

کاربرد نظریه تراوش در مدل‌سازی افت فعالیت راکتور بستر ثابت واکنش کاتالیستی تبدیل متانول به الفین‌های سبک

علی ایزدبخش*⁺، حسین رهیده

بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

فرهاد خراشه

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

چکیده: در این پژوهش، مدل راکتوری برای پیش‌بینی رفتار غیر فعال شدن بستر کاتالیست تبدیل متانول به الفین‌های سبک در راکتور بستر ثابت بر اساس نظریه تراوش برای شبیه‌سازی محیط متخلخل دانه‌های کاتالیستی ارائه شده است. پیش‌بینی افت فعالیت بستر کاتالیستی در مقیاس با نتیجه‌های آزمایشگاهی توافق بسیار خوبی نشان داد. نمودارهای کک گرفتگی بیانگر تشکیل جبهه واکنش با پهنای کمتر از طول راکتور در سرعت فضایی کم جریان خوراک و دمای ۷۲۳ K است. آثار زمان فضایی جریان خوراک، کنوردیناسیون شبکه بٹ و ضریب نفوذ مؤثر اجزای مخلوط واکنش بر نتیجه شبیه‌سازی مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: تبدیل متانول به الفین، تراوش، کک گرفتگی، محیط متخلخل، مدل‌سازی سینتیکی، کاتالیست، ساپو-۳۴.

KEY WORDS: Methanol-to-olefin conversion, Percolation, Coking, Porous media, Kinetic modeling, Catalyst, SAPO-34.

مقدمه

به ترتیب در فرایندهای ام تی پی^(۴) و ام تی اُ در اختیار دارند. با توجه به اهمیت این فرایند، پژوهش در زمینه‌های گوناگون این فرایند شامل مسایل کاتالیستی، فرایندی، مدل‌سازی، طراحی و اقتصادی از ابتدای دهه ۱۹۹۰ میلادی افزایش یافته است. غیر فعال شدن کاتالیست‌های این فرایند به دلیل کک گرفتگی در شرایط راکتوری از جمله مشکل‌های کاتالیستی آن می‌باشد که در مورد کاتالیست

آبگیری از متانول برای تولید الفین‌ها روشی بالقوه برای تولید الفین‌های سبک C₂-C₄ است. با توجه به رشد مصرف پروپیلن و کمبود فناوری‌های تولید مستقل پروپیلن، در سال‌های اخیر فرایند ام تی اُ^(۱) به یکی از نامزدهای رفع مشکل عرضه این خوراک صنایع پتروشیمی تبدیل شده است. در حال حاضر شرکت‌های لورگی^(۲) و یو اُ پی - نورسک هیدرو^(۳) این دانش فنی فناوری را

+E-mail: izadbakhsh@pgu.ac.ir

*عهد دار مکاتبات

(۱) MTO, Methanol to Olefins

(۳) UOP-Norsk/Hydro

(۲) Lurgi

(۴) MTP, Methanol to propylene

همراه با تشکیل کک و افت فعالیت ناشی از آن، تابعیت مکانی فعالیت کاتالیست در نظر گرفته نمی‌شود که این امر می‌تواند توانایی مدل را در پیش‌بینی درصد تبدیل و یا طول عمر کاتالیست در شرایط فرایندی دور از شرایط آزمون‌های آزمایشگاهی کاهش دهد. در این مطالعه با حل موازنه جرم و انرژی حالت گذرا در طول راکتور بستر ثابت ام تی اُ تغییرهای زمانی غلظت اجزاء واکنش در خروجی از راکتور به دست می‌آید. اثر کک گرفتگی درون دانه بر سرعت انتقال اجزای واکنش درون دانه به کمک نظریه تراوش در نظر گرفته می‌شود. همچنین مدل شبکه بث^(۳) برای تعریف ساختار متخلخل دانه کاتالیستی انتخاب شده است. مدل به دست آمده از مجموع معادله‌های موازنه جرم و انرژی و روش تراوش توانایی پیش‌بینی تشکیل جبهه واکنش را دارد. اگر چه مدل‌های تراوش واکنش و انتقال درون محیط متخلخل اولین بار توسط موهانتی [۱۲] و سهیمی و ساتسیس [۱۳] پیشنهاد شد و سپس توسط گروه‌های گوناگون خارجی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴-۱۸]، براساس جستجوی منابع علمی منتشر شده داخلی، گزارش قبلی از پژوهش در کاربرد این روش در مدل‌سازی افت فعالیت بستر کاتالیستی وجود ندارد. در منابع خارجی نیز روش تراوش برای پیش‌بینی افت فعالیت کاتالیست ام تی اُ به‌طور محدود و در شرایط سرعت فضایی ($WHSV = 385 \text{ h}^{-1}$)^(۴) بسیار بالاتر از این کار با هدف تائین ضریب نفوذ متانول صورت گرفته است. اثر سرعت فضایی جریان خوراک، آستانه کک گرفتگی شبکه بث و ضریب نفوذ موثر اجزاء بر تغییرهای زمانی غلظت اجزای سیستم واکنش در خروجی راکتور بررسی شده است.

بخش نظری

نظریه‌ی تراوش^(۵)

غیرفعال شدن کاتالیست‌های با ساختار متخلخل به دلیل بسته‌شدن حفره‌ها نتیجه مستقیم کاهش دسترسی به بخشی از شبکه حفره‌های کاتالیست و کاهش سرعت انتقال در شبکه به دلیل وجود حفره‌های بسته شده می‌باشد. مدل‌های گوناگونی از شبکه حفره‌ها برای توضیح پدیده‌های انتقال در محیط‌های متخلخل ارائه شده است. نمونه‌های معروف شامل شبکه حفره‌های مکعبی - تصادفی، شبکه حفره‌های پرشکن^(۶)، شبکه بث و تخمین محیط موثر^(۷) هستند [۱۹-۲۱].

سایپو-۳۴ که در فناوری یو اُ پی - نورسک هیدرو مورد استفاده قرار می‌گیرد، به دلیل حفره‌های کوچکتر (۰/۴۳ nm) نسبت به ZSM-5 در فناوری لورگی بسیار تندتر می‌باشد. بخش قابل‌توجهی از فعالیت‌های پژوهشی واکنش ام تی اُ به مسئله غیر فعال شدن کاتالیست در این فرایند اختصاص یافته است [۹-۱۱].

باس و ترومپ [۷] یک مدل سینتیکی برای واکنش ام تی اُ براساس نتیجه‌های راکتور بستر ثابت کاتالیست سایپو-۳۴ به دست آوردند که در آن اثر کک بر درصد تبدیل با یک تابعیت نمایی بهتر از توابع دیگر با داده‌های تجربی همخوانی نشان داد. گایویو و همکاران [۸] سینتیک واکنش ام تی اُ با کاتالیست سایپو-۳۴ را در راکتور بستر ثابت مطالعه کردند. اگرچه شبکه واکنش و مدل سینتیکی برای تولید اتیلن، پروپیلن و بوتن‌ها، پنتن‌ها و پارافین‌ها ارائه شد، اما سینتیک تولید کک و غیر فعال شدن در طول زمان در مدل وارد نشد.

لوهایی و فرومنت [۹] مدل سینتیکی تک - رویداد^(۱) واکنش ام تی اُ با کاتالیست سایپو-۳۴ را بر اساس اطلاعات به دست آمده از راکتور بستر ثابت ارائه دادند که در آن نتیجه‌های آزمایشگاهی تشکیل کک و آثار غیرفعال شدن با کک معین نشد. چن و همکاران با استفاده از راکتور میکرو ترازوی نوسانگر^(۲) مکانیسم و سینتیک فرایند کک گرفتگی در تبدیل متانول به الفین‌ها را با کاتالیست سایپو-۳۴ بررسی کردند. دو مدل برای تعیین سرعت کک گرفتگی بررسی شد. تابع‌های خطی غیر فعال شدن تولید الفین‌ها و تشکیل کک بر حسب میزان کک تشکیل شده در کاتالیست بهترین توافق را با نتیجه‌های تجربی به دست داد [۱۰]. همین گروه مدلی برای اثر کک بر روی گزینش‌پذیری الفین‌ها براساس رابطه خطی غیرفعال شدن کاتالیست با میزان کک گرفتگی کاتالیست ارائه کردند [۱۱]. مسئله‌ای که در مدل‌سازی راکتورهای کاتالیستی بستر ثابت قبلی باید در نظر گرفت توجه نکردن به تشکیل جبهه واکنش در بستر ثابت کاتالیست است. واکنش‌های کاتالیستی در طول بستر کاتالیست یک جبهه واکنش را تشکیل می‌دهند که ضخامتی از بستر جامد است که در آن غلظت واکنشگر تا مقدار قابل توجهی (۵ تا ۱۰٪ ابتدای جبهه) کاهش می‌یابد. درحالی که در مدل‌سازی‌های واکنش‌های کاتالیستی

(۱) Single-Event

(۲) TEOM (Tapped Element Oscilating Microbalance)

(۳) Beth

(۴) Weight hourly space velocity

(۵) Percolation

(۶) Fractal

(۷) Effective medium approximation

گروه‌های شبکه در تراوش نقطه‌ای در طول زمان بسته می‌شوند. هنگامی که تعداد گره‌ها یا پیوندهای مسدود از مقدار آستانه بیشتر شود، دیگر گره‌ها یا پیوندهای باز باقیمانده در دسترس نخواهند بود و انتقال درون شبکه ممکن نیست. هر دو شیوه نتیجه‌های همانند دارند ولی با توجه به اینکه ساختار حفره‌ها به صورت شبکه‌ای از فضای خالی متصل به هم در نظر گرفته می‌شود، در اینجا تراوش پیوندی برای توضیح بسته شدن حفره‌ها برتری داده می‌شود. مدل موزاییک مکعبی ساده‌ترین راه نمایش فرایند بسته شدن حفره‌ها در کاتالیست‌های واقعی است، اما بررسی آن نیازمند شبیه‌سازی‌های پیچیده رایانه‌ای است [۲۳]. ساختار درخت شاخه‌دار شبکه بٹ بسیار ساده‌تر است اگرچه از حالت واقعی به دلیل اتصال همه حفره‌ها از طریق تنها یک حفره مرکزی انحراف دارد (شکل ۱). پیاده‌سازی تراوش در شبکه بٹ بسیار ساده‌تر است و خواص انتقالی به‌طور دقیق محاسبه می‌شود. علاوه بر این موهاتتی و همکاران [۱۲]، ریتر و جنسن [۲۴] نشان دادند شبکه موزاییک مکعبی می‌تواند با انتخاب یک شبکه بٹ با آستانه تراوش یکسان به خوبی تخمین زده شود. بنابراین در این مطالعه شبکه بٹ برای مدل کردن ساختار متخلخل دانه کاتالیست به کار گرفته شده است.

