

مدلسازی دینامیکی راکتور ستونی پرشده فرایند هیدرولیز متیل استات و تعیین ضرایب پراکندگی محوری

Dynamic modeling of methyl acetate hydrolysis packed bedreactor and determination of axial dispersion coefficients

علی اکبر افتخاری، مهدی احتشامی، مهناز رحیمی و محمد رضا جعفری نصر*

شرکت ملی صنایع پتروشیمی، پژوهش فناوری و پتروشیمی

دریافت مقاله فروردین ۱۳۸۹، بازبینی مقاله اردیبهشت ۱۳۸۹، پذیرش مقاله خرداد ۱۳۸۹

چکیده: در این مقاله راکتور پرشده فرایند هیدرولیز متیل استات مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا محدودیت‌های انتقال جرم از توده سیال به سطح کاتالیست و از سطح کاتالیست به درون آن بررسی گردید. پس از حصول اطمینان از عدم وجود محدودیت نفوذ، یک مدل شبه‌همگن یک‌بعدی با در نظر گرفتن ضرائب پراکندگی محوری برای این راکتور ارائه گردید. در این مدل جذب سطحی انتخابی اجزا بر روی کاتالیست رزین تبادل یونی اسیدی به صورت مدل جذب سطحی لانگمیر و سرعت واکنش به صورت مدل سینتیکی LHHW که هر دو بر اساس فعالیت اجزا بیان می‌شود (مدل UNIQUAC) و به‌وسیله‌ی همین گروه به دست آمده است بیان گردید. برای تعیین ضرائب پراکندگی محوری ابتدا با انجام یک آزمایش ورودی ضربه‌ای به راکتور تغییر غلظت محصول خروجی راکتور بر حسب زمان تعیین گردید. سپس با حل مدل با استفاده از روش عددی خطوط (Method of lines) و محاسبه مجموع قدرمطلق اختلاف‌های بین غلظت خروجی محاسبه شده و به دست آمده در آزمایشگاه به عنوان تابع هدف و استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی لونبرگ - مارکوا مقادیر ظریب پراکندگی محوری محاسبه گردید. مقایسه مدل ارائه شده با مدل ایده‌آل پلاگ و مدل‌های قبلی ارائه شده نشان دهنده دقت و جامعیت مدل ارائه شده در این مقاله است که می‌تواند در راکتورهای مشابه فراوان موجود به کار رود.

واژه‌های کلیدی: ضرایب پراکندگی محوری؛ هیدرولیز؛ راکتور ستونی پرشده؛ مدل‌سازی؛ بهینه‌سازی

مقدمه

جانبی تولید می‌شود، میزان تولید این محصول ۱/۵ تا ۱/۷ تن جانبی به ازای هر تن PVA می‌باشد. به همین دلیل در فرایندهای تولید PVA، واحد عملیاتی جانبی هیدرولیز متیل‌استات به منظور تولید اسید استیک و متانول در نظر گرفته می‌شود

در فرایند تولید پلی‌وینیل‌الکل (PVA) که استفاده گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد، مقدار زیادی متیل‌استات به عنوان محصول

رفتار راکتور ستونی پر شده ارایه گردید. سپس با انجام یک آزمایش ورودی ضربه‌ای واکنشی و برآزش مدل به داده‌های آزمایشگاهی، ضرایب مجهول پراکندگی محوری محاسبه گردید.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

متیل استات با خلوص ۹۹٫۴۳۶ درصد (آنالیز با GC)، متانول با خلوص ۹۹٫۸۱۰٪ و اسید استیک با خلوص ۹۹٫۷۴۶٪ از کمپانی Merck و آب یک بار تقطیر شده.

کاتالیست

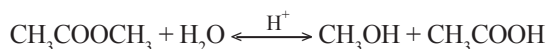
امبرلیست ۱۵ با مشخصات ذکر شده در جدول ۱ از کمپانی Merck خریداری گردید. قبل از استفاده، کاتالیست چندین بار به وسیله‌ی آب مقطر شسته شده تا زمانی که آب خروجی به‌طور کامل بی‌رنگ شود. سپس در کوره به مدت یک تا چند روز در دمای ۸۰ خشک می‌شود تا وزن آن ثابت بماند. در تمامی آزمایش‌ها از

