

## بررسی واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM)

### روی کاتالیست $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ در راکتورهای بستر سیال و ثابت

وحید صالحون، عباسعلی خدادادی، یدالله مرتضوی\*، علیرضا طالبی زاده رفسنجانی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه کاتالیست و مواد نانو ساختار

**چکیده:** در این تحقیق، فرایند زوج شدن اکسایشی متان (OCM) روی کاتالیست  $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$  در راکتور بستر سیال و بستر ثابت از جنس کوارتز مورد مطالعه قرار گرفت. در فشار اتمسفری، دمای بستر کاتالیستی از ۷۰۰ تا ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد، دبی حجمی خوراک متان و هوا از ۲۴۰ تا ۱۳۵۵ sccm و نسبت حجمی متان به هوا از ۰/۶ تا ۱/۴ تغییر داده شد. وزن کاتالیست مربوط در دو مقدار ۲/۰ و ۳/۵ گرم مورد بررسی قرار گرفت. بهترین بازده  $C_{2+}$  به دست آمده در راکتور بستر سیال، ۲۱/۹ درصد (دبی حجمی خوراک = ۴۷۸ sccm،  $CH_4/Air=1$ ، دمای بستر کاتالیستی = ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار کاتالیست = ۳/۵ g) و در راکتور بستر ثابت، ۲۱/۸ درصد (دبی حجمی خوراک = ۴۷۸ sccm،  $CH_4/Air=1$ ، دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ و مقدار کاتالیست = ۳/۵ g) است.

**واژه‌های کلیدی:** زوج شدن اکسایشی متان، بستر سیال، OCM.

**KEY WORDS:** Oxidative coupling of methane, Fluidized bed reactor, OCM.

#### مقدمه

از جمله آنها می‌توان به کاهش انتخاب‌گری فراورده‌های هیدروکربنی اشاره کرد. لذا انجام واکنش می‌بایست در راکتوری صورت گیرد که امکان کنترل مقدارهای زیاد گرمای آزاد شده را داشته باشد تا افزون بر حفظ ایمنی فرایند، انتخاب‌گری بالای فراورده‌های هیدروکربنی را نیز تضمین کند. از بین راکتورهای رایج برای واکنش‌هایی که گرمایی بالایی دارند، راکتورهای بستر سیال یک گزینه مناسب است که توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است [۲]، اما متأسفانه تعدادی از کاتالیست‌های OCM با فعالیت و انتخاب‌گری بالا در تشکیل فراورده‌های هیدروکربنی مانند  $Li/MgO$  [۳ و ۱]،  $NaOH/CaO$ ،  $Na_2SO_4/CaO$  [۴ و ۱] قابلیت سیال شدن پایینی دارند. همچنین برخی از کاتالیست‌ها مانند  $Sm_2O_3$  [۱] مقاومت مکانیکی پایینی دارند که از این جهت برای استفاده در راکتورهای بستر سیال مناسب نیستند.

ذخایر عظیم گاز طبیعی، باعث توجه به انجام پژوهش‌های گسترده روی تبدیل گاز طبیعی به خوراک پتروشیمی و سوخت‌های مایع شده است. به طور ویژه، واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM)<sup>(۱)</sup> که یک فرایند ناهمگن کاتالیستی بوده و در آن متان به هیدروکربن‌های بالاتر ( $C_{2+}$ ) تبدیل می‌شود، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. تلاش‌های پژوهشی وسیعی با هدف افزایش فعالیت و انتخاب‌پذیری کاتالیست‌های مورد استفاده صرف شده است، اما هنوز برای صنعتی شدن فرایند، پژوهش‌های بیشتری برای افزایش بازده فراورده‌های هیدروکربنی به وسیله بهبود کاتالیست و یا استفاده از دانش مهندسی واکنش‌ها ضروری می‌باشد.

یکی از مشکلات عمده برای صنعتی کردن فرایند OCM، گرمازا بودن واکنش است که تبعات منفی قابل توجهی دارد که

\*E-mail: mortazav@ut.ac.ir

\*عده دار مکاتبات

(۱) Oxidative Coupling of Methane

جدول ۱- مقادیرهای مورد نیاز از مواد پیش‌گام برای تهیه کاتالیست  $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ .

وزن ماده پیش‌گام (گرم)	مواد پیش‌گام
۰٫۳۶۵	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
۰٫۱۱۲	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$
۱٫۸۲	$SiO_2(Dry)$
۲٫۰	$Mn/Na_2WO_4/SiO_2$

برای ساخت ۲g از کاتالیست  $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$  برای درصدهای مورد نظر، مطابق جدول ۱ از مواد پیش‌گام کاتالیست استفاده شد. کاتالیست مورد نظر به گونه‌ای تهیه شد که مقدار Mn ۴ درصد وزنی و  $Na_2WO_4$  ۵ درصد وزنی باشد. برای این منظور از نیترات منگنز چهار آبه و تنگستات سدیم دو آبه (Merck) و سیلیکاژل ۶۴۵ (Aldrich) Davisil grade استفاده شد.

مقدار آب برای حل کردن نمک‌های مربوط و اضافه کردن به سیلیکاژل با توجه به حجم حفره‌های پایه  $SiO_2$  (۱٫۰۵ ml/g) تعیین شد که با این حساب نمک‌ها در ۲/۱ میلی لیتر آب حل شدند. ابتدا نمک منگنز را در آب حل کرده و به صورت قطره قطره به طوری که به تمام نقاط سیلیکاژل برسد اضافه شد. فرآورده به مدت یک شبانه روز در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. سپس نمک تنگستات سدیم در مقدار مشخص شده از آب حل و مطابق قبل به سیلیکاژل اضافه شد. فرآورده دوباره در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه روز خشک شده و در آخر کاتالیست حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد.

