

الگوی واکنش سه فازه احیاء متانیترو تولوئن به متاتولوئیدین در یک راکتور Slurry نیمه پیوسته

علی هادی پور
دانشجوی دکتری

مرتضی سهرابی
استاد

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

در این مقاله الگوی سینتیکی واکنش هیدروژن دهی (Hydrogenation) به متانیترو تولوئن به کمک کاتالیزور جامد رانی نیکل (Raney nickel) مورد بررسی قرار گرفته است. واکنش مزبور در یک راکتور Slurry نیمه پیوسته انجام شده است. در این راکتور با گزینش عوامل مناسب نظیر نوع همزن و جناب ساز و ایجاد شرایط بهینه، کلیه مقاومت های انتقال جرم در برابر انجام واکنش حذف گردیده است. همچنین برای تعیین مدل سرعت سینتیکی از مکانیزم الی - ریدل (Eley - Rideal) استفاده شده است. براساس نتایج حاصل و الگوهای بررسی شده، واکنش مزبور در شرایط آزمایش، از نوع درجه اول (برحسب غلظت متانیترو تولوئن) است و انرژی فعالیت ظاهری آن ۳۵ کیلوژول بر مول تخمین زده شده است. در مقاله حاضر پارامترهای سینتیکی این واکنش محاسبه شده و به علاوه مقایسه ای بین نتایج آزمایشی و مقادیر محاسبه شده از الگوی سینتیکی به عمل آمده است.

Catalytic Hydrogenation of m - Nitrotoluene in a Multi Phase Slurry Reactor

M. Sohrabi
Professor

A. Hadypour
Ph.D. Student

Department of Chemical Engineering,
Amirkabir University of Technology

Abstract

In the present study, the hydrogenation of m-nitrotoluene to m-toluidine has been investigated in a three phase slurry reactor, using Raney Nickel as the reaction catalyst. It has been observed that under appropriate conditions both internal and external mass transfer resistances can be eliminated. By applying the Eley-Rideal mechanism the overall rate of reaction has been presented. The latter has been shown to be of pseudo first order with respect to nitrotoluene concentration. The apparent activation energy for the reaction has been determined as 35 kJ/gmol. Finally, a comparison has been made between the experimental results and those predicted from the reaction rate model.

Keywords

m-Nitrotoluene, Toluidine, Three phase reactor, Multi phase reactions, Slurry reactors.

می‌گرفت. برای ایجاد اختلاط سه فاز در راکتور از یک همزن مغناطیسی با دور متغیر استفاده شد. که طول همزن (مگنت) سی میلی‌متر بود. سایر مشخصات مربوط به راکتور و نمودار کلی در شکل (۱) آورده شده است.

۱-۴- روش انجام آزمایش

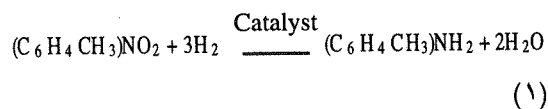
برای شروع آزمایش ابتدا چرخش مایع خنک‌کننده به کمک سیرکولاتور و چیلر، به ترتیب در جدار خارجی راکتور و کندانسور آغاز می‌شد. پس از آن مقدار معینی از حلال (متانول) و کاتالیست رانی نیکل به داخل راکتور ریخته شده و اجازه داده می‌شد تا سیستم از نظر دمایی به حالت پایدار برسد. آنگاه شیر اصلی مخزن هیدروژن باز شده و گاز هیدروژن پس از عبور از یک شیر تنظیم و لوله‌های مسیپر وارد حباب ساز راکتور گردیده و به صورت یکنواخت در داخل راکتور پخش می‌شد.

پس از اشیاع شدن حلال از هیدروژن و در حالی که همزن در داخل محلول می‌چرخید، ترکیب شونده فاز مایع (متانیتروتولوئن) که قبلاً به دمای واکنش رسیده بود وارد راکتور می‌شد. هیدروژن مازاد از بالای راکتور خارج شده، پس از عبور از یک کندانسور و گرفته شدن حلال همراه آن به محیط دفع می‌گردید.

پیشرفت واکنش در راکتور با اندازه‌گیری تغییرات غلظت متانیتروتولوئن در زمان‌های مختلف، تعیین می‌شد. برای انجام این کار از یک دستگاه اسپکتروفتومتر UV مدل Camspec M350 استفاده شد، که تنظیم آن به کمک یک کامپیوتر صورت می‌گرفت. نمونه‌های برداشته شده از محتویات راکتور بلافاصله با متانول رقیق شده و شدت جذب آنها در طول موج ۲۶۵nm اندازه‌گیری می‌شد. با در دست داشتن منحنی شاهد (Calibration curve) غلظت متانیتروتولوئن موجود در نمونه‌ها محاسبه می‌گردید. [۱۶]

۲- نتایج و تفسیرها

۲-۱- مدل سینتیکی واکنش



در معادله فوق برای سهولت نوشتار، هیدروژن را با

هیدروژن دهی به نیتروتولوئن یکی از مهمترین روش‌های تهیه تولوئیدین است. این محصول از مواد واسطه پرمصرف در تهیه رنگدانه‌های دی‌آزو محسوب می‌شود. معمولاً احیاء چنین ترکیباتی به علت گرمازا بودن واکنش با حضور یک حلال خنثی و در راکتورهای Slurry نیمه پیوسته انجام می‌گیرد. واکنش‌های مزبور را می‌توان تحت فشار و یا در شرایط اتمسفری انجام داد که البته با انتخاب کاتالیست‌های مناسب این واکنش‌ها در دما و فشار پایین قابل اجرا است. اطلاعات بیشتری در زمینه شرایط اجرای واکنش‌های مزبور و مسائل مهندسی مربوط به راکتور Slurry به وسیله محققان متعددی بررسی شده است [۵].

