

سینتیک و پدیده های انتقال در جفت شدن اکسایشی متان: مدل سازی CFD در مقیاس دانه ای

نکیسا یعقوبی^{1*}، رامین مغربی²، سیاوش سید نژادیان²

1- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی

2- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

n.yaghobi@ippi.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، مدل سازی عددی جریان توأم با واکنش جفت اکسایشی متان¹ (OCM) در داخل دانه کاتالیست متخلخل مورد بررسی قرار گرفته است. در واقع هدف از این تحقیق، بررسی رفتار دانه کاتالیست در واکنش جفت شدن اکسایشی متان از دو دیدگاه آزمایشگاهی و مدل سازی دینامیک سیال محاسباتی (CFD²) می باشد. مدل سازی عددی دانه کاتالیست توسط نرم افزار FLUENT، که از ابزار های CFD به شمار می آید، انجام شده و برای ارائه یک مدل جامع و دقیق این نرم افزار به دو زیر برنامه UDF³ اتصال داده شده است. این دو زیر برنامه بطور اختصاصی برای واکنش و اکتنش جفت شدن اکسایشی متان نوشته شده، یکی برای لحاظ نمودن ترم سینتیک واکنش و دیگری برای ترم حرارت ناشی از واکنش، بعنوان ترم منبع انرژی. نقطه عطف این مدل سازی اجرای موفق این دو زیر برنامه در نرم افزار می باشد که منجر به مزدوج قرار گرفتن واکنش و نفوذ در داخل دانه می شود. ابتدا رفتار دانه کاتالیست تیتانیت پروسکایت در واکنش OCM توسط حل عددی و بدست آوردن پروفایل های سینتیکی اجزاء واکنشی مورد بررسی قرار گرفته، سپس اعتبار داده های خروجی از مدل در تطابق با نتایج تجربی ارزیابی شده است. در شرایط ورودی مدل، دانه کاتالیست تیتانیت پروسکایت ($BaSnTiO_3$) با اندازه مش 8-7 در داخل راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت با قطر 12 میلی متر در نظر گرفته شده و دماهای عملیاتی K 1023، 1048 و 1073 و ترکیب خوراک (متان به اکسیژن) 2، اعمال شده است.

کلمات کلیدی: دانه کاتالیست، جفت شدن اکسایشی متان، مدل سازی، دینامیک سیالات محاسباتی، سینتیک

1- Oxidative Coupling of Methane

2-Computational Fluid Dynamics

3-User Defined Function

ذخائر گاز طبیعی در جهان همواره یک محرک قوی برای توسعه فرایندی بوده است که متان را به مواد شیمیایی گرانبها و سوخت ها تبدیل کند و با کاهش روز افزون ذخائر نفت این مسئله اهمیت فوق العاده ای یافته است [1]. در این میان یکی از فرایندهای تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن های با ارزش تر نظیر اتان و اتیلن، فرایند جفت شدن اکسایشی متان می باشد. این فرایند به عنوان یک روش جایگزینی در تولید اتیلن بسیار مورد توجه قرار گرفته است [2]. در فرایند جفت شدن اکسایشی متان موضوع اصلی رسیدن به تبدیل بالا بدون واکنش احتراق کامل متان است. علت این امر آن است که محصولات معمولی اکسیداسیون متان یعنی متانول فرمالدئید آسان تر از متان اکسید می شوند. اما برای دیمریزاسیون حالت های مختلفی ممکن است موجود باشد. پروسه ابتدایی این حالت، تشکیل رادیکال های متیل با از دست دادن اتم های هیدروژن از متان است. اتان محصول ابتدایی است اما این محصول می تواند به سرعت مورد عمل هیدروژن زدایی قرار گرفته و اتیلن تشکیل دهد [3 و 4].

تحقیقاتی که تا کنون در زمینه فرایند OCM انجام گرفته است در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی بوده و هنوز این فرایند صنعتی نشده است. دمای بالای واکنش ها و چگونگی کنترل دمای آن و گزینش پذیری واکنش ها برای محصولات مطلوب C_2 ، به دلیل اکسیداسیون ها آن ها در مجاورت اکسیژن، از چالش های عمده این فرایند می باشد. به دلیل گرمزایی شدید واکنش ها، رقیق کردن متان و اکسیژن در جریان خوراک به وسیله گاز حامل (رقیق کننده) نظیر هلیوم، آرگون، نیتروژن، هوا و غیره استفاده می شود. این امر باعث می شود ظرفیت حرارتی مخلوط افزایش یافته و واکنش در محیط ایمن تر انجام شود. برای رسیدن به یک پیش بینی دقیق از رفتار کاتالیستی در واکنش OCM، اطلاع از

مکانیزم های مختلف برای سینتیک فرایند کاتالیستی OCM و همچنین عوامل موثر بر رفتار دانه کاتالیستی امری ضروری و مهم می باشد. تحقیقات انجام شده توسط محققین را می توان از دو دیدگاه مد نظر قرار داد: (1) مدلسازی در مقیاس راکتوری [5-8] و (2) مدلسازی در مقیاس دانه ای [5 و 9] که عمدتاً با استفاده از ابزارهای مدلسازی انجام شده اند. یکی از ابزارهای بسیار توانا در مدلسازی، CFD می باشد. در واقع CFD علم پیش بینی متغیرهای مربوط به جریان سیال و سایر پدیده های همراه با آن (انتقال جرم و حرارت و واکنش شیمیایی) با استفاده از روش های عددی برای حل معادلات حاکم بر جریان سیال می باشد [10]. در چند سال اخیر CFD به عنوان یک ابزار مدلسازی در زمینه مهندسی شیمی به ویژه در فرایندهای اختلاط سیال، انتقال حرارت و واکنش های شیمیایی کاربرد فراوان یافته است. روش CFD با حل معادلات ناویر استوکس و موازنه مربوط به هر حجم کنترل، در نقاط مختلف راکتور، پروفایل جریان و انتقال حرارت را بدست می آورد. با استفاده از CFD می توان درک بهتری از فرایند های جریان و انتقال حرارت بدست آورد که بدست آوردن این اطلاعات از روش های دیگر امکان پذیر نمی باشد. بنابراین ضروری است که اطلاعات مفهومی بیشتری از CFD بدست آورده تا بهره بیشتری برده شود [4].

محققین بسیاری از CFD برای مدلسازی جریان های توام با واکنش استفاده کردند. در سال 2001 کالیس [11] از یکی دیگر از نرم افزارهای CFD، به نام CFX-5.3، برای پیش بینی افت فشار و پروفایل جریان در یک راکتور بستر پر شده استفاده کرد. در سال 2002 کانو و وکی [12] نیز جهت مدل کردن احتراق کاتالیستی مخلوط متان به هوا، از یک ساختار منولیتیکی استفاده کردند. در سال 2003 آنتونی دیکسون و همکارش [13]، یک مدل ساده از فرایند **رفرمینگ** بخار در بسترهای ثابت جهت بررسی اثرات دیواره توسط شبیه ساز CFD ارائه دادند. آن ها اثر سرعت واکنش

که به روش sol- sol آماده می گردد [17]. عناصر شیمیایی در این فرمول کاتیون های A^{+m} و B^{+n} ($n=1, 2, 3$ و $m=4, 5$) می باشند. در ابتدا کاتالیست توسط آمیخته کردن مقادیر معینی از H_2O , $SnCl_2$, TiO_2 و $BaCO_3$ در آب آماده می گردد. این دوغاب در دمای 973K الی 1073 به مدت 8 الی 10 ساعت کلسینه و خشک می گردد. سپس پودر های کاتالیست به شکل قرص کروی فشرده می گردند. در این تحقیق، کاتالیست تیتانیت پروسکایت با اندازه ذرات (7-8 mesh) و خواص فیزیکی معین [7]، مورد استفاده قرار گرفته است.

2-2- راکتور

آزمایشات کاتالیستی با استفاده از راکتور لوله ای بستر ثابت انجام شده و به علت دمای بالای واکنش جنس راکتور از کوارتز انتخاب شده است. راکتور کاتالیستی در کوره الکتریکی مجهز به کنترل کننده دما قرار گرفته و درجه حرارت توسط یک ترموکوپل k-type، که در محل چاه گرمایی² قرار می گیرد، اندازه گیری شده است. راکتور مورد استفاده یک راکتور دیفرانسیلی با قطر خارجی 12 و قطر داخلی 10 میلی متر می باشد که چاه گرمایی به قطر 4 میلی متر در وسط آن قرار دارد [9].

2-3- دستگاه کاتالیست

برای تبدیل مستقیم متان به اتیلن یک مجموعه سخت افزاری موسوم به کاتالیست جهت بررسی عملکرد کاتالیست در دماهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [18]. این دستگاه شامل مخازن گاز های خوراک، دستگاه کروماتوگرافی گازی on-line، کنترل کننده های جرمی

را بر روی پروفایل های دما بررسی کردند. یک سال بعد یعنی در سال 2004 آنتونی دیکسون و همکارش [14]، مطالعات خود را درباره تاثیر انتقال حرارت در نزدیکی دیواره و جزء تهی ذرات استوانه ای در یک ریفرمینگ بخار مربوط به یک راکتور لوله ای پر شده گسترش دادند. در سال 2006 دوچمن و همکارش [15] واکنش کاتالیستی اکسیداسیون جزئی متان¹ (CPOM) را تحت کاتالیست مشبک پلاتین توسط شبیه سازی عددی میدان جریان با احتساب انتقال حرارت در مدل های میکرو سینتیک که شامل مکانیزم های واکنش سطح و فاز گازی می باشد، را مورد بررسی قرار دادند. در سال 2008 ژو و چنگ [16] تحقیق جالبی را در زمینه افزایش مقیاس در راکتور های بستر سیال شده با گردش جامد-گاز (LSCFB) و بررسی رفتار هیدرو دینامیکی راکتور توسط مدل CFD انجام دادند. در سال 2011 سیدنژادیان و همکاران [9] مدلسازی CFD توأم با واکنش و انتقال جرم را برای واکنش OCM در مقیاس دانه ای ارایه دادند و پروفایل غلظت اجزاء واکنشی در طول دانه متخلخل کاتالیست را بررسی کردند.

