

استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی برای شبیه‌سازی راکتور بستر سیال فرآیند تولید الفین‌های سبک از متانول و مدل‌سازی سینتیکی آن

مهدی صدیقی^۱ و مجید محمدی^{۲*}

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه قم، ایران

۲- گروه مهندسی انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی قم، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۱۱

چکیده

در بین فرآیندهای با بازدهی بالا جهت تولید الفین‌های سبک، روش تبدیل کاتالیستی متانول به الفین طی یک دهه گذشته، توسعه قابل توجهی داشته است. در این مطالعه سعی شده است تا با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) و به کمک نرم‌افزار کامسول به بررسی فرآیند تبدیل متانول به الفین پرداخته شود. از مدل اوپلرین-اوپلرین برای حل جریان فاز پیوسته و پراکنده استفاده شد و روابط با استفاده از روش المان محدود حل شدند. برای فرآیند متانول به الفین، مدل سینتیکی پیشنهاد شد و پارامترهای سینتیکی توسط الگوریتم ژنتیک در نرم‌افزار متلب به دست آمدند. سپس مقایسه‌ای بین نتایج تجربی و مدل پیشنهادی برای محصولات مهم صورت گرفت که نشان از تطابق خوب بین این دو داشت و متوسط خطای نسبی برای درصد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن به ترتیب برابر $۲/۴۰\%$ ، $۱/۳۵\%$ و $۳/۱۱\%$ به دست آمد. در ادامه پس از اعتبارسنجی مدل، پارامترهای مختلفی از جمله توزیع فاز جامد درون بستر، بردارهای سرعت، اندازه ذرات، افت فشار بستر و متوسط کسر جرمی اجزاء، بر عملکرد راکتور مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی توزیع فاز جامد درون بستر در سرعت ورودی و زمان‌های مختلف نشان داد که غلظت جامد درون بستر تقریباً رقیق بوده و ساختار جریان به‌طور کلی نسبتاً همگن به نظر می‌رسد. علاوه بر آن، بررسی اثر اندازه ذرات بر روی بردارهای سرعت مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش قطر ذرات، آشفتگی بردارهای جریان بیشتر شده و تعداد گردابه‌های تشکیل شده در مناطق پایینی بستر افزایش یافته است. سپس، بررسی متوسط کسر جرمی هیدروکربن‌های تولید شده در طول راکتور نشان داد که میزان کسر جرمی اجزاء افزایش پیدا کرده است. همچنین، میزان تبدیل متانول در خروجی راکتور به بیش از ۹۰% رسید.

کلمات کلیدی: راکتور بستر سیال، متانول، الفین، دینامیک سیالات محاسباتی، مدل سینتیکی

مقدمه

در دو دهه گذشته تولید مواد شیمیایی و به‌ویژه سوخت اتومبیل و سایر وسایل نقلیه از منابع انرژی غیرنفتی و زغال‌سنگ توجه خاص تحقیقاتی را به خود معطوف کرده است [۱]. مصرف عمده گاز طبیعی به‌عنوان ماده اولیه ترکیبات شیمیایی و سوخت مایع، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. گاز طبیعی که جزء اصلی آن متان است در کشور ایران به فراوانی قابل استحصال است و یک منبع انرژی بسیار خوب برای مصرف‌کنندگان است. این گاز در مناطق نفت خیز به‌صورت گاز همراه نفت است که یا سوزانده می‌شود و یا برای ازدیاد برداشت از مخازن، تزریق مجدد می‌شود [۲]. از این رو، یکی از راه‌های بهتر استفاده کردن از آن تبدیل به مواد شیمیایی و یا سوخت‌های جدید است که هم از نظر اقتصادی و هم از لحاظ زیست محیطی مقرون به‌صرفه است [۳]. از طرفی، تکنولوژی‌های مرسوم در صنایع پتروشیمی، قابلیت تولید الفین‌ها و محصولات پتروشیمیایی را فقط از گاز مایع و اتان موجود در گاز طبیعی دارند. از این رو، با تکیه بر فرآیندهای فعلی پتروشیمیایی نمی‌توان ارزش افزوده موجود را چندان ارتقاء داده و مشکلات صادرات گاز را کاهش داد. بنابراین، باید به‌دنبال تکنولوژی‌های جدیدی بود که توانایی تبدیل متان موجود در گاز را به فرآورده‌های با ارزش افزوده داشته باشد [۴]. از فرآیندهایی که تبدیل متان را به محصولات با ارزشی نظیر الفین‌ها میسر می‌کند، متانول به الفین^۱ و متانول به پروپیلن^۲ است [۵ و ۶]. در طی این فرآیند، در مرحله اول، گاز طبیعی به متانول خام تبدیل شده و در مرحله دوم متانول حاصل از طریق واکنش کاتالیستی به اتیلن و پروپیلن تبدیل می‌گردد. طی سال‌های ۹۹-۱۹۴۴، متانول از بازگشت سرمایه مطلوب‌تری برخوردار بوده و الفین‌ها بعداً به سطح فوق رسیده‌اند. لیکن، روزهای اوج متانول دیگر به پایان رسیده است ولی در مورد الفین‌ها

مشخص گردیده است که از رشد سالانه‌ای معادل ۵٪ در کشور امریکا برخوردار هستند، درحالی‌که متانول کماکان با مازاد ظرفیت مواجه بوده و این وضعیت طی ده‌های آینده نیز ادامه خواهد داشت. این امر بیانگر اهمیت تبدیل متانول به الفین‌ها از طریق فرآیند MTO است. این فرآیند با استفاده از کاتالیزورهای گوناگونی از جمله ZSM-5 و SAPO-34 انجام می‌شود [۷]. کادینگ و باتر [۸] کاتالیست ZSM-5 را با ترکیبات فسفر اصلاح و مشاهده کردند که گزینش‌پذیری نسبت به پارافین‌های دو تا پنج کربنی، پنج٪ وزنی و نسبت به آروماتیک‌ها ۲۰ تا ۴۰٪ وزنی کاهش و از طرف دیگر، گزینش‌پذیری نسبت به الفین‌ها تا ۳۹٪ افزایش پیدا می‌کند. کاتالیست‌های SAPO-34 برای تبدیل متانول به الفین عملکرد بسیار خوبی دارند [۹]. کسیر و همکارانش [۱۰] در بررسی عملکرد این کاتالیست گزینش‌پذیری ۹۶٪ برای الفین‌های سبک و تولید بسیار کم متان را گزارش کردند. این کاتالیست همچنین توسط مارچی و فرومنت [۱۱] در دمای ۴۸۰ °C و برای تبدیل ۱۰۰ g متانول مورد بررسی قرار گرفت. ۴۱ g اتیلن، ۳۷ g پروپیلن، ۱۳ g بوتن و مقداری متان و پارافین در طی این واکنش تولید شده است. آروماتیک‌ها و ایزومرهای شاخه‌دار در طی فرآیند متانول به الفین با استفاده از کاتالیست SAPO-34 تولید نمی‌شوند. در تلاش برای بهبود گزینش‌پذیری و افزایش طول عمر عملیاتی کاتالیست SAPO-34، اینویو و همکارانش [۱۲] با استفاده از تلقیح سریع نیکل با نسبت سیلیس به آلومینیم ۴۰ تا ۱۰۰، موفق به افزایش گزینش‌پذیری اتیلن تا ۹۰٪ در تبدیل کامل متانول شدند. امروزه، دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) به‌طور گسترده‌ای برای بررسی جزئیات هیدرودینامیکی در راکتورهای پیچیده جریان چند فازی استفاده می‌شود [۱۳ و ۱۴].