در مطالعه حاضر، اثرات دما، مقدار کاتالیست مصرفی و دور همزن بر سرعت کلی واکنش احیاء متانیتروتولوئن و عملکرد راکتور مربوطه مورد بررسی قرار گرفته است. به علاوه مدل سینتیکی واکنش نیز ارائه شده و پارامترهای مربوطه محاسبه گردیده است.

۱- بررسی‌های تجربی

۱-۱- مواد

کلیه مواد مصرفی در این مطالعه، از نوع کاملاً خالص (درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد) بوده‌اند.

۱-۲- کاتالیست

کاتالیست موردا استفاده رانی نیکل بوده است که مشخصات آن به شرح زیر تعیین شده است.
سطح مخصوص کاتالیزور: ۱۱۴/۶۳ متر مربع به ازای هر گرم
قطر متوسط ذرات کاتالیزور: ۱۰/۳ میکرون
دانسیته ذرات کاتالیزور: ۴/۰۵۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب

کاتالیست فوق بوسیله پژوهشگاه صنعت نفت در اختیار نویسندگان قرار داده شده است.

۱-۳- راکتور

راکتور استوانه‌ای شکل، به حجم ۱۸۰ سانتی‌متر مکعب و از جنس پیرکس ساخته شده بود. تنظیم دما در این دستگاه از طریق چرخش یک مایع خنک‌کننده در محفظه خارجی ساخته شده در اطراف راکتور انجام

$$\frac{C_{A,g}}{R_A} = \frac{H}{a_B \cdot k_L} + \frac{H}{m} \left[\frac{1}{a_c k_c} + \frac{C_A}{\eta \cdot (-r)} \right] \quad (9)$$

حال با استفاده از نتایج آزمایش میزان تأثیر هر یک از مقاومت های فوق بر سرعت کلی واکنش و مدل راکتور بررسی می شود.

۲-۲-۱- اثر مقاومت جذب گاز (r_b)

دو عامل اساسی اثر بسیار مهمی بر روی مقاومت در برابر جذب گاز در فاز مایع دارند که به ترتیب عبارتند از نوع حباب ساز (Sparger) و دور همزن. در سیستم آزمایشگاهی به کار رفته از یک حباب ساز با منافذی فوق العاده ریز (دیواره متخلخل) استفاده شد که حباب هایی با قطر بسیار کوچک تولید می کرد. این امر باعث افزایش سطح مؤثر انتقال جرم بین گاز و مایع به ازای واحد حجم راکتور و در نتیجه کاهش r_b گردید. همچنین آزمایش هایی در دوره های مختلف از همزمان اجراء شد و مشاهده گردید که در سرعت های بالاتر از ۸۵۰ دور بر دقیقه، تغییری در سرعت کلی واکنش ملاحظه نمی شود. برای اطمینان کامل، آزمایش های به عمل آمده در مطالعه حاضر در سرعت ۹۰۰ دور در دقیقه انجام شده است. نتایج آزمایش های مربوط به سرعت ۹۰۰ و ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در دماهای ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس در شکل (۲) ارائه شده است.

برای مقایسه r_b با مقاومت جمعی $r_{cr} (r_c + r_r)$ لازم است که مطابق معادله (۸) نمودار $C_{A,g}/R_A$ بر حسب $1/m$ رسم شود. با رسم این منحنی (شکل ۳) ملاحظه می شود که:

$r_b = 0/00222$ و $r_{cr} = 0/018992$ در نتیجه درصد تأثیر مقاومت جذب گاز برابر خواهد شد: $(m = 0/015 \text{ gr/cm}^3)$

$$\% \frac{r_b \cdot m}{r_{cr}} = \frac{0/00222 \times 0/015}{0/018992} \times 100 = \% 0/175$$

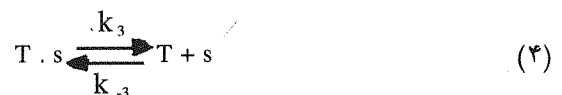
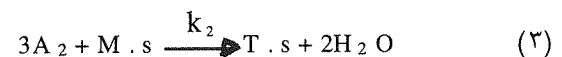
با توجه به مقنار فوق ملاحظه می شود که مقاومت جذب گاز در مقابل سایر مقاومت ها عملاً ناچیز بوده و از آن می توان صرف نظر کرد.

۲-۲-۲- اثر مقاومت نفوذ خارجی (r_c)

باتوجه به این که سطح مؤثر کاتالیست به ازای هر گرم از آن تقریباً $114/62$ متر مربع می باشد می توان به دلیل بزرگ بودن سطح مؤثر از r_c صرف نظر کرد و یا به

حرف A، متانتیروتولون را با حرف M و تولوئیدین را با حرف T نمایش می دهیم.

