تاثیر مشخصات فیزیکی هیدروکربورهای حلقوی آروماتیک وهیدروآروماتیک برروی توزیع اندازه‌های حباب دریک راکتور گاز و مایع

نوشتهٔ :

چنگیز زاهدی

پایان نامه فوق‌لیسانس مهندسی شیمی در دانشگاه فنی برلن مربی گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی

چکیده

درکارخانجات پتروشیمی و شیمیائی بمنظور انجام فعل و انفعالات ، اغلب گاز ومایع را بطورکامل مخلوط میکنند. برای این منظور ستون‌های مختلفی مانند ستون با صفحه‌های مشبک (۱) ، ستون پرشده(۲)، ستون های حباب گاز وهمچنین راکتورهای گازی بکار میروند نوع مخصوصی ازراکتورهای فازگاز و مایع ، راکتورستون حباب میباشد. دراین نوع ستون حباب‌ها که در اثرعبورگاز از صفحه تقسیم کن انجام‌میشود، در مایع به طرف‌بالا صعود میکند و با داشتن سطح بزرگ ما بین دو فاز ، انتقال جرم خوبی را بوجودمیآورد.

راکتورهای ستون حباب را میتوان برای فعل و انفعالات گازها با مایعات و همچنین برای واکنش ما بین گازها ، که باکمک کاتالیزور محلول ویا کاتالیزورسوسپانسیون انجام میگیرد ، بکاربرد.

درسالهای اخیرباستفاده از تکنیک‌ستون‌حباب، اکسیداسیونهای مهمی در تکنولژی مهندسی پتروشیمی صورت گرفته‌است که دراینمورد میتوان ، اکسیداسیون بوتان را در اثر هوا غنی شده از اکسیژن به‌اسیدهای آلی ، ستن ها ، واسترها نام‌برد. موارد دیگر عبارتند از ، اکسیداسیون اتیلن باهوا و تبدیل به استالدئید، همچنین تولید یک مرحله‌ای دی کلراتان ، توسط اکسی کلریزاسیون اتیلن ، ونیز تولید وینیل استات از طریق اکسیداسیون اتیلن با هوا در محلول اسید استیک تحت فشار.

مزایای جالب راکتورستون حباب ، در ساختمان ساده و ارزان آن ، درمخارج کم کارگاهی ، تثبیت بهتر حرارت و بالاخره در راندمان بزرگ آن قراردارد . خواص دیگرستون حباب را باید در انتقال خوب حرارت و ماده ، اختلاط کامل و ایجاد سطح بزرگ میان دوفازکه بدون انرژی اضافی و تجهیزات داخلی ستون بدست میآید ، نام‌برد.

۱- Plate column ۲- Packed column

I – کلیات

یک مسئله درتعیین ابعاد راکتورهای ستون حباب ، تعیین سطح ویژه تبادل است که در انتقال ماده میان دوفاز بکار میرود و بصورت زیر تعریف میگردد :

$$\frac{dn}{dt} = \beta \cdot F \cdot \Delta C$$

که در آن :

$\frac{dn}{dt}$ = مقدار ماده‌ای است که درواحد زمان عبور میکند ، و

F = سطح انتقال ماده ازیک‌فاز به فاز دیگر ، و

ΔC = اختلاف میان غلظت فاز مرزی وغلظت داخل ماده و

β = ضریب انتقال ماده است .

سطح مخصوص انتقال جرم از یک فاز به‌فاز دیگر برای حلال های مختلف متفاوت است ، لذا دراینجا این سطح مخصوص وپارامترهای دیگر توزیع اندازه حباب درستون برای مایعات مختلف مشتقات مواد نفتی تعیین میگردد .

پارامترهائی که دریک راکتورستون حباب‌اثرمیگذارند آنقدر زیاد هستند که درحال حاضر نمیتوان به‌نتیجه گیری کمی برای فعل‌وانفعالات شیمیائی‌دست‌یافت . ازاین‌جهت فقط میتوان‌ازفرمولهای نیمه تجربی‌و ومدلهای ساده استفاده کرد تا اساس تعیین ابعاد راکتورها را بدست‌آورد . چون دریک راکتورگاز ومایع قطرحبات‌ها یکسان نیستند ازاینجهت فقط میتوان از روی توزیع آماری حباب‌ها ، سطح انتقال جرم راتعیین نمود . تحقیقات و مطالعات توزیع آماری اندازهٔ حبابها، برای تعیین ابعاد راکتورهای شیمیائی‌وراکتورهای انتقال جرم وستونهای جذب ونیز برای تعیین اپتیمم آنها کاملا ضروری است . دراینجا تحقیقاتی برروی مهمترین موادصنعتی از مشتقات نفت‌یعنی‌هیدروکربوروهای‌حلقوی آروماتیک وهیدروآروماتیک (نظیربنزن، اگزیلن ، سیکلوهگزان ، سیکلوهگزن ، تترالین ودکالین) انجام میگیرد وهدف اینست که بتوان رابطه‌ای میان گشتاورهای توزیع اندازهٔ حبابها ومشخصات فیزیکی وشیمیائی مواد مربوطه بدست‌آورد، تا باکمک‌آن بتوان قطرمتوسط‌حبابهای‌مواددیگری نظیرآن را تخمین ،ویاسطح مخصوص حبابها را مستقیماً محاسبه کرد .

