

مدل سازی CFD واکنش جفت شدن اکسایشی متان در مقیاس دانه‌ای: تعیین دمای بهینه

پژوهش نفت

سال بیست و دوم

شماره ۷۱

صفحه ۱۱۶-۱۰۴، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۸/۱۱

تاریخ پذیرش مقاله ۹۱/۵/۱۸

سیاوش سید نژادیان^۱، نکیسا یعقوبی^{۲*} و رامین مغربی^۱^۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب^۲- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی

n.yaghobi@ippi.ac.ir

پروسکایت K_2O ۱۰۴۸ پیشنهاد شده است. در این دما، کاتالیست بیشترین گزینش پذیری و راندمان برای محصولات مطلوب C_2 را خواهد داشت. پروفایل دمایی در داخل دانه از دیگر نتایج این مدل سازی به شمار می آید. مقایسه نتایج مدل سازی و داده های تجربی تطابق نسبتاً خوبی را نشان می دهد.

واژه های کلیدی: جفت شدن اکسایشی متان، مدل سازی، واکنش های کاتالیستی، دینامیک سیالات محاسباتی

مقدمه

امروزه در پالایشگاه های نفت و گاز و مجتمع های پتروشیمی، مدل های کامپیوتری و روش های ریاضی نقش مهمی را در طراحی تجهیزات جدید کارآمد و بهینه سازی آنها ایفا می کند. در این راستا در مهندسی واکنش ها، بررسی واکنش های غیر همگن جامد-گاز و پدیده هایی مانند انتقال حرارت، نفوذ و واکنش شیمیایی در تجهیزات فرایندی و خطوط تولید از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد.

چکیده

در این تحقیق واکنش جفت اکسایشی متان (OCM) در مقیاس دانه ای مدل سازی شده و رفتار دانه کاتالیست در راکتور بستر ثابت از دو دیدگاه آزمایشگاهی و عددی مورد بررسی قرار گرفته است. مدل سازی عددی دانه کاتالیست توسط نرم افزار FLUENT انجام شده و برای ارائه یک مدل جامع و دقیق، این نرم افزار به دو زیر برنامه متصل شده است. نقطه عطف این مدل سازی، اجرای موفق این دو زیر برنامه در نرم افزار می باشد که منجر به مزدوج قرار گرفتن واکنش و نفوذ در داخل دانه می شود. شرایط ورودی مدل منطبق بر شرایط آزمایشگاهی است. دانه کاتالیست با اندازه مش ۸-۷ در داخل راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت با قطر ۱۲ mm در نظر گرفته شده و دماهای عملیاتی ۱۰۲۳، ۱۰۴۸ و ۱۰۷۳ K و ترکیب خوراک (نسبت مولی متان به اکسیژن) ۲ اعمال شده است. کلیه آزمایشات در فشار اتمسفریک و GHSV ثابت برابر $12000 h^{-1}$ انجام گرفته است. با بررسی اثر دما بر رفتار کاتالیست در ترم های درصد تبدیل متان و گزینش پذیری و بازده C_2 ، دمای بهینه در این محدوده عملیاتی برای کاتالیست تیتانیوم

استفاده در این مدل‌سازی FLUENT & GAMBIT می‌باشد که یکی از ابزارهای CFD به شمار می‌آید. یکی از شاخه‌های دینامیک سیالات است که از روش‌ها و الگوریتم عددی برای حل مسائل جریان سیال، انتقال حرارت و پدیده‌های همراه نفوذ و واکنش شیمیایی بر اساس شبیه‌سازی کامپیوتری استفاده می‌نماید.

از آنجا که واکنش OCM برهم کنش پیچیده‌ای بین سینتیک واکنش و فرآیندهای نفوذ است، نقطه عطف این تحقیق مزدوج نمودن پدیده‌های انتقال با واکنش است. در این مطالعه، مدل‌سازی بر روی یک دانه کاتالیست متخلخل متمرکز شده و در این راستا دو زیر برنامه اختصاصی نوشته شده است که پس از حل همزمان آنها با معادلات بقا، پروفایل دما به دست آمده و رفتار دانه‌ای با محاسبه درصد تبدیل متان، گزینش پذیری و بازده محصولات C_2 در طول دانه پیش‌بینی شده است. سپس اعتبار مدل مورد ارزیابی قرار گرفت که بین نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل با داده‌های تجربی تطابق نسبتاً خوبی مشاهده شده است.

تجربی

کاتالیست

کاتالیست مورد استفاده در این تحقیق تیتانیت پروسکایت (SnBaTiO_3) می‌باشد که در آزمایشگاه به روش sol-sol آماده می‌گردد [۷]. این کاتالیست دارای فرمول عمومی (ABO_3) می‌باشد. عناصر شیمیایی در این فرمول کاتیون‌های $(A^{+m}$ و B^{+n} و $n=1, 2, 3$ و $m=4, 5$) می‌باشند. در ابتدا کاتالیست توسط آمیخته کردن مقادیر معینی از H_2O ، SnCl_2 ، TiO_2 و BaCO_3 در آب آماده می‌گردد. این دوغاب در دمای 973 تا 1073 K به مدت ۸ الی ۱۰ ساعت کلسینه و خشک می‌شود. سپس پودرهای کاتالیست به شکل قرص کروی فشرده می‌گردند. در این آزمایش، کاتالیست با اندازه ذرات ($7-8$ mesh) مورد استفاده قرار گرفته است. جدول ۱ خواص فیزیکی کاتالیست را نشان می‌دهد.

در چند دهه اخیر محققان تلاش‌های زیادی را در جهت مدل‌سازی این پدیده‌ها با استفاده از ابزارها و نرم‌افزارهای پر قدرت به منظور افزایش راندمان تجهیزات و واحدها و همچنین درک بهتر از مکانیزم‌های فیزیکی و شیمیایی فرایندها انجام داده‌اند و توسط آن توانسته‌اند روش‌های جدیدی را در جهت بهینه‌سازی فرایندها به منظور کاهش هزینه‌های اقتصادی و بهره‌وری بیشتر ارائه نمایند. در این میان طراحی و مدل‌سازی راکتورهای کاتالیستی بستر ثابت توجه بسیاری از محققان و مهندسان را در چند دهه گذشته به خود جلب کرده است [۱]. تحلیل کلی رفتار راکتورهای بستر ثابت از مقیاس میکروسینتیک (با بررسی دانه و ساختار حفره‌ای آن که پدیده‌های نفوذ و واکنش در آن رخ می‌دهد) آغاز می‌گردد و با مطالعه و تحقیق بر شکل هندسی و مشخصات بستر راکتور جایی که پدیده‌های جا به جایی و انتقال جرم و حرارت و پراکندگی رخ می‌دهد، به مقیاس ماکرو ختم می‌گردد [۲]. مهم‌ترین و اساسی‌ترین بخش چنین مدل‌سازی‌هایی، مدل‌سازی دانه کاتالیست و رفتار جریان سیال در داخل دانه می‌باشد که حکم قلب راکتور کاتالیستی بستر ثابت را دارد.

در فرایند جفت شدن اکسایشی متان هیدروکربن‌های با ارزش‌تر نظیر اتان و اتیلن حاصل می‌شود که فرایندی بسیار مهم و حائز اهمیت می‌باشد. زیرا از این محصولات می‌توان به عنوان خوراک مجتمع‌های پتروشیمی استفاده نمود. خصوصاً به دلیل این که در حال حاضر برداشت از مخازن نفتی در حال کاهش می‌باشد، دسترسی به منابع گازی به عنوان خوراک پتروشیمی به جای استفاده از محصولات بالادستی پالایشگاهی یک مزیت در صنعت پتروشیمی به شمار می‌آید [۳].

