دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تکمیلی

پایانامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M.Sc"

مهندسی شیمی-فرایند

عنوان :

کاربرد CFD در مدل سازی دانه کاتالیست متخلخل تیتانیت پروسکایت در واکنش های جفت اکسایشی متان (OCM)

استاد راهنما :

استاد مشاور :

نگارش:

فهرست مطالب

عنوان مطالب **شماره صفحه**

چکیده ۱

مقدمه ۲

فصل اول ۵

فصل اول: کلیات واکنش های هتروژنی جامد-گاز و مدل سازی دانه کاتالیست ۶

۱-۱) تئوری واکنش های جامد-گاز و مبانی مدل سازی راکتور های بستر ثابت ۶

مقدمه ۶

۱-۱-۱) متغیر های موثر در واکنش های هتروژن ۷

۱-۱-۲) مراحل انجام واکنش های کاتالیستی ۸

۱-۱-۳)تعیین سرعت ذاتی واکنش ۱۱

۱-۱-۴) مبانی مدل سازی راکتور های بستر ثابت کاتالیستی ۱۲

۱-۱-۵) مراحل مدل سازی راکتور های بستر ثابت ۱۵

۱-۱-۶) افت فشار در راکتور های بستر ثابت ۱۷

۱-۱-۷) حل مدل ها ۱۸

۱-۱-۸) مدل سازی دانه کاتالیست ۱۹

۱-۱-۹) مفهوم ضریب کارآیی ۲۱

۱-۱-۱۰) تقسیم بندی کلی مدل راکتور های کاتالیستی بستر ثابت ۲۲
۱-۱-۱۱) مدل های شبه همگن ۲۳
۱-۱-۱۲) مدل های ناهمگن ۲۴
۱-۱-۱۳) مدل های یک بعدی ۲۵
۱-۱-۱۴) مدل های دو بعدی ۲۷
۱-۲) معادلات واکنشی دانه کاتالیست و پارامتر های مربوط به مدل سازی ۲۸
۱-۲-۱) معادلات دانه کاتالیست ۲۸
۱-۲-۲) ضرایب نفوذ ۳۱
۱-۲-۳) پارامتر های انتقال جرم و حرارت و اثر گرادیان های حرارتی ۳۳
۱-۲-۴) پارامتر های طراحی دانه ۳۶
۱-۲-۵)کنترل و دینامیک راکتور های بستر ثابت در واکنش ۳۷
فصل دوم مروری بر دینامیک سیال محاسباتی(*CFD*) ۴۰
مقدمه ۴۲
۲-۱) روش انجام کار در*CFD* ۴۲
۲-۲) معادلات انتقال حاکم بر جریان سیال ۴۷
۲-۳)روش حجم محدود برای مسائل نفوذ ۴۹
۲-۴) نرم افزار فلوئنت ۵۱
۲-۵)کاربرد های *CFD* در واکنش های هتروژنی جامد-گاز و مروری بر تحقیقات پیشین ۵۲
فصل سوم ۶۰

مقدمه ۶۱
۳-۱) مکانیزم کلی فرایند *OCM*: ۶۲
۳-۲) ویژگی های کاتالیست های فرایند کاتالیستی ۶۵
۳-۳) اکسید های فلزی مورد استفاده به عنوان کاتالیست ۶۶
۳-۴) ساختمان پروسکایت ها ۶۷
۳-۵-۱) جذب اکسیژن بر روی کاتالیست ۶۸
۳-۵-۲) جذب واکنش گرها بر روی کاتالیست ۷۱
۳-۵-۳) مکانیزم اکسیداسیون- احیا ۷۱
۳-۶) معادلات سرعت و پارامتر های سینتیکی ۷۲
۳-۷) عوامل موثر در فرایند OCM ۷۵
۳-۷-۱) اثر دما ۷۵
۳-۷-۲) اثر فشار ۷۶
۳-۷-۳) اثر نسبت مولی خوراک ۷۷
۳-۷-۴) اثر گاز رقیق کننده ۷۸
۳-۷-۵) اثراکسید کننده ۸۳
۳-۷-۶) اثر *GHSV* ۸۳
فصل چهارم: روش های تجربی جهت اعتبار بخشیدن به متغیر های مدل سازی ۸۴
مقدمه ۸۱
۴-۱) مشخصات کاتالیست ۸۱

