

سنتز، کاتالیزور، ساخت و مدل‌سازی واکنش‌گرهای بسترسیال به‌منظور اکسایش متانول به فرمالدئید

جمشید خورشیدی مال احمدی (دکتری)

منصور کلباسی (دانشیار)

مرتضی سهرابی (استاد)

فاطمه ذهیری بشمن (کارشناس ارشد)

سید سیاهک اشرف‌قالش (کارشناس ارشد)

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

فصلنامه علمی و پژوهشی شریف
فروغین-پانزدهمشت ۱۳۸۷، شماره چهار و یکم، ص. ۲۲-۲۳

فرمالدئید یکی از ترکیبات شیمیایی با ارزش و پر مصرف در صنعت پتروشیمی است که همواره بررسی و بهینه‌سازی فرایندهای تولید آن بخش وسیعی از تحقیقات را در بر گرفته است. در نوشتار حاضر اکسایش جزئی متانول به فرمالدئید با استفاده از کاتالیزور اکسید آهن - اکسید مولیبدن در محلولی دمای $270-410^{\circ}C$ در یک واکنشگر مداوم بستر سیال مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیزور مورد نیاز برای انجام فرایند طی یک فرایند هم‌رسویی از محلول‌های قطبی هپتامولیبیدات آمونیوم و نیترات آهن تهیه شده است. به‌منظور افزایش استحکام و مقاومت مکانیکی کاتالیزور ستر شده، عمل تلقیح یا نیترات بیسموت روی آن صورت گرفته و سپس مجدداً تکلیس^۱ شده است تا به‌منظور انجام واکنش در بسترسیال قابل استفاده باشد. در طی انجام واکنش تأثیر پارامترهای مختلف نظیر دما، سرعت ظاهری گاز و درصد خوراک، بر سرعت واکنش و ظرفیت عملیاتی واکنشگر مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج تجربی حاصله با نتایج به دست آمده از مدل‌های ارائه شده برای راکتورهای بستر سیال مقایسه شده است. در نهایت بهترین مدل منطبق بر عملکرد واکنشگر مشخص شده است.

jkhorshidi@yahoo.com
mkalbasi@aut.ac.ir
sohrabi@aut.ac.ir

۱. مقدمه

فرمالدئید یکی از مواد شیمیایی با ارزش کاربردی در زمینه‌های مختلف صنعتی، پزشکی و کشاورزی است. این ماده‌ی شیمیایی که در شرایط معمولی گازی است بی‌رنگ با بوی تند خفکننده (اختناق‌آور)، به‌روش‌های متعددی تولید می‌شود.^[۱] در این راستا اکسایش جزئی متانول به فرمالدئید، به‌عنوان یکی از حلقه‌های مهم تبدیل گاز طبیعی به مواد با ارزش پتروشیمی، از فرایندهای کلیدی صنعت پتروشیمی محسوب می‌شود. سالیانه تقریباً نیمی از فرمالدئید تولید شده در سطح جهانی با این روش حاصل می‌شود. علاوه بر آن، فرمالدئید از اکسایش ترکیباتی نظیر پروپان، بوتان، متان و ... نیز حاصل می‌شود که به‌دلیل تولید طیف وسیعی از محصولات جانبی در این اکسایش غیرانتخابی،^[۲] گزینش‌پذیری فرمالدئید کاهش می‌یابد. به‌همین دلیل همواره فرمالدئید به‌کمک فرایند صنعتی، تبدیل کاتالیزوری متانول تهیه شده است که این تبدیل طی دو فرایند هیدروژن‌گیری و اکسایش متانول قابل دست‌یابی است.^[۳]

نکته شایان ذکر این‌که در اجرای این فرایند از کاتالیزورهای فاز (نظیر مس و نقره) نیز استفاده می‌شود. ولی در سال‌های اخیر کاتالیزور اکسید فاز توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. اکثر اکسیدهای فاز عملکرد موفقیت‌آمیزی در

اکسایش متانول داشته‌اند. این کاتالیزورها ارزان‌تر بوده و در دمای عملیاتی پایین‌تری نسبت به کاتالیزورهای فلزی به‌کار برده می‌شوند.

اولین بار در سال ۱۹۲۱ پتا اکسید وانادیم به‌عنوان کاتالیزور اکسایش متانول به فرمالدئید به ثبت رسید.^[۴] سپس در سال ۱۹۳۳ کاتالیزور اکسید آهن - اکسید مولیبدن مورد استفاده قرار گرفت. در سال ۱۹۶۸ مخلوط اکسیدهای مولیبدن و آهن به‌عنوان کاتالیزوری فعال با تأثیرپذیری بالا در اکسایش متانول معرفی و ثبت شد. در سال‌های بعد مطالعاتی به‌منظور افزایش خواص ساختاری کاتالیزور صورت گرفت که از آن میان می‌توان به افزودن کبالت برای ازدیاد فعالیت کاتالیزور و کارایی تولید فرمالدئید^[۵]، نشان دادن کاتالیزور بر پایه‌ی Al_2O_3 و SiO_2 برای افزایش مقاومت و استحکام کاتالیزور^[۶]، افزایش کروم برای افزایش پایداری آن در فرایندهایی که با دماهای بالاتر از حد تحمل کاتالیزورهای معمولی مواجه‌اند^[۷]، و ... اشاره کرد. در این تحقیق به‌منظور افزایش استحکام و مقاومت مکانیکی کاتالیزور از نمک بیسموت استفاده شده است.^[۸]