برای ارائه مدل واکنش کاتالیستی مزبور، چندین مکانیسم مختلف آزمایش شد و سرانجام مشخص گردید که مکانیسم الای - ریدل (Eley-Rideal) بهترین تطبیق را بدست می دهد [۷]. باتوجه به مراحل موجود در انجام واکنش در سطح کاتالیست (جذب، واکنش و دفع) می توان معادلات زیر را پیشنهاد کرد:



(s: مکان فعال کاتالیست است)

$$-r_1 = k_1 C_M (1 - \theta_1 - \theta_2) - k_{-1} \theta_1 \quad (5)$$

$$-r_2 = k_2 \theta_1 C_A \quad (6)$$

$$-r_3 = k_3 \theta_1 - k_{-3} C_T (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (7)$$

که θ_1 تعداد مکان های فعال اشغال شده به وسیله نیتروتولون و θ_2 مکان های فعال اشغال شده به وسیله تولوئیدین است. با فرض حالت تعادل برای واکنش های ۲ و ۴ و حذف مقادیر مجهول خواهیم داشت:

$$-r = \frac{(k_1 k_2 k_3 C_A) C_M}{(k_1 k_3 + k_1 k_2 C_A) C_M + (k_{-1} + k_2 C_A) (k_3 + k_{-3} C_T)} \quad (8)$$

۲-۲-۲- مدل راکتور

مدل کلی راکتور Slurry سه فازه با در نظر گرفتن تمام مراحل انتقال جرم و با فرض خالص بودن گاز مصرفی به شکل زیر به دست می آید [۸-۹]:

مقاومت‌ها ناچیز است، می‌توان فرض کرد که فاز مایع همواره از هیدروژن اشباع باشد.

(۲): فرض می‌کنیم که در واکنش (۴) سرعت دفع محصول نسبت به سرعت جذب آن خیلی بزرگ است یعنی $k_3 \gg k_1$ و یا به عبارت دیگر غلظت محصولات در سطح کاتالیست تقریباً ناچیز می‌باشد. با توجه به موارد گفته شده معادله (۴) به شکل زیر خلاصه می‌شود:

$$(-r) = \frac{K_1 C_{M,b}}{1 + K_2 C_{M,b}} \quad (13)$$

که:

$$K_1 = \frac{k_1 k_2 k_3 C_A}{(k_1 + k_2 C_A) k_3}$$

و

$$K_2 = \frac{k_1 k_3 + k_1 k_2 C_A}{(k_1 + k_2 C_A) k_3}$$

با قرار دادن معادله (۱۲) در معادله (۱۱) خواهیم داشت:

$$R_M = \frac{m K_1 C_{M,b}}{1 + K_2 C_{M,b}} \quad (14)$$

و یا

$$\frac{1}{R_M} = \frac{1}{m K_1} \times \frac{1}{C_{M,b}} + \frac{K_2}{m K_1} \quad (15)$$

با استفاده از معادله (۱۵) و شکل (۴) (نتایج آزمایش)، منحنی $\frac{1}{R_M}$ بر حسب $\frac{1}{C_{M,b}}$ رسم شده (در شرایط مختلف) و با محاسبه عرض از مبدأ و شیب هر یک از منحنی‌های فوق ثابت‌های ظاهری سینتیکی K_1 و K_2 محاسبه گردیده است، نتایج این محاسبات در جدول (۱) مشاهده می‌شود.

کاملاً روشن است که اگر مقادیر K_1 و K_2 در معادله (۱۴) قرار داده شوند، جمله $\frac{1}{C_{M,b}}$ در برابر عدد یک موجود در مخرج فوق‌العاده کوچک بوده و می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. در نتیجه معادله (۱۴) به شکل زیر خلاصه می‌شود:

$$R_M = m K_1 C_{M,b} \quad (الف - ۱۶)$$

یا

$$R_M = K_1 C_{M,b} \quad (ب - ۱۶)$$

عبارت دیگر به علت ریز بودن دانه‌های کاتالیست مصرفی ($d_p = 10 \mu m$) و اختلاط شدید محتویات داخل راکتور، فیلم مایع مؤثری در اطراف این ذرات بوجود نخواهد آمد تا به عنوان یک مقاومت قابل توجه عمل کند. به عبارت دیگر غلظت مواد در سطح کاتالیست برابر با غلظت آنها در توده فاز مایع است.

برای مقایسه می‌توان از معادله تقریبی زیر برای محاسبه k_c استفاده کرد. [۱۷]:

$$k_c = \frac{\rho_p d_p}{6m C_{M0}} \left(\frac{dM_1}{dt} \right)_{t=0} \quad (10)$$

در نتیجه مقدار k_c برابر 0.0124 (cm/min) بدست می‌آید و مقدار r_c نیز برابر با 0.007 (gr.min/cm³) خواهد شد.

مشاهده می‌شود که r_c عملاً در برابر r_{cr} ($r_{cr} = 0.018992$) کوچک بوده و قابل اغماض می‌باشد.

به عبارت دیگر غلظت هر یک از سازندگان توده مایع، با غلظت آن سازنده در سطح کاتالیست برابر است.

