

بررسی کنترل دما در افزایش مقیاس راکتور واکنش جفت شدن اکسایشی متان

نکیسا یعقوبی*

پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۹۲/۱۰/۱۴ پذیرش: ۹۳/۹/۱۲

چکیده

هدف این تحقیق بررسی راه‌های کنترل دمای راکتور نیمه صنعتی واکنش OCM می باشد. در این راستا یک ایده جدید برای فرایند OCM پیشنهاد شده است که در آن جریان (split flow mode) می شود و خوراک واکنش OCM - شامل هوا و متان - قبل از ورود به راکتور تا دمای واکنش گرم و در این طرح راکتور باید تبادل حرارت با محیط در اثر کنوکسیون و تشعشع داشته باشد. روش عبور گاز از میان بستر ذرات جامد، برای گرم کردن خوراک تا دمای بهینه پیشنهاد شده است. راکتور OCM به‌گونه‌ای طراحی شده که قابلیت خوبی برای انتقال حرارت را داشته باشد و به‌صورت ایزوترم در سرویس باقی بماند. در راکتور واحد نیمه صنعتی گاز طبیعی در مجاورت هوا تبدیل به اتان و اتیلن می شود که در این راستا راکتور بستر ثابت کاتالیستی OCM از یک لوله با قطر اسمی یک اینچ و به‌طول یک متر و بیست سانتی‌متر تشکیل خواهد شد. طراحی راکتور براساس حرارت آزاد شده ۳۴-۴۳ کیلو کالری به ازای هر مول متان در خوراک انجام شده است.

کلمات کلیدی: جفت شدن اکسایشی متان، راکتور بستر ثابت، کاتالیست پروسکایت، افزایش مقیاس

مقدمه

جفت شدن اکسایشی متان^۱، OCM، اولین بار توسط کلر و بهاسین در سال ۱۹۸۲ مطرح گردید [۱]. آنان از یک دسته اکسیدهای فلزی به‌عنوان کاتالیست در یک فرایند سیکلی استفاده نمودند، بدین صورت که متان و هوا به‌صورت جداگانه به داخل بستر کاتالیست تزریق شده و سپس جریان قطع و به‌وسیله گاز نیتروژن، اکسیژن اضافی موجود در بستر کاتالیست تخلیه می‌گردید. در این روش متان با کاتالیست واکنش می دهد تا جایی که تمام اکسیژن‌های سطح کاتالیست مصرف شده و واکنش متوقف شود. تحقیقات زیادی برای تبدیل مستقیم متان به اتیلن، متانول و فرمالدئید انجام گرفته است [۲-۴]. تبدیل متان به اتیلن هم

* N.Yaghobi@ippi.ac.ir

¹Oxidative Coupling of Methane



روی واکنش‌های فاز گازی (غیرکاتالیستی و اغلب در فشار بالا) و هم روی واکنش‌های کاتالیستی در سطح جامد، مورد مطالعه قرار گرفته است. بیش‌ترین تحقیقات، روی تبدیل مستقیم متان توسط واکنش جفت شدن اکسایشی که شامل تبدیل کاتالیستی متان و اکسیژن به اتان و آب، انجام شده که باید در مرحله بعد به اتیلن تبدیل شود. در این واکنش‌ها مقادیری از محصولات ناخواسته نظیر CO و CO₂ تشکیل می‌شوند. OCM یک فرایند کاتالیستی است و در حضور کاتالیست‌های مختلف از قبیل: اکسیدها، کلریدها و اکسی کلریدها انجام می‌گیرد [۹-۵]. پایداری زیاد متان و شرایط نامساعد از نظر ترمودینامیکی مشکلاتی در مسیر فعال سازی متان به وجود می‌آورد. از آنجایی که دهیدروژناسیون مستقیم متان به اتیلن یا اتان از لحاظ ترمودینامیکی بسیار مشکل است ($\Delta G > 0$) استفاده از تقویت‌کننده هیدروژن مثل O₂ و N₂O می‌تواند انتقال مذکور را از نظر ترمودینامیکی آسان‌تر سازند [۲]. در واقع حضور یک اکسیدکننده برای انجام واکنش ضروری است [۳].

به‌طور کلی تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن‌های سنگین‌تر به دو روش انجام می‌گیرد: پیرولیز متان و تبدیل اکسیداسیونی متان با استفاده از کاتالیست [۱]. جفت شدن اکسایشی متان، جزء اصلی گاز طبیعی، به‌عنوان یک راه ممکن برای تولید اتیلن، توجه جهان را به خود معطوف کرده است و پتانسیل بالائی برای تولید اتیلن در مقایسه با تکنولوژی‌های موجود، از خود نشان می‌دهد. واکنش ضرورتاً در فشار اتمسفر و درجه حرارت ۹۷۳-۱۳۷۳ K و نسبت خوراک متان به اکسیژن ۱۰-۲ انجام می‌پذیرد. برای عملیات صنعتی، میزان تبدیل متان در هر عبور ۳۰-۲۰٪ در گزینش‌پذیری محصولات C₂، کسر تبدیل شده متان به اتیلن و اتان، ۸۰-۷۰٪ قابل قبول در نظر گرفته شده است. برای فرایند OCM انواع مختلف راکتور پیشنهاد شده است [۱۰]. برای واکنش‌های شدیداً گرم‌زا، اغلب راکتورهای بستر سیال برای مصارف صنعتی در نظر گرفته می‌شوند. اما افزایش مقیاس چنین راکتورهائی کار ساده ای نمی‌باشد، به ویژه اگر یک پروسه جدید مثل OCM مورد طراحی قرار گرفته باشد. به همین جهت برای چنین فرایندهائی طراحی راکتور بستر ثابت، بیش‌تر توسعه داده شده است [۱۱].