در این تحقیق هدف مدلسازی جریان داخل دانه کاتالیست تیتانیت پروسکایت در واکنش OCM می باشد که برای اولین بار سینتیک واکنش به همراه پدیده های انتقال، جرم و انرژی، در مقیاس دانه ای برای این واکنش، با جزئیات مورد بررسی قرار گرفته است. پروفایل های سینتیکی اجزاء واکنش و پروفایل درجه حرارت در طول دامنه محاسباتی دانه بدست آمده و همچنین اعداد بی بعد برای پدیده های انتقال جرم و حرارت بررسی شده اند. در این تحقیق، برای ارزیابی اعتبار مدل، نتایج مدلسازی با داده های تجربی مقایسه شده اند.

2- تجربی

2-1- کاتالیست

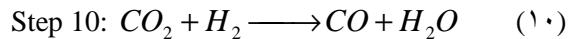
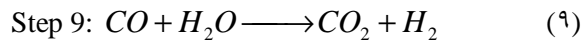
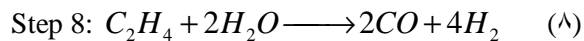
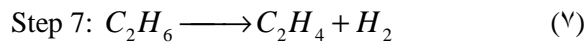
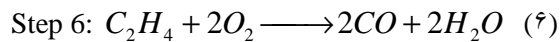
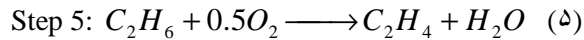
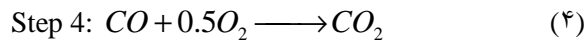
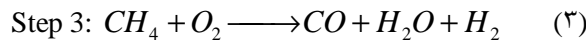
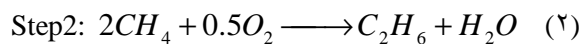
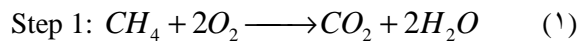
کاتالیست مورد استفاده در این تحقیق تیتانیت پروسکایت ($SnBaTiO_3$)، دارای فرمول عمومی (ABO_3)، می باشد

1- catalytic partial oxidative methane
2-thermowell

تعداد چهار آزمون پیاپی، جهت اطمینان یافتن پایداری رفتار کاتالیست، انجام شده است.

3- مکانیسم واکنش

به طور کلی در داخل دانه سرعت کلی واکنش به دلیل نفوذ اجزای ورودی در ساختار متخلخل محدود می گردد. به همین دلیل درصد کوچکی از متان را در خروجی دانه خواهیم داشت. همچنین در داخل دانه واکنش OCM و برهم کنش های پیچیده بین سینتیک و فرایند های نفوذ رخ می دهد. در مدلسازی آرایه شده در این تحقیق جهت تعریف ترم واکنش از مدل سینتیکی استنچ و همکارانش [19] استفاده شده که در آن سرعت های واکنش بعنوان تابعی از درجه حرارت و فشار جزئی بیان شده، لذا برای تبدیل فشار جزئی به غلظت هر گونه، رابطه گاز ایده آل، $P_i = C_i RT$ مورد استفاده قرار گرفته است. در مدل سینتیکی، سری معادلات استوکیومتری زیر در نظر گرفته شده اند:



به منظور حل همزمان معادلات سرعت واکنش و انتقال جرم، سرعت مصرف و یا تولید هر یک از اجزاء در معادلات انتقال جرم جایگذاری شده و روابط میان سرعت واکنش ها و سرعت کلی تولید یا مصرف مواد عبارتند از:

$$r_{CH_4} = -2r_1 - r_2 - r_3 \quad (11)$$

$$r_{O_2} = -\frac{1}{2}r_1 - 2r_2 - r_3 - \frac{1}{2}r_4 - \frac{1}{2}r_5 - 2r_6 \quad (12)$$

$$r_{CO_2} = r_1 + r_4 + r_9 - r_{10} \quad (13)$$

جریان¹ (MFC) مربوط به گاز های خوراک (O_2, N_2) و (CH_4)، فشار سنج های گاز ورودی و گاز های خروجی، کنترل کننده های دمای راکتور، دمای گاز ورودی و گاز خروجی در شیر های ورودی و خروجی می باشد. خوراک ورودی به راکتور، مخلوط گاز متان با خلوص 995/99%، نیتروژن با خلوص 99/99% و اکسیژن با خلوص 99/99% می باشد. از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده می شود. گاز حامل که باید از نظر شیمیایی بی اثر باشد، نقش کاهش دهنده فشار جزئی هیدروکربن ها را دارد. از این گاز به عنوان رقیق کننده نیز استفاده می شود تا میزان حرارتی را که در فرایند OCM تولید می شود را بتوان کنترل کرد زیرا فرایند باید در حالت دما ثابت انجام شود.

2-4- روش انجام کار آزمایشگاهی

مرحله اول آماده سازی راکتور است. بدین منظور مقداری خرده کوارتز داخل راکتور می ریزیم تا به ابتدای بستر راکتور برسد. سپس مقدار یک گرم کاتالیست کلسینه و آماده شده، داخل راکتور می ریزیم. پس از چندی که دمای راکتور در درجه حرارت مورد نظر ثابت ماند، خوراک (مخلوط گاز خوراک متان، اکسیژن و نیتروژن) با دبی معین و با نسبت معینی از متان به اکسیژن به داخل راکتور پر شده از کاتالیست فرستاده می شود. واکنش OCM تحت فشار اتمسفری صورت می گیرد و محصولات اصلی عبارتند از: $H_2O, CO_2, CO, C_2H_6, C_2H_4$ داده های خروجی و مورد بررسی در این روش آزمایشگاهی عبارتند از: درصد تبدیل متان، گزینش پذیری و راندمان محصولات.

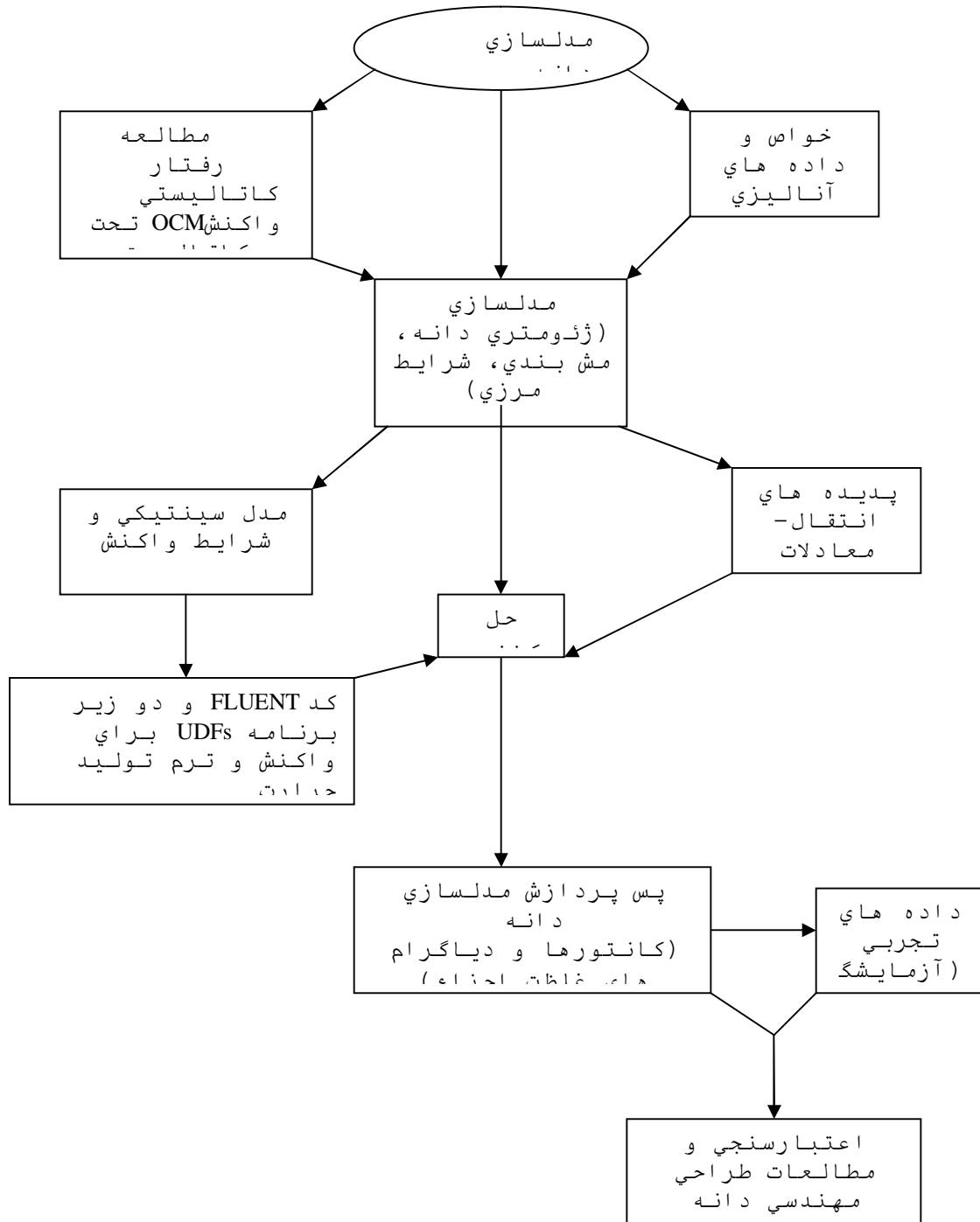
نتایج بدست آمده از آزمایش در سه دمای 1023 K، 1048 و 1073 K، $GHSV=12000 \text{ h}^{-1}$ و نسبت ثابت متان به اکسیژن 2 و اندازه ذرات کاتالیست 7-8 mesh، در جدول 1 نشان داده شده است. لازم به ذکر است در هر دما

