

## شبیه‌سازی و کنترل راکتور بستر سیال گردشی تولید مالئیک انیدرید از نرمال بوتان

فاطمه رجب‌زاده، محمد شاهرخی\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۹۴۶۵-۱۱۳۶۵

**چکیده:** از یک مدل یک بعدی و ناهمگن دو فاز برای شبیه‌سازی استاتیکی و دینامیکی فرایند تولید مالئیک انیدرید (MAN) از نرمال بوتان در یک راکتور بستر سیال گردشی (CFB) استفاده شده است. این فرایند یکی از چند مثال صنعتی برای اکسایش انتخابی پارافین‌هاست. با استفاده از قوانین بقا و سینتیک واکنش، رفتار استاتیکی و دینامیکی راکتور بررسی شده است و عملکرد راکتور با محاسبه درصد تبدیل نرمال بوتان، بهره کلی MAN و انتخاب پذیری واکنش ارزیابی شده است. در مدل‌سازی، تغییرهای دما در هر دو فاز گاز و جامد در نظر گرفته شده و سامانه کنترلی جهت کنترل دمای راکتور پیشنهاد شده است. نتیجه‌های شبیه‌سازی نشان می‌دهد، سامانه‌ی کنترل پیشنهادی می‌تواند به‌خوبی اغتشاشات را دفع کرده و راکتور را در دمای مطلوب کنترل کند. در ضمن، عملکرد این سامانه‌ی کنترل در دنبال کردن مقدار مقرر دمای راکتور، مناسب است.

**واژه‌های کلیدی:** مالئیک انیدرید، اکسایش انتخابی، راکتور بستر سیال گردشی، شبیه‌سازی استاتیکی.

**KEY WORDS:** Maleic anhydride, Selective oxidation, Circulating fluidized bed reactor, Static simulation.

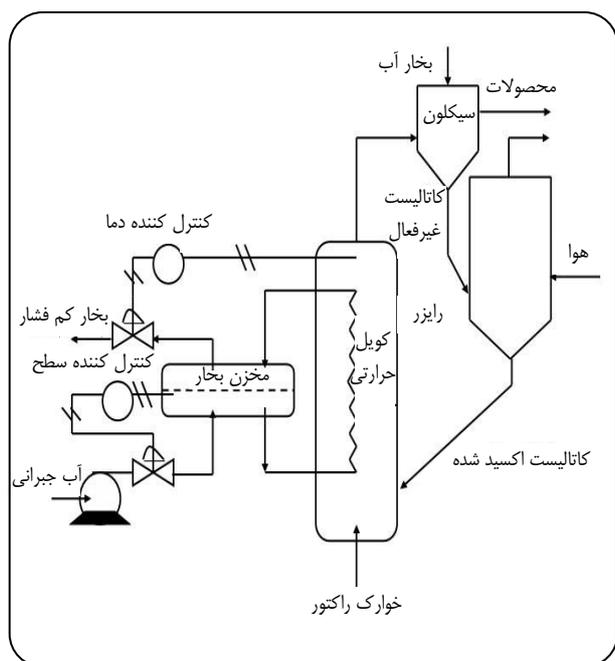
### مقدمه

خواهد داشت، بنابراین کنترل دمای راکتور ضروری است. برای اجتناب از تشکیل مخلوط اشتعال‌پذیر نرمال بوتان و هوا، حداکثر غلظت مخلوط اشتعال‌پذیر نرمال بوتان و هوا، حداکثر غلظت نرمال بوتان در خوراک برابر ۱/۸ درصد مولی است؛ در نتیجه برگرداندن بوتان واکنش نداده به محل ورود خوراک از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه نخواهد بود. گرمای واکنش، نقاط داغی در این راکتور به‌وجود می‌آورد، که وجود آنها احتمال انجام واکنش‌های جانبی نامطلوب (هم‌چون احتراق کامل و ناقص نرمال بوتان و MAN) را افزایش می‌دهد [۳]. انجام فرایند در راکتورهای بستر سیالی، امکان انتقال حرارت بهتر و کنترل راحت‌تر دمای واکنش را به‌وجود می‌آورد.

مالئیک انیدرید (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MAN) یک واسطه شیمیایی مهم برای تولید صنعتی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع و کوپولیمرهاست که برای نخستین بار در دهه ۱۹۳۰ میلادی و با اکسایش فاز بخار بنزن تهیه شد. در سال‌های اخیر به‌دلیل افزایش قیمت بنزن و ملاحظات زیست‌محیطی آن، نرمال بوتان به‌عنوان خوراک مناسب تولید این ماده شناخته شده است [۱]. کاتالیست اکسید وانادیم - فسفر (VPO) با نسبت اتمی فسفر به وانادیم نزدیک به یک، با یا بدون تقویت‌کننده (مقدارهای کمی مولیبدن و سریم) به‌عنوان کاتالیست این واکنش به‌کار می‌رود [۲]. واکنش اکسایش نرمال بوتان به MAN به شدت گرم‌مازاست و دمای واکنش تأثیر بسزایی بر فعالیت کاتالیست و انتخاب‌پذیری آن

+E-mail: shahrokhi@sharif.edu

\*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- شماتیکی از یک راکتور CFB و سامانه کنترل پیشنهادی.

کاتالیست غیرفعال شده و گاز از رایزر خارج می‌شوند. در سیکلون، ذره‌های جامد از گاز جدا شده و با عبور گاز بی‌اثری چون نیتروژن یا بخار آب، سطح کاتالیست از هرگونه ترکیب هیدروکربنی خالی می‌گردد. گاز خروجی که حاوی مائیک انیدرید، نرمال بوتان و اکنش نداده و چند ترکیب گازی دیگر است، برای خالص‌سازی به جریان پایین‌دست فرستاده می‌شود. کاتالیست نیز به بخش احیا منتقل می‌شود تا در اثر تماس با هوا، سطح کاتالیست دوباره اکسید شود. این کاتالیست سپس در اثر نیروی جاذبه و از راه لوله شاغولی به ابتدای رایزر انتقال داده شده و دوباره به ناحیه واکنش تزریق می‌شود [۴].

از سال ۱۹۷۳ میلادی که اسکاردینو و همکارانش [۵] نخستین مدل سینتیکی واکنش اکسایش نرمال بوتان بر سطح کاتالیست VPO را منتشر ساختند، تاکنون سینتیک این واکنش موضوع بسیاری از مطالعات صورت گرفته در این مورد بوده است. گابریل سنتی و همکارانش در سال ۱۹۸۵ میلادی [۶] این واکنش را در محدوده دمایی ۳۰۰ الی ۳۴۰ درجه سانتیگراد بررسی کردند و معادله‌های سرعت واکنش‌ها را به دست آوردند.

در سال ۱۹۹۹ میلادی میلز و همکارانش [۷] سینتیک اکسایشی - کاهشی این واکنش‌ها را روی دو نمونه از کاتالیست VPO بررسی کردند. آنها نشان دادند سرعت واکنش کاهش

از آنجایی که کاتالیست سیال شده هم‌چون یک مهارکننده شعله عمل می‌کند، می‌توان از غلظت‌های بالاتر نرمال بوتان در خوراک (حداکثر ۴ درصد مولی) استفاده کرد. اختلاط محوری سریع کاتالیست و اختلاط بازگشتی گاز به کاهش انتخاب‌پذیری در این راکتورها می‌انجامد.