در تحقیقات گزارش شده توسط سایر محققین، واکنش OCM تحت کاتالیست‌های مختلف در مقیاس راکتوری مورد بررسی و مدل‌سازی قرار گرفته [۴-۶] و مدل‌سازی در مقیاس دانه‌ای برای واکنش OCM گزارش نشده است. لذا در این تحقیق واکنش جفت اکسایشی متان در مقیاس دانه‌ای برای دانه کاتالیست متخلخل تیتانیت پروسکایت توسط دینامیک سیال محاسباتی (CFD) مدل‌سازی شده است. نرم‌افزار مورد

جدول ۱- خواص فیزیکی دانه کاتالیست در مدل سازی

ضریب هدایت حرارتی ($W m^{-1} K^{-1}$)	ظرفیت گرمایی ($J Kg^{-1} K^{-1}$)	دانسیتة ($Kg m^{-3}$)	کاتالیست
۲/۹	۵۵۱/۵	۵۸۰۰	تیتانیوم پروسکایت

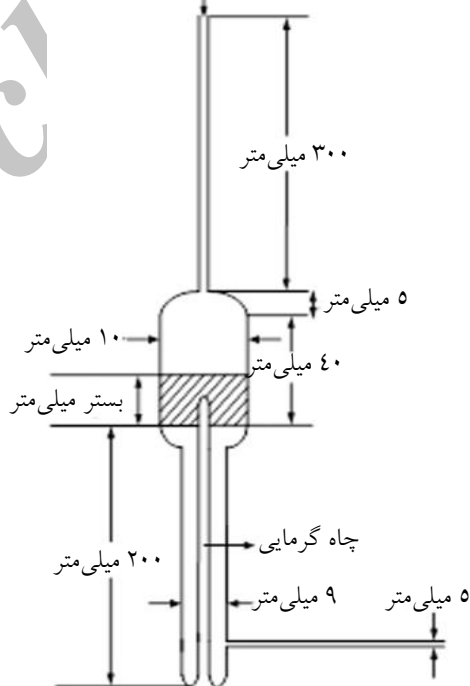
راکتور

آزمایشات کاتالیستی با استفاده از راکتور لوله‌ای بستر ثابت انجام شده و به علت دمای بالای واکنش، جنس راکتور از کوارتز انتخاب شده است. راکتور کاتالیستی در کوره الکتریکی مجهز به کنترل کننده دما قرار گرفته و درجه حرارت توسط یک ترموکوپل k-type که در محل چاه گرمایی^۱ قرار می‌گیرد، اندازه‌گیری شده است. جزئیات راکتور مورد استفاده در شکل ۱ دیده می‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود، راکتور به کار رفته یک راکتور دیفرانسیلی با قطر خارجی ۱۲ mm و قطر داخلی ۱۰ mm می‌باشد که چاه گرمایی به قطر ۴ mm در وسط آن قرار دارد.

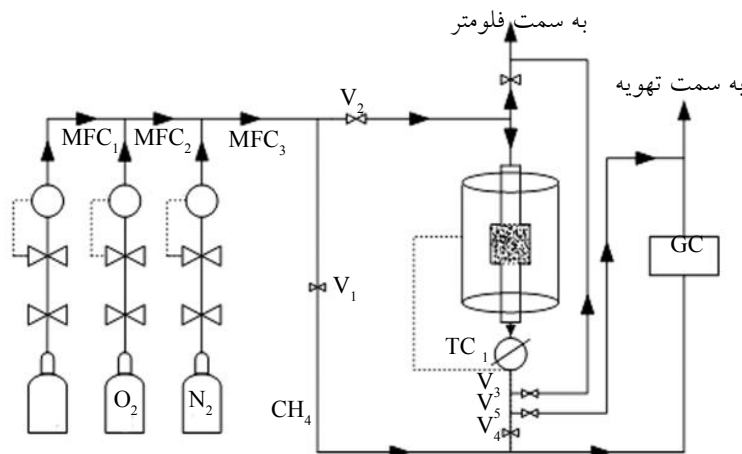
دستگاه کاتالیست

برای تبدیل مستقیم متان به اتیلن یک مجموعه سخت افزاری موسوم به کاتالیست جهت بررسی عملکرد کاتالیست در دماهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته

است [۸]. این دستگاه شامل مخازن گازهای خوراک، دستگاه کروماتوگرافی گازی on-line، کنترل کننده‌های جرمی جریان (MFC) مربوط به گازهای خوراک (N_2, O_2 و CH_4)، فشار سنج‌های گاز ورودی و گازهای خروجی، کنترل کننده‌های دمای راکتور، دمای گاز ورودی و گاز خروجی در شیرهای ورودی و خروجی می‌باشد. خوراک ورودی به راکتور، مخلوط گاز متان با خلوص ۹۹٫۹۹۵٪، نیتروژن با خلوص ۹۹٫۹۹٪ و اکسیژن با خلوص ۹۹٫۹۹٪ می‌باشد. از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده می‌شود. گاز حامل که باید از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد، نقش کاهش دهنده فشار جزئی هیدروکربن‌ها را دارد. از این گاز به عنوان رقیق کننده نیز استفاده می‌شود تا میزان حرارتی که در فرایند OCM تولید می‌شود را کنترل نمود زیرا فرایند باید در حالت دما ثابت انجام شود. شکل ۲ شمای کاتالیست مورد استفاده در آزمایش را نشان می‌دهد.



شکل ۱- مشخصات راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت مورد استفاده در آزمون‌های کاتالیستی



- V_1 : مسیر آنالیز مستقیم مخلوط جریان گازهای خوراک به سمت GC
- V_2 : مسیر جریان خوراک به سمت راکتور یا فلومتر صابونی
- V_3 : مسیر جریان محصول به سمت فلومتر صابونی
- V_4 : مسیر جریان محصول به سمت GC
- V_5 : خروج مستقیم جریان محصول
- TC_1 : کنترل کننده دمای کوره
- MFC_1 : کنترل کننده جریان متان
- MFC_2 : کنترل کننده جریان اکسیژن
- MFC_3 : کنترل کننده جریان نیتروژن

شکل ۲- شماتیک کاتالست مورد استفاده در آزمون‌های کاتالستی

اتمسفری صورت می‌گیرد و محصولات اصلی عبارتند از: H_2O ، CO_2 و C_2H_4 ، C_2H_6 ، CO . داده‌های خروجی و مورد بررسی در این روش آزمایشگاهی عبارتند از: درصد تبدیل متان، گزینش پذیری و راندمان محصولات.

نتایج به دست آمده از آزمایش در سه دمای 1023 ، 1048 و 1073 K، $GHSV = 12000 \text{ h}^{-1}$ و نسبت ثابت متان به اکسیژن ۲ و اندازه ذرات کاتالیست ۷-۸ mesh در جداول ۲ تا ۴ نشان داده شده است. لازم به ذکر است در هر دما تعداد چهار آزمون پیاپی، جهت اطمینان از پایداری رفتار کاتالیست، انجام شده است.

