

مدل سازی واکنش کاتالیستی اکسایش متانول به فرمالدئید در یک راکتور بستر سیال

جمشید خورشیدی، منصور کلباسی*⁺، مرتضی سهرابی، علیرضا بهرامیان

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

چکیده: تولید فرمالدئید که یکی از ترکیب‌های با ارزش و پرمصرف است به‌طور معمول از اکسایش کاتالیستی متانول در راکتورهای بستر ثابت به‌دست می‌آید. در این تحقیق فرایند ذکر شده در راکتور بستر سیال مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور یک راکتور بستر سیال به قطر ۲۲ میلی‌متر و طول ۵۰ سانتی‌متر از جنس فولاد زنگ‌نزن که قابلیت کنترل دما و شدت جریان مواد را داراست ساخته شده است. اثر پارامترهای متفاوت عملیاتی بر عملکرد راکتور بالا مطالعه شده است. نتیجه‌ها با سه مدل سه فاز تطبیق داده شده و میزان دقت مدل‌ها در پیش بینی رفتار راکتور مشخص شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که تحت شرایط مناسب، میزان تبدیل متانول به فرمالدئید تا ۸۹ درصد افزایش می‌یابد و با بالا رفتن سرعت گاز در بستر سیال این میزان کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش زمان اقامت و در نتیجه کاهش تماس متانول با فرمالدئید است. بررسی مدل‌ها نشان می‌دهد که بیشترین انحراف مربوط به مدل Shiau-Lin با ۲۳ درصد خطا و بیشترین تطابق مربوط به مدل El-Rafai و El-Halwagi با ۱۰ درصد خطا می‌باشد. بنابراین، در این واکنش جریان‌های برگشتی به دلیل کوچک بودن قطر راکتور در مقایسه با طول آن از اهمیت کمتری برخوردار است.

واژه های کلیدی: راکتور بستر سیال، فرمالدئید، کاتالیست، مدل سازی، اکسایش.

KEY WORDS: Fluidized bed reactor, Formaldehyde, Catalyst, Modeling, Oxidation.

مقدمه

دو فاز آغاز شد. در بین مدل‌های اولیه دوفازی، می‌توان از مدل Davidson-Harrison [۶] نام برد.

در این مدل فاز چگال (امولسیون) و فاز حباب‌های گاز، دو فاز مدل را تشکیل می‌دهند. و افزون بر این فرض شده است که فاز امولسیون در حداقل سرعت سیالیت باقی می‌ماند و نیز قطر حباب در طول بستر ثابت بوده و واکنش در فاز امولسیون اتفاق می‌افتد و انتقال جرم بین دو فاز صورت می‌گیرد. این مدل بر مبنای اصول هیدرودینامیک بنا شده است ولی جریان‌های

بسترهای سیال از جمله دستگاه‌های مهم عملیاتی در فرایندهای شیمیایی هستند که در آنها محدودیت‌هایی از قبیل انتقال حرارت یا نفوذ وجود دارد. از جمله مزایای راکتورهای بستر سیال نسبت به راکتورهای بستر ثابت کنترل دمای بهتر، عدم وجود نقطه‌های داغ در بستر، توزیع یکنواخت کاتالیست در بستر و عمر طولانی کاتالیست است. بنابراین، انجام فرایندها در بستر سیال می‌تواند حایز اهمیت باشد. یکی از موارد مهم در بسترهای سیال مدل‌سازی آنهاست. مدل‌سازی راکتورهای بستر سیال ابتدا با نظریه‌ی محیط

بود ارزیاب کرد و سرعت جریان برگشتی جامد را برابر با حداقل سرعت سیالیت در نظر گرفت.

+E-mail: mkalbasi@aut.ac.ir

که حباب‌ها در طول ارتفاع بستر رشد می‌کنند و قطر حباب‌ها در طول بستر متغیر است. فاز امولسیون شامل جریان‌های بالا رونده و برگشتی است. تبادل جرم بین فازهای امولسیون و ابر - دنباله و همچنین بین فازهای حباب و ابر - دنباله صورت می‌گیرد. واکنش درجه n است و نسبت حجم دنباله به حجم حباب معادل 0.25 در نظر گرفته می‌شود. این مدل، پارامتر قابل تنظیم ندارد ولی حل آن نیاز به برنامه نویسی دارد و همگرایی آن در شرایطی مشکل است. *Levenspiel* [۷] بیان کرد که مدل‌سازی سیستم‌های گاز - جامد را می‌توان به وسیله‌ی سیستم‌های ایده‌آل که به راحتی قابل تجزیه و تحلیل است بررسی کرد. وی بستر سیال حبابی را با مدل جریان پلاگ با انحراف زیاد و مدل جریان دو فاز شامل فاز چگال و فاز رقیق با پارامترهای قابل تنظیم توصیف کرد که در شرایط ویژه‌ای قابل اعمال است.