تراوش پیوندی در یک شبکه بٹ با ۳ متغیر ϕ ، ϕ_A و ϕ_E بیان می‌شود که به ترتیب بیانگر سهم کل پیوند های آزاد، پیوندهای در دسترس و رسانایی نسبی شبکه هستند. مقدار اولیه همه این متغیرها برابر یک است که به معنی آزاد بودن تمامی پیوندهای شبکه می‌باشد تنها پارامتر مدل آستانه تراوش، ϕ_c می‌باشد که در شرایط $\phi = \phi_c$ دسترسی و رسانایی شبکه به صفر کاهش می‌یابد. آستانه تراوش شبکه بٹ به شکل زیر با عدد کوئوردیناسیون شبکه بٹ، Z ، یعنی تعداد پیوندهای متصل به یک گره رابطه دارد [۲۳]:

$$\phi_c = \frac{1}{Z-1} \quad (Z > 2) \quad (1)$$

رابطه‌های مورد نیاز برای محاسبه نسبت ϕ_A/ϕ و ϕ_E/ϕ توسط موهاتتی و همکاران در سال ۱۹۸۲ منتشر شد [۱۲]. با توجه به پیچیدگی نسبی روابط مذکور و زمان محاسباتی طولانی در شبیه‌سازی رایانه‌ای، ووگلار و همکاران روابط ساده‌تر زیر را با برازش منحنی این متغیرها به کار برده‌اند [۲۵] که در این شبیه‌سازی نیز مورد استفاده قرار گرفتند:

توزیع اندازه حفره‌ها، شکل و نحوه ارتباط حفره‌ها، پارامترهای تعیین کننده مدل برای پیش بینی فرایند انتقال در محیط متخلخل می‌باشند. کاهش سرعت انتقال در شبکه حفره‌ها می‌تواند نتیجه کاهش اندازه حفره‌ها^(۱) در اثر پوشش روی سطح حفره‌ها به وسیله فرآورده‌های واکنش (کک گرفتگی کاتالیست $NiMo/Al_2O_3$ در فرآوری هیدروژنی ته مانده برج تقطیر اتمسفری) اتفاق افتد یا در اثر کاهش حجم در دسترس شبکه حفره‌ها (جذب فلزهای سنگین در فرآوری هیدروژنی ته مانده برج تقطیر در خلأ) صورت گیرد. در مورد اخیر اندازه متوسط قطر میکرو حفره‌ها به‌ندرت تغییر می‌کند. اندازه حفره‌ها و ملکول‌های حاضر (واکنشگر یا فرآورده) در شبکه حفره‌های کاتالیست تعیین کننده نوع مکانیسم کاهنده سرعت انتقال در شبکه است. ساختار حفره‌های ریز (سپو-۳۴) در نزدیکی ملکول‌های درشت‌تر (اتیلن، پروپیلن، بوتن و ترکیب‌های سنگین‌تر حلقوی) مکانیسم دوم را تقویت می‌کند. با در نظر گرفتن ساختار حفره‌ها به صورت فضای‌های خالی متصل به هم و با اندازه‌های تصادفی، در مکانیسم دوم هنگامی که یک حفره ارتباطی بسته می‌شود، بخشی از شبکه منزوی می‌شود. این فرایند می‌تواند توسط مدل موزاییک^(۲) توضیح داده شود. در ساده‌ترین حالت، مدل‌های موزاییکی شامل شبکه‌ای از گره یا سایت‌های متصل توسط پیوندها مانند مدل موزاییک - مکعب یا شبکه بٹ می‌باشند. با انتخاب این مدل برای مکانیسم غیر فعال شدن دانه کاتالیست، اثر تغییرهای حجم در دسترس حفره‌ها و رسانایی شبکه حفره‌ها در مقابل تغییرهای اندازه حفره‌ها و ضریب نفوذ بر انتقال در شبکه اهمیت می‌یابند. یک برتری مدل موزاییکی شبکه حفره‌ها، امکان تشکیل کلاستر حفره‌های غیرقابل دسترس می‌باشد، که می‌تواند مسئول غیرفعال شدن سریع کاتالیست در دوره پایانی طول عمر خود باشد.

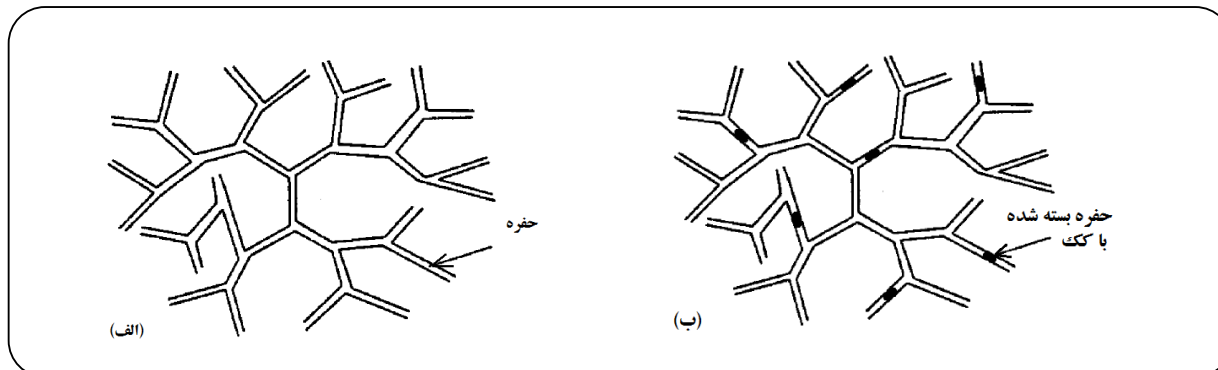
رفتار انتقالی مدل موزاییکی شبکه حفره‌ها به کمک نظریه تراوش قابل بررسی است [۱۲]. در علوم مهندسی تراوش، جریان اندک سیال از محیط متخلخل است، اما در ریاضیات و فیزیک به‌طور عموم به بررسی طبیعت ارتباط در مدل شبکه‌های منظم^(۳) از سامانه‌های تصادفی می‌پردازد [۲۲].

محیط متخلخل در نظریه تراوش به دو شیوه متفاوت قابل بیان است: تراوش نقطه‌ای و تراوش پیوندی. تراوش پیوندی با بسته شدن پیایی پیوندها مشخص می‌شود، درحالی که

(۱) Shrinking pore model

(۲) Tessellation

(۳) Lattice



شکل ۱- الف) شبکه بت با کنوردیناسیون ۳، ب) نمایش بسته شدن حفره های شبکه بت در اثر کک گرفتگی.

تعیین نیمخ غلظت اجزای درون دانه‌ها در مدل‌سازی در نظر گرفته خواهد شد. با برقراری موازنه جرم در طول راکتور نمودار غلظت اجزای در راستای محوری به دست می‌آید. رابطه‌ها و فرضیه‌های در نظر گرفته شده در مدل‌سازی راکتور در دو سطح دانه کاتالیستی و محور طولی راکتور در بخش‌های بعدی توضیح داده می‌شوند.

معادله‌های انتقال جرم حالت گذرا در دانه کاتالیست

نفوذ ملکول‌ها درون کریستال‌های یک غربال ملکولی تفاوت زیادی با نفوذ در فاز گاز دارد. در گازها نفوذ با برخوردهای میان ملکول‌ها پیش می‌رود. برای نفوذ درون دانه متخلخل سه الگو را بسته به اندازه حفره‌های آن می‌توان در نظر گرفت [۲۸]. برای حفره‌های بزرگ از مرتبه ۱ میکرومتر، برخورد میان ملکول‌ها بسیار بیشتر از برخورد با دیواره صورت می‌گیرد و نفوذ ملکولی با مرتبه بزرگی $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ غالب است. با کاهش اندازه حفره‌ها، برخورد ملکول‌ها با دیواره افزایش می‌یابد. در شرایط کوچک‌تر شدن اندازه حفره‌ها نسبت به طول پیمایش آزاد ملکول گاز، مکانیسم نفوذ نادرسون غالب است که سرعت نفوذ با اندازه حفره متناسب است. در اندازه‌های کوچکتر حفره‌ها (۲ نانومتر و کمتر) ملکول‌ها به صورت پیوسته تحت تأثیر دیواره هستند. این مکانیسم، نفوذ آرایشی^(۱) [۲۹] گفته می‌شود که درون غربال‌های ملکولی همین مکانیسم برقرار است.

