

# بررسی فرآیند زوج شدن اکسایشی متان از دیدگاه‌های سینتیکی و امکان سنجی اقتصادی

علی وطنی\* - شهرناز مختاری - نسترن رزمی فاروجی  
گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران  
پست الکترونیکی: avatani@ut.ac.ir

## چکیده

در سال‌های اخیر تبدیل گاز طبیعی به ترکیبات شیمیایی با ارزش افزوده یکی از جنبه‌های مهم تحقیقاتی بوده است و در این میان واکنش جفت شدن اکسایشی متان<sup>۱</sup> از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. محصول مطلوب این فرآیند اتیلن است که همراه با آن اتان و مقدار کمی ترکیبات سه کربنه نظیر استیلن به عنوان محصول زوج شدن و نیز اکسیدهای کربن به عنوان محصولات اکسیداسیون هیدروکربن‌ها تولید می‌شوند. در این تحقیق با معرفی واکنش‌های جفت شدن اکسایشی متان در شرایط مختلف فرآیندی (در غیاب کاتالیست، در حضور کاتالیست و در محیط پلاسمای هاله سرد) پارامترهای مؤثر از قبیل گزینش پذیری، درصد تبدیل و بازده مورد بررسی قرار گرفته و با ارائه مدل‌های سینتیکی موجود در مقالات برای فاز گاز و سطح کاتالیست، به صورت مجزا، پارامترهای فرآیندی در هر مدل مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

واژگان کلیدی: جفت شدن اکسایشی متان - مدل‌های سینتیکی - کاتالیست - پلاسمای اتیلن - واکنش‌های فاز گاز - واکنش‌های سطحی - امکان سنجی اقتصادی

## ۱- مقدمه

روش‌های شیمیایی سعی می‌شود تا گاز طبیعی به فرآورده‌های با ارزش افزوده بالا نظیر بنزین، متانول و اتیلن تبدیل شده و سپس این محصولات در بازارهای مصرف عرضه شوند [۱]. یکی از فرآیندهای شیمیایی برای تبدیل متان به موادی با ارزش افزوده بالا، فرآیند جفت شدن اکسایشی متان است. در این فرآیند متان و اکسیژن به عنوان مواد اولیه وارد رآکتوری با دمای حدود ۸۰۰°C شده و در فشار اتمسفریک تبدیل به اتیلن و محصولات دیگری می‌شوند. هدف از انجام این تحقیق شناسایی فرآیند OCM و بررسی آن از جنبه‌های مختلف نظیر کاتالیزوری، سینتیکی و تعیین پارامترهای گاثر در تولید و اقتصادی بودن آن است.

ایران با در دست داشتن بالغ بر ۲۸ تریلیون متر مکعب گاز طبیعی، دومین کشور دارای ذخایر گازی جهان، نیمی از ذخایر منطقه خاورمیانه را در اختیار دارد. اکثر میادین گاز طبیعی ایران در نقاطی واقع شده اند که کمتر می‌توانند مورد استفاده بهینه قرار گیرند. مهم‌ترین عامل بازدارنده استفاده مطلوب از این منابع گازی هزینه‌های بالای انتقال گاز به نقاط مصرف است. در راستای استفاده بهینه و حل مشکل انتقال تحقیقات وسیعی در جهان صورت گرفته است. در حال حاضر برای عرضه گاز طبیعی به بازارهای مصرف سعی می‌شود تا با انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی آن را به مواد با ارزش افزوده بالا تبدیل کند. در روش‌های فیزیکی، گاز طبیعی را به دو صورت، گاز متراکم شده<sup>۲</sup> و گاز طبیعی مایع شده<sup>۳</sup> در آورده و سپس آن را به بازارهای مصرف عرضه می‌کنند. در

1- Oxidative Coupling of methane  
2- Compressed Natural Gas

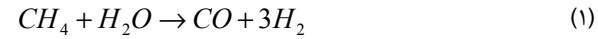
3 - Liquid Natural Gas

## ۲- روش‌های تبدیل گاز طبیعی به مواد شیمیایی

مطابق شکل ۱، روش‌های متعددی برای تبدیل گاز طبیعی (متان) به سوخت‌ها و ترکیبات شیمیایی وجود دارد که عبارتند از:

(الف) روش غیرمستقیم (ب) روش مستقیم

الف - در روش غیرمستقیم ابتدا متان از طریق فرمینگ با بخار آب به گاز سنتز ( $CO+H_2$ ) تبدیل می‌شود (واکنش ۱):



این واکنش گرماگیر است و با استفاده از کاتالیست نیکل در دمای حدود  $900^\circ C$  و فشار ۲۰ bar انجام می‌شود. گاز سنتز طی فرآیندهای نظیر فیشر - تروگس و ... به هیدروکربن‌های مایع تبدیل می‌شود.

از آن جاکه تولید گاز سنتز از متان نیاز به صرف هزینه بالایی دارد، لذا فرآیندهای مستقیم تبدیل متان مورد توجه محققین قرار گرفته است.

ب- در تبدیل مستقیم متان به سه روش به طور مستقیم به هیدروکربن‌های مایع تبدیل می‌شود:

## ۱-۲ - اکسیداسیون جزئی متان:

متان در مجاورت اکسیژن طبق واکنش (۲) تبدیل می‌شود:



متانول تولیدی نسبت به متان جایدار کمیتری دارد، از این رو به راحتی می‌تواند به محصولات نامطلوبی، نظیر اکسیدهای کربن تبدیل شود. در

صورتی که میزان تبدیل متان در حد جابینی نگه داشته شود، گزینش جذیری متانول و ترکیبات اکسیژنه تا حد زیادی افزایش می‌یابد [۲].

## ۲-۲- زوج شدن متان با کلر

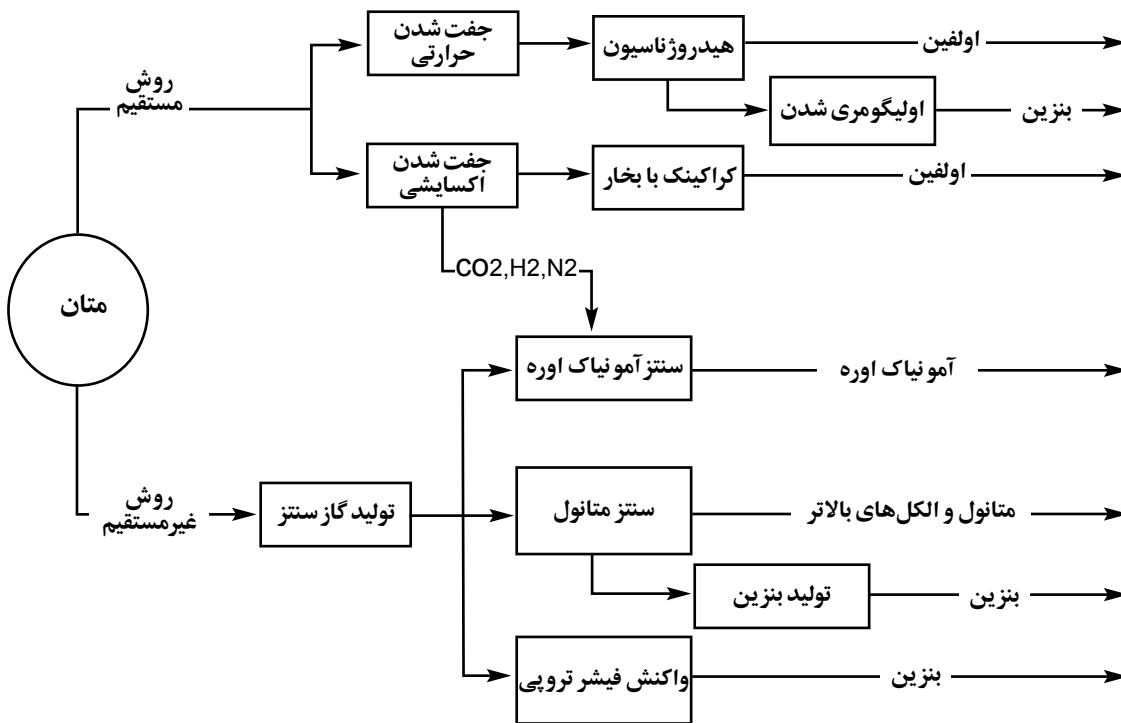
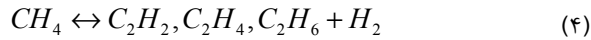
متان و کلر به چند صورت می‌توانند به همراه یکدیگر، هیدروکربن‌های با ارزش را تولیدکنند. یکی از این روش‌ها فرایند پیتس بورگ<sup>۱</sup> است که در آن کلر، متان و اکسیژن در یک راکتور بستر سیال در فشار ۱۶ atm و دمای  $350^\circ C$  روی کاتالیست مس واکنش می‌دهند.



