



# CHEMICAL REACTION ENGINEERING

Lecture Notes:

Vahid Mahmoudi

Assistant Professor,  
Department of Chemical Engineering,  
University of Gonbad



## پیشگفتار

- مباحث این درس مربوط به دانش سینتیک واکنش ها، طراحی راکتور و جداسازی است که مهندسان شیمی را از دیگر مهندسان مجزا می کند.
- در فصول ابتدایی، محاسبات اساسی مربوط به سینتیک واکنش بیان شده و سپس به سراغ مباحث مربوط به طراحی راکتور خواهیم رفت.
- مباحث ابتدایی شامل تعریف سینتیک واکنش، طبقه بندی واکنش های شیمیایی و تعریف معادله سینتیکی در واکنش های همگن در سیستم های ناپیوسته و پیوسته می باشد.
- پس از شناخت سینتیک، به سراغ انواع راکتورهای ایده آل رفته و روابط راکتورهای ایده آل (ناپیوسته، مخلوط شونده و لوله ای)، راکتور جریان برگشتی (Recycle)، اتصال راکتورها و ... مطرح می شوند.

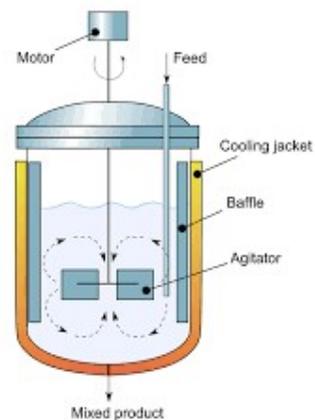
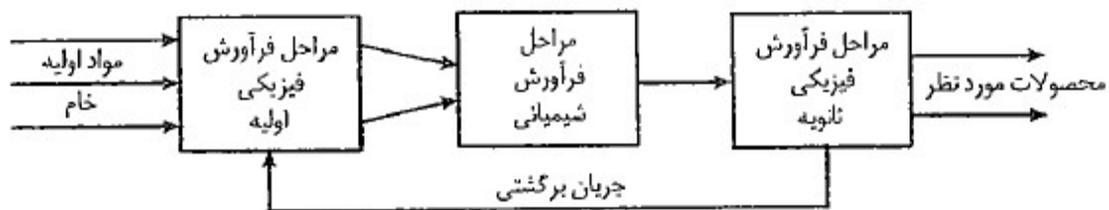




