

سینتیک فرآیند غیرکاتالیزوری زوج شدن اکسایشی متان (OCM) و بررسی اثر بخار آب بر فرآیند*

حمیدرضا خاکدامن^(۱) ناصر سیدمتین^(۲) رامین خودآفرین^(۳)

چکیده تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن‌های سنگین‌تر (اتان و اتیلن) به روش اکسیداسیون جزئی متان در غیاب کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفته است. این عملیات در یک راکتور کوارتز به حجم تقریبی ۱۶/۳ میلی‌لیتر در فشار اتمسفریک و شرایط مختلف دما (۷۵۰ - ۹۵۰°C)، دبی کل خوراک (۱۳۰ - ۹۰ cc/min) و غلظت واکنشگرها (۰/۲ تا ۰/۷۵) انجام شد. همچنین گاز حامل هلیوم توسط بخار آب جایگزین گردید و تاثیر بخار آب بر فرآیند بررسی شد. هنگامی که در شرایط دمایی ۸۵۰°C، شدت جریان ۱۰۰ cc/min، نسبت متان به اکسیژن برابر با ۲ و نسبت رقت ۰/۵، از هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شده است بالاترین راندمان اتان و اتیلن، ۸/۴ و برای بخار آب برابر با ۹/۵ بوده است. رابطه توانی بر مبنای فشارهای جزئی اکسیژن و متان برای سرعت تبدیل متان و تشکیل محصولات در فاز گاز ارائه شد.

واژه‌های کلیدی زوج شدن اکسایشی متان، تبدیل متان به اتیلن، سینتیک، OCM.

Non-Catalytic Oxidative Coupling of Methane

Kinetic and Effect of Steam

H. R. Khakdaman

N. S. Matin

R. Khodafarin

Abstract The oxidative coupling of methane (OCM) to higher hydrocarbons has been investigated in the absence of catalyst. The reaction was carried out in quartz tubular reaction with volume of 16.3 ml., at atmospheric pressure and at 750 to 950°C. The total flow rate was 90 to 130 ml/min and the dilution ratio was 0.2 to 0.75. In the same experiments steam was used as a carrier gas in place of helium to study its effect on the reaction. At 850°C, the total flow rate 100 ml/min, methane to oxygen ratio equal 2 and dilution ratio 0.5, when helium and the steam were used as a carrier gas, the C₂ yield was 8.4 and 9.5 respectively. The power law kinetic models (relations) as a functions of methane and oxygen partial pressures was found for the rate of disappearance of methane and the rates of formations of ethane, ethylene and carbon oxides.

Key Words Oxidative Coupling of Methane, Methane Conversion, Kinetics, OCM,

* - نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۰/۹/۵ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۱/۲/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

۱ - پژوهنده پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

۲ - پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

۳ - پژوهنده پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

مقدمه

در سالهای اخیر، تبدیل مستقیم متان به فرآورده‌های با ارزش، بخصوص اتیلن به عنوان یکی از مواد مهم صنعت پتروشیمی، مورد توجه پژوهشگران بوده است. متان به مقدار زیاد در گاز طبیعی موجود است که با توجه به ناحیه مورد نظر، بین ۸۳ تا ۹۷ درصد حجمی گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد [1]. با توجه به کاهش ذخایر جهانی نفت خام، متان می‌تواند به عنوان منبع تولید محصولات پتروشیمی و نیز سوخت، در نظر گرفته شود. اما متان نسبت به سایر ترکیبات هیدروکربنی که ممکن است به آنها تبدیل شود، پایدارتر است چرا که انرژی آزاد گیبس آن کمتر می‌باشد. همچنین، انرژی لازم برای شکستن اولین پیوند C-H حدود 104 Kcal/mol می‌باشد. بنابراین مرحله کنترل کننده سرعت در تبدیل متان، جدا کردن اولین هیدروژن از متان است که به دماهای بسیار بالا نیاز دارد [2]. ولی اضافه کردن اکسیژن به فرآیند، باعث افزایش میان تبدیل متان در دماهای پایین‌تر می‌شود [3]. البته اکسیژن، علاوه بر فعالسازی متان باعث تبدیل محصولات به مواد نامطلوب نیز می‌شود. اضافه کردن اکسیژن به صورت کنترل شده و خارج ساختن محصولات در مراحل مختلف از راکتور، باعث بهبود عملکرد OCM می‌شود [4].

در فرآیند زوج شدن اکسایشی متان، خوراک ورودی به راکتور متان و اکسیژن می‌باشد که در مجاورت اکسیدهای فلزی، اتان و اتیلن تولید می‌شود. از زمان ارائه اولین گزارش در مورد فرآیند OCM توسط کلر و بهزین (Keller & Bhasin) [5]، کاتالیستها و شرایط عملیاتی مختلفی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این فرآیند بنظر می‌رسد دو رادیکال متیل برای تشکیل اتان، با یکدیگر جفت می‌شوند. سپس مولکول اتان به صورت اکسایشی در فرآیند OCM با اکسیژن، به اتیلن تبدیل

می‌گردد. با توجه به نوع کاتالیست انتخابی، اکسیدهای کربن نیز ممکن است از متان، اتیلن، اتان یا رادیکالهای متیل بوجود آیند [2].

اخیراً تشکیل مقادیر قابل قبولی از اتان و اتیلن، بدون استفاده از کاتالیزور در فرآیند زوج شدن اکسایشی متان مشاهده شده است که نشان دهنده اهمیت فاز گاز در فرآیند کاتالیزوری می‌باشد [11-3,6]. این آزمایشات در فشار اتمسفریک و دماهای $900-700^\circ\text{C}$ انجام گرفته است. زمان اقامت گاز در راکتور، بیشتر از حالت کاتالیزوری است.

در کار تجربی حاضر، ضمن حذف کاتالیزور از فرآیند زوج شدن اکسایشی متان، تاثیر متغیرهای عملیاتی برگزینش پذیری محصولات و تبدیل مواد اولیه بررسی شده است. همچنین بخار آب به عنوان گاز حامل جایگزین هلیوم شد و اثرات آن برگزینش پذیری و تبدیل بررسی گردید. در نهایت، با جمع‌آوری داده‌های سینتیکی، معادلات سرعت از بین رفتن متان و تولید محصولات تعیین شد.

