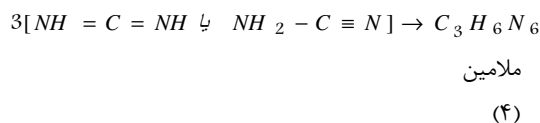
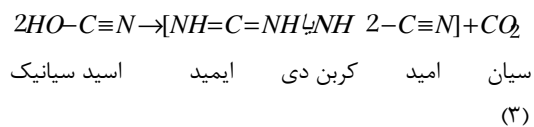
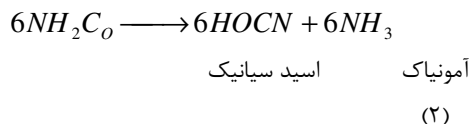


۱- مقدمه

سپس تبدیل به ملامین می‌شود. ترتیب واکنش‌ها به صورت زیر می‌باشد.



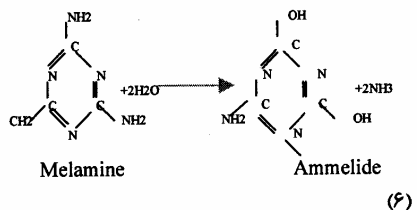
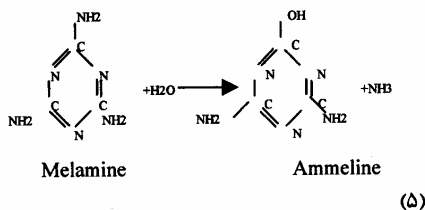
گاز آمونیاک نیز در واکنش حضور دارد، نقش آن در واکنش جهت جلوگیری از واکنش جانبی ملامین می‌باشد و در واکنش وارد نمی‌شود. واکنش جانبی ملامین، واکنش حلقه‌های ملامین با همدیگر جهت تولید موادی چون ملیم (Melem) و ملون (Melon) می‌باشد.

فرآیند فشار بالا در فاز مایع و بدون حضور کاتالیزور و تحت فشار ۱۵۰-۱۰۰ اتمسفر صورت می‌پذیرد.

۱-۲- واکنش‌های جانبی ملامین

۱-۱-۲- واکنش با آب

ملامین در حضور بخار آب و درجه حرارت بالا تبدیل به موادی چون آملمین (Ammeline) و آملمید (Ammelide) طبق واکنش‌های زیر می‌شود:



جهت ارائه معادله سینتیکی یک واکنش دو روش وجود دارد، اول اینکه مکانیسم واکنش معلوم شود و براساس مکانیسم معادله‌های سرعت نوشته شود، سپس براساس داده‌های تجربی مقادیر ثابت سرعت به دست آید. چون همواره امکان دستیابی به مکانیسم واکنش وجود ندارد، روش دیگری وجود دارد که دنبال یک معادله سرعت است که با داده‌های تجربی منطبق باشد، این معادله فرم ساده‌ای دارد در حالیکه فرم معادله حاصل از مکانیسم معمولاً پیچیده می‌باشد. در اینجا نیز به دنبال یک معادله به فرم ساده که با داده‌های تجربی انطباق داشته باشد هستیم.

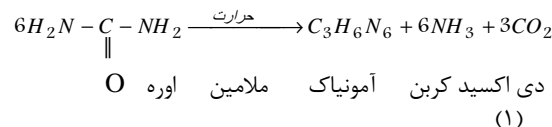
براساس ایده فوق سیستم راکتوری ساخته شد و آزمایش‌های مختلف در دماهای ۳۷۰، ۳۸۰ و ۳۹۰ درجه سانتیگراد انجام شد. براساس داده‌های فوق درجه واکنش و انرژی اکتیواسیون به دست آمد.

۲- شیمی واکنش سنتز ملامین [۵ و ۶]

سنتز ملامین در ابتدا از دی سیان دی امید صورت می‌گرفت ولی اکنون سنتز آن بر مبنای اوره می‌باشد. اوره ماده جامد دارای نقطه ذوب $134^{\circ}C$ می‌باشد. بعد از ذوب اوره خاصیت مذاب خود را در اثر حرارت حفظ نمی‌نماید بلکه در اثر حرارت از دمای $145^{\circ}C$ به بعد شروع به پیرولیز شدن می‌نماید. در دمای $400^{\circ}C$ اوره در اثر تجزیه مقادیر مساوی از اسید سیانیک و آمونیاک تولید می‌نماید. ملامین تولید شده در واکنش مقداری به محصولات میانی چون ملیم (Melem) و ملون (Melon) تبدیل می‌شود که در اثر واکنش‌های افزایشی می‌باشد. سنتز ملامین از اوره به دو روش صورت می‌گیرد:

الف) فشار پائین ب) فشار بالا

واکنش کلی در هر دو فرآیند به صورت زیر می‌باشد:



در فرآیند فشار پائین واکنش در فاز بخار و دمای $380-400^{\circ}C$ در مجاورت کاتالیزور و آمونیاک تحت فشار حدود ۱ تا ۱۰ اتمسفر در راکتور بستر سیال صورت می‌گیرد. تحت چنین شرایطی کربن دی امید یا سیان امید تولید می‌گردد، و

دادن آمونیاک به سیانوریک اسید تبدیل شود. در حضور آمونیاک واکنش‌های جانبی اوره کمتر انجام می‌شود.

