



مقایسه عملکرد تبدیل مستقیم متان به بنزن و هیدروکربنهای دو کربنی به روش

اکسیداسیون جزئی

مظفر عبدالهی فر^۱، محمد حقیقی^{۲*}

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

* نویسنده مخاطب: haghghi@sut.ac.ir

چکیده

با توجه به فراوانی گاز طبیعی و نیاز به محصولاتی مانند بنزن، اتیلن و استیلن، می‌توان متان را به روشهای مستقیم و غیر مستقیم به محصولات با ارزش تبدیل نمود. متان را با استفاده از روشهای مستقیم می‌توان به بنزن و هیدروکربنهای دوکربنی تبدیل نمود که در مقایسه با تولید بنزن، اتیلن و استیلن در پتروشیمی‌ها و استفاده از روشهای معمول، می‌تواند از هزینه‌های مواد واسطه و ... جلوگیری نماید. این تحقیق با استفاده از نرم‌افزار CHEMKIN و با روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس سیستم، در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۵۰۰ K و فشار ۱-۵۰ atm و همچنین نسبت $\text{CH}_4/\text{O}_2=20-2$ و درصدهای مختلفی از نیتروژن انجام گرفت. نتایج نشان داد بیشترین مقدار نسبت $\text{C}_6\text{H}_6/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ در دمای ۱۰۰۰K، فشار اتمسفری و در نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰ مشاهده می‌شود و با افزایش فشار و کاهش CH_4/O_2 مقادیر نسبت $\text{C}_6\text{H}_6/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ کمتر می‌شود. در فشار اتمسفری و در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۱۲۰۰K با بالا رفتن درصد نیتروژن ورودی تا ۹۰٪، نسبت $\text{C}_6\text{H}_6/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ افزایش می‌یابد. بنابراین در نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰، ۹۰٪ مولی N_2 و فشار اتمسفری مقدار بنزن حدود ۲۰ برابر بیشتر از هیدروکربنهای دوکربنی از اکسیداسیون جزئی متان تولید می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون جزئی متان - بنزن - هیدروکربنهای دوکربنی - آنالیز ترمودینامیکی

۱- مقدمه

بر اساس گزارش BP (British Petroleum)، در سال ۲۰۰۷ کل ذخایر گاز جهانی ۱۷۷/۳۶ تریلیون متر مکعب است که از این میان ۱۵/۶ درصد از کل گاز دنیا در منابع ایران است. این رقم معادل ۳۷/۹۷ درصد کل ذخایر گازی خاورمیانه است. ایران بعد از روسیه دارای رتبه دوم جهانی در منابع گاز طبیعی می‌باشد. شایان ذکر است ذخایر گازی ایران به تنهایی از مجموع ذخایر گازی آمریکای شمالی و کانادا، آمریکای مرکزی و جنوبی، اروپای غربی و استرالیا بیشتر است [۲]. بنابراین با توجه به فراوانی گاز طبیعی تبدیل آن به محصولات با ارزش دارای اهمیت بالایی از لحاظ اقتصادی می‌باشد. دو روش مستقیم و غیر مستقیم برای تبدیل متان یا گاز طبیعی وجود دارد. روشهایی مانند تولید گاز سنتز (H_2, CO) که توسط فرایندهای مختلفی مثل ریفورمینگ با بخار آب [۳]، ریفورمینگ با دی‌اکسید کربن [۴ و ۵] و اکسیداسیون جزئی [۶ و ۷] می‌تواند انجام گیرد، سنتز متانول [۸] و سنتز FT [۸] در گروه تبدیل غیر مستقیم گاز طبیعی قرار می‌گیرند. در تبدیل مستقیم گاز طبیعی بدون هیچ واسطه‌ای و تحت شرایط خاصی، محصولات مورد نظر حاصل می‌گردند. از جمله روشهای تبدیل مستقیم می‌توان به سنتز متانول [۱۰ و ۱۱]، سنتز فرمالدئید [۱۲]، جفت شدن اکسایشی متان (Oxidative Coupling of Methane یا OCM) [۱۳]، تبدیل مستقیم متان به آروماتیک‌ها [۱۴-۱۶] (مثل بنزن) و تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن‌های دو کربنی [۱۷] اشاره کرد، به منظور تولید مستقیم محصول مطلوب، متان با اکسیژن (یا دیگر گونه‌های اکسیداسیون) واکنش می‌دهد. صرف نظر از احتراق کامل که به منظور اهداف گرمایی است (تولید H_2O , CO_2)، تمام فرایندهای ممکن دیگر هنوز در مرحله تحقیق و

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

بررسی هستند و تا به امروز هیچ فرآیند مستقیمی به مقیاس تجاری نرسیده است. زیرا میزان تبدیل، انتخاب پذیری و بازدهی محصولات، برای این که، این واکنش برای مصرف تجاری مورد قبول واقع شود، بسیار پایین می‌باشد [۱]. تبدیلات مستقیم به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: تبدیلات اکسیداسیونی و تبدیلات غیر اکسیداسیونی. که تنها تبدیل مستقیم متان به آروماتیک‌ها در دسته‌ی تبدیلات غیر اکسیداسیونی قرار دارد. در ادامه، به اختصار به توضیح این تبدیلات پرداخته می‌شود.

۲- روشهای تبدیل گاز طبیعی از طریق اکسیداسیون جزئی

۲-۱- جفت شدن اکسایشی متان به هیدروکربنهای دوکربنی

یکی از روش‌های تبدیل متان به مواد با ارزشتر، زوج شدن اکسایشی متان می‌باشد که در این فرایند، متان و اکسیژن به عنوان مواد اولیه وارد راکتور در فشار اتمسفری شده و در مجاورت کاتالیست جامد و دمای حدود ۷۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با اکسیژن ترکیب می‌شود و محصولات مختلفی از قبیل اتیلن (هیدروکربن‌های C_2 : استیلن، اتان و اتیلن) و گازهای هیدروژن، مونوکسید و دی‌اکسید کربن تولید می‌کند. سوخت‌های مایع به عنوان خوراک مجتمع‌های پتروشیمی، معمولاً جزء محصولات مطلوب این فرایند محسوب می‌شوند. انتخاب محصولات، بستگی به موقعیت جغرافیایی کارخانه OCM دارد. در صورتیکه این واحد در نواحی صنعتی موجود باشد، می‌تواند تأمین‌کننده خوراک مجتمع‌های پتروشیمی باشد. در نواحی دوردست، سوخت مایع حاصل از این فرایند، قابل انتقال به بازار مصرف خواهد بود. شکل شماتیک واحدهای فرضی OCM نه تنها در محصولات اصلی بلکه در محصولات فرعی تولید شده نیز متفاوتند [۱۳]. در سال ۱۹۸۲، مقاله‌ای که توسط Keller و Bhasin تهیه شده بود، نشان داد که دو مولکول از متان می‌توانند به طور اکسایشی به منظور تولید اتان و اتیلن (در یک فرآیند دوره‌ای)، جفت شوند [۱].

