

# مدل‌سازی سینتیکی واکنش جفت شدن اکسایشی متان بر روی کاتالیزور $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$

پژوهش‌نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۴

۱۳۹۲

صفحه، ۱۹-۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۸/۲۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۰/۱۰

علیرضا باغشاهی، نکیسا یعقوبی\*، حسین عابدینی و محمداقبر تیموری

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی

n.yaghobi@ippi.ac.ir

هر دو با سازگاری مناسب نشان می‌دهد که درصد تبدیل متان با افزایش درجه حرارت در محدوده  $625$  تا  $925$  °C افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهند با افزایش نسبت متان به اکسیژن، گزینش پذیری محصولات مطلوب افزایش یافته و درصد تبدیل متان کاهش می‌یابد. بررسی رفتار کاتالیست نشان داده که کاهش درصد تبدیل متان شدیدتر از افزایش گزینش پذیری است لذا با افزایش نسبت متان به اکسیژن، راندمان محصولات مطلوب کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: جفت شدن اکسایشی متان، مدل‌سازی سینتیکی، آنالیز حساسیت،  $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$

## مقدمه

جفت شدن اکسایشی متان یکی از تکنولوژی‌هایی است که توانایی تبدیل متان موجود در گاز را به فراورده‌های با ارزش دارد [۱]. مدل‌های سینتیکی ارایه شده برای واکنش OCM از لحاظ پیچیدگی و دقت با یکدیگر متفاوتند، در بین الگوهای واکنشی ارائه شده برای OCM الگوی پیشنهاد شده توسط استنچ [۲]، با احتساب نه واکنش غیر همگن

1. Oxidative Coupling of Methane (OCM)

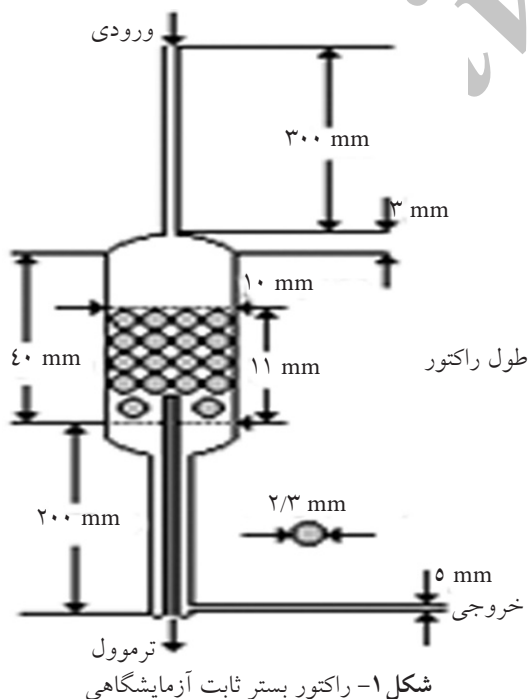
## چکیده

واکنش جفت شدن اکسایشی متان در یک راکتور بستر ثابت تحت کاتالیست  $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$  مدل‌سازی سینتیکی شده است. معادله انتقال اجزاء واکنش به همراه شیمی واکنش مدل‌سازی یک بعدی شده و رفتار کاتالیست در راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت پیش بینی شده است. در این راستا آزمایشات سینتیکی در یک راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت با شرایط عملیاتی مختلف طراحی و اجرا شده است. شرایط عملیاتی واکنش محدوده نسبت متان به اکسیژن  $1/5$  تا  $4$  و درجه حرارت واکنش  $625$ – $925$  °C را در بر می‌گیرد. ترم‌های مورد ارزیابی میزان تبدیل متان، گزینش پذیری محصولات واکنش (مطلوب و نامطلوب) و بازده واکنش می‌باشد. مدل سینتیکی مورد استفاده شامل شیمی واکنش‌های کاتالیستی (در ۹ مرحله) و واکنش‌های فاز گاز (۱ مرحله) می‌باشد. آنالیز حساسیت برای مدل سینتیکی شبیه‌سازی شده، انجام شد و بر اساس آن، ضرایب سینتیکی برای کاتالیست  $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$  مقایسه نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی تطابق و سازگاری نسبتاً خوبی را نشان می‌دهد. تأثیر درجه حرارت خوراک ورودی روی درصد تبدیل متان و گزینش پذیری محصولات مطلوب ( $C_2$ ) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی و همچنین نتایج مدل‌سازی

آزمایشگاهی از جنس کوارتز با قطر داخلی ۹ mm، تعبیه شده در یک کوره استفاده شده است (شکل ۱). شکل ۲، شامل کنترل کننده‌های جرمی جریان مربوط به گازهای خوراک، فشارسنج‌های گاز ورودی و گاز خروجی، کنترل کننده‌های دمای راکتوری، دمای گاز ورودی و گاز خروجی و شیرهای ورودی و خروجی می‌باشد [۵].

### روش آزمایش

برای انجام آزمایشات سینتیکی حدود ۱/۵ gr از کاتالیزور  $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$  با مش ۳۵-۳۰ بر روی بستری از کوارتز بارگذاری شده است. آزمایش‌ها در فشار ۶۵۷ mmHg و در دمای ۹۲۵-۶۲۵ °C انجام شد. گازهای خروجی از راکتور به صورت لحظه به لحظه و بعد از ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شده و یک بانک از داده‌های ۲۴ آزمایش، شامل درصد تبدیل متان و گزینش پذیری منوکسید کربن، دی اکسید کربن، متان و اتیلن تهیه شد که جدول ۱ میانگین نتایج را در شرایط مختلف عملیاتی نشان می‌دهد.



و یک واکنش همگن مدل مناسبی می‌باشد، لازم به ذکر است، در تحقیقاتی که بر روی مدل‌های سینتیکی مختلف در فرایند OCM انجام شده این مدل کمترین درجه انحراف نسبی میانگین مطلق (AARD) <sup>۱</sup> را نسبت به مدل‌های سینتیکی دیگر داشته است [۳].

در این تحقیق، مدل یک بعدی پیوستگی اجزا با استفاده از شبکه واکنش استنچ [۲] برای واکنش‌های OCM تحت کاتالیست  $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$  اجرا شد و رفتار کاتالیستی در یک راکتور بستر ثابت پیش‌بینی شده است. معادلات سینتیکی با در نظر گرفتن اثر جذب اکسیژن و دی اکسید کربن و با استفاده از نتایج تجربی یک میکرو راکتور بستر ثابت شامل درصد تبدیل متان و گزینش پذیری اتان، اتیلن، منوکسید کربن و دی اکسید کربن به دست آمده است. نتایج آزمایشگاهی و نتایج مدل ارائه شده برای بررسی دقت معادلات و مکانیسم‌های فرض شده، مورد مقایسه قرار گرفتند.

