

تجزیه تحلیل ترمودینامیکی واکنش OCM در حضور CO₂

مریم خوش طینت نیکو^۱ - نوید نادریپور

بندر ماهشهر- پتروشیمی بندرامام- کدپستی ۱۳۸ - مرکز پژوهش بندرامام- گروه کاتالیست و فرایند

m_k_nikoo@yahoo.com

چکیده

واکنش تبدیل متان در حضور CO₂ گاز سنتزی با نسبت مولی H₂/CO کمتر و هیدرو کربن های سبک کمتر تولید می کند که این گاز سنتز به وسیله واکنش Fischer-Tropsch می تواند به سوخت های مایع و مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالاتر تبدیل شود. تبدیل CH₄ و CO₂ (که هر دو از گازهای گلخانه ای هستند) به صورت همزمان در کاهش این اثر و حفظ محیط زیست سودمند است. استفاده از CO₂ به عنوان اکسید کننده متان به جای O₂ از واکنش های اکسیداسیون غیر گزینش پذیر نسبت به محصولات مطلوب جلوگیری کرده و گزینش پذیری نسبت به هیدروکربن های سنگین تر را افزایش می دهد. با استفاده از علم ترمودینامیک می توان محدودیت ها را در یک سیستم واکنش تعیین و به لحاظ تئوری شرایط عملکرد مناسب سیستم واکنش را محاسبه کرد. در این مقاله با محاسبه و بررسی تعادل شیمیایی ترمودینامیکی همه واکنش های دخیل در ترکیب CH₄ و CO₂ (1) CH₄ + CO₂ ↔ 2CO + 2H₂، CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O (2)، 2CH₄ + 2CO₂ ↔ C₂H₄ + 3CO (3)، 2CH₄ + CO₂ ↔ C₂H₆ + CO + H₂O (4)، 2CO + 2H₂O ↔ C₂H₄ + 2H₂ (5) از طریق محاسبه انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل واکنش های دخیل و مقایسه آنها با یکدیگر اثر دما، فشار و نسبت CH₄/CO₂ بر تعادل شیمیایی مورد مطالعه قرار می گیرد. مقایسه انرژی های آزاد گیبس نشان می دهد که واکنش ۱ و ۲ از ۵ واکنش های OCM (۳ و ۴) به سمت تولید محصولات سمت راست مطلوب تر بوده و تولید گاز سنتز با نسبت مولی CO/H₂ برابر ۱ در نسبت CH₄/CO₂ برابر ۱ در دماهای واکنش بیش از ۱۰۰۰ °C از طریق واکنش ۱ صورت می گیرد. تبدیل CH₄ و CO₂ و گزینش پذیری گاز سنتز با افزایش فشار سیستم کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: واکنش OCM همراه CO₂، انرژی آزاد گیبس، CH₄، گاز سنتز.

۱- مقدمه

کاهش CO₂ یکی از مهمترین گازهای گلخانه ای یکی از عوامل مهم در حل مشکلات گرم شدن کره زمین است. همچنین تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن های C₂ و گاز سنتز روش مناسبی برای استفاده از گاز طبیعی در صنایع پتروشیمی و تولید سوخت مایع است.

در دهه های گذشته CO₂ بیشتر بعنوان یک منبع اکسیژن یا اکسید کننده در نظر گرفته شده است [۱]. گاز طبیعی سوختی حاوی متان، اتان، دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و مقادیر کمی ترکیبات دیگر است، بنا بر این ترکیب همزمان CH₄ و CO₂ برای تولید هیدروکربن های C₂⁺ و گاز سنتز به دلیل عدم نیاز به جدا سازی اولیه CO₂ از گاز طبیعی کم هزینه تر و از لحاظ زیست محیطی پاکتر است. ترکیب CH₄ و CO₂ که جفت شدن اکسیداتیو متان نامیده می شود، گاز سنتزی با نسبت مولی H₂/CO کمتر و هیدروکربن های سبک تر تولید می کند، گاز سنتز در مراحل بعدی می تواند بعنوان

خوراک واکنش های فیشر- تروپش به کار گرفته شده و مواد شیمیایی با ارزش تر مانند متانول تولید کند و یا بعنوان منبع اصلی هیدروژن در فرایندهای پالایشگاهی به کار رود. استفاده از CO_2 بعنوان اکسید کننده از ایجاد محصولات جانبی جلوگیری کرده و گزینش پذیری به سمت تولید محصول مطلوب یعنی هیدروکربن های سنگین تر از C_2 را افزایش می دهد. مطالعات دانشمندان قبلی بر روی ترمودینامیک واکنش نشان داده است که با افزایش دمای واکنش یا نسبت مولی خوراک CO_2/H_2 تبدیل تعادلی واکنش افزایش می یابد. مطالعات ترمودینامیکی اطلاعات جامعی از محدودیت های انجام واکنش ارائه داده و شرایط مناسب عملکرد واکنش کاتالیستی OCM را بدست می دهد. قبلا پژوهشگران متعددی بر روی استخراج شرایط عملکرد مناسب واکنش هایی مانند تولید هیدروژن از طریق تبدیل با بخار متانول [۲] و یا پیرولیز متان [۳] با استفاده از روش حداقل سازی مستقیم انرژی آزاد گیبس تحقیقاتی انجام داده اند ولی برای استخراج شرایط عملکرد بهینه واکنش OCM از این طریق فعالیت های چندانی صورت نگرفته است. هدف اصلی این مقاله تجزیه و تحلیل تعادل شیمیایی ترمودینامیکی واکنش هایی است که میان CH_4 و CO_2 برای تولید گاز سنتز و هیدروکربن های C_2 رخ می دهد. در این تحلیل اثر دما، فشار و نسبت مولی خوراک CO_2/CH_4 بر روی تعادل شیمیایی واکنش مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین با استفاده از نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل تعادلی ترمودینامیکی امکان پذیری و میزان انجام واکنش های دخیل در فرایند OCM توضیح داده می شود.