II – بخش عملی

پارامترهائی که اندازه‌گیری ویا محاسبه شده‌اند عبارتند از :

۱ - سرعت گاز (u) : سرعت گاز بوسیله‌روتامتر[۱] اندازه گیری شد . کالیبراسیون‌روتامتر باین‌صورت انجام گرفت که مقدار حجم گاز ازت عبور داده در واحد زمان اندازه گیری شد و مقارن آن ارتفاع روتامتر نشانه گذاری گردید .

۲ - مقدار نسبی گازمحتوی راکتور حباب (ε_g) : نسبت‌حجم مایع (V_F) قبل از عبورگاز به‌مجموع

---

۱ — Rotameter

حجم مایع وحجم گاز (V_G) بعداز عبورگاز ویا نسبت ارتفاع آنها را مقدار نسبی مایع محتوی راکتور حباب میگویند :

$$\varepsilon_f = \frac{V_F}{V_F + V_G} = \frac{h_R}{h_B}$$

که درآن :

h_R = ارتفاع مایع ساکن قبل از عبورگاز و

h_B = ارتفاع مایع محتوی گاز است.

درنتیجه مقدار نسبی گاز محتوی عبارت است از نسبت حجم گاز ومجموع حجم گاز ومایع :

$$\varepsilon_g = \frac{V_G}{V_G + V_F} = 1 - \frac{h_R}{h_B}$$

۳- توزیع و پارامترهای آماری اندازه حبابها :

فراوانی نسبی ، گشتاورهای اول (قطر متوسط حبابها) ، دوم (واریانس) ، سوم (چولگی)، چهارم وپراکندگی و قطرساتر[1].

قطرساتربصورت زیرمحاسبه میشرد :

$$ds = \frac{\Sigma n_i d_i^3}{\Sigma n_i d_i^2}$$

که درآن :

ds = قطرساتر و

n_i = تعداد حباب‌ها با قطرهای di است

۴ - سطح مخصوص مرز فازگاز و مایع :

سطح مخصوص متناسب است با مقدار نسبی گاز محتوی و باقطر ساترنسبت عکس دارد :

$$F_B = 6\varepsilon_g \frac{\Sigma n_i d_i^2}{\Sigma n_i d_i^3} = 6\frac{\varepsilon_g}{ds}$$

پارامترهای زیر تغییر داده شده‌اند :

۱ - سرعت گاز : برای هرماده در پنج سرعت مختلف گاز آزمایش صورت گرفت :

$$u = 1 \; ; \; 2{,}5 \; ; \; 4 \; ; \; 5{,}5 \; ; \; 7 \left(\frac{Cm}{sec}\right)$$

۲ - مواد مورد آزمایش : بنزن ، تولوئن ، اگزیلن ، سیکلوهگزان ، سیکلوهگزن ، تترالین و دکالین . برای کم کردن پارامترهای مختلف باید چندپارامتر مؤثر ثابت نگهداشته شود:

۱ - ارتفاع عکس برداری :

$$h = 70 \; Cm$$

---

۱ — Sauter

۲ - ارتفاع مایع ساکن (بدون عبور گاز) :

$H = ۱۰۰\ Cm$

۳ - قطر داخلی ستون :

$d = ۱۰\ Cm$

٤ - اندازهٔ سوراخ های تقسیم کن گاز :

$b = ۱۵۰ - ۲۰۰\ \mu$

٥ - فشار روی محلول هنگام عبور گاز از آن :

