

## بررسی افزایش مقیاس ستون‌های تقطیر واکنشی

مرتضی زیودار<sup>۱\*</sup>، یحیی بلوچی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

<sup>۲</sup> دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

نوع مقاله: مروری

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۲۹ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۱۱

### چکیده

راه‌اندازی ستون‌های پایلوت به‌عنوان پیش‌زمینه طراحی فرایندها در مقیاس صنعتی از دیرباز مورد توجه بوده است. با وجود مزایای متعدد، ستون‌های تقطیر واکنشی پایلوت معدودی راه‌اندازی شده است. بررسی مطالعات انجام شده و واکنش‌های مشابه مشخص گردید که تقطیر واکنشی برای واکنش‌های استری شدن، استری شدن چندمرحله‌ای، تولید ترکیبات اتری، آلکیل‌دار کردن، رطوبت‌زدایی، استیل‌دار کردن و ایزومردار کردن می‌تواند کاربرد داشته باشد. تطابق ناحیه دمایی بهینه برای انجام واکنش شیمیایی مدنظر با ناحیه دمایی عملیاتی ستون تقطیر یکی از پارامترهای کلیدی در طراحی فرایند تقطیر واکنشی است. از طرفی یکی از مهم‌ترین پیش‌شرط‌های اجرای فرایند، بررسی نقاط هم‌جوشی واکنشی است. قطر ستون‌های پایلوت مورد استفاده در غالب تحقیق‌ها ۵۰ میلی‌متر گزارش شده است. ارتفاع ستون‌ها با توجه به نوع فرایند و سختی جداسازی متفاوت است. آکنه‌های ساختاریافته کاتالیستی Sulzer بیش‌ترین کاربرد را در این ستون‌ها داشته‌اند.

**کلمات کلیدی:** افزایش مقیاس، واحد پیش‌تاز، تقطیر واکنشی، آکنه‌های ساختاریافته

## ۱- مقدمه

فرایند تقطیر به‌عنوان یک روش جداسازی سنتی برای جداسازی اجزای یک مخلوط بر اساس نقاط جوش مورد استفاده قرار گرفته است. مصرف انرژی و همچنین موانع ترمودینامیکی در بسیاری از فرایندهای جداسازی بر اساس تقطیر ضرورت توجه به روش‌های نوین جداسازی را بیش‌تر از پیش کرده است. یکی از این روش‌ها که مورد توجه زیادی قرار گرفته است تقطیر واکنشی<sup>۱</sup> است که فرایند تقطیر به‌صورت هم‌زمان با واکنش شیمیایی در یک ستون صورت می‌گیرد. انجام هم‌زمان واکنش شیمیایی و تقطیر دارای مزایا و معایبی خواهد بود که به‌صورت جداگانه برای هر فرایند شیمیایی باید مورد بررسی قرار گیرند. مزایای تقطیر واکنشی را می‌توان در سه بخش اقتصادی، ایمنی و زیست‌محیطی مورد بررسی قرار داد. همان‌طور که اشاره شد ادغام واکنش شیمیایی و فرایند تقطیر منجر به به‌کارگیری یک ستون به‌جای دو ستون تقطیر و راکتور شیمیایی خواهد شد و کاهش سرمایه اولیه و هزینه‌های عملیاتی و مصرف انرژی را در پی خواهد داشت. از طرف دیگر می‌توان از گرمای آزاد شده در واکنش‌های گرمازا برای بخش تقطیر استفاده کرد و بار حرارتی جوش‌آور را کاهش داد. در ناحیه واکنشی حداکثر دما محدود به نقاط جوش اجزای فاز مایع خواهد بود و از به‌وجود آمدن نقاط داغ بر روی کاتالیزگر جلوگیری به عمل آمده و از نقطه‌نظر ایمنی، فرایند در شرایط ایمن‌تری انجام خواهد گرفت. در غالب فرایندهای تقطیر واکنشی میزان کربن دی‌اکسید و سایر آلاینده‌ها نیز کاهش قابل توجهی نسبت به روش‌های سنتی تقطیر دارند [۱].

در کنار مزایای ذکر شده باید به این موضوع اشاره کرد که جداسازی به روش تقطیر واکنشی دارای معایبی نیز هستند. اجرا و طراحی فرایند تقطیر واکنشی به دلیل ادغام فرایند تقطیر و واکنش شیمیایی و محدود شدن فرایند تقطیر به ناحیه دمایی که واکنش شیمیایی در آن انجام می‌شود نسبت به روش‌های معمول تقطیر بسیار پیچیده‌تر است. آکنه‌های ساختاریافته کاتالیستی که در ستون‌های تقطیر واکنشی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بسیار گران‌قیمت بوده و پس از مدتی غیرفعال شده و باید جایگزین شوند [۲].

به‌طورمعمول در بسیاری از فرایندهای صنعتی از جمله تقطیر اجرای فرایند در مقیاس پایلوت به‌عنوان روشی برای بررسی اجرایی بودن فرایند و کاهش هزینه‌ها مرسوم است. با توجه به دورنمای بسیار روشن، لزوم بررسی همه‌جانبه و امکان‌سنجی اجرای واکنش‌های مختلف در ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی به‌عنوان پیش‌زمینه اجرای صنعتی ضروری به نظر می‌رسد. در این مطالعه سعی بر آن بوده است که نکات برجسته مهم‌ترین تحقیق‌های انجام شده در مقیاس پایلوت فرایند تقطیر واکنشی با محوریت پارامترهای مهم فیزیکی و مدل‌سازی فرایند مورد بررسی قرار گیرد.

## ۲- امکان‌سنجی اجرای فرایندهای شیمیایی در ستون‌های تقطیر واکنشی

تقطیر همراه با واکنش شیمیایی، به دلیل کاهش هزینه‌های کلی تولید، اقتصادی است ولی باوجود این نیاز به زمان زیادی برای تحقیق و طراحی و آزمون نیمه‌صنعتی و همچنین مشکلات مدیریت و مهندسی دارد. اولین گام در اجرای یک فرایند در ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی امکان‌سنجی انجام واکنش در شرایط عملیاتی ستون تقطیر و بررسی شرایط مرزی و محدودیت‌های فرایندی است. تطابق ناحیه دمایی بهینه برای انجام واکنش شیمیایی مدنظر با ناحیه دمایی عملیاتی ستون تقطیر یکی از پارامترهای کلیدی در طراحی یک فرایند تقطیر واکنشی است. به‌عنوان مثال تقطیر همراه با واکنش شیمیایی در واکنش‌هایی که تعادلی بوده و در فاز مایع انجام می‌گیرد و کسر تبدیل تعادلی

واکنش شیمیایی در دماهای پایین زیاد است توصیه نمی‌شود، زیرا که شرایط تقطیر با شرایط واکنش شیمیایی از لحاظ دمایی مطابقت ندارد. به عبارت دیگر اگر در واکنشی کسر تبدیل تعادلی واکنشی در دمای ۳۰۰ کلوین به مقداری حداکثری برسد و تقطیر در دماهای بالاتر از ۳۲۰ کلوین قابل انجام باشد، کسر تبدیل تعادلی در محدوده دمایی تقطیر کاهش خواهد یافت. به نظر می‌رسد به دلیل محدودیت‌های ذکر شده فرایند تقطیر واکنشی در مقیاس پایلوت برای واکنش‌های محدودی پیاده‌سازی و اجرا شده است [۳].

