



دانشگاه صنعتی شریف
دانشکده مهندسی شیمی و نفت

پایان نامه کارشناسی ارشد

مدل سازی و شبیه سازی راکتور و فرایند هیدرولیز متیل استات و بررسی
آزمایشگاهی آن

نگارش
علی اکبر افتخاری

اساتید راهنما
دکتر ایرج گودرزنیا
دکتر محمد رضا جعفری نصر

شهریور ۱۳۸۴



دانشگاه صنعتی شریف
دانشکده مهندسی شیمی و نفت

پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش پدیده‌های انتقال و فرایندهای جداسازی

مدل سازی و شبیه سازی راکتور و فرایند هیدرولیز متیل استات و بررسی
آزمایشگاهی آن

نگارش
علی اکبر افتخاری

اساتید راهنما
دکتر ایرج گودرزینیا
دکتر محمد رضا جعفری نصر

شهریور ۱۳۸۴

پیا تا فرستیم ای دل به جان

بر آن آشکارای پنهان درود

...پس در آن روز کمترین ظلمی به هیچکس نشود و جز آنچه عمل کرده‌اند ابداً جزایی نخواهند یافت.

اهل بهشت در آن روز خوش به وجد و نشاط مشغولند.

آنان با زنان و اقراشان در سایه بر تخت‌ها تکیه کرده‌اند.

برای آنان میوه‌های گوناگون و هرچه بخواهند آماده است.

و

بر آنان از **خدای مهربان** سلام و تحیت رسانند.

قرآن کریم، سوره یاسین، آیات ۵۴ تا ۵۸

تقدیم به پدربزرگ صبور و مادر بزرگ مهربانم که در طول انجام این پایان‌نامه قدم در راه بی‌برگشت نهادند.

و تقدیم به پدر و مادر، که وجود پر ارزششان انگیزه فعالیت و تلاش من بود، هست و خواهد بود.

بر خود لازم می‌دانم که از زحمات دوستان خوبم، آقای مهندس احتشامی و خانم مهندس رحیمی پژوهشگران شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی صمیمانه تشکر کنم؛ چرا که بدون کمک‌های دوستانه این عزیزان انجام این پایان نامه مقدر نمی‌شد.

همچنین نهایت سپاسگزاری خود را از اساتید راهنمای عزیزم، دکتر ایرج گودرزنیا و دکتر محمدرضا جعفری نصر که در طول این پروژه همواره با راهنمایی‌های ارزشمندشان راهگشا بودند، اعلام می‌نمایم.

چکیده

در این پایان‌نامه، فرایند جدید پیشنهادی هیدرولیز متیل استات در قالب سه بخش تعیین سینتیک واکنش، مدل‌سازی راکتور و شبیه‌سازی فرایند مورد بررسی تئوری و آزمایشگاهی قرار گرفت. سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات در حضور کاتالیست امبرلیست ۱۵ در آزمایشگاه مورد مطالعه قرار گرفته و با استفاده از مدل‌های LHHW و شبه‌همگن ایده‌آل و غیر ایده‌آل به صورت کمی بیان شد. همچنین مسأله جذب انتخابی اجزای شرکت کننده در واکنش مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفته و در قالب مدل جذب سطحی لانگمیر بیان گردید. نتایج نشان داد که استفاده از مدل LHHW و همچنین استفاده از اکتیویته به جای کسر مولی اجزا، خطای بهینه‌سازی پارامترهای معادله سرعت را به میزان چشمگیری کاهش می‌دهد. در ادامه راکتور بستر ثابت مورد استفاده در این فرایند با استفاده از مدل پراکندگی محوری مدل‌سازی گردید. آزمایش‌های ورودی ضربه‌ای به راکتور انجام گرفت و پارامترهای مجهول مدل با استفاده از الگوریتم‌های بهینه‌سازی مشخص گردیدند. برای حل عددی مدل از روش خطوط استفاده گردید. نتایج نشان داد که مدل پلاگ به هیچ وجه نمی‌تواند رفتار دینامیک این راکتور را پیش‌بینی کند؛ در مقابل مدل پراکندگی محوری با خطای بسیار کم، رفتار دینامیک این راکتور را پیش‌بینی می‌کند. شبیه‌سازی این فرایند، بخش پایانی پایان‌نامه را تشکیل می‌دهد. شبیه‌سازی با نرم‌افزارهای HYSYS و Aspen Plus انجام شد. تغییرات "میزان تبدیل متیل استات در این فرایند" و همچنین "نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول"، با تغییر پارامترهای "نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک ورودی"، "نسبت دبی حجمی جریان برگشتی به دبی حجمی خوراک متیل استات" و "دمای راکتور" مورد مطالعه قرار گرفت و شرایط بهینه مشخص شدند. همچنین نتایج شبیه‌سازی با نتایج به دست آمده در آزمایشگاه مقایسه گردیدند که به خوبی با هم مطابقت دارند.

کلمات کلیدی

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| ۱- هیدرولیز (Hydrolysis) | ۲- متیل استات (Methyl acetate) |
| ۳- اسید استیک (Acetic acid) | ۴- سینتیک واکنش (Reaction kinetics) |
| ۵- مدل‌سازی (Modeling) | ۶- شبیه‌سازی (Simulation) |

فهرست مطالب

۴	فصل اول
۵	مقدمه
۱۰	فصل دوم
۱۱	شرح فرایند
۱۵	فصل سوم
۱۶	بررسی فرایند در مراجع
۱۶	۱-۳- اهمیت فرایند
۱۸	۲-۳- خلاصه اختراعات ثبت شده در مورد فرآیندهای هیدرولیز متیل استات
۲۹	فصل چهارم
۳۰	۱-۴- رزین‌های تبادل یونی اسیدی
۳۲	۲-۴- دلایل استفاده از رزین‌های تبادل یونی اسیدی به عنوان کاتالیست واکنش هیدرولیز
۳۵	۳-۴- بررسی سینتیک واکنش در حضور کاتالیست امبرلیست ۱۵ در مراجع
۳۵	۱-۳-۴- مدل‌های سینتیکی موجود در مراجع برای واکنش هیدرولیز متیل استات
۳۷	۲-۳-۴- جزئیات مدل پاپکن و نحوه طراحی آزمایشات
۴۲	۴-۴- روش انجام آزمایشات
۴۴	۱-۴-۴- مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی
۴۴	۵-۴- روش بهینه سازی پارامترها در معادلات سرعت، تعادل و جذب
۴۴	۱-۵-۴- پیدا کردن پارامترهای ثابت تعادل
۴۷	۲-۵-۴- پیدا کردن پارامترهای جذب تعادلی بر روی کاتالیست
۴۸	۳-۵-۴- بهینه سازی پارامترهای معادله سرعت واکنش با استفاده از داده‌های سینتیکی
۵۰	۶-۴- بحث و نتیجه گیری
۵۵	فصل پنجم
۵۶	۱-۵- راکتورهای کاتالیستی بستر ثابت
۵۷	۱-۱-۵- انواع راکتورهای بستر ثابت از نظر نوع جریان و عملیات
۵۹	۲-۵- خصوصیات بستر کاتالیستی
۶۰	۱-۲-۵- محاسبه افت فشار

- ۶۰- ۳-۵- انواع مدل‌های ریاضی برای راکتورهای بستر ثابت
- ۶۳- ۴-۵- بررسی محدودیتهای انتقال جرم در داخل و بین ذرات کاتالیست
- ۶۳- ۱-۴-۵- بررسی نفوذ در واکنشهای کاتالیستی
- ۶۳- ۲-۴-۵- مقاومت خارجی در برابر انتقال جرم
- ۶۵- ۵-۵- محدودیت انتقال جرم خارجی در راکتورهای پر شده
- ۶۵- ۱-۵-۵- شرط Mear برای محدودیت نفوذ خارجی
- ۶۷- ۶-۵- مقاومت داخلی در برابر نفوذ
- ۶۹- ۱-۶-۵- معادله دیفرانسیل بیان کننده واکنش و نفوذ
- ۷۲- ۲-۶-۵- محدودیت Weisz-Prater برای نفوذ داخلی
- ۷۲- ۷-۵- جزئیات محاسبه شرایط Mear و Weisz-Prater
- ۷۴- ۸-۵- مدل پراکندگی محوری
- ۷۶- ۹-۵- آزمایشات ورودی ضربه‌ای واکنشی
- ۷۶- ۱۰-۵- بهینه سازی پارامتر ضریب پراکندگی محوری

۸۲- فصل ششم

- ۸۳- شبیه‌سازی فرایند با نرم‌افزارهای شبیه‌ساز تجاری
- ۸۵- ۱-۶- معرفی پارامترهای عملیاتی و اقتصادی فرایند
- ۸۶- ۲-۶- مقدمات شبیه‌سازی
- ۸۶- ۱-۲-۶- گام اول- انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب
- ۸۷- ۲-۲-۶- گام دوم- انتخاب واحدهای عملیاتی مناسب
- ۹۲- ۳-۶- شبیه‌سازی نهایی
- ۹۲- ۱-۴-۶- تأثیرات نسبت جریان برگشتی بر خلوص محصول و اندازه واحدهای عملیاتی
- ۹۶- ۲-۴-۶- تأثیرات دمای راکتور بر خلوص محصول و میزان تبدیل متیل استات
- ۱۰۰- ۳-۴-۶- تأثیر افزایش نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک ورودی بر کیفیت محصول
- ۱۰۱- ۵-۶- انتخاب نسبت مناسب آب به متیل استات در خوراک ورودی به فرایند

۱۰۳- فصل هفتم

- ۱۰۴- ۱-۷- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی
- ۱۰۵- ۲-۷- روش انجام آزمایشات
- ۱۰۶- ۳-۷- نتایج آزمایشات فرایندی انجام گرفته و مقایسه آن با نتایج شبیه‌سازی

۱۱۳	فصل هشتم
۱۱۴	۸-۱- نتایج به دست آمده از تعیین سینتیک واکنش
۱۱۵	۸-۲- نتایج حاصل از مدل‌سازی راکتور
۱۱۵	۸-۳- نتایج حاصل از شبیه‌سازی و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی
۱۱۶	۸-۴- ارائه پیشنهاداتی به منظور تکمیل پروژه
۱۱۸	مراجع
۱۲۱	نشانه‌ها
۱۲۵	چکیده لاتین

فصل اول

مقدمه، اهداف و مراحل انجام پروژه

مقدمه

در فرایند تولید پلی وینیل الکل (PVA) که یک پلیمر پرکاربرد در صنایع مختلف از جمله تولید فیبر، تولید فیلم‌ها، تولید چسب و صنایع کاغذسازی می‌باشد، مقدار بسیار زیادی محصول جانبی متیل استات تولید می‌گردد. در شکل ۱-۱ نمای کلی فرایند تولید PVA مشاهده می‌گردد. تخمین زده می‌شود که در حدود ۱/۵ تا ۱/۷ تن متیل استات به ازای هر تن PVA تولید می‌شود. از آنجا که متیل استات در این واحد مورد استفاده نیست و قیمت آن نیز به صورت ناخالص بسیار کم است، تمامی فرایندهای تولید PVA شامل بخش جانبی هیدرولیز متیل استات هستند. در این واحد جانبی متیل استات طی واکنش با آب تولید اسید استیک و متانول می‌کند. اسید استیک به بخش سنتز وینیل استات بازگردانده شده و متانول به واحد تولید پلی وینیل استات فرستاده می‌شود [۱]. علاوه بر واحد PVA، در فرایند تولید ترفتالیک اسید (TPA) نیز مقدار قابل توجهی محصول جانبی متیل استات در راکتور تولید می‌شود. با توجه به اینکه این ماده ناخالص دارای ارزش اقتصادی نیست معمولاً آن را به راکتور باز

مقدار تئوری این ثابت (محاسبه شده با مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس) در حدود $0/26$ است. ولی در فرایندهای FBR صنعتی این میزان به سختی به دست می‌آید. در بیشتر مواقع مقدار K در حدود $0/12$ تا $0/14$ یعنی چیزی در حدود نصف مقدار تئوری آن می‌باشد [۳]. بنابراین مقدار زیادی متیل استات واکنش نکرده از محصولات جدا شده و به راکتور بازگردانده می‌شود که خود موجب افزایش اندازه راکتور می‌گردد.

۲- می‌توان با افزایش نسبت آب به متیل استات در خوراک ورودی به راکتور درصد تبدیل متیل استات را افزایش داد، ولی این کار توجه اقتصادی ندارد. با افزایش مقدار آب غلظت اسید استیک در محصول خروجی کاهش یافته و مقدار انرژی لازم برای خالص‌سازی محصول در تجهیزات جداسازی پایین دستی فرایند را افزایش می‌دهد. بنابراین در اغلب فرایندهای FBR صنعتی، نسبت مولی آب به متیل استات از ۱ بزرگتر نیست و درصد تبدیل متیل استات در حدود 26% یا کمتر است. در این شرایط عملیاتی غلظت اسید استیک در محصول خروجی در حدود 12% و نسبت وزنی اسید استیک به آب در حدود $1/3$ می‌باشد.

۳- درصد تبدیل متیل استات با افزایش سرعت فضایی به شدت کاهش می‌یابد. در اینجا سرعت فضایی به صورت حجم متیل استات عبوری از واحد حجم کاتالیست در واحد زمان تعریف می‌شود. با توجه به این مسأله، اندازه FBR و تجهیزات جانبی آن معمولاً بسیار بزرگ است.

۴- در یک واحد FBR صنعتی، نمی‌توان با افزایش دمای راکتور سرعت واکنش و ثابت تعادل را افزایش داد. به این دلیل که واکنش در فاز مایع انجام می‌گیرد و با افزایش دمای راکتور به بالاتر از $56^{\circ}C$ (نقطه جوش متیل استات) تعداد زیادی حباب در محیط واکنش ایجاد می‌شود. این حباب‌ها باعث ایجاد محدودیت‌های انتقال جرم در محیط واکنش شده و میزان تبدیل متیل استات را کاهش می‌دهند.

اگرچه می‌توان این مشکل را با افزایش فشار راکتور حل کرد، ولی این کار باعث افزایش هزینه‌های عملیاتی فرایند می‌گردد.

با توجه به تمامی مشکلات ذکر شده، نیاز به توسعه یک فرایند جدید به منظور غلبه بر مشکلات بالا احساس می‌شود. به همین منظور پروژه‌ای در شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی تعریف شده و طی آن شرایط عملیاتی یک فرایند پیشنهادی جدید در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفت. این پایان‌نامه نیز در راستای آن پروژه تعریف گردید و طی مراحل زیر به انجام رسید.

۱- تحقیق کتابخانه‌ای به منظور بررسی فرایندهای موجود، انتخاب کاتالیست مناسب، بررسی سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات و مدل‌سازی راکتورهای FBR.

۲- بررسی داده‌های سینتیکی به دست آمده توسط محققان شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به منظور ارائه یک رابطه سرعت مناسب برای واکنش هیدرولیز متیل استات.

۳- مدل‌سازی راکتور با استفاده از مدل پراکندگی محوری، انجام آزمایش‌های مربوط به تعیین پارامترهای این مدل، انجام آزمایش‌های واکنشی به منظور اطمینان از نتایج مدل و بهینه‌سازی پارامترهای مدل با استفاده از روش‌های عددی بهینه‌سازی و مقایسه نتایج با داده‌های آزمایشگاهی

۴- نوشتن برنامه‌های کامپیوتری به منظور اضافه کردن سینتیک به دست آمده در مرحله ۲ به نرم‌افزارهای شبیه‌ساز تجاری Aspen Plus و HYSYS، شبیه‌سازی فرایند با استفاده از نرم‌افزار و به دست آوردن شرایط بهینه و در نهایت انجام آزمایش‌های لازم برای بررسی و تأیید نتایج شبیه‌ساز.

تمامی فعالیت‌های بالا در مدت زمان ۱۰ ماه انجام گرفت و در گزارش نهایی در قالب فصول زیر تهیه گردید:

فصل اول- مقدمه‌ای در مورد دلایل انجام این پروژه و اهمیت فرآیند

فصل دوم- شرح فرایند جدید پیشنهادی برای هیدرولیز متیل استات

فصل سوم- بررسی اختراعات ثبت شده و مقالات مرتبط با فرایند هیدرولیز متیل استات

فصل چهارم- ویژگی‌های کاتالیست‌های جامد اسیدی، دلایل انتخاب کاتالیست امبرلیست ۱۵ در

این فرآیند، معادلات سرعت ارائه شده برای واکنش هیدرولیز و نحوه بهینه‌سازی پارامترهای سینتیکی با

استفاده از داده‌های شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

فصل پنجم- مقدمه‌ای در مورد مدل‌های ارائه شده برای سیستم FBR، دلایل انتخاب مدل

پراکندگی محوری، بررسی محدودیت‌های انتقال جرم و حرارت در راکتور، شرح آزمایش‌های انجام

گرفته به منظور تعیین پارامترهای مدل، نحوه حل عددی مدل و بهینه‌سازی پارامترها و در نهایت مقایسه

نتایج به دست آمده از مدل با داده‌های آزمایشگاهی

فصل ششم- مقدمه‌ای بر نرم‌افزارهای شبیه‌ساز تجاری Aspen Plus و HYSYS، مقدمات

مورد نیاز برای شبیه‌سازی و در نهایت آنالیز حساسیت به منظور انتخاب شرایط بهینه عملیاتی

فصل هفتم- شرح آزمایش‌های انجام گرفته با توجه به داده‌های به دست آمده از شبیه‌سازی و

مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی

فصل هشتم- خلاصه نتایج به دست آمده از این پروژه و نتیجه‌گیری نهایی

فصل نهم- ارائه پیشنهاداتی به منظور ادامه و تکمیل این پروژه

مراجع

[1] Jian Xiao, Jiaqi Liu, Juntao Li, Xinghua Jiang, Zhibing Zhang; "Increase MeOAc conversion in PVA production by replacing the fixed bed reactor with a catalytic distillation column.", Chemical Engineering Science 56 (2001) 6553-6562

[2] Lee, Myron M.; "Method and apparatus of methyl acetate hydrolysis", U.S. Patent 0183549 A1, 2002.

[3] Du, Y., & Wang, L.; "Kinetic study on hydrolysis of methyl acetate." Journal of Fuzhou University (Natural Science), 1999, 27(4), 98-102.

فصل دوم

شرح فرایند

شرح فرایند

شمای کلی فرایند هیدرولیز متیل استات در شکل ۱ مشاهده می‌گردد. خوراک فرایند که شامل آب و متیل استات می‌باشد به ترتیب توسط پمپ‌های P-100 و P-101 وارد مخلوط‌کننده M-100 می‌گردد. به منظور تنظیم دمای خوراک، آب به وسیله یک گرم‌کن الکتریکی گرم شده و دمای آن توسط دماسنج تعبیه شده در مخزن نمایش داده می‌شود. آب و متیل استات در M-100 با جریان برگشتی^۱ مخلوط می‌گردد. مخلوط خوراک و جریان برگشتی وارد راکتور می‌شود. راکتور متشکل از یک لوله شیشه‌ای دوجداره است که به منظور کنترل دمای آن، آب گرم در جداره خارجی آن به وسیله یک سیرکولاتور جریان می‌یابد. لوله داخلی راکتور به وسیله کاتالیست امبرلیست^۲ پر شده است. دمای وسط و انتهای بالای راکتور توسط دو دماسنج نمایش داده می‌شود. محصول خروجی از راکتور به بالای برج تقطیر T-100 وارد می‌شود. چون راکتور در ارتفاع بالاتری نسبت به برج نصب شده است، انتقال محصول از بالای راکتور به بالای برج با استفاده از اختلاف سطح مایع انجام می‌گردد. محصول ورودی به بالای برج پس از عبور از آکنه‌های ساختاری داخل برج، وارد جوش‌آوری^۳ که در انتهای برج نصب

^۱ Recycle

^۲ Amberlyst 15

^۳ Reboiler

شده است می‌گردد. برای تأمین حرارت جوش‌آور، روغن داغ به وسیله سیرکولاتور در جداره خارجی آن جریان می‌یابد. محصول فرایند به صورت سر ریز از جوش‌آور خارج شده و در مخزن خوراک انباشته می‌شود. این مسأله باعث می‌گردد که سطح مایع در جوش‌آور ثابت بماند. دمای بخار خروجی از جوش‌آور به وسیله یک دماسنج مشاهده می‌گردد. بخار خروجی از جوش‌آور پس از عبور از آکنه‌های برج از بالای برج T-100 وارد چگالنده E-100 شده و پس از مایع شدن به مخزن V-100 ریخته می‌شود. این مخزن مجهز به یک شیر نمونه‌گیری می‌باشد. مایع جمع شده در این مخزن توسط پمپ P-202 به مخلوط‌کننده M-100 فرستاده می‌شود تا در آنجا با جریان خوراک مخلوط گردد.

در این فرایند امکان نمونه‌گیری از جریان ورودی به راکتور، جریان خروجی از راکتور، جریان برگشتی و محصول خروجی از پایین برج وجود دارد. همچنین دما در میانه و بالای راکتور و پایین و بالای برج ثبت می‌گردد.

به منظور کنترل دمای جوش‌آور و راکتور، می‌توان دبی و دمای جریان‌های روغن و آب گرم کننده را توسط سیرکولاتور کنترل کرد.

برای چگالنده^۴ E-100 از آب با دمای محیط به عنوان سیال سرد استفاده می‌گردد.

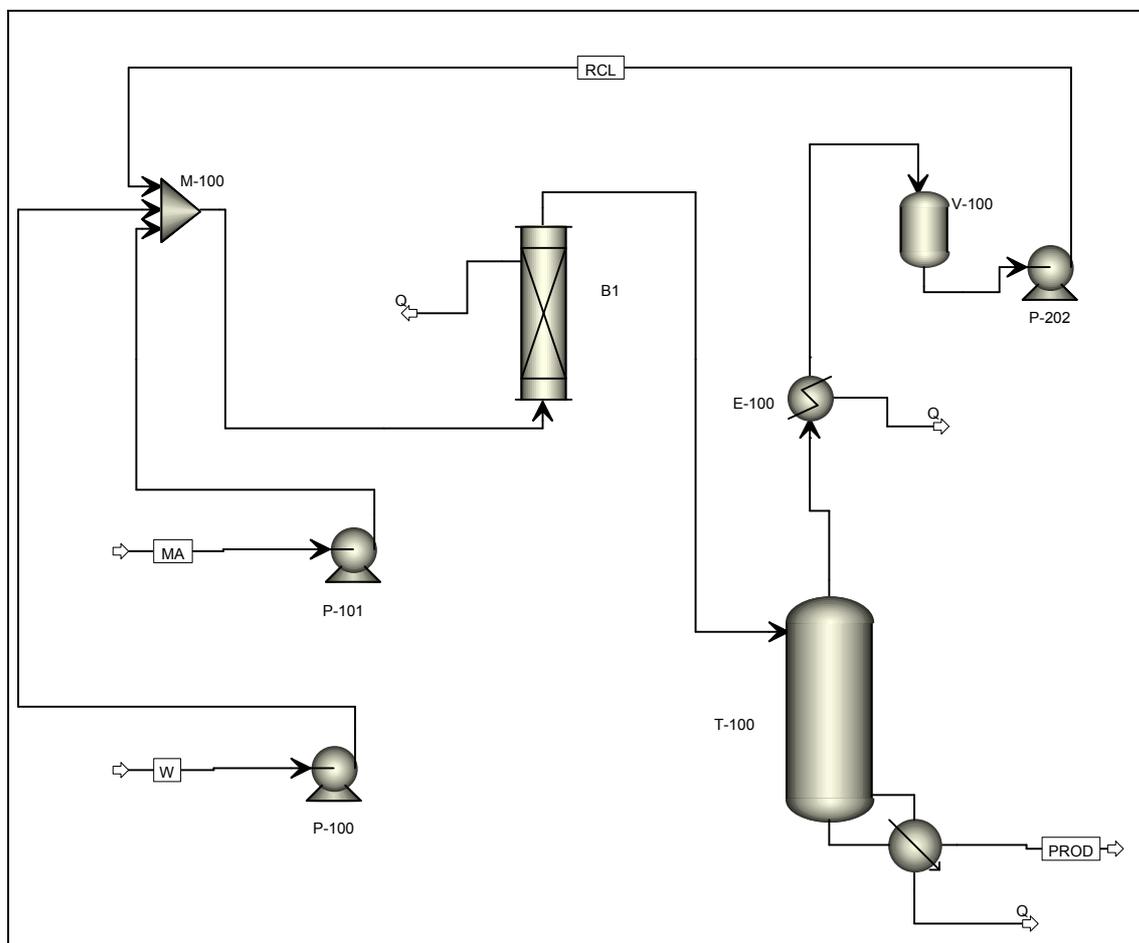
به دلیل خورندگی شدید متیل استات و استیک اسید، تمامی تجهیزات فرایندی از جنس شیشه ساخته شده‌اند. خطوط لوله ارتباطی بین دستگاه‌ها نیز از جنس پلیمر مقاوم (با پایه سیلیکون) در برابر متیل استات انتخاب شده است.

برج T-100 از جنس شیشه و دو جداره است که با ایجاد خلأ در جداره خارجی آن در برابر انتقال حرارت عایق شده است. برای جلوگیری از اتلاف حرارت در بدنه برج بر اثر تابش، بر روی جداره خارجی لایه‌ای به ضخامت ۳ cm از جنس پشم شیشه کشیده شده است.

⁴ Condenser

آکنه‌های ساختاری مورد استفاده در برج مشابه با آکنه BX شرکت سولزر^۵ و توسط شرکت پنتان شیمی ساخته شده است.

مشخصات راکتور و برج در جداول ۱ و ۲ مشاهده می‌گردد.



شکل ۱- نمایی از سیستم آزمایشگاهی هیدرولیز متیل استات

جدول ۱- مشخصات راکتور

۴۰	طول (cm)
۲/۶	قطر (cm)
۱۸۴	حجم فعال یا حجم بخش پر شده با کاتالیست (CC)
۳۹	حجم غیر فعال یا حجم بخش خالی از کاتالیست (CC)

⁵ Sulzer

جدول ۲- مشخصات برج تقطیر

۷۵	طول (cm)
۲/۵	قطر (cm)
۲۰۰	حجم جوش آور (cc)

فصل سوم

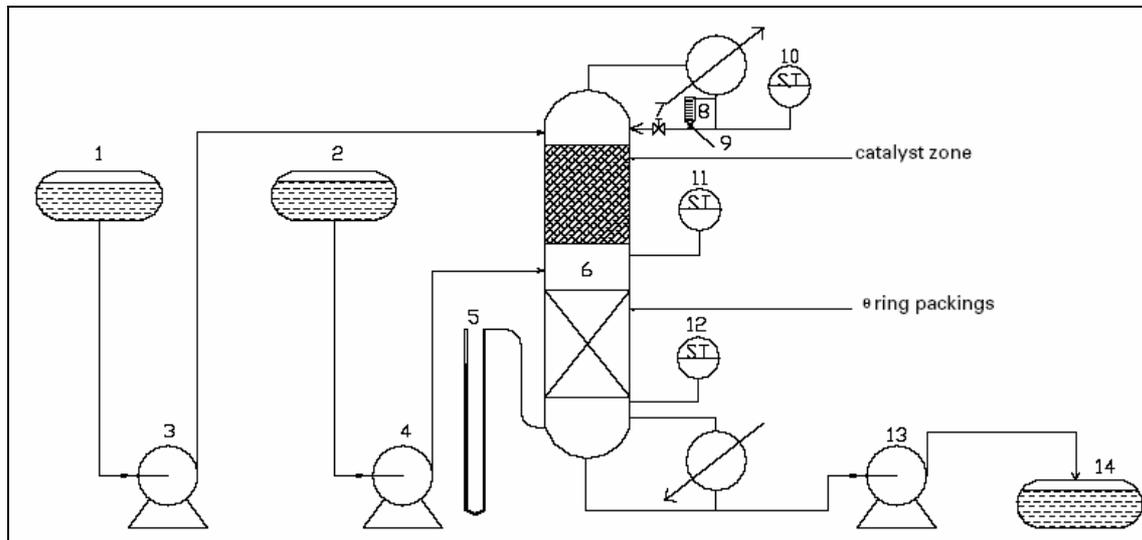
بررسی فرایند در مراجع

۳-۱- اهمیت فرآیند

متیل استات به مقدار بسیار زیاد در فرآیندهای شیمیایی به عنوان محصول جانبی تولید می‌گردد. بعضی از این فرآیندها عبارتند از Terephthalic acid، Isophthalic acid و Polyvinyl alcohol. به دلیل فراریت بالا و ارزش اقتصادی پایین متیل استات ناخالص، این محصول معمولاً از یک شوینده^۱ عبور داده شده و وارد اتمسفر می‌شود یا اینکه در کوره سوزانده می‌شود. فرآیند معمول هیدرولیز متیل استات در یک راکتور بستر ثابت به میزان زیادی آب اضافی نیاز دارد تا درصد تبدیل متیل استات بالا رود. به دلیل برگشت پذیر بودن واکنش هیدرولیز و پایین بودن ثابت تعادل آن، محصول خروجی از راکتور شامل هر چهار جزء واکنش دهنده و محصول است. برای خالص سازی این جریان یک فرآیند جداسازی پیچیده شامل سه یا چهار برج تقطیر مورد نیاز است. با توجه به همه این موارد، این فرآیند چندان اقتصادی نیست و علاقه چندانانی به استفاده از آن به صورت معمول در واحدهای صنعتی وجود ندارد [۱].

¹ Scrubber

در سالهای اخیر، از فرآیند تقطیر واکنشی برای هیدرولیز متیل استفاده شده است. در این فرآیند واکنش و جداسازی به طور همزمان در یک ستون انجام می‌شود. نمایی از این فرآیند در شکل ۱ مشاهده می‌گردد.



شکل ۱- نمایی از سیستم تقطیر واکنشی

در هر حال این فرآیند نیز دارای معایب خاصی است. به طور مثال ضریب انتقال جرم در بخش واکنشی کاهش می‌یابد (به دلیل ایجاد مقاومت توسط فاز گاز). حجم زیادی از کاتالیست مورد نیاز است و مشکلات بسته‌بندی کاتالیست برای قرار گرفتن درون برج نیز وجود دارد. بنابراین نرخ سرمایه‌گذاری نسبتاً بالا است و کاتالیست نسبتاً گران قیمت مورد استفاده در معرض سایش و شکسته شدن قرار می‌گیرد. با توجه به تمامی این موارد توسعه یک فرآیند جدید و اقتصادی برای هیدرولیز متیل استات همیشه مورد توجه پژوهشگران بوده است. در ادامه تاریخچه‌ای از اختراعات و مقالات ثبت شده در این زمینه ارائه می‌گردد.

۳-۲- خلاصه اختراعات ثبت شده در مورد فرآیندهای هیدرولیز متیل استات

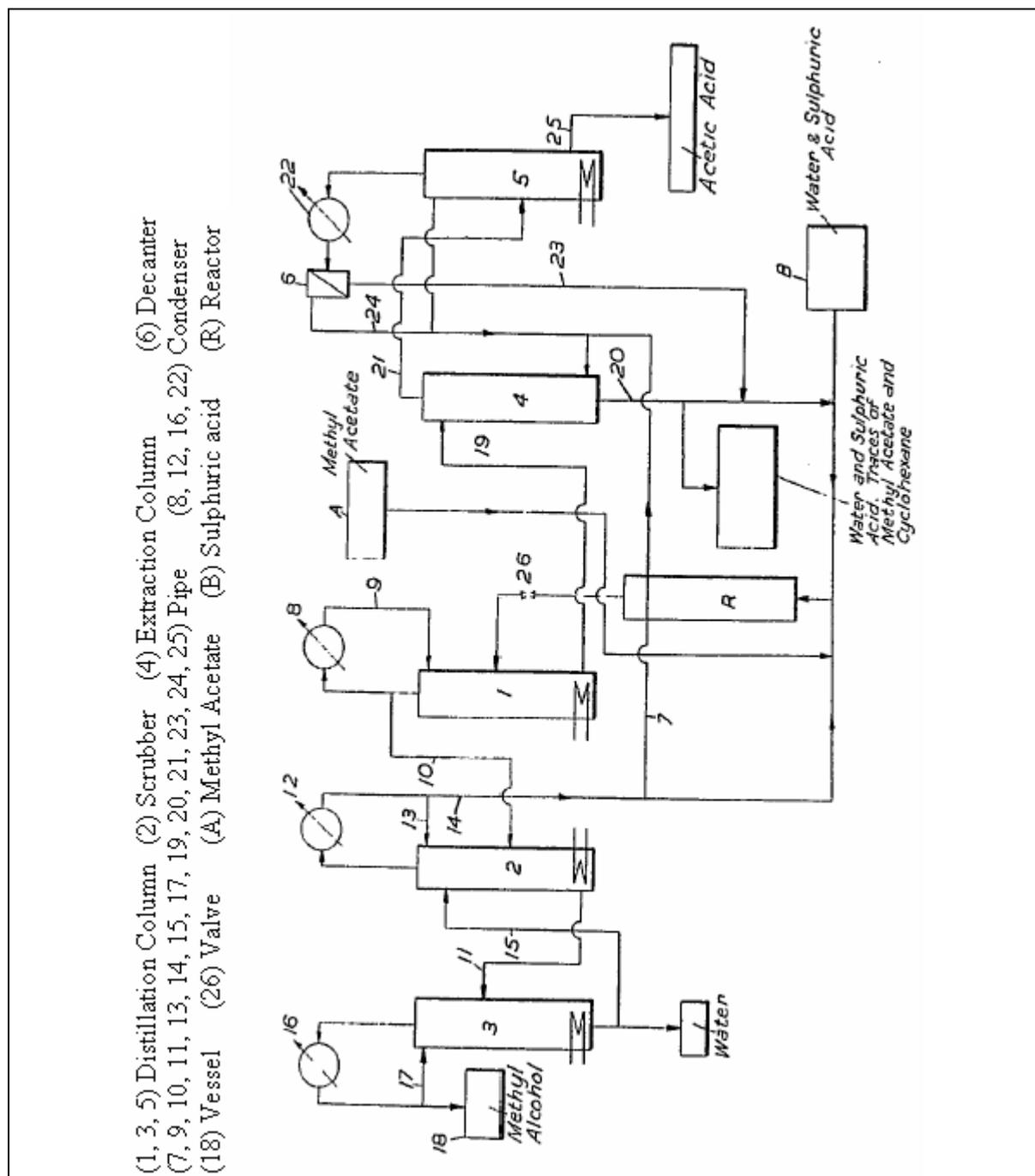
۱- در ابتدایی ترین نوع این فرآیند، مخلوط آب و متیل استات در حضور هیدروکسید سدیم واکنش می کردند. سپس استات سدیم تولیدی از این فرآیند با یک اسید قوی مثل اسید سولفوریک واکنش کرده و اسید استیک آزاد می گردید.

در سال ۱۹۵۳ گروهی از محققان فرانسوی [۲] پیشنهاد کردند که در حضور ۰/۰۵ تا ۲/۰ درصد وزنی از یک اسید قوی مثل اسید سولفوریک یا اسید هیدروکلریک و در فشار بین ۱ تا ۱۰ اتمسفر، واکنش در دمای ۴۸ تا ۱۴۰ درجه سانتی گراد انجام شود. سپس مطابق شکل ۲ و در مجموعه ای از برجهای تقطیر، عمل خالص سازی محصولات انجام گیرد.

همانگونه که از شکل مشخص است، این فرآیند بسیار پرهزینه و غیر اقتصادی است. علاوه بر آن وجود اسیدهای قوی در آن موجب مشکلات شدید خوردگی در سیستم می گردد.

۲- در سال ۱۹۵۹ در اختراع ثبت شده توسط Anselm و همکاران، باز هم از یک اسید قوی استفاده گردید [۳]. ولی این گروه اعتقادی به افزایش فشار بر روی سیستم نداشتند. محاسبات این گروه نشان داد که با افزایش دما به 60°C تنها ۱۰٪ و در 98°C تنها ۱۵٪ میزان تبدیل متیل استات را نسبت به دمای 17°C افزایش می دهد.

این گروه پیشنهاد کردند که با خارج کردن محصولات از سیستم و افزایش نسبت آب به متیل استات در ظرف واکنش، می توان درصد تبدیل را افزایش داد. (جدول ۱) بنابراین، این گروه یک فرآیند تقطیر و استخراج را برای خالص سازی محصول پیشنهاد کردند که در شکل ۳ مشاهده می گردد.

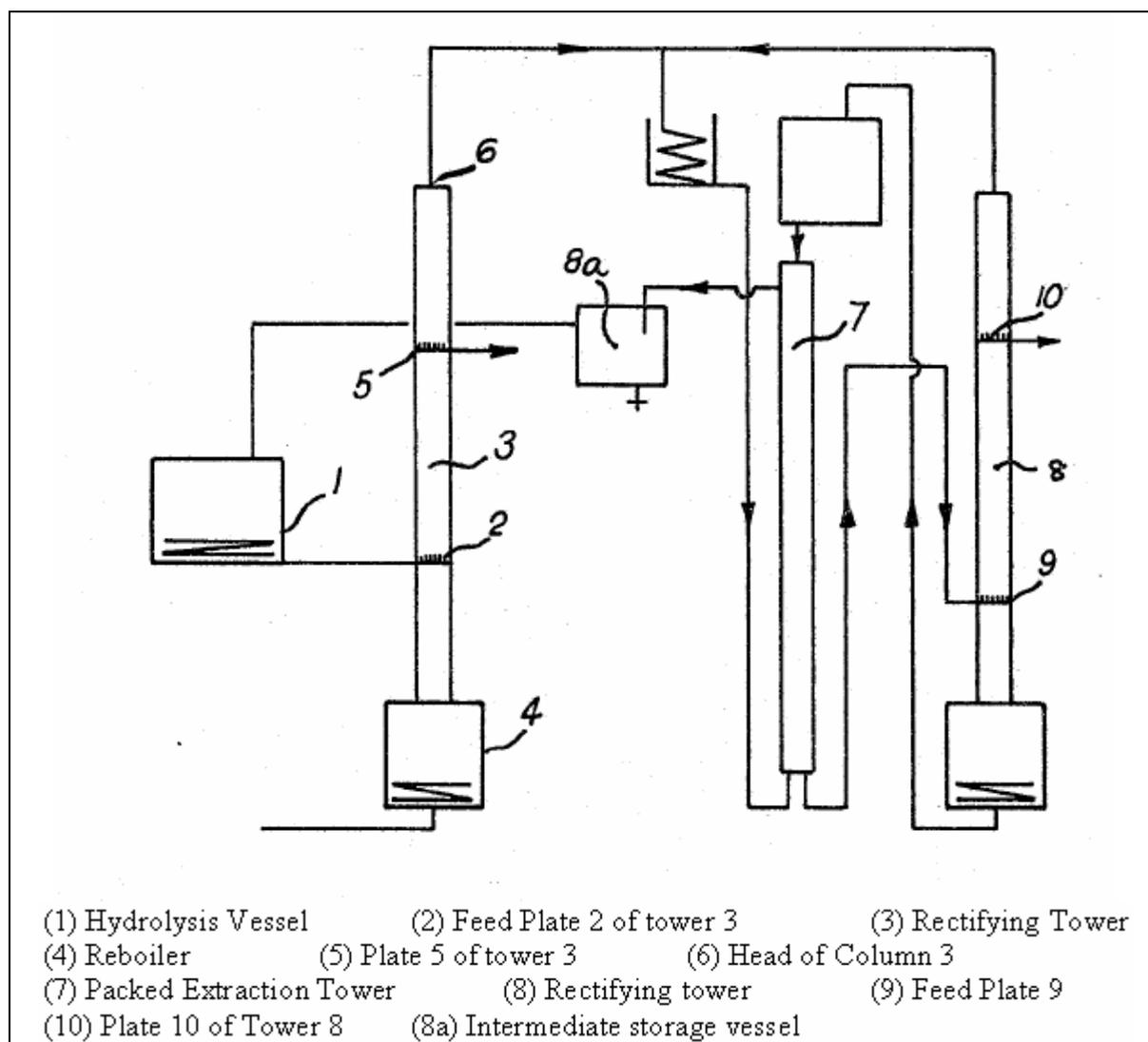


شکل ۲- ترکیب پیچیده‌ای از برج‌های تقطیر به منظور جداسازی محصولات هیدرولیز [۲]

فرآیند جداسازی پیشنهادی این گروه بسیار پیچیده بوده و شامل واکنش بین نمک‌های آلی با متانول به منظور جداسازی متانول از مخلوط آزئوتروپ متیل استات و متانول است. این گروه تعدادی از نمکها را نیز برای انجام این کار مورد بررسی قرار دادند.

جدول ۱- تغییرات درصد تبدیل تعادلی و درصد وزنی اسید استیک در محصول با نسبت مولی واکنش دهنده‌ها

Molecular ratio water : ester	Hydrolysis %	Acetic acid % calculated on water
2	40.0	47.0
4	53.0	33.0
6	61.5	27.0
8	66.0	22.5
10	70.0	20.0



شکل ۳- فرایند پیشنهادی جداسازی استخراجی توسط **Anselm** و همکاران

۳- در سال ۱۹۶۲ گروهی از محققان سوئیسی فرآیندی مشابه فرآیندهای قبلی با استفاده از کاتالیست همگن اسیدی را توسعه دادند. این گروه فشار ۱/۳ تا ۰/۴ اتمسفر را به عنوان فشار کاری راکتور پیشنهاد کردند. همچنین به منظور سهولت جداسازی محصولات از مواد اولیه، مخلوطی از هیدروکربنهای آلیفاتیک یا حلقه‌ای با نقطه جوش ۱۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد را به سیستم واکنش اضافه کردند. محصول خروجی از راکتور به یک برج تقطیر وارد شده و مخلوطی شامل متانول، متیل استات، هیدروکربن و آب به عنوان محصول برج به دست می‌آید. این محصول تا دمایی بین صفر تا ۳۰- درجه سانتی‌گراد سرد شده و پس از تشکیل دو فاز مایع، فاز هیدروکربنی به سیستم واکنش بازگردانده شده و فاز آبی به عنوان محصول حاوی متانول به دست می‌آید. هدف از توسعه این فرایند در درجه اول تولید متانول بود [۴].