### دستگاه‌ها

در شکل ۱ شمای دستگاه آزمایشگاهی برای بررسی عملکرد کاتالیست‌ها نشان داده شده است. واکنش دهنده‌ها، گازهای متان (۹۹٫۹۹۹ درصد) و هوای خشک (۲۱:۷۹  $O_2:N_2$ ) هستند. سرعت جریان جرمی واکنش دهنده متان به وسیله کنترل کننده جرمی (MFC در شکل ۱) و سرعت حجمی هوای خشک به وسیله‌ی یک روماتر قبل از شروع بررسی عملکرد کاتالیست‌ها اندازه‌گیری و در تمام مدت آزمایش ثابت نگه داشته می‌شود. کنترل کننده جرمی و روماتر قبل از آزمایش کالیبره شده‌اند.

افزون بر این، در انجام واکنش OCM، با توجه به وجود یک شبکه از واکنش‌ها افزون بر نوع کاتالیست، هیدرودینامیک بستر سیال نیز تأثیر چشم‌گیری هم در فعالیت و هم در انتخاب‌گری فرآورده‌ها دارد. به طور معمول در پژوهش‌های صورت گرفته تاکنون دو هدف پی‌گیری شده است:

(۱) قابلیت سیال شدن و پایداری مکانیکی کاتالیست [۱ و ۳ و ۶].  
 (۲) تعیین شرایط عملیاتی که منجر به بازده ماکسیمم و انتخاب‌گری بالا نسبت به تشکیل فرآورده‌های هیدروکربنی شود. تعیین شرایط بهینه واکنش در راکتورهای بستر سیال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا افزون بر تأثیر دما و فشار جزئی واکنشگرها در بازده و انتخاب‌گری نسبت به فرآورده‌های هیدروکربنی، پارامترهای دیگری مانند تخلخل بستر، انتقال جرم بین فازهای حباب و امولسیون و اختلاط معکوس<sup>(۱)</sup> گاز اثر گذار هستند.

در پژوهش حاضر، کاتالیست  $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$  در یک راکتور بستر سیال آزمایشگاهی برای انجام واکنش OCM مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیست مذکور جزء کاتالیست‌های گروه B محسوب می‌شود که در سرعت‌های پایین گاز به صورت ملایم سیال می‌شود ( $d_p=200 \mu m$  و  $\rho=2.1 g/cm^3$ ) [۵]. همچنین، از نظر فعالیت و گزینش‌پذیری ترکیب‌های هیدروکربنی به‌عنوان یک کاتالیست مناسب ارزیابی شده است [۸-۶].

Lunsford و همکاران [۹ و ۱۰] مشاهده کردند که این کاتالیست درصد تبدیل متان حدود ۲۰ درصد و انتخاب‌گری  $C_{2+}$  حدود ۸۰ درصد را برای یک دوره ۹۷ ساعتی در یک راکتور بستر ثابت تأمین می‌نماید. همچنین Wang و همکارانش یک مدل آزمایشی OCM با کاتالیست  $W-Mn/SiO_2$  در یک راکتور بستر سیال از جنس Stainless Steel با ۲۰۰ ml (۱۳۰ g) کاتالیست استفاده کردند [۱۱]. در طول ۴۵۰ ساعت دوره پیوسته، واکنش بدون پرکردن مجدد کاتالیست، انتخاب‌پذیری و بازده  $C_{2+}$  به ترتیب بالای ۷۰ درصد و ۱۷ درصد پایدار شد.

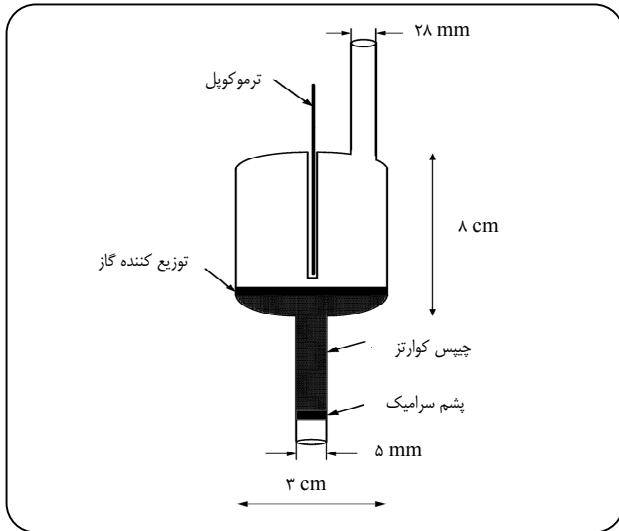
### بخش تجربی

#### روش ساخت کاتالیست

کاتالیست مورد استفاده در آزمایش‌های صورت گرفته در این تحقیق  $SiO_2$  (۵ درصد) /  $Na_2WO_4$  (۴ درصد) / Mn است که به روش تلقیح خشک<sup>(۲)</sup> تهیه شد.

(۱) Back mixing

(۲) Dry impregnation



شکل ۲- شمایی از راکتور مورد استفاده برای بررسی عملکرد کاتالیست.