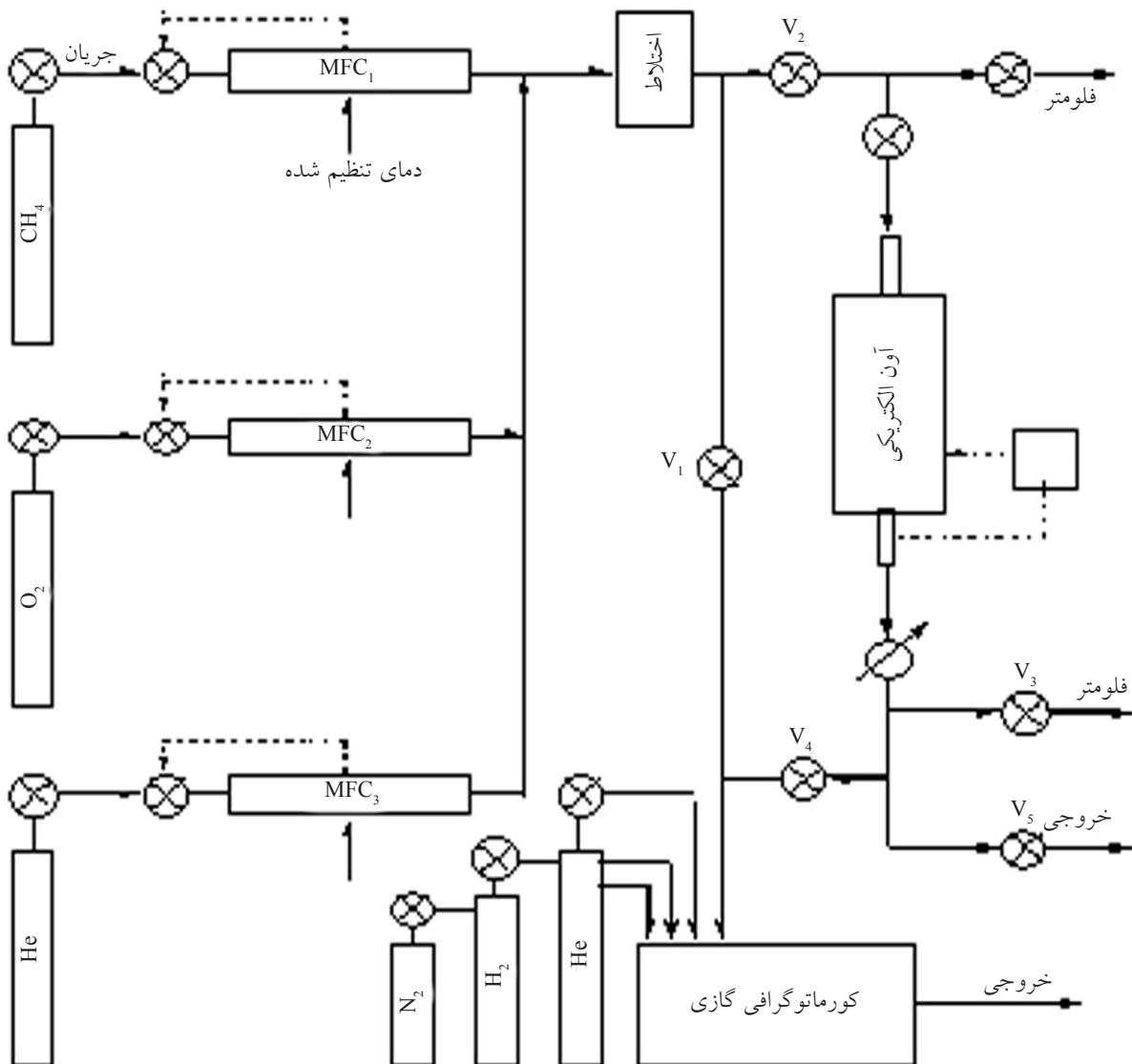
### تجربی

#### کاتالیزور

کاتالیزور استفاده شده در این تحقیق  $Mn/Na_2WO_4/TiO_2$  شامل فلزات قلیایی تنگستات، همراه با تقویت کننده منگنز است که به روش تلقیح بر روی پایه  $TiO_2$  نشانده شده‌اند. این کاتالیزور جزء یکی از کاتالیزورهای مؤثر در واکنش جفت شدن اکسایشی متان می‌باشد که گزینش پذیری ۵۰/۴۱٪ در درصد تبدیل ۴۱/۲۴٪ برای متان، همراه با پایداری مناسبی را نشان داده است [۱۰]. جهت ساخت کاتالیزور ابتدا مقدار استوکیومتری از نمک منگنز در آب دیونیزه حل شده، سپس به این محلول سیلیکاژل تیتانیم دی اکسید اضافه شده است. پس از خشک شدن این مخلوط در آون، به آن نمک تنگستات سدیم اضافه گردیده و در نهایت پودر کاتالیزور تهیه شده در ۸۰۰ °C کلسینه (تکلیس) شده است. سپس پودرهای کاتالیزور به شکل قرص کروی فشرده و مش‌بندی شده است. در این آزمایش کاتالیزور با اندازه ذرات (۷-۸ mesh) مورد استفاده قرار گرفته است.

#### راکتور و تجهیزات

در آزمایشات سینتیکی از یک راکتور بستر ثابت



شکل ۲- شماتیک کاتاست 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 فلومترصابونی

$V_3$ : مسیر جریان محصول به سمت فلومترصابونی

$V_4$ : مسیر جریان محصول به سمت GC

$V_5$ : خروج مستقیم جریان محصول

$TC_1$ : کنترل کننده دمای کوره و محیط فرآیند

$MFC_1$ : کنترل کننده جریان متان

$MFC_2$ : کنترل کننده جریان اکسیژن

$MFC_3$ : کنترل کننده جریان هلیوم

جدول ۱- نتایج تجربی در شرایط مختلف آزمایشات سینتیکی

درجه حرارت (°C)	پارامترها	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 5/1	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 2	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 3	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 4
		Q <sub>in</sub> =117 ml/min	Q <sub>in</sub> =147 ml/min	Q <sub>in</sub> =208 ml/min	Q <sub>in</sub> =267 ml/min
T = 625 °C	CH <sub>4</sub> %، درصد تبدیل	۹/۰۷	۹/۴۳	۷/۸۵	-
	C <sub>2</sub> %، گزینش پذیری	۱۳/۶۷	۱۲/۴۴	۲۱/۴۱	-
	راندمان %	۱/۲۴	۱/۱۸	۱/۶۸	-
T = 700 °C	CH <sub>4</sub> %، درصد تبدیل	۱۰/۲۹	۱۲/۴۳	۹/۷۹	۷/۴۰
	C <sub>2</sub> %، گزینش پذیری	۳۵/۵۰	۴۳/۸۸	۴۷/۳۶	۳۰/۳۷
	راندمان %	۳/۶۵	۵/۴۵	۴/۶۴	۲/۲۵
T = 750 °C	CH <sub>4</sub> %، درصد تبدیل	۴۴/۵۵	۳۶/۲۵	۱۵/۹۷	۷/۸۲
	C <sub>2</sub> %، گزینش پذیری	۴۴/۵۱	۴۳/۶۸	۶۰/۲۷	۶۱/۰۱
	راندمان %	۱۹/۸۳	۱۵/۸۴	۹/۶۳	۴/۷۷
T = 775 °C	CH <sub>4</sub> %، درصد تبدیل	۴۳/۴۲	۴۰/۲۴	۲۷/۶۵	۱۳/۸۸
	C <sub>2</sub> %، گزینش پذیری	۴۳/۶۱	۵۰/۱۵	۶۷/۰۴	۶۷/۶۵
	راندمان %	۱۸/۹۴	۲۰/۱۸	۱۸/۱۵	۹/۳۹
T = 850 °C	CH <sub>4</sub> %، درصد تبدیل	۵۶/۴۲	۴۶/۹۴	۳۵/۸۹	۲۸/۲۹
	C <sub>2</sub> %، گزینش پذیری	۸/۳۹	۱۳/۵۰	۵۵/۲۰	۶۳/۰۸
	راندمان %	۴/۷۳	۶/۳۴	۱۹/۸۱	۱۷/۸۵
T = 925 °C	CH <sub>4</sub> %، درصد تبدیل	۵۷/۶۳	۴۷/۴۱	۳۵/۵۴	۲۶/۲۱
	C <sub>2</sub> %، گزینش پذیری	۶/۵۶	۱۰/۱۵	۲۱/۱۳	۳۰/۱۸
	راندمان %	۳/۷۸	۴/۸۱	۷/۵۱	۷/۹۱

- شبکه واکنشی و مکانیزم واکنش جفت شدن اکسایشی متان در این تحقیق از این الگوی واکنشی استنچ [۲] استفاده شده و سری معادلات استوکیومتری زیر در ۱۰ مرحله در نظر گرفته شده‌اند:
- مرحله ۱:  $2CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$  (۱)
- مرحله ۲:  $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$  (۲)
- مرحله ۳:  $CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$  (۳)
- مرحله ۴:  $CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$  (۴)
- مرحله ۵:  $C_2H_6 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$  (۵)
- مرحله ۶:  $C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$  (۶)
- مرحله ۷:  $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$  (۷)
- مرحله ۸:  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$  (۸)
- مرحله ۹:  $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$  (۹)
- مرحله ۱۰:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  (۱۰)
- معادلات سرعت واکنش‌ها عبارتند از:
- (۱۱) 
$$r_1 = \frac{k_{01} e^{-E_1/RT} (K_{O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} P_{O_2})^{n_1} P_{CH_4}^{m_1}}{[1 + (K_{O_2} e^{-\Delta H_{ad,O_2}/RT} P_{O_2})^{n_1}]^2}$$
- (۱۲) 
$$r_j = k_{0j} e^{-E_j/RT} P_C^{m_j} P_{O_2}^{n_j} \quad j = 2 - 6$$

ثابت، یک بار در ۱/۲ و یک بار در ۰/۸ ضرب شد، تا تأثیر کم و زیاد شدن ثابت سرعت هر واکنش بر روی غلظت خروجی محصولات مشاهده شده و پس از آن تأثیر این افزایش و کاهش بر روی متان، محصولات مطلوب  $C_2$  و محصولات نامطلوب  $CO_x$  بررسی شود.

شکل ۳ نشان دهنده تأثیر تغییرات  $k_1$  بر روی غلظت خروجی متان است همان‌گونه که در نمودار مشاهده می‌شود، با ۱/۲ برابر شدن مقدار  $k_1$ ، مقدار متان در خروجی از ۳۱/۸٪ به ۳۰/۲٪ کاهش یافته است. همین‌طور با کاهش  $k_1$  و ۰/۸ برابر شدن آن، مقدار متان از ۳۱/۸٪ به ۳۳/۴٪ افزایش یافته است. همان‌طور که از شکل ۳، مربوط به تأثیر تغییرات  $k_1$  در غلظت خروجی  $C_2H_6$  پیدا است، با افزایش مقدار  $k_1$ ، مقدار تولید اتان نیز افزایش می‌یابد. نمودارهای تأثیر تغییرات  $k_1$  را در غلظت  $CO_2$ ،  $C_2H_4$  و  $CO$  نشان می‌دهد که تغییرات  $k_1$  بر روی غلظت خروجی مواد مذکور تأثیر بسزایی نمی‌گذارد. در واقع با افزایش مقدار  $k_1$ ، مصرف متان نیز افزایش می‌یابد.