نتایج تحقیقات پیشین OCM [۱۲-۱۵]، نشان داده است که در افزایش مقیاس فرایند یکی از پارامترهای حساس مسئله کنترل دما می‌باشد. واکنش OCM در دمای بالا انجام می‌شود و در عین حال واکنش گرم‌زا می‌باشد و در این شرایط امکان واکنش‌های جانبی که از بازده محصولات مطلوب می‌کاهد وجود دارد؛ لذا با کنترل درجه حرارت و کاهش زمان اقامت خوراک در راکتور می‌توان احتمال واکنش‌های جانبی از جمله تشکیل دوده را کاهش داد. نتایج آزمایشات انجام شده در تحقیقات پیشین، درخصوص افزایش مقیاس تا Bench Scale نشان داده که در دماهای بالاتر از ۸۰۰ °C واکنش تجزیه و پیرولیز انجام می‌شود. همچنین در راکتور Bench Scale که حرارت دهی و انتقال حرارت از راکتور هر دو در یک سیستم انجام می‌گرفت امکان کنترل دقیق دما در مقادیر کاتالیست ۳۰ گرم و بالاتر بسیار دشوار می‌بود [۱۶ و ۱۷].

واضح است که یک طرح دقیق و با احتیاط از افزایش مقیاس که قادر باشد درجه حرارت را کنترل کند، مورد نیاز می‌باشد. افزایش مقیاس با جزئیات طراحی راکتور و ترمودینامیک، به فهم ارتباطات پیچیده بین جریان راکتور و واکنش کمک خواهد کرد و همچنین برای ساخت راکتور واحد پیش‌تاز مورد استفاده قرار

خواهد گرفت. با توجه به این که تحقیقات پیشین عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی و Bench بوده است، لذا در این تحقیق دستیابی به مبانی طراحی راکتور صنعتی مد نظر قرار گرفته و در این راستا طرح پیش گرم کردن خوراک جهت کنترل درجه حرارت در راکتور کاتالیستی پیشنهاد شده و راکتور نیمه صنعتی طراحی گردیده است. برای دستیابی به مبانی طراحی راکتور، ابتدا فعل و انفعالات به لحاظ ترمودینامیکی مورد ارزیابی قرار گرفتند و سپس با محاسبه میزان حرارت تولید شده، راکتور نیمه صنعتی طراحی و حجم بستر کاتالیستی محاسبه گردیده و فرضیات و مبانی طراحی ارائه گردیده است.

کنترل دما در واکنش OCM

با توجه به دمای بالای واکنش OCM که در حدود 800°C است، بحث کنترل دما یکی از اساسی ترین چالش‌های فراروی مهندسی واکنش می باشد. در مقیاس آزمایشگاهی کنترل دمای واکنش چندان مشکل نیست زیرا که راکتور حاوی مقدار بسیار کم کاتالیست، درون یک کوره که دارای سیستم کنترلی می باشد قرار می گیرد و به راحتی می توان دما را در حد مطلوب کنترل کرد ولی در مقیاس Bench و در بحث افزایش مقیاس یکی از اساسی ترین مشکلات، کنترل دمای واکنش می باشد. کنترل دما از این لحاظ حائز اهمیت است که هر کاتالیستی در یک دمای خاص بالاترین بازده را دارد، به عبارتی دارای یک دمای بهینه است، لذا برای حصول بالاترین میزان بازده کاتالیست بایستی دمای واکنش تا حد امکان در دمای بهینه قرار داشته باشد.

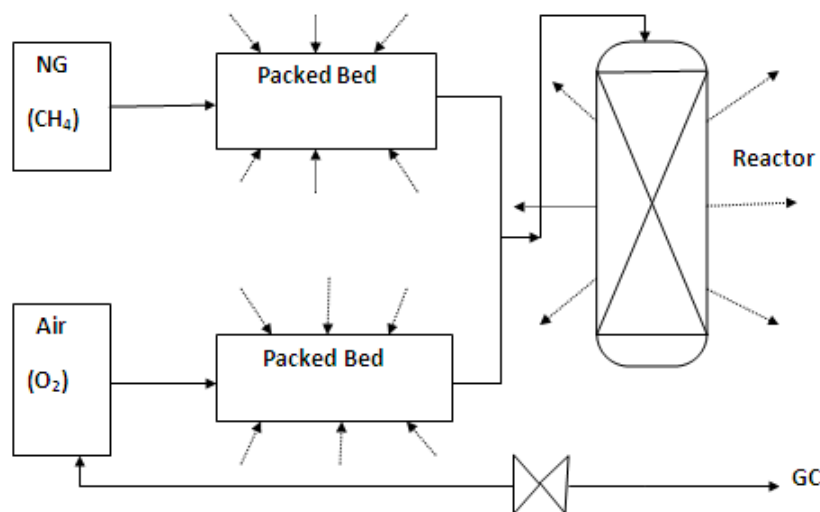
راهکارهای مختلفی برای کنترل دما می تواند مد نظر قرار گیرد. یکی از متداول ترین روش‌های ممکن استفاده از مبدل‌های پوسته و لوله^۱ و آب اشباع می باشد که می تواند دمای راکتور را در یک دمای خاص ثابت نگه دارد ولی به دلیل دمای بسیار بالای واکنش OCM و با توجه به فشار بخار آب در چنین دمایی عملاً استفاده از چنین مبدل‌هایی غیر ممکن می باشد.

