

مدل‌سازی و شبیه‌سازی تبدیل کاتالیستی مستقیم جزئی متان به متانول در یک راکتور بستر سیال

اصغر محمدی^۱، علی فرضی^{۲*}

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۹/۰۲ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۷/۰۵	تبدیل کاتالیستی مستقیم متان به متانول روش جدیدی است که به واسطه آن فرایند میانی و هزینه بر تولید گاز سنتز حذف می‌شود. با استفاده از این تکنولوژی می‌توان از میادین گازی با ذخیره کم و میادین غیرمتمعارف، بدون نیاز به ساخت واحدهای پر هزینه تبدیل گاز به محصولات مایع بهره‌برداری لازم را به عمل آورد. در این مقاله مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند تک مرحله‌ای تبدیل متان به متانول در یک راکتور بستر سیال پر شده با کاتالیست پنتاکسید وانادیوم مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا راکتور در شرایط پایا شبیه‌سازی شده و تأثیر پارامترهایی مانند دمای راکتور و زمان اقامت واکنش‌دهنده‌ها داخل راکتور روی درصد تبدیل متان و انتخاب پذیری محصولات مورد بررسی قرار گرفته است. در مرحله بعدی شبیه‌سازی ناپایای فرایند انجام گرفته و رفتار حلقه باز راکتور نسبت به اغتشاشات وارده به پارامترهای مهم اثرگذار در دمای راکتور و انتخاب‌پذیری محصولات بررسی شده است. در شرایط پایا برای زمان اقامت ۹ ثانیه بیشترین بازده تولید متانول در فشار و دمای ورودی ۵۰ بار و ۷۷۳ کلوین به دست آمد. در این شرایط درصد تبدیل متان ۳۲/۲ و انتخاب‌پذیری متانول برابر ۴۲/۱ درصد به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای راکتور و زمان اقامت، درصد تبدیل متان زیاد ولی انتخاب‌پذیری متانول کم می‌شود. همچنین دمای سیال خنک کننده و زمان اقامت داخل راکتور بیشترین تأثیر را در عملکرد راکتور دارند. نتایج شبیه‌سازی روند مشابه با نتایج به دست آمده برای نمونه آزمایشگاهی راکتور بستر ثابت مشابه را نشان می‌دهد.
واژگان کلیدی: تولید مستقیم متانول از متان، راکتور بستر سیالی، مدل‌سازی، شبیه‌سازی ناپایا.	

۱- مقدمه

نیاز دارد. بنابراین این فرایند بسیار پرهزینه است و ضریب ایمنی پایینی دارد [۱-۳]. همین امر باعث شده تا محققان بسیاری بر روی پروژه‌های مختلف تبدیل گاز طبیعی به مایعات هیدروکربنی با ارزش افزوده بالا فعالیت کنند. امروزه متانول با مصرف سالانه بیش از ۶۰ میلیون تن جایگاه ویژه‌ای در بین محصولات پتروشیمی به خود اختصاص داده است. موارد کاربرد آن به دو دسته اصلی سنتزهای شیمیایی و کاربردهای سوختی تقسیم بندی می‌شود [۴ و ۵]. هم‌اکنون قسمت عمده متانول از گاز طبیعی و به وسیله فرایند دو مرحله‌ای و پرهزینه تولید می‌شود که این فرایند شامل تولید گاز سنتز^۳ با استفاده از بخار آب و تبدیل گاز سنتز به متانول است. فرایند تبدیل متان به گاز

نظریه استفاده از گاز طبیعی برای تولید محصولات پتروشیمی برای اولین بار در دهه ۷۰ میلادی مطرح شد و دلیل اصلی آن افزایش شدید قیمت نفت، به علت برخی مسائل سیاسی در جهان بود. از آنجا که هزینه انتقال گاز طبیعی به صورت گازی، بسیار بیشتر از انتقال آن به صورت محصولات مایع است، راه‌حل منطقی، تبدیل گاز به محصولات مایع و سپس عرضه آن می‌باشد [۱ و ۲]. از طرفی انتقال گاز به صورت گاز مایع (LNG) به دلیل آن که متان به‌عنوان جزء اصلی گاز طبیعی دارای نقطه جوش پایین است، هنگام انتقال برای سردسازی به مقادیر زیاد نیتروژن مایع، که به نوبه‌ی خود ماده‌ای گران قیمت است،

^۳ Syngas

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: a-farzi@tabrizu.ac.ir

۱. دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز

۲. استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز

۳۴ بار گزارش دادند [۱۳]. سهرابی و وفاجو تبدیل مستقیم متان به متانول را در یک راکتور بستر ثابت پر شده از ذرات کاتالیستی V_2O_5/SiO_2 مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که با افزایش درصد تبدیل متان انتخاب پذیری متانول کم می‌شود و نیز دما بیشترین تأثیر را در سرعت واکنش دارد و میزان تبدیل متان در یک بار عبور از راکتور برابر ۸٪ است [۵].

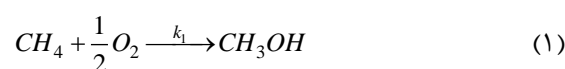
راکتور گاز - جامد - جامد طرح خاصی از راکتور است که شامل یک بستر پر شده با ذرات جامد، به‌طور عمده کاتالیست، و یک جامد دوم به عنوان جاذب یکی از محصولات می‌باشد که می‌تواند به‌طور هم سو و یا ناهم سو با گاز جریان یابد. این راکتور، پیشنهاد بعدی محققان برای افزایش درصد تبدیل متان و انتخاب‌پذیری متانول در فرایند تبدیل مستقیم بود [۱۵]. دالوس و همکارانش در مدل‌سازی راکتور گاز - جامد - جامد نشان دادند که واکنش در دو فاز انجام می‌گیرد. واکنش همگن در فاز گازی و واکنش کاتالیستی ناهمگن در داخل کاتالیست‌ها اتفاق می‌افتد. نتایج آنها نشان داد که درصد تبدیل متان به متانول در یک نمونه آزمایشگاهی این نوع راکتور چهار برابر نمونه بستر ثابت آن با همان ابعاد و شرایط عملیاتی است و همچنین از بین جاذب‌های مختلف، جاذب سیلیکا - آلومینا بهترین جاذب برای متانول است [۱۵].

در این تحقیق سعی شده است که پارامترهای مهم اثرگذار فرایند تبدیل مستقیم در راکتور بستر سیال شناسایی، و با استفاده از مزایای عمده راکتور بستر سیال نسبت به نوع بستر ثابت (کاهش مقاومت‌های نفوذی و محدودیت‌های تعادلی) که توسط محققان قبلی انجام گرفته، امکان افزایش بازده تولید متانول بررسی شود.