ترم واکنشی توسط یک زیر برنامه که در نرم افزار FLUENT تحت عنوان UDF (تابع تعریف شده توسط کاربر) شناخته شده است با FLUENT اتصال داده شد.

$$r_{CO} = r_3 - r_4 + 2r_6 + 2r_8 - r_9 + r_{10} \quad (14)$$

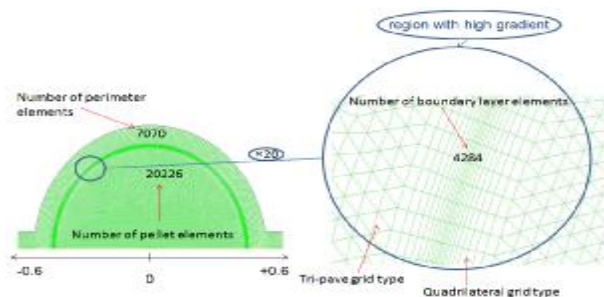
$$r_{C_2H_6} = r_2 - r_5 - r_7 \quad (15)$$

$$r_{C_2H_4} = r_5 - r_6 + r_7 - r_8 \quad (16)$$



شکل-1 فلوچارت مربوط به مدلسازی دانه کاتالیست

به چهار ناحیه مختلف جهت مش بندی تقسیم نموده و نوع مش مطلوب به هر ناحیه در بخش مش بندی انتخاب شده است. همان طور که از شکل 2 مشاهده می شود نواحی 1 و 2 هر کدام دارای 366 المان و ناحیه 3 دارای 20226 المان و ناحیه 4 دارای 7070 المان می باشند که مش بندی همه نواحی از نوع Tri pave می باشد. بنابراین مجموع المان های دامنه محاسباتی دارای 28368 المان می باشد.



شکل-2 ساختار هندسی متقارن دانه، مش بندی شده در

محیط GAMBIT

4-2- معادلات حاکم

در روش CFD ابتدا معادلات حاکم بر جریان سیال (معادلات ناویر استوکس، انرژی و واکنش) به صورت معادلات دیفرانسیل پاره ای که بیان گر قوانین اصل بقاء جرم، مومنتوم و انرژی هستند، بدست می آیند. سپس این معادلات به مجموعه ای از معادلات جبری تبدیل شده که برای تعیین میدان جریان در نقاط گسسته دامنه محاسباتی، به صورت عددی حل می شوند [10]. معادلات حاکم در حل مدل دانه کاتالیست شامل معادلات پیوستگی و معادلات انرژی برای تمامی اجزاء سازنده می باشد. مکانیزم های نفوذ

این کد در محیط زبان برنامه نویسی visual studio C++ نوشته شد و اجرای آن در نرم افزار FLUENT به عنوان ترم واکنش از مدل سینتیکی انتخابی، یک نقطه عطف و سرنوشت ساز در مدل سازی دانه کاتالیست به شمار می آید. مراحل انجام مدلسازی در فلوچارت شکل 1 نشان داده شده است. مدل سینتیکی استنچ به دلیل جامع بودن و دارا بودن جزئیات کامل واکنش های OCM در تحقیقات متعددی بر روی مدل های سینتیکی مختلف در فرایند OCM استفاده شده است. این مدل کمترین درجه انحراف نسبی میانگین مطلق¹ (AARD) را نسبت به مدل های سینتیکی دیگر دارد [9 و 6].

4-4- مدل سازی

4-4-1- ساختار هندسی

اولین قدم در مدل سازی ساختن شکل هندسی آن در نرم افزار GAMBIT می باشد. این ساختار هندسی که با لحاظ کردن ابعاد دقیق دانه و فیلم گازی دور دانه، همراه می باشد به صورت یک فضای محاسباتی با مش بندی مناسب دامنه محاسباتی در نرم افزار پیش پردازنده آماده می گردد [20]. پس از آن در نرم افزار FLUENT [21] وارد می گردد و به کمک حل کننده به روش حجم محدود مدلسازی دانه به مرحله اجرا درمی آید.

در مدل سازی به دلیل تقارن دانه²، نصف دانه کروی مطابق شکل 2 در نظر گرفته شده است. پس از ساختن نیمه بالایی دانه و در نظر گرفتن حالت تقارن در بخش مش بندی، دانه

1 - Average Absolute Relative Deviation

2-axisymmetric

و واکنش توسط حل معادلات پیوستگی و انرژی در داخل دانه مورد بررسی قرار می گیرند. این معادلات به عبارتند از:

(1) معادله پیوستگی:

$$r_f \frac{D_e}{x^2} \frac{d}{dx} (x^2 \cdot \frac{d(C_j / r_f)}{dx}) + R_j^c = 0 \quad (17)$$

(2) معادله انرژی (موازنه آنتالپی):

$$\frac{I_e}{x^2} \frac{d}{dx} (x^2 \cdot \frac{dT_p}{dx}) + r_s \sum_{j=1}^N R_j^c (-\Delta_f H_j) = 0 \quad (18)$$

شرایط مرزی در مقیاس دانه ای بصورت زیر در نظر گرفته شده اند:

$$\xi=0; \frac{C_{j,S}}{r_f} = 0, \frac{dT_p}{d\xi} = 0 \quad (19)$$

$$\xi = \frac{d_p}{2}; C_{j,S} = C_j, -I_e \frac{dT_p}{dx} = h_f(T_s - T) \quad (20)$$

برای لحاظ نمودن ترم واکنش، ترم دوم معادله (17)، زیر برنامه ای (UDF)، مبنی بر سینتیک واکنش OCM نوشته شده و از مدل واکنش 10 مرحله ای استنچ و همکارانش استفاده شده [19] و معادلات و پارامترهای سینتیکی این مدل [6] با معادلات فوق مزدوج شده اند. بافرض شرایط پایدار و جریان توپی در راکتور مدلسازی انجام شده است.

4-3- حل عددی

در این تحقیق، مدل سینتیکی با معادله پیوستگی اجزاء بصورت کوپل حل شده است. برای حل معادلات مدل از نرم افزار FLUENT در زمینه مطالعات دینامیک سیالات محاسباتی CFD استفاده شد که اساس این نرم افزار روش حجم محدود می باشد. برای مدلسازی شیمی واکنش، نرم افزار FLUENT با یک زیر برنامه خارجی اتصال داده شد تا بدین ترتیب سرعت تولید اجزاء در واکنش محاسبه و به معادلات پیوستگی و حرارت برگردانده شود. این نرم افزار

معادلات را به صورت عددی در شبکه ای از نقاط ایجاد شده در نرم افزار GAMBIT توسط روش حجم محدود حل می کند. ترم های تولید جرمی، نیرو های خارجی بدنه، نفوذ حرارتی و حرارت دهی ویسکوز در شبیه سازی منظور نشده است.

در این مدلسازی برای حل معادلات دانه کاتالیست از حل کننده pressured-based (گسسته) استفاده شده است. روش حل کننده گسسته با زیر برنامه UDF مورد استفاده قرار گرفت که این حل کننده برای جریان تراکم ناپذیر با سرعت پایین و جریان تراکم پذیر با شدت تراکم پذیری پایین استفاده می شود. در این روش حل معادلات حاکم (معادلات ناویر استوکس در جهت X و Y، معادله پیوستگی، معادله انرژی و معادله اجزاء واکنشی) یکی پس از دیگری به صورت جدا در هر سلول حل می شود. پس از هر مرحله حل جواب ها مقایسه و ارزیابی می شوند و در معادله بعدی تکرار می گردد و آنقدر این مراحل صورت می گردد که همگرایی این معادلات حاصل گردد. معادلات منتهجه با استفاده از الگوریتم های SIMPLE-LIKE و حل کننده ماتریس تکرار شونده خط به خط حل شده اند. الگوریتم SIMPLE یک روش حدس و تصحیح برای محاسبه فشار و سرعت می باشد که یک روش تکراری است و هنگامی که سایر مقادیر اسکالر به معادلات اندازه حرکت مرتبط می شوند، لازم است محاسبات به طور منظم انجام شود [10].