یکی دیگر از روش‌های کنترل دما در واکنش‌های گازی، استفاده از گاز بی اثر و تزریق آن به محیط واکنش می باشد. بدین ترتیب مقداری از انرژی اضافی صرف رسیدن گاز بی اثر به دمای واکنش می شود و دمای راکتور پایین می آید. از آن جا که در واکنش OCM علاوه بر دمای بهینه، نسبت متان به اکسیژن نیز مقدار بهینه دارد و فشار جزئی واکنشگرها ممکن است افت زیاد بازده را به دنبال داشته باشد. البته با یک سیستم کنترل خوب می توان این افت را به کمترین مقدار ممکن رساند. به هر حال این روش می تواند در افزایش مقیاس واکنش مورد توجه قرار گیرد زیرا به نظر می رسد به لحاظ اقتصادی راه مناسبی باشد. استفاده از چنین راهکاری در مقیاس کوچک تر به دلیل نیاز به یک سیستم پیچیده کنترلی و ابزار لازم نمی تواند عملی گردد.

یک راهکار مناسب دیگر استفاده از راکتور آدیاباتیک می باشد [۹]. در چنین شرایطی راکتور به صورت شبه آدیاباتیک عمل می کند و لازم نیست واکنش و راکتور در دمای ثابتی قرار داشته باشد.

¹Shell & tube

در این تحقیق روش split flow mode برای کنترل دما پیشنهاد گردیده، شماتیک این طرح در شکل ۱ مشاهده می‌شود. این طرح به عنوان یک راهکار کنترل دما پیشنهاد گردیده است. بدین ترتیب که ابتدا برای شروع واکنش گازهای واکنش دهنده (متان و اکسیژن) با عبور از میان بستر ذرات جامد^۱ تا دمای واکنش پیش گرم شود. سپس این گازهای داغ وارد بستر کاتالیستی گردد و واکنش انجام گیرد. واکنش OCM گرمازا است از طرفی می‌باید دمای راکتور می‌بایست در مقدار بهینه آن ثابت باقی بماند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌کنید گرمای حاصل از واکنش با کمک رسانش و تابش از راکتور به محیط منتقل می‌شود. بدین ترتیب قسمت‌های حرارت دهی و خنک کردن^۲ از هم تفکیک می‌گردد و می‌توان دما را کنترل کرد. در این تحقیق قسمت خارجی راکتور در مجاورت هوای محیط قرار می‌گیرد تا با تبادل حرارت در اثر کنوکسیون و تشعشع، گرمای تولیدی در اثر واکنش از راکتور خارج شود. در جریان خروجی راکتور یک کنترل کننده دما قرار می‌گیرد که به مجرد افزایش دما در جریان خروجی به شیر کنترل مستقر در جریان گاز طبیعی ورودی فرمان انسداد می‌دهد و بدین ترتیب جریان گاز طبیعی به راکتور متوقف می‌شود. در این شرایط با عبور جریان هوا از داخل راکتور و عدم واکنش‌های احتراقی، دمای راکتور به تدریج کاهش می‌یابد.



شکل ۱. شماتیک طرح پیشنهادی برای کنترل دما

روش پیش گرم کردن^۳

رساندن دمای گازهای واکنش دهنده به دمای واکنش کار ساده‌ای نیست؛ زیرا که دمای واکنش بالاست. در صنعت عملاً از مشعل استفاده می‌شود تا جریان گازی که از داخل لوله‌ها می‌گذرد را داغ کند و یا از

^۱Packed bed

^۲Heating and cooling

^۳Preheating

گازهای خروجی از سوزاننده (برای بهره‌وری بیش‌تر انرژی) استفاده می‌شود؛ مانند آن‌چه که در تولید گاز سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مقیاس‌های کوچک‌تر امکان استفاده از مشعل وجود ندارد و کوره الکتریکی آزمایشگاهی مناسب‌ترین وسیله برای ایجاد حرارت بالاست [۱۸].

در مواردی که انتقال حرارت در گازها مطرح می‌شود مبدل‌های فشرده^۱ مورد توجه قرار می‌گیرند. محدودیت افت فشار و رسانندگی کم گازها (نسبت به مایعات) باعث کم بودن آهنگ انتقال گرما در واحد سطح می‌شود و لذا سطح بزرگ مشخصه نمونه مبادله‌کننده‌های گرمای گازی است. سطوح مورد نیاز مبادله‌کننده‌های گازی ممکن است ده برابر سطح چگالنده تبخیرکننده یا مبادله‌کننده‌های مایع به مایع باشد. سطوح انتقال گرما برای کاربردهای گازی که در آنها چگالی سطح زیاد است سطوح فشرده انتقال گرما نامیده می‌شوند، سطوحی که مشخصه اصلی شار گرمایی آن نسبت به افت فشار زیاد باشد سطح با کارایی زیاد نامیده می‌شود. باید توجه داشت که سطح فشرده به کارایی زیاد منجر می‌شود زیرا سطح فشرده دارای مجاری کوچکی است و ضریب انتقال گرمای h همیشه به صورت توان منفی قطر هیدرولیکی مجرا تغییر می‌کند بنابراین سطوح فشرده به واسطه طبیعتشان ضریب انتقال گرمای بالا دارند. علاوه بر تأثیر قطر هیدرولیکی اصلاح مشکل هندسی سطح که موجب بالا رفتن ضریب انتقال گرما می‌شود نیز می‌تواند در افزایش انتقال حرارت موثر باشد [۲۰-۱۸].

