

بهینه سازی تجربی سینتیک واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی فاز مایع NDMA به UDMH

محمود گرجی*

تهران- سازمان صنایع هوافضا

(تاریخ وصول: ۸۹/۵/۲۵، تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۰/۶)

چکیده

سینتیک واکنش هیدروژناسیون نیتروزو دی متیل آمین به دی متیل هیدرازین نامتقارن بر روی کاتالیست Pd/C ۵٪ در محلول آبی نیتروزو دی متیل آمین مطالعه شد و شرایط بهینه واکنش برای حداکثر بازده تولید دی متیل هیدرازین در حضور محصول نامطلوب دی متیل آمین بررسی گردید. آزمایشات در راکتور سه فاز نیمه پیوسته هم زن دار تحت دما و فشار ثابت در محدوده دمایی ۴۰ تا ۷۰ درجه سانتی گراد و غلظت نیتروزو دی متیل آمین بین ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی و فشار تا مقدار ۱۵ bar انجام شد. اثر دما، فشار و غلظت نیتروزو دی متیل آمین روی بازده تولید محصول دی متیل هیدرازین در حضور محصول نامطلوب دی متیل آمین مطالعه شد و شرایط بهینه برای تولید گزینش پذیر دی متیل هیدرازین نامتقارن بدست آمد. برای این شرایط بهینه، مدل سینتیکی بر اساس مدل الی- ریدل برای پیش بینی سرعت تولید دی متیل هیدرازین و دی متیل آمین پیشنهاد شد. بر اساس این مدل پارامترهای رابطه سرعت تولید این دو ماده تخمین زده شد و انرژی فعال سازی این دو واکنش محاسبه گردید.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، نیتروزو دی متیل آمین، دی متیل هیدرازین نامتقارن، هیدروژناسیون کاتالیستی.

۱-مقدمه

کردن هیدرازین [۱-۲]. از بین روش‌های فوق روشی که بیشتر مورد توجه قرار گرفته است روش احیای NDMA می‌باشد. یکی از قدیمی‌ترین روش‌های احیای NDMA، احیاء کاتالیستی NDMA با گاز هیدروژن است که از سال ۱۹۵۶ به بعد مورد توجه قرار گرفت. در سال ۱۹۵۸ لورینگ و مائوری [۳] فرآیندی را برای تهیه مشتقات هیدرازین‌ها بوسیله هیدروژناسیون کاتالیستی نیتروزو آمین‌های وابسته ابداع و به ثبت رساندند. در این فرآیند از هیدروژن در فشارهای فوق اتمسفریک و در حضور کاتالیستهای انتخابی از خانواده

یکی از مهمترین کاربردهای دی متیل هیدرازین نامتقارن^۲ (UDMH) استفاده از آن به عنوان سوخت موشک می‌باشد. روش‌های مختلفی برای تولید UDMH وجود دارد که عبارتند از روش احیای نیتروزو دی متیل آمین^۳ (NDMA)، روش راشیگ^۴، روش نوآرایی هافمن روی دی متیل اوره نامتقارن^۵ (UDMU)، واکنش تری متیل آنیلینیم هالید با هیدرازین، روش فرآیند سودآمید، روش آلکیلاسیون احیایی استهیدرازید^۶ و روش آلکیل دار

۱- استادیار

* E-mail: gorji_2001@yahoo.com

2- Unsymmetrical dimethyl hydrazine

3- Nitroso dimeth amine

4- Raschig

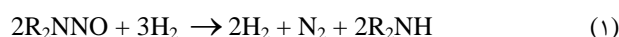
5- Unsymmetrical dimethyl urea

6- Actehydrazide

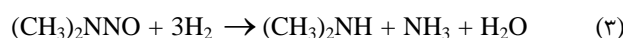
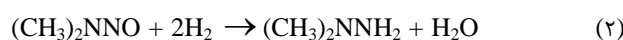
می‌بایست محدوده مورد نظر برای تغییر هر یک از این سه پارامتر بررسی شود و شرایط عملیاتی بهینه بدست آید. در مراجع شرایط عملیاتی مختلفی برای دما، فشار و غلظت محلول آبی NDMA ذکر شده است ولی هیچ مطلبی در مورد شرایط بهینه واکنش و سینتیک و رابطه سرعت تولید UDMH مذکور وجود ندارد.

در این تحقیق هیدروژناسیون کاتالیستی محلول آبی NDMA در حضور کاتالیست ۵ درصد پالادیم روی پایه کربن برای تولید UDMH در کنار محصول نامطلوب دی میتل آمین (DMA) در راکتور نیمه پیوسته همزن دار به صورت تجربی بررسی می‌شود. برای این منظور تاثیر پارامترهای دما و فشار و غلظت NDMA خوراک بر میزان تولید این دو محصول مطلوب و نامطلوب در بازه‌های انتخابی این پارامترها مطالعه می‌گردد و شرایط بهینه دما، فشار و غلظت برای تولید محصول مطلوب UDMH با بهترین بازده انتخاب می‌شود. سپس برای شرایط بهینه رابطه سرعت واکنش تولید UDMH و DMA ارایه می‌شود. با بررسی‌های انجام شده در این مراجع، محدوده فشاری تا فشار ۱۵ bar، محدوده دمایی ۴۰ تا ۷۰°C و غلظت NDMA در محلول آبی خوراک بین ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی برای انجام آزمایشات انتخاب می‌شود که به تفصیل بیان می‌شود [۵-۲]. البته در این تحقیق به خاطر محدودیت آب بندی راکتور در دست، امکان انجام آزمایشات در فشار بیش از ۱۵bar نبود. از طرفی در واکنش‌های هیدروژناسیون با افزایش فشار هیدروژن سرعت واکنش افزایش می‌یابد و به سمت مقدار ماکزیمم پیش می‌رود و سپس به یک مقدار ثابت می‌رسد و با افزایش بیشتر فشار تغییری نمی‌کند. این پدیده می‌تواند به این علت باشد که در فشار پایین، هیدروژن و اجزای دیگر می‌توانند روی سطح کاتالیستی که دارای تعدادی سایت‌های فعال خالی موجود می‌باشد جذب شیمیایی شوند. اما با افزایش فشار هیدروژن سرعت واکنش تا جایی افزایش می‌یابد که تمام سایت‌های موجود توسط هیدروژن پر شود و پس از آن افزایش بیشتر فشار هیدروژن فقط تاثیر محدودی روی سرعت واکنش هیدروژناسیون دارد [۷]. همچنین تحقیقات قنبری در واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی فاز مایع برای اکلاسیون احیایی استیل هیدرازین روی کاتالیست ۵ درصد پالادیم روی کربن نشان داد که با افزایش فشار در فشارهای پایین، بازده تولید افزایش می‌یابد ولی افزایش فشار بیش از ۱۵ bar اثر مشهودی روی بازده واکنش تولید محصول ندارد [۸]. آلزیدین نیز در واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی فاز مایع نیترو بنزن به نتیجه مشابهی رسید [۹]. بنابراین محدوده فشار انتخابی ۱۵bar برای انجام آزمایشات تا حد زیادی قابل