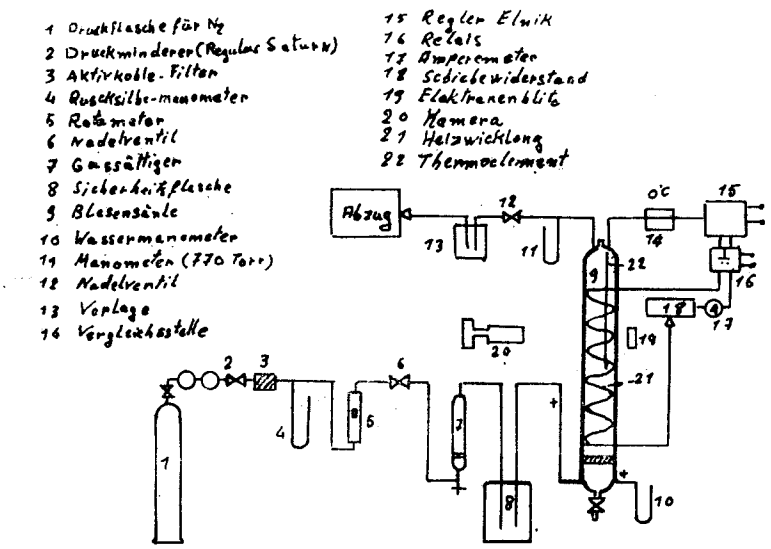
$P = ۷۷۰ mm\ H_g$

٦ - از تمام مایعات، گاز بی‌اثر ازت‌عبور داده شد تا تغییرات‌شیمیائی در مایع مانند اکسیداسیون بوجود نیاید.

۷ - حرارت راکتور را در ۲۰ درجه سانتیگراد ثابت نگهداشته تا تغییراتی در خواص فیزیکی‌مایع که عامل آن حرارت است مانند تغییرات ویسکوزیته ، بوجود نیاید.

شرح دستگاه :

شکل (۱) دستگاه بکار برده شده برای آزمایش را نشان میدهد.



شکل (۱) : نمودار دستگاه

گاز ازت‌از کپسول گاز(۱) گرفته‌میشود‌وفشار‌بوسیلهٔ‌شیر تعدیل کنندهٔ‌فشار (۲) به $1,2(K\rho/Cm^2)$ کاسته میشود. فیلتر ذغال اکتیو (۳) عمل تصفیهٔ گاز را انجام میدهد. روتامتر کالیبره شده (٥) سرعت گاز را نشان میدهد که بوسیلهٔ شیر سوزنی (٦) تنظیم شده و فشار آن نیز از مانومتر جیوه‌ای (٤) مشخص میشود. برای ثابت نگهداشتن ارتفاع مایع ساکن راکتور، گاز قبل‌از ورود به‌راکتور حباب در اشباع کننده (۷) باهمان‌مایع مورد آزمایش اشباع میشود و پس از عبور از شیشهٔ‌اطمینان (۸) به حجم ۲ لیتر که‌برای

جلوگیری از ضربه‌های گاز به داخل ستون حباب منظور شده است وارد خود ستون حباب (۹) میشود. این ستون حباب‌شیشه‌ای دارای ارتفاع دومتر وقطر ۱ سانتیمتر است و درقسمت تحتانی آن توزیع کننده مشبک گازبامنافذی بقطر ۱۰ تا ۲۰۰ میکرون قراردارد وزیر آن مانومتر (۱۰) برای کنترل فشار زیرستون قرارداده شده است. فشار روی ستون بوسیله شیرسوزنی(۱۲) تنظیم شده و بوسیلهٔ مانومتر (۱۱) قرائت میشود. چون عبورگاز از ستون حباب باعث سرد شدن مایع ستون میشودلذا باید حرارت ستون دائماً طوری تنظیم شود که در ۲۰ درجه سانتیگراد ثابت بماند برای این‌منظور دورستون حباب یک نوار فلزی بعرض ۳ میلیمتر بصورت مارپیچ از پائین تا بالا پیچیده شده که باکمک ترموکوپل(۲۲) و تنظیم کننده، حرارت را در ۲۰ درجه سانتیگراد ثابت نگهمیدارد.