نیاز به اکسیژن در واکنش تولید MAN از نرمال بوتان بسیار بالاست. در این راکتورها باید اکسیژن موردنیاز بیش از مقدار استوکیومتریک است تا مرحله اکسایش کاتالیست همراه با مرحله اکسایش نرمال بوتان صورت گیرد. در غیر این صورت به دلیل احیای زیاد کاتالیست، فعالیت و انتخاب‌پذیری آن به شدت کاهش می‌یابد. برای اجتناب از این امر، باید کاتالیست تنها برای چند ثانیه در رایزر باقی بماند و سپس برای جبران اکسیژن از دست داده، خود به منطقه احیای کاتالیست انتقال یابد. در راکتورهای بستر ثابت و نیز بستر سیالی با استفاده از مقدارهای اضافی گاز اکسیژن در دسترس نرمال بوتان از احیای شدید کاتالیست و کاهش انتخاب‌پذیری آن جلوگیری می‌کنند.

در سال‌های اخیر، تلاش‌های پژوهشی زیادی برای توسعه این فرایند در راکتورهای جدید صورت گرفته است. یک پیشنهاد ابتکاری بر مبنای این حقیقت استوار است که شبکه کاتالیست در شرایط مناسب به‌عنوان ذخیره اکسیژن عمل کرده و اکسیژن موردنیاز واکنش‌های اکسایش را تأمین می‌کند. این مشخصه موجب شده است فرایندهای جدیدی توسعه یابند که در آن‌ها اکسیژن واکنش به وسیله‌ی کاتالیست تأمین می‌شود و سپس در مرحله‌ای جداگانه، کاتالیست اکسیژن از دست رفته خود را باز می‌یابد. شناخته‌شده‌ترین مثال این نوع عملیات راکتورهای بستر سیال گردشی (CFB) هستند. در راکتورهای CFB، کاهش بهره ناشی از اختلاط بازگشتی گاز به حداقل رسیده و از آنجایی که احیای کاتالیست در بخش جداگانه‌ای صورت می‌گیرد، مقدار اکسیژن موردنیاز برای واکنش در خوراک حداقل خواهد بود که این امر به فرآورده‌ی غنی‌تر می‌انجامد.

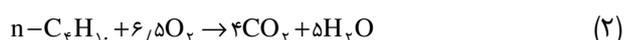
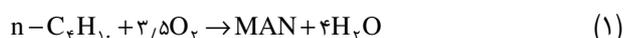
در شکل ۱ شمایی از یک راکتور کاتالیستی CFB به‌همراه سامانه‌ی کنترل پیشنهادی نشان داده شده است. در این راکتور، نرمال بوتان و هوا از پایین رایزر به‌آن وارد می‌شوند و ذره‌های کاتالیست از یک لوله شاغولی به رایزر تزریق می‌شوند. واکنش در طول رایزر انجام می‌شود و کاتالیست به سرعت فعالیت خود را از دست می‌دهد.

$$\text{غلظت اولیه نرمال بوتان} - \text{غلظت نرمال بوتان خروجی} \\ = \frac{\text{غلظت اولیه نرمال بوتان}}{\text{غلظت اولیه نرمال بوتان}}$$

$$\text{غلظت MAN خروجی} \\ = \frac{\text{غلظت اولیه نرمال بوتان}}{\text{غلظت اولیه نرمال بوتان}}$$

$$\text{غلظت MAN خروجی} \\ = \frac{\text{غلظت اولیه نرمال بوتان} - \text{غلظت نرمال بوتان خروجی}}{\text{انتخاب پذیری}}$$

سینتیک فرایند تولید MAN از نرمال بوتان به صورت شبکه سه تایی زیر توصیف می‌شود:



همان‌طور که مشاهده می‌شود، اکسایش نرمال بوتان در دو واکنش موازی اتفاق می‌افتد: نخستین مسیر، اکسایش انتخابی نرمال بوتان به MAN است که بنا به مدل لانگمایر-هینشلوود به غلظت هیدروکربن وابسته است و اما مسیر دوم که تولید کربن دی‌اکسید است، مستقل از غلظت نرمال بوتان است. هر دو مسیر، وابستگی اندکی به غلظت اکسیژن دارند. سرعت واکنش‌های بالا به صورت معادله‌های زیر است:

$$r_1 = r_{MAN} = \frac{k_1 K_B C_B C_O^\alpha}{1 + K_B C_B} \quad (4)$$

$$r_2 = r_{CO_2} = k_2 C_O^\beta \quad (5)$$

$$r_3 = -r_{MAN} = k_3 C_{MAN} \left( \frac{C_O^\gamma}{C_B^\delta} \right) \quad (6)$$

که در آن  $C_B$ ،  $C_O$  و  $C_{MAN}$  به ترتیب غلظت‌های نرمال بوتان، اکسیژن و مالئیک انیدرید هستند. انرژی فعال‌سازی سه واکنش مذکور در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، واکنش (۲) انرژی فعال‌سازی بالاتری نسبت به واکنش (۱) دارد، لذا این واکنش از افزایش دما بیشتر تأثیر می‌پذیرد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت با افزایش دما، سرعت واکنش (۲)

کاتالیست خالص با نرمال بوتان برای نرمال بوتان از درجه نخست و برای غلظت اکسیژن شبکه سطحی کاتالیست به تقریب از درجه یک‌سوم است.

روی و همکارانش در سال ۲۰۰۰ میلادی [۸] دو مدل سینتیکی بالا را از نظر تأثیر بر عملکرد کلی راکتور مقایسه کردند. آنها دریافتند، چون در مدل میلر [۷]، واکنش اکسایش کامل نرمال بوتان نسبت به اکسیژن شبکه کاتالیست از درجه بالاتری برخوردار است، لذا در این مدل، درصد تبدیل‌های بالاتری پیش‌بینی می‌شود. در نظر گرفتن اثر اکسیژن شبکه کاتالیست بر هر دو مسیر واکنشی مطلوب و نامطلوب مؤثر است، بنابراین، مقدار بهره پیش‌بینی شده در مدل سنتی [۶] بالاتر از نتیجه‌های مدل میلر [۷] است.

مستوفی و همکارانش در سال ۲۰۰۱ میلادی، [۹] سه مدل دوفازی ساده (STP)، ساختار دوفازی دینامیکی (DTP) و جریان پیستونی (PF) را توسعه دادند. تجزیه‌ی انتقال جرم در مدل‌های دوفازی نشان داد، به‌زای سرعت‌های پایین گاز، تبدیل نرمال بوتان به‌طور عمده در فاز امولسیون صورت می‌گیرد؛ حال آنکه این موضوع برای سرعت‌های بالای گاز برعکس است.

دنت و همکارانش در سال ۲۰۰۳، [۱] یک راکتور بستر سیالی تولید مالئیک انیدرید از نرمال بوتان را که در ایتالیا واقع شده بود، به‌صورت یک بعدی و ناهمگن (دوفازی) مدل کردند. در این راکتور، اکسایش و کاهش کاتالیست به‌طور پیوسته صورت نمی‌گرفت و بعد از هر بار انجام عملیات در راکتور که ۴ تا ۷ ساعت به‌طول می‌انجامید، کاتالیست به‌طور کلی کاهش می‌یافت. در این راکتور، گرمای واکنش از راه تولید بخار آب در کویل‌های تعبیه شده در بستر کاتالیست، منتقل می‌شود.