۳- شرح فرآیند سیستم راکتوری سنتز ملامین از

اوره [۴ و ۳ و ۲ و ۱]

سیستم راکتوری جهت بررسی سینتیکی سنتز ملامین از اوره ساخته شد، ابتدا سیستم راکتوری شماره یک برای حالت ورود اوره به صورت مذاب توسط پمپ و جداسازی گازها از ملامین جامد در مخزن دی سابلیم طراحی و ساخته شد. به دلیل مشکل بودن ذوب اوره بخاطر تجزیه آن در حوالی نقطه ذوب امکان کنترل شرایط ذوب اوره در لوله‌ها میسر نشد و پمپ اوره مذاب به مخزن اوره مذاب تغییر یافت. در مخزن اوره مذاب امکان کنترل دبی کم اوره توسط شیر میسر واقع نشد، لذا تصمیم گرفته شد اوره به صورت جامد به راکتور وارد شود. به دلیل بالا بودن فلوی گاز ورودی (مخلوط نیتروژن و آمونیاک) جهت انتقال اوره، سرعت گازهای خروجی از راکتور بالا بود، لذا امکان ته نشینی ملامین جامد در مخزن دی سابلیم میسر واقع نشد به جای آن گازهای خروجی از راکتور وارد فاز آبی گردیدند ملامین به صورت جامد در مخزن استوانه‌ای شیشه‌ای ته‌نشین شد.

اکنون شرح سیستم فوق آورده می‌شود (شکل ۱):

مخلوط گاز آمونیاک و نیتروژن بعد از اندازه‌گیری دبی توسط فلومتر در کوره استوانه‌ای برقی در داخل کویل لوله ای $\frac{1}{4}$ اینچ گرم می‌گردد. در دبی گاز بالا، دمای گاز بالاتر از $200-150^{\circ}\text{C}$ می‌رسد. طول لوله که به صورت کویل در آمده است ۲m است.

اندازه کویل قبلی $\frac{1}{8}$ اینچ بود کویل فوق بدلیل ایجاد افت فشار

در سیستم به قطر تیوب $\frac{1}{4}$ اینچ تعویض گردید. بعد از مدتی

کار با کویل فوق بعلت سوراخ شدن به تیوب $\frac{1}{4}$ این تغییر یافت.

گاز آمونیاک از تیوب $\frac{1}{4}$ این وارد تیوب $\frac{1}{8}$ این می‌گردد تا سرعت

گاز افزایش یابد گاز با سرعت زیاد اوره جامد را از طریق سه

راهی $\frac{1}{2}$ این و لوله $\frac{1}{2}$ این وارد راکتور بستر ثابت می‌نماید. اوره

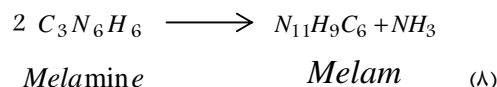
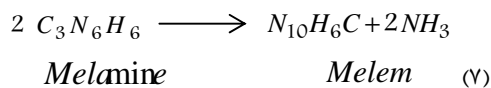
جامد از طریق یک مخزن فلزی شیب‌دار (ظرفیت مخزن Kg

۱/۵ اوره می‌باشد) وارد یک ستون شیشه‌ای می‌گردد که این

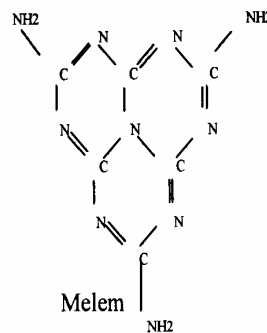
این واکنش در حالت سرد کردن (queching) ملامین با درجه حرارت بالا (400°C) توسط آب صورت می‌گیرد و فاز واکنش بخار می‌باشد.

۲-۱-۲- واکنش پلیمریزاسیون ملامین

ملامین در اثر پلیمریزاسیون به موادی چون Melem و Melam تبدیل می‌شود. واکنش تشکیل ملم (Melem) و ملم (Melam) از دو مولکول ملامین می‌باشد:



فرمول ساختمانی ملم به صورت زیر است:



وجود آمونیاک مانع تشکیل Melem و Melam می‌گردد.

ملون جزء ناخالصی‌های واکنش تشکیل ملامین می‌باشد.

Melon دارای فرمول C_9H_{13} می‌باشد. اکثر ناخالصی‌های ملامین را Melem تشکیل می‌دهد.

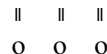
۲-۲- واکنش‌های جانبی اوره

اوره در اثر واکنش تجزیه به اسید سیانیک و آمونیاک تبدیل می‌شود. در دمای 400°C این واکنش کامل می‌باشد.

اسید سیانیک با اوره می‌تواند به Biuret ($H_2N-C-NH-C-NH_2$)

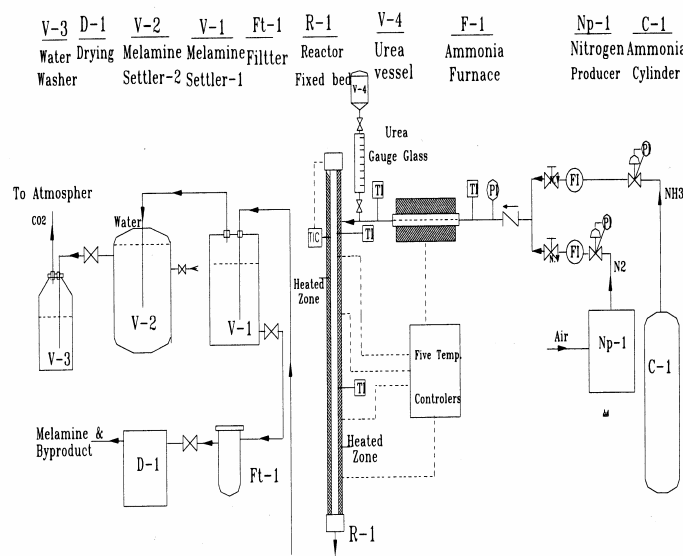


یا به ($H_2N-C-NH-C-NH-C-NH_2$) و در نهایت با از دست



راکتور دارای چهار قسمت حرارتی است که درجه حرارت هر قسمت به وسیله یک کنترلر درجه حرارت کنترل می‌گردد تا امکان کنترل درجه حرارت راکتور موثر باشد. درجه حرارت بدنه راکتور در مرحله اول 440°C ، مرحله دوم، سوم و چهارم در 380°C نگه داشته می‌شود. در داخل راکتور یک تیوپ $1/4$ in به طول $1/2$ m قرار داده شده است و داخل آن دو عدد سیم ترموکوپل قرار داده شده تا درجه حرارت نقطه بالا سر و پائین راکتور مشخص شود. راکتور فوق در شکل ۲ نشان داده شده است.