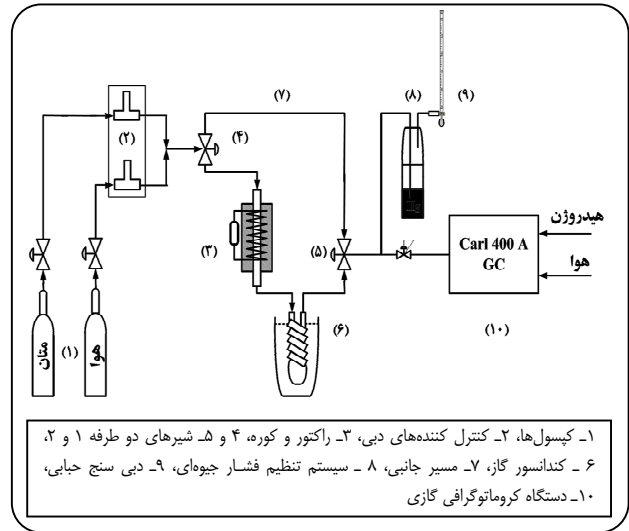
شده از جنس کوارتز است (شکل ۲). قطر داخلی قسمت اصلی راکتور ۳۰ mm است. به منظور متوقف کردن واکنش‌های فاز گاز، ورودی و خروجی راکتور از دو لوله با قطر داخلی ۵ mm ساخته شده به طوری که فراورده‌ی خروجی از بستر کاتالیستی به سرعت از منطقه داغ راکتور خارج شد. به منظور کنترل دمای بستر کاتالیستی در مرکز راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز تعبیه شده تا ترموکوپل در داخل آن قرار گیرد.

توزیع کننده گاز از جنس کوارتز و با قطر ۳۰ mm و حداکثر اندازه‌ی اسمی حفره‌های آن ۱۶-۱۰ μm است. برای پیش گرم کردن خوراک ورودی به منطقه واکنش از ابتدای بخش ورودی گاز تا زیر توزیع کننده از چیس کوارتز پر شده است. راکتور داخل یک کوره الکتریکی قرار می‌گیرد که میزان حرارت آن با توجه به دمای مورد نیاز بستر به وسیله‌ی یک کنترل کننده دما کنترل می‌شود. به منظور پایش دمای راکتور ترموکوپل دیگری بین بدنه راکتور و دیواره کوره قرار داده شد.

### شرایط آزمایش عملکرد کاتالیست

برای انجام آزمایش‌های بستر سیال، از دو مقدار کاتالیست به میزان ۲/۰ و ۳/۵ گرم استفاده شد. برای مقایسه رفتار واکنش در بستر سیال با بستر ثابت از همان راکتور بستر سیال که فقط جهت جریان‌ها عوض می‌شود و مقدار ۳/۵ گرم کاتالیست در آن قرار دارد، استفاده شد. نحوه کنترل دما در بستر ثابت همانند بستر سیال است.

(۱) Online



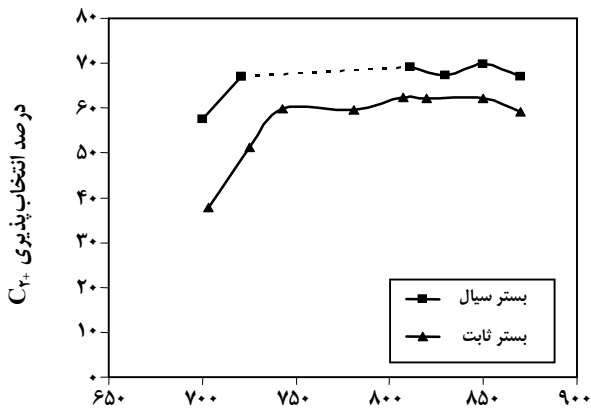
شکل ۱- شمایی از دستگاه مورد استفاده در بررسی فرایند OCM.

این گازها پس از مخلوط شدن از یک شیر سه راهه (TWV<sub>۱</sub>) عبور می‌کنند. با استفاده از این شیر و شیر سه راهه دیگری (TWV<sub>۲</sub>) می‌توان مسیر گازهای واکنش دهنده را تعیین کرد. این گازها یا از راکتور و از روی بستر کاتالیست واکنش OCM و سپس چگالنده عبور داده می‌شوند و یا با تنظیم این شیرها از مسیر جانبی و بدون عبور از کاتالیست واکنش OCM جریان می‌یابند. این مسیر برای تنظیم سرعت جریان حجمی واکنش دهنده‌ها و همچنین آنالیز مخلوط آنها طراحی شده است.

گازهای خروجی از شیر سه راهه دومی که پس از راکتور قرار دارد (TWV<sub>۲</sub>)، پس از عبور از یک شیر سوزنی برای آنالیز هم‌زمان وارد سیستم GC می‌شوند، با استفاده از این شیر سوزنی می‌توان سرعت جریان حجمی ورودی به سیستم آنالیز GC را (محل جمع‌آوری نمونه به وسیله‌ی GC) تنظیم کرد (حدود ۲۰ ml/min). GC مدل Carl 400 A برای آنالیز خوراک و فراورده‌های واکنش به‌طور هم‌زمان<sup>(۱)</sup> استفاده شد. آشکارساز به کار رفته در این دستگاه از نوع FID است. این دستگاه قادر به شناسایی و آنالیز گازهای CO، CO<sub>۲</sub>، CH<sub>۴</sub>، C<sub>۲</sub>H<sub>۴</sub>، C<sub>۲</sub>H<sub>۶</sub> و C<sub>۳</sub>H<sub>۸</sub> است.

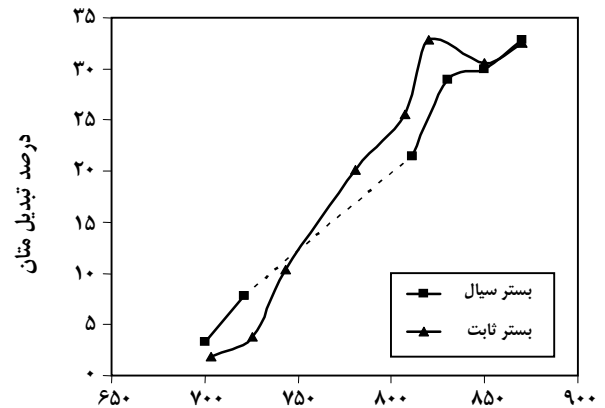
سرعت جریان حجمی کلیه گازهای خروجی (سرعت جریان حقیقی) به وسیله فلومتر ستون - حباب نشان داده شده در شکل، اندازه‌گیری می‌شود تا هر گونه خطای ناشی از کنترل کننده‌های جریان جرمی و حجمی را به حداقل برسد.