دمای پایین و تبدیل زیاد متان (حدود ۵۰ درصد)، این فرایند را قابل قبول می‌سازد. مشکل اقتصادی این روش، خروج مقادیر زیاد HCl تولیدی از راکتور است [۲].

## ۳-۲- زوج شدن حرارتی متان (پیرولیز)

در فرآیند پیرولیز، متان در اثر حرارت بالا، هیدروژن زدایی شده و پس از زوج شدن به محصولات  $C_2^+$  تبدیل می‌شود. در صورت استفاده از این روش فقط در دماهای بالا (بیش از  $1200^\circ C$ ) و زمان اقامت کم، مقدار اتیلن و استیلن زیاد خواهد بود [۳].



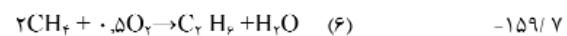
شکل ۱- روش‌های تبدیل گاز طبیعی [۲]

### ۳- فرآیند جفت شدن اکسایشی متان

فرآیند جفت شدن اکسایشی متان از جمله فرآیندهایی است که بسیار مورد توجه بوده و تحقیقات بسیار زیادی در این زمینه صورت گرفته است. اولین گزارش در این زمینه، مربوط به کلرو بهازین<sup>۱</sup>، در سال ۱۹۸۲ است که با استفاده از چند اکسید فلز با پایه  $\gamma$ -آلومیناکه به عنوان کاتالیزور استفاده شد، موفق به تولید هیدروکربن های  $C_2^+$  شدند [۳]. سایر پژوهشگران نیز تحقیقات بسیاری درباره انواع مواد فعال برای واکنش، شرایط واکنش، نحوه تماس گاز و کاتالیست و مکانیسم انجام دادند. این فرآیند به طور کلی از دیدگاه های مختلفی نظیر کاتالیزوری، رآکتوری، فرآیندی و ... بررسی می شود.

از آن جاکه واکنش زوج شدن دهیدروژناسیونی متان واکنش (۵) از نظر ترمودینامیکی میسر نیست، بنابراین به کمک یک جسم اکسایند با انرژی مناسب، واکنش (۶) انجام خواهد گرفت [۴].

$$\Delta G(1000K)(KJ/mol)$$



نحوه جفت شدن اکسایشی متان در شکل ۲ نشان داده شده است. این واکنش در مخلوطی از متان و اکسیژن که به وسیله یک گاز بی اثر، نظیر هلیوم رقیق شده است، در مجاورت کاتالیزوری از اکسید فلزی انجام می شود. مسأله اصلی در این واکنش، رسیدن به گزینش پذیری بالا برای اتیلن و میزان تبدیل مناسب متان بدون از دست رفتن آن در اثر احتراق کامل است. در فرآیند جفت شدن اکسایشی متان اصولاً دو نوع محصول به دست می آید: محصولات  $CO_x$  که به طور غیرگزینشی تشکیل می شوند و محصولات هیدروکربنی مانند اتان و اتیلن که معمولاً به عنوان  $C_2^+$ ، محصولات مطلوب، گزارش می شوند. تبدیل متان  $CO_x$  به نامطلوب بوده و سبب کاهش بازده واکنش می شود [۵].

در بین محصولات به دست آمده از متان، اتیلن دارای بیشترین ارزش افزوده است. اتیلن مهم ترین عنصر صنعت پتروشیمی است و در مقیاس وسیعی به مواد میانی و محصولات نهایی بسیاری تبدیل می شود که اصلی ترین آن ها مواد پلیمری نظیر پلاستیک ها، رزین ها، فیبرها و الاستومرها است. سایر محصولات مهم به دست آمده از اتیلن، حلال ها، مواد فعال سطحی، نرم کننده ها و دیرانجامها است.

واکنش زوج شدن اکسیداسیونی به طور معمول در محدوده دمایی  $650-800^\circ C$  انجام می شود [۶-۸]. به دلیل آن که این واکنش به شدت گرمازا است، با جیشرفت واکنش، دما افزایش می یابد. از آن جاکه گرادیان دما هم در جهت شعاعی و هم در جهت طول رآکتور بستر ثابت OCM [۵] وجود دارد، این عامل موجب می شود که علاوه بر کاهش میزان تبدیل

متان گزینش جذیری محصولات مطلوب نیز کاهش یابد. در نتیجه میزان بازده محصولات  $C_2^+$  در یک رآکتور نیمه صنعتی کمتر از یک میکرو رآکتور ایزوترم آزمایشگاهی است و کاهش بازده را می توان در نتیجه وجود محدودیت های جدیدهای انتقال جرم داخلی و خارجی موجود در سیستم OCM دانست. به منظور کنترل دمای واکنش OCM و افزایش بازده محصولات مطلوب محققان سه راه حل عمده زیر را جیشنهاد کرده اند [۹]:

۱- استفاده از رآکتور بستر سیال به جای بستر ثابت  
۲- استفاده از رآکتورهای بستر ثابت حلقوی با کنترل دما از استوانه جداره ای یا استوانه میانی یا هردو.

۳- تزریق اکسیژن از نواحی مختلف به داخل رآکتور بستر ثابت (کنترل نسبت متان به اکسیژن در طول رآکتور)

۴- خارج کردن محصولات از نقاط مختلف رآکتور بستر ثابت و جداسازی محصولات مورد نظر (اتان و اتیلن) و بازگرداندن بقیه محصولات به داخل رآکتور

در برخی گزارشات منتشر شده به این مطلب اشاره شده است که هر چند تزریق اکسیژن از نواحی مختلف به داخل رآکتور بستر ثابت باعث افزایش محصولات  $C_2^+$  در حضور کاتالیست هایی نظیر  $Li/Pb/CaO, La_2O_3/MgO$  شده است اما در برخی از کاتالیست ها نظیر  $Sm_2O_3, La_2O_3/CaO$  تاثیر چندانی در میزان بازده محصولات مطلوب نداشته است.

