

# سنتر کاتالیست و بررسی واکنش اکسیداسیون متانول به فرمالدئید در یک راکتور بستر سیال

فاطمه ذهیری بَشَمَن، مرتضی سهرابی و حسن اقدسی نیا

تهران، خیابان حافظ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی شیمی

First Author E-mail: (z8022325@cic.aut.ac.ir)

## چکیده

اکسیداسیون جزئی متانول به فرمالدئید با استفاده از کاتالیست مخلوط اکسیدهای مولیبدن آهن در محدوده دمای ۴۰۰-۳۰۰ در یک راکتور مداوم بستر سیال مورد بررسی قرار گرفته است. کاتالیست مورد نیاز طی یک فرایند هم رسوبی از محلولهای قطبی هپتا مولیبدات آمونیوم و نترات آهن تهیه گردیده است. به دلیل کاربرد کاتالیست مربوطه در راکتورهای بستر سیال، مقاومت و استحکام مکانیکی کاتالیست توسط اشباع سازی با نترات بیسموت و تکلیس مجدد بهبود یافته است. در این مطالعه تاثیر پارامترهای اساسی سیستم نظیر دما، سرعت ظاهری گاز، درصد خوراک، دبر روی سرعت واکنش اکسیداسیون و ظرفیت عملیاتی راکتور مورد بررسی قرار گرفته و بهترین مدل منطبق بر عملکرد راکتور مشخص گردیده است.

واژه های کلیدی: راکتور بستر سیال؛ اکسیداسیون متانول؛ کاتالیست؛ فرمالدئید

## ۱- مقدمه:

فرمالدئید با استفاده از فرایند صنعتی تبدیل کاتالیستی متانول به فرمالدئید میسر گردیده است که این تبدیل طی دو فرایند هیدروژن گیری و اکسیداسیون متانول قابل تحصیل است [۱]. در اجرای این فرایند از کاتالیستهای فلزی نظیر مس و نقره نیز استفاده می شود. ولی در سالهای اخیر توجه زیادی به کاربرد اکسیدهای فلزی به عمل آمده است. زیرا اکسیدهای فلزی ارزان تر بوده و در دمای عملیاتی پایین تر نسبت به کاتالیستهای فلزی بکار برده می شوند. اولین بار در سال ۱۹۲۱، پنتا اکسید وانادیم بعنوان کاتالیست اکسیداسیون متانول به فرمالدئید به ثبت رسید [۱]. سپس در سال ۱۹۳۳ کاتالیست اکسید آهن - مولیبدن مورد استفاده قرار گرفت [۱]. آنگاه در سال ۱۹۶۸ مخلوط اکسیدهای مولیبدن

اکسیداسیون جزئی متانول به فرمالدئید یکی از حلقه های مهم زنجیره تبدیل گاز طبیعی به مواد با ارزش پتروشیمی است. چنانکه سالیانه بیش از نیمی از متانول تولید شده در جهان به فرمالدئید تبدیل می گردد. این ماده شیمیایی که در شرایط معمولی گازی بی رنگ با بوی تند خفه کننده (اختناق آور) است [۱]. در زمینه های مختلف صنعتی پزشکی و کشاورزی کاربرد دارد. و لذا یکی از فرایندهای کلیدی صنعت شیمی محسوب می شود بطور کلی فرمالدئید همواره از متانول تولید شده است. همچنین از اکسایش ترکیباتی نظیر پروپان، بوتان، متان و... نیز حاصل می گردد که البته این اکسیداسیون غیر انتخابی، طیفی از محصولات جانبی را به همراه دارد [۱]. امروزه تولید انبوه

آهن به عنوان کاتالیستی فعال، با تاثیر گذاری بالا در اکسیداسیون متانول، معرفی و ثبت شد [6]. بعدها با افزایش کبالت فعالیت کاتالیست را افزایش دادند [7]. نکته قابل ذکر اینکه، سایر اکسیدهای فلزی نیز عملکرد موفقیت آمیزی در اکسیداسیون متانول داشته اند [8-15]. هدف از این مقاله، بررسی قابلیت کاربرد راکتور های بستر سیال در اکسیداسیون متانول به فرمالدئید، با استفاده از کاتالیست اکسیدهای مولیبدن آهن و نیز تعیین پارامترهای مهم عملیاتی بر روی پیشرفت واکنش است. در صنایع پتروشیمی معمولاً این واکنش در راکتورهای بستر ثابت انجام می شود، ولی بهر حال تمایل عمومی صنعت در راستای جایگزینی راکتورهای بستر سیال با بستر ثابت است.

