و 27]

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p D_i}{\delta} \quad 1 < \delta < 6$$

$$D_i = \left(\frac{1}{D_{M,i}} + \frac{1}{D_{K,i}} \right)$$

$$D_{K,i} = 9700 * a * \left(\frac{T}{M_i} \right)^{0.5} \quad a = \frac{2}{\rho_p S}$$

$$D_{M,i} = \left(\sum_j \frac{y_j}{D_{i,j}} \right)^{-1}$$

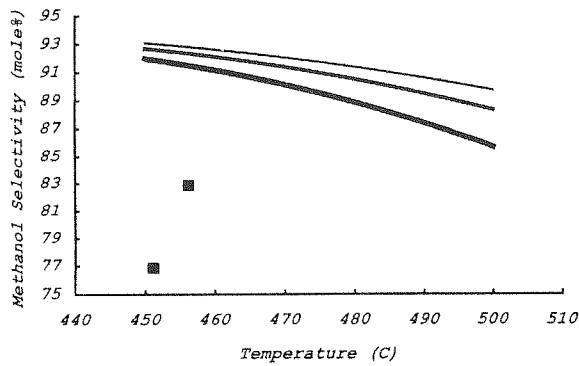
$$D_{i,j} = \frac{T^{1.75} \left[(M_i + M_j) / M_i M_j \right]^{0.5}}{1000 * P \left[(v_i)^{\frac{1}{3}} + (v_j)^{\frac{1}{3}} \right]^2}$$

جدول (۱) پارامترهای مدل سینتیکی واکنش [12].

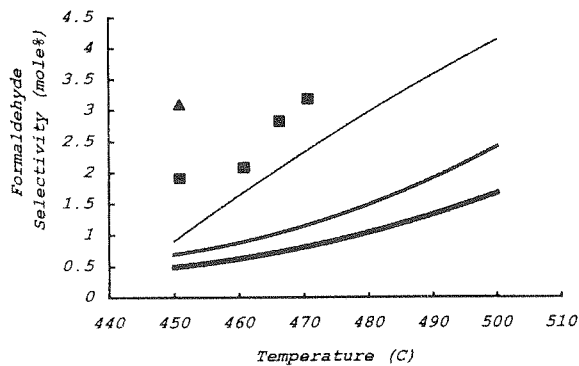
شماره واکنش	k_0 [kgmol CH ₄ / kgcat- h]	E/R [K]
۱	$1/23 \times 10^{10}$	$1/93 \times 10^4$
۲	$1/16 \times 10^{10}$	$2/12 \times 10^4$
۳	$4/42 \times 10^4$	$1/71 \times 10^4$
۴	$2/79 \times 10^8$	$1/64 \times 10^4$

جدول (۲) پارامترهای بکار رفته جهت حل معادلات.

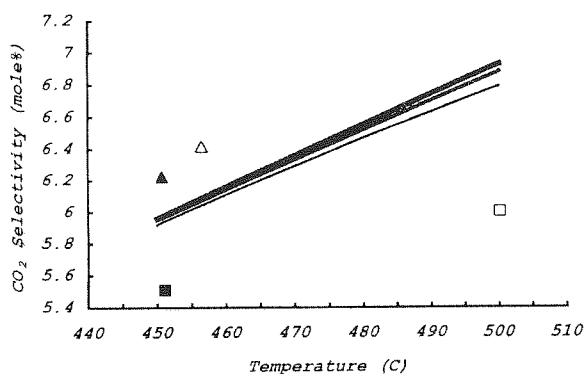
پارامتر	مقدار	واحد
تخلخل بستر*	۰/۴۰	%
تخلخل کاتالیزور*	۰/۴۵	%
قطر معادل کاتالیزور** (d_p)	۰/۰۸	cm
طول بستر کاتالیستی	۲	cm
قطر راکتور	۱	cm



شکل (۲) تغییرات درصد گزینش پذیری متانول با دما (نتایج مدل: — زمان اقامت ۲ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: ■ [7]).



شکل (۳) تغییرات درصد گزینش پذیری فرمالدئید با دما (نتایج مدل: — زمان اقامت ۳ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: ▲ [12], ■ [16]).