جدول ۱ مشخصات کاتالیست امبرلیست ۱۵

شکل ظاهری	دانه‌های کروی قهوه‌ای رنگ خشک و شکننده
توزیع اندازه ذرات	
۱۶ مش	۲-۵٪
۱۶-۲۰ مش	۲۰-۳۰٪
۲۰-۳۰ مش	۴۵-۵۵٪
۳۰-۴۰ مش	۱۵-۲۵٪
۴۰-۵۰ مش	۵-۱۰٪
کوچکتر از ۵۰ مش	۱٪
چگالی توده (Kg/m ³)	۶٫۸٪
رطوبت (درصد وزنی)	کمتر از ۱٪
غلظت یون هیدروژن (meq/gr)	۴٫۷
سطح جانبی (m ² /gr)	۵۰
تخلخل (ml pore/ml bead)	۰٫۳۶
قطر مبه‌وسيله‌ی حفره‌های (Pore) کاتالیست (Å)	۲۴۰

[۱]. اهمیت واکنش هیدرولیز متیل استات تنها به واحدهای تولید PVA محدود نمی‌شود. در واحدهای تولید ترفتالیک اسید خالص (PTA) هم که محصول جانبی مذکور به مقدار زیاد تولید می‌گردد، با استفاده از این فرایند می‌توان دو محصول ارزشمند اسید استیک و متانول را تولید نمود که اسید استیک به عنوان خوراک مصرفی فرایند PTA به ابتدای آن باز می‌گردد [۲].

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



در فرایندهای جدید از رزین تبادل یونی اسیدی قوی امبرلیست ۱۵ (Amberlyst ۱۵) به عنوان منبع تولید H⁺ در فرایندهای جدید از رزین تبادل یونی اسیدی قوی امبرلیست ۱۵ (Amberlyst ۱۵) به عنوان منبع تولید H⁺ در یک راکتور ستونی پر شده استفاده می‌شود [۴]. با توجه به اهمیت مطالعه رفتار راکتور در افزایش مقیاس از اندازه‌های آزمایشگاهی به مقیاس‌های صنعتی، نیاز به یک مدل ریاضی مناسب که رفتار راکتور را به خوبی پیش‌بینی کرده و بر داده‌های آزمایشگاهی منطبق باشد، احساس می‌گردد. Yu و همکاران آزمایشات ورودی ضربه‌ای واکنشی و غیر واکنشی را در یک ستون پر شده و در مورد واکنش‌های هیدرولیز و استری شدن انجام دادند. سپس با توسعه یک مدل شبه‌همگن و فیت کردن آن به داده‌های آزمایشگاهی، به طور همزمان ضرایب جذب اجزا بر روی کاتالیست، پارامترهای سینتیکی واکنش و ضرایب پراکندگی محوری را محاسبه کردند. با توجه به فرضیات ساده‌کننده بسیار زیاد صورت گرفته در مدل سینتیک واکنش و مدل‌های جذب سطحی و همچنین بهینه‌سازی همزمان تمامی پارامترها با فیت کردن مدل به داده‌های آزمایشگاهی، علی‌رغم بالا بودن دقت بهینه‌سازی انجام گرفته نمی‌توان به صحت ارقام گزارش شده اطمینان چندانی نشان داد [۵].

در این پژوهش با استفاده از مدل‌های سینتیکی جذب سطحی و سینتیک واکنش توسعه داده شده در پژوهش قبلی انجام گرفته به وسیله‌ی همین گروه [۶]، مدل پراکندگی محوری برای بررسی

روش انجام آزمایش

هر یک از پمپ ها قبل از آغاز آزمایش با سیال مورد نظر (آب یا متیل استات) کالیبره شدند. همچنین با استفاده از سیرکولاتور آب گرم دمای راکتور به ۵۵ درجه سانتی گراد رسید. ابتدا راکتور با جریان آب به میزان ۶ mL/min به مدت ۳۰ دقیقه شسته شده و سپس با قطع جریان آب، متیل استات در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه و با دبی ۳ mL/min به سیستم وارد می‌گردید. در انتها، جریان ورودی متیل استات قطع شده و آب به عنوان فاز شوینده (career phase) با دبی ۳ mL/min در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد به سیستم وارد می‌شد. آزمایش در مدت زمان ۱٫۵ ساعت انجام گرفته و در بازه های زمانی تقریبی ۲ دقیقه ای خروجی راکتور در ظروف نمونه‌گیری به حجم ۳ cc جمع آوری می‌گردید. دمای راکتور در تمامی مدت زمان آزمایش به وسیله‌ی جریان آب گرم در جدار خارجی آن در دمای ۵۵ °C ثابت نگه داشته می‌شد و از طریق دو دماسنج نصب شده در وسط و خروجی راکتور مشاهده می‌گردید. ترکیب نمونه های جمع آوری شده با آنالیز GC مشخص می‌گردید. نتایج حاصل از این آزمایش ها در جدول ۳ ارائه شده است.

