

# بررسی سینتیک تولید هیدرازین هیدرات به روش پراکساید و ارائه یک مدل ریاضی برای ثابت سرعت واکنش

حسین ابوالقاسمی\*، پارسا نوروزی، سعیدرضا رادپور، مجید وکیلی

دانشگاه تهران، دانشکده فنی، دانشکده مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: hoab@ut.ac.ir

## چکیده

هیدرازین ( $N_2H_4$ ) به علت دارا بودن پیوند  $N-N$  ساده‌ترین دی‌آمین و ترکیبی منحصر به فرد به شمار می‌رود. امروزه با پیشرفت فرآیندهای صنعتی، تولید هیدرازین با روش‌هایی مانند فرآیند الین-راشیگ، اوره، کتازین، فیزونس، پراکسید صورت می‌گیرد که فرآیند پراکساید دارای مزایای بسیاری همچون بازدهی بالا و سازگاری بیشتر با محیط‌زیست می‌باشد. در این تحقیق، فرآیند پروکساید مورد مطالعه قرار گرفت و سینتیک فرآیند شامل تولید و هیدرولیز دی‌متیل‌کتازین و دئیدروژناسیون کاتالیستی بررسی شد و مقادیر ثابت سرعت در دماهای مختلف بدست آمد. نتایج نشان داده است که مقادیر تجربی با مدل‌های لگاریتمی خاص به خوبی تطابق دارد. از این مقادیر جهت دسترسی به تولید بیشتر و بهتر و دستیابی به گزینش‌پذیری مناسب استفاده می‌شود. همچنین از مقایسه این معادلات در کنار روابط واکنش‌های تعادلی موجود در فرآیند، نقطه کارکرد بهینه در هر مرحله بین ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد بدست آمده است.

کلمات کلیدی: هیدرازین هیدرات، فرآیند پراکساید، سینتیک واکنش، مدل ریاضی

## مقدمه

هیدرازین و هیدرازین هیدرات دارای مصارف متعددی در کاربردهای گوناگون می‌باشند که از میان آنها می‌توان به عامل کفزا، فرآیند آماده‌سازی آب ورودی به بویلرها، عامل شروع‌کننده پلیمریزاسیون، ضد آفت‌ها، صنایع داروسازی، صنایع کشاورزی و کودهای شیمیایی و صنایع رنگ‌سازی اشاره کرد.

با توجه به کاربرد وسیع این ترکیب و نیز عنایت به این موضوع که اغلب هیدرازین‌هایی که امروزه در جهان مصرف می‌شود بصورت محلول آبی هیدرازین با غلظت حدود ۶۴٪ می‌باشد (که به این محلول

آبی هیدرازین، هیدرات گفته می‌شود)، لزوم بررسی و شناخت دقیق‌تر سینتیک هر مرحله از تولید این ماده ارزشمند بیش از پیش آشکار می‌شود. به طور کلی روش‌های متعددی برای تولید هیدرازین وجود دارد که از میان آنها می‌توان به روش‌های راشیگ، الین راشیگ، اوره، کتازین و پراکساید اشاره کرد. برای مثال در روش راشیگ با استفاده از اکسیداسیون آمونیاک توسط هیپوکلریت برای تولید هیدرازین استفاده می‌شود. در دهه‌های اخیر (از سال ۱۹۸۰) با استفاده از پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسیدکننده، پیشرفت‌ها و تغییراتی در فرآیند صنعتی تولید هیدرازین رخ داده است.

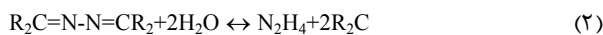
تولید هیدرازین پیشنهاد می‌شود، اکسید نمودن اتم‌های نیتروژن و خارج نمودن آنها از مولکولهای آمونیاک است:



(معمولاً سه اکسیدکننده جهت استفاده از فرآیند صنعتی تولید هیدرازین مناسب می‌باشند که عبارتند از: کلر، اکسیژن و پراکسید هیدروژن).

مشکل دیگری که در طول فرآیند تولید هیدرازین وجود دارد این است که هیدرازین قدرت احیاکنندگی قوی‌تری نسبت به آمونیاک دارد و ممکن است با عوامل اکسیدکننده وارد واکنش شود. کلر معمولاً در فرآیند راشیگ مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای جلوگیری از واکنش هیدرازین تولید شده با کلر، از محیط‌های بسیار رقیق در این فرآیند استفاده می‌شود [۳،۲،۱]. لازم به ذکر است که بازده این فرآیند معمولاً از ۶۰٪ تجاوز نمی‌کند و استفاده از هوا یا اکسیژن به عنوان یک اکسیدکننده به سختی انجام‌پذیر می‌باشد. این فرآیند که توسط رونه - پولنک [۴] پیشنهاد شد، تنها برای تهیه آروماتیک آزین‌ها، از ترکیبات آروماتیکی کاربرد دارد.

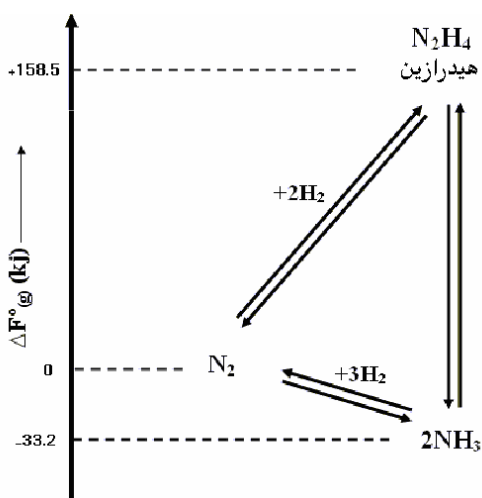
روش دیگری که برای تولید هیدرازین پیشنهاد شده و از راندمان بالایی هم برخوردار است، روش کتازین است [۵،۶،۷].