ساپو-۳۴ یک جامد بلور ریز تخلخل است که از نظر توپولوژی با کابازیت یکسان است. قطر حفره‌ها (۰/۴۳ nm) با اندازه ملکول متانول (۰/۳۷ nm) و الفین‌های دو تا ۳ کربنی قابل مقایسه است [۳۰]. بنابراین انتقال درون دانه‌ای اجزاء

(۱) Configuration diffusion

$$\frac{\varphi_A}{\varphi} = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha}{\varphi_C}\right) \quad (2)$$

$$\frac{\varphi_E}{\varphi} = \gamma \left(\frac{\alpha}{\varphi}\right) - \gamma \left(\frac{\alpha}{\varphi}\right)^2 \quad (3)$$

که در آن α از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\alpha = \frac{\varphi - \varphi_C}{1 - \varphi_C} \quad (0 \leq \alpha \leq 1) \quad (4)$$

مدل‌سازی

با توجه به اینکه در واکنش تبدیل متانول به الفین‌ها با کاتالیست‌های اسیدی تولید کک از ابتدای واکنش آغاز می‌شود، بستر کاتالیستی به دلیل افت فعالیت ناشی از بسته شدن درون دانه‌ای با ذره‌های کک رفتاری گذرا از خود نشان می‌دهد. اگر چه آثار حرارتی واکنش ام تی ا قابل توجه است (دمای آدیاباتیک با خوراک خالص متانول را تا ۸۰۰ K [۷] و گروهی دیگر تا ۲۵۰ °C تخمین زده‌اند [۹])، اما در این شبیه‌سازی که عملکرد راکتورهای کوچک آزمایشگاهی مورد نظر است فرض عملکرد هم‌دمایی منجر به خطای قابل توجه در ثابت‌های سینتیکی واکنش یا ناتوانی مدل در پیش‌بینی داده‌های تجربی به دلیل بزرگ بودن نسبت سطح به حجم آنها نمی‌شود.

بنابراین مدل‌سازی این واکنش در یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت تنها بر اساس موازنه‌های جرم حالت غیر یکنواخت انجام می‌شود. از آنجا که بخش بیشتر واکنش روی سایت‌های فعال موجود درون ساختار حفره‌های دانه‌های متخلخل کاتالیست صورت می‌گیرد،

$$\varphi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}, \quad \varphi_A = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_p}, \quad \varphi_E = \frac{\varepsilon_E}{\varepsilon_p} \quad (۶)$$

با جای گذاری روابط فوق در معادله ۷ معادله دیفرانسیل عمومی موازنه جرم درون دانه کاتالیست به دست می آید:

$$\varepsilon_p \frac{\partial(\varphi_A C_i)}{\partial t} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial r} (A \varphi_E D_{\text{eff},i} \frac{\partial C_i}{\partial r}) + \varphi_A r_{V,i} \quad (۷)$$

معادله دیفرانسیل فوق می تواند به فرم زیر نوشته شود:

$$\varepsilon_p \varphi_A \frac{\partial C_i}{\partial t} + \varepsilon_p C_i \frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = \quad (۸)$$

$$\frac{s-1}{r} D_{\text{eff},i} \varphi_E \frac{\partial C_i}{\partial r} + D_{\text{eff},i} \frac{\partial}{\partial r} (\varphi_E \frac{\partial C_i}{\partial r}) + \varphi_A r_{V,i}$$

که s بسته به هندسه دانه، برابر ۱ برای مکعب مستطیل، برابر ۲ برای استوانه (نامحدود) و برابر ۳ برای کره است. پژوهش های اخیر برای واکنش ام تی اُ بیشتر مکانیسم استخر هیدروکربنی را تقویت می کنند [۳۲-۳۵]. در این شبیه سازی مکانیسم استخر هیدروکربنی با توجه به در نظر بودن مدل سازی افت فعالیت بستر کاتالیست با فشرده کردن ترکیب های اکسیژن دار در جزء R ، همه ترکیب های واسطه در جزء I و همه فراورده ها در جزء P و یک طرفه فرض نمودن همه واکنش ها ساده سازی می شود [۳۲-۳۳، ۱۰]. ترکیب های واسطه مجموعه ای از کربوکاتیون ها با تعداد مختلف اتم کربن درون حفره های کاتالیست در نظر گرفته می شوند [۱۰]. منظور از ترکیب های اکسیژن دار متانول و دی متیل اتر جریان خوراک است. واکنش تبدیل متانول به دی متیل اتر در شرایط واکنش ام تی اُ تعادلی در نظر گرفته می شود ولی دی متیل اتر به طور معمول با شروع غیر فعال شدن کاتالیست در فراورده ظاهر می شود. به این ترتیب واکنش ام تی اُ به شکل زیر نشان داده می شود:



که D بیانگر ترکیب های هیدروکربنی سنگین (کک) بدون توانایی نفوذ درون ساختار متخلخل ساپو-۳۴ می باشد. سرعت واکنش ها به ترتیب زیر تعریف می شوند:

$$r_{V,R} = -k_R C_R \quad (۱۰)$$

$$r_{V,I} = -(k_P + k_D) C_I + k_R C_R \quad (۱۱)$$

$$r_{V,P} = k_P C_I \quad (۱۲)$$

در واکنش ام تی اُ با کاتالیست ساپو-۳۴ براساس نفوذ آرایشی است. در رژیم نفوذ آرایشی به دلیل فاصله نزدیک ملکول ها با دیواره حفره کم و بیش با دیواره پیوند فیزیکی دارند و حرکت ملکول ها در حفره ها مانند نفوذ سطحی ملکول های جذب شده روی یک سطح جاذب است. این مکانیسم به متغیرهای زیادی مانند اتصال حفره ها، شکل ملکول و اندرکنش بین دیواره و ملکول بستگی دارد و به دست آوردن یک رابطه برای ضریب نفوذ در این سامانه ها براساس ویژگی های ذکر شده بسیار پیچیده است. ضریب نفوذ در این سامانه ها در بازه ی بزرگ $10^{-20} - 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ تغییر می کند [۳۱]. ضریب نفوذ متانول اندازه گیری شده در ساپو-۳۴ در دمای 425°C از روش سینتیکی $1/1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ به دست آمده است [۱۸]. در واکنش ام تی اُ قطر ملکولی واکنش دهنده و فراورده های اصلی واکنش که در سینتیک واکنش همه در یک گونه در نظر گرفته شده اند در بازه ی $4 - 5 \text{ \AA}$ قرار دارد و می توان قطر آنها را به تقریب یکسان در نظر گرفت و ضریب نفوذ مؤثری را برای همه گونه های شیمیایی D_{eff} در نظر گرفت. برازش داده های تجربی با ضریب نفوذ مؤثر $7/08 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ بهترین نتیجه را به دست داد. موازنه جرم جزء نفوذ کننده i روی برش دیفرانسیلی یک دانه کاتالیستی کروی با سطح مقطع A به صورت زیر به دست می آید:

$$A dr \frac{\partial(\varepsilon_A C_i)}{\partial t} = \quad (۵)$$

$$A \frac{\varepsilon_E}{\varepsilon_p} D_{\text{eff},i} \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r+dr} - A \frac{\varepsilon_E}{\varepsilon_p} D_{\text{eff},i} \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_r +$$

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_p} r_{V,i} A dr$$

که در آن C_i غلظت موضعی جزء i ، $r_{V,i}$ سرعت تولید آن در واحد حجم کاتالیست، t زمان، r موقعیت شعاعی در دانه و ε_A و ε_E به ترتیب تخلخل در دسترس و رسانایی مؤثر در موقعیت r و زمان t هستند که به ترتیب اثر بسته شدن حفره ها را بر سرعت واکنش و نفوذ اجزاء به دست می دهند. در دانه کاتالیستی تازه، $\varepsilon_p = \varepsilon = \varepsilon_A = \varepsilon_E$. برای ارتباط دادن این پارامترها به پارامترهای مدل تراوش فرض می شود، که بخش حفره های باز باقیمانده با تخلخل نسبی دانه (در زمان t و موقعیت r) برابر است. از این رو بخش حفره های در دسترس و پیوندهای رسانشی با تخلخل در دسترس نسبی و رسانای مؤثر نسبی دانه (در زمان t و موقعیت r) برابر است [۲۵]:

آرمانی جریان پیستونی به دلیل پراکندگی محوری بر اساس نتیجه‌های مدل تک - متغیره نفوذ پیستونی [۳۶] با عدد پکله و یا بودنستین سنجیده می شود. با توجه به اینکه فرض جریان حالت پلاگ در مرجع داده‌های آزمایشگاهی مورد استفاده برای مدل سازی سینتیکی به کار رفته است، بنابراین مدل جریان حالت پلاگ در شبیه سازی غیرفعال شدن بستر کاتالیست با استفاده از این داده‌های آزمایشگاهی در نظر گرفته می شود. تغییرهای غلظت جز i در فاز گاز در طول بستر با زمان براساس موازنه جرم حالت گذرا روی یک برش دیفرانسیلی از بستر کاتالیست به طول dL با فرض جریان حالت قالبی به شکل زیر قابل بیان است:

$$\frac{\partial(\varepsilon_b C_{i,b})}{\partial t} V_{bed} \frac{dL}{L_{bed}} = Q_G C_{i,b}|_L - Q_G C_{i,b}|_{L+dL} + r_{eff,i} V_{cat} \frac{dL}{L_{bed}} \quad (17)$$

که V_{bed} و V_{cat} به ترتیب حجم کل بستر و حجم کل کاتالیست در بستر، L_{bed} طول بستر و ε_b تخلخل بستر کاتالیست، Q_G شدت جریان جریان گاز و $r_{eff,i}$ سرعت مؤثر واکنش جزء i در واحد حجم کاتالیست می باشد.