مدل ریاضی

برای مدلسازی راکتور از مدل شبه همگن یک بعدی استفاده گردید. دلایل انتخاب این مدل به شرح زیر است.

۱- 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 پراکنندگی (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 واکنش دهنده‌ها ایجاد شده باشد، گرادیان‌های شعاعی پراهمیتی ایجاد نمی‌کنند. در چنین سیستم‌هایی توسعه مدل

کاتالیستی که به این روش آماده شده بود، استفاده گردید.

دستگاه GC

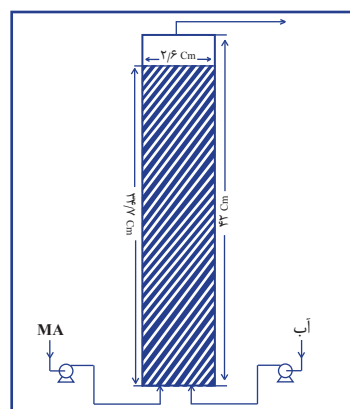
برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه GC با مشخصات ستون CP-WAX ۵۲ CB بر روی دتکتور TCD در دمای ۲۲۰°C و گاز حامل N_2 با جریان ثابت ۱٫۸ ml/min استفاده شد. آنالیزها در دمای آون ۷۰°C شروع شده و پس از گذشت ۳ دقیقه، دما با سرعت ۲۵ °C/min به ۱۵۰ °C افزایش می‌یابد.

راکتور

راکتور مورد استفاده از یک استوانه شیشه‌ای دوجداره تشکیل شده است. جداره خارجی به منظور عبور آب داغ برای کنترل دمای راکتور مورد استفاده قرار گرفت. جریان آب به‌وسیله‌ی یک سیرکولاتور با کنترل دمایی با دقت ± 0.1 درجه سانتی‌گراد برقرار می‌شد. مشخصات جداره داخلی در جدول ۲ و شکل ۱ مشاهده می‌گردد. برای ورود جریان‌های آب و متیل استات از دو پمپ پرل استاتیک استفاده گردید. دقت جریان در این پمپ ها پس از کالیبراسیون ± 0.1 ml می‌باشد.

جدول ۲ مشخصات راکتور

۴۲	طول (Cm)
۶٫۲	قطر (Cm)
۱۸۴	حجم فعال یا حجم بخش پر شده با کاتالیست (CC)
۳۹	حجم غیر فعال یا حجم بخش خالی از کاتالیست (CC)