1. MTO
2. MTP

و پراکنده استفاده شده است. همچنین، مدل سینتیکی پیشنهاد شده است و پارامترهای سینتیکی توسط الگوریتم ژنتیک در نرم‌افزار متلب به دست آمده‌اند. سپس، مقایسه‌ای بین نتایج تجربی و مدل پیشنهادی برای محصولات مهم صورت گرفت. در ادامه پس از اعتبارسنجی مدل، پارامترهای مختلفی از جمله توزیع فاز جامد درون بستر، بردارهای سرعت، اندازه ذرات، افت فشار بستر و متوسط کسر جرمی اجزاء، بر عملکرد راکتور مورد بررسی قرار گرفتند. استفاده از مدل سینتیکی پیشنهادی و در ادامه شبیه‌سازی این فرآیند در راکتور بسترسیال توسط نرم‌افزار کامسول، این مطالعه را نسبت به سایر کارهای محققین متمایز می‌کند.

شبیه‌سازی و مدل‌سازی سینتیکی فرآیند

در این قسمت به بررسی روابط حاکم بر فرآیند تبدیل متانول به الفین و شرایط حل آنها به کمک نرم‌افزار کامسول خواهیم پرداخت. در مقاله حاضر سعی بر آن شده که با کمک ابزار CFD و دیدگاه اولپرین-اولپرین جریان دو فازی گاز-جامد در بالارونده شبیه‌سازی گردد. در این مدل، راکتور بستر سیال با جریان گردشی شبیه‌سازی شده است. در این سیستم، فاز پراکنده متشکل از ذرات کروی جامد (کاتالیست) با سیال گازی در بالارونده عمودی بالا می‌رود. فاز پراکنده به محض رسیدن به خروجی، دوباره از مجاورت گاز ورودی در پایین بستر تزریق می‌شوند، سپس این ذرات جامد کروی توسط جریان گاز سیالیده شده و به سمت خروجی بستر در بالا حرکت می‌کنند و با خروج از بستر، مجدد از طریق ورودی و در نزدیکی ورودی گاز، به بستر تزریق می‌شوند. این امر باعث ایجاد بستر سیال گردشی می‌شود.

به‌عنوان مثال، ژانگ و همکارانش [۱۵] از CFD و DEM^۱ برای بررسی رفتار خوشه‌بندی ذرات جامد در راکتور بالارونده^۲ پایین رونده^۳ استفاده کردند. نتایج نشان داد که تشکیل خوشه‌ها، تحت تأثیر طیف وسیعی از متغیرها از جمله شرایط عملیاتی، خواص ذرات و خواص بستر قرار دارد. تسوجی و همکارانش [۱۶] از شبیه‌سازی ترکیبی CFD-DEM برای بررسی ساختارهای جریان ناشی از حباب‌های ایجاد شده در بستر سیال مستطیلی شکل استفاده کردند. به‌طور خاص، دینامیک سیالات محاسباتی برای شبیه‌سازی فرآیند تبدیل متانول به الفین هم مورد استفاده قرار گرفت. به‌عنوان نمونه، چانگ و همکاران [۱۷] بررسی محاسباتی از هیدرو دینامیک واکنش‌های سینتیکی فرآیند MTO در یک راکتور بستر سیال ارائه دادند. نتایج نشان داد که نرخ تبدیل متانول و بازده محصول به دما و فشار واکنش نسبت به مقدار متانول اولیه حساسیت بیشتری دارند. محققین دیگری بر روی شبیه‌سازی جریان گاز - جامد و واکنش کاتالیزوری MTO در راکتور بستر سیال مطالعاتی را انجام دادند. نتایج بیانگر آن بود که دمای خوراک، سرعت گاز ورودی و نسبت خوراک ورودی آب به متانول به‌طور قابل توجهی بر روی بازده واکنش تأثیر می‌گذارند [۱۸]. لو و همکارانش [۱۹] اثرات افزایش مقیاس را با تغییر اندازه راکتور با شبیه‌سازی CFD مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که ویژگی‌های هیدرو دینامیکی را می‌توان با افزایش مقیاس پیش‌بینی کرد ولی پیش‌بینی رفتار واکنش امکان‌پذیر نیست. همچنین، سونوچ و همکارانش [۲۰] فرآیند MTO را در راکتور بسترسیال با جریان برگشتی توسط CFD شبیه‌سازی کردند. آنها دریافتند که این راکتور بازده اتیلن را کاهش اما بازده پروپیلن را افزایش داده است. در این مقاله، با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی و به کمک نرم‌افزار کامسول به بررسی و شبیه‌سازی فرآیند تبدیل متانول به الفین پرداخته می‌شود. از مدل اولپرین-اولپرین برای حل جریان فاز پیوسته

1. Discrete element method

۲. Riser (گاز و ذرات جامد به سمت بالا جریان دارند)

۳. Downer (گاز و ذرات جامد به سمت پایین جریان دارند)

مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین در روابط مومنتم تانسور تنش ویسکوز برای هر فاز توسط τ (Pa) نشان داده می‌شود و g (m/s^2) بردار شتاب گرانشی زمین است. F_m (N/m^3) نیروی بین فازی^۱ انتقال مومنتم است. در این روابط، تأثیر کشش سطحی در مورد فاز گاز چشم پوشی شده و توزیع اندازه پتانسیل ذرات پراکنده در نظر گرفته نشده است. در نهایت روابط ۷ و ۸ به صورت زیر ساده می‌شوند:

$$\rho_c \frac{\partial}{\partial t}(u_c) + \rho_c u_c \nabla \cdot (u_c) = \quad (9)$$

$$\nabla p + \nabla \cdot (\tau_c) + \frac{\nabla \phi_c \tau_c}{\phi_c} + \rho_c g + \frac{F_{m,c}}{\phi_c} + F_c$$

$$\rho_d \frac{\partial}{\partial t}(u_d) + \rho_d u_d \nabla \cdot (u_d) = \quad (10)$$

$$-\nabla p + \nabla \cdot \left(\frac{\tau_d}{\phi_d} \right) + \nabla \phi_d \cdot \frac{\tau_d}{\phi_d^2} - \frac{\nabla p_s}{\phi_d} + \rho_d g + \frac{F_{m,d}}{\phi_d} + F_d$$

در همه روابط، F نشان دهنده سرعت حرکت انتقالی بین فازی است. نیروی درگ^۲ اضافه شده به روابط مومنتم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$F_{drag,c} = -F_{drag,c} = \beta u_{slip} \quad (11)$$

که در آن β ضریب نیروی درگ بوده و سرعت لغزش به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$u_{slip} = u_d - u_c \quad (12)$$

تخمین پارامترهای سینتیکی

به منظور برآورد پارامترهای سینتیکی، از الگوریتم ژنتیک در نرم افزار متلب استفاده شد. در هر مرحله، الگوریتم ژنتیک چندین مقدار را برای پارامترهای سینتیکی به دست می‌آورد. تابع هدف زیر به منظور برآورد پارامترهای سینتیکی مورد استفاده قرار گرفت [۲۱]:

$$\text{تابع هدف} = \sqrt{\frac{1}{1-p} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{ne} \left(\frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{model}}{y_{ij}^{exp}} \right)^2} \quad (13)$$

در اینجا I تعداد کل داده‌های تجربی، p تعداد پارامترهای سینتیکی، nc تعداد اجزا، ne تعداد

همچنین برای سینتیک واکنش فرآیند MTO، مدل سازی سینتیکی انجام شد و واکنش‌های مولکولی برای تولید محصولات اصلی توسعه داده شده است.