هست فلزات که از میان آنها پالادیم، پلاتین، رودیم، نیکل، کبالت و ایریدیم بر پایه کربن، آلومینا، سیلیکا، سیلیکا-آلومینا یا تیتان که سطح ویژه کاتالیست بالاتر از ۱۵ m²/gr کاتالیست بود، استفاده شد. واکنش‌ها در محیط یک حلال آلی و در فاز مایع صورت گرفت و مناسب‌ترین کاتالیست پالادیم بر پایه کربن بود. در سال ۱۹۵۸ کریسلر و همکارانش [۴] دی آلکیل نیتروآمین‌ها را در محدوده دمایی ۲۵-۷۵°C و فشار بالاتر از ۳atm در حضور کاتالیست‌های Pt/C و Pd/C هیدروژنه کردند و آلکیل هیدرازین‌های نامتقارن را با راندمان‌های در حدود ۸۱/۷ درصد تولید کردند. مشاهده شد که در واکنش هیدروژناسیون NDMA، نیتروژن نیز طبق معادله (۱) تولید می‌شد که سرعت واکنش با خارج کردن N₂ افزایش می‌یافت [۵].



در سال ۱۹۶۴ گاسکینز و همکارانش [۶] به منظور کاهش فشار سیستم و افزایش طول عمر کاتالیست فرآیندی را برای هیدروژناسیون NDMA پیشنهاد کردند. این فرآیند در فشارهای زیر ۵۰۰ psig و ترجیحاً در محدوده فشاری ۲۰۰ - ۷۵ psig و دمای ۱۰۰°C - ۸۵ و به صورت پیوسته کار می‌کرد. راندمان واکنش در حدود ۸۷ - ۸۰ درصد بود و محصول اصلی UDMH بود که طبق واکنش (۲) تولید می‌شد و محصولات فرعی واکنش DMA و NH₃ بودند که طبق واکنش‌های (۳) و (۴) و تولید می‌شد.



محصولات جانبی آمینی نه تنها راندمان و مقدار تولید UDMH را کاهش می‌دهند، بلکه باعث مسمومیت کاتالیست پالادیم نیز می‌شوند. با افزایش ترکیبات آهن به محیط واکنش تا حدودی می‌توان واکنش را به سمت معادله مطلوب سوق داد. در مجموع، مطالعات تجربی مراجع نشان می‌دهد که واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی فاز مایع محلول آبی NDMA منجر به تشکیل محصول مطلوب UDMH و محصول نامطلوب DMA می‌شود.

میزان تولید این دو محصول مطلوب و نامطلوب تابع فشار واکنش، دمای واکنش و غلظت NDMA در محلول آبی خوراک می‌باشد. بنابراین برای بدست آوردن شرایط بهینه واکنش برای حداکثر تولید UDMH و بازده تولید و گزینش پذیری بالای این محصول نسبت به محصول نامطلوب DMA

فاز مایع در مقایسه با فاز گاز ناچیز می‌باشد زیرا هدایت گرمایی و ظرفیت حرارتی فاز مایع یک مرتبه توانی بیش از فاز گاز است [۷]. با انتخاب ذرات کاتالیستی با قطر کمتر از ۸۰ نانومتر از مقاومت‌های انتقال جرم جامد-مایع و بین ذره‌ای می‌توان صرفنظر کرد [۷]. با در نظر گرفتن مقادیر متوسط ۰/۴ و ۳ برای تخلخل، ε ، و ضریب پیچش τ ، [۱۴] معیار ویس-پراتر [۱۵] $\Phi < 1$ ، می‌باشد که نشان دهنده عدم وجود مقاومت نفوذ حفره‌ای است:

$$\Phi = \frac{d_p^2 r}{D_{H_2, \text{eff}} C_{NDMA}} < 1 \quad (5)$$

که در آن:

r : سرعت واکنش برحسب مول بر لیتر ثانیه

C_{NDMA} : غلظت NDMA در فاز مایع برحسب مول بر لیتر

ε : تخلخل ذرات کاتالیست

τ : ضریب پیچش کاتالیست

d_p : قطر متوسط ذرات کاتالیست برحسب نانومتر

$D_{H_2, \text{eff}}$: ضریب نفوذ موثر هیدروژن برحسب مترمربع بر ثانیه

$$D_{H_2, \text{eff}} = D_H \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (6)$$

از طرفی در صورت کافی بودن دور همزن و ایجاد اختلاط شدید، مقاومت انتقال جرم گاز-مایع (انتقال جرم هیدروژن از فاز گاز به توده فاز مایع و مواد واکنش دهنده از توده فاز مایع به سطح کاتالیست) ناچیز می‌باشد [۱۸-۱۶ و ۷]. به همین دلیل برای انجام آزمایشات واکنش هیدروژناسیون ابتدا اثر دور همزن بر انتقال جرم و در نتیجه بازده تولید محصول بررسی شده است.