شکل ۱ نمایی از تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده

جدول ۳ نتایج حاصل از آزمایش ورودی ضربه‌ای

شماره نمونه	زمان (دقیقه)	درصد وزنی اجزا		
		متیل استات	متانول	آب
۱	۳۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۹۹/۶۹۰۰
۲	۳۵	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۹۹/۷۲۷۰
۳	۳۸	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۹۹/۶۶۳۰
۴	۳۹	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۹۹/۷۷۲۰
۵	۴۰	۰/۰۲۶۶	۰/۰۱۰۱	۹۹/۵۸۰۰
۶	۴۱	۰/۰۹۹۱	۰/۰۳۷۳	۹۹/۱۶۵۰
۷	۴۲	۰/۶۷۸۴	۰/۱۹۲۳	۹۳/۸۰۹۰
۸	۴۳	۰/۹۳۷۵	۰/۳۰۵۹	۹۲/۵۵۳۰
۹	۴۴	۲/۸۳۹۶	۱/۴۶۲۸	۸۵/۷۷۳۰
۱۰	۴۶	۴/۷۴۳۳	۳/۴۳۰۵	۷۷/۳۵۲۸
۱۱	۴۷	۴/۷۶۰۱	۳/۷۲۳۰	۷۷/۲۷۶۰
۱۲	۴۸	۴/۹۵۸۷	۴/۰۶۱۲	۷۶/۸۰۵۹
۱۳	۴۹	۴/۹۰۷۶	۴/۳۳۶۲	۷۷/۰۷۶۷
۱۴	۵۰	۴/۹۲۷۱	۴/۹۰۲۲	۷۶/۷۶۰۹
۱۵	۵۱	۴/۹۵۵۴	۵/۱۷۸۷	۷۷/۱۴۴۰
۱۶	۵۲	۴/۶۸۹۷	۵/۱۹۶۲	۷۷/۸۸۴۷
۱۷	۵۳	۴/۴۸۵۲	۵/۳۵۳۹	۷۸/۴۵۸۲
۱۸	۵۴	۴/۳۳۱۴	۵/۴۳۲۱	۷۸/۷۵۸۸
۱۹	۵۵	۴/۲۶۳۹	۵/۸۰۲۸	۷۹/۰۴۴۷
۲۰	۵۶	۳/۱۹۹۶	۵/۶۳۲۷	۸۰/۷۰۴۳
۲۱	۵۷	۳/۳۳۶۶	۵/۳۷۸۷	۸۰/۹۸۲۰
۲۲	۵۸	۲/۹۶۰۴	۵/۳۴۵۵	۸۲/۸۴۶۷
۲۳	۶۰	۲/۶۰۳۰	۵/۲۵۳۰	۸۴/۷۱۱۰
۲۴	۶۲	۲/۳۸۵۰	۴/۹۷۰۴	۸۶/۴۴۵۰
۲۵	۶۳	۲/۰۱۷۸	۴/۸۷۷۲	۸۶/۶۴۴۰
۲۶	۶۴	۱/۷۱۹۰	۴/۱۶۰۸	۸۹/۳۷۳۶
۲۷	۶۵	۱/۶۱۶۰	۴/۰۷۸۰	۸۹/۷۳۸۲
۲۸	۶۶	۱/۶۱۲۰	۳/۸۸۲۰	۹۰/۳۳۳۷
۲۹	۶۸	۱/۱۸۵۵	۳/۳۶۵۵	۹۱/۷۳۵۸
۳۰	۷۰	۱/۰۹۲۳	۲/۹۳۸۰	۹۲/۹۳۵۱
۳۱	۷۵	۰/۵۴۹۰	۱/۶۹۸۰	۹۶/۰۹۶۲
۳۲	۸۰	۰/۲۸۵۸	۰/۹۰۴۷	۹۷/۹۴۶۱
۳۳	۹۰	۰/۰۰۰۰	۰/۲۶۴۷	۹۹/۴۳۴۸

یک بعدی کفایت می‌کند [۷].

۲- در مدل یک فازی یا شبه همگن، از گردآیان های 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. برای صرف نظر از گردآیان های غلظت و دما در توده سیال و داخل کاتالیست، باید شروط [۹] Weisz-Prater [۸] برقرار باشند. شروط صرف نظر کردن از محدودیت نفوذ از توده سیال به سطح کاتالیست که به وسیله ی [۹] Mear

$$\frac{-r'_A \rho_b R n}{K_c C_A} < 0.15 \quad (1)$$

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

که رابطه ۱ بیانگر شرط عدم وجود محدودیت نفوذ و شرط ۲ بیانگر عدم وجود گردآیان دما از توده به سطح کاتالیست است. در این روابط n درجه واکنش، R شعاع مبه‌وسيله‌ی دانه‌های کاتالیست (m)، ρ چگالی توده سیال (kg/m^3)، C_A غلظت در توده سیال (mol/m^3)، k_c ضریب انتقال جرم ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)، $-r'_A$ سرعت اندازه‌گیری شده واکنش ($\text{kmol/Kg catalyst} \cdot \text{s}$)، h ضریب انتقال حرارت ($\text{kJ/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)، R_g ثابت گازها ($\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$)، ΔH_R گرمای واکنش (kJ/mol)، E انرژی فعال‌سازی (kJ/Kmol) می‌باشد.