نمودارهای شکل ۴ تأثیر تغییرات  $k_2$  را در غلظت خروجی  $CO$  و  $CH_4$ ،  $CO_2$  نشان می‌دهد. مطابق با این شکل، غلظت  $CO_2$  با ۱/۲ برابر شدن مقدار  $k_2$ ، از مقدار ۴/۶٪ به ۵/۲٪ افزایش می‌یابد و با ۰/۸ برابر شدن  $k_2$  به ۴٪ کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در سایر نمودارها دیده می‌شود، تغییرات  $k_2$  بر روی غلظت بقیه اجزاء تأثیر چشمگیری ندارد و تغییرات  $k_2$  فقط غلظت دی‌اکسید کربن را تغییر می‌دهد (شکل ۴).

تأثیرات  $k_3$  و  $k_4$  در جهت عکس هم و بر روی غلظت دی‌اکسید کربن و مونوکسید کربن است (شکل‌های ۵ و ۶). همان‌طور که دیده می‌شود، تغییرات  $k_3$  و  $k_4$  بر روی غلظت  $CH_4$ ،  $C_2H_4$  و  $C_2H_6$  تأثیر چندانی ندارد. تغییرات  $k_3$  بر روی اتیلن و اتان است (شکل ۷). با توجه به نمودارها، غلظت  $C_2H_4$  با افزایش مقدار  $k_3$  افزایش و با کاهش آن کاهش می‌یابد. غلظت  $C_2H_4$  مؤثر در مقابل تغییرات  $k_3$  رفتاری برعکس  $C_2H_4$  دارد و با افزایش  $k_3$  مقدار آن کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر تغییر مقدار  $k_3$  با غلظت خروجی  $C_2H_4$  رابطه مستقیم و با غلظت خروجی  $C_2H_6$  رابطه عکس دارد.  $k_6$  نیز بر روی اتیلن و مونوکسید کربن تأثیر می‌گذارد (شکل ۸).

$$r_7 = k_{07} e^{-E_7/RT} P_{C_2H_4}^{m_7} P_{H_2O}^{n_7} \quad (13)$$

$$r_8 = k_{08} e^{-E_8/RT} P_{C_2H_6}^{m_8} \quad (14)$$

$$r_9 = k_{09} e^{-E_9/RT} P_{CO_2}^{m_9} P_{H_2}^{n_9} \quad (15)$$

$$r_{10} = k_{010} e^{-E_{10}/RT} P_{CO}^{m_{10}} P_{H_2O}^{n_{10}} \quad (16)$$

### مدل‌سازی

معادله مدل راکتور استفاده شده به شرح زیر است [۱۲]:

$$-u_s \frac{dc_j}{dz} + \rho_b r_{c,j} + \varepsilon_b r_{g,j} = 0 \quad (17)$$

که  $z$  هجا شمارنده اجزا می‌باشد.

$$\frac{d(C_j)}{dz} = \frac{1}{u_s} (\varepsilon_b \sum \alpha_{j,i} r_{g,j} + \rho_b \sum \alpha_{i,j} r_{c,j}) \quad (18)$$

و با توجه به اینکه  $PV=CRT$ :

$$\frac{d(P_j)}{dz} = \frac{RT}{u_s} (\varepsilon_b \sum \alpha_{i,j} r_{g,j} + \rho_b \sum \alpha_{i,j} r_{c,j}) \quad (19)$$

معادلات دیفرانسیل حاصل از مدل فوق به شرح زیر می‌باشد:

$$\frac{d(P_{CH_4})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (-r_2 - 2r_1 - r_3)] \quad (20)$$

$$\frac{d(P_{C_2H_6})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (r_1 - r_5) + \varepsilon_b (-r_8)] \quad (21)$$

$$\frac{d(P_{C_2H_4})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (r_5 - r_6 - r_7) + \varepsilon_b (r_8)] \quad (22)$$

$$\frac{d(P_{CO_2})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (r_2 + r_4 + r_{10} - r_9)] \quad (23)$$

$$\frac{d(P_{CO})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (r_3 - r_4 + 2r_6 - 2r_7 - r_{10} + r_9)] \quad (24)$$

$$\frac{d(P_{H_2O})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (r_1 + 2r_2 + r_3 + r_5 + 2r_6 - 2r_7 + r_9 - r_{10})] \quad (25)$$

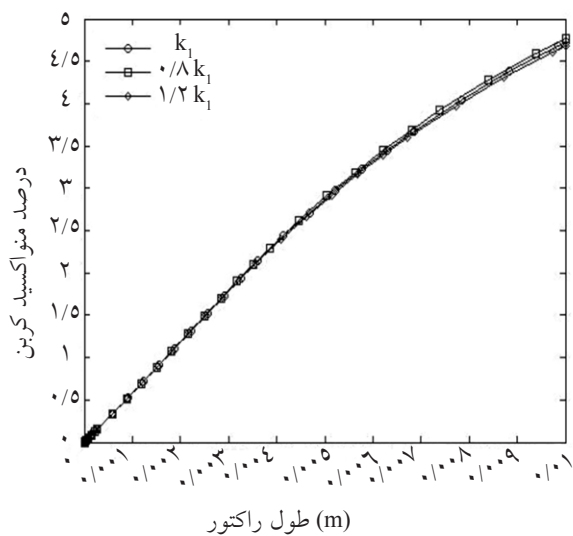
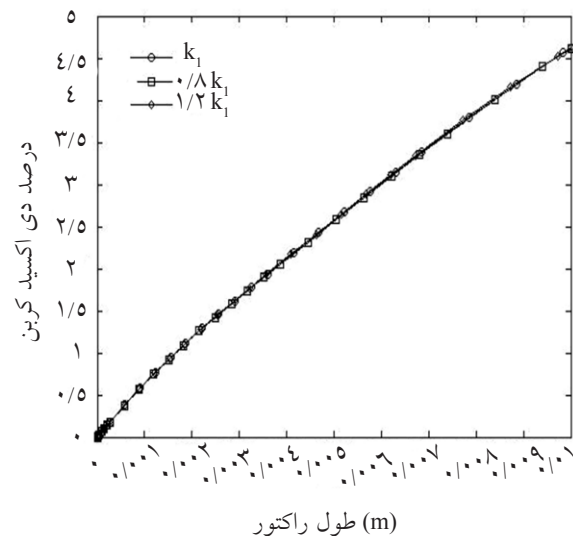
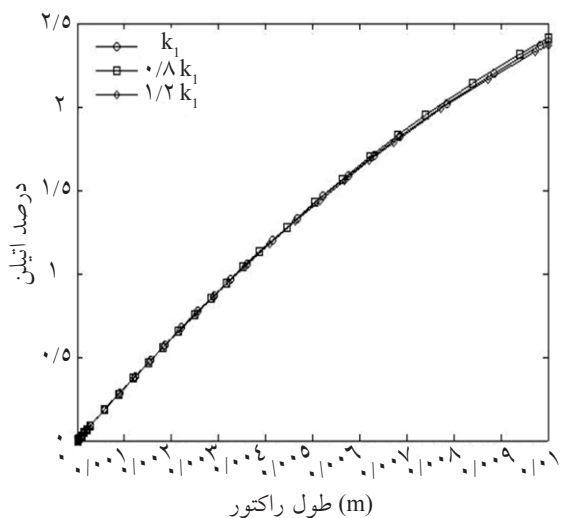
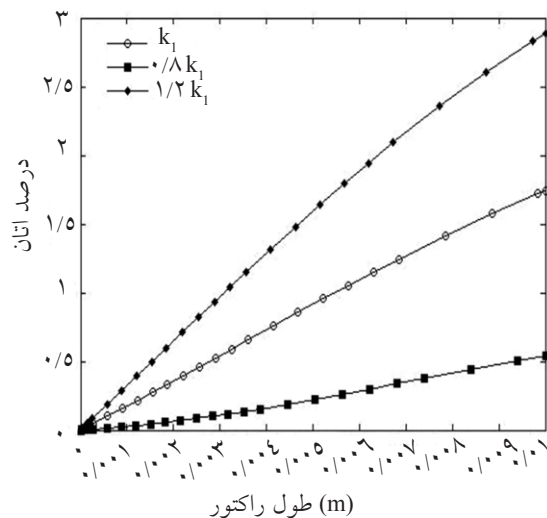
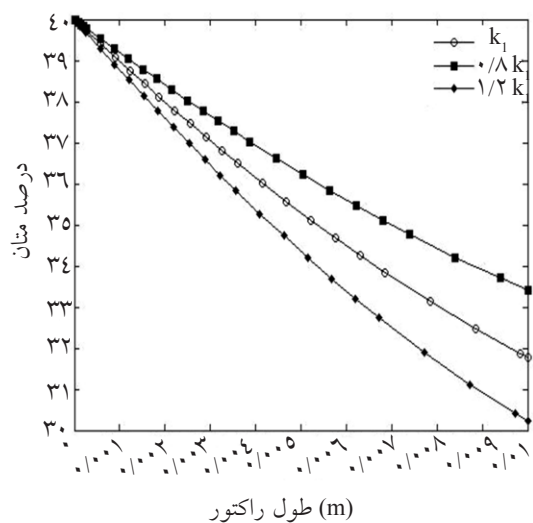
$$\frac{d(P_{O_2})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (-\frac{1}{2}r_1 - 2r_2 - r_3 - \frac{1}{2}r_4 - \frac{1}{2}r_5 - 2r_6)] \quad (26)$$

$$\frac{d(P_{H_2})}{dz} = \frac{RT}{u_s} [\rho_b (r_3 + 4r_7 - r_9 + r_{10}) + \varepsilon_b (r_8)] \quad (27)$$