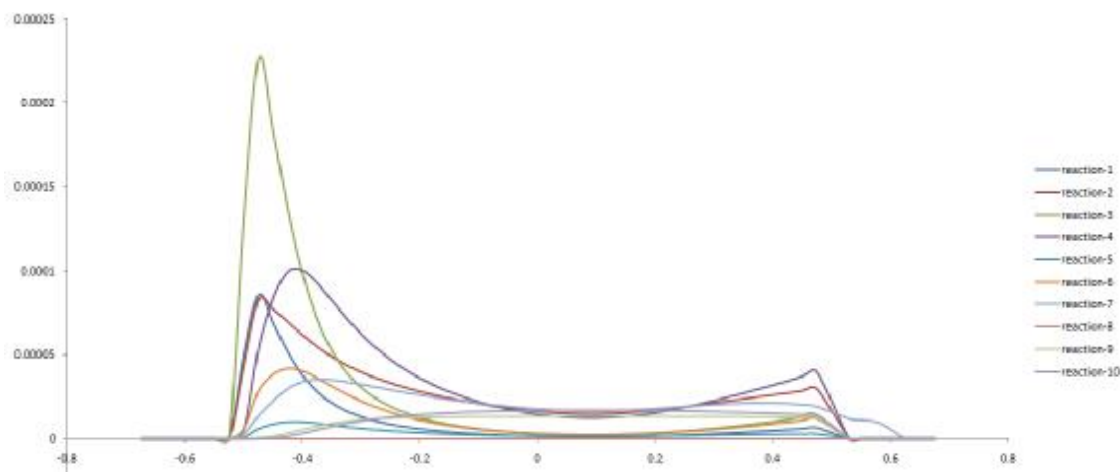
5- نتایج و بحث

5-1- بررسی مدل سینتیکی واکنش OCM در دانه

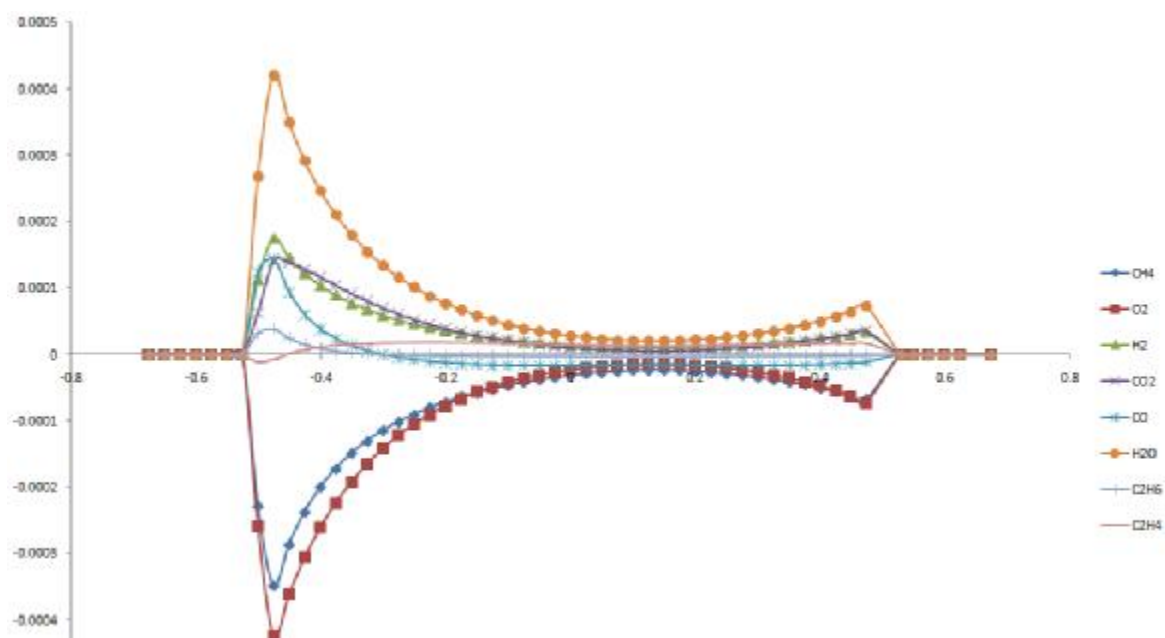
کاتالیست

با بدست آوردن سرعت واکنش ها در طول دانه درک بهتری را از فرایند OCM در داخل دانه کاتالیست¹ می توانیم

را در هر یک از این نقاط محاسبه شده است. نتایج در نمودار شکل 3 نشان داده شده است. از دیگر نتایج این پروفایل این است که می توانیم با بررسی دقیق تر به این نکته پی ببریم که در نمودار هر واکنش (به غیر از واکنش های 8 و 9) دو نقطه ماکزیمم وجود دارد که نشان دهنده بیشترین سرعت انجام واکنش در نزدیکی سطح دانه در داخل می باشد.

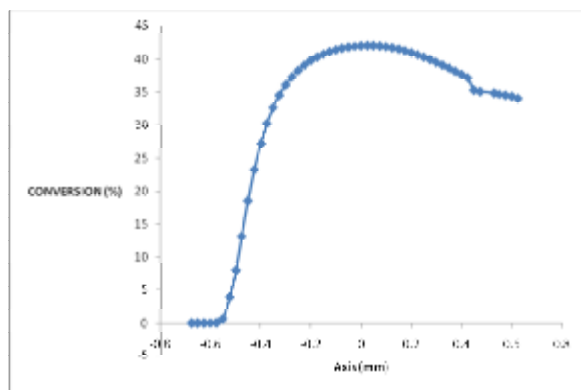


شکل-3 پروفایل 10 مرحله ای واکنش OCM در طول دانه کاتالیست

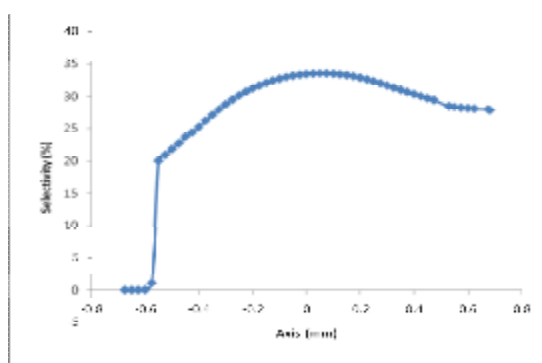


شکل-4 پروفایل سینتیک اجزاء واکنشی در طول دانه کاتالیست

5-2- پروفایل سینتیک اجزای واکنشی در طول دانه کاتالیست



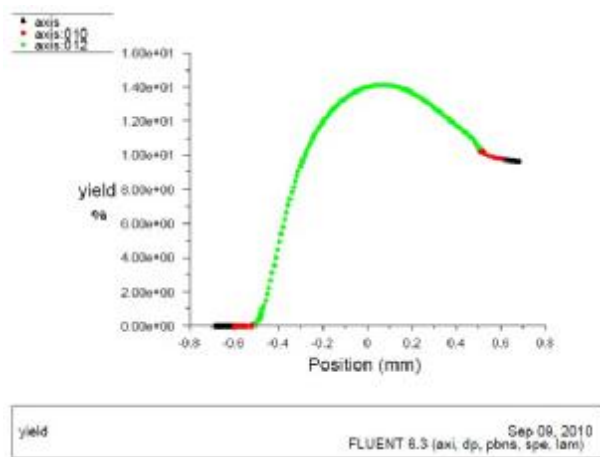
شکل 5- پروفایل بدست آمده از مدلسازی درصد تبدیل متان در طول دانه



شکل 6- پروفایل بدست آمده از مدلسازی گزینش پذیری اتان و اتیلن در طول دانه

پروفایل سینتیک اجزاء واکنشی شامل متان و آب و اکسیژن و اتیلن و اتان و کربن مونو اکساید و کربن دی اکساید و هیدروژن در نمودار شکل 4 ارائه شده است. در این پروفایل سرعت مثبت نشان دهنده تولید و سرعت منفی نشان دهنده مصرف در هر نقطه می باشد. در میان این اجزاء، متان و اکسیژن خوراک واکنش هستند و همواره با سرعت های متفاوت در طول دانه کاتالیست مصرف می شوند. در نزدیکی سطح دانه بیشترین سرعت مصرف را داریم که این مقدار برای اکسیژن بیشتر می باشد. این مشاهدات با پروفایل های غلظت که در تحقیق پیشین ارائه شده [9]، مطابقت دارد و هر جا که بیشترین سرعت را داریم بیشترین غلظت را نیز خواهیم داشت. با توجه به این که در بخش بالادست در دانه، در هر نقطه سرعت مصرف اکسیژن بالاتر از سرعت مصرف متان است و از طرفی دیگر غلظت مولی اکسیژن در ورودی نصف متان می باشد، کاملاً بدیهی است که جایی که غلظت اکسیژن به صفر نزدیک می شود متان همچنان مقدار قابل توجهی داشته باشد.

5-3- پروفایل درصد تبدیل و گزینش پذیری در داخل دانه



نمودارهای شکل های 5 و 6 پروفایل های درصد تبدیل و گزینش پذیری را بر حسب طول دانه نشان می دهد. در فرایند OCM، واکنش اکسیداسیون قبل از واکنش جفت شدن متان رخ می دهد. یعنی قبل از جفت شدن مقادیر زیادی از رادیکال های متیل در نتیجه واکنش اکسیداسیون تولید می گردد که تبع آن تشکیل بیشتر اتان و اتیلن را در طول دانه خواهیم داشت. بنابراین با پیشروی در طول دانه انتظار سیر صعودی از گزینش پذیری را خواهیم داشت (مطابق شکل 6).

شکل 7- پروفایل بدست آمده از مدلسازی راندمان فرایند OCM در داخل دانه

جدول ۱- نتایج تجربی در دماهای مختلف و نسبت متان به اکسیژن ۲ و $h^{-1} 12000$

شماره آزمایش	T (K)	CH ₄ (%)	O ₂ (%)	درصد تبدیل (%)	گزینش پذیری (%)	بازده (%)
آزمایش ۱	۱۰۲۳	۳۹/۳۴	۱۹/۳۷	۳۱/۶۹	۳۴/۵۵	۱۰/۹۵
آزمایش ۲		۳۹/۳۴	۱۹/۳۷	۲۹/۶۷	۳۰/۳۵	۹/۰۱
آزمایش ۳		۳۹/۳۴	۱۹/۳۷	۳۱/۳۸	۲۹/۵۰	۹/۲۶
آزمایش ۴		۳۹/۳۴	۱۹/۳۷	۳۱/۶۹	۲۷/۷۷	۸/۸۰
آزمایش ۱	۱۰۴۸	۳۹/۶۵	۱۸/۷۳	۳۴/۴۱	۳۸/۸۲	۱۳/۳۶
آزمایش ۲		۳۹/۶۵	۱۸/۷۳	۳۵/۳۶	۳۷/۲۲	۱۳/۱۶
آزمایش ۳		۳۹/۶۵	۱۸/۷۳	۳۳/۷۴	۳۴/۰۶	۱۱/۴۹
آزمایش ۴		۳۹/۶۵	۱۸/۷۳	۳۲/۶۱	۳۲/۵۰	۱۰/۶۰
آزمایش ۱	۱۰۷۳	۳۹/۱۷	۱۸/۴۴	۳۴/۱۴	۳۸/۲۱	۱۳/۰۵
آزمایش ۲		۳۹/۱۷	۱۸/۴۴	۳۳/۶۹	۳۴/۴۱	۱۱/۵۹
آزمایش ۳		۳۹/۱۷	۱۸/۴۴	۳۳/۵۳	۳۱/۶۴	۱۰/۶۱
آزمایش ۴		۳۹/۱۷	۱۸/۴۴	۳۳/۲۸	۲۹/۸۲	۹/۹۲