۲- تئوری

۲-۱- سینتیک واکنش

در این مقاله از مکانیسم ارائه شده توسط چلاپا و ویسوانات [۱۳] به دلیل کارایی بهتر و در برگرفتن محصولات اصلی واکنش، برای مدل‌سازی سیستم واکنش استفاده شده است.



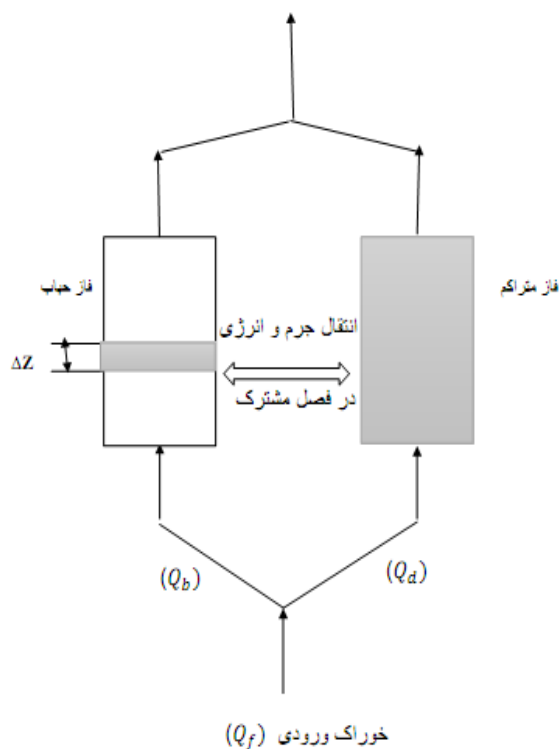
سنتر با استفاده از بخار آب علاوه بر اینکه با وارد کردن مقدار زیادی گاز گلخانه‌ای به هوا باعث آلودگی شدید می‌شود، به علت پایداری مولکول‌های متان و همچنین محدودیت‌های ناشی از تعادل واکنش‌ها بازدهی حرارتی کم دارد و یک فرایند پرهزینه محسوب می‌شود [۵]. تبدیل مستقیم متان به متانول روشی است که به واسطه‌ی آن فرایند میانی و هزینه بر تولید گاز سنتر حذف می‌شود. با استفاده از این تکنولوژی می‌توان از میادین گازی با مقیاس کم^۱، دور افتاده و همچنین منابع گازی غیر متعارف مانند گاز سخت^۲ و گاز شیل^۳، بدون نیاز به ساخت واحدهای پرهزینه تبدیل گاز به محصولات مایع (GTL) یا احداث خطوط لوله‌ی طولانی، بهره‌برداری لازم را به عمل آورد [۶ و ۷]. در زمینه تبدیل مستقیم متان به متانول از ابتدای کشف فرایند تحقیقات زیادی صورت گرفته که این مطالعات را می‌توان به دو گروه اصلی تبدیل مستقیم در محیط همگن و تبدیل در سیستم‌های کاتالیستی ناهمگن تقسیم کرد [۵]. از مطالعات انجام شده روی فرایند تبدیل مستقیم همگن در فاز گازی می‌توان به کارهای حقیقی و همکاران [۸]، ژانگ و همکاران [۹]، تاکموتو و همکاران [۱۰]، تنگ و همکاران [۱۱]، چلاپا و همکاران [۱۲] و غیره اشاره کرد. در راستای دستیابی به دانش فنی اکسیداسیون کاتالیستی مستقیم جزئی متان به متانول تحقیقات وسیعی توسط محققان و بر روی جنبه‌های مختلف فرایند صورت گرفته است. مهم‌ترین موارد، بررسی سینتیک واکنش، راکتور و کاتالیست و نیز مدل‌سازی ریاضی فرایند در راکتور است. از بین کاتالیست‌های مختلفی که برای این فرایند استفاده شده است، نتایج مربوط به کاتالیست‌های اکسیدهای وانادیوم و مولیبدنیوم در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر دارای نتایج بهتری است [۸]. چلاپا و ویسوانات واکنش تبدیل مستقیم متان به متانول را در یک راکتور لوله‌ای همدمای و با استفاده از کاتالیست $MoO_3 - Fe_2O_3$ و در محدوده دمای ۶۴۸ تا ۷۴۳ کلوین و فشار ۳ تا ۶۷ بار با در نظر گرفتن هوا به‌عنوان اکسنده و غلظت کمتر از ۴/۵ درصد اکسیژن در خوراک انجام دادند و نشان دادند که این کاتالیست یکی از بهترین کاتالیست‌ها برای این واکنش است [۱۳]. آن‌ها انتخاب‌پذیری ۴۳/۱ درصد برای متانول و درصد تبدیل ۵/۶ را برای متان در دمای ۷۴۳ کلوین و فشار

³ Shale gas

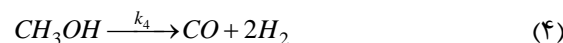
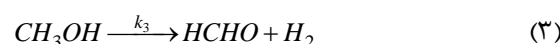
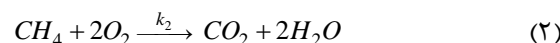
¹ Low-scale sources

² Tight gas

- ۱- فاز متراکم در اثر حرکت حبابها کاملاً اختلاط یافته و فاز حباب جریان قالبی فرض می‌شود،
- ۲- فاز حباب عاری از ذرات کاتالیست بوده و همه واکنش‌ها در فاز متراکم رخ می‌دهند،
- ۳- دبی حجمی جریان گازی در فاز متراکم با تغییر تعداد مول‌های واکنش و دما تغییر می‌کند، ولی دبی حجمی جریان فاز حباب ثابت است. به علت سرعت پایین واکنش و همچنین نسبت حجمی خیلی کم فاز حباب، تغییر مول‌های مواد در فاز حباب فقط در اثر تبادل جرم با فاز متراکم خواهد بود که آن هم با مکانیسم نفوذ با تعداد مول مساوی بین دو فاز می‌باشد.
- ۴- فاز متراکم در شرایط حداقل سیالیت قرار دارد. برای جلوگیری از به وجود آمدن شرایط تلاطم شدید و کانالیزه شدن گاز داخل راکتور، مازاد گازی که برای حداقل سیالیت لازم است، به صورت حباب از بین بستر عبور می‌کند.
- ۵- همچنین به دلیل مقادیر زیاد چگالی و ظرفیت گرمایی فاز متراکم نسبت به فاز حباب می‌توان فاز حباب را در حالت شبه‌پایا^۲ در نظر گرفت.
- با توجه به فرض ۱ طول المان گرفته شده برای فاز متراکم برابر طول راکتور است.



