

مدلسازی و شبیه سازی راکتور غشایی تراوش تبخیری طی فرآیند استری شدن لوولینیک اسید با اتانول به منظور تولید اتیل لوولینات: آنالیز دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)

میلاذ قهرمانی^۱، کامران قاسم زاده^{۲*} و الهام جلیل نژاد^۱

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۰/۰۷ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۴/۰۸	در مطالعه‌ی حاضر، عملکرد راکتور غشایی تراوش تبخیری طی واکنش استریفیکاسیون لوولینیک اسید با اتانول بر پایه روش دینامیک سیالات محاسباتی ^۲ (CFD) به منظور تولید اتیل لوولینات، مدلسازی و شبیه‌سازی شده‌است. گرم شدن کره زمین ناشی از اثر گلخانه‌ای امروزه به عنوان یک مسئله مهم زیست محیطی شناخته می‌شود. از عوامل مهم اثر گلخانه‌ای تولید اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای نیتروژن و دی‌اکسید کربن می‌باشد که پس از احتراق سوخت تولید می‌شوند. از اینرو یکی از راهکارها برای حل این مشکل، ماده افزودنی بر پایه زیست توده می‌باشد که منجر می‌شود سوخت در حین احتراق عملکرد بهتری را داشته باشد و از تولید گازهای مذکور در جو جلوگیری می‌کند. به همین منظور به عنوان یک راهکار حل مشکل مذکور در این تحقیق، یک مدل دو بعدی متقارن همدمای برای راکتور غشایی تراوش تبخیری ^۳ (PVMR) ارائه شده‌است. در این راستا پس از مدلسازی و شبیه سازی عملکرد راکتور بستر ثابت و مقایسه‌ی نتایج آن با داده‌های آزمایشگاهی، مشاهده گردید تطابق خوبی (۱ درصد خطا) بین نتایج تئوری و آزمایشگاهی حاصل شده‌است. به منظور درک بهتر از کارایی راکتور غشایی تراوش تبخیری در طی واکنش استریفیکاسیون، تأثیر پارامترهای مختلف عملیاتی (دمای واکنش، دبی جریان خوراک، نسبت مولار خوراک و بارگذاری کاتالیست) بر روی مفاهیم درصد تبدیل لوولینیک اسید و درصد حذف آب بررسی شده‌اند. به عنوان یک نتیجه کلی در تمامی شرایط عملیاتی، راکتور غشایی تراوش تبخیری نسبت به راکتور بستر ثابت معمولی (TR) ^۴ عملکرد بهتری را نشان داده‌است.

۱- مقدمه

شده است. جدا از دی‌اکسید کربن، افزایش مقدار گازهای تشکیل شده پس از احتراق مانند کلروفلوئوروکربن‌ها، هیدروکربن‌ها، متان، اکسیدهای نیتروژن (NOx) و اکسیدهای گوگرد (SOx) نیز باعث افزایش اثر گلخانه‌ای می‌شوند. گازهای گلخانه‌ای منجر به گرم شدن کره زمین

گرم شدن کره زمین ناشی از اثر گلخانه‌ای امروزه به عنوان یک مسئله مهم زیست محیطی شناخته شده‌است. استفاده از سوخت فسیلی مشتق شده از نفت و کاهش پوشش گیاهی باعث افزایش میزان دی‌اکسید کربن (CO₂) در جو

² Computational fluid dynamic

³ Pervaporation membrane reactor

⁴ Traditional fixed bed reactor (TR)

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: Kamran.ghasemzadeh@uut.ac.ir

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

ترکیبی از دو یا چند عملیات واحد، مزایایی مانند کاهش هزینه و مصرف انرژی را فراهم می‌کند. واکنش و جداسازی همزمان در راکتور غشایی تراوش تبخیری (PVMR) انجام می‌شود. کاربرد اصلی PVMR افزایش درصد تبدیل واکنش‌های برگشت پذیر و در نتیجه حذف فرآورده فرعی با غشا، از مخلوط واکنش به طور مداوم می‌باشد. استریفیکاسیون کربوکسیلیک اسیدها و الکلها نمونه‌ای معمول از واکنش محدود به تعادل است که استر و آب را به عنوان فرآورده تولید می‌کند. میزان درصد تبدیل واکنش به هنگام تعادل، کم است و به منظور جابجایی تعادل واکنش از واکنش دهنده‌ی بیشتری استفاده می‌شود، از اینرو هزینه افزایش می‌یابد. بر این اساس، حذف محصولات واکنش در طول واکنش، تعادل شیمیایی را مهار می‌کند. بنابراین، حذف استر یا آب با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری، فناوری مفیدی برای سنتز استر است. واکنش مورد مطالعه برای استفاده از تراوش تبخیری، استریفیکاسیون لوولینیک اسید با اتانول برای تولید EtLA و آب بصورت زیر است [۱۲-۲۰]:



باتوجه به هزینه‌های بالای آزمایشگاهی، ارزیابی‌های نظری به منظور یافتن پارامترهای عملیاتی بهینه برای دستیابی عملکرد بهتر راکتور غشایی تراوش تبخیر در طی واکنش استریفیکاسیون لوولینیک اسید (LA-ESR) می‌تواند بسیار مؤثر باشد. روش CFD یکی از مواردی است که در این راستا کاربرد فراوانی دارد.

ارزیابی غشاهای متفاوت در فرآیند‌های شیمیایی می‌تواند نگاه وسیعی را در ارتباط با عملکرد فرآیند مورد نظر ارائه دهد. شبیه‌سازی فرآیند LA-ESR در راکتور غشایی تراوش تبخیری که به منظور تولید EtLA برای اولین بار انجام شده است قابلیت آن را دارد که عملکرد غشاهای متفاوت را طی این فرآیند ارزیابی کند. همچنین با بدست آوردن نتایج عبوردهی برای غشایی خاص در آزمایشگاه، این شبیه سازی می‌تواند دیدگاه مناسبی را پیش از راه اندازی واحد راکتور غشایی تراوش تبخیری در پژوهشگر ایجاد کند [۲۱-۲۴].