ستون مدرج شده است، اوره از طریق ستون فوق به طریق پالسی وارد سهراهی می‌گردد. راکتور بستر ثابت از دو مرحله تشکیل شده مرحله اول که شامل ستون پر شده فلزی (ساجمه‌های فلزی به قطر ۲ mm) و مرحله دوم که شامل کاتالیست سیلکاژل می‌باشد، قطر اسمی راکتور $1\frac{1}{2}$ in با قطر $4/8$ cm و طول $1/5$ m می‌باشد. مرحله اول راکتور دمای آن در $400-410^{\circ}\text{C}$ نگه داشته می‌شود، در این مرحله واکنش تجزیه اوره به اسید سیانیک صورت می‌گیرد. در مرحله دیگر راکتور واکنش‌های دیگر (واکنش‌های (۳) (۴) انجام می‌شود. دمای واکنش 380°C می‌باشد. حرارت راکتور توسط المنت‌های کمربندی برقی تأمین می‌گردد.



شکل ۱- سیستم راکتوری سنتز ملامین از اوره را نشان میدهد

۴- آزمایشهای مدلسازی سینتیکی [۴و۲]

کاتالیست سیلکاژل به مقدار $300-500$ gr در داخل راکتور ریخته و ترموول که در روی آن نگه دارنده ساجمه فلزی قرار دارد، گذاشته می‌شود. ساجمه‌های فلزی به وزن حدود $1/5$ Kg در ارتفاع $40-50$ Cm راکتور پر می‌گردد. مقدار 62 gr اوره را در ستون شیشه‌ای ریخته و همراه با راکتور بستر ثابت در سیستم راکتوری نصب گردید. آزمایشات انجام شده به صورت تزریق اوره توسط مخلوط جریان گاز (آمونیاک و نیتروژن) به داخل راکتور در زمانهای مختلف انجام گرفت. جریان گاز در هنگام تزریق بالا بود و بعد از وارد کردن اوره مقدار دبی

گازهای خروجی از راکتور وارد مخزن شیشه‌ای پر از آب می‌شود. در اثر سرد شدن گاز ملامین به صورت جامد ته نشین می‌شود. ملامین به صورت پودر در آب پخش می‌گردد و مقدار کمی نیز در آب حل میشود. گازهای خروجی از مخزن شیشه‌ای فوق که شامل CO_2 و مقدار کمی گاز آمونیاک، ملامین و اوره میباشد به مخزن شیشه‌ای دیگر که آن نیز پر از آب است، هدایت می‌گردد. در مخزن فوق بقیه آمونیاک، ملامین و اوره از گاز گرفته می‌شود، گاز خروجی از مخزن شماره دو اکثراً CO_2 می‌باشد که از طریق مکنده آزمایشگاه به بیرون هدایت می‌شود.

مقدار زیادی ملامین در آب حل می‌شود. ملامین خام پخش شده در آب بعد از ته نشین شدن آن عمل فیلتراسیون انجام گرفت و سپس بعد از خشک کردن، توزین گردیده است.

براساس واکنش اصلی انجام شده اوره



میتوان مقدار اوره تبدیل نشده در واکنش و یا کسر تبدیل اوره (Conversion) را بر مبنای مقدار ملامین تولید شده و براساس استوکیومتری واکنش انجام شده به دست آورد. طبق فرمول‌های زیر:

$$\frac{U - U_0}{-6} = \frac{M}{+1} \Rightarrow U = U_0 - 6M \quad (9)$$

مقدار کسر تبدیل اوره از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$X = \frac{U_0 - U}{U_0} \quad (10)$$

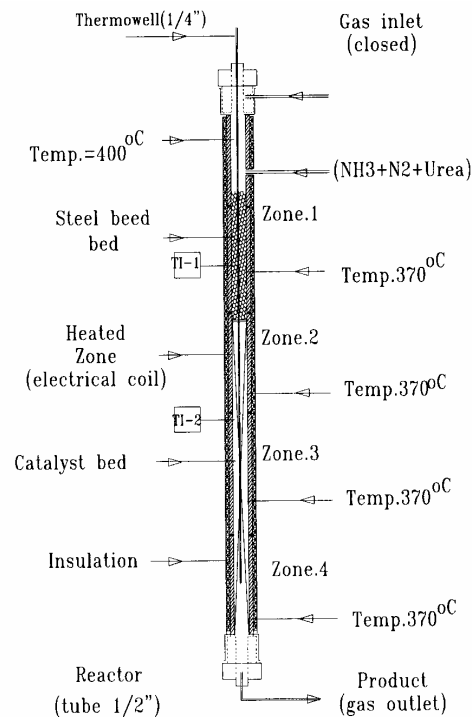
از مقدار ملامین تولید شده مقدار بیشتری از ملامین در آب حل می‌شود. مقداری در آب رسوب نموده و مقدار دیگر به مواد میانی پلیمریزه شده و یا با بخار آب (همراه با مواد اولیه وارد شده) در داخل راکتور واکنش می‌نماید. آنالیز ترکیبات رسوب شده نشان داد که اکسیژن در ترکیبات فوق وجود دارد لذا در ملامین خام رسوب شده علاوه بر ملامین خالص، ناخالصی‌های دیگری چون Melem، Ammeline، Ammelide (ترکیبات اکسیژن دار) و یا سایر ترکیبات اکسیژن دار دیگر وجود دارد. آنالیز و شناسایی ترکیبات فوق مورد نظر نبود. لذا چون ناخالصی‌های فوق از ملامین به دست می‌آیند، وزن آنها معادل وزن ملامین تبدیل شده در نظر گرفته شد. وزن کل ملامین از رابطه زیر حساب می‌شود:

$$= \text{وزن کل ملامین تولید شده در واکنش} \\ \text{وزن کل ملامین خام رسوب شده} + \text{وزن ملامین محلول در آب} \quad (11)$$