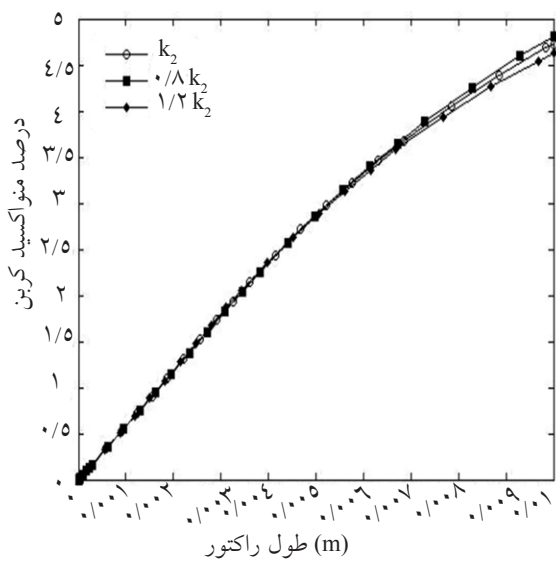
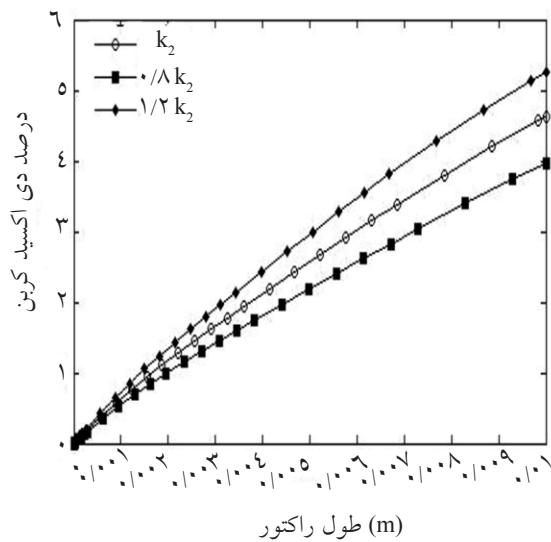
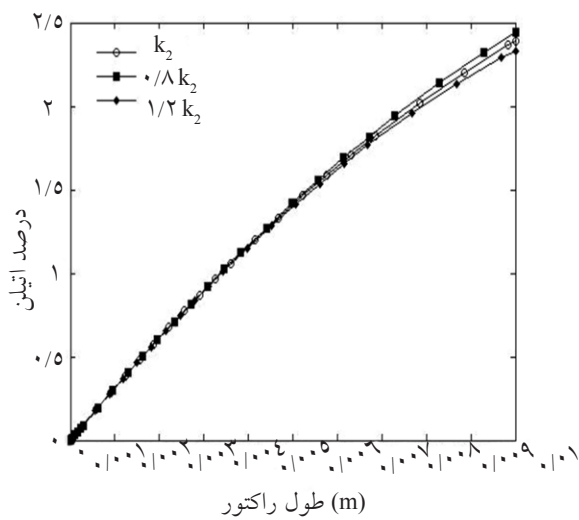
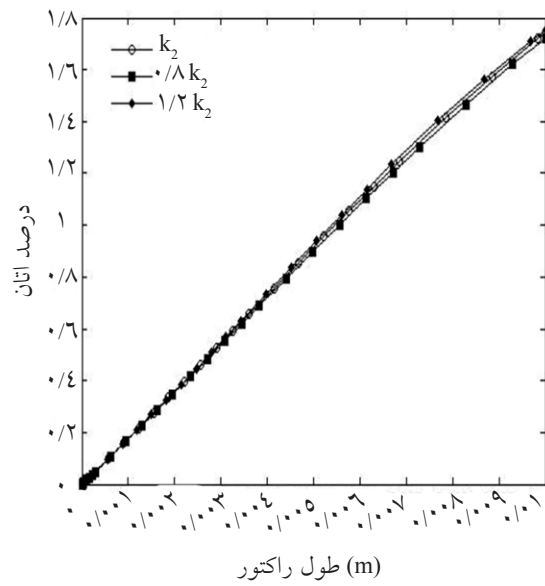
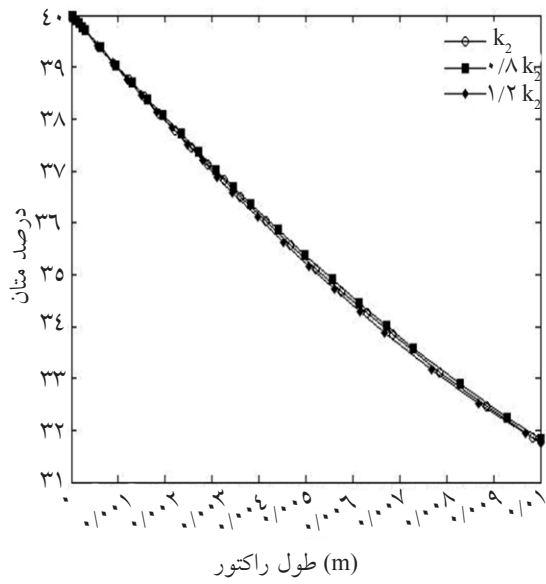
مدل سینتیکی با معادله پیوستگی گونه‌ها به صورت کوپل حل شده است. مدل‌سازی ریاضی معادلات مذکور توسط نرم‌افزار MATLAB انجام شده و از ثوابت تحقیقات پیشین [۹] به عنوان مقادیر حدس اولیه استفاده شده است.

### آنالیز حساسیت

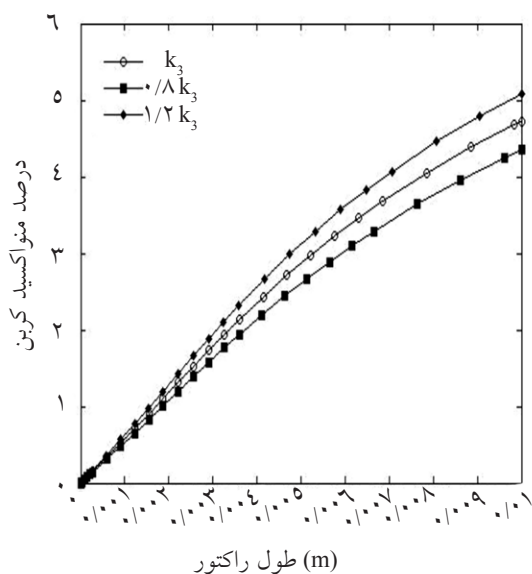
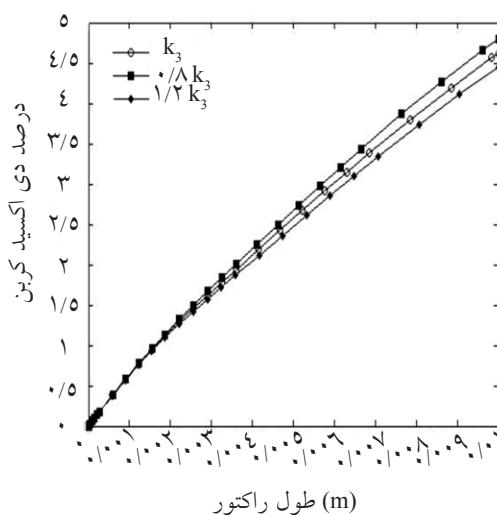
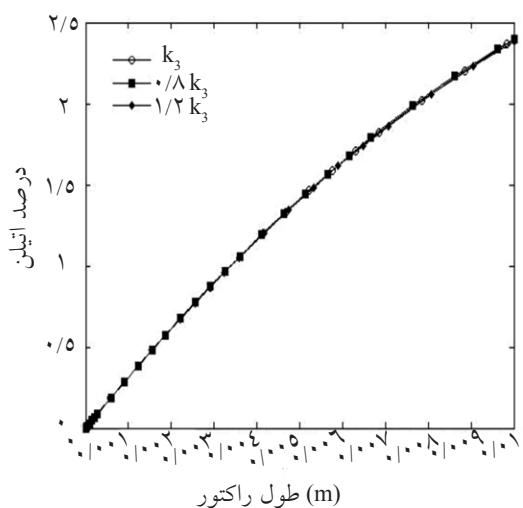
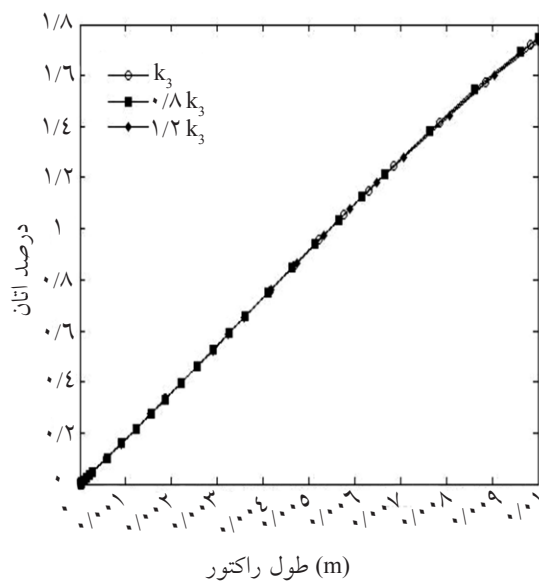
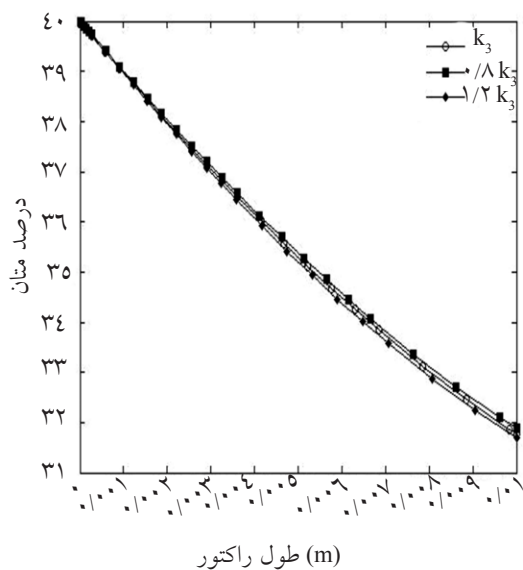
در این پژوهش، آنالیز حساسیت به عنوان روش بهینه‌سازی به کار گرفته شده است. روشی که در این تحقیق برای آنالیز حساسیت به کار گرفته شده بدین ترتیب است که مقدار ثابت سرعت در هر واکنش با ثابت نگه داشتن سایر