معمولاً در صنایع پتروشیمی این واکنش در واکنشگرهای بستر ثابت انجام می‌شود که محدودیت‌های عملیاتی بسیاری را در بر دارد. لذا با توجه به تمایل عمومی صنعت در راستای جایگزین ساختن واکنشگرهای بسترسیال به جای بستر ثابت، قابلیت کاربرد واکنشگرهای بسترسیال و امکان جایگزینی آن و نیز

پارامترهای مهم عملیاتی بر پیشرفت واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه حاضر را می‌توان به‌عنوان گامی در راستای شناسایی کاربری و قابلیت کاربرد واکنشگرهای بستریسیال برای واکنش‌های مشابه و ارائه‌ی داده‌های لازم در این راستا برشمرد.

در مرحله‌ی تجربی این تحقیق، تمام مراحل آزمایشگاهی در شرایط رژیم سیالیت حبابی در بستر سیال اجرا شده است. سپس داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده با چند مدل نظری مطابقت داده شد تا از این طریق مناسب‌ترین مدل برای بیان رفتار واکنشگر مشخص شود. برخی از مدل‌های ارائه شده برای واکنشگرهای بستریسیال به شرح زیر است:

الف) مدل دو فازی داویدسون و هاریسون [6]

این مدل یکی از نخستین مدل‌هایی است که بر اساس دینامیک حباب گاز بنا شده است. از مهمترین فرضیات این مدل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. سرعت گاز در فاز آمولسیون برابر حداقل سرعت سیال سازی (U_{mf}) است.
۲. حباب‌ها هم‌اندازه‌اند و در طول بستر بدون تغییر باقی می‌مانند.
۳. واکنش به‌آهستگی، با سینتیک درجه اول در فاز آمولسیون صورت می‌پذیرد.
۴. تبادل بین فازی گاز طی فرایندی مرکب از نفوذ مولکولی و جریان توده‌یی رخ می‌دهد.
۵. جریان در فاز حباب از نوع پیستونی کامل^۲ است ولی در فاز آمولسیون در هر دو حالت جریان پیستونی کامل و کاملاً مخلوط شده^۳، مدل‌سازی صورت پذیرفته است.

ب) مدل دو فازی پاولیکا و اولسون [M]

فرضیات اساسی این مدل به شرح زیر است:

۱. فرایند هم‌دما است.
۲. چون غلظت ذرات کاتالیزور در حباب خیلی ناچیز و قابل اغماض است، از واکنش در فاز حباب صرف‌نظر می‌شود.
۳. جریان گاز در فاز حباب پیستونی کامل در نظر گرفته می‌شود.
۴. اختلاط در فاز آمولسیون با کاربرد مدل پیستونی پراکنده بیان می‌شود. سپس با فرض اختلاط کامل در بستر و حذف گرادیان‌های غلظت، فاز آمولسیون به‌صورت یک فاز ناپوسته با اختلاط کامل فرض می‌شود.

ج) مدل سه فازی Kunii & Levenspiel [8]

این مدل به‌عنوان یک الگوی هیدرودینامیکی ساده و ارزشمند مورد توجه قرار گرفته است. فرضیات اساسی این مدل به شرح زیر است:

۱. بستر از سه ناحیه‌ی حباب، ابر و آمولسیون تشکیل شده است، به‌طوری که دنباله به‌عنوان بخشی از فاز ابر در نظر گرفته می‌شود.
۲. واکنش از نوع درجه اول فرض شده است.
۳. جریان در فاز حباب پیستونی کامل فرض شده است.
۴. فاز آمولسیون در شرایط کمینه سیال‌سازی باقی‌مانده، لذا با توجه به اینکه سرعت ورودی سیال بزرگ‌تر از کمینه‌ی سرعت سیالیت است بنابراین بخش اعظم گاز ورودی به‌صورت حباب از بستر عبور می‌کند.
۵. تبادل بین فازی گاز در دو مرحله صورت می‌پذیرد: مرحله‌ی اول از فاز حباب به فاز ابر، و در مرحله‌ی دوم از فاز ابر به فاز آمولسیون.

در مدل حاضر اندازه‌ی حباب‌ها به دو حالت ثابت و متغیر با طول بستر در نظر گرفته شده است.