و تغییرات آب و هوایی می‌شوند. از نظر زیست محیطی مزیت اصلی استفاده از سوخت‌های زیستی این است که اثر باران‌های گلخانه‌ای و اسیدی را کاهش می‌دهند. در آینده نزدیک، اهمیت استفاده از بیودیزل از جمله بیواتانول و همچنین در آینده نه چندان دور، اهمیت استفاده از دیزل فیشر-تروپش^۱ و مواد افزودنی بر پایه زیست توده سلولزی افزایش می‌یابد. اتیل لوولینات^۲ (EtLA) بر پایه زیست توده یک ماده افزودنی مهم در سوخت است. استفاده از EtLA به عنوان سوخت زیستی علاوه بر افزایش طول عمر و بازده بالاتر موتور، انتشار مونوکسید کربن (CO) و NOx کمتری را فراهم می‌کند. از آنجا که موتورهای دیزلی NOx و گازهای خروجی زیادی منتشر می‌کنند، تأثیرات منفی بر محیط زیست دارند. به منظور از بین بردن این اثرات، یکی از مهمترین روشها، افزودن اکسیژنات^۳ به سوخت‌های فسیلی است. آلکیل لوولینات‌ها به عنوان اکسیژنات سوخت شناخته می‌شوند. EtLA به دلیل خواصی از قبیل دمای اشتعال زیاد، میزان اکسیژن ۳۳٪ و احتراق تمیز با بازده بالا توجه زیادی را به خود جلب می‌کند [۱-۶].

استرهای لوولینات از ترکیبات شیمیایی مهمی هستند که به عنوان مواد افزودنی سوخت، حلال‌ها و نرم کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. اتیل لوولینات می‌تواند به عنوان ماده افزودنی زیستی در سوخت دیزل تا ۵ درصد وزنی استفاده شود. اتیل لوولینات توسط واکنش استریفیکاسیون^۴ لوولینیک اسید^۵ با اتانول در حضور کاتالیزورهای اسید همگن یا ناهمگن سنتز می‌شود. هر دو واکنش دهنده از مواد زیستی تولید می‌شوند. استفاده از واکنش دهنده‌های زیستی، تولید فرآیند EtLA را به یک فرایند سبز و سازگار با محیط زیست تبدیل می‌کند [۷ و ۸].

EtLA معمولاً با استفاده از کاتالیزورهای همگن مانند H₂SO₄، HCl و H₃PO₄ سنتز می‌شود. این کاتالیزورهای اسیدی غیرقابل بازیافت و خورنده هستند. بنابراین، در سال‌های اخیر، بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی علاقه‌مند به کشف کاتالیزورهای سبز هستند. کاتالیزورهای ناهمگن اسید جامد گزینه خوبی برای غلبه بر معایب کاتالیزورهای همگن هستند. کاتالیزورهای ناهمگن می‌توانند به راحتی از مخلوط واکنش جدا شده و مورد استفاده قرار گیرند [۸-۱۱].

⁴ esterification

⁵ levulinic acid esterification (LA ESR)

¹ Fischer-Tropsch

² ethyl levulinate (EtLA)

³ oxygenate

$$S = -\frac{\mu}{K_{br}} u + \beta_F |u| u \quad (2)$$

که در آن μ ویسکوزیته مخلوط گاز است، K_{br} نفوذپذیری کاتالیست و β_F ضریب فریسه‌یمر^۱ برای ذرات کاتالیستی است که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$K_{br} = \frac{d_{cat}^2 \varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \quad (3)$$

$$\beta_F = \frac{1.75\rho}{\sqrt{150K_{br}\varepsilon^3}} \quad (4)$$

ضریب نفوذ مؤثر در محیط متخلخل، Dei وابسته به ساختار محیط متخلخل است. در محیط متخلخل اشباع یا نیمه اشباع، نفوذ پذیری مؤثر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Dei = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{Li} \quad ; \quad (\tau = \varepsilon^{-1/3}) \quad (5)$$

μ ویسکوزیته مایع، d_{cat} قطر ذرات کاتالیستی، ρ دانسیته مایع و ε تخلخل کاتالیست می‌باشد. در معادله‌ی انتقال جرم R_i سرعت واکنش هر ماده است [۲۷]. تخلخل و قطر اندازه ذرات به ترتیب 0.3124 و 0.1 میلی‌متری باشد [۲۶]. لازم به ذکر است که مقادیر R_i و ε در سمت نفوذ به دلیل نبود واکنش و کاتالیست به ترتیب صفر و یک در نظر گرفته شده است. پارامتر S_i مربوط به فلاکس عبوری انتقال جرم از غشای پلیمری می‌باشد. S_i با معادله (۶) تعریف می‌شود که در آن J_{H_2O} فلاکس عبوری آب می‌باشد که از معادله (۷) محاسبه می‌شود [۲۵].

$$S_i = \frac{A J_{H_2O} M_{H_2O}}{V} \quad (6)$$

$$J_{H_2O} = 1.19 \times 10^7 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (\exp(2.17w_w) - 1)$$

$$E = 49.96 \text{ [kJ/mol]} \quad (7)$$

در معادلات بالا w_w ، A ، M_{H_2O} و V به ترتیب وزن مولکولی آب، سطح غشا، کسر جرمی آب و حجم المان‌های محاسباتی می‌باشد.