معادله‌های دیفرانسیل موازنه جرم در طول راکتور به شکل زیر خواهند بود:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_{i,b}}{\partial t} = -\frac{L_{bed} Q_G}{V_{bed}} \frac{\partial C_{i,b}}{\partial L} + r_{eff,i} \frac{V_{cat}}{V_{bed}} \quad (18)$$

سرعت مؤثر جزء i در واحد حجم کاتالیست مورد نیاز در معادله ۱۸ از سرعت نفوذ جزء i به درون یا برون دانه کاتالیست در هر مقطع از راکتور محاسبه می شود (مقاومت نفوذ در فیلم گاز در مقابل نفوذ درون دانه‌ای ناچیز است):

$$r_{eff,i} = -\frac{A_p}{V_p} D_{eff,i} \Phi_E \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=r_p} \quad (19)$$

بی بعد سازی معادله‌ها

شکل بی بعد معادله‌های دیفرانسیل برای دقت و پایداری بیشتر شبیه سازی با تعریف متغیرهای بدون بعد زیر به دست می آید:

$$z = \frac{r}{r_p}, \quad x = \frac{L}{L_{bed}}, \quad c_i = \frac{C_i}{C_{R,i}}, \quad t' = \frac{s^2 D_{eff}}{\varepsilon_p r_p} \quad (20)$$

(۱) Plug flow

$$r_{V,D} = k_D C_I \quad (13)$$

که k_D و k_P ، k_R ثابت های سرعت حجمی واکنش های مربوطه هستند. سرعت بسته شدن حفره‌ها با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود:

$$\varepsilon_p \frac{\partial(\Phi_D)}{\partial t} = \frac{M_D}{\rho_D} \Phi_A r_{V,D} \quad (14)$$

که در آن Φ_D بخش اشغال شده حجم اولیه حفره ها با رسوب کک است. M_D جرم ملکولی متوسط ملکول های کک و ρ_D چگالی کک می باشد. مقدار متوسط بخش اشغال شده حجم اولیه حفره‌ها (Φ_D) در دانه با انتگرال گیری به دست می آید:

$$\Phi_D^* = \frac{1}{V_p} \int_0^{r_p} A \Phi_D dr = \frac{s}{r_p^3} \int_0^{r_p} r^2 \Phi_D dr \quad (15)$$

برای به دست آوردن نیمرخ متوسط کک گرفتگی در طول بستر می توان از تغییرهای Φ_D^* بر حسب فاصله از ورودی راکتور استفاده کرد. حجم حفره های باز (Φ) بر حسب مقدار رسوب گرفتگی از معادله زیر به دست می آید:

$$\Phi = 1 - \Phi_D \quad (16)$$

از این مقدار نیز می توان حجم حفره های در دسترس (Φ_A) و رسانایی مؤثر (Φ_E) دانه کاتالیست را با استفاده از روابط برآورد شده مربوطه محاسبه کرد.

راکتور

فرایند ام تی پی شرکت لورگی از راکتورهای سری بستر ثابت با کاتالیست‌های ارتقاء یافته زی اس ام-۵ استفاده می کند درحالی که راکتور فرایند ام تی اُ شرکت یو اُ پی - نورسک هیدرو در بر گیرنده بستر سیال شده از دانه‌های کاتالیست ساپو-۳۴ اصلاح شده است. از طرفی مطالعه‌های سینتیکی آزمایشگاهی واکنش‌های کاتالیستی به طور معمول در راکتورهای بستری ثابت انجام می شود. در این مقاله رفتار غیرفعال شدن کاتالیست ساپو-۳۴ در راکتور بستر ثابت با مدل ریاضی حالت گذرا شبیه سازی می شود. متانول و هیدروکربن‌های C_1-C_6 در دامی واکنش $350^\circ C$ تا $450^\circ C$ در فاز گاز هستند.

در بیشتر موارد برای بیان پدیده های انتقال درون بسترهای ثابت از مدل جریان قالبی^(۱) استفاده می شود. انحراف از مدل

$$\frac{\partial \phi_A}{\partial t'} = \frac{d\phi_A}{d\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t'} = - \frac{d\phi_A}{d\phi} \frac{\partial \phi_D}{\partial t'} \quad (30)$$

برای محاسبه $\frac{d\phi_A}{d\phi}$ از معادله برازش شده ϕ_A (معادله ۲) استفاده می شود:

$$\frac{d\phi_A}{d\phi} = \frac{\phi_A}{\phi} + \frac{4}{\phi_C} \left(1 - \frac{\phi_A}{\phi} \right) \frac{\phi}{1 - \phi_C} \quad (31)$$

معادله دیفرانسیل کاهش یافته (بدون بعد شده) موازنه جرم در طول راکتور به شکل زیر به دست می آید که به دلیل صرف نظر کردن از مقاومت انتقال جرم در فاز گاز این معادله دیفرانسیل، شرط مرزی در لبه دانه کاتالیست را نیز تعیین می کند:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial t'} \right|_{z=1} = \frac{\partial c_{i,b}}{\partial t'} = - \frac{\delta_L}{\tau} \left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{z=1} - \frac{\delta_L}{s} \varphi_E \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=1} \quad (32)$$

که در آن δ_L و τ مطابق معادله زیر تعریف می شوند:

$$\delta_L = \frac{\epsilon_p V_{cat}}{\epsilon_b V_{bed}} \quad (33)$$

$$\tau = \frac{V_{cat}}{Q_G} \times \frac{s^2 D_{eff}}{r_p^2} \quad (34)$$

شرایط مرزی و اولیه

شرایط مرزی غلظتی مدل روی مرکز دانه، لبه خارجی دانه کاتالیستی و در ورودی راکتور در معادله زیر آمده است:
در مرکز دانه کاتالیست به دلیل تقارن، گرادیان غلظت صفر می باشد:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (35)$$

به دلیل ناچیز بودن مقاومت در برابر انتقال جرم در فاز گاز، غلظت جزء i روی لبه خارجی دانه کاتالیستی برابر با غلظت همان جزء در فاز گاز در نظر گرفته می شود:

$$c_i|_{z=1} = c_{i,b} \quad (36)$$

در ورودی راکتور غلظت هر جزء برابر با غلظت هر جزء در جریان خوراک ورودی است و با زمان تغییر نمی کند.

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial t'} \right|_{z=1, x=0} = 0, \quad c_R|_{z=1, x=0} = 1, \quad c_{i \neq R}|_{z=1, x=0} = 0 \quad (37)$$

در زمان صفر غلظت هر جزء و میزان کک گرفتگی بستر کاتالیست در سرتاسر راکتور به عنوان شرایط اولیه به شکل معادله های (۳۸) و (۳۹) در نظر گرفته می شود:

شکل بی بعد سرعت واکنش اجزاء گوناگون با استفاده از مدل تیلی به شکل زیر به دست می آیند:

$$r'_R = -\varphi_R^{\nu} c_R \quad (21)$$

$$r'_I = -(\varphi_P^{\nu} + \varphi_D^{\nu}) c_I + \varphi_R^{\nu} c \quad (22)$$

$$r'_P = \varphi_P^{\nu} c_I \quad (23)$$

$$r'_D = \varphi_D^{\nu} c_I \quad (24)$$

مدول تیلی نسبت بین سرعت واکنش و نفوذ را نشان می دهد. مقادیرهای بیشتر از ۱ به معنی محدودیت شدید نفوذ درون دانه ای است و مقادیرهای کمتر از ۰/۵ محدودیت نفوذ قابل چشم پوشی است. مدل تیلی برای هر واکنش با معادله زیر به دست می آید.

$$\phi_i = \frac{V_p}{A_p} \sqrt{\frac{k_i}{D_{eff}}} = \frac{r_p}{s} \sqrt{\frac{k_i}{D_{eff}}} \quad (25)$$

برای نفوذ درون دانه شکل بی بعد معادله دیفرانسیل زیر به دست می آید:

$$\varphi_A \frac{\partial c_i}{\partial t'} + c_i \frac{\partial \varphi_A}{\partial t'} = \quad (26)$$

$$\frac{s-1}{s^2 z} \varphi_E \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial z} (\varphi_E \frac{\partial c_i}{\partial z}) + \varphi_A r'_i$$

در صورتی که $s > 1$ باشد برای نفوذ جرم و حرارت درون دانه در $z = 0$ با استفاده از قانون هوییتال، معادله های دیفرانسیلی زیر به دست می آید:

$$\varphi_A \left. \frac{\partial c_i}{\partial t'} \right|_{z=0} + c_i \left. \frac{\partial \varphi_A}{\partial t'} \right|_{z=0} = \frac{1}{s} \frac{\partial}{\partial z} \left(\varphi_E \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + \varphi_A r'_i \quad (27)$$

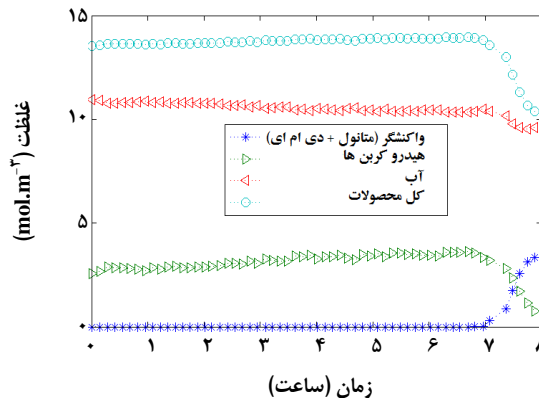
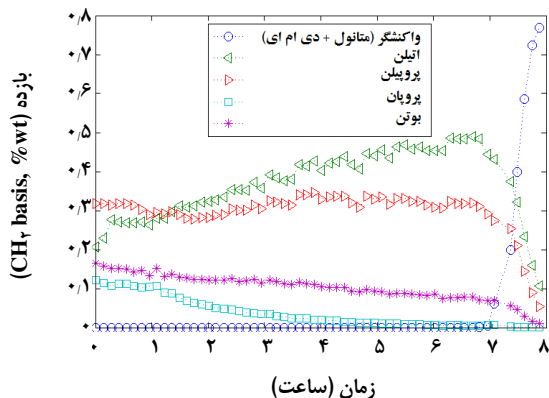
برای واکنش تشکیل کک داریم:

$$\frac{\partial(\varphi_D)}{\partial t'} = - \frac{\partial(\varphi)}{\partial t'} = \delta_D \varphi_A r'_D, \quad \delta_D = C_{R,0} \frac{M_D}{\rho_D} \quad (28)$$

که δ_D میزان n برابر حجم کک تولیدی به ازاء واحد حجم خوراک در صورت تبدیل کامل خوراک به کک ($M_D/M_R = n$) می باشد. مقدار متوسط کک در دانه از معادله زیر به دست می آید:

$$\varphi_D^* = s \int_0^1 z^{s-1} \varphi_D dz \quad (29)$$

عبارت $\frac{\partial \phi_A}{\partial t'}$ برای حل موازنه جرم مورد نیاز است که باید بر اساس ϕ یا ϕ_D به دست آید:



شکل ۲- از چپ به راست، الف) تغییرها بازدهی فراورده‌ها با زمان در واکنش ام تی اُ با کاتالیست ساپو-۳۴ در دمای °C ۴۵۰ و $WHSV = 1 \text{ h}^{-1}$ متانول و خوراک متانول/هلیوم با نسبت برابر حجمی [۷]، ب) نمودار غلظت - زمان ترک خوراک (متانول و دی متیل اتر) و فراورده هیدروکربنی، آب و کل فراورده‌ها (آب و هیدروکربن) استخراج شده از نمودار الف در فشار ۱/۲۵ bar.

