

استیرن

تألیف: دکتر حسن دبیری اصفهانی

کلید واژه: استیرن، اتیل بنزن، راکتور، کاتالیزور، سرعت تبدیل کلی

مقدمه

استیرن در مقاله قبلی در ابعاد مختلف بررسی شد و ضمن شرح تاریخچه، مطالبی در مورد خواص، روشهای تولید به طور خلاصه، میزان تولید و مصرف و همچنین هزینه‌های تولید آن ارائه شد. در این مقاله و مقالات بعدی سعی شده است اطلاعاتی درباره جزئیات روشهای تولید و پارامترهای مؤثر بر طراحی در اختیار خوانندگان گرامی گذاشته شود.

چکیده

در این مقاله تولید استیرن از طریق هیدروژن‌گیری از اتیل بنزن در اثر گرما (بسیرولیز اتیل بنزن) و همچنین در اثر گرما و در حضور کاتالیزور، مورد بحث قرار می‌گیرد. علاوه بر این پارامترهایی که در طراحی راکتور هیدروژن‌گیری اهمیت دارند از قبیل نوع کاتالیزور، دما، سرعت واکنش، جذب سطحی و سرعت تبدیل کلی بررسی می‌شوند.

Key Words:

1 - Styrene, 2 - Ethylbenzene, 3 - Reactor, 4 - Catalyst, 5 - Conversion rate

همان طور که در مقاله پیشین اشاره شد استیرن را می توان از روشهای زیر که برخی صنعتی و بعضی آزمایشگاهی هستند تولید کرد:

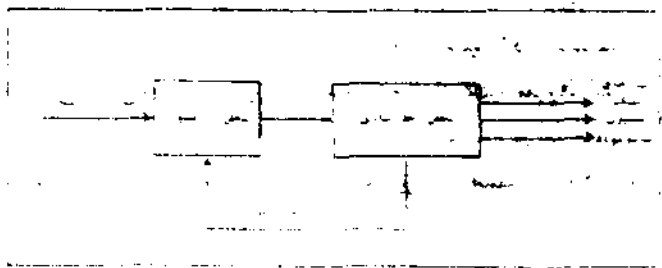
- هیدروژن گیری از اتیل بنزن به کمک گرما (پیرولیز اتیل بنزن)
- هیدروژن گیری از اتیل بنزن در حضور کاتالیزور
- هیدروژن گیری و اکسایش اتیل بنزن
- اکسایش و آب زدایی از اتیل بنزن
- اکسایش تولون و ترکیب محصول با اتیلن
- ترکیب تولون با متیل کلرید یا برمید
- ترکیب تولون با استیک اسید
- ترکیب بنزن با اتیلن و اکسیژن
- ترکیب بنزن با اتان

ترکیب کلر با اتیل بنزن

تولید استیرن از اتیل بنزن

تولید استیرن از اتیل بنزن

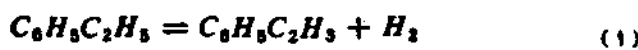
همان طور که استیپا می شود مواد اولیه مورد نیاز در هر یک از روشهای مذکور متفاوت است و به همین لحاظ در ایستگاه عمل اصول سازایی و تکنولوژی و مسائل اقتصادی آنها با یکدیگر کاملاً فرق می کند. ولی صرف نظر از این تفاوتها روش پیشرفته ای با نام «بخش راکتور» و «بخش جداسازی» در تمام روشهای تولیدی که نمودار آن در شکل ۱ آمده است وجود دارد.



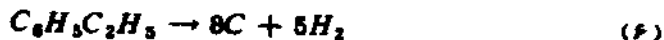
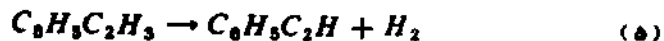
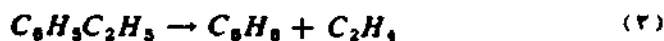
شکل ۱ - نمودار کلی تولید استیرن

در بخش راکتور، واکنشهای شیمیایی در شرایط مشخصی صورت می گیرد که بستگی به سینتیک واکنشها و تکنولوژی انتخابی دارد. در بخش دوم، جداسازی مواد از یکدیگر بر حسب خواص فیزیکی هر یک از مواد و روشهای تفکیک انتخاب شده، تحقق می یابد.

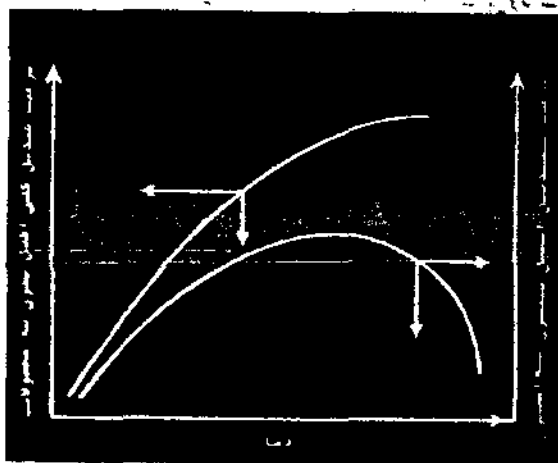
روش هیدروژن گیری از اتیل بنزن به کمک گرما تجربه ثابت کرده است که مولکول اتیل بنزن در اثر گرما در دمایی حدود 700°C تا 750°C شکسته و طبق واکنش ۱ به یک مولکول استیرن و یک مولکول هیدروژن تبدیل می شود:



البته واکنشهای دیگری نیز در کنار واکنش پیش گفته رخ می دهد که منجر به تولید محصولات جانبی مانند: بنزن، تولون، فنیل استیلن، متان، اتیلن، اتان و کربن می شود:



سرعت تبدیل کلی اتیل بنزن به استیرن، محصولات جانبی و ناخالصیها بستگی به دما دارد. با توجه به شکل ۲ هر چه دما بالاتر باشد سرعت تبدیل کلی اتیل بنزن به استیرن و محصولات جانبی به خصوص به کربن بیشتر می شود، ولی بالاتر از یک محدوده دمایی مشخصی که معمولاً بین 700°C الی 750°C است، سرعت تبدیل اتیل بنزن به استیرن کمتر می شود.