از طرفی روابط استفاده شده در ارزیابی عملکرد راکتور غشائی تراوش تبخیری و معمولی مشتمل بر مفاهیم درصد حذف آب و درصد تبدیل لوولینیک اسید (LA) به قرار زیر است:

$$LA\text{-conversion}(\%) = \frac{LA_{in} - LA_{out}}{LA_{in}} * 100 \quad (8)$$

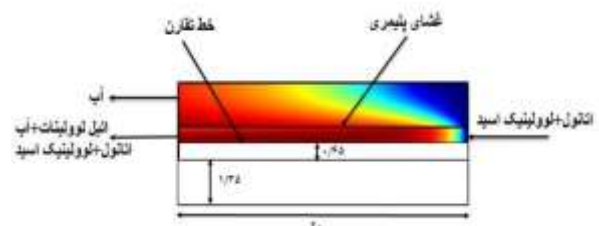
در کار فعلی، واکنش LA-ESR در راکتور غشایی تراوش تبخیری با استفاده از روش CFD برای ارزیابی اثرات پارامترهای مهم عملیاتی، مانند: دمای واکنش، بارگذاری کاتالیست، نسبت مولار خوراک و سرعت جریان خوراک برای راکتور غشایی تراوش تبخیری در مقایسه با عملکرد راکتور بستر ثابت بررسی شده است. لذا در این پژوهش فرایند LA-ESR در راکتور غشائی تراوش تبخیری در حالت دو بعدی بر مبنای روش CFD مدل‌سازی و شبیه‌سازی شده است و بررسی‌ها برای درصد تبدیل لوولینیک اسید و میزان حذف آب در شرایط عملیاتی ذکر شده، می‌باشد.

۲- مدل‌سازی و شبیه سازی فرآیند

شکل (۱) شماتیکی از راکتور غشائی بستر ثابت تراوش تبخیری را نشان می‌دهد. خوراک لوولینیک اسید به همراه اتانول وارد بخش واکنش شده و اتیل لوولینات و آب به عنوان محصول تولید می‌شود. آب تولید شده توسط غشا پلیمری از محیط واکنش خارج می‌شود. ماژول راکتور غشائی مورد نظر به صورت لوله‌ای می‌باشد.

فرضیات اصلی مدل‌سازی:

- سیستم همدم
- سیستم دو بعدی و پایا
- در مرز مشترک خوراک و غشاء مقاومت انتقال جرم ناچیز در نظر گرفته شده است.
- عملکرد غشاء و کاتالیست در طول فرآیند ثابت است.



شکل ۱- شماتیکی از راکتور غشائی بستر ثابت تراوش تبخیری (واحد‌ها سانتیمتر است)

۱-۲- معادلات و روابط حاکم بر مدل

در جدول ۱ معادلات حاکم بر مدل در دو سمت واکنش و نفوذ ارائه شده است. پارامتر S_i در معادله ی مومنوم مربوط به بخش واکنش به صورت زیر بیان می‌شود:

¹ Forchheimer

در معادله (۱۱) ρ_{cat} دانسیته ی کاتالیست و K ضریب ثابت تعادل می باشد که به صورت زیر تعریف می شود:

$$K = K_{ref} \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (14)$$

پارامترهای استفاده شده در سرعت واکنش، در جدول ۲ گزارش شده است.

جدل ۲- پارامترهای استفاده شده در سرعت واکنش [۲۶]

پارامتر	اسم	مقدار	واحد
ΔH	آنتالپی	۱۵/۱۴	kJ/mol
E_1	انرژی اکتیواسیون	۳۲/۵۱	kJ/mol
E_2	انرژی اکتیواسیون	۳۹/۳۸	kJ/mol
K_{ref}	ثابت تعادل	۳/۱۸	-
$k_{1,0}$	ثابت سرعت	$5/74 \times 10^{-14}$	$(m^3/mol)^2/s$
$k_{2,0}$	ثابت سرعت	$5/32 \times 10^{-10}$	$(m^3/mol) \cdot (m^3/kg)/s$
T_{ref}	دمای مرجع	۳۳۳	K

۲-۳- شرایط مرزی

به منظور حل معادلات باید شرایط مرزی کافی اعمال شود. با توجه به شکل (۱)، شرایط مرزی در جدول (۳) ارائه شده است. R_1 و R_2 به ترتیب شعاع لوله و پوسته در راکتور غشایی تراوش تبخیری می باشند.

جدول ۳- شرایط مرزی برای حل معادلات مدل راکتور غشایی

مکان	راکتور غشایی		راکتور معمولی
	سمت واکنش	سمت جریان نفوذ	
Z=0	ورودی	-----	ورودی
Z=L	خروجی	خروجی	خروجی
r=R ₁	-----	خروجی آب براساس معادله نفوذ	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$
r=R ₂	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$	-----	-----

۲-۴- روش حل معادلات

از نرم افزار تجاری کامسول ۵.۴ بر پایه روش CFD، به عنوان شبیه ساز و برای حل معادلات حاکم استفاده شده است. در این نرم افزار از تکنیک اجزاء محدود^۱ برای حل معادلات حاکم بر مدل CFD دو بعدی متقارن استفاده شده است.

$$\text{Water removal (\%)} = \frac{\text{H}_2\text{O}_{\text{Permeate}}}{\text{H}_2\text{O}_{\text{Permeate}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Retentate}}} * 100 \quad (9)$$

جدول ۱- معادلات حاکم در مدل CFD

سمت واکنش	سمت نفوذ
معادله پیوستگی $\nabla \cdot (\rho \cdot u \cdot \varepsilon) = 0$	معادله پیوستگی $\nabla \cdot (\rho \cdot u) = 0$
معادله مومنتوم $\frac{\rho}{\varepsilon^2} \left((u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon} \right) = \nabla \cdot \left[-pI + \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon} (\nabla u)I \right] + S$	معادله مومنتوم $\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-p_r I + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)]$
معادله انتقال جرم $u \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot [(D_{ei}) \nabla c_i + R_i + S_i]$	معادله انتقال جرم $\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + u c_i) = 0$

منظور از زیرنویس in و out به ترتیب مقدار جریان مولی در ورودی و خروجی راکتور می باشد و همچنین زیرنویس H₂O_{retentate} و H₂O_{permeate} به ترتیب مقدار جریان مولی آب در سمت نفوذ و واکنش را نشان می دهند.