گزینش جذیری محصولات و میزان تبدیل مواد اولیه تابع چهار متغیر عملیاتی دما، نسبت متان به اکسیژن، نسبت مجموع فشارهای جزئی متان و اکسیژن به فشارکل و سرعت فضایی جریان گاز<sup>۲</sup> (GHSV) است. گزینش پذیری و بازده محصولات و میزان تبدیل مواد اولیه از تعاریف زیر محاسبه می شوند:

- گزینش پذیری محصول

$$S_i(\text{selectivity}) = v_i c_i / \sum (v_i c_i) \quad (7)$$

- درصد تبدیل ماده اولیه

$$X_i(\text{Conversion}) = (C_{i,0} - C_i) / C_{i,0} \quad (8)$$

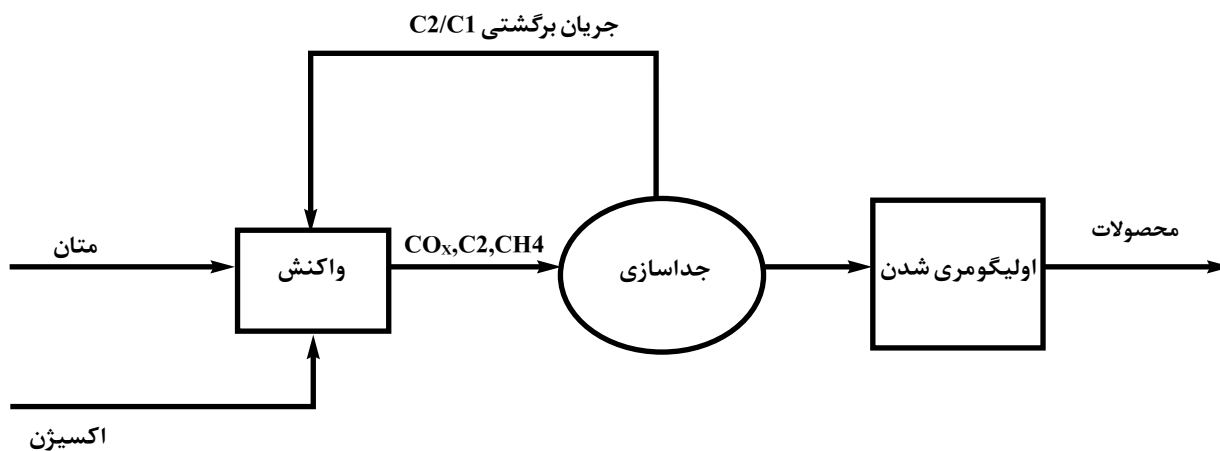
- بازده

$$Y_i(\text{yield}) = X_{CH_4} \times S_i \quad (9)$$

هنگامی نتایج رضایت بخش است که واکنش به سمت تولید محصولات مطلوب جیش رود و متان بیشتری در واکنش مصرف شود.

2-Gas Hourly Space Velocity

1- Keller & Behasin



شکل ۲- تبدیل متان به اتیلن در واکنش جفت شدن اکسایشی متان [۲]

انجام پذیر است.

۲- واکنش OCM پلاسمایی در نسبت متان به اکسیژن برابر ۴، دارای بیشترین تبدیل و بازدهی است. افزایش متغیرهایی از جمله زمان اقامت واکنش گرهار در رآکتور (کاهش دبی جریان خوراک) شدت جریان و میدان الکتریکی بازدهی واکنش را تا ۳۰/۲٪ افزایش می دهد، که از ۵۴٪ تبدیل متان و ۵۶٪ گزینش پذیری به دست آمده است. در حالی که در تحقیق قبل [۱۳] بازدهی ۲۳/۱٪ و برای گروه لیو [۱۲] حداکثر ۲۱٪ بوده است.

۳- استفاده همزمان از کاتالیست  $NH_4Y$ ، عملکرد واکنش زوج شدن اکسایشی متان را بهبود می بخشد  
۴- واکنش OCM پلاسمایی در نسبت متان به اکسیژن برابر ۴، دارای بهترین بازده است.

#### ۲-۴- فرآیند جفت شدن اکسایشی کاتالیستی متان

یک فرآیند پیچیده شامل تعداد زیادی واکنش است که تعدادی از این واکنش ها در فاز گاز و تعدادی در فاز کاتالیست انجام می شود. فرآیند جفت شدن اکسایشی کاتالیستی متان به هیدروکربن های، نخستین بار با استفاده از کاتالیزور  $Li_2O/MgO$  انجام پذیرفت.

همچنین استفاده از کاتالیزورهای دیگر نظیر  $Li_2O/ZnO/PbO/Al_2O_3$ ،  $PbO/MgO$ ،  $Sm_2O_3$  نیز گزارش شده است. نقش کاتالیست در این واکنش فراهم کردن مسیر واکنشی است که در آن یک هیدروژن از متان از طریق گونه های فعال اکسیژن سطحی به راحتی جدا شده و از واکنش های اکسیداسیون کامل جلوگیری شود. بنابراین کاتالیست باید قادر به تبدیل سریع اکسیژن فاز گاز به گونه های فعال سطحی گزینش پذیر باشد تا از واکنش های اکسیژن فاز گاز با هیدروکربن های  $C_2$  و رادیکال های متیل که منجر به اکسیداسیون کامل آن ها می شود، جلوگیری کند [۱۶]. مطالعات انجام شده توسط برن<sup>۲</sup> نشان داد که قلیایی و اسیدی بودن کاتالیست با میزان گزینش پذیری محصولات

#### ۴- بررسی واکنش های OCM در شرایط مختلف فرآیندی

فرآیند OCM به طور معمول با حضور کاتالیست صورت می گیرد، با این وجود تحقیقات سال های اخیر [۲، ۱۰، ۱۱، ۱۳] نشان می دهد که این فرآیند در غیاب کاتالیست (با تغییر شرایط عملیاتی) و در محیط پلاسمای هاله سرد نیز قابل انجام است.

#### ۴-۱- واکنش اکسایشی متان در محیط پلاسمای هاله سرد

در سال ۱۹۹۶ لیوو<sup>۱</sup> همکاران [۱۲] با استفاده از رآکتور تخلیه هاله (در فشار اتمسفری و بدون کاتالیزورهای هیدروژنی) مطالعاتی بر روی OCM انجام داده اند و به این نتیجه رسیده اند که یونیزاسیون گاز در تخلیه الکتریکی هاله می تواند نقش مؤثری در گزینش پذیری محصولات داشته باشد و در نهایت با استفاده از تخلیه الکتریکی AC، بازدهی فرآورده های مطلوب را ۱٪ گزارش کرده اند.

در تحقیقی، خدادادی و همکاران [۱۳، ۱۴] در زمینه واکنش های OCM پلاسمای هاله منفی نشان داده اند که بدون کاتالیست مقدار قابل توجهی گاز استیلن و گاز سنتز تولید می شود. همچنین این واکنش ها در دما و ولتاژی جایین تر از دما و ولتاژی که لیو و همکاران [۱۵] انجام داده اند امکان پذیر است.

در تحقیقات دیگری که توسط خدادادی و همکاران [۱۰] انجام گرفت، با افزایش زمان اقامت گاز در محیط پلاسمای هاله سرد، تاثیر نسبت متان به اکسیژن در خوراک ورودی، دبی جریان خوراک (زمان اقامت)، فاصله الکترودها، شدت جریان الکتریکی (توان) و اثرهای وجود کاتالیست (ژولیت  $NH_4Y$ ) روی گزینش پذیری و بازدهی فرآورده های مطلوب و نیز درصد تبدیل متان مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

۱- تبدیل متان از طریق واکنش زوج شدن اکسایشی متان در رآکتور پلاسمای هاله سرد با درصد بالای تبدیل متان و بازدهی فرآورده های مطلوب هیدروکربنی  $C_2$  در فشار اتمسفریک و دمای پایین تر از  $200^\circ C$

حالت پایدارتری را نسبت به موارد بالا نشان می دهند. همچنین بیشترین بازده محصولات با هیدروکربن های بیشتر در مجاورت اکسیدهای فلزات نادر به خصوص فلزاتی که با فلزات قلیایی تقویت شده اند به دست آمد. بر طبق تحقیقات انجام شده توسط این گروه تاثیر استفاده از اکسید فلزات مختلف بر روی پارامترهای فعالیت، گزینش پذیری و بازده به شرح زیر است:

۱- فعالیت اکسید فلزات نادر همانند  $La_2O_3$  به طور تقریبی برابر فعالیت اکسید فلزات نادر تقویت شده با فلزات قلیایی خاکی همانند  $Sr/La_2O_3$  و به ترتیب بیشتر از فعالیت اکسید فلزات قلیایی تقویت شده با قلیا مانند  $Li/MgO$ ، اکسید فلزات نادر تقویت شده با قلیا مانند  $Li/La_2O_3$ ، فلزات قلیایی، اکسید سرب پایدار شده و  $La_2O$  است.