راکتور مورد استفاده برای انجام واکنش راکتور لوله‌ای ساخته



دمای بستر کاتالیستی (درجه سانتی‌گراد)

شکل ۴- نمودار تغییرهای انتخاب‌پذیری بر حسب دمای بستر در راکتور بستر سیال و ثابت (شرایط: دبی خوراک = ۴۷۸ sccm، وزن کاتالیست = ۳/۵ g،  $CH_4/Air=1$ ).



دمای بستر کاتالیستی (درجه سانتی‌گراد)

شکل ۳- نمودار تغییرهای درصد تبدیل متان بر حسب دمای بستر در راکتور بستر سیال و ثابت (شرایط: دبی خوراک = ۴۷۸ sccm، وزن کاتالیست = ۳/۵ g،  $CH_4/Air=1$ ).

سیال و بستر ثابت به ترتیب از مقدارهای ۳/۳ درصد و ۱/۸ درصد به مقدار ۳۲ درصد افزایش می‌یابد.

نمودار انتخاب‌پذیری هم بر حسب تغییرهای دما، در شکل ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که بر خلاف درصد تبدیل، انتخاب‌پذیری نسبت به فرآورده‌های  $C_{p+}$  تغییرهای خیلی کمی نشان می‌دهد. انتخاب‌گری فرآورده‌های  $C_{p+}$  در بستر سیال در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۷۲۰ درجه سانتی‌گراد از ۵۷ تا ۶۶ درصد افزایش می‌یابد و سپس تا دمای ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد به تقریب ثابت و به طور متوسط برابر ۶۸ درصد است. در شکل ۴ روند افزایش انتخاب‌پذیری ترکیب‌های  $C_{p+}$  برای راکتور بستر ثابت هم دیده می‌شود به این ترتیب که انتخاب‌پذیری از دمای ۷۰۰ تا ۷۴۰ درجه سانتی‌گراد از ۳۷ تا ۵۹ درصد افزایش یافته و تا دمای ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد به طور متوسط در مقدار ۶۱ درصد ثابت باقی می‌ماند.

افزایش انتخاب‌پذیری  $C_{p+}$  با دما می‌تواند به وسیله انرژی فعال‌سازی بالاتر مرحله واکنش انتخاب‌پذیر در مقایسه با مراحل غیرانتخاب‌پذیر توضیح داده شود. این اثرهای سینتیکی برای بیشتر کاتالیست‌های OCM قابل مشاهده است [۲]. به هر حال، افزایش انتخاب‌پذیری  $C_{p+}$  در دماهای بالاتر از ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد، تاکنون در راکتورهای بستر سیال مشاهده نشده است [۱]. برای دیگر کاتالیست‌های OCM که در این نوع راکتور به کار گرفته شده‌اند، انتخاب‌پذیری از یک مقدار ماکسیمم در دمای پایین‌تر عبور می‌کند. دمای ماکسیمم انتخاب‌پذیری به کاتالیست و شرایط

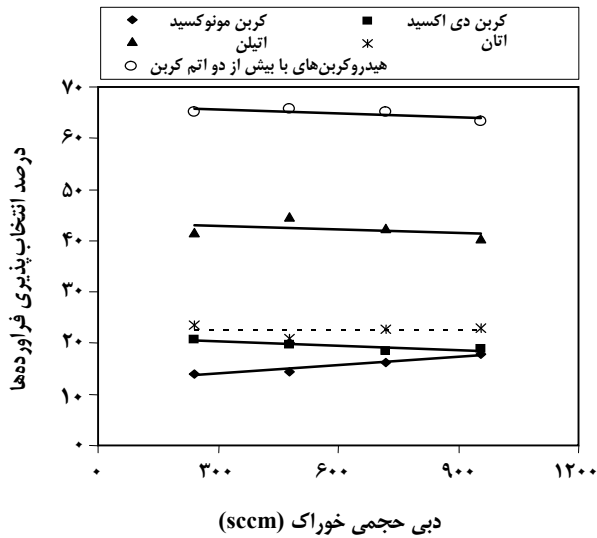
برای اطمینان از سیال شدن بستر، ابتدا کاتالیست با هوا در مدل سرد (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) سیال شد که حداقل دبی مورد نیاز برای سیالیت ۱۶۰۰-۱۴۳۵ sccm تعیین شد. با استفاده از قانون گاز ایده‌آل در دمای واکنش یعنی ۸۵۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد دبی مورد نیاز برای سیال شدن بستر بین ۳۹۰-۴۳۵ sccm محاسبه شد. حال با توجه به سطح مقطع راکتور ( $7.06 \text{ cm}^2$ ) حداقل سرعت سیالیت برابر  $3.7-3.4 \text{ cm/s}$  خواهد بود.