شکل ۲ - تبدیل اتیل بنزن به استیرن و محصولات جانبی در اثر دما

مهمترین اشکالی که در روش هیدروژن گیری از اتیل بنزن در اثر گرما (پیرولیز اتیل بنزن) وجود دارد، راندمان کم و مقدار زیاد محصولات جانبی، به خصوص کربن است که در اثر کراکینگ اتیل بنزن حاصل می شود. البته با مخلوط کردن اتیل بنزن با بخار آب، با توجه به واکنش ۷ می توان کربن حاصله را تا حدی به کربن دیوکسید و هیدروژن تبدیل کرد.



همچنین عملاً ثابت شده است که اگر از مخلوطی از اتیل بنزن و گازهای بی اثر، مثلاً ۱۰ درصد اتیل بنزن و ۹۰ درصد ازت، استفاده شود از

کراکینگ و الکبیل زدائی اتیل بنزن نامیزان زیادی جلوگیری خواهد شد. در این صورت در فاز مایع (مایع باقیمانده در خروجی راکتورها پس از جدا شدن از گازها) میتوان حدود ۷۰ درصد استیرن به دست آورد.

روش هیدروژن گیری از اتیل بنزن در حضور کاتالیزور

عملاً مشاهده شده است که اتیل بنزن در حضور کاتالیزور و در دمای 520°C الی 630°C به استیرن و هیدروژن تبدیل می شود. ضمناً وجود کاتالیزور سبب می شود که بتوان محصولات جانبی را در حد قابل قبولی کنترل کرد و در نتیجه درصد تبدیل اتیل بنزن به استیرن را افزایش داد. بنابراین با توجه به اهمیت کاتالیزور، آن را با جزئیات بیشتر مورد بررسی قرار می دهیم.

کاتالیزور

سطح کاتالیزورهای مصرفی در هیدروژن گیری از اتیل بنزن به منظور تولید استیرن، پس از مدتی با کربن حاصله از کراکینگ اتیل بنزن پوشیده می شود. در نتیجه این عمل و با مرور زمان از فعالیت کاتالیزور به حدی کاسته می شود که ادامه کار با این کاتالیزور دیگر اقتصادی نیست و باید سطح کاتالیزور را از کربن پاک کرد. در این عمل کربن زدائی که اصطلاحاً آنرا «احیاء» می نامند، معمولاً کربن را به گاز کربن دیوکسید تبدیل و گاز حاصله را از سیستم خارج می کنند. برحسب اینکه از کدامیک از روشهای ۱ یا ۲ جهت «کربن زدائی» استفاده شود، کاتالیزورها را در دو دسته الف و ب قرار می دهند:

۱ - احیاء با هوا

۲ - احیاء با بخار آب

الف - پس از بستن واحد

ب - همزمان با کار واحد

در عمل کربن زدائی به کمک هوای گرم یا با گازهای گرم حاوی اکسیژن (روش اول)، کربن موجود روی سطح کاتالیزور بسا اکسیژن می سوزد و به اکسیدهای کربن تبدیل می شود. مهمترین کاتالیزورهای موجود در این دسته عبارتند از:

- واتادیرم اکسید روی پایه سیلیکا - آلومینا

- نیکل اکسید و منیزیم اکسید روی پایه سیلیکا

- روی کرمیت و روی اکسید

- کرم فسفات، نیکل فسفات و کلسیم فسفات

- کرم فسفات، نیکل فسفات، کلسیم فسفات و کرم III اکسید

- کرم III اکسید و مس II اکسید روی پایه بوکسیت

- آهن III اکسید و منیزیم اکسید

- پاریم هیدروکسید، منیزیم اکسید و بتاسیم اکسید روی پایه آلومینا

استفاده از کاتالیزورهای فوق در صنعت به علت اینکه برای احیاء آنها باید واحد تولیدی بسته شود، در حال حاضر بسیار محدود است. در عمل کربن زدائی به کمک بخار آب (روش دوم)، کربن موجود روی سطح کاتالیزور به اکسیدهای کربن و هیدروژن تبدیل می شود. در این روش با توجه به شرایط راکتور، عمل کربن زدائی را می توان سه دو صورت انجام داد. اول اینکه واحد را ببندند و در شرایط مشخص، بخار آب را وارد راکتور کنند و بدین ترتیب عمل کربن زدائی از سطح کاتالیزور را انجام دهند. دوم اینکه شرایط راکتور را طوری تنظیم کنند که بتوان همراه با خوراک بخار آب را نیز به طور مرتب وارد راکتور کرد تا عمل احیاء به طور مستمر انجام گیرد. مهمترین کاتالیزورهائی که در این دسته قرار می گیرند، عبارتند از:

- منیزیم اکسید ۷۲/۴ درصد - آهن III اکسید ۱۸/۴ درصد -

مس II اکسید ۴/۶ درصد - بتاسیم اکسید ۴/۶ درصد. این کاتالیزور به نام Jersey 1707 معروف است.