۲- گزینش پذیری محصولات مطلوب با استفاده از اکسید فلزات قلیایی ( $La_2O$ )، به ترتیب بیشتر از هنگام استفاده از اکسید فلزات قلیایی تقویت شده با قلیا ( $Li/MgO$ ) اکسید فلزات نادر تقویت شده با فلزات قلیایی ( $Li/Sm_2O_3$ ) و قلیایی خاکی ( $Sr/La_2O_3$ )،  $SrO$ ، اکسیدهای فلزات نادر ( $La_2O_3$ ،  $Sm_2O_3$ ) اکسید سرب پایدار شده و  $MgO$  است.

۳- بازده محصولات مطلوب با استفاده از اکسید فلزات قلیایی خاکی تقویت شده با اکسید فلزات نادر ( $Sr/La_2O_3$ ) به ترتیب بیشتر از هنگام استفاده از اکسید فلزات نادر ( $Sm_2O_3$ )، اکسید فلزات قلیایی خاکی تقویت شده با قلیا ( $Li/MgO$ ) اکسید فلزات نادر تقویت شده با قلیا ( $Li/La_2O_3$ )، اکسیدهای قلیایی خاکی، اکسید سرب پایدار شده و  $La_2O$  است.

اکسیدهای پروسکایت از دسته اکسیدهای مخلوط فلزی با فرمول عمومی  $ABO_3$  دارای کاربرد وسیعی به عنوان کاتالیست های واکنش اکسیداسیون هستند. علت این امر، قابلیت هدایت یون اکسیژن و انعطاف پذیری نسبت به ایجاد تغییرات عمده در محتوی اکسیژن شبکه آن ها است. خواص کاتالیستی پروسکایت ها وابسته به طبیعت کاتیون قرار گرفته در سایت B است [۸]. ساختمان پروسکایت ها از نظر حرارتی و شیمیایی پایدار است و خواص دی الکتریک، نیمه هادی و ابررسانا دارند. برای بهبود عملکرد کاتالیزورهای پروسکایت در واکنش جفت شدن اکسایشی متان از دوروش استفاده می شود [۸]:

۱- جایگزینی جزئی کاتیونی و ایجاد نقص های ساختمانی در شبکه به نوعی که خواص هدایتی آن ها برای انجام واکنش مطلوب در OCM اصلاح شود.

۲- استفاده از تقویت دهنده ها نظیر سدیم و لیتیم در تحقیقی که توسط پژوهشگاه صنعت نفت [۱۹] انجام شد، پارامترهای درجه حرارت، میزان شدت جریان، میزان گاز خنثی و نسبت متان به اکسیژن بررسی و بهترین کاتالیست از میان کاتالیست های پروسکایت  $A_xA_{1-x}TiO_3$  انتخاب شد. کاتالیست های تهیه شده در جدول ۱ مشخص شده اند. نتایج آزمایش ها نشان دادند که شرایط بهینه

ارتباط دارد. هر قدر میزان اسیدی بودن کاتالیست بیشتر باشد، اکسیداسیون کامل کاتالیست ها افزایش می یابد و در نتیجه گزینش پذیری محصولات کاهش می یابد و با افزایش قلیانیت کاتالیست به دلیل توقف مسیرهای واکنشی که منجر به تولید محصولات نامطلوب ( $CO_x$ ) می شوند، گزینش پذیری محصولات مطلوب افزایش می یابد.

کاتالیستی برای واکنش OCM مناسب است که بتواند اولاً اکسیژن فاز گاز را به خوبی روی سطح جذب کند و ثانیاً بتواند تبادل اکسیژن شبکه و سطح را به راحتی انجام دهد با این وجود چون میزان اکسیژن شبکه محدود است در صورت شرکت اکسیژن شبکه در واکنش باید اکسیژنی از سطح گاز جایگزین اکسیژن شبکه شود، در مورد این جایگزینی مکانیسم زیر ارائه شده است [۱۷]:



واکنش های بالا نشان می دهند که اکسیژن جذب شده روی سطح کاتالیست می تواند طی چند مرحله الکترون گیری به اکسیژن شبکه تبدیل شود. این الکترون ها می توانند الکترون های آزاد در شبکه کاتالیست و یا الکترون های آزاد شده در اثر اکسیداسیون باشند. کاتالیست های مورد استفاده در فرآیند جفت شدن اکسایشی متان به چهار گروه زیر طبقه بندی می شوند:

۱- اکسید فلزات سنگین (اکسید منگنز و بیسموت)

۲- اکسید فلزات قلیایی خاکی (اکسید کلسیم و منیزیم)

۳- اکسید فلزات نادر (اکسید لانتانیم و سریم)

۴- پروسکایت ها

۱-۲-۴- بررسی واکنش های اکسایشی متان بر روی کاتالیست های

مختلف

در تحقیقی که توسط هیکس<sup>۱</sup> و همکاران [۱۸] انجام گرفت اثر اکسید فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و فلزات نادر در واکنش های اکسیداسیون متان بررسی شده است.

نتایج تجربی تحت شرایط عملکردی دما در محدوده  $700-900^\circ C$ ، فشار  $1\ atm$   $GHSV=3500\ hr^{-1}$  و دبی متان  $60\ cm^3/min$ ، دبی اکسیژن  $1\ cm^3/min$  و دبی آرگن  $10\ cm^3/min$  به دست آمده اند.

بر طبق نتایج نشان داده شده مشخص شد، که کاتالیست های گزینش پذیر بر جایه جامد مانند اکسیدهای  $La, Y, Sc, Sr, Ca, Mg, Li, Gd, Eu, Sm, Nd$ ، حالت اکسیداسیون پایداری را ارائه می دهند در حالی که کاتالیست های غیرگزینش پذیر همانند اکسیدهای  $Mn, Pr, Ce$

1-Hicks

عبارت از ۸۳۰، شدت جریان کل گاز ۱۰ ml/min، میزان گاز خنثی ۴۰٪ و نسبت متان به اکسیژن ۲ است. پس از به دست آوردن بهترین نقاط شرایط تست رآکتوری، کاتالیست‌های مختلف آزموده شدند. نتایج استفاده از کاتالیست‌های مختلف به شرح زیر است:

جدول ۱- فازهای تشکیل شده در کاتالیست  $A_xA_{1-x}TiO_3$  [۱۹]

کاتالیست	فازهای اصلی
MTE-144	$BaTiO_3, CaTiO_3$
MTE-145	$BaTiO_3, CaTiO_3, BaCa(CO_3)_2$
MTE-146	$BaTiO_3, CaTiO_3, BaCaTiO_4$
MTE-147	$SrTiO_3, TiO_2$
MTE-148	$SrTiO_3, TiO_2$
MTE-149	$SrTiO_3, CaTiO_3, Ca(OH)_2$
MTE-150	$SrTiO_3, TiO_2$
MTE-151	$SrTiO_3, BaTiO_3$
MTE-152	$SrTiO_3, BaTiO_3, BaSrTiO_3$

بازده، میزان گزینش پذیری محصولات هیدروکربنی و میزان تبدیل متان و اکسیژن در این فرایند با استفاده از کاتالیست‌های مختلف در شرایط مختلف عملیاتی در جدول (۲) آمده است [۲۰].