مدل سینتیکی در نظر گرفته شده (k_p و k_D ، k_R) و نوع شبکه ساختار متخلخل (شبکه ب) و عدد کئوردیناسیون (Z) به‌عنوان پارامترهای قابل تنظیم در نظر گرفته شدند. تخمین پارامترهای ضریب نفوذ مؤثر اجزاء D_{eff} (نفوذ آرایشی) به‌دلیل در دسترس نبودن رابطه برای پیش‌بینی آن در شرایط مسئله و جرم ملکولی، M_D و جرم ویژه کک، ρ_D ، به‌دلیل نامشخص بودن ساختار آن و محبوس بودن درون حفره های ساختار داخلی کاتالیست مشکل‌تر از بقیه است. این ۳ پارامتر مدل نیز با در نظر گرفتن گستره‌ی منطقی تغییرهای مجاز به دست آمده از مراجع مرتبط نیز به صورت متغیر قابل تنظیم در نظر گرفته شدند. در مورد ضریب نفوذ مؤثر اجزاء، تنها مرتبه بزرگی 10^{-8} توانست تطابق خوبی با نتیجه‌های مدل داشته باشد همان‌گونه که پیش‌تر هم اشاره شد با ضریب نفوذ متانول در ساپو-۳۴ همخوانی دارد [۱۸]. به این ترتیب با تخمین ضریب نفوذ مؤثر، مقدار τ مشخص می‌شود که در مرحله‌های بعدی سعی و خطا این مقدار برای برازش بهتر داده تجربی بهبود می‌یابد. گستره‌ی تغییرهای جرم ملکولی کک در بازه 80 g/gmol تا 180 g/gmol و جرم ویژه کک در گستره‌ی 800 تا 1800 kg/m^3 در نظر گرفته شد. مقدارهای ثابت بقیه پارامترهای مدل نیز با توجه به مقدارهای متداول هر پارامتر، ویژگی‌های ترموفیزیکی متوسط و ساختار کاتالیست به‌صورت تقریبی در نظر گرفته شدند.

ثابت‌های سرعت واکنش با سعی و خطا و توجه به نقطه‌ها و ویژگی‌های مهم در نمودار نتیجه‌های آزمایشگاهی (شکل ۲-ب) معین شده‌اند. ویژگی این نمودار مدت زمان مربوط به ثابت بودن

$$c_i|_{r'=0} = 0, \quad c_R|_{r'=0, Z=1} = 1 \quad (38)$$

$$\Phi|_{r'=0} = 1, \quad \Phi_D|_{r'=0} = 0 \quad (39)$$

به این ترتیب پارامترهای بدون بعد مدل راکتوری شامل τ ، δ_L ، Φ_C ، Φ_D ، Φ_P ، Φ_R ، δ_D می‌باشند.

نتیجه‌ها و بحث

برنامه‌نویسی مدل به کمک نسخه ۷ نرم افزار مطلب^(۱) انجام شده است. در شبیه‌سازی، شبکه خطی ۱۶ نقطه‌ای در جهت شعاعی دانه کاتالیست و شبکه خطی ۲۱ نقطه‌ای در جهت محور راکتور بستر ثابت در نظر گرفته شد. برای محاسبه مشتق‌های مکانی غلظت اجزاء از رابطه‌های تخمین تفاضل ۵ نقطه‌ای استفاده شد. انتگرال‌گیری در طول زمان با توابع مناسب ode نرم‌افزار مطلب برای دستگاه معادله‌های دیفرانسیل سخت انجام شد.

نتیجه‌های گزارش شده تغییرهای زمانی توزیع مخلوط واکنش در تبدیل متانول با کاتالیست ساپو-۳۴ توسط باس و همکاران [۷] برای بررسی توانایی مدل در پیش‌بینی رفتار غیرفعال شدن بستر کاتالیست به‌کار برده شده است. شکل ۲-الف نتیجه‌های تجربی گزارش شده در مرجع مورد استفاده را نشان می‌دهد و شکل ۲-ب نمودار غلظت - زمان ترکیب‌های خوراک (متانول و دی متیل اتر) و فراورده هیدروکربنی و کل فراورده‌ها (آب و هیدروکربن) استخراج شده از نمودار قبلی را نشان می‌دهد. برای شبیه‌سازی این اطلاعات، مقدارهای ضریب‌های سرعت در رابطه‌های

(۱) MATLAB software

جدول ۱- شرایط فرایندی، اندازه های راکتور، ویژگی های ترمو فیزیکی و انتقالی استفاده شده در شبیه سازی اطلاعاتی آزمایشگاهی غلظت-زمان (شکل ۲-ب)

متغیر	مقدار	واحد	متغیر	مقدار	واحد
Γ_p	۰/۰۰۱	m	D_{eff}	$7/08 \times 10^{-8}$	m^2/s
r_{pore}	2×10^{-10}	m	M_D	۰/۰۸۵	kg/mol
ϵ_p	۰/۴۶		ρ_D	$1/6 \times 10^3$	kg/m^3
τ_p	۳		ρ_S	$2/2 \times 10^3$	kg/m^3
s	۳		ρ_G	۰/۳۵۴	kg/m^3
$T_{G,0}$	۷۲۳	K	$\rho_{eff,S}$	$1/19 \times 10^3$	kg/m^3
L_{bed}	۰/۲۷	m	Z	۳	
V_{bed}	$9/35 \times 10^{-5}$	S	Φ_C	۰/۵	
V_{cat}	$1/40 \times 10^{-5}$	m^3	k_R	۵۰۰	$mol/m^3.s$
ϵ_b	۰/۴		k_P	۳۳۱	$mol/m^3.s$
Q_G	$1/54 \times 10^{-5}$	m^3/s	k_D	۱/۳۲	$mol/m^3.s$
C_{R0}	۱۰/۴	mol/m^3	WHSV	۱	H^{-1}

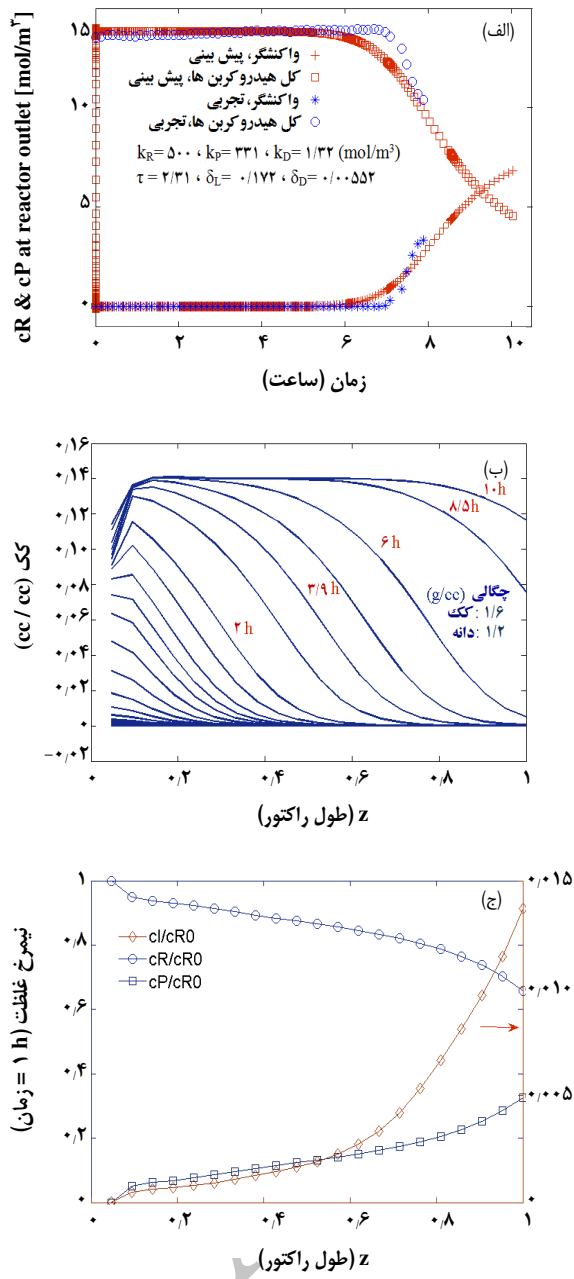
فراورده ها با شیب به نسبت تند همزمان با افزایش خوراک واکنش نداده در خروجی از راکتور کاهش نشان می دهند. نتیجه های شبیه سازی روند تغییرهای زمانی غلظت ها را به خوبی پیش بینی کرده است. غلظت فراورده ها پس از گذشت ۵ h از شروع واکنش به آرامی کاهش نشان می دهد، در حالی که غلظت واکنش دهنده ها هنوز در خروجی از راکتور ناچیز است. این امر به معنای افزایش غلظت ترکیب واسطه (I) است که با کک گرفتگی بستر کاتالیست مصرف آن به دلیل کوچکتر بودن ثابت سرعت واکنش های تولید فراورده ها (k_P+k_D) نسبت به واکنش مصرف خوراک (k_R)، زودتر تحت تأثیر قرار گرفته و کاهش می یابد. در زمان ۶ h روند کاهش ملایم غلظت فراورده های سرعت گرفته و به مقدارهای تجربی میل می کند، که همزمان نتیجه های شبیه سازی بیانگر پیدایش خوراک واکنش نداده در خروجی از راکتور است. شیب تجربی افزایش غلظت واکنش دهنده ها کمی بیش از نتیجه های شبیه سازی به نظر می رسد که می تواند به دلیل سادگی مدل سینتیکی در نظر گرفته شده و یا خطای داده های آزمایشگاهی باشد.