روش انجام کار آزمایشگاهی

مرحله اول آماده‌سازی راکتور است. بدین منظور مقداری خرده کوارتز داخل راکتور می‌ریزیم تا به ابتدای بستر راکتور برسد. سپس مقدار یک گرم برای آزمون‌های کاتالیزوری در مقیاس آزمایشگاهی کلسینه و آماده شده داخل راکتور می‌ریزیم. مخلوط گاز خوراک متان، اکسیژن و نیتروژن با خلوص ۹۹٫۹۹٪ می‌باشد. پس از چندی که دمای راکتور در درجه حرارت مورد نظر ثابت ماند، خوراک با دبی معین و با نسبت معینی از متان به اکسیژن به داخل راکتور پر شده از کاتالیست، فرستاده می‌شود. واکنش OCM تحت فشار

جدول ۲- شرایط عملیاتی فرایند $T=1023 \text{ K}$ ، $CH_4/O_2 = 2$ ، $Q = 208 \text{ ml/min}$

بازده	گزینش‌پذیری	درصد تبدیل	O_2 (%)	CH_4 (%)	شماره آزمایش
۱۰/۹۵	۳۴/۵۵	۳۱/۶۹	۱۹/۳۷	۳۹/۳۴	آزمایش ۱
۹/۰۱	۳۰/۳۵	۲۹/۶۷	۱۹/۳۷	۳۹/۳۴	آزمایش ۲
۹/۲۶	۲۹/۵۰	۳۱/۳۸	۱۹/۳۷	۳۹/۳۴	آزمایش ۳
۸/۸۰	۲۷/۷۷	۳۱/۶۹	۱۹/۳۷	۳۹/۳۴	آزمایش ۴

جدول ۳- شرایط عملیاتی فرایند $T=1048 \text{ K}$ ، $CH_4/O_2 = 2$ ، $Q = 208 \text{ ml/min}$

بازده	گزینش‌پذیری	درصد تبدیل	O_2 (%)	CH_4 (%)	شماره آزمایش
۱۳/۳۶	۳۸/۸۲	۳۴/۴۱	۱۸/۷۳	۳۹/۶۵	آزمایش ۱
۱۳/۱۶	۳۷/۲۲	۳۵/۳۶	۱۸/۷۳	۳۹/۶۵	آزمایش ۲
۱۱/۴۹	۳۴/۰۶	۳۳/۷۴	۱۸/۷۳	۳۹/۶۵	آزمایش ۳
۱۰/۶۰	۳۲/۵۰	۳۲/۶۱	۱۸/۷۳	۳۹/۶۵	آزمایش ۴

جدول ۴- شرایط عملیاتی فرایند $Q = 208 \text{ ml/min}$, $CH_4/O_2 = 2$, $T = 1048 \text{ K}$

بازده	گزینش پذیری	درصد تبدیل	(%) O_2	CH_4 (%)	شماره آزمایش
۱۳/۰۵	۳۸/۲۱	۳۴/۱۴	۱۸/۴۴	۳۹/۱۷	آزمایش ۱
۱۱/۵۹	۳۴/۴۱	۳۳/۶۹	۱۸/۴۴	۳۹/۱۷	آزمایش ۲
۱۰/۶۱	۳۱/۶۴	۳۳/۵۳	۱۸/۴۴	۳۹/۱۷	آزمایش ۳
۹/۹۲	۲۹/۸۲	۳۳/۲۸	۱۸/۴۴	۳۹/۱۷	آزمایش ۴

نواحی ۱ و ۲ هر کدام دارای ۳۶۶ المان، ناحیه ۳ دارای ۲۰۲۲۶ المان و ناحیه ۴ دارای ۷۰۷۰ المان می‌باشند که مش‌بندی همه نواحی از نوع Tri pave می‌باشد. بنابراین مجموع المان‌های دامنه محاسباتی، ۲۸۳۶۸ المان است. پارامترهای مهم و مورد نیاز جهت ادامه کار در جدول ۵ ارائه شده است.

معادلات حاکم

در روش CFD، ابتدا معادلات حاکم بر جریان سیال (معادلات ناویر استوکس، انرژی و واکنش) به صورت معادلات دیفرانسیل پاره‌ای که بیان‌گر قوانین اصل بقاء جرم، مومنتوم و انرژی هستند، به دست می‌آیند. سپس این معادلات، به مجموعه‌ای از معادلات جبری تبدیل شده و برای تعیین میدان جریان در نقاط گسسته دامنه محاسباتی، به صورت عددی حل می‌شوند [۳].

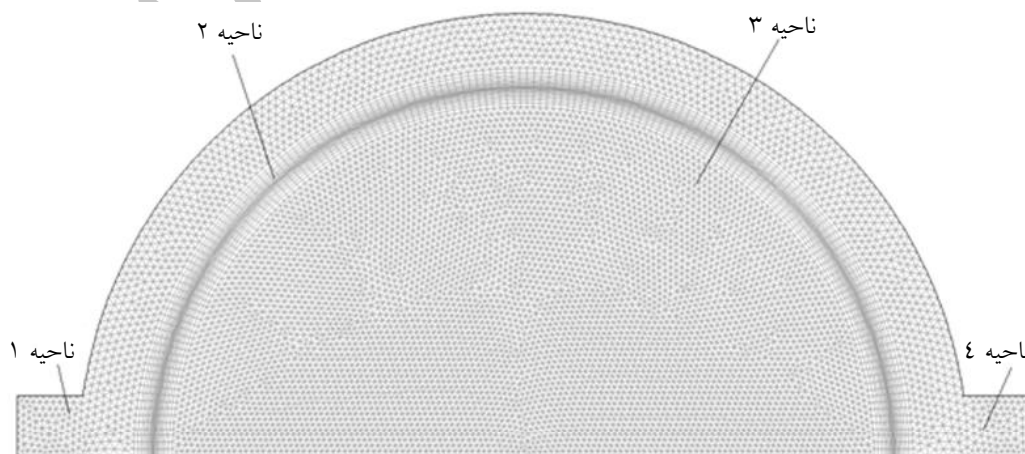
معادلات حاکم در حل مدل دانه کاتالیست، شامل معادلات پیوستگی و معادلات انرژی برای تمامی اجزای سازنده می‌باشد.

مدل‌سازی

ساختار هندسی

اولین قدم در مدل‌سازی، ساختن شکل هندسی آن در نرم‌افزار GAMBIT می‌باشد. این ساختار هندسی که با لحاظ کردن ابعاد دقیق دانه و فیلم گازی دور دانه همراه است، به صورت یک فضای محاسباتی با مش‌بندی مناسب دامنه محاسباتی در نرم‌افزار پیش پردازنده آماده می‌گردد. پس از آن وارد نرم‌افزار FLUENT شده و به کمک حل کننده به روش حجم محدود، مدل‌سازی دانه به مرحله اجرا در می‌آید.

در مدل‌سازی به دلیل تقارن دانه، نصف دانه کروی مطابق شکل ۳ در نظر گرفته شده است. پس از ساختن نیمه بالایی دانه و در نظر گرفتن حالت تقارن در بخش مش‌بندی، دانه به چهار ناحیه مختلف جهت مش‌بندی تقسیم شده و نوع مش مطلوب برای هر ناحیه، در بخش مش‌بندی انتخاب شده است [۹]. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود،



شکل ۳- ساختار هندسی متقارن دانه مش‌بندی شده در محیط GAMBIT

جدول ۵- پارامترها و داده‌های مورد نیاز برای مدل‌سازی دانه کاتالیست

مقدار	خواص و مشخصات
$2/88 \times 10^{-5}$	ضریب نفوذ ($m^2 s^{-1}$)
۲	ترکیب خوراک (CH_4/O_2)
$5/67 \times 10^{-1}$	دبی جرمی ورودی ($Kg s^{-1}$)
۱	فشار عملیاتی (atm)
۱۰۲۳، ۱۰۴۸، ۱۰۷۳	دماهای عملیاتی (K)
۷-۸	اندازه دانه کاتالیست (mesh)
۰/۱۶۶	قطر مجرای داخلی ورودی گاز (mm)
۰/۱	ضخامت فیلم گازی اطراف دانه (mm)
۰/۵	تخلخل

حرارت دانه کاتالیست می‌باشد.