جدول ۲-، میزان بازده گزینش پذیری و تبدیل متان و اکسیژن در فرایند زوج شدن اکسایشی متان با استفاده از کاتالیست‌های مختلف [۲۰]

کاتالیست	$O_2/CH_4$	GHSV ( $hr^{-1}$ )	Temp ( $^{\circ}C$ )	Conversion. $CH_4$ (%)	Conversion. $O_2$ (%)	Selectivity. $C_2$ (%)	yield. $C_2$ (%)
7%Li/MgO	۱/۶	۲۹۹۰	۷۲۰	۴۲/۸	-	۵۴/۴	۱۹/۴
$La_2O_3$	۶	۳۷۵۰۰	۷۵۰	۱۹/۶	۱۰۰	۵۶/۶	۱۱/۱
$Sm_2O_3$	۶	۳۷۵۰۰	۷۵۰	۱۲/۹	۱۰۰	۵۲	۹/۵
$LiTiO_3$	۶	۱۵۰۰	۶۹۷	۱۱/۵	۹۸	۱۶/۲	۱/۹
$LaAlO_3$	۵	۲۰۰۰	۷۱۰	۲۵/۳	۹۴/۷	۴۸/۴	۱۲/۲
$Y_2O_3$	۶	۱۵۰۰	۶۹۷	۱۰	۱۰۰	۳۷/۲	۳/۷
$LiNiO_2$	۶	۱۵۰۰	۶۹۷	۲۵/۹	۴۶/۶	۴۶/۷	۱۲/۱
$NiTiO_3$	۴	۶۰۰۰	۷۵۰	۳	۱۱	۴۸	۱/۴

۱- در کاتالیست‌های ۱۴۴ تا ۱۴۶ که میزان کلسیم نسبت به باریم افزایش یافته است، گزینش پذیری محصولات هیدروکربنی  $C_2$  کاهش می‌یابد و در بقیه کاتالیست‌ها از ۱۴۷ تا ۱۴۹ با کاهش استرانسیم، میزان گزینش پذیری به طور تقریبی کاهش می‌یابد و در کاتالیست‌های ۱۵۰ تا ۱۵۲ با افزایش میزان باریم گزینش پذیری محصولات هیدروکربنی  $C_2$  افزایش می‌یابد.

۲- گزینش پذیری محصولات  $CO_x$  در کاتالیست‌های ۱۴۷ تا ۱۵۲ به طور تقریبی به یک اندازه است و تغییرات محسوسی ندارد.

۳- در کاتالیست‌های ۱۴۴ تا ۱۴۶ میزان تبدیل متان با افزایش میزان کلسیم و کاهش میزان باریم کاهش یافته و در کاتالیست‌های ۱۴۷ تا ۱۴۹ با افزایش میزان کلسیم و کاهش استرانسیم نیز کاهش یافته و در کاتالیست‌های ۱۵۰ تا ۱۵۲ میزان تبدیل متان با افزایش میزان باریم و کاهش استرانسیم، افزایش می‌یابد.

۴- روند افزایش بازده محصولات هیدروکربنی مشابه گزینش پذیری محصولات هیدروکربنی است.

۵- نتایج بررسی طول عمر کاتالیست ۱۴۴ نشان داد که با گذشت ۲۰

است. در این مکانیزم مراکز فعال ( $\text{Li}^+\text{O}^-$ ) با جایگزین شدن یون  $\text{Li}^+$  به جای  $\text{Mg}^{2+}$  و ایجاد یک جای خالی اکسیژن تشکیل می‌شوند. ملکول‌های اکسیژن‌گازی با این جای خالی واکنش داده و یون‌های  $\text{O}^-$  حاصل می‌شوند. مرکز  $\text{Li}^+\text{O}^-$  به وسیله یک حفره در یون‌های  $\text{O}^{2-}$  که در مجاورت  $\text{Li}^+$  هستند، تولید می‌شود. حدس زده می‌شود که یون  $\text{O}^-$  قادر به جداسازی یک اتم هیدروژن از ملکول متان است که منجر به تشکیل رادیکال متیل می‌شود و به وسیله جفت شدن دو رادیکال متیل در فاز گاز اتان تشکیل می‌شود [۲۲].

۲) مکانیزم اوتساکا<sup>۳</sup>: این مکانیزم بر اساس اندازه‌گیری‌های سینتیکی برای کاتالیست  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  پیشنهاد شده است. مطابق نتایج اوتساکا یک جزء اکسیژن دو اتمی جذب شده در تشکیل رادیکال متیل از ملکول متان دخالت دارد [۲۳].

۳) مکانیزم مارسلین<sup>۴</sup>: مارسلین یک مکانیزم دو مسیره را برای تبدیل رادیکال متیل به  $\text{CO}_x$  پیشنهاد کرد [۲۴].

۴) مکانیزم ورهو<sup>۵</sup>: این مکانیزم برای کاتالیست پروسکایت پیشنهاد شده است. در این نوع کاتالیست‌ها اکسیژن نقش اصلی را در شکستن پیوند C-H در واکنش‌های OCM ایفا می‌کند و جذب شدن اکسیژن‌گازی روی سطح کاتالیست واکنش را به طرف چند حالت تعادل آنیونی هدایت می‌کند [۲۵].

در برخی حالت‌های آنیونی اکسیژن مستقیم در فعال کردن متان و شکستن پیوند C-H شرکت می‌کند، یا تولید  $\text{CO}_x$  می‌کند. در برخی از حالات اکسیژن روی سطح کاتالیست (اکسیژن جذب شده یا اکسیژن شبکه) تشکیل می‌شود و متان را به سمت تولید رادیکال متیل هدایت می‌کند و جفت شدن رادیکال‌های متیل در فاز گاز به خصوص روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد که منجر به تشکیل اتان می‌شود. اتان بعد از هیدروژن‌گیری به اتیلن تبدیل می‌شود. رادیکال متیل و  $\text{C}_2^+$  می‌توانند به همین ترتیب با اکسیژن فازگازی در سطح کاتالیست اکسید شده و به  $\text{CO}_2$  تبدیل شوند.

با توجه به مکانیزم بیان شده در مرحله اول با فعال شدن متان به وسیله اکسیژن سطح کاتالیست پیوند C-H در متان شکسته می‌شود و در نتیجه رادیکال متیل تشکیل می‌شود و در مرحله دوم رادیکال‌های متیل با هم جفت شده و تشکیل اتان و اتیلن را می‌دهند [۲۵].

۴-۵- مدل‌های سینتیکی موجود برای واکنش‌های سطحی در فرایند

#### OCM کاتالیستی

محققان بسیاری سینتیک واکنش OCM را تحت کاتالیست‌های مختلف مورد بررسی قرار داده‌اند. به عنوان مثال، مکانیسم و سینتیک واکنش OCM تحت کاتالیست توسط آموربیئا و کلووسی<sup>۶</sup> [۲۶] و تانگ و

۴-۳- سینتیک فرآیند هموزن اکسایشی متان (واکنش‌های فاز گاز) واکنش‌های فازگازی فرآیند OCM طبق یک مکانیسم رادیکالی صورت می‌گیرد که شامل تعداد زیادی واکنش‌های ابتدایی است. با مطالعه سینتیک‌های ارائه شده برای فرآیند OCM غیرکاتالیستی، سینتیکی مشتمل بر ۷۵ واکنش و ۲۳ گونه شیمیایی ارائه شده است که با استفاده از آن مدل سازی سینتیکی در فشارهای کم تا میانه صورت می‌گیرد. مدل سینتیکی که توسط چن<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۱] ارائه شده است و در جدول (۳) آمده است:

واکنش‌ها را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد:

الف) مرحله آغازی، واکنش‌های ۱ و ۲

ب) تولید رادیکال متیل، واکنش‌های ۳ الی ۶ که در آن‌ها یک اتم هیدروژن توسط یک رادیکال از مولکول‌های متان گرفته شده و رادیکال متیل تولید می‌شود.

ج) اکسیداسیون رادیکال‌های متیل به گونه‌های  $\text{CH}_2\text{O}$  و  $\text{CH}_3\text{O}$  واکنش‌های ۷ الی ۱۰.

د) زوج شدن رادیکال‌های متیل برای تولید ترکیبات  $\text{C}_2$ .