روش عکس‌برداری

عکسها بوسیلهٔ دوربین عکسبرداری (۲۰) از نوع Exakta VX 1000 بانضمام یک‌تلهٔ‌ابژکتیو از نوع Jena Sonar Teleobjektiv (f=300mm و 1 : 4) ودوحلقه میانی انجام میگیرد. چون کانون ابژکتیو (Objektiv) خیلی از جسم مورد عکس‌برداری دور است باعث ایجاد یک سری نور موازی شده وسبب میشود اندازهٔ واقعی اجسامی که در فواصل مختلف قرار دارند در عکس ظاهر شود. درحالیکه اگر با یک ابژکتیو (Objektiv) معمولی عکس‌برداری میشد حبابهائی که اندازهٔشان مساویست ولی درفواصل مختلف نسبت به سطح فیلم‌قرار دارند به اندازه‌های مختلف ظاهرمیشدند. اندازهٔ عکس - برداری ۸ره × ۸ر٤ سانتیمتر است، زمان عکس‌برداری $\frac{1}{30}$ ثانیه بوده و مدت نوردادن $\frac{1}{800}$ ثانیه‌است که بوسیله فلاش الکترونیکی Braun HobbyF 200 (۱۹) داده میشود. این‌فلاش درپشت ستون قراردارد و فاصله آن تاستون بسته به‌تجمع حباب از ۲ تا ۲۰ سانتیمتر نوسان میکند (هرچه حباب بیشتر فاصله فلاش کمتراست). نور بوسیلهٔ یک کاغذ سفید نازك پراکنده میشود تا حدود حبابها بهتر ظاهرشود. حساسیت فیلم مصرف شده DIN 12 میباشد.

روش آزمایش

هربار در ستون حباب حاوی هیدروکربورهای حلقوی آروماتیک وهیدروآروماتیک گاز ازت ازمیان خلل و فرج توزیع کننده گاز ازسرعت یک تا حداکثر ۷ر۰ سانتیمتر در ثانیه عبور داده میشود و از حباب‌های ستون در ارتفاع ۷۰ سانتیمتر بالای توزیع کننده عکسبرداری میگردد. توزیع اندازه‌های حباب ستون از روی عکسهای برداشته شده بوسیله دستگاه آنالیزاتور تعیین میگردد این دستگاه آنالیزاتور دارای ٤۸ کانال است که ار قطر ۱ر۳۱ تا ۲۷ر۷۱ میلیمتر را اندازه‌گیری میکند. اندازه هرحباب بوسیله نقطهٔ نوری که قابل بزرگ وکوچک کردن است اندازه‌گیری میشود وبوسیلهٔ یک کلید شمرده شده و درهمین حال در یکی از ٤۸ کانال اندازه خودش گروه‌بندی و ثبت میشود.

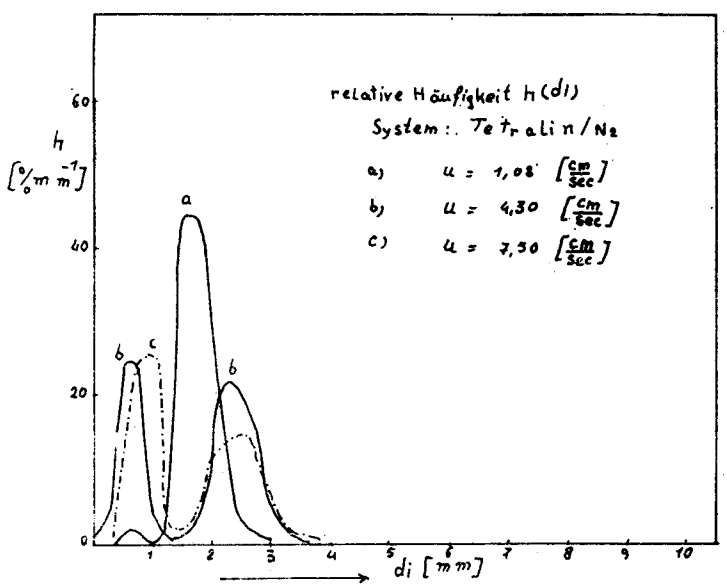
کالیبره کردن عکس‌ها بوسیلهٔ تصویر نوار ۳ میلیمتری روی ستون انجام میگیرد. درمجموع برای

مایع های مورد آزمایش درسرعتهای مختلف ۲۰۰ عکس برداشته شد و برای هرسرعت مشخص گاز ۵۰۰ تا ۷۰۰ حباب شمارش گردید بطوریکه درکل ۲۲۰۰۰ حباب شمرده شده برای محاسبات بکار رفت.

محاسبهٔ توزیع فراوانیهای بدست آمده ، گشتاورهای توزیع ، قطرساتر، وسطح مخصوص مرزدوفاز ومقدارنسبی گاز و مایع محتوی ستون بوسیلهٔ کامپیوترالکترونیکی رومیزی (Hewlett—Packard 9100 B) انجام گرفت.