روابط حاکم، موازنه جرم و مومنتم

مدل اویلرین-اویلرین برای حل جریان فاز پیوسته و پراکنده استفاده شده است. به دلیل ضریب نفوذ پایین گاز در جامد، گاز صرفاً در خلل و فرج ذرات جامد (کاتالیست) وارد می‌شود. بنابراین، رابطه پیوستگی برای فاز پیوسته و پراکنده به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_d \phi_d) + \nabla \cdot (\rho_d \phi_d u_d) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_c \phi_c) + \nabla \cdot (\rho_c \phi_c u_c) = 0 \quad (2)$$

زیر نویس‌های c و d نشان دهنده مقادیر مربوط به فاز پیوسته و پراکنده و ϕ نشان دهنده کسر حجمی فازها است که می‌توان رابطه زیر را برای آنها تعریف کرد:

$$\phi_c = 1 - \phi_d \quad (3)$$

با بسط روابط ۱ و ۲ و ساده سازی روابط و پایا بودن دو فاز خواهیم داشت:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi_c) + \nabla \cdot (\phi_c u_c) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi_d) + \nabla \cdot (\phi_d u_d) = 0 \quad (5)$$

رابطه پیوستگی برای مخلوط را با توجه به روابط ۴ و ۵ می‌توان به صورت کلی زیر نوشت:

$$\nabla \cdot (\phi_d u_d + u_c (1 - \phi_d)) = 0 \quad (6)$$

همچنین، روابط موازنه مومنتم برای فاز پیوسته و فاز پراکنده با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید:

$$\rho_c \phi_c \left[\frac{\partial}{\partial t}(u_c) + u_c \nabla \cdot (u_c) \right] = \quad (7)$$

$$-\phi_c \nabla p + \nabla \cdot (\phi_c \tau_c) + \phi_c \rho_c g + F_{m,c} + \phi_c F_c$$

$$\rho_d \phi_d \left[\frac{\partial}{\partial t}(u_d) + u_d \nabla \cdot (u_d) \right] = \quad (8)$$

$$-\phi_d \nabla p + \nabla \cdot (\phi_d \tau_d) + \phi_d \rho_d g + F_{m,d} + \phi_d F_d$$

در اینجا $p \nabla$ توزیع فشار در بستر بوده که در ادامه

1. Inter-Phase

2. Drag

به مدل سینتیکی با بهترین توانایی پیش بینی به دست آورده شد.

نتایج و بحث

نتایج مدل سازی سینتیکی فرآیند MTO

پارامترهای سینتیکی با توجه به تابع هدف (رابطه ۱۳) و با استفاده از الگوریتم ژنتیک به دست آورده شدند که در **جدول ۲** نشان داده شده است.

جدول ۲ پارامترهای سینتیکی به دست آمده به وسیله الگوریتم ژنتیک

شماره واکنش	k_{0i}	E_i
۱	۰/۱۵	۴۵/۸۷
۲	۰/۰۵	۷۰/۲۱
۳	۴/۵۲	۴۱/۵۸
۴	۱/۳۲	۳۲/۹۵
۵	۹/۵۴	۵۲/۶۴
۶	۰/۰۵	۶۲/۴۶
۷	۶/۳۶	۵۸/۷۳
۸	۲۴/۸۱	۲۵/۴۱
۹	۲۲/۱۸	۳۲/۷۵

برای ارزیابی مدل پیشنهادی از پارامترهای R2 و RMSE استفاده می شود که به صورت زیر تعریف می شوند [۲۲]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - y_i^{model})^2}{n}} \quad (15)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - y_i^{model})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{exp} - \bar{y}^{exp})^2} \quad (16)$$

با توجه به جدول پارامترهای سینتیکی به دست آمده و روابط ۱۵ و ۱۶، برای C_3H_6 ، C_2H_4 و C_4H_8 مقدار

آزمایش ها، y_{ij}^{exp} جریان مولی آزمایشگاهی جزء i در تست زو y_{ij}^{model} جریان مولی مدل پیشنهادی جزء i در تست ز است. همچنین، ثوابت سینتیکی با رابطه آرنیوس به شرح زیر تعریف شده است [۲۱]:

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (14)$$

در رابطه ۱۴، R ثابت گازها (8.314 J/mol.K)، T_0 دمای مرجع، k_{0i} ضریب پیش نمایی واکنش i و k_i ثابت سرعت واکنش i و E_i انرژی فعال سازی می باشد. (kJ/mol)

شبکه واکنشی پیشنهاد شده و مدل سینتیکی برای فرآیند MTO

جدول ۱ شبکه واکنشی فرضی را برای فرآیند MTO بر روی کاتالیست SAPO-34 پیشنهاد می کند.

جدول ۱ شبکه واکنشی پیشنهاد شده برای فرآیند MTO بر روی کاتالیست SAPO-34

شماره واکنش	واکنش
۱	$2\text{MeOH} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
۲	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
۳	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{k_3} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
۴	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{k_4} 2\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
۵	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_8 \xrightarrow{k_5} 2\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
۶	$\text{MeOH} \xrightarrow{k_6} 2\text{H}_2 + \text{CO}$
۷	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{k_7} 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
۸	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{k_8} \text{C}_2\text{H}_6$
۹	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \xrightarrow{k_9} \text{C}_3\text{H}_8$

در این مطالعه، متانول و دی متیل اتر هر دو به عنوان منبع تولید اتیلن در نظر گرفته شده اند. همان طور که در **جدول ۱** مشاهده می شود، یک شبکه واکنشی پیشنهاد شد که از داده های جمع آوری شده از پیاده سازی چندین سعی و خطا و با استفاده از واکنش های مختلف برای رسیدن

زمان‌های اولیه (شروع واکنش) مشاهده می‌شود. بیشترین نیروی درگ در این مرحله، برای شکستن تجمع بین ذرات صرف و همین باعث نرخ کمتر باز شدن بستر در زمان‌های اولیه و سرعت‌های پایین می‌شود. از طرفی، در سرعت‌های پایین با باز شدن بستر و تشکیل خوشه‌ها در نواحی جانبی آن و کاهش نیروی درگ در طول بالارونده، خوشه‌های ذرات مجدد به درون بستر ریزش کرده و به سمت پایین بستر حرکت می‌کنند (بخش قرمز رنگ) که این پدیده‌ها در نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی به‌طور واضحی مشاهده می‌شود.

بررسی بردارهای سرعت درون بستر در سرعت‌های ورودی مختلف

برای تشخیص مسیر حرکت ذرات و فاز گاز از بردارهای سرعت استفاده شده است. این بردارها به وضوح نحوه تشکیل خوشه‌ها و اختلاط آنها را در طول بستر نشان داده و نحوه گسترش آنها و حرکت حلزونی شکل فاز گاز و جامد را در زمان‌های اولیه به تصویر کشیده است. در **شکل ۲** مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت در نزدیکی ورودی، به دلیل انبساط سریع تر بستر و کشیدن ذرات به سمت بالا و مقاومت وزنی ذرات، خوشه‌ها به‌طور واضح تری شکل گرفته است. این خوشه‌ها با افزایش سرعت به دلیل افزایش نیروی درگ، در نواحی بالاتری از بالارونده و در اندازه‌های کوچکتری شکل گرفته‌اند.

R2 به ترتیب برابر با ۰/۹۸۷ و ۰/۹۷۴ و ۰/۹۸۱ و مقدار RMSE به ترتیب برابر با ۱/۲۳، ۱/۵۹ و ۱/۲۱ است که نشان از تطابق خوب مدل و نتایج تجربی دارد. همچنین، **جدول ۳** مقایسه بین نتایج تجربی و مدل را برای محصولات مهم نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج مدل با نتایج تجربی مطابقت دارد و دارای خطای نسبی پایینی است. متوسط خطای نسبی برای درصد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن به ترتیب برابر ۲/۴۰٪، ۱/۳۵٪ و ۳/۱۱٪ است.