د) مدل حوزه‌یی El-Halwagi & El-Rifai [9]

این مدل یک مدل حوزه‌یی محسوب می‌شود که در آن بستر به چندین حوزه یا مرحله‌ی مشابه، که ارتفاع هر مرحله معادل قطر متوسط حباب است، تقسیم می‌شود. فرضیات اساسی این مدل به شرح زیر است:

۱. هر حوزه شامل سه فاز حباب، دنباله‌ابر و آمولسیون است.
۲. سرعت جریان گاز در فاز آمولسیون برابر با کمینه‌ی سرعت سیالیت فرض شده است.
۳. یک جریان گاز هم‌سو و به سمت بالا در هر سه فاز جریان دارد.
۴. جریان گاز عبوری از فاز آمولسیون در هر مرحله کاملاً مخلوط شده در نظر گرفته شده و فضای خالی در فاز آمولسیون ثابت و برابر فضای خالی در سیال‌سازی اولیه است.
۵. جریان فاز حباب پیستونی کامل فرض شده، و حباب‌های گاز عاری از ذرات جامد در نظر گرفته می‌شوند.
۶. واکنش در دمای ثابت، با سینتیک درجه اول در فازهای آمولسیون و دنباله‌ابر رخ می‌دهد.
۷. تبادل بین فازی گاز در دو مرحله صورت می‌گیرد: در مرحله‌ی اول از فاز حباب به فاز دنباله‌ابر، و در مرحله‌ی دوم از فاز دنباله‌ابر به فاز آمولسیون.

شایان ذکر است که مدل‌های حوزه‌یی که تغییر پارامترها را در امتداد ارتفاع بستر مورد بررسی قرار می‌دهند می‌توانند فرضیات سایر مدل‌های ارائه شده را بهبود بخشند.

۲. مطالعات تجربی

۲.۱. مواد شیمیایی

کلیه‌ی مواد شیمیایی به‌کار رفته در این مطالعه از درجه‌ی خلوص بسیار بالا انتخاب شده‌اند.

۲.۲. کاتالیزور به‌کار رفته [۶، ۱۱-۱۴]

کاتالیزور کاربردی متشکل از اکسیدهای آهن - مولیبدن است که طی یک فرایند هم‌رسوبی از اختلاط محلول‌های آبدار هپتا مولیبدات آمونیوم و نیترات آهن تهیه شده است. مراحل مختلف سنتز کاتالیزور به شرح زیر است:

مقدار ۳۹/۵ گرم هپتا مولیبدات آمونیوم $[NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$ در $CC\ 175$ آب مقطر دیونیزه، حل و pH محلول توسط اسید کلریدریک ۳۷٪ برابر ۷/۸ تنظیم شد. در مرحله‌ی بعد محلولی حاوی ۵ گرم نیترات آهن $[Fe(NO_3)_3.4H_2O]$ در $CC\ 35$ آب مقطر دیونیزه، تهیه شده و پس از قرار دادن ظرف محتوی محلول هپتا مولیبدات آمونیوم در داخل حمام آب گرم، و رساندن دما به $50 \pm 0.5^\circ C$ ، در حالی که محلول با همزن الکتریکی به هم زده می‌شود محلول نیترات آهن به آهستگی بدان اضافه شد.

پس از افزودن تمام محلول نیترات آهن درجه‌ی حرارت حمام تا $90^\circ C$ افزایش یافت. در این حالت سوسپانسیون حاوی رسوب زرد رنگ، به‌مدت ۳ ساعت هم‌زده شد. سپس همزن متوقف شده و سوسپانسیون به مدت ۲ ساعت به‌منظور ترسیب

جدول ۱. فازهای کریستالی اصلی کاتالیزور.

| | |
|---------------|-----------------|
| اکسید مولیبدن | MoO_3 |
| مولیبدات آهن | $Fe_2(MoO_4)_3$ |

جدول ۲. ترکیب نسبی فعال‌سازهای کاتالیزور (نتایج آزمایش XRD).

| درصد وزنی | فعال‌ساز |
|-----------|------------------------|
| ۱۹٫۶ | اکسید آهن Fe_2O_3 |
| ۷۶٫۶ | اکسید مولیبدن MoO_3 |
| ۱٫۰ | اکسید بیسموت Bi_2O_3 |

جدول ۳. برخی از خواص فیزیکی کاتالیزور.

| سطح ویژه | (با استفاده از تکنیک BET) |
|-------------------|--|
| | $5,4093$ |
| Mo/Fe | نسبت اتمی $2,17$ نسبت وزنی $3,91$ |
| چگالی | (چگالی ذرات توسط پیکنومتر گازی) $3,9$ چگالی توده‌یی ذرات $1,42$ |
| قطر متوسط حفره‌ها | (با استفاده از BET V/A) 4 $11,9183$ nm |

کامل باقی ماند. آنگاه سوسپانسیون حاصله تحت خلأ 30 mm Hg ($0,4\text{ bar}$) با قیف بوختر صاف شد. کیک صاف شده حاصل با $350\text{ }^\circ\text{C}$ از محلول رقیق اسید نیتریک شستشو داده شده، سپس با $400\text{ }^\circ\text{C}$ آب‌مقطر جوشان مخلوط و به مدت ۵ دقیقه به شدت همزده شد. آنگاه مخلوط حاصله تحت خلأ ($0,4\text{ bar}$) صاف شد. کیک صاف شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای $120\text{ }^\circ\text{C}$ تحت فشار اتمسفر خشک شد، و بعد از خروج از آن خرد شد و از غربالی با منافذ $0,5\text{ mm}$ عبور داده شد.