III — خلاصه نتیجه تحقیقات :

۱- از توزیع فراوانی‌های بدست آمده مشخص میشود که اکثرا دو توزیع جداگانه حباب وجود دارند (به شکل ۲ رجوع شود) عامل توزیع اول ، تقسیم کن گاز میباشد و عامل توزیع دوم سرعت گاز درارتفاع بالاتر و بهم‌پیوستن حبابها و بزرگ شدن آنهاست که درعین‌حال با صفات دیگر مایع از قبیل ویسکوزیته ، جرم ویژه و کشش سطحی‌مایع ارتباط دارد. این توزیع دوگوهانه دراین اثر بخوبی باثبات‌رسید. همچنین مشخص گردید که با زیادشدن ویسکوزیته ، کشش سطحی و جرم مخصوص ، از ماده‌ای به ماده دیگر قطرساتر کوچکتر میشود.



شکل ۲ توزیع فراوانیهای نسبی‌اندازهٔ حبابها درسیستم تترالین ـ ازت

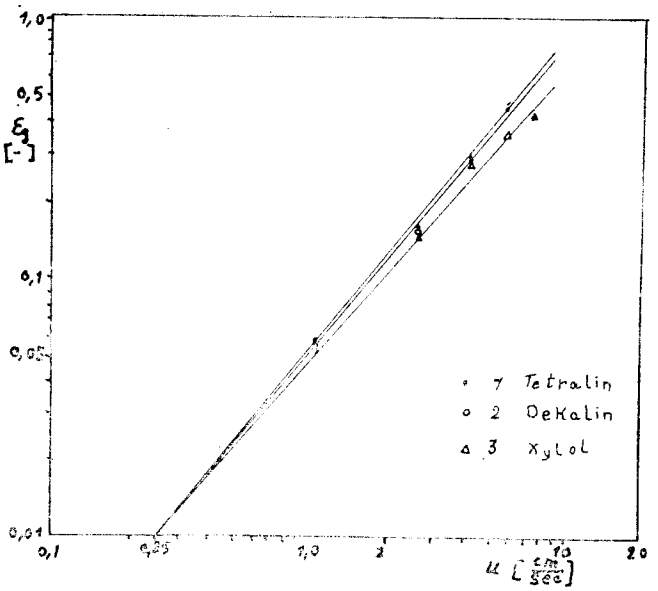
۲ ـ مقدار نسبی گاز موجود درمایع (ε_g) برحسب سرعت گاز تعیین گردید و نسبت‌های مربوطه در مایعاتی باویسکوزیته (η) بزرگتر وکشش سطحی بیش‌از $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$ ۳۰ ، یعنی‌دکالین ، تترالین ، اگزیلن برحسب سرعت گاز رسم گردید ازوجودیک نقطهٔ مشترک دردیاگرام خطوط مایع های‌فوق باشیب های‌متفاوت (بشکل ۳ رجوع شود) رابطهٔ زیر بدست میآید :

$$\varepsilon_g = 10^{-2}\,(4u)^m \qquad (۱)$$

که در آن :

u= سرعت گاز برحسب سانتیمتر درثانیه

m= شیب خطوط که ازمایع به مایع دیگر متغیر است.



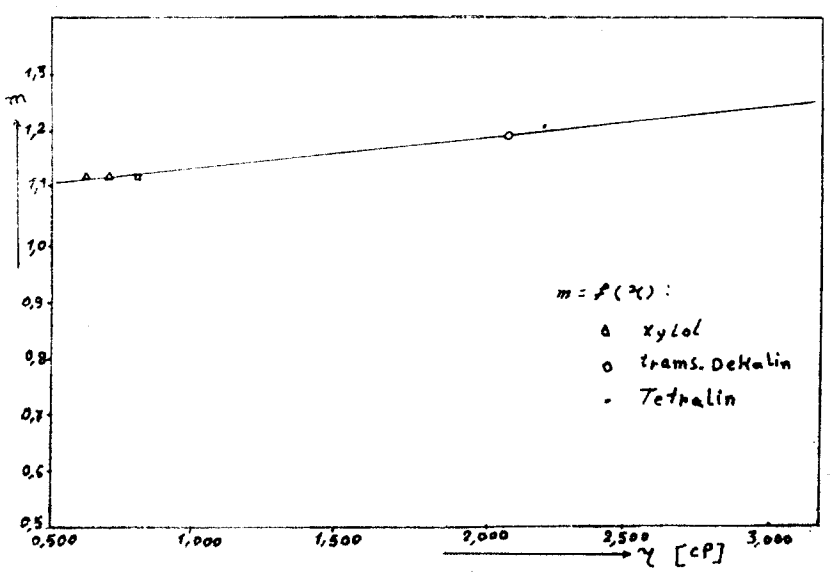
شکل۳ ـ گازمحتوی ستون برحسب سرعت گاز

باتعیین شیب مایعات تترالین ، دکالین واگزایلن از شکل ۳ و ترسیم میزان این شیب ها نسبت به ویسکوزیته این مایعات منحنی خطی شکل ٤ بدست میآید ، که میتوان معادله آن را چنین برآورد نمود :

$$m=48 \cdot 10^{-3}\eta+1,11 \qquad (۲)$$

که در آن :