۲- آزمایشات

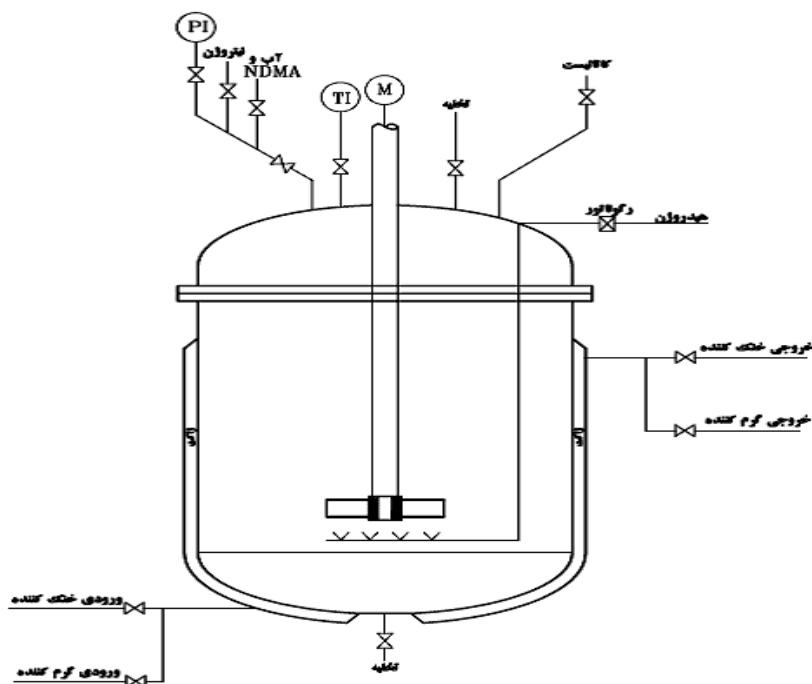
واکنش هیدروژناسیون محلول آبی NDMA در یک راکتور نیمه پیوسته همزن‌دار مجهز به همزن مغناطیسی انجام شده است. فشار راکتور توسط یک رگولاتور که روی مسیر هیدروژن نصب شده است، در فشار مورد نظر تنظیم می‌شود. شکل (۱) شماتیک سیستم راکتوری مورد استفاده در آزمایشات را نشان می‌دهد. محلول آبی خالص ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی NDMA و کاتالیست ۵ درصد پالادیم روی پایه کربن ساخت شرکت دگوسا^۴ برای انجام آزمایشات استفاده می‌شود.

قبول است [۱۰]. در مورد دمای واکنش نیز محدوده‌های دمایی مختلف توسط محققان بررسی شده است. محدوده‌های مورد بررسی توسط محققان مختلف بیشتر در محدوده ۴۰ تا ۶۰ یا ۷۰°C می‌باشد [۲-۵]. دمای بالا باعث هیدروژن شکافت^۱ بانند N-NDMA در محصول UDMH تولیدی و تولید محصول نامطلوب DMA می‌شود. همچنین دمای پایین از نظر سینتیکی برای انجام واکنش منطقی به نظر نمی‌رسد و دما باید به حد کافی بالا باشد تا واکنش مطلوبی انجام شود. به نظر می‌رسد به همین دلیل محدوده ۴۰ تا ۷۰°C توسط محققان برای انجام این هیدروژناسیون پیشنهاد شده است. بنابراین در این تحقیق بازه دمایی ۴۰ تا ۷۰°C انتخاب شده است. همچنین طبق بررسی‌های محققین مختلف غلظت NDMA در محلول آبی خوراک نیز بیشتر در محدوده غلظت ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی مورد مطالعه قرار گرفته است [۲-۵]. غلظت کمتر از ۴۰ درصد وزنی NDMA در محلول خوراک باعث کم شدن مقدار محلول UDMH در محلول نهایی و غیراقتصادی بودن جداسازی آن به خاطر مقدار کم UDMH در محلول آبی نهایی می‌باشد. از طرفی چون هیدروژناسیون هر مول NDMA باعث تولید مقادیر هم مول از آب و UDMH می‌شود، غلظت بیش از ۷۰ درصد NDMA در محلول آبی خوراک باعث می‌شود که میزان آب موجود در محلول نهایی کم باشد. این مقدار کم آب موجود نمی‌تواند UDMH را از محیط کاتالیست خارج نماید. بنابراین UDMH موجود در سطح کاتالیست مجدداً هیدروژنه می‌شود و باعث تولید ناخالصی DMA می‌شود. به همین دلیل است که محدوده ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی NDMA در محلول آبی خوراک برای هیدروژناسیون پیشنهاد شده است. در این تحقیق نیز بازه ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی NDMA برای انجام آزمایشات انتخاب شده است.

برای مطالعات سینتیکی در واکنش‌های هیدروژناسیون فاز مایع، باید از عدم حضور تمام مقاومت‌های انتقال شامل انتقال جرم و حرارت و همچنین شدت انتقال هیدروژن از فاز گاز به مایع اطمینان حاصل شود تا داده‌های بدست آمده صرفاً سینتیکی باشند و هیدرودینامیک سیستم و پدیده‌های انتقال تأثیری در داده‌های سینتیکی نداشته باشند. در غیر این صورت باید سینتیک و پدیده‌های انتقال همزمان در نظر گرفته شوند که در این زمینه برخی از محققین اثر همزمان انتقال جرم و سینتیک واکنش را در نظر گرفته‌اند [۱۳-۱۱]. به طور کلی، گرادیان‌های دما حاصل از محدودیت‌های انتقال حرارت در

2-Tortuosity
3-Weisz-Prater
4- Degussa

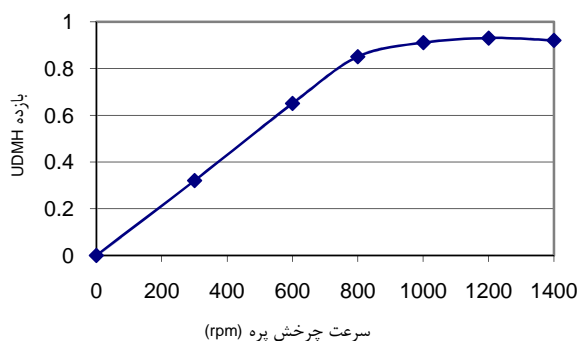
1-Hydrogenolysis



شکل ۱- شماتیک سیستم راکتور به کار رفته برای تولید UDMH از هیدروژناسیون محلول آبی NDMA

۳-۱-۱- تعیین حداقل دور همزن و میزان کاتالیست

شکل (۲) اثر افزایش سرعت همزن را بر بازده تولید محصول UDMH در فشار ۱۵bar و دمای ۴۰ °C نشان می‌دهد.



شکل ۲- بازده تولید UDMH بر حسب دور همزن.