۲-۲- تبدیل مستقیم متان به بنزن

Wang و همکارانش فرآیند تبدیل متان به آروماتیک‌ها را تحت شرایط ۹۷۳ K و بدون استفاده از عامل اکسید کننده، مورد بررسی قرار دادند. این واکنش در راکتور بستر ثابت با جریان سیال و با درصد تبدیل پایین متان انجام گرفت. بیشترین تحقیقات بر روی کاتالیست Mo/HZSM-5 صورت گرفته است. درصد تبدیل متان در این واکنش از ۱۰٪ تا ۸٪ تجاوز نمی‌کند و با وجود این که انتخاب پذیری بنزن به ۸۰٪-۷۱٪ می‌رسد، ولی بازده بنزن، ۸٪-۶٪ خواهد بود. انتخاب پذیری برای نفتالین، همیشه پایین تر می‌باشد و در موردهای مختلف، تغییر می‌کند [۱۸]. البته، بازده تئوری این واکنش‌ها از لحاظ ترمودینامیکی محدود است. یک چنین مثالی، تبدیل کاتالیستی متان به بنزن، تولوئن و نفتالین است.

۳- روش آنالیز ترمودینامیکی

از نقطه نظر ترمودینامیک در یک سیستم با واکنش فاز گازی، وقتی فشار جزئی محصولات بقدر کافی افزایش یابد، واکنشها با افزایش فشار معکوس می‌شوند. وقتی که تغییرات فشار جزئی برای واکنش‌های شیمیایی دو طرفه ناچیز باشد این واکنش‌های دو طرفه، در حالت تعادل قرار می‌گیرند. در این حالت ترکیبات در مخلوط واکنش در تعادل ترمودینامیکی را می‌توان توسط حل همزمان معادلات غیر خطی در شرایط تعادل ترمودینامیکی و قانون بقای جرم محاسبه کرد. این محاسبات شرایط عملیاتی بهینه را برای تولید محصولات بهینه بدست می‌آورد. برای انجام چنین محاسباتی دو مدل سینتیکی و ترمودینامیکی مرسوم است، که این بررسی با مدل ترمودینامیکی انجام می‌گیرد. در مدل ترمودینامیکی دو روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس واکنشها [۱۹] و حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم [۲۰ و ۲۱] مرسوم است، مدل ترمودینامیکی بر اساس محاسبات تعادلی است، بعلت سادگی و کارایی از روش حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم که فقط به ترکیبات اولیه، محصولات و شرایط سیستم نیاز دارد استفاده می‌شود. در صورتیکه در روش حداقل سازی انرژی گیبس واکنشها به لیست همه واکنشها (واکنش -



برای تبدیلات متان، اکسیژن و هیدروژن، منواکسید کربن و ... در تعادل ترموشیمیایی از روابط زیر استفاده می‌شود:

$$X_j^{eq} = \frac{n_j^i - n_j^{eq}}{n_j^i} \times 100 \quad j = CH_4, O_2, H_2, CO, \dots \quad (1)$$

که X_j^{eq} تبدیل ترکیب j است، n_j^i تعداد مولهای جزء j در حالت اولیه است، n_j^{eq} تعداد مولهای جزء j در حالت تعادل است. انتخاب پذیری محصولات در تعادل شیمیایی توسط در نظر گرفتن جزءهای مختلف که احتمال حضور آنها در سیستم وجود دارد در نظر گرفته می‌شود و توسط رابطه زیر بدست می‌آید:

$$S_j^{eq} = \frac{n_j^{eq}}{\sum_{j=1}^n n_j^{eq}} \times 100 \quad (2)$$

که S_j^{eq} انتخاب پذیری جزء j است.

۴- نتایج و بحث

متان بر طبق واکنشهای ۱ تا ۱۰ می‌تواند مستقیماً به هیدروکربنهای دو کربنی تبدیل شود. چون جفت شدن متان همراه با هیدروژن زدایی (واکنشهای شماره ۱ الی ۳) از نظر انرژی فرآیند مطلوبی نیست، به منظور اصلاح واکنش از این نظر، جفت شدن اکسایشی متان را در حضور یک اکسندة نظیر اکسیژن انجام می‌دهند. در این قسمت به تشریح نتایج حاصل از تبدیل مستقیم متان به هیدروکربنهای دو کربنی که شامل C_2H_4 ، C_2H_6 و C_2H_2 می‌باشند، در شکل‌های ۱ تا ۳ پرداخته می‌شود و همچنین تبدیل مستقیم متان به بنزن در شکل‌های ۴ تا ۶ در دو قسمت مجزا بررسی می‌گردد، در نهایت نتایج حاصل از مقایسه تبدیل نسبت بنزن به هیدروکربنهای دو کربنی در شکل‌های ۷ تا ۹ که بر اساس دما، فشار و نسبت‌های مختلفی از CH_4/O_2 می‌باشند، بررسی می‌گردند.