η= ویسکوزیته برحسب سانتی‌پواز



شکل ٤ ـ تغییرات ویسکوزیته مایعات تترالین ، دکالین واگزیلن نسبت به شیب m مایع مربوطه ازشکل ۳

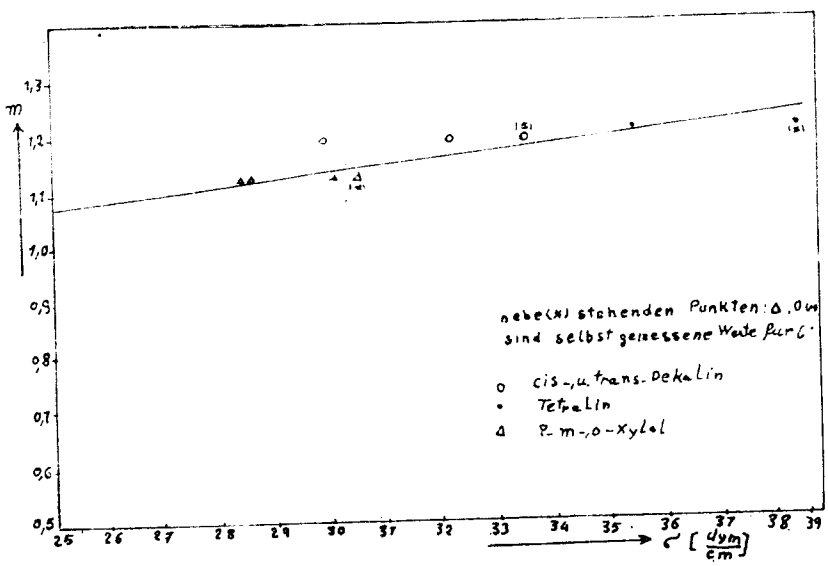
حال‌میتوان با داشتن ویسکوزیته یک مایع نظیراین سه مایع شیب (m) را از معادلهٔ (۲)محاسبه نمود وبا استفاده‌ازرابطهٔ (۱)مقدار نسبی گازمحتوی ستون‌مایع‌آزمایش نشده‌را درسرعت‌مشخصی‌پیش بینی‌نمود.

درشکل ٥ - شیبهای مایعات مختلف (m) حاصل از شکل ۳ نسبت به کشش سطحی (σ) ترسیم گردیده است که درآن نقاط‌بدست آمده برروی‌یک خط مشترك قراردارند که از آن ، معادله زیربدست‌میآید:

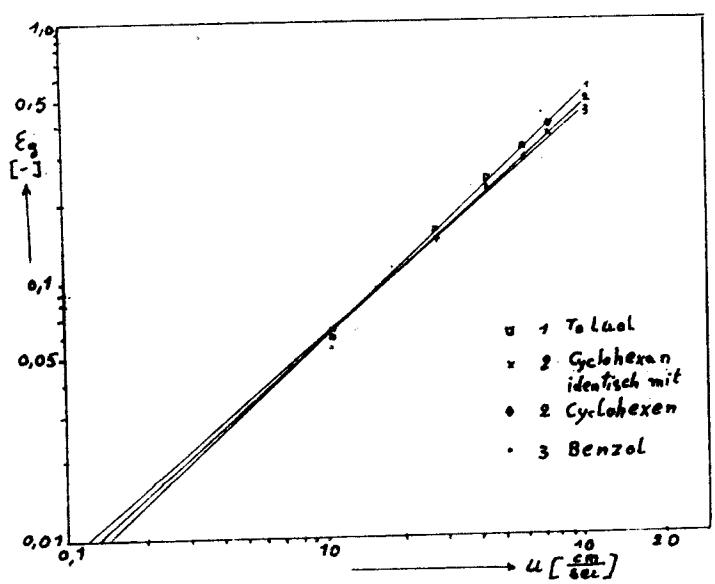
$$m = 1{,}18 \cdot 10^{-2}\sigma + 1{,}07 \qquad (۳)$$

که در آن :

σ= کشش سطحی برحسب $\frac{\text{dyne}}{\text{Cm}}$ میباشد.