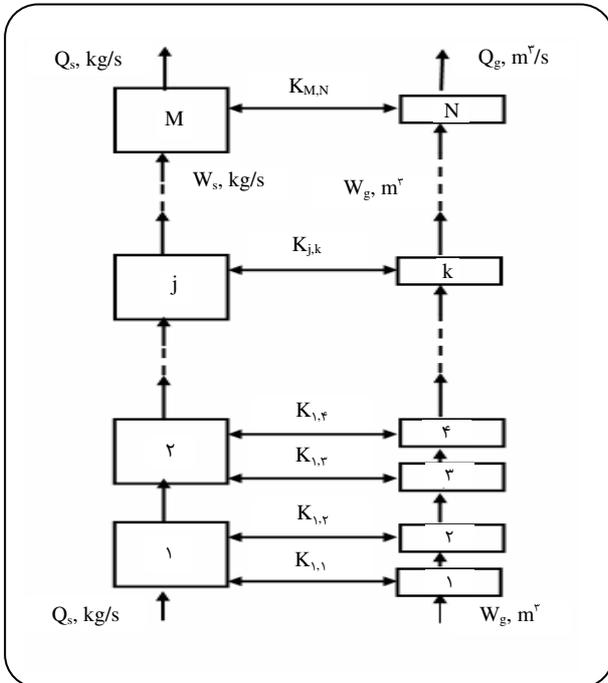
در سال‌های اخیر طرح‌های دیگری در ارتباط با تفکیک مرحله‌های اکسایش و کاهش بدین ترتیب که هر کدام در ظروف جداگانه یا در زمان‌های متفاوتی انجام شوند، ارائه شده است [۱۰ و ۱۱].

## مدل‌سازی سینتیکی

برای مدل‌سازی سینتیکی، از مدل ارائه شده به وسیله‌ی سنتی و همکارانش [۶] استفاده شده است. نتیجه‌های بررسی‌ها به‌صورت تغییرهای درصد تبدیل نرمال بوتان، بهره کلی تولید MAN و انتخاب‌پذیری آورده می‌شود. این عبارت‌ها به‌صورت زیر تعریف شده‌اند:

جدول ۱- انرژی فعال سازی واکنش های (۱) تا (۳) [۶].

واکنش	۱	۲	۳
انرژی اکتیواسون (kJ/mol)	۴۵/۱	۱۱۰/۰	۵۷/۴



شکل ۲- شماتیک فرمول بندی مدل روی و همکارانش [۸].

### مدل غیر فعال شدن کاتالیست

کاهش کاتالیست VPO مثالی از واکنش های غیر فعال شدن موازی است که در آنها همزمان با تولید فراورده از مواد واکنش دهنده، کاتالیست فعالیت خود را از دست می دهد. در این موارد، سرعت واکنش با تعداد موضع هایی از کاتالیست که هنوز فعال اند، متناسب می باشد. در این شرایط، سرعت تشکیل MAN عبارت است از:

$$r_{MAN}(t_s) = r_{MAN} \exp(-at_s) \quad (10)$$

در معادله ی بالا،  $t_s$  زمان ماند جامد و  $a$  پارامتر غیر فعال شدن کاتالیست است [۱۳].

### مدل سازی مخزن بخار

فرایند تولید مالئیک انیدرید از نرمال بوتان به شدت گرم است و دمای واکنش تأثیر زیادی بر عملکرد راکتور دارد؛ بنابراین،

بیش از سرعت واکنش (۱) افزایش می یابد و در نتیجه انتخاب پذیری تولید MAN کاهش می یابد.

### مدل هیدرودینامیکی

مدل راکتور به کار رفته در این مرحله، همان مدلی است که روی و همکارانش [۸] برای توصیف راکتور بستر سیال گردشی ارائه دادند. این مدل براساس یک سری از المان های به طور کامل مخلوط شده است که در آن اختلاط فازها با در نظر گرفتن M المان برای توصیف فاز جامد و N المان برای توصیف فاز گاز نشان داده می شود.

در این مدل فرض شده است واکنش در هر دو فاز جامد و گاز انجام می شود. سرعت واکنش های ناهمگن فاز جامد با استفاده از مدل سنتی و همکارانش [۶] محاسبه می شود؛ اما سرعت واکنش های همگن فاز گاز که شامل احتراق نمونه های هیدروکربنی (نرمال بوتان و مالئیک انیدرید) است، از معادله ها و ثابت های سینتیکی فلاگان و شینفلد [۱۲] محاسبه می شود. شکل ۲ شمایی از مدل مورد نظر را نشان می دهد.

با توجه به شکل ۲ و فرضیه های بالا، معادله های موازنه جرم برای دو فاز جامد و گاز به صورت زیر نوشته می شود. انتقال جرم نمونه  $i$  در  $k$  امین CSTR فاز جامد:

$$\frac{W_{s,j}}{\rho_b} \frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{Q_s}{\rho_b} (C_{i,j-1} - C_{i,j}) + \sum_{p=1}^N K_{jp} (C_{i,p} - C_{i,j}) - \bar{R}_{s,i} W_{s,j} \quad (7)$$

انتقال جرم نمونه  $i$  در  $k$  امین CSTR فاز گاز:

$$V_{g,k} \frac{dC_{i,k}}{dt} = Q_g (C_{i,k-1} - C_{i,k}) - \sum_{q=1}^M K_{qk} (C_{i,k} - C_{i,q}) - \bar{R}_{h,i} W_{g,k} \quad (8)$$

شرط اولیه حل معادله های بالا عبارت است از:

$$at \quad t=0 : C_j = C_k \quad \forall j, k \quad (9)$$

جمله سرعت واکنش در معادله های بالا در صورتی که  $i$  ماده واکنش دهنده باشد، منفی و در غیر این صورت، مثبت منظور می شود. سرعت واکنش در معادله های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب به واکنش های ناهمگن فاز جامد و واکنش همگن فاز گاز مربوط می شود.

جدول ۲- ویژگی‌ها و پارامترهای عملیاتی به‌کار رفته در شبیه‌سازی.

۲ m	ارتفاع ستون
۲ m	قطر ستون
۷۵ μm	قطر ذره‌های کاتالیست
۱۵۰۰ kg/m <sup>۳</sup>	چگالی کاتالیست
۱/۵ m/s	سرعت ظاهری گاز
۵ درصد مولی	غلظت نرمال بوتان در خوراک
۶۱۳ کلوین	دمای خوراک و دمای عملیاتی راکتور
۲۰۲/۶۵ kPa	فشار عملیاتی راکتور
۰-۹۰ درصد	غیرفعال شدن کاتالیست در خروجی
۲۰۰ kg/m <sup>۲</sup> .sec	نرخ گردش کاتالیست

ثابت بودن دمای راکتور در ۶۱۳ کلوین انجام شده است. همچنین تعداد المان‌های اختلاط دو فاز جامد و گاز برابر فرض شده است. جدول ۳ تأثیر تعداد المان‌های اختلاط دو فاز را بر نتیجه‌های شبیه‌سازی نشان می‌دهد.