۲- روش محاسبه تعادل شیمیایی ترمودینامیکی

یکی از روش های کارآمد و مهم برای محاسبه تعادل شیمیایی ترمودینامیکی، حداقل سازی مستقیم انرژی آزاد گیبس است که برای حل مسائل تعادل شیمیایی پیچیده پیشنهاد می شود [۴]. برای محاسبه تعادل شیمیایی ترمودینامیکی و بررسی اثر دما، فشار و نسبت CH_4 / CO_2 از نرم افزار Chem Kin استفاده شد. واکنش هایی که میان CH_4 و CO_2 در شرایط مناسب واکنش روی می دهند در جدول ۱ خلاصه شده اند.

جدول ۱- واکنش های میان CH_4 و CO_2

No.	Reaction	ΔH_{298} (KJ/ mol)
1	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247
2	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	41
3	$2CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2C_2H_5 + 2H_2O$	106
4	$2CH_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2CO + 2H_2O$	284
5	$C_2H_6 + 2CO_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2$	136

با استفاده از این نرم افزار، ترکیب شیمیایی مواد واکنشگر و محصولات در دما و فشار معین محاسبه شد. خواص ترمودینامیکی برای محاسبه سیستم تعادلی در این نرم افزار موجود است. مقادیر محاسبه شده مانند ترکیب شیمیایی از این نرم افزار بصورت تئوری بوده و به علت محدودیت هایی در شرایط عملکرد ممکن است در عمل تغییر کنند. با استفاده از روش حداقل سازی مستقیم انرژی آزاد گیبس که محاسبات Chemkin براساس آن پایه ریزی شده است، در ابتدا تغییر انرژی آزاد گیبس و بدنبال آن ثابت تعادل با استفاده از معادلات زیر و به کمک نرم افزار MATLAB محاسبه شد. برای محاسبه تغییر انرژی آزاد گیبس از مراحل محاسباتی که در ادامه توضیح داده می شود، استفاده شد.

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T-298) + \Delta b/2(T^2-298^2) + \Delta c/3(T^3-298^3) + \Delta d/4(T^4-298^4) \quad (1)$$

که با جایگزینی معادله C_p و انتگرال گیری ΔH_T° به صورت معادله (۲) در می آید:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \Delta a(T-298) - (\Delta b/2)(T^2-298^2) - (\Delta c/3)(T^3-298^3) - (\Delta d/4)(T^4-298^4) - IRT \quad (2)$$

ΔH_{298}° حرارت واکنش در $298K$ ، Δa ، Δb ، Δc و Δd ضرایب ثابت معادله ظرفیت گرمایی و T دمای واکنش است. ΔH_T° حرارت واکنش استاندارد در دمای واکنش است. حرارت واکنش استاندارد ΔH_{298}° با استفاده از حرارت استاندارد تشکیل (ΔH_f°) برای موارد دخیل در واکنش بدست می آید [۵]. همچنین ΔH_{298}° از فرمول ۳ قابل محاسبه است.

$$\Delta H_{298}^\circ = \text{مجموع حرارت های استاندارد واکنش واکنش گرما} - \text{مجموع حرارت های استاندارد محصولات} \quad (3)$$

برای محاسبه تغییر انرژی آزاد گیبس از فرمول ۴ استفاده شد [۶].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta aT \ln T - (\Delta b/2)T^2 - (\Delta c/6)T^3 - (\Delta d/12)T^4 - IRT \quad (4)$$

ΔH° ثابت انتگرال معادله ۱ و یا ساده شده آن یعنی ۲ به صورت معادله ۵ می باشد:

$$\Delta H^\circ = -298\Delta a - 298^2 \Delta b / 2 - 298^3 \Delta c / 3 - 298^4 \Delta d / 4 \quad (5)$$

R ثابت جهانی گازها و I ثابتی است که با قراردادن ΔG_{298}° به جای ΔG° و $T=298 K$ و جایگزینی مقادیر Δa ، Δb ، Δc و Δd محاسبه می شود. در ضمن ΔG_{298}° از اختلاف $\Delta G_{f,298}^\circ$ (انرژی آزاد گیبس تشکیل استاندارد) محصول و مواد واکنشگر مطابق معادله ۶ بدست می آید.

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ \text{ product} - \Delta G_{f,298}^\circ \text{ reactant} \quad (6)$$

پس از محاسبه ثابت I می توان با استفاده از فرمول ۳ در هر دمایی ΔG° واکنش های ۱ تا ۵ مندرج در جدول ۱ را محاسبه کرد. در ضمن برای محاسبه ثابت تعادل از رابطه ۷ استفاده شد.

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{f,298}^\circ}{RT} \quad (7)$$

تبدیل، گزینش پذیری و بازده تعادلی براساس ترکیب اولیه و تعادلی هم بصورت دستی و هم نرم افزاری (ChemKin) محاسبه شدند. تبدیل CO_2 و CH_4 در واکنش با معادله ۸ محاسبه شد.

$$X_i = \frac{n_{i,in} - n_{i,out}}{n_{i,in}} \times 100\% \quad (8)$$

i مربوط به CO_2 و CH_4 و n_i تعداد مول های CO_2 و CH_4 است. گزینش پذیری محصولات C_2H_6 و C_2H_4 و CO با معادله ۹ محاسبه شد [۷].

$$S_i = \frac{n_{i,out} \cdot n_{C,i}}{(n_{CH_4,in} - n_{CH_4,out}) + (n_{CO_2,in} - n_{CO_2,out})} \quad (9)$$

که i در این معادله C_2H_6 و C_2H_4 و CO و n_C تعداد اتم های کربن در گونه مربوط است. همچنین گزینش پذیری هیدروژن از رابطه ۱۰ محاسبه می شود.