شکل (۴) تغییرات درصد گزینش پذیری دی اکسید کربن با دما (نتایج مدل: — زمان اقامت ۳ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: ▲ [7], ■ [8], ▲ [16], □ [19]).

$$\zeta_{\text{mix}} = T_{\text{c,mix}}^{1/6} M_{\text{mix}}^{-1/2} P_{\text{c,mix}}^{-2/3}$$

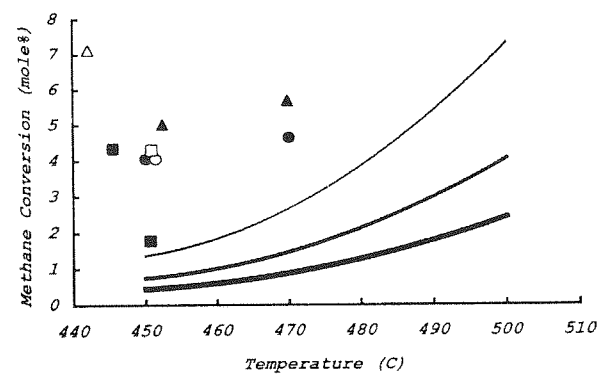
$$T_{\text{c,mix}} = \sum_i y_i T_{ci}, \quad V_{\text{c,mix}} = \sum_i y_i V_{ci}, \quad P_{\text{c,mix}} = \frac{Z_{\text{c,mix}} RT_{\text{c,mix}}}{V_{\text{c,mix}}}$$

$$Z_{\text{c,mix}} = \sum_i y_i Z_{ci}$$

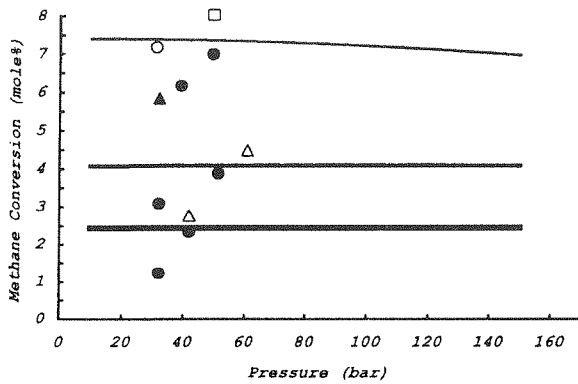
$$\mu_i = \frac{A_i T^B}{\left[1 + \frac{C_i}{T} + \frac{D_i}{T^2} \right]}$$

زیر نویس ها

- 1- Steam Reforming
- 2- Methanol To Olefins (MTO)
- 3- Methanol To Gasoline (MTG)
- 4- Diamler Benz
- 5- Homogeneous
- 6- Heterogeneous
- 7- Thiele Modulus
- 8- Closed Vessel
- 9-Steady state

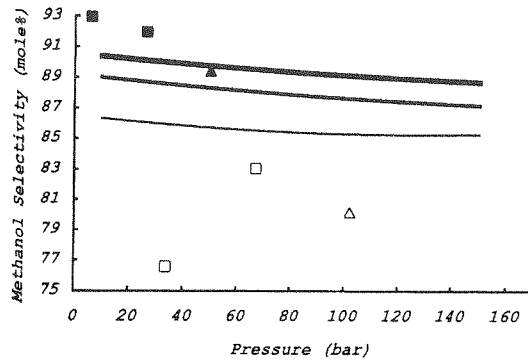


شکل (۱) تغییرات درصد تبدیل متان با دما (نتایج مدل: — زمان اقامت ۳ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: ▲ [1], ● [6], ■ [7], ▲ [12], ○ [16], □ [19]).



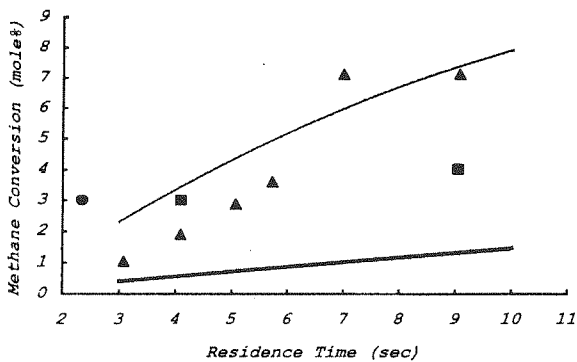
شکل (۸) تغییرات درصد تبدیل متان با فشار

(نتایج مدل: — زمان اقامت ۳ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: [1] ●, [3] □, [9] ▲, [12] △, [19] ○).