در مرحله اول، آزمایش‌ها با ۳/۵ گرم کاتالیست با دبی‌های ۹۵۶ و ۷۱۷، ۴۷۸، ۲۴۰ و در نسبت ثابت  $CH_4/Air=1$  و یک‌بار نیز در دبی ثابت ۴۷۸ sccm و نسبت‌های ۱/۴، ۱/۰ و  $CH_4/Air=0.6$  در دمای ثابت بستر ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت (آزمایش‌های مذکور نیز تحت همان شرایط در بستر ثابت تکرار شد). در مرحله دوم به منظور مطالعه اثر دبی خوراک در مقدارهای بالاتر، یعنی ۱۱۹۵ و ۱۳۵۵ میزان کاتالیست به ۲/۰ گرم تقلیل داده شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### اثر دما

برای بررسی اثر دما روی درصد تبدیل و انتخاب‌گری ۳/۵ گرم کاتالیست در دبی ۴۷۸ sccm با نسبت  $CH_4/Air=1$  مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه‌های این سری در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود درصد تبدیل در محدوده دمایی مورد آزمایش با یک شیب یکنواخت در هر دو نوع راکتور بستر

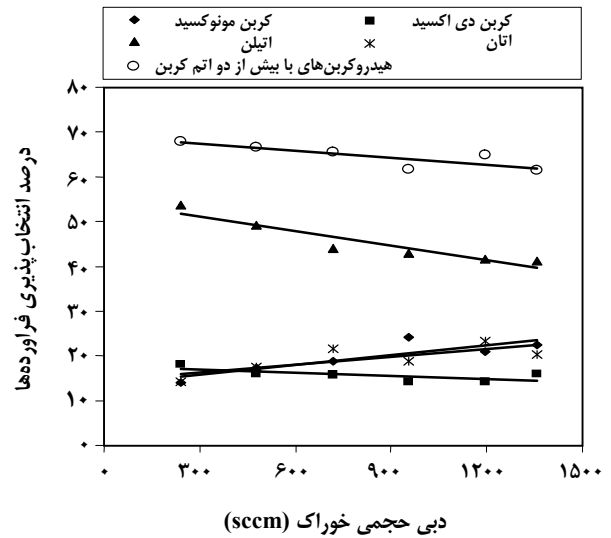


شکل ۶ - نمودار تغییرهای انتخاب پذیری فرآورده‌ها بر حسب دبی خوراک ورودی در راکتور بستر سیال (شرایط: دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، وزن کاتالیست = ۳/۵ g،  $CH_4/Air = 1$ )

که نسبت اتیلن به اتان برای هر دو نوع راکتور و در همه زمان‌های اقامت مورد آزمایش بزرگ‌تر از یک است که از امتیازهای ویژه این کاتالیست به حساب می‌آید. در حالی که به عنوان نمونه در کاتالیست  $Li/MgO$  که از کاتالیست‌های فعال و انتخاب‌پذیر در فرایند OCM بوده و پژوهش‌های وسیعی را به خود اختصاص داده است، نسبت اتیلن به اتان در شرایط متفاوت واکنش، کوچک‌تر از یک است [۱۴ و ۱۵].

افزایش سرعت گاز، باعث افزایش حجم لایه گاز و تخلخل در بخش متراکم بستر شده و در عوض منجر به غلظت بالاتری از اکسیژن می‌شود که مراحل واکنش غیر انتخاب‌پذیر و واکنش‌های فاز گاز غیر انتخاب‌پذیر را تقویت می‌کند. به بیان دیگر واکنش OCM بستر سیال، برای مصرف اکسیژن نسبت به بستر ثابت نیاز به سرعت جریان حجمی کم‌تری دارد. از این نتیجه‌ها، به نظر می‌رسد که نفوذ واکنشگرها و فرآورده‌ها بین فاز حباب و امولسیون روی عملکرد واکنش OCM در فرایند بستر سیال اثرگذار باشد. به عبارت دیگر انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  با افزایش GHSV به نسبت کاهش می‌یابد. اکسیژن باقی‌مانده در گازهای خروجی انتخاب‌گری  $C_{2+}$  را کاهش می‌دهد.

پیشنهاد شده است که اختلاط معکوس اکسیژن باقی‌مانده و یا واکنش‌های غیر انتخاب‌پذیر فاز گاز هیدروکربن‌های  $C_{2+}$  در یک فاز رقیق شده روی انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  تأثیر بگذارد. از این‌رو،



شکل ۵ - نمودار تغییرهای انتخاب پذیری فرآورده‌ها بر حسب دبی خوراک ورودی در راکتور بستر سیال (شرایط: دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، وزن کاتالیست = ۲/۰ g،  $CH_4/Air = 1$ )

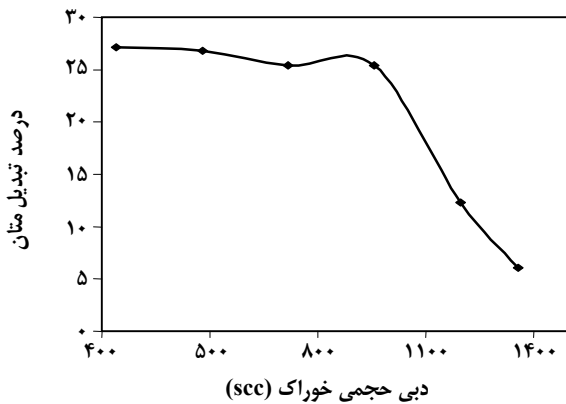
واکنش بستگی دارد. به طور عمومی این دما بین ۷۴۰ تا ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد برای  $PbO/\gamma-Al_2O_3$  [۴] از ۸۰۰ تا ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد برای  $La_2O_3/CaO$  [۱۲] و از ۸۳۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای کاتالیست‌های CSRIO [۱] تغییر می‌کند.