در نهایت از میان این روش‌ها، همانطور که در ادامه به آن پرداخته می‌شود، فرآیند تولید هیدرازین هیدرات به روش پراکساید از اهمیت انکارناپذیری برخوردار می‌باشد. در این مقاله پس از بررسی کلیات، به بررسی هر قسمت تولید این ماده و تاثیر عواملی همچون دما، فشار و کاتالیست بر روند تولید محصول نهایی پرداخته شده است.

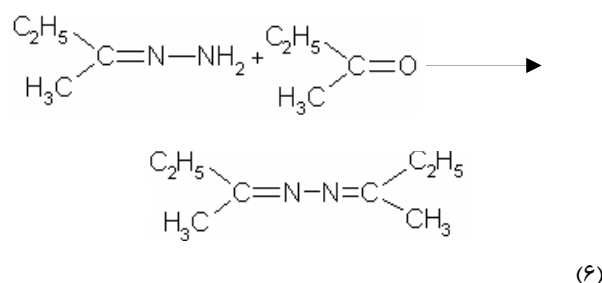
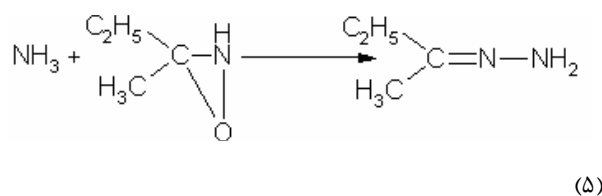
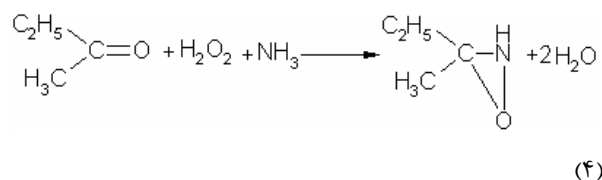
در دسترس بودن، تهیه آسان مواد اولیه و هزینه نهایی تولید از عوامل مهم و تأثیرگذار بر انتخاب روش تولید یک ماده مانند هیدرازین هیدرات می‌باشد. نیتروژن و آمونیاک تنها مواد اولیه‌ای هستند که در فرآیند مستقیم استفاده می‌شوند. با در نظر گرفتن میزان انرژی آزاد استاندارد برای سیستم گازی  $\text{N}_2-\text{N}_2-\text{NH}_3-\text{N}_2\text{H}_4$  همانطور که در شکل (۱) نمایش داده شده است، مشاهده می‌شود که سنتز مستقیم هیدرازین و هیدرات هیدرات از نیتروژن و هیدروژن از نظر میزان انرژی مصرفی برای ما مطلوب نیست، در ضمن هدایت واکنش به سمت تولید هیدرازین نیز بسیار مشکل می‌باشد.

تحقیقات انجام شده بر روی واکنش انتخابی نیتروژن و تبدیل مستقیم به هیدرازین نیز تاکنون شیوه مناسب و اقتصادی را ارائه ننموده است. بنابراین آمونیاک به عنوان ماده اولیه و شروع‌کننده واکنش تولید هیدرازین و هیدرات مطرح می‌گردد. ترکیب شدن دو مولکول آمونیاک و تولید هیدرازین و هیدروژن به صورت تئوری واکنش جالبی به نظر می‌رسد، حال آنکه این واکنش بسیار گرماگیر بوده و بازدهی و راندمان آن نیز پایین است. شیوه دیگری که برای



شکل ۱- تغییرات انرژی آزاد استاندارد (۲۹۸ K) در سیستم گازی  $\text{N}_2-\text{N}_2-\text{NH}_3-\text{N}_2\text{H}_4$  [۱]

مکانیزمی که برای فعال سازی آمونیاک و هیدروژن پراکساید مورد نیاز است ( برخلاف آمونیاک و هپوکلوئیت در فرآیند بایر) نباید اجازه واکنش این دو ماده که از واکنشگرهای اصلی هستند را ایجاد نماید. مسیر اصلی واکنش شامل تشکیل اکسازیریدین به عنوان محصول میانی می باشد که در مرحله بعدی، قابلیت اکسید نمودن آمونیاک و تشکیل هیدرازین هیدرات را دارا می باشد.



از آنجا که متیل اتیل کتازین در مخلوط واکنش نامحلول می باشد، به سهولت با دکانتور قابل جداسازی می باشد که در مرحله بعدی توسط تقطیر تخلیص می شود. کتازین تخلیص شده تحت فشاری برابر با ۰/۸ تا ۱۰ مگاپاسکال هیدرولیز می شود، که محصول این عمل، هیدرولیز هیدرازین آبی با غلظت بالا و متیل اتیل کتون است که به سیستم بازگشت داده می شود [۱۱،۱۲،۱۰]. نمای عمومی فرآیند تولید هیدرازین هیدرات را می توان در شکل (۲) مشاهده نمود. لازم به ذکر است که در این کار پژوهشی، جهت بررسی سینتیکی تولید هیدرازین هیدرات به روش پراکساید از اطلاعات فرآیندی واحد صنعتی پتروشیمی تبریز استفاده شده است. لایه آبی که شامل استامید می باشد، جهت جداسازی آب موجود در آن تغلیظ می شود و بعد از خالص سازی به راکتورها بازگردانده می شود.