استفاده از سطوح ماتریسی از جمله متداول‌ترین روش‌های افزایش سطح انتقال حرارت مطرح می‌باشند که جریان گاز به عبور از چنین سطوحی انتقال حرارت انجام می‌دهد. از رایج‌ترین سطوح ماتریسی می‌توان به ماتریس‌های گلوله‌ای و یا سایر اشکال هندسی اشاره کرد که تحت عنوان بسترهای پر شده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بسترهای پر شده

در چنین مدل‌هایی جریان گاز از میان بستر ذرات جامد می‌گذرد و به واسطه ایجاد اغتشاش و افزایش سطح، انتقال حرارت به خوبی انجام می‌گیرد. در یک بستر پر شده سطح انتقال حرارت وسیعی در یک حجم کوچک جمع شده است و جریان نامنظمی که از فضای خالی بین ذرات می‌گذرد انتقال حرارت را در اثر اغتشاش مخلوط افزایش می‌دهد.

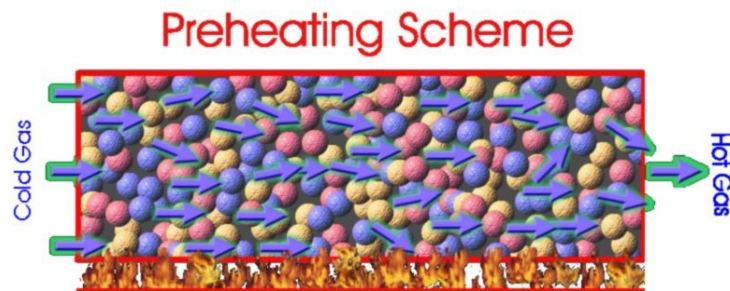
مطالعه انتقال حرارت در چنین بسترهایی به خاطر استفاده وسیعی که از راکتورهای بستر پر شده، به خصوص بسترهای کاتالیستی می‌شود حائز اهمیت فراوان می‌باشد زیرا مقادیر زیادی گرما در این گونه راکتورها جذب و یا دفع می‌شود.

به طور کلی انتقال حرارت را در مبدل‌هایی که حرارت از طریق جریان یافتن گاز درون یک بستر جامد صورت می‌گیرد می‌توان به پنج روش مختلف تقسیم بندی نمود [۱۸]:

۱- هدایت در جریان گاز به خاطر وجود گرادیان دما

¹Compact heat exchange

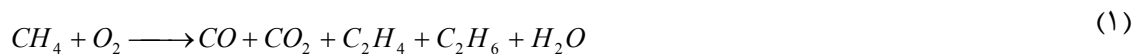
- ۲- هدایت درون ذرات جامد و از یک ذره به ذره دیگر از طریق فیلم جدا کننده
 - ۳- انتقال حرارت بین ذرات جامد و سیال اصلی
 - ۴- تغییر آنتالپی در اثر جریان یافتن سیال
 - ۵- در صورت وجود واکنش، حرارت ایجاد شده در اثر واکنش
- روش پیشنهادی ما در این تحقیق استفاده از بسترهای فشرده یا پر شده جهت پیش گرم کردن خوراک ورودی به راکتور OCM است که شماتیک آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



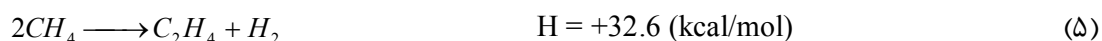
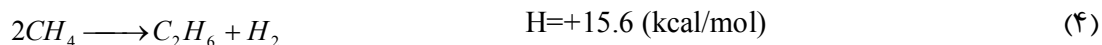
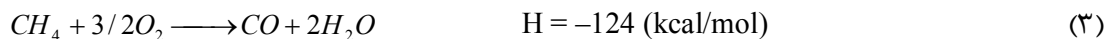
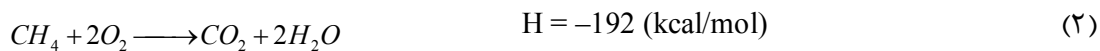
شکل ۲. شماتیک بستر پر شده جهت پیش گرم کردن خوراک OCM

بررسی ترمودینامیکی واکنش‌های OCM

اصولاً بررسی ترمودینامیکی دو نوع اطلاعات لازم در طراحی را ارائه می‌دهد، حرارت آزاد شده در واکنش و حداکثر پیشرفت فعل و انفعال. به‌طور کلی در فرآیند OCM، فعل و انفعالات زیر اتفاق می‌افتد [۲۱]:

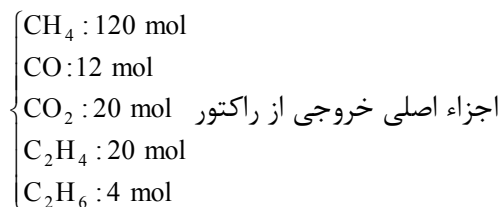
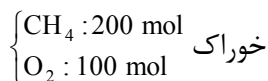