مطابق شکل با افزایش سرعت همزن تا ۱۰۰۰ rpm، بازده واکنش زیاد می‌شود و برای سرعت‌های بیش از ۱۰۰۰ rpm، بازده تغییر ناچیزی دارد و بازده واکنش تقریباً مستقل از دور همزن می‌باشد. بنابراین در سرعت‌های پره بیش از ۱۰۰۰ rpm در شرایط ثابت دما، فشار، نوع کاتالیست و توزیع و اندازه حفرات، انتقال جرم کنترل کننده سرعت واکنش نمی‌باشد و تنها سینتیک واکنش کنترل کننده سرعت کلی واکنش می‌باشد.

واکنش‌ها در دمای ۴۰ تا ۷۰ °C و فشار ۷ تا ۱۵ bar انجام شد.

برای هر آزمایش ابتدا محلول آبی NDMA داخل راکتور ریخته می‌شود و سپس کاتالیست مورد استفاده و سولفات آهن به محلول واکنش اضافه می‌شود. از جریان نیتروژن برای تخلیه اکسیژن موجود در راکتور و جلوگیری از انفجار احتمالی هیدروژن با اکسیژن استفاده می‌شود.

محصولات واکنش توسط دستگاه کروماتوگرافی ستون گاز ساخت شرکت Agilent مدل HP6890 آنالیز شده‌اند. شناساگر به کار رفته از نوع شناساگر براساس هدایت گرمایی^۱ می‌باشد. نمونه گیری از راکتور توسط شیر نمونه گیری (و تخلیه) موجود در کف راکتور انجام می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر پارامترهای موثر بر واکنش

محدوده فشاری تا فشار ۱۵ bar، محدوده دمایی ۴۰ تا ۷۰ °C و غلظت NDMA در محلول آبی خوراک بین ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی برای انجام آزمایشات انتخاب می‌شود و اثر پارامترهای مذکور بر بازده تولید و گزینش پذیری محصول مطلوب UDMH در مقابل محصول نامطلوب DMA بررسی می‌شود. برای این منظور ابتدا حداقل دور همزن و میزان کاتالیست برای مطالعات بدست می‌آید و سپس تاثیر پارامترها بررسی می‌شود.

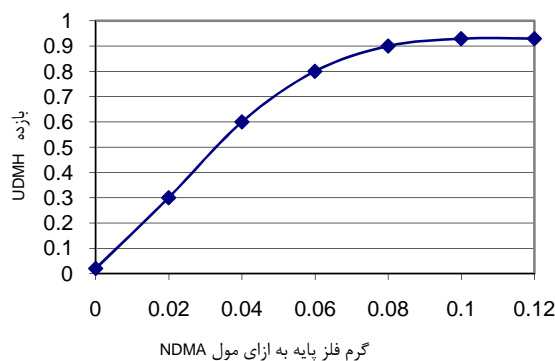
1-Thermal Conductivity Detector(TCD)

دسترس، بیش از حد مورد نیاز است. بنابراین مقدار ۰/۱ گرم فلز به ازای هر مول NDMA مقدار بهینه مصرف کاتالیست می‌باشد که در مطالعات تجربی به عنوان مقدار مصرف کاتالیست انتخاب می‌شود.

۳-۱-۲- بررسی اثر فشار، دما و غلظت محلول آبی NDMA

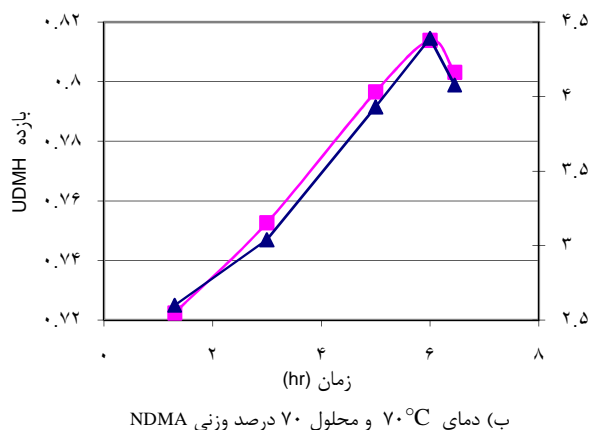
آزمایشات تجربی در این تحقیق نشان می‌دهد که در فشار ۷bar پس از گذشت زمان ۸ ساعت، درصد تبدیل NDMA حدود ۷ درصد می‌باشد و در فشار ۱۵ bar و دمای ۴۰°C در محلول آبی ۴۰ درصد وزنی NDMA، با افزایش فشار از ۷ به ۱۵bar افزایش قابل ملاحظه‌ای در درصد تبدیل NDMA حاصل می‌شود. به عبارت دیگر پس از گذشت زمان ۸ ساعت، درصد تبدیل NDMA به حدود ۹۹/۹ درصد می‌رسد و UDMH تولیدی به حدود ۹۵ درصد می‌رسد. هیدروژناسیون بیشتر محلول NDMA (از ۸ تا ۱۰ ساعت) منجر به کاهش UDMH تولیدی از ۹۵ به ۹۲ درصد می‌شود. علت این امر به این صورت می‌تواند بیان شود که بعد از تکمیل واکنش NDMA، هیدروژناسیون بیشتر محلول منجر به هیدروژنه شدن باند N-N در NDMA تولیدی می‌شود و این امر به نوبه خود موجب تولید محصولات نامطلوب دی میتیل آمین و آمونیاک و نیتروژن می‌شود. شکل (۴) تاثیر دمای واکنش و غلظت NDMA در محلول آبی خوراک بر بازده تولید و گزینش پذیری محصول مطلوب UDMH در مقابل محصول نامطلوب DMA را بر حسب زمان واکنش نشان می‌دهد.

بنابراین سرعت ۱۰۰۰rpm در مطالعات تجربی به عنوان سرعت بهینه پره انتخاب می‌شود. اثر میزان کاتالیست بر بازده تولید محصول نیز بررسی شد. شکل (۳) اثر میزان کاتالیست بر بازده تولید محصول UDMH را نشان می‌دهد.

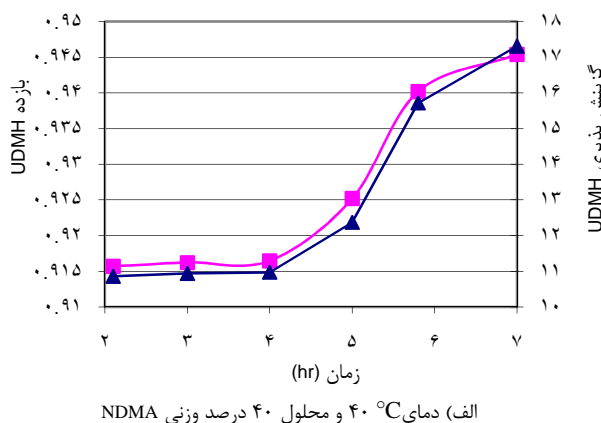


شکل ۳- بازده تولید UDMH بر حسب میزان مصرف کاتالیست.