آزمایشات

نمودار جریان تجهیزات بکار رفته در فرآیند زوج شدن اکسایشی متان در شکل (۱) آمده است. آزمایشات در فشار اتمسفریک در یک راکتور لوله‌ای خالی از جنس کوارتز (قطر داخلی ۲cm و حجم تقریبی $16/3 \text{ cc}$) انجام شد. این راکتور داخل یک کوره الکتریکی استوانه‌ای به قطر $3/5 \text{ cm}$ قرار می‌گیرد. متان، اکسیژن و هلیوم به ترتیب با خلوص $99/9\%$ ، $99/5\%$ و $99/99\%$ بطور همزمان وارد راکتور می‌شود. دبی این گازها توسط سه کنترل‌کننده جرمی دقیق از نوع Brooks کنترل شده و بمنظور اختلاط بهتر، وارد میکسر ثابت می‌شوند. راکتور در شکل (۲) نشان داده شده است. مخلوط گاز در ناحیه A تحت حرارت یکنواخت قرار

Archive of SID

$z = X_p$ درصد تبدیل ماده اولیه = [(مقدار زدر جریان ورودی / مقدار زدر جریان خروجی) - 1] $\times 100$
 $i(S_p) =$ راندمان محصول i نیز عبارت است از حاصلضرب تبدیل متان (X_m) در گزینش پذیری محصول.

تاثیر دما. شکل (۳-الف) نشان می‌دهد هنگامی که از هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده می‌شود با افزایش دما از ۷۵۰ تا ۹۰۰°C تبدیل متان و اکسیژن افزایش می‌یابد. چرا که مرحله کنترل کننده سرعت در تبدیل متان، جدا کردن اولین هیدروژن از آن است و با افزایش دما انرژی لازم برای این عمل فراهم می‌گردد. گزینش پذیری اتیلن با افزایش دما تا ۸۰۰°C، افزایش پیدا می‌کند. این رفتار با توجه به نمودارهای انرژی گیبس بر حسب دما قابل توجیه است چرا که در این محدوده دمایی، پایداری

جدول ۱ مقایسه نتایج فرآیند OCM کاتالیزوری و

غیرکاتالیزوری*

غیرکاتالیزوری	کاتالیزوری	
۲۹/۴	۳۱/۹	تبدیل متان (%)
۲۳/۳	۳۱/۸	گزینش پذیری اتیلن (%)
۹/۰	۲۲/۲	گزینش پذیری اتان (%)
۳۲/۳	۵۴/۰	گزینش پذیری C_p (%)
۵۷/۴	۷/۰	گزینش پذیری CO (%)
۱۰/۳	۲۸/۱	گزینش پذیری CO_2 (%)
۹/۵	۱۸	راندمان C_p (%)

* شرایط عملیاتی غیرکاتالیزوری:

$$T = 850^\circ C, CH_4/O_2 = 2, F_{in\ total} = 100 \text{ cc/min},$$

$$P_{CH_4} + P_{O_2} = P_{T/2}$$

شرایط عملیاتی کاتالیزوری:

می‌گیرد. برای کاهش زمان اقامت در لوله‌های ورودی و خروجی راکتور، از لوله‌هایی با قطر کم استفاده شده است (۳mm). دمای واکنش با استفاده از ترموکوپل نوع (NiCr-Ni)K اندازه‌گیری شد. جریان خروجی از راکتور ($H_2O, O_2, CO_2, CO, C_2H_6, C_2H_4, CH_4$) پس از حذف آب بوسیله مبرد، وارد دستگاه کروماتوگرافی گازی شده مورد آنالیز قرار می‌گیرد. این دستگاه که بطور پیوسته به سیستم متصل می‌باشد دارای دو ستون آنالیز است که با پرکننده‌های غربال مولکولی $13X$ (برای آنالیز CO و O_2 و CH_4) و پلیمر فشرده S (برای آنالیز H_2, H_2O, CO_2, C_2H_6) تهیه شده‌اند.

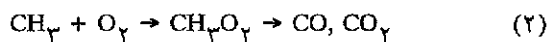
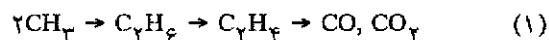
نتایج

هدف از انجام این پژوهش، جایگزینی روش کاتالیزوری با روش غیرکاتالیزوری نیست. آنچه مسلم است میزان بهره در روش غیرکاتالیزوری به اندازه قابل توجهی از بهره روش کاتالیزوری کمتر است. برای مقایسه، خلاصه‌ای از نتایج روش کاتالیزوری که توسط یکی از کاتالیزورهای ساخت این مرکز تحقیقاتی انجام گرفته، است با نتایج روش غیرکاتالیزوری بدست آمده از این پژوهش در جدول (۱) آمده است. اطلاعات سینتیکی بدست آمده از این پژوهش می‌تواند جهت مدلسازی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان برای بخش فاز گاز (Post-Catalytic) مورد استفاده قرار گیرد.

گزینش پذیری محصولات و تبدیل مواد اولیه تابع چهار متغیر عملیاتی دما، نسبت CH_4/O_2 ، نسبت مجموع فشارهای جزئی CH_4 و O_2 به فشار کل و زمان اقامت می‌باشند. گزینش پذیری محصولات و تبدیل مواد اولیه از تعاریف زیر محاسبه می‌شوند:

$$S_p = \text{درصد گزینش پذیری محصول } i = (\text{کل کربن تبدیل شده} / \text{مقدار کربن تبدیل شده به محصول } i) \times 100$$

مقدار CO_2 و CO_2 با درجه کمتری از غلظت CH_4 متناسب می‌باشد.



دماهای بالا رادیکالهای متیل بیشتری را برای تشکیل C_2 تولید می‌کند و گزینش پذیری زیاد می‌شود. در مورد هلیم این روند تا دمای $800^\circ C$ ادامه می‌یابد و از آن به بعد به علت اکسیداسیون بیشتر C_2 به CO و CO_2 گزینش پذیری C_2 کاهش می‌یابد.

تأثیر نسبت مولی. شکل (۴-الف) نشان می‌دهد هنگامی که از هلیم استفاده شده است هرچه نسبت CH_4/O_2 افزایش می‌یابد گزینش پذیری نسبت به اتان و اتیلن افزایش و نسبت به اکسیدهای کربن کاهش می‌یابد؛ چرا که به علت کمبود اکسیژن، میزان CO و CO_2 کم می‌شود. همچنین، تبدیل متان و راندمان C_2 کاهش پیدا می‌کند. کاهش اکسیژن نسبت به متان (افزایش نسبت CH_4/O_2) باعث کم شدن عامل فعالسازی متان (یعنی اکسیژن) و در نهایت کاهش میزان تبدیل متان می‌شود که بیشترین اثر این کاهش تبدیل روی انجام واکنش‌های احتراق می‌باشد و باعث افزایش گزینش پذیری C_2 می‌گردد. در هر حال، چون کاهش تبدیل متان شدیدتر از افزایش گزینش پذیری محصولات دو کربنه است، راندمان C_2 با افزایش CH_4/O_2 کاهش می‌یابد.