از نتیجه‌های جدول ۳ مشخص می‌شود، با افزایش تعداد المان‌های اختلاط، درصد تبدیل نرمال بوتان و بهره MAN افزایش و انتخاب‌پذیری واکنش کاهش می‌یابد. این روند در ابتدا شدیدتر است و در صورتی که تعداد المان‌ها از حدی بیشتر شد، تغییر چندانی نمی‌کند.

با افزایش تعداد المان‌های اختلاط در مدل روی و همکارانش [۸]، رفتار راکتور، به راکتور plug نزدیک‌تر می‌شود، حال آنکه مستوفی و همکارانش [۹] هر دو فاز حباب و امولسیون را به صورت یک راکتور plug در نظر گرفته‌اند. در شکل ۳ نتیجه‌های مدل به‌کار رفته و مدل ساختار دینامیکی دو فاز مستوفی و همکارانش [۹] مقایسه شده است. این شکل نشان می‌دهد، نتیجه‌های هر دو مدل در مورد درصد تبدیل نرمال بوتان به هم نزدیک است، اما در مورد بهره و انتخاب‌پذیری، مدل به‌کار رفته با ۱۰ المان اختلاط برای هر فاز، اعداد بالاتری می‌دهد. در صورت وجود داده‌های صنعتی مشخص می‌شود، کدام یک از این دو مدل نتیجه‌های واقع‌بینانه‌تری را ارائه داده‌اند.

### ضریب انتقال جرم بین دو فاز

نتیجه‌هایی که تاکنون ارائه شده است با استفاده از ضریب انتقال جرم بین دو فاز ( $K_{bc}$ ) به‌دست آمده است که از روی ویژگی‌های

ضروری است سامانه‌ی تبادل حرارتی برای انتقال حرارت تولید شده در این مجموعه از واکنش‌ها طراحی شود.

در بخش پیش بیان شد که دنت و همکارانش [۱] برای انتقال گرمای واکنش از یک راکتور بستر سیالی روش تولید مستقیم بخار آب در یک کویل خنک‌کن تعبیه شده در بستر کاتالیستی را استفاده کردند. این عقیده، برای انتقال گرمای واکنش در یک راکتور CFB به‌کار گرفته شده است، بدین ترتیب که یک سری کویل حرارتی و یک مخزن بخار طراحی می‌شود تا با ورود جریانی از آب تحت فشار از مخزن بخار به کویل خنک‌کن، آب با دریافت حرارت واکنش به بخار اشباع تبدیل شده و به مخزن بخار برگردد. شمای کلی سامانه، شامل راکتور، بخش کاهش کاتالیست، مخزن بخار و حلقه‌های کنترلی در شکل ۱ نشان داده شده است. حلقه‌های کنترلی و استراتژی کنترل در بخش کنترل توضیح داده می‌شوند.

موازنه جرم برای فاز مایع:

$$\frac{d(\rho_l V_l)}{dt} = \rho_m F_m - W \quad (11)$$

موازنه جرم برای فاز گاز:

$$\frac{d(\rho_v V_v)}{dt} = W - \rho_v F_v \quad (12)$$

موازنه انرژی برای فاز مایع:

$$\frac{d(C_p \rho_l V_l T_{\text{Steam-Drum}})}{dt} = \rho_m F_m h_m - h_v W - Q_R \quad (13)$$

پارامترهای  $F_v$  و  $V_{\text{gas}}$ ،  $P_v$ ،  $W$ ، به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$W = K_{MT} (P^{\text{sat.}} - P_v) \quad (14)$$

$$P_v = \frac{z_v R_g T_{\text{coil}}}{M w_{\text{water}}} \quad (15)$$

$$V_1 + V_v = V_{\text{total}} = \text{Cte.} \quad (16)$$

$$F_v = K_v \sqrt{P_v (P_v - P_o)} \quad (17)$$

در رابطه‌های بالا  $K_v$  و  $K_{MT}$  به ترتیب ضریب شبه انتقال جرم و ثابت شیرکنترل هستند [۱۴].

### شبیه‌سازی بدون در نظر گرفتن تغییرات دما

ویژگی‌ها و پارامترهای عملیاتی به‌کار رفته در شبیه‌سازی در جدول ۲ آورده شده است. در این مرحله، شبیه‌سازی با فرض

یافته است. این موضوع با توجه به تأثیر مستقیم افت فعالیت کاتالیست بر سرعت واکنش تولید MAN توجیه می‌شود.

### شبیه‌سازی به‌همراه معادله‌های انتقال حرارت

با فرض معتبر بودن سینتیک سنتی و همکارانش [۶] تا دمای ۷۰۰ کلوین و به‌منظور مشخص کردن دمایی که راکتور به‌زای آن عملکرد بهتری دارد، تغییر عملکرد راکتور با دما در شکل ۵ نشان داده شده است.

شکل ۵ نشان می‌دهد برای به‌دست آوردن بالاترین مقدارهای بهره MAN، دمای کاری راکتور در باید محدوده ۶۲۰ الی ۶۳۰ کلوین قرار بگیرد.

تغییرهای دمایی دو فاز در طول راینر به‌صورت زیر از موازنه انرژی روی دو فاز به‌دست می‌آید:

$$\frac{dT_{s,j}}{dt} = \left( \sum_{i=1}^m [C_i C_{p_i}]_{s,j-1} U_e A_e C_{p_i} (T_{s,j-1} - T_{ref}) - \right) \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^M [C_i C_{p_i}]_{s,j} U_e A_e C_{p_i} (T_{s,j} - T_{ref}) + Q_s - H_{be} (T_{s,j} - T_{g,j}) V_{e,j} \left( \frac{\delta}{1-\delta} \right) + K_{be} \sum_{i=1}^m (C_{g,i} - C_{s,i}) C_{p_i} (T_{g,j} - T_{ref}) \delta V \Bigg/ \left( \sum_{i=1}^m C_{s,i} C_{p_i} W_s / \rho b \right)$$

$$\frac{dT_{g,k}}{dt} = \left( \sum_{i=1}^m [C_i C_{p_i}]_{g,k-1} U_b A_b C_{p_i} (T_{g,k-1} - T_{ref}) - \right) \quad (19)$$

$$\sum_{i=1}^m [C_i C_{p_i}]_{g,k} U_b A_b C_{p_i} (T_{g,k} - T_{ref}) + Q_g + H_{be} (T_{s,k} - T_{g,k}) V_{b,k} - H_w A_{coil} (T_{g,k} - T_{coil}) - K_{be} \sum_{i=1}^m (C_{g,i} - C_{s,i}) C_{p_i} (T_{g,k} - T_{ref}) \delta V \Bigg/ \left( \sum_{i=1}^m C_{g,i} C_{p_i} V_g \right)$$

شرایط اولیه حل معادله‌های بالا عبارت است از:

$$T_{s,o} = T_{g,o} = T_f \quad (20)$$

دو جمله نخست طرف راست معادله‌ی (۱۸)، ورود و خروج حرارت در اثر جرم وارد شده و خارج شده از هر CSTR را مشخص می‌کند. جمله سوم، گرمای واکنش‌های فاز جامد می‌باشد و

جدول ۳- تغییر عملکرد راکتور با تعداد المان‌های اختلاط دو فاز.