اجزاء فوق در تحقیقات پیشین [۲۲ و ۲۳]، توسط GC کاملاً شناسایی شده‌اند. واکنش (۱) متشکل از چندین واکنش است. اهم این واکنش‌ها و میزان تغییر آنتالپی آن‌ها در زیر ارائه شده است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود در واکنش‌های (۲) و (۳) اکسیداسیون متان اتفاق می‌افتد و این واکنش‌ها نوعاً گرمازا هستند. واکنش‌های (۴) و (۵) از دسته واکنش‌های هیدروژن‌گیری محسوب شده که این فعل و انفعالات عموماً گرماگیر هستند. بنابراین در فرآیند چهار واکنش جزئی اتفاق می‌افتد که دو تا گرمازا و دو تا

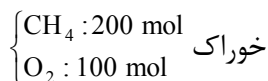
دیگر گرماگیر هستند. با امعان نظر به میزان تغییر آنتالپی واکنش‌ها، مشاهده می‌شود که در واکنش‌های گرمازا میزان گرمای آزاد شده به مراتب بیش‌تر از میزان گرمای جذب شده در واکنش‌های گرماگیر است. اکنون با استفاده از تغییرات آنتالپی واکنش‌های (۲) تا (۵) می‌بایست تغییر آنتالپی فعل و انفعال نهایی یعنی واکنش (۱) را مشخص نماییم و با توجه به آزمایشات تست راکتوری [۱۶ و ۲۴ و ۲۵] و موازنه اجزا ورودی و خروجی ضرایب استوکیومتری تعیین می‌شود. موازنه جرمی وابسته به میزان تبدیل متان است لذا برای ایجاد جامعیت بیش‌تر، در سه میزان تبدیل ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درصد، موازنه واکنش (۱) انجام شده است. عملاً نیز در اغلب آزمایشات میزان تبدیل در محدوده ۴۰-۵۰ درصد بوده است [۱۶ و ۱۷ و ۲۲ و ۲۳]. برای موازنه کامل واکنش (۱)، علاوه بر میزان تبدیل متان نیاز به گزینش پذیری اجزاء محصول یعنی CO_2 ، CO ، C_2H_4 و C_2H_6 به ترتیب در حدود ۱۵، ۵۰، ۲۵ و ۱۰ درصد در نظر گرفته شده‌اند. برای سه میزان تبدیل مختلف متان، موازنه واکنش (۱) مطابق زیر انجام شده است. در محاسبات ۲۰۰ مول متان به‌عنوان مینا اختیار شده و بر اساس آن میزان مول سایر اجزا محاسبه و تعیین شده است. حالت اول: میزان تبدیل متان معادل ۴۰ درصد است:

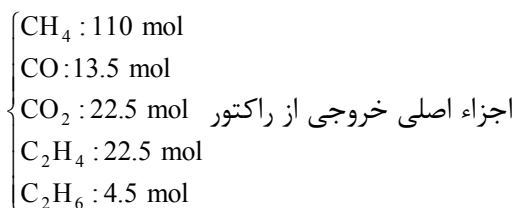


موازنه جرمی کامل واکنش (۱) با فرض ۴۰ درصد تبدیل متان عبارتست از:

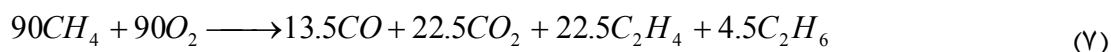


بنابراین به ازای هر مول متان ورودی به راکتور گرمایی معادل $34/2 \text{ kcal}$ در راکتور تولید می‌شود. حالت دوم: میزان تبدیل متان معادل ۴۵ درصد است:



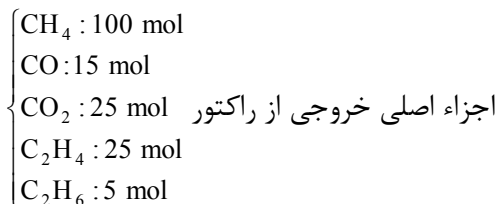
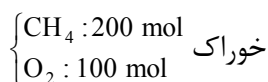


موازنه جرمی کامل واکنش (۱) با فرض ۴۵ درصد تبدیل متان عبارتست از:



بنابراین در حالتی که میزان تبدیل متان ۴۵ درصد است، به ازای هر مول متان ورودی به راکتور معادل ۳۸/۵ kcal انرژی حرارتی تولید می‌شود.

حالت سوم: میزان تبدیل متان معادل ۵۰ درصد است:



در حالتی که میزان تبدیل متان ۵۰ درصد است، به ازای هر مول متان ورودی به راکتور معادل ۴۲/۸ kcal انرژی حرارتی تولید می‌شود.

جدول ۱. میزان حرارت تولید شده در راکتور OCM

گرمای آزاد شده	میزان تبدیل متان		
	%۴۰	%۴۵	%۵۰
گرمای آزاد شده به ازای هر مول متان ورودی (Kcal/mol)	-۳۴/۲	-۳۸/۵	-۴۲/۸
گرمای آزاد شده در راکتور (J/s)	-۱۶۰۰	-۱۸۰۰	-۲۰۰۰
فلاکس حرارتی از راکتور (J/m ² .s)	-۱۳۸۶۵	-۱۵۶۰۰	-۱۷۳۳۰

انتخاب نوع راکتور کاتالیستی

با توجه به جدول ۱ ملاحظه می‌شود که وقتی میزان تبدیل از میزان ۴۰ درصد، ۵ درصد افزایش می‌یابد میزان گرمای واکنش حدود ۱۳ درصد افزایش می‌یابد. هنگامی که میزان تبدیل از ۴۰ درصد به ۵۰ درصد

افزایش می‌یابد مقدار گرمای آزاد شده حدود ۲۵ درصد افزایش می‌یابد. بنابراین در طراحی راکتور OCM باید حرارت آزاد شده در محدوده ۳۴-۴۳ کیلو کالری به ازای هر مول متان در خوراک را پیش بینی نمود. این میزان حرارت با فرض دمای ثابت در طول واکنش محاسبه شده است. اساس طراحی راکتور کاتالیستی OCM نیز دمای ثابت است.