با توجه به محدودیت دمای عملیاتی در این بخش مهم‌ترین واکنش‌هایی که امکان اجرا در ستون‌های تقطیر واکنشی را دارند مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. آنچه در بررسی تحقیق‌های انجام شده مشخص گردید نشان می‌دهد که برخی واکنش‌های پلیمری که در شرایط کنترل شده انجام شده‌اند، همچون واکنش سنتز پلی‌استر که توسط شاه<sup>۲</sup> و همکاران انجام شده است از واکنش‌های قابل اجرا در ستون‌های تقطیر واکنشی هستند [۴]. در مطالعه دیگری نیز نیسباخ<sup>۳</sup> و همکاران واکنش پلیمری شدن آکریلیک اسید و آکریلات استر را در یک ستون تقطیر واکنشی با کاتالیزگر ناهمگن مورد مطالعه قرار داده‌اند [۵].

غالب فرایندهای اجرا شده در مقیاس پایلوت به نظر می‌رسد مربوط به فرایندهای استری شدن یک یا چند مرحله‌ای باشد که بخش زیادی از تحقیق‌های انجام شده را به خود اختصاص داده است. این مطالعات نشان می‌دهد فرایندهای استری شدن با توجه به محدودیت‌های ذکر شده امکان اجرا در ستون‌های تقطیر واکنشی را دارند و انتخاب خوبی برای این فرایند محسوب می‌شوند [۶]. از جمله این مطالعات می‌توان به تحقیق‌های انجام شده کروز - دیاز<sup>۴</sup> و همکاران در رابطه با فرایند استری شدن پروپیونیک اسید<sup>۵</sup> و پروپیل الکل به منظور تولید ان-پروپیل پروپیونات<sup>۶</sup> و همچنین مقاله ویرشم<sup>۷</sup> و همکاران که فرایند استری شدن چند مرحله‌ای کاتالیستی آنزیمی تولید بوتیل بوتیرات<sup>۸</sup> از اتیل بوتیرات<sup>۹</sup> و بوتانول را مورد مطالعه قرار داده‌اند، اشاره کرد [۷، ۸]. تولید متیل ترت-بوتیل اتر<sup>۱۰</sup> نیز یکی از فرایندهای شناخته شده که در ستون‌های تقطیر واکنشی قابل اجرا است که با بررسی تعادل شیمیایی و نرخ انجام واکنش در مقالات متعددی به آن اشاره شده است [۹]. در مطالعات اخیر ستون‌های تقطیر واکنشی در مقیاس آزمایشی برای فرایندهای سنتز سوخت مانند بیودیزل و سنتز فیشرتروپش<sup>۱۱</sup> مورد استفاده قرار گرفته است و تلاش‌ها برای صنعتی شدن این فرایندها ادامه دارد [۱۰]. در مطالعه دیگری که توسط وانگ<sup>۱۲</sup> و همکاران انجام شده است امکان‌سنجی تولید دی متیل کربنات با استفاده از الکل‌یزه کردن غیرمستقیم اوره در یک ستون تقطیر واکنشی انجام شده است که مزایای متعددی برای آن از جمله ارزان بودن فرایند و شرایط عملیاتی ایمن ذکر شده است [۱۱].

2- Shah

3- Niesbach

4- Cruz-Diaz

5- Propionic acid

6- N-Propyl Propionate

7- Wierschem

8- Butyl Butyrate

9- Ethyl Butyrate

10- Methyl tert-butyl ether

11- Fischer-Tropsch synthesis

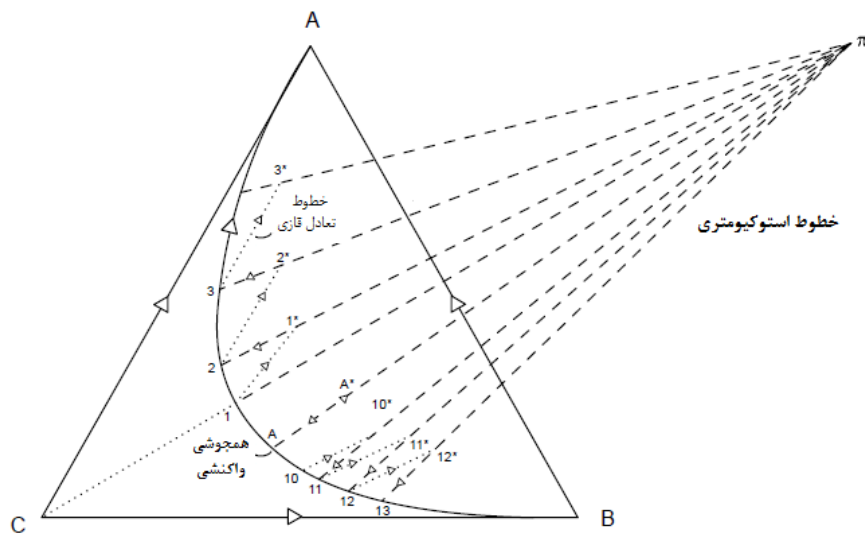
12- Wang

درنهایت با بررسی مطالعات انجام شده و واکنش‌های مشابه مشخص گردید که تقطیر واکنشی برای واکنش‌های استری شدن<sup>۱۳</sup>، استری شدن چندمرحله‌ای<sup>۱۴</sup>، تولید ترکیبات اتری، آلکیل دار کردن<sup>۱۵</sup>، رطوبت‌زدایی، استیل‌دار کردن<sup>۱۶</sup> و ایزومردار کردن<sup>۱۷</sup> می‌تواند کاربرد داشته باشد.

### ۳- تحلیل ترمودینامیکی

رفتار پیچیده بسیاری از فرایندهای تقطیر نیازمند آن است که برای کنترل پارامترهای ترمودینامیکی چندین ستون تقطیر در یک فرایند پیچیده بازیافتی برای تصفیه و افزایش درصد خلوص محصول نهایی به یکدیگر متصل شوند. یکی از این فرایندها می‌تواند فرایند سنتز دی متیل کربنات از کربنات پروپیلن باشد که برای غلبه بر دشواری‌های ترمودینامیکی و سختی جداسازی اجزا و همچنین کاهش هزینه‌ها از یک ستون تقطیر واکنشی برای جداسازی بخشی از محصول به کمک واکنش شیمیایی استفاده شده است [۱۴].