M=N	درصد تبدیل نرمال بوتان	بهره MAN	انتخاب پذیری
۱	۲۶/۷۷	۱۵/۰۵	۵۶/۲۳
۲	۲۸/۱۲	۱۵/۶۳	۵۵/۵۸
۵	۲۹/۰۲	۱۶/۰۰	۵۵/۱۴
۱۰	۲۹/۳۴	۱۶/۱۳	۵۴/۹۸

جدول ۴- تغییر عملکرد راکتور با تعداد المان‌های اختلاط به‌زای یک ضریب تبادل حجمی ثابت [۸].

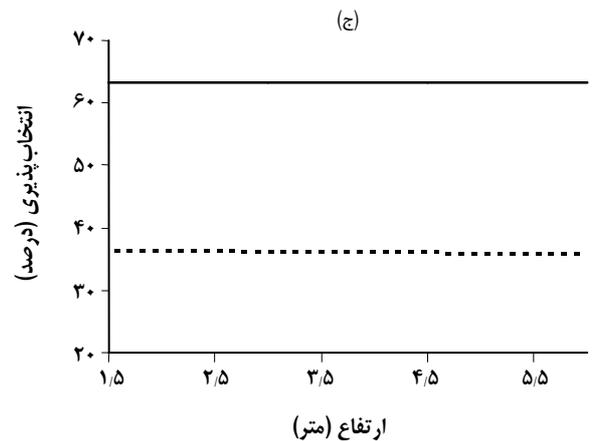
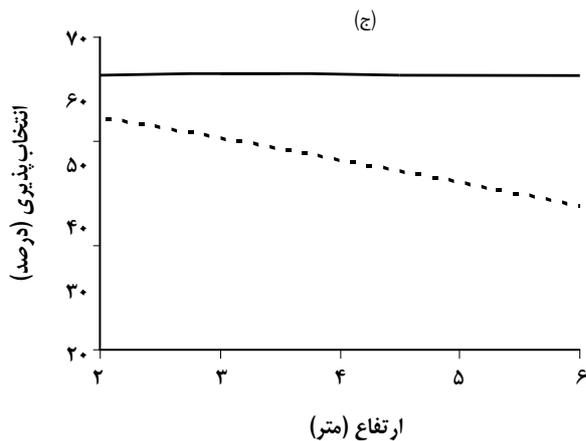
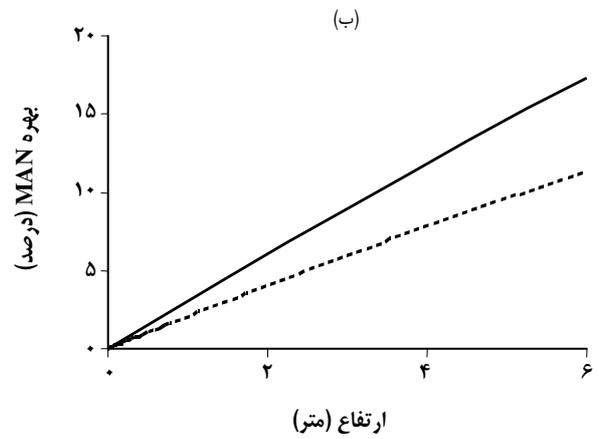
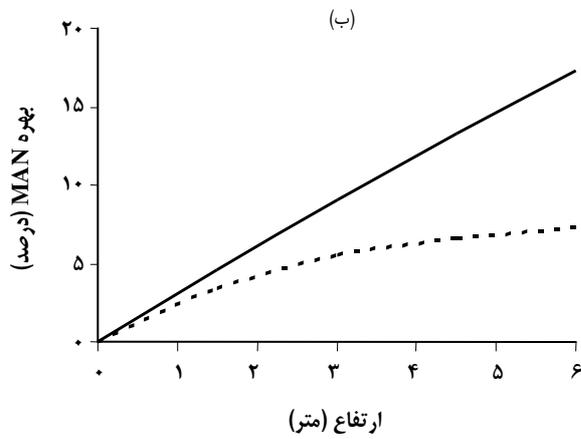
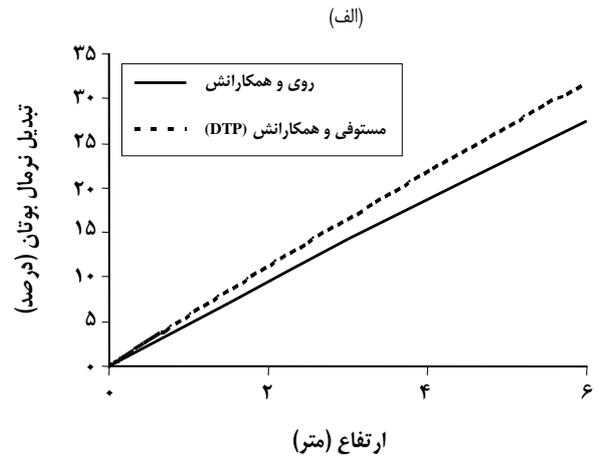
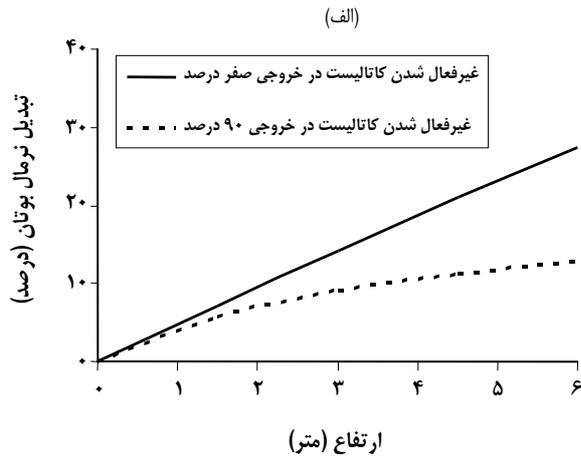
M=N	درصد تبدیل نرمال بوتان	بهره MAN	انتخاب پذیری
۱	۲۳/۰۶	۱۲/۰۹	۵۲/۴۲
۲	۲۴/۹	۱۳/۱۳	۵۲/۷۲
۵	۲۶/۱۲	۱۳/۸۰	۵۲/۸۴
۱۰	۲۶/۴۵	۱۳/۹۸	۵۲/۸۷

بالک سیال محاسبه می‌شود [۱۵]. روی و همکارانش [۸]، انتقال واکنش‌دهنده‌ها و فرارونده‌های بین دو المان فاز جامد و گاز را با ضریب تبادل حجمی  $K_{j,k}$  در نظر گرفتند و فرض کردند این ضریب برای تمامی المان‌ها مشابه و برابر عدد ۱۰ مترمکعب بر ثانیه است.

در جدول ۴ نتیجه‌های شبیه‌سازی استاتیکی با استفاده از این ضریب تبادل حجمی آورده شده است. مقایسه جدول‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهد، با کاربرد  $K_{be}$ ، درصد تبدیل نرمال بوتان، بهره MAN و انتخاب‌پذیری بیشتری به‌دست می‌آید.