برای عمل تکلیس، ذرات در دمای $300\text{ }^\circ\text{C}$ و فشار اتمسفر به مدت ۴ ساعت در کوره قرار داده شده. در تمامی مراحل حرارت دادن و خنک‌کردن شیب دما حدود $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ بوده است. جامد خشک شده پس از خروج از کوره خرد و دانه‌بندی شد.

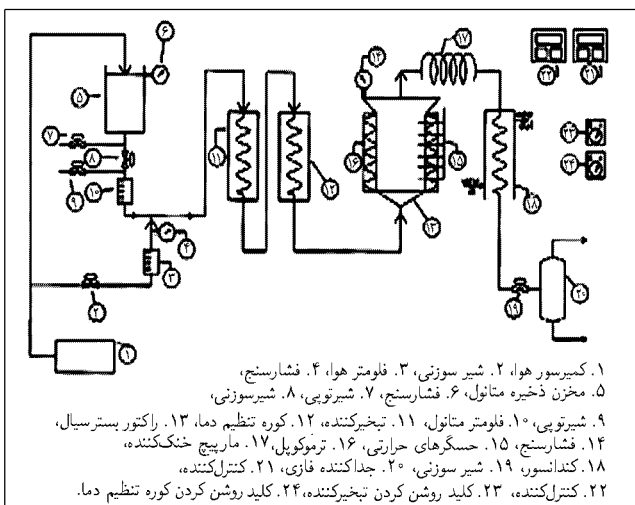
به منظور کاربرد این کاتالیزور در واکنش‌های بسترسیال با ایستی مقاومت مکانیکی آن تقویت شود؛ لذا به منظور بهبود استحکام مکانیکی، ذرات حاصله با محلول نیترات بیسموت تلقیح شده. تلقیح توسط فرایند جذب سطحی تعادلی صورت می‌پذیرد؛ بدین ترتیب که ابتدا محلول 13% (وزنی) نیترات بیسموت در اسید نیتریک رقیق 3% تهیه شده، سپس پودر کاتالیزور را مستقیماً در تماس با محلول مذکور قرار داده و به مدت ۱۲ ساعت باقی ماند. آنگاه جامد مرطوب به مدت ۲ ساعت در دمای $110\text{ }^\circ\text{C}$ در گرم‌کن 4 خشک شد. جامد خشک‌شده طی دو مرحله‌ی حرارتی تکلیس شد. در مرحله‌ی اول کاتالیزور در دمای $305\text{ }^\circ\text{C}$ و به مدت زمان ۳ ساعت، و در مرحله‌ی دوم در دمای $430\text{ }^\circ\text{C}$ و مدت زمان ۲ ساعت آهکی شده. کاتالیزور آهکی شده پس از خروج از کوره، خرد شده و یا عبور از چندین غربال پی در پی با سایر حفره‌های مختلف و مطلوب دانه‌بندی شد. پس از اتمام مراحل سنتز برای تعیین بعضی از خواص فیزیکی و ساختاری کاتالیزور، آزمایشاتی نظیر XRD و XRF و ... رزی ذرات انجام پذیرفت. نتایج حاصله در جداول ۱، ۲ و ۳ ارائه شده است.

۲.۳. واکنشگر

واکنشگر و تجهیزات مربوط به آن در این تحقیق به منظور اجرای این پروژه و در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شده است. واکنشگر بسترسیال ساخته شده در این مطالعه متشکل از لوله‌ی استوانه‌یی با قطر داخلی 15 mm و ارتفاع 500 mm است که از قطعه‌ی استوانه‌یی به ارتفاع 100 mm که به صورت عمودی به هم متصل شده‌اند تشکیل شده است. واکنشگر به صورت عمودی نصب شده و دمای نقاط مختلف آن توسط ۶ حساسه‌ی حرارتی اندازه‌گیری شده و توسط کنترل‌کننده‌های نصب شده رزی سیستم کنترل می‌شود. در قسمت بالایی واکنشگر سیکلونی به قطر خارجی 100 و ارتفاع 110 mm نصب شده است. هندسه‌ی داخلی این سیکلون متشکل از دو بخش مخروطی و استوانه‌یی است که بخش مخروطی آن با قطر حداقل 15 mm ، قطر حداکثر 80 mm و ارتفاع 60 mm در قسمت تحتانی سیکلون و متصل به واکنشگر، و قسمت تحتانی آن استوانه‌یی به قطر داخلی 80 mm و ارتفاع 50 mm است. کنترل فشار سیستم واکنشگر نیز از طریق فشارسنج تعبیه شده در بالای راکتور صورت می‌گیرد. خوراک قبل از ورود به واکنشگر با عبور از تبخیرکننده و کوره‌ی تعبیه شده بدین منظور (که دمای آنها نیز توسط کنترل‌کننده‌های نصب شده رزی سیستم کنترل می‌شود) به گاز با درجه حرارت مطلوب تبدیل شده سپس وارد واکنشگر می‌شود. برای خنک‌کردن ترکیبات خروجی از واکنشگر و جداسازی محصولات از مواد اولیه، ماریپیجی خنک‌کننده نصب شده که گازهای خروجی پس از عبور از آن وارد کندانسور و سپس جداکننده‌ی فازی شده و جداسازی صورت می‌پذیرد. نکته‌ی لازم به ذکر این که، تمامی تجهیزات تعبیه شده در سیستم، از جنس فولاد ضد زنگ نوع ۳۱۶ است.