مقدار درصد ملامین به روش تیتراسیون توسط محلول تیوسیانات پتاسیم از فرمول ارائه شده بعد از جای گذاری مقادیر معلوم به دست می‌آید.

$$\text{درصد ملامین} \\ = \frac{(V_{KSCN} \text{ شاهد}) - V_{KSCN}) N_{KSCN} \times 0.12612}{\text{وزن نمونه} \times 0.5} \quad (12)$$

آن کاهش می‌یابد. درجه حرارت قسمت اول راکتور (تبخیر کننده اوره $420-400^\circ\text{C}$) و درجه حرارت قسمت بستر کاتالیست 380°C تنظیم گردید.



شکل ۲- راکتور بستر ثابت با ملحقات و منطقه‌های حرارتی نشان داده شده

آزمایش‌های طراحی شده به صورت تزریق مقادیر مختلف اوره (۵-۱۵ gr) در زمان‌های (۳۰-۵ min) انجام گردید.

مقدار ملامین تولید شده براساس وزن اوره تزریقی در زمان‌های مختلف متغیر بود. ملامین تولیدی دارای خلوص متغیر بود و ناخالصی ملامین در اثر واکنش افزایشی ملامین می‌باشد.

کلاً به تعداد بیست و شش آزمایش در دمای 380°C انجام شده است. در دماهای دیگر 390°C و 370°C آزمایش‌های طراحی شده با نسبت‌های مختلف وزن کاتالیست به دبی مولی اوره ورودی $\frac{W}{F_{A0}}$ انجام شد. تعداد کل آزمایشات انجام شده در سه دما ۳۹ عدد می‌باشد.

در آزمایش‌های انجام شده به ازای اوره وارد شده به راکتور محصول تولیدی، ملامین خام (ملامین + ناخالصی‌ها) می‌باشد و

$$0.12612(13.0 - V_{KSCN}) = \text{درصد ملامین در } 0.2 \text{ گرم نمونه} \quad (13)$$

با استفاده از فرمول فوق درصد ملامین در مقادیر نمونه‌های رسوب شده نامحلول به دست آمد.

مقدار ملامین حل شده در آب نیز بروش تیتراسیون توسط محلول KSCN به دست آمد، روش آزمایش در این حالت به صورت زیر انجام گرفته است:

۲۰ cc محلول آبی شامل ملامین، آمونیاک و آب را جوشانده تا آمونیاک موجود در محلول آزاد شود، سپس طبق روش آزمایش عملیات تیتراسیون ادامه داده شد. با توجه به تشکیل کمپلکس AgNO₃ با ملامین، مزاد Ag⁺ توسط محلول KSCN تیترا می‌گردد، با انجام تیتراسیون برای محلول شاهد AgNO₃ میتوان مقدار ملامین محلول در آب را به دست آورد.

مقدار حجم آب در مخزن شیشه‌ای ۵ لیتر می‌باشد. با روش تیتراسیون مقدار ملامین محلول در ۲۰ میلی‌لیتر به دست می‌آید. از فرمول زیر مقدار ملامین محلول در ۵ lit آب به دست می‌آید.

$$\text{وزن ملامین} = \frac{(V_{KSCN}(\text{شاهد}) - V_{KSCN}) \times 0.12612 \times 0.1}{0.5} \times 250$$

محلول در آب

$$\Delta V = (6.306(V_{KSCN}(\text{شاهد}) - V_{KSCN})) = 6.306 \Delta V \quad (14)$$

ΔV برحسب ml می‌باشد.

جدول ۱- تغییرات حجم KSCN برحسب وزن ملامین

(gr)ارایه شده

ΔV	0.1	0.15	0.20	0.25	0.3
وزن ملامین (gr)	0.63	0.95	1.26	1.57	1.89

به ازای مقادیر مختلف ΔV ، مقدار وزن ملامین (gr) به دست می‌آید.

۵- مدل سازی سینتیکی [۴]

روش تجربی مطالعه واکنش‌های کاتالیستی معمولاً شامل اندازه‌گیری میزان تبدیل گازی است که از میان مقدار مشخص کاتالیزور جامد به طور مداوم عبور می‌کند. به هر صورت راکتورهای زیر جهت بررسی سینتیکی به کار می‌رود:

راکتور دیفرانسیلی (جاری)، راکتور انتگرال (جریان Plug)، راکتور مخلوط کننده (Mixed) و راکتور ناپیوسته (Batch)

(۵-۱) راکتورهای دیفرانسیلی و انتگرالی

در راکتورهای دیفرانسیلی درصد تبدیل پایین می‌باشد که مد نظر ما نمی‌باشد. در مورد راکتورهای انتگرالی درصد تبدیل بالاست.

(۵-۲) روش‌های تحلیل داده‌ها

برای به دست آوردن معادله سرعت واکنش ممکن است یکی از دو روش زیر را به کار برد:

الف) تجزیه و تحلیل انتگرال (ب) تجزیه و تحلیل دیفرانسیل با توجه به اینکه روش تجزیه و تحلیل انتگرال روش معمول نمی‌باشد، لذا روش تجزیه و تحلیل دیفرانسیل توضیح داده می‌شود.

ب) تجزیه و تحلیل دیفرانسیل

تجزیه و تحلیل انتگرال روش مستقیم و سریعی جهت امتحان روابط ساده تر سرعت به شمار می‌رود. ولی در مورد روابط پیچیده‌تر سرعت معادله‌های حاصل از انتگرال‌گیری کاربرد اندکی خواهند داشت. در این حالت استفاده از روش دیفرانسیلی که در آن سرعت واکنش را مستقیماً از دیفرانسیل‌گیری منحنی مربوط به دست می‌آورند مناسبتر است.