### افت فعالیت کاتالیست

نتیجه‌هایی که تاکنون بحث شد با فرض صرف‌نظر کردن از افت فعالیت کاتالیست به‌دست آمده بودند. شکل ۴ عملکرد راکتوری با ۱۰ المان اختلاط برای دو فاز جامد و گاز را در دو حالت مقایسه می‌کند: یکی حالتی که هم‌چون قبل، افت فعالیت کاتالیست در طول بستر در نظر گرفته نشده و دیگری وضعیتی که کاتالیست در هنگام خروج از بستر ۹۰ درصد فعالیت خود را از دست داده است. همان‌طور که انتظار می‌رود در این شکل مشاهده می‌شود، افت فعالیت کاتالیست در بستر به کاهش درصد تبدیل نرمال بوتان انجامیده است؛ این اثر روی بهره تولید MAN به‌طور کامل مشهود است، به نحوی که وقتی کاتالیست به‌هنگام خروج از بستر ۹۰ درصد غیرفعال شده، بهره به نصف کاهش



شکل ۴- تغییر عملکرد راکتور با افت فعالیت کاتالیست در بستر؛ (الف) درصد تبدیل نرمال بوتان، (ب) بهره MAN، (ج) انتخاب پذیری.

شکل ۳- عملکرد راکتور با استفاده از مدل روی [۸] و مدل ساختار DTP مستوفی [۹]؛ (الف) درصد تبدیل نرمال بوتان، (ب) بهره MAN، (ج) انتخاب پذیری.

تبادل حرارت دو فاز با ضریب انتقال حرارت  $H_{be}$  در نظر گرفته می‌شود [۱۵]. آخرین جمله‌ی معادله‌ی (۱۸) انتقال حرارت ناشی از انتقال جرم میان دو فاز را نشان می‌دهد.

در معادله‌ی (۱۹) افزون بر ترم‌های معادله‌ی (۱۸) با استفاده از ضریب انتقال حرارت بستر با لوله‌های افقی تعبیه شده در بستر، تبادل حرارت فاز گاز با کویل‌های حرارتی را نشان می‌دهد [۱۶].

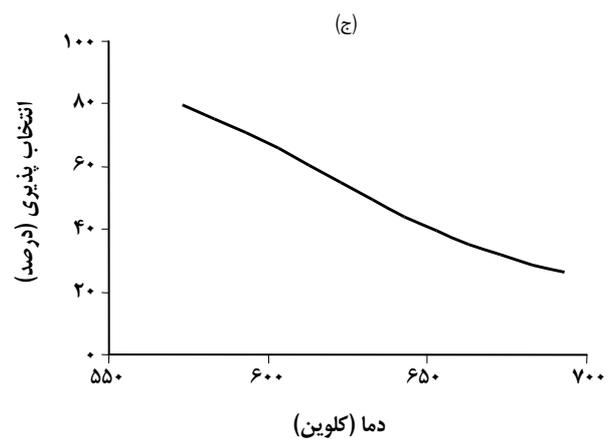
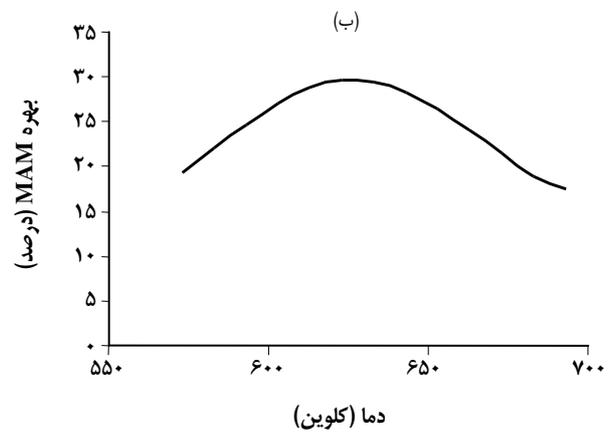
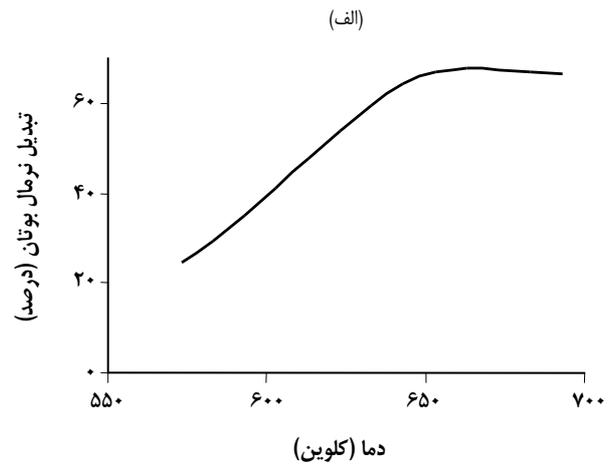
### کنترل

برای کنترل دمای راکتور از یک کنترل‌کننده تناسبی - انتگرالی - مشتقی (PID) استفاده شده است. این کنترل‌کننده بر اساس تفاوت دمای فاز گاز با مقدار مقرر، دبی بخار خروجی از مخزن بخار را تغییر می‌دهد. برای جبران بخار خروجی باید به صورت پیوسته مقداری آب جبرانی به مخزن وارد شود. بنابراین، یک کنترل‌کننده PI برای کنترل ارتفاع آب در مخزن با تغییر دبی آب جبرانی در نظر گرفته می‌شود. حلقه‌های کنترل دمای راکتور و سطح آب در مخزن بخار در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب عملکرد کنترل‌کننده دما را در تعقیب مقدار مقررهای ثابت و متغیر نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، دمای فاز گاز که متغیر اندازه‌گیری شونده حلقه کنترل دمای راکتور است، به سرعت به مقدار مقرر خود رسیده است و دمای فاز جامد در حدود پانزده درجه با دمای فاز گاز تفاوت دارد.

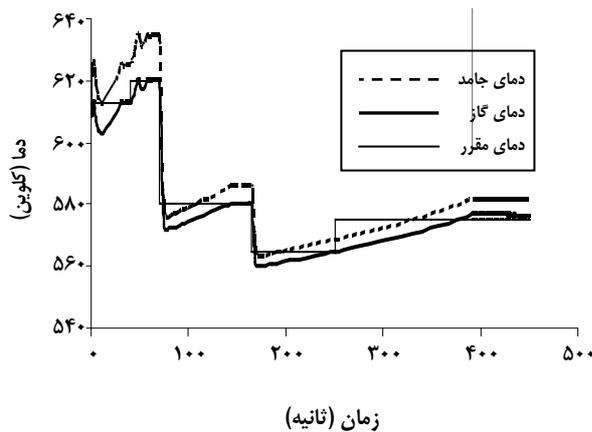
مهم‌ترین اغتشاشاتی که ممکن است به این سامانه وارد شوند و ضروری است کنترل‌کننده در برابر آنها به صورت مطمئن عمل کند، عبارت‌اند از: تغییر دمای خوراک، غلظت نرمال بوتان در خوراک و سرعت ورود گاز به بستر. در شکل‌های زیر پاسخ سامانه کنترل به اغتشاش‌های بالا نشان داده شده است.

در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با وجود بازه‌ی وسیع تغییرهای دمای خوراک، کنترل‌کننده پیشنهادی به خوبی توانسته است اثر این اغتشاش را دفع کند.