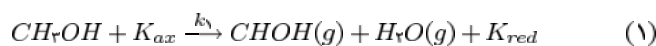
۲.۴. نحوه‌ی عملکرد فرایند

مطابق شکل ۱ متانول ذخیره شده در مخزن ذخیره‌ی متانول در اثر اعمال فشار هوا، جریان یافته و شدت جریان آن توسط شیر سوزنی و شارسنج تعبیه شده، کنترل می‌شود. یک شاخه جریان هوا نیز پس از عبور از شیر سوزنی و شارسنج مربوطه با شدت جریان معین با متانول مخلوط می‌شود. مخلوط جریان هوا و متانول وارد تبخیرکننده شده و پس از تبدیل متانول به گاز و افزایش دمای مخلوط، وارد کوره‌ی تنظیم دما می‌شود.



شکل ۱. راکتور و تجهیزات مربوط در این تحقیق.

متانول با اکسیژن موجود در شبکه کاتالیزور واکنش داده و با اکسید شدن متانول کاتالیزور احیا می‌شود. سپس کاتالیزور احیا شده توسط اکسیژن موجود در فاز گازی مجدداً اکسید می‌شود.



که در آن‌ها k_{red} و k_{ox} به ترتیب فرم احیا شده و اکسید شده‌ی اولیه‌ی کاتالیزور است. بر این اساس سرعت اکسایش متانول از رابطه‌ی ۳ به دست می‌آید:

$$Rate = \frac{k_1 P_{Me}^m}{1 + \frac{\alpha k_1 P_{Me}^m}{k_2 P_{O_2}^n}} \quad (3)$$

که در آن α تعداد مولکول‌های اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش متانول به فرمالدئید بوده و $\alpha = 0.5$ است. همچنین P_{O_2} و P_{Me} نیز به ترتیب فشار جزئی متانول و اکسیژن هستند. با به‌کارگیری روش حداقل‌سازی غیرخطی مربع خطاها، بهترین مقدار برای پارامترهای m و n چنین تعیین می‌شود^[۱۶]:

$$m = 1 \quad \& \quad n = 0$$

بنابراین:

$$Rate = \frac{k_1 P_{Me}}{1 + \frac{\alpha k_1 P_{Me}}{k_2}} \quad (4)$$

ثابت‌های k_1 و k_2 طبق رابطه‌ی ۵ تابعی از دما هستند:

$$k_1 = 5/326 \exp\left(\frac{-6117/262}{T}\right) (gmol)^{-1} (bar)^{-1} (s)^{-1} \quad (5)$$

$$k_2 = 9/265 \times 10^5 \exp\left(\frac{-14250/886}{T}\right) (gmol)^{-1} (bar)^{-1} (s)^{-1} \quad (6)$$

در شرایط آزمایشگاهی به‌کار رفته در مطالعه‌ی حاضر به دلیل افزایش گزینش‌پذیری واکنش تولید فرمالدئید، فشار جزئی متانول در گاز ورودی واکنشگر اندک بوده و متجاوز از $10^{-1} bar$ نبوده است. لذا می‌توان مورد مذکور را براساس رابطه‌ی ۷ به معادله‌ی سرعت اعمال کرد:

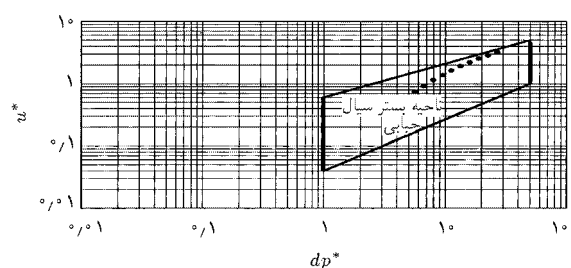
$$Rate = \frac{k_1 P_{Me}}{1 + \frac{\alpha k_1 P_{Me}}{k_2}} \quad (7)$$

بنابراین سرعت واکنش به صورت یک سینتیک شبه درجه اول ارائه می‌شود.

$$Rate = k_1 P_{Me} \quad (8)$$

۳.۲. شرایط عملیاتی رژیم سیالیت حبابی

اکثر واکنشگرهای بستریسیال در شرایط رژیم سیالیت حبابی عمل می‌کنند. مطابق این شرایط حرکت رز به بالای حباب‌های گاز سبب اختلاط در فاز امولسیون و ایجاد شرایط همگن در واکنشگر می‌شود. بنابراین به‌منظور اعمال این رژیم جریان بر واکنشگر بایستی پارامترهای عملیاتی سیستم تنظیم شود. از جمله این پارامترها می‌توان به سرعت گاز ورودی اشاره کرد. این سرعت تابعی از اندازه و دانسیته‌ی ذرات و نیز دانسیته‌ی گاز سیال‌کننده و سایر پارامترهای فیزیکی است. تعدادی از



شکل ۲. تغییرات سرعت بی بعد خروج ذرات از بستر برحسب قطر بی بعد ذرات.