### اثر دبی خوراک

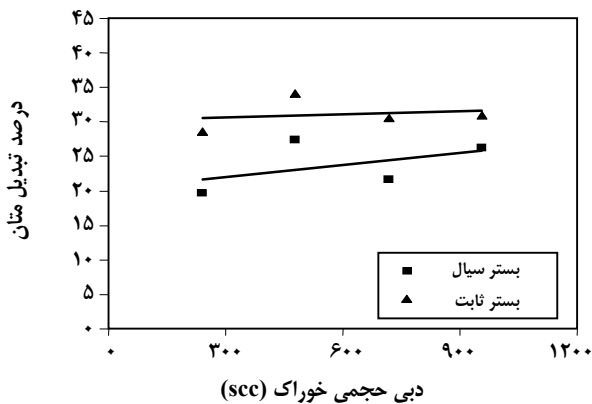
اثر دبی (سرعت) گاز، روی بازده و انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  هنگامی که به بزرگ‌نمایی و افزایش مقیاس توجه شود به طور ویژه‌ای مهم است. به منظور افزایش بازده فضا - زمان راکتورهای بستر سیال صنعتی بیشتر باید در سرعت‌های گاز بالاتر نسبت به راکتورهای آزمایشگاهی کار کنند. افزون بر آن در مورد کاتالیست  $La_2O_3/CaO$  [۱۳] و  $PbO/\gamma-Al_2O_3$  [۱]، افزایش سرعت گاز منجر به بهبود انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  می‌شود. این اثر هنگامی که از کاتالیست  $Zr/La/Sr$  استفاده می‌شود قابل تکرار نبوده و افزایش سرعت گاز باعث کاهش انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  می‌شود [۱].

با توجه به نمودار انتخاب‌پذیری فرآورده‌ها بر حسب دبی که در شکل‌های ۵ و ۶ که به ترتیب برای مقدارهای ۲/۰ و ۳/۵ گرم کاتالیست آورده شده است، می‌توان دریافت که با افزایش زمان تماس<sup>(۱)</sup> میزان تبدیل اتان به اتیلن افزایش می‌یابد. همچنین افزایش زمان تماس تغییر محسوسی در میزان  $CO_2$  ندارد. نکته قابل توجه در خصوص کاتالیست مورد استفاده در آن است

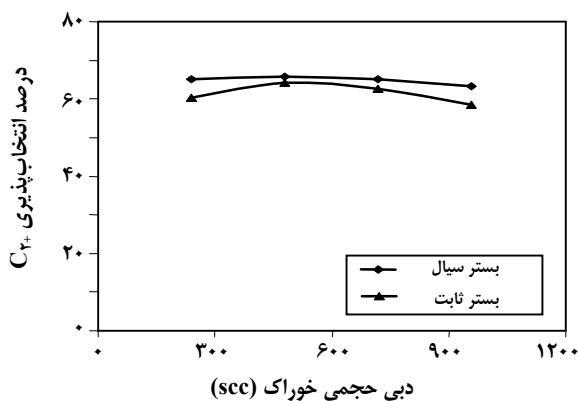
(۱) Contact time



شکل ۷- نمودار اثر افزایش دبی خوراک ورودی روی درصد تبدیل متان در راکتور بستر سیال (شرایط: دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، وزن کاتالیست = ۲/۰ g،  $CH_4/Air=1$ )



شکل ۸- تغییرهای درصد تبدیل با دبی خوراک، مقایسه عملکرد بستر سیال و بستر ثابت در شرایط عملیاتی یکسان (شرایط: دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، وزن کاتالیست = ۳/۱ g،  $CH_4/Air=3$ )



شکل ۹- اثر افزایش دبی روی انتخاب پذیری  $C_{2+}$ . مقایسه بین عملکرد بستر سیال و بستر ثابت در شرایط عملیاتی یکسان (شرایط: دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، وزن کاتالیست = ۳/۵ g،  $CH_4/Air=1$ )

با افزایش سرعت ورودی گاز خوراک افزایش انتخاب‌پذیری CO و  $H_2$  را خواهیم دید. نظرهای مشابهی وجود دارد که ممکن است تخلخل بالای بستر برای انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  مضر باشد که برای کاتالیست  $PbO/\gamma-Al_2O_3$  نشان داده شده است [۱۶].

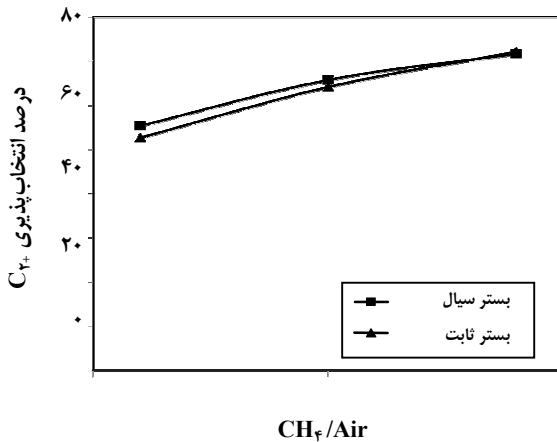
به عبارت دیگر، افزایش دبی گاز و تغییر رژیم جریان از حالت حباب‌زایی به حالت کانالیزه<sup>(۱)</sup> باعث کاهش زمان تماس خوراک با کاتالیست شده و بخشی از اکسیژن مصرف نشده خوراک در خارج بستر باعث تبدیل بخشی از فرآورده‌ها به CO می‌شود. روند کاهش میزان CO تولیدی با افزایش زمان تماس در هر دو مقدار کاتالیست یعنی ۲/۰ و ۳/۵ گرم قابل مشاهده است. پس برای افزایش انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  بهتر است در نزدیکی حداقل مقدار جریان برای سیالیت ( $U_{mf}=3/32$  cm/s) کار شود.

نمودار درصد تبدیل بر حسب دبی در ۲/۰ گرم کاتالیست و با نسبت متان به اکسیژن ثابت ( $CH_4/Air=1$ ) در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در محدوده ویژه‌ای از دبی (۲۶ درصد) ولی با افزایش دبی خوراک تا ۱۳۵۵ sccm کاهش شدید درصد تبدیل تا میزان ۶ درصد مشاهده می‌شود. همچنین با توجه به شکل ۵، آزمایش‌ها نشان دادند که با افزایش دبی خوراک انتخاب‌پذیری اندکی کاهش می‌یابد و از مقدار ۶۸ درصد در دبی ۲۴۰ sccm به ۶۰ درصد در دبی ۱۳۵۵ sccm می‌رسد.