مطالعه حاضر می تواند به عنوان کوششی در جهت ارائه داده های لازم در مورد کارائی و قابلیت کاربرد راکتور های بستر سیال برای واکنشهای نظیر محسوب شود. در این تحقیق تمام مراحل آزمایشگاهی با برقرار نمودن شرایط رژیم سیالیتی جابجایی در بستر سیال اجرا گردیده است. سپس انطباق داده های آزمایشگاهی با چند مدل نظری مورد بررسی قرار گرفته است تا مناسب ترین مدل جهت بیان رفتار راکتور بدس آید. مدلهای مورد نظر به قرار زیر است:

۱) مدل دو فاز **(D-H) Davidson \_ Harrison**: یکی اولین مدلهایی است که بر پایه دینامیکی جابجایی بنا شده است [16]. از مهمترین فرضیات بکار رفته جهت این مدل می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. فاز امولسیون با سرعت ظاهری UMF (مینیمم سرعت سیال سازی) جریان دارد.
۲. تمام جابجاییها هم اندازه بوده و درون بستر بدون تغییر باقی می مانند.
۳. واکنش به آهستگی در فاز امولسیون رخ می دهد.

۴. تبادل بین فاز گاز، توسط فرآیندی مرکب از نفوذ مولکولی و جریان توده ای رخ می دهد.

۲) مدل سه فاز **(K-L) Kunii-Levenspiel**: این مدل به عنوان یک الگوی هیدرودینامیکی ساده و ارزشمند مورد توجه قرار دارد [17] که بر اساس این فرضیات استوار است:

۱. جریان گاز واکنشگر از طریق حباب های هم اندازه ای که دارای ابر می باشند منتقل می شود.
۲. گاز حباب دارای جریان Plug است.
۳. فاز امولسیون در شرایط حدالقل سیال سازی باقی مانده و جریان گاز در امولسیون نا چیز است.
۴. تبادل گاز بین فازهای دو مرحله صورت می پذیرد: مرحله اول از حباب به ابر و مرحله دوم از ابر به فاز امولسیون.

۳) مدل **EL-Halwage\_EL -Rafai**: مدلی است چند حوزه ای که در آن بستر سیال به چندین حوزه هم اندازه تقسیم می گردد. ارتفاع هر حوزه معادل قطر متوسط حباب در بستر است [19]. فرضیات دیگر این مدل به قرار زیر می باشد:

۱. هر حوزه شامل حباب، دنباله - ابر و فاز امولسیون است.
۲. سرعت جریان گاز در فاز امولسیون برابر حدالقل سرعت سیالیت است.
۳. جریان گاز عبوری از فاز امولسیون در هر مرحله کاملاً مخلوط در نظر گرفته می شود. فضای خالی در فاز امولسیون ثابت بوده برابر فضای خالی در سیال سازی اولیه است.

۴. فاز حباب شامل حبابهای عاری از جامد است و جریان گاز از طریق حباب بصورت Plug می باشد. فرض می شود این حباب ها هم اندازه بوده و دارای توزیع یکسانی در داخل بستر می باشند.

۵. تبادل بین فازی گاز نیز در دو مرحله صورت می پذیرد؛ مرحله اول از حباب به دنباله- ابر و مرحله دوم از دنباله- ابر به فاز امولسیون

۶. مهمترین فرض آنکه، جریان در هر سه فاز هم سو و به سمت بالا می باشد.

شایان ذکر است که، مدل چند حوزه ای که اجازه تغییر پارامترها را در طول ارتفاع بستر می دهند می توانند به عنوان اصلاحی بر انواع پیشین بکار روند.

## ۲- مطالعات تجربی:

(۱-۲) مواد شیمیایی:

کلیه مواد شیمیایی بکار رفته در این مطالعه با درجه خلوص بسیار بالا بوده است.

(۲-۲) کاتالیست:

کاتالیست متشکل از مخلوط اکسید های آهن-مولیبدن، طی یک فرآیند هم رسوبی و با اختلاط محلولهای آبدار هپتا مولیبدات آمونیوم و نیترات آهن حاصل می گردد.