۴-۱- جفت شدن اکسایشی متان به هیدروکربنهای دو کربنی

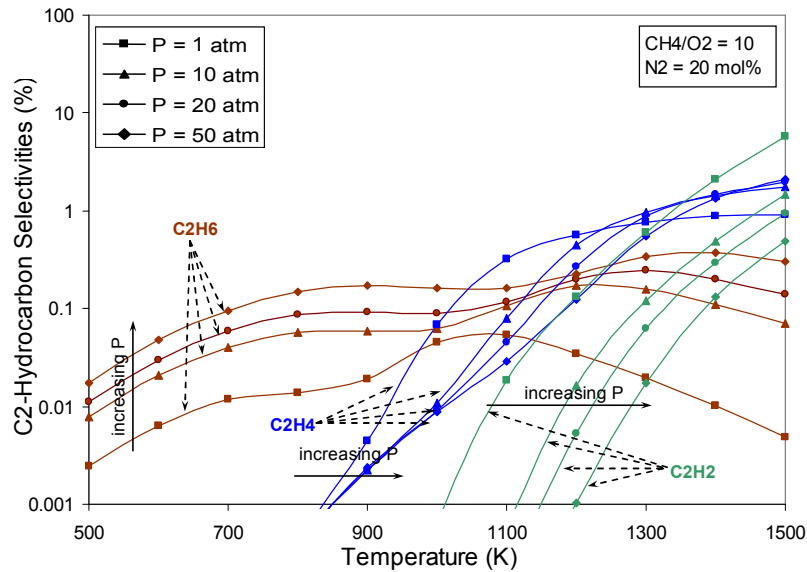
در این قسمت از نتایج تاثیر پارامترهای مختلف در تبدیل مستقیم متان به هیدروکربنهای دو کربنی بررسی می‌گردد. شکل ۱ تاثیر افزایش فشار را بر انتخاب پذیری محصولات در شرایط ثابت CH_4/O_2 برابر با ۱۰ و برای حالتی که در خوراک ورودی ۲۰٪ مولی نیتروژن وجود داشته باشد، را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار افزایش فشار در شرایط ثابت، باعث تولید بیشتر C_2H_6 در یک دمای ثابت می‌گردد. تاثیر افزایش فشار بر این محصول دو کربنی در محدوده دمایی ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰K کمترین مقدار را دارد و برای دمای ۱۵۰۰K افزایش فشار از ۱ به ۵۰ اتمسفر دارای بیشترین افزایش تولید C_2H_6 می‌گردد. افزایش دما در فشار ۱ اتمسفر باعث بالا رفتن تولید اتان تا دمای ۱۱۰۰K و سپس کاهش این محصول تا دمای ۱۵۰۰K می‌گردد. بنابراین برای داشتن اتان بیشتر در محصولات، فشار و دمای بالا توصیه می‌شود. در یک روش کلی برای دماهای کمتر از ۱۰۰۰K تولید هیدروکربنهای دو کربنی به ترتیب $C_2H_6 > C_2H_4 > C_2H_2$ تولید می‌شوند، برای دمای بین ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰K تولید محصولات به صورت $C_2H_4 > C_2H_6 > C_2H_2$ است و برای دماهای بیشتر از ۱۲۰۰K تولید این هیدروکربن‌ها به ترتیب $C_2H_2 > C_2H_4 > C_2H_6$ می‌باشند. افزایش فشار و کاهش دما باعث کم شدن تولید C_2H_2 و C_2H_4 می‌شوند، بعبارت دیگر این دو هیدروکربن در فشارهای پایین و در دماهای بالا دارای بیشترین مقدار تولید در محاسبات تعادل ترمودینامیکی می‌باشند. این

نتایج را می‌توان با واکنشهای ۱ تا ۱۰ تفسیر نمود، در فشارهای بالا، با افزایش دما واکنشهای ۱، ۲ به سمت راست میل می‌نمایند و باعث تولید بیشتر C_2H_6 می‌گردد. البته در دماهای بیشتر از 1400K مقادیر تولیدی C_2H_6 کاهش می‌یابند، دلیل این امر به واکنش ۶ که با افزایش دما این واکنش به سمت راست (تولید اتیلن و تبدیل اتان) میل می‌نماید، بر می‌گردد. همچنین افزایش فشار باعث میل نمودن واکنش ۲ به سمت مولهای کمتر می‌شود (یعنی تولید اتان). با افزایش دما از 900K تا 1500K ، واکنشهای ۳ تا ۵ به سمت تولید اتیلن هدایت می‌شوند، اما افزایش فشار باعث عکس شدن این واکنشها و کاهش تولید اتیلن می‌گردد (واکنش ۳، ۵ و ۶ با افزایش فشار به سمت چپ میل می‌کنند). افزایش فشار باعث کاهش تولید C_2H_2 بر طبق واکنشهای ۷ تا ۱۰ می‌شود، این واکنشها با افزایش فشار به سمت چپ میل نموده و در نتیجه کاهش C_2H_2 را به همراه دارد. همچنین در دماهای بیشتر از 1100K واکنشهای ۷ تا ۱۰ به سمت تولید استیلن هدایت می‌شوند.

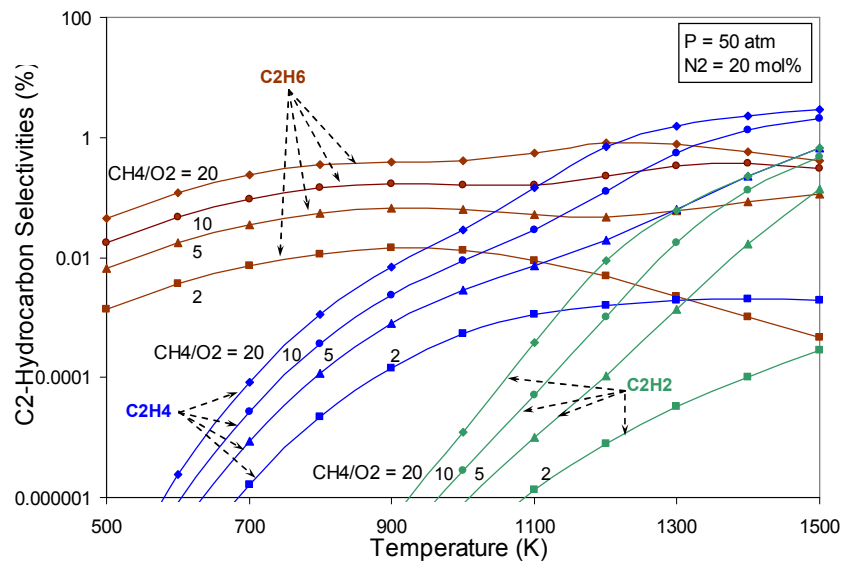
$CH_4 = 1/2 C_2H_6 + 1/2 H_2$	$\Delta v = 0.0 \text{ mol/mol } CH_4$	(واکنش ۱)
$CH_4 + 1/4 O_2 = 1/2 C_2H_6 + 1/2 H_2O$	$\Delta v = -0.25 \text{ mol/mol } CH_4$	(واکنش ۲)
$CH_4 = 1/2 C_2H_4 + H_2$	$\Delta v = +0.5 \text{ mol/mol } CH_4$	(واکنش ۳)
$CH_4 + 1/2 O_2 = 1/2 C_2H_4 + H_2O$	$\Delta v = 0.0 \text{ mol/mol } CH_4$	(واکنش ۴)
$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	$\Delta v = +1.0 \text{ mol/mol } C_2H_6$	(واکنش ۵)
$C_2H_6 + 1/2 O_2 = C_2H_4 + H_2O$	$\Delta v = +0.5 \text{ mol/mol } C_2H_6$	(واکنش ۶)
$CH_4 = 1/2 C_2H_2 + 3/2 H_2$	$\Delta v = +1.0 \text{ mol/mol } CH_4$	(واکنش ۷)
$CH_4 + 3/4 O_2 = 1/2 C_2H_2 + 3/2 H_2O$	$\Delta v = +0.25 \text{ mol/mol } CH_4$	(واکنش ۸)
$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	$\Delta v = +1.0 \text{ mol/mol } C_2H_4$	(واکنش ۹)
$C_2H_4 + 1/2 O_2 = C_2H_2 + H_2O$	$\Delta v = +0.5 \text{ mol/mol } C_2H_4$	(واکنش ۱۰)