مدل حباب‌های *Davidson* بر اساس قانون‌های مکانیک سیالات و همچنین مدل K-L و بستر سیال متلاطم که کاربرد وسیعی در صنعت دارند، پیش بینی مطمئن و واقعی در همه‌ی شرایط نمی‌کنند. بنابراین، تنها راهی که به کمک آن می‌توان مسایل واقعی را مورد بحث و بررسی قرار داد، استفاده از مدل‌های بیانگر شرایط ایده‌آل هستند. در مدل‌سازی سیستم‌های گاز - جامد مشکل اساسی عدم توانایی مدل‌های مفهومی در محاسبه یا تجزیه و تحلیل است. برای مثال در راکتور بستر سیال حبابی توزیع حباب‌های غیر کروی در حال رشد و همچنین شکستن و به هم پیوستن آنها را نمی‌توان به سادگی تعیین کرد. بنابراین، با توجه به نیازهای طراحی واحدهای صنعتی لازم است از مدل‌های ایده‌آل سود جسته و در انتخاب آنها تحلیل مناسبی به عمل آورد. مطالعه هیدروژن گیری از اتیلن [۸] و تجزیه اوزن [۹] در بستر سیال، نمونه‌هایی از کارهای انجام شده است ولی تاکنون تجربه‌ای در خصوص واکنش متانول به فرمالدئید گزارش نشده است. بنابراین در کار حاضر این واکنش مورد توجه قرار گرفت.

این واکنش به دلیل برگشت پذیری، به بالا رفتن دما بسیار حساس است و به همین دلیل انجام آن در راکتورهای بستر ثابت باعث پایین آمدن میزان تبدیل می‌شود. بدین منظور یک راکتور بستر سیال از جنس فولاد زنگ‌نزن که قابلیت کنترل دما و شدت جریان مواد را داشته باشد ساخته و نتیجه‌های آن با مدل‌ها مقایسه شد.

برگشتی در فاز امولسیون را در نظر نمی‌گیرد. *Fryer* [۲] مدل جریان برگشتی غیر همسو را که بر مبنای مدل بستر حبابی استوار