۲-۳- اثر مقاومت داخلی (η)

باتوجه به این که کاتالیست بکار رفته فوق‌العاده ریز می‌باشد می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ حفره‌ای وجود ندارد و یا در واقع مقاومت حفره‌ای ناچیز است و ممکن است از آن صرف‌نظر کرد و مقدار ضریب تأثیر (η) را برابر یک در نظر گرفت. باتوجه به موارد گفته شده معادله (۹) به شکل زیر در می‌آید.

$$\frac{C_{A,g}}{R_A} = \frac{H}{m} \left[\frac{C_{A,b}}{(-r)} \right] \quad (11)$$

اگر رابطه کلی راکتور براساس غلظت سازنده فاز مایع (متانیتروتولون) نوشته شود خواهیم داشت:

$$\frac{C_{M,b}}{R_M} = \frac{1}{m} \left[\frac{C_{M,b}}{(-r)} \right] \quad (12)$$

با استفاده از معادله (۴)، (-r) را در معادله (۱۲) جایگذاری کرده و رابطه کلی را با توجه به موارد گفته شده به دست می‌آوریم. اما در اینجا ذکر دو نکته ضروری به نظر می‌رسد:

(۱): هیدروژن همواره به مقدار زیاد وارد راکتور می‌شود و چون مقاومت جذب گاز نسبت به سایر

کوچک بوده و قابل اغماض است و لذا سرعت واکنش از درجه اول خواهد شد.

۲-۵- نحوه جریان فازها در داخل راکتور

باتوجه به سیستم تحقیقاتی مورد استفاده مشخص است که راکتور به صورت همدمای عمل می کند. از نظر جریان فازها در داخل راکتور، فاز گاز را به دلیل شکل حباب ساز و محل قرار گرفتن آن در داخل راکتور و همچنین اختلاط شدید محتویات داخل راکتور، می توان به صورت یک جریان کاملاً مخلوط شده (Perfect Mixed) در نظر گرفت.

اما فاز مایع در داخل سیستم به صورت ناپیوسته (batch) است و همواره از گاز هیدروژن اشباع فرض می شود. این دو ترکیب شونده پس از انتقال بر روی سطح کاتالیست با یکدیگر ترکیب می شوند که براساس موارد ذکر شده در قبل مقاومت نفوذ خارجی قابل اغماض است و به علت ریز بودن دانه های کاتالیست نفوذ درونی نیز عملاً وجود ندارد. بنابر این غلظت ترکیب شونده ها در سطح خارجی کاتالیست با غلظت آنها در توده مایع برابر است.

$$-\frac{1}{V_b} \frac{dN_M}{dt} = R_M \quad (18)$$

پس از جایگذاری R_M از معادله (۱۴) و انتگرال گرفتن از عبارت حاصل خواهیم داشت:

$$t = \frac{-1}{mK_1} \ln(1 - X_M) + \frac{K_2}{mK_1} = C_{M_0} X_M \quad (19)$$

(مقادیر K_1 و K_2 در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است). میزان تبدیل نیترو تولوئن که از معادله (۱۹) محاسبه شده با نتایج آزمایش (شکل های ۴ و ۶) در جدول (۳) مقایسه گردیده است. حداکثر انحراف بین نتایج محاسبه شده و آزمایش یازده درصد می باشد.

به عبارت دیگر واکنش احیاء متانیتروتولوئن با هیدروژن به کمک کاتالیزور رانی نیکل، در راکتور Slurry مورد استفاده، یک واکنش درجه اول ظاهری برحسب غلظت متانیتروتولوئن است.

۲-۳- تعیین انرژی فعالیت ظاهری و ضریب جمله نمایی ثابت واکنش (K_1)

اگر ثابت ظاهری سرعت واکنش (K_1) در معادله (۱۶)، براساس رابطه آرینوسی بیان شود، خواهیم داشت:

$$K_1 = K_{01} \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (17)$$

واضح است که از رسم $\ln(K_1)$ بر حسب $1/T$ (با استفاده از داده های جدول (۱)) (شکل ۵)، خطی حاصل می شود که از شیب و عرض از مبدأ آن E_a و K_{01} بدست می آید.

نتایج این محاسبات به شرح زیر است:

$$\frac{E_a}{R} = 4213/9 \text{ (K)} \Rightarrow E_a = 3/5 \times 10^4 \text{ (J/mol)}$$

$$\ln(K_{01}) = 9/62087 \Rightarrow K_{01} = 15076/16 \text{ (1/min)}$$

۲-۴- تأثیر میزان کاتالیست مصرفی بر سرعت واکنش

از تکرار آزمایش با مقادیر متفاوت از کاتالیست و ثابت نگاهداشتن سایر عوامل مشاهده می شود که با افزایش مقدار کاتالیست (m)، میزان تبدیل سازنده فاز مایع و همچنین سرعت واکنش ازباید می یابد (شکل ۶). از روی منحنی فوق و معادله (۱۵) مطابق حالات قبلی می توان ثابت های سرعت واکنش را تعیین کرد (جدول ۲).