در شکل (۴-ب) که آزمایشات با بخار آب انجام شده است نیز همین روال برای تغییرات مشاهده می‌شود ولی گزینش پذیری اتان و اتیلن بیشتر و تبدیل متان کمتر از آزمایشات با هلیم است. در نسبت $CH_4/O_2=2$ راندمان C_2 برای آزمایشات با بخار بیشتر است (۹/۵) در مقابل (۸/۴).

$$T = 800^\circ C, CH_4/O_2 = 2, F_{in\ total} = 100 \text{ cc/min},$$

$$P_{CH_4} + P_{O_2} = P_f/2$$

اتیلن بیش از هیدروکربن‌های دیگر است. با افزایش بیشتر دما، گزینش پذیری اتیلن کاهش می‌یابد که نشان دهنده افزایش تبدیل متان و هیدروکربن‌های دیگر به اکسیدهای کربن است. احتمالاً در این دماها پایداری اکسیدهای کربن بیشتر از اتیلن می‌باشد. راندمان محصولات دو کربنه نیز با افزایش دما از یک نقطه ماکزیم عبور می‌کند و سپس کاهش می‌یابد. افزایش دما باعث افزایش تولید اکسیدهای کربن و کاهش تولید اتان می‌شود.

شکل (۳-ب) وابستگی گزینش پذیری و تبدیل را در حضور بخار آب به عنوان گاز حامل، نشان می‌دهد. شرایط عملیاتی دقیقاً مشابه آزمایشات با هلیم است (شکل ۳-الف). در اینجا نیز با افزایش دما، تبدیل متان و اکسیژن و تولید اکسیدهای کربن افزایش می‌یابد ولی روند تغییرات گزینش پذیری اتیلن و راندمان محصولات دو کربنه مثل شکل (۳-الف) نیست بلکه با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند بطوری که در دمای $900^\circ C$ راندمان C_2 بیشتر از راندمان ماکزیم در آزمایشات با هلیم است (۸/۹ در مقابل ۸/۲). باید توجه داشت هنگامی که از بخار آب استفاده می‌شود میزان تبدیل متان نسبت به آزمایشات با هلیم پایین می‌آید ولی واکنش نسبت به اتیلن گزینش پذیرتر است. در نهایت، با توجه به اینکه گزینش پذیری و بهره کلی، افزایش و میزان تبدیل متان کاهش یافته است، مسائل اقتصادی تعیین کننده شرایط عملیاتی بهینه است.

دلیل افزایش گزینش پذیری با دما در هر دو حالت فوق با توجه به واکنش‌های زیر توجیه می‌شود. واکنش (۱) نشان می‌دهد که تشکیل ترکیبات C_2 متناسب با مربع غلظت CH_4 می‌باشد در حالیکه

Archive of SID

جرمی کل کنترل می‌شود، تاثیر مهمی روی تبدیل و گزینش پذیری محصولات دارد. شکل (۶) میزان این تاثیر را برای آزمایشات با هلیوم نشان می‌دهد. افزایش در زمان اقامت باعث افزایش گزینش پذیری CO و CO_۲ می‌شود. این امر نشان می‌دهد که CO و CO_۲ احتمالاً از احتراق ثانویه اتان و اتیلن بدست آمده‌اند. افزایش زمان اقامت تاثیر بسزایی در افزایش تبدیل متان (به هیدروکربن‌های CO و نهایتاً CO و CO_۲) دارد. بنابراین گزینش پذیری اتان و اتیلن کاهش می‌یابد و از آنجا که با افزایش زمان اقامت شدت کاهش گزینش پذیری C_۲ بیشتر از شدت افزایش تبدیل متان است، با افزایش زمان اقامت راندمان C_۲ کاهش می‌یابد.

مشاهدات فوق با نتایج یک برنامه شبیه‌سازی نیز مقایسه گردید؛ در این برنامه چهار واکنش برای ترکیب متان با اکسیژن و تشکیل اتیلن، اتان، منوکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و نیز واکنش رفرمینگ متان با بخار در یک راکتور تعادلی در نظر گرفته شد. نتایج نشان می‌دهد که در حالت تعادل ترمودینامیکی تمام متان مورد تبدیل قرار می‌گیرد و محصولات دو کربنه نیز به اکسیدهای کربن تبدیل می‌شوند و هیچگونه اتان و اتیلنی باقی نمی‌ماند. بعبارت دیگر، با افزایش زمان اقامت به شرایط تعادلی نزدیک می‌شویم و همانطور که در نمودارها آمده است تبدیل متان و گزینش پذیری CO و CO_۲ افزایش و گزینش پذیری C_۲ کاهش می‌یابد.

تاثیر بخار آب بر فرآیند

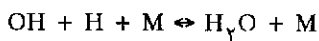
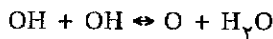
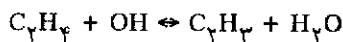
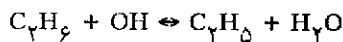
پائین بودن انرژی آزاد گیبس متان موجب پایداری زیاد مولکول آن نسبت به سایر ترکیبات هیدروکربنی شده است. برای انجام واکنش‌های زوج شدن متان باید انرژی زیادی برای شکستن اولین پیوند C-H صرف شود. برای اینکار باید عملیات را در دمای بسیار بالا انجام داد که هزینه زیادی

تاثیر غلظت واکنشگرها در خوراک. از هلیوم و بخار آب برای رقیق‌سازی خوراک استفاده می‌شود. در اینجا تاثیر رقت خوراک بر گزینش پذیری و تبدیل، در زمانهای اقامت و نسبت CH_۴/O_۲ ثابت، بررسی شده است. برای این منظور از نسبت رقت استفاده می‌شود که عبارت است از مجموع فشارهای جزئی متان و اکسیژن نسبت به فشار کل که بیان کننده غلظت واکنشگرها، در خوراک است. شکل (۵-الف) نشان می‌دهد با افزایش غلظت واکنشگرها، تبدیل متان و گزینش پذیری اکسیدهای کربن بالا می‌رود چرا که مقدار متان به عنوان ماده اولیه و اکسیژن به عنوان عامل فعال‌ساز افزایش یافته و تبدیل متان افزایش می‌یابد و به علت وجود اکسیژن، اتان و اتیلن تولیدی (به عنوان منابع تولید اکسیدهای کربن) گزینش پذیری اکسیدهای کربن افزایش می‌یابد. ولی گزینش پذیری اتیلن و راندمان C_۲ از یک مقدار ماکزیمم عبور کرده و سپس کاهش می‌یابد. در نسبت‌های پایین رقت (حدود ۰/۳) میزان تبدیل پایین است و پس از آن بشدت افزایش می‌یابد. شکل (۵-ب) نتایج استفاده از بخار آب را نشان می‌دهد. در این حالت، هرچه فشار جزئی واکنشگرها زیاد شود گزینش پذیری اتیلن کاهش و تبدیل متان و میزان اکسیدهای کربن افزایش پیدا می‌کنند.