تغییرات نسبت CH_4/O_2 تاثیر قابل توجهی در اکسیداسیون جزئی متان دارد و انعکاسی از تاثیر متان و اکسیژن را نشان می‌دهد. تاثیر نسبت CH_4/O_2 در شکل ۲ که توزیع محصولات را بر حسب درجه حرارت، در فشار ۵۰ اتمسفر و برای حالتی که ۲۰٪ مولی از نیتروژن در خوراک ورودی وجود داشته باشد را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار، افزایش درجه حرارت و همچنین افزایش نسبت CH_4/O_2 باعث بالا رفتن بازده تولید هیدروکربن‌های دو کربنی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا 1500K می‌شود. مشاهده می‌شود که در دمای کمتر از 900K ، تولید C_2H_2 در حد صفر است و با افزایش دما C_2H_2 به شدت افزایش می‌یابد.

در نسبت‌های بالا از CH_4/O_2 افزایش درجه حرارت تاثیر قابل توجهی در تولید اتان ندارد، اما بر تولید اتیلن و استیلن تاثیر زیادی دارد و باعث افزایش این دو هیدروکربن می‌گردد. بنابراین در کل برای دماهای کمتر از 1000K و در نسبت‌های CH_4/O_2 ذکر شده، هیدروکربن‌های دو کربنی به صورت $C_2H_6 > C_2H_4 > C_2H_2$ تولید می‌شوند، اما برای دمای 1500K و نسبت CH_4/O_2 برابر ۲۰، این سه هیدروکربن تقریباً به یک میزان تولید می‌شوند. بطور کلی افزایش نسبت CH_4/O_2 باعث تولید بیشتر هیدروکربن‌های دو کربنی بر طبق واکنشهای ۱ تا ۴، ۷ و ۸ می‌گردد.



شکل ۱: تأثیر دما و فشار روی توزیع محصولات دو کربنی در تبدیل مستقیم متان به روش جفت شدن

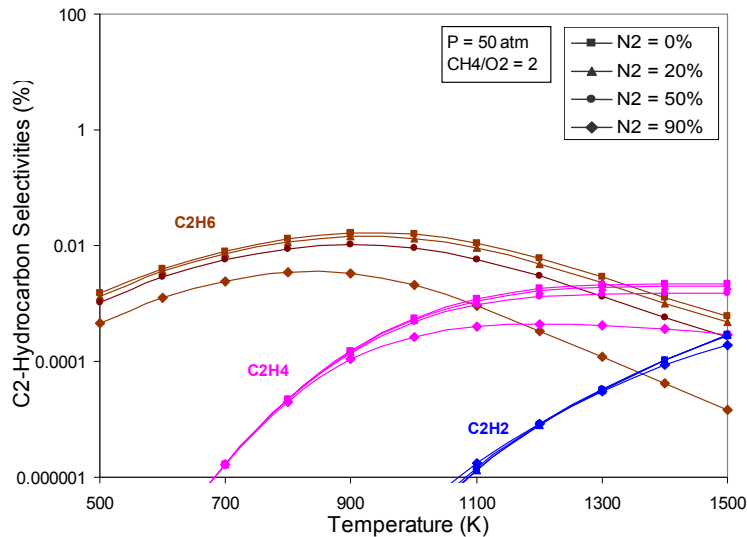


شکل ۲: تأثیر نسبت CH_4/O_2 روی توزیع محصولات دو کربنی در تبدیل مستقیم متان به روش جفت شدن

توزیع محصولات و تأثیر افزایش غلظت نیتروژن ورودی در شکل ۳ در فشار ۵۰ اتمسفر و برای حالتی که نسبت CH_4/O_2 برابر ۲ است، برای محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ K نشان داده شده است. طبق این شکل، در کل افزایش درصد نیتروژن به خوراک ورودی باعث کاهش هیدروکربن‌های دو کربنی (C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6) می‌گردد. در این نمودار مشاهده می‌شود که بیشترین اتان در دمای ۱۰۰۰ K بدون توجه به درصد ورودی نیتروژن (صفر تا ۹۰٪) تولید می‌شود و با افزایش و یا کاهش دما نسبت به دمای ۱۰۰۰ K، مقدار اتان تولیدی کاهش می‌یابد. جالب است که در این شرایط میزان تولید اتان در دمای ۵۰۰ K بیشتر از دمای ۱۵۰۰ K است. بنابراین با توجه به نمودار ۳ برای حالتی که نیتروژن ورودی از صفر تا ۹۰٪ درصد باشد، می‌توان انتظار داشت در دمای ۵۰۰ K بازده تولید اتان بیشتر از دمای ۱۵۰۰ K است. افزایش غلظت ورودی نیتروژن تقریباً تأثیری بر تولید استیلن ندارد و همچنین در دماهای کمتر از ۹۰۰ K افزایش غلظت نیتروژن بر تولید اتیلن نیز تأثیر ندارد، ولی با افزایش