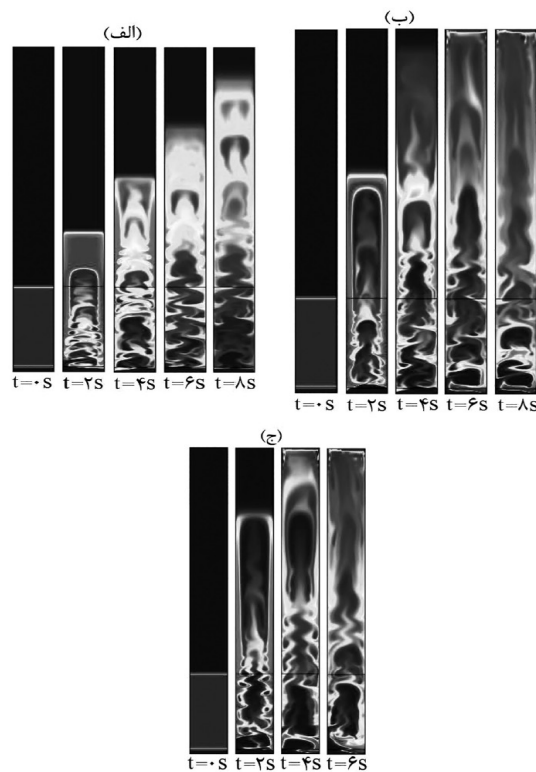
نتایج شبیه‌سازی فرآیند MTO

بررسی توزیع فاز جامد درون بستر در سرعت ورودی و زمان‌های مختلف

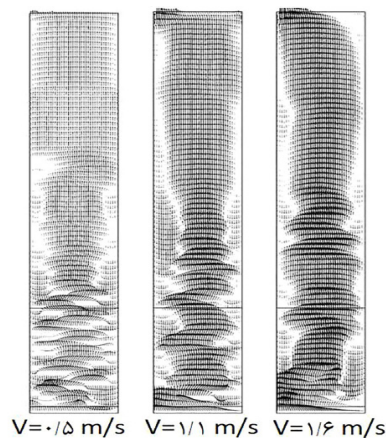
شکل ۱ تصاویر لحظه‌ای شبیه‌سازی شده از توزیع ذرات درون بستر سیال در زمان‌های ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ s در سرعت‌های ورودی ۰/۵، ۱/۱ و ۱/۶ m/s را نشان می‌دهد. غلظت جامد درون بستر تقریباً رقیق بوده و ساختار جریان به‌طور کلی نسبتاً همگن به‌نظر می‌رسد. به همین دلیل، خوشه‌های ذرات با گذر زمان در امتداد دیواره‌های بستر شکل گرفته که در **شکل ۱** به‌خوبی مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشخص است به خاطر سرعت کمتر نزدیک دیواره‌ها و در نتیجه نیروی درگ کمتر در این نواحی، ذره‌های انباشته شده به دلیل نیروی وزن، به سمت پایین بستر و نواحی مرکزی کشیده می‌شوند. همچنین، انبساط بستر به‌طور واضح در هر سه حالت سرعت اولیه ۰/۵ و ۱/۱ و ۱/۶ m/s در

جدول ۳ مقایسه نتایج تجربی و مدل پیش بینی شده برای محصولات مهم (اتیلن، پروپیلن و بوتن) در فرآیند MTO

درصد مولی بوتن، C ₄ H ₈ (%)			درصد مولی پروپیلن، C ₃ H ₆ (%)			درصد مولی اتیلن، C ₂ H ₄ (%)		
خطای نسبی (%)	مدل	آزمایش	خطای نسبی (%)	مدل	آزمایش	خطای نسبی (%)	مدل	آزمایش
۱/۹۵	۶/۰۳	۶/۱۵	۱/۰۴	۱۹/۰۱	۱۹/۲۱	۱/۴۹	۱۵/۱۲	۱۵/۳۵
۳/۳۵	۸/۹۴	۹/۲۵	۱/۷۴	۲۵/۹۴	۲۶/۴۰	۳/۹۳	۲۲/۲۳	۲۳/۱۴
۳/۰۵	۱۱/۱۲	۱۱/۴۷	۱/۲۸	۳۰/۸۸	۳۱/۲۸	۲/۰۴	۲۵/۸۹	۲۶/۴۳
۴/۱۰	۱۴/۲۶	۱۴/۸۷	۱/۳۴	۳۸/۱۴	۳۸/۶۶	۲/۱۶	۲۸/۴۸	۲۹/۱۱
۳/۱۱	متوسط خطای نسبی (%)		۱/۳۵	متوسط خطای نسبی (%)		۲/۴۰	متوسط خطای نسبی (%)	



شکل ۱ تصویری از توزیع ذرات درون بستر سیال در زمان‌های ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ s در سرعت‌های ورودی الف) ۰/۵، ب) ۱/۱ و ج) ۱/۶ m/s



شکل ۲ بردارهای سرعت و مسیر حرکت ذرات و فاز گاز در سرعت‌های ورودی مختلف.

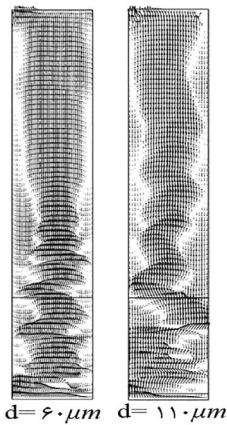
بررسی اندازه ذرات بر روی بردارهای سرعت

شکل ۳ اثر قطر ذرات جامد ۶۰ و $110 \mu\text{m}$ را در سرعت ورودی ثابت بر روی بردارهای سرعت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش قطر ذرات، آشفتگی بردارهای جریان بیشتر شده و تعداد گردابه‌های تشکیل شده در مناطق پایینی بستر افزایش یافته است. از طرفی، خوشه‌های تشکیل شده در مناطق بالایی بستر

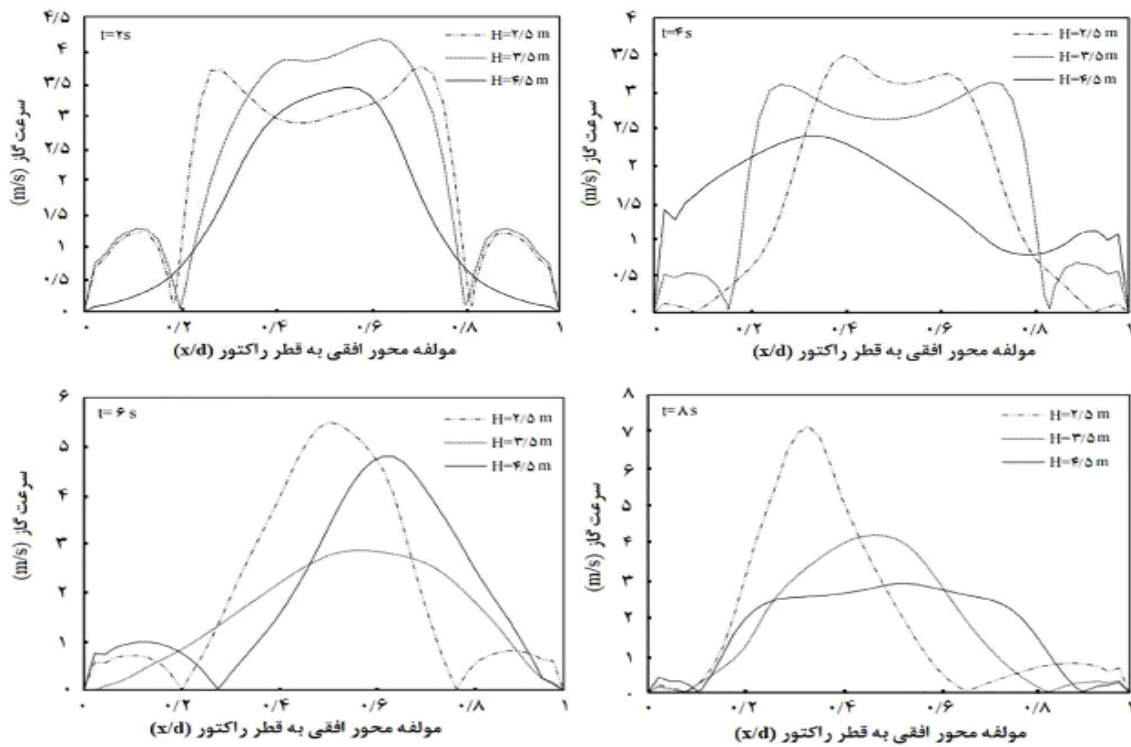
با افزایش قطر ذرات افزایش پیدا کرده که دلیل آن نیروی وزن و کاهش نیروی درگ در این مناطق است.

بررسی اثر سرعت گاز در راستای محوری در ارتفاع و زمان‌های مختلف

شکل ۴ سرعت محوری فاز گاز شبیه‌سازی شده در ارتفاع‌های ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ m از پایین بستر در چهار زمان ۲، ۴، ۶ و ۸ s را نشان می‌دهد.