*عهده دار مکاتبات

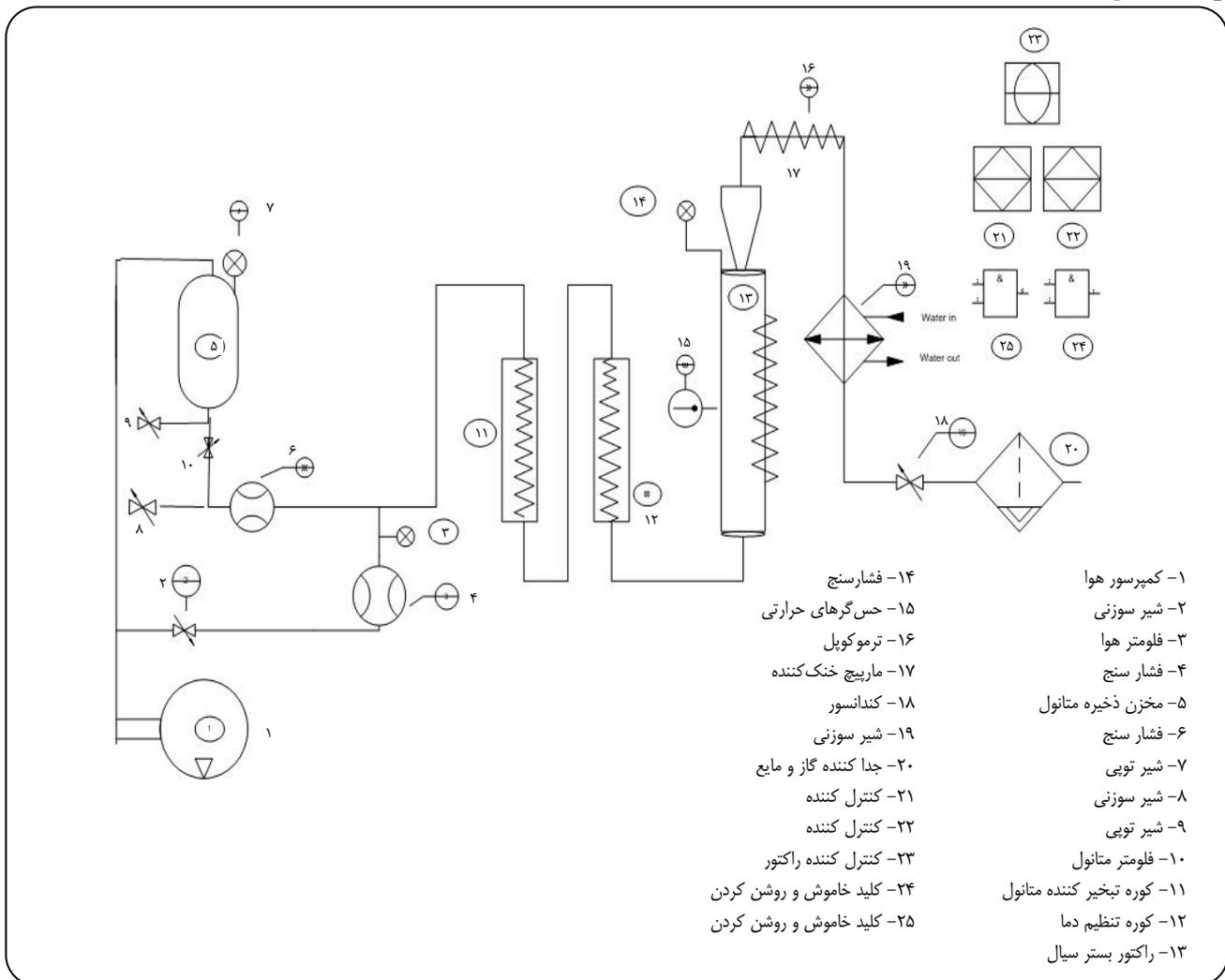
مدل سه فاز *Kunii* و *Levenspiel* [۳] بر اساس اصول هیدرودینامیک بنا شده و بستر از سه ناحیه حباب، ابر و امولسیون تشکیل شده به طوری که دنباله به عنوان بخشی از فاز ابر در نظر گرفته می‌شود. حباب صعود کننده از مدل *Davidson* پیروی می‌کند و فاز امولسیون در شرایط حداقل سیالیت باقی می‌ماند که در آن، پارامتر اصلی قطر حباب است که در بستر توزیع می‌شود و یک قطر موثر در طول بستر در نظر گرفته می‌شود. واکنش درجه اول و جریان در فاز حباب، پلاگ در نظر گرفته می‌شود. تبادل جرم بین فازهای حباب - ابر و ابر - امولسیون صورت می‌گیرد. در این مدل α (نسبت حجمی از دنباله که به وسیله‌ی حباب بالا رونده به سمت بالا کشیده می‌شود به حجم حباب) باید معلوم باشد که این مقدار بین 0.25 تا 0.4 در نظر گرفته می‌شود. همچنین مقدار γ_0 (نسبت حجم جامد موجود در حباب به حجم حباب) باید تعیین شود و مدل به این پارامترها حساس است. مزیت این مدل، به دست آمدن درصد تبدیل از رابطه‌ی جبری است و نیازی به حل عددی وجود ندارد.

El-Rafai و *El-Halwagi* [۵] یک مدل چند مرحله‌ای را ارزیاب کردند که در آن بستر سیال به تعدادی حوزه همسان پشت سر هم تقسیم می‌شود و طول هر حوزه معادل قطر متوسط حباب در بستر فرض می‌شود. در این مدل هر مرحله متشکل از سه فاز حباب، ابر - دنباله و امولسیون است و جریان گاز داخل فاز امولسیون به طور کامل مخلوط شده است و شرایط آن در حداقل سیالیت باقی می‌ماند. فضای تهی فاز امولسیون ثابت و معادل مقدار آن در شروع فرایند سیالیت است. فاز حباب عاری از جامد و جریان به صورت پلاگ است. اندازه حباب‌ها یکسان بوده و هر حباب دنباله‌ای از جامد دارد. این حباب‌ها به وسیله‌ی ابر احاطه شده و بین فازها تبادل جرم صورت می‌گیرد. واکنش درجه اول و هم‌دما در نظر گرفته می‌شود و واکنش در فازهای امولسیون و ابر - دنباله اتفاق می‌افتد. نسبت حجم ابر - دنباله به حجم حباب ثابت در نظر گرفته می‌شود.