FCCI2010-1171

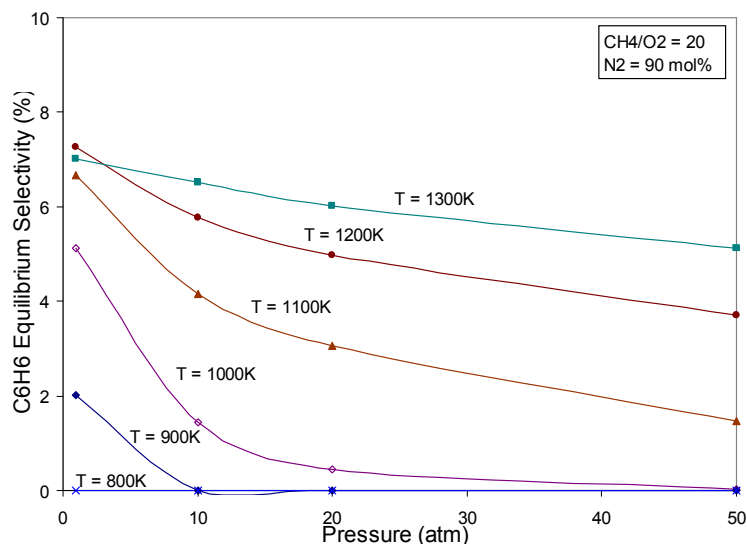
دما و بالا رفتن غلظت نیتروژن ورودی، اتیلن تولیدی کاهش می‌یابد. بنابراین، با توجه به نتایج بدست آمده از تعادل ترمودینامیکی برای تولید هیدروکربنهای دو کربنی (C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6) افزایش نیتروژن توصیه نمی‌شود و بهتر است برای صرفه جویی در هزینه‌های مصرف نیتروژن، عملیات تولید مستقیم این سه هیدروکربن از متان بدون نیتروژن ورودی انجام گیرد.



شکل ۳: تأثیر غلظت N_2 روی توزیع محصولات دو کربنی در تبدیل مستقیم متان به روش جفت شدن

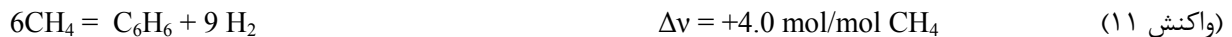
۲-۴- تبدیل مستقیم متان به بنزن

متان می‌تواند طبق واکنش ۱۱ در دمای بالا و فشار پایین، مستقیماً به بنزن تبدیل شود، این نتایج در شکل ۴ بخوبی مشاهده می‌گردد. تاثیر افزایش دما و فشار بر انتخاب پذیری بنزن در این شکل برای حالتی که نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰ و ۹۰٪ مولی N_2 در ورودی خوراک باشد، نشان داده شده است.

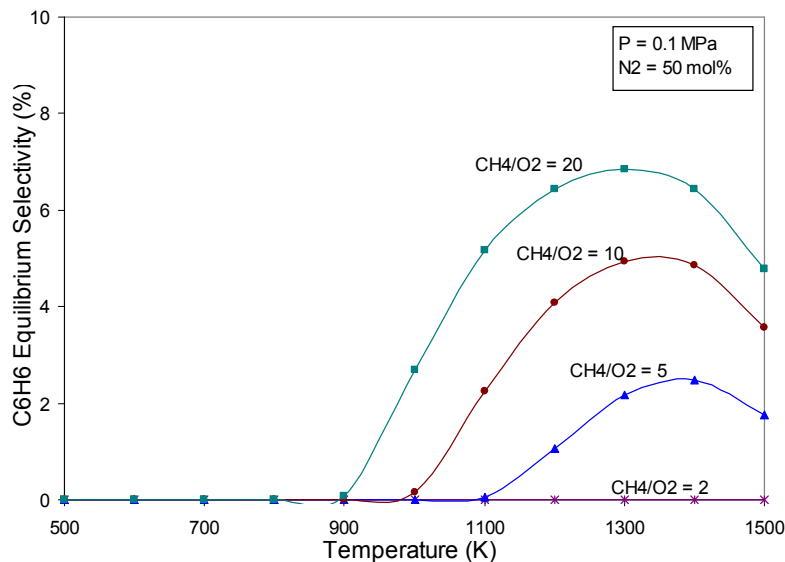


شکل ۴: تأثیر دما و فشار روی انتخاب پذیری تبدیل مستقیم متان به بنزن

همانطوری که از این نمودار مشاهده می‌شود، در دمای پایین‌تر از 800K بدون توجه به فشار کل سیستم، و همچنین برای دمای 900K در فشارهای بیشتر از 10 اتمسفر، هیچ بنزنی تولید نمی‌شود، اما با افزایش درجه حرارت و در فشارهای پایین می‌توان بنزن را مستقیماً از متان بدست آورد. هرچه دما افزایش یابد، انتخاب‌پذیری تولید بنزن کمتر به فشار وابسته است (دمای 1300K را ببینید). بیشترین تغییرات در تولید بنزن برای فشارهای بین 1 تا 10 اتمسفر و دماهای 900 تا 1200K مشاهده می‌شود. در فشار اتمسفریک با بالا رفتن دما از 900 تا 1100K افزایش قابل توجهی بر تولید بنزن دارد (حدوداً 3 برابر می‌شود)، اما برای فشار اتمسفریک و افزایش دما از 1100 تا 1300K انتخاب‌پذیری بنزن حدود 0.5% افزایش می‌یابد، در صورتی که اختلاف دما در هر دو یکی است. بنابراین دمای 1100K و فشار اتمسفری برای تبدیل مستقیم متان به بنزن می‌تواند شرایط مناسبی باشد. با توجه به واکنش 11 افزایش فشار باعث کاهش بنزن و عکس شدن واکنش به سمت مولهای کمتر می‌گردد. بنابراین طبق این نتایج فشارهای پایین برای تولید بنزن مناسب می‌باشد.