با توجه به نتایج حاصله از بررسی غلظت واکنشگرها در خوراک و نسبت CH_۴/O_۲ روی میزان تبدیل و گزینش پذیری، می‌توان تاثیر فشار جزئی واکنشگرها را بر این کمیته‌ها بررسی کرد تاثیر فشار کلی واکنش نیز روی میزان تبدیل و گزینش پذیری در مراجع دیگر بررسی شده‌اند [12]. نتایج نشان داده است که در دما و زمان اقامت ثابت و با افزایش فشار، تبدیل متان و اکسیژن افزایش می‌یابد ولی گزینش پذیری C_۲ کاهش پیدا می‌کند.

تاثیر زمان اقامت. زمان اقامت که توسط جریان

حدود $\frac{kJ}{mol}$ ۷۵-۱۰ می باشد که نسبت به انرژی فعالسازی واکنش تبدیل حرارتی متان (حدود ۴۵۰-۳۵۰) مقدار کمتری دارد [9]. بنابراین وجود رادیکالهای فوق می تواند به فعالسازی متان کمک کند. مکانیسم های زیادی توسط پژوهشگران برای فاز گاز فرآیند OCM ارائه شده است. بررسی این مکانیسم ها نشان می دهد وجود بخار آب در محیط طی واکنش های زیر باعث تشکیل رادیکالهای فعال می شود [8].



مطالعات سینتیکی

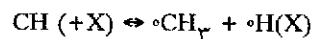
برای ارائه معادله تغییرات غلظت ترکیبات مختلف بر حسب زمان، واکنش های بنیادی مهم که ممکن است در فاز گاز فرآیند OCM انجام شود، در نظر گرفته می شوند. با توجه به مقالات ممکن است چندصد مرحله واکنش ابتدائی که شامل حدود ۴۰ جزء مختلف هستند، در تبدیل متان و اکسیژن انجام شود. با کمک آنالیز حساسیت و آنالیز سهم مکانیزم ساده تر می شود و محاسبات تعیین معادلات سینتیکی با سهولت بیشتری قابل انجام خواهد بود. مقایسه نتایج حاصل از روش مکانیزم در تعیین معادله سرعت و نتایج آزمایشگاهی در مقالات دیگر آمده است [8,9].

بمنظور تعیین درجه و ثابت سرعت واکنش، می توان از روشهای تجربی نیز استفاده کرد. روش دیفرانسیلی برای آنالیز داده های تجربی، یکی از آسانترین روشهاست زیرا نیاز به تنها یک آزمایش دارد اما عواملی نظیر وجود

دربر دارد. محاسبات ترمودینامیکی نشان داده است که استفاده از یک ترکیب پذیرنده هیدروژن به همراه متان می تواند مشکلات ترمودینامیکی در فعالسازی و تبدیل متان را از بین ببرد [3]. افزون بر این، تصور می شود استفاده از گاز حامل با مولکولهای چند اتمی (مثل H_2O) بجای گاز حامل با مولکولهای تک اتمی، می تواند به این فعالسازی کمک کند چرا که مولکولهای چند اتمی دارای انرژی ارتعاشی بین پیوندهای خود هستند و در دماهای بالا می توانند این انرژی را منتقل سازند.

همچنین با توجه به گرمایی شدید واکنش، رقیق کردن متان و اکسیژن در جریان خوراک با آب باعث می شود واکنش در محیط ایمن تری انجام شود چرا که ظرفیت حرارتی مخلوط واکنش افزایش می یابد. افزون بر اینها جداسازی آب از محصولات گازی به آسانی و با عملیات میعان انجام پذیر است و مانند گازهای بی اثر، رقیق سازی خوراک باعث رقت محصولات گازی مطلوب نمی شود.

ساخت راکتورهای OCM در مقیاس صنعتی از جنس کوارتز مقرون به صرفه نیست و استفاده از فولاد زنگ نزن نیز اثر کاتالیزوری منفی دارد یعنی باعث تبدیل متان و محصولات مطلوب به اکسیدهای کربن می شود و راندمان فرآیند را پائین می آورد. نظریه ای مطرح است که وجود بخار آب در واکنش های کراکینگ باعث کاهش اثر کاتالیزوری جداره می شود [13]. در واحدهای تولید هیدروژن نیز برای جلوگیری از واکنش های تشکیل کک، بخار آب را بیش از مقدار استوکیومتری استفاده می کنند. فعالسازی متان و شروع واکنش های OCM توسط واکنش زیر بیان می شود:



انرژی فعالسازی برای واکنش های فوق

K_{O_2} : ضریب برخورد $(\text{mol}/\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} (\text{atm})^{-(\alpha+\beta)}$
 E_i : اثر فعالسازی $(\text{Kcal}/\text{mol}^{-1})$
 P_i : فشار جزئی گاز i (atm)
 $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{CO}, \text{CO}_2$: i

برای این منظور، در یکسری آزمایشات، فشار جزئی متان و دما ثابت نگه داشته شده و فشار جزئی اکسیژن (غلظت اولیه اکسیژن) تغییر داده می شود و در هر P_{O_2} ثابت، سرعت تبدیل متان و تولید محصولات به روش سرعت های اولیه اندازه گیری می شود. با برازش یک تابع توانی روی نقاط بدست آمده، تابعیت سرعت بر حسب P_{O_2} بدست می آید، یعنی مقدار β_i در معادله (۱) مشخص می گردد. برای بررسی اثر دما بر میزان سرعت، آزمایشات مشابهی در دماهای دیگر انجام می شود تا مقدار K_{O_2} بدست آید.

آزمایشات دیگری در مقادیر مختلف P_{CH_4} و P_{O_2} و T (ثابت) انجام شد و سرعت تبدیل متان و تولید محصولات به صورت تابعی از P_{CH_4} بدست آمد. بدین ترتیب مقدار α_i در معادله (۱) مشخص می شود.

این محاسبات برای سرعت تبدیل متان و سرعت تولید $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$ انجام و نتایج در جدول (۲) خلاصه شد. در شکل های (۷ و ۸) نتایج حاصل از این

واکنش برگشت می تواند این روش را غیر موثر سازد. در این حالت می توان از روش سرعت های اولیه برای تعیین درجه و ثابت سرعت واکنش استفاده کرد [14]. بدیهی است اگر وجود محصولات تولیدی روی سرعت واکنش موثر باشد این محصولات در معادلات سرعت داخل می شوند. بعبارت دیگر در این صورت درجه واکنش در طول زمان و در تبدیلهای بالا تغییر خواهد کرد و باید در آزمایشاتی تاثیر خوراک روی معادلات سرعت بررسی شود [15]. در این بررسی ها نیز از سرعت های اولیه واکنش در حضور یک محصول خاص (که همراه خوراک وارد می شود) استفاده می گردد.