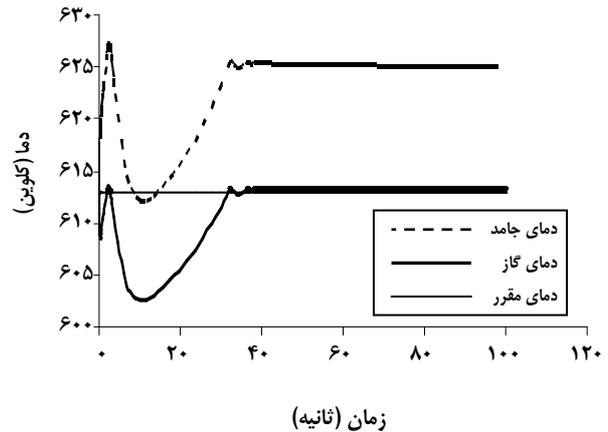
همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، افزایش سرعت ظاهری گاز، دمای فاز جامد را افزایش داده است. با افزایش سرعت گاز، زمان ماند کاهش می‌یابد اما دبی جرمی فاز گاز افزایش می‌یابد و در نتیجه نرخ انجام واکنش در هر دو فاز افزایش یافته که منجر به افزایش دمای هر دو فاز می‌شود. چون دمای فاز گاز کنترل می‌شود، در این حالت تفاوت دمای دو فاز بیشتر شده است.



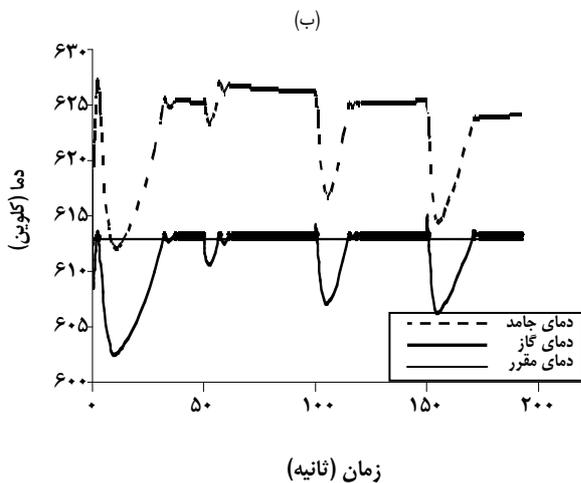
شکل ۵- تغییر عملکرد راکتور با دما؛ (الف) درصد تبدیل نرمال بوتان، (ب) بهره MAN، (ج) انتخاب‌پذیری.



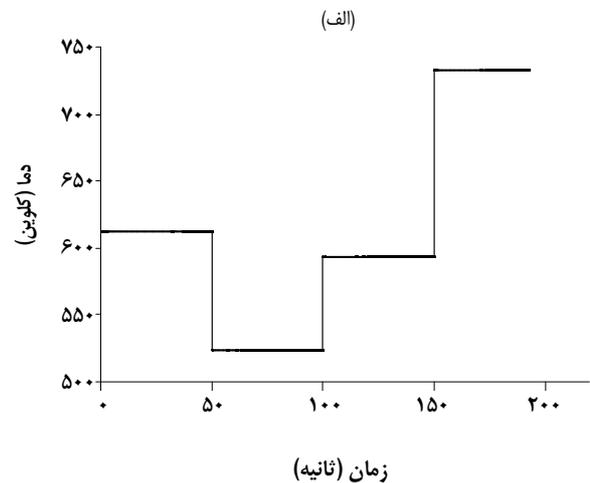
شکل ۷- کنترل دمای راکتور برای تغییر در مقدار مقرر دما.



شکل ۶- پاسخ گذرای دمای راکتور در مقدار مقرر ثابت و عدم وجود اغتشاش.



شکل ۸- (الف) اعمال اغتشاش به سامانه به صورت تغییر دمای خوراک، (ب) پاسخ کنترل کننده دما.



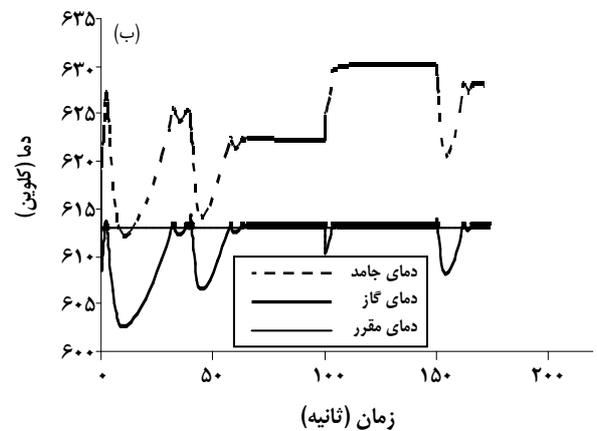
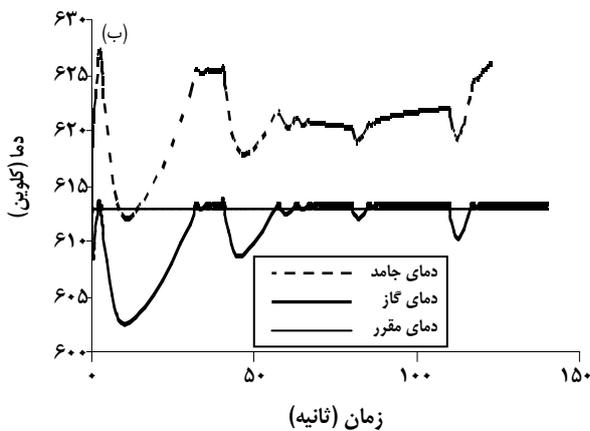
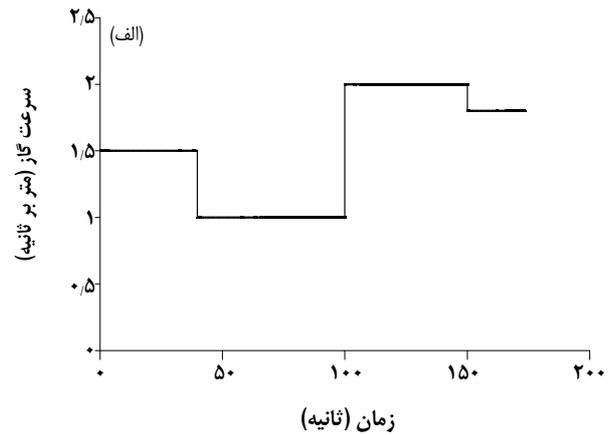
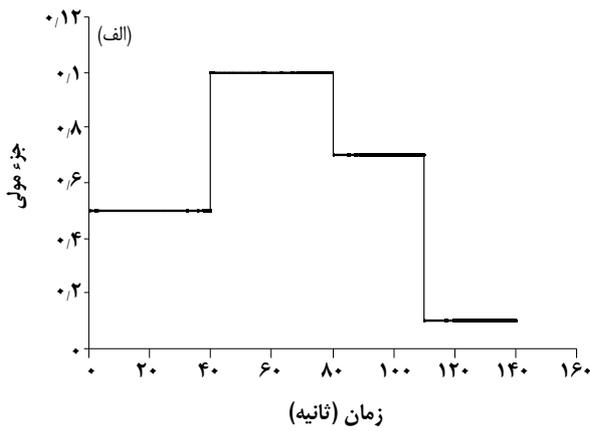
همکارانش تا دمای ۶۱۳ کلون، این دما به‌عنوان دمای کاری راکتور انتخاب شد.