GHSV=

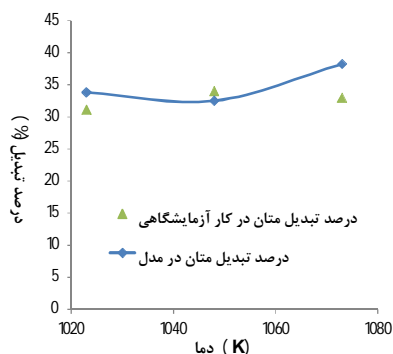
4-5- اعتبار سنجی مدل

طراحی آزمایشات مناسب بگونه ای که نتایج قابل مقایسه با داده های مدل بدست آید، در مقیاس دانه ای کار دشواری می باشد. فرض خوراک رقیق به عنوان یک ایده جدید در این مدل سازی در نظر گرفته شده که منجر به نتایج قابل قبولی شده است. شایان ذکر است که تمامی شرایط آزمایشگاهی به جز ترکیب اجزای واکنش دهنده منطبق بر شرایط ورودی مدل دانه کاتالیست در نرم افزار می باشد. نکته مهم در چنین مدل سازی هایی (مدلسازی های مقیاس کوچک مانند دانه کاتالیست) این است که باید ترکیب اجزاء در نرم افزار CFD به صورت بسیار رقیق وارد گردد زیرا واکنش در حجم بسیار کوچک دانه کاتالیست انجام می شود و این مقدار فضای کوچک کاتالیست توانایی تبدیل کردن مقدار کمی از واکنش دهنده ها را با توجه به سطح فعال

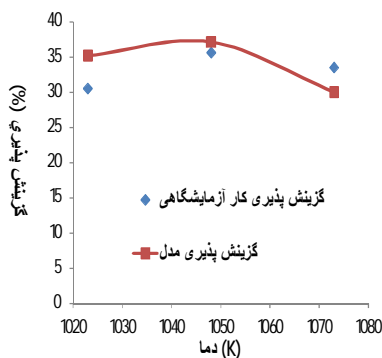
خود دارد. این دستاورد نتایج آخرین تحقیقات در این زمینه می باشد [13]، که در این مدل سازی اعمال شده و نتایج مطلوبی نیز حاصل شده است. اعتبار مدل دانه کاتالیست توسط مقایسه با داده های تجربی مورد ارزیابی قرار گرفته شد. همانطور که در شکل 8 مشاهده می شود داده های حاصل از مدل در شرایط عملیاتی مختلف تطابق نسبتاً خوبی (با خطای حدود 14 درصد) با نتایج تجربی دارد. نتایج تجربی ارائه شده در این منحنی ها، متوسط 4 آزمون پیاپی گزارش شده در جدول 1 می باشد. این ارزیابی در ترم های درصد تبدیل متان (منحنی 8-الف)، گزینش پذیری محصولات C₂ (منحنی 8-ب) و بازده C₂ (منحنی 8-ج) انجام شده است. این مقدار خطا را می توان ناشی از این واقعیت دانست که رسیدن به رفتار دانه ای کاتالیست در راکتور کاتالیستی بستر ثابت دشوار می باشد. همچنین به

9-الف به صورت کانتور پرننگ و در نمودار شکل 9-ب به صورت نقطه اکستریم در مختصات 0/1 mm قابل مشاهده است. منطقه مذکور در شکل 9-الف نمایانگر محدوده ای از دانه است که واکنش اکسیداسیون متان در آن محدوده صورت نمی گیرد و دلیل این امر در بررسی عدد دامکولر در بخش های آتی بررسی شده است.

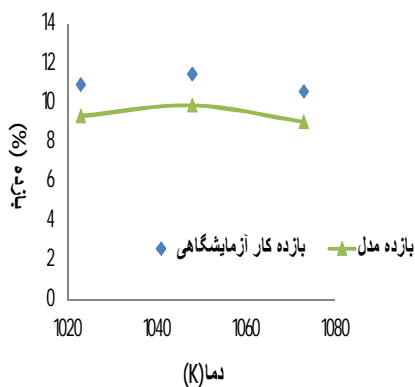
(الف)



(ب)



(ج)



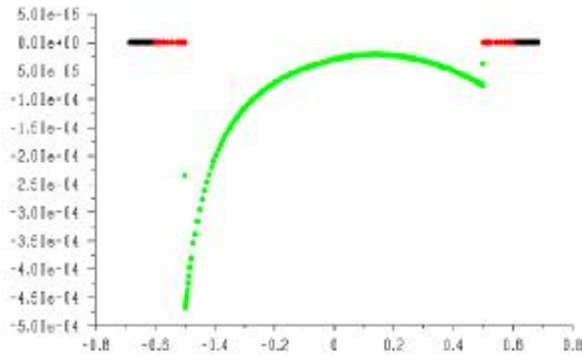
دلیل فضای کوچک دانه، فرض شرایط بسیار رقیق اجزای واکنش دهنده در مدل می تواند منجر به فاصله گرفتن از شرایط آزمایشگاه شود. یکی دیگر از منابع خطا استفاده از مدل سینتیکی استنچ می باشد که برای کاتالیست La_2O_3/CaO ارایه شده در حالی که نتایج آزمایشگاهی بر اساس کاتالیست تیتانیت پروسکایت می باشد.

5-5- بررسی رفتار سینتیکی متان در دامنه محاسباتی دانه

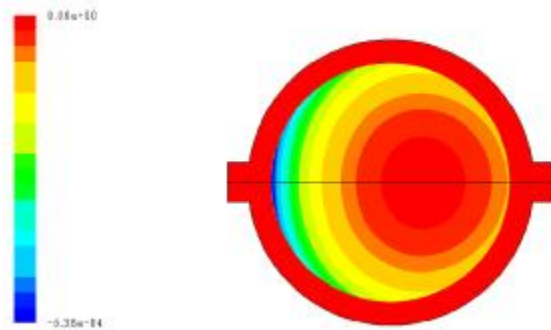
متان یکی از دو جزء واکنش دهنده در فرآیند OCM است. با توجه به مدل سینتیکی استنچ که بصورت زیر برنامه خارجی استفاده شده، انتظار داریم در فضای اطراف دانه سرعت خالص متان برابر صفر باشد. زیرا در این مدل، واکنش های مرحله یک تا سه، کل واکنش هایی هستند که متان در آنها شرکت می کند و همگی مربوط به فاز جامد (داخل دانه کاتالیست) می باشند. این سرعت صفر در شکل 9-الف، که نشان دهنده کانتورهای سرعت خالص متان است، در محیط اطراف دانه مشخص شده است. نمودار شکل 9-ب نشان دهنده پروفایل سینتیکی متان روی محور دامنه محاسباتی است این مقدار به صورت خطی صاف با مقدار صفر در فضای اطراف دانه نشان داده شده است.

حال نوبت به بحث در مورد سرعت خالص در درون دانه می رسد. در درون دانه ده واکنش را مدلسازی کرده ایم که سه واکنش آن مربوط به واکنش های اکسیداسیون متان هستند. با توجه به سه واکنش اول متوجه می شویم که متان در همه واکنش ها در حال مصرف شدن است. پس انتظار داریم نرخ خالص متان منفی باشد که این موضوع در شکل 9-الف و نمودار شکل 9-ب به وضوح مشخص است. نتیجه قابل ملاحظه دیگر، نمای گرادین شدید سینتیکی در سطح دانه است که به همین علت روی سطح دانه از مش بندی لایه ی مرزی با تراکم زیاد استفاده شده است. بیشترین گرادین مربوط به قسمت جلوی دانه است که همان نقطه سکون می باشد. کمترین گرادین مربوط به سطح دانه نیز در منطقه ای است که جریان کم فشار در پشت دانه تشکیل می شود. منطقه ای نیز در حوالی مرکز دانه موجود است که در شکل

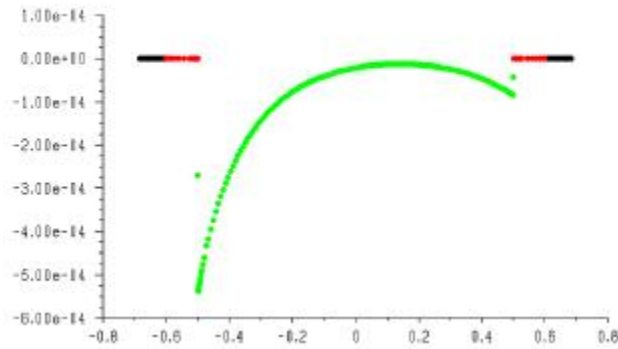
شکل 8- مقایسه نتایج مدل سازی با داده های تجربی (Δ)، درصد تبدیل متان، ◊؛ گزینش پذیری C_2 ، ○؛ بازده C_2 نتایج پیش بینی شده توسط مدل



شکل 9- رفتار سینتیکی متان (الف)



ب)



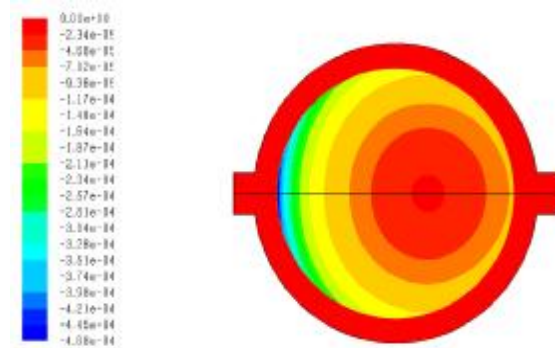
شکل 10- رفتار سینتیکی اکسیژن

(الف)

5-6- بررسی رفتار سینتیکی اکسیژن در دامنه محاسباتی دانه

در پروفایل و کانتور سینتیکی اکسیژن نیز مانند متان، صفر بودن سرعت خالص در فضای اطراف دانه قابل مشاهده است که در شکل 10-الف، در مجرای اطراف دانه و در نمودار شکل 10-ب نشان داده شده است. در درون دانه هم شاهد انجام واکنش ها هستیم که با توجه به مصرف شدن اکسیژن در شش واکنش اول شاهد منفی بودن سرعت خالص آن در کل دانه هستیم. در نمودار 10-ب شاهد بیشترین سرعت مصرف اکسیژن در نقطه 0/5 mm- هستیم. با مقایسه ای بین کانتور سینتیک متان و اکسیژن عمیق تر متوجه فرق بین محدوده با سرعت خالص نزدیک به صفر در این دو واکنش دهنده می شویم. این محدوده در نمودار شکل 10-الف که مربوط به کانتور سینتیکی اکسیژن است بزرگتر می باشد.