شکل ۳ اثر اندازه ذرات بر روی بردارهای سرعت

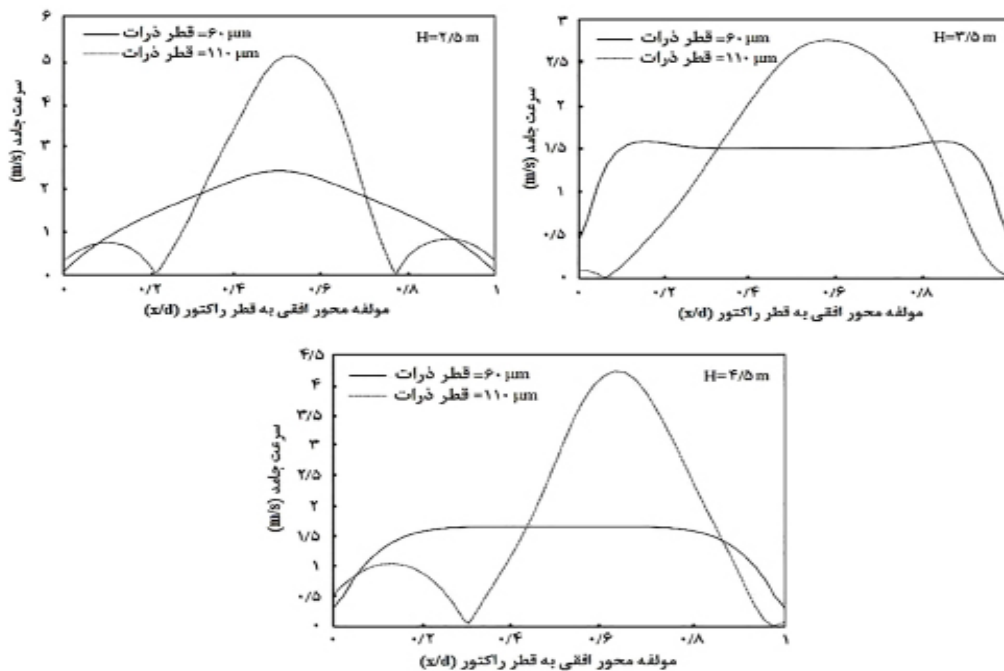


شکل ۴ اثر تغییرات سرعت محوری فاز گاز در راستای محوری بستر در ارتفاع‌های ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ m از پایین بستر در چهار زمان ۲، ۴، ۶ و ۸ s

گاز هم به‌طور متوسط یکنواخت‌تر می‌شود. بررسی اثر سرعت فاز جامد در راستای محوری در ارتفاع و قطر ذرات مختلف شکل ۵ تغییرات سرعت فاز جامد را در ارتفاع‌های ۲/۵، ۳/۵ و ۴/۵ m نشان می‌دهد. در این مرحله از بررسی، دو حالت از اندازه ذرات در نظر گرفته شده است.

در ارتفاع ۲/۵ m، سرعت گاز در منطقه هسته در راستای حرکت به‌سمت بالا، بسیار بالاتر از آن است که در منطقه پوسته مشاهده می‌شود. در حالی که سرعت گاز در نزدیکی دیواره در نواحی پایین برعکس است. به این پدیده به اصطلاح جریان برگشتی سیال^۱ می‌گویند، که مقدار آن با گذشت زمان و باز شدن بستر به‌طور یکنواخت در کل بالارونده کم می‌شود. با افزایش ارتفاع به ۳/۵ و ۴/۵ m، سرعت

1. Back Mixing



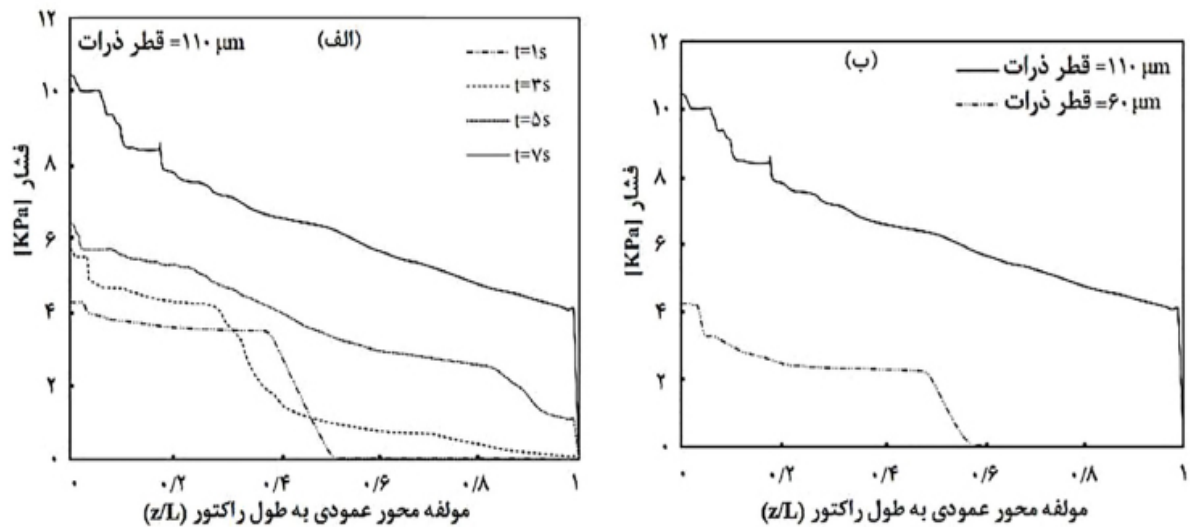
شکل ۵ اثر تغییرات سرعت فاز جامد در ارتفاع و قطر ذرات مختلف.

زمان در راستای طول بستر بررسی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶-الف نشان داده شده است، مقادیر محاسبه شده افت فشار در راستای طول بستر در زمان‌های مختلف در سرعت ورودی $1/6$ m/s بررسی شده است. اگر طول بستر در سه منطقه در نظر گرفته شود، می‌توان گفت که بیشترین افت فشار در همه زمان‌ها، در منطقه پایین بستر و در شروع واکنش ایجاد می‌شود که دلیل اصلی آن غلبه بر تجمع ذرات قبل از باز شدن و سیالیده شدن آن است. این پدیده در شکل ۶-الف به صورت شکست در زمان‌های مختلف دیده می‌شود. همان‌طور که مشخص است با افزایش زمان، شکست ناگهانی به منطقه انتهایی بستر کشیده می‌شود. از سوی دیگر، در شکل ۶-ب مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه قطر ذرات از 60 به 110 μm میزان افت فشار به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده و همچنین، ناحیه شکست افت فشار در ذرات با قطر 110 μm به نواحی انتهایی بستر جابه‌جا می‌شود.

نتایج نشان می‌دهد که سرعت فاز جامد در ارتفاع $2/5$ متر و در ذرات با قطر 60 μm بالا بوده و به‌صورت یکنواخت است، اما در ذرات با قطر 110 μm در منطقه پوسته به‌طور واضح پدیده جریان برگشتی سیال مشاهده می‌شود. همچنین با افزایش ارتفاع بستر ($3/5$ و $4/5$ m)، رفتار ذرات درحالتی که اندازه 60 μm است بسیار مسطح شده که این به‌دلیل غلظت پایین ذرات جامد و همگن شدن توزیع ذرات در این ناحیه است. درحالتی که قطر ذرات برابر 110 μm است به‌دلیل نیروهای گرانش، آشفتگی و تشکیل خوشه‌های ذرات در کل طول بستر اتفاق می‌افتد.