از طریق معادله طراحی راکتور به فرم دیفرانسیل میتوان سرعت واکنش را به دست آورد.

مراحل روش فوق به شرح زیر است:

۱- چند آزمایش در یک راکتور بستر پر شده با غلظت ثابت خوراک ورودی CA0 و مقادیر مختلف FA0 یا W انجام داده به نحوی که متغیرهای X_A ، $\frac{W}{F_{A0}}$ حدود وسیعی را شامل شوند.

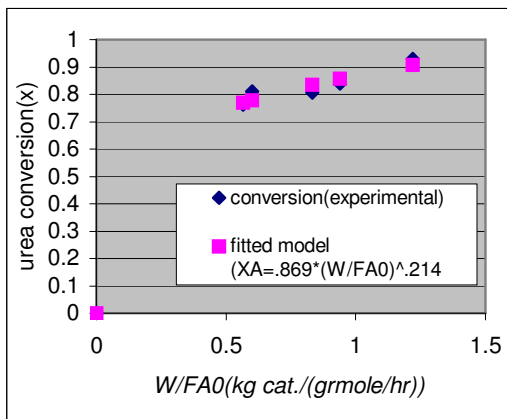
۲- منحنی X_{Aout} را برحسب $\frac{W}{F_{A0}}$ رسم می‌گردد.

۳- بهترین منحنی ممکن را که از مبدأ مختصات نیز بگذرد از نقاط به عرض و طول $\frac{W}{F_{A0}}$ و X_{Aout} عبور داده می‌شود، یا اینکه

یک تابع برای تغییرات X_A برحسب $\frac{W}{F_{A0}}$ برازش (fit)

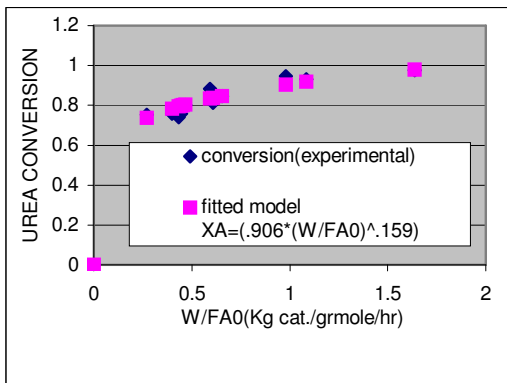
می‌گردد. به صورت $X_A = F\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)$ ، در این صورت در

ازای مقادیر مختلف وزن کاتالیست میتوان X_A یا CA را به دست آورد.



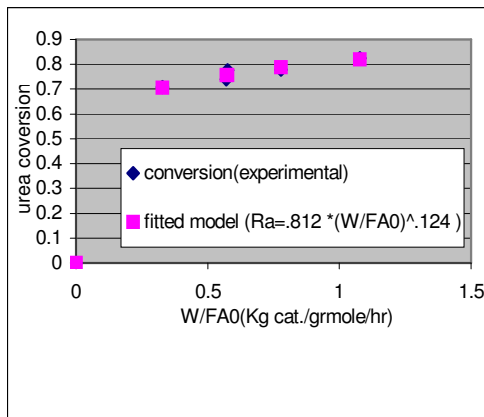
شکل ۳- داده‌های تجربی کسر تبدیل اوره بر حسب نسبت

با مقادیر مدل برازش شده در دمای ۳۷۰ °C



شکل ۴- داده‌های تجربی کسر تبدیل اوره بر حسب نسبت

با مقادیر مدل برازش شده در دمای ۳۸۰ °C



شکل ۵- داده‌های تجربی کسر تبدیل بر حسب نسبت $\frac{W}{F_{A0}}$ با

مقادیر مدل برازش شده در دمای ۳۹۰ °C

۵- با محاسبه سرعت واکنش $(-r'_A)$ به ازای غلظت‌های مختلف (C_A) میتوان تابعیت r_A را بر حسب $r'_A = F(C_A)$ برازش نمود. بدین ترتیب معادله سرعت واکنش به دست خواهد آمد. جهت برازش نمودن داده‌های تجربی در روی یک معادله از نرم‌افزارهای موجود برای این کار (نظیر Eureka و غیره) استفاده خواهد شد.

در قسمت بعد براساس روش تجزیه و تحلیل دیفرانسیل برای راکتور انتگرال معادله سینتیکی برای واکنش سنتز ملامین از اوره ارائه خواهد شد.

۶- ارائه معادله مدل سینتیکی واکنش سنتز ملامین از اوره

در شکل‌های (۳) تا (۵) به ترتیب داده‌های مربوط به

آزمایش‌های تغییرات کسر تبدیل X_A ، بر حسب

نسبت $\left(\frac{KgCat}{(grmoleurea)} \right) \frac{W}{F_{A0} hr}$ در دماهای ۳۷۰، ۳۸۰ و ۳۹۰ °C رسم شده است.

با استفاده از نرم‌افزار Eureka داده‌های فوق در معادله‌ای به صورت

$$X_A = a \left(\frac{W}{F_{A0}} \right)^b \quad (15)$$

برازش شده‌اند مقدار خطا پایین است. مقادیر a و b در درجه حرارت مختلف در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

در جدول ۲ مقادیر پارامترهای a و b مدل برازش شده برای معادله کسر تبدیل ارائه شده است.