آزین ها و متیل کتون به راحتی تحت فشاری که هیدرازین تولید می شود، هیدرولیز شده و مجدداً تولید کتون می نماید. عمده هیدرازینی که توسط فرآیند کتازین تولید می شود با استفاده از اکسیداسیون آمونیاک با کلر یا هیدروژن پراکساید انجام می شود. فرآیند تولید هیدرازین هیدرات به روش پراکساید را می توان بصورت زیر تقسیم بندی نمود:

واحد ۱: ۱- آماده سازی مواد اولیه معدنی

۲- آماده سازی، پایدارسازی و تقطیر هیدروژن پراکساید

۳- آماده سازی و تقطیر آمونیا پراکساید

۴- سنتز و تولید دی متیل کتازین

واحد ۲: ۵- تقطیر و جذب آمونیاک

۶- تقطیر مواد فرار

۷- آزنوتروپ آیزولیشن مخلوط آب و دی متیل کتازین

واحد ۳: ۸- هیدرولیز دی متیل کتازین و تقطیر استون

۹- خالص سازی هیدرازین هیدرات

۱۰- ایزولیشن هیدرازین هیدرات

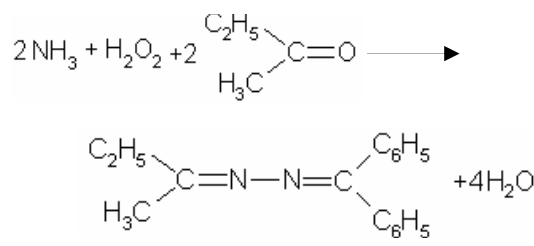
واحد ۴: ۱۱- تقطیر پس ماند برج ها

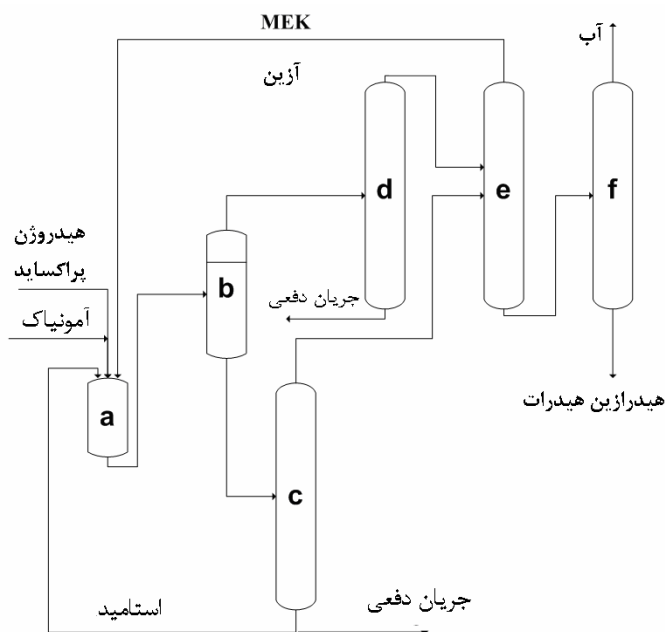
واحد ۵: ۱۲- جذب و تقطیر آب

واحد ۶: ۱۳- تقطیر استامید

۱۴- سنتز استونیتریل

در این فرآیند، هیدروژن پراکساید نقش عامل اکسیدکننده را ایفا می کند. واکنش تولید هیدرازین هیدرات در حضور متیل اتیل کتون یا استون در فشار اتمسفری و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انجام می شود. نسبت هیدروژن پراکساید به متیل اتیل کتون و به آمونیاک مصرفی نیز به ترتیب برابر ۱ به ۲ و به ۴ می باشد. هیدروژن پراکساید توسط استامین و دی سدیم هیدروژن فسفات فعال می گردد. واکنش کلی از شکل گیری و تشکیل متیل اتیل کتازین با بازده بالا نتیجه می شود [۹،۸].

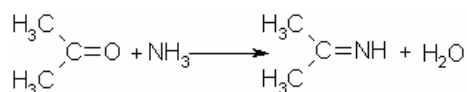




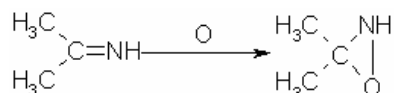
شکل ۲- فرآیند پراکساید: (a) راکتور آکسیدان (b) جداکننده فاز (c) تغلیظ کننده فاز آبی (d) تخلیص آکسیدان (e) هیدرولیز آکسیدان (f) تغلیظ هیدرات آکسیدان

### داده‌های صنعتی سینتیک فرآیند

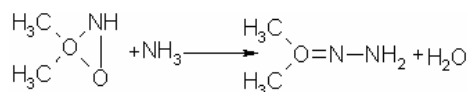
سینتیک فرآیند پراکساید از سه قسمت تولید دی‌متیل‌کتازین، هیدرولیز دی‌متیل‌کتازین و دهیدروژناسیون کاتالستی تشکیل شده است:



(۸)

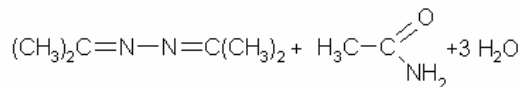
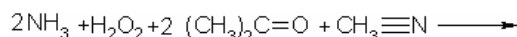


(۹)



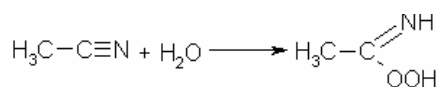
(۱۰)

تولید دی‌متیل‌کتازین - سنتز دی‌متیل‌کتازین از دهیدروژن پراکساید و آمونیاک را می‌توان بصورت زیر نمایش داد:



(۷)