بررسی اثر افت فشار در راستای طول بستر در زمان و قطرهای مختلف ذرات

افت فشار می‌تواند رفتار جریان ذرات را منعکس کند و یکی از پارامترهای مهم برای رسیدن به مقیاس‌بندی مناسب و طراحی راکتور بستر سیال است که با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی می‌توان به‌خوبی آن را بررسی و پیش‌بینی نمود. معمولاً تغییرات افت فشار به‌عنوان یک تابع از



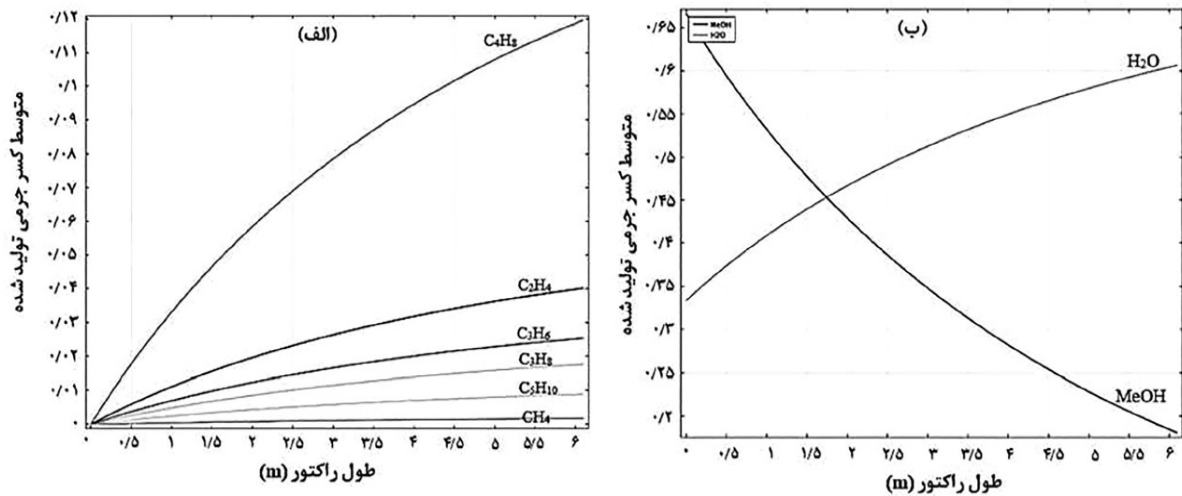
شکل ۷ میزان شار جرمی ذرات خروجی از راکتور با زمان الف) در سرعت‌های ورودی ۰/۵ و ۱/۱ و ۱/۶ m/s و ب) در قطر ذرات ۱۱۰ μm و ۶۰ μm

در خوشه‌های تشکیل شده درون بستر باشد. متوسط کسر جرمی اجزاء در طول راکتور

در شبیه‌سازی ۹ جزء مختلف در مخلوط گازی وجود دارد، از جمله CH_4 ، C_2H_4 ، C_3H_6 ، C_3H_8 ، C_4H_8 ، C_5H_{10} ، MeOH و H_2O و همچنین، CO_2 که گاز بی اثر است. از ۸ جزء باقی‌مانده، ۷ جزء آن طی واکنش شیمیایی تولید و تنها متانول مصرف می‌شود. همچنین، میزان تولید متان بسیار ناچیز بوده که در بسیاری از مطالعات صورت گرفته در این زمینه از آن صرف نظر می‌کنند [۱۰ و ۲۳]. شکل ۸-الف متوسط کسر جرمی هیدروکربن‌های تولید شده در این شبیه‌سازی را برحسب طول راکتور در دمای ۷۴۰ K نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است در طول راکتور میزان کسر جرمی اجزاء افزایش پیدا می‌کند. همچنین، شکل ۸-ب متوسط کسر جرمی متانول و آب را نشان می‌دهد که در خروجی راکتور میزان تبدیل متانول به بیش از ۹۰٪ می‌رسد و کسر جرمی بخار آب در طول راکتور نیز افزایش پیدا می‌کند. شکل ۹ متوسط کسر جرمی اجزاء درون راکتور را در دمای ۷۴۰ K به صورت شماتیک نشان می‌دهد.

بررسی اثر میزان شار جرمی خروجی در سرعت‌های ورودی و قطر ذرات مختلف

یکی دیگر از پارامترهایی که می‌تواند در درک بهتر جریان گاز-جامد به منظور طراحی راکتورهای بستر سیال استفاده شود، شار جرمی خروجی از بستر با گذر زمان است. شکل ۷-الف میزان شار جرمی ذرات خروجی از راکتور با زمان را در سرعت‌های ورودی ۰/۵ و ۱/۱ و ۱/۶ m/s نشان می‌دهد. همچنین، شکل ۷-ب میزان شار جرمی ذرات با زمان را در قطر ذرات ۱۱۰ μm و ۶۰ μm در سرعت ورودی ۱/۶ m/s نشان می‌دهد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که با افزایش سرعت ورودی، شار جرمی ذرات خروجی افزایش پیدا می‌کند. همچنین، می‌توان به خوبی مشاهده کرد که سیالیده شدن بستر و رسیدن ذرات به خروجی بستر، نیاز به زمان دارد که با کاهش سرعت، این زمان افزایش پیدا کرده است، به طوری که در سرعت ۰/۵ m/s به دلیل پایین بودن ضریب درگ، شار خروجی در تمام زمان‌ها صفر بوده است. علاوه بر این، در شکل ۷-ب مشاهده شده است که با افزایش قطر ذرات، شار خروجی در زمان‌های پایین‌تر کاهش اما در زمان‌های بالا افزایش پیدا می‌کند که دلیل آن می‌تواند آشفتگی



شکل ۸ متوسط کسر جرمی هیدروکربن‌های تولید شده در طول راکتور در دمای ۷۴۰ K



شکل ۹ متوسط کسر جرمی اجزاء درون راکتور در دمای ۷۴۰ K

وجود تولیدکنندگان متعدد، استفاده از تکنولوژی‌های نوین بسیار به‌صرفه خواهد بود. یکی از این روش‌ها، تبدیل متانول به الفین است که علاوه بر نوآوری و اقتصادی بودن، دارای امتیازات ویژه‌ای برای کشورهایی است که از گاز طبیعی به‌عنوان خوراک پتروشیمی استفاده می‌کنند. در این مقاله، با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) و به کمک نرم‌افزار کامسول، به بررسی فرآیند تبدیل

همان‌طور که مشاهده می‌شود در طول راکتور کسر جرمی متانول کاهش و کسر جرمی باقی اجزاء افزایش پیدا می‌کند. همچنین، مشاهده می‌شود که کسر جرمی CH₄ بسیار ناچیز است. علاوه بر آن، بیشترین میزان تولید مربوط به C₂H₄ و C₄H₈ است.

نتیجه‌گیری

در صنایع پتروشیمی، خصوصاً در خاورمیانه به‌دلیل

ورودی مختلف نشان داد که با افزایش سرعت در نزدیکی ورودی، انبساط سریع تر بستر و کشیدن ذرات به سمت بالا و مقاومت وزنی ذرات به طور واضح تری شکل گرفته است. همچنین، خوشه‌های تشکیل شده در نواحی جانبی و جهت حرکت آنها نیز مشاهده می‌شود. این خوشه‌ها با افزایش سرعت به دلیل افزایش نیروی درگ در نواحی بالاتری از بالارونده و در اندازه‌های کوچکتری شکل گرفته‌اند.

۶- بررسی اثر اندازه ذرات بر روی بردارهای سرعت نشان داد که با افزایش قطر ذرات، آشفتگی بردارهای سرعت جریان بیشتر شده و تعداد گردابه‌های تشکیل شده در مناطق پایینی بستر افزایش یافته است. از طرفی خوشه‌های تشکیل شده در مناطق بالایی بستر با افزایش قطر ذرات افزایش پیدا کرده که دلیل آن نیروی وزن و کاهش نیروی درگ در این مناطق است.

۷- بررسی افت فشار در راستای طول بستر در زمان و قطرهای مختلف ذرات نشان داد که بیشترین افت فشار در زمان‌های کم (شروع واکنش) در منطقه پایین بستر ایجاد می‌شود که دلیل اصلی آن غلبه بر تجمع ذرات قبل از باز شدن و سیالیده شدن ذرات است.