مقدار ۳۹/۵ g هپتا مولیبدات آمونیوم  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$  در ۱۷۵۰ cc آب مقطر حل شد و pH محلول توسط اسید کلریدریک غلیظ برابر ۱/۸ تنظیم گردید. در مرحله دوم محلولی حاوی ۵۰ g نیترات آهن  $[Fe(NO_3)_3.4H_2O]$  در ۳۵۰ cc آب مقطر تهیه شد. ظرف محتوی محلول هپتا مولیبدات آمونیوم، داخل حمام آب گرم در دمای  $70 \pm 5^\circ C$  قرار گرفته و سپس

در حالی که محلول توسط همزن الکتریکی به هم زده می شد محلول نیترات آهن به آهستگی بدان افزوده شد. پس از اضافه شدن تمامی محلول نیترات آهن، درجه حرارت حمام آب گرم تا  $90^\circ C$  افزایش داده شد. در این حالت رسوب زرد رنگی تشکیل گردید. محتویات درون ظرف به مدت ۳ ساعت همزده شده و سپس به مدت ۲ ساعت برای ترسیب کامل در کناری نهاده شد. آنگاه تحت خلا)

mmhg $300(0/1bar)$  توسط قیف بوختر صاف گردید. کیک صاف شده بوسیله ۳۵۰ cc محلول رقیق اسید نیتریک شستشو داده شد. سپس کیک حاصله با ۴۰۰ cc آب مقطر جوشان مخلوط شده و به مدت ۵ دقیقه به شدت به هم زده شد آنگاه مخلوط حاصله تحت خلا  $0/1bar$  صاف گردید. و کیک صاف شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $120^\circ C$  تحت فشار اتمسفری خشک گردید.

جامد خشک شده، خرد شده و از غربالی با منافذ  $0/5 mm$  عبور داده شد سپس جهت عمل تکلیس، ذرات در دمای  $400^\circ C$  و فشار اتمسفری به مدت ۴ ساعت در کوره قرار داده شد. سپس جامد خشک شده خرد گردیده و دانه بندی گردید. این کاتالیست جهت کاربرد در راکتورهای بستر سیال لازم است تا از استحکام مکانیکی کافی بر خوردار باشد لذا جهت بهبود استحکام مکانیکی با نیترات بیسموت تلقیح گردید. تلقیح توسط فرآیند جذب سطحی تعادلی صورت گرفت. بدین منظور محلول ۱۳٪ وزنی نیترات بیسموت در اسید نیتریک رقیق ۳٪ تهیه گردید. سپس پودر کاتالیست در تماس مستقیم با محلول مذکور قرار داده شده و به مدت ۱۲ ساعت باقی ماند. آنگاه جامد مرطوب به مدت ۲ ساعت در دمای  $110^\circ C$  خشک گردید. و سپس طی دو مرحله تکلیس شد؛ در مرحله اول دمای تکلیس  $350^\circ C$  بود که کاتالیست به مدت ۳ ساعت در این دما باقی ماند، سپس تکلیس به مدت ۲ ساعت در دمای  $430^\circ C$  ادامه پیدا کرد. پس از خروج از کوره، کاتالیست

خرد شده و با عبور از چندین غربال پی در پی با مش های متفاوت ، به دانه بندی مطلوب رسید.

خواص مهم فیزیکی و شیمیایی کاتالیست در جدول زیر ارائه گردیده است.

#### جدول ۱- ترکیب نسبی سازندگان فعال کاتالیست

سازندگان فعال	درصد وزنی
اکسید آهن $Fe_2O_3$	۱۸/۲۲
اکسید مولیبدن $MoO_3$	۷۷/۷۲
اکسید بیسموت $Bi_2O_3$	۲/۴۶

#### جدول ۲- برخی از خواص فیزیکی کاتالیست

سطح	(با استفاده از تکنیک BET) $\text{m}^2/\text{g}$
دانسیته دانه	(توسط پیکنومتر گازی) $3/2 \text{ g/cm}^2$
تخلخل	(توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی) $0/265$
حجم تهی	(توسط روش هوا-جیوه) $0/09$
فازهای فعال	(با استفاده از روش XRD) $MoO_3$ $Fe_2(MoO_4)_3$ $Bi_2Mo_3O_{12}$
Mo/Fe	(اتم/اتم) $=2/4$ (وزن/وزن) $4/31$

(۳-۲) راکتور:

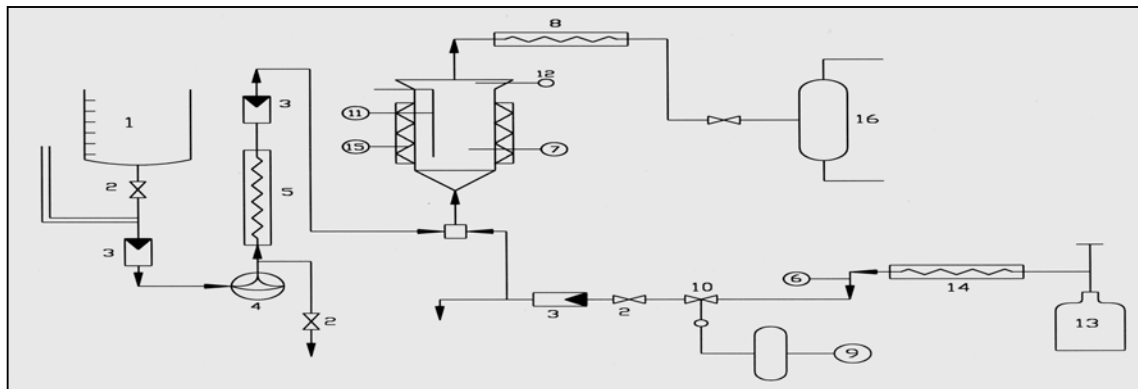
راکتور بستر سیال بکار رفته در این مطالعه ، متشکل از لوله ای استوانه ای با قطر داخلی  $15 \text{ mm}$  و ارتفاع  $500 \text{ mm}$  می باشد که از ۵ قطعه استوانه ای شکل به ارتفاع  $100 \text{ mm}$  تشکیل شده که بصورت عمودی به هم متصل شده اند. این راکتور به صورت عمودی قرار گرفته و در قسمت فوقانی آن سیکلونی به قطر خارجی  $100 \text{ mm}$  و ارتفاع  $110 \text{ mm}$  نصب گردیده است. از لحاظ هندسه داخلی ، این سیکلون دارای دو بخش مخروطی شکل و استوانه ای شکل است که بخش مخروطی شکل آن که در قسمت تحتانی و متصل به راکتور قرار دارد دارای حداقل قطر  $15 \text{ mm}$  و حداکثر قطر  $80 \text{ mm}$  و ارتفاع  $60 \text{ mm}$  می باشد. در قسمت فوقانی آن یک استوانه به قطر داخلی  $80 \text{ mm}$  و ارتفاع  $50 \text{ mm}$  واقع شده است. بر روی سطح جانبی راکتور جهت کنترل دما ، المنت های الکتریکی نصب گردیده است. کنترل دمایی راکتور توسط ۶ عدد حسگر حرارتی که در ۶ نقطه مختلف از راکتور نصب گردیده است صورت می پذیرد. کنترل فشار نیز از طریق فشارسنجی که در بالای سیکلون نصب گردیده است انجام می شود. جهت پیش گرمایش خوراک ورودی به راکتور ، کوره ای الکتریکی قبل از راکتور تعبیه گردیده است. جهت جداسازی محصولات از مواد اولیه خروجی از راکتور ، در بالای سیکلون متصل به راکتور ، مایچی نصب گردیده که گازهای خروجی از راکتور پس از عبور از آن وارد یک کندانسور می گردند. تمام تجهیزات سیستم از فولاد ضد زنگ نوع ۳۱۶ ساخته شده است [۲۰].

(۴-۲) راه اندازی فرآیند:

مطابق شکل متانول ذخیره شده در مخزن متانول در اثر اعمال فشار هوا روی آن با شدت جریان معین وارد تبخیر کننده می شود. از طرفی یک شاخه جریان هوا پس از عبور از یک فلومتر با این متانول خروجی از فلومتر با شدت

کندانسور می گردند. که در این مرحله فرمالدئید و متانول بصورت محلول در آب درمی آیند. در انتهای مسیر یک جدا کننده فازی تعبیه شده است. پس از غالب شدن شرایط پایدار، از محتویات ذخیره شده در مخزن محصول، با فاصله زمانی ۴۵ دقیقه، چهار نمونه بر داشته شده جهت تعیین ترکیب در صد متانول، فرمالدئید و آب، توسط دستگاه گاز کروماتوگراف آنالیز گردید. نوع گاز کروماتوگراف Shimadzu-1۴B بود. دمای آشکار ساز هدایت حرارتی  $180^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفته شد. ستون از جنس فولاد ضد زنگ با طول ۲ m بود که از پر کننده Propak N با مش ۸۰-۱۰۰ انباشته شده بود. گاز حامل هلیوم بود که با شدت جریان  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  بکار رفت. دمای ستون با شیب ثابت  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از  $140^{\circ}\text{C}$  به  $180^{\circ}\text{C}$  افزایش می یافت. زمان اقامت فرمالدئید، آب و متانول در ستون به ترتیب ۴، ۵/۴ و ۶/۵ مشخص شد.