شکل ۱: نمایی از المان‌های در نظر گرفته شده داخل راکتور



سرعت واکنش پنجم خیلی زیاد است و به صورت آنی اتفاق افتاده و به تعادل می‌رسد. در نتیجه این واکنش اثری در نتیجه محاسبات مورد نظر شامل درصد تبدیل متان و انتخاب‌پذیری متانول، فرمالدئید و اکسیدهای کربن نخواهد داشت [۱۴]. واکنش‌های ۱ تا ۴ ابتدایی و درجه اول محسوب می‌شوند که ثابت سرعت آنها از رابطه آرنیوس به دست می‌آید [۱۴]. مقادیر پارامترهای سینتیکی برای هر یک از واکنش‌ها در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: پارامترهای مدل سینتیکی واکنش و گرمای واکنش‌ها [۱۴]

شماره واکنش	k_0 ($\frac{\text{kgmolCH}_4}{\text{kgCatalyst.h}}$)	E/R (K)	ΔH (kJ/mol)
۱	$1/23 \times 10^{10}$	۱۹۲۶۴/۱۶	-۱۲۶/۱۴
۲	$1/16 \times 10^{10}$	۲۱۲۱۵/۳۶	-۸۰۲/۶۲۵
۳	$4/42 \times 10^4$	۱۷۱۱۶/۰۹	۹۲/۰۹
۴	$2/79 \times 10^8$	۱۶۳۹۶/۰۶	۹۰/۱۳۵

۲-۲- مدل راکتور بسترسیال

با توجه به شرایط عملیاتی، جهت مدل‌سازی راکتور بستر سیال از تئوری دو فازی سیال‌سازی^۱ استفاده می‌شود. در این تئوری مواد داخل راکتور به همراه ذرات کاتالیست به دو فاز تقسیم می‌شوند. بخشی از گاز ورودی به راکتور به صورت حباب‌هایی در می‌آید که در طول راکتور بالا می‌روند و اصطلاحاً به آن فاز حباب می‌گویند و مناطق دیگر راکتور که غنی از ذرات جامد است، را فاز متراکم یا امولوسیون می‌نامند [۱۶]. در واقع فاز متراکم فاز پیوسته و فاز حباب فاز پراکنده می‌باشد.

شکل (۱) نمایی از المان در نظر گرفته شده داخل راکتور را نشان می‌دهد. فرضیاتی که در تئوری دو فازی سیال‌سازی وجود دارند به صورت زیر خلاصه می‌شوند [۱۷ و ۱۸]:

^۲ Pseudo-steady state

^۱ Two phase theory of fluidization

جدول ۲: معادلات هیدرودینامیکی راکتور بستر سیال

مرجع	رابطه تجربی یا تئوری	پارامتر
[۱۹]	$U_{mf} = 0.01 * \left(\frac{\mu}{\rho_g * d_p} \right) * \left[(27.2^2 + 0.0408 Ar)^{0.5} - 27.2 \right]$ $Ar = \rho_g (\rho_p - \rho_g) g \left(\frac{d_p^3}{\mu^2} \right)$	سرعت ظاهری در حداقل سیالیت (m/s)
[۲۰]	$d_B = (d_{BM} - d_{BO}) * \exp\left(-\frac{0.3 * H}{2 * D}\right)$ $d_{BM} = 411.38 * A * (U_O - U_{mf})^{0.4}$ $d_{BO} = 0.37 * (U_O - U_{mf})^2$	قطر حباب (m)
[۱۶]	$\delta = \frac{(U_O - U_{mf})}{U_b}$	کسر حجمی فاز حباب به حجم کل راکتور
[۱۶]	$U_b = U_O - U_{mf} + 0.71 * (g * d_B)^{0.5}$	سرعت صعود حباب (m/s)
[۱۶]	$\varepsilon_{mf} = 0.586 \psi^{-0.72} \left(\frac{\mu^2}{\rho_g \eta d_p^3} \right)^{0.029} \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{0.021}$ $\psi = \frac{A_s}{A_p} = \frac{\pi (6V_p / \pi)^{\frac{2}{3}}}{A_p}$	تخلخل بستر در حداقل سیالیت
[۱۶]	$Q_F = U_O A$	سرعت جریان حجمی خوراک (m ³ /s)
[۱۶]	$Q_B = (U_O - U_{mf}) A$	سرعت جریان حجمی فاز حباب (m ³ /s)
[۱۶]	$Q_{dF} = Q_F - Q_B$	سرعت جریان حجمی خوراک (سهم فاز متراکم) (m ³ /s)
[۱۶]	$H = \frac{H_{mf}}{(1 - \delta)}$	ارتفاع بستر انبساط یافته (m)
[۲۱]	$(K_{bd})_{jb} = \frac{U_{mf}}{3} + \left[\frac{4D_{jm} \varepsilon_{mf} U_b}{\pi d_B} \right]^{\frac{1}{2}}$	ضریب انتقال جرم کلی (1/s) (بر مبنای فاز حباب)
[۱۶]	$\frac{1}{(H_{bd})_b} = \frac{1}{(H_{bc})_b} + \frac{1}{(H_{cd})_b}$ $(H_{bc})_b = 4.5 \left(\frac{U_{mf} \rho_g C_{pg}}{d_B} \right) + 0.104 \left(\frac{K_g \rho_g C_{pg}}{d_B^{2.5}} \right)^{\frac{1}{2}}$ $(H_{bd})_b = 21.44 \left(K_g \rho_g C_{pg} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\varepsilon_{mf} U_b}{d_B} \right)^{\frac{1}{2}}$	ضریب انتقال حرارت کلی (W/m ² .K) (بر مبنای فاز حباب)

۳-۲- موازنه‌های جرم و انرژی در حالت پایا

الف- فاز حباب

$$N_{jd} = N_{jdf} + u_b A_b \left(\frac{N_{jf}}{Q_f} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) \left(1 - e^{-\alpha_j H} \right) + V(1-\delta)(1-\varepsilon) \sum_{i=1}^4 \alpha_{ij} r_i \quad (17)$$

$$\rho_g C_{pg} Q_{dF} (T_F - 298) - \rho_g C_{pg} Q_d (T_d - 298) + u_b \rho_g C_{pg} A_b (T_F - T_d) \left(1 - e^{-\beta H} \right) + V(1-\delta)(1-\varepsilon) \sum_{i=1}^4 (-\Delta H_i) r_i + UA_r (T_a - T_d) = 0 \quad (18)$$