این کوره توسط کنترل‌کننده‌های تعبیه شده روی سیستم، عهده‌دار تنظیم دمای فرایند و گاز ورودی به واکنشگر است. گاز خروجی از این کوره در دمای کنترل شده به سمت راکتور فرستاده شده و پس از عبور از یک توزیع‌کننده‌ی گازی که در قسمت تحتانی واکنشگر تعبیه شده وارد واکنشگر بستر سیال حاوی ۲ الی ۳ گرم کاتالیزور می‌شود. جریان گاز ورودی به واکنشگر پس از ایجاد رژیم سیالیت حبابی و واکنش در واکنشگر از آن خارج و وارد سیکلون می‌شود. سیکلون تعبیه شده در بالای واکنشگر به‌منظور جداسازی و بازگرداندن ذرات کاتالیزوری خارج شونده به همراه جریان گاز خروجی از واکنشگر به‌کار می‌رود. لذا گازهای خروجی از سیکلون که متشکل از محصولات واکنش و نیز گازهای واکنش نداده است فاقد ذرات کاتالیزور است.

گازهای خروجی برای جداسازی وارد ماریج خنک‌کننده‌ی تعبیه شده در بالای سیکلون می‌شود، و پس از کاهش دما وارد کندانسور می‌شود. در این مرحله فرمالدئید و متانول به صورت محلول در آب در می‌آیند. در انتهای مسیر نیز یک جداکننده‌ی فازی جهت جداسازی ترکیبات نصب شده است. پس از غالب شدن شرایط پایدار در سیستم از محتویات خروجی از جداکننده با فاصله زمانی ۴۵ دقیقه چهار نمونه برداشته شده است. برای تعیین درصد متانول، فرمالدئید و آب توسط دستگاه گاز کروماتوگراف آنالیز شد. گاز کروماتوگراف از نوع Shimadzu-14B بوده است. ستون دستگاه از جنس فولاد ضد زنگ با طول ۲m بوده و از پرکننده‌ی Npropak با مش ۸۰-۱۰۰ انباشته شده است. دمای آشکارساز هدایت حرارتی $180^\circ C$ در نظر گرفته شده است. گاز حامل نیتروژن است که با شدت جریان $30 cm^3/min$ وارد سیستم می‌شود. دمای ستون با شیب ثابت $5^\circ C/min$ از $140^\circ C$ به $180^\circ C$ افزایش می‌یابد.

نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن است که زمان اقامت فرمالدئید، آب و متانول در ستون به ترتیب افزایش یافته است. ناحیه بستر سیال حبابی نیز در شکل ۲ نشان داده شده است.

۳. نتایج و بحث

در مطالعه حاضر گستره‌ی دانه‌بندی کاتالیزور به‌کار رفته، بین $417-147 \mu m$ بوده است. بنابراین به دلیل کوچک بودن اندازه‌ی ذرات، مقاومت‌های نفوذ داخلی و خارجی در سرعت کلی واکنش مؤثر نخواهد بود، و از مقاومت‌های نفوذی صرف‌نظر می‌شود.

۱.۳. سازوکار واکنش

برای تعیین سازوکار واکنش اکسایش کاتالیزوری متانول از سازوکاری شبیه سازوکار دو مرحله‌ی اکسایش و احیای پیشنهادی محققان^[۱۵] که برای اکسایش ترکیبات آلی بر روی کاتالیزور پنتا اکسید وانادیم ارائه داده‌اند استفاده می‌شود. مطابق این روش ابتدا

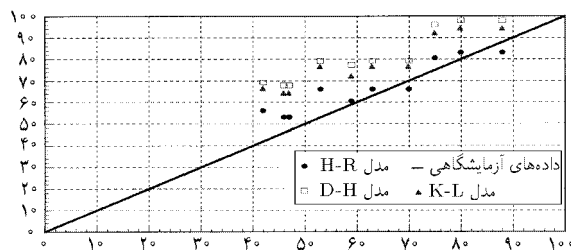
جدول ۴. تبعیت سرعت گاز ورودی از پارامترهای فیزیکی.