۴- در سال ۱۹۸۲، Adelman و همکاران فرآیندی را برای هیدرولیز متیل استات مطابق شکل ۴ ارائه کردند. این فرآیند برای اولین بار از کاتالیست هتروژن برای واکنش استفاده کرد [۵].

همانگونه که در شکل ۴ مشخص است، خوراک متیل استات و آب توسط پمپهای ۴ و ۵ از ظروف ۲ و ۳ وارد مخزن ۶ می‌شوند. سپس توسط پمپ ۷ وارد راکتور می‌گردند. راکتور توسط یک ژاکت حرارتی در دمای ثابت نگه داشته می‌شود. همچنین راکتور از کاتالیست هتروژن رزین تبادل یونی اسیدی پر شده است.

خروجی راکتور از طریق پمپ ۲۳ وارد ستون تقطیر می‌گردد. محصول بالای برج تقطیر از طریق چگالنده ۱۵ مایع شده و از خط لوله ۱۷ وارد مخزن ۶ می‌شود. دبی ورودی به راکتور طوری تنظیم

می‌شود که ارتفاع مایع در مخزن ۶ ثابت باقی بماند. فشار راکتور بین ۱ تا ۲/۴ اتمسفر تنظیم می‌شود.

همچنین دمای راکتور بین ۵۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد است.

مخترع این فرآیند ادعا کرده است که مقدار متیل استات خروجی در محصول پایین برج بسیار ناچیز و

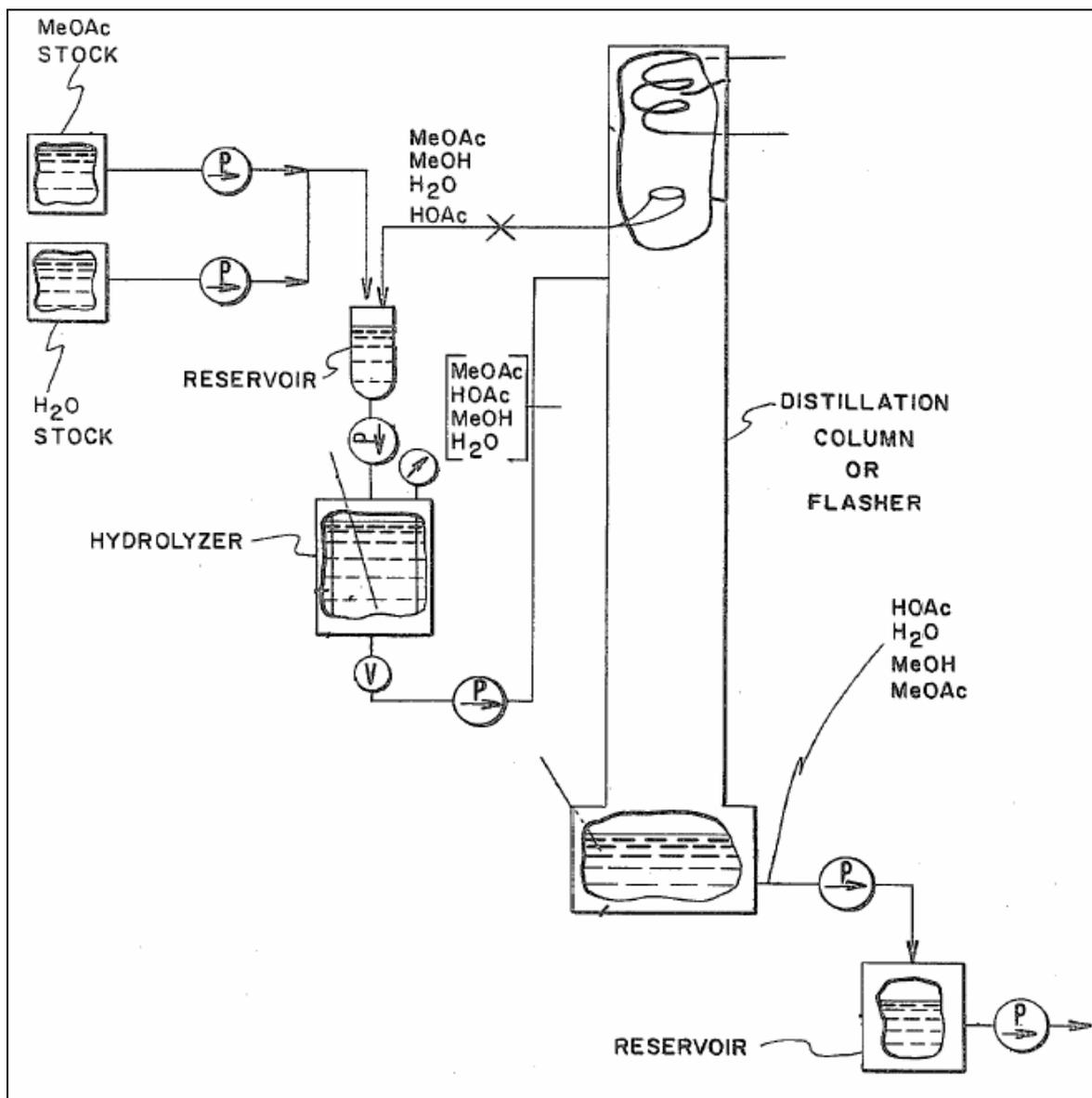
در اغلب موارد برابر صفر است. همچنین مقدار اسید استیک بازگشتی به راکتور بسیار کم است. این

مخترع توضیح چندانی در مورد خلوص اسیداستیک خروجی از فرآیند ارائه نکرده است. خصوصیات

کاتالیست مورد استفاده و همچنین شرایط عملیاتی این فرآیند در جدول زیر مشاهده می‌شود.

جدول ۲- مشخصات فرآیند پیشنهادی Adelman و همکاران

Catalyst Specifications	Type: Cross-linked styrene sulfonic acid gels, 4% and 8% Cross-Linked with divinyl benzene
	Size: 10-125 mesh (Preferably 20-50 mesh)
	Exchange capacity: 5 miliequivalents of H ⁺ per gram dry
Reactor	Temperature: 50-90 °C
	Pressure: 1-2.4 atm
Water to methyl acetate molar ratio in the Feed	0.5 to 10.0 (Preferably 1.0 to 4.5)
Column Specifications	Top product: 80% MA (Preferably 82 – 92%)
	Internal: Raschig rings, Sieve plates, Screens



شکل ۴- فرایند پیشنهادی Adelman و همکاران

۵- در اختراعی که توسط Kim و همکاران در سال ۱۹۹۵ به ثبت رسید، از سیستم تقطیر واکنشی به منظور هیدرولیز متیل استات استفاده گردید [۶]. همانگونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، سیستم تقطیر واکنشی از سه بخش اصلی تشکیل شده است. بخش ۳ و ۵، بخش غنی‌سازی^۲ و عریان‌سازی^۳ نام دارند و برای جداسازی اجزا مورد استفاده قرار می‌گیرد. بخش ۴، بخش واکنشی است و با استفاده از کاتالیست جامد پر شده است. آب به بالای این بخش و متیل استات از پایین آن به ستون وارد می‌شود.

^۲ Rectifying section

^۳ Stripping section

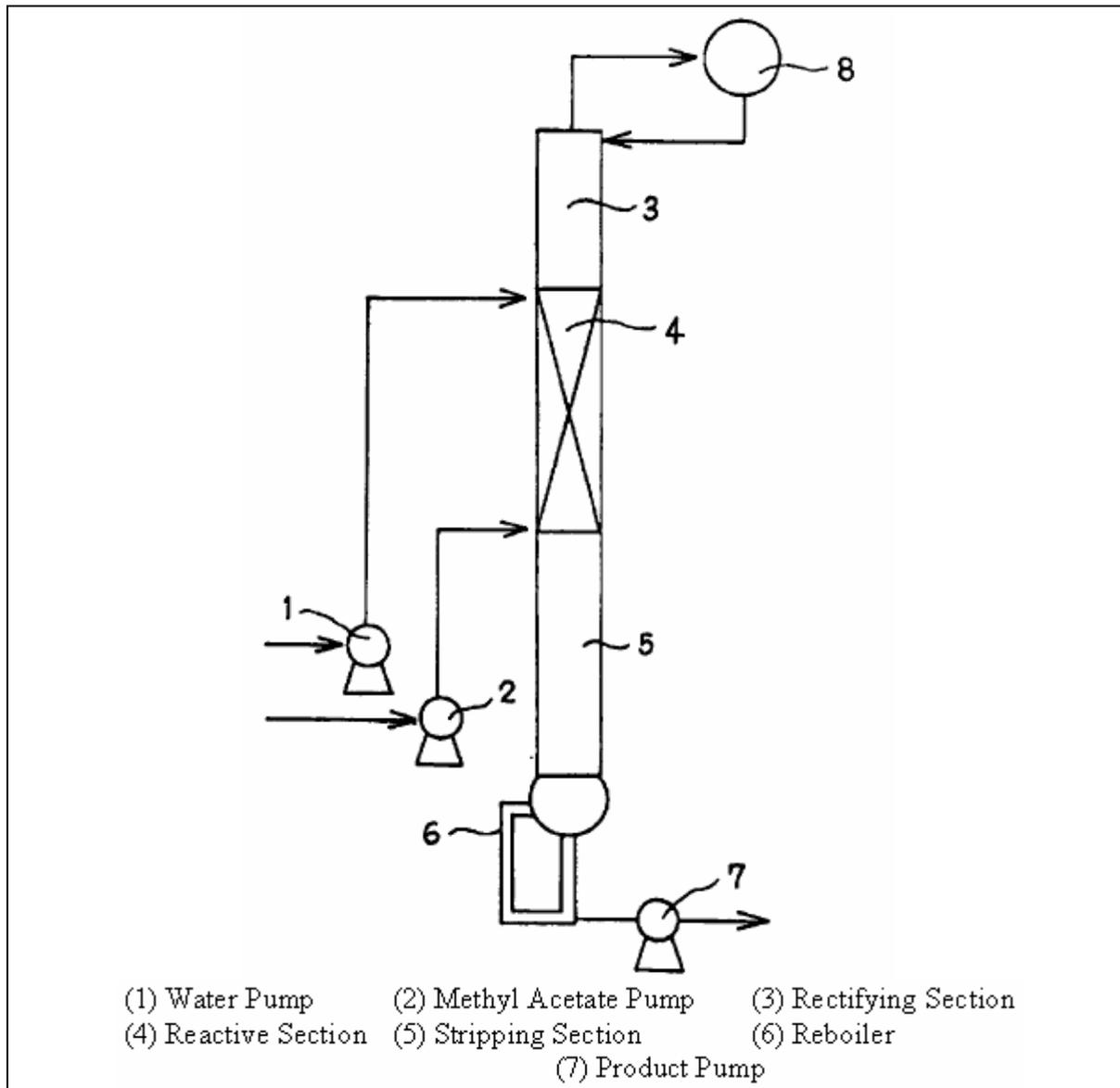
بخش غنی‌سازی را می‌توان با توجه به شرایط خاص طراحی و میزان جداسازی مورد نیاز، حذف کرد. با توجه به اینکه سیستم تقطیر واکنشی، جداسازی و واکنش شیمیایی را به طور هم‌زمان در یک ستون انجام می‌دهد، می‌تواند هزینه‌های سرمایه‌گذاری اولیه و جاری را به میزان قابل توجهی کاهش دهد.

کاتالیست مورد استفاده در این فرآیند، رزین تبادل یونی اسیدی قوی است که از ارزاترین انواع کاتالیستهای جامد می‌باشد. چون اندازه این کاتالیستها خیلی کوچک است (0.4-1.1mm)، استفاده مستقیم از آنها موجب ایجاد افت فشار زیاد در ستون می‌شود. بنابراین استفاده از یک پلیمر بی‌اثر به عنوان چسب، کاتالیست به صورت پرکننده‌های نوع Raschig درآمده و سپس استفاده می‌شود.

نسبت مولی آب به متیل استات ورودی به برج بین ۱ تا ۲۰ است. اگر نسبت مولی از یک کمتر باشد، دبی بالای متیل استات در فاز بخار موجب طغیان برج می‌شود. اگر نسبت مولی از ۲۰ بالاتر برود، دبی بالای آب موجب طغیان برج به سمت پایین^۴ می‌گردد. در این فرآیند هر یک از انواع رزینهای تبادل یونی اسیدی قوی می‌توانند به عنوان کاتالیست استفاده شوند.

مناسب‌ترین نوع کاتالیست، رزینهای استایرنی و آکریلیکی حاوی گروههای SO_3H - هستند. اندازه دانه‌های رزین تجاری برای استفاده مستقیم در ستون تقطیر بسیار کوچک است. بنابراین، پس از قالب ریزی با استفاده از یک پلیمر چسبنده، کاتالیست را به شکل پرکننده‌های معمول مثل حلقه^۴ Raschig، Intalox saddle, Berl saddle یا حلقه^۴ Pall در می‌آورند.

⁴ Down-flow flooding



شکل ۵- نمایی از سیستم تقطیر واکنشی

معمولاً ۳ تا ۱۰ درصد وزنی از ماده چسبنده برای قالب‌گیری استفاده می‌شود. اگر کمتر از ۳٪ استفاده شود، کاتالیست‌ها خوب به هم نمی‌چسبند و اگر بیش از ۳۰٪ استفاده شود، سایت‌های فعال کاتالیست کاهش می‌یابند. تعداد سینی تعادل بین صفر تا ۱۰ در منطقه غنی‌سازی، ۵ تا ۲۵ در منطقه واکنشی و ۵ تا ۴۰ در منطقه عریان‌سازی است. در مورد محدوده نسبت جریان برگشتی اطلاعاتی در این اختراع داده

نشده است، ولی محدوده دمای جوش آور ۴۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد ذکر شده است. در این اختراع از رزین Diaion PK 208H استفاده شده است.

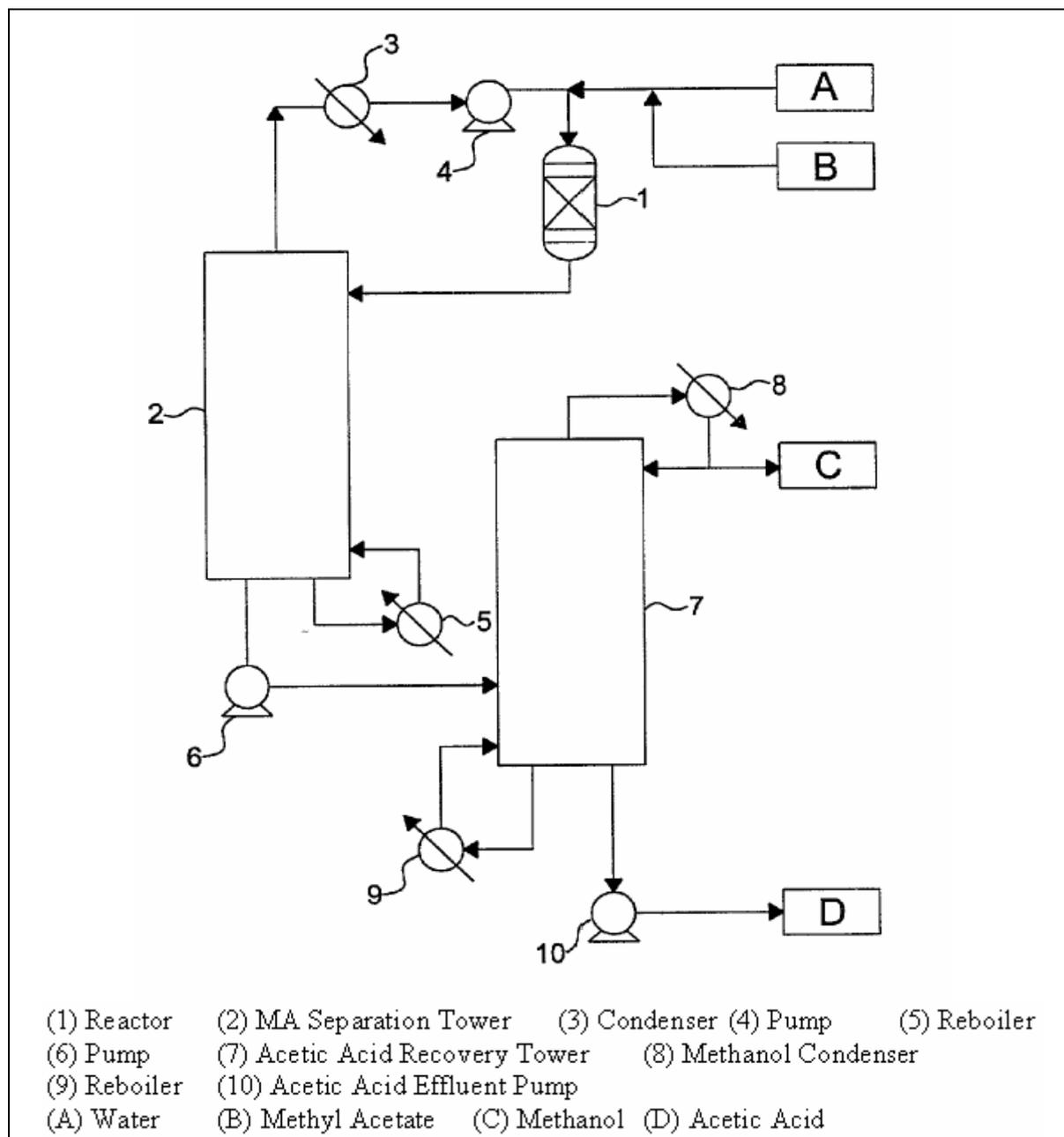
۶- در سال ۲۰۰۲، Myron M. Lee فرآیند نشان داده شده در شکل ۶ را برای هیدرولیز متیل استات در یک بستر ثابت و جداسازی محصولات در دو ستون تطبیق ارائه کرد [۱]. در این فرآیند متیل استات و آب در حضور یک کاتالیست رزین تبادل یونی اسیدی با هم واکنش داده و تولید متانول و اسید استیک می‌کنند. خروجی راکتور به یک برج تقطیر فرستاده شده و متیل استات واکنش نکرده از محصولات جدا می‌شود. بخار متیل استات خروجی از بالای برج پس از میعان به راکتور برمی‌گردد. در این فرآیند راکتور به عنوان محفظه جریان برگشتی^۵ عمل می‌کند. محصولات خروجی برج شماره ۲ که شامل آب، متانول و اسید استیک است به برج شماره ۷ فرستاده شده و متانول از محصول نهایی جدا می‌شود.

لی^۶ ادعا کرده است که با استفاده از این فرآیند سرمایه‌گذاری اولیه و هزینه‌های جاری در مقایسه با فرآیند هیدرولیز سنتی و فرآیند تقطیر واکنشی کاهش می‌یابد.

لی در این فرآیند از کاتالیستهای رزین تبادل یونی Amberlyst 15، Amberlyst 39 و DiaionPK 208 H استفاده نمود.

⁵ Reflux drum

⁶ Lee



شکل ۶- فرآیند هیدرولیز متیل استات ثابت شده توسط Lee [۱]

همچنین Lee ادعا نموده است که دمای بهینه راکتور بین ۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد است که مقدار آن

با استفاده از دمای آب ورودی تنظیم می‌شود. فشار راکتور بین ۱/۰۳ تا ۷ بار تنظیم می‌شود تا از تبخیر

متیل استات جلوگیری شود. زمان ماند واکنش دهنده‌ها در راکتور بین ۵ تا ۹۰ دقیقه است.

همچنین نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک ورودی بین ۳/۰ تا ۱۲/۰ تنظیم می‌شود. در این

شرایط کمترین میزان سرمایه‌گذاری اولیه و جاری برای فرآیند حاصل می‌گردد.

برج شماره (۲) می‌تواند یک برج پر شده یا سینی دار با تعداد مراحل تعادلی ۵ تا ۱۵ باشد.

این فرایند که آخرین اختراع ثبت شده در سازمان ثبت اختراعات آمریکا می‌باشد، زیربنای اصلی این

پروژه است.

مراجع

[1] Lee, Myron M.; “*Method and apparatus of methyl acetate hydrolysis*”, U.S. Patent 0183549 A1, **2002**.

[2] “*Improvements in or relating to processes for the hydrolysis of methyl acetate and treatment of aqueous mixtures of methyl acetate, methyl alcohol and acetic acid*”, U.S. Patent 687902, **1953**.

[3] Anselm, H.; Smidt, J.; Kofler, A.; “*Improvements in or relating to the production of methanol and acetic acid from mixtures obtained by the hydrolysis of methyl acetate*”, U.S. Patent 826240, **1959**.

[4] Lonza Ltd., “*A process for obtaining methanol by the hydrolysis of methyl acetate*”, U.S. Patent 962682, **1962**.

[5] Adelman, R. L., Segars, R., “*Hydrolysis of methyl acetate*”, U.S. Patent 4352940, **1982**.

[6] Kim, J. K., et. al, “*Reactive distillation process and equipment for the production of acetic acid and methanol from methyl acetate hydrolysis*”, PCT/KR95/00178, **1995**.

فصل چهارم

برسی سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات

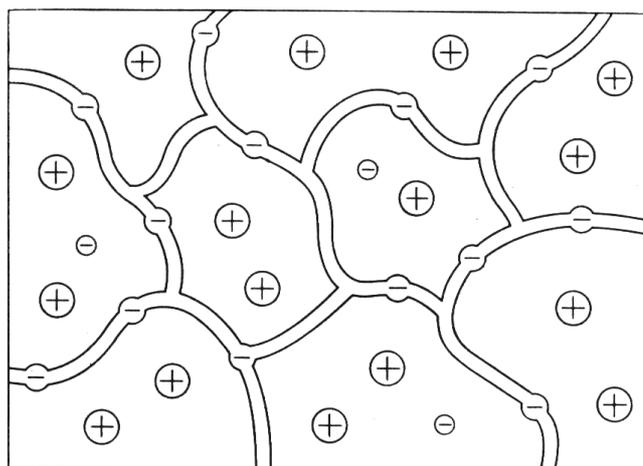
۴-۱- رزین‌های تبادل یونی اسیدی

در یک تعریف عمومی می‌توان تبادل کننده‌های یونی^۱ را مواد جامد نامحلولی نامید که حامل یون‌های مثبت یا منفی تبادل پذیر هستند. این یون‌ها می‌توانند در تماس با یک محلول الکترولیت با یون‌های همنام خود به میزان استوکیومتری مبادله شوند [۱].

انواع مختلف طبیعی و سنتزی تبادل کننده‌های یونی شناخته شده‌اند. یکی از انواع مهم و یا مهمترین آن‌ها، رزین‌های تبادل یونی هستند. ساختار این رزین‌ها که به آن ماتریس نیز گفته می‌شود، شبکه‌ای از زنجیره‌های هیدروکربنی سه بعدی بی‌قاعده است که حامل گروه‌های یونی می‌باشند. بنابراین می‌توان گفت که رزینهای تبادل یونی پلی‌الکترولیت‌هایی با اتصالات عرضی^۲ می‌باشند. شکل ۱ ساختار یک رزین تبادل یونی را به صورت شماتیک نشان می‌دهد [۱].

¹ Ion-exchangers

² Cross-link



Matrix with fixed charges

Counter ions

Co-ions

شکل ۱- نمایی از ساختار رزین تبادل یونی

ماتریس پلیمری رزین ماده‌ای آب‌گریز^۳ است. ولی با اتصال گروه‌های یونی مثل $-SO_3^-H^+$ به ماده‌ای آب‌دوست^۴ تبدیل می‌گردد. در صورت خطی بودن زنجیره متصل به این گروه یونی، در آب نیز قابل حل است. به منظور جلوگیری از حل شدن این شاخه‌ها از اتصالات عرضی در بین آن‌ها استفاده می‌گردد. به عنوان مثال رزین امبرلیست^۵ از شاخه‌های پلی‌استایرن حاوی گروه‌های $-SO_3^-H^+$ و اتصالات عرضی دی وینیل بنزن تشکیل شده است. با توجه به اینکه خاصیت آب‌دوستی رزین در این حالت هم حفظ می‌گردد، و با توجه به انعطاف پذیری زنجیره‌های پلیمری، این مواد در اثر جذب آب متورم می‌شوند. در حالی که این مسأله در مورد انواع دیگر تبادل کننده‌های یونی مثل زئولیت به دلیل ساختار سخت و شکننده آن‌ها وجود ندارد.

پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی و همچنین میزان تبادل یون رزین‌ها به طور عمده به ساختار ماتریس و میزان اتصالات عرضی آن و همچنین تعداد و نوع گروه‌های یونی موجود در ماتریس بستگی دارد.

³ Hydrophobic

⁴ Hydrophilic

⁵ Amberlyst 15

میزان اتصالات عرضی قطر شبکه‌ها و حفره‌های موجود در ماتریس و توانایی تورم رزین و تحرک یون‌ها را مشخص می‌کند. قطر متوسط حفره‌های شبکه ماتریس در رزین‌های با درجه اتصالات عرضی بالا، در حدود چند آنگستروم است و در رزین‌های متورم شده و درجه اتصالات عرضی پایین به حدود 100 \AA هم می‌رسد.

این موضوع در انتخاب نوع کاتالیست اهمیت فراوانی دارد، زیرا رزین‌های با اتصالات عرضی بالا موجب ایجاد مقاومت در برابر نفوذ به داخل کاتالیست می‌گردند و رزین‌های با درجه اتصالات عرضی پایین دارای مقاومت کمتری در برابر تنش و سایش‌های مکانیکی هستند.

پایداری شیمیایی رزین‌ها در برابر اکثر حلال‌ها به جز اکسیدکننده‌های قوی بسیار بالا است. ولی اکثر رزین‌ها نمی‌توانند دمای بالا را تحمل کنند. در دمای بالا دو مسأله تجزیه ساختار ماتریس و تجزیه گروه‌های یونی متصل به شبکه به وجود می‌آید. به طور معمول بالاترین دمایی که رزین‌ها در آن پایدار هستند، 100°C است.

نوع گروه یونی مورد استفاده در ساختار رزین نیز عامل تعیین‌کننده‌ای در میزان فعالیت رزین می‌باشد. به عنوان مثال گروه‌های اسیدی ضعیف مثل COO^- فقط در pH های بالا فعال هستند، ولی گروه‌های اسیدی قوی مثل گروه سولفونیک (SO_3^-) حتی در pH های پایین هم فعالیت کرده و یونیزه می‌شوند. با توجه به تنوع بسیار زیاد رزین‌های تجاری موجود، باید برای انتخاب یک رزین مناسب در کاربرد مورد نظر تمامی عوامل بالا را در نظر گرفت. در ادامه بخشی از دلایل انتخاب رزین امبرلیست ۱۵ برای این واکنش شرح داده می‌شود.

۴-۲- دلایل استفاده از رزین‌های تبادل یونی اسیدی به عنوان کاتالیست واکنش هیدرولیز

واکنش هیدرولیز متیل استات که در رابطه زیر نشان داده شده است یک واکنش برگشت پذیر می‌باشد که در شرایط عدم حضور کاتالیست بسیار کند انجام می‌شود.



سرعت این واکنش در حضور یون H^+ به مقدار زیادی افزایش می‌یابد [۲]. از این رو در مقالات و اختراعات ثبت شده قدیمی -همان‌گونه که در فصل قبل شرح داده شد- از اسیدهای قوی مثل اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک به عنوان منبع تولید H^+ و کاتالیست این واکنش استفاده شده است. در سال ۱۹۸۲ در اختراعی که توسط Adelman به ثبت رسید [۳]، استفاده از رزین‌های تبادل یونی اسیدی به صورت صنعتی در واکنش هیدرولیز متیل استات آغاز شد. به طور کلی می‌توان معایب زیر را در مورد کاربرد اسیدهای قوی آلی و معدنی همگن ذکر کرد.

- استفاده از این اسیدها باعث تشدید خوردگی در سیستم می‌شود.
- مسأله جداسازی و خالص‌سازی محصول تولیدی و هزینه‌های ناشی از ایجاد می‌گردد.
- مشکل بازیافت کاتالیست و استفاده مجدد از آن مطرح می‌شود.
- همچنین می‌توان مزایا و معایب زیر را در استفاده از رزین‌های تبادل یونی اسیدی مطرح کرد.
- کاتالیست به راحتی از محصولات واکنش جدا می‌شود.
- می‌توان فرایند را به صورت پیوسته در یک ستون انجام داد.
- معمولاً خلوص محصولات بسیار مناسب است. چون واکنشهای جانبی اهمیت کمتری پیدا می‌کنند.

(انتخابگری بالای این نوع کاتالیست)

در مقابل، این نوع کاتالیست دارای محدودیت‌های زیر می‌باشد

- عدم پایداری شیمیایی و حرارتی در شرایط واکنش

▪ گرانتز بودن نسبت به کاتالیستهای همگن

برای روشن تر شدن دلیل انتخاب رزین امبرلیست ۱۵، شرایط مطلوب فرآیند هیدرولیز در ادامه ذکر می گردد.

✓ شرایط دمایی

این واکنش با توجه به فشار راکتور و نوع طراحی فرایند در بازه دمایی ۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد انجام می شود. در این بازه، محدودیت پایداری حرارتی و غیر فعال شدن گروه های یونی سولفونیک برای این کاتالیست وجود ندارد.

✓ شرایط مکانیکی

این رزین دارای ۲۰٪ اتصالات عرضی دی وینیل بنزن است. بنابراین در سیستم راکتور بستر ثابت که برخورد دانه های کاتالیست به هم شدید نیست، دچار سایش و شکستگی نمی گردد.

✓ محدودیت های نفوذ به داخل کاتالیست

این رزین از انواع "درشت حفره"^۶ می باشد و همانگونه که در مراجع نیز ذکر گردیده است [۱۱] معمولاً ورود و خروج حلال به طریقه نفوذ در داخل این کاتالیست ها به راحتی انجام می گیرد. این موضوع در فصل پنجم به صورت کمی مورد مطالعه قرار گرفته است.

✓ مسأله فعالیت کاتالیست و زمان غیرفعال شدن آن

Yadav و Mehta در پژوهشی که در مورد واکنش های مختلف استری شدن در حضور کاتالیست های هتروژن انجام دادند، به نتایج زیر در مورد فعالیت و استفاده مجدد از این کاتالیست ها رسیدند. این گروه ۵ کاتالیست هتروژن را مورد بررسی قرار دادند [۴].

⁶ Macro-porous

۱- ترتیب فعالیت کاتالیست‌های بررسی شده (بر اساس واحد وزن کاتالیست مصرف شده در یک سیستم استریفیکاسیون)

Amberlist 15 = DTPA (homogeneous) > Filtrol 24 > Sulfated zirconia > DTPA/Silica > DTPA/Carbon

۲- در مقایسه مقدار اسیدیته این کاتالیست‌ها نتایج زیر به دست آمد:

Amberlist 15 > Sulfated zirconia > DTPA/Silica > Filtrol 24 > DTPA/Carbon

این گروه در بررسی‌های خود هیچ‌گونه اثری از غیر فعال شدن کاتالیست حتی پس از چندین بار استفاده مشاهده نکردند. این مسأله توسط دیگر محققان نیز ذکر شده است [۵ و ۶].

این نتایج نشان از توانایی بالای امبرلیست ۱۵ در کاتالیست کردن واکنش‌های استری شدن و یا واکنش عکس آن یعنی هیدرولیز دارد.

۳-۴- بررسی سینتیک واکنش در حضور کاتالیست امبرلیست ۱۵ در مراجع

سینتیک این واکنش در سه مرجع مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌گردد.

۳-۴-۱- مدل‌های سینتیکی موجود در مراجع برای واکنش هیدرولیز متیل استات

سانگ^۷ و همکارانش مدل سرعت واکنش هتروژن LHHW^۸ را برای سنتز متیل استات توسعه دادند. آنها اظهار داشتند که برای توصیف واکنش در مجاورت رزین‌های تبادل یونی باید تاثیر پدیده جذب در نظر گرفته شود زیرا رزین‌های تبادل یونی مثل امبرلیست ۱۵ توده‌ای از ذرات کروی بسیار کوچک هستند و بیشتر از ۹۵٪ از پروتون‌ها در داخل کره‌های کاتالیست قرار دارند و فقط برای گونه‌های شیمیایی که قادر به نفوذ در ماتریس پلیمری هستند، قابل دسترس می‌باشند. [۵]

⁷ Song

⁸ Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

در پژوهش انجام گرفته توسط این گروه، ۱۴ آزمایش سینتیک در نسبت‌های مختلف مولی واکنشگرها، غلظت‌های کاتالیست و دما انجام شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. برای به دست آوردن سرعت واکنش از معادله LHHW استفاده شده و فرضیات ساده کننده ذیل در نظر گرفته شده است.

۱- سایت‌های فعال کاتالیست دارای فعالیت یکسان هستند.

۲- سطح کاتالیست دارای تعداد ثابتی از سایت‌های فعال است.

۳- فعالیت این سایت‌ها تنها تابعی از دماست و به طبیعت یا مقدار مواد حاضر در سطح کاتالیست در هنگام واکنش بستگی ندارد.

۴- واکنش سطحی کنترل کننده سرعت است.



در نهایت رابطه سرعت نهایی به صورت زیر در می‌آید.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} k_1 K_{MeOAc} K_{H_2O} \left(\frac{a_{MeOAc} a_{H_2O} - \frac{a_{HOAc} a_{MeOH}}{k_{eq}}}{\left(1 + K_{MeOAc} a_{MeOAc} + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{HOAc} a_{HOAc} + K_{MeOH} a_{MeOH}\right)^2} \right) \quad (6-4)$$

این مدل واکنش استری شدن را در حضور ۸ تا ۲۲ درصد وزنی کاتالیست مرطوب به خوبی شرح می‌دهد. ولی توسط این مدل، واکنش هیدرولیز هنگامی که کاتالیست نسبتاً کم است و یا کاتالیست خشک استفاده می‌شود، با دقت لازم بیان نمی‌گردد.

با توجه به اطلاعات به دست آمده در این مدل، واکنش جانبی بین دو مولکول متانول و تشکیل محصول جانبی دی‌متیل‌اتر در محدوده دمایی ۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام نمی‌شود.

Popken و همکارانش با توجه به کار انجام شده توسط Song و اصلاح مدل LHHW ارائه شده توسط آنان، مدل جدیدی ارائه نمودند. در رابطه سرعت ارائه شده توسط این گروه، از مدل لانگمیر برای پیش بینی جذب بر روی کاتالیست استفاده گردید، ضمن اینکه این گروه داده‌های آزمایشگاهی زیادی برای واکنش‌های رفت و برگشت ارائه کردند. علاوه بر این رابطه‌ای نیز برای سرعت واکنش بدون استفاده از کاتالیست توسط آنان ارائه گردید [۶].

Yu و همکارانش با انجام فرضیات بیشتر، مدل ساده‌تری را برای سرعت واکنش هیدرولیز متیل‌استات و واکنش برگشت آن به دست آوردند [۷]. بر خلاف پژوهش‌های قبل که داده‌های آزمایشگاهی در سیستم‌های ناپیوسته تهیه شده بود، این گروه از یک سیستم پیوسته استفاده نمود. با توجه به فرضیات ساده‌کننده زیاد و کمبود داده‌های آزمایشگاهی، تنها می‌توان در محدوده داده‌های آزمایشگاهی از رابطه سرعت ارائه شده استفاده نمود و اطمینان زیادی در نتایج حاصل از برون‌یابی توسط این رابطه وجود ندارد.

با توجه به این که مدل پاپکن مبنای انجام آزمایشات اصلاح معادله سرعت واکنش در آزمایشات انجام گرفته در شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی قرار گرفت، جزئیات آن در بخش بعدی تشریح می‌گردد.

۴-۳-۲- جزئیات مدل پاپکن و نحوه طراحی آزمایشات

چهارمین فرضیه انجام شده توسط Song، با تکرار آزمایش‌های سینتیکی با شرایط ثابت و تنها با تغییر اندازه دانه‌های کاتالیست استفاده شده، توسط Popken تأیید شد. این آزمایشات نشان داد که نفوذ در داخل دانه‌های کاتالیست کنترل‌کننده سرعت نیست.

دومین فرضیه به کار رفته در به دست آوردن رابطه ۴-۶ بیان می‌کند که تعداد مول جذب شده بر روی واحد سطح (یا جرم) کاتالیست برای هر مخلوطی از واکنش دهنده‌ها و محصولات مقدار ثابتی است. ولی Popken و همکاران با اندازه‌گیری مقدار جذب هر یک از این اجزا بر روی رزین امبرلیست ۱۵ نشان دادند که این فرض چندان به واقعیت نزدیک نیست. در مقابل همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقدار جرم جذب شده هر یک از اجزا بر روی واحد جرم کاتالیست مقدار تقریباً ثابتی است. با این فرض مدل ساده زیر برای بیان کمی جذب بر روی کاتالیست پیشنهاد شد.

$$\frac{m_i}{m} = \frac{K_i a_i}{1 + \sum_j K_j a_j} \quad (۷-۴)$$

جدول ۱- میزان جرم، حجم و مول جذب شده اجزای خالص بر روی واحد جرم کاتالیست

Component	Swelling ratio	Adsorbed Volume (cm^3 / g)	Adsorbed Mass (g/g)	Adsorbed Amount (mmol/g)
Acetic Acid	1.43	0.307	0.319	5.31
Methanol	1.55	0.393	0.309	9.60
Methyl Acetate	1.40	0.286	0.265	3.58
Water	1.67	0.479	0.478	26.5

که در این رابطه m جرم کل مواد جذب شده بر روی کاتالیست، m_i جرم جزء i جذب شده بر روی کاتالیست، K_i ثابت جذب لانگمیر برای جزء i و a_i فعالیت جزء i می‌باشد که از مدل UNIQUAC محاسبه می‌گردد. پارامترهای این مدل در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین روابط مربوط به این مدل در جدول ۳ مشاهده می‌گردد.

برای اندازه‌گیری آزمایشگاهی ثابت K_i با استفاده از فرض مطرح شده توسط Popken آزمایشاتی به صورت شکل ۲ طراحی شدند. مخلوطی از دو جزء غیر واکنشگر مثل آب و متانول با ترکیب مشخص و در زمان صفر، در مجاورت جرم معینی از کاتالیست خشک در یک ظرف در بسته قرار می‌گیرد. که w_1^0

و w_2^0 کسر جرمی محلول مایع دو جزئی غیر واکنشگر قبل از تماس با کاتالیست است.

جدول ۲- پارامترهای مدل UNIQUAC [۸]

Components	a_{ij}				r_i	q_i
	Methyl acetate	Water	Acetic Acid	Methanol		
Methyl Acetate	-	789.996	806.844	585.482	2.5759	2.8041
Water	117.211	-	-305.452	-10.377	1.3997	0.9200
Acetic Acid	-467.125	427.741	-	-51.049	2.0720	2.2023
Methanol	-54.338	95.259	-40.725	-	1.4320	1.4311

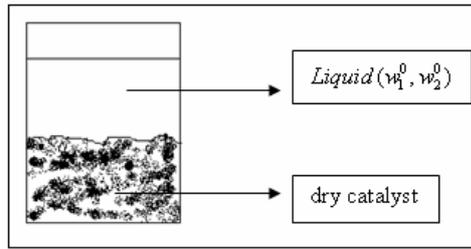
جدول ۳- روابط مدل UNIQUAC [۹]

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 0.5 Z q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + L_i - \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \sum_{j=1}^n L_j x_j + q_i \left(1.0 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right)$$

where: γ_i = activity coefficient of component i
 x_i = mole fraction of component i
 T = temperature (K)
 n = total number of components
 $L_j = 0.5Z(r_j - q_j) - r_j + 1$
 $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j}$
 $\tau_{ij} = \exp \left[-\frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \right]$
 $Z = 10.0$ co-ordination number
 a_{ij} = non-temperature dependent energy parameter between components i and j (cal/gmol)
 b_{ij} = temperature dependent energy parameter between components i and j (cal/gmol-K)
 q_i = van der Waals area parameter - $Aw_i / (2.5e9)$
 A_w = van der Waals area
 r_i = van der Waals volume parameter - $Vw_i / (15.17)$
 V_w = van der Waals volume

پس از گذشت زمان لازم (حدود دو هفته) برای اطمینان از جذب اجزا بر روی کاتالیست، ترکیب جدید

مایع در تماس با کاتالیست متورم شده (w_1 و w_2) با آنالیز GC مشخص می شود.



شکل ۲- آزمایشات تعیین ثوابت جذب

با این فرض که m_0 جرم مخلوط مایع اولیه در مجاورت کاتالیست خشک و m جرم مایع جذب شده بر روی کاتالیست باشد، می‌توان با نوشتن موازنه جرم و فرض مدل لانگمیر برای بیان کمی تعادل موجود بین فاز مایع و فاز پلیمر، به روابط زیر رسید.

$$m = m_1 + m_2 \quad (۸-۴)$$

که m_1 جرم جذب شده از حلال ۱ و m_2 جرم جذب شده از حلال ۲ می‌باشد.