مزیت این مدل حل آن به صورت تحلیلی و نداشتن پارامترهای تنظیمی است. *Lin* و *Shiau* [۶] مدل تجمع حباب را ارزیاب کردند که شامل سه فاز حباب، ابر - دنباله و امولسیون است. در این مدل بستر در جهت محوری به چند بخش تقسیم می‌شود. ارتفاع هر بخش به اندازه‌ی قطر ابر در همان ارتفاع است و فرض می‌شود

متانول، هپتا مولیبدات آمونیم، آهن نیترات، بیسموت نیترات از شرکت MERCK و از نوع آزمایشگاهی تهیه و در تمام فرایند از آب مقطر استفاده شد.

بخش تجربی مواد شیمیایی



شکل ۱- نمای کلی راکتور بستر سیال مورد استفاده.

ترموستات و pH متر دیجیتال استفاده شد. راکتور مورد استفاده به قطر داخلی ۲۲ میلی متر و ارتفاع ۵۰ سانتی متر دارای ۵ قسمت مجزا و مجهز به ترموکوپل نوع k برای اندازه گیری پروفایل دمایی در طول بستر است. جنس راکتور و تجهیزات آن از جنس فولاد

تجهیزات و دستگاهها

برای ساخت کاتالیست، از همزن آزمایشگاهی با دور قابل تنظیم ۵۰ تا ۱۵۰۰ rpm ساخت شرکت طب آزما و برای تنظیم شرایط واکنش ساخت کاتالیست، از حمام با دمای ثابت مجهز به

برای انجام آزمایش ۲ تا ۳ گرم کاتالیست را در راکتور قرار داده و سیستم با گاز نیتروژن به مدت ۲ ساعت تمیز شد تا شرایط دمایی در سیستم برقرار شود. سپس به آهستگی جریان هوا روی سیستم باز شده و جریان نیتروژن قطع شد، سپس به آهستگی جریان متانول ورودی به کوره تبخیر برقرار شد تا میزان متانول به حد مطلوب و مشخص برسد. پس از گذشت ۱۰ دقیقه، نمونه گیری و تجزیه خروجی از کندانسور انجام و این عمل در فاصله های زمانی معین تکرار شد تا خروجی راکتور به شرایط پایدار برسد.

حداقل سازی غیرخطی مربع خطاها، بهترین مقدار برای پارامترهای $m=1$ و $n=0$ تعیین شده است [۱۳]. بنابراین، معادله ی (۴) به صورت زیر در می آید:

$$\text{Rate} = \frac{k_1 P_{Me}}{1 + \frac{0.5 K_1 P_{Me}}{K_2}} \quad (5)$$

در این رابطه ثابت های K_1 و K_2 تابعی از دما هستند:

$$K_1 = 5.22 \text{ EXP}(-617/262/T) \quad (6)$$

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

$$K_2 = 9.625 \times 10^4 \text{ EXP}(-13250/886/T) \quad (7)$$

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

در شرایط آزمایشگاهی به کار رفته در این مطالعه به دلیل افزایش گزینش پذیری واکنش تولید فرمالدئید، فشار جزئی متانول در گاز ورودی راکتور اندک بوده و متجاوز از ۰/۱ bar نیست. لذا می توان در معادله ی (۵) به صورت زیر اعمال کرد:

$$(0.5 k_1 P_{Me} / K_2) \ll 1 \quad (8)$$

بنابراین، معادله ی (۵) به صورت یک سینتیک شبه درجه اول ارایه می شود.

$$\text{Rate} = K_1 P_{Me} \quad (9)$$

واکنش تبدیل متانول به فرمالدئید تحت شرایط متفاوتی انجام شده که نتیجه های آن در جدول ۱ آمده است. برای مدل سازی سیستم از سه مدل ارایه شده یعنی *El-Rafai* و *El-Hawagi* و *K-L* و *Shiau* و *Lin* استفاده شده است و نتیجه مقایسه این مدل ها با مقدارهای تجربی در شکل ۲ نشان داده شده است.