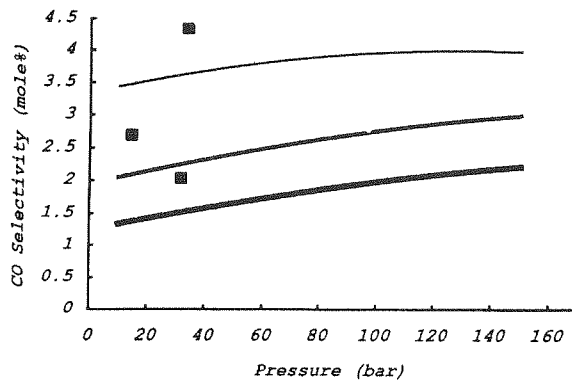
شکل (۵) تغییرات درصد گزینش پذیری متانول با فشار

(نتایج مدل: — زمان اقامت ۳ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: [7] □, [9] ▲, [12] △, [13] ○).



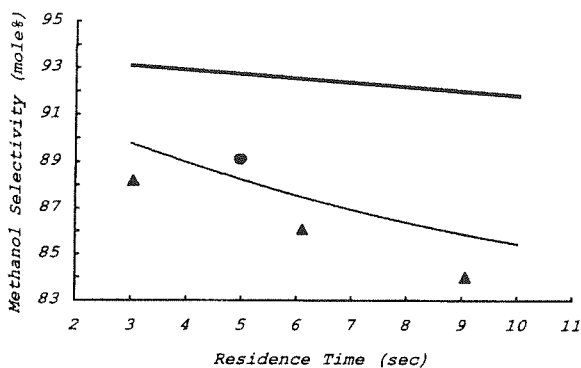
شکل (۹) تغییرات درصد تبدیل متان با زمان اقامت در راکتور

(نتایج مدل: — دما ۵۰۰ درجه سلسیوس، — دما ۴۵۰ درجه سانتی گراد) (نتایج تجربی: [3] ▲, [12] ■, [19] ●).



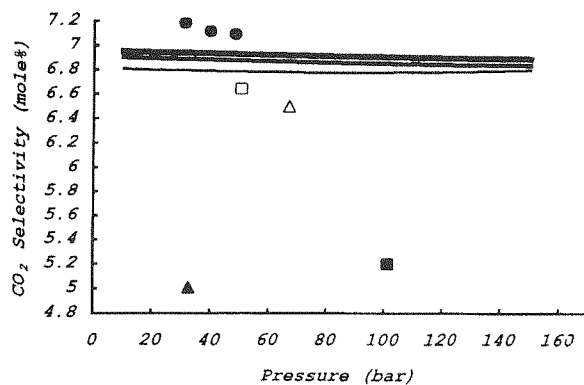
شکل (۶) تغییرات درصد گزینش پذیری منواکسید با فشار

(نتایج مدل: — زمان اقامت ۳ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: [9] ■).



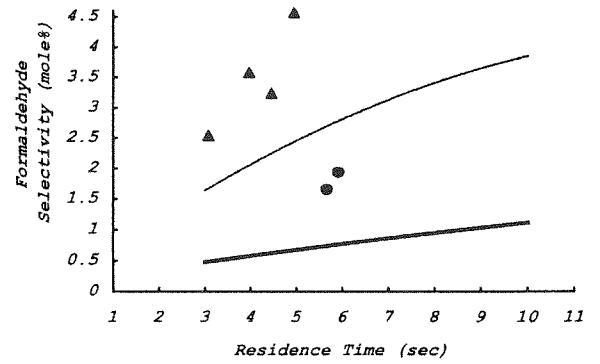
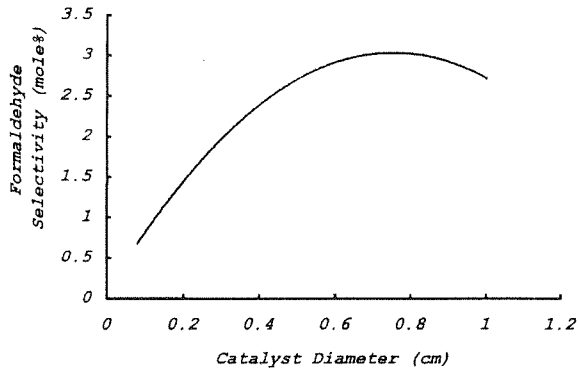
شکل (۱۰) تغییرات درصد گزینش پذیری متانول با زمان اقامت در

راکتور (نتایج مدل: — دما ۵۰۰ درجه سانتی گراد، — دما ۴۵۰ درجه سلسیوس) (نتایج تجربی: [12] ▲, [13] ●).