۸- بررسی متوسط کسر جرمی هیدروکربن‌های تولید شده نشان داد که در طول راکتور میزان کسر جرمی اجزاء افزایش پیدا کرده است. همچنین، مشاهده شد که در خروجی راکتور میزان تبدیل متانول به بیش از ۹۰٪ رسیده ولی کسر جرمی بخار آب در طول راکتور نیز افزایش پیدا کرده است.

متانول به الفین پرداخته شده است. همچنین، مدل سینتیکی پیشنهاد شد و پارامترهای سینتیکی توسط الگوریتم ژنتیک در نرم‌افزار متلب به دست آمدند. نتایجی که حاصل شد عبارتند از:

۱- شبکه واکنشی برای فرآیند MTO بر روی کاتالیست SAPO-34 پیشنهاد شد و پارامترهای سینتیکی با توجه به تابع هدف و با استفاده از الگوریتم ژنتیک به دست آمدند.

۲- مقایسه‌ای بین نتایج تجربی و مدل پیشنهادی سینتیکی برای محصولات مهم صورت گرفت که نشان از تطابق خوب بین این دو داشت و متوسط خطای نسبی برای درصد مولی اتیلن، پروپیلن و بوتن به ترتیب برابر ۲/۴۰٪، ۱/۳۵٪ و ۳/۱۱٪ به دست آمد.

۳- پس از اعتبارسنجی مدل، پارامترهای مختلفی از جمله توزیع فاز جامد درون بستر، بردارهای سرعت، اندازه ذرات، افت فشار بستر و متوسط کسر جرمی اجزاء بر عملکرد راکتور مورد بررسی قرار گرفتند.

۴- بررسی توزیع فاز جامد درون بستر در سرعت ورودی و زمان‌های مختلف نشان داد که غلظت جامد درون بستر تقریباً رقیق بوده و ساختار جریان به طور کلی نسبتاً همگن به نظر می‌رسد. در سرعت‌های پایین با باز شدن بستر و تشکیل خوشه‌ها در نواحی جانبی بستر و کاهش نیروی درگ در طول بالارونده، خوشه‌های ذرات دوباره به درون بستر ریزش کرده و به سمت پایین بستر حرکت می‌کنند که این پدیده‌ها در نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی به طور واضحی مشاهده می‌شود.

۵- بررسی بردارهای سرعت درون بستر در سرعت‌های

مراجع

- [1]. Sedighi M, Mohammadi M (2020) CO₂ hydrogenation to light olefins over Cu-CeO₂/SAPO-34 catalysts: Product distribution and optimization, Journal of CO₂ Utilization, 35: 236-244.
- [2]. Basilio E, Babadagli T (2020) Testing the injection of air with methane as a new approach to reduce the cost of cold heavy oil recovery: An experimental analysis to determine optimal application conditions, Fuel, 265: 116954.
- [3]. Mazari S A, Hossain N, Basirun W J, Mubarak N M, Abro R, Sabzoi N, Shah A (2020) An overview of catalytic conversion of CO₂ into fuels and chemicals using metal organic frameworks, Process Safety and Environmental Protection, 149: 67-92.

- [4]. Hu D, Ordonsky V V, Khodakov A Y (2021) Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119913.
- [5]. ahmadpour S, Yaripour F, Khorasheh F (2018) Construction of HZSM-5 zeolite in medium containing fluoride ion and its performance in the conversion of methanol to propylene, *Journal of Petroleum Research*, 28: 17-28.
- [6]. Shirazi L, Gangji E, Taheri z (2013) The effect of H-SAPO-34 template type on conversion of methanol to light olefins, *Journal of Petroleum Research*, 21: 44-53.
- [7]. Sedighi M, Ghasemi M, Sadeqzadeh M, Hadi M (2016) Thorough study of the effect of metal-incorporated SAPO-34 molecular sieves on catalytic performances in MTO process, *Powder Technology*, 291: 131-139.
- [8]. Kaeding W W, Butter S A (1975) Conversion of methanol and dimethyl ether, United States, US3911041A.
- [9]. Sedighi M, Towfighi J (2015) Methanol conversion over SAPO-34 catalysts; Systematic study of temperature, space-time, and initial gel composition on product distribution and stability, *Fuel*, 153: 382-392.
- [10]. Kaiser S W (1987) Production of light olefins, United States, US4677242A.
- [11]. Marchi A, Froment G (1991) Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves, *Applied Catalysis*, 71: 139-152.
- [12]. Inui T, Phatanasri S, Matsuda H (1990) Highly selective synthesis of ethene from methanol on a novel nickel-silicoaluminophosphate catalyst, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 205-206.
- [13]. Zhang C, Wang F, Lu B, Wang W, Liu M, Lu C (2020) Numerical exploration of hydrodynamic features in a methanol-to-olefins fluidized bed reactor with two parallel reaction zones, *Powder Technology*, 372: 336-350.
- [14]. Xu T, Jiang X, Yang N, Zhu J (2015) CFD simulation of internal-loop airlift reactor using EMMS drag model, *Particuology*, 19: 124-132.
- [15]. Zhang M, Chu K, Wei F, Yu A (2008) A CFD-DEM study of the cluster behavior in riser and downer reactors, *Powder Technology*, 184: 151-165.
- [16]. Tsuji T, Yabumoto K, Tanaka T (2008) Spontaneous structures in three-dimensional bubbling gas-fluidized bed by parallel DEM-CFD coupling simulation, *Powder Technology*, 184: 132-140.
- [17]. Chang J, Zhang K, Chen H, Yang Y, Zhang L (2013) CFD modelling of the hydrodynamics and kinetic reactions in a fluidised-bed MTO reactor, *Chemical Engineering Research and Design*, 91: 2355-2368.
- [18]. Zhuang Y-Q, Chen X-M, Luo Z-H, Xiao J (2014) CFD-DEM modeling of gas-solid flow and catalytic MTO reaction in a fluidized bed reactor, *Computers and Chemical Engineering*, 60: 1-16.
- [19]. Lu B, Zhang J, Luo H, Wang W, Li H, Ye M, Liu Z, Li J (2017) Numerical simulation of scale-up effects of methanol-to-olefins fluidized bed reactors, *Chemical Engineering Science*, 171: 244-255.
- [20]. Soanuch C, Korkerd K, Phupanit J, Piemjaiswang R, Piumsomboon P, Chalermssinsuwan B (2021) Computational fluid dynamics simulation of methanol to olefins in stage circulating fluidized bed riser: Effect of reactor stage parameters on product yields, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38: 540-551.
- [21]. Wen M, Ding J, Wang C, Li Y, Zhao G, Liu Y, Lu Y (2016) High-performance SS-fiber@ HZSM-5 core-shell catalyst for methanol-to-propylene: a kinetic and modeling study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 221: 187-196.
- [22]. Mohammadi M, Sedighi M (2013) Modification of Langmuir isotherm for the adsorption of asphaltene or resin onto calcite mineral surface: Comparison of linear and non-linear methods, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49: 460-470.
- [23]. Yang M, Fan D, Wei Y, Tian P, Liu Z (2019) Recent progress in methanol-to-olefins (MTO) catalysts, *Advanced Materials*, 31: 1902181.



Simulation of Fluidized Bed Reactor Using Computational Fluid Dynamics in the Process of Methanol Conversion to Light Olefins; Kinetic Modeling Study

Mehdi Sedighi¹ and Majid Mohammadi^{2,*}

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Qom, Iran

2. Department of Energy Engineering, Faculty of mechanical engineering, Qom University of Technology, Iran

m.mohammadi@qut.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2021.4509.3035

Received: May/27/2021

Accepted: November/02/2021

Introduction

As a raw material for chemical compounds and liquid fuels, natural gas receives much attention. The principal component of natural gas is methane, widely extracted in our country, and it is a good energy source for consumers [1]. In this case, converting it into new chemicals and fuels is both economically and environmentally beneficial [2]. The methanol to olefin (MTO) and methanol to propylene (MTP) processes enable methane to be converted into valuable products such as olefins [3, 4]. Nowadays, computational fluid dynamics (CFD) is widely used to study the hydrodynamic details of complex multiphase flow reactors [5, 6]. In this study, Comsol software and computational fluid dynamics were used to simulate methanol to olefin conversion. Continuous and scattered phase flows have been analyzed using the Eulerian-Eulerian model. A kinetic model was also proposed and kinetic parameters were derived using MATLAB software. Afterwards, a comparison was made between the experimental results and the proposed model for essential products. After validating the model, various parameters, such as solid phase distribution in the bed, velocity vectors, particle size, bed pressure drop, and average mass fraction of the components were investigated. Using a proposed kinetic model and subsequent simulation of this

process in a fluidized bed reactor sets this study apart from other studies.