۲-۲- سینتیک واکنش

واکنش استریفیکاسیون لوولینیک اسید با اتانول از معادله (۱) تبعیت نموده و نرخ سرعت این واکنش بر روی کاتالیست ناهمگن Smopex-101 با روابط (۱۰ تا ۱۳) تعریف می شود [۲۶]:

$$R_1 = k_{1,0} c_{LA} (c_{LA} c_{Et} - \frac{1}{K} c_{Et} c_w) \quad (10)$$

(self catalyzed)

$$R_2 = k_{2,0} \rho_{cat} (c_{LA} c_{Et} \frac{1}{K} c_{Et} c_w) \quad (11)$$

(heterogeneous catalyst = Smopex-101)

$$R_t = R_1 + R_2 \quad (12)$$

$$r_{LA} = r_{Et} = -R_t \quad \& \quad r_{LAEt} = r_{H_2O} = R_t \quad (13)$$

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

¹ Finite element

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اعتبارسنجی نتایج مدل

آنچه که به یک شبیه‌سازی ارزش می‌دهد تطابق درست نتایج استخراجی با داده‌های آزمایشگاهی است. لذا در تحقیق حاضر، همانطوری که در جدول (۴) نشان داده شده است، از ارزیابی نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی روسو^۱ و همکاران [۲۶] تطابق خوبی حاصل شده است. در اعتبارسنجی نتایج مدل، درصد تبدیل لوولینیک‌اسید در راکتور بستر ثابت، مدنظر قرار گرفته است. میزان خطای متوسط نتایج تئوری در مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در حدود ۱ درصد محاسبه شده است.

جدول ۴- اعتبارسنجی مدل ارائه شده با شرایط

آزمایشگاهی [۲۶]

درصد تبدیل لوولینیک‌اسید(مدلسازی)	درصد تبدیل لوولینیک‌اسید(آزمایشگاهی)	دبی جریان دبی خوراک [CC/s]	دما [K]
۲۴/۵۸	۲۴/۵	۱۳/۳	۳۱۳
۲۹/۰۹۳	۳۱	۱۳/۳	۳۱۸
۳۴/۸۹۹	۳۵/۲	۱۰	۳۱۸

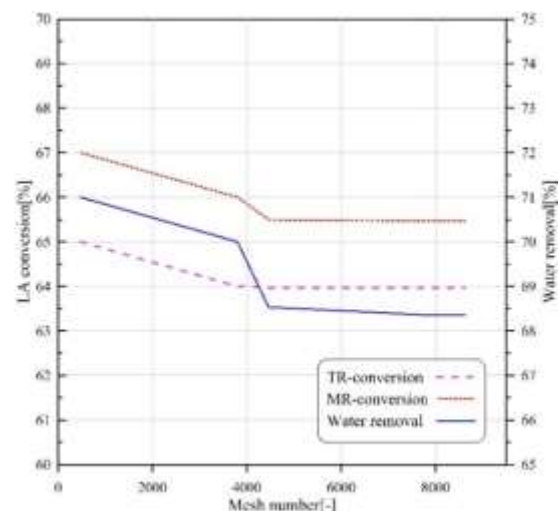
۳-۲- بررسی توزیع غلظت

داشتن تصویری از توزیع کسر مولی مواد مختلف، می‌تواند امکان تحلیل عمیق‌تری را در بهینه‌سازی و طراحی راکتور غشائی تراوش تبخیری فراهم کند. شکل (۳-الف) توزیع کسر مولی آب در راکتور غشائی تراوش تبخیری را در سه دمای متفاوت نشان می‌دهد. آب در قسمت واکنش تولید می‌شود از این‌رو کسر مولی آن از ابتدای ورودی تا خروجی راکتور افزایش یافته است. در حین تولید آب به طور همزمان، آب تولیدی توسط غشای پلیمری از محیط واکنش خارج می‌شود به همین دلیل کسر مولی آب در سمت نفوذ، روی سطح غشاء بیشتر است. با توجه به شکل (۳-الف) کسر مولی آب با افزایش دما در سمت واکنش به دلیل خروج از غشا روند کاهشی دارد. در اثبات این مورد شکل (۳-ب) ارائه شده است، که کسر مولی آب بر روی غشا را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با افزایش دما میزان خروج آب از محیط واکنش افزایش یافته است چرا که در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد کسر مولی آب یک روند افزایشی دارد و با افزایش دما به ۶۰ درجه سانتیگراد کسر مولی آب پس از تولید به دلیل خروج آب توسط غشا روند

حل عددی معادلات تا ضریب خطای کمتر از ۰/۰۰۱ ادامه داشته است.