همان‌طور که در سایر روش‌های تقطیر دسترسی به داده‌های تعادلی فاز مایع و گاز بسیار حیاتی است در تقطیر واکنشی این اهمیت به دلیل قرار گرفتن این داده‌ها در کنار داده‌های سینتیکی دوچندان خواهد بود. شبیه‌سازی دقیق یک فرایند تقطیر واکنشی به‌شدت به در دسترس بودن داده‌های ترمودینامیکی و فیزیکی قابل اعتماد بستگی دارد؛ بنابراین در بحث ترمودینامیکی فرایند، ترسیم نمودار تعادل شیمیایی واکنش و خطوط استوکیومتری و خطوط تقطیر واکنشی ضروری به نظر می‌رسد [۱۵]. مفهوم خطوط استوکیومتری نشان دهنده تغییر غلظت یک‌گونه معین به دلیل واکنش شیمیایی است. هر مخلوطی جدا از تعادل واکنش شیمیایی در امتداد این خطوط به حالت تعادل مربوطه واکنش نشان می‌دهد. خطوط تقطیر نیز به‌طورمعمول برای نشان دادن تعادل فاز در تقطیر معمولی استفاده می‌شود. همچنین نقاط هم‌جوشی واکنشی<sup>۱۸</sup> در صورت وجود در نقاط برخورد خطوط استوکیومتری با خطوط تعادل شیمیایی نیز باید تعیین گردند. نقاط هم‌جوشی واکنشی زمانی ایجاد می‌گردند که جهت تغییرات غلظت در اثر واکنش در خلاف جهت تغییرات غلظت در اثر تقطیر قرار گیرند. سیستم در این نقاط عملکردی مشابه با نقاط هم‌جوشی در فرایند تقطیر خواهد داشت. برای مثال در سیستم ایزوبوتن/متانول/متیل تری-بوتیل اتر<sup>۱۹</sup> دو نقطه هم‌جوشی واکنشی مشاهده شده است که یکی بین نقطه‌جوش متیل تری-بوتیل اتر و متانول و دیگری بین نقطه‌جوش متانول و ایزوبوتن قرار دارد [۱۳]. در برخی مطالعات همچون مطالعه‌ای که شن<sup>۲۰</sup> و همکاران انجام داده‌اند برای غلبه بر نقطه هم‌جوشی در مخلوط اتیلن کربنات و دی متیل کربنات استفاده از حلال پیشنهاد شده است که انتخاب حلال با بررسی داده‌های ترمودینامیکی جداسازی انجام شده است [۱۶].

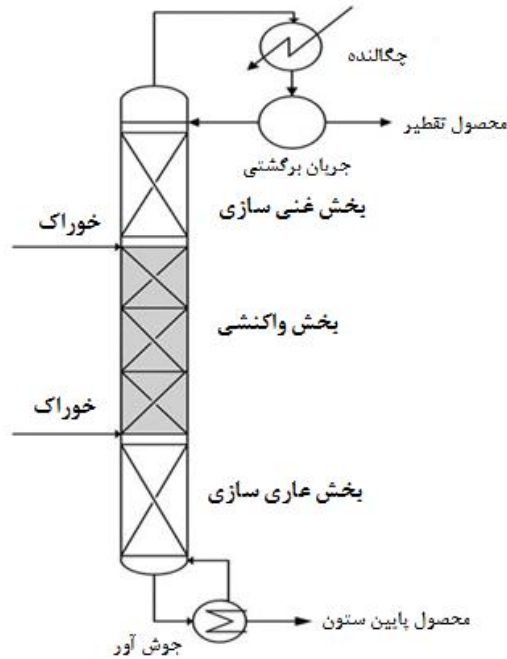


شکل ۱- خطوط استوکیومتری و خطوط تقطیر واکنشی برای یک سیستم سه جزئی [۳۳]

به طور معمول این داده‌ها را می‌توان با شبیه‌سازی فرایند با نرم‌افزارهایی همچون Aspen Plus محاسبه کرد و در نهایت با داده‌های تجربی موجود مقایسه نمود. در بسیاری از مطالعات بررسی شده برای تعیین انحراف رفتار غیر ایده‌آل فازها از ضرایب فعالیت با استفاده از مدل‌هایی همچون UNIQUAC استفاده شده است [۲۵،۲۶].

#### ۴- ساختار فیزیکی ستون

ستون‌های تقطیر واکنشی به صورت کلی دارای دو بخش واکنشی و غیرواکنشی هستند که به طور معمول بخش واکنشی که خود می‌تواند از چند قسمت پر شده تشکیل شده باشد در میانه ستون قرار می‌گیرد. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، بخش غیرواکنشی که شامل دو قسمت عاری‌سازی و غنی‌سازی است در قسمت‌های فوقانی و تحتانی بخش واکنشی قرار می‌گیرند. اهمیت افزایش مقیاس ستون‌های تقطیر واکنشی به دلیل مشکلاتی که در افزایش نرخ جریان فاز مایع و توزیع فاز مایع در بخش‌های واکنشی ستون ایجاد می‌شود بسیار بالاتر از افزایش مقیاس تقطیر به روش‌های سنتی است؛ بنابراین پیاده‌سازی ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی باید با جزئیات دقیق‌تر صورت گیرد. آنچه در بررسی مقالات ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی مشاهده شده است نشان می‌دهد که استفاده از آکنه‌های ساختاریافته هم برای بخش واکنشی و هم بخش غیرواکنشی بسیار متداول‌تر است، به‌عنوان مثال ایگر<sup>۲۱</sup> و همکاران برای واکنش‌های آنزیمی از یک ستون ۱۱ متری در هر دو بخش واکنشی و غیرواکنشی از آکنه‌های ساختاریافته استفاده کرده‌اند [۱۲]؛ اما در معدود مقالاتی برای بخش‌های عاری‌سازی و غنی‌سازی از سینی نیز استفاده شده است. بکمن<sup>۲۲</sup> و همکاران در ناحیه واکنشی از آکنه‌های ساختاریافته و در بخش غیرواکنشی از حداکثر ۲۵ سینی برای جداسازی اجزا استفاده کرده‌اند [۱۳].

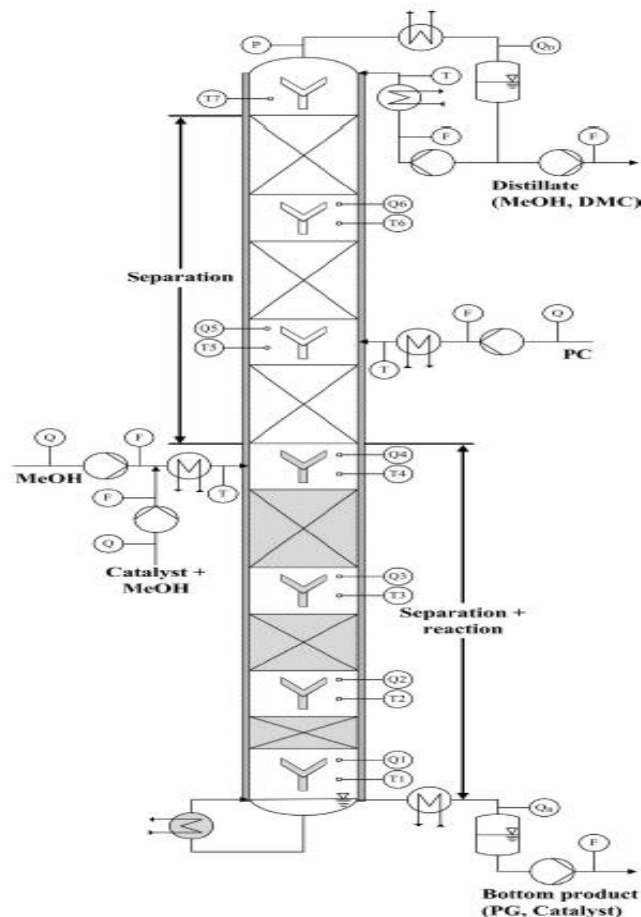


شکل ۲- طرح‌واره‌ای از یک ستون پایلوت تقطیر واکنشی

در طراحی و پیاده‌سازی ستون‌های پایلوت، قطر برج یکی از پارامترهای کلیدی است. نتایج به‌دست‌آمده از ستون‌های تقطیر واکنشی با قطر بسیار کوچک برای استفاده در فرایندهای افزایش مقیاس چندان قابل‌اعتماد نیست و از طرف دیگر طراحی و ساخت ستون‌های با قطر بالا اگرچه نتایج بسیار دقیق‌تری در افزایش مقیاس از مقیاس پایلوت به صنعتی به‌دست خواهند داد ولی هزینه ساخت ستون به‌شدت افزایش خواهد یافت. فرناندز<sup>۲۳</sup> و همکاران برای انجام فرایند تولید اتیل استات با کاتالیزگر ناهمگن از یک ستون شیشه‌ای به قطر ۷۵ میلی‌متر و ارتفاع ۷ متر استفاده کرده‌اند. در مقاله‌ای دیگر بکمن<sup>۲۴</sup> و همکاران تمامی آزمایش‌های تجزیه متیل ترت-بوتیل اتر و تولید ایزوبوتان و متانول را در یک ستون تقطیر واکنشی با قطر ۸۰ میلی‌متر انجام داده‌اند [۱۳، ۱۷].