شکل ۵ افزایش نسبت CH_4/O_2 را برای انتخاب‌پذیری بنزن، در فشار اتمسفریک و در حالتی که 50% مولی از N_2 در نظر گرفته شده باشد، نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که افزایش نسبت CH_4/O_2 باعث بالا رفتن تولید بنزن در فشار اتمسفریک می‌شود. با توجه به شکل ۵ در نسبت‌های کم CH_4/O_2 (حدود ۲)، بنزن تولیدی بسیار ناچیز می‌باشد.



شکل ۵: تأثیر نسبت CH_4/O_2 در دماهای مختلف روی انتخاب‌پذیری تبدیل مستقیم متان به بنزن

تأثیر نسبت CH_4/O_2 بر تولید بنزن مطابق با شکل ۵ را می‌توان در سه محدوده دمایی تقسیم بندی نمود:

- در محدوده دمایی از 500 تا 900K تولید بنزن بسیار ناچیز است.
 - در محدوده دمایی 900 تا 1300K ، با افزایش دما و افزایش نسبت CH_4/O_2 انتخاب‌پذیری تعادلی بنزن افزایش می‌یابد.
 - در محدوده دمایی 1300 تا 1500K ، با افزایش نسبت CH_4/O_2 تولید بنزن افزایش، اما با بالا رفتن دما، بنزن تولیدی کاهش می‌یابد.
- بنابراین با توجه به شکل ۵، دمای 1300K و نسبت‌های بالا از CH_4/O_2 می‌تواند شرایط مناسبی برای بالا رفتن تولید مستقیم بنزن از متان باشد. این نتیجه با واکنش 11 ، که با افزایش CH_4 ، بنزن بیشتر تولید می‌گردد، توافق دارد.

۴-۲- مقایسه تبدیل متان به بنزن و سایر هیدروکربنها

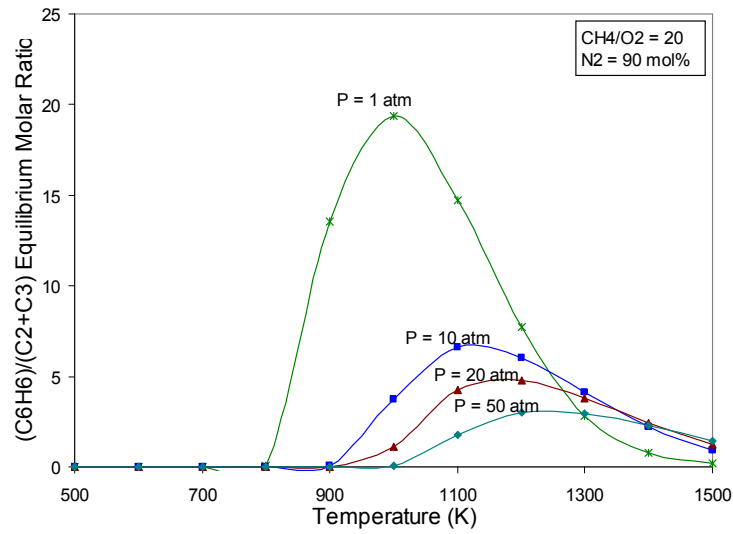
در این قسمت از نتایج تاثیر دما، فشار، نسبت CH_4/O_2 و غلظت نیتروژن ورودی را بر انتخاب پذیری نسبت بنزن به هیدروکربنهای دو و سه کربنی ($C_6H_6/(C_2+C_3)$) تشریح می‌شوند. تغییرات افزایش فشار برحسب انتخاب پذیری $C_6H_6/(C_2+C_3)$ در نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰ و در حالتی که ۹۰٪ مولی نیتروژن در خوراک باشد، در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار اگر هدف تولید بیشتر بنزن نسبت به هیدروکربنهای دو و سه کربنی باشد، بهتر است عملیات تولید در دمای ۱۰۰۰ K و فشار ۱ اتمسفر انجام شود. در حالی که اگر هدف تولید بیشتر هیدروکربنهای دو و سه کربنی نسبت به بنزن باشد بهتر است عملیات در فشار اتمسفریک و دمای ۱۵۰۰ K انجام گیرد. افزایش فشار باعث کاهش نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ کاهش و در نتیجه افزایش هیدروکربنهای دو و سه کربنی می‌گردد. افزایش فشار باعث کاهش بنزن با توجه به نمودارهای ۴ و ۷ و همچنین واکنش ۱۱، می‌گردد و در نتیجه نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ کاهش می‌یابد. در واکنش ۱۱، افزایش فشار باعث عکس شدن این واکنش به سمت چپ و در نتیجه متوقف شدن تولید بنزن می‌گردد.

همچنین افزایش فشار در دماهای بالا تاثیر ناچیزی بر نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ دارد، بعبارت بهتر در دمای ۱۵۰۰ K بدون توجه به فشار کل سیستم، مقدار نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ در حدود یک است و بنزن و هیدروکربنهای دو سه کربنی به یک اندازه انتخاب پذیر هستند. همچنین در دمای ۱۴۰۰ K مقدار نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ برای فشارهای ۱۰، ۲۰ و ۵۰ اتمسفر دقیقاً یک مقدار را نشان می‌دهد. بنابراین از شکل‌های ۴ و ۷ می‌توان به این نتیجه رسید که برای تولید بیشتر بنزن بهتر است فرایند تولید مستقیم بنزن از متان در فشار اتمسفریک انجام گیرد.