۲-۵- بررسی استقلال نتایج مدلسازی از مش بندی

در شبیه‌سازی براساس روش CFD، استقلال از مش جزء موارد مهمی است که باید پیش از تحلیل نتایج شبیه‌سازی مورد بررسی قرارگیرد. در واقع نتایج حاصل از شبیه‌سازی باید مستقل از تعداد گره‌های ایجاد شده باشند. لذا در شبیه‌سازی راکتور استریفیکاسیون لوولینیک‌اسید با اتانول، مفهوم درصد تبدیل لوولینیک‌اسید برای دو حالت راکتور غشایی تراوش تبخیری و راکتور معمولی بستر ثابت و همچنین درصد حذف آب برای راکتور غشایی در مش‌های مختلف مدل بررسی گردید. از این‌رو، در این بررسی تعداد مش‌های مدل از ۴۶۹ به ۸۶۲۴ افزایش داده و درصد تبدیل لوولینیک‌اسید در این محدوده مطابق شکل (۲) گزارش گردید. همانطور که در شکل (۲) مشهود است درصد تبدیل لوولینیک‌اسید با افزایش تعداد مش‌ها در اعداد بزرگتر از ۵۰۰۰ تغییر چندانی ندارد و این مقدار در راکتور بستر ثابت از ۶۵ درصد به ۶۳/۹۶ و در راکتور غشائی از ۶۷ درصد به ۶۵/۴۶ کاهش یافته است و همچنین ب درصد حذف آب از مقدار ۷۱ به ۶۸/۳۶ کاهش یافته است. لذا تعداد مش ۵۰۰۰ به عنوان مش استاندارد برای ادامه شبیه‌سازی لحاظ گردیده است.



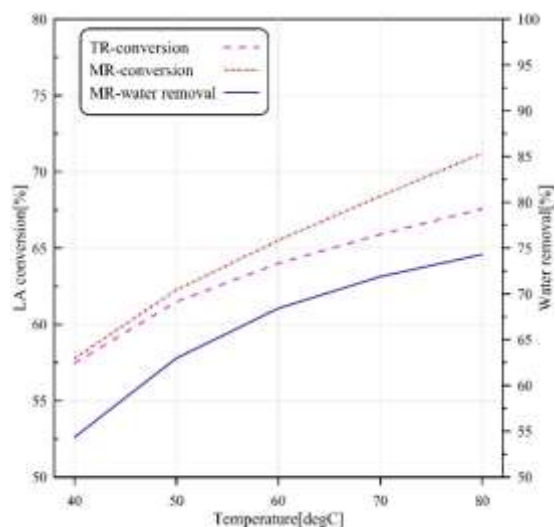
شکل ۲- استقلال از مش در درصد تبدیل لوولینیک‌اسید و درصد حذف آب برای راکتور غشایی تراوش تبخیری و معمولی. (وزن کاتالیست=۳/۵ گرم، دما=۶۰ درجه سانتیگراد، دبی خوراک=۲ سی سی بر ثانیه (CC/s)، نسبت مولار خوراک (Et/LA) (۱:۱)

^۱ Russo

لوولینیک اسید و درصد حذف آب هر دو افزایش می یابند. نتایج حاصل از شبیه سازی در راکتور غشایی تراوش تبخیری و معمولی در شکل (۴) نشان داده شده است.

جدول ۵- شرایط ارزیابی پارامترهای عملیاتی در عملکرد راکتور غشایی تراوش تبخیری و راکتور معمولی

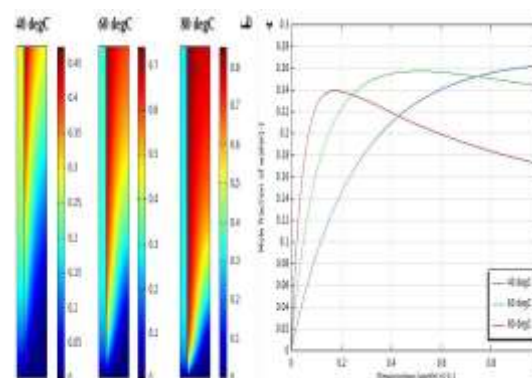
پارامترهای عملیاتی	تأثیر دما	تأثیر دبی جریان خوراک	نسبت مولار خوراک (Et/LA)	بارگذاری کاتالیست
دما (K)	متغیر	۳۳۳	۳۳۳	۳۳۳
دبی جریان خوراک (CC/s)	۲	متغیر	۲	۲
نسبت مولار خوراک (Et/LA)	۱:۱	۱:۱	متغیر	۱:۱
بارگذاری کاتالیست (g)	۳/۵	۳/۵	۳/۵	متغیر



شکل ۴- درصد تبدیل لوولینیک اسید و درصد حذف آب به ازای دماهای متفاوت. (وزن کاتالیست=۳/۵ گرم، دبی خوراک=۲ سی سی بر ثانیه (CC/s)، نسبت مولار خوراک (Et/LA)=۱:۱)

درصد تبدیل لوولینیک اسید در راکتور معمولی با افزایش دما از ۴۰ درجه سانتیگراد تا ۸۰ درجه سانتیگراد، از ۵۷/۴۶ درصد تا ۶۷/۵۷ درصد و برای راکتور غشایی از ۵۷/۷۸ درصد تا ۷۱/۲۲ درصد افزایش داشته است. درصد حذف آب به دست آمده ۷۴/۳۱ درصد است، در واقع میزان افزایش درصد حذف آب از ۵۴/۳۶ تا ۷۴/۳۱ درصد می باشد.

کاهش پیدا کرده است. این مورد در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد بیشتر مشهود است. چرا که پس از تولید، آب توسط غشا سریعاً خارج می شود. البته دو دلیل را برای این رفتار راکتور غشایی تراوش تبخیری می توان ذکر کرد. اول آنکه با افزایش دما میزان درصد تبدیل افزایش یافته و از این رو میزان تولید آب افزایش می یابد، که این امر موجب افزایش نیروی محرکه و در نتیجه خروج بیشتر آب توسط غشا می شود. دلیل دوم آن است که با توجه به معادله (۷) که معادله نفوذ آب می باشد، نشان دهنده ی رابطه ی مستقیم معادله نفوذ با دما است و از این رو با افزایش دما میزان خروج آب از محیط واکنش افزایش می یابد.