با توجه به بهینه سازی فرآیند [۲۲ و ۲۳ و ۱۲ و ۱۳] بهترین درجه حرارت برای فرآیند OCM با کاتالیست‌های پروسکایت، دمای ۷۷۵ درجه سانتی‌گراد است. بنابراین در طراحی راکتور OCM، دما ثابت و در تمام نقاط بستر باید ۷۷۵ درجه سانتی‌گراد باشد. لذا می‌بایست گرمای واکنش به طریقی از بستر کاتالیست جدا شود تا موجب افزایش درجه حرارت بستر نشود. با این موضوع، لازم است راکتور به صورت ایزوترمال باید در سرویس باشد، لذا مقدار گرما بر حسب خوراک ورودی متان نیز محاسبه شده است. طبیعتاً هر چقدر نسبت مولی خوراک بیش‌تر باشد میزان حرارت تولیدی نیز به همان نسبت بیش‌تر خواهد شد. اما اکنون باید بررسی شود که طراحی راکتور کاتالیستی ایزوترم با دمای ۷۷۵ درجه سانتی‌گراد چگونه است.

در صنایع شیمیایی، طرح‌های متنوع و متفاوتی برای راکتورهای کاتالیستی مطرح است. بسته به طبیعت واکنش‌ها و میزان انتقال حرارت آن‌ها، شرایط طراحی محدودتر و اجباری می‌شود، اما همواره در انتخاب و طراحی راکتور کاتالیستی، ابتدا راکتور کاتالیستی با بستر ثابت انتخاب می‌شود. زیرا ساده‌ترین راکتور کاتالیستی به لحاظ طراحی و عملیاتی، راکتورهای کاتالیستی با بستر ثابت هستند. این نوع راکتورها، به‌ویژه در شرایطی که کاتالیست دارای مقاومت مکانیکی کمی است، بیش‌تر حائز اهمیت هستند. سایر طراحی‌ها از جمله بستر سیالی کاتالیست در شرایطی که در استفاده از راکتورهای بستر ثابت با محدودیت انتقال جرم و حرارت مواجه هستیم، انتخاب می‌شوند.

در تمام آزمایشات افزایش مقیاس، مدل بستر ثابت کاتالیستی برای راکتور اختیار شده بود [۱۷-۱۲]. بنابراین با توجه به سادگی این گونه راکتورها و این‌که معمولاً مبنای بیشتر تحقیقات OCM نیز راکتورهای کاتالیستی با بستر ثابت بوده‌اند، در این مرحله نیز راکتور کاتالیستی با بستر ثابت برای واحد نیمه صنعتی پیشنهاد می‌شود. نکته قابل توجه این‌که برای استفاده از مدل راکتور بستر سیال کاتالیست، مقاومت مکانیکی کاتالیست OCM شرط لازم است که معمولاً برخی کاتالیست‌ها از جمله پروسکایت‌ها فاقد مقاومت مکانیکی در مقابل سایش هستند.

در صنایع شیمیایی، هنگامی که قرار است از راکتورهای کاتالیستی با بستر ثابت به صورت ایزوترم استفاده نمایند معمولاً راکتور را به صورت یک مبدل پوسته و لوله طراحی می‌نمایند به طوری که در داخل لوله‌ها کاتالیست توزیع می‌شود و در قسمت پوسته سیالی مثل آب بدون املاح وارد می‌شود. در اثر واکنش‌های گرمازا، حرارت از لوله‌های مملو از کاتالیست به سیال داخل پوسته (آب) انتقال یافته و در نتیجه این تبادل حرارت آب تبخیر شده و بخار تولید می‌شود. چون بخار و مایع آب در قسمت پوسته در تعادل با همدیگر هستند پس درجه حرارت پوسته و بدنه لوله‌های کاتالیست همواره ثابت و برابر دمای نقطه جوش آب در پوسته است. پر واضح است که هر چقدر فشار تعادل بخار - مایع افزایش داده شود آب در دمای بالاتری به جوش می‌آید و راکتور را می‌توان در دماهای بالاتری به صورت ایزوترمال در سرویس نگه داشت.



حداکثر درجه حرارتی که آب و بخار می‌توانند در تعادل با هم بوده و فاز مایع و بخار به صورت مجزا وجود داشته باشند دمای ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۱۸ bar است. در دماهای بالاتر از ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد اساساً تعادل فازی وجود ندارد و آب و بخار به صورت سیال فوق بحرانی هستند طبیعی است که در این شرایط امکان بهره‌گیری از گرمای نهان تبخیر برای جذب حرارت واکنش‌های گرمازا میسر نیست. بنابراین در فرایند OCM با دمای ایزوترم ۷۷۵ درجه سانتی‌گراد برای کنترل درجه حرارت راکتور اساساً نمی‌توان از راکتورهای پوسته و لوله که در صنایع شیمیایی بسیار رواج دارد، استفاده نمود. این راکتورها در فرآیندهایی که دمای ایزوترم حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و کم‌تر از آن است قابل کاربرد است. به‌عنوان مثال فرآیند فیشر-تروپش و تکنولوژی شرکت Shell و در فرایند تهیه اکسید اتیلن با کاتالیست های نقره به دلیل این که دمای فرآیند کم‌تر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است از راکتورهای پوسته و لوله استفاده می‌شود. با توضیحات فوق مشخص شد که امکان استفاده از راکتورهای پوسته و لوله و استفاده از آب در قسمت پوسته وجود ندارد. استفاده از سایر سیالات که به واسطه گرمای نهان تبخیر آن‌ها، شرایط ایزوترم در راکتور را فراهم کنند، مردود است.