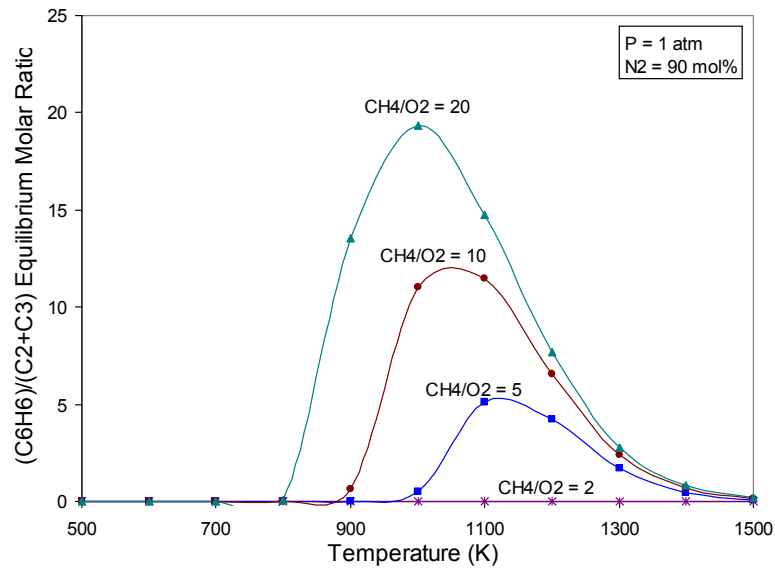
تاثیر تغییرات نسبت CH_4/O_2 بر روی نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ در فشار اتمسفریک و برای حالتی که ۹۰٪ مولی نیتروژن به همراه واکنش دهنده‌ها باشد، در نمودار ۷ نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که با افزایش نسبت CH_4/O_2 مقدار بنزن نسبت به هیدروکربنهای دو و سه کربنی بیشتر تولید می‌گردد (نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ افزایش می‌یابد). در حالی که اگر نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲ باشد مقادیر هیدروکربنهای دو و سه کربنی از بنزن بیشتر تولید می‌شوند (نمودارهای ۲ و ۵ را ببینید). با افزایش نسبت CH_4/O_2 می‌توان در یک دمای ثابت مقدار بنزن بیشتری نسبت به هیدروکربنهای دو و سه کربنی تولید نمود. تغییرات نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۱۳۰۰ K با افزایش CH_4/O_2 زیاد می‌باشد و برای دماهای کمتر و بیشتر از این محدوده دمایی، تغییرات نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ خیلی کمتر می‌شود، بطوری که در دماهای بین ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ K مقدار $C_6H_6/(C_2+C_3)$ به نسبت CH_4/O_2 بستگی کمتری دارد. همچنین در شکل ۷ بیشترین مقدار نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ در دمای ۱۰۰۰ K و در نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰ مشاهده می‌شود.

با توجه به قسمت‌های قبلی، مقدار نیتروژن بر تولید بنزن و هیدروکربنهای دو و سه کربنی تاثیر داشت، بدیهی است که بر نسبت بنزن و هیدروکربنهای دو و سه کربنی نیز تاثیر می‌گذارد. شکل ۸ تاثیر مقادیر نیتروژن را بر نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ در فشار اتمسفریک و نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰، نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار در کل افزایش نیتروژن بر حسب درجه حرارت بر نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

- در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ K با بالا رفتن درصد نیتروژن ورودی مقدار نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ افزایش می‌یابد.
- از دمای ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ K مقدار نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ برای درصدهای صفر، ۲۰ و ۵۰٪ از نیتروژن، یکسان و بیشتر از ۹۰٪ نیتروژن می‌باشند. بعبارت دیگر افزایش N_2 در این محدوده دمایی باعث کاهش نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ می‌گردد.

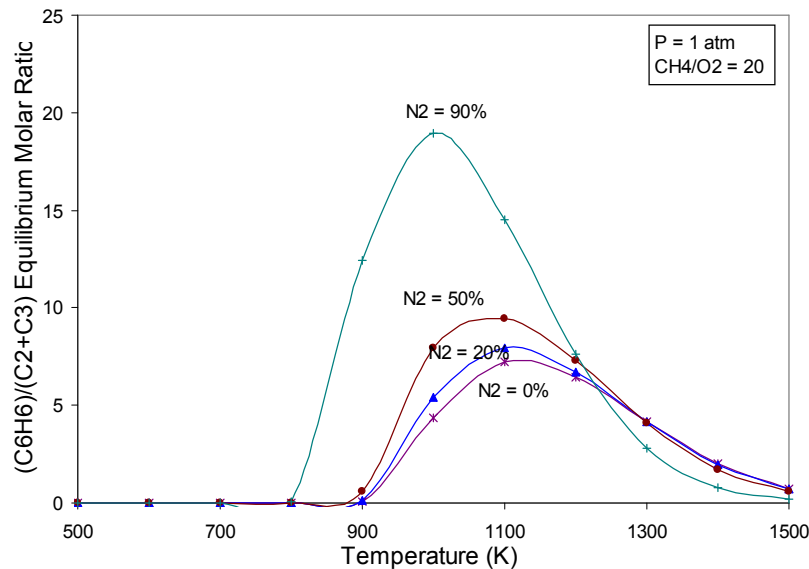


شکل ۶: تأثیر دما و فشار روی نسبت تولید بنزن به هیدروکربنهای دو و سه کربنی



شکل ۷: تأثیر نسبت CH₄/O₂ روی نسبت تولید بنزن به هیدروکربنهای دو و سه کربنی

از شکل‌های ۷ تا ۹ این نتیجه بدست می‌آید که در دماهای بین ۸۰۰ تا ۱۳۰۰ K مقادیر $C_6H_6/(C_2+C_3)$ به شدت به فشار، نسبت CH_4/O_2 و نیتروژن ورودی بستگی دارند، درحالی که در دماهای بالا (بیشتر از ۱۳۰۰ K) کمتر به این موارد وابسته هستند.



شکل ۹: تأثیر غلظت N_2 روی نسبت تولید بنزن به هیدروکربنهای دو و سه کربنی

۵- نتیجه گیری

محصولات حاصل از اکسیداسیون جزئی متان در شرایط مختلف دما، فشار، نسبتهای مختلف مواد اولیه و... با استفاده از روش ترمودینامیکی و بکارگیری نرم افزار CHEMKIN در حداقل انرژی آزاد گیبس سیستم مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. این ارزیابی نشان داده است که تبدیل متان به دلیل محدودیت اکسیداسیون کامل، یک فرآیند کنترل شونده از طریق ترمودینامیک نمی باشد و نیاز به سایر روشهای کنترل دارد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ در دمای 1000 K ، فشار اتمسفری و در نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰ مشاهده می‌شود و با افزایش فشار و کاهش CH_4/O_2 مقادیر نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ کمتر می‌شود. در فشار اتمسفری و در محدوده دمایی 800 تا 1200 K با بالا رفتن درصد نیتروژن ورودی تا 90% ، نسبت $C_6H_6/(C_2+C_3)$ افزایش می‌یابد. بنابراین در نسبت CH_4/O_2 برابر با ۲۰، 90% مولی N_2 و فشار اتمسفری مقدار بنزن حدود ۲۰ برابر بیشتر از هیدروکربنهای دو کربنی از اکسیداسیون جزئی متان تولید می‌شود. برای جلوگیری از اکسیداسیون کامل متان و افزایش میزان انتخاب پذیری نسبت به سایر محصولات با ارزش روشهای سینتیکی و فرآیند زیر پیشنهاد می‌گردد:

۱. پیش گرم کردن جریانهای خوراک (متان و هوا) بصورت مجزا برای کاهش پیش-واکنشهای تبدیل به محصولات جانبی (منو و دی اکسید کربن).
۲. جداسازی پیوسته محصولات از محیط واکنش (راکتور) و بکارگیری راکتورهای غشایی برای تفکیک اکسیژن از مواد اولیه (متان) برای محدود کردن اکسیداسیون کامل آنها به منو و دی اکسید کربن.
۳. سرد کردن سریع محصولات و تزریق چند مرحله ای اکسیژن در راکتورهای لوله ای برای کنترل میزان اکسیژن در محیط واکنش و در نتیجه جلوگیری از واکنشهای اکسیداسیون کامل.

۶- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حمایتهای دانشگاه صنعتی سهند در این خصوص، بالاخص حوزه معاونت محترم پژوهشی دانشگاه و دانشکده مهندسی شیمی برای یاری نمودن تیم تحقیقاتی در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست در اجرای طرح قدردانی و تشکر نمایند.



مراجع

- ۱- آلین چاول، گیلس لغبور، فرآیند های پتروشیمی، ترجمه مهندس محمد حقیقی، انتشارات دانشگاه صنعتی سهند، جلد اول، ۱۳۸۰
- 2- British Petroleum (BP) *Statistical Review of World Energy*. Available from: www.bp.com [Accessed 20 November 2007].
- 3- Effendi, A., Zhang, Z.G., Hellgardt, K., Honda, K., Yoshida, T., "Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized- and fixed-bed reactors", *Catalysis Today*, vol.77, pp 181-189 ,2002.
- 4- Wurzell, T., Malcus, S. , Mleczko, L., "Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor", *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp.3955-3966 ,2000
- 5- Wu, J. C. S. and H.-C. Chou, "Bimetallic Rh-Ni/BN catalyst for methane reforming with CO₂", *Chemical Engineering Journal*, vol. 148(2-3), pp. 539-545 ,2009.
- 6- Koh, A. C. W., Chen, L., Kee Leong, W., Johnson, Brian F. G., Khimyak, T., Lin, J., " Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel-cobalt catalysts ", *International Journal of Hydrogen Energy*,vol. 32(6) pp.725-730, 2007.
- 7- Xiao, T.-c., A. Hanif, York, Andrew P. E., Green, Malcolm L. H., " Methane partial oxidation to synthesis gas over bimetallic cobalt/tungsten carbide catalysts and integration with a Mn substituted hexaaluminate combustion catalyst ", *Catalysis Today*,vol. 147(3-4), pp. 196-202, 2009.
- 8- Foulds, G. A., Miller, S. A. & Walker, G. S., " Gas phase partial oxidation of methane' , in *Symposium on Natural Gas Upgrading II* ", Publ by ACS, Washington, DC, USA, San Francisco, CA, USA, pp. 26-33 1992.
- 9- Rostrup-Nielsen, J.R., " Syngas in perspective ", *Catalysis Today*, 71, pp. 243-247, 2002 .
- 10- Lodeng, R., Lindvag, O. A., Soraker, P., Roterud, P. T. & Onsager, O. T., " Experimental and Modeling Study of the Selective Homogeneous Gas Phase Oxidation of Methane to Methanol ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no 4, pp 1044-1059 ,1995.
- 11- Omata, K., Fukuoka, N. & Fujimoto, K., " Methane partial oxidation to methanol. I. Effects of reaction conditions and additives ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, no 4, pp 784-789 ,1994.
- 12- Chen A. K. and Masel R., " Direct Conversion of Methanol to Formaldehyde in the Absence of Oxygen on Cu (210)", *Surface Science*, vol. 343, pp. 17-23 ,1995.
- 13- Mleczko, L., Baerns, M., " Catalytic oxidation coupling of methane-reaction engineering aspects and process schemes ", *Fuel.Proc.Technol* ,vol.42, pp 217-248, 1995.
- 14- Liu,J.F., Jin,L., Liu,Y., QI,Y.Sh., " Methane Aromatization over Cobalt and Gallium -Impregnated HZSM-5 Catalysts ", *Catal Lett*, vol.125, pp. 352-358,2008.
- 15- Zhanga, J.Zh., Mervyn, A., Longa, Russell F., " owe Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene ", *Catalysis Today* vol. 44 ,1998.
- 16- Zhang, Y., Wang, D., Fei, J., Zheng, X., " Effect of Cr on methane aromatization performance of the Mo/HZSM-5 catalyst ", *Aust J Chem*, vol.55, pp. 531-534,2002.
- 17- Wang, L., Xu, Y., Wong, Sh.T., Cui,W., Guo,X, " Activity and stability enhancement of Mo/HZSM-5-based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C₂ hydrocarbons: Effect of additives and pretreatment conditions ", *Applied Catalysis A: General* ,vol. 152, pp.173-182 ,1997.
- 18- Li,V., Liu, L., Hung, X., Xiumej L., " Enhanced performance of methane Dehydro-Aromatization on Mo-Based HZSM-5 zeolite pretreated by NH₄F ", *Catalysis Communication*, 2007.
- 19- Gordon, S., McBride, B.J., " Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications: I. Analysis. ", National Aeronetics and Space Administration (NASA): Cleveland, Ohio ,1994.



انجمن احتراق ایران

سومین کنفرانس سوخت و احتراق ایران

تهران - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - اسفند ماه ۱۳۸۸



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
دانشکده مهندسی هوافضا

FCCI2010-1171

- 20- Burcat, A. *Ideal gas thermodynamic data in polynomial form for combustion and air pollution use*. Available from: The latest version of this database is available by anonymous ftp from <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>. There is a web-based mirror, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>, in Europe, 1997 [cited 23 March 2007].
- 21- Perry, R.H. and Green, D.W., " *Perry's chemical engineers' handbook*.", 7th Edition. McGraw-Hill, 1997.