| شماره کاتالیزور | mesh | dp(μm) | Ar | $u_{mf}(\frac{\text{cm}}{\text{s}})$ | dp^* | u_t^* | $u_t(\frac{\text{cm}}{\text{s}})$ |
|-----------------|------|---------------------|----------|--------------------------------------|--------|---------|-----------------------------------|
| ۱ | ۳۵ | ۴۱۷ | ۱۹۶۹,۹۲۶ | ۱۳,۴۲ | ۱۲,۵۳۶ | ۲,۳۲۹ | ۳۳۴,۲۹۶ |
| ۲ | ۴۲ | ۳۵۱ | ۱۱۷۴,۷۹۷ | ۹,۵۷۷ | ۱۰,۵۵۲ | ۱,۹۸۲ | ۲۸۴,۴۸۹ |
| ۳ | ۴۸ | ۲۹۵ | ۶۹۷,۴۴۱ | ۶,۷۹۱ | ۸,۸۶۸ | ۱,۶۵۸ | ۲۳۷,۹۸۳ |
| ۴ | ۵۰ | ۲۸۲ | ۶۰۹,۲۴۱ | ۶,۲۱۴ | ۸,۴۷۷ | ۱,۵۷۹ | ۲۲۶,۶۴۴ |
| ۵ | ۵۸ | ۲۴۴ | ۳۹۴,۶۵ | ۴,۶۵۷ | ۷,۳۳۵ | ۱,۳۴۱ | ۱۹۲,۴۸۲ |
| ۶ | ۶۵ | ۲۰۸ | ۲۴۴,۴۷۳ | ۳,۳۹۷ | ۶,۲۵۳ | ۱,۱۰۴ | ۱۵۸,۴۶۴ |
| ۷ | ۷۶ | ۱۸۹ | ۱۸۳,۴۱۲ | ۲,۸۰۴ | ۵,۶۸۲ | ۰,۹۷۶ | ۱۴۰,۰۹۱ |
| ۸ | ۸۴ | ۱۷۵ | ۱۴۵,۵۹۸ | ۲,۴۰۱ | ۵,۲۶۱ | ۰,۸۸۰ | ۱۲۶,۳۱۲ |
| ۹ | ۹۲ | ۱۶۱ | ۱۱۳,۳۷۶ | ۲,۰۴۶ | ۴,۸۳۹ | ۰,۷۸۴ | ۱۱۲,۵۳۲ |
| ۱۰ | ۱۰۰ | ۱۴۷ | ۸۶,۲۹۷ | ۱,۶۸۹ | ۴,۴۲ | ۰,۶۸۹ | ۹۸,۸۹۶ |

u_t^* : سرعت بلون بعد خروج ذرات از بستر
 u_t : سرعت خروج از ذرات بستر
 dp^* : قطر بلون بعد ذرات
 u_{mf} : سرعت سیال سازی
 Ar: عدد ارشمیدس

جدول ۵. بازده کلی فرمالدئید تولید شده در شرایط مختلف آزمایشگاهی.

| شماره کاتالیزور | سرعت ظاهری گاز ورودی $u_0(\frac{\text{cm}}{\text{s}})$ | T($^{\circ}\text{C}$) | شدت جریان متانول ($\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$) | شدت جریان هوا ($\frac{\text{dm}^3}{\text{min}}$) | بازده فرمالدئید (%) ϕ_F |
|-----------------|--|-------------------------|---|--|------------------------------|
| ۱ | ۲۷,۰ | ۳۲۵ | ۱,۲ | ۱,۰ | ۷۰ |
| ۲ | ۲۴,۰۷ | ۳۰۰ | ۱,۲ | ۱,۰ | ۴۶ |
| ۳ | ۲۱۴,۹ | ۲۸۵ | ۱,۸ | ۱,۰ | ۵۸ |
| ۴ | ۱۸۵,۸ | ۳۰۰ | ۱,۸ | ۱,۰ | ۷۹ |
| ۵ | ۱۶۰,۷ | ۳۳۰ | ۱,۸ | ۱,۰ | ۶۲ |
| ۶ | ۱۳۷,۵ | ۲۸۰ | ۳,۰ | ۱,۰ | ۷۴ |
| ۷ | ۱۱۶,۱ | ۳۰۰ | ۳,۰ | ۱,۰ | ۴۶ |
| ۸ | ۹۶,۲ | ۳۳۰ | ۳,۰ | ۱,۰ | ۴۱ |
| ۹ | ۷۷,۶ | ۳۰۰ | ۳,۶ | ۱,۰ | ۸۷ |
| ۱۰ | ۶۲,۲ | ۳۳۰ | ۳,۶ | ۱,۰ | ۵۲ |



شکل ۴. مقایسه‌ی داده‌های آزمایشگاهی و نتایج حاصل از مدل سازی بستر سیال.

۳. مدل دوقازی P-O؛

۴. مدل MIXED FLOW؛

۵. مدل D-H با فرض اختلاط در امولسیون؛

۶. مدل K-L با فرض قطر ثابت حباب‌ها؛

۷. مدل D-H با فرض جریان پیستونی در فاز امولسیون.

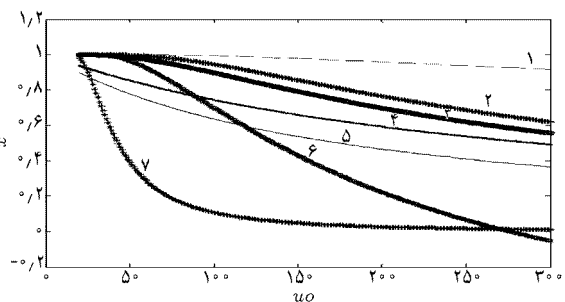
مقایسه‌ی نتایج آزمایشگاهی با مقادیر محاسبه‌شده از مدل‌های نظری بستر سیال، نشان می‌دهد که مدل حوزه‌ی $El - Rifai$ و $El - Halwagi$ بهترین همبستگی و تطبیق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. درجه تطبیق این مدل با عملکرد بستر سیال

اطلاعات اختصاصی برای جریان گاز و ذرات کاتالیزور به‌منظور اعمال این رژیم در بستر در جدول ۴ ارائه شده است. جدول ۵ بازده‌ی کلی فرمالدئید تولید شده را در شرایط مختلف آزمایشگاهی نشان می‌دهد. نتایج با اختلاف مطلق ۸-۶٪ تعیین شده است.