در یک راکتور کاتالیست‌ها با بستر ثابت، هر چقدر قطر بستر بیش تر باشد، انتقال حرارت از داخل بستر به راکتور و متعاقباً جذب آن توسط یک خنک کننده در پیرامون بدنه راکتور دشوارتر است. پس آن چه که به لحاظ طراحی حائز اهمیت است قطر بستر کاتالیست است. عملاً در شرایطی که واکنش‌ها شدیداً گرمازا هستند باید از بسترهای کاتالیستی با قطر کم استفاده نمود تا گرادیان دما در جهت شعاعی در بستر به حداقل برسد.

طراحی راکتور و تعیین حجم بستر کاتالیست

راکتور کاتالیستی واحد نیمه صنعتی به صورت یک لوله کاتالیستی پیشنهاد می‌شود. قطر لوله کاتالیست را می‌توان ۱/۵-۱ اینچ انتخاب نمود؛ این قطر نباید خیلی زیاد شود تا گرادیان درجه حرارت در جهت شعاعی در بستر به وجود آید. با احتساب شرایط راکتورهای انتگرالی طول بستر کاتالیستی نیز حدود یک متر در نظر گرفته می‌شود. البته هر چقدر طول لوله بلندتر باشد به همان نسبت سرعت حجمی^۱ (GHSV) خوراک نیز افزایش می‌یابد. نتیجتاً راکتور کاتالیستی OCM از یک لوله با قطر اسمی یک اینچ و به طول یک متر و بیست سانتی‌متر تشکیل خواهد شد. البته از ۱۲۰ سانتی‌متر طول راکتور حدود ۱۱۰ سانتی‌متر از کاتالیست پر خواهد شد. در این راکتور حدود یک کیلوگرم کاتالیست را می‌توان تست نمود. محاسبه حجم بستر کاتالیست با فرض استفاده از کاتالیست تیتانیت پروسکایت انجام شده است [۱۶]. با توجه به محاسبات مربوط به تعیین حجم بستر کاتالیست و با امعان نظر به این موضوع که سرعت فضایی مناسب در آزمایشات افزایش مقیاس [۱۶ و ۱۷] حدود $GHSV = 5000 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ به دست آمد. محاسبات حرارت تولیدی بر مبنای فرضیات جدول ۱ انجام شده و در جدول ۲ ارائه شده است.

¹Gas Hourly Space Velocity

برای این که دمای راکتور ثابت باقی بماند باید انرژی حرارتی مندرج در جدول ۱ از راکتور جذب شود. سطح تبادل حرارت نیز عامل بسیار مهمی در برآورد سرعت انتقال حرارت است. اگر از راکتوری با قطر اسمی یک اینچ استفاده شود محاسبات انتقال حرارت از سطح راکتور در سه حالت مختلف انجام شده و فلاکس حرارتی از بدنه راکتور به دست می آید. در جریان خروجی راکتور می بایست یک کنترل کننده دما قرار گیرد که به مجرد افزایش دما در جریان خروجی به شیر کنترل مستقر در جریان گاز طبیعی ورودی فرمان انسداد - دهد و بدین ترتیب جریان گاز طبیعی به راکتور متوقف شود. در این شرایط با عبور جریان هوا از داخل راکتور و عدم واکنش های احتراقی، دمای راکتور به تدریج کاهش می یابد.

جدول ۲. مبانی و فرضیات طراحی راکتور

۱ atm	فشار
۷۵۰ K	دما
$1/65 \text{ g mol}^{-1}$	دانشیته کاتالیست
5000 h^{-1}	GHSV
۲	CH ₄ /O ₂
۱ in	ID
۱۱۰ cm	ارتفاع بستر
$50/8 \text{ lit min}^{-1}$	دبی کل گاز ورودی
1154 cm^2	سطح کل خارجی راکتور

نتیجه گیری

چون واکنش های OCM گرمازا هستند با همان سرعتی که حرارت در بستر تولید می شود با همان سرعت نیز باید این حرارت به خارج از بستر (راکتور) انتقال داده شود. با این وجود برای ممانعت از افزایش دمای راکتور در جریان خروجی از راکتور می بایست سیستم حفاظت از راکتور و کاتالیست تعبیه شود، بدین صورت که اگر دمای خروجی تا ۷۹۰ درجه سانتی گراد افزایش یابد سیگنال الکتریکی به شیر خروجی در جریان گاز طبیعی دستور بستن داده و این شیر جریان گاز طبیعی را کاملاً قطع می کند تا بدین ترتیب واکنش متوقف شده و دمای راکتور سریعاً کاهش یابد.

به طور اجمالی دو مورد زیر جمع بندی و پیشنهاد می گردد:

- (۱) برای جذب فلاکس های حرارتی محاسبه شده باید تبادل حرارت راکتور با محیط در اثر کنوکسیون و تشعشع انجام شود و گرمای تولیدی در اثر واکنش از راکتور خارج شود لذا بدنه راکتور بدون عایق پیش بینی شده است.