شکل ۳- تأثیر تغییرات  $k_1$  بر روی غلظت مواد خروجی

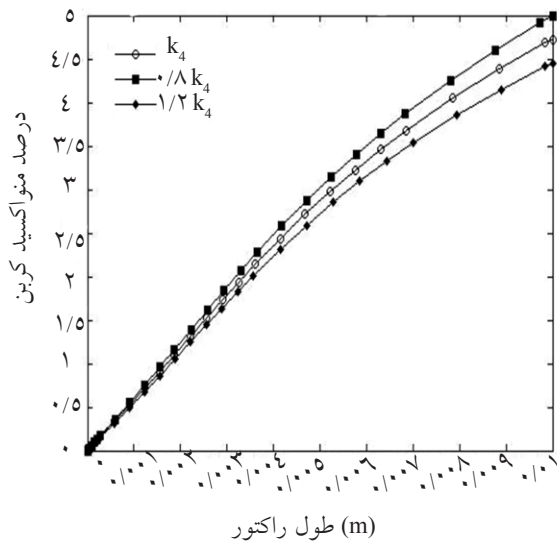
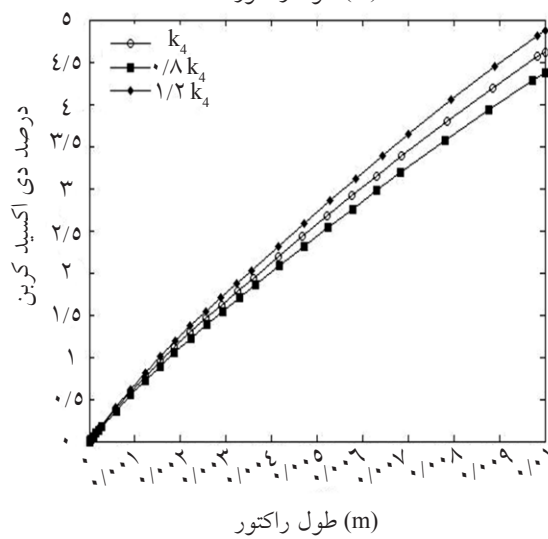
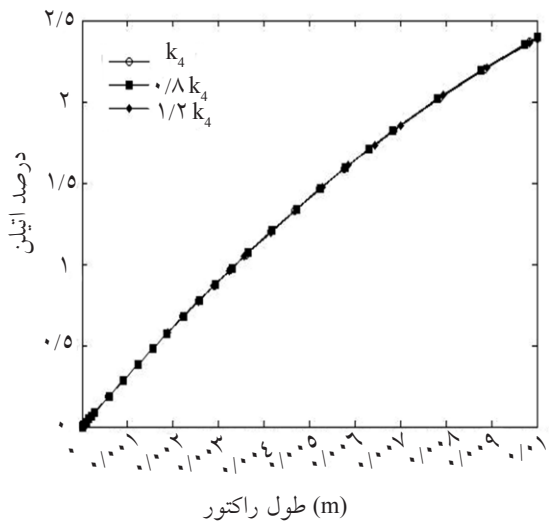
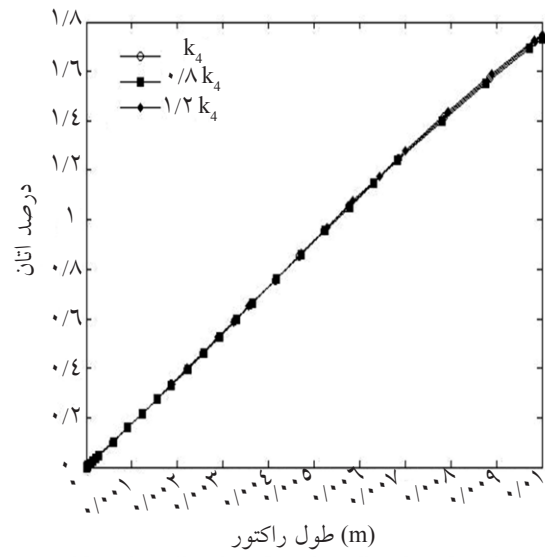
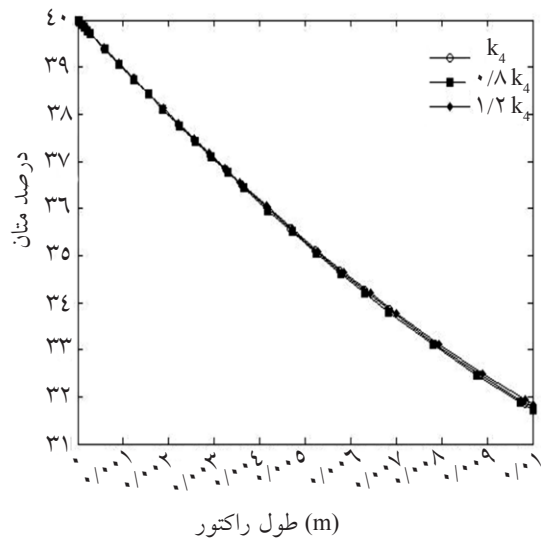