جریان معین مخلوط شده، مخلوط هوا و متانول بدست آمده جهت پیش گرمایش و تبخیر متانول وارد یک کوره الکتریکی تعبیه شده در قبل از راکتور می گردد. پس از عبور از این کوره هوا گرم شده و متانول موجود در مخلوط به صورت گاز در می آید. مخلوط گاز واکنش دهنده بدست آمده پس از عبور از یک توزیع کننده گاز که در قسمت تحتانی راکتور تعبیه شده است وارد راکتور می گردد. راکتور حاوی  $5\text{ g}$  کاتالیست می باشد. جریان گاز پس از ایجاد حباب و فاز امولسیون و واکنش در راکتور، از آن خارج و وارد سیکلون می گردد. سیکلون تعبیه شده در بالای راکتور جهت جداسازی و باز گرداندن ذرات کاتالیستی است که احتمالاً همراه جریان گاز خروجی از راکتور، از بستر خارج گردیده اند. گازهای خروجی از سیکلون که فاقد ذرات کاتالیست می باشد متشکل از محصولات واکنش و نیز گازهای واکنش نداده است. که باید آنالیز شوند. بدین منظور ابتدا یک ماریچ خنک کننده در بالای سیکلون نصب گردیده است که دمای گاز را کاهش می دهد. آنگاه گازهای خروجی از خنک کننده وارد یک



شکل ۱- نمودار جریان

۱- مخزن ذخیره متانول، ۲- شیرها، ۳- جریان سنج، ۴- پمپ مایع، ۵- تبخیر کننده، ۶- تنظیم کننده گاز، ۷- راکتور بستر سیال، ۸- کندانسور، ۹- کنترلر فشار، ۱۰- شیر سوزنی، ۱۱- ترموکوپل، ۱۲- فشارسنج، ۱۳- سیلندر هوا، ۱۴- پیش گرم کن هوا، ۱۵- المنت های حرارتی، ۱۶- جدا کننده فازی

در مطالعه حاضر گستره دانه بندی کاتالیست بکار رفته بین  $417-147\mu\text{m}$  بوده است. بنا بر این به دلیل کوچک بودن

### ۳- نتایج و بحث:

$$k_1 = 0.326 \exp\left(\frac{-6117.262}{T}\right) \quad (T=K) \quad (5)$$

$$(gmol)(bar^{-1})(s^{-1})$$

$$k_2 = 9.265 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-14520.887}{T}\right) \quad (T=K) \quad (6)$$

$$(gmol)(bar^{-1})(s^{-1})$$

در شرایط آزمایشگاهی بکار رفته در مطالعه حاضر، فشار جزئی متانول در گاز ورودی راکتور بیش از  $10^{-1} bar$  نبوده است بنابراین می توان مورد زیر را به معادله سرعت اعمال نمود .

$$0.5k_1 P_{Me} / k_2 \ll 1 \quad (7)$$

لذا سرعت واکنش می تواند به صورت یک سینتیک شبه درجه یک داده شود:

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

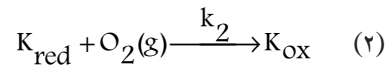
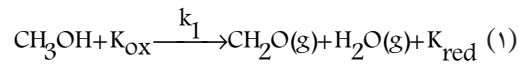
تعدادی از اطلاعات اختصاصی برای جریان و ذرات کاتالیست در جدول ۳ ارائه گردیده است. شرایط آزمایش برای ایجاد رژیم جریان حبابی درون راکتور انتخاب شده همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود نقاط تجربی در محدوده عملیاتی بستر حبابی قرار دارد [۲۱].