مطابق شکل بازده واکنش بدون حضور کاتالیست بسیار ناچیز است و افزایش کاتالیست تا حدود ۰/۱ گرم فلز به ازای هر مول NDMA باعث افزایش بازده تولید محصول UDMH می‌شود. این امر نشان دهنده کافی بودن سایت‌های موجود روی کاتالیست برای هیدروژناسیون NDMA می‌باشد. افزایش میزان کاتالیست به بیش از ۰/۱ گرم فلز به ازای هر مول NDMA تاثیر ناچیزی در تغییرات بازده می‌دهد و بازده تقریباً مستقل از میزان کاتالیست می‌باشد. مفهوم این مطلب آن است که غلظت سایت‌های فعال در



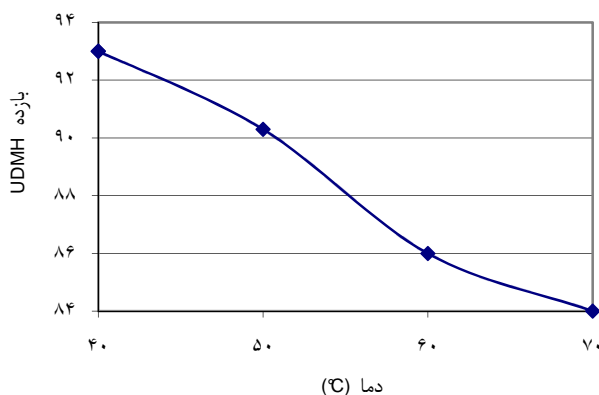
ب) دمای ۷۰°C و محلول ۷۰ درصد وزنی NDMA



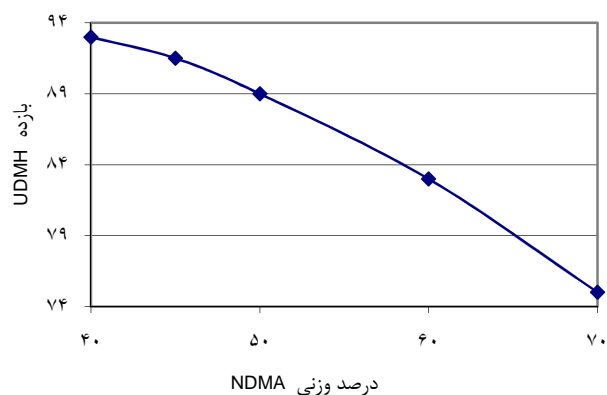
الف) دمای ۴۰°C و محلول ۴۰ درصد وزنی NDMA

شکل ۴- بازده تولید و گزینش پذیری محصول مطلوب UDMH در مقایسه با محصول نامطلوب DMA بر حسب زمان واکنش

(گزینش پذیری UDMH عبارت است از میزان مول UDMH تولیدی مطلوب به میزان مول دی میتیل آمین تولیدی نامطلوب و بازده UDMH عبارت است از میزان مول UDMH تولیدی واقعی به میزان مول تولیدی استوکیومتریکی آن)



شکل ۶- بازده تولید محصول UDMH برحسب دمای واکنش در فشار ۱۵bar و محلول ۴۰ درصد وزنی NDMA



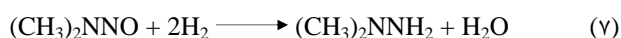
شکل ۵- بازده تولید محصول UDMH برحسب غلظت NDMA در فشار ۱۵bar و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد

همچنین با توجه به این که دمای جوش UDMH در فشار اتمسفریک معادل $63/9^{\circ}\text{C}$ می باشد، بهتر است دمای واکنش در همین محدوده 40°C تا 50°C نگه داشته شود. تحت شرایط بهینه ذکر شده (فشار ۱۵ bar، دمای 40°C ، غلظت ۴۰ درصد وزنی NDMA در محلول آبی خوراک و مقدار $0/1$ گرم فلز کاتالیست ۵ درصد پالادیم روی پایه کربن به ازای هر مول NDMA و دور همزن 1000 rpm) تکرار پذیری بازده واکنش در محدوده حداقل ۹۲ تا حداکثر ۹۳ درصد مشاهده شد.

۳-۲- مطالعات سینتیکی

۳-۲-۱- ارائه مدل سینتیکی

پس از انجام مطالعات تجربی و تعیین فشار ۱۵bar و محدوده دمایی 40°C تا 50°C و غلظت بین ۴۰ تا ۵۰ درصد وزنی NDMA به عنوان شرایط بهینه واکنش، مدل نیمه تجربی بر اساس مکانیسم الی-ریدل^۱ (ER) برای سینتیک واکنش هیدروژناسیون پیشنهاد می شود. واکنش تولید UDMH به صورت زیر در نظر گرفته می شود:



در مکانیسم الی-ریدل برای واکنش فوق فرض می شود که واکنش بین ملکول های NDMA فاز مایع که هنوز جذب نشده اند و ملکول های هیدروژن که در مایع حل شده اند و جذب کاتالیست شده اند انجام می شود. فرض می شود این واکنش با سری مراحل ابتدایی زیر انجام می شود [۱۹]:

مطابق شکل (۴ الف) در دمای 40°C و محلول ۴۰ درصد وزنی NDMA که کمترین دمای واکنش و کمترین درصد وزنی NDMA محلول آبی خوراک می باشد، بازده تولید UDMH بالاتر از ۹۱٪ و مقادیر گزینش پذیری آن بین $10/9$ تا $17/3$ می باشد.