مقالات ذکر شده از معدود تحقیق‌های انجام شده بر ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی با قطر بیش از ۵۰ میلی‌متر در مقیاس پایلوت بوده‌اند و در غالب مقالات بررسی شده از ستون‌های با قطر ۵۰ میلی‌متر استفاده شده است، از جمله فرایند تولید دی‌متیل کربنات<sup>۲۵</sup> و پروپیلن گلایکول<sup>۲۶</sup> که توسط هولتبروژ<sup>۲۷</sup> و همکارانش در یک ستون تقطیر واکنشی با شش بخش پرشده به قطر ۵۰ میلی‌متر انجام شده است [۱۸]. همان‌طور که اشاره شد استفاده از ستون‌های با قطر بالاتر نتایج دقیق‌تری برای افزایش مقیاس به مقیاس صنعتی را در پی خواهد داشت. هارمسن<sup>۲۸</sup> پیشنهاد کرده است که برای به‌دست آوردن داده‌های بسیار مطلوب برای استفاده در فرایند افزایش مقیاس از ستون‌های با قطر بیش از ۲۰۰ میلی‌متر استفاده شود [۱].

23- Fernandez  
 24- Beckmann  
 25- Dimethyl carbonate  
 26- Propylene glycol  
 27- Holtbruegge  
 28- Harmsen  
 FARAYANDNO



شکل ۳- طرح‌واره‌ای از یک ستون پایلوت تقطیر واکنشی ساخته شده توسط هولتبروژ و همکاران [۲۵]

اما در مقالات متعددی نیز استفاده از ستون‌های با قطر حدود ۸۰-۵۰ میلی‌متر را از نظر اقتصادی و عملی بسیار توجیه‌پذیر دانسته شده و از هزینه ساخت و راه‌اندازی ستون به‌عنوان عامل محدودکننده در انتخاب قطر ستون نام برده شده است. به‌صورت کلی واحدهای پایلوت که توسط شرکت‌های پیشگام در این زمینه مانند CDTECH و Sulzer و سایر شرکت‌ها ساخته شده‌اند قطرهای کوچکی حدود ۵ سانتی‌متر دارند که دلیل عمده آن کاهش حجم خوراک و همچنین کاهش هزینه‌های اولیه و عملیاتی بوده است [۱].

برخلاف قطر برج که در تحقیق‌های مختلف تقریباً ثابت در نظر گرفته شده است ارتفاع ستون‌ها به دلیل اختلاف در سرعت واکنش‌ها، نزدیک بودن نقاط جوش و سختی جداسازی اجزا و موانع سینتیکی و ترمودینامیکی دیگر ارقام متفاوتی نشان می‌دهد. در فرایندهایی همچون سنتز دی‌متیل کربنات و پروپیلن گلیکول به دلیل سختی جداسازی اجزا ارتفاع ستون حدود ۱۲ متر انتخاب شده است. جدول ۱ خلاصه‌ای از مهم‌ترین تحقیق‌های انجام شده در ستون‌های تقطیر واکنشی در مقیاس پایلوت را با جزئیات قطر و ارتفاع و آکنه‌های مورد استفاده و برخی نکات کلیدی نمایش می‌دهد.

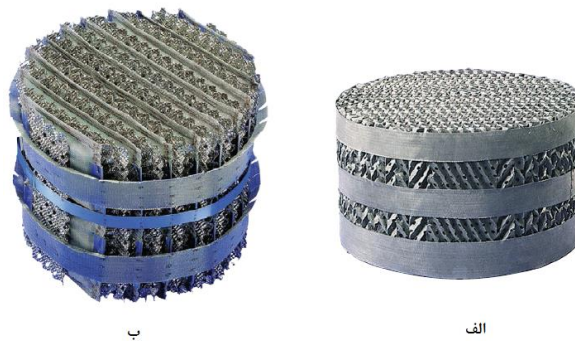
**جدول ۱- خلاصه‌ای از مهم‌ترین مقالات ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی**

مرجع	آکنه ساختار یافته	نکات برجسته	قطر و ارتفاع ستون	فرایند
[۱۹]	Sulzer BX Katapak-SP	برای مدل‌سازی از مدل مرحله‌ای غیرتعدالی (NEQ) استفاده شده است که نتایج قابل قبولی در مقایسه با داده‌های تجربی حاصل داشته است. همچنین اثر پارامترهای عملیاتی (خوراک کل، نرخ‌های مولی خوراک، نرخ جریان برگشتی و بار حرارتی) بر کارایی کلی فرایند مورد بررسی قرار گرفته است.	۵۰ میلی‌متر ۱/۵ متر	سنتز آن- پروپیل پروپیونات با تقطیر واکنشی
[۲۰]	SCPI	نتایج مدل‌سازی با نتایج آزمایش‌ها مطابقت بسیار خوبی داشته‌اند که نشان می‌دهد مدل مرحله‌ای تعدالی مورد استفاده برای فرایند هیدرولیز مورد نظر مدل بسیار خوبی بوده است. همچنین در این مدل‌سازی اثر فاکتورهای مهم در طراحی و افزایش مقیاس مورد بررسی قرار گرفته است.	۵۰ میلی‌متر ۷ متر	بازیافت اتیلن گلیکول از هیدرولیز ۲- اتیل و ۳ دی اکسلان با ۱ تقطیر واکنشی
[۱۸]	Sulzer BX	نتایج حاکی از دستیابی بالا به میزان تبدیل پروپیلن کربنات در طی بازیابی از یک محلول دارای هم‌جوشی از دی متیل کربنات و متانول در محصول سبک است. این نتایج مشخص می‌کند که محدوده عملیاتی برای بهینه‌سازی اقتصادی و تعیین مقیاس صنعتی برای سیستم تقطیر واکنشی مورد نظر کدام است.	۵۰ میلی‌متر ۱۲ متر	سنتز دی متیل کربنات و پروپیلن گلیکول در یک ستون تقطیر واکنشی در مقیاس پایلوت
[۲۱]	Sulzer BX	فرایند استری شدن چندمرحله‌ای در یک ستون تقطیر واکنشی اجرا شده و ویژگی‌های استاتیکی سیستم اندازه‌گیری شده است. مدل‌سازی هم‌زمان با انجام آزمایش‌ها انجام شده و مطابقت داده شده‌اند.	۵۰ میلی‌متر ۶ متر	استری شدن چندمرحله‌ای دی متیل کربنات با اتانول
[۸]	Katapak-SP	مهم‌ترین نوآوری انجام شده استفاده از یک مدل پیوسته تقطیر واکنشی با آنزیم به‌عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن در دو نوع آکنه کاتالیستی متفاوت در یک بستر پر شده بوده است.	۵۰ میلی‌متر ۱۲ متر	تقطیر واکنشی آنزیمی برای تولید بوتیل بوتیرات در مقیاس پایلوت
[۲۲]	SCPI	سینتیک واکنش در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته و همچنین اثر پارامترهای مختلف از جمله نرخ‌های مولی خوراک و جریان‌های برگشتی مشاهده شده است.	۵۰ میلی‌متر ۴ متر	تولید پیوسته بیودیزل از ضایعات نفتی با تقطیر واکنشی