۴-۲) روش تهیه کاتالیست ۸۱

۴-۳) دستگاه کاتاتست ۸۳

۴-۴) راکتور ۸۶

۴-۵) روش انجام کار آزمایشگاهی ۸۷

فصل پنجم: نتایج و بحث مدل سازی دانه کاتالیست ۹۶

۵-۱) شبیه سازی اولیه جریان در لوله حلقوی با استفاده از نرم افزار فلوئنت ۹۷

حالت اول: بررسی پروفایل جریان ۹۸

حالت دوم: بررسی اعداد ناسلت در حالت دمای ثابت دیواره ۱۰۰

حالت سوم: بررسی عدد ناسلت در حالت شار حرارتی ثابت دیواره ۱۰۲

۵-۲) مراحل مدل سازی دانه کاتالیست ۱۰۴

۵-۳)حل عددی ۱۱۰

۵-۴) نتایج مدل سازی دو بعدی دانه کاتالیست ۱۱۲

۵-۴-۱) پروفایل ها و کانتور های اجزای ورودی در داخل دانه ۱۱۲

۵-۴-۲) بررسی مدل سینتیکی ۱۰ مرحله ای واکنش OCM در دانه کاتالیست ۱۲۳

۵-۴-۳)پروفایل سینتیک اجزای واکنشی در طول دانه کاتالیست ۱۲۴

۵-۴-۴) پروفایل درصد تبدیل و گزینش پذیری در داخل دانه ۱۲۶

۵-۴-۵)پروفایل دما در داخل دانه کاتالیست ۱۲۸

۵-۴-۶) بررسی اثر ترکیب خوراک ۱۲۹

۵-۴-۷) اثر درجه حرارت ۱۳۰

۵-۴-۸) اثر **GHSV** ۱۳۳

۵-۵) نتیجه گیری و پیشنهادات ۱۳۵

۵-۶) پیشنهادات برای کار های آتی ۱۳۵

منابع و ماخذ ۱۳۶

فهرست جدول ها

عنوان	شماره صفحه
۱-۱ : تقسیم بندی انواع واکنش ها در طرح راکتور شیمیایی	۷
۲-۱: معادلات حاکم بر جریان سیال نیوتنی تراکم پذیر	۴۷
۳-۵-۱: مکانیزم کاتالیستی واکنش OCM به همراه پارامتر های ترمودینـامیکی و سینیتیکی تحت کاتالیست Sn/Li/MgO	۷۰
۳-۶-۱: مراحل کلی انجام واکنش های فرایند OCM بر روی سطح کاتالیست و واکنش های فاز گازی	۷۳
۳-۶-۲: پارامتر های سینیتیکی واکنش اصلی جفت شدن اکسایشی متان	۷۵
۴-۱: شرایط عملیاتی فرایند $Q = ۲۰۸\ ml/min$، $CH_۴/O_۲ = ۱.۵$ ، $T = ۷۷۵$ ℃	۸۸
۴-۲: شرایط عملیاتی فرایند $Q = ۲۰۸\ ml/min$، $CH_۴/O_۲ = ۲$ ، $T = ۷۵۰$ ℃	۸۹
۴-۳: شرایط عملیاتی فرایند $Q = ۲۰۸\ ml/min$، $CH_۴/O_۲ = ۲$ ، $T = ۷۷۵$ ℃	۸۹
۴-۴: شرایط عملیاتی فرایند $Q = ۲۰۸\ ml/min$، $CH_۴/O_۲ = ۲$ ، $T = ۸۰۰$ ℃	۹۰