۲-۴- معادلات بقای جرم و انرژی در حالت ناپایا

$$\frac{V(1-\delta)\varepsilon}{Q_d} \frac{dN_{jd}}{dt} = -N_{jd} + N_{jdf} + \int_0^H (K_{bd})_{jb} \left(\frac{N_{jb}}{Q_b} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) A_b dz + V(1-\delta)(1-\varepsilon) \rho_p \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} r_i \quad (19)$$

$$\frac{V(1-\delta)\varepsilon}{Q_d} \frac{dN_{jd}}{dt} = -N_{jd} + N_{jdf} + \left(\frac{N_{jf}}{Q_f} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) u_b A_b \left(1 - e^{-\alpha_j H} \right) + V(1-\delta)(1-\varepsilon) \rho_p \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} r_i \quad (20)$$

$$\rho_g C_{pg} Q_{dF} (T_F - 298) - \rho_g C_{pg} Q_d (T_d - 298) + \int_0^H (H_{bd})_b (T_b - T_d) A_b dz + UA_r (T_a - T_d) + V(1-\delta)(1-\varepsilon) \rho_p \sum_{i=1}^4 (-\Delta H_i) r_i = V(1-\delta) \rho_s C_{ps} \frac{dT_d}{dt} \quad (21)$$

در جدول ۲ معادلات هیدرودینامیکی راکتور بستر سیال ارائه شده است که شامل روابط تئوری یا تجربی برای محاسبه تمامی پارامترهای به کار رفته در مدل‌سازی راکتور می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شبیه‌سازی حالت پایا

مشخصات راکتور و کاتالیست و شرایط عملیاتی راکتور در جدول‌های ۳ و ۴ ملاحظه می‌شود.

$$N_{jb}|_z - N_{jb}|_{z+\Delta z} - K_{bd} \left(\frac{N_{jb}}{Q_b} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) \times \delta A \Delta Z = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dN_{jb}}{dz} = (K_{bd})_{jb} \left(\frac{N_{jd}}{Q_d} - \frac{N_{jb}}{Q_b} \right) \times A_b \quad (7)$$

$$\rho_g C_{pg} u_b AT|_z - \rho_g C_{pg} u_b AT|_{z+\Delta z} - (H_{bd})_b \times (T_b - T_d) \delta A \Delta Z = 0 \quad (8)$$

$$\rho_g C_{pg} u_b \frac{dT_b}{dz} = (H_{bd})_b (T_d - T_b) \quad (9)$$

ب- فاز متراکم

$$N_{jd} = N_{jd}|_{z=0} + V(1-\delta)(1-\varepsilon) \sum_{i=1}^4 \alpha_{ij} r_i + \int_0^H (K_{bd})_{jb} \left(\frac{N_{jb}}{Q_b} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) A_b dz \quad (10)$$

$$\rho_g C_{pg} Q_{dF} (T_F - 298) + UA_r (T_a - T_d) - \rho_g C_{pg} Q_d (T_d - 298) + V(1-\delta)(1-\varepsilon) \rho_p \sum_{i=1}^4 (-\Delta H_i) r_i + \int_0^H (H_{bd})_b (T_b - T_d) A_b dz = 0 \quad (11)$$

معادلات (۷) و (۹) به روش تحلیلی و با استفاده از شرط مرزی زیر حل می‌شوند:

$$\frac{N_{jb}}{Q_b} \Big|_{z=0} = \frac{N_{jf}}{Q_f} \quad (12)$$

$$\frac{N_{jb}}{Q_b} = \frac{N_{jd}}{Q_d} - \left(\frac{N_{jd}}{Q_d} - \frac{N_{jf}}{Q_f} \right) e^{-\alpha_j z} \quad (13)$$

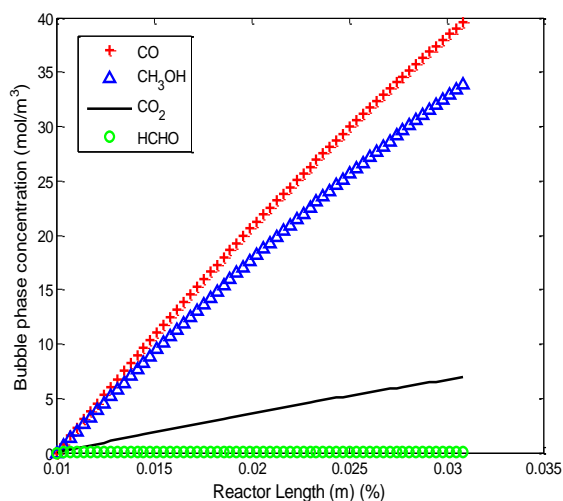
$$\alpha_j = \frac{(K_{bd})_{jb}}{u_b} \quad (14)$$

$$T_b = T_d - (T_d - T_F) e^{-\beta z} \quad (15)$$

$$\beta = \frac{(H_{bd})_b}{u_b \rho_g C_{pg}} \quad (16)$$

با جایگذاری معادلات (۱۳) و (۱۵) در معادلات (۱۰) و (۱۱) خواهیم داشت:

در شکل‌های (۳) و (۴) اثر دما و زمان اقامت بر درصد تبدیل متان و انتخاب‌پذیری محصولات نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای واکنش و زمان اقامت، درصد تبدیل متان افزایش و انتخاب‌پذیری متانول کاهش می‌یابد. با توجه به این که در زمینه تبدیل متان به متانول در راکتور بستر سیال هیچ داده تجربی در دسترس نیست، برای اعتبارسنجی نتایج مدل از داده‌های به دست آمده از راکتور بستر ثابت [۵] استفاده شده است. مشاهده می‌شود که روند کلی و میزان تغییرات درصد تبدیل متان و انتخاب‌پذیری محصولات واکنش در راکتور بستر سیال نیز شبیه راکتور بستر ثابت است و در نتیجه معادلات هیدرودینامیکی راکتور و سینتیک واکنش دارای دقت خوبی هستند.



شکل ۲: منحنی توزیع غلظت محصولات در طول راکتور برای فاز حباب

مقایسه نتایج نشان می‌دهد با وجود این که انتخاب‌پذیری متانول در راکتور بستر سیال نسبت به بستر ثابت در شرایط مشابه کاهش می‌یابد، ولی بازده تولید متانول^۱ به طور متوسط ۲۰ درصد افزایش می‌یابد. بازده تولید متانول به صورت رابطه (۲۲) تعریف می‌شود.

$$Yield_{methanol} = \frac{S_{methanol} \times x_{methane}}{100} \quad (22)$$

این افزایش بازده به علت افزایش درصد تبدیل متان است که می‌توان آن را به مزایای راکتور بستر سیال نسبت به نوع بستر ثابت، مرتبط دانست. از جمله این مزیت‌ها می‌توان به حذف مقاومت‌های نفوذ در ذرات کاتالیست به علت اندازه کوچک آن‌ها و توزیع یکنواخت‌تر دما اشاره کرد که مجموعه

۳-۲- نتایج حاصل از شبیه‌سازی

نتایج شبیه‌سازی حالت پایا در جدول ۵ و شکل (۲) ارائه شده است. با توجه به این که فاز متراکم، اختلاط یافته کامل در نظر گرفته شده است، در این فاز غلظت محصولات و واکنش‌دهنده‌ها برابر یک مقدار مشخص در کل فاز خواهد بود و همچنین چون فاز حباب جریان قالبی در نظر گرفته شده است، غلظت فقط تابعی از طول راکتور خواهد بود که در شکل (۲) نشان داده شده است. غلظت هر یک از مواد در خروجی راکتور، حاصل جمع مقادیر گزارش شده در جدول ۵ با غلظت فاز حباب در خروجی راکتور خواهد بود که با استفاده از آن انتخاب‌پذیری محصولات به دست می‌آید که در جدول ۶ آمده است. همان‌طور که در شکل (۲) دیده می‌شود، غلظت محصولات در فاز حباب در طول راکتور افزایش می‌یابد که ناشی از انتقال جرم از فاز متراکم است.