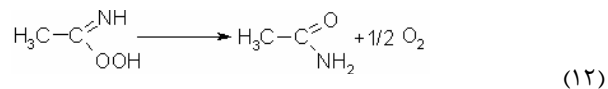
عامل حمل‌کننده اکسیژن در این سری واکنش‌ها استونیتریل می‌باشد که بصورت زیر تولید می‌شود:



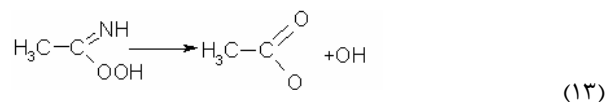
(۱۱)

در مرحله بعد، واکنش‌های مختلف سری و موازی با مکانیسم‌های رادیکالی و یونی بصورت زیر خواهد بود:

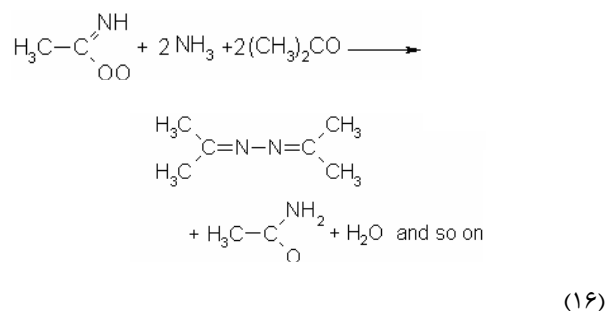
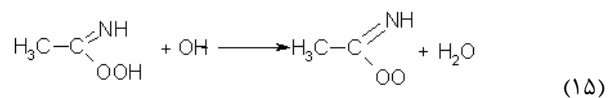
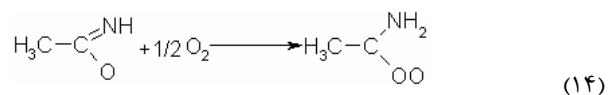
که می‌تواند بصورت زیر شکسته شود:



و یا به صورت رادیکالی تبدیل شود:



سپس واکنش به سمت تشکیل زنجیره‌ها پیش می‌رود:



آن کوچک بوده و در نتیجه، فرض جریان قالبی<sup>۱</sup> تقریباً صادق است. پس از انجام آزمایشات تجربی مشخص شد که تولید پراکسید هیدروژن، استونیتریل و استون، همچنین تشکیل دی متیل کتازین و استامید با غلظت، تقریباً به صورت خطی تغییر کرده، بنابراین می‌توان معادله واکنش مرتبه اول را با دقت نسبتاً قابل قبولی بکار برد. لازم به ذکر است که این مورد در مراجع مختلفی نیز پیشنهاد شده است [۵].

$$k = \frac{1}{\tau} \text{Ln} \left( \frac{C_0}{C} \right) \quad (18)$$

در هر دمای مشخص، غلظت ورودی به راکتور  $C_0$  معلوم بوده و غلظت خروجی آن نیز اندازه‌گیری شده و سپس به کمک رابطه (۱۸) مقدار  $k$  به دست آمده است.

مقادیر تجربی به دست آمده ثابت‌های سرعت این واکنش‌ها به شرح جدول (۱) می‌باشد. با توجه به اینکه واکنش تولید هیدرازین هیدرات عمدتاً در دمای محیط انجام می‌گیرد، مقادیر ثابت‌های سرعت این واکنش‌ها در سه دمای کاربردی ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد مورد محاسبه قرار گرفت. تابعیت ثابت سرعت واکنش با دما نیز بصورت زیر ارائه شده است:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (19)$$

مقادیر  $k$  و انرژی اکتیواسیون ترکیبات کلیدی تولید شده در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- ثابت‌های سرعت و مقادیر انرژی اکتیواسیون تولید

ترکیبات کلیدی

جزء	$\times 10^4 k [\text{sec}^{-1}]$			E Kcal/mole
	۳۰ °C	۴۰ °C	۵۰ °C	
هیدروژن پراکساید	۱/۶۶	۲/۴	۳/۷۶	۸
استونیتریل	۱/۴	۱/۴۵	۲/۵۸	۸
استون	۲/۳۶	۲	۳/۷	۶
دی متیل کتازین	۱/۹	۲/۵	۴/۳	۸
استامید	۲/۳	۲/۵۵	۵/۵	۸/۵

هیدروژن پراکساید نیز علاوه بر شرکت در واکنش اصلی جهت تولید IPA، بر طبق واکنش (۱۸) ممکن است در طول فرآیند تجزیه شود.



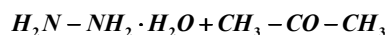
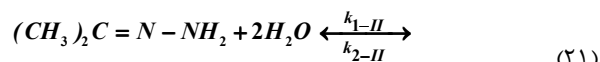
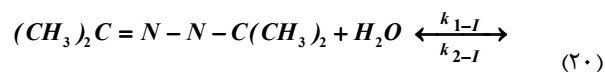
از آنجا که تعیین درجه کلی واکنش برای این فرآیند بسیار مشکل می‌باشد، سینتیک مواد اولیه و تبدیل آنها به محصولات نهایی طی اکسیداسیون آمونیاک توسط هیدروژن پراکساید در حضور استونیتریل در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

آزمایشات در یک راکتور لوله‌ای با فرض صرف نظر از جریان‌های محوری انجام شده است. در این راکتور قطر راکتور در مقایسه با طول