چگونگی پیشرفت جبهه کک گرفتگی در بستر کاتالیستی به دست آمده از شبیه سازی در شکل ۳-ب داده شده است. نمودار کک گرفتگی بستر کاتالیست در هر زمان به شکل حرف "s" وارون است که با گذشت زمان در طول بستر نفوذ می کند. به این ترتیب در هر زمان حداکثر ۳ بخش در بستر کاتالیست قابل تشخیص است:

جدول ۲- مقدارهای پارامترهای گوناگون بدون بعد مدل راکتوری.

متغیر	مقدار
δ_L	۰/۱۷۲
τ	۲/۳۱
δ_D	$5/52 \times 10^{-4}$
φ_R	۱۴/۰
φ_P	۱۱/۴
φ_D	۰/۷۲۱

غلظت فراورده ها و شیب افت غلظت فراورده ها در مدت زمان پدیدار شدن خوراک واکنش نداده در خروجی راکتور است. مقدارهای پارامترهای گوناگون مدل در جدول ۱ و پارامترهای بدون بعد تعریف شده بر اساس پارامترهای جدول قبلی در جدول ۲ داده شده اند. شکل ۳ - الف نمودار غلظت - زمان خوراک و کل فراورده ها (آب و هیدروکربن) بر اساس نتیجه های آزمایشگاهی و نتیجه های به دست آمده از شبیه سازی با مقدارهای پارامترهای بدون بعد جدول ۲ را نشان می دهد. مطابق جدول ۱ ساختار متخلخل کاتالیست بر اساس نظریه تراوش با شبکه بٹ و کتوردیناسیون ۳ تخمین زده شده است. نمودارهای غلظت زمان تجربی در شرایط واکنش، ثابت در غلظت کل فراورده های خروجی از راکتور را تا زمان حدود ۷ h نشان می دهند که پس از این زمان غلظت

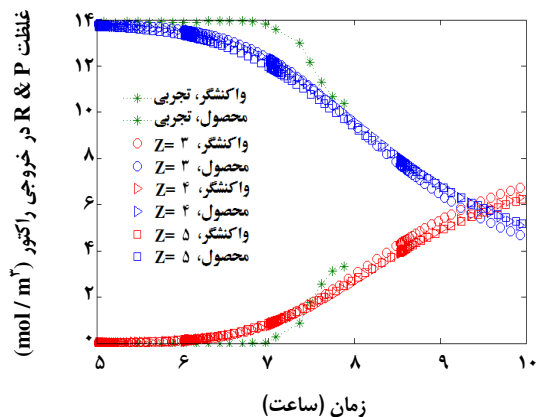


شکل ۳- الف) نمودار غلظت-زمان آزمایشگاهی و شبیه سازی شده ترکیب‌های خوراک (متانول و دی متیل اتر) و کل فراورده‌ها (آب و هیدروکربن) در واکنش MTO با کاتالیست ساپو-۳۴ در دمای 450°C و $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$ متانول و خوراک متانول/هلیوم با نسبت برابر حجمی در فشار $1/25 \text{ bar}$ ، نمودار حاصل از شبیه سازی تغییرهای میزان کک گرفتگی در طول راکتور در زمان‌های گوناگون، ج) نمودار به دست آمده از شبیه‌سازی تغییرهای غلظت (بی بعد) مخلوط واکنش در طول راکتور پس از 1 h

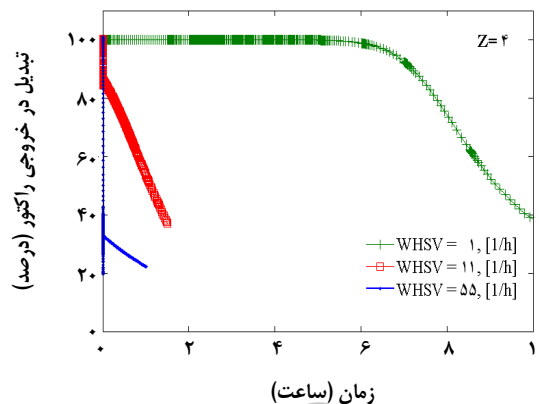
بخش بدون انتقال ملکولی و بیشترین کک گرفتگی، بخش بستر کاتالیستی با ساختار تخلخلی به‌طور کامل باز و بدون کک گرفتگی و بخش دارای دانه‌های کاتالیست با توزیعی از میزان کک گرفتگی که در واقع جبهه واکنش درون بستر کاتالیست را مشخص می‌کند. پهنای این جبهه تعیین کننده زمان شروع پیدایش خوراک واکنش نداده از راکتور خواهد بود. ضخامت جبهه واکنش به متغیرهای گوناگون مؤثر بر سرعت واکنش و سرعت انتقال جرم مانند اندازه دانه کاتالیست، دما و فاز واکنش، سرعت جریان ورودی به بستر وابسته است. در صورتی که واکنش و انتقال جرم همزمان سرعت بالایی داشته باشند جبهه واکنش ضخامت کوچکی از بستر را در بر می‌گیرد و بخش بیشتر بستر کاتالیستی در واکنش شرکت نمی‌کند. در صورت نازک تر بودن ضخامت جبهه واکنش از ضخامت بستر، افت فعالیت در خروجی راکتور با تأخیر بیشتری آشکار می‌شود و در غیر این صورت درصد تبدیل راکتور از ابتدای واکنش با کاهش روبرو می‌شود. با توجه به شکل ۳-الف که خوراک در خروجی راکتور تا حدود ۶ ساعت پس از شروع واکنش مشاهده نمی‌شود، بنابراین باید ضخامت جبهه واکنش در شرایط اعمال شده بر راکتور کوچکتر از طول بستر کاتالیست باشد که این امر در شکل ۳-ب به روشنی دیده می‌شود.

پیش بینی شکل ویژه افت فعالیت شبیه‌سازی شده بستر کاتالیستی فوق (شکل ۳-الف) به دلیل تأخیر زمانی افت فعالیت و شیب تند افت فعالیت پس از تأخیر زمانی با توابع افت فعالیت متداول (افت نمایی یا چند جمله‌ای) ساده نیست، درحالی که این رفتار با استفاده از نظریه تراوش و معادله موازنه جرم حالت پویا به راحتی قابل پیش‌بینی است.

شکل ۳- ج نیمرخ غلظت اجزاء مخلوط واکنش در طول راکتور در زمانی که درصد تبدیل به 31% کاهش یافته است، را نشان می‌دهد. نکته قابل توجه در این نمودارها مصرف پیوسته و آرام واکنش دهنده در طول راکتور است. این در حالی است که مطابق نمودار ۳-ب در این زمان تنها بخش اندکی از انتهای بستر کاتالیست کک گرفتگی کمتر از میزان بیشینه‌ای را دارد و فعالیت کاتالیستی در بخش بیشتر بستر کاتالیستی قابل انتظار نیست. پارامترهای کنترل کننده انتقال ملکولی شبکه در شبیه سازی شامل Φ_E و Φ_A وابسته به Φ (میزان باز بودن حفره‌های شبکه) هستند. نتیجه‌های شبیه‌سازی، بیشترین کاهش Φ را به میزان 98% در حفره‌های نزدیک لبه خارجی دانه‌های کاتالیست در طول بستر نشان می‌دهد. به عبارت دیگر حداقل 2% حفره‌های لبه دانه کاتالیستی در تمام طول بستر باز باقی می‌مانند و می‌توانند باعث پیشرفت واکنش به میزان هر چند ناچیز باشند.



شکل ۵- اثر کنوردیناسیون شبکه بٹ بر کیفیت شبیه سازی تغییرهای زمانی غلظت های خوراک و فراورده های خروجی از راکتور.



شکل ۴- شبیه سازی اثر سرعت فضایی جریان خوراک متانول بر تغییرهای زمانی درصد تبدیل راکتور بر اساس شبکه بٹ با کنوردیناسیون ۴.

در راکتور، درصد تبدیل اولیه به طور قابل ملاحظه به کمتر از ۱۰۰٪ (۳۰٪) کاهش می یابد. به عبارت دیگر در سرعت فضایی 55 h^{-1} ، زمان اقامت متانول ورودی کوتاه تر از زمان تماس مورد نیاز با بستر کاتالیست برای مصرف کامل خواهد بود. به این ترتیب تبدیل واکنش کمتر و تشکیل کک و افت فعالیت راکتور آرام تر خواهد بود. این امر موجب کاهش زمانی ملایم تر درصد تبدیل راکتور نسبت به سرعت فضایی در حالت دوم (11 h^{-1}) خواهد بود که شیب کمتر نمودار درصد تبدیل - زمان در سرعت فضایی 55 h^{-1} همین امر را نشان می دهد.

با توجه به اینکه کنوردیناسیون شبکه بٹ در شبیه سازی انتخابی است، اثر این پارامتر ($Z > 2$) بر چگونگی غیر فعال شدن بستر کاتالیست در شکل ۵ داده شده است. برای روشنی بهتر، نمودار از زمان ۵ ساعت شروع شده است. نمودارهای غلظت - زمان به دست آمده با هر سه مقدار کنوردیناسیون شبکه بسیار به هم نزدیک می باشند. خاطر نشان می شود بررسی مدل در مقدارهای کمتر چگالی کک مشخص نمود که نمودارهای غلظت - زمان بیشتر تحت تاثیر عدد کنوردیناسیون شبکه بٹ می باشند. در این حالت همانطور که انتظار می رود در ساختار با کنوردیناسیون کمتر شیب افت تبدیل راکتور بیشتر است.