شکل ٥ — شیب‌های مایعات تترالین ، دکالین ، واگزیلن از شکل ۳ نسبت به‌کشش سطحی مایع مربوطه (σ)



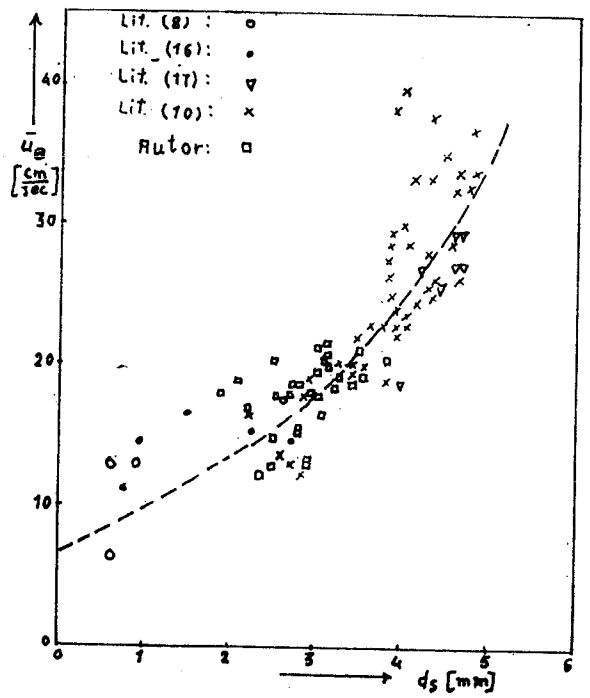
شکل ٦ — تغییرات گار نسبی محتوی مایعات تولوئن ، سیکلوهگزان ، سیکلوهگزن و بنزن برحسب سرعت گاز

برای مایعاتی باویسکوزیته ۰٫۵ تایک سانتی‌پواز و کشش سطحی ۲۰٫۲ تا ۲۸٫۲ دین برسانتیمتر یعنی بنزن ، تولوئن ، سیکلوهگزان وسیکلوهگزن توانسته شد ، باترسیم تغییرات گاز نسبی موجود درمایعات مختلف (ε_g) برحسب سرعت گاز (شکل ٦) معادلهٔ زیرتعیین گردد :

$$\varepsilon_g = 0{,}06\ (u)^m \qquad (٤)$$

۳ ـ متوسط سرعت مؤثر صعود حباب $\left(\bar{u}_B = \frac{u}{\varepsilon_g}\right)$ برحسب قطرساتـر ds در (شکل۷) منعکس گردید و صحت فرمول تجربی زیر برای‌مایعاتی که دراین تحقیقات برروی آنها کار شده است تأئید گردید :

$$ds = 0{,}69\ log\bar{u}_B - 0{,}566 \qquad (٥)$$



شکل۷ ـ متوسط سرعت مؤثر صعود حباب نسبت به قطرساتر

درنتیجه میتوان با محاسبهٔ قطر ساتـر (ds) حبابهای مایـع دیگـر توسط این رابطه ، و با دانستن مقدار نسبی گاز موجود درمایع در سرعت‌های مشخص گاز ، سطح مخصوص حد دوفاز (F_B) را از فرمول :

$$F_B = 6\ \frac{\varepsilon_g}{ds}$$

با تقریب محاسبه نمود .

٤ ـ سطح مخصوص مـایعـات مختلف (F_B) محاسبه گردید و برحسب سرعت گـاز (u) رسم شد (شکل ۸) وبا داشتن یک نقطه مشترک برای این خطوط رابطه زیر بدست میآید :

$$F_B = 12 \cdot (10 \cdot u)^n \qquad (٦)$$

که درآن :

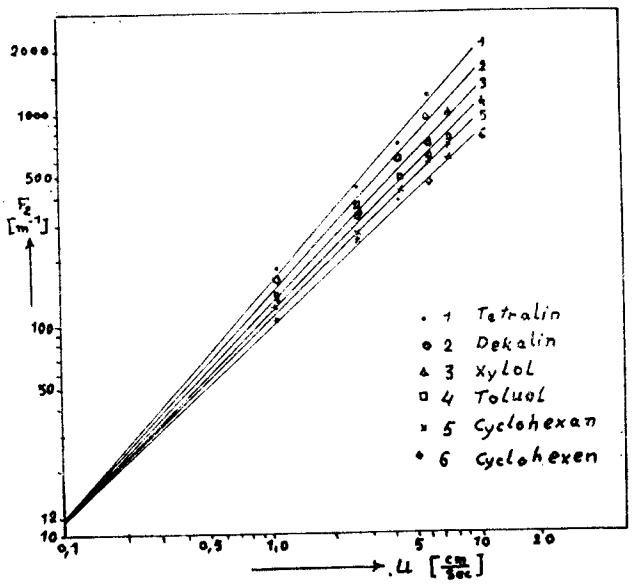
n = شیب خطوط مختلف میباشد که ازمایعی به مایع دیگر تغییر میکند