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2,out}}{2(n_{CH_4,in} - n_{CH_4,out})} \times 100\% \quad (10)$$

بازده تولید C_2H_6 ، C_2H_4 ، CO و H_2 از طریق معادلات ۱۱ و ۱۲ محاسبه می شوند.

$$Y_i = \frac{n_{i,out} \cdot n_{C,i}}{n_{CH_4,in} - n_{CO_2,in}} \times 100\% \quad (11)$$

$$Y_{H_2} = \frac{n_{H_2,out}}{2n_{CH_4,out}} \times 100\% \quad (12)$$

۳- تحلیل و بررسی

۳-۱ تحلیل نتایج حاصل از تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش CH_4 و CO_2

همانطور که جدول ۲ نشان می دهد واکنش ۱ که منجر به تولید گاز سنتز می شود، در بین واکنش های دیگر به دلیل کم بودن ΔG واکنش یا بیشتر بودن K به ویژه در دمای بیش از ۹۷۳ K مطلوب تر است.

جدول ۲- تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش های مختلف دخیل در OCM با CO_2 در دماهای مختلف

reaction	ΔG°_r (kJ/mol)									
	298 K	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K
1	170	150.8	124	96.58	68.8	41.02	13	-15.1	-43.08	-71
2	79	70	58.50	47	36.4	26.4	16.98	8	-0.51	-8.76
3	96.6	95.50	92.30	89.12	86	81.99	79.4	76.5	72.89	70.1
4	226.82	212	192.6	172.32	152	132	111.90	91.4	70.98	51.98
5	100.30	91.02	77	62.5	47.5	31.54	15.76	-0.81	-17.98	-34.34

جدول ۳- ثابت تعادل واکنش در دماهای مختلف

(Equilibrium constant) $K = \exp(-\Delta G^\circ_r/RT)$ (kJ/mol)									
reaction	298 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K
1	1.3E-30	2.02E-14	1.59E-9	4.5E-6	1.7E-3	1.7E-1	6.57	1.25E2	1.4E3
2	1.38E-14	3.6E-7	5E-5	1.48E-3	1.68E-2	9.86E-2	0.38	1.04	2.4
3	7.2E-18	6.43E-11	7.2E-9	2E-7	2.5E-6	1.78E-5	8.2E-5	2.76E-4	7.7E-4
4	1.97E-40	5.87E-22	1.97E-16	1.57E-12	1.27E-9	1.97E-7	1.13E-5	3.24E-4	4.97E-3
5	2.65E-18	3E-9	2.01E-6	2.05E-4	7.1E-3	0.13	1.13	7.14	3.5E1

از آنجایی که ΔG واکنش ۲ نیز به ویژه در دمای بیش از ۹۷۳ K منفی است و با استناد به مراجع دیگر [۸] عموماً این واکنش همزمان با واکنش ۱ انجام می شود.
از آنجایی که مقادیر ΔG واکنش ۳ و ۴ (واکنش OCM و CO_2) بسیار مثبت است، بنابراین در شرایط تعادل ترمودینامیکی پیشرفت واکنش چندان امکان پذیر نیست.
همچنین واکنش ۵ یعنی دهیدروژناسیون اتان در دماهای بالا (بیش از ۹۷۳K) همراه با دو واکنش ۱ و ۲ معمولاً بصورت همزمان انجام شده و به دلیل مقدار کم و منفی ΔG و یا مقدار زیادتر K بصورت مطلوبی صورت می گیرد و البته در شرایط تعادلی بعثت مصرف اتان در واکنش دهیدروژناسیون مقدار تعادلی آن در واکنش کلی کاهش می یابد.

۳-۲ اثر دما روی جزء مولی، تبدیل، گزینش پذیری و بازده تعادلی

اثر دما بر روی ترکیب تعادلی واکنشگرها و محصولات از رابطه ۱۳ و ۱۴ محاسبه می شود.

$$\frac{d(\Delta G^\circ / RT)}{dt} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (13)$$

و یا

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (14)$$

که در آن $K = \prod a_i^{\gamma_i}$ و a_i فعالیت یکی از اجزاء مخلوط واکنش و γ_i اعداد استوکیومتری مربوط به محصولات و واکنشگرهاست. همچنین رابطه K با فوگاسیته که در نهایت برای محاسبه جزء مولی تعادلی و اثر فشار سیستم به کار می رود به صورت رابطه ۱۵ بیان می شود.

$$K = \frac{\left(\frac{\hat{f}}{f}\right)_{products}}{\left(\frac{\hat{f}}{f}\right)_{reactants}} = \frac{\prod (y \hat{\phi}^P)_{products}}{\prod (y \hat{\phi}^P)_{reactants}} \quad (15)$$

که f فوگاسیته، y جزء مولی، $\hat{\phi}$ ضریب فوگاسیته و P فشار سیستم است. علامت \wedge (Caret) مقدار f یا $\hat{\phi}$ را در مخلوط نشان می دهد. با حذف P و فرض $\hat{\phi}^i = \phi^i$ فرمول ۱۶ حاصل می گردد.

$$K = \frac{\Pi(y\phi)_{products}}{\Pi(y\phi)_{reactants}} \quad (16)$$

با داشتن K از جدول ۲ در دماهای مختلف و محاسبه ϕ از روابط Pitzer [۶] که به صورت معادله ۱۷ در ذیل آورده شده است داریم:

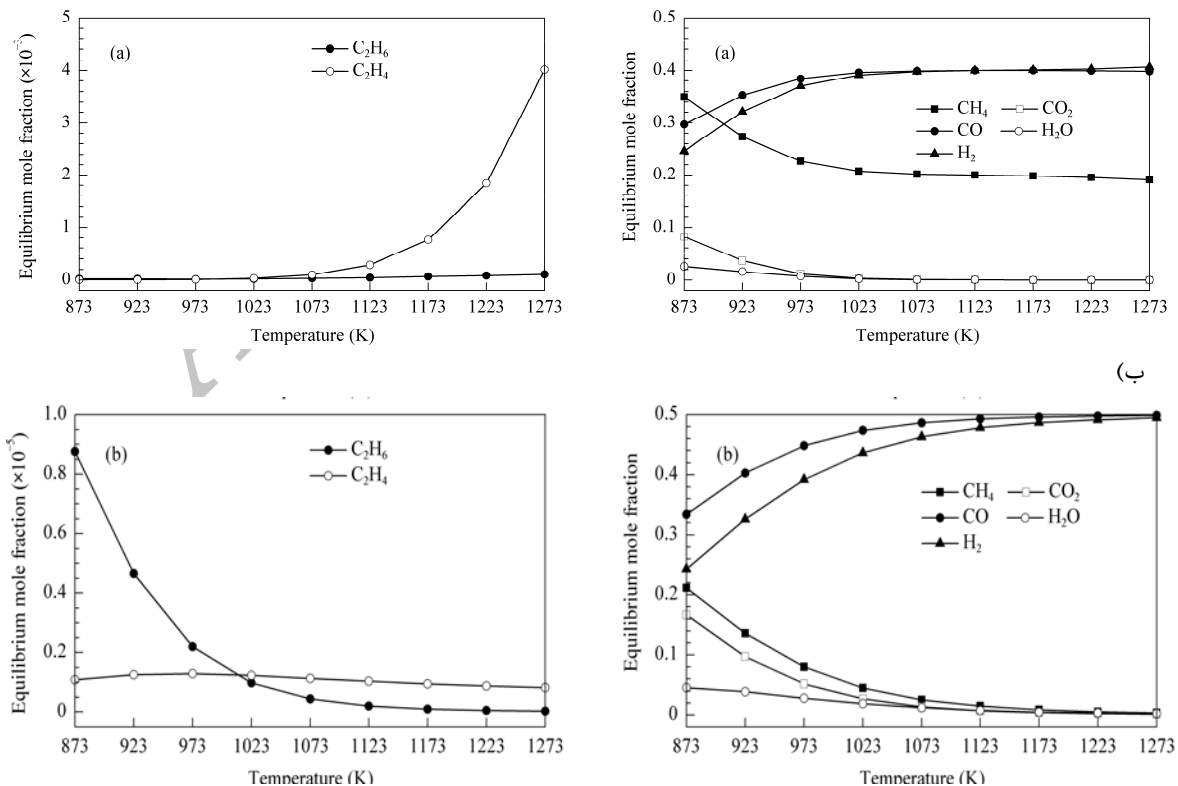
$$\ln \phi_i = (Z-1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z-BP) - \frac{A^2}{B} \left(\frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{BP}{P} \right) \quad (17)$$

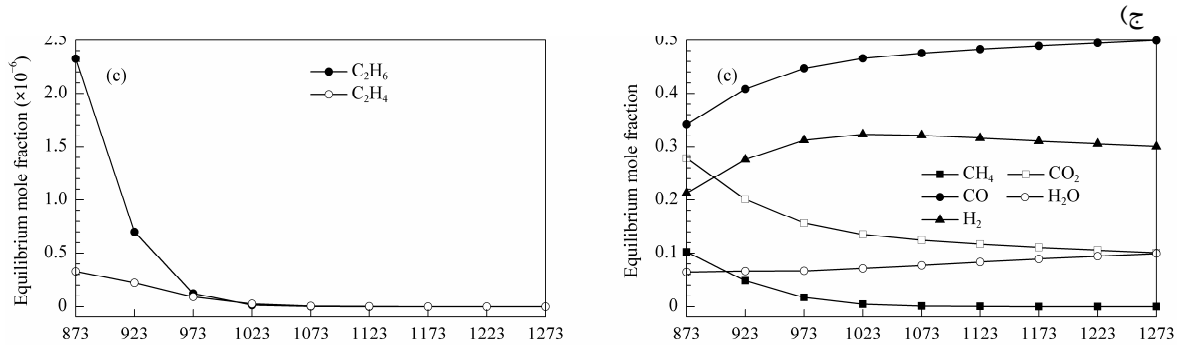
که در آن ϕ_i ضریب فوگاسیته جزء i ، $A^2_i = 0.4278 / T_r^{2.5} P_c_i$ و $B_i = 0.0867 / T_r P_c_i$ و $A = \sum Y_i A_i$ و $B = \sum Y_i B_i$ به طوری که Tr_i دمای کاهشی جزء i ، Tc_i دمای بحرانی جزء i ، Pc_i فشار بحرانی جزء i و Y_i جزء مولی جزء i در مخلوط گازی است. همچنین Z از حل معادله درجه سوم ۱۸ محاسبه می شود.

$$Z^3 + Z^2 + [A^2P - BP(1+BP)]Z - (A^2P)(BP) = 0 \quad (18)$$

همچنین با در نظر گرفتن ارتباط جزء مولی Y با تبدیل تعادلی X که از معادله ۸ حاصل می شود، با نوشتن و حل همزمان ۵ معادله ثابت تعادل برای ۵ واکنش مندرج در جدول ۱ مقادیر ترکیب تعادلی واکنشگرها و محصولات مشخص می شوند. اثر دما روی ترکیب تعادلی برای واکنش CH_4 و CO_2 برای نسبت CO_2/CH_4 برابر با ۰/۵، ۱ و ۲ در شکل ۱ نشان داده شده است (در شکل ۱- الف افزایش قابل توجهی در جزء مولی C_2H_4 به ویژه در دماهای بالاتر واکنش دیده می شود که به دلیل کمتر بودن ΔG_T° واکنش ۴ نسبت به واکنش ۳ رخ می دهد).