شکل ۴- تأثیر تغییرات  $k_2$  بر روی غلظت مواد خروجی

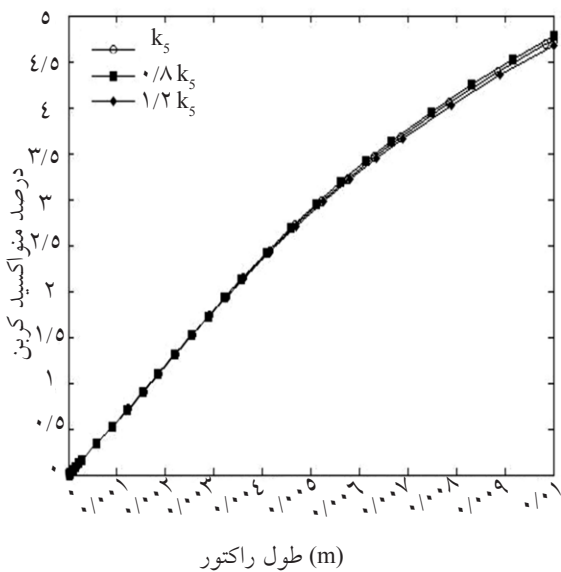
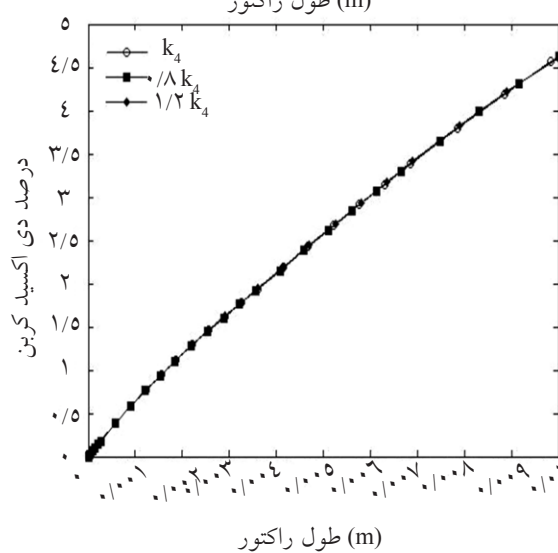
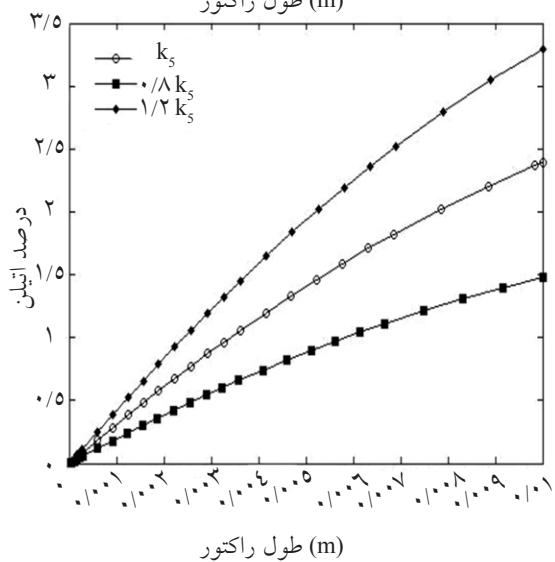
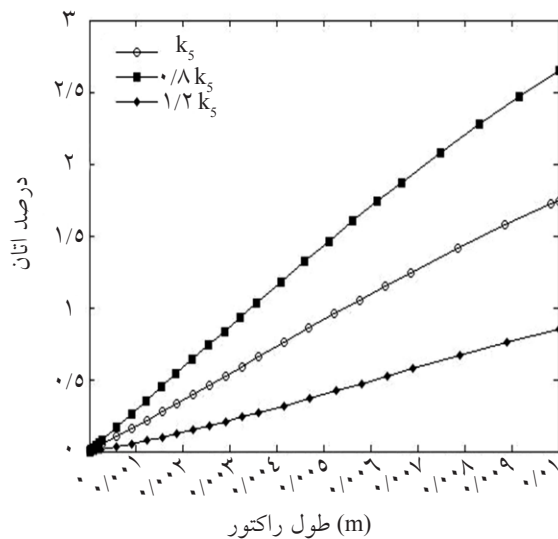
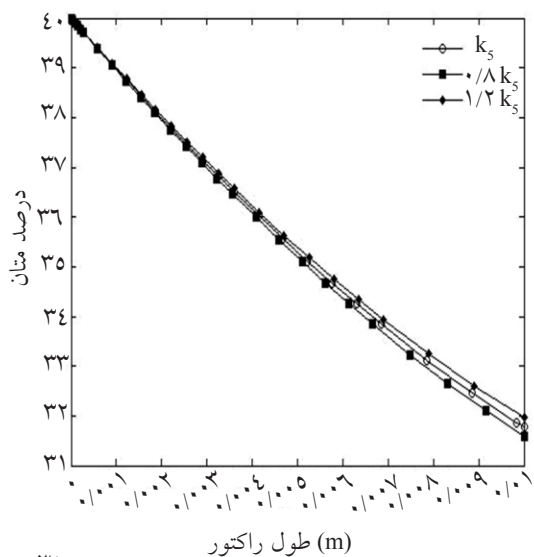


شکل ۵- تأثیر تغییرات  $k_3$  بر روی غلظت مواد خروجی

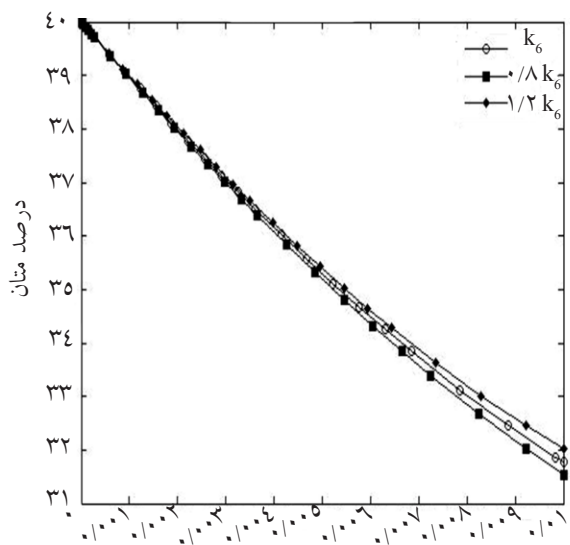




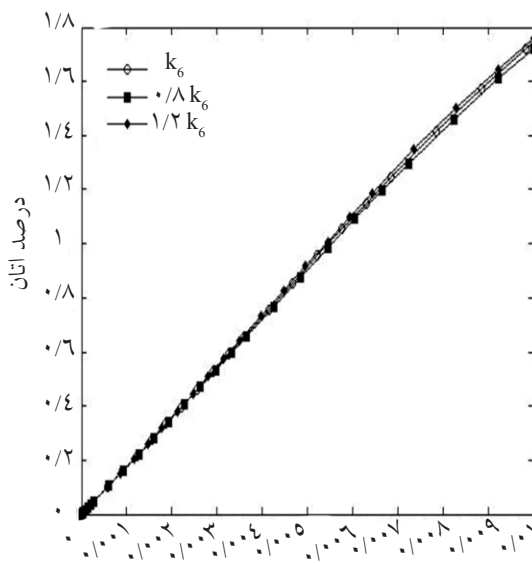
شکل ۶- تأثیر تغییرات  $k_4$  بر روی غلظت مواد خروجی



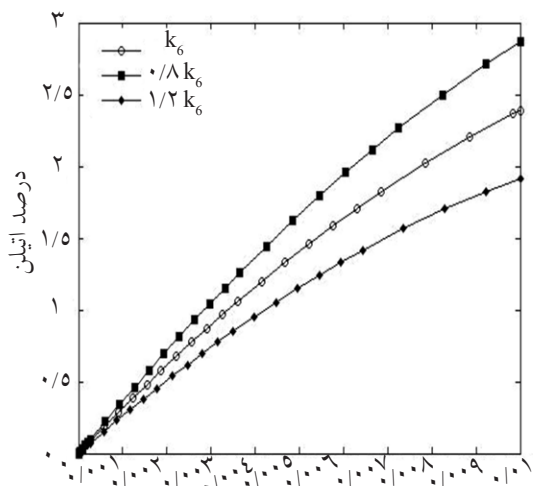
شکل ۷- تأثیر تغییرات  $k_5$  بر روی غلظت مواد خروجی



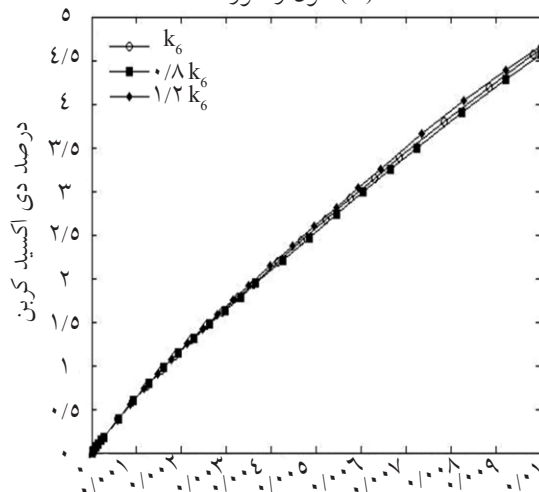
طول راکتور (m)



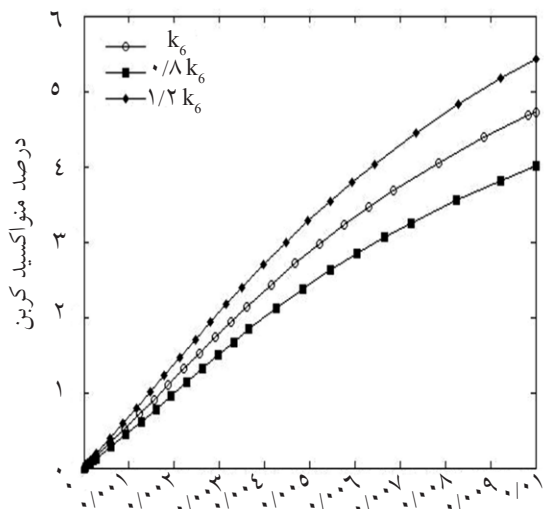
طول راکتور (m)



طول راکتور (m)



طول راکتور (m)



طول راکتور (m)

شکل ۸- تأثیر تغییرات  $k_6$  بر روی غلظت مواد خروجی

جدول ۲- مقادیر  $k_i$  در نسبت متان به اکسیژن ۲ و سه دمای  $700, 750, 775$  و  $775$

k	۷۰۰	۷۵۰	۷۷۵
$k_1$	$3/74E-08$	$1/25E-07$	$1/32E-07$
$k_2$	$1/28E-11$	$2/92E-10$	$1/86E-10$
$k_3$	$6/90E-15$	$3/65E-14$	$3/45E-14$
$k_4$	$1/58E-08$	$1/94E-08$	$2/34E-08$
$k_5$	$1/29E-10$	$5/20E-10$	$5/10E-10$
$k_6$	$2/33E-09$	$6/17E-09$	$5/45E-09$
$k_7$	$3/17E-18$	$9/13E-17$	$1/04E-16$
$k_8$	$2/30E-07$	$8/15E-06$	$3/05E-06$
$k_9$	$2/56E-10$	$7/69E-10$	$1/79E-09$
$k_{10}$	$6/91E-11$	$1/50E-10$	$7/70E-10$

#### تأثیر دما بر پارامترهای مؤثر فرآیند جفت شدن اکسایشی متان

شکل ۱۲ تأثیر دما بر بازده محصولات مطلوب و درصد تبدیل متان در نسبت متان به اکسیژن ۲ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، بازده محصولات مطلوب با افزایش دما افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دما تا  $775$  °C با توجه به افزایش سرعت واکنش، نمودار بازده محصولات مطلوب سیر صعودی داشته و سپس از یک بیشینه می‌گذرد. همان‌گونه که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، گزینش پذیری محصولات مطلوب با افزایش دما افزایش می‌یابد که این افزایش با توجه به مسیرهای واکنش‌های زیر قابل توجه است:



واکنش اول نشان می‌دهد که تشکیل ترکیبات  $C_2$  متناسب با مربع غلظت  $CH_3$  می‌باشد. در حالی که مقدار  $CO$  و  $CO_2$  با درجه کمتری از غلظت  $CH_3$  متناسب است. دماهای بالا رادیکال‌های متیل بیشتری را برای تشکیل  $C_2$  تولید می‌کند و گزینش پذیری زیاد می‌شود. این روند افزایش تا دمای  $775$  °C ادامه می‌یابد که نشان دهنده افزایش تبدیل متان و هیدروکربن‌های دیگر به اکسیدهای کربن است.