برای لحاظ نمودن ترم واکنش، ترم دوم رابطه ۱، زیر برنامه‌ای UDF^۱، مبتنی بر سینتیک واکنش OCM نوشته شده و از مدل واکنش ۱۰ مرحله‌ای استنچ و همکارانش استفاده شده [۱۰] و معادلات و پارامترهای سینتیکی این مدل [۱۱] با معادلات فوق مزدوج شده است. لازم به ذکر است که مدل سینتیکی استنچ، مدلی جامع از واکنش‌های OCM است و در تحقیقاتی که بر روی مدل‌های سینتیکی مختلف در فرایند OCM توسط روش‌های آزمایشگاهی انجام شده این مدل کمترین درجه انحراف نسبی میانگین مطلق آ (AARD) را نسبت به مدل‌های سینتیکی دیگر دارد [۱۱]. این کد در محیط زبان برنامه نویسی visual studio C++ توسط Define_VR_Rate Macro نوشته شد و اجرای آن در نرم‌افزار FLUENT به عنوان ترم واکنش از مدل سینتیکی انتخابی، نقطه عطفی در مدل‌سازی دانه کاتالیست به شمار می‌آید.

شبیه‌سازی اولیه جریان در لوله حلقوی

پیش از مدل‌سازی دانه کاتالیست، یک سری شبیه‌سازی اولیه جریان هوا در حالت بدون واکنش در داخل یک لوله کوچک (با مقیاس مشابه با دانه کاتالیست) در شرایط عملیاتی متفاوت انجام شده است. این شبیه‌سازی به منظور

مکانیزم‌های نفوذ و واکنش توسط حل معادلات پیوستگی و انرژی در داخل دانه مورد بررسی قرار می‌گیرند. این معادلات عبارتند از:

معادله پیوستگی (شامل نفوذ و واکنش در داخل دانه):

$$\rho_f \frac{D_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d(C_j/\rho_f)}{d\xi} \right) + R_j^c = 0 \quad (1)$$

معادله انرژی (موازنه آنتالپی، شامل نفوذ حرارت به همراه ترم تولید حرارت در داخل دانه):

$$\frac{\lambda_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dT_p}{d\xi} \right) + \rho_s \sum_{j=1}^N R_j^c (-\Delta_j H_j) = 0 \quad (2)$$

T_p دمای محلی در موقعیت ξ داخل دانه کاتالیست و R_j^c سرعت خالص تولید کاتالیستی جزء j در واحد حجم کاتالیست می‌باشد. ترم دوم معادله ۲ تولید حرارت ناشی از واکنش می‌باشد. از آن جا که واکنش OCM به شدت گرم‌مازاست، لذا احتساب این ترم حایز اهمیت است.

به دلیل تقارن دانه، شرط مرزی در مرکز دانه ($\xi=0$) عبارتست از:

$$\text{at } \xi=0 ; d \left(\frac{C_{j,S}}{\rho_f} \right) = 0, \frac{dT_p}{d\xi} = 0 \quad (3)$$

و شرط مرزی حرارتی در سطح خارجی دانه ($\xi = \frac{d_p}{2}$)، انتقال حرارت جا به جایی در نظر گرفته شده و فرض می‌شود غلظت مولی هر جزء برابر غلظت مولی آن جزء در سطح خارجی دانه می‌باشد:

$$\text{at } \xi = \frac{d_p}{2} ; C_{j,S} = C_j, -\lambda_e \frac{dT_p}{d\xi} = h_f (T_s - T) \quad (4)$$

h_f ضریب انتقال حرارت سیال - دانه و T_s متوسط درجه

1. User Defined Function

2- Average Absolute Relative Deviation

به صورت یکنواخت وارد می‌شود. فرضیات شبیه‌سازی عبارتند از: جریان هوا هیچ گونه انتقال حرارتی با دیواره انجام نمی‌دهد. شرایط به صورت آدیاباتیک در طول لوله فرض می‌شود. سیال به صورت گاز ایده آل در نظر گرفته می‌شود. همان گونه که مشاهده می‌شود و مورد انتظار است، زمانی که پروفایل سرعت توسعه می‌یابد، در مرکز لوله سرعت ماکزیمم می‌باشد و با فاصله گرفتن از مرکز لوله و نزدیک شدن به دیواره سرعت کاهش می‌یابد که نتیجه آن به دست آمدن یک شکل سهمی کلاسیک مطابق شکل ۵ می‌باشد. شکل ۶ توسعه یافتگی پروفایل سرعت جریان در طول لوله را نشان می‌دهد.

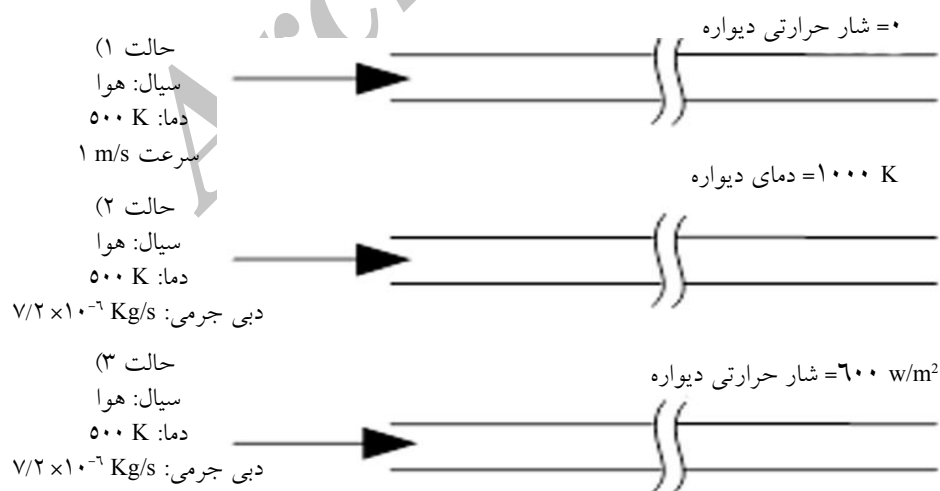
حالت دوم: بررسی اعداد ناسلت در حالت دمای ثابت دیواره

در این حالت، دمای دیواره ثابت و برابر 1000 K در نظر گرفته شده و مشابه حالت اول پروفایل سرعت و دما به صورت تخت وارد می‌شوند. همچنین دانسیته سیال به صورت گاز ایده آل فرض شده و به دلیل این که دمای دیواره بیشتر از دمای ورودی سیال است، انرژی از سمت دیواره به سمت گاز جریان می‌یابد. برخی از نتایج این شبیه‌سازی در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است.