### جدول ۳-پاره ای از اطلاعات مربوط به ذرات کاتالیست و شرایط جریان

شماره کاتالیست	dp μ m	$\frac{u_{mf}}{cm}$ s	$\frac{u_t}{u_{mf}}$	dp*	u*	Ar
۱	۹۹۱	۵۲/۱۷	۱۰/۹۵	۹۴/۲۶	۳/۲۴	۱۹۵۵۲
۲	۸۳۲	۳۸/۷۸	۱۳/۱۰	۲۲/۶۴	۲/۸۸	۱۱۶۱۷
۳	۷۰۱	۲۸/۳۵	۱۵/۸۲	۱۹/۰۵	۲/۵۸	۶۹۲۳
۴	۵۸۴	۲۰/۵۰	۱۹/۱۳	۱۶/۰۱	۲/۲۳	۴۱۰۷
۵	۴۹۵	۱۴/۶۴	۲۳/۱۶	۱۳/۴۵	۱/۹۳	۲۴۳۷
۶	۴۱۷	۱۰/۵۰	۲۷/۶۵	۱۱/۳۳	۱/۶۵	۱۴۵۷
۷	۳۵۱	۷/۴۵	۳۲/۸۷	۹/۵۴	۱/۳۹	۸۶۹
۸	۲۹۵	۵/۲۹	۳۸/۴۰	۸/۰۲	۱/۱۶	۵۱۶
۹	۲۴۶	۳/۶۸	۴۴/۵۴	۶/۶۸	۰/۹۳	۲۹۹
۱۰	۲۰۸	۲/۶۱	۵۰/۶۳	۵/۶۴	۰/۷۵	۱۸۰

ذرات، هیچ یک از مقاومت های نفوذ داخلی و خارجی در سرعت کلی واکنش مؤثر نخواهد بود [۲۱].

مکانیسم اکسیداسیون جزئی متانول بر اساس الگوی دو مرحله ای پیشنهاد شده توسط **Van krevelen** و **Mars** [۲۲] فرض شده است که این مکانیسم در ابتدا برای اکسیداسیون ترکیبات آلی روی کاتالیست پنتااکسید وانادیم ارائه گردیده بود. مطابق این مکانیسم، در مرحله اول متانول جذب شده روی یک مکان فعال کاتالیست اکسید شده، با جذب اکسیژن به فرمالدئید تبدیل می شود. در نتیجه کاتالیست احیا می گردد. در مرحله دوم کاتالیست احیا شده با اکسید شدن به شکل اولیه خود تغییر می یابد.



که  $K_{red}$  و  $K_{OX}$  به ترتیب، فرم اولیه و احیاء شده کاتالیست می باشند. بر اساس مکانیسم فوق سرعت اکسایش متانول به صورت زیر حاصل می شود:

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

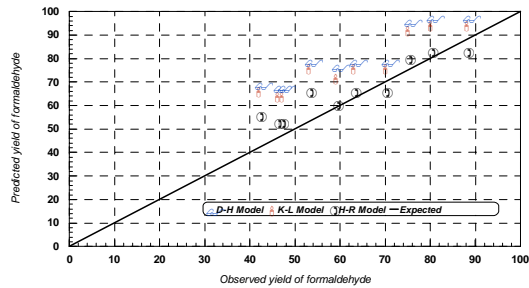
که در آن  $\alpha$  تعداد مولکولهای اکسیژن مورد نیاز جهت اکسایش متانول به فرمالدئید است. ( $\alpha=1/2$ )

$P_{O_2}$  و  $P_{Me}$  نیز به ترتیب فشار جزئی متانول و اکسیژن می باشند. همچنین با بکارگیری روش حدالقل سازی غیر خطی مربع خطاها، بهترین مقدار برای پارامترهای  $m$  و  $n$  به صورت زیر معین گردیده است [۲۲].  $m=1$  &  $n=0$ . بنابراین:

$$Rate = \frac{k_1 P_{Me}}{1 + \frac{0.5k_1 P_{Me}}{k_2}} \quad (4)$$

ارتباط ثوابت  $k_1$  و  $k_2$  با دما به صورت زیر مشخص گردیده است [۲۲].

مقایسه بین داده های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده از مدل‌های نظری بستر سیال در شکل ۳- نشان داده شده است. چنانکه مشاهده می شود بهترین همبستگی و تطبیق می تواند با مدل **EL-Halwage\_EL-Rafai** بدست آید. درجه تطبیق این مدل با عملکرد بستر سیال مورد نظر ۹۶-۸۲٪ می باشد [۲۵].



شکل ۳- مقایسه بین داده های پیش بینی شده و تجربی تولید فرمالدئید.