شکل ۳- الف) پروفایل توزیع آب در راکتور غشایی تراوش تبخیری در دماهای متفاوت، ب) نمودار توزیع کسر مولی بر روی سطح غشا در دماهای متفاوت. (وزن کاتالیست=۳/۵ گرم، دما=۶۰ درجه سانتیگراد، دبی خوراک=۲ سی سی بر ثانیه (CC/s)، نسبت مولار خوراک (Et/LA)=۱:۱)

۳-۳- ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی

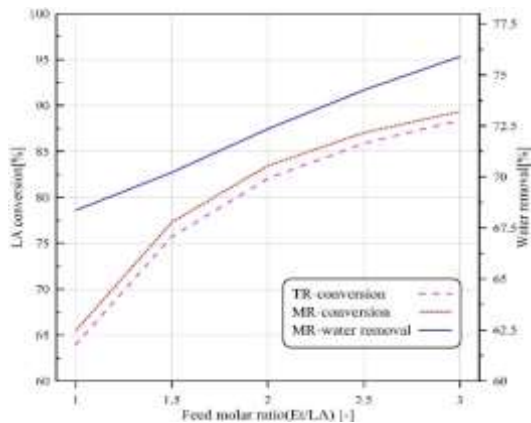
برای تحلیل بهتر عملکرد راکتور غشایی تراوش تبخیری، عملکرد این نوع راکتور در مقایسه با راکتور معمولی در قالب مفاهیم درصد تبدیل لوولینیک اسید و درصد حذف آب به ازای تغییر پارامترهای عملیاتی مشتمل بر دمای واکنش، نسبت مولار خوراک، بارگذاری کاتالیست و دبی جریان خوراک مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۵ محدوده تغییرات پارامترهای عملیاتی جهت ارزیابی مذکور ارائه شده است.

۳-۳-۱- تأثیر دمای واکنش

معادله فلاکس آب و سینتیک واکنش به معادلات آرنیوسی (معادله های ۷، ۱۰ و ۱۱) که وابستگی دما را نشان می دهند، بستگی دارند و با افزایش دما درصد تبدیل

۳-۳-۲- تأثیر دبی خوراک

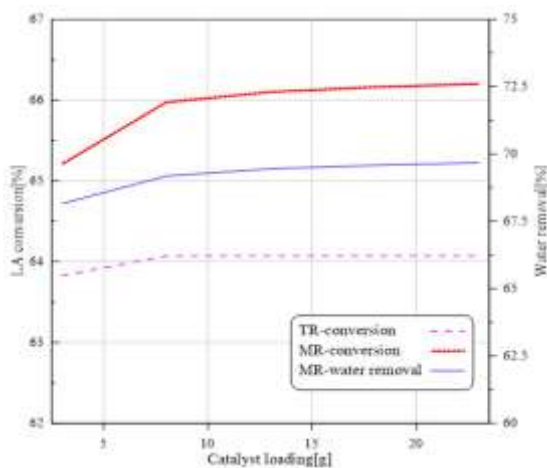
افزایش جریان خوراک منجر به کاهش زمان اقامت خوراک می‌شود و این امر کاهش درصد تبدیل در دو راکتور معمولی و غشائی را به همراه دارد. همانطوریکه در شکل (۵) مشاهده می‌شود، با افزایش جریان خوراک درصد تبدیل لوولینیک اسید در راکتور معمولی از مقدار ۶۴/۰۷ درصد به ۶۱/۸۸ درصد و نیز در راکتور غشائی این پارامتر از ۷۰/۷۳ به ۶۲/۳۵ درصد کاهش یافته است. از طرفی درصد حذف آب از ۷۲/۶۴ تا ۶۷/۴۱ درصد کاهش پیدا کرده است، با افزایش جریان خوراک میزان تولید آب کاهش و به تبع آن فشار بخار آب در سمت واکنش کاهش پیدا می‌کند که این امر منجر به کاهش نیروی محرکه و در نهایت کاهش درصد حذف آب می‌شود.



شکل ۶- درصد تبدیل لوولینیک اسید و درصد حذف به ازای نسبت مولارهای خوراک متفاوت. (وزن کاتالیست=۳/۵ گرم، دما=۶۰ درجه سانتیگراد، ۲ سی سی بر ثانیه (CC/s))

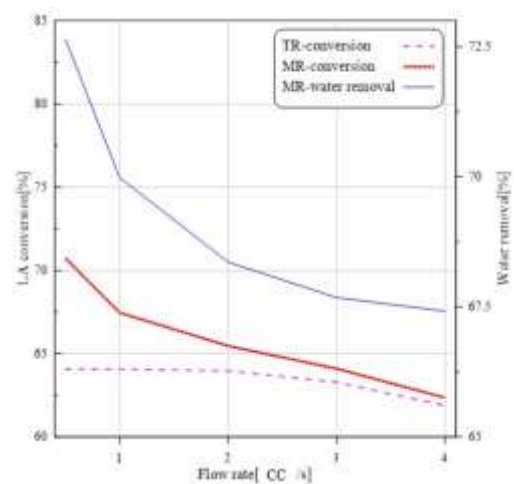
۳-۳-۴- تأثیر بارگذاری کاتالیست

بارگذاری کاتالیست جز مواردی است که در راکتورهای بستر ثابت معمولاً مورد توجه قرار می‌گیرد. در واقع سرعت واکنش و به تبع آن درصد تبدیل رابطه‌ی مستقیمی با مقدار کاتالیست موجود در راکتور بستر ثابت دارد. از اینرو انتظار می‌رود با افزایش میزان بارگذاری کاتالیست افزایش درصد تبدیل را شاهد باشیم.