فرمول (٦) برای‌تمامی مایعاتی که دراین اثر ذکرگردیده بجز درمورد بنزن صدق میکندو رابطه مربوط به بنزن کمی ازاین فرمول متمایز شده و بصورت زیر میباشد :

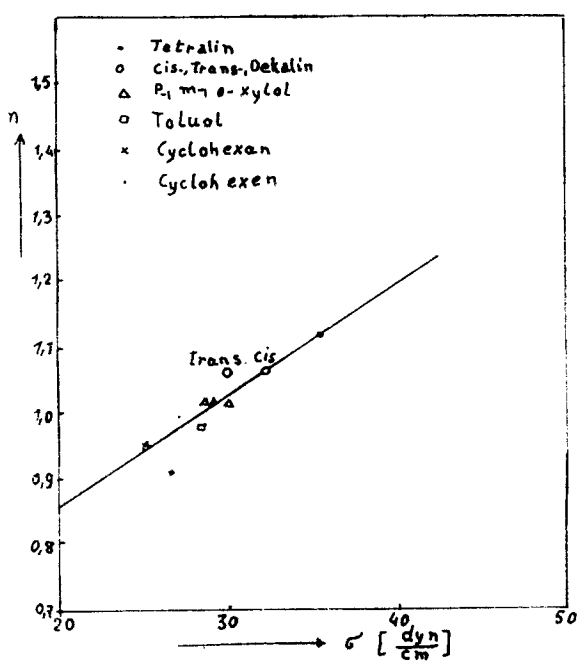
$$F_B = 21 \cdot (10\,u)^n \qquad (٧)$$

با داشتن شیب مایعات مختلف (n) ازشکل ٨ و ترسیم آن در مقابل کشش سطحی مایع مربوطه درشکل ٩ توانسته شد رابطه تجربی زیر تعیین گردد:

$$n = 1{,}7 \cdot 10^{-2}\sigma + 0{,}855 \qquad (٨)$$



شکل ٨ — سطح مخصوص انتقال جرم میان فاز گاز ومایع نسبت به سرعت برای مایعات تترالین ، دکالین ، اگزیلن ، تولوئن ، سیکلوهگزان ، سیکلوهگزن



شکل ٩ — کشش سطحی مایعات (σ) نسبت به شیب مایعات مربوطه (n)

که درآن :

σ = کشش سطحی مایع مربوطه برحسب $\frac{dyne}{Cm}$

با داشتن کشش سطحی یک مایع مشابه میتوان از معادلهٔ (۸) شیب n مایع مشابه را محاسبه نمود و یا مستقیماً ازشکل ۹ بدست‌آورد و بااستفاده از آن دریک سرعت مشخصی سطح مخصوص انتقال جرم آن‌مایع را از رابطهٔ (۶) پیش‌بینی نمود.

منابع

1—F. Broich : Chemie—Ing.—Techn. 36 (1964) 417

2—H. Höfermann: Chemie—Ing. Techn. 36 (1964) 422

3—Anonym و Chem. Ind. 19 (1967) 3 , 124

4—H. Krekeler , W. Kronig , Preprint PD 18 (5), 7. Welterdoel—Kongress , Mexico 1967

5—H. Kölbel, H. Hammer, H. Langemann, Chemiker—Zcitung/Chem. Appa - ratur 92 (1968) 581.

6—H. Hammer: Zur Reaktionstechnik von Blasensäulen Reaktoren mit Suspendierten Katalysator. Habilitationsschrift 1968 , TU—Berlin.

7—H. Korfmann: Die Charakterisierung von Strömungszustände in Blasensäulen (Doktorarbeit , TU—Berlin 1968).

8—W. Rähse : Diplomarbcit ; TU—Berlin 1971.

9—L. Sachs , Statistische Auswertungsmethoden , Springer Verlag Berlin 1968

10—K. Pearson، Thil. Trans. Roy. Soc. 186 (1895) 364

11—M. Spiegel, Theory and Problems of Statistics , Schaums' outline series , Mc Grau—Hill Book Company , New York 1961.

12—H. Hölbel, H. Langemann, Dechema Monogrophien 49 (1964) 253

13—R. Beinhauer : Dynamische Messung des relativen Gasgehaltes in Blasensäulen mittels Absorption von Röntgenstrahlen , Dissertation , TU—Berlim (1971)