در جدول ۵- یک مقایسه تقریبی بین قابلیت کاربرد سیستم‌های بستر سیال و راکتورهای بستر ثابت در تولید فرمالدئید انجام شده است. بطوری که انتظار می رود بازده بسترهای سیال پایین تر از بستر ثابت است اما در هر حال مزایای فراوان سیستم های بستر سیال آنها را به عنوان انتخابی برجسته نسبت به راکتورهای بستر ثابت آشکار کرده است.

جدول ۵-مقایسه بین ظرفیت عملیاتی راکتورهای بستر سیال و بستر ثابت

W/F g کاتالیست (min)(متانول/gmol)	T °C	$\phi_F$ (%) بستر سیال	$\phi_F$ (%) بستر ثابت [۲۲]
۳۱/۴	۳۰۰	۴۴	۵۵/۵
۳۷/۸	۳۰۰	۴۶	۶۲/۴
۳۷/۸	۳۳۰	۵۲	۸۵/۶

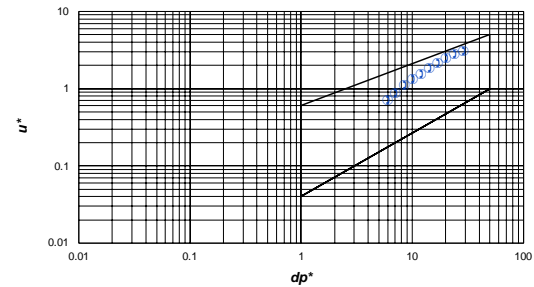
مینیمم سرعت سیال سازی و محاسبه شده از [۲۲]  $u_{mf}$

سرعت ترمینال  $u_t$

قطر بدون بعد  $dp^*$

سرعت بدون بعد  $u^*$

عدد ارشمیدس  $Ar$



شکل ۲- نمودار رژیم جریان برای بر خورد جامد- گاز [۲۱]. داده های آزمایشگاهی

جدول ۴ بازده کلی فرمالدئید تولید شده را در شرایط مختلف آزمایشگاهی نشان می دهد. نتایج با اختلاف مطلق ۶-۸٪ تعیین گردیده است [۲۵].

جدول ۴- تولید فرمالدئید در راکتور بستر سیال (ارتفاع بستر = ۰/۴ m)

شماره کاتالیست	$u_0$ $\frac{cm}{s}$	T °C	شدت جریان متانول $\frac{cm^3}{min}$	شدت جریان هوا $\frac{dm^3}{min}$	$\phi_F$ (%)
۱	۲۷۰/۰	۳۲۵	۱/۲	۱۰	۷۰
۲	۲۴۰/۷	۳۰۰	۱/۲	۱۰	۴۶
۳	۲۱۴/۹	۲۸۵	۱/۸	۱۰	۵۸
۴	۱۸۵/۸	۳۰۰	۱/۸	۱۰	۷۹
۵	۱۶۰/۷	۳۳۰	۱/۸	۱۰	۶۲
۶	۱۳۷/۵	۲۸۰	۳/۰	۱۰	۷۴
۷	۱۱۶/۱	۳۰۰	۳/۰	۱۰	۴۶
۸	۹۶/۲	۳۳۰	۳/۰	۱۰	۴۱
۹	۷۷/۶	۳۰۰	۳/۶	۱۰	۸۷
۱۰	۶۲/۶	۳۳۰	۳/۶	۱۰	۵۲