جدول ۳: مشخصات راکتور بستر سیال مدل‌سازی شده

واحد	مقدار	پارامتر
%	۴۰	تخلخل بستر
%	۴۵	تخلخل کاتالیست
m	8×10^{-4}	قطر معادل کاتالیست
m	۰/۰۲	طول پر شده راکتور
m	۰/۰۰۵	قطر راکتور

جدول ۴: شرایط عملیاتی راکتور

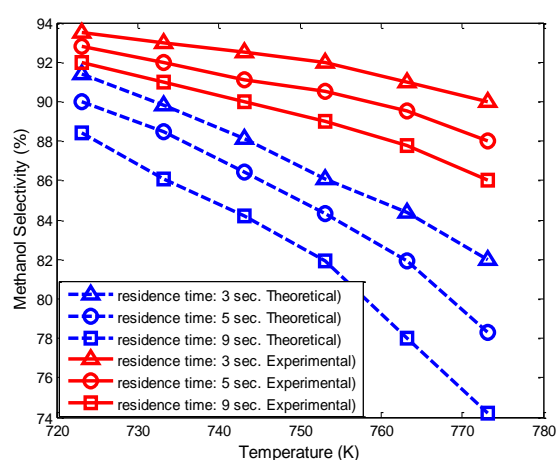
۷۷۳	دمای خوراک (K)
۵۰۰	دمای گرمکن (K)
۵۰	فشار ورودی (bar)
۹۵٪ متان + ۵٪ اکسیژن	ترکیب درصد خوراک
۹	زمان اقامت در راکتور (s)

جدول ۵: غلظت محصولات در فاز متراکم و دمای راکتور

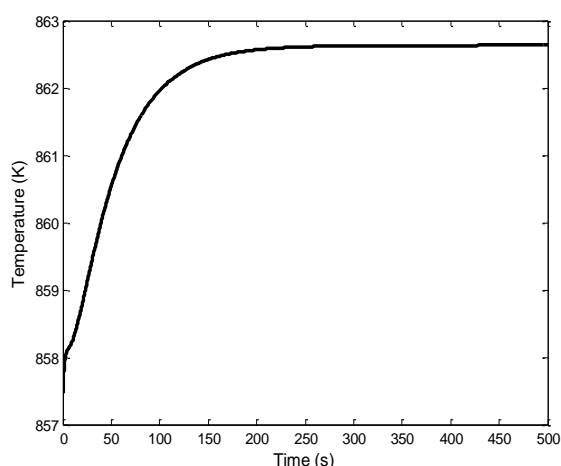
غلظت محصولات در فاز متراکم (mol/m³)	ماده
۱۳۲	CO
۱۱۴	CH ₃ OH
۲۳/۳	CO ₂
8.34×10^{-3}	HCHO
۸۵۷	دمای خروجی راکتور (K)

^۱ Methanol yield

انتخاب پذیری محصولات واکنش نسبت به این تغییر پله‌ای دیده می‌شود. انتخاب پذیری متانول با افزایش دما کاهش و انتخاب پذیری اکسیدهای کربن افزایش می‌یابند، با این تفاوت که شیب افزایش انتخاب پذیری مونواکسید کربن خیلی بیشتر از دی‌اکسید کربن است. روند تغییرات انتخاب پذیری محصولات با نتایج موجود در منابع مطابقت خوبی دارد [۵ و ۲۲]. همچنین با توجه به داده‌های جدول ۱ انرژی فعال‌سازی واکنش تبدیل متان به دی‌اکسید کربن بیشتر از سایر واکنش‌ها است، در نتیجه افزایش دما در افزایش سرعت این واکنش تأثیر بیشتری نسبت به واکنش تولید متانول خواهد داشت.



شکل ۴: اثر دما و زمان اقامت بر انتخاب پذیری متانول (مقایسه داده‌های حاصل از شبیه‌سازی و داده‌های تجربی)



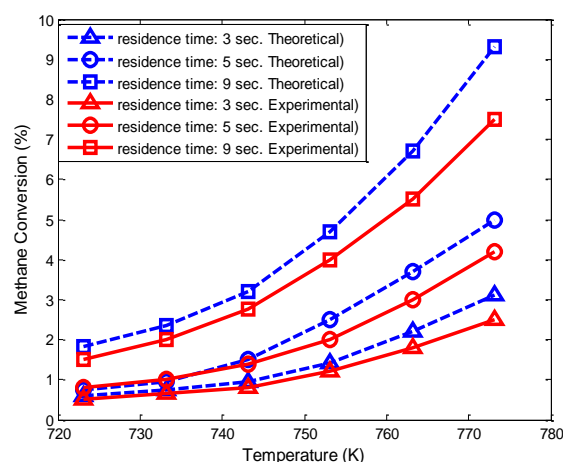
شکل ۵: پاسخ حلقه باز دمای خروجی راکتور نسبت به تغییر پله‌ای ۲۵+ درجه سلسیوس در دمای خوراک ورودی

برای جلوگیری از افزایش بیش از حد دمای راکتور از گرمکن الکتریکی که دارای دمایی کمتر از دمای راکتور است، استفاده می‌شود. در شکل (۷) تغییرات دمای راکتور و در شکل (۸) تغییرات انتخاب پذیری محصولات نسبت به

این عوامل باعث افزایش میزان تبدیل متان و بازده تولید متانول می‌شوند.