ه) اکسیداسیون گونه‌های  $\text{CH}_2\text{O}$ ،  $\text{CH}_3\text{O}$  به  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$ ، واکنش‌های ۱۱ الی ۲۷.

و) دهیدروژناسیون اتان به اتیلن، واکنش‌های ۲۷ الی ۳۳.

برای محاسبه ثابت سرعت مرحله رفت واکنش‌ها از عبارت آرنیوسی به فرم معادله ۱۵ استفاده می‌شود:

$$K(T) = A T^n \exp[-E_a / RT] \quad (15)$$

مقادیر  $A$ ،  $n$ ،  $E_a$  و  $T$  در جدول (۱) آمده است.

در تحقیق انجام شده با در نظر گرفتن محدوده دمایی ۱۲۳K - ۸۲۳K، نسبت متان به اکسیژن ۱۰-۴ و نسبت متان به هلیوم ۱/۲۵-۰ نتایج تجربی زیر حاصل شد:

۱- در دمای ۱۶۲K و نسبت متان به اکسیژن برابر ۱۰ حتی در تبدیل ۱۰۰٪ از اکسیژن، درصد تبدیل متان کمتر از ۱۵٪ است.

۲- با کاهش نسبت متان به اکسیژن ( $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ) در درصد تبدیل حدود ۸۰٪ از اکسیژن و در زمان اقامت کمتر میزان تبدیل متان حدود ۱۵٪ می‌شود.

۳- بیشترین میزان گزینش پذیری محصولات مطلوب (اتان و اتیلن) در کمترین زمان اقامت حاصل می‌شود.

۴- میزان گزینش پذیری محصولات مطلوب با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۴-۴- مکانیزم‌های پیشنهادی در مورد واکنش جفت شدن اکسایشی

#### متان کاتالیستی

۱) مکانیزم ایتو<sup>۲</sup>: این مکانیزم برای کاتالیست  $\text{Li/MgO}$  پیشنهاد شده

3-Outsuka 4-Marcelin 5-Vorhoeve  
6- Amorebieta & Colussi

1 - Chen 2-Ito

$$r_j = \frac{k_{0,j} e^{-E_a/RT} P_c^{m_j} P_{O_2}^{n_j}}{(1 + K_{j,CO_2} e^{-\Delta H_{ad,CO_2,j}/RT} P_{CO_2})^n} \quad j=1,3-6 \quad (16)$$

$$r_7 = k_{0,7} e^{-E_{a,7}/RT} P_{C_2H_6} \quad (17)$$

$$r_8 = k_{0,8} e^{-E_{0,8}/RT} P_{C_2H_4}^{m_8} P_{H_2O}^{n_8} \quad (18)$$

$$r_9 = k_{0,9} e^{-E_{0,9}/RT} P_{CO}^{m_9} P_{H_2O}^{n_9} \quad (19)$$

$$r_{10} = k_{0,10} e^{-E_{0,10}/RT} P_{CO_2}^{m_{10}} P_{H_2}^{n_{10}} \quad (20)$$

و از داده‌های آزمایشگاهی پارامترهای سینتیکی نظیر فرکانس برخورد، انرژی‌های فعال‌سازی و آنتالپی‌های جذب تخمین زده شدند. کاربرد این مدل به شرایطی محدود می‌شود که در تقریب اولیه از واکنش‌های فازگاز صرف نظر شود، مثل زمان تماس کوتاه و حجم گاز کم در رآکتور.

الگوی واکنشی ارائه شده توسط استنچ و همکاران به صورت شکل (۴) است. این الگو شامل ۳ مرحله ابتدایی و ۷ مرحله متوالی است. این مدل سینتیکی، کراکینگ حرارتی، تبدیل بخار آب و واکنش جابه‌جایی گاز آب را در بر می‌گیرد. واکنش‌های مربوطه در جدول (۵) ارائه شده‌اند.

به منظور توصیف اثر ممانعت‌کنندگی اکسیژن و دی‌اکسید کربن در تشکیل اتان یک معادله سرعت از نوع هوگن - واتسون<sup>۶</sup> توصیف می‌شود (۲) در این واکنش رقابت بین جذب سطحی اکسیژن و دی‌اکسید کربن روی یک سایت فعال در نظر گرفته می‌شود. سرعت واکنش نسبت به متان تابع خطی از فشار جزئی آن است. برای بقیه واکنش‌ها نظیر اکسیداسیون اتان، اتیلن و دی‌اکسید کربن به دلیل عدم مشاهده اثر ممانعت‌کنندگی اکسیژن، در معادله سرعت واکنش فقط اثر دی‌اکسید کربن لحاظ می‌شود. برای این واکنش‌ها هم از معادلات سرعت هوگن - واتسون استفاده می‌شود. معادله سرعت مورد استفاده برای بقیه واکنش‌ها (واکنش‌های ۷ الی ۱۰) از نوع پاور لا<sup>۷</sup> هستند.

سرعت واکنش‌ها برای هر مرحله به صورت بالا است (۱۶ تا ۲۰) آزمایشات انجام شده توسط استنچ و همکاران نشان دادند که: (۱) در دماهای بیش از ۸۰°C بازده اتان از یک مقدار حداکثر عبور می‌کند. این مطلب موید این نکته است که بازده اتان در دماهای بالا تحت تاثیر واکنش‌های متوالی قرار می‌گیرد.

(۲) بازده اتیلن به زمان تماس وابسته است و این مطلب بیانگر آن است که اتیلن در یک واکنش متوالی از متان تشکیل می‌شود.

لوبان<sup>۱</sup> [۲۷] بررسی شده است. سینتیک واکنش OCM تحت کاتالیست  $Li/La_2O_3$  در محدوده دمایی ۶۵۰-۷۵۰°C توسط کوه<sup>۲</sup> و همکاران [۲۸] مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌های آن‌ها نشان داد که اکسیژن ملکولی به صورت غیرتفکیکی جذب می‌شود. گلپاشا و همکاران [۲۹] سینتیک واکنش OCM را تحت کاتالیست  $Na/Mn_2O_3$  مطالعه کردند. میرو<sup>۳</sup> و همکاران [۳۰] سینتیک OCM را تحت کاتالیست‌های  $Li/NiTiO_3$ ،  $Na/NiTiO_3$ ،

سینتیک واکنش OCM تحت کاتالیست پروسکایت  $La_{0.9}Ce_{0.1}CoO_3$  توسط آور<sup>۴</sup> و همکاران [۳۱] مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها اثر ممانعت‌کنندگی آب و دی‌اکسید کربن را برای تبدیل متان بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که آب نسبت به دی‌اکسید کربن از اثر ممانعت‌کنندگی بیشتری برخوردار است. سینتیک واکنش OCM تحت کاتالیست پروسکایت  $BiTiO_3$  از طریق بررسی مکانیسم‌های مختلف توسط سید متین و همکاران [۳۲] مطالعه شد.

استنچ<sup>۵</sup> و همکاران [۳۳] از ترکیب کارهای تجربی و بررسی‌های مکانیسمی به منظور توسعه یک شبکه واکنشی جامع و مدل سینتیکی برای فرآیند OCM تحت کاتالیست  $La_2O_3/CaO$  استفاده کردند.