سرعت ظاهری گاز ورودی  $u_0$

بازده فرمالدئید  $\phi_F$

#### ۴- نتیجه گیری:

- [۳] V. E. Mehrang, H. Adkins, *US patent* ۱۳۴۰۵, June ۱۳, ۱۹۳۳
- [۴] K. Tarama, S. Tarnish, *proc. of the ۳rd Congr. On cotoysis*, Amsterdam (Netherlands), ۱۹۶۵, ۲۸۲.
- [۵] A. G. Antonenkou, V. Pomerantsev, *Zh. Prikl. Khim*, ۱۹۷۴, ۴۷, ۴.
- [۶] A. W. Gessner, *US patent* ۳۴۰۸۳۰۹, octobr ۲۹, ۱۹۶۸.
- [۷] G. M. Chang, *US patent* ۳۸۵۵۱۵۳, December ۱۷, ۱۹۷۴
- [۸] V. E. Limonov, M. L. Varlamov, D. V. Gernet, *Zh. Prikl. Khim*, ۱۹۷۰, ۴۳.
- [۹] L. N. Kurina, O. N. Edisseva, *Zh. Fiz. Khim*, ۱۹۷۳, ۴۷, ۵۸۲
- [۱۰] L. N. Kurina, G. J. Sterligova, *Zh. Fiz. Khim*, ۱۹۷۲, ۴۶, ۲۰۲۰
- [۱۱] W. R. McClellan, A. B. Stiles, *US patent* ۳۶۷۸۱۳۹, July ۱۸, ۱۹۷۲
- [۱۲] L. Luiciani, *Ital. Patent* ۶۷۵۷۸, November ۱۹, ۱۹۶۴
- [۱۳] B. F. Goodrich Co., *Brit. Patent* ۶۵۵۵۵۷, July ۲۷, ۱۹۶۴
- [۱۴] B. Popov, T. Popov, L. N. Shkuratova, *USSR patent* ۴۵۲۱۳۳, June ۳۰, ۱۹۷۸
- [۱۵] D. Klissorski, Y. Pesheva, N. Abadjieva, I. Mitov, D. Filkov, *Applied Cotoysis*, ۱۹۹۱, ۷, ۵۵
- [۱۶] J. F. Davidson, D. Harrison, *Fluidized Particle*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, ۱۹۶۳
- [۱۷] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth Heinemann, Boston, USA, ۱۹۹۱

اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متانول به فرمالدئید عموماً در راکتورهای بستر ثابت انجام می‌شود. اما عدم کنترل مؤثر دما در راکتور و نیز محدودیت اندازه ذرات مشکلات افت فشار یا مقاومت‌های نفوذی را در پی دارد و نیز نتایج بدست آمده در مطالعه حاضر نشان می‌دهد که واکنشهایی نظیر تبدیل متانول به فرمالدئید به سادگی و با بازده بالا در راکتورهای بستر سیال قابل اجراست. نتایج بررسی حاضر حاکی از آن است که راکتورهای بستر سیال محتوی ذرات ریز کاتالیست اکسید آهن-اکسید مولیبدن، به علت ایجاد تبدیل بالای متانول، سطح تماس مطلوب، ترکیب شدن انتخابی و مقاومت سائیدگی اندک بهترین شرایط عملیاتی را جهت اکسیداسیون متانول به فرمالدئید فراهم می‌آورد [۲۴]. از طرفی تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با تعدادی از مدل‌های هیدرودینامیکی ارائه شده نشان می‌دهد که مدل‌های چند حوزہ ای. دید واقع بینانه تری از رفتار بسترهای سیال ارائه کرده و چهارچوبی فراهم می‌آورند که محاسبات مربوط به بسترهای سیال را می‌توان در آن قالب انجام داد.

#### ۵- تقدیر و تشکر:

در انتها تشکر و قدردانی خود را از مسئولین محترم برگزاری هشتمین کنگره مهندسی شیمی و نیز یازدهمین کنگره مهندسی مکانیک بخاطر استفاده از راهنمای تنظیم مقالات کنگره مذکور ابراز می‌دارم.

#### ۶- مراجع:

- [۱] Kirk & Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, Vol. ۱۱, Wiley-Interscience
- [۲] G. C. Baily, A. E. Cravar, *US patent* ۳۸۳۰۵۹, June ۲۸, ۱۹۲۱



- [۱۸] D.Kunii,O.Levenspiel,*Ind.Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* ۱۹۶۸,۷, ۴۸۱.
- [۱۹] M.M:El-Halvagi,M.A.El-Rifai,*Chem. Eng. Sci.* ۱۹۹۳,۴۳,۲۴۷۷
- [۲۰] MSohrabi,M.R.Tajic,*AFINIDAD* ۱۹۹۸,۵۵,۲۵۴.
- [۲۱] O.Levenspiel,*Chemical Reaction Engineering*,۳<sup>rd</sup> ed.,John Wiley & sons Inc. New York USA,۱۹۹۹
- [۲۲]M.Sohrabi,B.Dabir,F.Mozaffari,*Chem. Eng. Technol.* ,۱۹۹۱, ۱۴,۹۶
- [۲۳] J.R.Haward,*Fluidized Bed Technology* Adam Hilger,Bristol,UK,۱۹۸۹
- [۲۴] P.Forzatti,*Ind. Engne. Chem. Procces. Des. Dev.* ,Oct ۱۹۸۰,۱۹,۵۶۱-۵
- [۲۵] H.Aghdasinia,M.Sohrabi,*Chem.Eng. Technol.* ,۲۰۰۳ ,۲۶,۶۹-۷۳