(الف)



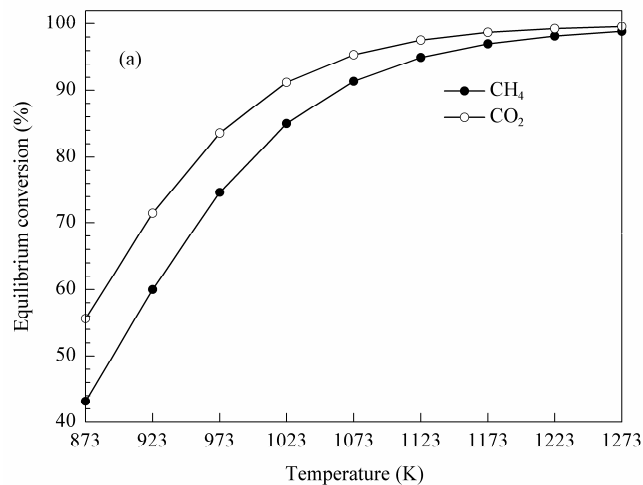


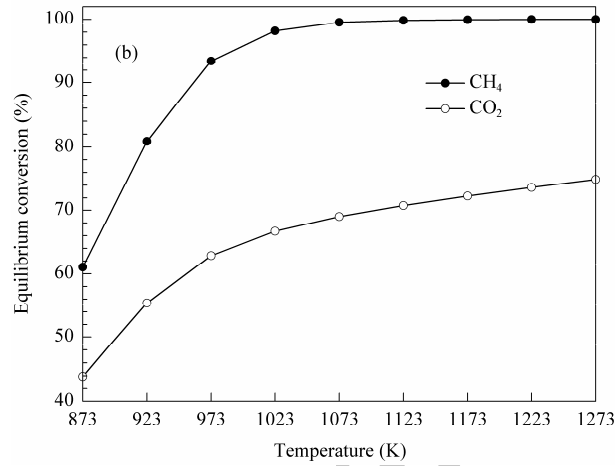
شکل ۱- اثر دما روی جز مولی تعادلی واکنشگرها و محصولات در الف) $CO_2/CH_4=0.5$ ، ب) $CO_2/CH_4=1$ ، ج) $CO_2/CH_4=2$

در ضمن مقدار تعادلی H_2 و CO نیز با افزایش دما بیشتر می شود. برای نسبت CO_2/CH_4 بیشتر جزء مولی C_2H_4 و C_2H_6 با افزایش دما کاهش می یابد. جزء مولی H_2 تولید شده در همه حالات CO_2/CH_4 از جزء مولی CO تولیدی کمتر بوده و این مورد در نسبت CO_2/CH_4 بیشتر محسوس تر است. H_2 با CO_2 طبق واکنش ۲ ترکیب شده و CO و مقدار کمتری H_2O تولید می کند. بنابراین در نسبت های بالاتر CO_2/CH_4 میزان بیشتری از CO_2 با میزان بیشتری از H_2 وارد واکنش می شود و CO بیشتری هم تولید می شود و به همین جهت در نسبت های بالاتر CO_2/CH_4 همواره مقدار H_2 از CO تولیدی کمتر و این اختلاف محسوس تر است.

شکل ۲- الف و ۲- ب اثر دما را بر روی تبدیل تعادلی CO_2 و H_2 در نسبت $CO_2/CH_4=1$ و $CO_2/CH_4=2$ نشان می دهد. در شکل ۲- الف یعنی برای $CO_2/CH_4=1$ تبدیل تعادلی CO_2 از CH_4 بیشتر است. اما در شکل ۲- ب تبدیل تعادلی CH_4 از تبدیل تعادلی CO_2 بیشتر می باشد و علت آن این است که در نسبت خوراک $CO_2/CH_4=2$ ، CH_4 واکنشگر محدود کننده به شمار می آید.

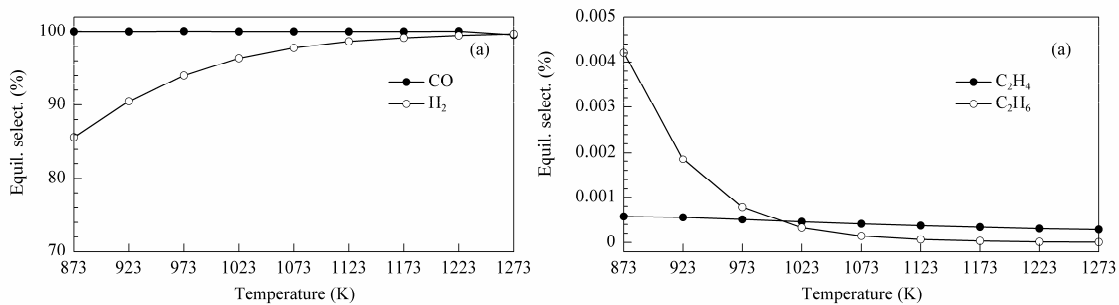
(الف)



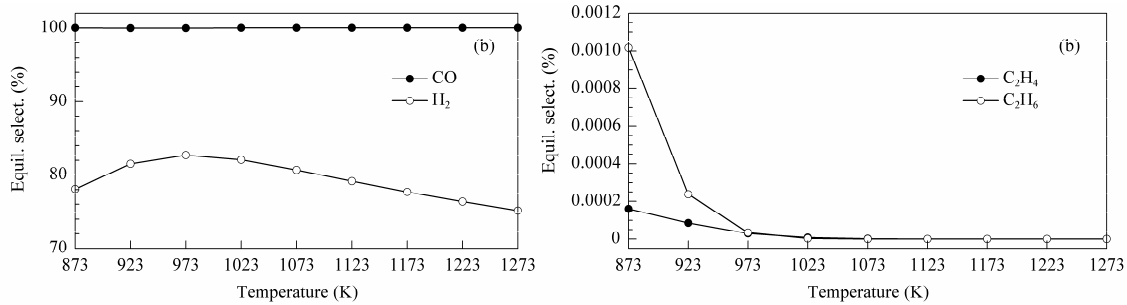


شکل ۲- اثر دما بر روی تبدیل تعادلی CO₂ و CH₄ در ۱ atm (الف) و CO₂/CH₄=۲ (ب) و CO₂/CH₄=۳ و ۴ در شکل ۳ و ۴ گزینش پذیری و بازده تعادلی واکنشگرها و محصولات بر حسب دما نشان داده شده اند. در نسبت CO₂/CH₄=۲ و ۳ گزینش پذیری H₂ از دمای 873K تا حدود 1000K افزایش چشمگیری می یابد، همچنین همین حالات در مورد بازده H₂ در نسبت خوراک ۱ و ۲ CO₂/CH₄ صادق است. البته در دمای بیش از 1000K برای نسبت خوراک CO₂/CH₄=۲ گزینش پذیری و بازده H₂ کاهش می یابد.