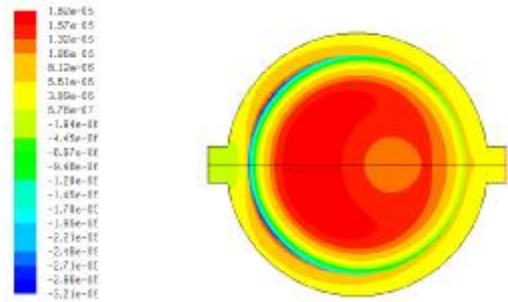
(الف)



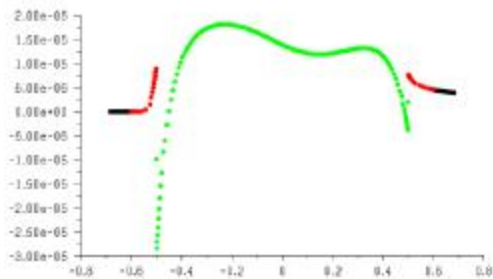
ب)

دارای مقادیر سینتیکی خاصی در فضای اطراف دانه می باشد که در شکل 11-ب با کانتور کم رنگ نشان داده شده است. در بخش داخلی در پشت سطح دانه شاهد بیشترین نرخ خالص سینتیکی متان ($-3/21 \text{ e } -5 \text{ kgmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) هستیم که با توجه به منفی بودن مقدار این ناحیه، غالب شدن واکنش های 6 و 8 را خواهیم داشت که واکنش های مصرف اتیلن هستند. با گذر از کانتورهای پشت سطح دانه، در جهت پیشروی به سمت مرکز دانه مقدار کانتورها مثبت می شود که نشان از غلبه واکنش های 5 و 7 و در نتیجه تولید اتیلن می باشد. در نمودار 11-ب که مربوط به پروفایل سینتیکی اتیلن می باشد، ابتدا رفتار سینتیکی اتیلن در بالادست و پایین دست دانه را با هم مقایسه می کنیم. همانطور که در این نمودار قابل مشاهده است در بالادست دانه از ورودی تا نقطه $-0/55$ میلی متر دارای مقدار صفر است. این مقدار صفر به این دلیل است که در این منطقه واکنش 2 که تنها واکنش تولید اتان است رخ نمی دهد و در واقع غلظت اتان صفر است در نتیجه اتیلنی هم تولید نمی شود، اما با پیشروی در جهت محوری در اثر تولید اتان در درون دانه و تراوش آن به محیط اطراف واکنش 7 که واکنش گازی است شروع شده و در نتیجه تولید اتیلن آغاز می شود. در پایین دست دانه نیز به علت وجود اتان این واکنش انجام می شود و شاهد مقدار مثبت نرخ خالص سرعت اتیلن در این منطقه هستیم که نشان از تولید اتیلن توسط واکنش گازی، واکنش شماره 7، است. حال بررسی محور دامنه محاسباتی نشان دهنده این نکته است که در روی سطح $(-0/5)$ میلی متر) بیشترین سرعت مصرف اتیلن صورت می گیرد. در نقطه $-0/3$ میلی متر هم شاهد بیشترین نرخ تولید اتیلن هستیم.

(الف)



(ب)



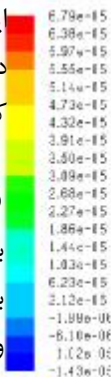
شکل-11 رفتار سینتیکی اتیلن

5-7- بررسی رفتار سینتیکی اتیلن در دامنه محاسباتی دانه

شکل 11-الف و نمودار 11-ب نشان دهنده تغییرات سرعت در محیط اطراف دانه نیز هستند که این موضوع ما را به سمت تحلیل بیشتر در مورد فاز گاز سوق می دهد. ابتدا به بررسی واکنش هایی می پردازیم که اتیلن در آنها مصرف یا تولید می شود. واکنش های 5 و 7 واکنش هایی هستند که اتیلن در آنها تولید و واکنش های 6 و 8 واکنش هایی هستند که اتیلن در آنها مصرف می شود. بنابراین در بررسی هایی که انجام می دهیم باید مد نظر داشته باشیم هر جا مقدار مثبت بود واکنش های تولید (5 و 7) و هر جا منفی بود واکنش های مصرف (6 و 8) واکنش های غالب خواهند بود.

ابتدا به بررسی شکل 11-الف که مربوط به کانتور سینتیکی اتیلن است می پردازیم. در این شکل در فضای اطراف دانه شاهد مقادیر مختلف سینتیکی در اطراف دانه هستیم. همانطور که در بررسی سینتیکی اکسیژن و متان مشاهده شد، در این ناحیه سینتیک این اجزا مقدار صفر را به خود اختصاص داده بود اما چون اتیلن در واکنش 7 شرکت می کند و این واکنش تنها واکنش فاز گاز است بنابراین اتیلن

این بخش غالب بودن واکنش تولید اتان (واکنش 2) در درون دانه و واکنش های مصرف دانه (واکنش 5 و 7) است که به وضوح در نمودار 12-الف و ب قابل تشخیص است.



5-9 اثر درجه حرارت

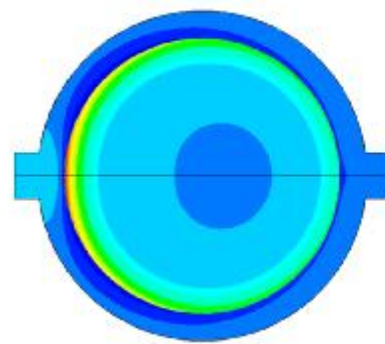
به طور کلی در فرایند OCM در داخل راکتور بستر ثابت با افزایش دما سرعت واکنش های شیمیایی، گزینش پذیری و راندمان محصولات افزایش می یابد. در مدلسازی واکنش های OCM با بررسی اثر دما بر گزینش پذیری و راندمان محدوده دمایی بهینه عملیاتی را می توان بدست آورد. ملاحظات ایمنی نیز این امر را تایید می نماید که دمایی راکتور تا محدود مشخصی باید تنظیم گردد تا نقاط داغ و شرایط غیر قابل کنترل¹ بوجود نیاید.

نتایج بدست آمده از تاثیر دما بر روی دانه کاتالیست، مشابه تاثیر دما بر روی رفتار راکتوری می باشد [7]. همان طور که از شکل 13 مشخص است در بازه دمایی 1023-1073 K دمایی بهینه برای دانه کاتالیست تیتانیت پروسکایت برابر 1048K گزارش شده است. با افزایش دما تا حدود 1048K گزینش پذیری و راندمان محصولات افزایش می

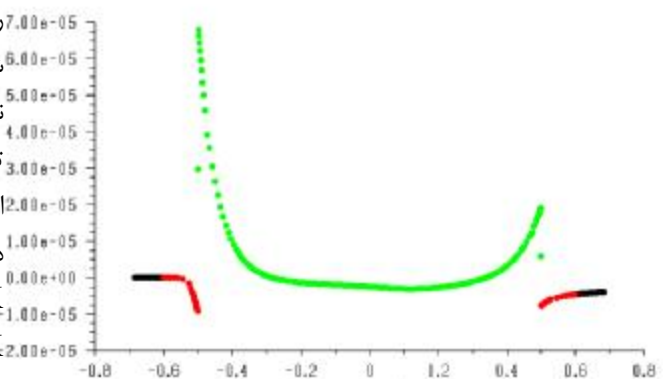
یابند. این گونه به نظر می رسد که در دمایی بالای 1023K بعضی از واکنش های متوالی فاز گاز که به نفع راندمان و گزینش پذیری عمل می کنند پیشرفت داده شده و موجب بوجود آمدن یک ماکزیمم در این منحنی ها می شود. در دماهای بالاتر از دمایی بهینه واکنش های اکسیداسیون برتری یافته و باعث پایین آمدن گزینش پذیری می گردد که در نتیجه آن راندمان نیز کاهش می یابد.