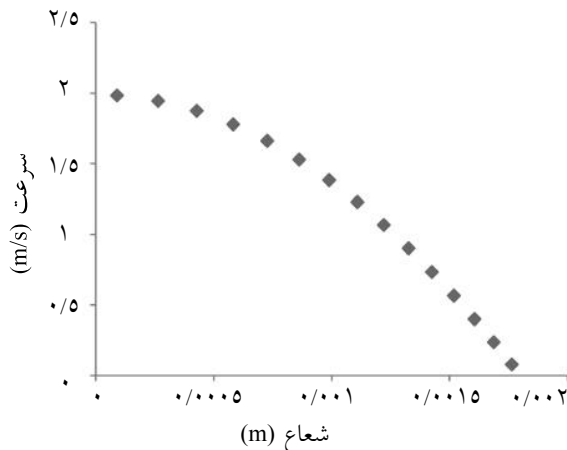
اعتبار بخشیدن به نرم‌افزار FLUENT version 6.3 [۱۲] و همچنین اطمینان یافتن از درستی حل معادلات CFD در مقیاسی مشابه مقیاس دانه کاتالیست انجام شد است که ایده انجام آن از تحقیقات مشابه برای واکنش احتراق پروپان [۹]، گرفته شده است. در شبیه‌سازی بدون واکنش به دلیل نبود گرادیان‌های غلظت، پدیده نفوذ مطرح نمی‌شود. از آنجایی که جریان توده گاز در نتیجه گرادیان‌های فشار غالب است، از جدا سازی اجزای سازنده به دلیل گرادیان‌های حرارتی صرف نظر شده است. این شبیه‌سازی در سه حالت آدیاباتیک (با بررسی پروفایل جریان در حال توسعه)، دمای ثابت دیواره و شار ثابت دیواره (با بررسی پروفایل دمایی و درستی عدد ناسلت) در طول لوله انجام شده است. شکل ۴ شرایط عملیاتی جریان را در سه حالت مختلف نشان می‌دهد. لوله به صورت دو بعدی *axymetric* در نظر گرفته شده است. شرایط مرزی ورودی جریان هوا برای حالت اول *velocity inlet* و برای حالت دوم و سوم *mass flow inlet* در نظر گرفته شده، همچنین شرایط خروجی *flow inlet* و دیواره برای تمامی حالات به ترتیب *flow out* و *wall* فرض شده است.

حالت اول: بررسی پروفایل جریان

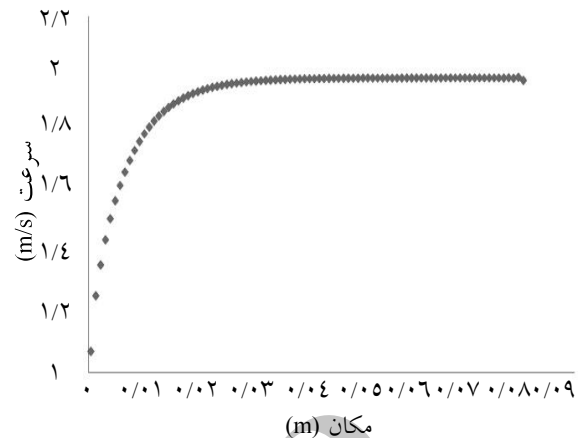
در این شبیه‌سازی در ابتدای لوله، پروفایل دما و سرعت



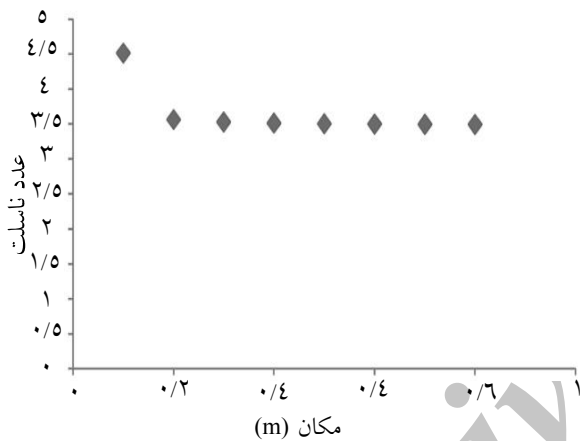
شکل ۴- جریان گاز در یک لوله (قطر لوله ۶ mm و طول لوله ۹۰ mm)، (۱) بررسی پروفایل سرعت؛ (۲) بررسی عدد Nu در دمای دیواره ثابت؛ (۳) بررسی عدد Nu در فلاکس حرارتی ثابت



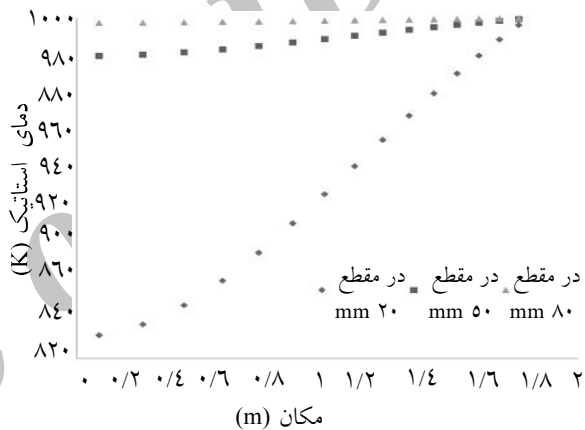
شکل ۶- پروفایل جریان در حال توسعه در حالت آدیاباتیک



شکل ۵- پروفایل سرعت در طول دانه از ورودی تا ناحیه توسعه یافتگی



شکل ۸- مقادیر Nu در طول لوله در حالت دما ثابت



شکل ۷- پروفایل دمای شعاعی در سه فاصله متفاوت از ابتدای لوله در حالت دما ثابت

سپس مقدار h با استفاده از رابطه زیر در فاصله مورد نظر محاسبه شده است:

$$h = \frac{Q}{A(T_s - T_b)} \quad (5)$$

در این رابطه A سطح جانبی لوله در هر یک از فواصل 10 mm و T_b دمای توده گاز می‌باشد که به صورت دمای میانگین سیال در هر فاصله تعریف می‌شود.

$$T_b = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (6)$$

سپس عدد Nu از رابطه زیر به دست آمده است:

$$Nu = \frac{D_T h}{k_f} \quad (7)$$

همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده، عدد ناسلت در طول لوله به مقدار $3/49$ می‌رسد که به مقدار $Nu = 3/66$ برای جریان سیال آرام توسعه یافته لوله در حالت دما ثابت دیواره نزدیک می‌باشد. شکل ۷ پروفایل دمای شعاعی را در سه فاصله متفاوت از ابتدای لوله نشان می‌دهد.

همان طور که انتظار داریم T دمای گاز در طول لوله افزایش می‌یابد. همچنین دما در جهت شعاعی تغییر می‌کند. با استفاده از داده‌های مربوط به این شبیه‌سازی مقادیر محلی Nu در فواصل مختلف در طول لوله محاسبه شده است. ابتدا فرضیات مدل و شرایط ورودی را در نرم افزار FLUENT وارد کرده و سپس به کمک این شرایط و فرضیات، دماهای میانگین وزنی سیال از ابتدا تا انتهای لوله و در فواصل 10 mm به دست آمده است. به کمک دماهای به دست آمده از نرم‌افزار، عدد Nu در طول لوله طبق مراحل زیر محاسبه شده است:

ابتدا مقدار حرارت انتقال یافته در فواصل 10 mm از لوله به کمک رابطه تعیین می‌شود. در این رابطه T_s دمای میانگین دیواره و T_1 دمای میانگین سیال در موقعیت ۱ و T_2 دمای میانگین در موقعیت ۲ (به فاصله 10 mm از موقعیت ۱) می‌باشد.