با نوشتن موازنه جرم برای جزء ۱:

$$m^0 w_1^0 = m_1 + w_1(m^0 - m) \quad (۹-۴)$$

رابطه مدل لانگمیر برای یک سیستم دوتایی به صورت زیر است.

$$\frac{m_1}{m} = \frac{K_1 a_1}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} \quad (۱۰-۴)$$

با ساده سازی معادلات موازنه جرم، معادله زیر به دست می‌آید.

$$m^0 (w_1^0 - w_1) = m_1 w_2 - w_1 m_2 \quad (۱۱-۴)$$

با جایگزینی مقادیر m_1 و m_2 از مدل لانگمیر در رابطه قبل و تقسیم طرفین بر m_{cat} رابطه نهایی زیر به دست می‌آید.

$$\frac{m_0}{m_{cat}} (w_1^0 - w_1) = \frac{m}{m_{cat}} \frac{K_1 a_1 w_2 - K_2 a_2 w_1}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} \quad (۱۲-۴)$$

سمت چپ این رابطه از داده‌های آزمایشگاهی به دست می‌آید و در سمت راست سه مجهول K_1 ، K_2 و $\frac{m}{m_{cat}}$ وجود دارد. (با توجه به اینکه از فرض Popken مبنی بر ثابت بودن مقدار $\frac{m}{m_{cat}}$ استفاده شد.) آزمایشاتی با ترکیب‌های مختلف محلول‌های دو جزئی غیر واکنشگر آب-متانول، آب-اسید استیک، متیل‌استات-متانول و متیل‌استات-اسیداستیک انجام گرفت. بهینه سازی پارامترهای مجهول یعنی K_1 ، K_2 ، K_3 ، K_4 و $\frac{m}{m_{cat}}$ با استفاده از الگوریتم‌های مختلف موجود در نرم‌افزار Matlab انجام پذیرفت به نحوی که سمت راست رابطه ۴-۱۲ بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی (سمت چپ معادله ۴-۱۲) داشته باشد.

به منظور در نظر گرفتن جذب انتخابی اجزا بر روی کاتالیست، می‌توان معادله سرعت را بر حسب کسر مولی اجزای درون کاتالیست به صورت زیر بیان کرد.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} \left(k_1 x_{MeOAc}^s x_{H_2O}^s - k_2 x_{HOAc}^s x_{MeOH}^s \right) \quad (۴-۱۳)$$

که در این رابطه x_i^s بیانگر کسر مولی جزء جذب شده i درون کاتالیست است. اگر با استفاده از مدل لانگمیر مقادیر x_i^s بر حسب فعالیت اجزا در توده سیال بیان شود، رابطه نهایی زیر برای معادله سرعت به دست می‌آید:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} \left(\frac{k_1 a'_{MeOAc} a'_{H_2O} - k_2 a'_{HOAc} a'_{MeOH}}{\left(a'_{MeOAc} + a'_{H_2O} + a'_{HOAc} + a'_{MeOH} \right)^2} \right) \quad (۴-۱۴)$$

$$a'_i = \frac{K_i a_i}{M_i} \quad (۴-۱۵)$$

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (۴-۱۶)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (۴-۱۷)$$

که در این روابط M_i بیانگر جرم مولکولی اجزا می‌باشد. پارامترهای مجهول k_1^0 ، k_2^0 ، E_1 و E_2 با استفاده از داده‌های سینتیکی و همچنین الگوریتم‌های بهینه سازی نرم افزار Matlab محاسبه می‌گردند. علاوه بر مدل LHHW که با رابطه ۴-۱۴ بیان می‌گردد، می‌توان از مدل شبه‌همگن به دو صورت زیر در حالت‌های فاز مایع غیرایده‌آل و ایده‌آل استفاده کرد.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} (k_1 a_{MeOAc} a_{H_2O} - k_2 a_{HOAc} a_{MeOH}) \quad (18-4)$$

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (19-4)$$

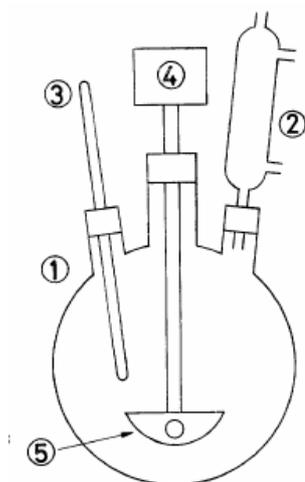
$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (20-4)$$

در نوشتن رابطه ۴-۱۸ فرض شده است که رزین تبادل یونی به صورت یک منبع تولید یون H^+ عمل می‌کند و اجزا نیازی به نفوذ در داخل آن‌را ندارند. این مدل را می‌توان با فرض ایده‌آل بودن فاز مایع و جایگزینی فعالیت با کسر مولی به صورت ساده‌تر نوشت.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} (k_1 x_{MeOAc} x_{H_2O} - k_2 x_{HOAc} x_{MeOH}) \quad (21-4)$$

۴-۴- روش انجام آزمایشات

آزمایشات تعیین سینتیک در یک راکتور به حجم ۵۰۰ CC انجام پذیرفت (شکل ۳) و برای جلوگیری از خروج اجزای فرار مثل متیل استات و متانول یک چگالنده در خروجی راکتور نصب گردیده است. همچنین یک دماسنج با دقت $\pm 0.5^\circ C$ بر روی راکتور قرار گرفت. از یک همزن با دور متغیر و یک پره از جنس تفلون برای مخلوط کردن محتویات راکتور استفاده گردید.



۱- راکتور ۲- کندانسور ۳- ترمومتر ۴- همزن ۵- پره
 شکل ۳- سیستم آزمایشگاهی تعیین سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات

سرعت همزن (180 rpm) و جنس پره به منظور حذف محدودیت انتقال جرم در توده سیال و همچنین جلوگیری از سایش کاتالیست‌ها انتخاب گردیدند. همچنین به منظور بهبود اختلاط، چهار بافل در داخل راکتور تعبیه گردید. کل مجموعه درون یک حمام آب با دمای ثابت با دقت $\pm 0.5^\circ C$ قرار داده شد. نمونه‌گیری از محتویات راکتور با استفاده از سرنگ و به میزان 0.5 cc در هر نوبت انجام می‌گرفت. برای انجام هر آزمایش ابتدا کاتالیست و آب پس از توزین درون راکتور ریخته می‌شد. سپس متیل استات پس از توزین درون حمام قرار داده شده و پس از گذشت زمان تقریبی 10 دقیقه و اطمینان از هم‌دما شدن با محتویات راکتور، درون راکتور ریخته می‌شد. هم‌زمان با اضافه شدن متیل استات، همزن و زمان‌سنج شروع به کار می‌کردند. نمونه‌گیری از محتویات واکنش تا زمان تقریبی رسیدن به تعادل که بر اساس سینتیک ارائه شده توسط Popken محاسبه گردیده بود، انجام می‌گرفت. به طور متوسط در هر آزمایش 15 نمونه از محتویات راکتور گرفته می‌شد. نمونه‌ها درون ظروف شیشه‌ای 3 cc ریخته شده و پس از سرد شدن ناگهانی در دمای $20^\circ C$ - توسط GC آنالیز می‌شدند شرایط اولیه تمامی آزمایشات در

جدول ۴ ارائه شده است. همچنین چند نمونه از داده‌های به دست آمده در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ ارائه شده‌اند.

همچنین در این پژوهش آزمایشاتی به شرح زیر برای تعیین ثابت تعادل انجام گرفت. نمونه‌هایی از مخلوط آب، متیل‌استات و کاتالیست به حجم تقریبی ۲ cc ساخته شده و در ظروف شیشه‌ای در بسته به حجم ۳ cc در حمام آب با دمای ثابت قرار داده شده و نمونه‌ها به مدت یک هفته در شرایط دمای ثابت قرار گرفته و در نهایت ترکیب تعادلی با آنالیز GC مشخص گردید. نتایج حاصل در شکل ۷ ملاحظه می‌گردد.

۴-۴-۱- مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی

برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه GC با مشخصات ستون CP-WAX 52 CB بر روی دتکتور^۹ TCD در دمای ۲۲۰ °C و گاز حامل N₂ با جریان ثابت ۱/۸ ml/min استفاده شد. آنالیزها در دمای آون^{۱۰} ۷۰ °C شروع شده و پس از گذشت ۳ min، دما با سرعت ۲۵ °C/min به ۱۵۰ °C افزایش می‌یابد.

۴-۵-۵- روش بهینه سازی پارامترها در معادلات سرعت، تعادل و جذب:

۴-۵-۱- پیدا کردن پارامترهای ثابت تعادل

ثابت تعادل برای یک سیستم مایع به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$K_a = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \quad (۲۲-۴)$$

^۹ Detector
^{۱۰} Oven

که v_i ضرایب استوکیومتریکی اجزا می باشد که برای محصولات مثبت و برای واکنش دهنده ها منفی است. a_i فعالیت (اکتیویته) هر یک از اجزا است که با استفاده از دما و ترکیب سیستم به وسیله یک مدل ترمودینامیکی محاسبه می گردد. با استفاده از روابط ترمودینامیک کلاسیک می توان ثابت تعادل را به صورت زیر بیان کرد:

جدول ۴- شرایط اولیه آزمایشات سینتیکی انجام شده

No	Catalyst (gr)	Feed		Temp. (°C)	water / MA molar ratio	Experiment duration (hr)
		MA (gr)	Water (gr)			
1	26.50	119.11	30.22	47.0	1.04	5.26
2	30.49	100.30	49.88	47.5	2.04	5.00
3	42.20	87.36	63.89	47.5	3.01	5.01
4	45.71	76.57	74.62	48.0	4.01	5.01
5	45.50	74.94	108.67	48.0	5.96	3.26
6	45.15	50.85	99.80	48.0	8.07	4.05
7	45.04	87.53	64.18	38.0	3.01	5.00
8	45.02	120.00	30.00	38.0	1.03	5.09
9	35.30	87.10	36.00	38.0	1.70	5.26
10	55.80	87.60	63.30	38.0	2.97	4.53
11	35.70	44.30	107.40	54.5	9.97	3.81
12	20.20	43.70	106.50	54.5	10.02	4.50
13	35.30	32.40	118.30	55.0	15.01	3.27
14	55.30	121.90	30.70	32.0	1.04	5.22
15	40.60	120.50	31.20	32.0	1.06	5.01
16	35.30	47.40	106.90	55.5	9.27	2.86
17	45.70	86.90	63.30	44.0	2.99	3.75
18	45.50	87.10	63.70	32.0	3.01	5.84
19	45.20	87.70	63.90	55.5	3.00	2.09
20	45.10	89.00	63.50	35.7	2.93	5.26
21	55.80	27.10	124.80	58.0	18.93	2.07

$$\ln K_a^0 = \frac{-\Delta G^0}{RT^0} \quad (23-4) \quad (\text{در دما و فشار ثابت})$$

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (24-4) \quad (\text{در فشار ثابت})$$

که ΔH^0 تغییرات انتالپی واکنش در شرایط استاندارد است. با فرض اینکه انتالپی واکنش با دما تغییر نکند می‌توان نوشت:

$$\int_{K_a^0}^{K_a} d \ln K_a = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_0}{RT^2} \quad (25-4)$$

که در نهایت رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\ln \frac{K_a}{K_a^0} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (26-4)$$

در اینجا یک نکته قابل بحث وجود دارد. ممکن است این سؤال مطرح شود که می‌توان ΔG^0 را از جداول ترمودینامیکی برای واکنشگرها و محصولات پیدا کرد و سپس با استفاده از رابطه ۴-۲۳ مقدار $\ln K_a^0$ را محاسبه نمود. با انجام همین کار برای ΔH^0 ، می‌توان با جایگذاری مقادیر در رابطه ۴-۲۶، K_a را در هر دمایی محاسبه کرد. در پاسخ باید به این نکته اشاره کرد که مقادیر ارائه شده برای ΔG^0 هر یک از اجزای شرکت کننده در واکنش، عدد بسیار بزرگی است. اختلاف این مقادیر که ΔG^0 واکنش را شکل می‌دهد دارای خطای زیادی است و چون این خطا در نهایت در تابع نمایی وارد می‌شود خطای بسیار زیادی ایجاد می‌کند. رابطه ۴-۲۶ بیان می‌کند که $\ln K_a$ با $\frac{1}{T}$ رابطه خطی دارد. یعنی اگر $\ln K_a$ بر حسب $\frac{1}{T}$ رسم شود شکل حاصله یک خط به شیب $-\frac{\Delta H^0}{R}$ و عرض از مبدأ $\ln K_a^0$ (محل برخورد با خط $T = T_0$) است. بنابراین مراحل محاسبات به صورت زیر در می‌آید:

۱- از رابطه ۴-۲۲ ثابت تعادل برای هر دما محاسبه می‌شود. مقادیر فعالیت از مدل UNIQUAC به دست می‌آید که پارامترهای مربوط به این مدل از بانک اطلاعاتی HYSYS استخراج می‌شود.

۲- مقادیر $\ln K_a$ بر حسب $\frac{1}{T}$ بر روی نمودار رسم می‌گردند.

۳- با استفاده از روابط موجود برای محاسبه شیب و عرض از مبدأ، بهترین خط ممکن از این نقاط گذرانیده می‌شود.

۳- با استفاده از شیب و عرض از مبدأ محاسبه شده، مقادیر ΔH^0 و ΔG^0 به دست می‌آیند.

۴-۵-۲- پیدا کردن پارامترهای جذب تعادلی بر روی کاتالیست

همانگونه که در بخش‌های قبل نشان داده شد، رابطه نهایی زیر برای جذب بر روی کاتالیست به

دست آمد:

$$\frac{m_0}{m_{cat}}(w_1^0 - w_1) = \frac{m}{m_{cat}} \frac{K_1 a_1 w_2 - K_2 a_2 w_1}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} \quad (27-4)$$

سمت چپ این رابطه با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی محاسبه می‌گردد، ولی در سمت راست سه

مجهول وجود دارد که عبارتند از K_1 ، K_2 و $\frac{m}{m_{cat}}$. با توجه به اینکه آزمایشات برای چهار مخلوط دو

جزیی غیر واکنشی و به تعداد n بار برای هر سیستم انجام می‌شود، می‌توان تابع هدف زیر را برای بهینه

سازی پارامترهای مجهول تعریف کرد:

$$f\left(\frac{m}{m_{cat}}, K_1, K_2, K_3, K_4\right) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{m}{m_{cat}} \frac{K_1 a_{1,i} w_{2,i} - K_2 a_{2,i} w_{1,i}}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} - \frac{m_0 (w_{1,i}^0 - w_{1,i})}{m_{cat}} \right)_{water-methanol}^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{m}{m_{cat}} \frac{K_1 a_{1,i} w_{3,i} - K_3 a_{3,i} w_{1,i}}{1 + K_1 a_1 + K_3 a_3} - \frac{m_0 (w_{1,i}^0 - w_{1,i})}{m_{cat}} \right)_{water-AceticAcid}^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{m}{m_{cat}} \frac{K_4 a_{4,i} w_{3,i} - K_3 a_{3,i} w_{4,i}}{1 + K_4 a_4 + K_3 a_3} - \frac{m_0 (w_{4,i}^0 - w_{4,i})}{m_{cat}} \right)_{MethylAcetate-AceticAcid}^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{m}{m_{cat}} \frac{K_4 a_{4,i} w_{2,i} - K_2 a_{2,i} w_{4,i}}{1 + K_4 a_4 + K_2 a_2} - \frac{m_0 (w_{4,i}^0 - w_{4,i})}{m_{cat}} \right)_{MethylAcetate-methanol}^2 \quad (28-4)$$

تابع هدف بالا در یک m-file نرم افزار Matlab تعریف شده و برای بهینه سازی پارامترها از جعبه ابزار بهینه‌سازی این نرم افزار استفاده می‌گردد. تمامی پارامترهای معادله بالا در فصل قبل تعریف شده‌اند.

۴-۵-۳- بهینه سازی پارامترهای معادله سرعت واکنش با استفاده از داده‌های سینتیکی

همانگونه که قبلاً مطرح گردید، داده‌های سینتیکی به صورت درصد وزنی متانول تولیدی در زمانهای مختلف در یک راکتور ناپیوسته تهیه گردید. برای بهینه‌سازی ثوابت سرعت واکنش رفت و برگشت، شامل k_1^0 ، k_2^0 ، E_1 و E_2 ، تابع هدفی به صورت زیر تعریف گردید:

$$f(k_1^0, k_2^0, E_1, E_2) = \sum_{i=1}^n \frac{|w_{MeOH,i}^{ex.} - w_{MeOH,i}^{calc.}|^J}{w_{MeOH,i}^{ex.}} \quad (۲۹-۴)$$

که در تابع بالا $w_{MeOH}^{ex.}$ مقدار آزمایشگاهی درصد وزنی متانول و $w_{MeOH}^{calc.}$ مقدار محاسبه شده درصد وزنی متانول با استفاده از معادله سرعت است. مقدار J در رابطه بالا با توجه به الگوریتم مورد استفاده تعیین می‌گردد. در صورتی که از الگوریتم Least square استفاده شود مقدار J برابر با ۲ و در مورد سایر الگوریتمها و همچنین برای گزارش خطای نسبی بهینه‌سازی از J برابر با یک استفاده می‌شود. برای محاسبه مقادیر $w_{MeOH}^{calc.}$ معادله دیفرانسیلی معمولی سرعت واکنش با استفاده از روش رانج-کوتای انطباقی^{۱۱} حل می‌شود. پارامترهای این معادله دیفرانسیل با توجه به میزان مواد اولیه در شروع واکنش، میزان کاتالیست و دمای واکنش که در جدول ۴ ذکر شده‌اند، مشخص می‌گردد. باید توجه کرد که با توجه به پیچیدگی این تابع هدف، در صورت مهیا نبودن حدس اولیه مناسب زمان لازم برای محاسبات بسیار زیاد می‌شود و ممکن است که الگوریتم بهینه‌سازی به جواب نرسد [۱۰].

بهینه سازی پارامترهای رابطه سینتیک از دو دیدگاه مختلف انجام شد.

¹¹ Adaptive Rungge-Kutta

۱- مینیمم کردن همزمان خطای نسبی تمامی آزمایشات؛ در این روش مقدار خطای نسبی تمامی آزمایشات با هم جمع شده و به عنوان مقدار تابع هدف در نظر گرفته می‌شود.

۲- مینیمم کردن بیشترین خطای موجود در بین داده‌ها^{۱۲}؛ در این روش خطای مربوط به هر آزمایش به صورت مجزا محاسبه شده و بیشترین خطای حاصله به عنوان مقدار تابع هدف در نظر گرفته می‌شود. مقادیر به دست آمده از روش دوم همان‌گونه که در بخش نتایج مشاهده می‌گردد مناسب‌تر به نظر می‌رسند. زیرا روش اول خطای نسبی کل را کاهش می‌دهد، ولی ممکن است که به منظور رسیدن به این شرایط خطای یک یا چند آزمایش خاص را به شدت افزایش دهد. ولی روش دوم چون با هر یک از آزمایشات به صورت مجزا درگیر می‌شود، نتایجی ارائه می‌کند که با تمامی داده‌های آزمایشگاهی مطابقت دارد.

تمامی برنامه‌های نوشته شده در این پژوهش در دیسک ضمیمه پایان‌نامه موجود است. به منظور جلوگیری از طولانی شدن این گزارش، تمامی نتایج حاصل از برنامه‌ها در اینجا ذکر نشده است. ولی می‌توان با اجرای برنامه‌ها در محیط Matlab 6.5 یا بالاتر نتایج حاصل از سایر الگوریتم‌های بهینه سازی و همچنین مدل‌های سیستمی ساده‌تر را به صورت گراف و متن مشاهده کرد. بخشی از این نتایج در جداول ۵ و ۶ ارائه گردیده است.

جدول ۶- نتایج نهایی بهینه‌سازی پارامترهای مدل LHHW

Model	k_1^0	E_1	k_2^0	E_2	K_1	K_2	K_3	K_4	mean Error
Popken	612700	63730	8497000	60470	4.15	5.24	3.15	5.64	5.64
This work	599983	63916	7999999	60638	3.11	3.548	2.10	3.951	6.81

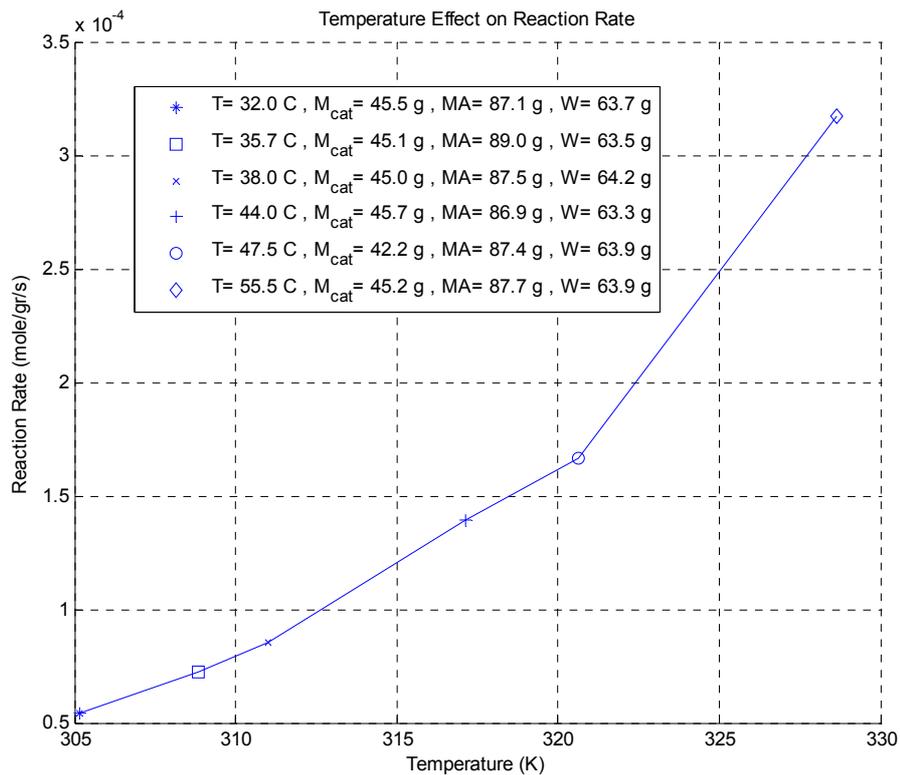
¹² Minimax

جدول ۵- نتایج بهینه سازی پارامترهای مدل شبه همگن

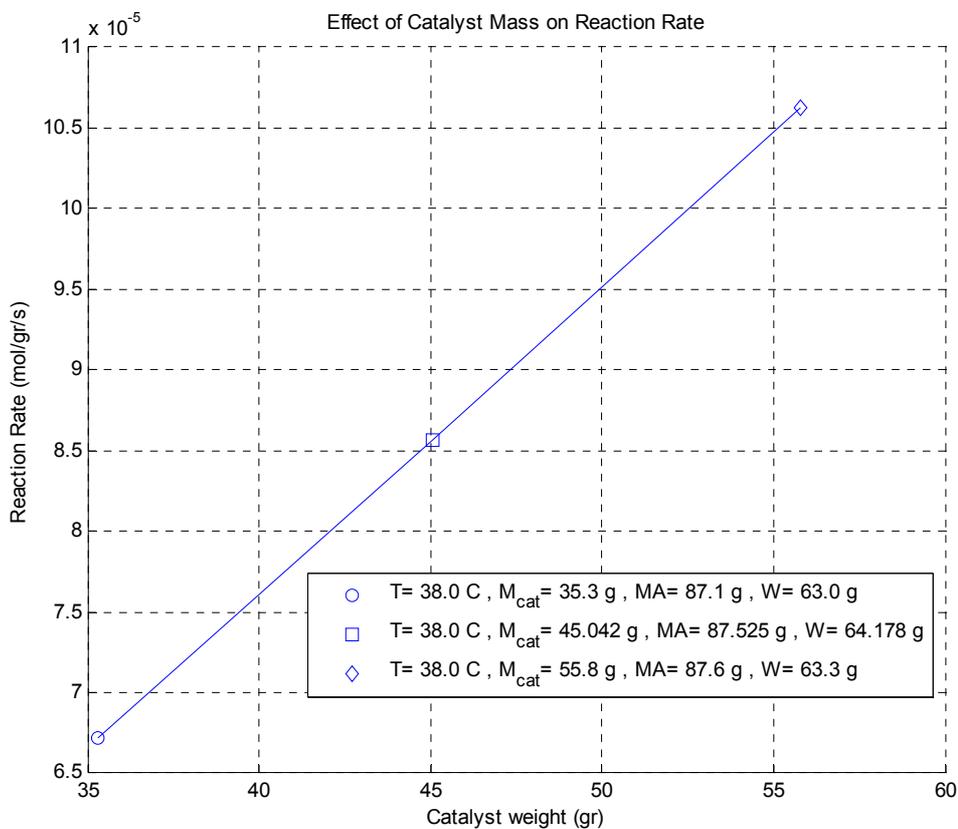
Model	$k_1^0 \left(\frac{gmole}{s} \right)$	$E_1 \left(\frac{J}{mole \cdot K} \right)$	$k_2^0 \left(\frac{gmole}{s} \right)$	$E_2 \left(\frac{J}{mole \cdot K} \right)$	Mean Relative Error	Optimization method
This Work, Ideal	13325	53340	17.67	30363	14.6	Minimax SQP
Popken, Ideal	1.16E+05	58600	1.65E+04	47980	15.61	Simplex Nelder Mead
This work, activities by UNIQUAC	4688	55316	886115	60709	8.61	Minimax SQP
Popken, activities by UNIQUAC	1348000	69230	29610	49190	13.9	Simplex Nelder Mead

۴-۶- بحث و نتیجه گیری

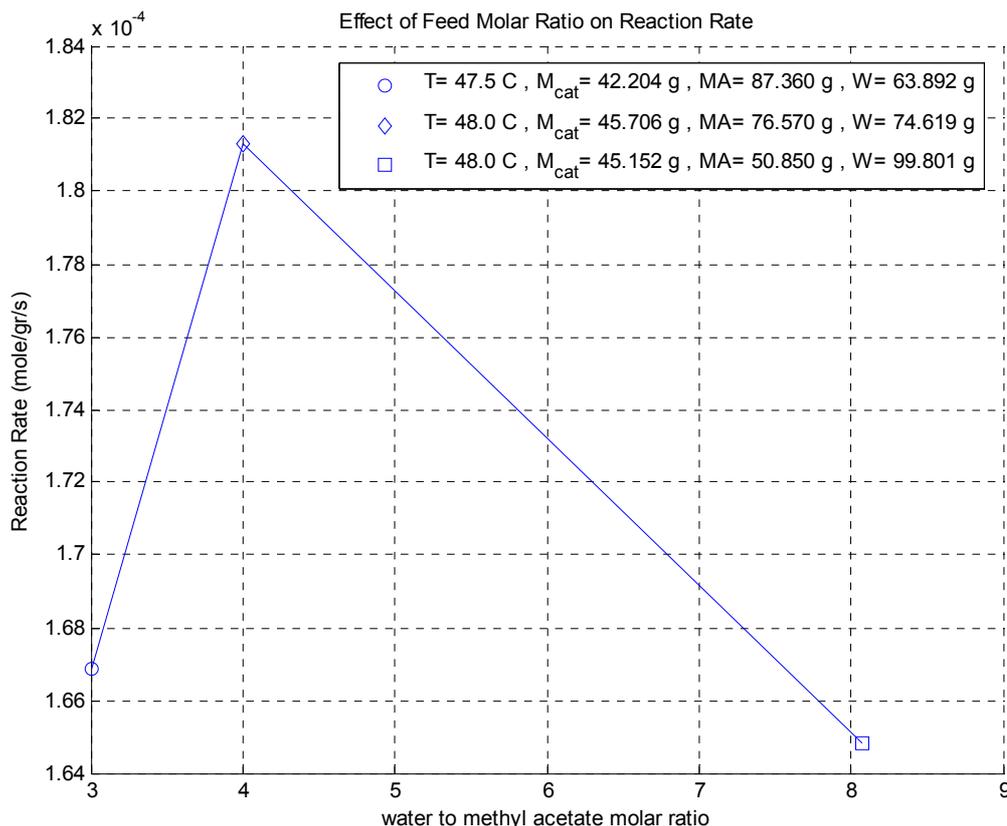
همانگونه که ذکر شد، تاثیر عوامل دما، نسبت مولی خوراک و میزان کاتالیست بر سرعت واکنش مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴ دیده می شود که تغییرات دما تاثیر بسیار زیادی بر سرعت این واکنش دارد؛ به نحوی که با تغییرات کوچک دما زمان لازم برای رسیدن به تعادل به شدت تغییر می کند. به عنوان مثال زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل در سیستم مشخص شده در شکل ۴ از چهار ساعت در ۳۵/۷ درجه سانتی گراد به یک و نیم ساعت در ۵۵/۵ درجه سانتی گراد کاهش می یابد. برای یک خوراک با جرم مشخص، که در شکل ۵ مشخص است، با افزایش میزان کاتالیست، سرعت واکنش به آرامی افزایش می یابد. روند این افزایش سرعت تقریباً به صورت خطی است. تاثیر نسبت مولی خوراک اولیه بر سرعت واکنش در دمای ۴۸ °C در شکل ۶ مشاهده می گردد. از شیب نمودارهای رسم شده مشخص است که نسبت مولی آب به متیل استات تاثیری بر سرعت واکنش ندارد.



شکل ۴- تاثیرات دما بر سرعت واکنش



شکل ۵- تاثیر میزان کاتالیست بر سرعت واکنش



شکل ۶- تاثیر نسبت مولی خوراک بر سرعت واکنش

نتایج بهینه‌سازی داده‌های آزمایشگاهی برای مدل شبه همگن در جدول ۵ آورده شده است.

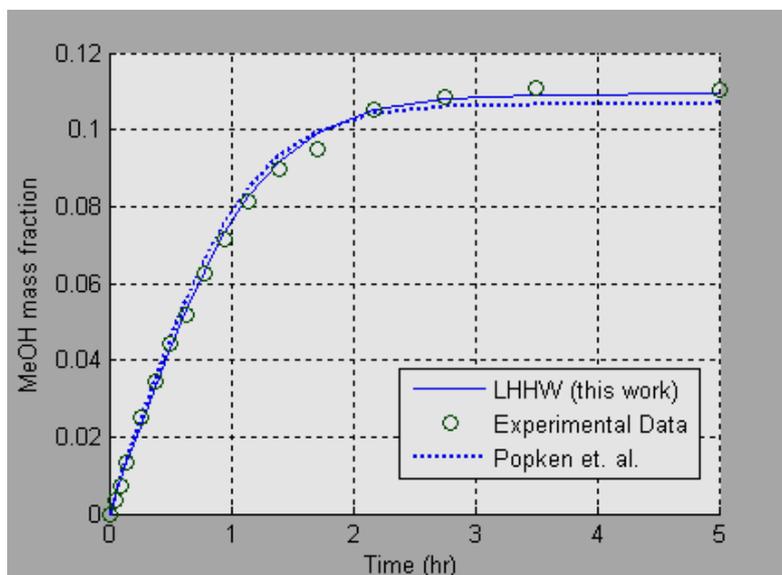
همانطور که مشاهده می‌شود، استفاده از فعالیت به جای کسر مولی در معادله سرعت میزان خطا را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. همچنین میزان خطای بهینه‌سازی در این پژوهش نسبت به مقدار گزارش شده توسط Popken به مراتب کمتر است.

در جدول ۶ نتایج حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای مدل LHHW آورده شده است. نتایج حاصل از

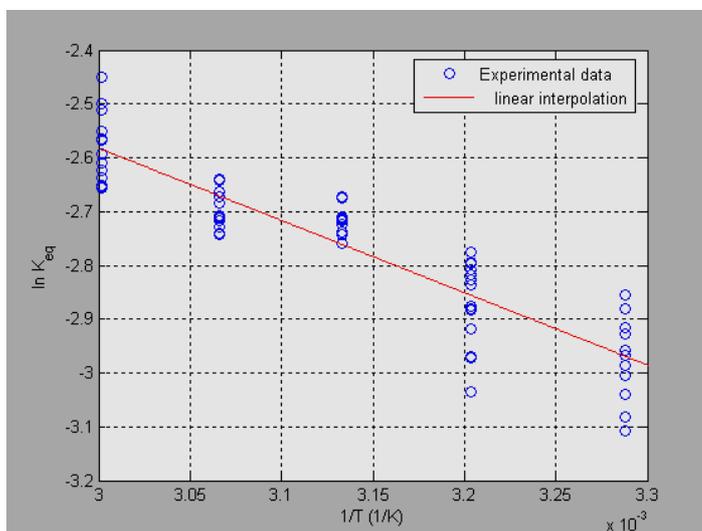
اولین بهینه‌سازی نشان داد که داده‌های آزمایشهای شماره ۱، ۸، ۱۴ و ۱۵ با مدل همخوانی ندارند.

با توجه به اینکه تمامی این آزمایش‌ها در نسبت‌های بالای متیل استات به آب انجام شده‌اند امکان وجود خطای بالا به دلیل فراریت بالای متیل استات و تلفات زیاد آن در سیستم، وجود دارد. پس از حذف این

داده‌ها، بهینه‌سازی مجدداً انجام گرفت و نتایج زیر به دست آمدند. در شکل ۷ نمونه‌ای از داده‌های آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل معادله سینتیک مشاهده می‌شود.



شکل ۷- داده‌های آزمایشگاهی و نتایج مدل LHHW برای آزمایش ۲ و مقایسه با مدل Popken



شکل ۸- نمودار داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده برای ثابت تعادل سیستم هیدرولیز متیل استات

مراجع

[1] Helfferich, F., "Ion Exchange", McGraw-Hill, 1962.

- [2] Roennback, R.; Salmi, T.; Vuori, A.; Haario, H.; Lehtonen, J.; Sundqvist, A.; Tirronen, E. “*Development of a Kinetic Model for the Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of a Homogeneous Acid Catalyst.*”, *Chemical Engineering Science*, **1997**, 52, 3369.
- [3] Adelman, R. L., Segars, R., “*Hydrolysis of methyl acetate*”, U.S. Patent 4352940, **1982**.
- [4] Yadav, G. D., Mehta, P. H., “*Heterogeneous catalysis in esterification reactions: Preparation of phenethyl acetate and cyclohexyl acetate by using a variety of solid acidic catalysts*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 2198-2208.
- [5] Song, W.; Venimadhavan, G.; Manning, J. M.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. “*Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 1917-1928.
- [6] Popken, T.; Gotze, L.; Gmehling, J. “*Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis*”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 2601-2611.
- [7] Yu, W.; Hidajat, K.; Ray, A. K. “*Determination of Adsorption and Kinetic Parameters for Methyl Acetate Esterification and Hydrolysis Reaction Catalyzed by Amberlyst 15*”, *Applied Catalysis A: General*. **2004**, 260, 191–205.
- [8] Gmehling, J.; Onken, U. “*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. In DECHEMA Chemistry Data Series*”; DECHEMA: Frankfurt, Germany, **1977**; Vol. 1, Part. 1.
- [9] “*HYSYS Simulation Basis*”, Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.
- [10] “*MATLAB 6.5 Help*”, MathWorks, Inc., **2004**.
- [11] Mizota, T.; Tsuneda, S.; Saito K.; Sugo T. “*Hydrolysis of Methyl Acetate and Sucrose in SO₃H-Group-Containing Grafted Polymer Chains Prepared by Radiation-Induced Graft Polymerization*” *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 2215-2219.

فصل پنجم

مدل سازی راکتور

۵-۱- راکتورهای کاتالیستی بستر ثابت

در صنایع شیمیایی استفاده از کاتالیستهای جامد در واکنشهای شیمیایی تقریباً به صورت یک قانون درآمده و واکنشهای محدودی هستند که در غیاب کاتالیست هتروژن انجام می‌شوند.

این نوع سیستمها به صورتهای مختلف مثل بسترهای پر شده ثابت، بسترهای سیالی^۱، سیستمهای دوغابی^۲ و گونه‌های دیگر در صنعت ظاهر می‌شوند. در بسترهای پر شده ثابت، کاتالیست جامد به صورت یک بستر از دانه‌های نسبتاً کوچک کاتالیست که به صورت تصادفی در بستر توزیع شده و در جای خود ثابت هستند، درون یک ستون قرار می‌گیرد. سیال از فضای خالی بین کاتالیستها جریان می‌یابد. همچنین ممکن است نفوذ در جهت حرکت سیال و انتقال بین ذرات کاتالیست هم نقش مؤثری در انتقال اجزا در جهت طول و شعاع راکتور داشته باشند. سینتیک مورد استفاده در این نوع راکتورها همانگونه که در فصل چهارم توضیح داده شد، دارای رابطه خاصی است. در این فصل ابتدا به معرفی انواع مختلف راکتورهای پر شده بستر ثابت از لحاظ توزیع جریان و انتقال حرارت پرداخته می‌شود. سپس پارامترهای مهم در طراحی و شبیه‌سازی این سیستمها مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس انواع

¹ Fluidized

² Slurry

مدلهای ریاضی ارائه شده برای این سیستم ارائه می‌شود. حل مدل تداخل محوری و مقایسه آن با مدل پلاگ و داده‌های آزمایشگاهی، بخشهای پایانی این فصل را تشکیل خواهند داد.

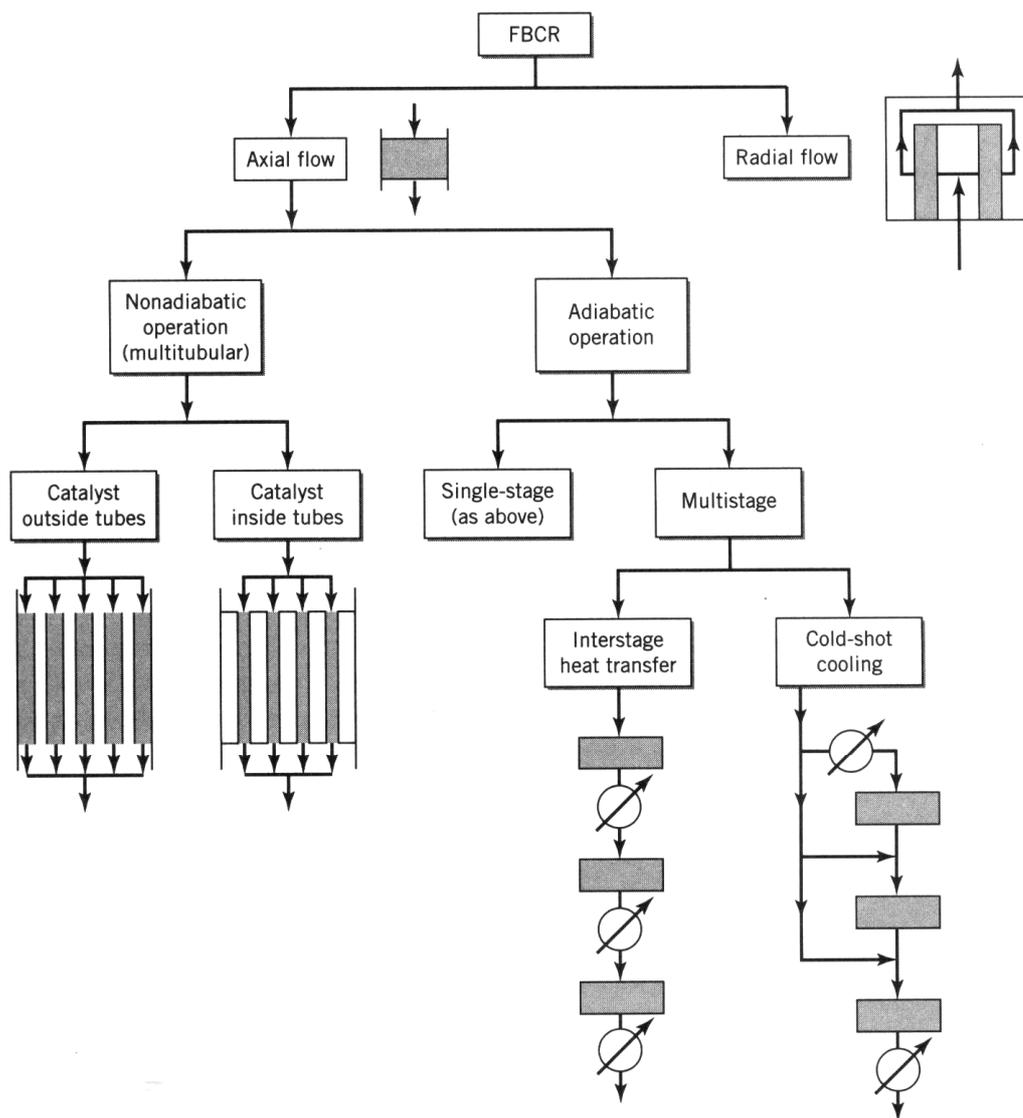
۵-۱-۱- انواع راکتورهای بستر ثابت از نظر نوع جریان و عملیات

در شکل ۱، انواع راکتورهای بستر ثابت ملاحظه می‌گردد. به طور سنتی، جریان در اکثر راکتورها به صورت محوری است. ولی در راکتورهای جدید به منظور کاهش افت فشار از جریانهای شعاعی هم استفاده می‌گردد. (به عنوان مثال در تولید مونومر استایرن). با توجه به اینکه راکتور مورد استفاده در فرآیند هیدرولیز متیل استات از نوع جریان محوری است، در این فصل فقط این نوع راکتور بررسی می‌شود.

از لحاظ عملیاتی، می‌توان راکتورها را به دو دسته آدیاباتیک و غیر آدیاباتیک تقسیم‌بندی کرد. همانگونه که در شکل مشخص است، در نوع آدیاباتیک، باید راکتور را به چند بخش تقسیم کرده و با قرار دادن مبدل‌های حرارتی در بین مراحل و یا تقسیم خوراک به چند بخش و تزریق آنها به محصول خروجی از هر مرحله، کنترل دما را انجام داد. برای واکنشهای سریع با ΔH_{rxn} بالا، این روش مناسب‌تر است.