استفاده از آکنه‌های نامنظم در ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی رایج نیست و در مطالعات بررسی شده از آکنه‌های منظم از نوع ساختاریافته کاتالیستی استفاده شده است که به دلیل کاهش افت فشار و افزایش سطح تماس و همچنین



افزایش راندمان ستون‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این آکنه‌ها دارای ساختار هندسی پیچیده‌ای بوده و از صفحات موج‌دار و مشبک ساخته می‌شوند. جنس این آکنه‌ها معمولاً از استیل ضدزنگ بوده ولی مدل‌های سرامیکی و پلیمری این آکنه‌ها نیز تولید می‌شوند. همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود آکنه ساختاریافته Sulzer-BX پرکاربردترین نوع آکنه در ستون‌های تقطیر واکنشی پایلوت بوده است. مقالات متعددی از جمله مقاله کلر<sup>۲۹</sup> و همکاران وجود دارد که فرایند استری شدن چندمرحله‌ای دی متیل کربنات با اتانول را در ستونی که در بخش‌های غیرواکنشی غنی‌سازی و عاری‌سازی از آکنه‌های ساختاریافته Sulzer-BX استفاده کرده‌اند. همچنین در بخش واکنشی در بسیاری از مطالعات از آکنه‌های ساختاریافته در شکل ۲- آکنه ساختاریافته Sulzer-BX نشان داده شده است.



شکل ۲- الف- آکنه ساختاریافته Sulzer-BX ب- آکنه ساختاریافته Katapak-SP

در اندک تحقیق‌های که توسط محققان چینی انجام شده است از آکنه‌های ساختاریافته ساخت چین همچون SCPI نیز استفاده شده است [۲۱، ۲۲].

## ۵- مدل‌سازی فرایند

مدل‌سازی فرایند تقطیر واکنشی برای آنالیز کارایی آن و طراحی و بهینه‌سازی ستون بسیار ضروری است. در مدل‌سازی این ستون‌ها به صورت کلی دو رویکرد وجود دارد. مدل مرحله‌ای تعادلی<sup>۳۰</sup> که در آن فرض می‌شود که جریان‌های مایع و گاز خروجی از هر مرحله از ستون تقطیر واکنشی در تعادل فازی با یکدیگر قرار دارند. معادلاتی که برای این مدل نوشته می‌شوند تحت عنوان مش<sup>۳۱</sup> شناخته می‌شوند که شامل معادله‌های موازنه جرم، تعادل فازی، معادلات مجموع کسرهای جرمی و معادلات آنتالپی مربوط به هر فاز است. در اغلب موارد رفتار شیمیایی سامانه‌ها برخلاف فرض‌های صورت گرفته در مدل ذکر شده است [۲].

در رویکرد مرحله‌ای غیرتعادلی<sup>۳۲</sup> معادلات انتقال جرم و انتقال حرارت بین فاز مایع و بخار با در نظر گرفتن نرخ‌های انتقال واقعی در نظر گرفته می‌شوند. در این مدل نه تنها برای محاسبات مربوط به تعادل فازها بلکه برای محاسبه نیروی محرکه انتقال جرم در فرایند تقطیر واکنشی به پارامترهای ترمودینامیکی نیاز خواهیم داشت. به کارگیری این مدل به سادگی به کارگیری مدل تعادل مرحله‌ای نیست زیرا به دلیل اضافه شدن معادلات واکنش به موازنه جرم فاز مایع پیچیدگی مدل بیش‌تر شده و حجم محاسبات بالاتر خواهد رفت [۲۳].

29- Keller

30- Equilibrium Stage Model

31- MESH

32- Non Equilibrium Stage Model

معادلات موازنه اجزا در بخش‌های مختلف ستون از جمله بخش غنی‌سازی و عاری‌سازی و بخش واکنشی و سینی خوراک در ادامه نشان داده شده‌اند.

موازنه جرم در بخش غنی‌سازی و عاری‌سازی:

$$\frac{d(x_{n,j}M_n)}{dt} = L_{n+1}x_{n+1,j} + V_{n-1}y_{n-1,j} - L_nx_{n,j} - V_ny_{n,j} \quad (1)$$

موازنه جرم در بخش واکنشی:

$$\frac{d(x_{n,j}M_n)}{dt} = L_{n+1}x_{n+1,j} + V_{n-1}y_{n-1,j} - L_nx_{n,j} - V_ny_{n,j} + R_{n,j} \quad (2)$$

موازنه جرم در سینی خوراک:

$$\frac{d(x_{n,j}M_n)}{dt} = L_{n+1}x_{n+1,j} + V_{n-1}y_{n-1,j} - L_nx_{n,j} - V_ny_{n,j} + R_{n,j} + F_nZ_{n,j} \quad (3)$$

نرخ خالص واکنش شیمیایی برای هر جزء روی هر کدام از سینی‌ها در بخش واکنشی مطابق با واکنش زیر به دست می‌آید:

$$R_{n,j} = \vartheta_j M_n (k_{Fn}x_{n,A}x_{n,B} - k_{Bn}x_{n,C}x_{n,D}) \quad (4)$$

معادلات مربوط به جریان‌های برگشتی به ستون مشابه معادلات ستون‌های تقطیر سنتی خواهد بود. نظر به این‌که واکنش‌های انجام شده در این ستون‌ها گرمازا هستند، بخشی از گرمای تولید شده در بخش واکنشی صرف تبخیر مایع موجود در این بخش می‌شود؛ بنابراین نرخ جریان مایع در بخش واکنشی کاهش یافته و به نرخ جریان بخار افزوده می‌شود. مقادیر نرخ جریان مایع و بخار با در نظر گرفتن میزان تبخیر با گرمای واکنش در معادلات زیر نشان داده شده است:

$$V_n = V_{n-1} - \frac{\lambda}{\Delta H_v} R_{n,C} \quad (5)$$

$$L_n = L_{n+1} - \frac{\lambda}{\Delta H_v} R_{n,C} \quad (6)$$

انتخاب مدل مورد استفاده در ستون‌های پایلوت تقطیر واکنشی همان‌طور که در تحقیق‌های مختلف به آن اشاره شده است به پارامترهای متعدد از جمله پیچیدگی سینتیک واکنش، سرعت واکنش شیمیایی، شرایط ترمودینامیکی، میزان انتقال جرم و همگن یا غیرهمگن بودن واکنش شیمیایی بستگی خواهد داشت. اشتاینیگوگ<sup>۳۳</sup> و همکاران در مطالعه‌ای برای فرایند تولید بوتیل استات در یک بستر کاتالیستی ناهمگن از مدل تعادل مرحله‌ای استفاده کردند که مطابقت قابل قبولی با داده‌های تجربی داشته است [۲۴].