(الف)



(ب)

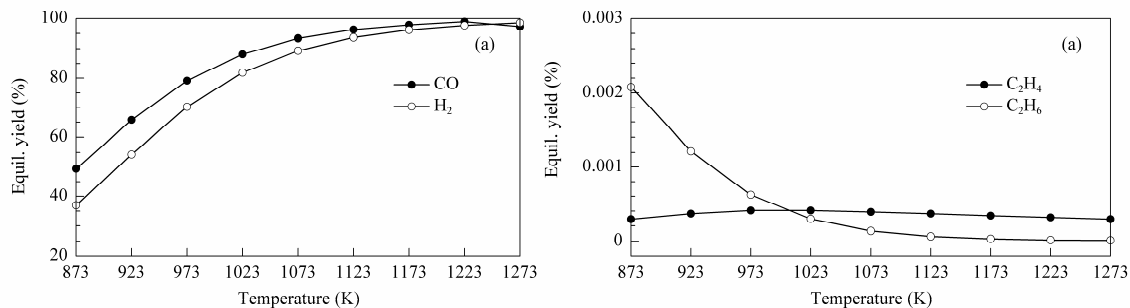


شکل ۳- اثر دما بر روی گزینش پذیری تعادلی محصولات در ۱ Atm (الف) $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ و (ب) $\text{CO}_2/\text{CH}_4=2$

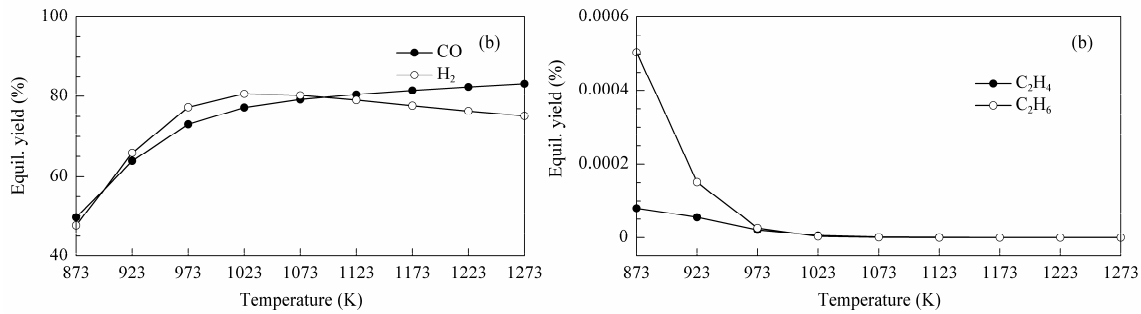
از آنجایی که مقدار CO_2 در این نسبت ۲ برابر مقدار CH_4 است، H_2 با CO_2 واکنش داده و مطابق واکنش ۲ آب و CO تولید می کند. و از آنجایی که ΔG_T° این واکنش در دمای بیش از ۱۰۰۰ K منفی و کم است پس در دماهای بالاتر به خوبی پیشرفت می کند و مسلماً گزینش پذیری و بازده CO از H_2 بیشتر است. زیرا H_2 در ترکیب با CO_2 در واکنش ۲ مصرف می شود.

بازده تعادلی C_2H_4 و C_2H_6 در شکل ۴ نشان داده شده اند. تشکیل C_2H_6 در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ K نسبت به C_2H_4 مطلوب تر است. همانطور که در جدول ۲ نشان می دهد در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ K، ΔG_T° واکنش ۳ کمتر از ΔG_T° واکنش ۴ است و به همین دلیل C_2H_6 گزینش پذیری و بازده تعادلی C_2H_4 در دماهای بیش از ۱۰۰۰ K نسبت به بازده و گزینش پذیری تعادلی C_2H_6 بالاتر است (در $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$). ΔG_T° کمتر جهت تشکیل C_2H_4 در مقایسه با ΔG_T° تشکیل C_2H_6 در دماهای بیش از ۱۰۰۰ K این نکته را تایید می کند. بعلاوه C_2H_6 در دماهای بالا با CO_2 واکنش داده و C_2H_4 را تولید می کند. اگرچه در نسبت خوراک $\text{CO}_2/\text{CH}_4=2$ در دمای بیش از ۹۷۳ K گزینش پذیری و بازده تعادلی C_2H_6 و C_2H_4 بسیار بهم نزدیک می شود که دلیل آن همانطور که گفته شد این است که CH_4 واکنشگر محدود کننده به حساب می آید.

(الف)



(ب)



شکل ۴- اثر دما بر روی بازده تعادلی محصولات در ۱ Atm (الف) CO₂/CH₄=۱ و (ب) CO₂/CH₄=۲

۳-۳ اثر CO₂/CH₄ جزء مولی تبدیل، گزینش پذیری و بازده تعادلی

همانطور که جدول ۴ نشان می دهد ترکیب شیمیایی تعادلی برای نسبت های مختلف CO₂/CH₄ در فشار ۱ atm و دمای ۱۱۲۳ K نشان داده شده است. هرچه نسبت CO₂/CH₄ افزایش می یابد، جزء مولی تعادل C₂H₄ و C₂H₆ به دلیل کمتر بودن مقدار CH₄ در سیستم واکنش کاهش می یابد. زیرا با کمتر شدن CH₄ مقدار H₂ موجود در سیستم واکنش کاهش یافته و موادی با H₂ زیاد قابلیت تولید کمتری دارند.