پارامتر Weisz-Prater یا C_{wp} به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$C_{wp} = \frac{-r'_A (\text{Observed}) \rho_p R^2}{D_e C_{As}} \quad (3)$$

در رابطه ی ۳ $-r'_A (\text{Observed})$ سرعت واقعی واکنش در شرایط آزمایش بر حسب ($\text{kmol/Kg catalyst} \cdot \text{s}$)، D_e ضریب نفوذ مؤثر بر حسب m^2/s ، و C_{As} غلظت واکنش دهنده در سطح کاتالیست بر حسب mol/m^3 است. اگر شرط $C_{wp} \gg 1$ برقرار باشد هیچ گونه محدودیت نفوذ داخلی و گردآیان غلظت در داخل کاتالیست وجود ندارد. ولی اگر $C_{wp} < 1$ ، نفوذ داخلی به شدت باعث محدودیت

که در رابطه های بالا L نشان دهنده طول واکنشگاه و C_{fi} نشان دهنده غلظت جزء i در خوراک ضربه ای ورودی است. r_i که رابطه سرعت واکنش است و به وسیله ی همین گروه به دست آمده است [۶] به صورت زیر بیان می شود.

$$r_i = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{cat} \left[\frac{K_1 a'_{MeOAc} a'_{H_2O} - K_2 a'_{HOAc} a'_{MeOH}}{(a'_{MeOAc} + a'_{H_2O} + a'_{HOAc} + a'_{MeOH})^2} \right] \quad (۸)$$

$$a'_i = \frac{K_i a_i}{M_i} \quad (۹)$$

$$K_i = K_i^0 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (۱۰)$$

فعالیت جزء است که از مدل UNIQUAC محاسبه می شود [۶]. ثابت های معادله های بالا در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵ ثابت های سینتیکی رابطه سرعت واکنش [۶]

K_1^0	E_1	K_2^0	E_2	K_3	K_4	K_5	K_6
۵۹۹۹۸۳	۶۳۹۱۶	۷۹۹۹۹۹۹	۶۰۶۳۸	۳۱۱	۳۵۴۸	۲۱۰	۳۹۵۱

با توجه به اینکه رابطه ی تعادلی به دست آمده در مرجع [۶] q_i را به صورت ضمنی به C_i مربوط می کند، برای بیان صریح تر تابع زیر برای تعادل بین کاتالیست پلیمری و توده سیال تعریف می شود.

$$q_i = \frac{K_i C_i}{1 + \sum_j K_j a_j} \quad (۱۱)$$

ثابت های K_i با استفاده از داده های تعادلی و روش های ذکر شده در مرجع [۶] محاسبه می شوند. مقدارهای به دست آمده برای این پارامتر در جدول ۶ مشاهده می شود.

جدول ۶ مقدارهای ثابت های جذب K_i برای رابطه ی ۱۱

i	متانول	استیک اسید	آب	متیل استات
K_i	۱,۷۳۵	۱,۱۲۹	۱,۲۱۸	۱,۸۱۶

با قرار دادن رابطه ی ۱۱ در معادله ی ۴ و با فرض اینکه $1 + \sum_j K_j a_j$ مستقل از C_i است، رابطه ی ۱۲ به دست می آید.

سرعت واکنش می شود.

مقدارهای پارامترهای Mear و Weisz-Prater در جدول ۴ مشاهده می شود. با توجه به مقدارهای محاسبه شده مشخص می شود که نفوذ در توده سیال و داخل کاتالیست محدود کننده نیست. جزئیات محاسبات در مرجع [۱۰] به تفصیل ارائه شده است.

جدول ۴ مقدارهای محاسبه شده برای پارامترهای محدودیت نفوذ [۱۰]

پارامتر	مقدار محاسبه شده
پارامتر شرط Mear	$3,8 \times 10^{-3}$
پارامتر شرط Weisz-Prater	$4,5 \times 10^{-5}$

مدل پراکندگی محوری

در این مدل تک پارامتری که برای سیستم های غیر ایده آل استفاده می شود، انحراف رفتار واقعی واکنشگاه از مدل ایده آل پلاگ در قالب پارامتر پراکندگی محوری نشان داده می شود. برای سیستم مورد بحث پس از نوشتن موازنه جرم معادله نهایی به صورت زیر است.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_i}{\partial x} + r_i \cdot \rho_b \frac{1}{\varepsilon_b} - D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (۴)$$