5-10- اثر GHSV

شکل 14 وابستگی درصد تبدیل متان و گزینش پذیری محصولات C₂ را به سرعت فضایی خوراک نشان می دهد. با افزایش GHSV درصد تبدیل کاهش می یابد در حالی که گزینش پذیری محصولات C₂ افزایش می یابد. این مطلب با این فرض قابل توضیح است که با افزایش در



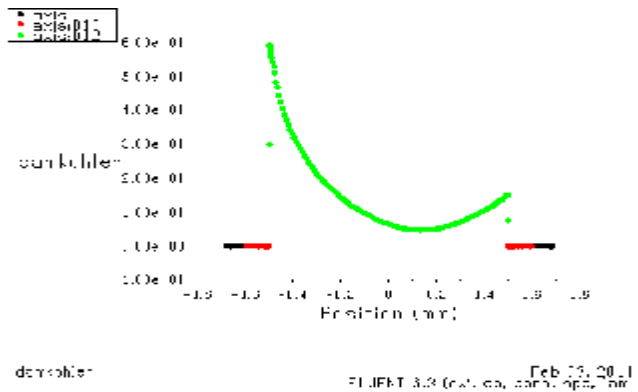
(ب)



شکل-12 رفتار سینتیکی اتان

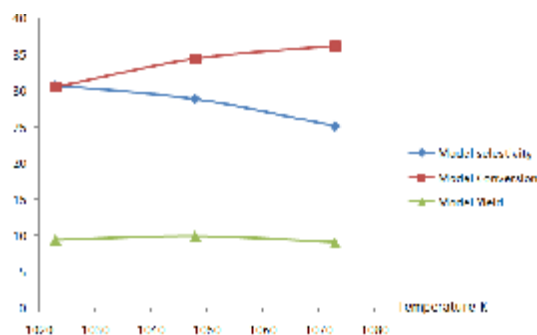
5-8 بررسی رفتار سینتیکی اتان در دامنه محاسباتی دانه

در بررسی رفتار سینتیکی اتان نیز بدلیل انجام واکنش 7 که واکنش فاز گازی است و اتان در آن مصرف می شود، کانتورهای اطراف دانه دارای مقدار هستند و البته مقداری منفی (بدلیل مصرف در واکنش 7). لازم به ذکر است اتان در واکنش 2 تولید می شود و در واکنش 5 و 7 به مصرف می رسد و برآیند این واکنش ها است که نرخ خالص سرعت اتان را رقم می زند. در شکل 12-الف نرخ خالص سرعت مربوط به تولید اتان نشان داده شده است. با مقایسه با شکل 9-الف و 10-الف توجه می شویم این منطقه همان منطقه ماکزیمم نرخ سرعت مصرف متان و اکسیژن است که به وضوح با مقایسه کانتورها قابل مشاهده است. نتیجه قابل ملاحظه در



شکل-15 پروفایل عدد دامکولر در جهت محوری دانه

سرعت جرمی جریان، کاهش در زمان اقامت، افزایش را در گزینش پذیری محصولات C_2 می توان مشاهده کرد.



شکل- 13 پروفایل بدست آمده از مدلسازی درصد تبدیل، گزینش پذیری و راندمان فرایند در درجه حرارت های مختلف

5-11- بررسی عدد دامکولر

همان طور که در قبل نیز اشاره شد یکی از نتایج حل معادلات مدلسازی دانه کاتالیست ، امکان بررسی مکانیزم های واکنش و نفوذ در نقاط مختلف دانه می باشد. بنابراین در مدلسازی دانه یک شاخص به نام عدد دامکولر تعریف می شود [13]. عدد دامکولر به صورت نسبت سهم واکنش به سهم انتقال جرم (پدیده نفوذ) و یا زمان لازم برای انجام پدیده نفوذ به زمان لازم برای انجام واکنش تعریف می گردد:

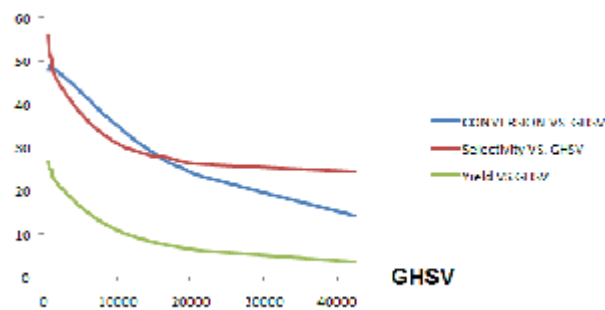
$$Da = k_0 R^2 C_0^{n-1} / D_e \quad (21)$$

همان طور که در نمودار 15 مشاهده می گردد به محض انجام واکنش در سطح کاتالیست عدد دامکولر به بیشترین مقدار خود می رسد که نشان دهنده غالب بودن پدیده واکنش است و با پیشروی در داخل دانه با کاهش عدد دامکولر غالب شدن پدیده نفوذ را در بخش پایین دست دانه خواهیم داشت.

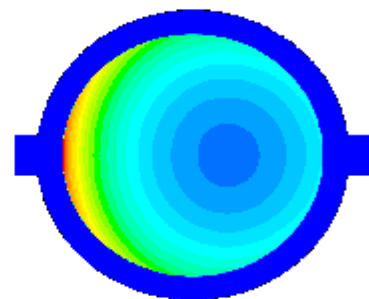
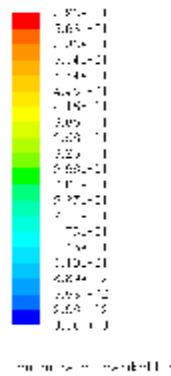
5-12- بررسی عدد بی بعد ماخ

در شکل 16 شاهد چگونگی توزیع عدد ماخ در دامنه محاسباتی هستیم. از آنجا که سیالات دارای عدد ماخ کوچکتر از 3 را تراکم ناپذیر فرض می کنند، در این شکل با نگاهی به اندازه مقادیر عدد ماخ در دامنه محاسباتی به درستی فرض تراکم ناپذیر بودن سیال پی می بریم.

شکل-14 اثر GHSV بر درصد تبدیل متان ، گزینش پذیری و راندمان C_2

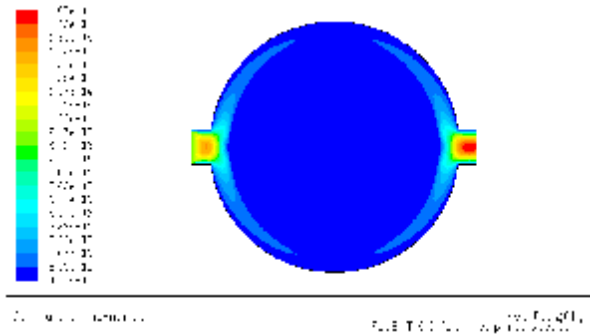
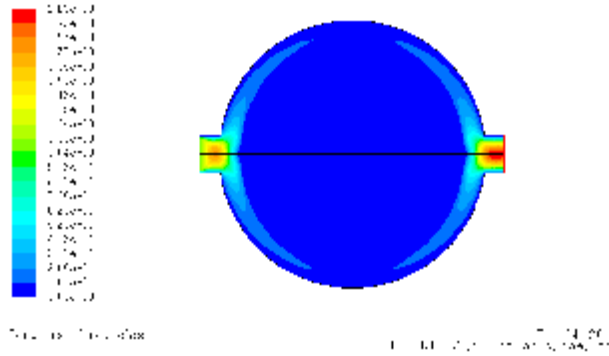


(الف)

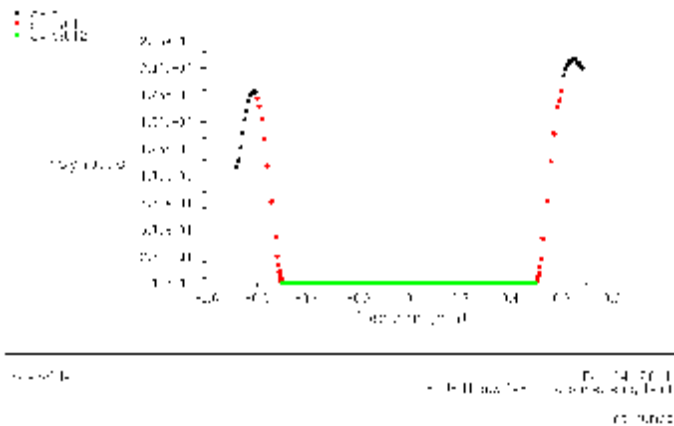


(ب)

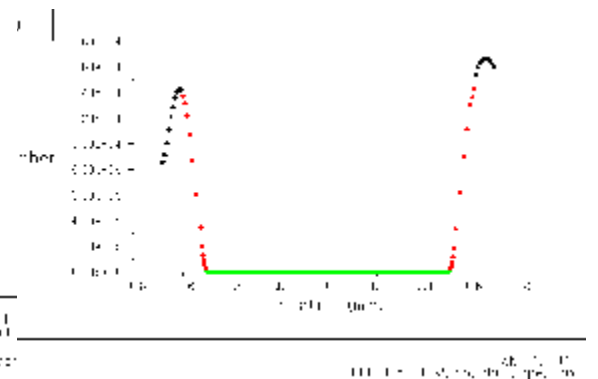
(الف)



(ب)



(ب)



شکل-17 پروفایل عدد رینولدز

شکل-16 پروفایل عدد بی بعد ماخ

5-13- بررسی عدد بی بعد رینولدز

یکی از فرضیات این مدل در نظر گرفتن جریان آرام سیال بوده که مقادیر کانتور عدد رینولدز تایید کننده درستی این فرض است. نکته قابل توجه دیگر صفر بودن عدد بی بعد رینولدز در داخل دانه است که به فرض صفر بودن سرعت توده سیال در درون دانه مربوط می شود (شکل 17).

(الف)

5-14- بررسی کانتور و پروفایل دمایی

نمودار 18-الف و ب نشان دهنده گرادیان دمای ناشی از اختلاف دمای ایجاد شده در اثر گرمای حاصل از واکنش هاست. همانطور که در شکل 18-الف نیز مشخص است حدودا یک درجه سانتی گراد اختلاف دما در اثر این واکنش ها در درون دانه و دو درجه سانتی گراد اختلاف دما در خارج دانه بین گاز ورودی و گاز خروجی ایجاد می شود. این تغییر دما مطابق نمودار 11-ب از بخش ورودی تا پایین دست دانه به صورت توسعه یافته پیشروی می کند.