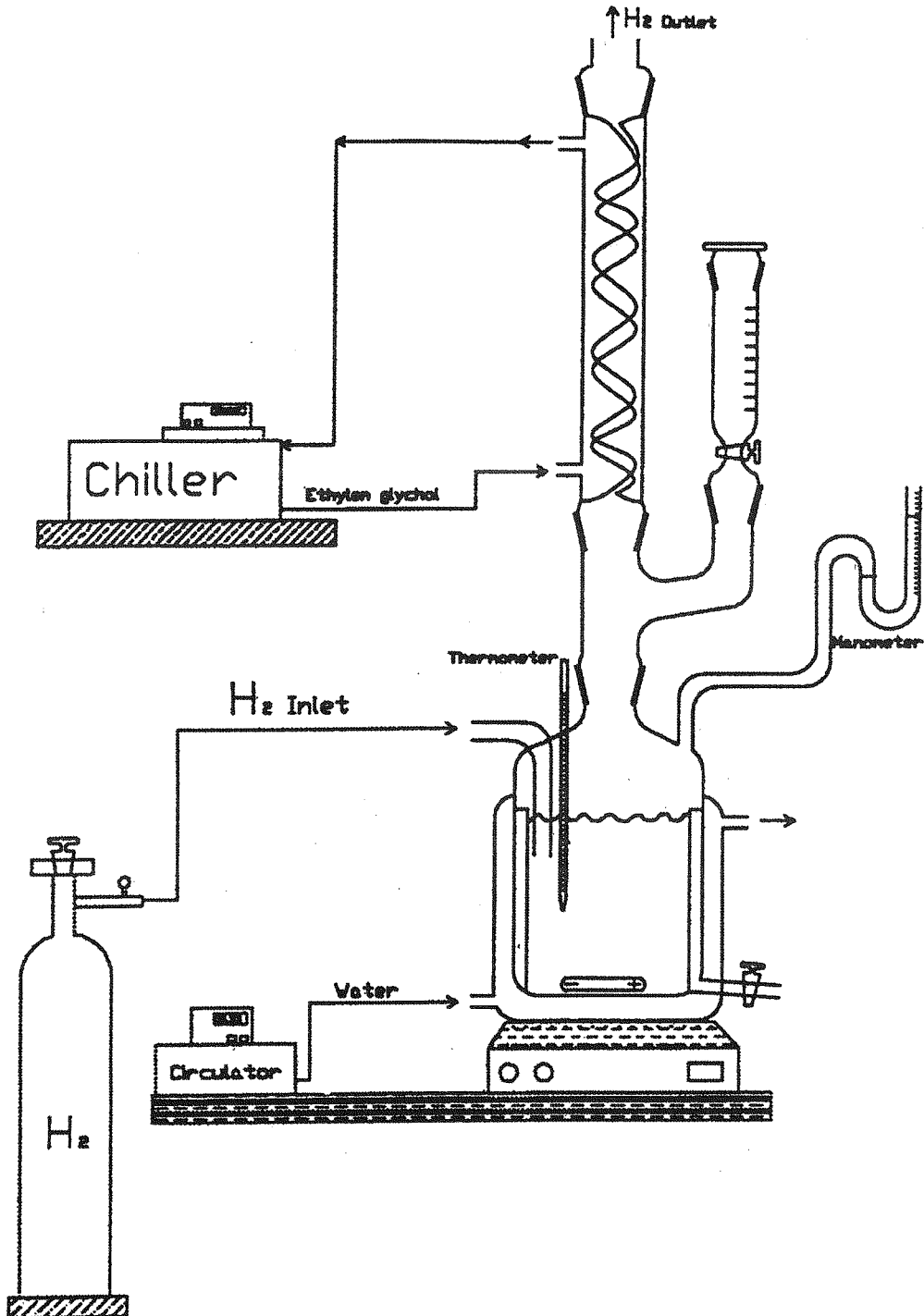
در این موارد نیز ملاحظه می شود که جمله $K_2 \cdot C_{M_b}$ در برابر عدد یک موجود در مخرج کسر معادله (۱۴)

جدول (۱) ثابت های سرعت واکنش در دماهای متفاوت.

T(°C)	۲۰	۲۵	۳۰	۴۰
$m \cdot K_1 \text{ (1/min)}$	۰/۰۰۸۵۹۴	۰/۰۱۰۹۲۶	۰/۰۱۴۰۴۳	۰/۰۲۱۴۵۳
$K_2 \text{ (mol/cm}^3\text{)}^{-1}$	۰/۰۹۶	۰/۱۵۲۲	۰/۲۰۲۴	۰/۲۱۴۶

جدول (۲) ثابت های سرعت واکنش با مقادیر متفاوت از کانالیست مصرفی.

K	$m(\text{gr}/\text{cm}^3)$	۰/۰۱۵	۰/۰۱۲	۰/۰۰۹
$m.K_1(1/\text{min})$		۰/۰۱۷۸۰۶	۰/۰۱۴۰۴۳	۰/۰۱۰۶۴۲
$K_2(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1}$		۰/۲۲۲	۰/۲۰۲۴	۰/۱۴۳۶

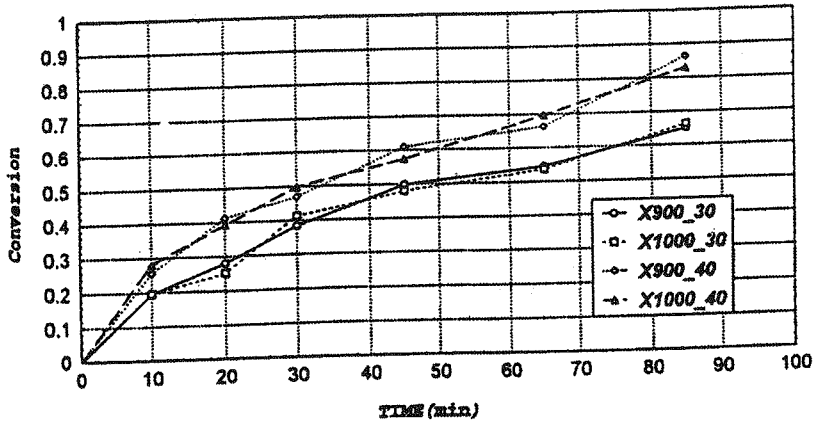


شکل (۱) شمای کلی سیستم آزمایشگاهی.