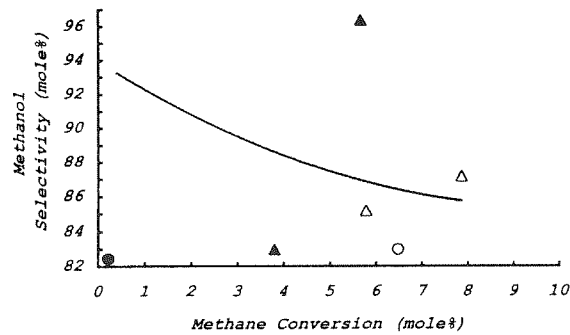
شکل (۷) تغییرات درصد گزینش پذیری دی اکسید کربن با فشار

(نتایج مدل: — زمان اقامت ۳ ثانیه، — زمان اقامت ۵ ثانیه، — زمان اقامت ۹ ثانیه) (نتایج تجربی: [3] ●, [7] △, [9] ▲, [13] ■, [16] □).

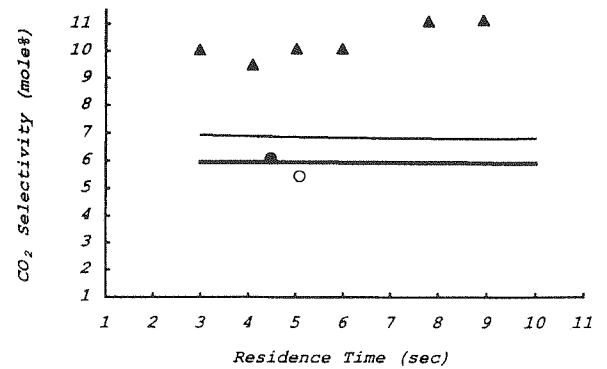


شکل (۱۱) تغییرات درصد گزینش پذیری فرمالدئید با زمان اقامت در راکتور (نتایج مدل: دما ۵۰۰ درجه سلسیوس، دما ۴۵۰ درجه سانتی گراد) (نتایج تجربی: ▲ [12], ● [16]).

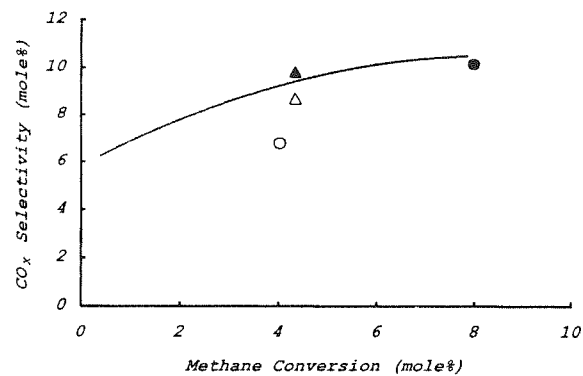
شکل (۱۴) تغییرات درصد گزینش پذیری فرمالدئید با تغییر قطر کاتالیزور.



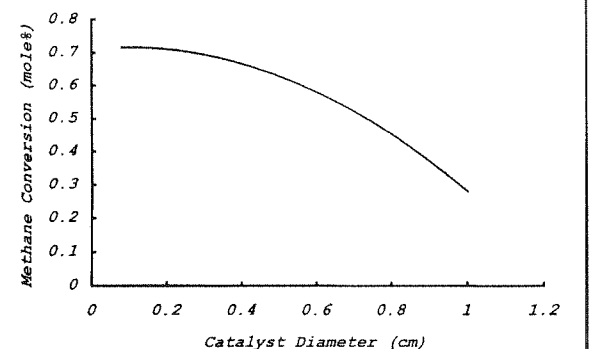
شکل (۱۵) تغییرات درصد گزینش پذیری متانول با درصد تبدیل متان (نتایج تجربی: ○ [7], ▲ [9], ● [17], △ [19]).



شکل (۱۲) تغییرات درصد گزینش پذیری دی اکسید کربن با زمان اقامت در راکتور (نتایج مدل: دما ۵۰۰ درجه سانتی گراد، دما ۴۵۰ درجه سلسیوس) (نتایج تجربی: ▲ [12], ○ [13], ● [16]).



شکل (۱۶) تغییرات درصد گزینش پذیری اکسیدهای کربن با درصد تبدیل متان (نتایج تجربی: ▲ [1], △ [13], ○ [16], ● [17]).



شکل (۱۳) تغییرات درصد تبدیل با تغییر قطر کاتالیزور.