روشی که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفت، روش غیر آدیاباتیک است. در این روش راکتور مانند یک مبدل حرارتی پوسته و لوله‌ای عمل می‌کند و کاتالیست در داخل لوله یا پوسته ریخته شده و سیال گرم کننده یا سرد کننده راکتور از بخش دیگر مبدل عبور می‌کند. با توجه به اینکه واکنش هیدرولیز متیل استات از دسته واکنشهای کند می‌باشد و ΔH_{rxn} آن پایین است، می‌توان با این روش دما را در طول راکتور تقریباً ثابت نگه داشته و به هدف نهایی یعنی بالا بردن میزان تبدیل تعادلی و نگه داشتن سرعت واکنش در بالاترین حد ممکن رسید. علاوه بر دو مسأله ذکر شده، مسأله انتخاب اندازه راکتور از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

برای این کار باید پس از محاسبه مقدار کاتالیست مورد نیاز برای رسیدن واکنش به درصد تبدیل مورد نظر، طول و قطر مناسب رآکتور را محاسبه کرد. علاوه بر موازنه جرم و انرژی که می‌توان از آنها برای طراحی طول و قطر رآکتور استفاده کرد، باید بر هم کنش‌های بین سیال و کاتالیست هم در نظر گرفته شود. برای این منظور باید خصوصیات بستر شناخته شده باشند. دو خصوصیت بسیار مهم کاتالیست و بستر به قرار زیر هستند.



شکل ۱- انواع رآکتورهای پرشده بستر ثابت از نظر نوع عملیات [۱]

۲-۵- خصوصیات بستر کاتالیستی [۱]

۱- تخلخل کاتالیست (ε_p): عبارت است از نسبت حجم خالی داخل هر دانه کاتالیست^۳ به حجم کل دانه.

$$\varepsilon_p = \frac{v_V}{v_p} \quad (۱-۵)$$

که در رابطه ۴-۱، v_V حجم خالی داخل دانه و v_p حجم کل دانه است.

این پارامتر با روابط زیر به دانسیته ماده جامد سازنده کاتالیست (ρ_s) و دانسیته یک دانه کاتالیست (ρ_p) مربوط می شود.

$$\rho_p = \rho_s (1 - \varepsilon_p) \quad (۲-۵)$$

$$\rho_p = \frac{m_p}{v_p} \quad (۳-۵)$$

۲- تخلخل بستر (ε_b): عبارت است از نسبت حجم خالی بین ذرات در بستر به حجم کل بستر.

$$\varepsilon_b = \frac{V - \text{volume of particles}}{V} = \frac{V - V \frac{\rho_b}{\rho_p}}{V} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (۴-۵)$$

$$\rho_b = \frac{W}{V} = \frac{W}{\pi \frac{D^2}{4} L} \quad (۵-۵)$$

که در رابطه ۴-۵ و D و L به ترتیب قطر و طول راکتور می باشند. W جرم کاتالیست موجود در راکتور است.

رابطه زیر ارتباط بین دانسیته جامد سازنده، دانه و بستر کاتالیست را نشان می دهد.

$$\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon_b) = \rho_s (1 - \varepsilon_p)(1 - \varepsilon_b) \quad (۶-۵)$$

³ Intra-particle void volume

برای محاسبه افت فشار در بسترهای ثابت از رابطه معروف Ergun (1952) استفاده می‌شود [۱].

$$\frac{|\Delta P|}{L} = \frac{150\mu(1-\varepsilon_b)^2}{D_p^2\varepsilon_b^2}v_\infty + \frac{1.75\rho(1-\varepsilon_b)}{D_p\varepsilon_b^3}v_\infty^2 \quad (7-5)$$

ترم اول معادله بالا برای جریان آرام و ترم دوم برای جریان توربولنت است. در این رابطه μ نشان

دهنده گرانیوی سیال، D_p نشان دهنده قطر متوسط ذرات و L طول بستر می‌باشد.

همچنین از این رابطه برای پیدا کردن مقادیر تراوایی^۴ و ضریب اتلاف اینرسی^۵ به منظور مدل‌سازی

حرکت سیال در نرم‌افزار Fluent استفاده می‌گردد.

۵-۳- انواع مدل‌های ریاضی برای راکتورهای بستر ثابت

برای مدل‌سازی ریاضی یک راکتور بستر ثابت باید معادلات موازنه جرم و موازنه انرژی برای آن نوشته

شود. با حل این معادله می‌توان پروفایل غلظت و دما را در طول راکتور محاسبه نمود. همچنین می‌توان

تأثیر پارامترهای مختلف مثل غلظت خوراک ورودی و مقدار کاتالیست را بر پروفایل‌های غلظت و دما

مورد مطالعه قرار داد و مقدار بهینه را محاسبه کرد.

قبل از نوشتن مدل برای راکتور فرآیند هیدرولیز متیل استات، یک دسته‌بندی عمومی از معادلات مورد

استفاده در مدل‌سازی این نوع راکتورها ارائه می‌گردد.

در شکل ۲ تصویر کلی یک راکتور و المان مورد استفاده برای نوشتن موازنه جرم و انرژی مشاهده

می‌گردد. همچنین در شکل ۳ دیاگرام تقسیم‌بندی انواع مدل‌های ریاضی رسم شده است. همان‌گونه که در

شکل مشخص است این دیاگرام شامل سه مرحله تصمیم‌گیری در مورد انتخاب مدل می‌باشد.

مرحله ۱- مدل یک فازی (شبه همگن^۶) در برابر مدل دو فازی (غیرهمگن^۷)

⁴ Permeability

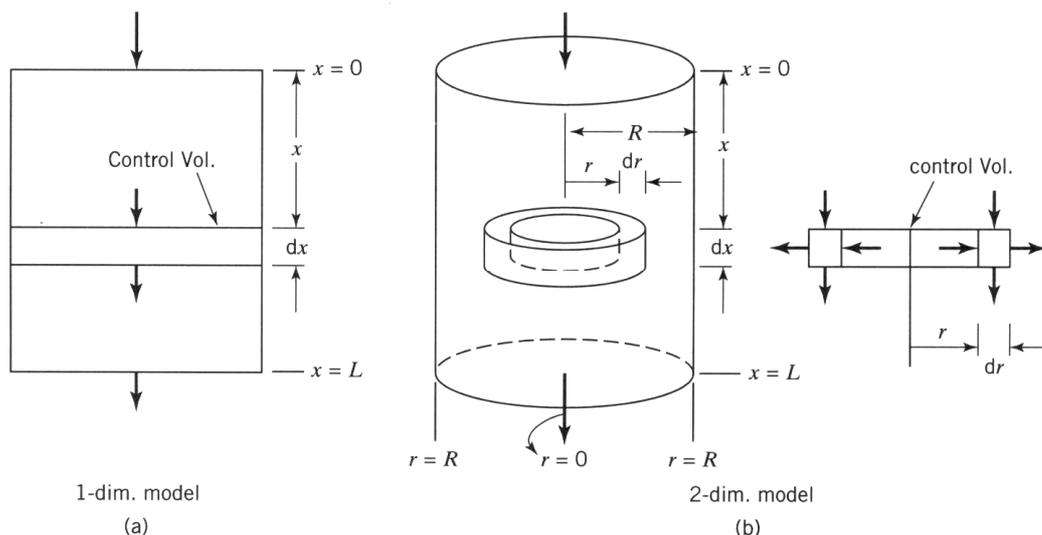
⁵ inertial loss coefficient

مرحله ۲- مدل یک بعدی در برابر مدل دو بعدی برای پروفایلهای غلظت و دما

مرحله ۳- مدل جریان پلاگ^۸ در برابر مدل جریان پلاگ پراکنده^۹

در مرحله ۳ می‌توان برای مدل کردن جریان محوری از دو مدل DPF یا TIS^{۱۰} استفاده کرد. در

مراحل ۱ و ۲ برای انتخاب مدل مناسب باید به نکات زیر توجه نمود.



شکل ۲- المان مورد استفاده برای نوشتن موازنه جرم و انرژی دو بعدی و سه بعدی [۱]

۱- در مدل یک فازی یا شبه همگن، از گردایانه‌های داخل ذرات کاتالیست صرف نظر می‌شود. بنابراین مقادیر غلظت و دما در داخل کاتالیست با همین مقادیر در توده سیال برابر است. به این مفهوم که سیستم دوفازی سیال و کاتالیست به عنوان یک فاز در نظر گرفته می‌شود.

در مدل دو فازی یا هتروژن، گرادیان دما و غلظت در داخل ذرات کاتالیست مد نظر قرار می‌گیرد. در این حالت غلظت و دما در داخل کاتالیست با توده سیال متفاوت است. تأثیر این گرادیان‌ها در پارامتری با نام فاکتور تأثیر ذرات^{۱۱}، η ، یا ضریب تأثیر کلی^{۱۲}، η_o ، منعکس می‌گردد. اگر راکتور تقریباً به صورت

⁶ Pseudo homogeneous

⁷ Heterogeneous

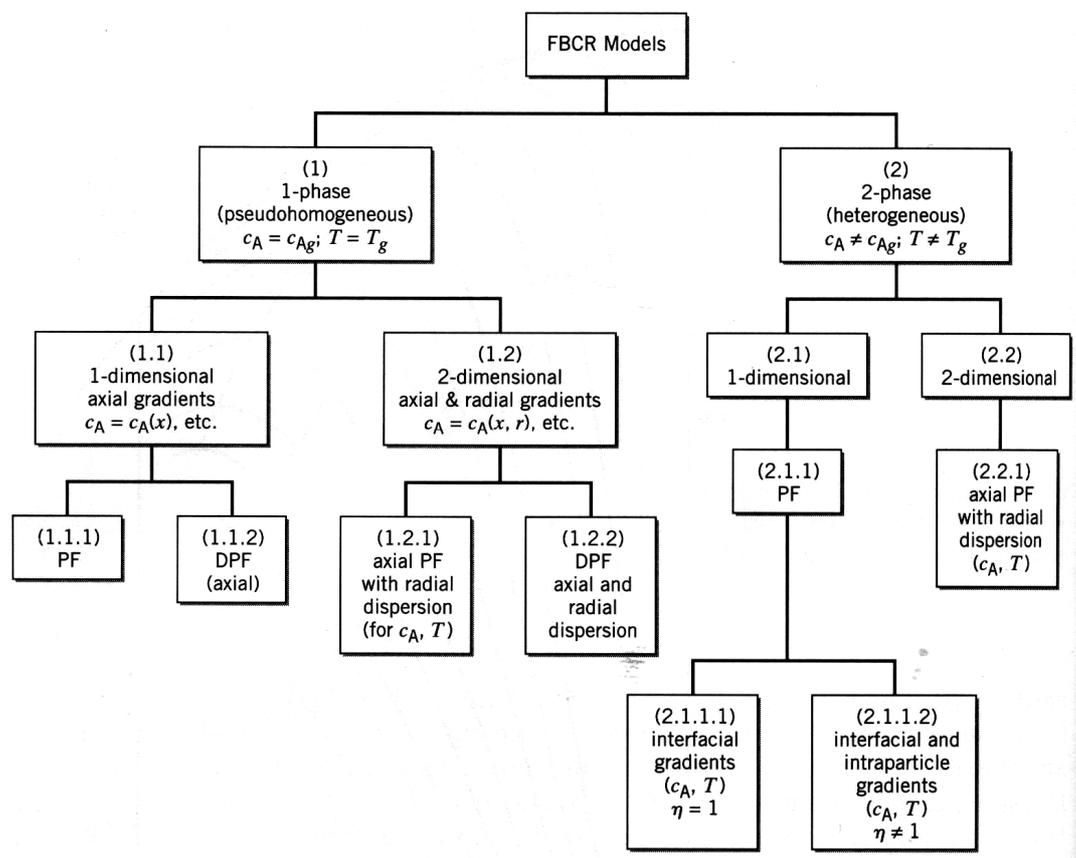
⁸ plug flow (PF)

⁹ Dispersed Plug Flow (DPF)

¹⁰ Tank in series

¹¹ Particle Effectiveness Factor (η)

هم‌دما عمل کند، یک مقدار ثابت η یا η_o برای بیان گرادیان دما و غلظت داخل کاتالیست کافی است، ولی اگر فرآیند هم‌دما نباشد، η یا η_o در طول راکتور تغییر می‌کنند. بنابراین لازم است که این پارامتر به طور صریح در مدل مورد نظر قرار گیرد. در بخش بعد این موضوع به تفصیل بررسی می‌شود.



شکل ۳- دیاگرام تقسیم‌بندی انواع مدل‌های ریاضی برای راکتورهای پرشده [۱]

۲- در مدل یک بعدی، گرادیان غلظت و دما فقط در جهت حرکت توده سیال بررسی می‌شوند. در حالی که در مدل دو بعدی، گرادیان‌ها در جهت محوری و شعاعی مورد بررسی قرار می‌گیرند. گرادیان‌های شعاعی چه برای غلظت و چه برای دما معمولاً در سیستم‌های به شدت گرمازا در نظر گرفته می‌شوند. در این شرایط دما در مرکز راکتور ($r=0$) به سرعت افزایش می‌یابد. این افزایش در حالتی که انتقال حرارت از دیواره وجود داشته باشد شدت بیشتری می‌گیرد. گرادیان غلظت نیز در اثر وجود پراکندگی^{۱۳}

¹² Overall Effectiveness Factor (η_o)

¹³ Dispersion

شعاعی ایجاد می‌گردد. در این حالت نیاز به توسعه یک مدل دو بعدی برای بررسی گرادیان‌ها وجود دارد. واکنش‌هایی با تأثیر حرارتی کم، خواه این تأثیر بر اثر کوچک بودن آنتالپی واکنش و یا در اثر غلظت کم واکنش‌دهنده‌ها ایجاد شده باشد، گرادیانهای شعاعی پراهمیتی ایجاد نمی‌کنند. در چنین سیستم‌هایی توسعه مدل یک بعدی به منظور شبیه‌سازی فرآیند کفایت می‌کند.

۵-۴- بررسی محدودیتهای انتقال جرم در داخل و بین ذرات کاتالیست

همان‌گونه که در بخش قبل ذکر شد، یک انتخاب مناسب از بین مدل‌های شبه همگن و هتروژن می‌تواند تأثیر بسیاری زیادی در نزدیکی جوابهای مدل ریاضی به سیستم واقعی داشته باشد. بنابراین در ادامه مسأله محدودیت‌های نفوذ در واکنش‌های کاتالیستی به تفصیل مورد بحث قرار می‌گیرد.

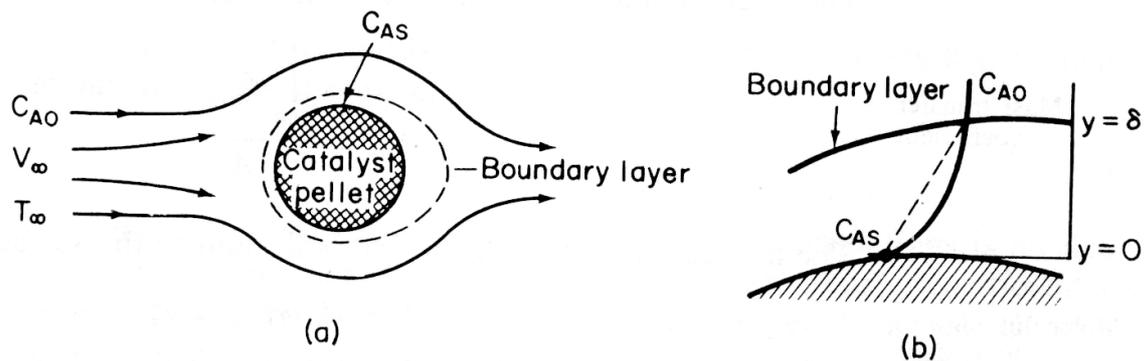
۵-۴-۱- بررسی نفوذ در واکنشهای کاتالیستی

در فصل چهارم با توجه به شرایط خاص راکتور ناپیوسته در تعیین سینتیک، از نفوذ در توده سیال و داخل کاتالیست و تأثیر آن بر سرعت واکنش صرف نظر شد. در این بخش تأثیر مقاومت‌های انتقال جرم بر سرعت واکنش بررسی می‌شود. به طور کلی در واکنشهای کاتالیستی هتروژن دو نوع مقاومت وجود دارد.

۱- مقاومت خارجی : که در برابر نفوذ واکنش‌دهنده‌ها از توده سیال به سطح کاتالیست وجود دارد.
۲- مقاومت داخلی : که در برابر نفوذ واکنش‌دهنده‌ها (یا محصولات) از سطح به داخل کاتالیست و برعکس ایجاد می‌شود. در این بخش ابتدا مقاومت خارجی و سپس مقاومت داخلی و پارامترهای تأثیر گذار بر روی آنها بررسی شده و سپس به محاسبه کمی آنها در سیستم هیدرولیز متیل استات پرداخته می‌شود.

۵-۴-۲- مقاومت خارجی در برابر انتقال جرم [۲]

برای بررسی این مسأله به حرکت سیال از روی یک کاتالیست پرداخته می‌شود.



شکل ۴- لایه مرزی انتقال جرم بر روی یک کاتالیست کروی

در شکل بالا δ فاصله‌ای از سطح کاتالیست است که در آن غلظت جزء نفوذکننده برابر با ۹۹٪ غلظت در توده سیال است. مقدار نفوذ جزء A از رابطه ۴-۸ به دست می‌آید:

$$W_{Ar}(P) = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_{A0} - C_{As}) \quad (۸-۵)$$

که در این رابطه $W_{Ar}(P)$ شار جرمی جزء A در نقطه P و $\tilde{\delta}$ اندازه لایه مرزی انتقال جرم در نقطه P از سطح کاتالیست می‌باشد. نسبت ضریب نفوذ به لایه مرزی را ضریب انتقال جرم می‌نامند.

$$\tilde{k}_c = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (۹-۵)$$

با توجه به اینکه روابط بالا به صورت موضعی و برای یک نقطه از سطح کاتالیست تعریف شدند می‌توان با انتگرال‌گیری از این روابط بر روی تمام سطح کاتالیست به رابطه زیر رسید.

$$W_{Ar} = k_c (C_{A0} - C_{As}) \quad (۱۰-۵)$$

$$k_c = \frac{\int_A \tilde{k}_c dA}{A} \quad (۱۱-۵)$$

W_{Ar} شار متوسط جرمی ورودی به سطح کاتالیست است. همین روابط را می‌توان برای انتقال حرارت نیز نوشت.

$$q_r = h(T_0 - T_s) \quad (۱۲-۵)$$

که در این رابطه h ضریب انتقال حرارت است.

ضرایب انتقال جرم و انتقال حرارت معمولاً به حسب سه گروه بدون بعد بیان می‌شوند.

$$Nu = f(Re, Pr) \quad \text{برای انتقال حرارت :}$$

$$Sh = g(Re, Sc) \quad \text{برای انتقال جرم :}$$

تعریف این گروه‌های بدون بعد در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

جدول ۱- تعریف گروه‌های بدون بعد انتقال جرم و حرارت

Nu	$\frac{h.d_p}{k_t}$	$d_p = \text{Particle diameter (m)}$
		$k_t = \text{Thermal conductivity}$
Re	$\frac{\rho.U.d_p}{\mu}$	$U = \text{Free-Stream Velocity}$
		$\rho = \text{Fluid density}$
		$\mu = \text{Fluid viscosity}$
Pr	$\frac{\mu.C_p}{k_t} = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\rho.C_p}{k_t} \right) = \frac{\nu}{\alpha_t}$	$\nu = \text{Kinematic viscosity}$
		$\alpha_t = \text{Thermal diffusivity}$
Sh	$\frac{k_c.d_p}{D_{AB}}$	
Sc	$\frac{\nu}{D_{AB}}$	

۵-۵- محدودیت انتقال جرم خارجی در راکتورهای پر شده

تعدادی از واکنش‌های صنعتی دارای محدودیت انتقال جرم هستند. در این گونه سیستم‌ها واکنش شیمیایی در سطح کاتالیست آنقدر سریع انجام می‌شود که انتقال واکنش‌دهنده‌ها از توده سیال به سطح کاتالیست سرعت کلی واکنش را محدود می‌کند. پاسخ این گونه سیستم‌ها به تغییرات دبی عبوری از ستون و تغییرات دما بسیار متفاوت از سیستم‌های بدون محدودیت انتقال جرم است. راه‌های مختلفی برای بررسی این محدودیت در راکتورهای پر شده پیشنهاد شده است که در اینجا برای بررسی سیستم

هیدرولیز متیل استات از نظر محدودیت انتقال جرم خارجی از شرط معروف Mear استفاده گردیده است.

۵-۵-۱- شرط Mear برای محدودیت نفوذ خارجی [۳]

Mear برای بیان محدودیت نفوذ جرم و انرژی در خارج از سطح کاتالیست، دو شرط زیر را ارائه کرد. در هر دو این شروط نیاز به اندازه‌گیری سرعت واکنش در شرایط کاری راکتور وجود دارد. برای بررسی محدودیت نفوذ از توده سیال به سطح کاتالیست، شرط ارائه شده به صورت زیر است.

$$\frac{-r'_A \cdot \rho_b \cdot R \cdot n}{k_c \cdot C_A} < 0.15 \quad (13-5)$$

در صورت برقراری این شرط، نفوذ محدود کننده سرعت واکنش نیست.

پارامترهای این رابطه در زیر تعریف شده‌اند.

n = درجه واکنش

R = شعاع متوسط دانه‌های کاتالیست m

ρ_b = چگالی توده سیال kg/m^3

C_A = غلظت در توده سیال $kmol/m^3$

k_c = ضریب انتقال جرم $\frac{m}{s}$

$-r'_A$ = سرعت اندازه‌گیری شده واکنش $\frac{kmol}{kg \text{ catalyst} \cdot s}$

در صورت برقراری شرط ۴-۱۳، هیچ گونه گرادیان غلظت بین توده سیال و سطح کاتالیست ایجاد

نمی‌شود. همچنین Mear پیشنهاد کرد که در صورت برقراری شرط زیر، گرادیان دما بین توده سیال و

سطح کاتالیست وجود نخواهد داشت و دما در تمامی توده سیال کاملاً یکسان است.

$$\frac{-\Delta H_{rxn} (-r'_A) \rho_b \cdot R \cdot E}{h \cdot T^2 \cdot R_g} < 0.15 \quad (14-5)$$

که در این رابطه پارامترها به قرار زیر هستند.

$$h = \text{ضریب انتقال حرارت} \frac{kJ}{m^2 \cdot s \cdot K}$$

$$R_g = \text{ثابت گازها} \frac{kJ}{mol \cdot K}$$

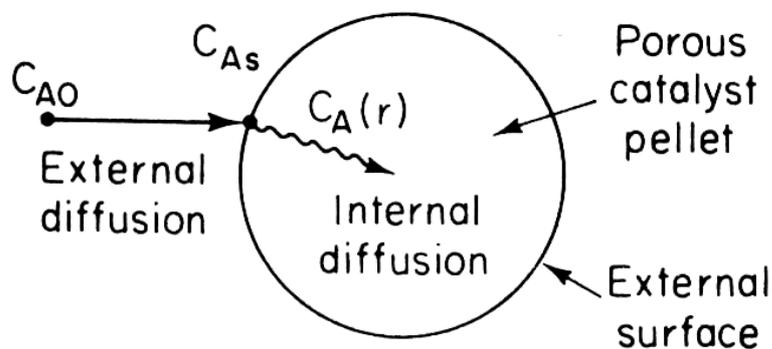
$$\Delta H_R = \text{گرمای واکنش} \frac{kJ}{mol}$$

$$E = \text{انرژی فعال‌سازی} \frac{kJ}{kmol}$$

۵-۶- مقاومت داخلی در برابر نفوذ [۲]

به طور معمول تمامی نقاط داخل کاتالیست برای مواد اولیه در دسترس نیستند، به این معنی که غلظت مواد اولیه در سطح کاتالیست معمولاً بیشتر از غلظت این مواد در داخل کاتالیست است.

در واکنش‌های هتروژن، توالی فرآیندهای انتقال به این صورت است که ابتدا انتقال جرم از توده سیال به سطح خارجی کاتالیست صورت می‌گیرد. سپس واکنش‌دهنده‌ها از سطح خارجی کاتالیست به درون خلل و فرج آن نفوذ می‌کنند و در نهایت واکنش در سطح خارجی خلل و فرج کاتالیست انجام می‌شود. نمایی از این فرآیندها در شکل ۵ مشاهده می‌گردد.



شکل ۵- نمایی از توالی پدیده‌های انتقال برای یک واکنش کاتالیستی

برای بررسی مسأله نفوذ درون کاتالیست جامد متخلخل لازم است که برخی مفاهیم معرفی شوند.

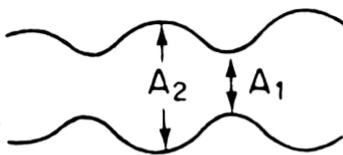
۱- ضریب نفوذ مؤثر^{۱۴}

حفره‌های موجود در کاتالیست، مستقیم و استوانه‌ای شکل نیستند. بلکه دارای پیچ و خم‌های زیاد بوده و سطح مقطع آنها نیز تغییر می‌کند. یعنی در دو سطح مختلف از یک دانه کروی کاتالیست ($r=R_1$ و $r=R_2$) فضای خالی برای انتقال جرم متفاوت است. به علت پیچیدگی ساختار این حفره‌های نمی‌توان انتقال جرم را در تک تک آنها بررسی کرد. برای بیان انتقال جرم در یک کاتالیست متخلخل کروی شکل، میزان شار عبوری بر واحد سطح در جهت شعاع نشان داده می‌شود که این واحد سطح هم شامل فضای خالی و هم فضای جامد کاتالیست است. (به عبارت دیگر سطحی به اندازه $4\pi r^2$). همچنین غلظت به صورت تابعی از شعاع کاتالیست فرض می‌شود. برای بیان این شار انتقال جرم پارامتری با نام ضریب نفوذ مؤثر (D_e) تعریف می‌شود. D_e برای بیان سه مسأله زیر در داخل کاتالیست تعریف شده است:

- تمام سطح عمود بر جهت انتقال جرم به مولکول‌ها اجازه نفوذ نمی‌دهند. (تمام سطح خالی نیست).

- مسیرهای انتقال جرم پر پیچ و خم هستند.

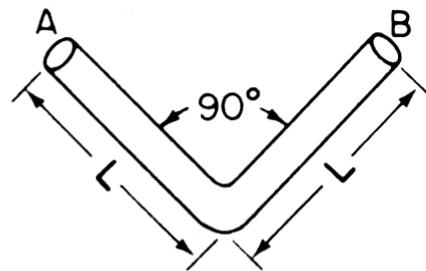
- سطح حفره‌ها در جهت طول آن‌ها متغیر است.



$$\beta = \frac{\text{area} \cdot A_2}{\text{area} \cdot A_1}$$

$$\sigma = f(\beta)$$

(a)



(b)

شکل ۶- نمایی ساده از پارامترهای تعیین کننده ساختار فیزیکی کاتالیست متخلخل [۲]

¹⁴ Effective diffusivity

رابطه D_e با مشخصه‌های ساختاری کاتالیست به صورت زیر است:

$$D_e = \frac{D_A \varepsilon_p \sigma}{\tilde{\tau}} \quad (15-5)$$

که پارامترهای استفاده شده در این رابطه به صورت زیر هستند.

$$\tilde{\tau} = \text{tortuosity} = \frac{\text{actual distance a molecule travels between two points}}{\text{shortest distance between those two points}} \quad (16-5)$$

$$\varepsilon_p = \text{Pellet Porosity} = \frac{\text{volume of void space}}{\text{total volume (voids and solid)}} \quad (17-5)$$

$$\sigma = f(\beta) \text{ و } \beta = \frac{A_2}{A_1} \quad (18-5)$$

σ یا فاکتور انقباض^{۱۵} به منظور در نظر گرفتن تغییرات سطح مقطع در طول یک حفره ارائه شده است و

تابعی از نسبت بزرگترین به کوچکترین سطح مقطع در طول یک حفره است. در حالتی که $A_1 = A_2$

$\sigma = 1$ بوده و در حالتی که $\beta = 10$ باشد، $\sigma = 0.5$ است. مقادیر معمول برای این پارامترها به قرار زیر

هستند:

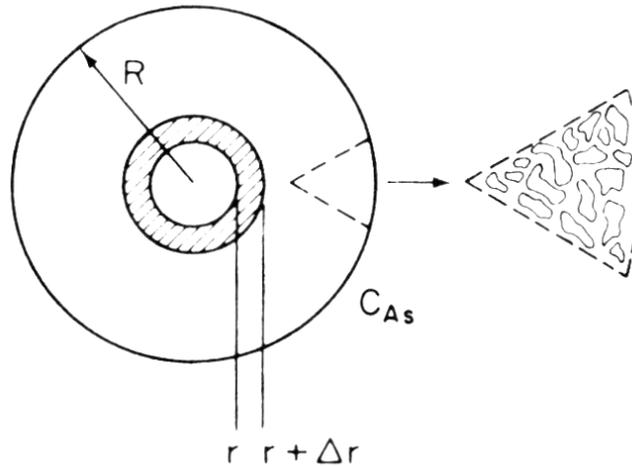
$$\varepsilon_p = 0.4 \quad \tilde{\tau} = 3.0 \quad \sigma = 0.8$$

۵-۶-۱- معادله دیفرانسیل بیان کننده واکنش و نفوذ

با نوشتن موازنه جرم برای یک کاتالیست کروی که در شکل ۷ مشخص است، معادله ۴-۱۹ به دست

می‌آید:

¹⁵ Constriction



شکل ۷- موازنه جرم حول یک کاتالیست کروی

$$\frac{d(W_{Ar}r^2)}{dr} - r_A^n A_i r^2 = 0 \quad (19-5)$$

$$A_i = \frac{\text{internal surface area}}{\text{unit volume of pellet}} \quad (20-5)$$

$$r_A^n = \frac{\text{rate of reaction}}{\text{unit surface area}} \quad (21-5)$$

$$S_a = \frac{A_i}{\rho_p} = \frac{\text{internal surface area}}{\text{unit mass}} \quad (22-5)$$

$$W_{Ar} = -C_e D_e \frac{dy_A}{dr} = -D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (23-5)$$

که در رابطه ۴-۲۳، C_A تعداد مول جزء A در واحد حجم خالی است.

با جایگزینی روابط بالا در موازنه جرم:

$$\frac{d\left[-D_e \frac{dC_A}{dr} r^2\right]}{dr} - r^2 A_i r_A^n = 0 \quad (24-5)$$

$$-r_A' = \frac{\text{reaction rate}}{\text{unit mass}} = -r_A^n S_a \quad (25-5)$$

در نهایت:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{\rho_p}{D_e} r'_A = 0 \quad (26-5)$$

شرایط مرزی این معادله به صورت زیر است:

$$C_A \text{ is finite at } r = 0 \quad (27-5)$$

$$C_A = C_{As} \text{ at } r = R \quad (28-5)$$

با تغییر متغیرهایی به صورت زیر می توان معادله ۴-۲۶ را بدون بعد کرد.

$$\varphi = \frac{C_A}{C_{As}} \quad (29-5)$$

$$\lambda = \frac{r}{R} \quad (30-5)$$

پس از انجام عملیات جبری معادله نهایی به صورت زیر در می آید.

$$\frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\varphi}{d\lambda} - \frac{R^2 \rho_p r'_A}{D_e C_{As}} = 0 \quad (31-5)$$

در صورتی که سرعت واکنش با رابطه زیر نشان داده شود، در نهایت رابطه ۴-۳۳ به دست می آید.

$$r'_A = k_n C_A^n \quad (32-5)$$

$$\frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\varphi}{d\lambda} - \Phi_n^2 \varphi^n = 0 \quad (33-5)$$

$$\Phi_n^2 = \frac{k_n R^2 S_a \rho_p C_{As}^n}{D_e C_{As}} \quad (34-5)$$

که Φ_n مدول تیل^{۱۶} نامیده می شود. این پارامتر نشان دهنده نسبت سرعت واکنش در سطح کاتالیست به سرعت نفوذ A در داخل کاتالیست است. به عبارتی در صورت بزرگ بودن مقدار عددی مدول تیل، نفوذ محدود کننده سرعت واکنش است. ولی در صورتی که Φ_n کوچک باشد، واکنش سطحی محدود

¹⁶ Thiele module

کننده سرعت است. پارامتر دیگری که برای بیان محدودیت نفوذ بیان می‌شود، ضریب تأثیر داخلی یا η می‌باشد که به صورت زیر تعریف می‌گردد و تابعی از Φ_n است:

$$\eta = \frac{\text{actual overall rate of reaction}}{\text{rate of reaction that would result if entire interior surface were exposed to the external pellet surface conditions } (C_{As}, T_s)} \quad (35-5)$$

صورت این کسر نشان‌دهنده سرعت واکنش اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه می‌باشد و مخرج آن نشان‌دهنده سرعت ذاتی واکنش است، در صورتی که تمامی سطح فعال کاتالیست در مجاورت واکنش‌دهنده با غلظت C_{As} قرار گیرد. هر چه که η به ۱ نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده این است که نفوذ، سرعت کلی واکنش را محدود نمی‌کند.

۵-۶-۲- محدودیت Weisz-Prater برای نفوذ داخلی [۲]

شرط Weisz-Prater از مقدار اندازه‌گیری شده سرعت واکنش در شرایط عملی فرآیند برای بررسی محدودیت نفوذ استفاده می‌کند. پارامتر Weisz-Prater یا C_{WP} به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$C_{WP} = \eta \cdot \Phi_1^2 = \frac{\text{observed (actual) reaction rate}}{\text{reaction rate evaluated at } C_{As}} \times \frac{\text{reaction rate evaluated at } C_{As}}{\text{A diffusion rate}} \quad (36-5)$$

$$= \frac{\text{actual reaction rate}}{\text{A diffusion rate}}$$

با جایگزینی مقادیر زیر می‌توان C_{WP} را محاسبه کرد.

$$\eta = \frac{-r'_A(\text{Observed})}{-r'_{As}} \quad (37-5)$$

$$\Phi_1^2 = \frac{-r''_{As} S_a \rho_p R^2}{D_e C_{As}} = \frac{-r'_{As} \rho_p R^2}{D_e C_{As}} \quad (38-5)$$

$$C_{WP} = \frac{-r'_A(\text{Observed})}{-r'_{As}} \left(\frac{-r'_{As} \rho_p R^2}{D_e C_{As}} \right)$$

$$C_{WP} = \frac{-r'_A(\text{Observed}) \rho_p R^2}{D_e C_{As}} \quad (39-5)$$

تمامی ترمها در رابطه ۴-۳۹ شناخته شده یا قابل اندازه‌گیری هستند.

اگر شرط $C_{wp} \ll I$ برقرار باشد هیچ گونه محدودیت نفوذ داخلی و گرادیان غلظت در داخل کاتالیست وجود ندارد.

ولی اگر $C_{wp} \gg I$ ، نفوذ داخلی به شدت باعث محدودیت سرعت واکنش می‌شود.

۷-۵- جزئیات محاسبه شرایط Weisz-Prater و Mear

همان‌طور که قبلاً ذکر شد، شرط Mear برای بررسی محدودیت نفوذ در لایه خارجی مایع در سطح کاتالیست به صورت زیر است.

$$\frac{-r'_A \cdot \rho_b \cdot R \cdot n}{k_c \cdot C_A} < 0.15$$

$-r'_A \cdot \rho_b$ سرعت اندازه‌گیری شده واکنش است و بر واحد حجم بستر پرشده محاسبه می‌گردد. بنابراین باید سرعت به دست آمده از رابطه ۴-۱۴ را که بر واحد جرم کاتالیست بیان می‌شود در ρ_b که دانسیته توده کاتالیست می‌باشد ضرب کرد.

k_c یا ضریب انتقال جرم را می‌توان از رابطه Dwidevi-Upadhyay محاسبه نمود که برای مایعات در

بسترهای پرشده و شرایط $Re > 0.01$ معتبر می‌باشد [۴].

$$\varepsilon_b J_D = \frac{\varepsilon_b Sh}{Sc^{\frac{1}{3}} Re} = \frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.386}} \quad (40-5)$$

که در رابطه بالا

$$Re = \frac{U \cdot \rho_{water} \cdot d_p}{\mu_{water}} \quad (41-5)$$

U = سرعت ظاهری

d_p = قطر متوسط ذرات کاتالیست

μ = گرانیوی سیال

ε_b = کسر حجم خالی توده کاتالیست

مقدار D_{AB} را می‌توان از رابطه Wilke-Chang محاسبه نمود [۲].

$$D_{AB} = \frac{(117.3 \times 10^{-18})(\phi \cdot M_B)^{0.5} T \left[\frac{m^2}{s} \right]}{\mu \cdot \nu_A^{0.6}} \quad (42-5)$$

در شرط Weisz-Prater تنها پارامتر پیچیده D_e است که از رابطه ۴۳-۵ محاسبه می‌شود.

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_{AB} \quad (43-5)$$

مقادیر نهایی محاسبه شده برای این محدودیت‌ها در شرایط عملیاتی آزمایشات بخش ۵-۹ به قرار زیر است.

$$\text{پارامتر شرط Mear} = 3/8 \times 10^{-3}$$

$$\text{پارامتر شرط Weisz-Prater} = 4/5 \times 10^{-5}$$

بنابر این هیچگونه مقاومت انتقال جرمی محدود کننده سرعت واکنش نیست.

۵-۸- مدل پراکندگی محوری

در این مدل تک پارامتری که برای سیستم‌های غیر ایده‌آل استفاده می‌شود، انحراف رفتار واقعی راکتور از مدل ایده‌آل پلاگ در قالب پارامتر پراکندگی محوری نشان داده می‌شود. برای سیستم مورد بحث در این پروژه می‌توان معادلات را به صورت زیر نوشت.

$$\text{انباشتگی} = \text{مصرف} - \text{خروجی} - \text{ورودی} \quad (44-5)$$

$$uAC_i|_x - uAC_i|_{x+\Delta x} + \varepsilon_b \left(-D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_x - \varepsilon_b \left(-D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} \quad (45-5)$$

$$-r_i A \Delta x \rho_b = \varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

که در رابطه بالا:

C_i : غلظت در توده سیال

q_i : غلظت در داخل کاتالیست

r_i : سرعت مصرف جزء 1 بر مبنای واحد جرم کاتالیست

ρ_b : دانسیته توده کاتالیست

D_i : ضریب پراکندگی محوری

ε_b : کسر فضای خالی راکتور

u : سرعت ظاهری سیال

A : سطح مقطع راکتور

با ساده کردن رابطه ۴۵-۵ در نهایت معادله زیر به دست می آید.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_i}{\partial x} + r_i \rho_b \frac{1}{\varepsilon_b} - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0 \quad (46-5)$$

در صورتی که ترم آخر رابطه بالا حذف شود، به مدل پلاگ تبدیل می گردد.

شرایط مرزی این معادله از نوع شرایط Danckwerts می باشد [۱]. شرط مرزی و شرط اولیه برای یک

ورودی ضربه ای - که در بخش بعد تشریح می گردد - به صورت زیر است.

$$C_i = C_i^0 \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (47-5)$$

$$C_i = C_{fi} \quad \text{at} \quad 0 < t < t_p, x = 0 \quad (48-5)$$

$$\begin{cases} uC_i - D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = uC_i^0 & \text{at } t > t_p, x = 0 \\ \left[\frac{\partial C_i}{\partial t} \right] = 0 & \text{at } x = L \end{cases} \quad (49-5)$$

که در روابط بالا L نشان دهنده طول راکتور و $C_{f,i}$ نشان دهنده غلظت جزء i در خوراک ضربه‌ای ورودی می‌باشد.

با توجه به اینکه پارامتر پراکندگی محوری در رابطه ۵-۴۶ مجهول است، باید با انجام آزمایشات مناسب، مقادیر این پارامتر را پیدا کرد. آزمایشات انجام شده در این پروژه از نوع ورودی ضربه‌ای واکنشی بودند که در بخش بعدی مراحل انجام آن ذکر می‌گردد.

۵-۹- آزمایشات ورودی ضربه‌ای واکنشی^{۱۷}

برای این آزمایشات از راکتور با مشخصات ذکر شده در فصل ۲ استفاده گردید. در این آزمایشات، ابتدا راکتور با جریان آب به میزان ۶ mL/min به مدت ۳۰ min شسته شده و سپس با قطع جریان آب، متیل استات به مدت ۵ min و با دبی ۳ mL/min به سیستم وارد می‌گردید. در انتها، جریان ورودی متیل استات قطع شده و آب به عنوان فاز شوینده^{۱۸} با دبی ۳ mL/min به سیستم وارد می‌شد. آزمایش در مدت زمان ۱/۵ ساعت انجام گرفته و در بازه‌های ۲ دقیقه‌ای خروجی راکتور در ظروف نمونه‌گیری به حجم ۳ CC جمع‌آوری می‌گردید.

دمای راکتور توسط جریان آب گرم در جدار خارجی آن در دمای ۵۵ °C ثابت نگه داشته می‌شد. ترکیب نمونه‌های جمع‌آوری شده با آنالیز GC مشخص می‌گردید که مشخصات GC مورد استفاده در فصل ۴ ذکر گردید. نتایج حاصل از این آزمایشات در جدول ۲ ارائه شده است.

¹⁷ Reactive pulse-input experiments

¹⁸ Career phase

۵-۱۰- بهینه سازی پارامتر ضریب پراکندگی محوری

برای فیت کردن معادله ۵-۴۶ به داده های جدول ۲، ابتدا باید معادله دیفرانسیل پاره ای مربوطه با یک مقدار اولیه D_i حل شود. سپس مقدار انحراف نسبی جواب های بدست آمده از حل معادله با داده های آزمایشگاهی محاسبه شده و با استفاده از آن پارامتر D_i تصحیح گردد تا کمترین خطای ممکنه حاصل شود.