جدول ۶: انتخاب پذیری محصولات و درصد تبدیل متان در خروجی راکتور

ماده	درصد انتخاب پذیری
CO	۴۹/۲۳
CH ₃ OH	۴۲/۱
CO ₂	۸/۶۱
HCHO	۰/۰۰۳۲
درصد تبدیل متان	۳۲/۲

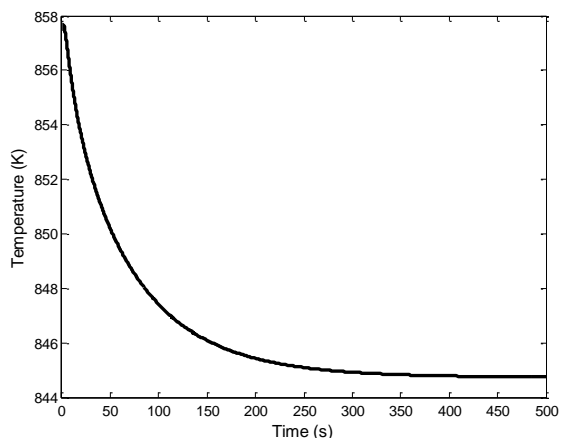


شکل ۳: اثر دما و زمان اقامت بر درصد تبدیل متان (داده‌های تئوری، حاصل از شبیه‌سازی حالت پایای راکتور بستر سیال و داده‌های تجربی مربوط به راکتور بستر ثابت است)

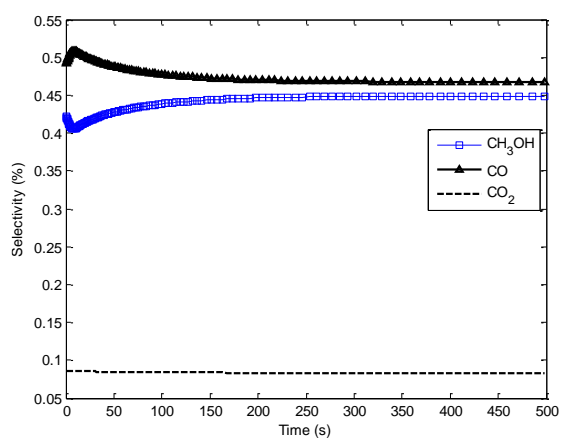
۳-۳- شبیه‌سازی ناپایای راکتور

با انتخاب شرایط عملیاتی پایای نشان داده شده در جدول ۴ به عنوان شرایط اولیه، شبیه‌سازی در حالت ناپایا انجام گرفت. برای این کار رفتار سیستم در حالت حلقه باز نسبت به تغییر دمای خوراک ورودی، دمای مقاومت الکتریکی به عنوان سیال خنک کننده، تغییر ترکیب درصد خوراک ورودی و تغییر زمان اقامت واکنشگرها داخل راکتور که اغتشاشات اثرگذار در فرایند هستند، بررسی گردید.

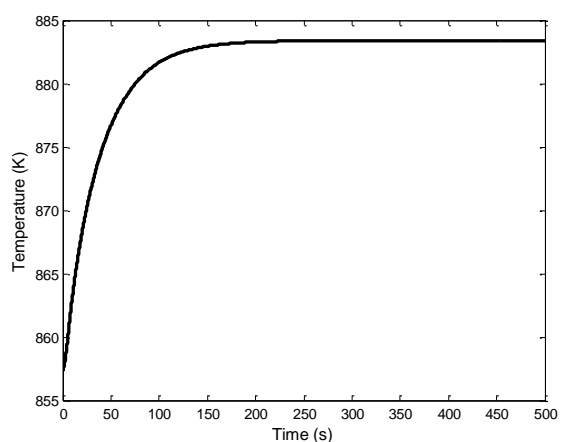
در شکل (۵) تأثیر افزایش دمای خوراک به اندازه ۲۵ درجه سلسیوس و به صورت پله‌ای از حالت پایا، روی دمای راکتور مشاهده می‌شود. با افزایش دمای خوراک، به علت افزایش سرعت واکنش‌های مصرف متان که گرمازا هستند و همچنین افزایش آنتالپی خوراک ورودی به راکتور، دمای راکتور نیز افزایش می‌یابد و بعد از گذشت ۲۵۰ ثانیه به حالت پایای جدید می‌رسد. در شکل (۶) پاسخ حلقه باز



شکل ۹: پاسخ حلقه باز تغییرات دمای راکتور نسبت به تغییر ترکیب درصد خوراک از ۹۵ درصد به ۹۰ درصد متان



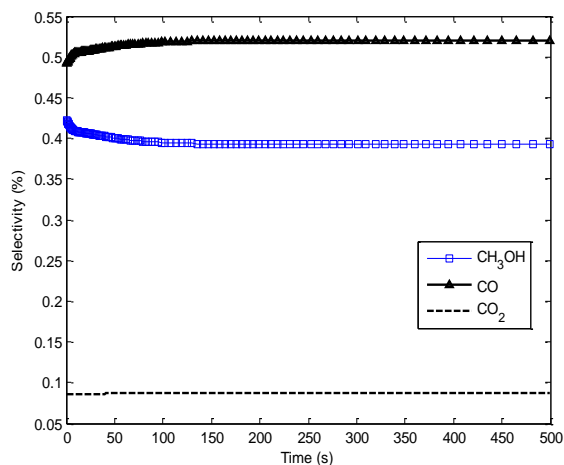
شکل ۱۰: پاسخ حلقه باز انتخاب‌پذیری محصولات واکنش نسبت به تغییر ترکیب درصد خوراک از ۹۵ درصد به ۹۰ درصد متان



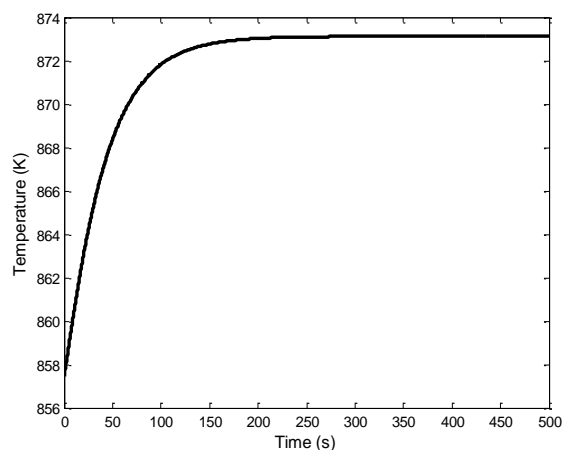
شکل ۱۱: پاسخ حلقه باز توزیع دمای راکتور به کاهش ۲ ثانیه زمان اقامت در راکتور

با افزایش دمای مقاومت الکتریکی دمای پوسته راکتور زیاد شده و به دنبال آن دمای بستر کاتالیستی هم افزایش می‌یابد. روند تغییرات، شبیه حالت افزایش در دمای خوراک است و با نتایج موجود در منابع [۵ و ۲۲] مطابقت دارد.

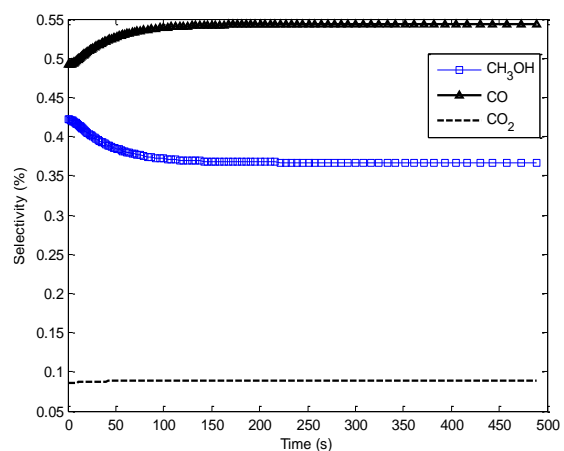
تغییر پله‌ای در دمای گرمکن الکتریکی نشان داده شده است.