۴-۵ : شرایط عملیاتی فرایند $Q = ۲۰۸\ ml/min$، $CH_۴/O_۲ = ۳$ ، $T = ۷۵۰$ ℃ ۹۰

۴-۶ :شرایط عملیاتی فرایند $Q = ۲۰۸\ ml/min$، $CH_۴/O_۲ = ۳$ ، $T = ۷۷۵$ °C ۹۱

۴-۷: شرایط عملیاتی فرایند $Q = ۲۰۸\ ml/min$، $CH_۴/O_۲ = ۳$ ، $T = ۸۰۰$ °C ۹۱

۵-۱: خواص فیزیکی دانه کاتالیست در مدل سازی ۱۰۲

۵-۲: پارامتر ها و داده های مورد نیاز برای مدل سازی دانه کاتالیست ۱۰۲

فهرست نمودارها

عنوان	شماره صفحه
۱-۲-۳ :پروفایل های دمای داخلی و خارجی در هیدورژن زدایی بنزن تحت کاتالیست	۳۵
۲-۱-۱:مراحل تحلیل CFD به صورت دیاگرام	۴۵
۲-۵-۱: مقایسه نتاج تجربی (نماد ها) و شبیه سازی حاصل از مکانیزم های فاز گازی و سطح(خطوط)	۵۳
۲-۵-۲: تغییرات افت فشار با عدد رینولدز	۵۵
۲-۵-۳: پروفایل های دمای شعاعی برای آرایش مختلف ذرات با توجه به تعداد حفرات، در حالت بدون چاه حرارتی	۵۸
۳-۷-۱: اثر نسبت متان به اکسیژن و دما بر فرایند OCM تحت کاتالیست La_2O_3/CaO	۷۶
۳-۷-۲: پروفایل های دما (a)، گزینش پذیری C_2 (b) و راندمان C_2 (c) در نسبت های مختلف CH_4/O_2 در طول بستر کاتالیستی در شرایط آدیاباتیک	۷۷
۳-۷-۳: اثر حضور نیتروژن در خوراک راکتور بر درصد تبدیل و بازده اتان و اتیلن	۷۸

فهرست شکل‌ها

عنوان	شماره صفحه
۱-۱-۱ : مراحل نفوذ و مفهوم ضریب تخلخل و ضریب انحنا در کاتالیست	۲۱
۱-۱-۲ : تقسیم بندی مدل های راکتور های کاتالیستی بستر ثابت	۲۳
۱-۲-۱: پروفایل های دما و غلظت برای یک واکنش اکسیداسیونی در یک دانه کاتالیست کروی	۳۰
۱-۲-۲: مولفه های سرعت دانه کاتالیست در مختصات کروی	۳۲
۲-۱-۱: پنجره اصلی فلوئنت و منو های مربوط به هر مرحله	۴۵
۲-۲-۱: المان سیال مربوط به قوانین سیال	۴۷
۲-۵-۱: نمای سه بعدی در نزدیکی بخشی از دیواره لوله در حضور دانه های کروی	۵۷
۲-۵-۲: کانتور دمایی و خطوط جریان برای بخشی از دیواره نزدیک لوله در حضور دانه های ۴ حفره ای	۵۸
۳-۱-۱: یک طرح شماتیک کلی از مکانیزم فرایند OCM	۶۳
۳-۴-۱: شماتیک کریستال باریم تیتانیت با ساختمان شبه مکعبی	۶۷
۳-۵-۲: مکانیزم اکسیداسیون- احیا واکنش کاتالیستی OCM	۷۲
۳-۶-۱: شماتیک کلی از شبکه واکنشی OCM	۷۳
۴-۱: تولید قرص ها جهت استفاده در آزمون های کاتالیستی	۸۲
۴-۲: نمای سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمون های سینتیکی	۸۴
۴ -۳: شماتیک کاتاتست مورد استفاده در آزمون های کاتالیستی	۸۵
۴-۴: مشخصات راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت مورد استفاده در آزمون های کاتالیستی	۸۶
۵-۱: جریان گاز در یک لوله جهت اطمینان از شبیه سازی اولیه	۹۳
۵-۲: پروفایل سرعت در طول لوله از ورودی تا ناحیه توسعه یافتگی	۹۴
۵-۳: پروفایل جریان در حال توسعه در حالت آدیاباتیک	۹۵
۵-۴: کانتور های پروفایل سرعت در ورودی در حالت آدیاباتیک	۹۵