به علت وجود واکنش های برگشت پذیر مهم، از روش تجربی سرعت های اولیه برای دستیابی به معادلات سرعت استفاده شده است. هدف این است که معادله سرعت تبدیل متان و همچنین معادله سرعت تولید محصولات به صورت تابعی از فشار جزئی متان و اکسیژن (مواد اولیه ورودی به راکتور) و دما مشخص شود.

(معادله ۱)

$$r_i = k_{O_2} \exp(-E_i / RT) (P_{CH_4})^{\alpha_i} (P_{O_2})^{\beta_i}$$

r_i : سرعت تشکیل یا از بین رفتن گونه

i : $(\text{mol}/\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$

جدول ۲ پارامترهای سینتیکی برای معادلات سرعت فرآیند در فاز گاز بدون حضور آب

$$r_i = k_{O_2} \exp(-E_i / RT) (P_{CH_4})^{\alpha_i} (P_{O_2})^{\beta_i}$$

جزء (I)	عامل برخورد (K_{O_2})	انرژی فعالسازی (E_i)	توان متان (α_i)	توان اکسیژن (β_i)
متان	$6/5 \times 10^7$	۵۴/۳	۰/۵۳	۱/۵۹
اتان	$3/7 \times 10^5$	۵۲/۴	۰/۶۵	۱/۲۵
اتیلن	$4/5 \times 10^6$	۵۰/۳	۰/۳۸	۱/۹۰
منواکسیدکربن	$7/9 \times 10^{10}$	۶۱/۹	۰/۷۰	۴/۵۱
دی اکسیدکربن	$2/4 \times 10^{-1}$	۵۲/۱	۰/۲	۲/۵۳

واحدها: r_i (mol/min.cc), k_{O_2} (mol.min⁻¹.cm⁻³(atm)^{-(α+β)}), E_i (Kcal/mol), P_i (atm), T (K)

مناسبت است چرا که بهره C_p و گزینش پذیری اتیلن افزایش می‌یابد و این نشان می‌دهد که وجود آب باعث جلوگیری از تبدیل اتیلن به اکسیدهای کربن در دماهای بالا می‌شود. افزون بر این، همانطور که اشاره شد، بخار آب نقش فعالسازی بیشتری نسبت به هلیم دارد و این امر اجازه می‌دهد از مقدار اکسیژن کمتری جهت فعالسازی متان استفاده گردد. بعبارت دیگر می‌توان در نسبت‌های بالاتری از CH_4/O_2 به عملیات ادامه داد و مانع از تشکیل اکسیدهای کربن شد. بنابراین کاربرد اکسیژن کمتر با توجه به قیمت بالای آن، از دیگر مزایای استفاده از بخار آب است.

به هر حال، با استفاده از بخار آب در شرایط عملیاتی مختلف، نتایج متفاوتی از نظر گزینش پذیری اتیلن، تبدیل متان و راندمان C_p حاصل می‌شود و هزینه نسبی هر یک از بخش‌های فرآیند (راکتور، جریان بازگشتی و جداسازی محصولات) تعیین کننده شرایط عملیاتی بهینه است. بطور کلی، تبدیل متان با افزایش دما، زمان اقامت، غلظت اکسیژن (یا نسبت O_2/CH_4)، و افزایش غلظت واکنشگرها، زیاد می‌شود. راندمان محصولات دو کربنه نیز با افزایش نسبت CH_4/O_2 و زمان اقامت زیاد می‌شود و با افزایش دما و غلظت واکنشگرها از نقطه ماکزیمی عبور می‌کند. علل این رفتار هنوز مشخص نشده است و به تحقیقات بیشتر دانشمندان در این زمینه نیاز دارد.

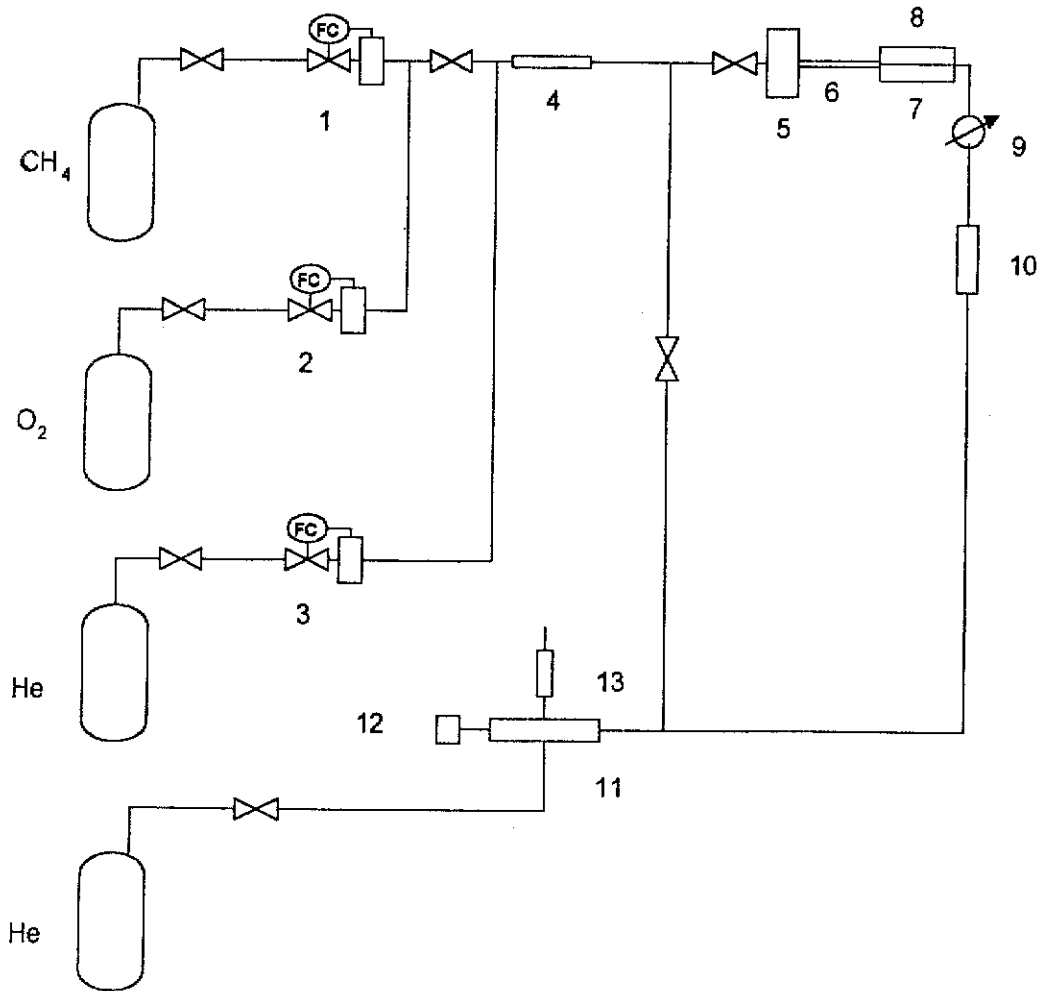
تقدیر و تشکر

در این مقاله از تجربیات آقای دکتر سعید زرین‌پاشنه در تفسیر نتایج استفاده شده است که بدین وسیله از ایشان سپاسگزاری می‌نمایم.