جدول (۳) مقایسه بین نتایج آزمایش و مقادیر محاسبه شده از معادله (۱۹)

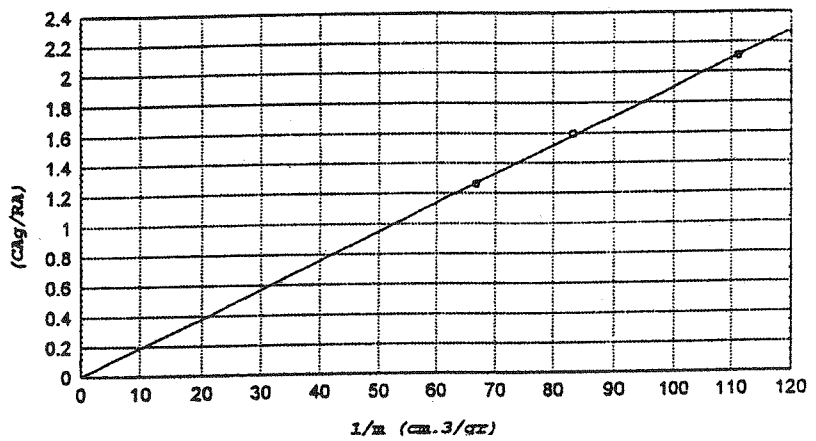
t(min)	میزان تبدیل تجربی	میزان تبدیل تخمینی	شرایط آزمایش
۱۰	۰/۱۰۸	۰/۰۸۳	غلظت اولیه متانیترو تولوئن: $5/28 \times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$ دمای آزمایش: $20 \text{ (}^\circ\text{C)}$ سرعت همزن: 900 (rpm) مقدار کاتالیست: $0/012 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
۲۰	۰/۱۸۵	۰/۱۵۸	
۳۰	۰/۲۳	۰/۲۲۷	
۴۵	۰/۳۵۴	۰/۳۲۱	
۶۵	۰/۴۱۵	۰/۴۲۸	
۸۵	۰/۴۷۸	۰/۵۱۸	
۱۰	۰/۱۵۴	۰/۱۰۴	غلظت اولیه متانیترو تولوئن: $5/28 \times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$ دمای آزمایش: $25 \text{ (}^\circ\text{C)}$ سرعت همزن: 900 (rpm) مقدار کاتالیست: $0/012 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
۲۰	۰/۲۳۳	۰/۱۹۷	
۳۰	۰/۳۸۸	۰/۲۸۰	
۴۵	۰/۳۸۴	۰/۳۸۸	
۶۵	۰/۵۱۰	۰/۵۰۸	
۸۵	۰/۵۵۳	۰/۶۰۵	
۱۰	۰/۱۸۸	۰/۱۳۱	غلظت اولیه متانیترو تولوئن: $5/28 \times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$ دمای آزمایش: $30 \text{ (}^\circ\text{C)}$ سرعت همزن: 900 (rpm) مقدار کاتالیست: $0/012 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
۲۰	۰/۲۷۷	۰/۲۴۵	
۳۰	۰/۳۸۵	۰/۳۴۳	
۴۵	۰/۴۹۲	۰/۴۶۸	
۶۵	۰/۵۳۸	۰/۵۹۹	
۸۵	۰/۶۴۶	۰/۶۹۷	
۱۰	۰/۴۱۵	۰/۱۹۴	غلظت اولیه متانیترو تولوئن: $5/28 \times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$ دمای آزمایش: $40 \text{ (}^\circ\text{C)}$ سرعت همزن: 900 (rpm) مقدار کاتالیست: $0/012 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
۲۰	۰/۴۷۷	۰/۳۴۹	
۳۰	۰/۶۱۵	۰/۴۷۵	
۴۵	۰/۶۷۷	۰/۶۱۹	
۶۵	۰/۸۷۷	۰/۷۵۲	
۸۵		۰/۸۳۸	
۱۰	۰/۲۳	۰/۱۰۱	غلظت اولیه متانیترو تولوئن: $5/28 \times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$ دمای آزمایش: $30 \text{ (}^\circ\text{C)}$ سرعت همزن: 900 (rpm) مقدار کاتالیست: $0/009 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
۲۰	۰/۲۷۳	۰/۱۹۱	
۳۰	۰/۴	۰/۲۸۱	
۴۵	۰/۴۹۱	۰/۴۹۹	
۶۵	۰/۵۶۰	۰/۵۹۵	
۸۵		۰/۵۹۵	
۱۰	۰/۲۷۷	۰/۱۳۱	غلظت اولیه متانیترو تولوئن: $5/28 \times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$ دمای آزمایش: $30 \text{ (}^\circ\text{C)}$ سرعت همزن: 900 (rpm) مقدار کاتالیست: $0/012 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
۲۰	۰/۳۸۵	۰/۲۴۵	
۳۰	۰/۴۹۲	۰/۳۴۳	
۴۵	۰/۵۳۸	۰/۴۶۸	
۶۵	۰/۶۴۶	۰/۵۹۹	
۸۵		۰/۶۹۷	
۱۰	۰/۳۰۸	۰/۱۶۴	غلظت اولیه متانیترو تولوئن: $5/28 \times 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$ دمای آزمایش: $30 \text{ (}^\circ\text{C)}$ سرعت همزن: 900 (rpm) مقدار کاتالیست: $0/015 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
۲۰	۰/۴۳۸	۰/۳	
۳۰	۰/۵۴۶	۰/۴۱۴	
۴۵	۰/۶۳	۰/۵۵۱	
۶۵	۰/۷۷	۰/۶۸۶	
۸۵		۰/۷۸	