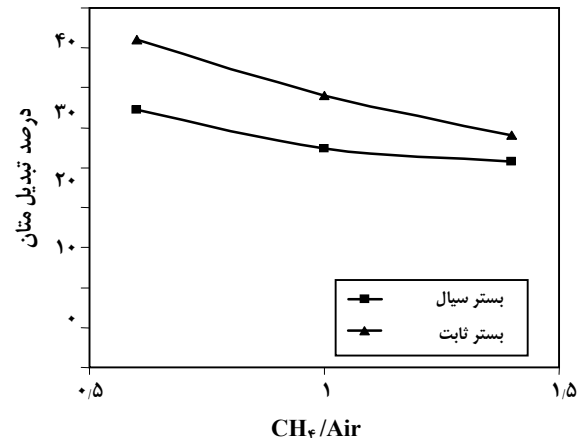
نمودار تغییرهای درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری با دبی خوراک ورودی برای مقایسه عملکرد بستر ثابت و سیال در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. آزمایش‌ها نشان دادند که در شرایط عملیاتی یکسان، از نظر فشار جزیبی واکنشگرها و دمای بستر کاتالیستی، درصد تبدیل‌های بالاتری را در بستر ثابت می‌توان به دست آورد، در حالی که انتخاب‌پذیری در بستر سیال کمی بیشتر از بستر ثابت است.

نظر به هم‌زدگی (اختلاط) فاز جامد در بستر سیال می‌توان فرض کرد که در بستر سیال دما در طول بستر کاتالیستی و منطقه واکنش همان ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد است و به عبارتی تغییرهای دمایی در طول بستر ناچیز است. در حالی که در بستر ثابت با توجه به کارهای انجام شده توسط Lunsford و همکاران [۹ و ۱۰]، تفاوت دمایی در طول بستر ثابت بسیار زیاد است. به عبارت دیگر، متوسط دمایی بستر ثابت علی‌رغم این که دما در یک نقطه ثابت شده است، بالاتر از ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد است.

(۱) Channeling



شکل ۱۱- اثر تغییرهای نسبت متان به هوا در خوراک ورودی روی انتخاب پذیری C<sub>2+</sub>. مقایسه بین عملکرد بستر سیال و بستر ثابت (شرایط: دبی حجمی خوراک = ۴۷۸ sccm، دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درجه سانتی گراد، وزن کاتالیست = ۳/۵ g).



شکل ۱۰- اثر تغییرهای نسبت متان به هوا در خوراک ورودی روی درصد تبدیل متان. مقایسه بین عملکرد بستر سیال و بستر ثابت (شرایط: دبی حجمی خوراک = ۴۷۸ sccm، دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درجه سانتی گراد، وزن کاتالیست = ۳/۵ g).

با توجه به مطالب گفته شده در بالا، برای بررسی نسبت متان به اکسیژن روی درصد تبدیل و انتخاب پذیری، آزمایش‌ها در سه نسبت ۱/۴، ۱/۱ و ۱/۰۶ انجام شد که نمودار آنها در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است.

افزایش میزان اکسیژن در خوراک، باعث افزایش درصد تبدیل و کاهش انتخاب پذیری فرآورده‌های C<sub>2+</sub> می‌شود. ماکسیمم مقدار بازده C<sub>2+</sub> در راکتور بستر سیال ۱۸/۵ درصد (انتخاب پذیری C<sub>2+</sub> = ۷۱/۶ درصد و درصد تبدیل متان = ۲۵/۸ درصد) است که در نسبت CH<sub>4</sub>/Air = ۱ و با ۳/۵ گرم کاتالیست به دست آمده است، در حالی که در راکتور بستر ثابت ماکسیمم مقدار بازده C<sub>2+</sub> در نسبت CH<sub>4</sub>/Air = ۱ و با ۳/۵ گرم کاتالیست، برابر ۲۱/۸ درصد است (انتخاب پذیری C<sub>2+</sub> = ۶۴/۱ درصد و درصد تبدیل متان = ۳۴/۱ درصد). با توجه به نمودارها همچنین درصد تبدیل در راکتور بستر ثابت کمی بیشتر از راکتور بستر سیال است ولی بهبود جزئی در گزینش پذیری فرآورده‌های هیدروکربنی در راکتور بستر سیال مشاهده می‌شود. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که هیدروکربن‌های C<sub>2+</sub> به طور متوالی در غلظت‌های بالای اکسیژن به ترکیب‌های CO<sub>x</sub> اکسید می‌شوند.

### نتیجه‌گیری نهایی

در این تحقیق، فرایند زوج شدن اکسایشی متان روی کاتالیست Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> در راکتور بستر سیال کم عمق (برای ۲/۱۰ و ۳/۵ گرم بارگیری کاتالیست به ترتیب ۰/۸ و ۱/۵ سانتی‌متر) و

با توجه به بالاتر بودن دما و همچنین نمودار تغییرهای درصد تبدیل بر حسب دما، علت بالاتر بودن درصد تبدیل بستر ثابت نسبت به بستر سیال، بالاتر بودن متوسط دمایی در بستر ثابت است. همچنین افت بازده C<sub>2+</sub> در مقایسه با بستر ثابت به واسطه‌ی محدودیت‌های انتقال جرم بین فاز رقیق (حباب‌ها) و فاز متراکم (امولسیون) است. افزون بر این، انتخاب پذیری C<sub>2+</sub> و بازده به وسیله‌ی مقدارهای بزرگی از اختلاط معکوس گاز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. هر دو اثر یعنی انتقال جرم و اختلاط معکوس گاز برای انتخاب پذیری بالا برای یک فرآورده‌ی میانی دارای اثرهای منفی است.