شرایط عملیاتی جریان سیال حبابی

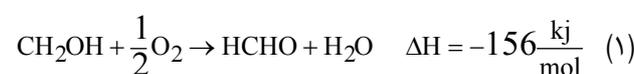
زنگ نزن L ۳۱۶ AISI است. برای گرم کردن هوا از دو کوره سری با توان ۱۵۰۰ W برای هر کدام و برای تبخیر متانول از یک کوره به توان ۱ KW به صورت مجزا استفاده شد. سیستم کنترل از نوع PID و حس گر دما از نوع K می باشد. شماتیک سیستم مورد استفاده در شکل ۱ آمده است. نتیجه ها با استفاده از GC 17A SHIMATZU تجزیه شد.

روش آزمایش

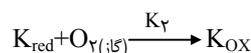
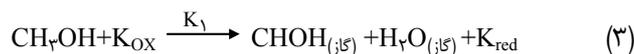
نتیجه ها و بحث

مکانیسم واکنش

تولید فرمالدئید از متانول بر اساس واکنش های زیر انجام می شود [۱۰ و ۱۱]:



برای تعیین مکانیسم واکنش اکسایش کاتالیستی متانول، از الگویی مشابه با مکانیسم دو مرحله ای اکسایش و کاهش پیشنهادی توسط *Mars* و *Kerevelen* [۱۲] که برای اکسایش ترکیب های آلی روی کاتالیست وانادیم پنتا اکسید ارایه داده اند، بهره گرفته شده است. مطابق این روش ابتدا متانول با اکسیژن موجود در شبکه کاتالیست واکنش داده و با اکسید شدن متانول کاتالیست کاهش می یابد. سپس کاتالیست کاهش یافته به وسیله ی اکسیژن موجود در فاز گازی دوباره اکسید می شود.



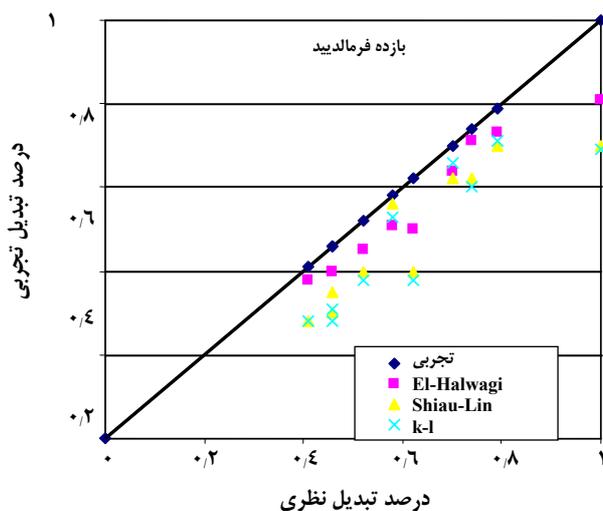
در این رابطه K_{OX} و K_{red} به ترتیب شکل کاهش یافته و اکسید شده اولیه کاتالیست است. لذا با توجه به معادله (۳) سرعت اکسایش متانول به صورت زیر حاصل می شود:

$$\text{Rate} = \frac{k_1 P_{Me}^m}{1 + \frac{\alpha K_1 P_{Me}^m}{K_2 P_{O_2}^n}} \quad (4)$$

که در آن α تعداد مولکول های اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش متانول به فرمالدئید بوده و $\alpha=0.5$ است. P_{O_2} و P_{Me} نیز به ترتیب فشار جزئی متانول و اکسیژن هستند. با به کار گیری روش

شرایط عملیاتی ذکر شده همواره نظام جریان سیال حبابی برقرار بوده است [۱۴ و ۱۵]. بازده کلی فرمالدئید تولید شده در شرایط مختلف آزمایشگاهی در جدول ۱ نشان داده شده است. مقایسه‌ی نتیجه‌های آزمایشگاهی با مقادیرهای محاسبه شده از مدل‌های نظری بستر سیال، نشان می‌دهد که مدل حوزه‌های *El-Rafai* و *El-Halwagi* [۵] بهترین همبستگی و تطبیق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. درجه تطبیق این مدل با عملکرد بستر سیال مورد نظر ۸۲ تا ۹۶ درصد است. در شکل ۲ مقایسه نتیجه‌های تجربی و مدل‌ها نشان داده شده است.