شکل ۶: پاسخ حلقه باز انتخاب‌پذیری محصولات واکنش نسبت به تغییر پله‌ای ۲۵+ درجه سلسیوس در دمای خوراک ورودی



شکل ۷: پاسخ حلقه باز خروجی راکتور نسبت به تغییر پله‌ای ۲۰+ درجه سلسیوس در دمای گرمکن



شکل ۸: پاسخ حلقه باز انتخاب‌پذیری محصولات واکنش نسبت به تغییر پله‌ای ۲۰+ درجه سلسیوس در دمای گرمکن الکتریکی

اعمال تغییرات در تولید متانول زودتر از مصرف متانول اثر می‌گذارد.

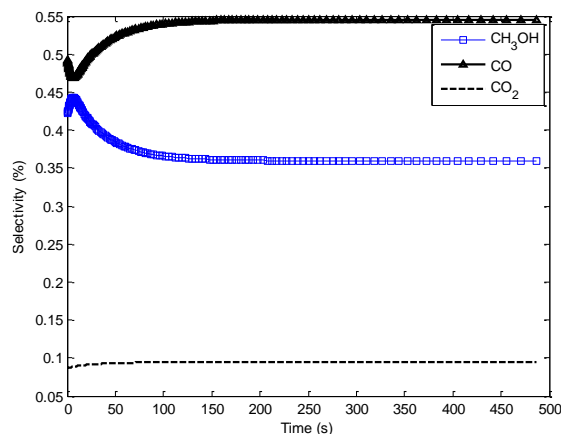
در شکل‌های (۱۱) و (۱۲) تأثیر کاهش زمان اقامت مواد از ۹ ثانیه به ۷ ثانیه (افزایش دبی خوراک) بر عملکرد راکتور گزارش شده است.

با توجه به نتایج شبیه‌سازی حالت پایا (شکل‌های (۳) و (۴)) و همچنین نتایج تجربی [۵ و ۲۲] با کاهش زمان اقامت در دمای ثابت، درصد تبدیل متان کاهش و انتخاب پذیری متانول افزایش می‌یابد. ولی شکل‌های (۱۱) و (۱۲) نتایج متفاوتی را نشان می‌دهند. دلیل تفاوت این است که با توجه به این‌که در این مطالعه سعی شده است که شرایط واقعی سیستم راکتور شبیه‌سازی شود، بنابراین دمای راکتور متغیر و تأثیرپذیر از اغتشاشات در شرایط خوراک خواهد بود. عملکرد راکتور در این حالت را این‌گونه می‌توان توجیه کرد که با کاهش زمان اقامت، مواد داخل راکتور زمان کمتری برای انجام واکنش خواهند داشت و در نتیجه گرمای آزاد و مصرف شده در واکنش‌ها هم تحت تأثیر این پدیده قرار خواهند گرفت. براین‌د این تغییرات بعد از پایا شدن سیستم به صورت افزایش دمای راکتور و کاهش انتخاب‌پذیری متانول خواهد بود. دلیل تغییرات متفاوت انتخاب‌پذیری متانول در زمان شروع اغتشاش تا حدود ۱۰ ثانیه اول و بعد از آن (شکل (۱۲))، به پاسخ دینامیکی راکتور نسبت به این تغییرات مربوط می‌شود و می‌تواند ناشی از رفتار هیدرودینامیکی و سینتیکی بستر سیال در زمان‌های مختلف بعد از اعمال تغییرات باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق فرایند اکسیداسیون کاتالیستی مستقیم جزئی متان به متانول در یک راکتور بستر سیال در شرایط پایا و ناپایا مدلسازی و شبیه‌سازی شد. برای مدل‌سازی راکتور از تئوری دوفازی سیالیت استفاده شد و برای سیستم واکنشی هم از مکانیسم چلاپا و ویسوانات [۱۳] استفاده شد. روند تغییرات دمای راکتور و انتخاب‌پذیری محصولات در راکتور بستر سیال مشابه نمونه بستر ثابت آن است، با این تفاوت که بازده تولید متانول در راکتور بستر سیال تا حدود ۲۰ درصد افزایش یافته است. نتایج شبیه‌سازی ناپایا نشان داد که با افزایش دمای راکتور و کاهش زمان اقامت، درصد تبدیل متان زیاد ولی انتخاب‌پذیری متانول کم می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهند که دمای سیال خنک

تفاوتی که این حالت با حالت اغتشاش در دمای خوراک دارد این است که شیب تغییرات در این حالت زیاد است و مانند حالت قبل بعد از زمان مشخص دوباره به حالت پایا مشخص می‌رسد. تمام استدلال‌هایی که در بخش قبل برای عملکرد راکتور ارائه شد، در این بخش نیز می‌تواند به کار برده شود. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که دمای گرمکن الکتریکی تأثیر زیادی نسبت به دمای خوراک در عملکرد راکتور دارد.



شکل ۱۲: پاسخ حلقه باز انتخاب‌پذیری محصولات واکنش نسبت به کاهش ۲ ثانیه زمان اقامت در راکتور

ترکیب درصد خوراک نیز از پارامترهای مهم در عملکرد راکتور است. برای بررسی اثرات آن، ترکیب خوراک از ۹۵ درصد متان و ۵ درصد اکسیژن به ۹۰ درصد متان و ۱۰ درصد اکسیژن و به صورت پله‌ای تغییر داده شد. شکل‌های (۹) و (۱۰) نتایج این تغییر روی دمای راکتور و انتخاب‌پذیری محصولات را نشان می‌دهند. انتخاب‌پذیری متانول در لحظات اولیه از یک مقدار مینیمم (در زمان تقریبی ۱۰ ثانیه) عبور کرده و سپس افزایش می‌یابد. دلیل رفتار راکتور را به این صورت می‌توان توضیح داد که با کاهش ترکیب درصد متان در خوراک چون سینتیک واکنش‌های اول و دوم بر اساس غلظت متان وارد مدل شده است، در نتیجه سرعت این واکنش‌ها که گرمازا هستند، پایین می‌آید و باعث کاهش دمای راکتور می‌شود. همچنین به دنبال کاهش تولید متانول، سرعت مصرف آن نیز پایین می‌آید و براین‌د این تغییرات کاهش دمای راکتور و افزایش انتخاب‌پذیری متانول است. با توجه به شکل (۱۰)، بعد از اعمال تغییرات، گزینش‌پذیری متانول تا ۱۰ ثانیه کم و سپس زیاد می‌شود و این به دلیل رفتار دینامیکی سیستم است. به این صورت که چون واکنش مصرف متانول واکنش ثانویه است،