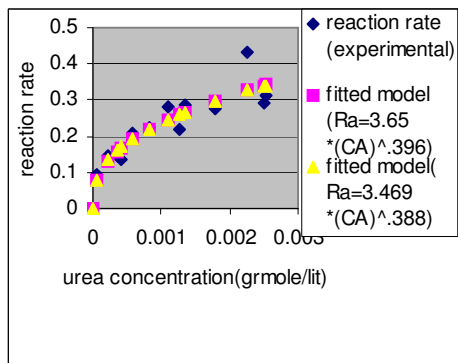
جدول ۲- مقادیر پارامترهای a و b مدل برازش شده

بر حسب دما

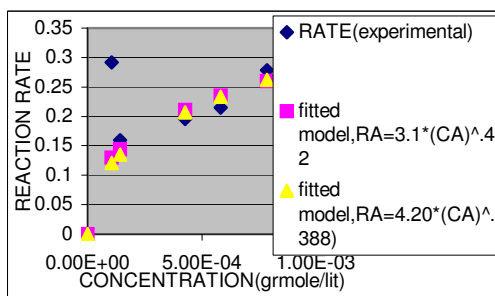
T(oc)	a	b
370	0.8692099	0.21432744
380	0.9064294	0.1593282
390	0.8120659	0.12462974

در شکل‌های ۳ تا ۵ داده‌های مربوط به مدل برازش شده برای کسر تبدیل با داده‌های تجربی موجود مقایسه شده است. میزان انطباق‌پذیری داده‌ها و مدل مناسب است.

در جدول ۴ مقادیر ثابت سرعت و درجه واکنش که از طریق برازش داده‌های تجربی با مدل سینتیکی $(-r'_A = KC_A^n)$ به دست آمده در دمای ۳۷۰، ۳۸۰ و ۳۹۰^oC ارائه شده است.



شکل ۷- مقادیر سرعت واکنش تجربی بر حسب غلظت اوره خروجی با مقادیر مدل برازش شده در دمای ۳۸۰^oC



شکل ۸- مقادیر سرعت واکنش تجربی بر حسب غلظت اوره خروجی با مقادیر مدل برازش شده در دمای ۳۹۰^oC

جدول ۴- مقادیر ثابت سرعت و درجه واکنش **k** و **n** مدل برازش شده بر حسب دما

T(oc)	k	n
370	3.0677	0.3449
380	3.6579	0.39619
390	3.0007	0.42309

برای دماهای مختلف، درجه واکنش به دست آمده نزدیک به هم هستند. متوسط مقادیر درجه واکنش را به عنوان درجه واکنش سنتز ملامین از اوره در نظر گرفته میشود:

$$n_{av} = \frac{n_1+n_2+n_3}{3} = \frac{0.3449 + 0.39619 + 0.4230}{3} = 0.388 \quad (18)$$

مقادیر سرعت واکنش $-r'_A$ را براساس معادله کسر تبدیل در هر نسبت $\frac{W}{F_{Ao}}$ میتوان به دست آورد:

$$-r'_A = \frac{dx_A}{d\left(\frac{W}{F_{Ao}}\right)} = ab\left(\frac{W}{F_{Ao}}\right)^{b-1} = a_r\left(\frac{W}{F_{Ao}}\right)^{b_r} \quad (16)$$

مقادیر a_r و b_r در درجه حرارت مختلف ۳۷۰، ۳۸۰ و ۳۹۰^oC در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- مقادیر پارامترهای معادله سرعت واکنش a_r و b_r مدل برازش شده بر حسب دما

T(oc)	a_r	b_r
370	0.1862955	-0.78567
380	0.144419	-0.84067
390	0.1012075	-0.87537

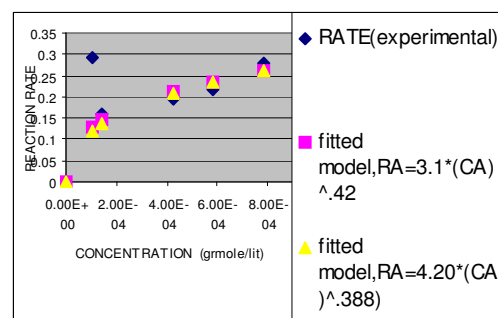
مقدار سرعت واکنش به ازای مقادیر مختلف $\frac{W}{F_{Ao}}$ به دست می‌آید.

در آزمایشات انجام شده، غلظت خروجی اوره (C_A) با وجود دبی مولی خروجی اوره و حجم گازهای خروجی $\frac{Lit}{min}$ ۲ به دست می‌آید.

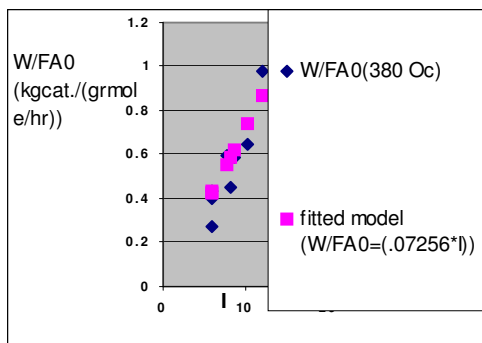
در شکل‌های ۶ تا ۸ مقادیر سرعت واکنش بر حسب غلظت اوره خروجی (C_A) رسم شده و با مدل سینتیکی به صورت:

$$-r'_A = KC_A^n \quad (17)$$

فیت شده است. نتایج نشان می‌دهد که برازش انجام شده مناسب می‌باشد.

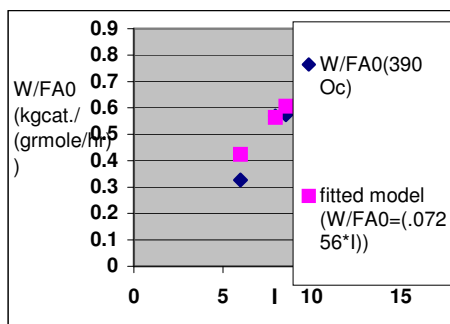


شکل ۶- مقادیر سرعت واکنش تجربی بر حسب غلظت اوره خروجی با مقادیر مدل برازش شده در دمای ۳۷۰^oC



شکل ۱۰- تغییرات مقادیر $\frac{W}{F_{A0}}$ بر حسب مقدار I در دمای

$$380^{\circ}\text{C}$$



شکل ۱۱- تغییرات مقادیر $\frac{W}{F_{A0}}$ بر حسب مقدار I در دمای

$$390^{\circ}\text{C}$$

در جدول ۵ مقادیر ثابت سرعت $\ln k, (k)$ بر حسب T

$$\text{و } \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \text{ آورده شده است.}$$

جدول ۵- مقادیر ثابت سرعت $\ln k, (k)$ بر حسب T

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \text{ و}$$

T(°C)	شیب خط	k	$\left(\frac{1}{T}\right)$	Ln(k)
390	0.0709	14.09	0.001508	2.645
380	0.0725	13.77	0.00153	2.623
370	0.0742	13.38	0.00155	2.593

با درجه واکنش فوق $(n_{av} = 0.388)$ با استفاده از نرمافزار برازش (Eureka) مقادیر ثابت سرعت به دست می‌آید.