عنوان انتخابی برجسته و ممتاز نسبت به بسترهای ثابت در آورده است. از طرفی تطبیق داده‌های آزمایشگاهی با تعدادی از مدل‌های هیدرودینامیکی از جمله مدل‌های *El-Rafai* و *El-Halwagi* [۵] و *Levenspiel* [۳ و ۴] و *Shiau* و *Lin* [۶] نشان می‌دهد که مدل‌های حوزه‌ای دید واقع بینانه‌ای از رفتار بسترهای سیال ارائه کرده و چهار چوبی فراهم می‌آورند که بتوان محاسبه‌های مربوط به بسترهای سیال را در قالب آن انجام داد.



شکل ۲- مقایسه نتیجه‌های تجربی و مدل‌ها.

مقایسه نتیجه‌های تجربی با مدل K-L با قطر متغیر حباب‌ها و مدل *Shiau* و *Lin* [۶] و مدل *El-Halwagi* [۴] نشان می‌دهد که این مدل‌ها روند تغییرها را به‌خوبی پیش‌بینی می‌کنند ولی تخمین مدل‌های دو فاز با نتیجه‌های تجربی دارای تفاوت زیادی است. مناسب‌ترین مدل برای تطبیق داده‌های تجربی در این مطالعه *El-Rafai* و *El-Halwagi* است. نتیجه‌های به‌دست آمده

در راکتورهای بستر سیال، حرکت رو به بالای حباب‌های گاز سبب اختلاط در فاز امولسیون و ایجاد شرایط همگن در راکتور می‌شود. بنابراین، برای برقراری این نظام جریان در راکتور، بایستی پارامترهای عملیاتی سیستم تنظیم شود.

از جمله این پارامترها می‌توان به سرعت گاز ورودی اشاره کرد. این سرعت تابعی از اندازه و چگالی ذره‌ها و نیز چگالی گاز سیال‌کننده و برخی پارامترهای فیزیکی دیگر می‌باشد. در تحقیقات حاضر اندازه‌ی ذره‌های کاتالیست بین ۱۴۷ تا ۴۱۷ میکرومتر و حداقل سرعت سیال‌سازی بین ۱/۶۸۹ تا ۱۳/۴۲ سانتی‌متر بر ثانیه و سرعت حد بین ۹۸ تا ۳۳۳ سانتی‌متر بر ثانیه است. لذا با توجه به

جدول ۱- بازده کلی فرمالدئید در شرایط متفاوت آزمایشگاهی.

سرعت گاز u_0 (cm/s)	دما (°C)	شدت جریان متانول (cm ³ /min)	شدت جریان هوا (dm ³ /min)	میزان تبدیل متانول ϕ (%)
۲۷۰	۳۳۵	۱/۲	۱۰	۷۴
۲۴۰/۷	۳۰۰	۱/۲	۱۰	۵۴
۲۱۴/۹	۲۸۵	۱/۸	۱۰	۶۳
۱۸۵/۸	۳۰۰	۱/۸	۱۰	۸۲
۱۶۰/۷	۳۳۰	۱/۸	۱۰	۶۴
۱۳۷/۵	۲۸۰	۳	۱۰	۷۶
۱۱۶/۱	۳۰۰	۳	۱۰	۵۴
۹۶/۲	۳۳۰	۳	۱۰	۵۱
۷۷/۶	۳۰۰	۳/۶	۱۰	۸۹
۶۲/۶	۳۳۰	۳/۶	۱۰	۵۹

نتیجه‌گیری نهایی

اکسایش جزئی کاتالیستی متانول به فرمالدئید به‌طور عمومی در راکتورهای بستر ثابت انجام می‌شود، اما عدم کنترل موثر دما در راکتور و نیز محدودیت اندازه‌ی ذره‌ها، مشکل‌های افت فشار یا مقاومت‌های نفوذی را در پی دارد. همچنین نتیجه‌های به‌دست آمده در مطالعه حاضر نشان می‌دهد که واکنش‌هایی مانند تبدیل متانول به فرمالدئید به‌سادگی و با بازده بالا در راکتورهای بستر سیال قابل اجراست. نتیجه‌های بررسی حاضر، حاکی از آن است که راکتورهای بستر سیال محتوی ذره‌های ریز کاتالیست اکسید آهن - اکسید مولیبدن، به علت ایجاد تبدیل بالای متانول، سطح تماس مطلوب، گزینش پذیری مناسب و ساییدگی اندک ذره‌ها، بهترین شرایط عملیاتی را برای اکسایش متانول به فرمالدئید فراهم می‌آورد [۱۵]. بسترهای سیال دارای بازده پایین تری نسبت به بسترهای ثابت هستند، اما مزایای فراوان این بسترها آنها را به