در تحقیق دیگری از مدل غیرتعادلی مرحله‌ای برای تخمین ضرایب انتقال جرم، پارامترهای سینتیکی و تعادل شیمیایی و پارامترهای ترمودینامیکی در ستون تقطیر واکنشی برای تولید دی متیل کربنات و پروپیلن گلاکول استفاده شده است که طبق گزارش‌ها انطباق کامل با نتایج تجربی وجود داشته است [۲۵].

یک نمونه از مطالعات بسیار خوب در زمینه مدل سازی ستون های تقطیر واکنشی در مقیاس پایلوت مطالعه هولتبروژ<sup>۳۴</sup> و همکاران است که اثر پارامترهای عملیاتی در یک ستون در شرایط پایا برای واکنش همگن مورد مطالعه قرار گرفته است و هر دو مدل مرحله ای تعادلی و غیرتعادلی اجرا شده و نتایج مورد مقایسه قرار گرفته اند. در مدل مرحله ای غیرتعادلی با در نظر گرفتن نرخ های واقعی انتقال و در نظر گرفتن دو تئوری لایه نازک برای انتقال جرم و انتقال حرارت بین فاز گاز و مایع نتایج دقیق تر و جامع تری نسبت به مدل تعادلی مرحله ای به دست آمده است. در این مطالعه نشان داده شده است که در مدل مرحله ای غیرتعادلی به جای مراحل تعادلی فازی ستون به بخش های مساوی در جهت محوری تقسیم شده که ارتفاع هر بخش با استفاده از مقدار سینتی تئوری<sup>۳۵</sup> آکنه های استفاده شده به دست می آید. افزایش تعداد این بخش ها افزایش محاسبات و زمان صرف شده توسط پردازنده رایانه را در پی خواهد داشت در حالی که با افزایش تعداد بخش ها به بیش از چهار بخش بهبودی در نتایج حاصل ایجاد نشده است [۱۸].

### ۶- پارامترهای عملیاتی

یکی از اهداف اصلی ساخت ستون های پایلوت بررسی اثر پارامترهای عملیاتی فرایند بر عملکرد کلی ستون است. در غالب مطالعات انجام شده بررسی این پارامترها انجام شده است. همان طور که سانتالا<sup>۳۶</sup> و همکاران به این موضوع اشاره کرده اند در طراحی مفهومی یک فرایند تقطیر واکنشی لازم است طیف وسیعی از شرایط عملیاتی مناسب برای اجرا در مقیاس پایلوت و در پی آن در مقیاس صنعتی شناسایی شود. به عنوان مثال در فرایند استری کردن سیتریک اسید قبل از انجام افزایش مقیاس چالش های متعددی از جمله انحلال اسیدسیتریک و حرارت دهی اولیه مواجهه بوده و از طرف دیگر حرارت دهی بالا منجر به انجام واکنش های جانبی و تشکیل آکونیتیک اسید<sup>۳۷</sup> و ایتاکونیک اسید<sup>۳۸</sup> و ناپایداری کاتالیزور می شود بنابراین تعیین پارامترهای عملیاتی همچون دما ضروری به نظر می رسد [۲۶]. تعیین دمای عملیاتی بخش های مختلف ستون نیازمند بررسی جزئیات هر فرایند به صورت جداگانه است. همان طور که اشاره شد دمای عملیاتی باید در محدوده مناسب جهت تسهیل تقطیر و درعین حال دستیابی به حداکثر میزان تبدیل در واکنش قرار گیرد. همچنین با توجه به نوع و فاز کاتالیزور انتخاب شده، تجزیه حرارتی و ناپایداری کاتالیزور با توجه به دمای عملیاتی ستون مورد توجه ویژه قرار گیرد.

در مطالعه ای که توسط هافمن<sup>۳۹</sup> و همکاران انجام شده فرایند تولید متیل استات در یک ستون با بخش واکنشی به ارتفاع ۲ متر در میانه ستون قرار گرفته و با آکنه های ساختاریافته MULTIPAK-I پر شده است. در این تحقیق پارامترهای عملیاتی مختلف از جمله افت فشار، تجمع مایع و کارایی جداسازی ستون پایلوت مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. یک مدل هیدرودینامیکی مناسب می تواند برای تعیین پارامترهایی همچون افت فشار، تجمع مایع، تعیین سطوح تماس بین فازها، نسبت فازها و تعیین زمان اقامت در ستون مورد استفاده قرار گیرد. یکی از این مدل های بسیار پر کاربرد در ستون های پر شده تقطیر واکنشی، مدلی است که در برنامه تحقیقاتی جداسازی در دانشگاه تگزاس

34- Holtbruegge

35- HETP

36- Santaella

37- Aconitic Acid

38- Itaconic Acid

39- Hoffmann

توسعه یافته است و تحت عنوان مدل  $SRP^{40}$  شناخته می‌شود [۱۸]. یک مدل کامل برای افت فشار باید شامل تمام فعل‌وانفعالات هیدرودینامیکی باشد که بین فاز مایع و گاز رخ می‌دهد. در نتیجه رابطه کلی برای محاسبه فشار مطابق با رابطه ۷ خواهد بود [۳۰].

$$\Delta P = f_P(\text{geometry}, \xi, \psi_{FR}(V), \psi_{PP}(V)) \quad (7)$$

که در رابطه فوق  $\xi$  ضریب اصطکاک کل و توابع  $\psi$  تابعی از رژیم جریان مایع و گاز و سایر خواص فیزیکی فازها هستند.

برای محاسبه تجمع مایع نیز می‌توان مدل‌های تجمع مایع استفاده کرد که در غالب مراجع به صورت تابعی از هندسه داخلی، نوع رژیم جریان و سایر خصوصیات فیزیکی ستون در نظر گرفته می‌شود:

$$M = f_M(\text{geometry}, \xi, \psi_{FR}(V, L), \psi_{PP}(V, L)) \quad (8)$$

فنگ<sup>۴۱</sup> و همکاران مطالعه تجربی روی استری شدن چند مرحله‌ای با استفاده از متواکسید سدیم<sup>۴۲</sup> به عنوان کاتالیزگر همگن در مقیاس آزمایشگاهی انجام داده‌اند. در تحقیق دیگری یک مدل مرحله‌ای تعادلی فازی از همان دستگاه قبلی تهیه شده و اثر پارامترهای عملیاتی از جمله زمان اقامت در ستون بر ترکیب محصولات و میزان تبدیل واکنش‌دهنده‌ها بررسی شده است. در این مطالعه نشان داده شده است که تجمع مایع و همچنین زمان اقامت به شدت بر عملکرد ستون و میزان تبدیل واکنش‌دهنده‌ها تأثیر می‌گذارد [۲۷، ۲۸].

در مطالعه دیگری نیز اثر پارامترهای عملیاتی مختلف از جمله نرخ جریان برگشتی، نسبت نرخ جریان بالاسری برج به خوراک و کسر جرمی کاتالیزگر مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه گزارش شده است که اثر نرخ جریان برگشتی در ناحیه غیرواکنشی بر درصد اجزای ترکیبات ناچیز است، اما تأثیر قابل توجهی در افزایش نرخ تبدیل در بخش واکنشی دارد. از طرف دیگر افزایش نرخ مولی خوراک اثر عمده‌ای بر پروفایل دمای فاز بخار در ستون پایلوت داشته است. همچنین اثر کسر جرمی کاتالیزگر نیز بر پروفایل ترکیبات بسیار مشهود بوده است [۱۷].