برای حل معادله دیفرانسیل پاره ای از روش خطوط استفاده گردید. [۵] در این روش معادله دیفرانسیل پاره ای با استفاده از روش تفاضل محدود در بعد مکانی، به یک دستگاه معادله دیفرانسیل معمولی تبدیل می گردد. با توجه به اینکه روش های بسیار زیادی برای حل دستگاه معادله دیفرانسیل معمولی وجود دارد می توان به راحتی دستگاه حاصله را حل کرد. ولی باید به این نکته توجه کرد که حل دستگاه باید در زمان بسیار کمی انجام گیرد، چون برای بهینه کردن مقدار D_i در یک الگوریتم معمولی بهینه سازی، حل این دستگاه به منظور محاسبه انحراف نسبی از داده های آزمایشگاهی بیش از صد بار انجام شود و در صورت استفاده از یک روش زمان بر در حل دستگاه، ممکن است حل این مسأله بهینه سازی بیش از یک روز طول بکشد!

به عنوان مثال، حل این دستگاه با روش رانگ-کوتای انطباقی^{۱۹} به سه ساعت زمان نیاز دارد. در صورتی که می توان با استفاده از روش گیر^{۲۰} که برای حل معادلات **Stiff** استفاده می گردد، این دستگاه را در زمانی کمتر از ۵ دقیقه حل کرد.

الگوریتم مورد استفاده در بهینه سازی پارامتر D_i ، لونبرگ-مارکوا^{۲۱} می باشد [۶] که در حل مسائل بهینه سازی از این دست که تابع هدف پیچیده ای دارند و زمان زیادی برای حل آنها لازم است بسیار مناسب است. این الگوریتم نسبت به الگوریتم های مشابه کمترین تعداد فراخوانی تابع را دارد.

¹⁹ adaptive Runge Kutta

²⁰ Gear's method

جدول ۲- نتایج حاصل از آزمایش ورودی ضربه‌ای

No.	Time (min)	Mass Fraction			
		MA	MeOH	Water	AA
1	30	0	0	99.69	0
2	35	0	0	99.727	0.177
3	38	0	0	99.663	0.211
4	39	0	0	99.772	0.227
5	40	0.0366	0.0101	99.58	0.376
6	41	0.0991	0.0373	99.165	0.6978
7	42	0.6784	0.1923	93.809	5.321
8	43	0.9375	0.3059	92.553	6.197
9	44	2.8396	1.4628	85.773	9.925
11	46	4.7433	3.4305	77.3528	14.4734
12	47	4.7601	3.723	77.276	14.2398
13	48	4.9587	4.0612	76.8059	14.1739
14	49	4.9076	4.3362	77.0767	13.6794
15	50	4.9271	4.9022	76.7609	13.4098
16	51	4.9554	5.1787	77.144	12.7219
17	52	4.6897	5.1962	77.8847	12.2294
18	53	4.4852	5.3539	78.4582	11.7027
19	54	4.3314	5.4221	78.7588	11.4876
20	55	4.2639	5.8028	79.0447	10.8886
21	56	3.7996	5.6327	80.7043	9.8634
22	57	3.3266	5.3787	80.982	9.5937
23	58	2.9604	5.3455	82.8467	8.8474
25	60	2.603	5.253	84.711	7.432
27	62	2.385	4.9704	86.445	6.1988
28	63	2.0178	4.8772	86.644	5.516
29	64	1.719	4.1608	89.3736	4.746
30	65	1.616	4.078	89.7382	4.5669
31	66	1.612	3.882	90.3737	4.1317
32	68	1.1855	3.3655	91.7358	3.7131
33	70	1.0923	2.938	92.9351	3.034
34	75	0.549	1.698	96.0962	1.6556
35	80	0.2858	0.9047	97.9461	0.8633
36	90	0	0.2647	99.4348	0.3003

جدول ۳- مقادیر ثوابت جذب K_i برای رابطه ۵-۵

i	Methyl acetate	Water	Acetic Acid	Methanol
K_i	1.816	1.218	1.129	1.735

²¹ Lovenberg-Marquard

برای استفاده از روش خطوط در حل معادله ۵-۴۶، ابتدا باید q_i به صورت تابعی صریح از C_i بیان شود. با توجه به اینکه رابطه تعادلی به دست آمده در فصل چهارم، q_i را به صورت ضمنی به C_i مربوط می‌کند، تابع زیر برای بیان تعادل بین کاتالیست پلیمری و توده سیال تعریف می‌شود.

$$q_i = \frac{K_i C_i}{1 + \sum_j K_j a_j} \quad (50-5)$$

ثابت K_i با استفاده از داده‌های تعادلی و روش‌های ذکر شده در فصل ۴ محاسبه می‌گردند. مقادیر به دست آمده برای این پارامتر در جدول ۳ مشاهده می‌گردد.

با قرار دادن رابطه ۵-۵۰ در معادله ۵-۴۶ و با فرض اینکه $1 + \sum_j K_j a_j$ مستقل از C_i است، رابطه ۵-۵۱ به دست می‌آید.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{K_i}{1 + \sum_j K_j a_j} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_i}{\partial x} + r_i \cdot \rho_b \frac{1}{\varepsilon_b} - D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (51-5)$$

این رابطه با اعمال روش تفاضل محدود در جهت x به یک دستگاه معادله دیفرانسیل معمولی تبدیل می‌گردد. بهتر است که تعداد تقسیم بندی روش تفاضل محدود برابر با ۱۰۰ انتخاب شود تا تناسب خوبی بین سرعت و دقت حل معادلات به دست آید.

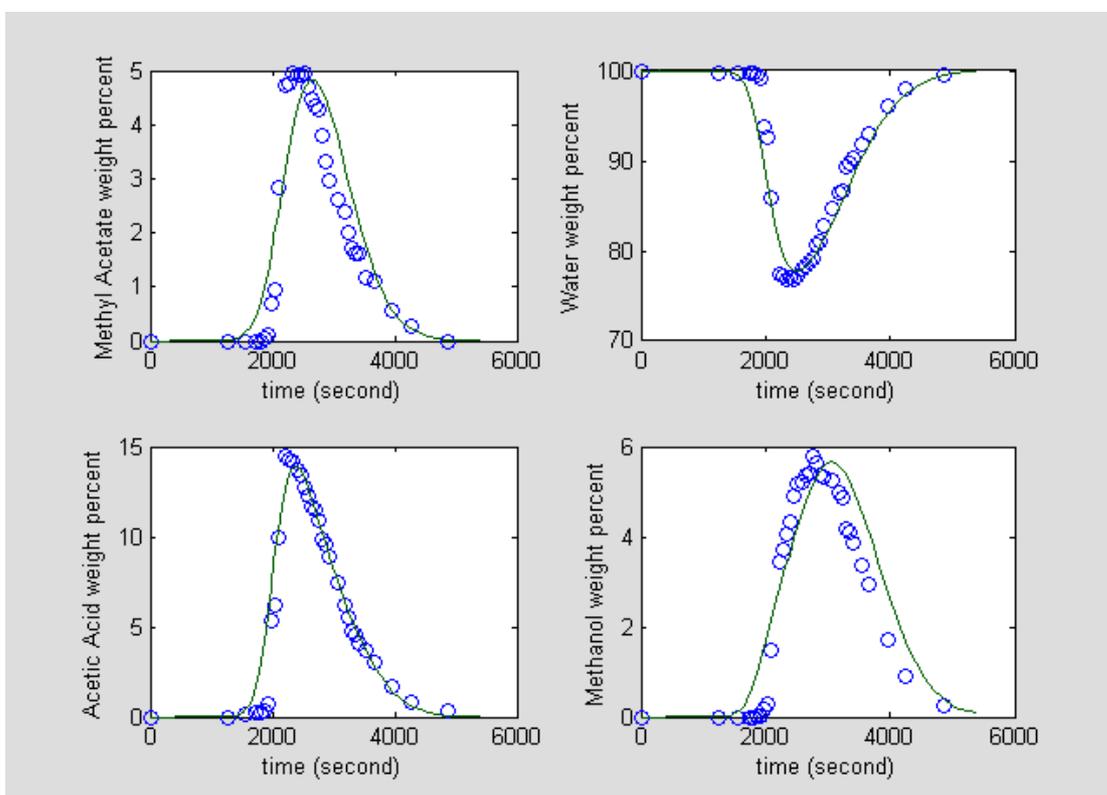
برای حل دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی از روش گیر^{۲۲} استفاده گردید. تمامی برنامه‌های کامپیوتری مورد نیاز برای حل معادلات و بهینه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار Matlab نوشته شد. نتایج حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای پراکندگی محوری در جدول ۴ گزارش شده است. همچنین مقایسه بین نتایج حاصل از مدل پراکندگی محوری و مدل پلاگ با داده‌های تجربی در نمودارهای ۸ و ۹ مشاهده می‌گردد.

²² Gear's method

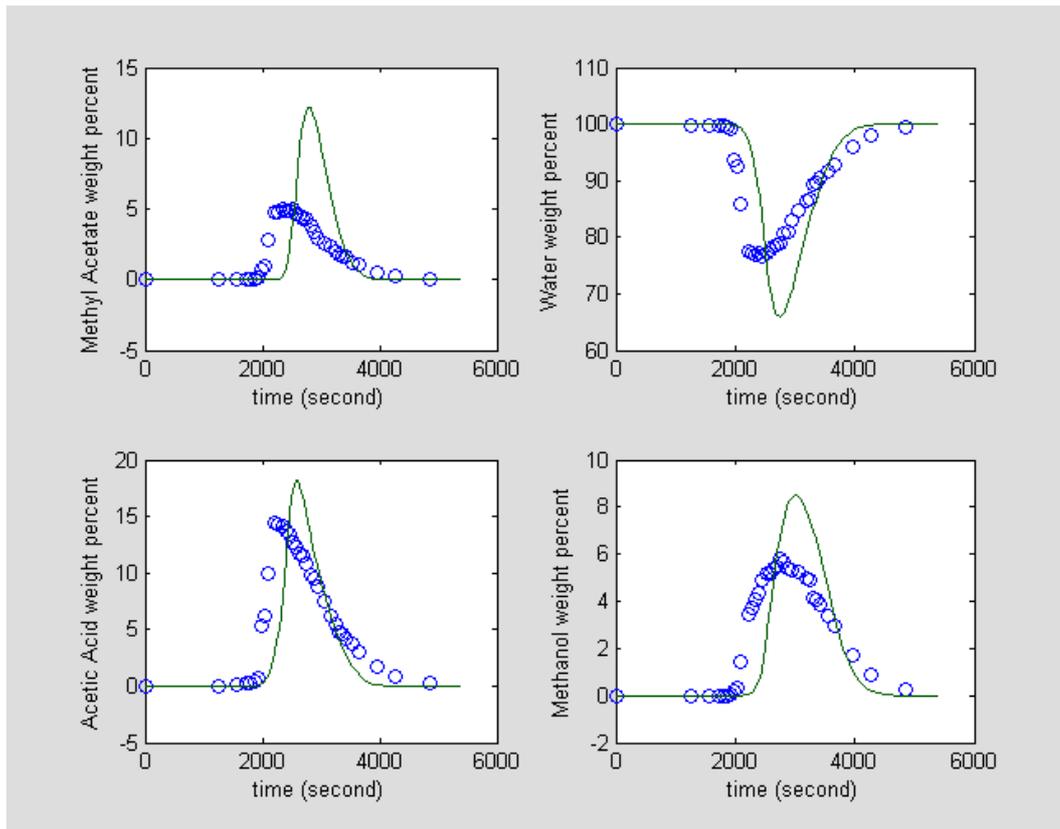
همانگونه که از نمودارها مشخص است، مدل پراکندگی محوری پیش‌بینی بسیار مناسبی از روند تغییرات غلظت اجزا خروجی از راکتور در زمان‌های مختلف دارد. در صورتی که مدل پلاگ اصلاً برای این سیستم مناسب نیست و نمی‌تواند پیش‌بینی مناسبی از رفتار دینامیکی این سیستم داشته باشد.

جدول ۴- مقادیر محاسبه شده برای ضریب پراکندگی محوری

Component	Methyl acetate	Water	Acetic Acid	Methanol
$D_i \left(\frac{cm^2}{s} \right)$	0.0311	0.0469	0.00030	0.0071



شکل ۸- مقایسه نتایج حاصل از مدل پراکندگی محوری با داده‌های آزمایشگاهی



شکل ۹- مقایسه نتایج مدل پلاگ با داده‌های آزمایشگاهی

مراجع

- [1] Missen, R. W., Mims, C. A., Saville, B. A., "Introduction to chemical reaction engineering and kinetics", John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [2] Fogler, H. S., "Elements of chemical reaction engineering", Prentice-Hall, 2nd Edition, 1992.
- [3] Mears, D. E., "Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 10, 4, 1971.
- [4] Dwidevi, P. N., and Upadhyay, S. N., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 16, 157, 1977.
- [5] Schiesser, W. E., "The numerical method of lines", Academic Press, New York, 1991.
- [6] "MATLAB 6.5 Help", MathWorks, Inc., 2004.

فصل ششم

شبیه‌سازی فرایند با نرم‌افزارهای شبیه‌سازی تجاری

شبیه‌سازی فرایند با نرم‌افزارهای شبیه‌ساز تجاری^۱

با توجه به پیشرفت روزافزون کامپیوترها و همراه با آن توسعه نرم‌افزارهای کاربردی در حوزه‌های مختلف علوم مهندسی، آشنایی، آموزش و استفاده از آنها به صورت یک اصل پذیرفته شده در حوزه‌های مختلف طراحی‌های مهندسی به ویژه طراحی فرایندهای شیمیایی در آمده است. اگرچه هنوز این نرم‌افزارها محدودیت‌های خاص خود را دارا هستند و بدون وجود داده‌های آزمایشگاهی مناسب نمی‌توان به نتایج آنها اعتماد کرد، ولی استفاده از آنها بخصوص در واحدهای عملیاتی معمول و شناخته شده فرایندی مثل برج‌های تقطیر، می‌تواند سبب افزایش اطلاعات در مورد فرایند شده و انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی را ساده‌تر نماید.

در این پروژه به منظور بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر نوع محصول تولیدی از این فرایند، نرم‌افزارهای Aspen Plus و HYSYS مورد استفاده قرار گرفتند. این دو از کاربردی‌ترین و معروفترین نرم‌افزارها در بین شبیه‌سازان فرایندهای شیمیایی می‌باشند.

نرم‌افزار HYSYS محصول شرکت کانادایی Hyprotech می‌باشد. نسخه 3.0.1 این نرم‌افزار که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفت آخرین نسخه منتشره توسط این شرکت بوده و مطابق گفته

^۱ Commercial process simulators

پدیدآورندگان آن، حاصل ۲۵ سال نوآوری در زمینه شبیه‌سازی و بهینه‌سازی می‌باشد. لازم به ذکر است که پس از انتشار این نسخه، امتیاز این نرم‌افزار به شرکت معتبر **Aspentech** واگذار گردید و نسخه‌های جدیدتر آن علاوه بر حفظ ویژگی‌های قبلی به سمت شبیه‌سازی تجهیزات بالا دستی نفت و گاز متمایل شده است. از ویژگی‌های منحصر به فرد این نرم‌افزار بانک اطلاعاتی غنی ترمودینامیکی و محیط رابط گرافیکی^۲ فوق‌العاده آن می‌باشد. همچنین امکان افزودن واحدهای جدید به این نرم‌افزار در میان تمامی شبیه‌سازهای تجاری منحصر به فرد است. در این پروژه از محیط برنامه‌نویسی میکروسافت ویژوال بیسیک^۳ به منظور افزودن سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات به این نرم‌افزار استفاده گردید.

نرم‌افزار **Aspen Plus** در ابتدا توسط گروهی از محققان انستیتو تکنولوژی ماساچوست در اواخر دهه ۶۰ و اوایل دهه ۷۰ میلادی ارائه گردید. این نرم‌افزار که به زبان برنامه‌نویسی فرترن^۴ نوشته شد اولین شبیه‌ساز انتگرالی واحدهای فرایندی به شمار می‌رود. پس از آن شرکت **Aspentech** امتیاز این نرم‌افزار را خریداری کرده و پس از ۳۰ سال فعالیت آن را به یک مجموعه بی‌رقیب با نام **Aspen Suite** تبدیل نمود. سرعت محاسبات در این مجموعه بسیار زیاد است، به گونه‌ای که محاسبات واحدهای بسیار پیچیده مثل راکتورهای پلیمری را در زمانی بسیار کوتاه (در حد ثانیه) و تنها بر روی یک کامپیوتر رومیزی معمولی انجام می‌دهد. بر خلاف **HYSYS**، محیط رابط گرافیکی این نرم‌افزار بسیار پیچیده است و امکان تنظیم تمامی پارامترهای مربوط به الگوریتم‌های محاسباتی آن وجود دارد. اگرچه این موضوع می‌تواند کاربران را دچار سردرگمی کند، ولی در عوض بر خلاف دیگر نرم‌افزارها درجه آزادی بیشتری به کاربر می‌دهد. برای افزودن واحدهای جدید به این نرم‌افزار، باید زیربرنامه‌هایی^۵ به زبان فرترن نوشته شده و با استفاده از دستورات خاص موتور شبیه‌سازی آن ترجمه شوند. در این پروژه دو

² Graphical User Interface (GUI)

³ Microsoft visual basic 6.0

⁴ Fortran

⁵ Subroutines

زیر برنامه به منظور محاسبه سرعت واکنش هیدرولیز متیل استات نوشته شده و به نرم افزار اضافه گردیدند. کدهای مربوط به این برنامه‌ها در ضمیمه "ب" آورده شده است.

۶-۱- معرفی پارامترهای عملیاتی و اقتصادی فرایند

بطور کلی در فرایندهای شیمیایی که مسأله جداسازی مواد اولیه واکنش نکرده و بازگشت آنها به ابتدای فرایند مطرح است، نسبت مقدار جریان برگشتی به خوراک ورودی نقش اصلی را در طراحی و بهینه‌سازی فرایند دارد. در این فرایند خاص که به عنوان رقیبی برای سیستم تقطیر واکنشی مطرح می‌شود، می‌توان سه پارامتر قابل تنظیم زیر را در بهینه‌سازی و طراحی فرایند مطرح کرد.

۱- R_m : نسبت مولی آب به متیل استات در جریان خوراک

۲- R_f : نسبت دبی حجمی جریان برگشتی به دبی حجمی متیل استات در خوراک

۳- S_v : نسبت دبی حجمی خوراک به حجم بستر کاتالیست (با واحد $time^{-1}$)

در بررسی عملکرد سیستم تقطیر واکنشی نیز همین پارامترها مطرح می‌شوند.

همان‌گونه که در فصل ۳ بیان شد، کیفیت محصول تولیدی و ارزش اقتصادی آن توسط دو عامل زیر تعیین می‌گردد.

۱- R_{con} : درصد تبدیل متیل استات که از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$R_{con} = \frac{\text{molar flow of methyl acetate in feed} - \text{molar flow of methyl acetate in product}}{\text{molar flow of methyl acetate in feed}} \quad (1-6)$$

۲- $R_{A/W}$: نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول خروجی

همچنین باید به این موضوع توجه کرد که تغییر پارامترهای سه‌گانه ذکر شده هزینه‌های ثابت و عملیاتی فرایند را تغییر می‌دهند. برای بررسی این موضوع تغییرات دو پارامتر زیر نیز در شبیه‌سازی مد نظر قرار گرفتند.

۱- بار حرارتی فرایند (Q)

۲- قطر برج تقطیر (D_d)

در نهایت با استفاده از شبیه‌سازی انجام گرفته، آنالیز حساسیت صورت گرفت که نتایج آن به تفصیل مورد بررسی قرار گرفتند.

۶-۲- مقدمات شبیه‌سازی

۶-۲-۱- گام اول- انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب

با توجه به این که چهار جزء متیل استات، آب، متانول و اسید استیک تشکیل یک مخلوط مایع غیرایده‌آل می‌دهند، استفاده از یک مدل ضریب اکتیویته برای بیان رفتار فازی و تعادل‌های ترمودینامیکی آن‌ها ضروری است. داده‌های تعادل ترمودینامیکی مایع-بخار و مایع-مایع-بخار برای این چهار جزء در بانک اطلاعاتی Dechema موجود است [۱]. در بانک اطلاعاتی نرم‌افزارهای Aspen Plus و HYSYS نیز با استفاده از این داده‌ها و فیت کردن آن‌ها به مدل‌های ضریب اکتیویته مختلف، ثابت‌های مورد نیاز برای این چهار جزء وجود دارد. با توجه به این که برای روابط سینتیکی از مدل UNIQUAC در محاسبه ضریب اکتیویته استفاده گردید و با توجه به نتایج مناسب حاصل از آن، در شبیه‌سازی نیز از همین مدل برای بیان رفتار فاز مایع استفاده شد.

در نرم‌افزار Aspen Plus برای در نظر گرفتن رفتار غیرایده‌آل فاز بخار که عمدتاً از دیمریزاسیون اسید استیک ناشی می‌گردد، از معادله Nothnagel برای بیان رفتار فاز بخار استفاده شد [۲]. پارامترهای مورد نیاز برای این مدل از بانک اطلاعاتی این نرم‌افزار حاصل شد.

همان‌گونه که در فصل ۲ شرح داده شد، این فرایند دو واحد عملیاتی اصلی دارد که شامل برج تقطیر و راکتور است. واحدهای عملیاتی موجود در نرم‌افزارها هیچ‌گاه جزئیات کامل فرایندهای واقعی را دارا نبوده و با فرضیاتی همراه هستند. مسأله‌ای که معمولاً در این موارد توسط کاربران نادیده گرفته می‌شود، وظایف یک کاربر خوب در قبال این فرضیات و کاستی‌ها است. وظیفه یک کاربر در مرحله نخست شناسایی این کمبودها و در مرحله بعد تلاش در جهت رفع آن‌ها به منظور نزدیک ساختن شرایط شبیه‌سازی به شرایط واقعی فرایند است. در این بخش محدودیت‌های موجود در این واحدهای عملیاتی در شبیه‌سازی فرایند هیدرولیز متیل استات و تلاش‌های انجام گرفته برای رفع آن‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد. ذکر این نکته ضروری است که این قسمت بیشتر برای کاربرانی که سابقه کار با نرم‌افزارهای شبیه‌سازی را دارند نوشته شده و ممکن است برای دیگران گنگ و نامفهوم به نظر برسد. ولی برای وضوح هر چه بیشتر جزئیات شبیه‌سازی انجام گرفته در این پروژه، ذکر این قسمت ضروری است.

۱- واحد PFR^۶

بطور کلی در هیچ یک از نرم‌افزارهای شبیه‌سازی نمی‌توان راکتور کاتالیستی هتروژن را شبیه‌سازی کرد. تمامی این نرم‌افزارها از مدل شبه همگن و یک معادله سینتیکی که در آن سرعت واکنش بر مبنای واحد حجم خالی راکتور بیان می‌شود استفاده می‌کنند. در HYSYS می‌توان ویژگی‌های زیر را برای نزدیک‌تر کردن واحد PFR به یک راکتور واقعی کاتالیستی بستر ثابت در نظر گرفت.

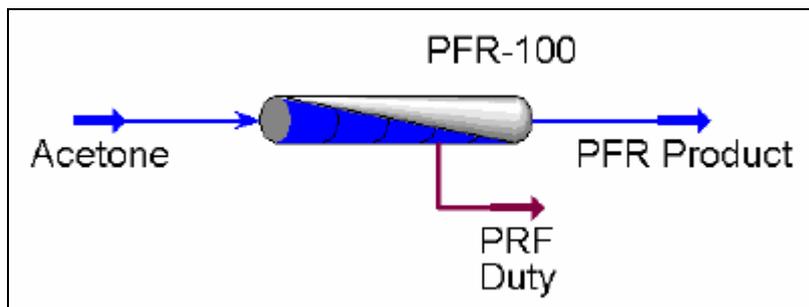
- کسر فضای خالی^۷

با مشخص شدن کسر فضای خالی، نرم‌افزار HYSYS فرض می‌کند که راکتور از دانه‌های کروی کاتالیست با قطری که توسط کاربر مشخص می‌گردد پر شده است. این ذرات هیچ تأثیری بر اجزای

^۶ Plug Flow Reactor

^۷ Void Fraction

موجود در واکنش نداشته و تنها با کم کردن فضای خالی راکتور، زمان ماند را تغییر می‌دهند. نکته مهم در استفاده از این واحد عملیاتی این است که رابطه سرعت مورد استفاده در آن باید دارای واحد $\frac{kgmol}{m^3s}$ باشد. با توجه به این که رابطه سرعت به دست آمده در فصل ۴ بر حسب واحد $\frac{gmol}{gr.s}$ بیان می‌گردد، باید آن را با استفاده از ضرایب تبدیل مناسب برای استفاده در نرم‌افزار آماده کرد. برای رسیدن به این هدف باید رابطه مورد استفاده توسط HYSYS برای مدل‌سازی PFR را نوشت.



شکل ۱- راکتور PFR [۵]

$$\frac{u}{\varepsilon_b} \frac{dC_i}{dx} + r'_i = 0 \quad (۲-۶)$$

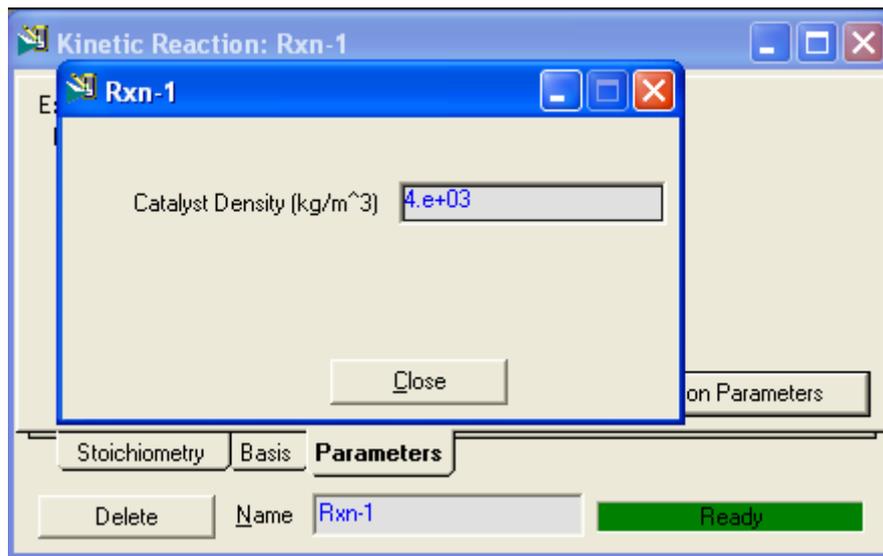
با نوشتن این معادله برای یک راکتور کاتالیستی با بستر ثابت و بر اساس رابطه سرعت فصل ۴ و سپس مقایسه آن با رابطه ۲-۶، می‌توان ضریب تبدیل مورد نظر را به دست آورد. برای یک راکتور کاتالیستی مشابه شکل ۱، این رابطه به صورت زیر است.

$$\frac{u}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_i}{\partial x} + r_i \cdot \rho_b \frac{1}{\varepsilon_b} = 0 \quad (۳-۶)$$

از مقایسه این دو رابطه، ضریب تبدیل معادله سرعت فصل ۴ برای تبدیل به شکل مورد استفاده در HYSYS به شکل زیر در می‌آید.

$$r'_i = r_i \frac{\rho_b}{\varepsilon_b} \quad (۴-۶)$$

در برنامه نوشته شده برای اضافه کردن رابطه سینتیکی به نرم افزار HYSYS، همانگونه که در شکل ۲ مشخص است محلی برای وارد کردن نسبت ρ_b / ϵ_b در نظر گرفته شده است. باید توجه کرد که با وارد کردن این مقادیر، سینتیک نوشته شده فقط برای راکتور پلاگی که کسر حجم خالی آن برابر با ϵ_b باشد قابل استفاده است.



شکل ۲- سینتیک نوشته شده برای HYSYS

همچنین برای مدل کردن مسأله انتقال حرارت در واحد PFR نرم افزار HYSYS، می توان دبی و دمای ورودی و نوع سیال عبوری از جداره خارجی راکتور را مشخص نمود. HYSYS پروفایل دما در طول راکتور را محاسبه می کند.

نرم افزار Aspen Plus نیز از مدلی مشابه با نرم افزار HYSYS در شبیه سازی PFR استفاده می کند، با این تفاوت که در اینجا نمی توان ϵ_b را هم مشخص نمود. برای اینکه مدل مورد استفاده به واقعیت نزدیک تر شود، طول راکتور مورد استفاده در شبیه سازی برابر با طول راکتور واقعی در نظر گرفته شد ولی قطر راکتور با استفاده از رابطه زیر تصحیح شده و در نرم افزار وارد گردید.

حجم راکتور مورد استفاده در نرم افزار = حجم خالی راکتور واقعی

$$\varepsilon_b L \pi \frac{D^2}{4} = L \pi \frac{D_{Aspen}^2}{4}$$

$$D_{Aspen} = D \sqrt{\varepsilon_b} \quad (5-6)$$

با توجه به این که در نرم افزار Aspen Plus نیز باید سرعت واکنش بر مبنای حجم وارد شود، بنابراین همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می شود، محلی برای وارد کردن مقادیر ρ_b و ε_b در برنامه نوشته شده و اضافه شده به این نرم افزار در نظر گرفته شد.

	Integer	Real
▶ 1		0.608
* 2		0.4

شکل ۳- نمایی از صفحه اصلی سبوتیک نوشته شده برای Aspen Plus

همچنین برای مدل کردن انتقال حرارت در این نرم افزار، با توجه به ثابت بودن دما در راکتور در آزمایش های انجام گرفته، از گزینه دمای ثابت در طول راکتور استفاده گردید.

کدهای نوشته شده در این بخش که به منظور اضافه کردن سبوتیک واکنش به نرم افزار شبیه ساز نوشته شده اند، در ضمیمه "ب" به صورت کامل شرح داده شده اند.

۲- واحد عملیاتی برج تقطیر

همان‌گونه که در فصل دوم ذکر شد، برج مورد استفاده در این فرایند از نوع برج‌های پرشده است. با توجه به این که نرم‌افزار HYSYS فاقد برج‌های پرشده است، تعداد مراحل تئوری معادل با ارتفاع آکنه مورد استفاده در برج آزمایشگاهی با استفاده از مقادیر $HETP^8$ منتشر شده توسط Popken برای آکنه‌های Sulzer BX [۳] محاسبه گردید. مقدار HETP برابر با ۲۰ cm گزارش گردیده است که مقدار تقریبی ۴ سینی تعادلی را برای ارتفاع آکنه ۷۵ سانتی‌متری این برج به دست می‌دهد.

واحد عملیاتی Ratefrac نرم افزار Aspen Plus قادر به شبیه‌سازی برج‌های پرشده و سینی‌دار به صورت غیر تعادلی است. این واحد با دریافت مشخصات پرکننده و ارتفاع و قطر برج، ضرائب انتقال جرم را محاسبه کرده و محاسبات مربوط به انتقال جرم در برج تقطیر را انجام می‌دهد. بنابراین نتایج به دست آمده از آن به واقعیت نزدیک‌تر می‌باشد. ولی این واحد عملیاتی معایبی نیز دارد، از جمله:

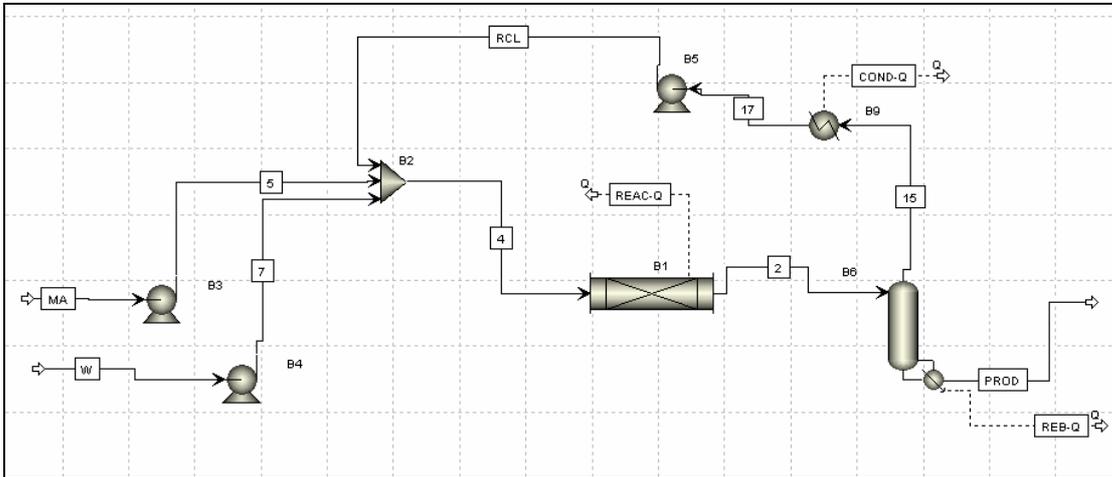
۱- زمان مورد نیاز برای الگوریتم‌های محاسباتی آن بسیار بیشتر از برج Radfrac که از تعداد سینی‌های تعادلی برای محاسبات استفاده می‌کند، می‌باشد.

۲- برای مدل‌های ترمودینامیکی پیچیده مثل مدل Nothnagel معمولاً این برج نمی‌تواند محاسبات را بدون خطا انجام دهد. بنابراین در شبیه‌سازی در هنگام استفاده از این برج، رفتار تعادلی فاز بخار ایده‌آل در نظر گرفته می‌شود. در این پروژه هم از مدل Radfrac (با تعداد سینی‌های تعادلی معادل با ارتفاع پرکننده) و هم از برج Ratefrac (با مشخصات واقعی برج و آکنه‌ها) استفاده گردید که نتایج به دست آمده تفاوت چندانی با هم ندارند. ضمن این که به دلیل عایق‌کاری مناسب برج آزمایشگاهی، در شبیه‌سازی نیز اتلاف حرارتی از این برج در نظر گرفته نشد.

⁸ Height equivalent to a theoretical plate

۳-۶- شبیه‌سازی نهایی

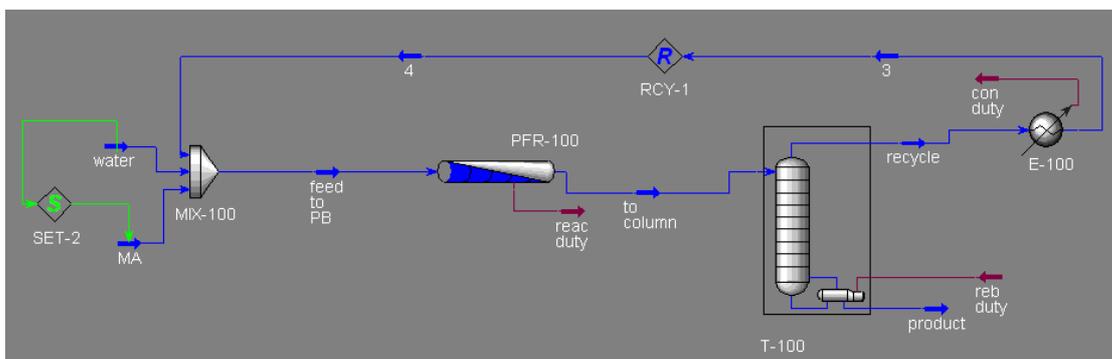
PFDF های رسم شده در نرم‌افزارهای Aspen Plus و HYSYS به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌گردد. نتایج به دست آمده از این شبیه‌سازی در ادامه این فصل ارائه گردیده است.



شکل ۴- دیاگرام جریان فرایند در نرم‌افزار Aspen Plus

۴-۶- نتایج شبیه‌سازی

۱-۴-۶- تاثیرات نسبت جریان برگشتی بر خلوص محصول و اندازه واحدهای عملیاتی



شکل ۵- دیاگرام جریان فرایند در نرم‌افزار HYSYS

همان‌گونه که قبلاً نیز ذکر شد، دو پارامتر درصد تبدیل متیل استات در فرایند و نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول خروجی تعیین کننده کیفیت فرایند و محصول تولیدی آن هستند. تغییرات نسبت جریان برگشتی علاوه بر تاثیرات شدیدی که بر روی این دو پارامتر دارد، اندازه واحدهای عملیاتی را هم

تغییر می‌دهد. به عنوان مثال با افزایش میزان جریان برگشتی، مقدار دبی مایع و بخار عبوری از برج افزایش یافته و قطر برج را در طراحی افزایش می‌دهند. بنابراین مسأله تغییر قطر برج با تغییر جریان برگشتی نیز مورد مطالعه قرار گرفت. به این ترتیب که پس از پایان هر شبیه‌سازی، محاسبات مربوط به طراحی قطر برج با استفاده از روش پیشنهادی Sulzer برای آکنه‌های این شرکت انجام می‌گیرد. این روش بر مبنای میزان نزدیکی به بیشترین مقدار ظرفیت^۹ برج می‌باشد. بیشترین میزان ظرفیت برج نقطه‌ای است که در آن افت فشار ۱۲ میلی بار به ازای هر متر آکنه حاصل می‌گردد. این شرایط عملیاتی کاملاً پایدار است، ولی دبی جریان گاز در این حالت بیش از میزانی است که در آن ماکزیمم بازده جداسازی^{۱۰} حاصل می‌شود. دبی گازی که متناظر با بیشترین ظرفیت برج می‌باشد، در حدود ۵ تا ۱۰ درصد پایین‌تر از دبی گاز در نقطه طغیان^{۱۱} است. Sulzer پیشنهاد کرده است که طراحی در محدوده ۰/۵ تا ۰/۸ نزدیکی به حالت طغیان^{۱۲} انجام شود [۴]. در این پروژه نیز با همین شروط و با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus طراحی قطر برج انجام گرفت.

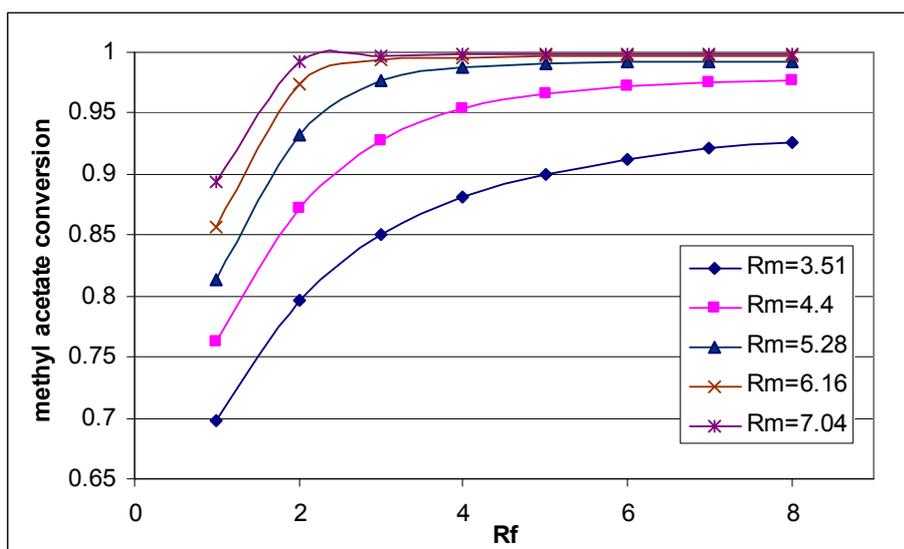
در شکل ۶ تأثیر نسبت جریان برگشتی بر درصد تبدیل متیل استات در مقادیر مختلف R_m رسم شده است. واضح است که هرچه R_f افزایش یابد، درصد تبدیل متیل استات نیز بیشتر می‌شود.