- روی اکسید ۷۷/۵ درصد - آلومینیوم III اکسید ۷/۵ درصد -

منیزیم اکسید ۴/۷ درصد - کلسیم اکسید ۴/۷ درصد - بتاسیم سولفات ۲/۸ درصد - بتاسیم کرومات ۲/۸ درصد. این کاتالیزور به نام Lu144G معروف است.

- آهن III اکسید ۸۵ درصد - روی اکسید ۷/۷ درصد - بتاسیم

اکسید ۵ درصد - بتاسیم کرومات ۰/۳ درصد - آلومینیوم III اکسید ۰/۷

درصد - کلسیم اکسید ۰/۵ درصد - منیزیم اکسید ۰/۵ درصد - بتاسیم

سولفات ۰/۳ درصد. این کاتالیزور در صنعت بنام Lu144F معروف است.

- آهن III اکسید ۸۹ درصد - کروم III اکسید ۴ درصد - بتاسیم

کربنات ۹ درصد. این کاتالیزور در صنعت به نام Shell105 معروف است.

- آهن III اکسید ۸۵ درصد - کروم III اکسید ۲ درصد - بتاسیم

اکسید ۱۲ درصد - سود ۶ درصد. این کاتالیزور در صنعت به نام Shell205

معروف است.

در ساخت کاتالیزورها معمولاً از کاتولن و یا گرافیت به منظور

ایجاد تخلخل و استحکام نیز استفاده می شود.

عملکرد کاتالیزور

در حال حاضر، از میان کاتالیزورهای ذکر شده، از کاتالیزورهای

حاوی آهن III اکسید، به مراتب بیشتر استفاده می شود، زیرا این کاتالیزورها

توسط بخار آب همراه اتیل بنزن در جا احیاء می شوند و علاوه بر اوزان

بودن، در عمل از ایمنی بیشتری برخوردارند. سطح این نوع کاتالیزورها

از شبه کاتیونهای دهنده الکترون (ED) و آنیونهای تلف کننده الکترون

تشکیل یافته است و با در نظر گرفتن این نکته که عمل هیدروژن گیری از

اتیل بنزن یک واکنش تک مولکولی (Unimolecular) است لذا می توان در

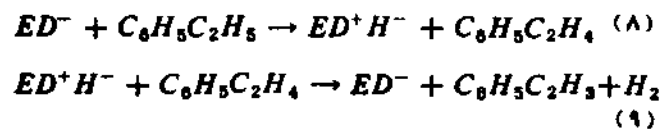
مورد آهن III اکسید چنین استنباط کرد که $O=Fe$ یک دهنده الکترون

(Electron Donor) و $O=Fe-O-$ یک تلف کننده الکترون (Electron

Defector) است. به همین دلیل وقتی که از کاتالیزور حاوی Fe_2O_3 استفاده

ب - مخلوطی از اتیل بنزن و بخار آب را تا دمای 630°C گرم و سپس آنرا از باین وارد رآکتور می کنند. کاتالیزور در این نوع رآکتور مطابق شکل ۴ در یک استوانه توخالی قرار می گیرد و آنرا بر می کنند. جریان گازها در داخل کاتالیزور به طور شعاعی - محوری است. این نوع رآکتورها، به علت عدم تبادل گرما در آنها، به نام رآکتور آدیاباتیک معروف است.

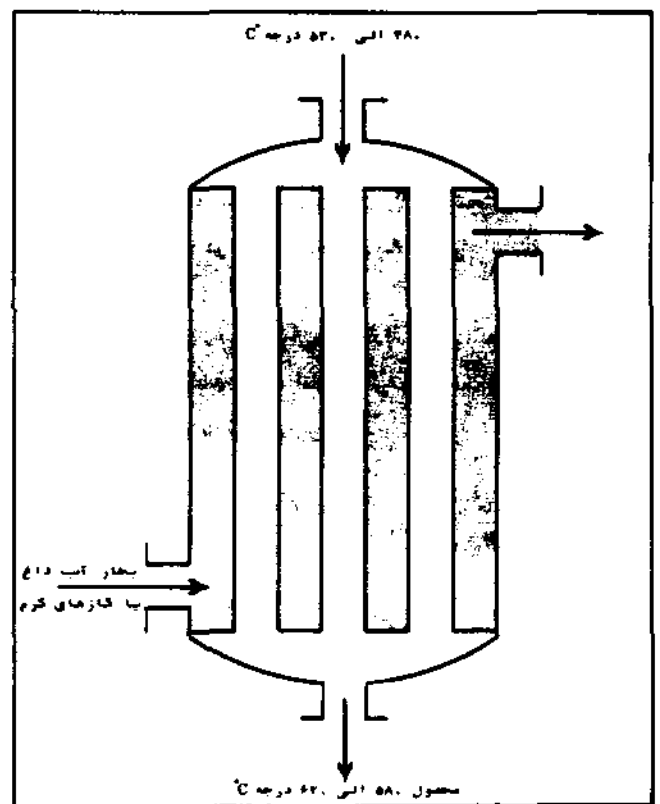
می شود مقداری از املاح پتاسیو را نیز به منظور جلوگیری از اتلاف الکترون (توقف فعالیت آنیونهای تلف کننده الکترون) اضافه می کنند. در نتیجه فقط شبه کاتیونهای دهنده الکترون در سطح کاتالیزور فعال باقی می ماند. به این ترتیب اتیل بنزن روی سطح کاتالیزور توسط شبه کاتیونهای دهنده الکترون قطبیده (Polarized) می شود و سپس طبق واکنشهای زیر هیدروژن آزاد می گردد:



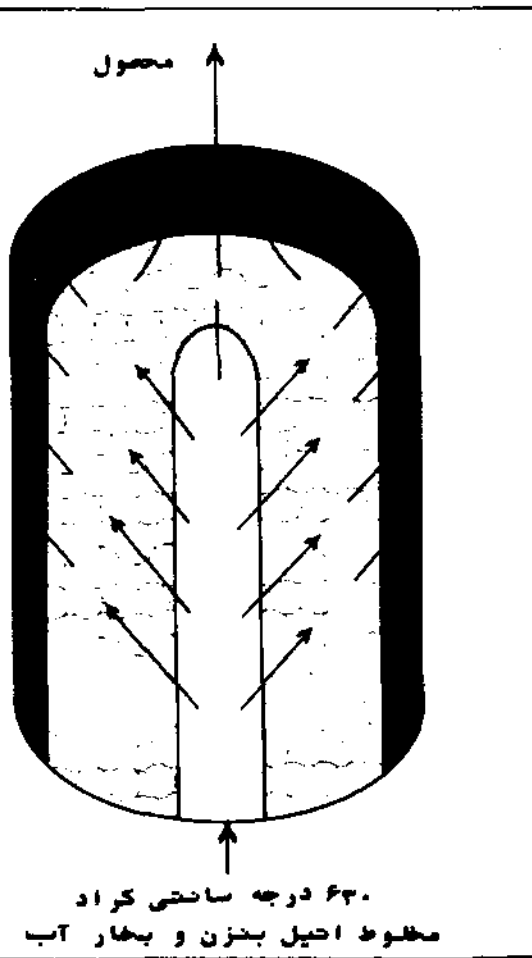
رآکتورها

با توجه به اینکه فرآیند هیدروژن گیری از اتیل بنزن گرماگیر است، لذا گرم کردن خوراک و نحوه کنترل دما در رآکتور حائز اهمیت است و بنا بر مصالح اقتصادی از شیوه های گوناگون به شرح زیر استفاده می شود:

الف - مخلوطی از اتیل بنزن و بخار آب را تا دمای 480°C الی 520°C گرم کرده و سپس این مخلوط را مطابق شکل ۳ از بالا وارد یک رآکتور لوله ای می کنند. رآکتور از کاتالیزور پر شده است و بخار آب داغ و یا گازهای گرم، که معمولاً در آنر سوختن مواد سوختنی حاصل می شود، در اطراف لوله ها در جهت باین به بالا جریان دارد. مخلوط در داخل لوله ها از بالا به باین گرم می شود به طوری که در باین رآکتور دمای مخلوط به 580°C الی 620°C می رسد.



شکل ۳ - رآکتور لوله ای



شکل ۴ - رآکتور آدیاباتیک

ج - رآکتورهای پیش گفته را مطابق شکل ۵ در یک رآکتور ادغام می کنند. در این شیوه مخلوط اتیل بنزن و بخار آب از باین وارد رآکتور آدیاباتیک و سپس وارد رآکتور لوله ای می شود. تکنولوژی ادغام رآکتورها، صرف نظر از نوع آنها، استفاده از دو نوع کاتالیزور را امکان پذیر می سازد. به عنوان مثال در رآکتور اول می توان از کاتالیزوری که از سرعت تبدیل کم و از درصد گزینش پذیری (Selectivity) اتیل بنزن به استیرین زیاد، برخوردار است استفاده کرد. بدین ترتیب در این رآکتور مبنای طراحی را می توان بر حداکثر دما و غلظت اتیل بنزن گذاشت، به طوری که در عمل دما و غلظت بالای اتیل بنزن کم بودن درصد تبدیل کلی را جبران کنند و در نتیجه درصد گزینش

پذیری اتیل بنزن به استیرین را به حداکثر برسانند. در رآکتور دوه از کاتالیزوری که از سرعت تبدیل زید و گزشتش پذیری که تبدیل اتیل بنزن به استیرین برخوردار است استفاده می شود. به طوری که در این رآکتور بتون دما و غلظت اتیل بنزن را در حد کمتری در نظر گرفت تا در عمل سرعت تبدیل زیاد کاتالیزور، که بودن دما و غلظت اتیل بنزن را جبران کند.

با دما تغییر می کند. به طوری که افزایش دما مهمترین علت افزایش سرعت تبدیل کلی اتیل بنزن است. این تناسب را می توان از ارتباط بین ثابت تعادل واکنش K_1 و دما در رابطه ۱۰ نیز استنباط کرد. ولی با توجه به شکل ۲ درمی یابیم که افزایش دما حدی دارد و باید در جهت افزایش سرعت تبدیل اتیل بنزن به استیرین بهینه شود. جهت بهینه سازی دم در رآکتور و یا به عبارت دیگر، برای یافتن دمای بهینه در طول رآکتور، لازمه است که معادلات سرعت واکنش (Rate of Reaction)، ثابت سرعت (Rate Constant)، موازنه مواد (Material Balance)، موازنه اندازه حرکت (Momentum Balance) و موازنه انرژی (Energy Balance) را به ترتیب و در حد نیاز بررسی کنیم.