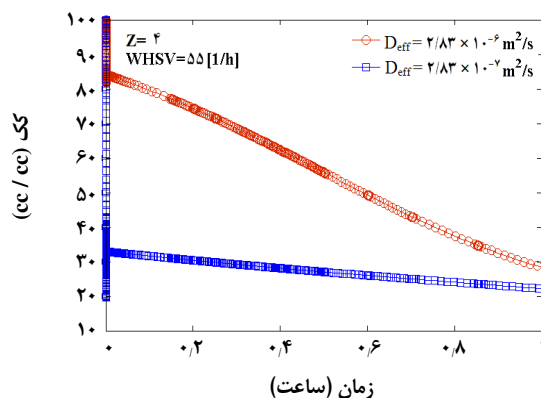
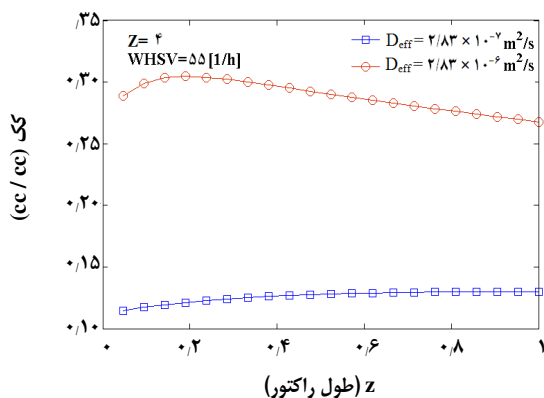
برای تعیین این پارامتر (Z) می توان از اطلاعات میزان کک گرفتگی کاتالیست استفاده کرد، چون تأثیر این متغیر بر نتیجه های شبیه سازی درصد تبدیل راکتور چشمگیر نیست. با افزایش کنوردیناسیون شبکه بٹ میزان بیشینه کک گرفتگی بستر کاتالیستی افزایش خواهد داشت.

برای سنجش کیفی توانایی مدل در شرایط فرایندی متفاوت، اثر سرعت فضایی جریان خوراک متانول بر تغییرهای زمانی غلظت ها و درصد تبدیل راکتور بررسی شده است. در این بررسی ثابت های سرعت مدل سینتیکی بر اساس شبکه بٹ با کنوردیناسیون ۴ برای برآزش داده های آزمایشگاهی به دست آمدند.

برآزش داده های تجربی در این حالت نیازمند کاهش ثابت سرعت واکنش تولید فراورده های (k_p) است. انتقال ملکول ها درون یک شبکه بٹ با کنوردیناسیون ۴ نسبت به ۳ آسان تر می باشد. بنابراین برای پیش بینی درست زمان آشکار شدن افت فعالیت بستر در خروجی راکتور باید سرعت تشکیل کک نسبت به تولید فراورده ها افزایش یابد. با افزایش ثابت سرعت تشکیل کک نتیجه دلخواه به دست نیامد ولی کاهش ثابت سرعت واکنش تولید فراورده منجر به پیش بینی خوب نتیجه های آزمایشگاهی شد.

با افزایش یک مرتبه بزرگی سرعت فضایی جریان خوراک، درصد تبدیل از آغاز واکنش از میزان نزدیک ۹۰٪ به سرعت کاهش می یابد و در مدت ۱ h به ۵۵٪ می رسد (شکل ۴). این مساله به دلیل انباشت ۱۰ برابری متانول در مدت زمان یکسان در بستر کاتالیستی می باشد. با افزایش سرعت جریان خوراک در بستر و کاهش زمان اقامت ملکول خوراک در بستر، مصرف کامل متانول در پهنای کوچکی از بستر انجام نمی شود. به عبارت دیگر گرادیان غلظت متانول در بستر با افزایش سرعت جریان خوراک پایین می آید، کک گرفتگی در تمام بستر اتفاق می افتد و جبهه واکنش در هر لحظه تمام بستر را در بر می گیرد.

مطابق شکل ۴، با افزایش بیشتر سرعت فضایی جریان خوراک



شکل ۶- اثر افزایش ۱۰ برابری ضریب نفوذ مؤثر بر الف) تغییرهای زمانی درصد تبدیل راکتور، ب) نیمرخ تغییرهای میزان کک گرفتگی در طول راکتور در زمان‌های گوناگون ($Z=4$ ، $TOS=1$ h و $WHSV=55$ h^{-1}).

مدل سینتیکی ساده سری - موازی ارایه شد. اثرهای کک گرفتگی دانه کاتالیست بر نفوذ و انتقال جرم اجزای مخلوط واکنش درون ساختار متخلخل به کمک نظریه تراوش و شبکه بث در نظر گرفته شد. نتیجه‌های شبیه‌سازی اطلاعات تجربی غلظت - زمان اجزای واکنش‌دهنده و فرآورده را به خوبی پیش‌بینی نمود. عدد کوردیناسیون شبکه بث (Z) تاثیر زیادی روی شکل نمودارهای غلظت زمان ندارد که به این ترتیب میزان کک گرفتگی زمانی کاتالیست ساپو-۳۴ در واکنش ام تی اُ تنها عاملی خواهد بود که تعیین کننده آستانه بسته شدن شبکه (Φ_c) است. بررسی اثر ضریب نفوذ مؤثر بر نتیجه‌های شبیه‌سازی بیانگر وابستگی زیاد نتیجه‌های به این عامل است.

از نتیجه‌های جالب توجه شبیه‌سازی، پیش بینی تشکیل یک جبهه واکنش در بخشی از بستر کاتالیست در سرعت فضایی پایین جریان متانول ورودی به راکتور است. این امر موجب می‌شود تا با وجود آغاز افت فعالیت در بخشی از بستر کاتالیست، درصد تبدیل راکتور تا مدتی ثابت باقی می‌ماند و پس از نزدیک شدن جبهه واکنش به انتهای بستر کاتالیست افت فعالیت کاتالیستی در خروجی راکتور دیده می‌شود. باید توجه داشت که آزمون‌های سینتیکی به طور معمول در راکتورهای آزمایشگاهی و سرعت‌های فضایی پایین انجام می‌شود و برازش اطلاعات آزمایشگاهی بدون در نظر گرفتن مسئله جبهه واکنش در سرعت‌های فضایی پایین به تخمین ثابت‌های سرعت غیر واقعی خواهد انجامید. بنابراین استفاده از مدل ریاضی ارایه شده برای سیستم‌های واکنشی همانند در راکتورهای بستر ثابت که در آنها شرایط انتقال جرم، انتقال گرما و واکنش موجب شکل‌گیری جبهه واکنش با پهنای کمتر از طول راکتور می‌شود، توصیه می‌شود.

اثر افزایش ضریب نفوذ مؤثر درون دانه‌های اجزاء بر نتیجه‌های شبیه‌سازی بررسی شد. شبیه‌سازی اثر ضریب نفوذ مؤثر به دلیل مشکل‌های حل دستگاه معادله‌ها در سرعت فضایی بالا صورت گرفت. مطابق شکل ۶-الف با افزایش یک مرتبه بزرگی ضریب نفوذ مؤثر، درصد تبدیل اولیه از ۳۰٪ به ۸۰٪ افزایش می‌یابد اما از طرف دیگر، فعالیت کاتالیست با سرعت بیشتری فعالیت خود را از دست می‌دهد و در مدت ۱ h تبدیل راکتور به کمتر از ۳۰٪ کاهش می‌یابد.

همانطور که گفته شد در سرعت فضایی بالاتر جبهه واکنش به بخش بزرگتری از بستر گسترش می‌یابد و نمودار کک گرفتگی کاتالیست در مقابل طول بستر کاتالیست هموار است. همچنین شکل ۶-ب نشان می‌دهد که مقدار کک گرفتگی بستر با ضریب نفوذ بزرگتر، ۳ برابر بیشتر است.

ضریب نفوذ مؤثر سرعت نفوذ درون دانه‌های کاتالیستی را کنترل می‌کند. با افزایش مقدار این متغیر، سرعت نفوذ اجزاء به داخل و خارج دانه افزایش یافته و با افزایش سرعت واکنش به دلیل افزایش غلظت خوراک درون دانه‌ها، درصد تبدیل راکتور افزایش می‌یابد. از سویی سرعت واکنش‌های کک‌سازی نیز افزایش می‌یابد و افت فعالیت بستر سریع تر رخ می‌دهد. به این ترتیب نتیجه‌های شبیه‌سازی حساسیت بالایی نسبت به ضریب نفوذ مؤثر اجزاء دارد یا به عبارت دیگر ضریب نفوذ مؤثر تعیین شده از نظر مرتبه بزرگی دقت بالایی دارد.

نتیجه‌گیری

مدل راکتوری واکنش ام تی اُ بر اساس مدل پیستونی جریان گاز و برقراری معادله‌های موازنه دیفرانسیلی غلظت با حضور واکنش‌های

قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه خلیج فارس انجام شده است. نویسندگان مقاله از حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه خلیج فارس قدردانی می‌نمایند.