TEMP.=30,40(°c) & C0=5.28E-4(mol/cm.3) &
 m=0.012(gr/cm.3) & Sp.Ag.=900,1000(rpm)



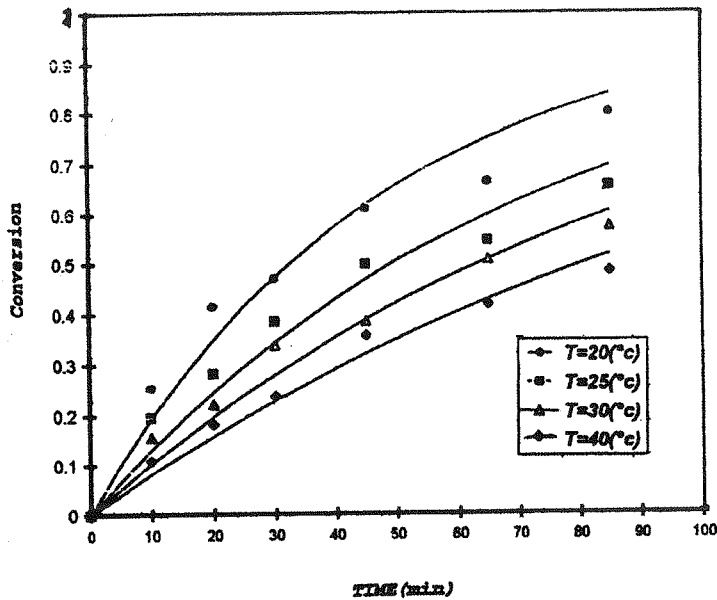
شکل (۲) نمودار میزان تبدیل بر حسب زمان در سرعت های متفاوت از همزن.

$$(C_{Ag}/R_A) = (0.018992) \cdot (1/m) + (0.00222)$$



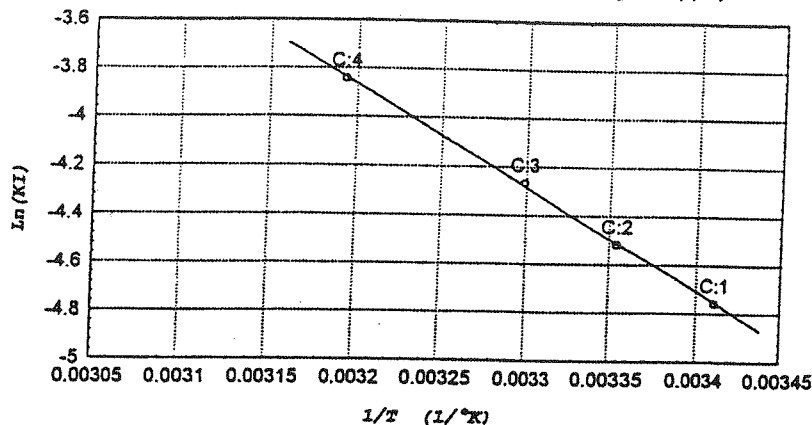
شکل (۳) نمودار C_{Ag}/R_A در مقادیر مختلف از کاتالیست مصرفی.

TEMP.=20,25,30,40(°c) & Co=5.28E-4(mol/cm.3) &
 m=0.012(gr/cm.3) & Sp.Ag.=900(rpm)



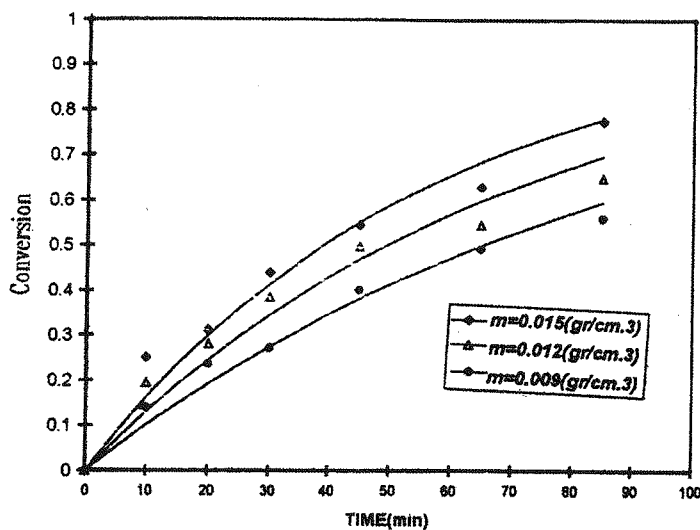
شکل (۴) نمودار میزان تبدیل نیترو تولوئن بر حسب زمان در دمای ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس.