جدول ۴- اثر CO₂/CH₄ بر عملکرد تعادلی در ۱۱۲۳ K و ۱ atm

CO ₂ /CH ₄ feed ratio	Mole fraction							X/%				S/%				Y/%			
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄		
Pure CH ₄	0.82	-	0.12	-	2.72E-3	5.69E-2	-	13.05	-	48.74	-	4.42	92.44	6.36	-	0.57	12.07		
0.25	0.42	2.94E-5	0.29	0.29	2.87E-4	2.42E-3	3.3E-5	26.33	99.98	96.58	99.10	0.20	1.65	25.43	40.69	0.08	0.68		
0.33	0.33	6.86E-5	0.34	0.33	1.52E-4	1.11E-3	7.5E-5	33.89	99.97	99.08	99.14	0.09	0.77	33.58	49.98	0.05	0.39		
0.51	0.19	2.47E-4	0.40	0.40	4.37E-5	2.65E-4	2.7E-4	51.02	99.91	99.77	99.83	0.02	0.15	50.90	67.41	0.02	0.10		
0.74	8.45E-2	9.38E-4	0.46	0.46	7.33E-6	3.93E-5	1.0E-3	73.44	99.68	99.80	99.98	3.1E-3	0.02	73.30	84.57	2.6E-3	0.02		
1.00	1.44E-2	7.02E-3	0.48	0.49	2.03E-7	1.04E-6	7.4E-3	94.98	97.56	98.64	99.99	1.0E-4	4.0E-4	93.68	96.27	1.0E-4	4.0E-4		
1.96	3.89E-4	0.11	0.32	0.48	2.2E-10	1.68E-9	8.2E-2	99.85	71.46	79.76	99.99	0.00	0.00	79.65	81.04	0.00	0.00		
3.00	7.98E-5	0.22	0.22	0.45	1.4E-11	1.5E-11	0.12	99.97	56.37	65.41	100.00	0.00	0.00	65.39	67.27	0.00	0.00		
4.00	2.59E-5	0.30	0.16	0.41	1.9E-12	3.0E-11	0.13	99.99	47.16	55.67	100.00	0.00	0.00	55.67	57.72	0.00	0.00		

جزء مولی C₂H₆ در تمام نسبت های CO₂/CH₄ از C₂H₄ کمتر است، علت آن را می توان به واکنش CO₂ با C₂H₆ در دماهای بالا اسناد داد که C₂H₄ تولید می کند و بنابراین میزان C₂H₄ از C₂H₆ بیشتر خواهد بود. البته میزان تعادلی CO و H₂ با افزایش نسبت CO₂/CH₄ افزایش می یابد. هردو ماده در نسبت CO₂/CH₄ = ۱ به حداکثر می رسند. علت آن است که CO₂ در این حالت واکنشگر محدودکننده بوده و در واکنش بازگشت قدرت اکسیدکنندگی آن برای ترکیب با متان و تولید CO و H₂ افزایش می یابد. اما در حالات CO₂/CH₄ بیش از ۱، میزان CO و H₂ تعادلی کاهش می یابند. اثر نسبت CO₂/CH₄ بر روی تبدیل تعادلی نیز در جدول ۴ نشان داده شده است.

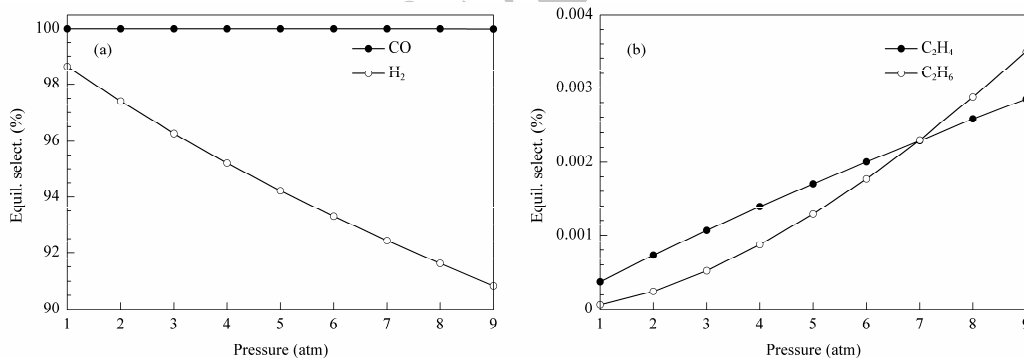
افزایش نسبت CO₂/CH₄ تبدیل CH₄ را افزایش و تبدیل CO₂ را کاهش می دهد. تبدیل CH₄ در نسبت خوراک CO₂/CH₄ بیش از ۱ از تبدیل CO₂ بیشتر است. این CO₂ در خوراک با H₂ تولید شده در محصول وارد واکنش می شود. تبدیل کمتر CH₄ نسبت به تبدیل CO₂ در CH₄/CO₂ کمتر از ۱ نشان می دهد که CO₂ بعنوان واکنشگر محدود کننده عمل می کند و بنابراین H₂ کمتری در سیستم واکنش تولید می شود. گزینش پذیری تعادلی برای واکنش CH₄-CO₂ نیز در

جدول ۴ نشان داده شده است. گزینش پذیری C_2H_4 و C_2H_6 در جزء مولی کمتر CO_2 در خوراک حاصل شده در نسبت CO_2/CH_4 بالاتر کاهش می یابند. روند مشابهی برای گزینش پذیری تعادلی H_2 و CO که در نسبت خوراک CO_2/CH_4 کمتر از ۱ حدود ۱۰٪ هستند مشاهده می شود. گزینش پذیری H_2 در CO_2/CH_4 بیش از ۱ روند کاهشی دارد که علت آن به احتمال زیاد تبدیل بیشتر H_2 به آب و CO از طریق واکنش ۲ است. از جدول ۴ بازده C_2H_4 و C_2H_6 با افزایش نسبت خوراک CO_2/CH_4 کاهش می یابد. بازده CO و H_2 با افزایش CO_2/CH_4 در خوراک افزایش می یابد، در حالیکه بازده H_2 در CO_2/CH_4 برابر با ۱ به بازده CO نزدیک می شود. کاهش بازده H_2 در CO_2/CH_4 بیش از ۱ ممکن است به دلیل واکنش مطلوب ترکیب CO_2 با H_2 (واکنش ۲) باشد.