شکل (۴ ب) نشان می دهد که با افزایش غلظت محلول آبی NDMA از ۴۰ به ۷۰ درصد وزنی و با افزایش دمای واکنش از 40°C به 70°C ، میزان بازده تولید UDMH به $0/72$ تا $0/81$ و گزینش پذیری آن به $2/6$ تا $4/4$ کاهش می یابد. با مقایسه این دو شکل نتیجه گیری می شود که با افزایش دمای واکنش و همچنین با افزایش غلظت NDMA در محلول آبی خوراک، میزان تولید UDMH مطلوب و DMA نامطلوب هر دو به نحوی افزایش می یابند که بازده تولید و گزینش پذیری محصول مطلوب UDMH کاهش می یابد. شکل (۵) میزان بازده تولید محصول مطلوب UDMH را برحسب غلظت NDMA در محلول آبی خوراک در فشار ۱۵bar و دمای واکنش 40°C نشان می دهد. مطابق این شکل در محلول آبی NDMA خوراک با بیش از ۵۰ درصد وزنی NDMA، بازده تولید محصول UDMH مطلوب به کمتر از حدود ۸۹ درصد کاهش می یابد و بهترین محدوده غلظت برای محلول آبی خوراک در دست، بین ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی NDMA می باشد و محلول ۴۰ درصد وزنی NDMA بهترین غلظت برای انجام واکنش می باشد. شکل (۶) میزان بازده تولید محصول مطلوب UDMH را برحسب دمای واکنش در محلول آبی ۴۰ درصد وزنی NDMA خوراک و فشار ۱۵bar نشان می دهد. مطابق این شکل در دمای واکنش بیش از 50°C ، بازده تولید محصول مطلوب UDMH به کمتر از حدود ۹۰ درصد کاهش می یابد و بهترین محدوده دمایی برای واکنش مورد نظر بین 40°C تا 50°C می باشد و دمای 40°C بهترین دمای واکنش می باشد.

سرعت تولید UDMH طبق واکنش (۱۰) به صورت
 $r_{UDMH} = k_3 \bar{C}_{NDMA.H}$ می باشد. با داشتن $\bar{C}_{NDMA.H}$ از رابطه
 (۱۴) رابطه سرعت تولید UDMH به صورت زیر بدست می آید:

$$r_{UDMH} = k_3 \bar{C}_{NDMA.H} = \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_X) C_{NDMA} C_{H_2}^{0.5}}{k_1' + k_2 C_{NDMA}} = \frac{(k_1 k_2 \bar{C}_X / k_1') C_{H_2}^{0.5} C_{NDMA}}{1 + (k_2 / k_1) C_{NDMA}} \quad (15)$$

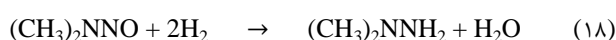
با فرض ثابت بودن \bar{C}_X رابطه سرعت UDMH به صورت زیر ساده می شود:

$$r_{UDMH} = \frac{k_A C_{NDMA}}{1 + k_B C_{NDMA}} \quad (16)$$

با فرض جایگزینی k_A و k_B با $k_1 K_{NDMA}$ و $k_1 K_{NDMA}$ رابطه فوق به صورت زیر در می آید:

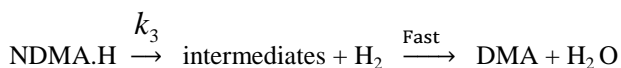
$$r_{DMA} = \frac{k_1 K_{NDMA} C_{NDMA}}{1 + K_{NDMA} C_{NDMA}} \quad (17)$$

برای واکنش تولید دی متیل آمین مطابق واکنش زیر:



و رابطه (۱۹) به جای رابطه (۱۰)، به طریق مشابه به رابطه سرعت تولید

دی متیل آمین بدست می آید:



$$r_{DMA} = \frac{k_2 K_{NDMA} C_{NDMA}}{1 + K_{NDMA} C_{NDMA}} \quad (20)$$

۳-۲-۲- تخمین پارامترها

برای شرایط بهینه واکنش (دمای ۴۰°C و غلظت محلول آبی ۴۰٪ وزنی NDMA) که منجر به بهترین بازده تولید UDMH می باشد، پارامترهای معادله سرعت DMA و UDMH تخمین زده می شود. وابستگی دمایی ثوابت سرعت توسط رابطه آرنیوس بیان شده است. از طرفی ثابت تعادلی جذب مستقل از دما فرض شده است زیرا غلظت و پوشش سطحی در فاز مایع نوعاً بالا می باشد و بنابراین فرض شد اثر دما روی جذب در بازه دمایی مورد مطالعه قابل چشم پوشی باشد [۲۲-۲۰]. تابع هدف، مجموع مربعات خطاهای

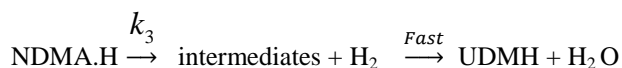
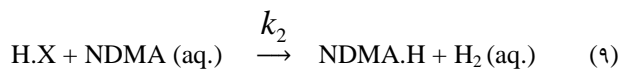
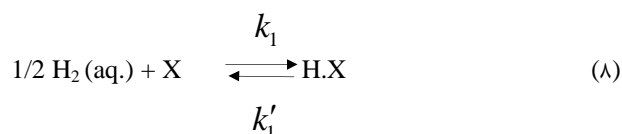
۱- جذب برگشت پذیر هیدروژن با مکانیسم تفکیکی و تشکیل ناحیه فعال هیدروژنه روی سطح کاتالیست

۲- واکنش این ناحیه فعال هیدروژنه شده با NDMA موجود در فاز مایع برای تشکیل کمپلکس NDMA.H

۳- تجزیه NDMA.H به محصولات واسطه با ثابت واکنش k_3

۴- واکنش بیشتر با هیدروژن برای تشکیل UDMH و آب با مراحل که ذاتاً نسبت به مراحل ۱ تا ۳ سریع هستند.