$$\log K_1 = 16/12 - \frac{15350}{T} \quad (10)$$

سرعت و واکنش

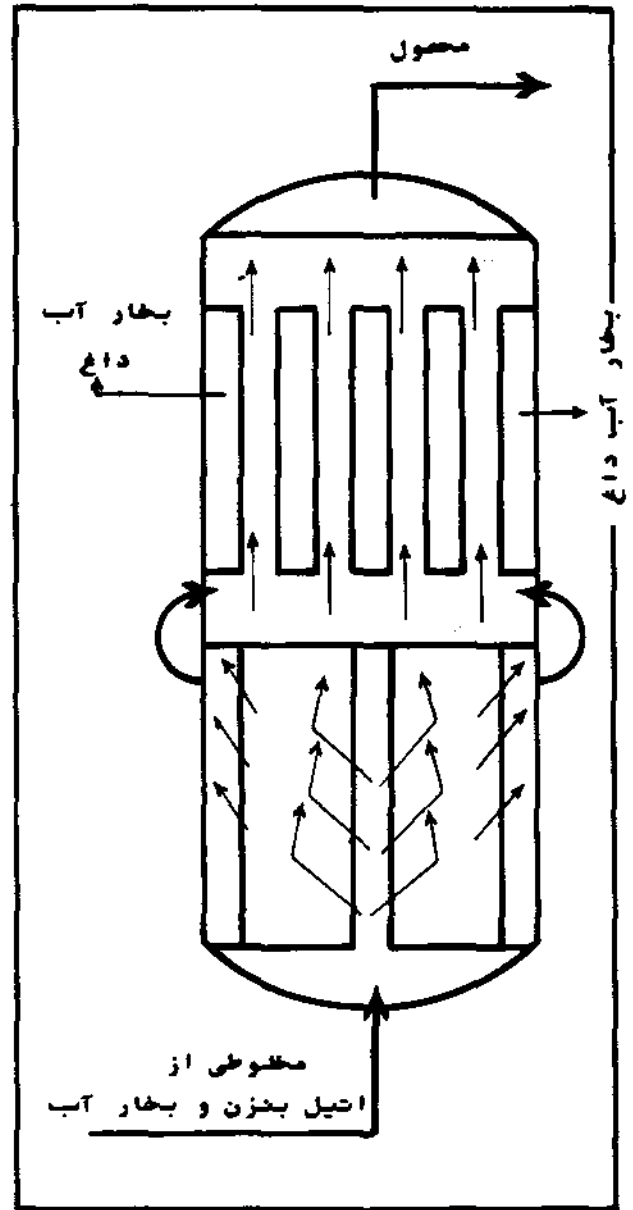
با توجه به اینکه سیستم هیدروژن گیری از اتیل بنزن در حضور کاتالیزور، سیستمی ناهمگن (Heterogeneous) است، پژوهشگران [۲-۴] نشان داده اند که مهمترین عامل کنترل کننده تعادل، واکنشهایی است که در سطح کاتالیزور انجام می گیرد و یا به عبارت دیگر میزان جذب سطحی (Adsorption) و واجذبی (Desorption) در سطح کاتالیزور تقریباً در حال تعادل اند، بنابراین انتقال جرم نمی تواند روی سرعت واکنش اثر مهم و تعیین کننده ای داشته باشد. همچنین تجربه نشان داده است که نسبت بخار به اتیل بنزن در خوراک ورودی (فشار جزئی اتیل بنزن در خوراک)، در صورتی که فشار کلی سیستم یک اتمسفر باشد، اثر کمی در افزایش سرعت واکنش دارد، ولی اگر فشار کلی سیستم افزایش پیدا کند نسبت بخار آب به اتیل بنزن روی سرعت واکنش مؤثر است و آنرا تا حدودی افزایش خواهد داد. مثلاً اگر فشار کلی یازده برابر شود سرعت انجام واکنش دو برابر خواهد شد [۳]. پژوهشگران [۳] همچنین نشان داده اند که میزان استیرین موجود در خوراک ورودی به رآکتور اثر نامطلوبی در سرعت واکنش دارد.

با توجه به مطالب بالا می توان از معادله لانگمویر-هینشل وود [۶-۷] (Langmuir-Hinshelwood) استفاده کرد و سرعت واکنش r را برای واکنشهای ۱ الی ۳ به ترتیب زیر نوشت:

$$r_1 = \frac{K_1 b_E (P_E - P_H P_S / K_1)}{1 + b_E P_E + b_S P_S + b_H P_H + b_I P_I} \quad (11)$$

$$r_2 = \frac{K_2 b_E (P_E - \frac{P_H P_E T}{K_2})}{1 + b_E P_E + b_S P_S + b_H P_H + b_{ET} P_{ET} + b_I P_I} \quad (12)$$

$$r_3 = \frac{K_3 b_E (P_T - \frac{P_I P_H}{K_3})}{1 + b_E P_E + b_S P_S + b_T P_T + b_H P_H + b_I P_I} \quad (13)$$



شکل ۵ - رآکتور آدهاپاتیک و لوله ای

اصول طراحی رآکتورها

همان طور که اشاره شد، سرعت هیدروژن گیری از اتیل بنزن متناسب

در این معادلات فرض بر این است که میزان جذب و جذب در سطح کاتالیزور در حالت تعادل هستند. ضمناً اثر واکنشهای ۴ و ۵ به دلیل مصرف ناچیز اتیل بنزن در آنها، و بر واکنش‌ها، به علت سرعت زیاد آن، که امر نامطلوبی روی سطح کاتالیزور نمی‌گذارند را می‌توان در سرعت واکنش ۱ نادیده گرفت.