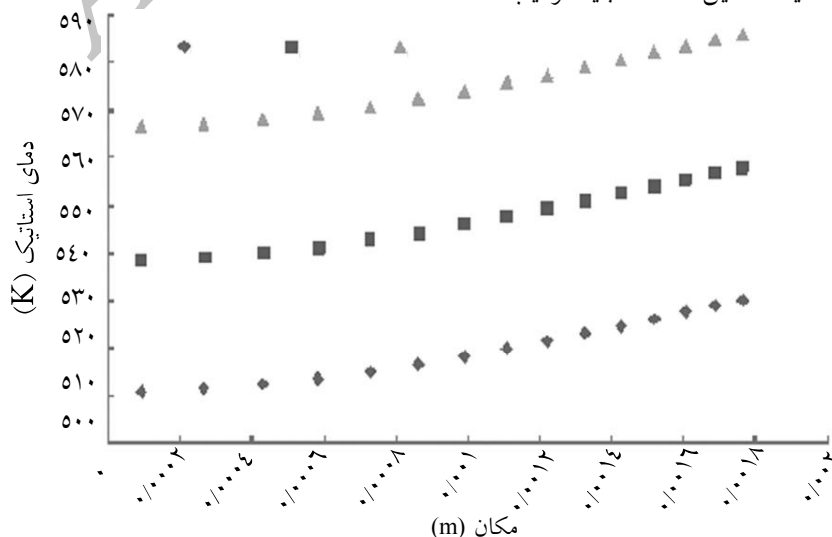
اجزا در نرم افزار CFD به صورت بسیار رقیق وارد گردد، زیرا واکنش در حجم بسیار کوچک دانه کاتالیست انجام می شود و این مقدار فضای کوچک کاتالیست توانایی تبدیل کردن مقدار کمی از واکنش دهنده ها را با توجه به سطح فعال خود دارد. این دستاورد نتایج آخرین تحقیقات در این زمینه می باشد [۱۳] که در این مدل سازی اعمال شده و نتایج مطلوبی نیز حاصل شده است.

نتایج و بحث اعتبار مدل

اعتبار مدل دانه کاتالیست توسط مقایسه با داده های تجربی مورد ارزیابی قرار گرفته شده است. همان گونه که در شکل ۱۱ مشاهده می شود داده های حاصل از مدل در شرایط عملیاتی مختلف تطابق نسبتاً خوبی (با خطای حدود ۱۴٪) با نتایج تجربی دارد. نتایج تجربی ارایه شده در این منحنی ها متوسط ۴ آزمون پیاپی گزارش شده در جداول ۲ تا ۴ می باشد.

این ارزیابی براساس پارامترهای درصد تبدیل متان (منحنی ۱۱-الف)، گزینش پذیری محصولات C_2 (منحنی ۱۱-ب) و بازده C_2 (منحنی ۱۱-ج) که حاصل ضرب درصد تبدیل در گزینش پذیری می باشد، انجام شده است.

این مقدار خطا را می توان ناشی از این واقعیت دانست که رسیدن به رفتار دانه ای کاتالیست در راکتور کاتالیستی بستر ثابت دشوار می باشد.



شکل ۹- پروفایل دمای شعاعی در سه فاصله متفاوت از ابتدای لوله در حالت شار ثابت

حالت سوم: بررسی عدد ناسلت در حالت شار حرارتی ثابت دیواره در حالت سوم نیز تمامی فرضیات و همچنین محاسبه Nu مشابه حالات قبل می باشد که نتایج آن در شکل های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. با این تفاوت که در جریان سیال آرام توسعه یافته در حالت شار حرارتی ثابت دیواره، عدد Nu برابر مقدار $4/36$ می باشد. با توجه به شکل ۱۰ و محاسبات، عدد Nu به مقدار $4/18$ می رسد که به مقدار $4/36$ نزدیک می باشد.

مدل در مقیاس دانه ای

پس از شبیه سازی اولیه بدون واکنش و اطمینان از صحت داده ها، دانه کاتالیسی توأم با واکنش مدل سازی شده است. شرایط ورودی مدل در نرم افزار FLUENT منطبق بر شرایط آزمایشگاهی در سه دمای $1023 K$ ، $1048 K$ و $1073 K$ ، $GHSV = 12000 h^{-1}$ ، نسبت متان به اکسیژن ثابت ۲ و اندازه کاتالیست $7-8$ mesh در نظر گرفته شده و برای حل معادلات اجزا، مدل انتقالی laminar finite rate انتخاب شده است. همچنین شرایط مرزی در ورودی mass flow inlet در خروجی pressure outlet و در دیواره wall تعریف شده است. داخل محیط متخلخل دانه به صورت fluid با شرایط متخلخل توأم با واکنش فرض شده است. شایان ذکر است که تمامی شرایط آزمایشگاهی غیر از ترکیب اجزای واکنش دهنده، منطبق بر شرایط ورودی مدل دانه کاتالیست در نرم افزار می باشد. نکته مهم در چنین مدل سازی هایی (مدل سازی های مقیاس کوچک مانند دانه کاتالیست) این است که باید ترکیب

همچنین به دلیل فضای کوچک دانه، فرض شرایط بسیار رقیق اجزای واکنش دهنده در مدل می‌تواند منجر به فاصله گرفتن از شرایط آزمایشگاه شود. یکی دیگر از منابع خطا استفاده از مدل سینتیکی استنچ می‌باشد که برای کاتالیست $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ارائه شده در حالی که نتایج آزمایشگاهی بر اساس کاتالیست تیتانیت پروسکایت است.

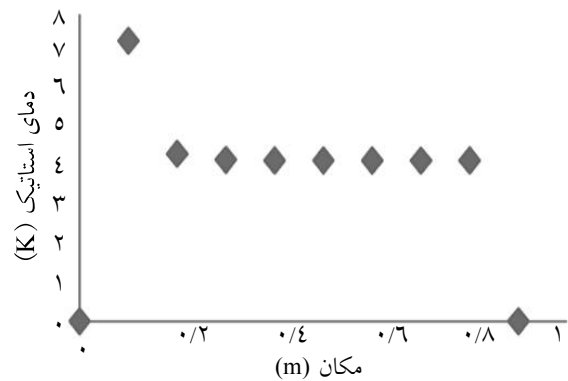
پروفایل و کانتور درجه حرارت

پروفایل دما و کانتور آن به ترتیب در شکل‌های ۱۲-الف و ب نشان داده شده‌اند. از آن جا که واکنش OCM به شدت گرمازا است، لذا حرارت ناشی از واکنش، منجر به افزایش درجه حرارت در بستر کاتالیست می‌شود که این مطلب در شکل ۱۲-الف قابل مشاهده است. لازم به ذکر است که به دلیل غلظت کم واکنش دهنده‌ها، تغییرات دمایی بسیار جزئی (کمتر از ۲ K) در داخل دامنه محاسباتی قابل انتظار می‌باشد. با این وجود، پیش‌بینی پروفایل درجه حرارت در این دامنه بسیار ضروری است.

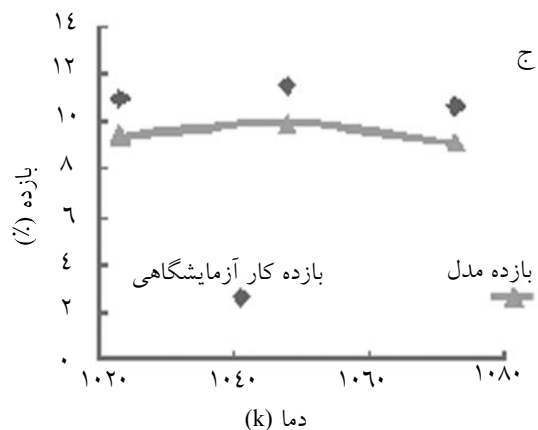
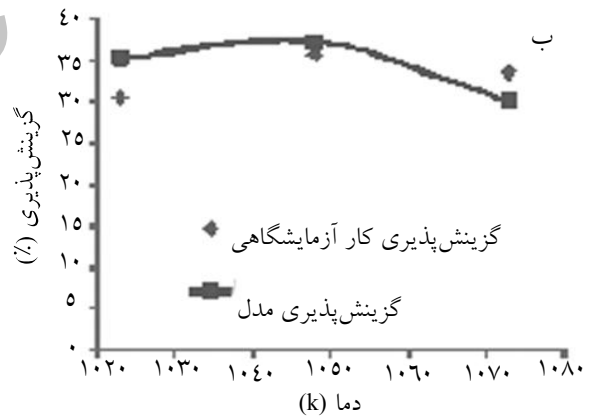
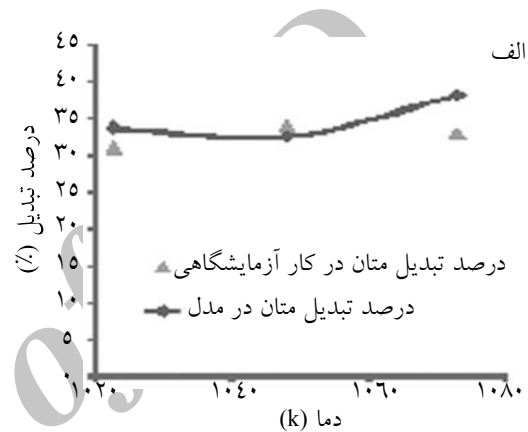
همان‌طور که انتظار می‌رود در مقطع ورودی (۰/۷ mm) گاز کمترین دما را دارد و با پیشروی به سمت سطح دانه، به دلیل شروع شدن واکنش‌های اکسیداسیون، دمای سطح دانه تا ۱۰۵۰ K افزایش می‌یابد و با کمی گذر از سطح دانه به بیشترین مقدار خود می‌رسد.