فهرست نمادها

u_L	سرعت ورودی، m/s	a	نسبت سطح به حجم بستر، 1/m
V_{bed}	حجم بستر، m^3	A	سطح مقطع، m^2
V_{cat}	حجم کاتالیست، m^3	A_p	مساحت سطح دانه، m^2
V_D	حجم کک، m^3	Bo	عدد بودنستین، بی بعد
V_p	حجم دانه، m^3	c_i	غلظت جز i بی بعد
X	تبدیل واکنش، بی بعد	$C_{i,0}$	غلظت جز i در خوراک، mol/m^3
x	موقعیت در راستای محور راکتور، m	$C_{i,b}$	غلظت جز i در توده سیال، mol/m^3
Z	موقعیت شعاعی در دانه کاتالیست، بی بعد	D_{bed}	قطر بستر، m
Z	کتوردیناسیون شبکه بٹ	D_{bulk}	ضریب نفوذ توده‌ای، m^2/s
		D_{eff}	ضریب نفوذ موثر، m^2/s
		d_p	اندازه دانه، m
		$F(\beta)$	عامل دیواره، بی بعد
		L	موقعیت در بستر در راستای محور، m
δ_D	حجم بیشینه کک تولیدی، بی بعد	L_{bed}	طول بستر کاتالیستی، m
δ_L	نسبت تخلخل درون دانه کاتالیست به تخلخل واحد حجم بستر، بی بعد	LW	عدد لوییس، بی بعد
ε	تخلخل درون دانه، بی بعد	M_i	جرم مولکولی، g/mol
ε_b	تخلخل بستر، بی بعد	n	درجه واکنش، بی بعد
ε_A	تخلخل در دسترس، بی بعد	Pe	عدد پکله، بی بعد
ε_E	رسانایی موثر، بی بعد	r	موقعیت شعاعی در دانه، m
ε_p	تخلخل اولیه درون دانه، بی بعد	r_i'	سرعت بی بعد واکنش
ρ_D	چگالی کک، kg/m^3	r_p	شعاع دانه کاتالیست، m
ρ_p	چگالی دانه کاتالیست، kg/m^3	r_{solute}	شعاع هیدرودینامیکی حل شونده، m
τ'	زمان اقامت نسبی، بی بعد	r_{pore}	شعاع تخلخل در دانه کاتالیست، m
τ_{pore}	پیچ و خم حفره‌ها، بی بعد	$r_{V,i}$	سرعت واکنش am ، $mol/m^3.s$
ϕ	بخش حفره‌های باز، بی بعد	$r_{V,eff,i}$	سرعت موثر واکنش، $mol/m^3.s$
ϕ_A	بخش حفره‌های در دسترس، بی بعد	Re	عدد رینولدز، بی بعد
ϕ_C	آستانه تراوش، بی بعد	s	فاکتور هندسی دانه، دیواره=۱، استوانه=۲، کره=۳
ϕ_D	بخش کک گرفته یا حفره‌های بسته، بی بعد	Sc	عدد اشمیت، بی بعد
ϕ_D^*	متوسط بخش کک گرفته دانه، بی بعد	St	عدد استنتون، بی بعد
ϕ_E	بخش حفره‌های دارای رسانایی یا رسانایی نسبی، بی بعد	t	زمان، s
ϕ_i	مدول تیلی، بی بعد	t'	زمان بی بعد

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۹/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۶/۲۱

مراجع

- [۱] روئیائی، سید جاوید؛ طالبی، گودرزغ سهرابی، مرتضی؛ دبیر، بهرام، ساخت زئولیت H-Beta برای مطالعه واکنش تبدیل متانول به الفین‌های سبک، فصلنامه امیرکبیر، سال هجدهم، شماره ۶۶ ص ۱۲-۵، (۱۳۸۶).
- [2] Hereijgers B.P.C., Bleken F., Nilsen M.H., Svelle S., Lillerud K.P., Bjørgen M., Weckhuysen B.M., Olsbye U., Product Shape Selectivity Dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) Reaction over H-SAPO-34 Catalysts, *J. Catal.*, **264**(1), p. 77 (2009).
- [3] Park J.W., Kim S.J., Seo M., Kim S.Y., Sugi Y., Seo G., Product Selectivity and Catalytic Deactivation of MOR Zeolites with Different Acid Site Densities in Methanol-to-Olefin (MTO) Reactions, *Appl. Catal., A.*, **349**(1-2), p. 76 (2008).
- [4] Park J.W., Lee J.Y., Kim K.S., Hong S.B., Seo G., Effects of Cage Shape and Size of 8-Membered Ring Molecular Sieves on Their Deactivation in Methanol-to-Olefin (MTO) Reactions, *Appl. Catal., A*, **339**(1), p. 36 (2008).
- [5] Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M., Feng Y.Z., Effect of SAPO-34's Composition on Its Physico-Chemical Properties and Deactivation in MTO Process, *Appl. Catal., A*, **364**(1-2), p. 48 (2009).
- [6] Freiding J., Kraushaar-Czarnetzki B., Novel Extruded Fixed-Bed MTO Catalysts with High Olefin Selectivity and High Resistance Against Coke Deactivation, *Appl. Catal., A*, **391**(1-2), p.254 (2011).
- [7] Rene Bos A.N., Tromp P.J.J., Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p. 3808 (1995).
- [8] Gayubo A.G., Aguayo A.T., Sánchez del Campo A. E., Tarrío A.M., Bilbao J., Kinetic Modeling of Methanol Transformation into Olefins on a SAPO-34 Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, p. 292 (2000).
- [9] Alwahabi S.M., Froment G.F., Conceptual Reactor Design for the Methanol-to-Olefins Process on SAPO-34, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(17), p. 5112 (2004).
- [10] Chen D., Rebo H.P., Grønvol A., Moljord K., Holmen A., Methanol Conversion to Light Olefins Over SAPO-34: Kinetic Modeling of Coke Formation, *Microporous Mesoporous Mater.*, **35-36**, p. 121 (2000).
- [11] Chen D., Grønvol A., Moljord K., Holmen A., Methanol Conversion to Light Olefins over SAPO-34: Reaction Network and Deactivation Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, p. 4116 (2007).
- [12] Mohanti K.K., Ottino J.M., Davis H.T., Reaction and Transport in Disordered Composite Media: Introduction of Percolation Concepts, *Chem. Eng. Sci.*, **37** (6), p. 905 (1982).
- [13] Sahimi M., Tsotsis T.T., A Percolation Model of Catalyst Deactivation with Site Coverage and Pore Blockage, *J. Catal.*, **96**, p. 552 (1985).
- [14] Mann R., Sharatt P.N., Thomson G., Deactivation of a Supported Zeolite Catalyst: Diffusion, Reaction and Coke Deposition in Stochastic Pore Network, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, p. 711 (1986).

- [15] Beyne A.O.E., Froment G.F., A Percolation Approach for the Modeling of Deactivation of Zeolite Catalysts and Coke Formation, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, p. 2089 (1990).
- [16] Zhang L., Seaton N.A., Simulation of Catalyst Fouling at the pParticle and Reactor Levels, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, p. 3257 (1996).
- [17] Dadvar M., Sahimi M., Pore Network Model of Deactivation of Immobilized Glucose Isomerase in Packed-Bed Reactors. II. Three-Dimensional Simulation at the Particle Level, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, p. 939 (2002).
- [18] Chen D., Rebo H.P., Holmen A., Diffusion and Deactivation During Methanol Conversion Over SAPO-34: A Percolation Approach, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, p. 3465 (1999).
- [19] Keil F.J., Diffusion and Reaction in Porous Networks, *Catal. Today*, **53** (2), p. 245 (1999).
- [20] Mann R., Developments in Chemical-Reaction Engineering-Issues Relating to Particle Pore Structures and Porous Materials, *Chem. Eng. Res. Des.*, **71** (A5), p. 551 (1993).
- [21] Froment G.F., Modeling of Catalyst Deactivation, *Appl. Catal., A*, **212**(1-2), p. 117 (2001).
- [22] http://en.wikipedia.org/wiki/Percolation_theory
- [23] Kirkpatrick S., Percolation and Conduction, *Rev. of Mod. Phys.*, **45** (1), p. 574 (1973).
- [24] Reyes S., Jensen K.F., Estimation of Effective Transport Coefficients in Porous Solids Based on Percolation Concepts, *Chem. Eng. Sci.*, **40** (9), p. 1723(1985).
- [25] Vogelaar B.M., Berger R.J., Bezemer B., Janssens J-P, Langeveld A.D.V., Eijssbouts S., Moulijn J.A., Simulation of Coke and Metal Deposition in Catalyst Pellets Using a Non-Steady State Fixed Bed Reactor Model, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, p. 7463 (2006).
- [26] Tsai C.H., Massoth, F.E., Lee S.Y., Seader J.D., Effects of Solvent and Solute Configuration on Restrictive Diffusion in Hydrotreating Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(1), p. 22 (1991).
- [27] Soundararajan A.K., Dalai F., Berruti, Modeling of Methanol to Olefins (MTO) Process in a Circulating Fluidized Bed Reactor, *Fuel*, **80** (8), p. 1187 (2001).
- [28] Post M.F.M., Diffusion in Zeolite Molecular Sieves, in: Introduction to Zeolite Science and Practice, van Bekkum H., Flanigen E.M., Jansen J.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **58**, p. 391 (1991).
- [29] Wakao N., Kaguei S., "Heat and Mass Transfer in Packed Beds", Gordon and Breach Science, London, (1982).
- [30] Weisz P. B., Zeolites-New Horizons in Catalysis, *Chem. Tech.*, **3**, p. 498 (1973).
- [31] Chen N.Y., Degnan T.F., Jr., Smith C.M., Molecular Transport and Reaction in Zeolites- Design and Application of Shape Selective Catalysis, VCH Publishers, New York, (1994).
- [32] Dahl I.M., Kolboe S., On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol Over SAPO-34. 1. Isotopic labeling Studies of the Co-Reaction of Ethene and Methanol, *J. Catal.*, **149**(2), p. 458 (1994).
- [33] Dahl I.M., Kolboe S., On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol Over SAPO-34. 2. Isotopic Labeling Studies of the Co-Reaction of Propene and Methanol, *J. Catal.*, **161**(1), p. 304 (1996).

- [34] Song W., Haw J.F., Nicholas J.B., Heneghan C.S., Methylbenzenes Are the Organic Reaction Centers for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(43), p. 10726 (2000).
- [35] Song D.M. Marcus Fu. H., Ehresmann J.O., Haw J.F., An Oft-Studied Reaction That May Never Have Been: Direct Catalytic Conversion of Methanol or Dimethyl Ether to Hydrocarbons on the Solid Acids HZSM-5 or HSAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (15), p. 3844 (2002).
- [36] Sie S.T., Miniaturization of Hydroprocessing Catalyst Testing Systems: Theory and Practice, *AIChE J.*, **42** (12), p. 3498 (1996).

Archive of SID