واکنش های ذکر شده مطابق با این مکانیسم به صورت زیر می باشند:



که در آن X ناحیه فعال کاتالیستی احیا شده می باشد. در شرایط پایا برای کمپلکس های NDMA.H و H.X فرض می شود که:

$$\frac{d\bar{C}_{H.X}}{dt} = k_1 C_{H_2}^{0.5} \bar{C}_X - k_1' \bar{C}_{H.X} - k_2 C_{NDMA} \bar{C}_{H.X} = 0$$

$$\frac{d\bar{C}_{NDMA.H}}{dt} = k_2 \bar{C}_{H.X} C_{NDMA} - k_3 \bar{C}_{NDMA.H} = 0 \quad (12)$$

با حل این دو رابطه، $\bar{C}_{H.X}$ و $\bar{C}_{NDMA.H}$ به صورت زیر بدست می آیند:

$$\bar{C}_{H.X} = \frac{k_1 C_{H_2}^{0.5} \bar{C}_X}{k_1' + k_2 C_{NDMA}} \quad (13)$$

$$\bar{C}_{NDMA.H} = \frac{k_1 k_2 C_{H_2}^{0.5} C_{NDMA} \bar{C}_X}{k_3 (k_1' + k_2 C_{NDMA})} \quad (14)$$

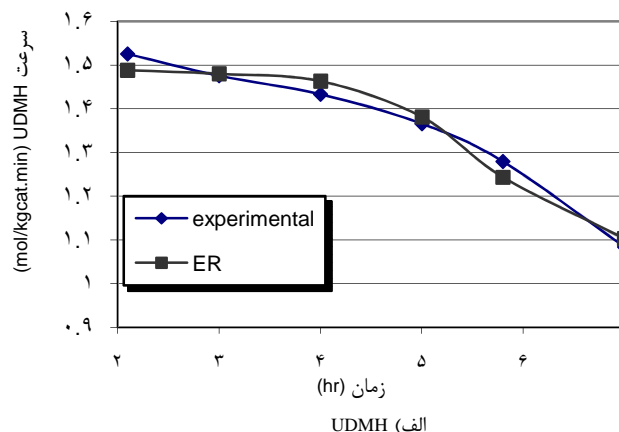
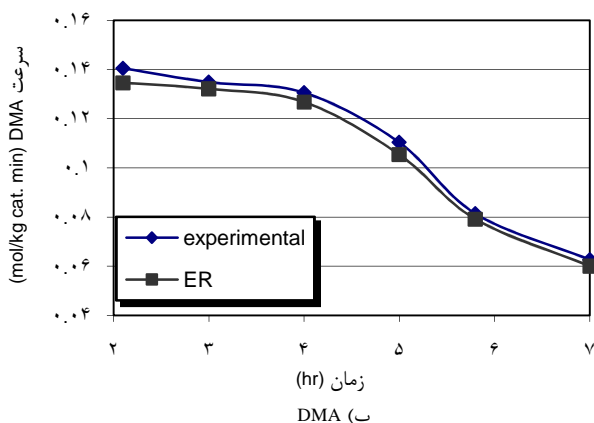
به UDMH بیانگر تخمین بهتر پارامتر ثابت سرعت واکنش تولید این ماده نسبت به UDMH می باشد.

جدول ۱- پارامترهای رابطه سرعت واکنش تولید UDMH و DMA براساس مدل ER

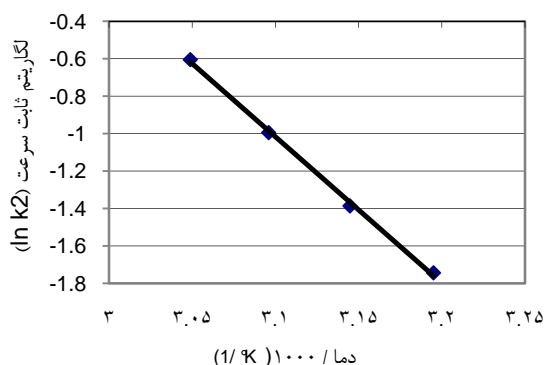
Parameters	UDMH	DMA
k_1	۱.۵۸	----
k_2	-----	۰.۱۷۵
K_{NDMA}	۹.۱۴	۲.۱۶۱
RSS%	۰.۲۲	۰.۰۶

۳-۲-۳- تخمین انرژی اکتیواسیون واکنش

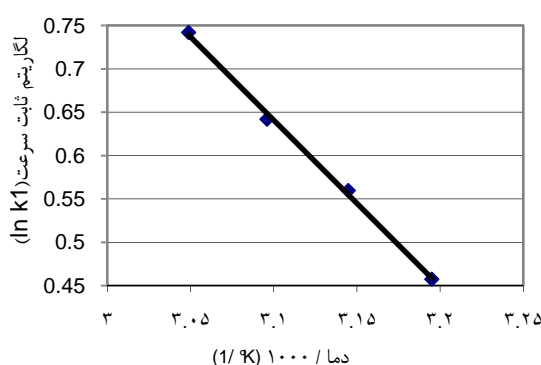
پس از اطمینان از صحت مدل ER در پیش بینی ثوابت سرعت و سرعت های واکنش UDMH و DMA، انرژی فعالسازای این دو واکنش بر اساس مدل انتخابی محاسبه می شود. همانطور که بیان شد، وابستگی دمایی ثوابت سرعت توسط رابطه آرنیوس بیان می شود. شکل های (۷) و (۸) وابستگی دمایی ثوابت سرعت این دو ماده را در بازه دمایی ۴۰ تا ۵۵°C نشان می دهد. از این دو شکل، انرژی فعالسازای واکنش تولید UDMH و DMA به ترتیب ۱۵/۹۷ و ۶۴/۹۸ KJ/mol بدست می آید.



شکل ۷- مقایسه سرعت های تولید آزمایشگاهی و محاسبه شده با مدل الی- ریدل برحسب زمان واکنش در دمای ۴۰°C و محلول ۴۰٪ وزنی NDMA خوراک.



شکل ۹- ثابت سرعت واکنش DMA برحسب دما.



شکل ۸- ثابت سرعت واکنش UDMH برحسب دما.

نسبی بین سرعت های واکنش آزمایشگاهی و محاسبه شده DMA و UDMH به صورت زیر می باشد:

$$RSS = \sum_i \left(\frac{r_{i,exp} - r_{i,calc}}{r_{i,exp}} \right)^2 \quad (21)$$

مینیمم سازی این تابع توسط روش بهینه سازی Nelder & Mead انجام شد و با مقایسه مدل با داده های آزمایشگاهی، پارامترهای مدل بدست آمد. شکل (۷) مقایسه بین سرعت های تخمین زده شده DMA و UDMH توسط مدل ER را با سرعت های واکنش آزمایشگاهی برحسب زمان در دمای ۴۰°C و غلظت محلول آبی ۴۰٪ وزنی NDMA نشان می دهد. مطابق شکل گرچه مقادیر سرعت های محاسبه شده توسط مدل و مقادیر آزمایشگاهی تطابق خوبی دارند، ولی مقادیر سرعت محاسبه شده برای DMA نسبت به مقادیر محاسبه شده برای UDMH تطابق بیشتری با سرعت های محاسبه شده از داده های آزمایشگاهی دارند. جدول (۱) نیز پارامترهای محاسبه شده برای رابطه سرعت واکنش تولید UDMH و DMA در دمای ۴۰°C را نشان می دهد. مقادیر RSS کوچک نشان دهنده تطابق خوب این مدل با داده های آزمایشگاهی می باشد ولی مقادیر عددی کوچکتر برای DMA نسبت

۴- نتیجه گیری

[۸]. قنبری پاکدهی، ا شهرام، آلکیلاسیون احیایی استهیدرازید، پروژه دکتری، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۱۳۸۵.