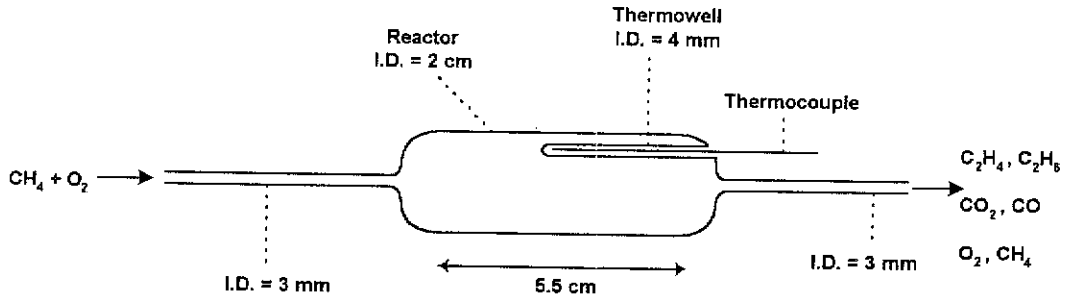
پارامترها، با داده‌های آزمایشگاهی مربوط به سرعت تبدیل متان و سرعت تولید اتان مقایسه شده‌اند. سرعت‌های تولید CO ، CO_2 ، C_2H_4 را بخوبی نمی‌توان توسط تابعی از نوع توانی بیان کرد. این نتیجه با توجه به انحراف زیادی که در منحنی‌ها مشاهده می‌شود، گرفته شده است. علت این امر احتمالاً واکنش‌های ثانویه این محصولات و نیز، تبدیل آنها به محصولات ثانویه مانند CO_2 است. بنابراین افزون بر فشارهای اجزا در خوراک، به محصولات موجود در محیط واکنش و محصولات میانی نیز وابسته‌اند.

نتیجه‌گیری

زوج شدن اکسایشی متان به هیدروکربن‌های سنگین‌تر، یک فرآیند پیچیده شامل تعداد زیادی واکنش است که تعدادی از این واکنش‌ها در فاز گاز و تعدادی در فاز کاتالیست انجام می‌گیرد. در بسیاری از مطالعات کاتالیزوری، تبدیل ناچیز متان در فاز گاز گزارش شده است که این به علت انتخاب شرایط عملیاتی خاصی بوده است که در آنها سهم فاز گاز ناچیز است چرا که با انتخاب شرایط عملیاتی مناسب، می‌توان این فرآیند را بطریقه غیرکاتالیستی (فاز گاز) نیز انجام داد. البته راندمان عمل به بزرگی مقادیری که در گزارشات کاتالیزوری آمده است، نیست. گزینش پذیری محصولات و تبدیل متان بوسیله پارامترهای عملیاتی، قابل کنترل هستند. نوع گاز حامل نیز می‌تواند در بعضی مواقع باعث تغییراتی در نتایج شود. در این پژوهش مشاهده شد جایگزینی هلیم با بخار آب در برخی شرایط باعث بهبود نتایج می‌شود. به عنوان مثال، استفاده از بخار آب در دماهای بالاتر



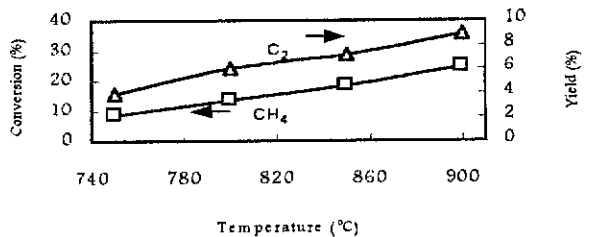
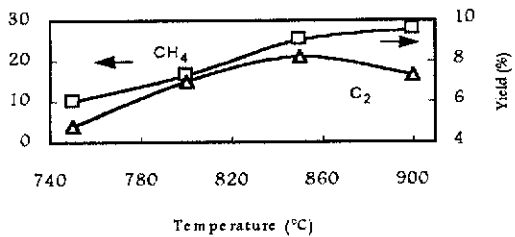
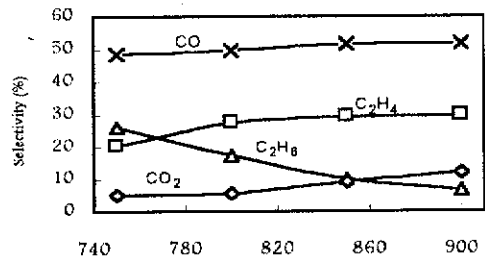
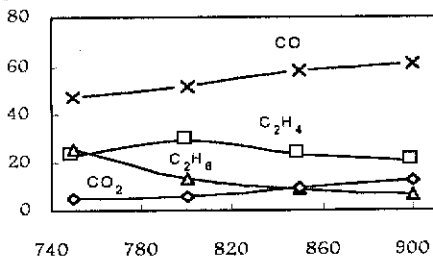
شکل ۱ نمودار جریان سیستم آزمایشگاهی تبدیل متان به اتیلن بطریقه غیرکاتالیزوری
 ۱-۲ و ۳- شیرهای کنترل جریان ۴- مخلوط کننده ۵- تولیدکننده بخار ۶- مبدل دوله ای ۷- کوره
 ۸- راکتور ۹- میرد ۱۰- بستر سیلیکاژل ۱۱- GC ۱۲- اینتگراتور ۱۳- فلومتر جابجایی



شکل ۲ راکتور کوارتز به همراه سیستم ترموکوپل برای آزمایشات OCM

(الف)