### اثر ترکیب خوراک

برخلاف راکتور بستر ثابت، به منظور انتقال گرمای آزاد شده در واکنش OCM، رقیق کردن خوراک لازم نیست. بهبود انتخاب پذیری C<sub>2+</sub> و بازده آن با رقیق کردن خوراک در بستر سیال شده بیشتر برای کاتالیست PbO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> گزارش شده بود [۱]. این اثر می‌تواند به وسیله‌ی وابستگی غیر خطی مراحل ابتدایی انتخاب پذیر و غیر انتخاب پذیر نرخ واکنش به فشار جزئی متان و اکسیژن توضیح داده شود. به هر حال، افزایش بازده و انتخاب پذیری C<sub>2+</sub> هنگامی که خوراک رقیق می‌شود به طور عمومی معتبر نیست. مثلاً برای La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO هیچ اثری از رقیق کردن خوراک روی انتخاب پذیری C<sub>2+</sub> هنگامی که واکنش در بستر سیال انجام شد، مشاهده نمی‌شود [۱۳].

ثابت در دبی‌های متفاوت خوراک، راکتور بستر ثابت به دلیل داشتن متوسط دمایی بالاتر نسبت به بستر سیال دارای درصد تبدیل بالاتر و انتخاب‌پذیری پایین‌تری است. کاهش میزان اکسیژن موجود در خوراک باعث افزایش انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  از ۵۵/۳ به ۷۱/۶ درصد و کاهش درصد تبدیل متان از ۳۲/۲ به ۲۵/۶ می‌شود.

به طور کلی افت بازده  $C_{2+}$  در بستر سیال نسبت به بستر ثابت به نفوذ واکنشگرها و فراورده‌ها و واکنش‌های فاز گاز غیر انتخاب‌پذیر و همچنین به واسطه‌ی تفاوت در نحوه تماس جامد/گاز در دو نوع راکتور مربوط است.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از شرکت محترم پژوهش و فناوری پتروشیمی برای تأمین بخشی از هزینه‌های این تحقیق تشکر و قدردانی به عمل می‌آورند.

تاریخ دریافت: ۱۵/۵/۸۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۰/۲/۸۶

بستر ثابت در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. هنگام انجام فرایند OCM در بستر سیال، دستیابی به شرایط هم‌دما که به طور اساسی به واسطه‌ی اختلاط معکوس فاز جامد است، ممکن شد. بالاترین بازده  $C_{2+}$  به دست آمده در راکتور بستر سیال در حدود ۲۱/۹ درصد (دبی حجمی خوراک = ۴۷۸ sccm، دمای بستر کاتالیستی = ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد،  $CH_4/Air=1$  و وزن کاتالیست = ۳/۵ گرم) بود. انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  با افزایش دما تا ۷۲۰ درجه سانتی‌گراد برای بستر سیال و ۷۴۰ درجه سانتی‌گراد برای بستر ثابت افزایش می‌یابد، ولی در گستره دمایی بالاتر تا ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد به تقریب ثابت و همواره در بستر سیال بیشتر از بستر ثابت است.

افزایش دبی خوراک ورودی به راکتور بستر سیال باعث کاهش درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری  $C_{2+}$  به ترتیب از مقدار ۲۷/۱ به ۶/۱ درصد و از ۶۷/۹ به ۶۱/۵ درصد می‌شود ( $CH_4/Air=1$ ) و دمای بستر کاتالیستی = ۸۵۰ درصد). نفوذ واکنشگرها و فراورده‌ها بین فاز حباب و امولسیون و اختلاط معکوس اکسیژن تبدیل نشده باعث افزایش واکنش‌های غیر انتخاب‌پذیر فاز گاز و در نهایت افت بازده  $C_{2+}$  می‌شود. در مقایسه عملکرد راکتور بستر سیال و

### مراجع

- [1] Mleczko, L., Pannek, U., Niemi, V.M., Hiltunen, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, p.54 (1996).
- [2] Mleczko, L., Bearn, M., *Fuel Process Technol.*, **42**, p.217 (1995).
- [3] Edwards, J.H., Tyler, R.J., White, S.D., *Energy Fuels*, **4**, p.85(1990).
- [4] Andorf, R., Baerns, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **61**, p.517 (1991).
- [5] Kunni, D., Levenspiel, O., "Fluidization Engineering", 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworth Heinemann, pp.77-95 (1991).
- [6] Fang, X., Li, S., Gu, J., Yang, D., *J. Mol. Catal.(China)*, **6**, p.255 (1992).
- [7] Fang, X., Li, S., Lin, J., Chu, Y., *J. Mol. Catal. (China)*, **6**, 427 (1992).
- [8] Jiang, Z., Yu, C., Fang, X., Li, S., Wang, H., *J.Phys. Chem.*, **97**, p.12870 (1993).
- [9] Wang, D., Rosynek, M.P., Lunsford, J.H., *J. Catal.*, **155**, p.390 (1995).
- [10] Pak, S., Lunsford, J.H., *Appl. Catal. A*, **168**, p 131 (1998).
- [11] Wang, X.L., Zhang, J.N., Yang, D.X., Zhang, C.W., Lin, J.Z., Li, S.B., *Petrochem. Technol. (China)*, **26**, p.361 (1997).
- [12] Mleczko, L., Rotheamel, M., Andorf, R., Baerns, M., Potter, O.E., Nicklin, D.J., Eds., *AIChE: New York*, p.487 (1992).
- [13] Mleczko, L., Pannek, U., Rotheamel, M., Baerns, M., *Can. J. Chem. Eng.*, **74**, p.279 (1996).



- [14] Ito, T., Wang, J.X., Lin, C.H., Lunsford, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, p.5062(1985).
- [15] Maitra, A.M., *Appl. Catal. A: General*, **104**, p.11(1993).
- [16] Tjatjopoulos, G.J., Vasalos, I.A., Preprint- American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry, **37**, P.206 (1992).