علاوه بر بالا بودن غلظت واکنش دهنده‌ها و افزایش دما در نتیجه واکنش‌های گرمازا (اکسیداسیون)، انتظار بالاترین سرعت مصرف واکنش دهنده‌ها و به تبع آن بالاترین دما را در محدوده (۰/۳- الی ۰/۵ mm) خواهیم داشت. سپس با پیشروی بیشتر به سمت پایین دست دانه و شروع شدن واکنش‌های گرماگیر، کاهش دما را در طول دانه خواهیم داشت و در انتها در بخش فیلم گازی پایین دست دانه به دلیل انتقال حرارت گاز با دیواره که دما ثابت فرض شده بود، کاهش هر چه بیشتر دما را شاهد خواهیم بود.

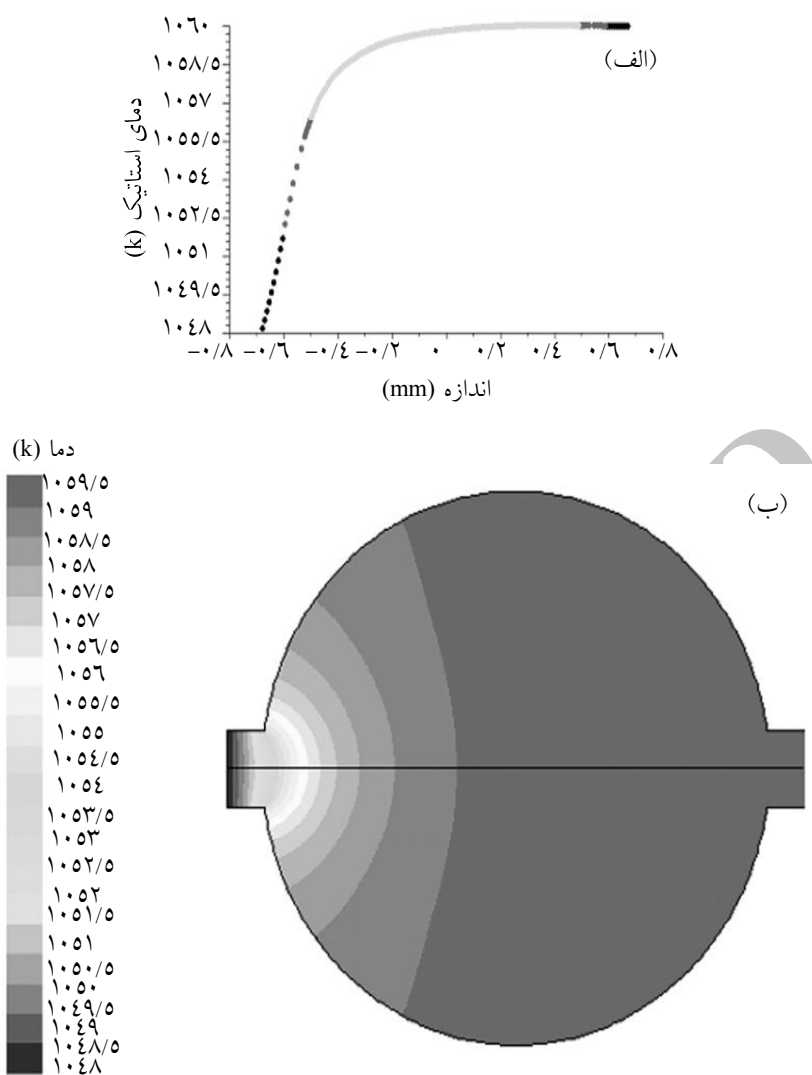
نتایج مدل‌سازی درجه حرارت در مقیاس دانه‌ای (منحنی ۱۲-الف) نشان می‌دهد که واکنش‌های گرمازا قبل از واکنش‌های گرماگیر در داخل دانه کاتالیستی اتفاق می‌افتد که این نتیجه گیری مشابه نتایج تحقیقات انجام شده در مقیاس راکتوری [۶] می‌باشد.



شکل-۱۰ مقادیر Nu در طول لوله در حالت شار ثابت



شکل ۱۱- مقایسه نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی الف) درصد تبدیل متان، ب) گزینش پذیری C_2 و ج) بازده C_2



شکل ۱۲- الف) پروفایل دما و کانتور درجه حرارت (ب) در دامنه محاسباتی دانه کاتالیست

متوالی فاز گاز که به نفع راندمان و گزینش پذیری عمل می‌کنند، پیشرفت کرده و باعث به وجود آمدن یک ماکزیمم در این منحنی‌ها می‌شود. در دماهای بالاتر از دمای بهینه، واکنش‌های اکسیداسیون غالب شده و باعث پایین آمدن گزینش پذیری می‌گردد که در نتیجه آن راندمان نیز کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

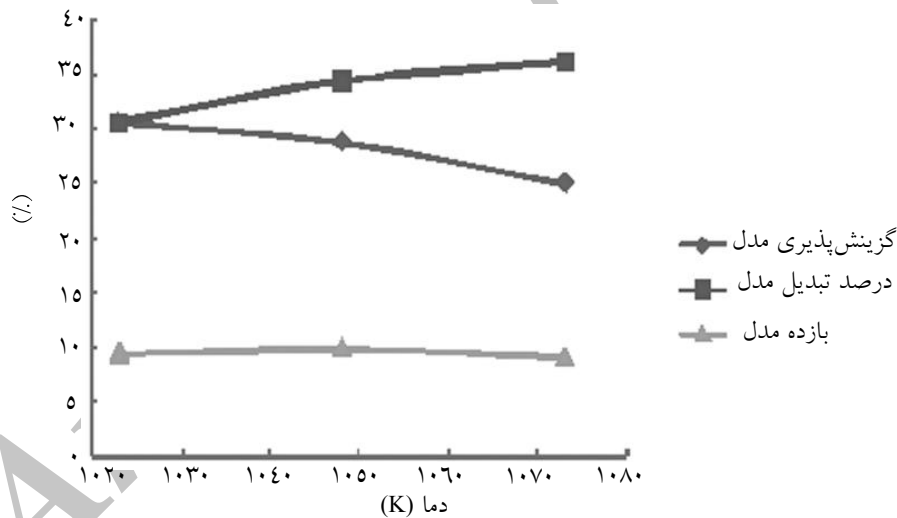
در این تحقیق، واکنش OCM در شرایط پایدار در مقیاس دانه‌ای با حل مزدوج واکنش و انرژی، مدل‌سازی عددی شد و رفتار دانه‌ای کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌سازی در مقیاس دانه‌ای بر لحاظ نمودن جزئیات