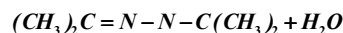
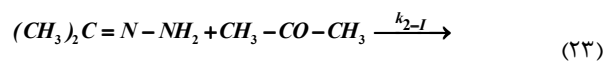
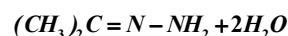
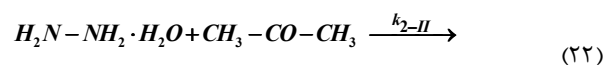
1. Plug Flow

## - هیدرولیز دی متیل کتازین

هیدرولیز دی متیل کتازین متشکل از یک سری واکنش‌های مرکب می‌باشد:



تولید دی متیل هیدرازون از هیدرازین هیدرات و استون را نیز می‌توان بصورت زیر نشان داد:



ثابت‌های سرعت تعادلی در سیستم‌های آبی دی متیل هیدرازون -

هیدرازین هیدرات، استون و دی متیل کتازین - دی متیل هیدرازون - استون به کمک روابط زیر تعیین می‌شوند:

$$K_{P-I} = \frac{k_{1-I}}{k_{2-I}} \quad (24)$$

$$K_{P-II} = \frac{k_{1-II}}{k_{2-II}} \quad (25)$$

مطالعات تجربی ثابت کرده است که سرعت مصرف استون (رابطه ۲۲ و ۲۳) به خوبی با معادله سینتیکی مرتبه اول تطابق می‌کند. در نتیجه به کمک این روابط و استفاده از روش انتگرالی، ثابت‌های سرعت واکنش و انرژی اکتیواسیون به دست آمده است (جدول ۲).

مقادیر ثابت سرعت و انرژی اکتیواسیون واکنش‌های (۲۰) و (۲۱) فوق در دو دمای آزمایش شده ۲۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد در جدول (۳) آورده شده است.

مقادیر ثابت‌های سرعت تعادلی با توجه به مقادیر فوق و میان‌یابی، محاسبه و در جدول (۴) آورده شده است.

همچنین در شکل (۳) ثابت‌های سرعت  $k_{p-I}$  و  $k_{p-II}$  بر حسب تغییرات دما رسم شده است.

جدول ۲- مقادیر k و E مربوط به واکنش‌های (۲۲) و (۲۳)

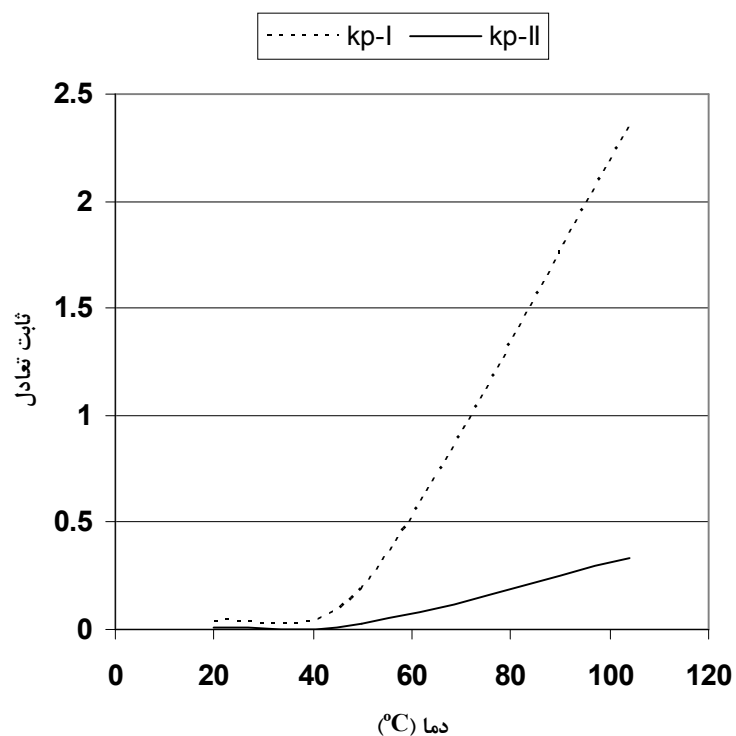
ثابت سرعت ( $Sec^{-1}$ )						E (kcal/mole)	
$k_{2-II} \times 10^4$			$k_{2-I} \times 10^4$			$E_2$	$E_1$
۱۵ °C	۲۴ °C	۵۰ °C	۳۰ °C	۴۰ °C	۵۰ °C	۵/۶۸	۱۹/۱
۲/۷	۳/۶۵	۷/۹	۰/۷۱	۱/۷۴	۵/۴		

جدول ۳- مقادیر k و E مربوط به واکنش‌های (۲۰) و (۲۱)

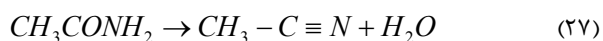
ثابت سرعت ( $sec^{-1}$ )				E , [kcal/mole]	
$\mu k_{1-I}$		$\mu k_{1-II}$		$E_2$	$E_1$
۲۰ °C	۵۰ °C	۲۰ °C	۵۰ °C	۲۶/۷۴	۱۵
۰/۹۷	۱/۰۸	۱/۶۴	۱۸/۲		

جدول ۴- ثابت‌های سرعت تعادلی

ثابت تعادل					
kp-II			kp-I		
۲۰ °C	۵۰ °C	۱۰۴ °C	۲۰ °C	۵۰ °C	۱۰۴ °C
۰/۰۰۵	۰/۰۲۳	۰/۳۳	۰/۰۳۶	۰/۰۰۲	۲/۳۵



شکل ۳- ثوابت تعادلی واکنش تولید دی متیل هیدرازین



ثابت سرعت واکنش نیز از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$K = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = (1 + \varepsilon_A)Ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A \quad (28)$$

مقادیر عددی ثابت سرعت واکنش درجه اول بازگشت ناپذیر دهیدروژناسیون استامید (k)، برحسب دما در جدول (۵) آمده است:

بطور کلی این واحد شامل دو مرحله اصلی هیدرولیز دی متیل کتازین و تولید هیدرازین هیدرات تجاری و واحد تصفیه هیدرازین هیدرات از انواع آلاینده‌ها می‌باشد. واحدهای جذب و تقطیر مواد خروجی از انتهای برج را نیز به عنوان مراحل فرعی این واحد می‌توان بر شمرد.