Model: $\ln(K_1) = (-4213.9) \cdot (1/T) + (9.62087)$
 $C_0 = 5.28E-4 (\text{mol/cm}^3)$ & $m = 0.012 (\text{gr/cm}^3)$ & $Sp.Ag. = 900 (\text{rpm})$



شکل (۵) نمودار $\ln(K_1)$ بر حسب $1/T$.

TEMP. = 30(°c) & $C_0 = 5.28E-4 (\text{mol/cm}^3)$ &
 $m = 0.009, 0.012, 0.015 (\text{gr/cm}^3)$ & $Sp.Ag. = 900 (\text{rpm})$



شکل (۶) نمودار میزان تبدیل نیتروتولون بر حسب زمان با مقادیر مختلف از کاتالیست.

R_A	سرعت کلی واکنش براساس سازنده A
R_M	سرعت کلی واکنش براساس سازنده M
r_b	مقاومت جذب گاز
r_c	مقاومت نفوذ خارجی
r_r	مجموع مقاومت نفوذ داخلی و واکنش
سرعت واکنش براساس مقادیر موجود در سطح کاتالیست	
$-r$	کاتالیست
t	زمان
s	مکان فعال روی سطح کاتالیست
V	حجم راکتور
X_A	درصد تبدیل هیدروژن
X_M	درصد تبدیل نیتروتولون
θ_1	درصدی از مکان فعال روی سطح کاتالیست که به وسیله نیتروتولون اشغال شده است
θ_2	درصدی از مکان فعال روی سطح کاتالیست که به وسیله تولوئیدین اشغال شده است
η	ضریب کارایی کاتالیست
ρ_p	دانشیه ذرات کاتالیست (gr/cm^3)

علائم لاتین

a_B	سطح آزاد حباب به ازای واحد حجم محلول (m^2/m^3)
سطح خارجی کاتالیست	
a_c	سطح خارجی کاتالیست به ازای واحد جرم کاتالیست (m^2/kg)
$C_{A,g}$	غلظت هیدروژن در فاز گاز (mol/cm^3)
$C_{A,b}$	غلظت هیدروژن در توده مایع (mol/cm^3)
C_A	غلظت هیدروژن در سطح کاتالیست
$C_{M_0 \text{ or } C_0}$	غلظت اولیه متانیتروتولون (mol/cm^3)
$C_{M,b}$	غلظت نیتروتولون در توده مایع (mol/cm^3)
C_T	غلظت تولوئیدین در سطح کاتالیست
d_p	قطر دانه کاتالیست (cm)
E_a	انرژی فعالیت ظاهری (J/mol)
H	ثابت هنری (Henry)
k_i	ثابت سرعت واکنش
(cm/	ضریب انتقال جرم از فاز مایع به سطح کاتالیست
k_c	ضریب انتقال جرم از فاز گاز به مایع (cm/s)
k_1	ضریب انتقال جرم از فاز گاز به مایع (cm/s)
(gr/	کاتالیست مصرفی به ازای واحد حجم محلول
m	کاتالیست مصرفی به ازای واحد حجم محلول (gr/cm^3)

- [1] Sohrabi, M.; Morad, K.; AFINIDAD, 51, 241, (1994).
- [2] Khinast, J.; Luss, D.; Leib, T.M.; Harrold, M.P.; AICHE, J.; 44, 8, 1868, (1998).
- [3] Smith, J. M.; chen-chen Fu.; Mccoy, B. J. ; AICHE, J., 35, 2, 259, (1989).
- [4] Chaudhari, R. V.; Ramachandran, P. A.; AICHE, J., 26, 2, 177, (1980).
- [5] Chudhari, R. V.; Parnde, M. G.; AICHE, J., 31, 11, 1891, (1985).
- [6] Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", 2nd. Edition, John wily & sons Inc. New York, 1972.
- [7] Richard, I, Masel; "Principle of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces", John Wily & Sons Inc., New York 1996.
- [8] Fogler, H. Scott; "Elements of Chemical Reaction Engineering"; Prentice Hall Inc., 2nd Edition, 1992.
- [9] Smith, J. M.; "Chemical Engineering Kinetics"; 2nd. Edition, Mc Graw Hill, New York, 1970.
- [10] Zwicky, J.J.; Gut, G.; Chem. Eng. Sci., 33, 1863, (1978).
- [11] Petrov, L., Kirkov, N.; App. Cat., 59, 31, (1990).
- [12] Quintard, M.; Whitaker, S.; Chem. Eng. Sci. 48, 14, 2537, (1993).
- [13] Doud, L., Vandenberg, J.M.; Chem. Eng., 71, 2414, July, (1949).
- [14] Lee, J. H.; Foster, N.R.; App. Cat, 63, 1, (1990).
- [15] Beenackers, A.A.C.M.; Vanswaaij, W. P.M.; Chem. Eng.Sci 48, 18, 3109, (1993).
- [۱۶] هادی پور، علی، مدلسازی راکتورهای Slurry، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، زمستان ۱۳۷۷.
- [۱۷] مراد، کمال الدین، طراحی و ساخت یک راکتور Slurry سه فاز، جهت بررسی و مدلسازی واکنش هیدروژناسیون اورتونیتروتولوئن، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تابستان ۱۳۷۲.