۵-۵: پروفایل دمای شعاعی را در سه فاصله متفاوت از ابتدای لوله در حالت دما ثابت ۹۷

۵- ۶: مقادیر محلی ناسلت در طول لوله در حالت دما ثابت ۹۷

۵-۷: پروفایل دمای شعاعی را در سه فاصله متفاوت از ابتدای لوله در حالت شار ثابت ۹۹

۵-۸ :مقادیر محلی ناسلت در طول لوله در حالت شار ثابت ۹۹

۵-۹ : ساختار هندسی متقارن دانه، مش بندی شده در محیط GAMBIT ۱۰۱

۵-۱۰: فلوچارت مربوط به مدل سازی دانه کاتالیست ۱۰۵

۵-۱۱: الگورتیم مربوط به حل کننده pressure-based-coupled ۱۰۷

۵-۱۲: پروفایل بدست آمده از غلظت متان در طول دانه توسط نرم افزار Fluent ۱۰۹

۵-۱۳: پروفایل بدست آمده از غلظت اکسیژن در طول دانه توسط نرم افزار Fluent ۱۱۰

۵-۱۴: پروفایل بدست آمده از غلظت اتان در طول دانه توسط نرم افزار FLUENT ۱۱۱

۵-۱۵: پروفایل بدست آمده از غلظت اتیلن در طول دانه توسط نرم افزار Fluent ۱۱۲

۵-۱۶: کانتور بدست آمده از غلظت متان در داخل دانه توسط نرم افزار Fluent ۱۱۴

۵-۱۷: کانتور بدست آمده از غلظت اکسیژن در داخل دانه توسط نرم افزار Fluent ۱۱۵

۵-۱۸: کانتور بدست آمده از غلظت اتان در داخل دانه توسط نرم افزار Fluent ۱۱۶

۵-۱۹: کانتور بدست آمده از غلظت اتیلن در داخل دانه توسط نرم افزار Fluen ۱۱۷

۵-۲۰ : پروفایل ۱۰ مرحله ای واکنش OCM در طول دانه کاتالیست ۱۱۸

۵-۲۱: پروفایل سینتیک اجزای واکنشی در طول دانه کاتالیست ۱۲۰

۵-۲۲: پروفایل بدست آمده از درصد تبدیل متان در طول دانه توسط نرم افزار Fluent ۱۲۱

۵-۲۳: پروفایل بدست آمده از گزینش پذیری اتان و اتیلن در طول دانه

توسط نرم افزار Fluent ۱۲۲

۵-۲۴: پروفایل بدست آمده از راندمان فرایند OCM در داخل دانه ۱۲۳

توسط نرم افزار Fluent

۵-۲۵: پروفایل دما در داخل دانه کاتالیست ۱۲۴

۵-۲۶: پروفایل بدست آمده از راندمان واکنش OCM در طول دانه ۱۲۵

توسط نرم افزار Fluent

۵-۲۷: پروفایل بدست آمده از درصد تبدیل، گزینش پذیری و راندمان فرایند OCM ۱۲۶

۵-۲۸: مقایسه نتایج مدل سازی با داده های تجربی ۱۲۷

۵-۲۹: مقایسه نتایج مدل سازی با داده های تجربی در نسبت های متفاوت ۱۲۷

۵ -۳۰: اثر GHSV بر درصد تبدیل متان ، گزینش پذیری C۲ و راندمان ۱۲۸

چکیده:

فرایند جفت شدن اکسایشی متان بر هم کنش پیچیده ای از پدیده های انتقال و سینتیک شیمیایی است. لذا شبیه سازی و بررسی مدل سازی با احتساب جزئیات واکنش به فهم هر چه بیشتر این بر هم کنش کمک خواهد کرد. برای مدل سازی جریان توام با واکنش از داخل دانه کاتالیست در محیط متخلخل از دینامیک سیال محاسباتی استفاده می شود. ضرورت کاربرد CFD در چنین سیستم هایی بکارگیری ابزار پر قدرت و توانا برای تحلیل رفتار جریان سیال و انتقال حرارت و معادلات حاکم پیچیده می باشد. در واقع هدف از این تحقیق، بررسی رفتار دانه کاتالیست متخلخل در واکنش جفت شدن اکسایشی متان از دو دیدگاه آزمایشگاهی و مدل سازی عددی می باشد. یعنی ابتدا رفتار دانه کاتالیست تیتانیت پروسکایت را توسط حل عددی و بدست آوردن پروفایل های اجزای واکنشی مورد بررسی قرار می دهیم. سپس اعتبار داده های خروجی از مدل را در تطابق با داده های خروجی از مدل مورد ارزیابی قرار می دهیم پس از اطمینان یافتن از اعتبار مدل راهکار هایی در جهت افزایش گزینش پذیری و راندمان واکنش OCM در دانه کاتالیست که حکم قلب راکتور های کاتالیستی بستر ثابت را دارد ارائه می دهیم. . لذا برای رسیدن به این هدف اطلاع داشتن از مراحل انجام واکنش کاتالیستی و مبانی مدل سازی راکتور های کاتالیستی بستر ثابت امری ضروری و مهم می باشد. از جمله عوامل موثر در رفتار کاتالیستی درجه حرارت، نسبت متان به اکسیژن و سرعت فضایی گاز (GHSV) می باشد. تاثیر این عوامل بر میزان و گزینش پذیری محصولات $C_۲$ نتایج مهمی می باشد که از این مدل سازی بدست خواهد آمد.