از طرفی نتایج حاصله از چند مدل ارائه شده برای بسترهای سیال باهم مقایسه شده است. مقایسه بین نتایج در شکل ۳ ارائه شده است:

۱. مدل K-L با قطر متغیر حباب‌ها؛

۲. مدل PLUG FLOW؛



شکل ۳. مقایسه‌ی نتایج حاصل از مدل‌های نظری ارائه شده برای بستر سیال.

جدول ۶. مقایسه بین ظرفیت‌های عملیاتی راکتورهای بستر سیال و بستر ثابت.

| $\frac{W}{F}$ گرم کاتالیست گرم مول متانول دقیقه | (°C)T | $\phi_F\%$ بستر سیال | $\phi_F\%$ بستر ثابت |
|---|-------|-------------------------|-------------------------|
| ۳۱٫۴ | ۳۰۰ | ۴۴ | ۵۵٫۵ |
| ۳۷٫۸ | ۳۰۰ | ۴۶ | ۶۲٫۴ |
| ۳۷٫۸ | ۳۳۰ | ۵۲ | ۸۵٫۶ |

۴. نتیجه‌گیری

اکسایش جزئی کاتالیزوری متانول به فرمالدئید عموماً در واکنش‌گرهای بستر ثابت انجام می‌شود. اما عدم کنترل مؤثر دما در واکنشگر و نیز محدودیت اندازه‌ی ذرات، مشکلات افت فشار یا مقاومت‌های نفوذی که در پی دارد، و همچنین نتایج به‌دست آمده در مطالعه‌ی حاضر نشان می‌دهد که واکنش‌هایی نظیر تبدیل متانول به فرمالدئید به سادگی و با بازده بالا در واکنش‌گرهای بسترسیال قابل اجراست.

نتایج بررسی حاضر حاکی از آن است که واکنش‌گرهای بسترسیال محتوی ذرات ریز کاتالیزور اکسید آهن-اکسید مولیبدن، به‌علت ممکن ساختن تبدیل زیاد متانول، سطح تماس مطلوب، ترکیب‌شدن انتخابی و مقاومت سائیدگی اندک ذرات، بهترین شرایط عملیاتی را برای اکسایش متانول به فرمالدئید فراهم می‌آورد. [۱۷] از طرفی تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با تعدادی از مدل‌های هیدرودینامیکی ارائه شده نشان می‌دهد که مدل‌های حوزیه‌یی، دید واقع بینانه‌تری از رفتار بسترهای سیال ارائه کرده و چهار چوبی فراهم می‌آورند که محاسبات مربوط به بسترهای سیال را می‌توان در قالب آن انجام داد.

مورد نظر حدود ۹۶-۸۲٪ است. مقایسه‌ی نتایج چند مدل با داده‌های آزمایشگاهی در شکل ۴ نشان داده شده است.

جدول ۶ مقایسه‌ی تقریبی بین قابلیت‌های کاربردی واکنش‌گرهای بسترسیال و بستر ثابت در تولید فرمالدئید را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود بازده بسترهای سیال پائین‌تر از بسترهای ثابت است، اما به‌علت دیگر مزایای فراوان این بسترها به‌عنوان انتخابی برجسته و ممتاز نسبت به بسترهای ثابت معرفی شده‌اند.

پانویس

1. calcination
2. plug flow
3. mixed flow
4. aven

منابع

1. Kirk, R.E., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I. and Howe, G.M.; Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons (New York); Third Edition, 11 Bailey, G.C. & Craver, A.E.; U.S. Pat No: 1383059 (1921).
2. Change, G.M.; U.S. Pat No: 3855153 (1974).
3. Cairati, L., Carbuicchio, M., Ruggeri, D. and Trifiro, F. Study of surface science catalysis; **3** (1979).
4. WWW.TOPSOE.COM
5. Cairati, U.S. Pat No: 4024074; (May 17 1977).
6. Davidson, J.F. and Harrison, D., Fluidized particles; Cambridge Univ. Press (1963).
7. Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics; Third Edition.
8. Kunii, D. and Levenspiel, O., Fluidization engineering; Second Edition (1991).
9. El-Halwagi, M.M. and El-Rifai, M.A., Chemical Engineering Science; **43**(9), pp. 2477-2486 (1988).
10. Aghdasinia, H., Investigations into methanol to formaldehyde oxidation reaction in fluidized bed reactor, M.Sc. Thesis, Amirkabir university of technology, chem. Eng. , (Feb, 2002).
11. Trifiro, U.S. Pat No: 3983073; (September 28 1976).
12. Cavalli, U.S. Pat No: 4829042; (May 9 1989).
13. Friedrich, U.S. Pat No: 3978136; (August 31 1976).
14. Mars, P. and Van Kerevelen, D.W., Chem. Eng. Sci; **41** (1954).
15. Sohrabi, M., Dabir, B. and Mozaffari, F., Chem. Eng. Technol; **14**; 96-100 (1991).
16. Forzatti, P. and Ferraris, B., Ind. Engng. Chem. Process. Des. Dev; **21** (1982).