(۲) به نظر می رسد بهترین گزینه برای پیش گرم کردن گازهای خوراک استفاده از بسترهای پرشده می باشد زیرا در عین سادگی انتقال حرارت را به میزان قابل توجهی افزایش می دهند.

منابع

1. Keller G.E. and Bhasin M.M., Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane, Journal of Catalyst, Vol 73, 1982, pp 9-19.
2. Froment G.F. and Bischoff K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, Wiley, London, 402, 1990.
3. Burch R., Crab E.M., Squie G.D., Tsang S.C., The Importance of Heterogeneous and Homogeneous in Oxidative Coupling of Methane over Chloride Promoted Oxide Catalysts, Catalyst Letter, Vol 2, 1989, pp 249-256.
4. Lane G.S., Wolf E.E., Methane Utilization by Oxidative Coupling I. A Study of Reactions in the Gas Phase during the Cofeeding of Methane and Oxygen, Journal of Catalyst, Vol 113, 1988, pp 144-163.
5. Lane G.S., Miro E., Wolf E.E., Methane oxidative coupling: II. A study of lithium-titania-catalyzed reactions of methane, Journal of Catalyst, Vol 119, 1989, pp 161-178 .
6. Miro E.E., Santamaria J. M., Wolf E. E., Oxidative Coupling of Methane on Alkali Metal-Promoted Nickel Titanate, Journal of Catalyst, Vol 124, 1990, pp 465-476.
7. Santamaria J. M., Miro E. E., Wolf E. E., Reactor Simulation Studies of Methane Oxidative Coupling on a Na/NiTiO₃ Catalyst, Industrial Engineering and Chemical Research, Vol 30, 1991, pp 1154-1165.
8. Santamaria J., Memendez J., Pena J.A., Barahona J.I., Methane Oxidative Coupling in Fixed Bed Catalytic Reactors with a Distributed Oxygen Feed: a Simulation Study, Catalysis Today Vol 13, 1992, 354-360.
9. Tye C.T., Mohamed A.R., Bhatia S., Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using La₂O₃/CaO catalyst, Chemical Engineering Journal, Vol 87, 2002, pp 49-59.
10. Kiatkittipong W., Tagawa T., Goto S., Assabumrungrat S., Silpasup K., Praserttham P., Comparative Study of Oxidative Coupling of Methane Modeling in various types of Reactor, Chemical Engineering Journal, Vol 15, 2005, pp 63-71.
11. Hoebnik J. M. B. J., Couwenberg P. M., Marin G. B., Fixed Bed Reactor Design for Gas Phase Change Reactions Catalysed by Solids: The Oxidative Coupling of Methane, Chemal Engineering Science, Vol 9, 1994, pp 5453-5463.
۱۲. نکيسا يعقوبی، ، حميد ميرزاده، ، ابراهيم باقرزاده.، تبدیل متان به اتیلن از طریق واکنش جفت شدن اکسایشی متان، ششمین گنگره ملی مهندسی شیمی ایران، جلد سوم، پلیمر، ص ۲۴۵ ، ۱۳۸۰.
13. N.Yaghobi, H. Mirzadeh, E.Bagherzede, "Conversion Process of Natural Gas to Ethylene", 3rd Iran Petrochemical Forum, 2001, pp 245-256.
14. Yaghobi N., Ghoreishy M. H. R., 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, 2008, pp 8-16.
15. Yaghobi N., Ghoreishy M. H. R., Modeling the oxidative coupling of methane: Heterogeneous chemistry coupled with 3D flow field simulation, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol 18, 2009, pp 39-44.

16. Yaghobi N., Ghoreishy M. H. R., Comparative study on the kinetic modeling of the oxidative coupling of methane in laboratory and bench scales, *Chemical Product and Process Modeling* 1(3), Article16, 2008.
17. Yaghobi N., Ghoreishy M. H. R., An experimental kinetic model for the oxidative coupling of methane using a bench-scale reactor, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, Vol 3, 2008, pp 202-210.
18. Jakob M., *Heat Transfer*, Wiley, New York, Vol.2, 1957.
19. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.
20. Incropera F.P., DeWitt D.P., *Introduction to heat transfer*, 2nd edition, Wiley New York, 1985.
21. Stansch Z., Mleczko L., Barends M., *Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the La₂O₃/CaO Catalyst*, *Industrial Engineering and Chemical Research*, Vol 36, 1997, pp 2568-2579.
22. Yaghobi N., Ghoreishy MHR., Modeling the oxidative coupling of methane: Heterogeneous chemistry coupled with 3D flow field simulation, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol 18, 2009, pp 39-44.
23. Seyednejadian S., Yaghobi N., Maghrebi R., Vafajoo L., CFD Modeling of Reaction and Mass Transfer through a Single Pellet: Catalytic Oxidative Coupling of Methane, *Journal Natural Gas Chemistry*, Vol: 20, 2011 pp356-363.
24. Maghrebi R., Yaghobi N., Seyednejadian S., TabatabaEI M., CFD modeling of catalyst pellet for oxidative coupling of methane: Heat transfer and reaction, *Particuology* Vol 11, 2013, pp 506– 513.
25. Yaghobi N, The role of gas hourly space velocity and feed composition for catalytic oxidative coupling of methane: Experimental study, *Journal of King Saud University–Engineering Sciences*, Vol 25, 2013, pp 1–10.