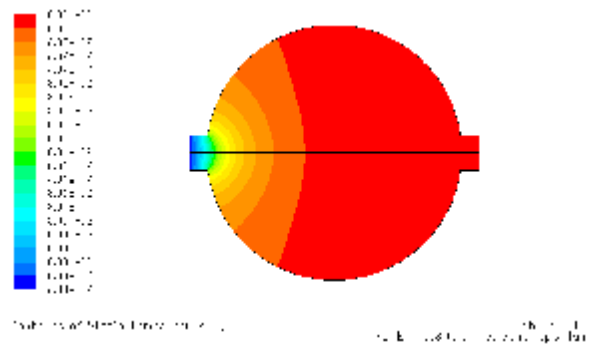
(الف)

آزمایشگاهی تطابق قابل قبولی داشتند. نتایجی که از این مدلسازی می توان بدست آورد به صورت زیر است:

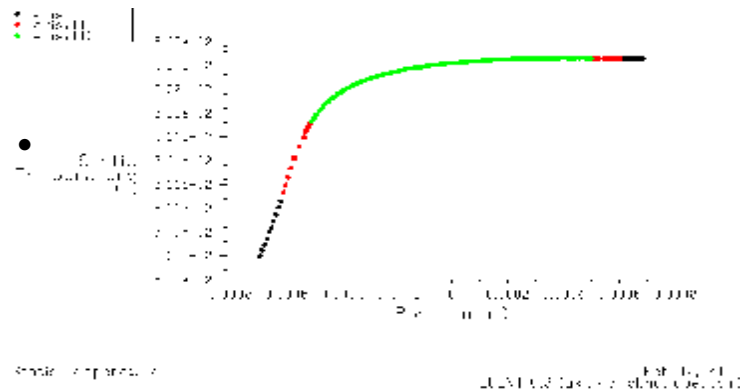
- بخشی از نتایج مدل سازی شامل پروفایل های سینتیک اجزاء واکنش در داخل دانه بود. پروفایل سینتیکی اجزای خوراک (CH_4 و O_2) که به صورت نمایی تا حوالی مرکز دانه روند کاهشی دارد و سپس تا خروجی دانه روند صعودی به خود می گیرد حاکی از اجرای موفق زیر برنامه خارجی به عنوان ترم واکنشی از مدل سینتیکی انتخابی می باشد. این کد (زیر برنامه) شامل 10 واکنش است که 6 واکنش آن به شدت غیر خطی و 4 واکنش آن خطی می باشد و نشان دهنده کارآمد و معتبر بودن مدل سینتیکی غیر خطی برای مدلسازی دانه می باشد.

- با بررسی پروفایل های سینتیکی اجزاء محصولات و متان واکنش نداده در داخل دانه می توان نتیجه گرفت که پیش بینی های مدل حاکی از آن است که جفت شدن متان که یک واکنش گرماگیر می باشد بعد از اکسیداسیون جزئی یا کامل متان اتفاق می افتد که با نتایج محققین قبلی مطابقت دارد [7].

- در مدلسازی انجام شده، بدلیل کوچکی مقیاس دانه، ایده خوراک رقیق اعمال شده لذا در محاسبات و مدلسازی دانه از غلظت های بالای اجزای واکنشی صرف نظر شده که این دستاورد با آخرین مقاله ارائه شده در این زمینه مدلسازی CFD در مقیاس های کوچک [13]، مطابقت دارد.



(ب)



شکل-18 پروفایل دما در طول دانه

6- نتیجه گیری و پیشنهادات

در این تحقیق، مدلسازی دانه کاتالیست متخلخل از نوع تیتانیت پروسکایت در واکنش جفت اکسایشی متان مورد بررسی قرار گرفت. پروفایل های سینتیکی اجزاء واکنش در طول دانه بدست آمد و نتایج حاصل از مدل با نتایج

فهرست علائم

A : مساحت جانبی (m^2)

C_p : ظرفیت گرمایی در فشار ثابت ($J/kg s$)

$C_s (C_{s,j})$: غلظت جزء j در داخل دانه کاتالیست ($kmol/m^3$)

De: ضریب نفوذ موثر جزء j در داخل دانه کاتالیست (m^2/s)

D_T : قطر هیدرولیکی (m)

λ_{es} : ضریب هدایت حرارتی (w/m K)

زیر نویس ها

1: مقطع ورودی

2: مقطع خروجی

b: توده گاز

f: سیال

p: دانه

s: جامد (کاتالیست)

z: جزء واکنشی

i: شمارنده مراحل واکنش از 1 تا 10

h: ضریب هدایت حرارتی (w/m^2K)

ΔH_j : گرمای تشکیل زامین واکنش (j/mol)

m: جرم (g)

N: تعداد کل اجزاء واکنشی

Nu: عدد بی بعد ناسلت

Q: شارحرارتی (W)

R_j : سرعت تولید جزء j جزد در داخل دانه کاتالیست

(kmol/kg cat s)

r_i : سرعت هر مرحله از واکنش (kmol/kg cat s)

T: درجه حرارت (K)

ξ : مختصات شعاعی دانه کاتالیست (m)

ρ : دانسیته (kg/m^3)

منابع

[1] یعقوبی، ن. (1387) تحقیقات روی گاز طبیعی در راستای اهداف سند چشم انداز، دومین سمپوزیوم بین المللی ایران توسعه یافته 1404، آبان.

[2] Keller, G.E., Bhasin, M.M. (1982) "Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane". Journal of Catalysis, Vol.73, pp. 9-19.

[3] Lane, G.S., Wolf, E.E. (1988) "Methane utilization by oxidative Coupling I. A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen". Journal of Catalysis, Vol.113, pp. 144-163.

[4] Miro, E.E., Santamaria, J. M., Wolf, E. E. (1990) "Oxidative Coupling of Methane on Alkali Metal-Promoted Nickel Titanate". Journal of Catalysis, Vol. 124, pp. 465-476.

[5] Hoebnik, J. M. B. J., Couwenberg, P. M., Marin G. B. (1994) "Fixed bed reactor design for gas phase change reactions catalysed by solids: The oxidative coupling of methane". Chemical Engineering Science, Vol. 49, pp. 5453-5463.

[6] Tye, C.T., Mohamed, A.R., Bhatia, S. (2002) "Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using La_2O_3/CaO catalyst". Chemical Engineering Journal, Vol. 87, pp. 49-59.

[7] Yaghobi, N., Ghoreishy, M.H. R. (2008) "Oxidative coupling of methane in a fixed bed reactor over perovskite catalyst: A simulation study using experimental kinetic model". Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 17, pp. 8-16.

[8] Yaghobi, N., Ghoreishy, M.H. R. (2009) "Modeling the oxidative coupling of methane: Heterogeneous chemistry coupled with 3D flow field simulation". Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 18, pp. 39-44.

[9] Seyednejadian, S., Yaghobi, N., Maghrebi, R., Vafajoo L. (2011) "CFD Modeling of Reaction and Mass Transfer through a Single Pellet: Catalytic Oxidative Coupling of Methane". Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 20, pp. 356-363.

[10] Blazek, J. (2001) "Computational fluid dynamics: Principles and application". Amsterdam, New York, Elsevier.

[11] Calis, H.P.A., Romkes, S., Dautzenberg, F.M., Van den Bleek, C.M. (2001) "First International Conference on Structured Catalysts and Reactors". Delft, The Netherlands.

[12] Canu, P., Vecchi, S. (2002) "CFD Simulation of reactive flows: Catalytic combustion in a monolith". AIChE Journal, Vol.48, pp.2921-2935.

[13] Dixon, A., Nejemeisland, M., Stitt, E.H. (2003) "CFD simulation of reaction and heat transfer near the wall of a fixed bed". International journal of Chemical reactor Engineering, Vol.1, article 22.

[14] Nejemeisland, M., Dixon, A.G., Stitt, E.H. (2004) "Catalyst design by CFD for heat transfer and reaction in steam reforming". Chemical Engineering Science, Vol. 59, pp.5189-5191.

[15] Quiceno, R., Perez-Ramirez, J., Warnatz, J., Deutschmann, O. (2007) "Rational modeling of the CPO of methane over platinum gauze Elementary gas-phase and surface mechanisms coupled with flow simulations". Catalysis Today, Vol.119, pp.311-316.

[16] Yi, Ch., zhu, J. (2008) "Hydrodynamics and scale up of liquid-solid circulating fluidized beds: similitude method vs. CFD". Chemical Engineering Science, Vol. 63 pp. 3201-3211.

[17] Yaghobi, N., Mirzadeh, H., Bagherzadeh, E. (2001) "Conversion process of natural gas to ethylene". 3rd Iran petrochemical Forum, pp. 245-256.

[18] یعقوبی، ن.، میرزاده، ح.، اسلامی منش، و.، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران. ساخت کاتالست آزمایش تعیین پارامترهای کارایی کاتالیست های فرایند جفت شدن اکسایشی متان. ثبت اختراع 14659، سری الف/ 82

[19] Stansch, Z., Mleczko, L., Baerns, M. (1995) "Kinetics for oxidative coupling of methane process over $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ca-O}$ catalyst". Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 36, pp. 2568-2579.

[20] Kolaczowski, S.T., Chao, R., Awdry, S., Smith, A. (2007) "Application of a CFD code (Fluent) to formulate models of catalytic gas phase reactions in porous catalyst pellets". Chemical Engineering Research and Design, Vol. 85 (A11), pp. 1539-1552.

[21] FLUENT 6.3 copyright FLUENT Inc. (2006).

**Reaction coupled with transport phenomena in oxidative coupling of methane:
CFD modeling for single pellet**

Nakisa Yaghobi^{a,*}, Ramin Maghrebi^b, Siavash Seyednejadian^b

^aIran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box 14965/115, Tehran, Iran

^b Faculty of chemical engineering, Azad university Tehran south branch, P.O.Box 11365/4435, Tehran, Iran

ABSTRACT: This study presents the phenomena occurring in small scale single-pellet for the oxidative coupling of methane where heat transfer plays an important role. Computational fluid dynamics (CFD) is used as a tool for obtaining detailed rate and temperature profiles through the porous catalytic pellet where reaction and diffusion are competing. Inter particle temperature and concentration gradients were taken into account by solving heat transfer coupled with continuity equations in the catalyst pellet. In the heat transfer equation the source term of energy due to high exothermic of reaction is considered. Subsequent to achieving this goal, two external programs are successfully implemented to CFD-code as kinetic and heat of reaction terms. This

simulation results show the reaction is favorite for the beginning of the pellet and for downstream of the pellet domain the diffusion is predominates. The results of CFD simulation indicate that temperature variation within the catalyst pellet is $< 1\text{K}$ due to the completion of exothermic oxidation reactions. Also, the results show that exothermic oxidation reactions occur before endothermic coupling reaction in the pellet length.

Keywords: Catalyst pellet, Oxidative coupling of methane, Modeling, CFD, kinetics