- [1] Chellappa A. S., et.al. (1997). "Homogeneous Oxidation of Methane to Methanol: Effect of CO₂, N₂, and H₂ at High Oxygen Conversion", Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1401-1409.
- [2] Crocco J. R. (2000). "Methanol's global past, present and future", HYDROCARBON PROCESSING, Jan., 21.
- [3] Rytz D. W., Baiker A. (1991). "Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Flow Reactor at Elevated Pressure", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2287-2292.
- [4] Chinchin G. C., et.al (1998). "Synthesis of Methanol, Part 1: Catalysts and Kinetics (Review)", Applied Catalysis, 36, 1-65.
- [5] Chun J. W., Anthony R. G. (1993). "Free-Radical Kinetic Model for Homogeneous Oxidation of Methane to Methanol", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 796-799.
- [6] Chun J. W., Anthony R. G. (1993). "Partial Oxidation of Methane, Methanol, and Mixture of Methane and Methanol, Methane and Ethane, and Methane, Carbon Dioxide, and Carbon Monoxide", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 788-795.
- [7] Yarlagadda P. S., et.al. (1988). "Direct Conversion of Methane to Methanol in a Flow Reactor", Ind. Eng. Chem. Res., 27, 252-256.
- [8] Casey P. S., et.al. (1994). "Selective Oxidation of Methane to Methanol at High Pressure", Ind. Eng. Chem. Res., 33, 1120-1125.
- [9] Hunter N. R., et.al. (1990). "Methanol Formation at High Pressure by the Catalyzed Oxidation of Natural Gas and by the Sensitized Oxidation of Methane", Applied Catalysis, 57, 45-54.
- [10] Walker G. S., et.al (1994). "Partial Oxidation of Methane to Methanol-comparison of heterogeneous catalyst and homogeneous gas phase reactions", Catalysis Today, 21, 519-526.
- [11] Hartig F., Keil F. J. (1993). "Large-Scale Spherical Fixed Bed Reactors: Modeling and Optimization", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 424-437.
- [12] Chellappa A. S., Viswanath D. S. (1995). "Partial Oxidation of Methane Using Ferric Molybdate Catalyst", Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1933-1940.
- [13] Herman R. G., et.al (1997). "Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde", Catalysis Today, 37, 1-14.
- [14] Chen S. Y., Willcox D. (1993). "Effect of Vanadium Oxide Loading on the Selective Oxidation of Methane over V₂O₅/SiO₂", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 584-587.
- [15] Chen S. Y., Willcox D. (1994). "Transient Kinetic Studies of the Partial Oxidation of Methane on V₂O₅/SiO₂", Ind. Eng. Chem. Res., 33, 832-839.
- [16] Chun J. W., Anthony R. G. (1993). "Catalytic Oxidation of Methane to Methanol", Ind. Eng. Chem. Res., 32, 259-263.
- [17] Koranne M. M., et.al. (1993). "Carbon Pathways for the Partial Oxidation of Methane", J. Phys. Chem., 97, 673-678.
- [18] Dave N., Foulds G. A. (1995). "Comparative Assessment of Catalytic Partial Oxidation and Steam Reforming for the Production of Methanol from Natural Gas", Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1037-1043.
- [19] Lodeng R., et.al. (1995). "Experimental and Modeling Study of the Selective Homogeneous Gas Phase Oxidation of Methane to Methanol", Ind. Eng. Chem. Res., 34, 1044-1059.
- [20] Ranzi E., et.al. (1994). "A Wide Range Modeling Study of Methane Oxidation", Combust. Sci. and Tech., 96, 279-325.
- [21] Fogler H. S. (1992). "Elements of Chemical Reaction Engineering", 624.
- [22] Wu H., et.al. (1999). "Parametric sensitivity in fixed-bed catalytic reactors with reverse-flow operation", Chem. Eng. Sci., 54, 4579-4588.
- [23] Goralski C. T., Schmidt L. D. (1999). "Modeling heterogeneous and homogeneous reactions in the high-temperature catalytic combustion of methane", Chem. Eng. Sci., 54, 5791-5807.
- [24] Soave G. (1972). "Equilibrium constants from a Modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci., 27, 1197.
- [25] Treybal E. R. (1980). "Mass Transfer Operation", 3th Edition, 200.
- [26] Fuller E., et.al. (1966). "New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients", Ind. Eng. Chem., 58, 19.
- [27] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E. (1987). "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York.
- [28] McHenry K. W., Jr, Willhelm R. H. (1957). "AIChE J.", 3.
- [29] Gay B., Maughan R. (1963). "Int. J. Heat & Mass Transfer, 6, 277.
- [30] Perry R. H. (1984). "Perry's chemical engineers, handbook", 5thed., 3-279.
- [31] Design Institute for Physical Property Data (DIPPR) (1998). "PROPERTY CONSTANTS", AIChE.