⁹ Approach to maximum capacity

¹⁰ Maximum separation efficiency

¹¹ Flood point

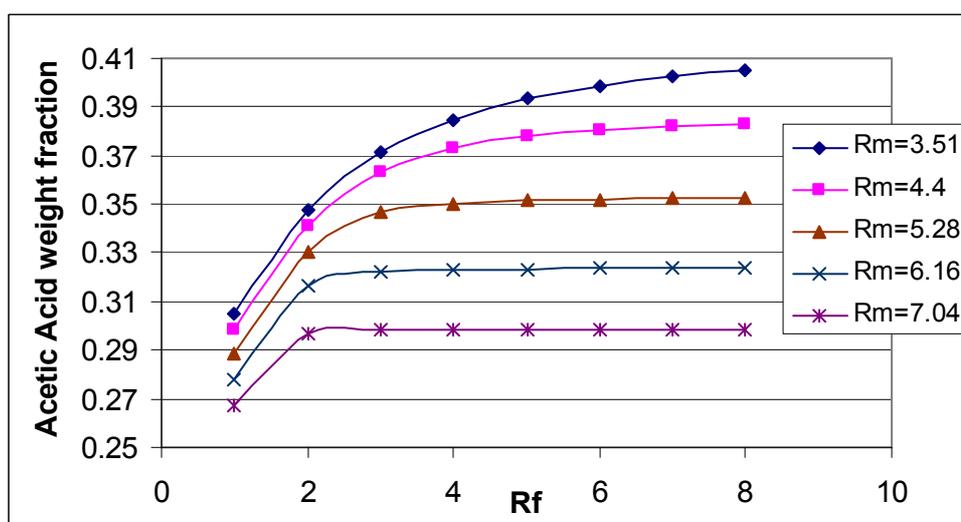
¹² Approach to Flooding



شکل ۶- تاثیر R_f در R_m های مختلف بر درصد تبدیل متیل استات

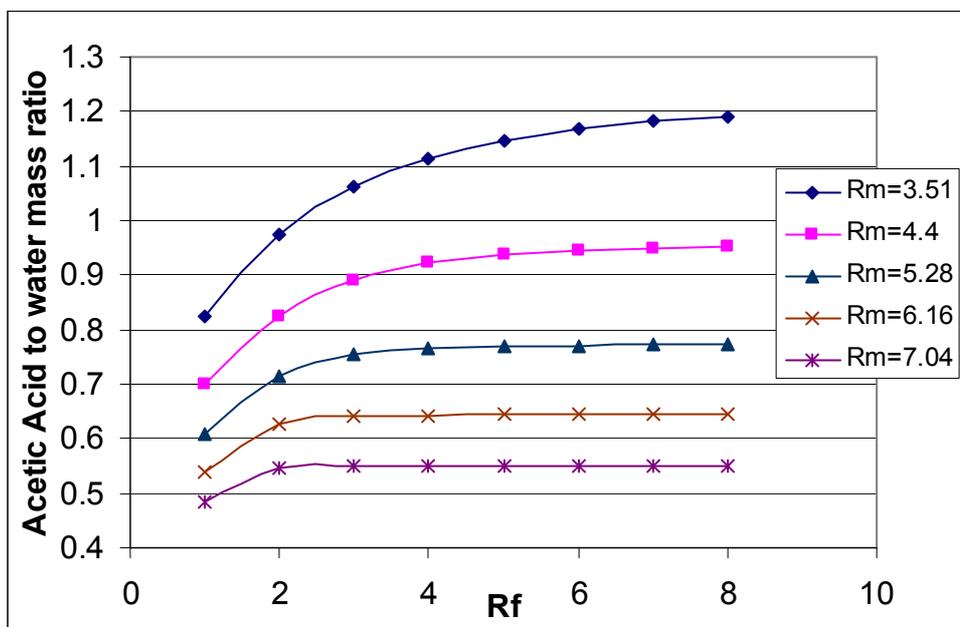
با توجه به این که هر چه R_m کمتر باشد، میزان آب ورودی به راکتور کمتر بوده و درصد تبدیل تعادلی متیل استات کمتر می گردد، این تأثیر در R_m های پایینتر نمود بیشتری دارد.

شکل ۷ تغییرات درصد وزنی اسید استیک در محصول را نسبت به R_f نشان می دهد. باز هم مانند نمودار قبل، بیشترین تغییرات در R_m های کوچک تر اتفاق می افتد. اگر چه در نسبت مولی خوراک ورودی ۳/۵۱ بیشترین درصد وزنی اسید استیک در محصول حاصل می گردد، ولی با توجه به پایین بودن درصد تبدیل متیل استات در این نسبت مولی، استفاده از آن مطلوب نیست.

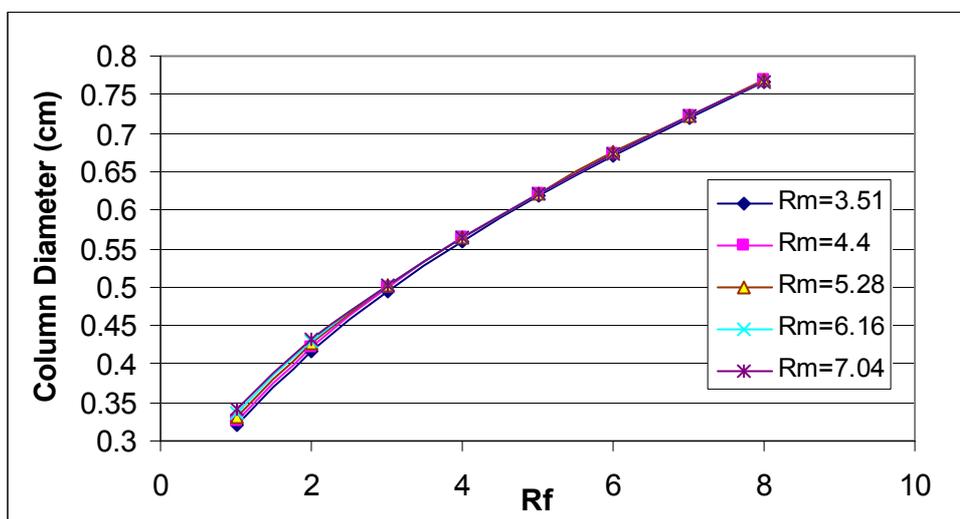


شکل ۷- تغییرات کسر وزنی اسید استیک در محصول با R_f

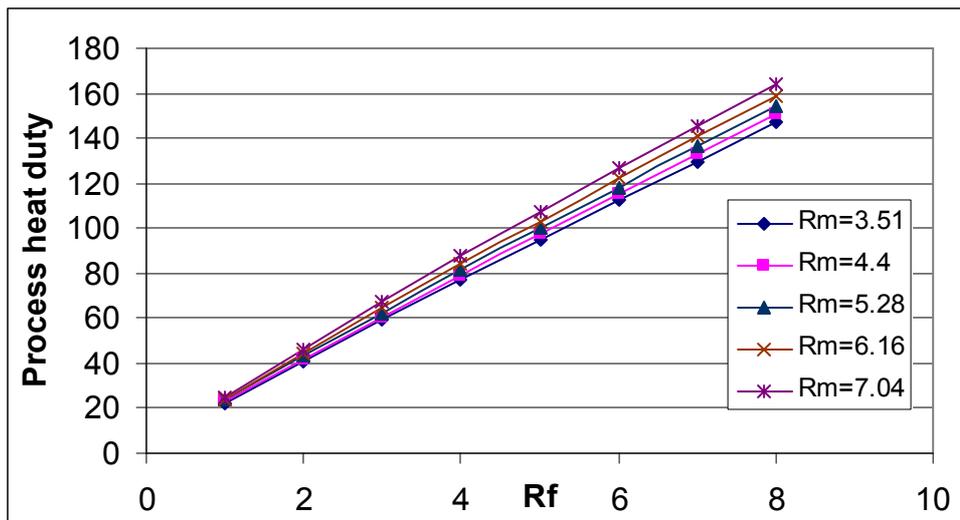
وابستگی نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول به R_f در شکل ۸ مشاهده می‌گردد. باز هم بهترین نسبت در R_m برابر با ۳/۵۱ به دست می‌آید. ولی همان‌گونه که در بخش قبل ذکر شد باید درصد تبدیل متیل استات نیز در انتخاب شرایط بهینه در نظر گرفته شود.



شکل ۸- تغییرات نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول با تغییر R_f



شکل ۹- تاثیرات R_f بر قطر بهینه برج تقطیر



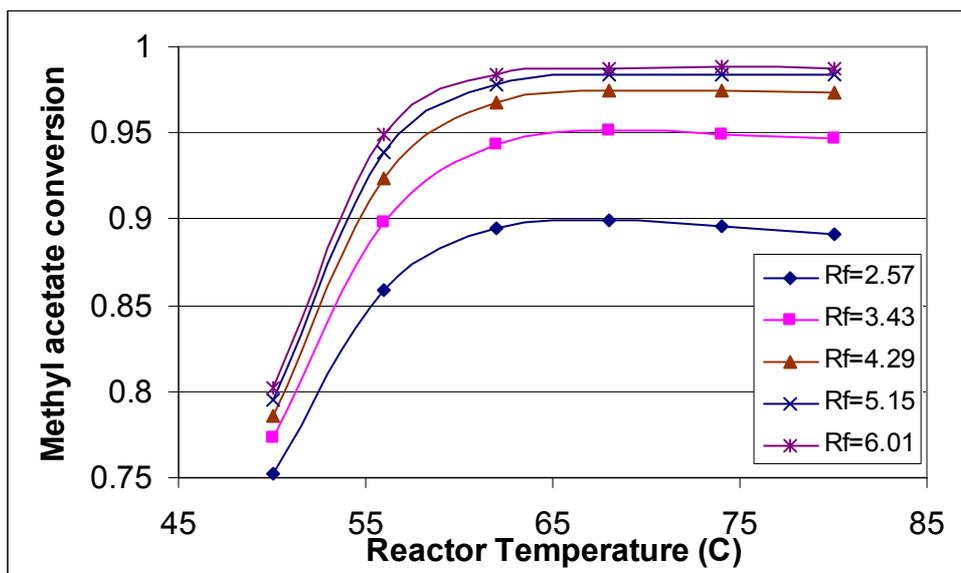
شکل ۱۰- تأثیرات R_f بر میزان حرارت مصرفی فرایند

در نمودارهای ارائه شده در شکل‌های ۹ و ۱۰، تأثیر پارامتر R_f بر دو پارامتر اقتصادی و کلیدی فرایند مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که انتظار می‌رود، با افزایش دبی جریان برگشتی، میزان حرارت مصرفی فرایند و قطر بهینه برج افزایش می‌یابد. به هر دو این‌ها باید هزینه پمپ کردن سیال را هم اضافه نمود. بنابراین باید تلاش کرد تا فرایند با حداقل میزان جریان برگشتی کار کند تا هزینه‌ها کاهش یابد. البته این حداقل باید به گونه‌ای انتخاب شود که میزان تبدیل متیل استات و کیفیت محصول خروجی نیز در شرایط مناسبی قرار داشته باشد.

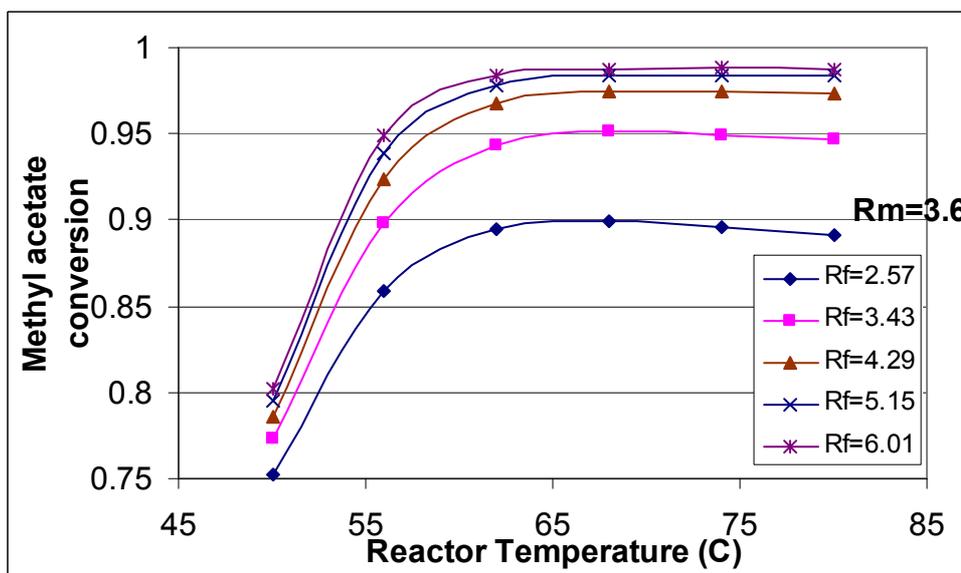
۶-۴-۲- تأثیرات دمای راکتور بر خلوص محصول و میزان تبدیل متیل استات

یکی از راه‌هایی که برای کاهش جریان برگشتی وجود دارد، افزایش دمای راکتور است. با توجه به شکل ۸ فصل چهارم مشاهده می‌گردد که با افزایش دما ثابت تعادل واکنش هیدرولیز افزایش می‌یابد. ولی مشکلی که در این راه وجود دارد، نقطه جوش پایین متیل استات (56°C) است که در صورت افزایش دمای راکتور به بالاتر از آن موجب تبخیر متیل استات و ایجاد مشکلاتی در روند عملیاتی راکتور می‌گردد. برای جلوگیری از این مسأله باید فشار راکتور افزایش یابد. محاسبات با استفاده از نرم افزار Aspen Plus نشان می‌دهد که با افزایش فشار راکتور به ۳ بار می‌توان دما را تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد

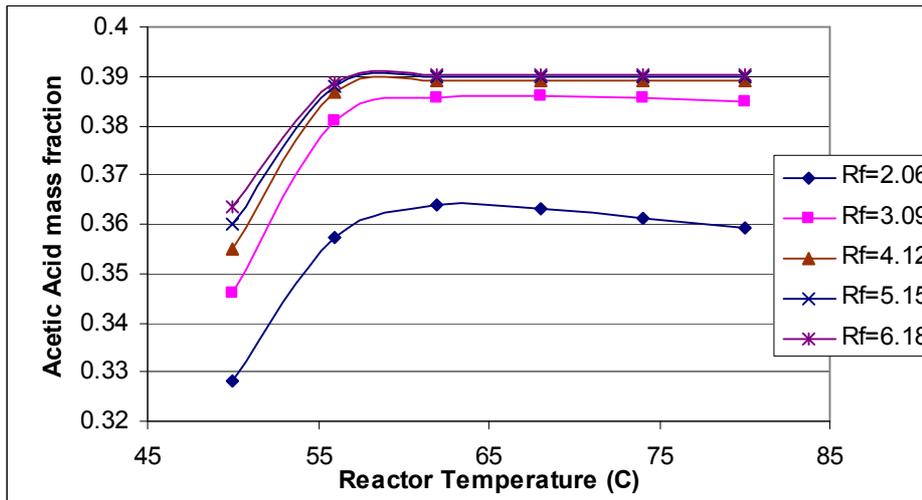
بدون ایجاد هیچ مشکلی افزایش داد. این موضوع با استفاده از شبیه‌سازی انجام شده مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر افزایش دمای راکتور بر میزان تبدیل متیل استات، درصد وزنی اسید استیک و نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آنها در قالب نمودار ارائه گردیده است.



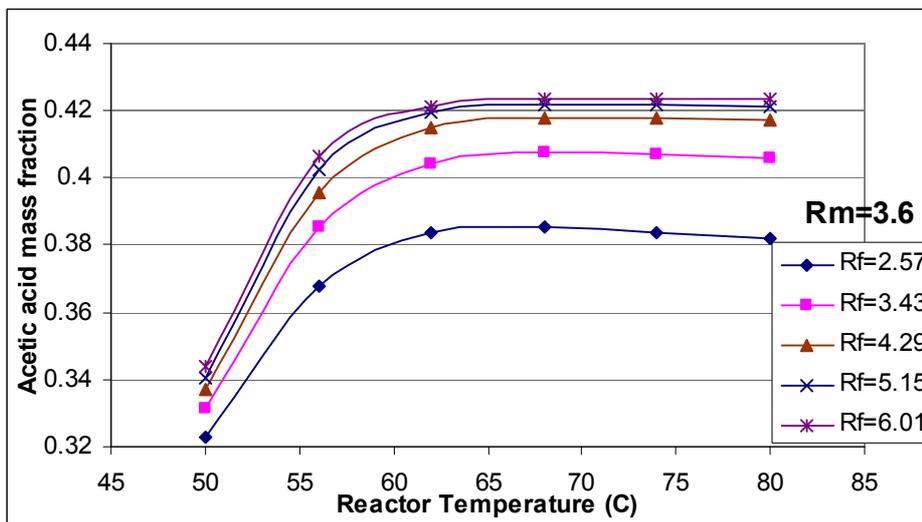
شکل ۱۱- تأثیر افزایش دمای راکتور بر میزان تبدیل متیل استات در $R_m=4.4$



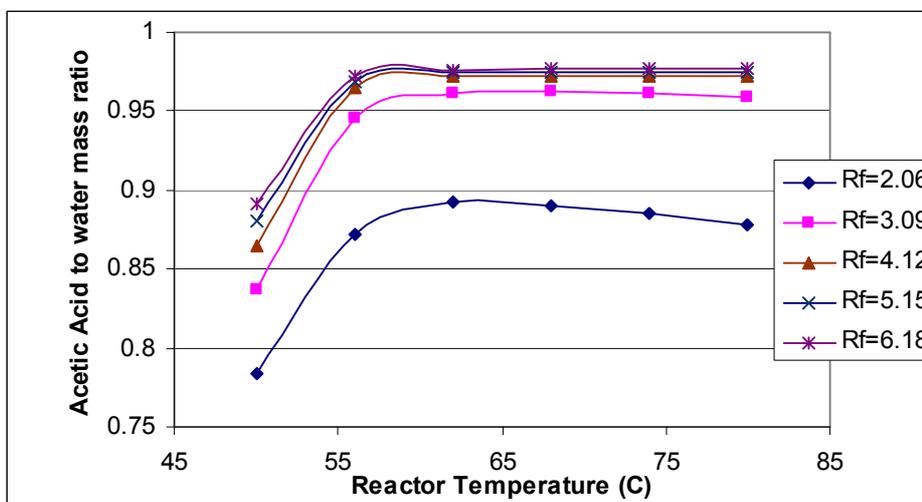
شکل ۱۲- تأثیر افزایش دمای راکتور بر میزان تبدیل متیل استات در $R_m=3.6$



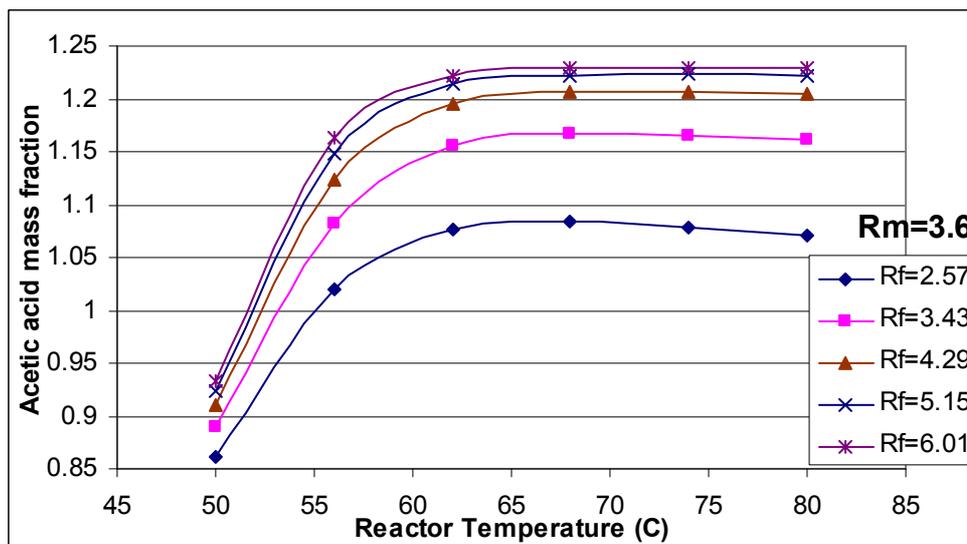
شکل ۱۳- تأثیر افزایش دمای راکتور بر درصد وزنی اسید استیک در محصول در $R_m=4.4$



شکل ۱۴- تأثیر افزایش دمای راکتور بر درصد وزنی اسید استیک در محصول در $R_m=3.6$



شکل ۱۵- تأثیر افزایش دمای راکتور بر نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول در $R_m=4.4$

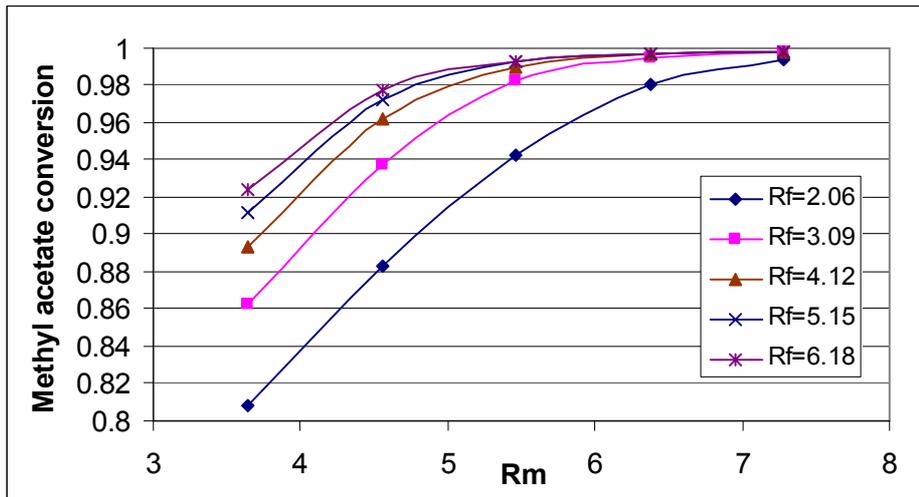


شکل ۱۶- تأثیر افزایش دمای راکتور بر نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول در $R_m=3.6$

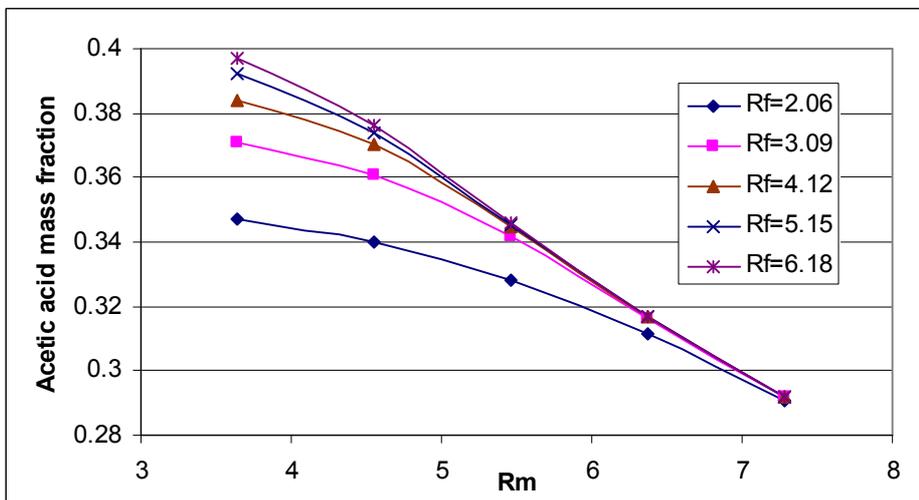
مقادیر $3/6$ و $4/4$ برای R_m به این دلیل انتخاب شدند که نزدیک به مقادیر بهینه در فرایندهای تقطیر واکنشی هستند. با توجه به نتایج به دست آمده می توان به این جمع بندی رسید که افزایش دما به بالاتر از 65 درجه سانتی گراد تأثیر چندانی بر کیفیت محصول خروجی ندارد. علاوه بر این می توان در نمودارهای 11 تا 16 مشاهده کرد که افزایش R_f به مقادیری بالاتر از 3 تا 4 کیفیت محصول خروجی و درصد تبدیل متیل استات را چندان افزایش نمی دهد. با توجه به این که فشار 3 بار در فرایندهای شیمیایی فشار بالایی محسوب نمی گردد، می توان از بین گزینه های افزایش جریان برگشتی و افزایش فشار راکتور به منظور بالا بردن کیفیت محصول و میزان تبدیل مواد اولیه، افزایش فشار را به عنوان گزینه بهینه اقتصادی برگزید. در هر حال قبل از انتخاب این شرایط به عنوان شرایط عملیاتی بهینه، باید بررسی های اقتصادی کاملتری در مورد هزینه های افزایش فشار راکتور در برابر هزینه افزایش جریان برگشتی انجام گیرد.

۳-۴-۶- تأثیر افزایش نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک ورودی بر کیفیت محصول

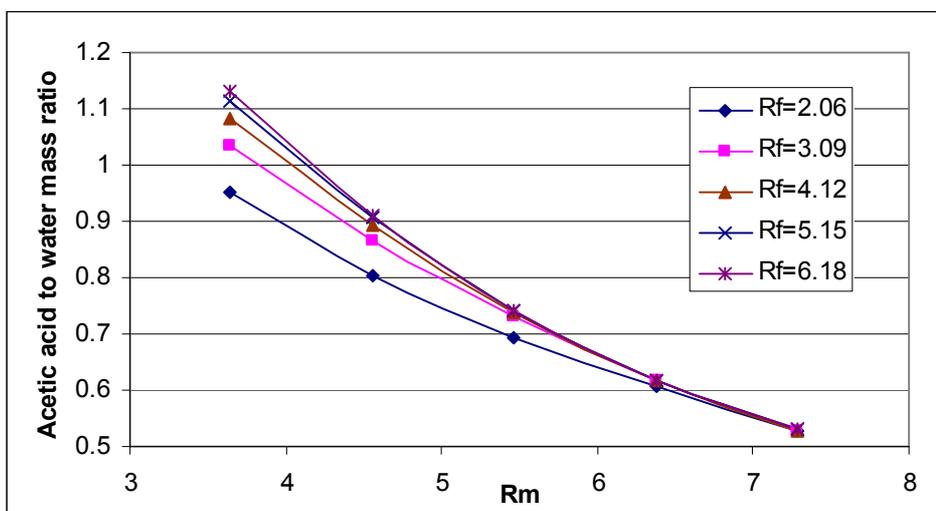
تأثیر افزایش میزان R_m بر کیفیت محصول به صورت غیر مستقیم در نمودارهای ارائه شده نشان داده شد. ولی برای وضوح بیشتر، این تأثیرات در نمودارهای 17 تا 19 ارائه گردیده است.



شکل ۱۷- تأثیر افزایش R_m بر میزان تبدیل متیل استات



شکل ۱۸- تأثیر افزایش R_m بر درصد وزنی اسید استیک در محصول خروجی



شکل ۱۹- تأثیر افزایش R_m بر نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول

همان‌طور که در نمودارها نیز مشخص است، با افزایش R_m و در نتیجه افزایش میزان آب ورودی به فرایند، درصد تبدیل متیل استات افزایش یافته و در عوض درصد وزنی اسید استیک و نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول خروجی کاهش می‌یابد.

۶-۵- انتخاب نسبت مناسب آب به متیل استات در خوراک ورودی به فرایند

با این فرض که افزایش فشار راکتور کاملاً اقتصادی باشد، می‌توان میزان جریان برگشتی (R_f) بین ۳ و ۴ را به عنوان مقدار بهینه برای این فرایند -در شرایطی که دمای راکتور ۶۵ درجه سانتی‌گراد باشد- انتخاب کرد. ولی در انتخاب نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک باید عامل دیگری را هم در نظر گرفت. در صورتی که جریان مولی آب ورودی از مجموع جریان‌های مولی متیل استات خوراک و جریان برگشتی کمتر باشد، فرایند کاملاً ناپایدار می‌شود. چون در این حالت آب به میزان استوکیومتری برای واکنش با متیل استات ورودی به راکتور وجود ندارد و انباشتگی متیل استات در سیستم به وجود می‌آید. این موضوع با نرم‌افزار شبیه‌ساز در حالت پایا قابل بررسی نیست و تنها با شبیه‌سازی دینامیکی فرایند و یا انجام آزمایش به صورت عملی می‌توان آن را بررسی کرد. این مسأله در فصل بعد مورد بحث قرار می‌گیرد.

مراجع

[1] Gmehling, J.; Onken, U. “*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. In DECHEMA Chemistry Data Series*”; DECHEMA: Frankfurt, Germany, 1977; Vol. 1, Part. 1.

[2] “*APRYSYS III Physical Property Methods and Models*”, AspenTech, Inc., MA, USA.

[3] Popken, T., Steinigeweg, S., Gmehling, J., “*Synthesis and hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: Experiments and simulation*”, Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 1566-1574

[4] “Aspen Plus Help”, AspenTech, Inc., MA, USA.

[5] “*HYSYS Unit Operations Guide*”, Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.

فصل هفتم

مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی

۷-۱- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی

معمولاً نتایج حاصل از شبیه‌سازی سیستم‌های شناخته شده‌ای مثل برج‌های تقطیر که مدل‌های ریاضی بسیار زیاد و مطرحی برای بیان رفتار آن‌ها وجود دارد به داده‌های واقعی واحدهای عملیاتی نزدیک هستند. ولی با توجه به اینکه نرم‌افزارهای شبیه‌سازی و مدل‌های ریاضی موجود در آن‌ها در بسیاری از موارد بسیار ایده‌آل به سیستم واقعی نگاه می‌کنند، نتایج به دست آمده از آن‌ها بهترین حالت عملکرد سیستم را نشان می‌دهد و معمولاً با توجه به شرایط عملیاتی فرایند، نتایج حاصل از آن کم و بیش با نتایج شبیه‌سازی اختلاف دارند. میزان این اختلاف به میزان نزدیکی فرایند به حالت ایده‌آل بستگی دارد. در این فصل ابتدا روش انجام آزمایشات فرایندی شرح داده شده و سپس نتایج حاصل از آزمایشات انجام گرفته با نتایج شبیه‌سازی مقایسه می‌گردد. همچنین دلایل اختلاف برخی از نتایج در انتهای این بخش بیان می‌شود.

۷-۲- روش انجام آزمایشات:

قبل از انجام هر آزمایش، پمپ‌ها کالیبره می‌شدند. به این ترتیب که در مدت زمان ۵ دقیقه دبی خروجی از هر پمپ به وسیله استوانه مدرج با دقت ± 0.5 CC اندازه گیری شده و در صورت عدم تطابق با عدد نشان داده شده توسط پمپ، تنظیمات لازم بر روی پمپ انجام می‌گرفت. این کار تا آنجا انجام می‌شد که دبی خروجی پمپ با عدد نشان داده شده توسط آن کاملاً همخوانی داشته باشد.

قبل از شروع کار، کل سیستم توسط آب مقطر شستشو داده شده و سپس راکتور بوسیله متیل استات شسته می‌گردید.

سیرکولاتورهای راکتور و جوش‌آور که وظیفه تامین حرارت لازم را به عهده دارند روشن می‌شدند و دمای آنها مطابق جدول مربوط به هر آزمایش تنظیم می‌گردید. در ابتدای شروع آزمایش، پمپ مربوط به بازگردانی جریان برگشتی خاموش بوده و تا قبل از رسیدن میزان مایع در محفظه جریان برگشتی^۱ به 40°C این پمپ در هیچ یک از آزمایش‌ها روشن نمی‌شد.

در ابتدای همه آزمایش‌ها، دمای سیرکولاتور مربوط به جوش‌آور، برابر با 75°C تنظیم می‌گردید. پس از رسیدن سطح مایع در جوش‌آور به حدی که فرایند شروع به دادن محصول کند، با توجه به دبی جریان برگشتی دمای جوش‌آور تنظیم می‌شد. در جدول ۱ مقادیر دمای سیرکولاتور جوش‌آور به ازای دبی جریان برگشتی مشاهده می‌گردد. تمامی این مقادیر از نتایج شبیه سازی حاصل گردیده‌اند.

معمولاً مدت زمان ۴ تا ۵ ساعت -با توجه به روش مورد استفاده در انجام آزمایشات- برای پایا شدن فرایند مورد نیاز است. رسیدن فرایند به این شرایط از ثابت ماندن سطح مایع در محفظه جریان برگشتی مشخص می‌گردد. برای ثابت ماندن سطح مایع در محفظه جریان برگشتی دمای جوش‌آور تغییر داده می‌شود تا در نهایت شرایط پایا حاصل گردد.

¹ Reflux drum

پس از رسیدن به این حالت، نمونه گیری از محصول خروجی جوش آور، جریان برگشتی و محصول خروجی از راکتور انجام می گیرد.

به منظور تنظیم دمای خوراک، آب قبل از ورود به پمپ توسط یک گرم کن الکتریکی تا دمای ۵۶ درجه سانتی گراد گرم می شد.

شرایط تمامی آزمایشهای انجام گرفته و نتایج حاصل از آنها در ادامه ذکر می گردد.

۷-۳- نتایج آزمایشات فرایندی انجام گرفته و مقایسه آن با نتایج شبیه سازی

با توجه به کمبود زمان لازم برای انجام آزمایشات، مجموعاً ۵ آزمایش فرایندی به صورت کامل انجام شد. در جدول ۲ شرایط اولیه تمامی این آزمایشات ملاحظه می گردد.

جدول ۲- شرایط عملیاتی آزمایشات فرایندی

Experiment Number	1	2	3	4	5
Reactor temperature (°C)	51	52	52	52	52
Circulator temperature (°C)	108	106	85	100	107
Water flow rate (ml/min)	1.5	1	1	1	1
MA flow rate (ml/min)	1.5	1	1.2	1.2	1.2
Recycle flow rate (ml/min)	3	5	2	4	6

آزمایشات ۳ تا ۵ به منظور بررسی تأثیر پارامتر R_f بر کیفیت محصول و بازده فرایند انجام شدند. نتایج حاصل از تمامی این آزمایشات و نتایج حاصل از شبیه سازی هر یک از آزمایشات در جداول ۳ تا ۱۳ ملاحظه می گردد. به منظور جلوگیری از طولانی شدن این فصل و با توجه به اینکه نتایج شبیه سازی با دو نرم افزار HYSYS و Aspen Plus تفاوت زیادی با هم ندارند، تنها نتایج نرم افزار Aspen Plus در ادامه ذکر می گردد.

همانگونه که از جداول ۳ و ۴ مشخص است، نتایج همخوانی بسیار منسبی با هم دارند. تنها موارد اختلاف، درصد وزنی آب و متانول در محصول و دمای بالا و پایین برج است.

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمایش شماره ۱

Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	4.2284	12.1812	53.8682	29.7222
Recycle	85.43	8.76	5.64	0.1731
Reactor output	46.56	12.14	26.04	15.26
Reboiler Temperature (°C)	77			
Condenser Temperature (°C)	51			

جدول ۴- نتایج حاصل از شبیه‌سازی سیستم آزمایشگاهی شماره ۱

Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	13.2	15.2	43.1	28.5
Recycle	89.2	6.4	4.2	0.1
Reactor output	51.0	10.9	23.8	14.4
Reboiler Temperature (°C)	74.7			
Condenser Temperature (°C)	55.8			

با توجه به اینکه در نرم‌افزار مسأله اتلاف حرارت از برج در نظر گرفته نشده است، اختلاف دمای برج واقعی با برج آزمایشگاهی کاملاً طبیعی است. از یک سو بر اثر اتلاف حرارت در بدنه برج، دمای بخار خروجی از بالای برج کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار تجربی آن (51°C) از مقدار محاسبه شده در شبیه‌سازی ($55/8^{\circ}\text{C}$) کمتر است. از سوی دیگر برای تأمین دبی جریان برگشتی با توجه به اتلاف حرارتی برج، دمای جوش‌آور در شرایط واقعی باید از مقدار تئوری محاسبه شده بیشتر باشد. با توجه به این مسأله اختلاف بین میزان متانول و آب خروجی در محصول نیز قابل توجیه است. با افزایش دمای جوش‌آور، میزان تبخیر آب و متانول افزایش می‌یابد. این میزان افزایش در مورد متانول به دلیل پایین‌تر بودن نقطه جوش آن نسبت به آب، چشمگیرتر است. بنابراین میزان متانول به دست آمده در فرایند واقعی از مقدار پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار کمتر و میزان آب بیشتر است. به این مسأله باید قطر برج را

هم اضافه نمود. قطر بهینه طراحی شده برای این برج در شرایط آزمایش ۱، در حدود ۰/۷ سانتی‌متر است؛ در صورتی که قطر برج آزمایشگاهی ۲/۵ سانتی‌متر می‌باشد. این مسأله بر روی راندمان جداسازی برج تأثیر منفی دارد.

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمایش شماره ۲

Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	0.52468	9.1419	58.46	31.871
Recycle	76.73	17.32	5.077	0.1788
Reactor output	45.81	18.99	22.13	12.59
Reboiler Temperature (°C)	86			
Condenser Temperature (°C)	54			

جدول ۶- نتایج حاصل از شبیه‌سازی سیستم آزمایشگاهی شماره ۲

Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	2.6	19.8	40.6	37
Recycle	89.2	6.4	4.2	0.1
Reactor output	62.2	12.8	14.2	10.8
Reboiler Temperature (°C)	85.8			
Condenser Temperature (°C)	55.8			

برای آزمایش ۲ که نتایج عملیاتی و شبیه‌سازی آن در جداول ۵ و ۶ مشاهده می‌گردد، همان اختلاف‌هایی که در مورد آزمایش ۱ وجود داشت در اینجا نیز وجود دارد. با این تفاوت که در اینجا اختلاف بسیار زیاد در درصد وزنی متانول موجود در محصول باعث گسترش ناهماهنگی میان نتایج آزمایشگاهی و نتایج شبیه‌سازی در دیگر بخش‌های فرایند نیز گردیده است. این موضوع را نیز می‌توان به ضعف طراحی برج مربوط دانست. با توجه به اینکه قطر برج مورد استفاده در حدود ۳ برابر قطر بهینه طراحی می‌باشد و همچنین با توجه به اینکه آکنه‌های BX مورد استفاده در برج که توسط شرکت پنتان شیمی تهیه گردیده است، راندمانی به مراتب کمتر از آکنه BX شرکت Sulzer دارد، و نیز با توجه به میزان اتلاف

حرارت برج، تفاوت نتایج حاصل از برج تقطیر آزمایشگاهی با برج تقطیر ایده‌آل نرم‌افزار Aspen Plus طبیعی به نظر می‌رسد.

این مسأله در بقیه نتایج به دست آمده نیز مشاهده می‌گردد، هر چند که روند تغییرات میزان تبدیل متیل استات و کیفیت محصول خروجی با تغییرات R_f در شبیه‌سازی و داده‌های آزمایشگاهی کاملاً یکسان هستند. این مسأله در شکل‌های ۱ تا ۳ مشاهده می‌گردد.

جدول ۷- نتایج حاصل از آزمایش شماره ۳

Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	9.114	13.145	50.195	27.546
Recycle	85.809	8.474	5.649	0.067
Reactor output	39.112	12.653	29.272	18.962
Reboiler Temperature (°C)	68			
Condenser Temperature (°C)	51			

جدول ۸- نتایج حاصل از شبیه‌سازی سیستم آزمایشگاهی شماره ۳

Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	13.2	17.1	37.5	32.1
Recycle	87.4	8.1	4	0.5
Reactor output	48.3	12.9	21.7	17.2
Reboiler Temperature (°C)	67.9			
Condenser Temperature (°C)	60.3			

جدول ۹- نتایج حاصل از آزمایش شماره ۴

Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	0.917	13.449	51.517	34.117
Recycle	82.391	10.744	5.881	0.115
Reactor output	48.826	15.362	20.86	14.394
Reboiler Temperature (°C)	78.5			
Condenser Temperature (°C)	52			

جدول ۱۰- نتایج حاصل از شبیه سازی سیستم آزمایشگاهی شماره ۴

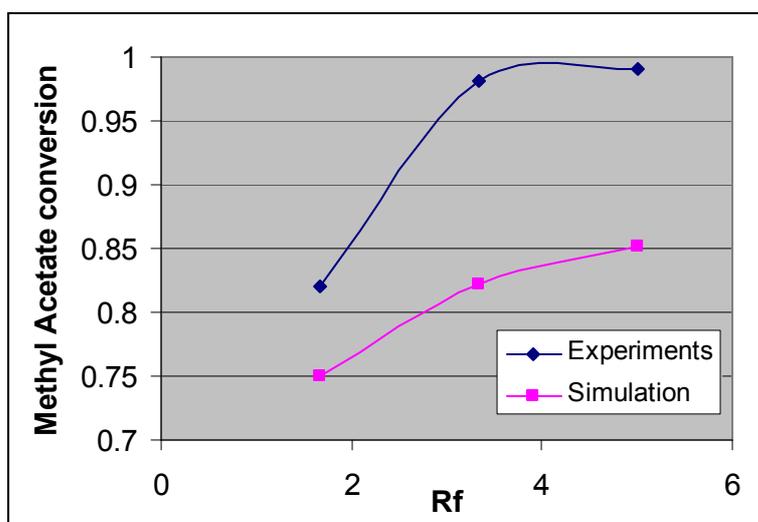
Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	9.4	18.8	36.6	35.3
Recycle	87.3	8.7	3.6	0.4
Reactor output	59.4	12.3	15.4	12.9
Reboiler Temperature (°C)	78.1			
Condenser Temperature (°C)	59.1			

جدول ۱۱- نتایج حاصل از آزمایش شماره ۵

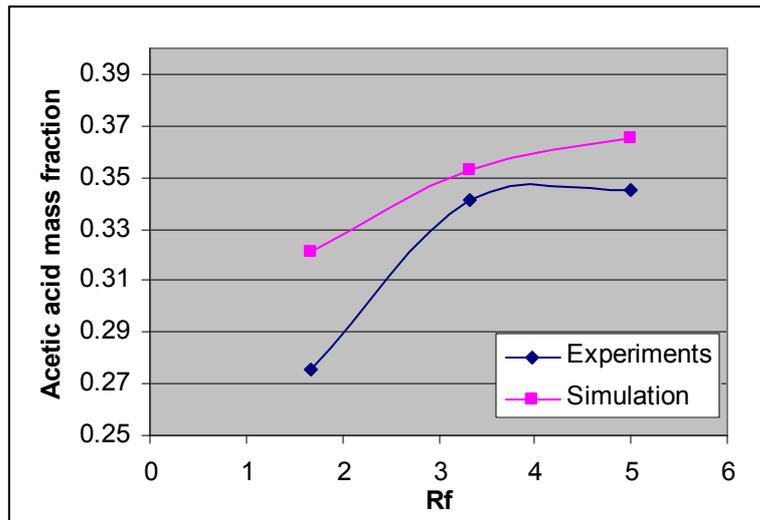
Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	0.5219	11.014	53.94	34.524
Recycle	79.955	13.848	5.139	0.15
Reactor output	53.577	15.669	17.843	11.2
Reboiler Temperature (°C)	80			
Condenser Temperature (°C)	53			

جدول ۱۲- نتایج حاصل از شبیه سازی سیستم آزمایشگاهی شماره ۵

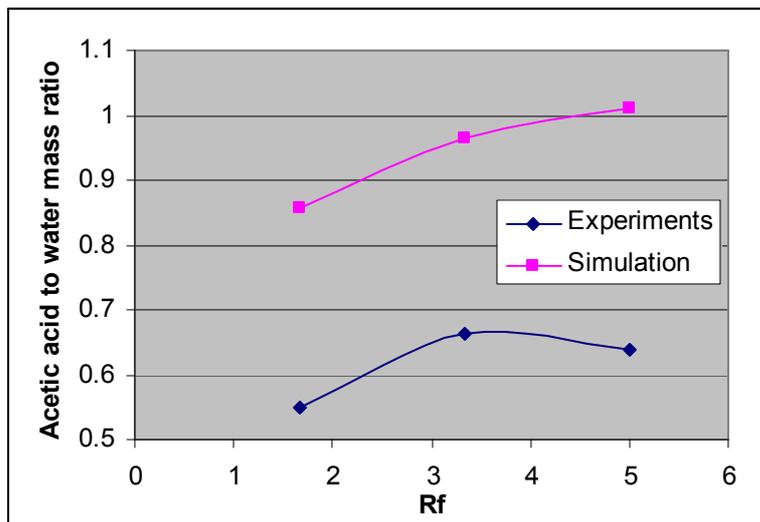
Samples	Mass Percent			
	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Product	7.8	19.5	36.2	36.5
Recycle	87.1	9.3	3.3	0.3
Reactor output	65.6	12.1	12.2	10.1
Reboiler Temperature (°C)	79.5			
Condenser Temperature (°C)	58.4			



شکل ۱- تغییرات میزان تبدیل متیل استات با R_f



شکل ۲- تغییرات درصد وزنی اسید استیک در محصول خروجی با R_f



شکل ۳- تغییرات نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول خروجی با R_f

در انجام آزمایش شماره ۵ مشاهده گردید که سیستم به حالت پایا^۲ نمی‌رسد و سطح مایع در محفظه جریان برگشتی همواره در حال افزایش است. با بررسی دبی مولی متیل استات و آب در جریان برگشتی و خوراک، مشخص گردید که خوراکی با دبی ۸/۲ میلی‌لیتر در دقیقه با ترکیب ذکر شده در جدول ۱۳ به راکتور وارد می‌شود.