(۱۹)

$$\log_{10} K_{CB}(T) = 9/13 + (-50/800)/(2/575 \times T)$$

$$\log_{10} K_{CT}(T) = 2/78 + (-21/800)/(2/575 \times T) \quad (20)$$

با استفاده از فرمول‌های (۱۷) الی (۲۰) خواهیم داشت:

$$K_2(T) = \left[\frac{K_{CB}}{K_{CB}^0} \right]_{920} \cdot K_{CB}(T) \quad (21)$$

$$K_3(T) = \left[\frac{K_{CT}}{K_{CT}^0} \right]_{920} \cdot K_{CT}(T) \quad (22)$$

و در نهایت با استفاده از فرمول‌های (۱۴)، (۲۱)، (۲۲) و داده‌های تجربی و نیز [۷] و کارا [۲] می‌توان از معادلات (۲۳) الی (۲۵) در محاسبات طراحی استفاده کرد:

$$K_1 = 1/819 \times 10^8 \text{ EXP}(-25/800/RT) \quad (23)$$

$$K_2 = 1/290 \times 10^8 \text{ EXP}(-50/800/RT) \quad (24)$$

$$K_3 = 10/7727 \text{ EXP}(-21/800/RT) \quad (25)$$

ثابت تعادل k_1 برای واکنش (۱) را با توجه به برگشت پذیری این واکنش می‌توان از فرمول (۱۰) به دست آورد. ولی حد k_1 و k_2 برای واکنش‌های (۲) و (۳)، با توجه به برگشت ناپذیری آنها، به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. همچنین تجربه [۲] نشان داده است که سطحی از کاتالیزور که از اتیل بنزن و استیرن پوشیده شده یا به عبارت دیگر ضریب جذب سطحی در واکنش ۱، مهمترین عامل کنترل کننده سرعت تبدیل کلی در رآکتور است بنابراین می‌توان معادلات (۱۱)، (۱۲) و (۱۳) را به صورت زیر خلاصه کرد:

$$r_1 = \frac{K_1 b_E (P_E - P_H P_S / K_1)}{1 + b_E P_E + b_S P_S} \quad (26)$$

$$r_2 = \frac{K_2 b_E P_E}{1 + b_E P_E + b_S P_S} \quad (27)$$

$$r_3 = \frac{K_3 P_E b_E}{1 + b_E P_E + b_S P_S} \quad (28)$$

موازنه مواد

با فرض این که مواد در رآکتور جریان پیوستونی (Plug Flow) داشته باشند معادلات موازنه مواد برای استیرن، بنزن و تولوئن برحسب طول رآکتور (L) و سرعت تبدیل اتیل بنزن (X_1) به صورت زیر خواهد بود:

صفحه ۱۳

ثابت سرعت

ثابت سرعت (K) برای واکنشهای ۱، ۲ و ۳ را برحسب گرم مول در دقیقه برای هر گرم از کاتالیزور با استفاده از رابطه ۱۴ که در آن K ضریب تطبیق این رابطه با داده‌های تجربی و E انرژی فعال‌سازی (Activation Energy) می‌باشد، می‌توان به دست آورد.

$$K_i = K_i' \text{EXP}(-E_i/RT) \quad (14)$$

K_1 برای واکنش ۱ را می‌توان با استفاده از تجربیات کارا [۲] به دست آورد ولی برای تعیین k_2 و k_3 بهتر است که از تجربیات ونسر (Wenner) [۷] و کارا [۲] تماماً استفاده کنیم. کارا برای واکنش ۱، ضریب k_1 را برابر با $1/819 \times 10^8$ گرم مول در دقیقه برای هر گرم از کاتالیزور و مقدار E_1 را برابر با $25/800$ کالری برای هر گرم مول به دست آورده است. همچنین وی گزارش کرد که در هیدروژن‌گیری از اتیل بنزن در حضور کاتالیزور در دمای 630°C ، مخلوطی از بنزن و تولوئن به میزان $10^4 \times 1/33$ گرم مول در دقیقه برای هر گرم از کاتالیزور و به نسبت ۱/۵ درصد بنزن و ۱/۱۳ درصد تولوئن تولید می‌شود.

$$[K_{CT} + K_{CB} = 1/33 \times 10^{-4}]_{920} \quad (15)$$

$$\left[\frac{K_{CB}}{K_{CT}} = \frac{1/50}{1/13} \right]_{920} \quad (16)$$

بنابراین با استفاده از رابطه (۱۵) و (۱۶) و براساس تجربیات کارا [۲] در دمای 630°C به این نتیجه می‌رسیم که:

$$K_{CB} = 7/59 \times 10^{-5} \text{ g-mole}/(\text{min})(\text{g-cat}) \quad (17)$$

$$K_{CT} = 5/71 \times 10^{-5} \text{ g-mole}/(\text{min})(\text{g-cat}) \quad (18)$$

حال برای به دست آوردن اثر دما روی ثابت سرعت و با توجه به اعداد کارا [۲] برای انرژی فعال‌سازی واکنشهای ۲ و ۳ که به ترتیب ۵۰،۸۰۰ – ۲۱،۸۰۰ کالری برای هر گرم مول گزارش شده است، از تجربیات ونسر [۷] استفاده می‌کنیم. او نشان داده است که:

سال اول - شماره دوم

موازنه اندازه حرکت

چون افت فشار در طول رآکتور عملاً ناچیز است، لذا می‌توان فشار را در طول رآکتور برابر با یک اتمسفر فرض کرد. بدین ترتیب محاسبات طراحی رآکتور، بدون اینکه خطائی در نتیجه کار وارد شود، بسیار ساده‌تر انجام خواهد شد.