۳-۴ اگر فشار سیستم روی تبدیل، گزینش پذیری و بازده واکنش اثر فشار سیستم روی عملکرد واکنش ها با فرمول ۱۹ توضیح داده می شود [۶].

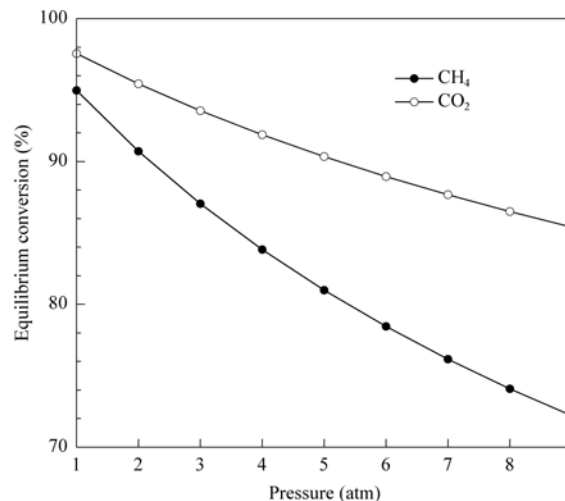
$$\prod_{i=1}^I (y_i)^{\gamma_i} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\gamma} . K \quad (19)$$

اگر γ منفی باشد معادله ۱۹ نشان می دهد که افزایش فشار (P) در T ثابت باعث افزایش عبارت سمت چپ شده و واکنش به سمت تولید محصولات پیش می رود و اگر γ مثبت باشد، افزایش P در T ثابت باعث جابجایی واکنش به سمت چپ و تولید واکنشگرها می گردد. اگر $\gamma=0$ یعنی افزایش یا کاهش فشار اثری بر جهت تعادل سیستم واکنش ندارد. واکنش ۱ دارای γ مثبت هستند. از شکل ۵ ملاحظه می شود که گزینش پذیری CO و به ویژه H_2 با افزایش فشار کاهش می یابد و برای C_2H_4 و C_2H_6 روند افزایشی دارد.



شکل ۵- اثر فشار سیستم بر گزینش پذیری تعادلی محصولات در 1 atm و $1123 \text{ }^\circ\text{C}$ CO_2/CH_4

اثر فشار سیستم روی تبدیل تعادلی CO_2 و CH_4 در 1123 K و CO_2/CH_4 برابر ۱ در شکل ۶ نشان داده شده است. تبدیل تعادلی CO_2 و CH_4 با افزایش فشار سیستم کاهش می یابد.



شکل ۶- اثر فشار بر تبدیل تعادلی CO_2 و CH_4 در دمای 1123 C و $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$

از آنجایی که عدد استوکیومتری γ برای واکنش های ۱ تا ۵ صفر و یا مثبت است به دلیل افزایش فشار، واکنش به سمت تولید واکنشگرها پیش می رود و به عبارتی عبارت $\prod_{i=1}^I (y_i)^{\gamma_i}$ در معادله ۱۹ کاهش می یابد.

۴- نتیجه:

امکان پذیری واکنش های قابل انجام میان CO_2 و CH_4 از روش حداقل سازی مستقیم انرژی آزاد گیبس و ترمودینامیکی قرارگرفت. واکنش های ۱ و ۲ و ۵ نسبت به واکنش های OCM واکنش های ۳ و ۴ بدون کاتالیست مطلوب تر است. نسبت مولی CO_2/CH_4 در خوراک، دمای واکنش و فشار سیستم اثر مهمی بر روی تبدیل، گزینش پذیری، بازده و جزء مولی تعادلی ترکیبات واکنشگر و محصولات دارد.

CO_2/CH_4 برابر با ۱ برای تولید گاز سنتز با نسبت مولی H_2/CO برابر ۱ در دماهای بالاتر از 1000 K مناسب است. تبدیل تعادلی CO_2/CH_4 و گزینش پذیری تعادلی گاز سنتز با افزایش فشار سیستم کاهش یافت. از تجزیه و تحلیل تغییر انرژی آزاد گیبس، واضح است که واکنش OCM با CO_2 در شرایط مورد بررسی واکنش ۳ و ۴ چندان مطلوب نیست.

مراجع

- 1- Suhartano T, York A P E, Hanif A et al. Catal Lett, 2001, 71:49
- 2- Centi G, Cavani F, Trifiro F. Selective Oxidation by Heterogenous Catalysis. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publisher, 2001
- 3- Grueret C, Daroux M., Billaud F. Chem eng Sci, 1997, 52: 815
- 4- Smith J M, Van Ness H C, Abbott M M. Introduction to chemical engineering thermodynamics, New York, Mc Graw Hill Book, Co., 2001
- 5- www.amazon.ca/Perrys-Chemical-Engineers-Handbook-Eighth/dp/0071422943
- 6- Chopyy, Hicks. Handbook of Chemical Engineering, 1978
- 7- Douvartzides S L, Coutelieris F A, Demin A K et al. AIChE J, 2003, 49:248
- 8- Wang Y, Takahashi Y, Ohtsuka Y. J Catal, 1999, 186:160

Archive of SID

Archive of SID