#### - دهیدروژناسیون کاتالیستی

دهیدروژناسیون استامید توسط واکنش زیر انجام می‌شود:

## پیشنهاد مدل

با توجه به تعیین کنندگی واکنش تولید دی متیل کتازین، تلاش ما بر این بوده است که بتوان ثابت سرعت تولید این محصول میانی را بر حسب دما در قالب یک مدل ریاضی (به کمک نرم افزار ای ویوس<sup>۱</sup>) تعمیم داد. یکی از معیارهای خوب و با ارزشی که برای برآزش و مقایسه اعتبار نتایج الگوهای رگرسیونی دارای متغیرهای مستقل به کار می رود، پارامتر  $R^2$  می باشد. با داشتن این پارامتر می توان تعیین کرد که چند درصد از تغییرات متغیر وابسته توسط متغیرهای مستقل توضیح داده شده است. در حالت کلی، مقدار این پارامتر بین صفر و یک قرار دارد و هر چه به یک نزدیک تر باشد، مطلوب تر خواهد بود. لازم به ذکر است که از این پارامتر در نرم افزار ای ویوس استفاده شده است.

با توجه به شکل (۳) مشخص می شود که منحنی تغییرات ثابت های تعادلی با دما از دو ناحیه تشکیل شده و تغییرات در هر یک از نواحی

تقریباً خطی می باشد (ناحیه زیر دمای ۴۰ و بالای ۵۰ درجه سانتیگراد). بنابراین دو مدل خطی  $\ln k = c_1 + c_2 T$  و  $\ln k = c_1 + \frac{c_3}{T}$  مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده نشان داد که بهترین مدل، ترکیب این دو مدل می باشد.

لذا جهت مدل سازی ابتدا مدل  $\ln k = C_1 + C_2 T$  بررسی شد که مقدار  $R^2$  آن برابر با ۹۱ درصد می باشد. سپس مدل  $\ln k = C_1 + \frac{C_2}{T}$  مورد بررسی قرار گرفت که با  $R^2$  برابر با ۹۳ درصد، نسبتاً تطابق بهتری با اطلاعات داشته است. نهایتاً مدل ترکیبی به صورت  $\ln k = C_1 + C_2 T + \frac{C_3}{T}$  ارایه شد که با  $R^2$  برابر ۹۸/۶ درصد نسبت به مدل های قبل هم پوشانی بسیار خوبی را ایجاد نموده است. رابطه ریاضی این مدل به صورت زیر می باشد:

$$\ln(k_1) = -11.676 + 0.0945 T + \frac{77.370}{T} \quad (29)$$

جدول ۵- تابعیت ثابت های سرعت واکنش دهیدروژناسیون کاتالیستی با دما

دما	۳۵ °C	۴۵ °C	E, (k cal)/(mole)
k [(lit. of Gas)/ (hr). (lit of Cat.)]	۶۶۰۰	۱۶۶۰۰	۷/۷

جدول ۶- نتایج مدل ساخته شده بر اساس ضرایب دی متیل کتازین (خروجی نرم افزار)

Dependent Variable: LOG(DM)				
Method: Least Squares				
Date: 05/14/06 Time: 12:05				
Sample: 1 7				
Included observations: 7				
LOG(DM)=C(1)+C(2)*T+C(3)*1/T				
	Coefficient	Std. Error	t-Statistic	Prob.
C(1)	-11.67642	1.353556	-8.626481	0.0010
C(2)	0.094466	0.017234	5.481303	0.0054
C(3)	77.37057	25.99814	2.976004	0.0409
R-squared	0.985667	Mean dependent var	-5.896825	
Adjusted R-squared	0.978501	S.D. dependent var	0.315761	
S.E. of regression	0.046298	Akaike info criterion	-3.009888	
Sum squared resid	0.008574	Schwarz criterion	-3.033069	
Log likelihood	13.53461	F-statistic	137.5420	
Durbin-Watson stat	2.406809	Prob(F-statistic)	0.000205	

1. Eviews
2. R- Squared



ساخت مدل، اثر قابل توجهی در برازش منحنی نداشته باشند و به عبارت دیگر، مقادیر آنها صفر و یا نزدیک به صفر باشد. یکی از مواردی که کار با نرم افزار Eviews را ساده نموده است، محاسبه احتمال تایید این نظریه می باشد که تحت عنوان احتمال آماره  $t^2$  و احتمال آماره  $F^4$  در نتایج مشاهده می شوند و اگر این احتمالات کمتر از  $0/05$  باشد، نظریه های مذکور تایید نمی شوند. احتمال آماره  $t$  نشان دهنده میزان احتمال صفر بودن هر یک از متغیرها به صورت جداگانه می باشد. همانطوریکه در بالا نیز اشاره شد، مقدار این پارامتر در مدل های تهیه شده کمتر از  $0/05$  می باشد که نشان دهنده صحت مدل مذکور می باشد. حال احتمال دارد که به طور کلی هیچ یک از متغیرهای مورد استفاده در برازش منحنی دارای اهمیت نباشند. میزان احتمال تأیید این نظریه با پارامتر احتمال آماره  $F$  است و مقدار آن برای مدل های ساخته شده، برابر با صفر می باشد و از این لحاظ نیز صحت مدل تایید می گردد. بنابراین مشاهده می شود که مدل مذکور به خوبی متغیرهای مستقل را می پوشاند و هیچ متغیر حائز اهمیتی از مدل حذف نشده است. همچنین واکنش دیگر محصول میانی و واکنشگر اصلی، یعنی استونیتریل نیز با مدل پیشنهادی فوق تطبیق داشته و نتایج حاصل از این مدل را می توان بصورت زیر (جدول ۷) بررسی نمود:

جدول ۷- نتایج مدل ساخته شده بر اساس ضرایب استونیتریل (خروجی نرم افزار)

Dependent Variable: LOG(ANR) Method: Least Squares Date: 05/14/06 Time: 12:15 Sample: 1 7 Included observations: 7 LOG(ANR)=C(1)+C(2)*T+C(3)/T				
	Coefficient	Std. Error	t-Statistic	Prob.
C(1)	-14.24959	1.485849	-9.590201	0.0007
C(2)	0.113859	0.018919	6.018344	0.0038
C(3)	128.4303	28.53914	4.500146	0.0108
R-squared	0.968315	Mean dependent var		-6.386033
Adjusted R-squared	0.952472	S.D. dependent var		0.233126
S.E. of regression	0.050824	Akaike info criterion		-2.823385
Sum squared resid	0.010332	Schwarz criterion		-2.846566
Log likelihood	12.88185	F-statistic		61.12074
Durbin-Watson stat	3.228466	Prob(F-statistic)		0.001004

1. Adjusted R-Squared
2. Durbin – Watson Test
3. Prob (T-Statistic)
4. Prob (F-Statistic)

همانطوریکه که در جدول (۶) مشاهده می شود، مقدار پارامتر  $R^2$  در مورد مدل تهیه شده مناسب است و نشان دهنده انطباق مناسب نتایج آزمایشگاهی با مدل تهیه شده می باشد. لازم به ذکر است که اگر تعداد متغیرهای مستقل افزایش پیدا کند، مقدار ضریب  $R^2$  افزایش پیدا کرده و هر چه  $R^2$  افزایش می یابد، مقدار واریانس بزرگتر می شود و این مورد مطلوب نمی باشد. اما با استفاده از  $R_{adj}^2$  به جای انحرافات، واریانس ها در محاسبه میزان انطباق مدل و نتایج آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می گیرند و از رشد کاذب  $R^2$  جلوگیری می شود. همانطوریکه در جدول (۶) مشاهده می شود، مقدار این پارامتر نیز در مدل تهیه شده مناسب بوده که نشان دهنده صحت میزان  $R^2$  و همپوشانی مناسب اطلاعات در مدل می باشد. یکی از آزمون های مهمی که روی مدل تهیه شده بررسی شده است، آزمون دوربین- واتسون<sup>۲</sup> می باشد. این آزمون متداول ترین روش برای تشخیص خودهمبستگی باقیمانده ها می باشد. پس از تعیین مدل توسط نرم افزار Eviews، نتیجه این آزمون بر اساس یک آماره گزارش می شود. هر چه مقدار این آماره بزرگتر از  $1/0$  باشد، احتمال وجود خودهمبستگی باقیمانده ها کاهش می یابد. همانطوریکه در جدول (۶) مشاهده می شود، مقدار این پارامتر برابر با  $2/41$  می باشد که باعث اعتبار بیشتر مدل تهیه شده می گردد. در بعضی از موارد احتمال دارد که یک یا چند متغیر انتخاب شده برای

مختلف پیشنهاد نمودند که با بررسی این نتایج (شکل (۴)) مشخص می‌گردد که میزان گزینش‌پذیری تولید هیدرازین هیدرات با افزایش دما افزایش می‌یابد. از طرفی با بررسی تاثیر دما بر روی واکنش تعادلی هیدرولیز دی‌متیل‌کتازین و همچنین تأثیر آن بر روی تولید دی‌متیل‌هیدرازین و مقایسه این دو با یکدیگر، می‌توان به دمای بهینه (بین ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتیگراد) دست یافت.

- بررسی تابعیت دهمیدروژناسیون کاتالیستی با دما نیز در جدول (۵) صحت مقادیر به دست آمده در مورد دمای بهینه را تأیید کرده و نشان می‌دهد که میزان محصول تولید شده مطلوب به ازای حجم واحد کاتالیست در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد بیشتر خواهد بود.

- در پایان، مقادیر تجربی بر اساس مدل‌های ریاضی مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از حدس اولیه در قالب یک مدل لگاریتمی بخوبی تطابق دارد و بر تبعیت این واکنش‌ها از درجه اول تصدیق می‌نماید. به طور کلی نتایج نشان داده است که مدل  $Ln k = c_1 + c_2 T + \frac{c_3}{T}$  همپوشانی بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد. لازم به ذکر است که از این مقادیر جهت دسترسی به تولید بیشتر و بهتر و دستیابی به گزینش‌پذیری مناسب استفاده می‌شود.