در جداسازی ترکیبات آروماتیک از نفت زیستی<sup>۴۳</sup> به کمک تقطیر واکنشی که توسط وانگ<sup>۴۴</sup> و همکاران انجام شده است افزایش فشار، دما و زمان اقامت همگی به تولید مونومرهای آروماتیک کمک می‌کند زیرا فشار و دمای بالا یک محیط گرمایی برای تبدیل ترکیبات قندی و الیگومرهای مشتق شده از لیگنین فراهم می‌کند. باین‌حال، برای دست یابی به عملکرد تقطیر بالا، شرایط بهینه برای تقطیر با فشار بالا برای نفت زیستی، در محدوده دمایی ۱۸۰-۲۲۰ درجه سلسیوس بوده و زمان نگهداری کوتاه است زیرا واکنش جانبی مانند پلیمریزاسیون سایر اجزای فعال مانند قندها و آلدئیدها می‌توانند هم‌زمان با افزایش دما به بالاتر از ۲۲۰ درجه سلسیوس تسریع شوند [۲۹].

40- Separation Research Program

41- Fang

42- Sodium Methoxide

43- Bio Oil

44- Wang

## ۷- نتیجه گیری

این مطالعه نشان می‌دهد که لزوم توجه و شناسایی فرایندهای قابل‌اجرا در ستون‌های تقطیر واکنشی بسیار ضروری به نظر می‌رسد. با بررسی مطالعات انجام شده و واکنش‌های مشابه مشخص گردید که تقطیر واکنشی می‌تواند برای واکنش‌های استری شدن، استری شدن چندمرحله‌ای، تولید ترکیبات اتری، آلکیل‌دار کردن، رطوبت‌زدایی، استیل‌دار کردن و ایزومردار کردن کاربرد داشته باشد. همانند تقطیر سنتی شرایط و پارامترهای ترمودینامیکی اهمیت گسترده‌ای در تقطیر واکنشی داشته و از محدودیت‌های فرایند محسوب می‌شوند و در تحقیق‌های متعددی چالش ایجاد نقاط هم‌جوشی واکنشی و جداسازی اجزا در نزدیکی این نواحی وجود داشته است که می‌توان به‌عنوان پیشنهاد برای جداسازی در نزدیکی این نقاط در فرایندهای مختلف و رفع موانع آن تحقیق‌های بیش‌تری انجام داد. ستون‌های با قطرهای بزرگ اگرچه نتایج قابل‌قبول‌تری ارائه می‌دهند و نتایج حاصل از ستون‌هایی با قطر بیش از ۲۰۰ میلی‌متر برای استفاده در افزایش مقیاس بسیار مطلوب است ولی در غالب تحقیق‌های مختلف بررسی شده به ستون‌های با قطر ۵۰ میلی‌متر جهت انجام آزمایش اقبال بیش‌تری نشان داده شده است. استفاده از سینی به‌منظور جداسازی در فرایندهای در مقیاس پایلوت به‌ندرت مشاهده شده و بخش‌های پر شده با آکنه‌های ساختاریافته همچون Sulzer-BX بسیار پرکاربرد بوده‌اند. اثر پارامترهای عملیاتی برای هر فرایند تا حدود زیادی متفاوت از فرایندهای دیگر بوده و به نظر می‌رسد دلیل این تفاوت در اختلاف شرایط عملیاتی ستون‌ها و همچنین پیچیدگی فرایندهای تقطیر واکنشی در اثر وقوع هم‌زمان واکنش شیمیایی و فرایند تقطیر باشد؛ اما یک مدل هیدرودینامیکی مناسب می‌تواند برای تعیین پارامترهایی همچون افت فشار، تجمع مایع، تعیین سطوح تماس بین فازها، نسبت فازها و تعیین زمان اقامت در ستون مورد استفاده قرار گیرد. در مدل‌سازی فرایند در ستون‌ها هر دو رویکرد مرحله‌ای تعادلی و غیرتعادلی مورد توجه قرار گرفته‌اند اگرچه به دلیل اضافه شدن معادلات واکنش به موازنه جرم فاز مایع پیچیدگی مدل مرحله‌ای غیرتعادلی نسبت به مدل تعادلی بیش‌تر بوده ولی در مطالعات اخیر به دلیل در نظر گرفتن نرخ‌های انتقال واقعی و دقت بالاتر اقبال بیش‌تری به رویکرد مرحله‌ای غیرتعادلی نشان داده شده است.

## ۸- فهرست علائم

نشانه	علامت
افت فشار	$\Delta P$
نرخ واکنش مرحله n	$R_{n,j}$
تجمع مایع مرحله n	$M_n$
ثابت واکنش در جهت رفت برای مرحله n	$k_{Fn}$
ثابت واکنش در جهت برگشت برای مرحله n	$k_{Bn}$
کسر مولی اجزای مایع در مرحله n	$x_{n,j}$
نرخ جریان گاز در مرحله n	$V_n$
نرخ جریان مایع در مرحله n	$L_n$
گرمای تبخیر	$\Delta H_v$

کسر مولی اجزای گاز در مرحله n	$y_{n,j}$
نرخ جریان خوراک مرحله n	$F_n$
کسر مولی اجزای خوراک	$Z_{n,j}$
<b>حروف یونانی</b>	
ضرایب استوکیومتری	$\nu_j$
گرمای واکنش	$\lambda$
ضریب اصطکاک کل	$\xi$
توابع نوع رژیم جریان فازهای مایع و بخار	$\Psi_{FR}$
توابع خواص فیزیکی برای فازهای مایع و بخار	$\Psi_{PP}$

## ۹- منابع

- [1] Jan Harmsen, G., Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chemical Engineering and Processing*, Vol.46, 2007, pp. 774-780.
- [2] R.Taylor., R. Krishna., Modelling reactive distillation, *Chemical Engineering Science*, Vol.55, 2000, pp. 5183-5229.
- [3] Hoffmann, Achim, Noeres, Christoph, Górak, Andrzej, Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings. *Chemical Engineering and Processing*, Vol.43, 2004, pp. 383-395.
- [4] Shah. Mayank, A.Kiss Anton., Zondervan, Edwin, B. de Haan, Andre, Pilot-scale experimental validation of unsaturated polyesters synthesis by reactive distillation. *Chemical Engineering Journal*, Vol.213, 2012, pp. 175-185.
- [5] Niesbach, A, Daniels, J, Schroter, B, Lutze, P, Gorak, A, The inhibition of acrylic acid and acrylate ester polymerization in a heterogeneously catalyzed pilot-scale reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, Vol.88, 2013, pp. 95-107.
- [6] González, Daniel R., Bastidas, Paola, Rodríguez, Gerardo, Gil, Iván, Design alternatives and control performance in the pilot scale production of isoamyl acetate via reactive distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, Vol.123, 2017, pp. 347-359.
- [7] Cruz-Diaz, Martin., Buchaly, Carstens., Kreis, Peter., Perez-Cisneros, Eduardo S., Lobo-Oehmichen, Ricardo., Gorak, Andrzej., Synthesis of n-propyl propionate in a pilot-plant reactive distillation column: Experimental study and simulation. *Computers and Chemical Engineering*, Vol.39, 2012, pp. 118-128.
- [8] Wierschem, Matthias., Schlimper, Stefan., Heils, Rene., Smirnova, Irina., A. Kiss, Anton., Skiborowski, Mirko., Lutze, Philip., Pilot-scale validation of Enzymatic Reactive Distillation for butyl butyrate production, *Chemical Engineering Journal*, Vol.312, 2017, pp. 106-117.
- [9] Rasmussen, Jess Bjorn, Mansouri, Seyed Soheil., Zhang, Xiangping, Abildskov, Jens, Huusom, Kjøbsted Jakob., Analysing separation and reaction stage performance in a reactive cyclic distillation process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Vol.167, 2021, 108515.
- [10] Gao, Xin., Yan, Peng., Ma, Xiaohua., Zhao, Zhenyu., Li, Hong., Li, Xingang., Design of distillation reactor with novel catalysts distribution pattern for n-amil acetate synthesis in industrial scale. *Fuel*, Vol.280, 2020, 118604.