قطر کاتالیست (m)	d_p	کننده و زمان اقامت داخل راکتور بیشترین تأثیر را بر روی درصد تبدیل متان و انتخاب‌پذیری محصولات دارند.
شتاب گرانش (m/s^2)	G	طراحی کنترل‌کننده مناسب برای حذف اغتشاشات و نگهداری شرایط فرایند در مقادیر بهینه می‌تواند موضوعی برای تحقیقات بعدی در این زمینه باشد.
ارتفاع بستر در حداقل سیالیت (m)	H_{mf}	
ضریب هدایت حرارتی گاز (W/m.K)	K_g	
دبی مولی جزء Z در فاز حباب (mol/s)	N_{jb}	
دبی مولی جزء Z در فاز متراکم (mol/s)	N_{jd}	
دبی حجمی گاز در فاز حباب (m^3/s)	Q_b	
دبی حجمی گاز در فاز متراکم (m^3/s)	Q_d	
انتخاب‌پذیری متانول (/)	$S_{methanol}$	
حجم کاتالیست کروی شکل (m^3)	V_p	
درصد تبدیل متان (/)	$X_{methane}$	
طول راکتور (m)	Z	
حرارت واکنش i (J/mol)	ΔH_i	
ویسکوزیته (Pa.s)	μ	
چگالی گاز (kg/m^3)	ρ_g	
چگالی کاتالیست (kg/m^3)	ρ_p	
ضریب کرویت	ψ	

۵- علائم و نشانه‌ها

علامت اختصاری	پارامتر
A	سطح مقطع راکتور، m^2
A_b	سطح مقطع فاز حباب، m^2
A_p	مساحت واقعی ذره کاتالیست، m^2
A_r	سطح جانبی راکتور m^2
A_s	مساحت کره فرضی هم حجم با ذره کاتالیست، m^2
C_p	ظرفیت گرمایی ویژه، J/kg.K
D	قطر راکتور (m)
D_{jm}	ضریب نفوذ جزء Z در مخلوط گازی (m^2/s)

۶- مراجع

- [1] م. قدس، ل. وفاجو، م. کاظمینی، "بهینه‌سازی مدل ریاضی تولید مستقیم متانول در یک بستر سیال کاتالیستی"، یازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، ۷ تا ۹ آذر، ۱۳۸۵.
- [2] Qijian Zhang, Dehua He¹, Qiming Zhu¹, "Recent Progress in Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol", Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 12, 2003, pp. 81-89.
- [3] N.R. Foster, "Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol-A Review", Applied Catalysis, vol. 19, No. 1, 1985, pp. 1-11.
- [4] D. Johnson, "Global Methanol Market Review", Chemical Market Research, 2012, pp. 5-6.
- [5] M. Sohrabi, L. Vafajoo, "Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Catalytic Packed Bed Reactor: Kinetic Modeling and Experimental Study", World Applied Sciences Journal, Vol. 6, No. 3, 2009, pp. 339-346.
- [6] M.O. Adebajo, R.L. Frost, "Recent advances in catalytic-biocatalytic conversion of greenhouse methane and carbon dioxide to methanol and other oxygenates", Greenhouse Gases: Capturing, Utilization and Reduction. In Tech, 2012, pp. 31-56
- [7] V. Arutyunov, "Low-scale direct methane to methanol-modern status and future prospects", Catalysis Today, Vol. 215, 2013, pp. 243-250
- [8] M. Haghghi, "Catalytic Partial Oxidation of Methane for Direct Conversion of Natural Gas to Methanol", Ph.D. Thesis, Curtin University of Technology, 2007.
- [9] Q. Zhang, D. He, J. Li, B. Xu, Y. Liang, Q. Zhu, "Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane", Applied Catalysis, Vol. 224, No. 1-2, 2002, pp.201-207.
- [10] T. Takemoto, K. Tabat, Y. Teng, Sh. Yao, A. Nakayama, E. Suzuki, "Optimization of C1-oxygenates for the selective oxidation of methane in a gas phase reaction of CH₄-O₂-NO at atmospheric pressure", Energy and Fuels, Vol. 15, No. 1, 2001, pp. 44-51.
- [11] Y. Teng, K. Tabata, Y. Yamaguchi, T. Takemoto, E. Suzuki, "effects of lowering reaction temperature in the

- direct selective oxidation of CH₄-O₂-NO₂-CH₂O", *Catalysis Today*, Vol. 71, 2001, pp. 37-45.
- [12] A.S. Chellappa, S. Fuangfoo, D.S. Viswanath, "Homogeneous oxidation of methane to methanol: effect of CO₂, N₂ and H₂ at high oxygen conversions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 36, No. 5, 1997, pp. 1401-1409.
- [13] A.S. Chellappa, D.S. Viswanath, "Partial oxidation of methane using ferric molybdate catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, No. 6, 1995, pp. 1933-1940.
- [14] L. Vafajoo, M. Sohrabi, and M. Fattahi, "Direct Conversion of Methane to Methanol Over V₂O₅/SiO₂ Catalyst in a Fixed-Bed Reactor Utilizing a CFD Model", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 49, 2011.
- [15] C.G. Dallos, V. Kafarov, R.M. Filho, "A two dimensional steady-state model of the gas-solid-solid reactor: Example of the partial oxidation of methane to methanol" *Chemical Engineering Journal*, Vol. 134, No. 1-3, 2007, pp. 209-217.
- [16] D. Kunii, O. Levenspiel, "Fluidization Engineering", Wiley: New York, 1977, pp. 137-165.
- [17] A. Abdelhamid, A. Emaddine, "Dynamic Modeling and Control of a Fluidized Bed Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene", *King Saud University, King Saud University*, Vol. 10, No. 2, 1998, pp. 141-162.
- [18] K.M. Wagialla, S.S.E.H. Elnashaie, "Fluidized-Bed Reactor for Methanol Synthesis. A Theoretical Investigation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 10, 1991, pp. 2298-2308.
- [19] J.R. Grace, "Modelling and simulation of two-phase fluidized bed reactors". *Chemical Reaction Design Technology*", Vol. 110, 1986, pp. 245-289.
- [20] S. Mori, C.Y. Wen, "Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds", *AIChE Journal*, Vol. 21, No. 1, 1975, pp. 109-115.
- [21] S.P. Sit, J.R. Grace, "Interphase mass transfer in aggregative fluidized bed", *Chemical Engineering Science*, Vol. 33, No. 8, 1978, pp. 1115-1122.
- [22] J.W. Chun, G.A. Rayford, "Catalytic oxidations of methane to methanol", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 32, No. 2, 1993, pp. 259-263.