#### ۴-۵-۱- مدل استنچ

یک مدل سینتیکی ۱۰ مرحله‌ای از جفت شدن اکسایشی متان به هیدروکربن‌های  $C_2^+$  تحت کاتالیست  $La_2O_3/CaO$  براساس اندازه‌گیری‌های سینتیکی در یک رآکتور بستر ثابت میکروکاتالیستی توسط استنچ و همکاران در سال ۱۹۹۷ ارائه شد. شرایط عملیاتی مورد استفاده برای انجام آزمایشات به صورت زیر بودند:

$$0.076 \leq \frac{m_{cat}}{V_{stp}} \leq 250 \text{ kg.s/m}^3 \text{ و } 973 < T < 1228 \text{ K},$$

$$10 < P_{CH_4} < 95 \text{ KPa}, 1 < P_{O_2} < 20 \text{ KPa}$$

6- Hougen-Watson  
7- Power-law

1-Tung & Lubban      2-Kooh      3- Miro  
4-Auer      5-Stansch



مربوط به کاتالیست نظیر میزان تبدیل متان میزان گزینش پذیری محصولات دو کربنه و نسبت اتیلن به اتان تولیدی بر روی میزان سرمایه‌گذاری کل و هزینه‌های عملیاتی فرآیند پیشنهادی بررسی شد.

عوامل موثر بر اقتصادی بودن طرح OCM عبارتند از:

(۱) نسبت اتیلن به اتان تولیدی

در یک مقدار ثابت درصد تبدیل متان و درصد گزینش پذیری محصولات دو کربنه هر چقدر نسبت اتیلن به اتان تولیدی در رآکتور افزایش یابد میزان هزینه‌های عملیاتی (بدون در نظر گرفتن هزینه نیروی انسانی و قیمت کاتالیست) کاهش می‌یابد و این کاهش هزینه عملیاتی به علت کاهش حجم خوراک ورودی با افزایش نسبت اتیلن به اتان تولیدی است.

(۲) میزان گزینش پذیری محصولات دوگزینه

در یک درصد تبدیل ثابت و در یک نسبت ثابت اتیلن به اتان تولیدی با افزایش میزان گزینش پذیری محصولات دو کربنه، میزان هزینه‌های عملیاتی کاهش می‌یابد. در این مورد نیز محاسبات حاکی از کاهش حجم اکسیژن ورودی با افزایش میزان گزینش پذیری است. به عبارت دیگر واضح است که افزایش میزان گزینش‌پذیری در یک میزان تبدیل یکسان حاکی از افزایش تمایل گاز متان به انجام واکنش‌هایی است که منجر به تولید اتان یا اتیلن می‌شود و در این صورت از میزان واکنش‌های سوختن متان کاسته شده و در نتیجه از میزان گاز CO<sub>2</sub> تولیدی نیز کاسته خواهد شد. بنابراین افزایش درصد گزینش پذیری علاوه بر کاستن حجم خوراک ورودی باعث کاهش میزان CO<sub>2</sub> تولیدی و در نتیجه کاهش هزینه‌های عملیاتی و هزینه‌های ادوات خواهد شد.

(۳) میزان درصد تبدیل متان

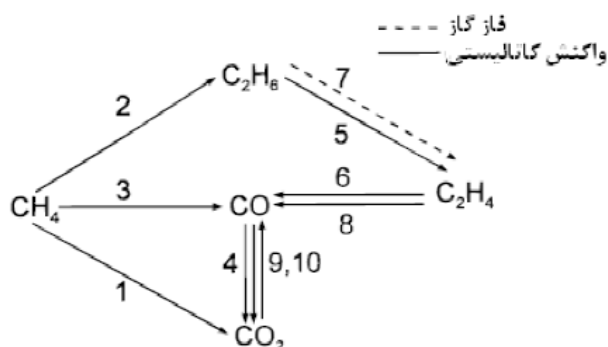
با افزایش میزان درصد تبدیل متان، هزینه‌های عملیاتی کاهش می‌یابد. دلیل این امر کاهش میزان متان ورودی (در نتیجه کاهش حجم خوراک) همزمان با افزایش میزان درصد تبدیل متان است. اگر دو کاتالیست فرضی که دارای بازده یکسانی باشند را در نظر بگیریم، کاتالیستی که دارای درصد گزینش‌پذیری بالایی است، دارای هزینه‌های عملیاتی پایین است، زیرا در یک بازده ثابت با افزایش میزان گزینش‌پذیری تمایل به انجام واکنش‌های سوختن در قیاس با واکنش‌هایی که منجر به تولید اتان و اتیلن می‌شوند کاسته شده و در نتیجه از حجم اکسیژن ورودی و به تبع آن از حجم خوراک کاسته خواهد شد و این کاهش حجم به همراه کاهش حجم گاز CO<sub>2</sub> باعث کاهش هزینه‌های عملیاتی واحد خواهد شد.

(۴) تأثیر نوع گاز رقیق‌کننده<sup>۱</sup> همراه با خوراک

در این مورد می‌توان به کار تحقیقاتی انجام شده توسط ماترن و کالپ<sup>۲</sup>

(۳) در فشارهای بالا بازده از میزان حداکثر عبور می‌کند.  
(۴) ترکیب درصد محصولات غیر انتخابی بر اقتصاد فرآیند OCM تأثیر می‌گذارد. برای مثال، گزینش‌پذیری بالا برای CO و H<sub>2</sub> در مقادیر ثابتی از گزینش‌پذیری محصولات مطلوب، مصرف کمتری از اکسیژن را نتیجه می‌دهد و بنابراین موجب می‌شود که میزان کمتری گرما در رآکتور OCM آزاد شود.

(۵) اندازه‌گیری‌های IR نشان دادند که اثر ممانعت‌کنندگی دی‌اکسیدکربن مشاهده شده در اندازه‌گیری‌های سینتیکی بستگی به تشکیل کربنات کلسیم و کربنات لیتیم روی سطح کاتالیست دارد.



شکل ۳- الگوی واکنش استنچ [۳۳]

جدول ۴- واکنش‌های مدل استنچ [۳۳]

ردیف	واکنش
۱	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
۲	$2CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$
۳	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$
۴	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$
۵	$C_2H_6 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
۶	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$
۷	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
۸	$C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$
۹	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
۱۰	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$

۵- بررسی اقتصادی فرآیند OCM

در تحقیقی که توسط صادق زاده و همکاران [1] انجام پذیرفت به منظور امکان سنجی مقدماتی فرآیند OCM اثر پارامترهای مختلف

1- Diluent

2-Matherne & Culp

افزایش دما، زمان اقامت، غلظت اکسیژن و افزایش غلظت واکنشگرها، زیاد می‌شود و بازده محصولات مطلوب نیز با افزایش نسبت متان به اکسیژن افزایش می‌یابد و با افزایش دما و غلظت واکنشگرها بازده محصولات مطلوب از حداکثری عبور می‌کند.

در فرآیند OCM بازده محصولات مطلوب کم است (در حدود ۲۰ درصد) که این امر مانعی برای اقتصادی شدن فرایند است که با انتخاب یک کاتالیست مناسب می‌توان به میزان بازده بیشتری دست یافت. کاتالیست‌هایی نظیر اکسیدهای فلزی، اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی، فلزات نادر و پروسکایت‌ها کاتالیست‌های مناسبی برای فرآیند OCM هستند. گزینش پذیری و بازده محصولات مطلوب به ترتیب با استفاده از اکسیدهای فلزات قلیایی و اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی تقویت شده با اکسیدهای فلزات نادر دارای بیشترین مقدار است. همچنین تحقیقات اخیر نتایج ارزشمندی را در مورد استفاده از کاتالیست‌های پروسکایت بر پایه تیتانیوم نشان می‌دهند.

### فهرست علائم

Si	گزینش پذیری جزء i
Yi	بازده جزء i
Xi	درصد تبدیل جزء i
Ea	انرژی فعال‌سازی
T	دما
Ci	غلظت محصولات شامل کربن
C <sub>i,0</sub>	در غلظت جزء i t=0
Ci	غلظت جزء i در t>0
v	تعداد اتم‌های کربن
R	ثابت جهانی گازها
ki	ثابت سینتیکی واکنش i

### مراجع

[۱] صادق زاده اهری، ج، نشریه انرژی ایران، سال هشتم، شماره ۱۶، صفحه ۳، (۱۳۸۱).