Materials and Methods

Simulation and Kinetic Modeling

This section will examine the equations that govern the methanol-to-olefin conversion process and the conditions necessary for solving them using COMSOL software. The present study uses CFD tools and the Eulerian-Eulerian perspective to simulate a two-phase gas-solid flow in a riser. Kinetic modeling of the MTO reaction was also performed.

Proposed Reaction Network and Kinetic Model for the MTO Process

According to the Table 1, a reaction network was developed using the SAPO-34 catalyst for the MTO process. The study considers methanol and dimethyl ether as sources of ethylene production.

Result and Discussion

Results of Kinetic Modeling of MTO Process

The genetic algorithm was used to obtain kinetic parameters according to the objective function, as shown in Table 2.

Table 1 The proposed reaction network for the MTO process on the SAPO-34 catalyst

Number	Reactions
1	$2\text{MeOH} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{k_3} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{k_4} 2\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_8 \xrightarrow{k_5} 2\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{MeOH} \xrightarrow{k_6} 2\text{H}_2 + \text{CO}$
7	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{k_7} 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{k_8} \text{C}_2\text{H}_6$
9	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \xrightarrow{k_9} \text{C}_3\text{H}_8$

Table 2 Kinetic parameters determined by genetic algorithm.

Number	E_i	k_{0i}
1	45.87	0.15
2	70.21	0.05
3	41.85	4.52
4	32.95	1.32
5	52.64	9.54
6	62.46	0.05
7	58.73	6.36
8	25.41	24.81
9	32.75	22.18

Simulation Results of the MTO Process

The Effect of Pressure Drop Along the Bed Length at Different Times and Particle Diameters

Figure 1a shows the calculated pressure drop along the bed at different times when the inlet speed is 1.6 m/s. The highest pressure drop will occur at all times when the reaction starts in the lower region of the bed. This is caused primarily by overcoming the accumulation of particles before opening and fluidizing the bed. Figure 1b shows that by increasing particle diameter from 60 to 110 μm , the amount of pressure drop increases and the area of pressure drop failure in particles with

a diameter of 110 μm has shifted to the end areas of the bed.

Average Mass Fraction of Components During Reactor

Figure 2a shows the average mass fraction of hydrocarbons produced in this simulation in terms of reactor length at 740 K. During the reactor, the mass fraction of the components increased. Figure 2b also shows the average mass fractions of methanol and water at reactor output. Methanol conversion has exceeded 90%, and water vapor has also increased during the reactor.

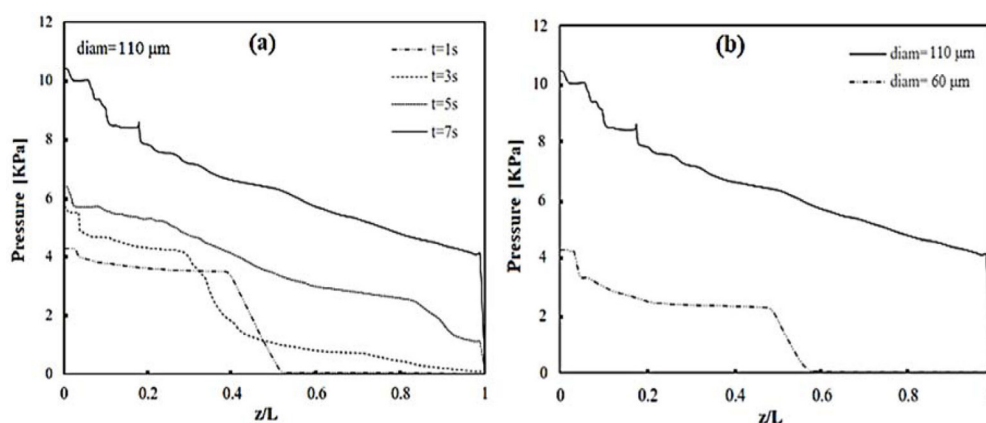


Fig. 1 Pressure drop along the bed length (a) at different times for an inlet velocity of 1.6 m/s and (b) for different dimensions of particle diameter.

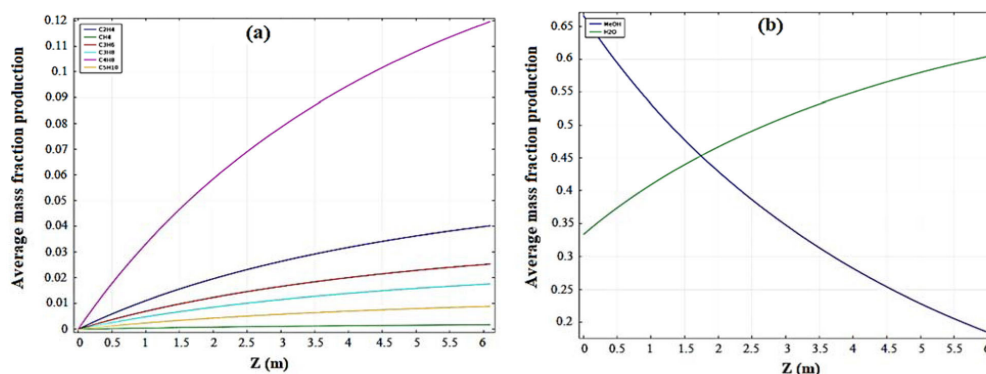


Fig. 2 (a) Average mass fraction of hydrocarbons produced during the reactor and (b) average mass fractions of methanol and water produced during the reactor, at 740 K.

Conclusions

The process of converting methanol to olefin is examined in this paper using computational fluid dynamics (CFD) and Comsol software. A kinetic model was also proposed, and kinetic parameters were derived using MATLAB software. The experimental results and the proposed kinetic model for essential products were compared, and they showed a good agreement. Thereafter, the model was validated by adjusting various parameters including solid phase distributions, velocity vectors, particle sizes, bed pressure drops, and average mass fractions. According to an examination of the average mass fraction of hydrocarbon produced during the reactor, the mass fraction of components increased. Additionally, at the reactor outlet, the conversion rate of methanol reached more than 90%, but the mass fraction of water vapor also increased.

References

1. Sedighi M, Mohammadi M (2020) CO₂ hydrogenation to light olefins over Cu-CeO₂/SAPO-34 catalysts: Product distribution and optimization, *Journal of CO₂ Utilization*, 35: 236-244.
2. Mazari S A, Hossain N, Basirun W J, Mubarak N

- M, Abro R, Sabzoi N, Shah A (2020) An overview of catalytic conversion of CO₂ into fuels and chemicals using metal organic frameworks, *Process Safety and Environmental Protection*, 149: 67-92.
3. ahmadpour S, Yaripour F, Khorasheh F (2018) Construction of HZSM-5 Zeolite in Medium Containing Fluoride Ion and Its Performance in the Conversion of Methanol to Propylene, *Journal of Petroleum Research*, 28: 17-28.
4. Shirazi L, Gangji E, Taheri z (2013) The Effect of H-SAPO-34 Template Type on Conversion of Methanol to Light Olefins, *Journal of Petroleum Research*, 21: 44-53.
5. Xu T, Jiang X, Yang N, Zhu J (2015) CFD simulation of internal-loop airlift reactor using EMMS drag model, *Particology*, 19: 124-132.
6. Zhang C, Wang F, Lu B, Wang W, Liu M, Lu C (2020) Numerical exploration of hydrodynamic features in a methanol-to-olefins fluidized bed reactor with two parallel reaction zones, *Powder Technology*, 372: 336-350.