خطا دارد بنابراین، می توان نتیجه گرفت که در واکنش تبدیل متانول به فرمالدئید جریان های برگشتی اهمیت کمتری دارند و این موضوع منطقی است، زیرا قطر راکتور در مقایسه با طول آن کوچک است و این مسأله بیانگر عدم وجود جریان های برگشتی است.

از این سیستم نشان می دهد که تحت شرایط مناسب میزان تبدیل متانول به فرمالدئید در محدوده مورد بحث تا ۸۹ درصد افزایش می یابد. نتیجه ها نشان می دهد که بالا رفتن سرعت گاز در بستر سیال باعث کاهش میزان تبدیل می شود و این مسأله به دلیل کاهش زمان اقامت و در نتیجه کاهش تماس متانول با فرمالدئید است. نتیجه های بررسی مدل ها نشان می دهد که بیشترین انحراف مربوط به مدل *Lin* و *Shiau* با ۲۳ درصد خطاست و مدل *El-Halwgi* و *El-Rafai* بیشترین تطابق با داده ها را با ۱۰ درصد

تاریخ دریافت: ۸۴/۲/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۴/۹/۱۴

مراجع

- [1] Davidson, J.F. and Harrison, D., Fluidized Particles, articles, Cambridge Univ. Press New York (1963).
- [2] Fryer, C. and Potter, O.E., Cunter current back-mixing model for fluidized bed catalytic reactors applicability of simplified solution, *Ind. Engng. Chem. Funddm.*, **11**, p. 338 (1972).
- [3] Kunii, D. and Levenspiel, O., *Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.*, **7**, p.481 (1991).
- [4] Kunii, D., Levenspiel, O., Bubbling bed model for kinetic processes in fluidized bed, *I&EC Process Design and Development*, **7**(4), p. 481 (1968).
- [5] El-Halwagi, M.M., and El-Rafai, M.A., Mathematical modeling of catalytical fluidized bed reactor-1 the multistage three phase model, *Chem.Engng.Sci.*, **43**(9),p. 2477 (1998).
- [6] Shiau, C.Y. and Lin, C.J., An improved bubble assemblage model for fluidized-bed catalytic reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **48** (7), p.1299 (1993).
- [7] Kunii, D., Levenspiel, O., The K-L reactor model for circulating fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, p. 4563 (2000).
- [8] Heidel, K., Schugrerel, K., Fetting, F. and Scgiemann, G., Einfluß von mischung svorgangen auf den umsatz bei der Äthylenhydrierung in fließ betten, *Chem.Eng. Sci.*, **20**, p. 575 (1965).
- [9] Kobayashi, H., Aria, F., Izawa, N. and Miya, T., *Chem.Eng. Japan*, **5**, p. 28.
- [10] Kirk, R.E., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I. and Howe, G.M., "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Fifth edition, NewYork, 10 (1991).
- [11] George, T. Austin "Sherve's Chemical Process Industries", Fifth edition, McGraw Hill (1984).
- [12] Mars, P. and Van Kerevelen, D.W., *Chem.Eng.Sci.*, **3**, (special supplement), p. 41 (1954).
- [13] Sohrabi, M., Dabir, B., Mozaffari, F., A model for the rate of catalytic oxidation of methanol in a fixed bed reactor, *Chem.Eng.Technol.*, **14**, p. 96 (1991).
- [14] Grace, J.R., Contacting models and behaviour classification of Gas-Solid and other two-phase suspensions, *Can. J. Chem. Eng.*, **64** (3), p. 353 (1986).
- [15] Haider, A., Levenspiel, O., *Powder Technol.*, **58**, p. 36 (1989).
- [16] Forzatti, P. and Ferraris, B., Reaction-deactivation kinetics of methanol oxidation over a silica-supported Fe₂O₃-MoO₃ catalyst, *Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev.*, **21**, p. 67 (1982).