موازنه انرژی

عوامل مهم در موازنه انرژی در هر رآکتور عبارتند از: میزان گرمای به دست آمده و یا از دست رفته در اثر واکنشها، انرژی فعال‌سازی و گرمای جذب سطحی کاتالیزور که این عوامل اغلب تابع دما و فشار نیز هستند. گرمای واکنشها اغلب اندازه‌گیری شده و در منابع موجودند ولی تا به حال تجربیات کمی در مورد انرژی فعال‌سازی واکنشهای ناهمگن انجام گرفته است. خوشبختانه ونر [۷] و کارا [۲] این تجربه را برای هیدروژن‌گیری از اتیل بنزن انجام داده‌اند. مقدار انرژی فعال‌سازی، همان طوری که قبلاً نیز اشاره شد برای واکنشهای ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۲۵،۸۰۰ - ۵۰،۸۰۰ و ۲۱،۸۰۰ کالری برای هر گرم مول گزارش شده است. گرمای جذب سطحی برای سیستم مورد نظر در منابع یافت نشد، ولی این گرما برای سیستم‌های ناهمگن مشابه توسط اشمور (Ashmore) [۸] گزارش شده است. این داده‌ها از ۸ تا ۱۵ کیلوکالری برای هر گرم مول است و در اثر بالا رفتن دما افزایش می‌یابند. چون دمای رآکتور هیدروژن‌گیری اتیل بنزن حدود ۵۵۰°C الی ۶۳۰°C است لذا فرض می‌شود که گرمای جذب سطحی سیستم مورد نظر بین ۸ تا ۱۵ کیلوکالری برای هر گرم مول باشد. این گرما نسبت به دما به طور خطی و به صورت زیر برای اتیل بنزن تغییر می‌کند:

$$Q_x = - 26/8195 + 5/2052 \times 10^{-2} T \quad (39)$$

برای سهولت کار و با توجه به اینکه اشتباه بزرگی رخ نمی‌دهد می‌توان از رابطه (۳۹) برای محاسبه گرمای جذب سطحی استین (Q_i) نیز استفاده کرد. ضریب جذب سطحی (Adsorption coefficient) را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد.

$$b_i = b'_i \exp(-Q_i/RT) \quad (40)$$

b_i ضریب تطبیق این معادله با داده‌های تجربی است. این ضرایب با توجه به تجربیات کارا [۲] عبارتند از:

$$b'_2 = 1/3226 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1} \quad (41)$$

$$b'_3 = 1/072 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \quad (42)$$

$$\frac{dX_1}{dL} = \rho \frac{A}{F} r_1 \quad (29)$$

$$\frac{dX_2}{dL} = \rho \frac{A}{F} r_2 \quad (30)$$

$$\frac{dX_3}{dL} = \rho \frac{A}{F} r_3 \quad (31)$$

حال اگر سرعت تبدیل کلی اتیل بنزن را برحسب گرم مول باه نشان دهیم، خواهیم داشت:

$$\phi = X_1 + X_2 + X_3 \quad (32)$$

$$\frac{d\phi}{dL} = \frac{dX_1}{dL} + \frac{dX_2}{dL} + \frac{dX_3}{dL} \quad (33)$$

$$\frac{d\phi}{dL} = \rho \frac{A}{F} (r_1 + r_2 + r_3) \quad (34)$$

$$\frac{dX_1}{d\phi} = \frac{dX_1}{dL} \cdot \frac{dL}{d\phi} = \frac{r_1}{r_1 + r_2 + r_3} \quad (35)$$

$$\frac{dX_2}{d\phi} = \frac{dX_2}{dL} \cdot \frac{dL}{d\phi} = \frac{r_2}{r_1 + r_2 + r_3} \quad (36)$$

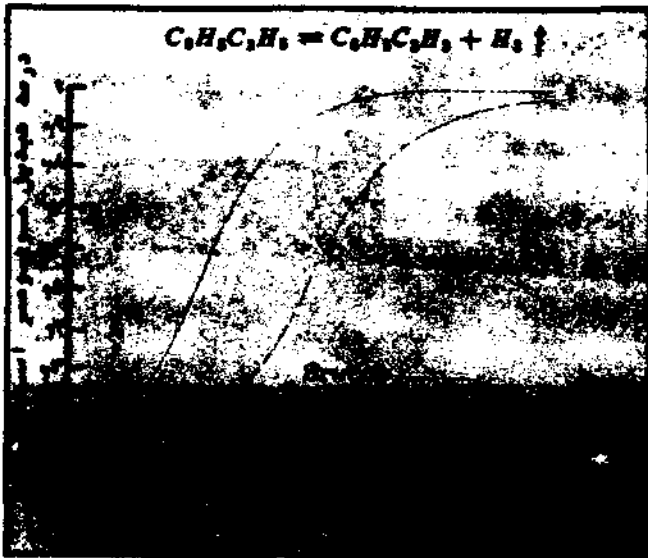
$$\frac{dX_3}{d\phi} = \frac{dX_3}{dL} \cdot \frac{dL}{d\phi} = \frac{r_3}{r_1 + r_2 + r_3} \quad (37)$$

برای مقاصد طراحی روابط (۳۵) الی (۳۷) از روابط (۲۹) الی (۳۱) بهتر است زیرا طول رآکتور که در روابط (۲۹) الی (۳۱) متغیری مستقل در نظر گرفته می‌شود عملاً با تغییر نمودار تغییرات دما در رآکتور برای سرعت تبدیل کلی مورد نظر، تغییر می‌کند. ولی در روابط (۳۵) الی (۳۷) سرعت تبدیل کلی که اغلب در طراحی مشخص می‌شود، به عنوان متغیری مستقل در نظر گرفته شده است. لذا با استفاده از این روابط و با توجه به شرایط اولیه که در زمان $t=0$ مقادیر ϕ, X_1, X_2 و X_3 برابر با صفر است می‌توان طول رآکتور را نیز از رابطه (۳۸) به دست آورد:

$$\frac{dL}{d\phi} = \frac{F}{\rho A} \left[\frac{1}{r_1 + r_2 + r_3} \right] \quad (38)$$

ملاحظه می‌شود که هر چه سرعت تبدیل اتیل بنزن به استین بیشتر می‌شود، طول رآکتور نیز بیشتر خواهد شد. محاسبات نشان می‌دهد که طول رآکتوری که در آن سرعت تبدیل معادل شصت درصد است چهار برابر طول رآکتوری است که در آن سرعت تبدیل معادل سی درصد است.