جدول ۱۳- ترکیب خوراک ورودی به راکتور در آزمایش ۵

Components	Methyl Acetate	Methanol	Water	Acetic Acid
Composition (mol %)	44.1	14.1	41.7	0.08

² Steady-State

با توجه به این جدول ملاحظه می‌گردد که آب به میزان استوکیومتری به همراه متیل استات به راکتور وارد نمی‌شود. این مسأله باعث انباشتگی متیل استات در فرایند می‌گردد. در نرم‌افزارهای شبیه‌سازی به این علت که همیشه با تغییر دمای جوش آور ترکیب محصول خروجی به گونه‌ای تغییر می‌کند که موازنه جرم برقرار می‌گردد، این مسأله قابل محاسبه نیست. به همین دلیل درصد تبدیل متیل استات از ۸۵٪ بالاتر نمی‌رود. ولی در عمل یا در شبیه‌سازی دینامیکی می‌توان این مسأله را مشاهده کرد. این نتایج نشان می‌دهد که در اگر نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک ورودی پایتتر از ۳/۶۶ باشد، نمی‌توان R_f را به بالاتر از ۴ افزایش داد. در این حالت درصد تبدیل متیل استات در فرایند در حدود ۸۰٪ است. با توجه به اینکه این درصد تبدیل چندان اقتصادی نیست، می‌توان با افزایش فشار راکتور تا ۳ بار و دمای راکتور تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد، میزان تبدیل متیل استات را تا ۹۸٪ افزایش داد.

در فصل آتی با توجه به نتایج نهایی به دست آمده، پیشنهاداتی برای بهترین شرایط عملیاتی این فرایند ارائه خواهد گردید.

فصل هشتم

خلاصه نتایج به دست آمده

خلاصه نتایج به دست آمده

در این فصل نتایج به دست آمده از فعالیت‌های تئوری و عملی صورت گرفته در این پایان‌نامه به صورت تفکیک شده ارائه می‌گردد. در پایان نیز پیشنهاداتی به منظور تکمیل این پروژه ارائه می‌شود.

۸-۱- نتایج به دست آمده از تعیین سینتیک واکنش

در طراحی و شبیه‌سازی فرایند هیدرولیز متیل‌استات که اهمیت بسیار زیادی در واحدهای تولیدی PVA و TPA دارد، نیاز به یک سینتیک مناسب احساس می‌شود که علاوه بر سادگی و قابلیت اضافه‌شدن به نرم‌افزارهای شبیه‌ساز، بر یک بانک اطلاعاتی جامع از داده‌های سینتیکی متکی باشد. در این پروژه تاثیر پارامترهای دما، نسبت مولی خوراک و جرم کاتالیست بر سرعت واکنش هیدرولیز، در محدوده وسیعی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که اگرچه نسبت مولی خوراک بر سرعت واکنش تاثیری ندارد، ولی افزایش نسبت جرم کاتالیست به جرم خوراک سرعت واکنش را به طور خطی افزایش می‌دهد. همچنین دما تأثیر بسیار زیادی بر سرعت واکنش دارد و تغییرات محدود آن، سرعت واکنش را به مقدار زیاد تغییر می‌دهد. نتایج برآزش مدل شبه‌همگن به داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که استفاده از اکتیویته

به جای کسر مولی، میزان انحراف مدل از داده‌ها را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. در عین حال استفاده از یک مدل مبتنی بر جذب انتخابی اجزا بر روی کاتالیست مثل مدل LHHW می‌توان میزان خطای بهینه‌سازی را به پایین‌ترین حد ممکن رساند. هر چند که ممکن است با استفاده از یک مدل جذب تعادلی پیچیده‌تر نسبت به مدل لانگمیر میزان خطا باز هم کاهش یابد، ولی این‌گونه مدل‌ها علاوه بر این‌که به داده‌های زیادی نیاز دارند، هنوز برای سیستم‌های پلیمری پیشرفت در خور توجهی نداشته‌اند. بنابراین به نظر می‌رسد که مدل LHHW یک مدل مناسب برای پیش‌بینی سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات است.

۸-۲- نتایج حاصل از مدل‌سازی راکتور

با توجه به بالا بودن زمان ماند مواد در راکتور بستر ثابت مورد استفاده در هیدرولیز متیل استات، و همچنین با توجه به کوچک بودن نسبت قطر به طول این راکتور استفاده از یک مدل یک بعدی که رفتار غیر ایده‌آل راکتور را به خوبی پیش‌بینی کند، مناسب به نظر می‌رسد. در مدل‌سازی این راکتور از مدل پراکنده‌گی محوری استفاده گردید و از آزمایش ورودی ضربه‌ای برای پیدا کردن پارامتر مجهول این مدل استفاده شد. با بررسی شرایط Mear و Weisz-Prater مشخص شد که نفوذ در توده سیال و در داخل کاتالیست کنترل‌کننده سرعت واکنش نیست. مدل توسعه داده شده در این پروژه می‌تواند با اطمینان نسبتاً بالایی برای پیش‌بینی رفتار راکتورهای پر شده بستر ثابت مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نتایج حاصله نشان دادند که مدل جریان پلاگ توانایی پیش‌بینی رفتار این سیستم را ندارد.

۸-۳- نتایج حاصل از شبیه‌سازی و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی

نتایج حاصل شده از آنالیزهای حساسیت نشان دادند که:

۱- با افزایش نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک (R_m) میزان تبدیل متیل استات افزایش یافته و در عوض درصد وزنی اسید استیک و نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول خروجی کاهش می‌یابد.

۲- با افزایش نسبت دبی حجمی جریان برگشتی به دبی حجمی خوراک متیل استات (R_f)، میزان تبدیل متیل استات و کیفیت محصول تولیدی افزایش می‌یابد، ولی در کنار آن هزینه‌های ثابت و عملیاتی به شدت افزایش پیدا می‌کند.

۳- می‌توان با افزایش فشار راکتور تا ۳ بار، دمای راکتور را بدون ایجاد مشکل تبخیر متیل استات افزایش داد. این کار هم درصد تبدیل متیل استات و هم کیفیت محصول را بالا می‌برد. در واقع افزایش دمای راکتور همان تأثیری را بر کیفیت محصول و بازده فرایند می‌گذارد که افزایش R_f می‌گذاشت. ولی افزایش هزینه‌های آن کمتر است.

۴- می‌توان با بررسی نتایج شبیه سازی، مقادیر زیر را به عنوان شرایط عملیاتی بهینه پیشنهاد کرد.

$$3.6 < R_m < 4.4$$

$$3.4 < R_f < 4.2$$

$$T_{reactor} = 65^\circ C$$

۵- در مقادیر کوچک نسبت آب به متیل استات در خوراک ($R_m < 3$)، در صورتی که جریان برگشتی خیلی بالا رود ($R_f > 4$)، در این صورت آب کمتر از نسبت استوکیومتری مورد نیاز به راکتور وارد شده و باعث ایجاد انباشتگی متیل استات در فرایند می‌گردد.

۸-۴- ارائه پیشنهاداتی به منظور تکمیل پروژه

۱- با توجه به اینکه محاسبات نشان دادند که قطر برج ساخته شده خیلی بزرگتر از مقدار بهینه آن است

و همچنین به رغم عایق‌کاری مناسب برج باز هم اتلاف حرارتی قابل توجهی از آن وجود دارد، یک برج جدید با شرایط مناسب‌تر بر مبنای یک برنامه آزمایشی جدید و مدون طراحی و ساخته شود.

۲- با توجه به اینکه سیستم تقطیر واکنشی به عنوان یک رقیب جدی برای این فرایند شناخته می‌شود، با ساخت یک دستگاه مناسب بر مبنای دستگاه موجود در این فرایند و در ابعاد معادل با آن، شرایط فرایندی تقطیر واکنشی مورد بررسی قرار گرفته و با این فرایند مقایسه گردد.

۳- یک راکتور جدید با قابلیت تحمل فشار بالا ساخته شود و مسأله تأثیر دمای راکتور بر کیفیت محصول مورد بررسی قرار گیرد.

۴- فرایند در حالت دینامیک شبیه سازی شود تا زمان لازم برای رسیدن به حالت پایا با دقت مناسب مشخص گردد.

- [1] Jian Xiao, Jiaqi Liu, Juntai Li, Xinghua Jiang, Zhibing Zhang; “*Increase MeOAc conversion in PVA production by replacing the fixed bed reactor with a catalytic distillation column.*”, Chemical Engineering Science 56 (2001) 6553–6562
- [2] Lee, Myron M.; “*Method and apparatus of methyl acetate hydrolysis*”, U.S. Patent 0183549 A1, 2002.
- [3] Du, Y., & Wang, L.; “*Kinetic study on hydrolysis of methyl acetate.*” Journal of Fuzhou University (Natural Science), 1999, 27(4), 98–102.
- [4] “*Improvements in or relating to processes for the hydrolysis of methyl acetate and treatment of aqueous mixtures of methyl acetate, methyl alcohol and acetic acid*”, U.S. Patent 687902, 1953.
- [5] Anselm, H.; Smidt, J.; Kofler, A.; “*Improvements in or relating to the production of methanol and acetic acid from mixtures obtained by the hydrolysis of methyl acetate*”, U.S. Patent 826240, 1959.
- [6] Lonza Ltd., “*A process for obtaining methanol by the hydrolysis of methyl acetate*”, U.S. Patent 962682, 1962.
- [7] Adelman, R. L., Segars, R., “*Hydrolysis of methyl acetate*”, U.S. Patent 4352940, 1982.
- [8] Kim, J. K., et. al, “*Reactive distillation process and equipment for the production of acetic acid and methanol from methyl acetate hydrolysis*”, PCT/KR95/00178, 1995.
- [9] Helfferich, F., “*Ion Exchange*”, McGraw-Hill, 1962.

- [10] Roennback, R.; Salmi, T.; Vuori, A.; Haario, H.; Lehtonen, J.; Sundqvist, A.; Tirronen, E. “*Development of a Kinetic Model for the Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of a Homogeneous Acid Catalyst.*”, Chemical Engineering Science, **1997**, 52, 3369.
- [11] Yadav, G. D., Mehta, P. H., “*Heterogeneous catalysis in esterification reactions: Preparation of phenethyl acetate and cyclohexyl acetate by using a variety of solid acidic catalysts*”, Ind. Eng. Chem. Res., **1994**, 33, 2198-2208.
- [12] Song, W.; Venimadhavan, G.; Manning, J. M.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. “*Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis*”, Ind. Eng. Chem. Res., **1998**, 37, 1917-1928.
- [13] Popken, T.; Gotze, L.; Gmehling, J. “*Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis*”, Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, 39, 2601-2611.
- [14] Yu, W.; Hidajat, K.; Ray, A. K. “*Determination of Adsorption and Kinetic Parameters for Methyl Acetate Esterification and Hydrolysis Reaction Catalyzed by Amberlyst 15*”, Applied Catalysis A: General. **2004**, 260, 191–205.
- [15] Gmehling, J.; Onken, U. “*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. In DECHEMA Chemistry Data Series*”; DECHEMA: Frankfurt, Germany, **1977**; Vol. 1, Part. 1.
- [16] “*HYSYS Simulation Basis*”, Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.
- [17] “*MATLAB 6.5 Help*”, MathWorks, Inc., **2004**.
- [18] Mizota, T.; Tsuneda, S.; Saito K.; Sugo T. “*Hydrolysis of Methyl Acetate and Sucrose in SO₃H-Group-Containing Grafted Polymer Chains Prepared by Radiation-Induced Graft Polymerization*” Ind. Eng. Chem. Res. **1994**, 33, 2215-2219.

- [19] Missen, R. W., Mims, C. A., Saville, B. A., “*Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*”, John Wiley & Sons, Inc., **1999**.
- [20] Fogler, H. S., “*Elements of chemical reaction engineering*”, Prentice-Hall, 2nd Edition, **1992**.
- [21] Mears, D. E., “*Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors*”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop 10, 4, **1971**.
- [22] Dwidevi, P. N., and Upadhyay, S. N., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop 16, 157, **1977**.
- [23] Schiesser, W. E., “*The numerical method of lines*”, Academic Press, New York, **1991**.
- [24] “*APRYSYS 111 Physical Property Methods and Models*”, AspenTech, Inc., MA, USA.
- [25] Popken, T., Steinigeweg, S., Gmehling, J., “*Synthesis and hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: Experiments and simulation*”, Ind. Eng. Chem. Res., **2001**, 40, 1566-1574
- [26] “Aspen Plus Help”, AspenTech, Inc., MA, USA.
- [27] “*HYSYS Unit Operations Guide*”, Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.

نشانه‌ها

فصل اول

پلی وینیل الکل	<i>PVA</i>
ترفتالیک اسید	<i>TPA</i>
ثابت تعادل واکنش هیدرولیز	<i>K</i>
<i>Fixed Bed Reactor</i>	<i>FBR</i>

فصل چهارم

متیل استات	<i>MeOAc</i>
اسید استیک	<i>HOAc</i>
متانول	<i>MeOH</i>
سایت فعال کاتالیست	<i>S</i>
ضریب استوکیومتری جزء <i>i</i> در واکنش هیدرولیز	ν_i
اکتیویته جزء <i>i</i>	a_i
ثابت سرعت واکنش رفت $\left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}}\right)$	k_1
ثابت سرعت واکنش برگشت (استری شدن) $\left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}}\right)$	k_2
ثابت تعادل جذب سطحی در مدل لانگمیر برای جزء <i>i</i>	K_i
ثابت تعادل واکنش هیدرولیز	k_{eq}
جرم کاتالیست (<i>gr</i>)	m_{cat}
<i>Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson</i>	<i>LHHW</i>
سرعت واکنش $\left(\frac{\text{gmole}}{\text{g.s}}\right)$	r
تعداد مول جزء <i>i</i>	n_i
فعالیت جزء <i>i</i> در مخلوط	a_i
ضریب تابع نمایی در ثابت سرعت $\left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}}\right)$	k_1^0, k_2^0
انرژی فعالسازای واکنش رفت و برگشت $\left(\frac{\text{J}}{\text{mole.K}}\right)$	E_1, E_2
کسر مولی جزء <i>i</i> در مخلوط واکنش	x_i
کسر مولی جزء <i>i</i> در داخل کاتالیست	x_i^s

جرم جذب شده از جزء i بر روی کاتالیست (gr)	m_i
کسر وزنی جزء i در محلول مایع قبل از مجاورت با کاتالیست	w_i^0
کسر وزنی جزء i در محلول مایع در مجاورت کاتالیست پس از رسیدن به تعادل	w_i
جرم محلول در مجاورت کاتالیست خشک (gr)	m_0
جرم کل مایع جذب شده بر روی کاتالیست (gr)	m
جرم مولکولی جزء i $\left(\frac{gr}{gmole}\right)$	M_i

فصل پنجم

تغییر انتالپی واکنش $\left(\frac{J}{mol}\right)$	ΔH_{rxn}
تخلخل کاتالیست	ε_p
تخلخل بستر	ε_b
قطر متوسط ذرات کاتالیست (m)	D_p
افت فشار به ازای واحد طول بستر $\left(\frac{kPa}{m}\right)$	$\frac{ \Delta P }{L}$
گرانروی سیال $\left(\frac{gr}{cm.s}\right)$	μ
سرعت ظاهری سیال در بستر $\left(\frac{m}{s}\right)$	v_∞
فاکتور تأثیر ذرات	η
ضریب تأثیر کلی	η_o
شار جرمی جزء A در نقطه P $\left(\frac{mol}{m^2.s}\right)$	$W_{Ar}(P)$
اندازه لایه مرزی انتقال جرم در نقطه P (m)	δ
غلظت A در توده سیال $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$	C_{A0}
غلظت A در سطح کاتالیست $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$	C_{As}
ضریب انتقال جرم محلی $\left(\frac{m}{s}\right)$	\tilde{k}_c
شار جرمی متوسط جزء A در سطح کاتالیست $\left(\frac{mol}{m^2.s}\right)$	W_{Ar}
شار حرارتی متوسط در سطح کاتالیست $\left(\frac{J}{m^2.s}\right)$	q_r

$\left(\frac{J}{m^2 \cdot K \cdot s}\right)$	ضریب متوسط انتقال حرارت	h
	دما در توده سیال (K)	T_0
	دما در سطح کاتالیست (K)	T_s
	عدد بدون بعد ناسلت	Nu
	عدد بدون بعد رینولدز	Re
	عدد بدون بعد پراندتل	Pr
	عدد بدون بعد شروود	Sh
	عدد بدون بعد اشمیت	Sc
$\left(\frac{m^2}{s}\right)$	گرانروی سینماتیکی سیال	ν
$\left(\frac{m^2}{s}\right)$	ضریب نفوذ حرارتی سیال	α_t
$\left(\frac{m^2}{s}\right)$	ضریب نفوذ	D_{AB}
	درجه واکنش	n
$\left(\frac{kmol}{kg \text{ catalyst} \cdot s}\right)$	سرعت اندازه گیری شده واکنش	$-r'_A$
$\left(\frac{m^2}{s}\right)$	ضریب نفوذ مؤثر	D_e
	فاکتور انقباض	σ
	tortuosity	$\tilde{\tau}$
$\left(\frac{m^2}{gr}\right)$	سطح داخلی کاتالیست به ازای واحد جرم	S_a
$\left(\frac{kmol}{m^2 \cdot s}\right)$	سرعت واکنش به ازای واحد سطح کاتالیست	r_A^n
	غلظت بدون بعد	ϕ
	شعاع بدون بعد	λ
	مدول تیل	Φ_n
	پارامتر Weisz-Prater	C_{wp}
	ضریب پراکندگی محوری	D_i
$\left(\frac{mol}{m^3}\right)$	غلظت جزء i در توده سیال	C_i

$$q_i \quad \text{غلظت جزء } i \text{ در داخل کاتالیست } \left(\frac{mol}{m^3} \right)$$

فصل ششم

نسبت مولی آب به متیل استات در جریان خوراک	R_m
نسبت دبی حجمی جریان برگشتی به دبی حجمی متیل استات در خوراک	R_f
نسبت دبی حجمی خوراک به حجم بستر کاتالیست ($time^{-1}$)	S_v
درصد تبدیل متیل استات	R_{con}
نسبت وزنی اسید استیک به آب در محصول خروجی	$R_{A/W}$

ضمیمه "الف"

مقاله نوشته شده از فصل چهارم و فرستاده شده به دهمین
کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

بررسی تجربی سینتیک و تعادل شیمیایی واکنش هیدرولیز متیل استات در حضور کاتالیست رزین تبادل یونی اسیدی

مهدی احتشامی^۱، نازی رحیمی^۱، علی اکبر افتخاری^۲، محمدرضا جعفری نصر*^۱

ایرج گودرزینیا^۲

۱- شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی - تهران، خیابان ملاصدرا، خیابان شیراز جنوبی،

خیابان سرو، پلاک ۱۲، کد پستی ۱۴۳۵۸

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف- تهران، خیابان آزادی

m.jafarinasr@npc-rt.ir

چکیده

در این مقاله تعیین معادله سرعت واکنش و تعادل شیمیایی واکنش برگشت پذیر هیدرولیز متیل استات (MA) در حضور رزین تبادل یونی اسیدی با نام تجاری امبرلیست ۱۵ به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به رفتار متفاوت کاتالیست مذکور در جذب واکنشگرها و محصولات، تعادل موجود بین مخلوط های دو جزئی متشکل از یک واکنشگر و یک محصول به صورت تجربی آنالیز و از مدل لانگمیر برای بیان کمی این تعادل استفاده شده است. تأثیر عوامل دما، جرم کاتالیست و نسبت مولی خوراک بر نحوه پیشرفت واکنش و علاوه بر آن تعادل شیمیایی در محدوده وسیعی از دما و نسبت مولی خوراک مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که سرعت واکنش حساسیت بسیار زیادی به دما دارد. در نهایت دو مدل شبه همگن و LHHW برای سرعت واکنش ارائه شده است. محاسبات نشان داده است که استفاده از اکتیویته به جای کسر مولی در معادلات سرعت و همچنین استفاده از مدل LHHW به جای مدل شبه همگن، خطای باقی مانده در بهینه سازی پارامترها را به مقدار قابل توجهی کاهش می دهد. نتایج نهایی نشان می دهد که ترکیب تعادلی محاسبه شده از طریق معادله سرعت واکنش با ترکیب تعادلی اندازه گیری شده در آزمایشات تعیین ثابت تعادل از همخوانی بسیار خوبی برخوردار است.

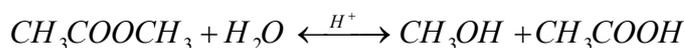
کلمات کلیدی: متیل استات، هیدرولیز، سینتیک، امبرلیست ۱۵، سرعت واکنش

مقدمه

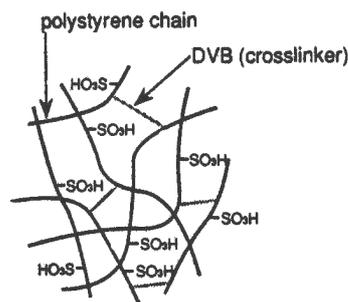
در فرایند تولید پلی وینیل الکل (PVA) که استفاده گسترده ای در صنایع مختلف دارد، مقدار زیادی متیل استات به عنوان محصول جانبی تولید می شود. میزان تولید این محصول ۱/۵ تا ۱/۷

تن به ازای هر تن PVA می‌باشد. به همین دلیل در فرایندهای تولید PVA، واحد عملیاتی هیدرولیز متیل استات به منظور تولید اسید استیک و متانول در نظر گرفته می‌شود [۱]. اهمیت واکنش هیدرولیز متیل استات تنها به واحدهای تولید PVA محدود نمی‌شود. در واحدهای تولید ترفتالیک اسید خالص (TPA) هم که محصول جانبی مذکور به مقدار زیاد تولید می‌گردد، با استفاده از این واکنش می‌توان دو محصول ارزشمند اسید استیک و متانول را تولید نمود که اسید استیک به عنوان خوراک مصرفی فرایند TPA به ابتدای آن باز می‌گردد [۲]. علاوه بر کاربردهای صنعتی ذکر شده، این واکنش در بررسی‌های پژوهشی سیستم‌های تقطیر واکنشی استفاده فراوانی دارد.

با توجه به سرعت پایین و همچنین ماهیت تعادلی این واکنش، از یون H^+ به عنوان کاتالیست برای افزایش سرعت واکنش استفاده می‌گردد [۳].



بنابراین می‌توان از اسیدهای قوی مثل اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک نیز به عنوان کاتالیست این واکنش استفاده نمود [۴]. ولی استفاده از این مواد علاوه بر بالا بردن هزینه خالص سازی محصول، باعث ایجاد مشکلاتی مثل خوردگی شدید در کل فرآیند می‌شوند [۵]. برای رفع این مشکلات می‌توان از رزین‌های تبادل یونی اسیدی استفاده کرد. این رزینها معمولا از جنس پلی استایرن هستند که با اتصالات عرضی دی وینیل بنزن تشکیل یک کوپلیمر می‌دهند (شکل ۱). با سولفونه کردن این کوپلیمر، گروه عامل $-SO_3H$ بر روی شاخه های پلی استایرن قرار می‌گیرد [۶]. ساختار خاص این نوع رزین باعث ایجاد رفتاری متفاوت در برخورد با حلالهای مختلف می‌شود [۵]. به عنوان مثال این رزین تمایل بسیار شدیدی به جذب آب دارد، به طوری که بر اثر جذب آب متورم می‌شود. همچنین در مجاورت یک محلول دو جزئی میزان جذب اجزا بر روی این رزین متفاوت است. بنابراین می‌توان برای واکنش مورد بحث انتظار داشت که در صورت جذب بیشتر مواد اولیه بر روی رزین، درصد تبدیل تعادلی بالاتر از تعادل حاصله در شرایط عدم استفاده از کاتالیست و یا استفاده از کاتالیست هموزن باشد [۷].



شکل ۱- شمائی از ساختار رزین امبرلیست ۱۵

مساله جذب انتخابی اجزای مختلف یک مخلوط بر روی رزینهای تبادل یونی موضوع پژوهش‌های بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۸، ۹، ۱۰ و ۱۱]. حتی در مواردی از این نوع رزین برای خالص سازی سیستم‌های آب و هیدروکربن استفاده گردیده است [۸، ۹، ۱۱]. علیرغم پژوهش‌های بسیار در این زمینه هنوز مدل ترمودینامیکی مناسب برای پیش‌بینی جذب اجزای مختلف بر روی رزینهای پلیمری وجود ندارد. ولی می‌توان با استفاده از مدل‌های ساده‌ای مثل مدل جذب سطحی لانگمیر (Langmuir) روابطی نیمه تجربی برای بیان کمی این پدیده ارائه کرد [۹، ۱۲].

واکنش هیدرولیز متیل استات و واکنش برگشت آن یعنی استری شدن متانول پیش از این توسط گروهی از محققان مورد مطالعه قرار گرفته است. Mazzotti و همکاران او با استفاده از مدل فلوری و هاگینز در فاز پلیمر و مدل UNIFAC در فاز مایع، جذب اجزا بر روی کاتالیست را در واکنش استری شدن اتانول بررسی کردند [۷]. مدل ارائه شده توسط آنها علی‌رغم پیش‌بینی خوب سرعت واکنش و تورم کاتالیست، بسیار پیچیده است و برای تعمیم آن به سیستم‌های مشابه نیاز به داده‌های آزمایشگاهی زیادی دارد.

Song و همکارانش واکنش استری شدن متانول را بررسی کردند [۱۲]. واکنش جانبی تولید DME از آبگیری متانول توسط این محققان در ارائه مدل سینتیکی در نظر گرفته شد. این گروه مدل LHHW را که بر اساس فعالیت اجزا و با استفاده از مدل UNIFAC سرعت واکنش را محاسبه می‌کرد ارائه کردند. به دلیل تمرکز داده‌های آزمایشگاهی بر روی واکنش استری شدن، در خارج از محدوده داده‌های ارائه شده، نمی‌توان از این معادله با اطمینان برای پیش‌بینی سرعت واکنش برگشت یعنی هیدرولیز متیل استات استفاده کرد. به عبارت دیگر دقت نتایج حاصل از برون‌یابی توسط این معادله پایین است.

Popken و همکارانش با توجه به کار انجام شده توسط Song و اصلاح مدل LHHW ارائه شده توسط آنان، مدل جدیدی ارائه نمودند [۳]. در رابطه سرعت ارائه شده توسط این گروه، از مدل لانگمیر برای پیش بینی جذب بر روی کاتالیست استفاده گردید، ضمن اینکه این گروه داده‌های آزمایشگاهی زیادی برای واکنش‌های رفت و برگشت ارائه کردند. علاوه بر این رابطه‌ای نیز برای سرعت واکنش بدون استفاده از کاتالیست توسط آنان ارائه گردید.

Yu و همکارانش با انجام فرضیات بیشتر، مدل ساده‌تری را برای سرعت واکنش هیدرولیز متیل استات و واکنش برگشت آن به دست آوردند [۱۳]. بر خلاف پژوهش‌های قبل که داده‌های آزمایشگاهی در سیستم‌های ناپیوسته تهیه شده بود، این گروه از یک سیستم پیوسته استفاده نمود. با توجه به فرضیات ساده کننده زیاد و کمبود داده‌های آزمایشگاهی، تنها می‌توان در محدوده داده‌های آزمایشگاهی از رابطه سرعت ارائه شده استفاده نمود و اطمینان زیادی در نتایج حاصل از برون‌یابی توسط این رابطه وجود ندارد.

در این پژوهش، با تاکید بر واکنش هیدرولیز متیل استات و استفاده از مدل LHHW در بیان کمی رابطه سرعت واکنش در حضور کاتالیست امبرلیست ۱۵، مقایسه‌ای بین توانایی پیش‌بینی کمی سرعت واکنش در مدل‌های ارائه شده در فعالیت‌های قبلی و مدل ارائه شده در این مقاله انجام گرفته است.

تجهیزات آزمایشگاهی

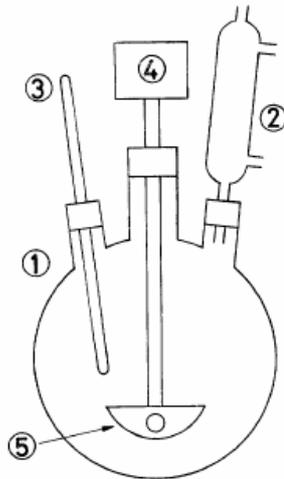
مواد شیمیایی: متیل استات با خلوص ۹۹/۴۳۶ درصد (آنالیز با GC)، متانول با خلوص ۹۹/۸۱۰۷٪ و اسید استیک با خلوص ۹۹/۷۴۶٪ از کمپانی Merck و آب یک بار تقطیر شده **کاتالیست:** امبرلیست ۱۵ با مشخصات ذکر شده در جدول ۱ از کمپانی Merck خریداری گردید. قبل از استفاده، کاتالیست چندین بار توسط آب مقطر شسته شده تا زمانی که آب خروجی کاملاً بی‌رنگ شود. سپس در کوره به مدت یک تا چند روز در دمای 80°C خشک می‌شود تا وزن آن ثابت بماند. در تمامی آزمایشات از کاتالیستی که به این روش آماده شده بود، استفاده گردید.

دستگاه GC: برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه GC با مشخصات ستون CP-WAX 52 CB بر روی دتکتور TCD در دمای 220°C و گاز حامل N_2 با جریان ثابت $1/8\text{ ml/min}$ استفاده شد. آنالیزها در دمای آون 70°C شروع شده و پس از گذشت ۳ min، دما با سرعت 25°C/min به 150°C افزایش می‌یابد.

جدول ۱- مشخصات کاتالیست امبرلیست ۱۵

دانه‌های کروی قهوه‌ای رنگ خشک و شکننده	شکل ظاهری
توزیع اندازه ذرات	
۲-۵ %	۱۶ مش
۲۰-۳۰ %	۱۶-۲۰ مش
۴۵-۵۵ %	۲۰-۳۰ مش
۱۵-۲۵ %	۳۰-۴۰ مش
۵-۱۰ %	۴۰-۵۰ مش
۱ %	کوچکتر از ۵۰ مش
۶/۸	چگالی توده (kg / m^3)
کمتر از ۱ %	رطوبت (درصد وزنی)
۴/۷	غلظت یون هیدروژن ($meq. / gr$)
۵۰	سطح جانبی (m^3 / gr)
۰/۳۶	تخلخل (ml pore/ml bead)
۲۴۰	قطر متوسط حفره‌های (Pore) کاتالیست (Å)

روش انجام آزمایشات: آزمایشات تعیین سینتیک در یک راکتور به حجم ۵۰۰ cc انجام پذیرفت (شکل ۲) و برای جلوگیری از خروج اجزای فرار مثل متیل استات و متانول یک چگالنده در خروجی راکتور نصب گردیده است. همچنین یک دماسنج با دقت $\pm 0.5^\circ C$ بر روی راکتور قرار گرفت. از یک همزن با دور متغیر و یک پره از جنس تفلون برای مخلوط کردن محتویات راکتور استفاده گردید.



۱- راکتور ۲- کندانسور ۳- ترمومتر ۴- همزن ۵- پره
 شکل ۲- سیستم آزمایشگاهی تعیین سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات

سرعت همزن (180 rpm) و جنس پره به منظور حذف محدودیت انتقال جرم در توده سیال و همچنین جلوگیری از سایش کاتالیست‌ها انتخاب گردیدند. همچنین به منظور بهبود اختلاط، چهار بافل در داخل راکتور تعبیه گردید. کل مجموعه درون یک حمام آب با دمای ثابت با دقت $\pm 0.5^\circ C$ قرار داده شد. نمونه‌گیری از محتویات راکتور با استفاده از سرنگ و به میزان 0.5 cc در هر نوبت انجام می‌گرفت.

برای انجام هر آزمایش ابتدا کاتالیست و آب پس از توزین درون راکتور ریخته می‌شد. سپس متیل استات پس از توزین درون حمام قرار داده شده و پس از گذشت زمان تقریبی 10 دقیقه و اطمینان از همدمای شدن با محتویات راکتور، درون راکتور ریخته می‌شد. همزمان با اضافه شدن متیل استات، همزن و زمان‌سنج شروع به کار می‌کردند. نمونه‌گیری از محتویات واکنش تا زمان تقریبی رسیدن به تعادل که بر اساس سینتیک ارائه شده توسط Popken محاسبه گردیده بود، انجام می‌گرفت. به طور متوسط در هر آزمایش 15 نمونه از محتویات راکتور گرفته می‌شد. نمونه‌ها درون ظروف شیشه‌ای 3 cc ریخته شده و پس از سرد شدن ناگهانی در دمای $20^\circ C$ توسط GC آنالیز می‌شدند شرایط اولیه تمامی آزمایشات در جدول 2 ارائه شده است. همچنین چند نمونه از داده‌های به دست آمده در شکل‌های 5، 6 و 7 در بخش نتایج، ارائه شده‌اند.

آزمایشات تعیین ثابت تعادل: نمونه‌هایی از مخلوط آب، متیل استات و کاتالیست به حجم تقریبی 2 cc مطابق جدول 4 ساخته شده و در ظروف شیشه‌ای در بسته به حجم 3 cc در

حمام آب با دمای ثابت قرار داده شده و نمونه ها به مدت یک هفته در شرایط دمای ثابت قرار گرفته و در نهایت ترکیب تعادلی با آنالیز GC مشخص گردید.

جدول ۲- شرایط اولیه آزمایشات سینتیکی انجام شده

No	Catalyst (gr)	Feed		Temp. (°C)	water / MA molar ratio	Experiment duration (hr)
		MA (gr)	Water (gr)			
1	26.50	119.11	30.22	47.0	1.04	5.26
2	30.49	100.30	49.88	47.5	2.04	5.00
3	42.20	87.36	63.89	47.5	3.01	5.01
4	45.71	76.57	74.62	48.0	4.01	5.01
5	45.50	74.94	108.67	48.0	5.96	3.26
6	45.15	50.85	99.80	48.0	8.07	4.05
7	45.04	87.53	64.18	38.0	3.01	5.00
8	45.02	120.00	30.00	38.0	1.03	5.09
9	35.30	87.10	36.00	38.0	1.70	5.26
10	55.80	87.60	63.30	38.0	2.97	4.53
11	35.70	44.30	107.40	54.5	9.97	3.81
12	20.20	43.70	106.50	54.5	10.02	4.50
13	35.30	32.40	118.30	55.0	15.01	3.27
14	55.30	121.90	30.70	32.0	1.04	5.22
15	40.60	120.50	31.20	32.0	1.06	5.01
16	35.30	47.40	106.90	55.5	9.27	2.86
17	45.70	86.90	63.30	44.0	2.99	3.75
18	45.50	87.10	63.70	32.0	3.01	5.84
19	45.20	87.70	63.90	55.5	3.00	2.09
20	45.10	89.00	63.50	35.7	2.93	5.26
21	55.80	27.10	124.80	58.0	18.93	2.07

آزمایشات در پنج دمای ۳۲، ۳۹، ۴۶، ۵۳ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام شدند و در هر دما ۱۵ نمونه با نسبت های اولیه مختلف آب و متیل استات تهیه شدند. نتایج نهایی در شکل ۳ مشاهده می شود.

مدل سینتیکی

الف- مدل شبه همگن: این مدل که مساله جذب اجزا بر روی کاتالیست را در نظر نمی گیرد به صورت زیر است.

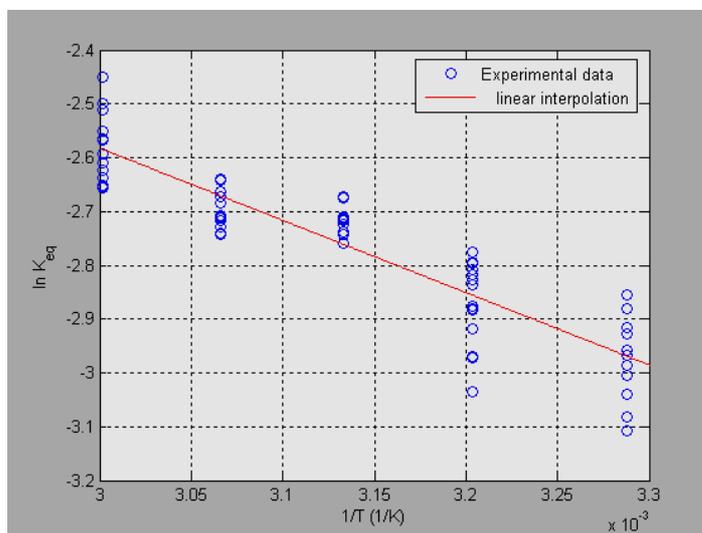
$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} (k_1 a_{MeOAc} a_{H_2O} - k_2 a_{HOAc} a_{MeOH}) \quad (2)$$

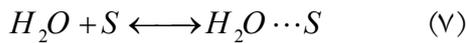
$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (4)$$

در نوشتن رابطه ۲ فرض شده است که رزین تبادل یونی به صورت یک منبع تولید یون H^+ عمل می‌کند. این مدل را می‌توان با فرض ایده‌آل بودن فاز مایع و جایگزینی فعالیت با کسر مولی به صورت ساده‌تر نوشت:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} (k_1 x_{MeOAc} x_{H_2O} - k_2 x_{HOAc} x_{MeOH}) \quad (5)$$





در نهایت رابطه سرعت نهایی به صورت زیر در می آید: [۱۴]

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} k_1 K_{MeOAc} K_{H_2O} \left(\frac{a_{MeOAc} a_{H_2O} - \frac{a_{HOAc} a_{MeOH}}{k_{eq}}}{\left(1 + K_{MeOAc} a_{MeOAc} + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{HOAc} a_{HOAc} + K_{MeOH} a_{MeOH}\right)^2} \right) \quad (11)$$

چهارمین فرضیه، با تکرار آزمایش‌های سینتیکی با شرایط ثابت و تنها با تغییر اندازه دانه‌های کاتالیست استفاده شده، توسط Popken تایید شد. این آزمایشات نشان داد که نفوذ در داخل دانه‌های کاتالیست کنترل‌کننده سرعت نیست [۳].

دومین فرضیه به کار رفته در به دست آوردن این رابطه بیان می‌کند که تعداد مول جذب شده بر روی واحد سطح (یا جرم) کاتالیست برای هر مخلوطی از واکنش دهنده‌ها و محصولات مقدار ثابتی است. ولی Popken و همکاران با اندازه‌گیری مقدار جذب هر یک از اجزا بر روی رزین امبرلیست ۱۵ نشان دادند که این فرض چندان به واقعیت نزدیک نیست [۳]. در مقابل همانگونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، مقدار جرم جذب شده هر یک از اجزا بر روی واحد جرم کاتالیست مقدار تقریباً ثابتی است. با این فرض مدل ساده زیر برای بیان کمی جذب بر روی کاتالیست پیشنهاد شد.

$$\frac{m_i}{m} = \frac{K_i a_i}{1 + \sum_j K_j a_j} \quad (12)$$

جدول ۳- میزان جرم، حجم و مول جذب شده اجزای خالص بر روی واحد جرم کاتالیست [۳]

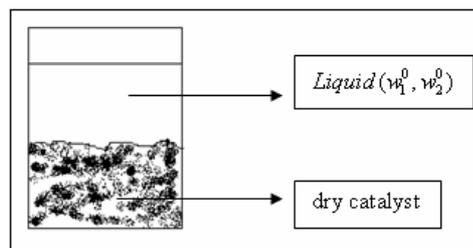
Component	Swelling ratio	Adsorbed Volume (cm^3 / g)	Adsorbed Mass (g/g)	Adsorbed Amount (mmol/g)
Acetic Acid	1.43	0.307	0.319	5.31
Methanol	1.55	0.393	0.309	9.60
Methyl Acetate	1.40	0.286	0.265	3.58
Water	1.67	0.479	0.478	26.5

که در این رابطه m جرم کل مواد جذب شده بر روی کاتالیست، m_i جرم جزء i جذب شده بر روی کاتالیست، K_i ثابت جذب لانگمیر برای جزء i و a_i فعالیت جزء i می‌باشد که از مدل UNIQUAC محاسبه می‌گردد. پارامترهای این مدل در جدول ۴ ارائه شده است. برای اندازه‌گیری آزمایشگاهی ثابت K_i با استفاده از فرض مطرح شده توسط Popken آزمایشاتی به صورت شکل ۴ طراحی شدند [۳]. مخلوطی از دو جزء غیر واکنشگر مثل آب و متانول با ترکیب مشخص در زمان صفر، در مجاورت جرم معینی از کاتالیست خشک در یک ظرف در بسته قرار می‌گیرد. که w_1^0 و w_2^0 کسر جرمی محلول مایع دو جزیی غیر واکنشگر قبل از تماس با کاتالیست است.