در رابطه ی بالا C_i غلظت در توده سیال، r_i غلظت در داخل کاتالیست، سرعت مصرف جزء i بر مبنای واحد جرم کاتالیست، ρ_b چگالی توده کاتالیست، D_i ضریب پراکندگی محوری، ε_b کسر فضای خالی واکنشگاه و u سرعت ظاهری سیال است. در صورتی که ترم آخر رابطه ی بالا حذف شود، به مدل پلاگ تبدیل می شود. شرایط مرزی این معادله از نوع شرایط Danckwerts است [۷]. شرط مرزی و شرط اولیه برای یک ورودی ضربه ای به صورت زیر است.

$$C_i = C_i^0 \quad \text{at } t = 0 \quad (۵)$$

$$C_i = C_{fi} \quad \text{at } 0 < t < t_p, x = 0 \quad (۶)$$

$$\begin{cases} u C_i - D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = u C_i^0 & \text{at } t > t_p, x = 0 \\ \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} \right] = 0 & \text{at } x = L \end{cases} \quad (۷)$$

تعداد فراخوانی تابع را دارد.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای پراکندگی محوری در جدول ۷ گزارش شده است. هم چنین مقایسه بین نتیجه‌های حاصل از مدل پراکندگی محوری و مدل پلاگ با داده‌های تجربی در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود.

همان گونه که از نمودارها مشخص است، مدل پراکندگی محوری پیش‌بینی بسیار مناسبی از روند تغییرهای غلظت اجزای خروجی از واکنشگاه در زمان‌های متفاوت دارد. در صورتی که مدل پلاگ در اصل برای این سیستم مناسب نیست و نمی‌تواند پیش‌بینی مناسبی از رفتار دینامیکی این سیستم داشته باشد.

در مقایسه این مدل با مدل سازی انجام شده به وسیله‌ی Y_u و همکاران [۲] باید به دو نکته توجه کرد.

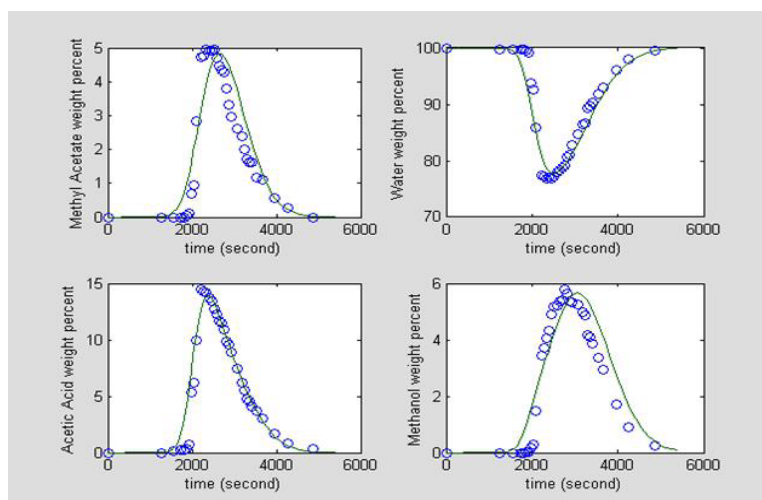
۱- Y_u و همکارانش پس از به دست آوردن داده‌های آزمایشگاهی تمامی پارامترهای مربوط به مدل سینتیک واکنش، جذب روی کاتالیست و ضریب‌های پراکندگی محوری را با هم بهینه کرده‌اند. این

جدول ۷. مقدارهای محاسبه شده برای ضریب پراکندگی محوری

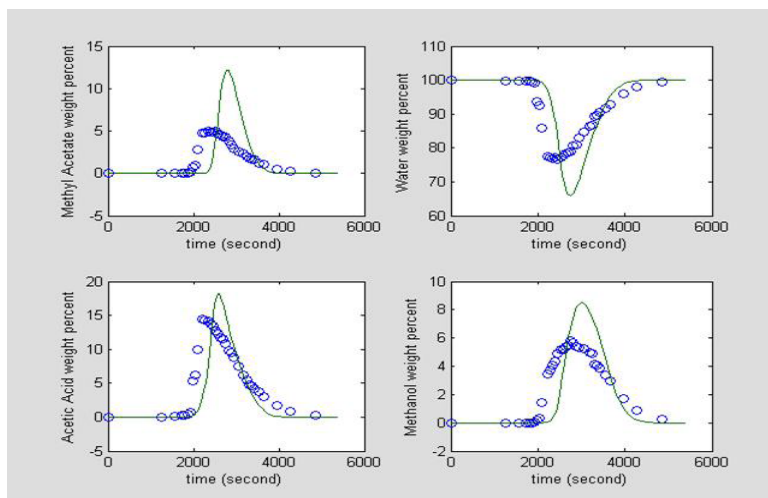
ت ترکیب	متانول	استیک اسید	آب	متیل استات
D_i (cm ² .s ⁻¹)	۰/۰۰۷۱	۰/۰۰۰۳۰	۰/۰۴۶۹	۰/۰۳۱۱