واکنش ۱ از طرف چپ به راست به حداکثر و ضمناً سرعت واکنشهای فرعی به حداقل مقدار خود برسد.



شکل ۶ - اثر مقدار بخار آب در تبدیل اتیل بنزن به استیرن بر اساس فرمول (۲۵)

بازیهایی استیرن

محصول خروجی از رآکتور حاوی گازهای سبک (متان، کسربن دیوکسید و اتیلن)، بخار آب، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، استیرن و تعدادی ناخالصی است که باید از یکدیگر جدا شوند. گازهای سبک و بخار آب از طریق میعان بنزن و تولوئن به وسیله تقطیر به آسانی جدا می‌شوند ولی جداسازی استیرن از اتیل بنزن، از طریق تقطیر ساده به علت نزدیک بودن نقطه جوش آنها به یکدیگر و همچنین پلی‌مر شدن استیرن در دمای تقطیر، مشکل است. لذا باید از روشهای دیگری مانند تبلور، تقطیر استخراجی (Extractive Distillation) و تقطیر در خلاء استفاده کرد. در حال حاضر در صنعت، اغلب برای جداسازی استیرن از اتیل بنزن تبدیل نشده از روش تقطیر در خلاء استفاده می‌کنند. در جوش آورهای سعی می‌شود که دما از 100°C تجاوز نکند و بدین ترتیب فشار در جوش آورها حدود 190 میلیمتر جیوه و در بالای برج حدود 25 الی 50 میلیمتر جیوه نگاه داشته می‌شود. در چنین شرائطی برای تولید استیرن با خلوص $99/7$ درصد (که برای پلی‌مر شدن لازم است) باید برج تقطیر حداقل دارای 70 الی 75 سینی باشد و نسبت رفلکس (Reflux Ratio) به بالای برج حدود 8 الی 9 باشد. اگر بتوان تقطیر را در یک برج انجام داد در میزان مصرف بخار در آن تا حدود 20 درصد صرفه‌جویی خواهد شد [۱]. اقامت فشار برای هر سینی حدود $2/5$ الی $3/5$ میلیمتر جیوه طراحی می‌شود. و در صورتی که از سینی‌های سوراخ‌دار استفاده شود افت فشار برای هر سینی کمتر می‌شود و در نتیجه امکان تقطیر از یک برج فراهم می‌گردد. بقیه در صفحه ۹۰

حال برای محاسبات طراحی می‌توان ضریب جذب سطحی (b_1) را از روابط ۴۳ و ۴۴ با استفاده از فرمول‌های (۳۹) الی (۴۲) به ترتیب زیر به دست آورد:

$$b_g = 1/2262 \times 10^5 \text{ EXP} - (-26/8195 + 0/05205 \times T)/RT \quad (43)$$

$$b_g = 1/072 \times 10^5 \text{ EXP} - (-26/8195 + 0/05205 \times T)/RT \quad (44)$$

اثر بخار در تبدیل اتیل بنزن به استیرن

همان‌طور که اشاره شد، وجود بخار همراه با اتیل بنزن ورودی به رآکتور، در تبدیل اتیل بنزن به استیرن مؤثر است. بنابراین لازم است رابطه‌ای بین این دو برقرار شود. حال اگر حداکثر تبدیل اتیل بنزن به استیرن را از نظر تئوری با X_{100} نشان دهیم و از تولید بنزن و تولوئن صرف‌نظر کنیم، بنا بر داده‌های پیترز (Pitzer) [9] خواهیم داشت:

$$X_{100} = \frac{S_r \pm [S_r^2 + 4(1 + P/K_1)(1 + S_r)]^{1/2}}{-2(1 + P/K_1)} \quad (45)$$

که در آن P ، فشار کلی رآکتور؛ T ، دمای کلی سیستم؛ S_r ، نسبت بخار آب به اتیل بنزن؛ K_1 ، ضریب تعادل واکنش ۱ است. بنابراین موازنه مواد در حالت تعادل برای سیستم مورد نظر از روابط زیر محاسبه می‌شود:

$$N_g = F(1 - X_{100})$$

$$N_g = F(X_{100})$$

$$N_H = FX_{100} \quad (46)$$

$$N_{ST} = FS_r$$

$$N_{\text{total}} = F(1 + X_{100}) + FS_r$$

بر اساس تجربیات و پژوهشهای زیاد معلوم شده است که حضور بخار آب از مسموم شدن کاتالیزور جلوگیری می‌کند و در نتیجه سرعت تبدیل اتیل بنزن به استیرن در طول کار رآکتور ثابت می‌ماند. در شکل ۶ اثر نسبت بخار آب بر اتیل بنزن روی سرعت تبدیل اتیل بنزن به استیرن، در دماهای مختلف نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که اگر دما ثابت باشد، سرعت تبدیل اتیل بنزن به استیرن با زیاد شدن نسبت بخار آب به اتیل بنزن افزایش پیدا می‌کند. اگر سرعت تبدیل اتیل بنزن به استیرن ثابت نگاه داشته شود، با بیشتر شدن نسبت بخار آب به اتیل بنزن دمای پائین‌تری مورد نیاز خواهد بود. پژوهشها و تجربیات نشان داده است که بهترین نسبت وزنی بخار آب به اتیل بنزن حدود $2/5$ الی 3 است. این نسبت سبب کم شدن فشار جزئی اتیل بنزن تا حدی می‌شود که سرعت