تأثیر درجه حرارت بر رفتار کاتالیستی

تأثیر درجه حرارت بر روی درصد تبدیل متان، گزینش پذیری و بازده محصولات C_2 در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش درجه حرارت باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در درصد تبدیل متان می‌شود، در حالی که تأثیر آن بر روی گزینش پذیری به این شدت نیست. همان طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، در محدوده دمایی ۱۰۷۳-۱۰۲۳ K دمای بهینه برای دانه کاتالیست تیتانیت پروسکایت برابر ۱۰۴۸ K پیشنهاد می‌شود. با افزایش دما تا حدود ۱۰۴۸ K گزینش پذیری و راندمان محصولات C_2 افزایش می‌یابند. این گونه به نظر می‌رسد که در دمای بالای ۱۰۲۳ K بعضی از واکنش‌های

گرمای اکسیداسیون می‌باشد.
 - دمای بهینه برای کاتالیست تیتانیت پروسکایت 1048 K پیشنهاد شد. در این دما فرایند OCM در داخل دانه حداکثر بازدهی محصولات را نشان می‌دهد.
 - نتایج مدل‌سازی در فرایند OCM نشان داد که واکنش‌های گرمازا قبل از واکنش‌های گرماگیر اتفاق می‌افتند.
 - نتایج به دست آمده تأییدی مجدد بر این دستاورد است که در مقیاس‌های خیلی کوچک نظیر دانه متخلخل کاتالیستی می‌باید از فرض خوراک بسیار رقیق استفاده نمود.
 این نتیجه‌گیری‌ها می‌تواند راه‌کاری را برای طراحی یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت در شرایط بهینه عملیاتی فراهم نماید. به بیانی دیگر با مطالعات بیشتر بر روی مدل‌سازی دانه و توسعه آن، می‌توان زمینه لازم را برای طراحی یک راکتور کاتالیستی و کنترل آن در شرایط بهینه فراهم آورد.

شیمی واکنش در ترم‌های سرعت واکنش و تولید انرژی تمرکز داشته است. از نتایج بسیار مهم این مدل‌سازی تعیین دمای بهینه در دانه کاتالیست متخلخل می‌باشد. مهم‌ترین نتایج این تحقیق عبارتند از:
 - مقادیر پیش‌بینی شده برای درصد تبدیل متان، گزینش‌پذیری و بازده C_2 تطابق نسبتاً خوبی با داده‌های تجربی دارد.
 - حل همزمان معادلات جرم و انرژی و اجرای دو زیر برنامه در پیش‌بینی رفتار کاتالیست در واکنش OCM در حالت پایدار موفق بوده و نتایج می‌تواند به فهم هرچه بیشتر برهم‌کنش‌های پیچیده پدیده‌های انتقال و واکنش در فرایند OCM کمک کند.
 - تغییرات درجه حرارت کمتر از 2 K در این شرایط عملیاتی پیش‌بینی شده که ناشی از انجام واکنش‌های



شکل ۱۳- تأثیر درجه حرارت بر درصد تبدیل متان، گزینش‌پذیری و بازده C_2 در $CH_4/O_2=2$ و $GHSV=2$

علائم و نشانه‌ها
 m : جرم (g)
 N : تعداد کل اجزاء واکنشی
 Nu : عدد بی بعد ناسلت
 Q : شارحرارتی (W)
 R_f : سرعت تولید جزء f جز در داخل دانه کاتالیست (kmol/kg cat s)
 T : درجه حرارت (K)
 ξ : مختصات شعاعی دانه کاتالیست (m)
 ρ : دانسیته (kg/m^3)
 λ_{es} : ضریب هدایت حرارتی (W/m K)

علائم و نشانه‌ها
 A : مساحت جانبی (m^2)
 C_p : ظرفیت گرمایی در فشار ثابت ($J/kg s$)
 $CS(C_{s,f})$: غلظت جزء f در داخل دانه کاتالیست ($kmol/m^3$)
 De : ضریب نفوذ موثر جزء f در داخل دانه کاتالیست (m^2/s)
 D_T : قطر هیدرولیکی (m)
 d : قطر دانه (m)
 h : ضریب هدایت حرارتی (W/m^2K)
 ΔH_f : گرمای تشکیل f امین واکنش (J/mol)

زیر نویس ها	f: سیال
1: مقطع ورودی	p: دانه
2: مقطع خروجی	s: جامد (کاتالیست)
b: توده گاز	z: جزء واکنشی

منابع

- [1] Elnashaie S.S.E.H., and Elshini S.S., "Modeling Simulation and optimization of Industrial Fixed bed Catalytic Reactors", Gordon & Breach Publishers, 1993.
- [2] Andriago P., Bagatin R., and Pagani G., "Fixed bed reactors, Catalysis Today", Vol. 52, pp. 197-221, 1999.
- [3] Blazek J., *Computational fluid dynamics: Principles and application*, Amsterdam; New York: Elsevier, 2001.
- [4] Hoebnik J. M. B. J., Couwenberg P. M., and Marin G. B., "Fixed bed reactor design for gas phase change reactions catalysed by solids: The oxidative coupling of methane", Chem. Eng. Sci. Vol. 49, 5453-5463, 1994.
- [5] Yaghobi N., and Ghoreishy M.H. R., "Oxidative coupling of methane in a fixed bed reactor over perovskite catalyst: A simulation study using experimental kinetic model", Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 17, pp. 8-16, 2008.
- [6] Yaghobi N., and Ghoreishy M.H. R., "Modeling the oxidative coupling of methane: Heterogeneous chemistry coupled with 3D flow field simulation", Natural Gas Chemistry, Vol. 18, pp. 39-44, 2009.
- [7] Yaghobi N., Mirzadeh H., and Bagherzadeh E., "Conversion process of natural gas to ethylene", 3rd Iran petrochemical Forum, pp. 245-256, 2001.
- [8] یعقوبی، نکیسا، میرزاده، حمید، اسلامی منش، وحید، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران. ساخت کاتالیست آزمایش تعیین پارامترهای کارایی کاتالیست های فرایند جفت شدن اکسایشی متان، ثبت اختراع ۱۴۶۵۹، سری الف / ۸۲
- [9] Kolaczowski S.T., Chao R., Awdry S., and Smith A., "Application of a CFD code (Fluent) to formulate models of catalytic gas phase reactions in porous catalyst pellets", Chem. Eng. Res. Des., Vol. 85 (A11), pp. 1539-1552, 2007.
- [10] Stansch Z., Mleczko L., and Baerns M., "Kinetics for oxidative coupling of methane process over La₂O₃/Ca-O catalyst", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp. 2568-2579, 1995.
- [11] Tye C.T., Mohamed A.R., and Bhatia S., "Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using La₂O₃/CaO catalyst", Chem. Eng. J., Vol. 87, pp. 49-59, 2002.
- [12] FLUENT 6.3 copyright FLUENT Inc.2006
- [13] Conti F., Rossati A., Vella L.D., Specchia S., and Specchia V., "Kinetic analysis of Pd-based methane combustion catalysts", Combustion Colloquia Combustion Institute Italian Section (ITA) Italian Combustion Institute (ITA) XXXII Annual Meeting of the Combustion Institute Italian Section (Napoli) 26-28/04/2009 pp.7 (pp.pp.II-2-pp.II-8) ISBN:9788888104102, 2009.