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

این رابطه با توجه به اینکه برای هر چهار جزء موجود در واکنش نوشته می‌شود به یک دستگاه معادله دیفرانسیل پاره‌ای تبدیل می‌شود. با اعمال روش تفاضل محدود در جهت طول واکنشگاه می‌توان آن را به یک دستگاه معادله دیفرانسیل معمولی تبدیل کرد (روش خطوط) [۱۱]. بهتر است که تعداد تقسیم بندی روش تفاضل محدود برابر با ۱۰۰ انتخاب شود تا تناسب خوبی بین سرعت و دقت حل معادله‌ها به دست آید [۱۰]. برای حل دستگاه معادله‌های دیفرانسیل معمولی از روش گیر (Gear) استفاده شد. تمامی برنامه‌های کامپیوتری مورد نیاز برای حل معادله‌ها و بهینه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار Matlab نوشته شد. با حل مدل در هر لحظه غلظت اجزا در طول واکنشگاه محاسبه می‌شود. از کمینه کردن قدر مطلق تفاوت غلظت محاسبه شده در خروجی واکنشگاه با مقدار آزمایشگاهی به دست آمده با استفاده از یک الگوریتم مناسب بهینه‌سازی می‌توان مقدارهای ضریب‌های پراکندگی محوری را بهینه کرد. این کار با استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی لوبنرگ-مارکوا انجام شد [۱۲] که در حل مسایل بهینه‌سازی از این دست که تابع هدف پیچیده‌ای دارند و زمان زیادی برای حل آن‌ها لازم است بسیار مناسب است. این الگوریتم نسبت به الگوریتم‌های مشابه کمترین



شکل ۲. مقایسه نتیجه‌های حاصل از مدل پراکندگی محوری با داده‌های آزمایشگاهی



شکل ۳ مقایسه ی نتیجه های مدل پلاگ با داده های آزمایشگاهی

با کاتالیست رزین تبادل یونی اسیدی قوی (مانند امبرلیست ۱۵) استفاده می شود. اهمیت ارایه یک مدل جامع برای این گونه واکنشگاه ها در افزایش مقیاس فرایند از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس های نیمه صنعتی و صنعتی به طور کامل آشکار است. در این مقاله یک مدل شبه همگن جامع برای یک واکنشگاه پر شده در فرایند آب کافت متیل استات ارایه شد که در آن مسائل جذب روی کاتالیست و ضریب های پراکندگی محوری لحاظ شد. با استفاده از داده های آزمایشگاهی به دست آمده از یک آزمایش ورودی ضربه ای به واکنشگاه، مقدارهای ضریب های پراکندگی محوری برای چهار جزء آب، متیل استات، متانول و استیک اسید با همگرا کردن مدل به داده های آزمایشگاهی به وسیله ی الگوریتم بهینه سازی لوبنرگ-مارکوا محاسبه شد. مقایسه این مدل با مدل ایده آل پلاگ نشان می دهد که این مدل با دقت مناسبی رفتار واکنشگاه را پیش بینی می کند. هم چنین در این مدل اشکال های مدل قبلی ارایه شده به وسیله ی Yu [۵] مانند عدم استفاده از یک سینتیک واکنش مطلوب و مدل مناسب جذب سطحی بر روی کاتالیست و استفاده از خوراک با غلظت های پایین نیز برطرف شد تا یک مدل به نسبت کامل ارایه شود. با توجه به نتیجه های به دست آمده چنین به نظر می رسد که مدل شبه همگن با در نظر گرفتن ضریب های پراکندگی محوری افزون بر این که به آزمایش های پیچیده ای برای

موضوع باعث انطباق بسیار خوب مدل روی داده های آزمایشگاهی شده است، اما به دلیل اینکه پایه نظری هر یک از ترم های مدل ارایه شده (شامل سینتیک، جذب سطحی و پراکندگی محوری) با هم متفاوت است و داده های آزمایشگاهی مجزایی را طلب می کند، مدل ارایه شده تنها در محدوده داده های آزمایشگاهی معتبر است. در صورتی که مدل ارایه شده در این مقاله با توجه به مجزا بودن داده های آزمایشگاهی آن در هر بخش دارای عمومیت بیشتری است.