نتایج آنالیز داده‌های سینتیک به روش دیفرانسیل نشان داد که تغییرات ثابت سرعت واکنش (k) با درجه حرارت درست نمی‌باشد (با افزایش دما مقدار ثابت سرعت واکنش کاهش می‌یابد). لذا تجزیه و تحلیل به روش انتگرال جهت محاسبه ثابت‌های سرعت (k) واکنش در دماهای مختلف مورد استفاده قرار گرفت. درجه واکنش حاصل از روش دیفرانسیل $(n=0.388)$ را به مقدار $n=0.4$ گرد می‌شود.

رابطه طراحی راکتور بستر ثابت به صورت زیر است:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Aout}} \frac{dx_A}{(-r'_A)} = 1/k [1/(C_{A0}^n (1-n)) (1 - (1-x_{Aout})^{1-n})] = 1/k [I]$$

$$r'_A = k C_A^n, C_A = C_{A0} (1-x_A)$$

$$(18)$$

با رسم مقادیر مختلف $\frac{W}{F_{A0}}$ بر حسب پارامتر I یک خط راست

به دست می‌آید که شیب آن خط $\left(\frac{1}{k}\right)$ خواهد شد.

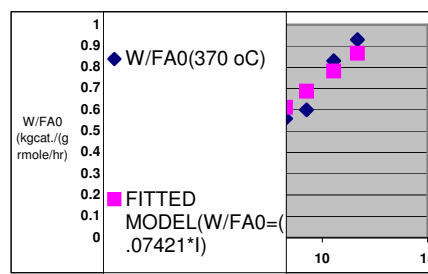
مقدار پارامتر I با وجود مقادیر کسر تبدیل خروجی اوره (X_{out}) غلظت اولیه اوره (C_{A0}) درجه واکنش $(n=0.4)$ در هر نقطه

بر اساس داده‌های آزمایش قابل محاسبه است.

در ضمن در واکنش فرض شده است که به خاطر حضور مقدار زیاد گاز بی اثر در واکنش تغییرات حجم حاصل از واکنش قابل صرفنظر کردن باشد.

در شکل‌های ۹ الی ۱۱، مقادیر $\frac{W}{F_{A0}}$ بر حسب مقدار I در

دمای ۳۷۰، ۳۸۰ و ۳۹۰ °C رسم شده است شیب خط، نماینده مقدار $(1/k)$ می‌باشد.



شکل ۹- تغییرات مقادیر $\frac{W}{F_{A0}}$ بر حسب مقدار I در

$$370^{\circ}\text{C} \text{ دمای}$$

درجه واکنش نیز $n=0.4$ شده است. $(k = k_0 e^{-E/RT})$

۶-۱- بررسی مقاومت‌های نفوذ خارج دانه‌ای و داخل دانه‌ای

با توجه به اینکه سرعت گاز در داخل راکتور بستر ثابت بالا است و قطر راکتور کوچک می‌باشد (4.1^{cm}) ، مقاومت فیلمی ناچیز خواهد بود.

برای بررسی مقاومت داخل دانه‌ای مدول تیله برای وجود مقاومت شدید حفره‌ای محاسبه می‌شود [۴]:

$$mL = L \sqrt{\frac{(n+1)k(C_{Ag}^{n-1})}{2D_e}}$$

$$L = \frac{R}{3} \quad \text{مقدار } L \text{ برای دانه کروی} \quad (22)$$

با توجه به مقادیر پارامترهای رابطه بالا، در دماهای مختلف وجود مقاومت نفوذ حفره‌ای بررسی می‌شود:

$$d_p = 212.88 \times 10^{-4} \text{ cm}, n = 0.4$$

$$D_e = 1 \times 10^{-5} (m^2 / \text{sec}) = 0.036 (m^2 / \text{hr})$$

ثابت سرعت واکنش سنتز ملامین در دماهای مختلف به دست آمد. در جدول ۶ مقادیر ثابت سرعت (k) برحسب دما ارائه شده است.

جدول ۶- مقادیر ثابت سرعت (k) بر حسب دما

T(OC)	k
370	13.38
380	13.779
390	14.0973

مقدار mL به صورت زیر به دست می‌آید:

$$mL = 29684 \times 10^{-5} \sqrt{k C_A^{0.6}} \ll 1 \quad mL = 1.915 \times 10^{-4} \sqrt{k} \quad (23)$$

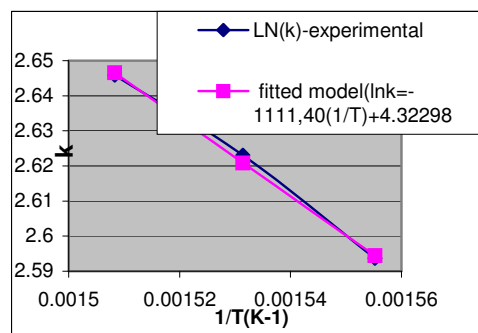
بازای مقادیر مختلف k و ماکزیمم غلظت اوره خروجی در آزمایشات انجام شده در هر دما (2×10^{-3}) مقدار مدول تیله (mL) همواره کوچکتر از یک می‌باشد و این به آن معنی می‌باشد که مقاومت نفوذ حفره‌ای وجود ندارد و سینتیک واکنش کنترل