#### بررسی تابعیت مدل از دما

در محاسبه ثوابت سرعت ( $K_{0i}$ ) و مقادیر انرژی فعال‌سازی (Ea) از رگرسیون خطی بین مقادیر لگاریتم رابطه سرعت استفاده شده است که از شیب خط، انرژی فعال‌سازی و عرض از مبدأ، میزان ثابت سرعت را می‌توان محاسبه نمود.

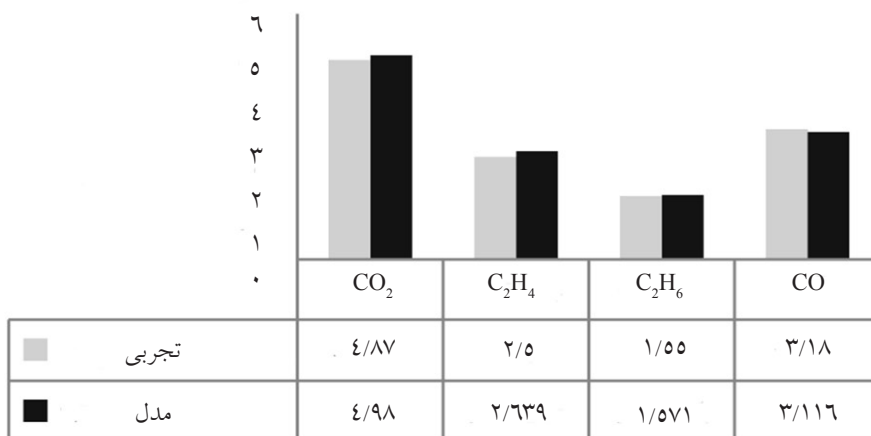
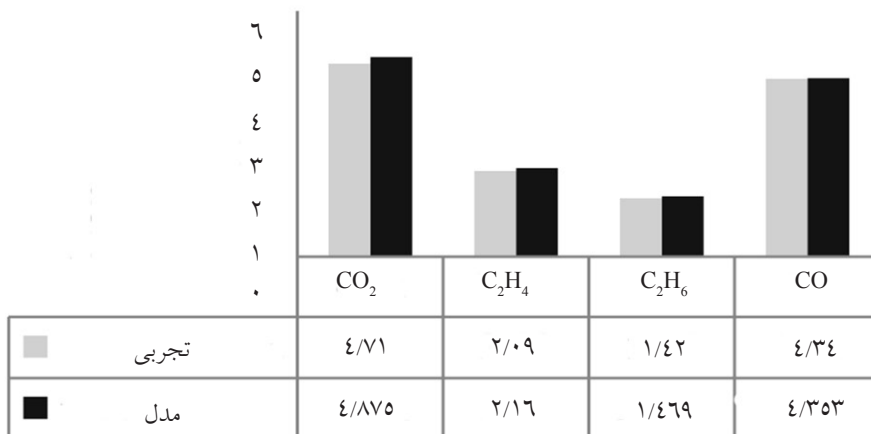
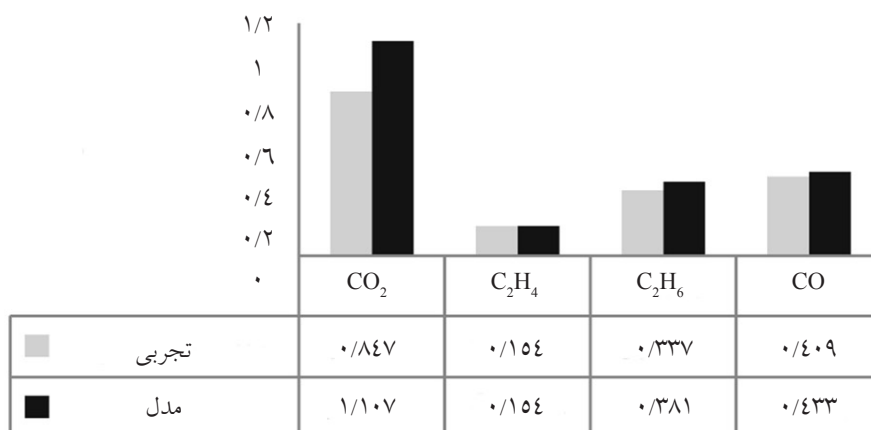
#### اعتبار مدل

همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده، تطابق نسبتاً خوبی بین مقادیر محاسبه شده و نتایج مدل مشاهده می‌شود. دلیل مشاهده خطای موجود، به ویژه در غلظت خروجی متان، وجود واکنش‌های جانبی مخصوصاً احتراق قبل و بعد از بستر می‌باشد. شکل ۱۰ مقایسه بین نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی را در ترم‌های درصد تبدیل متان (میانگین خطا حدود ۱۴٪)، گزینش پذیری محصولات مطلوب (میانگین خطا حدود ۱٪) و بازده نشان می‌دهد.

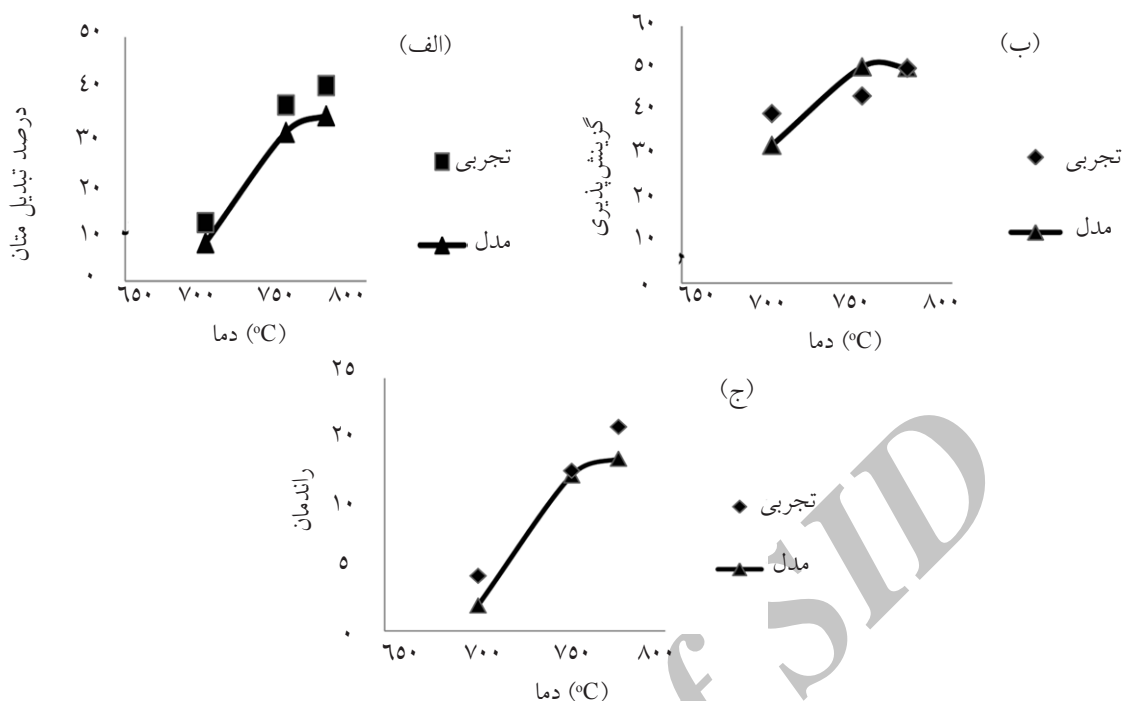
#### تأثیر نسبت متان به اکسیژن بر میزان بازده، گزینش پذیری