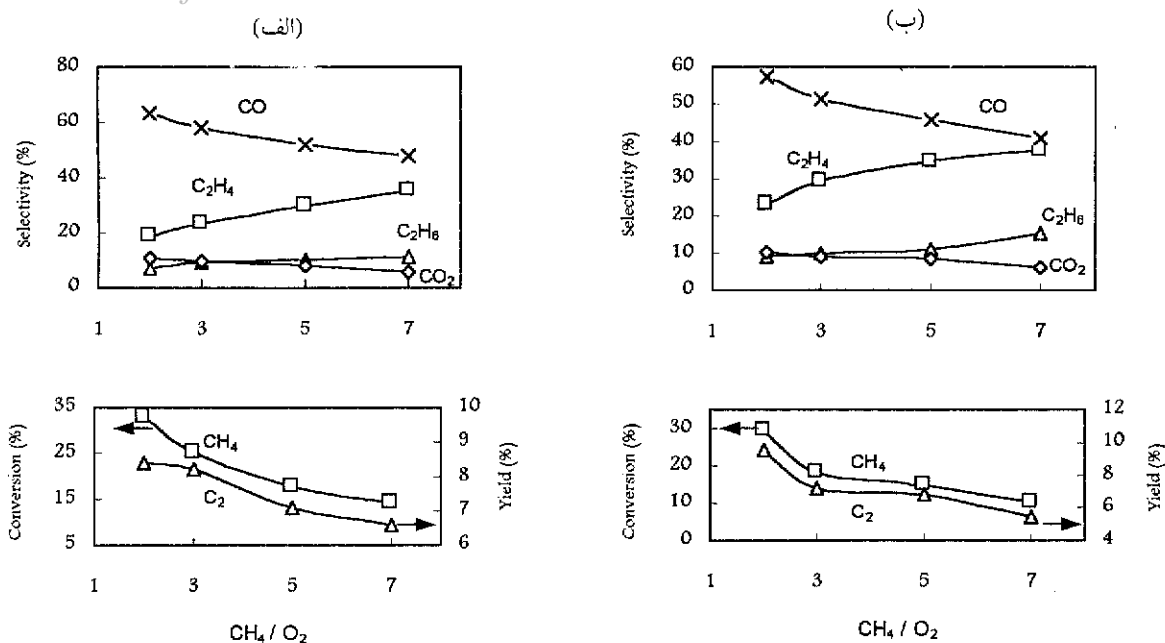
(ب)



شکل ۳ تاثیر دما بر گزینش پذیری محصولات، تبدیل متان و راندمان محصولات دو کربنه

(الف) هلیوم به عنوان گاز حامل (ب) بخار آب به عنوان گاز حامل $(CH_4/O_2 = 3, f_{in, total} = 10 \text{ cc/min}, P_{CH_4} + P_{O_2} = P_f/2)$

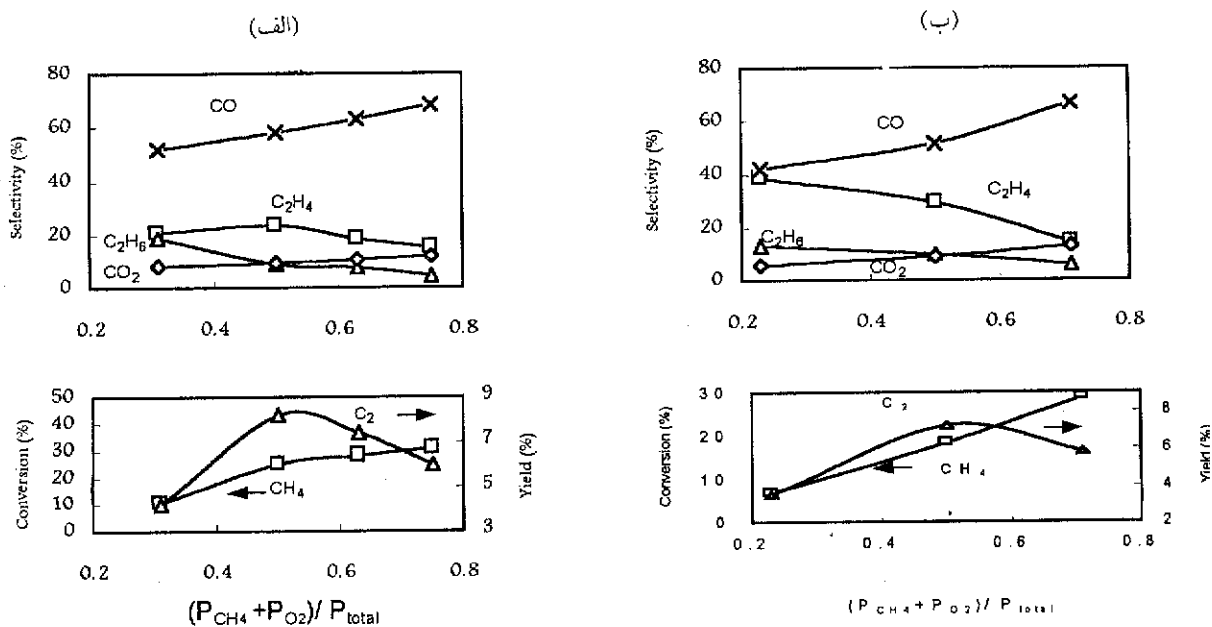
Archive of SID



شکل ۴ تاثیر نسبت CH₄/O₂ بر گزینش پذیری محصولات، تبدیل متان و راندمان محصولات دو کربنه

(الف) هلیم به عنوان گاز حامل (ب) بخار آب به عنوان گاز حامل

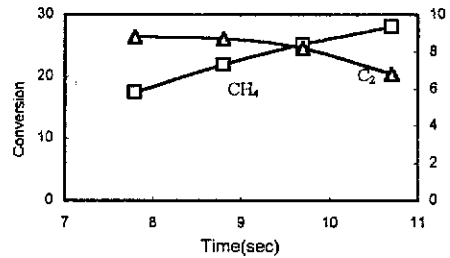
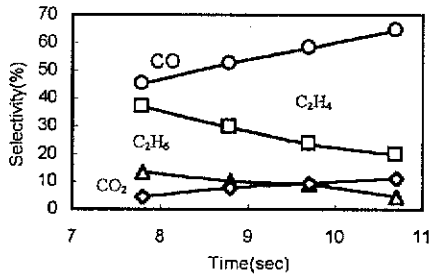
$$(T = 850^{\circ}\text{C}, F_{in\text{total}} = 100 \text{ cc/min}, P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2} = P_t/2)$$



شکل ۵ تاثیر نسبت رقت بر گزینش پذیری محصولات، تبدیل متان و راندمان محصولات دو کربنه