برای کنترل دمای راکتور بستر سیال گردشی در این دما از یک سامانه‌ی کنترل استفاده شده که با جذب حرارت واکنش و مصرف آن برای تولید بخار، دمای راکتور کنترل می‌شود. عملکرد سامانه کنترل از راه شبیه‌سازی ارزیابی شده است. نتیجه‌های شبیه‌سازی نشان می‌دهد، عملکرد سامانه کنترل پیشنهادی در دفع اغتشاش‌ها و دنبال کردن مقدار مقرر، رضایت‌بخش است. از آنجایی سامانه‌ی کنترل این فرایند تا پیش از این در هیچ مقاله‌ای ارایه نشده، لذا امکان مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از سامانه‌ی کنترل پیشنهادی با موردهای مشابه مقدور نیست.

از شکل ۱۰ مشهود است که سامانه کنترل توانسته است دمای فاز گاز را علی‌رغم تغییرهای غلظت نرمال بوتان در خوراک به خوبی کنترل کند.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از قوانین بقا و سینتیک واکنش‌ها، فرایند تولید مالئیک انیدرید در یک راکتور بستر سیال گردشی شبیه‌سازی شده است. با بررسی روند تغییرات عملکرد راکتور با دما مشخص شد برای به‌دست آوردن بالاترین مقدارهای بهره تولید، دمای کاری راکتور در باید گستره‌ی ۶۲۰ الی ۶۳۰ کلون قرار بگیرد. از طرفی با توجه به معتبر بودن مدل سینتیکی سنتی و



شکل ۱۰- (الف) اعمال اغتشاش به سامانه به صورت تغییر غلظت اولیه نرمال بوتان، (ب) پاسخ کنترل کننده دما

شکل ۹- (الف) اعمال اغتشاش به سامانه به صورت تغییر سرعت ظاهری گاز، (ب) پاسخ کنترل کننده دما.

**علائم و نشانه‌ها**

$r_i$	سرعت واکنش ناهمگن i ام	T (K)	دما
$Rh_i$	سرعت واکنش همگن i ام	P (Pa)	فشار
$V_g (m^3)$	حجم فاز گاز	t (S)	زمان
$W_s (kg)$	وزن کاتالیست در فاز جامد	MW (kg/kmol)	وزن مولکولی
$\rho_b (kg/m^3)$	چگالی بالک کاتالیست	$C_A (mol/m^3)$	غلظت نمونه A
$K (m^3/s)$	ضریب تبادل حجمی	$C_p (J/kmol.K)$	ظرفیت گرمایی ویژه
$K_{be} (1/s)$	ضریب انتقال جرم حباب به امولسیون	Q	گرمای واکنش
$H_{be} (W/m^3.K)$	ضریب انتقال حرارت حباب به امولسیون	D (m)	قطر راکتور
$H_w (W/m^3.K)$	ضریب انتقال حرارت بستر به کویل	Z (m)	ارتفاع راکتور
$U_0 (m/s)$	سرعت ظاهری گاز	$Q_s (kg/s)$	دبی جرمی کاتالیست
$U_b (m/s)$	سرعت فاز حباب	$Q_g (m^3/s)$	دبی حجمی فاز گاز
$U_c (m/s)$	سرعت فاز امولسیون	$k_i$	ثابت سرعت واکنش i ام
$A_b (m^2)$	سطح فاز حباب	$K_B (mol/m^3)$	ثابت تعادل
$A_c (m^2)$	سطح فاز امولسیون		

	زیر نویس‌ها	$T_{coil}$	دمای کویل
g	گاز	$A_{coil}$	سطح تبادل حرارت
s	جامد	$P^{sat}$	فشار اشباع
e	امولسیون	$W_v$	نرخ تبخیر
b	حباب	$P_v$	فشار بخار
f	خوراک	$K_{MT}$	ضریب شبه انتقال جرم
liquid	مایع در مخزن بخار	$z$	ضریب تراکم‌پذیری
vapor	بخار در مخزن بخار	$R_g$	ثابت گازها
water	آب	$K_v$	ثابت شیر کنترل
ref.	شرایط مرجع	$F$	دبی
		$h$	انتالیپی
		$P_0$	فشار پایین دست شیر کنترل
		MAN	مالٹیک انیدرید

تاریخ دریافت: ۱۶/۹/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۲۰/۱۰/۸۷

## مراجع

- [1] Dente M., Pierucci S., Tronconi E., Cecchini M. And Ghelfi F., Selective Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride in Fluid Bed Reactors: Detailed Kinetic Investigation and Reactor Modeling, *Chemical Engineering Science* **58**, 643 (2003).
- [2] Bej S.K. and Rao M.S., Selective Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride, 1. Optimization Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1819 (1991).
- [3] Gascón J., Valenciano R., Tellez C., Herguido J. and Menendez M., A Generalized Kinetic Model for the Partial Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride Under Aerobic and Anaerobic Conditions, *Chemical Engineering Science* **61**, 6385 (2006).
- [4] Contractor R.M., DuPont's CFB Technology for Maleic Anhydride, *Chemical Engineering Science* **54**, 5627 (1999).
- [5] Escardino, A., Solá, C., Ruiz and F., Oxidación Catalítica De Butano a Anhídrido Maleico. I. Mecanismo De reacción, *Anales de Química* **69**, 385 (1973).
- [6] Centi G., Fornasari G. and Triflir F., n -Butane Oxidation to Maleic Anhydride on Vanadium-Phosphorus Oxides: Kinetic Analysis with a Tubular Flow Stacked-Pellet Reactor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24**, No. 1, 32 (1985).
- [7] Mills P. L., Randall H.T. and McCracken J.S., Redox kinetics of VOPO<sub>4</sub> with Butane and Oxygen Using the TAP Reactor System, *Chemical Engineering Science* **54**, 3709 (1999).
- [8] Roy S., Dudukovic M.P. and Mills P.L., A Two-Phase Compartments Model for the Selective Oxidation of n-Butane in a Circulating Fluidized Bed Reactor, *Catalysis Today* **61**, 73 (2000).
- [9] Mostoufi N., Cui H. and Chaouki J., A Comparison of Two- and Single-Phase Models for Fluidized-Bed Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 5526 (2001).

- [10] Rubio O., Herguido J., Menendez M., Garsa G. and Abanades J.C., Oxidative Dehydro-Genation of Butane in an Interconnected Fluidized- Bed Reactor, *AIChE J.* **50**, No. 7, 1510 (2004).
- [11] Alonso M., Lorences M.J., Pina M.P. and Patience G.S., Butane Partial Oxidation in an Externally Fluidized Bed-Membrane Reactor, *Catalysis Today* **67**, 151 (2001).
- [12] Flagan R.C. and Seinfeld J.H., "Fundamentals of Air Pollution Engineering", Prentice- Hall, Englewood Cliffs, NJ. pp.109, (1988)
- [13] Pugsley T.S., Patience G.S., Berruti F. and Chaouki J., Modeling the Catalytic Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride in a Circulating Fluidized Bed, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 2652 (1992).
- [14] Shahrokhi M., Baghmisheh G.R., Modeling, Simulation and Control of a Methanol Synthesis Fixed-Bed Reactor, *Chemical Engineering Science* **60**, 4275 (2005).
- [15] Kiashemshaki A., Mostoufi N., Sotudeh- Gharebagh R., Two- Phase Modeling of a Gas Phase Polyethylene Fluidized Bed Reactor, *Chemical Engineering Science* **61**, 3997 (2006).
- [16] Vreedenberg, H.A, Heat Transfer between a Fluidized Bed and a Horizontal Tube, *Chemical Engineering Science* **9**, 52 (1958).