شکل ۷- درصد تبدیل لوولینیک اسید و درصد حذف آب به ازای مقدار بارگذاری متفاوت کاتالیست. (دما=۶۰ درجه سانتیگراد، دبی خوراک=۲ سی سی بر ثانیه (CC/s) نسبت مولار خوراک (Et/LA) (۱:۱))

همانطور که در شکل (۷) مشهود است با افزایش میزان گرم



شکل ۵- درصد تبدیل لوولینیک اسید و درصد حذف به ازای دبی های خوراک متفاوت. (وزن کاتالیست=۳/۵ گرم، دما=۶۰ درجه سانتیگراد، نسبت مولار خوراک (Et/LA) = ۱:۱)

۳-۳-۳- تأثیر نسبت مولار خوراک

یک پارامتر دیگر که تأثیر بسیاری بر عملکرد راکتور غشایی تراوش تبخیری دارد، نسبت مولی خوراک (Et/LA) است. تبدیل زیاد لوولینیک اسید در حضور نسبت بیشتری از اتانول قابل دسترسی است.

همانطور که در شکل (۶) نشان داده شده است، با افزایش نسبت مولی خوراک، تبدیل لوولینیک اسید افزایش می‌یابد. با توجه به واکنش LA-ESR، افزایش نسبت Et / LA می‌تواند واکنش را به سمت محصولات سوق دهد. بنابراین، با توجه به اصل لوشاتلیه، با افزایش نسبت Et/LA می‌توان تبدیل لوولینیک اسید و تولید آب را افزایش داد. از طرف دیگر، درصد حذف آب افزایش می‌یابد (شکل (۶)). در واقع،

راکتور بوده است و به تبعیت از آن درصد حذف آب نیز افزایش یافته است. دبی خوراک نیز جزء پارامترهای مهم تأثیرگذار در عملکرد راکتورهای غشایی می باشد. از این رو با بررسی این پارامتر در روند افزایشی آن، شاهد کاهش مقدار درصد تبدیل در دو راکتور و کاهش درصد حذف آب در راکتور غشایی تراوش تبخیری بودیم. همچنین نسبت مولار خوراک که اهمیت بسزایی در روند عملکرد دو راکتور دارد مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش نسبت Et/LA امکان برخورد بیشتری برای واکنش دهنده ایجاد می شود از این رو افزایش درصد تبدیل و درصد حذف آب حاصل شد. در نهایت با افزایش مقدار بارگذاری کاتالیست در دو راکتور، میزان درصد تبدیل و درصد حذف آب روند افزایشی داشته است. البته لازم به ذکر است در تمامی شرایط عملیاتی، راکتور غشایی تراوش تبخیری نسبت به راکتور معمولی، عملکرد بهتری را از خود نشان داده است. لذا نتایج حاصل شده در تحقیق حاضر، امید امکان پذیری جایگزینی بیودیزلها برای سوخت های فسیلی بیش از پیش افزایش می دهد.

کاتالیست شاهد افزایش درصد تبدیل لوولینیک اسید در راکتور غشایی تراوش تبخیری هستیم. اما این روند در راکتور معمولی تقریباً مقدار ثابتی دارد. البته دلیل افزایشی بودن در راکتور غشایی تراوش تبخیری خروج آب از محیط واکنش است. اگرچه این تفاوت مقدار برای راکتور غشایی زیاد نمی باشد. درصد حذف آب با افزایش گرم آب نیز افزایش یافته است که مانند درصد تبدیل، تفاوت در انتها و ابتدا زیاد نمی باشد. بنابراین در واکنش $LA-ESR$ می توان گفت بارگذاری کاتالیست تأثیر چندانی ندارد.

۴- نتیجه گیری

مدل دو بعدی متقارن ایزوترمال بر پایه روش CFD به منظور تولید اتیل لوولینات در راکتور غشایی تراوش تبخیری طی واکنش $LA-ESR$ ارائه شده است. پس از اعتبارسنجی نتایج مدل با داده های آزمایشگاهی، درصد تبدیل اتیل لوولینات و حذف آب برای راکتورهای غشایی و معمولی در دما، دبی خوراک، نسبت مولار خوراک و مقدار بارگذاری کاتالیست متفاوت بررسی شد. در بررسی تأثیر دما نتایج نشان دهنده ی افزایش درصد تبدیل لوولینیک اسید در دو

مراجع

- [1] D. Unlu, O. Ilgen, and N. D. Hilmioglu, "Biodiesel additive ethyl levulinate synthesis by catalytic membrane: SO_4-2/ZrO_2 loaded hydroxyethyl cellulose", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 302, 2016, pp. 260-268.
- [2] F. U. Nigiz, and N. D. Hilmioglu, "Green solvent synthesis from biomass based source by biocatalytic membrane reactor", *International Journal of Energy Research*, Vol. 40, No. 1, 2016, pp. 71-80.
- [3] S. H. Shuit, and S. H. Tan, "Esterification of palm fatty acid distillate with methanol via single-step pervaporation membrane reactor: A novel biodiesel production method", *Energy Conversion and Management*, Vol. 201, 2019, pp. 112-110.
- [4] N. Hajilary, M. Rezakazemi, and S. Shirazian, "Biofuel types and membrane separation", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 17, No. 1, 2019, pp. 1-18.
- [5] D. Unlu, and N. D. Hilmioglu, "Synthesis of ethyl levulinate as a fuel bioadditive by a novel catalytically active pervaporation membrane", *Energy and Fuels*, Vol. 30, No. 4, 2016, pp. 2997-3003.
- [6] F. J. Novita, H. Y. Lee, and M. Lee, "Reactive distillation with pervaporation hybrid configuration for enhanced ethyl levulinate production", *Chemical Engineering Science*, Vol. 190, 2018, pp. 297-311.
- [7] D. R. Fernandes, A. S. Rocha, E. F. Mai, C. J. Mota, and V. T. Da Silva, "Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 425, 2012, pp. 199-204.
- [8] D. Unlu, O. Ilgen, and N. D. Hilmioglu, "Reactive separation system for effective upgrade of levulinic acid into ethyl levulinate", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 118, 2017, pp. 248-258.
- [9] D. Unlu, and N. D. Hilmioglu, "Applicability of a TSA/ZrO_2 catalytic membrane for the production of ethyl levulinate as raw material of gamma-valerolactone", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 33, 2017, pp. 21487-21494.