۲- Yu از یک مدل سینتیک ساده و تجربی و هم چنین یک مدل جذب سطحی خطی استفاده کرده است، در صورتی که در این کار از مدل سینتیک LHHW و هم چنین مدل جذب سطحی لانگمیر استفاده شده است که دارای پایه نظری قوی تری هستند.

۳- مدل Yu تنها برای خوراک های رقیق ورودی به واکنشگاه (غلظت پایین متیل استات) قابل استفاده است، در حالی که در این مدل و در آزمایش های انجام شده از بیشترین غلظت متیل استات ورودی استفاده شده است.

نتیجه گیری

در فرایندهای جدید آب کافت متیل استات و فرایندهای مشابه مانند تولید MTBE و فرایندهای استری شدن از واکنشگاه پر شده

[12] "MATLAB 6.5 Help", MathWorks, Inc., 2004.

تعیین پارامترهای مجهول نیاز ندارد، می‌تواند با دقت مناسبی رفتار این‌گونه واکنشگاه‌های کاتالیستی را پیش‌بینی کند.

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.
- [2] Lee, Myron M.; "Method and apparatus of methyl acetate hydrolysis", U.S. Patent 0183549 A1, 2002.
- [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.
- [۴] احتشامی، م؛ رحیمی، ن؛ جعفری نصر، م. ر. "تبیین روشی جدید در فرآیند آب کافت متیل استات جهت تولید استیک اسید و متانول"، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [5] 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.
- [۶] احتشامی، م؛ رحیمی، ن؛ افتخاری، ع. ا؛ جعفری نصر، م. ر؛ گودرزیان، ا. "بررسی تجربی سینتیک و تعادل شیمیایی واکنش آب کافت متیل استات در مجاورت کاتالیست رزین تبادل یونی اسیدی"، دهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان.
- [7] Missen, R. W., Mims, C. A., Saville, B. A., "Introduction to chemical reaction engineering and kinetics", John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [8] H. S., "Elements of chemical reaction engineering", Prentice-Hall, 2nd Edition, 1992.
- [9] Mears, D. E., "Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 10, 4, 1971.
- [۱۰] افتخاری، علی اکبر، "مدل سازی و شبیه سازی راکتور و فرایند آب کافت متیل استات و بررسی آزمایشگاهی آن"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - پدیده‌های انتقال و فرایندهای جداسازی - دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۴.
- [11] Schiesser, W. E., "The numerical method of lines", Academic Press, New York, 1991.

Dynamic modeling of methyl acetate hydrolysis packed bed reactor and determination of axial dispersion coefficients

Ali A. Eftekhari, Mehdi Ehteshami, Mahnaz Rahimi and Mohammad R. J. Nasr*

National Petrochemical Co., Petrochemical Research & Technology Co. (NPC-RT), Tehran, Iran

Received April 2010, Revised May 2010, Accepted June 2010

Abstract: In this work, a packed bed reactor of methyl acetate hydrolysis process has been studied. First, mass transfer limitations from bulk fluid to catalyst surface and then from surface into catalyst body were investigated quantitatively. Whereas diffusion had no any limitation on the overall rate of reaction, a pseudo homogeneous one dimensional model considering axial dispersion coefficients was developed. A LHHW kinetic model for rate of reaction and a Langmuir model for equilibrium adsorption of species on the catalyst, developed experimentally, were used in the mathematical model. An experiment of pulse-input feed to reactor was performed and concentration of reactor product versus time was determined. The model were solved by the numerical method of lines and the absolute difference between calculated concentration profile and those measured experimentally was defined as the objective function which was optimized by Levenberg-Marquardt optimization algorithm. A comparison of our model with ideal Plug Flow model and also with previous model in literature shows that this model is more accurate and more comprehensive than the others and can be used in many comparable industrial cases.

Keywords: Axial dispersion coefficients; Hydrolysis; Packed bed reactor; Modeling; Optimization