- [11] Wang, San-Jang., Wong, David Shan-Hill., Lee, En-Ko., Design and Control of a Reactive Distillation Process for Synthesizing Propylene Carbonate from Indirect Alcoholysis of Urea. IFAC PapersOnline 51-89, 2018, pp. 333-338.
- [12] Egger, Torben., Egger, Lisa S., Fieg, Georg., Scale and causes of catalyst activity loss in enzymatic catalyzed reactive distillation. Chemical Engineering Science, Vol.178, 2018, pp. 324-334.
- [13] Beckmann, Andreas., Nierlich, Franz., Popken, Tim., Reusch, Dieter., von Scala, Claudia., Tuchlenski, Axel., Industrial experience in the scale-up of reactive distillation with examples from C4-chemistry. Chemical Engineering Science, Vol.57, 2002, pp. 1525-1530.
- [14] Hu, Xutao., Cheng, Hongye., Kang, Xueqing., Chen, Lifang., Yuan, Xigang., Qi, Zhiwen., Analysis of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO<sub>2</sub> intensified by in-situ hydration-assisted reactive distillation with side reactor. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, Vol.129, 2018, pp. 109-117.
- [15] Tsatse, A., Oudenhoven, S.R.G., Kate, A.J.B. ten., Sorensen, E., Optimal design and operation of reactive distillation systems based on a superstructure methodology. Chemical Engineering Research and Design, Vol 170, 2021, pp. 107-133
- [16] Shen, Yuanyuan., Zhao, Qing., Li, Huiyuan., Liu, Xingyi., Chen, Zhengrun., Zhu, Zhaoyou., Cui, Peizhe., Ma, Yixin., Wang, Yinglong., Design and optimization of reactive dividing-wall extractive distillation process for dimethyl carbonate synthesis based on quantum chemistry and molecular dynamics calculation. Separation and Purification Technology, Vol.273, 2021, 118978.
- [17] Fernandez, Mayra F., Barroso, Benoît., Meyer, Xuân-Mi., Meyer, Michel., Le Lann, Marie-Véronique., Le Roux, Galo C., Brehelin, Mathias., Experiments and dynamic modeling of a reactive distillation column for the production of ethyl acetate by considering the heterogeneous catalyst pilot complexities. Chemical Engineering Research and Design, Vol.91, 2013, pp. 2309-2322.
- [18] Holtbruegge, Johannes, Heile, Sebastian, Lutze, Philip, Gorak, Andrzej, Synthesis of dimethyl carbonate and propylene glycol in a pilot-scale reactive distillation column: Experimental investigation, modeling and process analysis. Chemical Engineering Journal, Vol.234, 2013, pp. 448-463.
- [19] Altman, E., Kreis, P., Van Gerven, T., Stefanidis, G.D., Stankiewicz, A, Gorak, A., Pilot plant synthesis of n-propyl propionate via reactive distillation with decanter separator for reactant recovery: Experimental model validation and simulation studies. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Vol.49, 2010, pp. 965-972.
- [20] Li, Xingang., Wang, Rui., Yan, Yutao., Zhao, Runnan., Li, Hong., Gao, Xin., Ethylene Glycol Recovery from 2-Ethyl-1,3-dioxolane Hydrolysis via Reactive Distillation: Pilot-Scale Experiments and Process Analysis. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.58, 2019, pp. 20746-20757.
- [21] Keller, Tobias., Holtbruegge, Johannes., Gorak, Andrzej., Transesterification of dimethyl carbonate with ethanol in a pilot-scale reactive distillation column. Chemical Engineering Journal, Vol.180, 2012, pp. 309-322.
- [22] Li, Xingang., Zhao, Runnan., Li, Hong., Gao, Xin., Cong, Haifeng., Na, Jian., Shi, Yang., Reactive distillation toward eco-efficient process of continuous biodiesel manufacture from waste oil: Pilot-scale experiments and process design, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.59, 2020, pp. 14935-14946.
- [23] Lopez-Ramirez, Maria Dolores., Omar Barroso-Munoz, Fabricio., Cabrera-Ruiz, Julian., Segovia-Hernandez, Juan Gabriel., Hernandez-Escoto, Hector., Hernandez, Salvador., Some Insights in Experimental Studies on the Start-up Operation of a Reactive Dividing Wall Column, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. Vol.159, 2020, 108211.



- [24] Steinigeweg, Sven., Gmehling, Jurgen., n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. *Industrial & engineering chemistry research*, Vol.41, 2002, pp. 5483-5490.
- [25] Holtbruegge, Johannes., Wierschem, Matthias., Lutze, Philip., Synthesis of dimethyl carbonate and propylene glycol in a membrane-assisted reactive distillation process: Pilot-scale experiments, modeling and process analysis, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol.84, 2014, pp. 54-70.
- [26] Santaella, Miguel A., Orjuela, Alvaro., Suaza, Andrea., Rivera, Jose L., Martínez, Andrés F., Rodríguez, Gerardo., Tributyl Citrate Production via Reactive Distillation-Conceptual design and pilot scale validation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.59, 2020, pp. 10583–10594.
- [27] Y. Fang, W. Xiao., Experimental and modeling studies on a homogeneous reactive distillation system for dimethyl carbonate synthesis by transesterification, *Separation and Purification Technology*, Vol.34, 2004, pp. 255–263.
- [28] Y. Fang, D. Liu., A reactive distillation process for an azeotropic reaction system: transesterification of ethylene carbonate with methanol. *Chemical Engineering Communications*, Vol.194, 2007, pp. 1608–1622.
- [29] Wang, Hongqi., Liu, Yurong., Zhang, Lei., Gunawan, Richard., Wang, Zhitao., Li, Chun-Zhu., Enrichment of aromatic compounds during the high-pressure reactive distillation of bio-oil. *Fuel Processing Technology*, Vol.220, 2021, 106897
- [30] Fair J., Seibert F., Behrens M., Saraber P. and Olujic Z. Structured packing performance - experimental evaluation of two predictive models. *Industrial and Engineering Chemistry Research* Vol.39, 2000, pp. 1788–1796.
- [31] Mazarei Sotoodeh, Maryam., Zivdar, Morteza., Rahimi, Rahbar., CFD Simulation of Dry and Wet Pressure Drops and Flow Pattern in Catalytic Structured Packings. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Vol.51, 2017, pp. 27-37
- [32] <https://www.sulzer.com>
- [33] Aijaz, Tahmeed., *Reactive Distillation*. Saarbrücken LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014