#### و درصد تبدیل

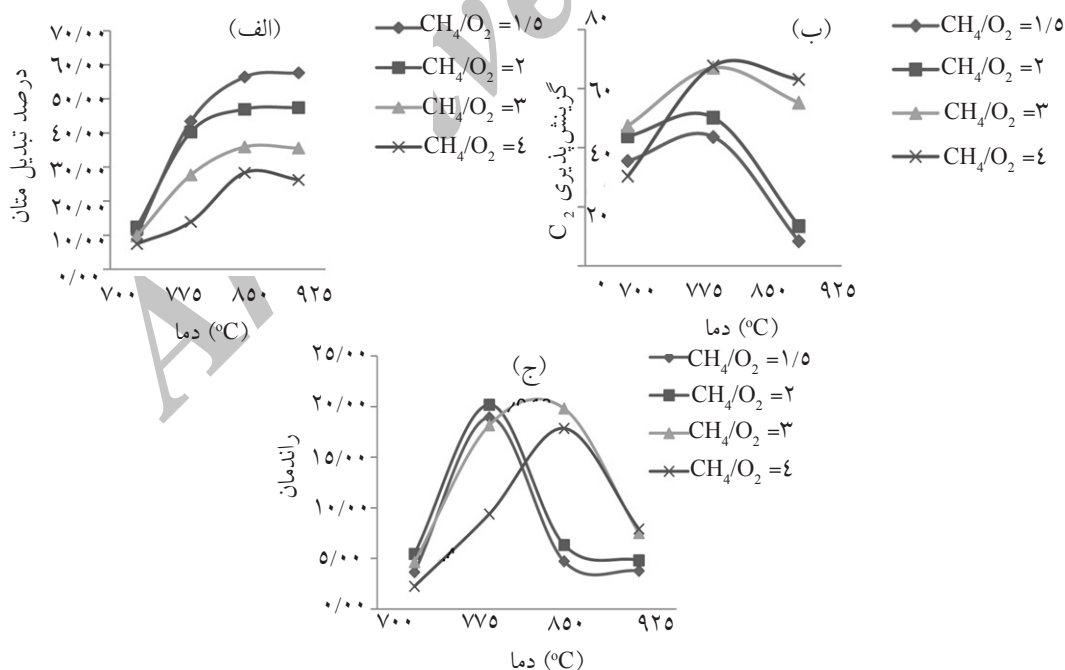
همان‌گونه که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت متان به اکسیژن در خوراک، گزینش پذیری محصولات مطلوب افزایش یافته و میزان درصد تبدیل کاهش می‌یابد. این نتایج مشابه نتایج به دست آمده بر روی سایر کاتالیزورها در واکنش OCM می‌باشد [۹-۷]. مطابق شکل ۱۱-ج، نقطه بهینه در بازده محصولات مطلوب (۲۰/۱۸٪)، دمای  $775$  °C و نسبت متان به اکسیژن برابر ۲ می‌باشد. هر چه میزان اکسیژن ورودی بیشتر باشد، علی‌رغم کاهش گزینش پذیری، میزان درصد تبدیل افزایش می‌یابد. این نتیجه در کمترین نسبت متان به اکسیژن یعنی نسبت ۱/۵ حاصل نمی‌شود. به این دلیل که گزینش پذیری در این حالت خیلی کم است و در نتیجه نسبت ۲، نسبت بهینه می‌باشد.



شکل ۹- مقایسه داده‌های تجربی و نتایج مدل در خصوص ترکیب درصد خروجی راکتور در نسبت متان به اکسیژن ۲، الف) دمای ۷۰۰ °C، ب) دمای ۷۵۰ °C و ج) دمای ۷۷۵ °C



شکل ۱۰- مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدل سینتیکی در نسبت متان به اکسیژن ۲، الف) درصد تبدیل متان، ب) درصد گزینش پذیری محصولات مطلوب و ج) راندمان محصولات مطلوب



نمودار ۱۱- تغییرات رفتار کاتالیستی با دما در نسبت‌های مختلف متان به اکسیژن، الف) درصد تبدیل، ب) گزینش پذیری و ج) راندمان تولید محصولات مطلوب

ثوابت سینتیکی مدل به دست آمده که مقادیر مذکور در جدول ۳ ارائه شده است.

نتایج به دست آمده در شکل ۱۴ مشاهده می‌گردد. با توجه به نمودارهای فوق و با استفاده از مقادیر ذکر شده، مقادیر



جدول ۳- مقادیر ثابت سینتیکی بهینه سازی شده برای کاتالیست Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

شماره	E <sub>j</sub> KJ/mol	K <sub>0j</sub> Km <sup>m<sub>j</sub></sup> /s Kg P <sup>m<sub>j</sub>+n<sub>j</sub></sup>	ΔH <sub>ads,O2</sub> KJ/mol	K <sub>0,O2</sub> Pa <sup>-1</sup>	m <sub>j</sub>	n <sub>j</sub>
۱	۱۵۱/۳۱	۵/۳۳ E+ ۰۰	۱۲۱/۹-	۴/۳۹ E-۱۱	۱/۰۰	۰/۷۵
۲	۳۳۶/۹۳	+۲/۰۴ E+ ۰۷			۰/۸۵	۰/۵۰
۳	۱۹۶/۹۹	۲/۹۱ E- ۰۴			۰/۵۰	۱/۵۷
۴	۴۲/۴۴	۲/۹۷ E-۰۶			۰/۵۰	۰/۵۰
۵	۱۶۷/۱۳	-۱/۳۳ E-۰۱			۰/۹۱	۰/۵۰
۶	۱۰۶/۵۴	۱/۳۲ E-۰۳			۰/۷۲	۰/۴۰
۷	۴۲۰/۰۵	۱/۳۷ E+۰۵			۱/۶۲	۰/۷۱
۸	۳۳۹/۴۷	۵/۵۷ E+ ۱۱*			۰/۸۸	۰/۰۰
۹	۲۱۳/۷۶	۷/۳۱ E+ ۰۱			۱/۰۰	۱/۰۰
۱۰	۲۴۹/۳	۱/۴۰ E+ ۰۳			۱/۰۰	۱/۰۰

### نتیجه گیری

واکنش OCM در یک راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت در محدوده قابل توجهی از شرایط عملیاتی از دیدگاه سینتیکی بررسی و مدل سازی شد. معادلات سرعت واکنش ها به صورت مناسب، تعریف و با استفاده از نتایج آنالیز حساسیت محاسبه شد. مقایسه نتایج مدل سازی با داده های تجربی نشان دهنده تطابق خوب بین آن دو می باشد. ضمناً بررسی رفتار کاتالیستی Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> نشان دهنده تأثیر درجه حرارت خوراک ورودی و نسبت متان به اکسیژن بر درصد تبدیل متان، گزینش پذیری C<sub>2</sub> و راندمان واکنش می باشد.

### فهرست علائم

C<sub>p</sub>: ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (kJ/mol K)  
 C<sub>j</sub>: غلظت جزء j (mol/m<sup>3</sup>)  
 ΔH<sub>j</sub>: گرمای واکنش (kJ/mol)

k: ثابت سرعت

K: ثابت تعادلی جذب

m<sub>j</sub>n<sub>j</sub>: درجه واکنش

P<sub>j</sub>: فشار جزئی j (Pa)

r<sub>c,j</sub>: سرعت تولید واکنش کاتالیستی j (mol/g s)

r<sub>g,j</sub>: سرعت تولید واکنش فاز گاز j (mol/g s)

R: ثابت عمومی گازها (kJ/mol K)

T: درجه حرارت (K)

ρ<sub>b</sub>: دانسیته کاتالیست در بستر (g/m<sup>3</sup>)

u<sub>s</sub>: سرعت سطحی (m/s)

z: فاصله از شروع بستر کاتالیست (m)

α: ضریب استیوکیومتری

ε: تخلخل بستر کاتالیست

### زیر نویس ها

i: شمارنده واکنش ها

j: شمارنده اجزاء واکنشی



## مراجع

- [1]. Energy Information Administration. Available: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeol/>, 2008.
- [2] Stansch Z., Mleczko L. and Baerns M., "Kinetics for oxidative coupling of methane process over  $La_2O_3/Ca-O$  catalyst", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp. 2568–2579, 1995.
- [3]. Daneshpayeh M., Khodadadi A., Mostoufi N., Mortazavi Y., Sotudeh-Gharebagh R. and Talebizadeh A., "Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over  $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$  catalyst", Fuel Processing Technology, Vol. 90, pp. 403-410, 2009.
- [۴] عباسی ط، دیمریزاسیون اکسایشی متان بر بروی کاتالیست‌های تیتانیوم دی اکسید-فلزات قلیایی تنکستات تقویت شده با منگنز، کارشناسی ارشد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ۱۳۸۷.
- [۵] یعقوبی ن، میرزاده ح، اسلامی منش و، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ساخت کاتالست آزمایش تعیین پارامترهای کارایی کاتالیست‌های فرایند جفت شدن اکسایشی متان. ثبت اختراع ۱۴۶۵۹، سری الف / ۸۲.
- [6]. Tye C. T., Mohamed A. R. and Bhatia S., "Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using  $La_2O_3/CaO$  catalyst", Chem. Eng. J., Vol. 87, pp. 49-59, 2002.
- [7]. 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. -16, 2008.
- [8]. 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.
- [9]. Yaghobi N., Mirzadeh H. and Bagherzadeh E., "Conversion process of natural gas to ethylene", 3rd Iran petrochemical Forum, pp. 245-256, 2001.