در شکل ۱۲ مقادیر Ln k برحسب $(\frac{1}{T})$ رسم شده است با

استفاده از ترسیم مقادیر Ln k بر حسب $(\frac{1}{T})$ ثابت می‌شود که ثابت سینتیکی واکنش تابعیت آرنیوسی دارد.

$$(k = k_0 e^{-E/RT})$$

$$Ln k = Ln k_0 - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (19)$$



شکل ۱۲- مقادیر ln k برای واکنش سنتز ملامین از اوره برحسب $(\frac{1}{T})$ رسم شده و با مقادیر مدل مقایسه شده است

انرژی اکتیواسیون واکنش سنتز ملامین از اوره با استفاده از مدل فیت شده توسط Eureka برای ثابت سرعت واکنش، مقادیر شیب خط و عرض از مبدا آن به دست می‌آید.

$$\frac{E}{R} = 1111.4665, R = 1.99 \text{ cal/grmole}$$

$$E = 2211.885 \text{ cal/grmole} \quad (20)$$

و با توجه به مقدار، $Ln k_0 = 4.322$ میتوان مقدار k_0 را به دست آورد:

$$k_0 = 75.4 \quad (21)$$

بدین ترتیب مقدار انرژی اکتیواسیون واکنش $\frac{kcal}{gmole}$ 2.212 و فاکتور فرکانس بسیار کوچک به دست آمد و در ضمن تابعیت آرنیوس برای واکنش به دست آمد.

a_r, b_r	ثوابت معادله سرعت واکنش بر حسب نسبت $\frac{W}{F_{A0}}$ (رابطه ۱۶)
C_A	غلظت ماده اولیه A بر حسب grmole/lit
E	انرژی اکتیواسیون واکنش، Cal/grmol K
F_{A0}	دبی مولی اوره ورودی، grmol/hr
k	ثابت سرعت واکنش
k_0	فاکتور فرکانس
M	مول ملامین تولید شده، grmole
n_1, n_2, n_3	درجه واکنش دماهای ۳۸۰، ۳۹۰ و ۳۷۰ °C
n	درجه واکنش نسبت به اوره
n_{av}	متوسط درجه واکنش در سه دمای ۳۸۰، ۳۷۰ و ۳۹۰ °C
N_{KSCN}	نرمالیتته محلول KSCN
R	ثابت عمومی گازها $Cal/grmole^{ok}$
$-r'_A$	سرعت واکنش به ازای وزن کاتالیست K-gcat، grmole/hr
T	درجه حرارت، k
T_0	متوسط درجه حرارت در سه دما
U_0	مول اوره اولیه، grmole
U	مول اوره باقی مانده، grmole
V_{KSCN}	حجم محلول تیوسیانات پتاسیم، ml
ΔV	اختلاف حجم محلول KSCN شاهد و نمونه

مراجع

- [1] Crowley, E.I., Mackay, J.S., Manes, M., and vancheri, F.J., 1963, Urea to melamine process, patten No.3, 095, 416.
- [2] Fisher, E., et.al, 1966, Melamine catalyst and process, patten No.3, 265, 695.
- [3] Fromm, H.D., et.al., 1970, production of pure melamine, patten No., US., 3,80, 167.
- [4] Leven spiel, O., 1972, chemical reaction engineering, new york, john wiley and sons.
- [5] Schwar Zmann, M.(BASF), 1969, Make melamine at atmespheric pressure, Hydrocarbon processing, P-184-196.
- [6] Melamine from urea, SRI international Refrences, Central petrochemical library.

کننده واکنش می‌باشد. البته در یک آزمایش با خرد کردن ذرات کاتالیست آزمایش انجام شد که سرعت واکنش هیچ تغییری نمود.

۷- نتیجه‌گیری

واکنش سنتز ملامین از اوره یک واکنش پیچیده می‌باشد که ماده اولیه و محصول آن به صورت جامد می‌باشد و واکنش در دمای بالا ۴۰۰-۳۸۰ °C و فشار اتمسفریک صورت می‌گیرد. سنتز ملامین در راکتور بستر ثابت با مقدار اوره ورودی کم (۱-۳ gr/min) صورت گرفته است. اوره به صورت پالسی به سیستم وارد شده و محصول سنتز شده ملامین نیز در آب وارد شده است. آزمایشات طراحی شده در سه درجه حرارت ۳۷۰، ۳۸۰ و ۳۹۰ °C انجام شد سپس براساس روش تجزیه و تحلیل دیفرانسیل و انتگرال، راکتور انتگرال سرعت واکنش محاسبه و معادله‌های برای سرعت واکنش برازش گردید.

درجه واکنش‌ها نزدیک به هم بود و متوسط درجه واکنش ۰/۴ نسبت به اوره به دست آمده $(-r'_A = kC_A^{0.4})$ تابعیت ثابت سرعت واکنش (k) با دما تابعیت آرنیوسی به صورت $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ ارائه شده است. انرژی اکتیواسیون واکنش $k_0 = 75.4$ و فاکتور فرکانس $k_0 = 75.4$ به دست آمد که مقدار کم فاکتور فرکانس نشان دهنده حساسیت به درجه حرارت واکنش می‌باشد.

تغییرات ثابت سرعت واکنش (k) با دما نشان داد که افزایش درجه حرارت باعث افزایش ثابت سرعت واکنش می‌شود.

ثابت سرعت (k) و درجه واکنش به عنوان متغیرهای ورودی جهت مدلسازی راکتور بستر سیال کاتالیستی ملامین می‌باشد. که با وجود اطلاعات فوق امکان مدلسازی و طراحی راکتور بستر سیال ملامین مؤثر شده است.

نمادها

a,b
ثوابت معادله کسر تبدیل بر حسب نسبت $\frac{W}{F_{A0}}$ (رابطه ۱۵)