جدول ۴- پارامترهای مدل UNIQUAC [۱۵]

Components	a_{ij}				r_i	q_i
	Methyl acetate	Water	Acetic Acid	Methanol		
Methyl Acetate	-	789.996	806.844	585.482	2.5759	2.8041
Water	117.211	-	-305.452	-10.377	1.3997	0.9200
Acetic Acid	-467.125	427.741	-	-51.049	2.0720	2.2023
Methanol	-54.338	95.259	-40.725	-	1.4320	1.4311

پس از گذشت زمان لازم (حدود دو هفته) برای اطمینان از جذب اجزا بر روی کاتالیست، ترکیب جدید مایع در تماس با کاتالیست متورم شده (w_1 و w_2) با آنالیز GC مشخص می‌شود.



شکل ۴- آزمایشات تعیین ثابت جذب

با این فرض که m_0 جرم مخلوط مایع اولیه در مجاورت کاتالیست خشک و m جرم مایع جذب شده بر روی کاتالیست باشد، می‌توان با نوشتن موازنه جرم و فرض مدل لانگمیر برای بیان کمی تعادل موجود بین فاز مایع و فاز پلیمر، به روابط زیر رسید.

$$m = m_1 + m_2 \quad (13)$$

که m_1 جرم جذب شده از حلال ۱ و m_2 جرم جذب شده از حلال ۲ می‌باشد.
با نوشتن موازنه جرم برای جزء ۱:

$$m^0 w_1^0 = m_1 + w_1(m^0 - m) \quad (14)$$

رابطه مدل لانگمیر برای یک سیستم دوتایی به صورت زیر است.

$$\frac{m_1}{m} = \frac{K_1 a_1}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} \quad (15)$$

با ساده سازی معادلات موازنه جرم، معادله زیر به دست می‌آید.

$$m^0 (w_1^0 - w_1) = m_1 w_2 - w_1 m_2 \quad (16)$$

با جایگزینی مقادیر m_1 و m_2 از مدل لانگمیر در رابطه قبل و تقسیم طرفین بر m_{cat} رابطه نهایی زیر به دست می‌آید.

$$\frac{m_0}{m_{cat}} (w_1^0 - w_1) = \frac{m}{m_{cat}} \frac{K_1 a_1 w_2 - K_2 a_2 w_1}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} \quad (17)$$

سمت چپ این رابطه از داده‌های آزمایشگاهی به دست می‌آید و در سمت راست سه مجهول

K_1 ، K_2 و $\frac{m}{m_{cat}}$ وجود دارد. (با توجه به اینکه از فرض Popken مبنی بر ثابت بودن مقدار

$\frac{m}{m_{cat}}$ استفاده شد.) آزمایشاتی با ترکیب‌های مختلف محلول‌های دو جزئی غیر واکنشگر آب-

متانول، آب-اسید استیک، متیل استات- متانول و متیل استات-اسیداستیک انجام گرفت. بهینه

سازی پارامترهای مجهول یعنی K_1 ، K_2 ، K_3 ، K_4 و $\frac{m}{m_{cat}}$ با استفاده از الگوریتم‌های مختلف

موجود در نرم‌افزار Matlab انجام پذیرفت به نحوی که سمت راست رابطه ۱۷ بهترین تطابق

را با داده‌های آزمایشگاهی (سمت چپ معادله ۱۷) داشته باشد.

به منظور در نظر گرفتن جذب انتخابی اجزا بر روی کاتالیست، می‌توان معادله سرعت را بر

حسب کسر مولی اجزای درون کاتالیست به صورت زیر بیان کرد.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} \left(k_1 x_{MeOAc}^s x_{H_2O}^s - k_2 x_{HOAc}^s x_{MeOH}^s \right) \quad (18)$$

که در این رابطه x_i^s بیانگر کسر مولی جزء جذب شده i درون کاتالیست است. اگر با استفاده

از مدل لانگمیر مقادیر x_i^s بر حسب فعالیت اجزا در توده سیال بیان شود، رابطه نهایی زیر

برای معادله سرعت به دست می‌آید:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} \left(\frac{k_1 a'_{MeOAc} a'_{H_2O} - k_2 a'_{HOAc} a'_{MeOH}}{\left(a'_{MeOAc} + a'_{H_2O} + a'_{HOAc} + a'_{MeOH} \right)^2} \right) \quad (19)$$

$$a'_i = \frac{K_i a_i}{M_i} \quad (20)$$

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (21)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (22)$$

که در این روابط M_i بیانگر جرم مولکولی اجزا می‌باشد. پارامترهای مجهول E_1 ، k_1^0 ، k_2^0 و E_2 با استفاده از داده‌های سینتیکی و همچنین الگوریتم‌های بهینه سازی نرم افزار Matlab محاسبه می‌گردند.

بهینه سازی پارامترها:

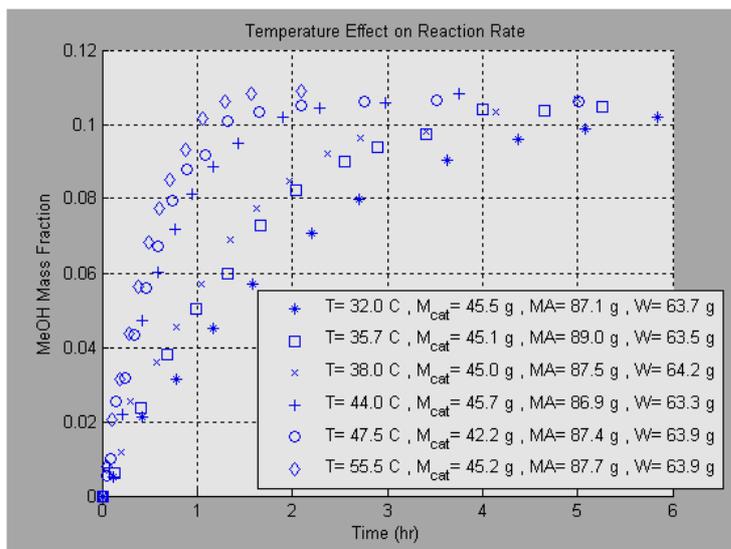
برای بهینه سازی پارامترهای روابط سینتیکی از جعبه ابزار بهینه‌سازی نرم افزار Matlab 7 استفاده گردید. بدین منظور تابع هدفی به صورت زیر تعریف شد.

$$O.f(k_1^0, k_2^0, E_1, E_2) = \sum_{j=1}^{no. of. Experiments} \left(\sum_{i=1}^n \frac{|w_{MeOH,i}^{ex.} - w_{MeOH,i}^{calc.}|}{w_{MeOH,i}^{ex.}} \right)_j \quad (23)$$

که در تابع بالا $w_{MeOH}^{ex.}$ مقدار آزمایشگاهی درصد وزنی متانول و $w_{MeOH}^{calc.}$ مقدار محاسبه شده درصد وزنی متانول با استفاده از معادله سرعت است. برای محاسبه مقادیر $w_{MeOH}^{calc.}$ از حل معادله دیفرانسیلی معمولی سرعت واکنش با استفاده از روش رانگ-کاتا استفاده شد. پارامترهای این معادله دیفرانسیل با توجه به میزان مواد اولیه در شروع واکنش، میزان کاتالیست و دمای واکنش مشخص می‌گردد. لازم به ذکر است که در هنگام استفاده از روش minimax علامت مجموع اول از تابع هدف حذف می‌شود.

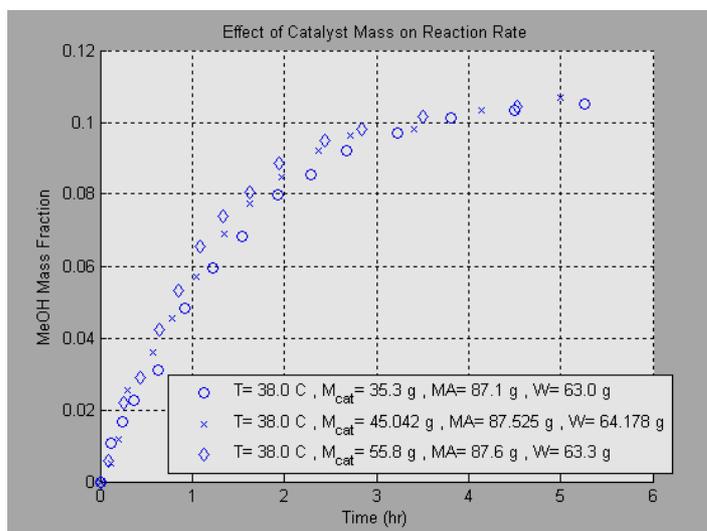
نتایج و بحث:

همانگونه که ذکر شد، تاثیر عوامل دما، نسبت مولی خوراک و میزان کاتالیست بر سرعت واکنش مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۵ دیده می‌شود که تغییرات دما تاثیر بسیار زیادی بر سرعت این واکنش دارد؛ به نحوی که با تغییرات کوچک دما زمان لازم برای رسیدن به تعادل به شدت تغییر می‌کند. به عنوان مثال زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل در سیستم مشخص شده در شکل ۵ از چهار ساعت در ۳۵/۷ درجه سانتیگراد به یک و نیم ساعت در ۵۵/۵ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد.



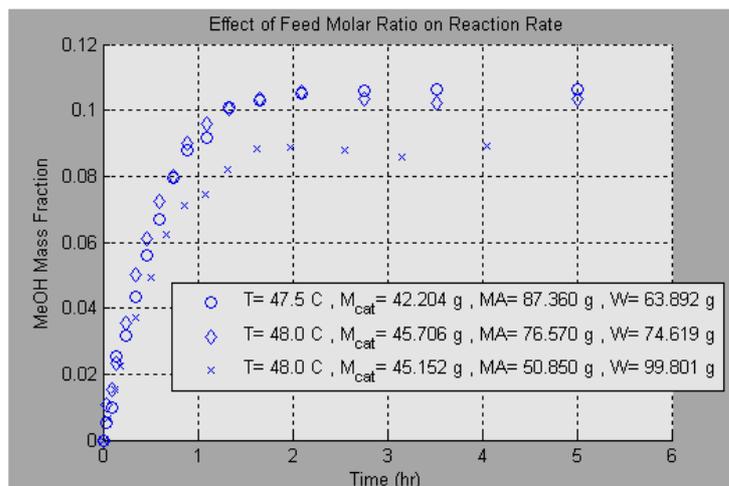
شکل ۵- تاثیرات دما بر سرعت واکنش

برای یک خوراک با جرم مشخص، که در شکل ۶ مشخص است، با افزایش میزان کاتالیست، سرعت واکنش به آرامی افزایش می‌یابد. روند این افزایش سرعت تقریباً به صورت خطی است.



شکل ۶- تاثیر میزان کاتالیست بر سرعت واکنش

تاثیر نسبت مولی خوراک اولیه بر سرعت واکنش در دمای 48°C در شکل ۷ مشاهده می‌گردد. از شیب نمودارهای رسم شده مشخص است که نسبت مولی آب به متیل استات تاثیر بر سرعت واکنش ندارد.



شکل ۷- تاثیر نسبت مولی خوراک بر سرعت واکنش

نتایج بهینه‌سازی داده‌های آزمایشگاهی برای مدل شبه همگن در جدول ۶ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، استفاده از فعالیت به جای کسر مولی در معادله سرعت میزان خطا را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. همچنین میزان خطای بهینه‌سازی در این پژوهش نسبت به مقدار گزارش شده توسط Popken به مراتب کمتر است. در جدول ۷ نتایج حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای مدل LHHW آورده شده است. نتایج حاصل از اولین بهینه‌سازی نشان داد که داده‌های آزمایشهای شماره ۱، ۸، ۱۴ و ۱۵ با مدل همخوانی ندارند.

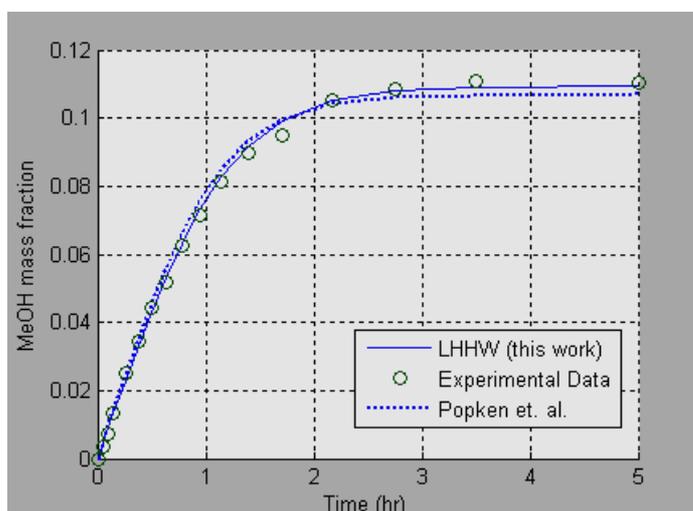
جدول ۶- نتایج بهینه‌سازی پارامترهای مدل شبه همگن

Model	$k_1^0 \left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}} \right)$	$E_1 \left(\frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot \text{K}} \right)$	$k_2^0 \left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}} \right)$	$E_2 \left(\frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot \text{K}} \right)$	Mean Relative Error	Optimization method
This Work, Ideal	13325	53340	17.67	30363	14.6	Minimax SQP
Popken, Ideal	1.16E+05	58600	1.65E+04	47980	15.61	Simplex Nelder Mead
This work, activities by UNIQUAC	4688	55316	886115	60709	8.61	Minimax SQP
Popken, activities by UNIQUAC	1348000	69230	29610	49190	13.9	Simplex Nelder Mead

جدول ۷- نتایج نهایی بهینه‌سازی پارامترهای مدل LHHW

Model	k_1^0	E_1	k_2^0	E_2	K_1	K_2	K_3	K_4	mean Error
Popken	612700	63730	8497000	60470	4.15	5.24	3.15	5.64	5.64
This work	599983	63916	7999999	60638	3.11	3.548	2.10	3.951	6.81

با توجه به اینکه تمامی این آزمایش‌ها در نسبت‌های بالای متیل‌استات به آب انجام شده‌اند امکان وجود خطای بالا به دلیل فراریت بالای متیل‌استات و تلفات زیاد آن در سیستم، وجود دارد. پس از حذف این داده‌ها، بهینه‌سازی مجدداً انجام گرفت و نتایج زیر به دست آمدند. در شکل ۸ نمونه‌ای از داده‌های آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل معادله سینتیک مشاهده می‌شود.



شکل ۸- داده‌های آزمایشگاهی و نتایج مدل LHHW برای آزمایش ۲ و مقایسه با مدل Popken

نتیجه‌گیری نهایی

در طراحی و شبیه‌سازی فرایند هیدرولیز متیل‌استات که اهمیت بسیار زیادی در واحدهای تولیدی PVA و PTA دارد، نیاز به یک سینتیک مناسب احساس می‌شود که علاوه بر سادگی و قابلیت اضافه‌شدن به نرم‌افزارهای شبیه‌ساز، بر یک بانک اطلاعاتی جامع از داده‌های سینتیکی متکی باشد. در این پروژه تاثیر پارامترهای دما، نسبت مولی خوراک و جرم کاتالیست بر سرعت واکنش هیدرولیز، در محدوده وسیعی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که اگرچه نسبت مولی خوراک بر سرعت واکنش تاثیری ندارد، ولی افزایش نسبت جرم کاتالیست به جرم خوراک سرعت واکنش را به طور خطی افزایش می‌دهد. همچنین دما تأثیر بسیار زیادی بر سرعت واکنش دارد و تغییرات محدود آن، سرعت واکنش را به مقدار زیاد تغییر

می‌دهد. نتایج فیت کردن مدل شبه‌همگن به داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که استفاده از اکتیویته به جای کسر مولی، میزان انحراف مدل از داده‌ها را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. در عین حال استفاده از یک مدل مبتنی بر جذب انتخابی اجزا بر روی کاتالیست مثل مدل LHHW می‌توان میزان خطای بهینه‌سازی را به پایین‌ترین حد ممکن رساند. هر چند که ممکن است با استفاده از یک مدل جذب تعادلی پیچیده‌تر نسبت به مدل لانگمیر میزان خطا باز هم کاهش یابد، ولی این‌گونه مدل‌ها علاوه بر این‌که به داده‌های زیادی نیاز دارند، هنوز برای سیستم‌های پلیمری پیشرفت در خور توجهی نداشته‌اند. بنابراین به نظر می‌رسد که مدل LHHW یک مدل مناسب برای پیش‌بینی سینتیک واکنش هیدرولیز متیل استات است.

نشانه‌ها

$$r: \text{سرعت واکنش} \left(\frac{\text{gmole}}{\text{g.s}} \right)$$

$$m_{cat} (\text{gr}): \text{جرم کاتالیست}$$

$$n_i: \text{تعداد مول جزء } i$$

$$k_1: \text{ثابت سرعت واکنش رفت (هیدرولیز)} \left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}} \right)$$

$$k_2: \text{ثابت سرعت واکنش برگشت (استری شدن)} \left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}} \right)$$

$$a_i: \text{فعالیت جزء } i \text{ در مخلوط}$$

$$k_1^0, k_2^0: \text{ضریب تابع نمایی در ثابت سرعت} \left(\frac{\text{gmole}}{\text{s}} \right)$$

$$E_1, E_2: \text{انرژی فعالسازی واکنش رفت و برگشت} \left(\frac{\text{J}}{\text{mole.K}} \right)$$

$$v_i: \text{ضریب استوکیومتری جزء } i \text{ در واکنش}$$

$$x_i: \text{کسر مولی جزء } i \text{ در مخلوط واکنش}$$

$$\text{MeOAc}: \text{متیل استات}$$

$$\text{HOAc}: \text{اسید استیک}$$

$$\text{MeOH}: \text{متانول}$$

$$K_i: \text{ثابت تعادل جذب لانگمیر برای جزء } i$$

$$-s: \text{سایت فعال کاتالیست}$$

$$m_i (\text{gr}): \text{جرم جذب شده از جزء } i \text{ بر روی کاتالیست}$$

w_i^0 : کسر وزنی جزء i در محلول مایع قبل از مجاورت با کاتالیست

w_i : کسر وزنی جزء i در محلول مایع در مجاورت کاتالیست پس از رسیدن به تعادل

$m_0(gr)$: جرم محلول در مجاورت کاتالیست خشک

$m(gr)$: جرم کل مایع جذب شده بر روی کاتالیست

$M_i \left(\frac{gr}{gmole} \right)$: جرم مولکولی جزء i

مراجع

(1) Xiao, J.; Liu, J.; Li, J.; Jiang, X.; Zhang, Z. Increase MeOAc Conversion in PVA Production by Replacing the Fixed Bed Reactor with a Catalytic Distillation Column. *Chemical Engineering Science*. 2001, 56, 6553-6562.

(۲) احتشامی، م.؛ رحیمی، ن.؛ جعفری نصر، م. ر، " تبیین روشی جدید در فرآیند هیدرولیز متیل استات جهت تولید اسید استیک و متانول"، نهمین کنگره مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران

(3) Popken, T.; Gotze, L.; Gmehling, J. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2601-2611.

(4) Roennback, R.; Salmi, T.; Vuori, A.; Haario, H.; Lehtonen, J.; Sundqvist, A.; Tirronen, E. Development of a Kinetic Model for the Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of a Homogeneous Acid Catalyst. *Chemical Engineering Science*. 1997, 52, 3369.

(5) Helfferich, F. Ion Exchange. McGraw-Hill, 1962.

(6) Mizota, T.; Tsuneda, S.; Saito K.; Sugo T. Hydrolysis of Methyl Acetate and Sucrose in SO₃H-Group-Containing Grafted Polymer Chains Prepared by Radiation-Induced Graft Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 2215-2219.

(7) Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Kruglov, A.; Morbidelli, M. Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 3-10.

(8) Cornel, P.; Sontheimer, H. Sorption of Dissolved Organics from Aqueous Solution by Polystyrene Resins- I. Resin Characterization and Sorption Equilibrium. *Chemical Engineering Science*. 1986, 41, 1791-1800.

(9) Gusler, G. M.; Browne, T. E.; Cohen, Y. Sorption of Organics from Aqueous Solution onto Polymeric Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 2727-2735.

(10) Gusler, G. M.; Cohen, Y. Equilibrium Swelling of Highly Cross-Linked Polymeric Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 2345-2357.

(11) Sinagra, J. A.; Carta, G. Sorption of Water from Alcohol-Water Mixtures by Cation-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2437-2441.

(12) Song, W.; Venimadhavan, G.; Manning, J. M.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 1917-1928.

- (13) Yu, W.; Hidajat, K.; Ray, A. K. Determination of Adsorption and Kinetic Parameters for Methyl Acetate Esterification and Hydrolysis Reaction Catalyzed by Amberlyst 15. *Applied Catalysis A: General*. 2004, 260, 191–205.
- (14) Missen, R. W.; Mims, C. A.; Saville, B. A. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. Wiley, 1999.
- (15) Gmehling, J.; Onken, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. In *DECHEMA Chemistry Data Series*; DECHEMA: Frankfurt, Germany, 1977; Vol. 1, Part. 1.

ضمیمه "ب"

کدهای نوشته شده برای اضافه کردن سینتیک به نرم افزارهای

Aspen Plus و HYSYS

ب-۱- کد نوشته شده در محیط VB 6 برای نرم افزار HYSYS

```
Option Explicit
Dim hycontainer As Object
Dim hydens As Object
Public Function initialize(ByVal container As Object, ByVal isrecalling As Boolean) As Long
On Error GoTo errortrap
Dim hyreactant As Reactant
initialize = extnCurrentVersion
Set hycontainer = container
Set hydens = hycontainer.FindVariable("catDens").Variable
If isrecalling = False Then
    hydens.Value = 900
    hycontainer.Phase = ptLiquidPhase
    hycontainer.ReactionBasis = rbActivityBasis
    hycontainer.Reactants.RemoveAll
    Set hyreactant = hycontainer.Reactants.Add("Methanol")
    hyreactant.StoichiometricCoefficientValue = 1
    Set hyreactant = hycontainer.Reactants.Add("H2O")
    hyreactant.StoichiometricCoefficientValue = -1
    Set hyreactant = hycontainer.Reactants.Add("AceticAcid")
    hyreactant.StoichiometricCoefficientValue = 1
    Set hyreactant = hycontainer.Reactants.Add("M-Acetate")
    hyreactant.StoichiometricCoefficientValue = -1
    hycontainer.BaseReactant = hyreactant
    'hycontainer.basisconversion=?
With hycontainer
    .SetReactionPropertyState rpReactants, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpStoichiometricCoefficients, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpMinTemperature, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpMaxTemperature, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpReactionBasis, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpReactionPhase, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpBaseReactant, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpBasisConversion, vsCalculated
    .SetReactionPropertyState rpRateConversion, vsCalculated
End With
End If
errortrap:
End Function
Public Function reactionrate(ByVal fluid As Object, ByVal rxntemperatureinC As Double, ByVal rxnvolumeinkmolperM3 As Double, rate As Double) As Boolean
On Error GoTo errortrap
Dim TinK As Double
Dim mflow As Variant
Dim totalvolfow As Double
Dim MAindex As Integer
Dim AAindex As Integer
Dim MeOHindex As Integer
Dim Windex As Integer
Dim RR As Double, z As Double, k1 As Double, km1 As Double, s1 As Double
Dim i As Integer, j As Integer, kk As Integer
Dim part1 As Double, part2 As Double, part3 As Double, part4 As Double
Dim part5 As Double, part6 As Double, part7 As Double, s2 As Double
Dim gama(1 To 4) As Double, x(1 To 4) As Double, alfa(1 To 4) As Double
Dim phi(1 To 4) As Double, l(1 To 4) As Double, teta(1 To 4) As Double
Dim r(1 To 4) As Double, q(1 To 4) As Double, M(1 To 4) As Double, K(1 To 4) As Double
Dim a(1 To 4, 1 To 4) As Double, tau(1 To 4, 1 To 4) As Double
RR = 1.989
```

```

q(1) = 2.5759: q(2) = 1.3997: q(3) = 2.072: q(4) = 1.432
r(1) = 2.8041: r(2) = 0.92: r(3) = 2.2023: r(4) = 1.4311
M(1) = 74: M(2) = 18: M(3) = 60: M(4) = 32
a(1, 1) = 1: a(1, 2) = 789.996: a(1, 3) = 806.844: a(1, 4) = 585.482
a(2, 1) = 117.211: a(2, 2) = 1: a(2, 3) = -305.452: a(2, 4) = -10.377
a(3, 1) = -467.125: a(3, 2) = 427.741: a(3, 3) = 1: a(3, 4) = -51.049
a(4, 1) = -54.338: a(4, 2) = 95.259: a(4, 3) = -40.725: a(4, 4) = 1
z = 10
mflow = fluid.MolarFractionsValue
MAindex = fluid.Components.Index("M-Acetate")
AAindex = fluid.Components.Index("AceticAcid")
MeOHindex = fluid.Components.Index("Methanol")
Windex = fluid.Components.Index("H2O")
x(1) = mflow(MAindex)
x(2) = mflow(Windex)
x(3) = mflow(AAindex)
x(4) = mflow(MeOHindex)
If hydens.Value <= 0 Then hydens.Value = 900
TinK = rxntemperatureinC + 273.15
k1 = 8497000# * Exp(-60470 / 8.314 / TinK)
km1 = 612700# * Exp(-63730 / 8.314 / TinK)
K(1) = 4.15: K(2) = 5.24: K(3) = 3.15: K(4) = 5.64
s1 = 0
s2 = 0
For i = 1 To 4
    s1 = s1 + x(i) * r(i)
    s2 = s2 + x(i) * q(i)
Next i
For i = 1 To 4
    phi(i) = x(i) * r(i) / s1
    teta(i) = x(i) * q(i) / s2
Next i

'phi=x.*r/(x*r');
'teta=x.*q/(x*q');
For i = 1 To 4
    l(i) = z / 2 * (r(i) - q(i)) - r(i) + 1
Next i
For i = 1 To 4
    For j = 1 To 4
        taw(i, j) = Exp(-a(i, j) / RR / TinK)
    Next j
Next i
For i = 1 To 4
    If x(i) = 0 Then
        gama(i) = 0
        alfa(i) = 0
    Else
        part1 = Log(phi(i) / x(i))
        part2 = z / 2 * q(i) * Log(teta(i) / phi(i))
        s2 = 0
        For j = 1 To 4
            s2 = s2 + x(j) * l(j)
        Next j
        part3 = -phi(i) / x(i) * s2
        'part3=-phi(i)/x(i)*(x*l');
        part4 = l(i)
        s2 = 0
        For j = 1 To 4
            s2 = s2 + teta(j) * taw(j, i)
    End If
Next i

```

```

Next j
part5 = -q(i) * Log(s2)
'part5=-q(i)*log(teta*taw(:,i));
part6 = q(i)
part7 = 0
For j = 1 To 4
  s2 = 0
  For kk = 1 To 4
    s2 = s2 + teta(kk) * taw(kk, j)
  Next kk
  part7 = part7 - q(i) * teta(j) * taw(i, j)
Next j
'sum1=teta*taw(:,i);
'part7=-q(i)*(teta*taw(:,i))/sum1;
gama(i) = Exp(part1 + part2 + part3 + part4 + part5 + part6 + part7)
alfa(i) = gama(i) * x(i) * K(i) / M(i)
End If
Next i

s2 = 0
For j = 1 To 4
  s2 = s2 + alfa(j)
Next j
rate = -hydens * (k1 * alfa(3) * alfa(4) - km1 * alfa(1) * alfa(2)) / s2 ^ 2
reactionrate = True
errortrap:
End Function

```

ب-۲- یکی از کدهای نوشته شده به زبان فرترن برای نرم افزار Aspen Plus

```

C User Kinetics Subroutine for RADFRAC, BATCHFRAC, RATEFRAC
C (REAC-DIST type Reactions)
C
SUBROUTINE USRKNT (N, NCOMP, NR, NRL, NRV,
2 T, TLIQ, TVAP, P, PHFRAC,
3 F, X, Y, IDX, NBOPST,
4 KDIAG, STOIC, IHLBAS, HLDLIQ, TIMLIQ,
5 IHVBAS, HLDVAP, TIMVAP, NINT, INT,
6 NREAL, REAL, RATES, RATEL, RATEV,
7 NINTB, INTB, NREALB, REALB, NIWORK,
8 IWORK, NWORK, WORK)
C
C*****
C LICENSED MATERIAL. PROPERTY OF ASPEN TECHNOLOGY, INC. TO BE *
C TREATED AS ASPEN TECH PROPRIETARY INFORMATION UNDER THE TERMS *
C OF THE ASPEN PLUS SUBSCRIPTION AGREEMENT. *
C*****
C-----
C COPYRIGHT (C) 1994
C ASPEN TECHNOLOGY, INC.
C CAMBRIDGE, MA
C-----
C
C DESCRIPTION: TO CALCULATE REACTION RATES FOR KINETIC REACTIONS
C USING USER SUPPLIED SUBROUTINE
C
C VARIABLES IN ARGUMENT LIST
C
C VARIABLE I/O TYPE DIMENSION DESCRIPTION AND RANGE
C N I I - STAGE NUMBER

```

```

C  NCOMP  I  I  -  NUMBER OF COMPONENTS
C  NR      I  I  -  TOTAL NUMBER OF KINETIC
C                    REACTIONS
C  NRL     I  I  3  NUMBER OF LIQUID PHASE
C                    KINETIC REACTIONS.
C                    NRL(1): NUMBER OF
C                    OVERALL LIQUID
C                    REACTIONS.
C                    NRL(2): NUMBER OF
C                    LIQUID1 REACTIONS.
C                    NRL(3): NUMBER OF
C                    LIQUID2 REACTIONS.
C  NRV     I  I  -  NUMBER OF VAPOR PHASE
C                    KINETIC REACTIONS
C  T       I  R  -  STAGE TEMPERATURE (K)
C  TLIQ    I  R  -  LIQUID TEMPERATURE (K)
C                    * USED ONLY BY RATEFRAC **
C  TVAP    I  R  -  VAPOR TEMPERATURE (K)
C                    * USED ONLY BY RATEFRAC **
C  P       I  R  -  STAGE PRESSURE (N/SQ.M)
C  PHFRAC  I  R  3  PHASE FRACTION
C                    PHFRAC(1): VAPOR FRACTION
C                    PHFRAC(2): LIQUID1 FRACTIO
C                    PHFRAC(3): LIQUID2 FRACTIO
C  F       I  R  -  TOTAL FLOW ON STAGE
C                    (VAPOR+LIQUID) (KMOL/SEC)
C  X       I  R  NCOMP,3  LIQUID MOLE FRACTION
C  Y       I  R  NCOMP    VAPOR MOLE FRACTION
C  IDX     I  I  NCOMP    COMPONENT INDEX VECTOR
C  NBOPST  I  I  6        OPTION SET BEAD POINTER
C  KDIAG   I  I  -  LOCAL DIAGNOSTIC LEVEL
C  STOIC   I  R  NCOMP,NR  REACTION STOICHIOMETRY
C  IHLBAS  I  I  -  BASIS FOR LIQUID
C                    HOLDUP SPECIFICATION
C                    1:VOLUME,2:MASS,3:MOLE
C  HLDLIQ  I  R  -  LIQUID HOLDUP
C                    IHLBAS  UNITS
C                    1  CU.M.
C                    2  KG
C                    3  KMOL
C  TIMLIQ  I  R  -  LIQUID RESIDENCE TIME
C                    (SEC)
C  IHVBAS  I  I  -  BASIS FOR VAPOR
C                    HOLDUP SPECIFICATION
C                    1:VOLUME,2:MASS,3:MOLE
C  HLDVAP  I  R  -  VAPOR HOLDUP
C                    IHVBAS  UNITS
C                    1  CU.M.
C                    2  KG
C                    3  KMOL
C  TIMVAP  I  R  -  VAPOR RESIDENCE TIME (SEC)
C  NINT    I  I  -  LENGTH OF INTEGER VECTOR
C  INT     I/O I  NINT    INTEGER VECTOR
C  NREAL   I  I  -  LENGTH OF REAL VECTOR
C  REAL    I/O R  NREAL   REAL VECTOR
C  RATES   O  R  NCOMP    COMPONENT REACTION RATES
C                    (KMOL/SEC)
C  RATEL   O  R  NRLT    INDIVIDUAL REACTION RATES
C                    IN THE LIQUID PHASE
C                    (KMOL/SEC)

```

```

C          WHAT IS NRLT?
C          NRLT = NRL(1)+NRL(2)+NRL(3)
C          NRLT IS NOT INCLUDED IN TH
C          ARGUMENT LIST.
C          * USED ONLY BY RATEFRAC *
C  RATEV  O  R  NRV    INDIVIDUAL REACTION RATES
C          IN THE VAPOR PHASE
C          (KMOL/SEC)
C          * USED ONLY BY RATEFRAC *
C  NINTB  I  I  -    LENGTH OF INTEGER VECTOR
C          (FROM UOS BLOCK)
C  INTB   I/O I  NINTB  INTEGER VECTOR
C          (FROM UOS BLOCK)
C  NREALB I  I  -    LENGTH OF REAL VECTOR
C          (FROM UOS BLOCK)
C  REALB  I/O R  NREALB REAL VECTOR
C          (FROM UOS BLOCK)
C  NIWORK I  I  -    LENGTH OF INTEGER WORK
C          VECTOR
C  IWORK  I/O I  NIWORK  INTEGER WORK VECTOR
C  NWORK  I  I  -    LENGTH OF REAL WORK VECTOR
C  WORK   I/O R  NWORK   REAL WORK VECTOR
C
C*****
C
C  IMPLICIT NONE
C
C  DECLARE VARIABLES USED IN DIMENSIONING
C
C  INTEGER NCOMP, NR,  NRV,  NINT,  NINTB,
C  +    NREALB,NIWORK,NWORK
C
C#include "ppexec_user.cmn"
C  EQUIVALENCE (RMISS, USER_RUMISS)
C  EQUIVALENCE (IMISS, USER_IUMISS)
C
C
C
C*****
C
C
C  DECLARE ARGUMENTS
C
C  INTEGER NRL(3),IDX(NCOMP),  NBOPST(6),
C  +    INT(NINT),  INTB(NINTB),
C  +    IWORK(NIWORK),N,  KDIAG, IHLBAS,
C  +    IHVBAS,NREAL
C  REAL*8 PHFRAC(3),  X(NCOMP,3),  Y(NCOMP),
C  +    STOIC(NCOMP,NR),  RATES(NCOMP),
C  +    RATEL(1),  RATEV(NRV),
C  +    REALB(NREALB),WORK(NWORK),  T,  TLIQ,
C  +    TVAP,  P,  F,  HLDLIQ,TIMLIQ
C  REAL*8 HLDVAP,TIMVAP
C
C  DECLARE LOCAL VARIABLES
C
C  INTEGER IMISS
C  REAL*8 REAL(NREAL),  RMISS
C

```

```

C BEGIN EXECUTABLE CODE
real*8 TinK, RR, z, k1, km1, s1, totalvolflow, part1, part2,
* part3, part4, part5, part6, part7, s2, rate, hydens
* ,Rmflow(4), gama(4), alfa(4), phi(4), RL(4),
* teta(4), r(4), q(4), RM(4), RK(4), a(4, 4), taw(4, 4)

```

```

integer MAindex, AAindex, MeOHindex, Windex, i, j, kk

```

```

RR = 1.989

```

```

q(1) = 2.5759
q(2) = 1.3997
q(3) = 2.072
q(4) = 1.432
r(1) = 2.8041
r(2) = 0.92
r(3) = 2.2023
r(4) = 1.4311
RM(1) = 74
RM(2) = 18
RM(3) = 60
RM(4) = 32
a(1, 1) = 1
a(1, 2) = 789.996
a(1, 3) = 806.844
a(1, 4) = 585.482
a(2, 1) = 117.211
a(2, 2) = 1
a(2, 3) = -305.452
a(2, 4) = -10.377
a(3, 1) = -467.125
a(3, 2) = 427.741
a(3, 3) = 1
a(3, 4) = -51.049
a(4, 1) = -54.338
a(4, 2) = 95.259
a(4, 3) = -40.725
a(4, 4) = 1
z = 10

```

```

TinK = TLIQ

```

```

k1 = 8497000 * Exp(-60470 / 8.314 / TinK)
km1 = 612700 * Exp(-63730 / 8.314 / TinK)
RK(1) = 4.15
RK(2) = 5.24
RK(3) = 3.15
RK(4) = 5.64
s1 = 0
s2 = 0

```

```

DO 25 i= 1 , 4

```

```

s1 = s1 + x(i,1) * r(i)
s2 = s2 + x(i,1) * q(i)

```

```

25 ENDDO

```

```

DO 30 i = 1 , 4

```

```

phi(i) = x(i,1) * r(i) / s1
teta(i) = x(i,1) * q(i) / s2

```

```

30 CONTINUE

```

```

! phi=x.*r/(x*r');
!teta=x.*q/(x*q');
DO 35 i = 1 , 4
  RL(i) = z / 2 * (r(i) - q(i)) - r(i) + 1
35 CONTINUE

      DO 40 i = 1 , 4
        DO 45 j = 1 , 4
          taw(i, j) = Exp(-a(i, j) / RR / TinK)
45 CONTINUE
40 CONTINUE
DO 50 i = 1 , 4
  If (x(i,1) .EQ. 0.0) Then
    gama(i) = 0
    alfa(i) = 0
  Else
    part1 = Log(phi(i) / x(i,1))
    part2 = z / 2 * q(i) * Log(teta(i) / phi(i))
    s2 = 0
    DO 55 j = 1 , 4
      s2 = s2 + x(j,1) * RL(j)
55 CONTINUE
    part3 = -phi(i) / x(i,1) * s2
    ! part3=-phi(i)/x(i)*(x*1');
    part4 = RL(i)
    s2 = 0
    DO 60 j = 1 , 4
      s2 = s2 + teta(j) * taw(j, i)
60 CONTINUE
    part5 = -q(i) * Log(s2)
    ! 'part5=-q(i)*log(teta*taw(:,i));
    part6 = q(i)
    part7 = 0
    DO 65 j = 1 , 4
      s2 = 0
      DO 70 kk = 1 , 4
        s2 = s2 + teta(kk) * taw(kk, j)
70 CONTINUE
      part7 = part7 - q(i) * teta(j) * taw(i, j)
65 CONTINUE
      ! 'sum1=teta*taw(:,i);
      ! 'part7=-q(i)*(teta*taw(:,i))/sum1;
    gama(i) = Exp(part1 + part2 + part3 + part4 + part5 + part6
*      + part7)
    alfa(i) = gama(i) * x(i,1) * RK(i) / RM(i)
  End If
50 CONTINUE

s2 = 0
DO 75 j = 1 , 4
  s2 = s2 + alfa(j)
75 CONTINUE
  HYDENS=0.600
  rate = -hydens * (k1 * alfa(3) * alfa(4) - km1 * alfa(1) * alfa(2)
* ) / (s2 ** 2) * HLDLIQ * 1000
  RATES(1)=-RATE
  RATES(2)=-RATE
  RATES(3)=RATE
  RATES(4)=RATE
  RATEL(1)=RATE

```

C
RETURN
END

Abstract

In this work, a noble process of methyl acetate hydrolysis was investigated theoretically and experimentally in three sections of “Reaction kinetic”, “Reactor modeling”, and “process simulation”.

Reaction kinetics of methyl acetate hydrolysis in the presence of highly acidic ion exchange resin, Amberlyst 15, was studied experimentally, and was presented quantitatively by LHHW, ideal and non-ideal pseudo-homogeneous models. Selective adsorption of reactive solution species on the resin was investigated experimentally and results was fitted to Langmuir’s model. Results showed that using LHHW model and components activities instead of pseudo homogeneous model and components mole fractions decrease the optimization error considerably.

Also, fixed bed reactor of this process was modeled by axial dispersion model. Reactive pulse-input experiments were performed and the unknown parameters of the model were calculated by the optimization algorithms. Method of lines was used as a numerical method for solution of model PDE’s. Results showed that the plug flow model is not suitable for this case, but the axial dispersion model predicts the dynamic behaviors of this reactor appropriately.

This process was simulated by use of common commercial process simulators, HYSYS and Aspen Plus. Sensitivity of “methyl acetate conversion” and “acetic acid to water mass ratio” to the change of “water to methyl acetate molar ratio in feed”, “flow of recycle stream to methyl acetate feed stream”, and “reactor temperature was studied. The optimum conditions were specified. Simulation results were in good agreement with experimental results.

Keywords

1- Hydrolysis 2- Methyl acetate 3- Acetic acid
4- Reaction kinetics 5- Modeling 6- Simulation



Sharif University of Technology
Faculty of Chemical and Petroleum Engineering

M.S.C. Thesis

Modeling and Simulation of Reactor and Process of
Methyl Acetate Hydrolysis and Experimental
Investigations

Ali Akbar Eftekhari

Supervisors:
Dr. I. Goodarzia
Dr. M. R. Jafari Nasr

September 2005