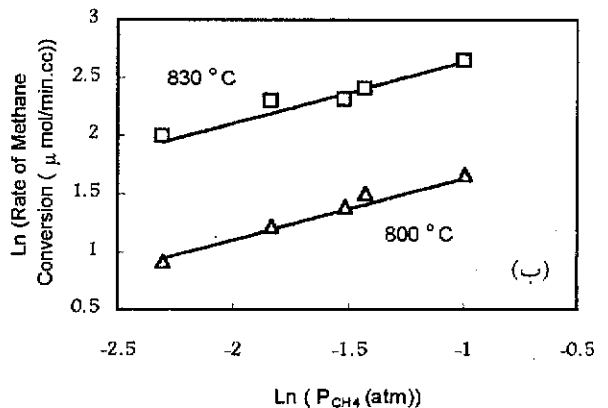
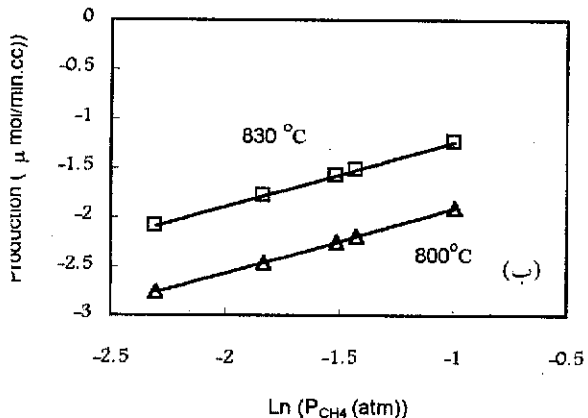
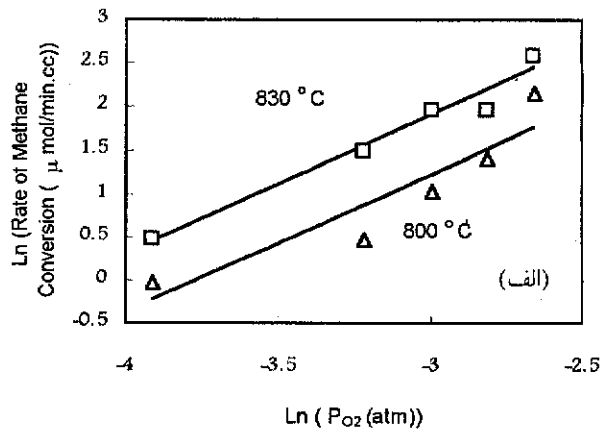
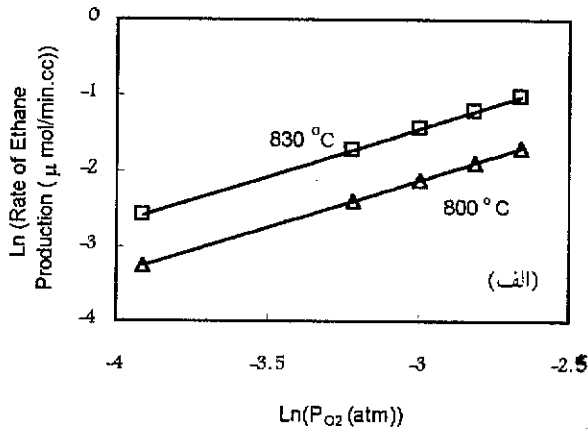
(الف) هلیم به عنوان گاز حامل (ب) بخار آب به عنوان گاز حامل

$$(T = 850^{\circ}\text{C}, \text{CH}_4/\text{O}_2 = 3, F_{in\text{total}} = 100 \text{ cc/min})$$



شکل ۶ تاثیر زمان اقامت برگزینش پذیری، تبدیل و راندمان، هلیم به عنوان گاز حامل

$$(T = 850^{\circ}\text{C}, \text{CH}_4/\text{O}_2 = 3 \text{ } P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2} = P_f/2)$$



شکل ۸ سرعت تولید اتان در دو دما

(الف) به صورت تابعی از فشار جزئی اکسیژن در شرایط

$$P_{\text{CH}_4} = 0.52 \text{ atm}, F_{\text{in, total}} = 180 \text{ cc/min}$$

(ب) به صورت تابعی از فشار جزئی متان در شرایط

$$P_{\text{O}_2} = 0.7 \text{ atm}, F_{\text{in, total}} = 180 \text{ cc/min}$$

شکل ۷ سرعت تبدیل متان در دو دما

(الف) به صورت تابعی از فشار جزئی اکسیژن در شرایط

$$P_{\text{CH}_4} = 0.52 \text{ atm}, F_{\text{in, total}} = 180 \text{ cc/min}$$

(ب) به صورت تابعی از فشار جزئی متان در شرایط

$$P_{\text{O}_2} = 0.7 \text{ atm}, F_{\text{in, total}} = 180 \text{ cc/min}$$

1. Billaud, F. G., Gueret, C. P., and Baronnet, F. "Thermal coupling of methane in a tubular flow reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2748, (1992).
2. Lane, G. S., and Wolf, E. E. "Methane utilization by oxidative coupling", *Catal. J.* 113, 144, (1988).
3. Geerts, J. W. M. H., Chen, Q., and Van Kasteren, J. M. "Thermodynamics and kinetic modeling of the homogeneous gas phase reactions of the oxidative coupling of methane", *Catal. Today*, 6, 519, (1990).
4. Androulakis, I. P., and Reyes, S. C. "Role of distributed oxygen addition and product removal in the oxidative coupling of methane", *AIChE J.* 45, 860, (1999).
5. Keller, G. E., and Bhasin, M. M. "Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane", *J. Catal.* 73, 9, (1982).
6. Yates, D. J. C., and Zlotin, N. E. "+Blank reactor corrections in studies of the oxidative dehydrogenation of methane" *J. Catal.* 111, 317, (1988).
7. Onsagar, O. T., Lodeng, R. Sorakar, P. Anundskaa, A., and Helloborg, B. "The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces", *Catal. Today*, 4, 355, (1989).
8. Chen, Qi, Hoebink, B. J., and Marin, G. B. "Kinetics of the oxidative coupling of methane at atmospheric pressure", *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2088, (1991).
9. Zanthoff, H., and Baerns, M. "The oxidative coupling of methane in the gas phase", *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2, (1990).
10. Choudhary, V. R., Chaudhari, S. T., and Rajput, A. M. "Oxidative pyrolysis of methane to higher hydrocarbons", *AIChE J.* 37, 915, (1991).
11. Pannek, V., and Mleczko, L. "Oxidative coupling of methane over a $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ Catalyst, optimization of reaction conditions in a bubbling fluidized-bed reactors", *Chem. Eng. Sci.* 51, 3575, (1996).
12. Chen, Q. Couwenberg, P. M., and Marin, G. B. "Effect of pressure on the oxidative coupling of methane in the absence of catalyst", *AIChE J.* 40, 521, (1994).

۱۳. ابوالحمد، گیتی. "مبانی پالایش نفت"، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ اول، ص ۳۵۳، بهار (۱۳۷۵).

14. Fogler, H. S. "*Elements of Chemical Reaction Engineering*", Prentice-Hall Inc. p. 195, (1986).
15. Levenspiel, O. "*Chemical Reaction Engineering*", Second Edition, Eleventh Wiley Eastern Limited Reprint, p. 82, (1989).