[9]. Alzaydien, A.S. "Hydrogen Pressure and Temperature Effect on the Rate of Nitrobenzene Hydrogenation Over Skeleton Nickel in a Liquid Phase.", *Journal of Applied Sciences*, vol.4(4), 575-578, 2004.

[۱۰]. گرگی، محمود، بررسی سینتیک واکنش هیدروژناسیون NDMA به UDMH به کمک آنالیز CFD، پروژه دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۵.

[11]. Kulkarni, M. S.; Erk, H. F. "Acid-based Etching of Silicon Wafers: Mass-Transfer and Kinetic Effects.", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147 (1), 176-188, 2000.

[12]. Aumo, J.; Warna, J.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. "Interaction of Kinetics and Internal Diffusion in Complex Catalytic Three-Phase Reactions: Activity and Selectivity in Citral Hydrogenation.", *Chemical Engineering Science*, vol.61, 814 – 822, 2006.

[13]. Salmi, T.; Rantakyla, T. K.; Maki, W. J.; Arvela, P.; Kuusisto, J. "Modelling of Kinetic and Transport Effects in Aldol Hydrogenation over Metal Catalysts.", *Chemical Engineering Science*, vol.57, 1793-1803, 2002.

[14]. Satterfield, C. "Mass transfer in heterogeneous catalysis.", MIT press, Cambridge, MA, 1970.

[15]. Weisz, P.; Prater, C. "Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis.", *Adv. Catal.*, vol.6, 143, 1954.

[16]. Singh, U. K.; Vannince, M. A. "Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation Reaction Over Supported Metal Catalysts – a Review.", *App. Cat., A: General*, vol.213, 1-24, 2001.

[17]. Rautanen, P. A.; Aittama, A.; Krause, A. O. I. "Solvent Effect in Liquid Phase Hydrogenation of TOLUENE.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.39, 4032-4039, 2000.

[18]. Rautanen, P. A. "Liquid -Phase Hydrogenation of Aromatic Compounds on Nickel Catalyst.", PhD Thesis; Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 2002.

[19]. Smith, J. M. "Chemical Engineering Kinetics.", McGraw-Hill, 359-383, 1981.

[20]. Lylykangas, M. S.; Rautanen, P. A.; Krause, A. O. I. "Liquid – Phase Hydrogenation Kinetics of Multicomponent Aromatic Mixtures on Ni/Al₂O₃.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.41, 5632-5639, 2002.

[21]. Lylykangas, M. S.; Rautanen, P. A.; Krause, A. O. I. "Liquid-Phase Hydrogenation Kinetics of iso Octane on Ni/Al₂O₃.", *AIChE. Journal*, vol.49, No.6, 2003.

[22]. Lylykangas, M. S. "Kinetic Modeling of Liquid Phase Hydrogenation Reactions.", PhD Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 2004.

بر اساس مطالعات تجربی انجام شده، تاثیر پارامترهای دما، فشار و غلظت NDMA در محلول آبی خوراک برای واکنش هیدروژناسیون NDMA در حضور کاتالیست ۵ درصد پالادیم روی پایه کربن برای تولید حداکثر محصول مطلوب UDMH در کنار محصول نامطلوب DMA بررسی شد. بررسی‌های فوق نشان داد که فشار عملیاتی ۱۵bar در محدوده دمایی ۴۰ تا ۵۰°C و غلظت NDMA ۴۰ تا ۵۰ درصد وزنی بیشترین بازده و گزینش پذیری برای تولید محصول مطلوب UDMH را دارد. نتایج نشان می‌دهد که دمای کمتر و غلظت کمتر NDMA در محلول خوراک به افزایش بازده تولید این محصول کمک می‌نماید. تحت شرایط بهینه ذکر شده بازده واکنش تکرار پذیر بود. در نهایت برای بدست آوردن پارامترهای سینتیکی واکنش دور همزن ۱۰۰۰ rpm، فشار ۱۵bar، غلظت ۴۰ درصد وزنی محلول آبی NDMA خوراک و دمای ۴۰°C انتخاب شد. سپس مدل نیمه تجربی ER برای سینتیک واکنش هیدروژناسیون NDMA به محصولات مطلوب و نامطلوب UDMH و DMA ارائه شد و با مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی، به ترتیب RSS معادل ۰/۲۲ و ۰/۶۶ درصد برای UDMH و DMA بدست آمد. سپس با در نظر گرفتن رابطه آرنیوس، انرژی فعال‌سازی دو واکنش در محدوده دمایی ۴۰ تا ۵۵°C به ترتیب ۱۵/۹۷ و ۶۴/۹۸ KJ/mol بدست آمد.

مراجع

- [1]. Bhute, R. S. "Manufacture and Industrial Applications of Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine", *Man - Made Textiles in India*, vol.31, 7,1-2, 1988.
- [2]. Schmidt, E. W. "Hydrazin And Its Derivatives, Preparation Properties Applications", John Wiley and sons. Inc., New yourk, 128-136, 2001.
- [3]. Levering, D. R.; Mavry, L.G. "Eng. Pat. 797483", 1958.
- [4]. Kreisler, A.V.; Schonwald, K. Siebeneicher, H. "Ger. Pat. 1037464", 1958.
- [5]. Klager, K.; Willson, E. M.; Helmcamp, G. K. "Ind. Eng. Chem.", vol.52, No.2, 119, 1960.
- [6]. Gaskins, E.; Bugalos, E. J.", U.S. Pat. 313 3120", 1964.
- [7]. Telkar, M. M.; Rode, C. V.; Rane, V. H.; Jaganathan, R., Chaudhari, R.V. "Selective Hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol: Roles of Ammonia, Catalyst Pretreatment and Kinetic Studies", *Applied Catalysis a: General*, vol.216, 13-22, 2001.