[۲] خاکدامن، ح، سینتیک فرآیند غیر کاتالیزوری زوج شدن اکسایشی متان (OCM) و بررسی اثر بخار آب بر فرآیند، جایان نامه کارشناسی ارشد،

دانشگاه تهران

[۳۴] اشاره کرد. در کار تحقیقاتی که آن‌ها انجام دادند سه مورد مطالعاتی مختلف را در نظر گرفتند که در مورد اول از گاز نیتروژن در مورد دوم از گاز متان و در مورد سوم از بخار آب به عنوان رقیق کننده بخار استفاده می‌شد. بررسی‌های اقتصادی آن‌ها حاکی از این بود که هزینه عملیاتی این سه مورد مطالعاتی به ترتیب زیر است:

استفاده از گاز متان > استفاده از گاز نیتروژن > استفاده از بخار آب  
از طرفی هزینه‌های ثابت این سه مورد نیز به قرار زیر تغییر می‌کردند:  
استفاده از گاز متان > استفاده از بخار آب > استفاده از گاز نیتروژن  
در نهایت نسبت بازگشت سرمایه<sup>۱</sup> که برای این سه حالت تعیین کردند به قرار زیر است:

استفاده از گاز متان «استفاده از بخار آب» استفاده از گاز نیتروژن

### ۵) تأثیر نوع رآکتور

کنترل دما در رآکتور بستر سیال آسان تر از رآکتور بستر ثابت است و همچنین امکان حذف گاز خنثی در این نوع رآکتورها، وجود دارد بنابراین از لحاظ اقتصادی جایگزینی رآکتور بستر سیال با رآکتور بستر ثابت، مقرون به صرفه خواهد بود.

از مزایای استفاده رآکتور بستر ثابت می‌توان به عدم پیچیدگی فرایند به هنگام افزایش مقیاس<sup>۲</sup> اشاره کرد ولی در این نوع رآکتور به دلیل گرمازا بودن واکنش‌ها مشکل انتقال حرارت وجود دارد. همچنین در رآکتور بستر ثابت نسبت حجم / سطح بیشتر از رآکتور بستر سیال است.

### بحث و نتیجه گیری

فرآیند OCM فرآیند پیچیده‌ای است، زیرا برخی از واکنش‌ها روی سطح کاتالیست و تعدادی در فاز گاز انجام می‌گیرد. این فرایند در شرایط مختلف عملیاتی نظیر محیط پلاسما، در حضور یا در غیاب کاتالیست (با انتخاب شرایط عملیاتی مناسب) قابل انجام است. هدف از پژوهش در مورد فرآیند OCM به روش غیر کاتالیستی جایگزینی آن با فرآیند کاتالیستی نیست. زیرا بازده در روش غیر کاتالیستی به اندازه قابل توجهی از روش کاتالیستی کمتر است، ولی می‌توان اطلاعات سینتیکی به دست آمده را برای مدلسازی فرآیند OCM در فاز گاز مورد استفاده قرار داد. تحقیقات اخیر بر روی واکنش‌های OCM در رآکتور تخلیه هاله کاتالیستی منتهی به این نتیجه شده است که استفاده همزمان از تخلیه هاله و کاتالیزورهای هتروژن افزون بر بهبود گزینش پذیری<sup>۲</sup> و بازدهی محصول مطلوب سبب می‌شود و واکنش در دمایی پایین تر از حالتی که فقط از کاتالیست استفاده می‌شود، آغاز شود.

گزینش پذیری محصولات و تبدیل متان تحت تأثیر عواملی همچون دما، نسبت متان به اکسیژن، مجموع فشارهای جزئی اکسیژن و متان به فشار کل و سرعت فضایی جریان گاز هستند. به طور کلی تبدیل متان با

1- Ratio of Investment

2- Scale up

- [۱۹] احمدی، ر، زوج شدن اکسایشی متان به اتیلن با کاتالیست پروسکایت، فصلنامه تحقیق، شماره ۲۸، صفحه ۱۹، بهار ۱۳۷۷.
- [20] Wolf, Methane Conversion By Oxidative Processes Fundamental and Engineering Aspects, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
- [21] Chen, Q., Hoebink, J., Marin, G., Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2088 (1991).
- [22] Ito, T., Wang, J. X., Lin, G. H. and Lunsford, J. H., J. Am. Chem. Soc., 107, 5062 (1985).
- [23] Otsuka, K., Hatano, M. and Kmotsu, T. Catal. Today, 4, 409 (1989).
- [24] Lo, M. Y., Argawal, S. K. and Marcelin, J. Catal. Today, 3, 137 (1988).
- [25] Vorhovec, R. J. H., Advanced Materials in Catal. Academic Press, New York, 1977.
- [26] Amorebieta, V. T., Colussi, A. J., J. Phys. Chem., 92, 4576 (1988).
- [27] Tung, W. Y., Lubban, L., I & EC Res., 31, 1621 (1992).
- [28] Kooh, A., Mimoun, H., Cameron, C. J., Catal. Today, 4, 333 (1989).
- [29] Golpasha, R. D., Karami, D., Ahmadi, R., Bagherzadeh, E., Chem. Eng. Tech., 16, 62 (1993).
- [30] Miro, E. E., Santamaria, J. M., Wolf, E. E., J. Catal., 124, 465 (1990).
- [31] Auer, R., Thyron, F. C., I & EC Res., 41, 680 (2002).
- [32] Seyed Matin, N., Ahmadi, R., J. Japan Petroleum Institute, 49, 13 (2006).
- [33] Stansch, Z., and Baerns, M., Ind. Chem. Eng. Res., 36, 2568 (1997).
- [34] Matherne, J., and Culp, G., "Methane Conversion by Oxidative Process", 463 (1992).
- [3] Keller, G. Bhasin, M., Catal. 73 (1982)
- [۴] وحیدی، م، نشریه دانشکده مهندسی، سال شانزدهم، شماره اول، (۱۳۸۲).
- [۵] یعقوبی، ن، تبدیل اتان به اتیلن از طریق واکنش جفت شدن اکسایشی، ششمین کنگره مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اردیبهشت (۱۳۸۰)
- [6] Lunsford, J. H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 970 (1995).
- [7] Pitchai, P., and Klier, K., Catal. Rev. Sci. Eng., 28, 13 (1986)
- [8] Lunsford, J. H. Catal. Today, 6, 235 (1990).
- [۹] صادق زاده، زرین پاشنه، خورسند، بررسی پایداری حرارتی رآکتور پابلوت OCM و ارائه روش مناسب برای کنترل دمای رآکتور، هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، آبان (۱۳۸۱)
- [۱۰] خدادادی، ع، زوج شدن اکسایشی متان در رآکتور پلاسما ی هاله سرد، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، شهر یور (۱۳۸۱).
- [۱۱] خاکدامن، ح، نشریه دانشکده فنی، سال چهاردهم، شماره دوم، صفحه ۱۸۹، (۱۳۸۱).
- [12] Liu, C., Marafee, A., Hill, B. Xu, Malinson, R. and Lobban, L. L., Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3295 (1996).
- [۱۳] خدادادی، ع، نشریه دانشکده فنی، جلد ۳۵، شماره ۳۵، صفحه ۳۸۹، اردیبهشت (۱۳۸۰).
- [12] Liu, C., Marafee, A., Hill, B. Xu, Malinson, R. and Lobban, L. L., Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3295 (1996).
- [15] Liu, C., J. Malinson, R., and Lobban, L., J. Catal., 179, 326 (1998).
- [۱۶] شکاری، ع، زوج شدن اکسایشی متان روی جروسکایت  $Sr_x Ce_{1-x} SnO_3$ ، هفتمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، آبان (۱۳۸۱).
- [17] Dubois, J. H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 970 (1995).
- [18] M. Deboy, J., F. Hicks, R. Ind. Eng. Chem. Res. 27., 1577 (1988)