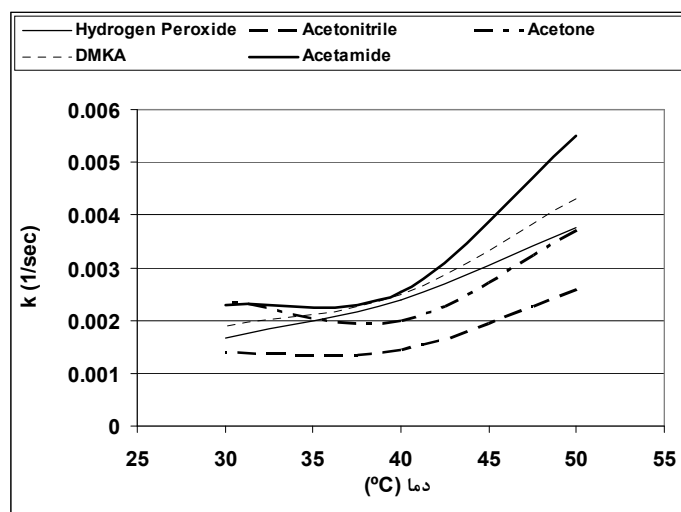
با در نظر گرفتن پارامترهای اصلی مدل از قبیل  $R^2$  و بررسی تست دوربین-واتسون و سایر پارامترهای دیگر خواهیم دید که واکنش تولید استونیتریل نیز با استفاده از نتایج آزمایشگاهی که بیانگر رابطه سینتیک این واکنش با دما می‌باشد، در این قالب بخوبی فیت می‌شود و حدس اولیه ما را بر تبعیت این واکنش‌ها از درجه اول تصدیق می‌نماید. همانطوریکه در جدول (۷) نیز مشاهده می‌شود میزان پارامتر  $R^2$  بیش از ۹۶ درصد می‌باشد. پس از جایگذاری ثوابت بدست آمده در رابطه اصلی خواهیم داشت:

$$Ln(k_2) = -14.250 + 0.114 T + \frac{128.430}{T} \quad (30)$$

### نتیجه‌گیری

فرآیند پراکساید، در مقایسه با سایر فرآیندها جهت تولید هیدرازین هیدرات به دلیل عدم تشکیل انواع نمک‌ها به عنوان محصولات فرعی و جانبی، بازده بالا، صرف انرژی اندک و پایین بودن میزان مولی واکنشگرها به میزان اضافی دارای اهمیت می‌باشد. در همین راستا در این کار پژوهشی جهت تولید هیدرازین هیدرات با بازدهی بالا و دستیابی به بهترین شرایط عملیاتی، بررسی سینتیک هر جزء از واکنش تولید هیدرازین هیدرات مورد بررسی قرار گرفت و به طور کلی به موارد زیر می‌توان اشاره نمود:

- مقادیر آزمایشگاهی، ثابت سرعت (k) را بر حسب دما و فشارهای



شکل ۴- ثوابت سرعت واکنش‌های اصلی و تابعیت دمایی

### مراجع

- [1] Mack Tyner, "Enthalpy-Concentration diagrams of binary aqueous mixtures of hydrazine, sodium carbonate, and glycerine", *AIChE Journal*, Volume 1, Issue 1, Pages 87-92, (2004).
- [2] Joan Bond, H. M. Longbottom, "The manganic hydroxide-hydrazine hydrate system as an initiator of vinyl polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, vol 13, Issue 11, pp 2333-2340, (2003).
- [3] A.V. Ananiev, J.-C. Broudic, Ph. Brossard, "The platinum catalyzed hydrazine decomposition in non-nitrate acidic media", *Applied Catalysis*, vol 242, pp 1-10, (2003).
- [4] Rhone-Poulenc, "Hydrazine derivatives", United States Patent 5276046, Rorer Limited, (1994).
- [5] Schmidt EW., "Hydrazine and its derivatives", New York: John Wiley, (1984).
- [6] L.F.Audrieth B.A. Ogg; "The Chemistry of Hydraine", Wiley New York, (1991).
- [7] Schirmann et al., "Method for preparing hydrazo-bis-acetonitriles", *Produits Chimiques Uguine Kuhlmann* (Paris, FR), United States Patent 3984451, (1976) (J.P)
- [8] Schirmann, et al. "Process for the Preparation of Concentrated Solution of Hydrazine Hydrate", USP No. 4725421, February 16, (1988).
- [9] R.Schiebs: "The Chemistry of the Bayer Hydrazine Process," 193rd ACS Meeting Abstracts, Denver (1997).
- [10] P. J. ISAACSON, M. H. B. HAYES, "The interaction of hydrazine hydrate with humic acid preparations at pH 4", *European Journal of Soil Science*, V. 35, pp 79-92, (1984).
- [11] Mizukami Fujio et al., "Method of producing a catalyst for the decomposition of hydrazine", United States Patent 5185312, Agency of Industrial Science & Technology, (1993).
- [12] Ullmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 4th edition, vol 13, pp 95-107, (1998).

### علامه و اختصارات

ثابت $\left[\frac{1}{\text{sec}}\right]$	A
غلظت بعد از گذشت زمان $\tau$ [mol / lit]	C
غلظت اولیه [mol / lit]	$C_0$
انرژی اکتیواسیون (kcal/mol)	E
دبی مولی استامید ورودی $\left[\frac{\text{mol}}{\text{h}}\right]$	$F_{A_0}$
ثابت واکنش $\left[\frac{1}{\text{sec}}\right]$	k
ثابت سرعت (lit of gas)/(lit of cat.)(hr)	$k'$
ثابت سرعت بر اساس روش DMKA	$k_1$
ثابت سرعت بر اساس روش Acetonitrile	$k_2$
ثابت‌های سرعت تعادلی	$K_p$
ثابت $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol.k}}\right]$	R
دما [°C] or [K]	T
حجم کاتالیست [lit]	V
درصد تبدیل	$X_A$
ضریب تغییر حجم (نسبت تغییرات حجم به پیشرفت واکنش)	$\epsilon_A$
زمان واکنش [sec]	$\tau$