- [10] S. Quereschi, E. Ahmad, K. K. Pant, and S. Dutta, "Synthesis and characterization of zirconia supported silicotungstic acid for ethyl levulinate production", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 58, No. 35, 2019, pp. 16045-16054.
- [11] C. R. Patil, P. S. Niphadkar, V. V. Bokade, and P. N. Joshi, "Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro-mesoporous H/BEA zeolite derivatives", *Catalysis Communications*, Vol. 43, 2014, pp. 188-191.
- [12] D. Unlu, and N. D. Hilmioglu, "Pervaporation catalytic membrane reactor application over functional chitosan membrane", *Journal of Membrane Science*, Vol. 559, 2018, pp. 138-147.
- [13] W. Zhang, S. Na, W. Li, and W. Xing, "Kinetic modeling of pervaporation aided esterification of propionic acid and ethanol using T-type zeolite membrane", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 54, No. 18, 2015, pp. 4940-4946.
- [14] W. Zhang, X. Su, Z. Hao, S. Qin, W. Qing, and C. Xia, "Pervaporation membrane reactor for producing hydroxylamine chloride via an oxime hydrolysis reaction", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 54, No. 1, 2015, pp. 100-107.
- [15] D. S. Constantino, R. P. Faria, A. M. Ribeiro, J. M. Loureiro, and A. E. Rodrigues, "Performance evaluation of pervaporation technology for process intensification of butyl acrylate synthesis", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 56, No. 45, 2017, pp. 13064-13074.
- [16] S. Sorribas, A. Kudasheva, E. Almendro, B. Zornoza, O. de la Iglesia, C. Téllez, and J. Coronas, "Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1", *Chemical Engineering Science*, Vol. 124, 2015, pp. 37-44.
- [17] W. Qing, J. Chen, X. Shi, J. Wu, J. Hu, and W. Zhang, "Conversion enhancement for acetalization using a catalytically active membrane in a pervaporation membrane reactor", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 313, 2017, pp. 1396-1405.
- [18] F. U. Nigiz, "A comparative study on the synthesis of ethyl propionate in a pervaporation membrane reactor", *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, Vol. 128, 2018, pp. 173-179.
- [19] M. A. Gómez-García, I. Dobrosz-Gomez, and W. O. Viana, "Experimental assessment and simulation of isoamyl acetate production using a batch pervaporation membrane reactor", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 122, 2017, pp. 155-160.
- [20] A. Penkova, G. Polotskaya, and A. Toikka, "Pervaporation composite membranes for ethyl acetate production", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 87, 2015, pp. 81-87.
- [۲۱] رحمان زینالی، کامران قاسم زاده و علیرضا بهروزسرنند، "مدلسازی عملکرد غشای نانوساختار گرافنی جهت جداسازی هیدروژن به کمک روش دینامیک سیالات محاسباتی"، *مدلسازی در مهندسی دوره ۱۶، شماره ۵۵، ۱۳۹۷، صفحه ۱-۱*.
- [۲۲] نیما احمدی، عبدالرحمن دادوند، ایرج میرزایی و سجاد رضازاده، "بررسی عددی عملکرد پیل سوختی پلیمری دو کاناله با جریان گاز ناهمسو"، *مدلسازی در مهندسی، دوره ۱۶، شماره ۵۳، ۱۳۹۷، صفحه ۳۹-۵۱*.
- [۲۳] محسن مهدی پور قاضی و محمد رضا مویدی، "مدلسازی ریاضی و شبکه عصبی انتقال جرم در غشاهای مایع آمین گلایکول برای جداسازی دی اکسید کربن از هوا"، *مدلسازی در مهندسی، دوره ۱۴، شماره ۴۷، ۱۳۹۵، صفحه ۵۱-۶۰*.
- [۲۴] کامران قاسم زاده و میلاد قهرمانی، "آنالیز تئوری بر پایه روش CFD جهت ارزیابی عملکرد راکتور غشائی پالادیوم-نقره در مقایسه با راکتور معمولی طی فرآیند هیدروژن زدایی از سیکلوهگزان"، *مدلسازی در مهندسی، دوره ۱۸، شماره ۶۰، ۱۳۹۹*.
- [25] P. Delgado, M. T. Sanz, S. Beltrán, and L. A. Núñez, "Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 165, No. 2, 2010, pp. 693-700.
- [26] V. Russo, V. Hrobar, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, F. Sandelin, M. Di Serio, and T. Salmi, "Kinetics and modelling of levulinic acid esterification in batch and continuous reactors", *Topics in Catalysis*, Vol. 61, No. 18-19, 2018, pp. 1856-1865.
- [27] W. H. Chen, C. W. Tsai, Y. L. Lin, R. Y. Chein, and C. T. Yu, "Reaction phenomena of high temperature water gas shift reaction in a membrane reactor", *Fuel*, Vol. 199, 2017, pp. 358-371.