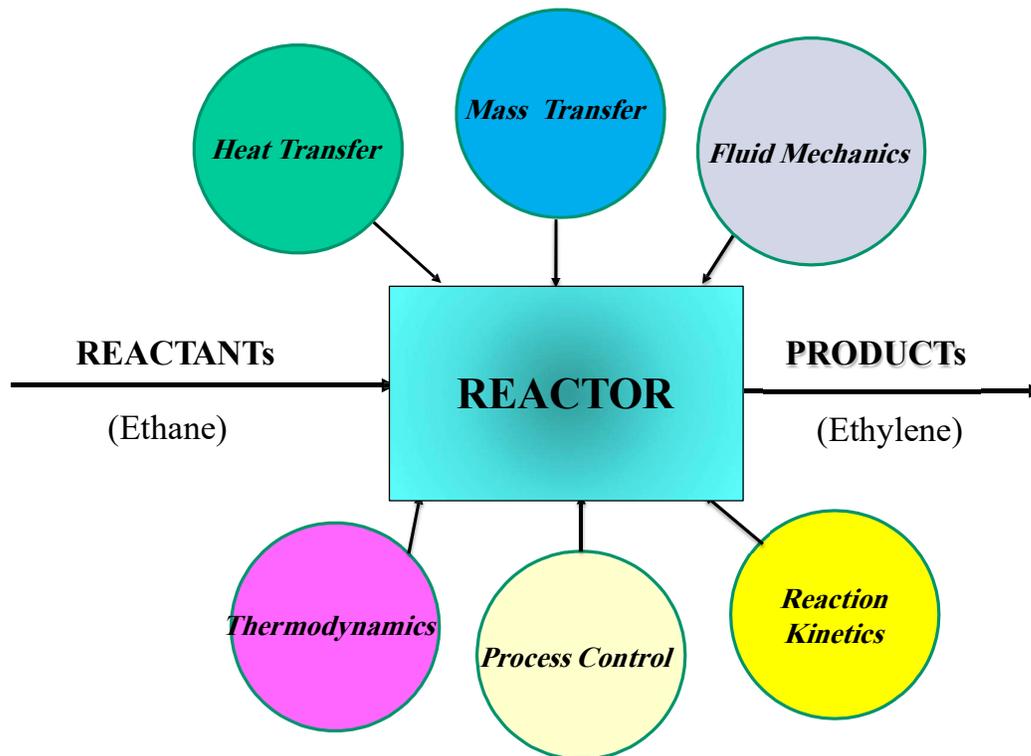
# فصل اول مقدمه و کلیات



## یک فرآیند شیمیایی صنعتی



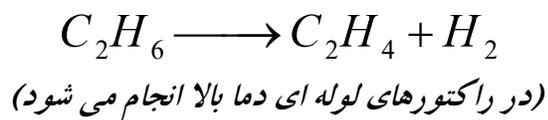
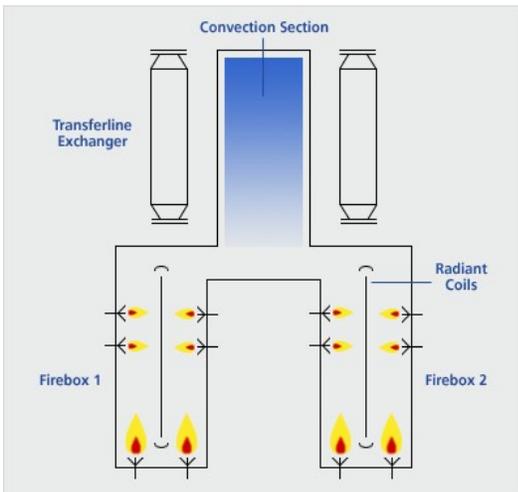
# علوم مربوط به طراحی راکتورهای شیمیایی



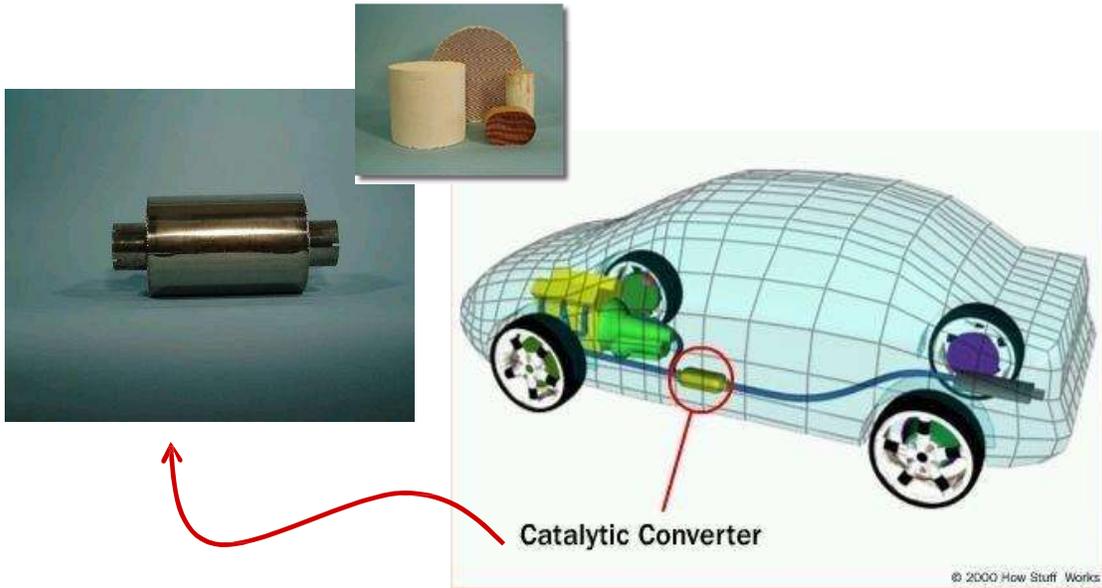
## کاربرد: تولید اتیلن

• از اتیلن برای تولید پلی پروپیلن که پرکاربردترین پلاستیک در دنیا است استفاده می شود.

• شرکت های NOVA chemicals و Dow chemicals بیشترین تولید ظرفیت اتیلن در دنیا را در اختیار دارند. بزرگ ترین راکتورهای شکستن اتان جهت تهیه تولید اتیلن در این شرکت ها وجود دارد.

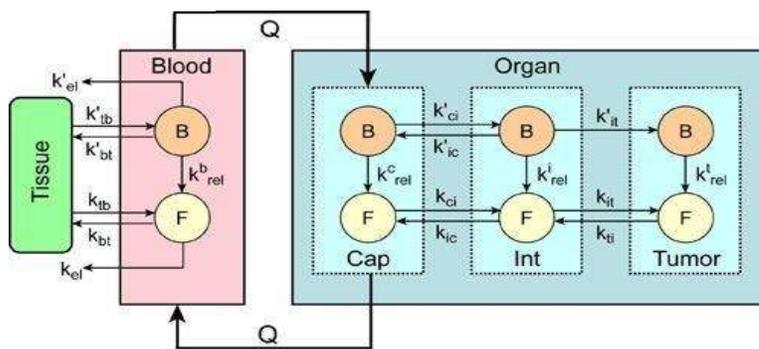


## کاربرد: کاهش تولید بخارات شیمیایی مضر

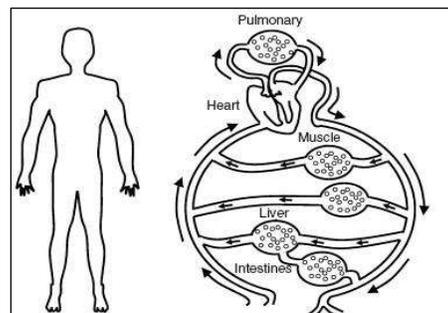


9

## کاربرد: شناخت واکنش های دارویی



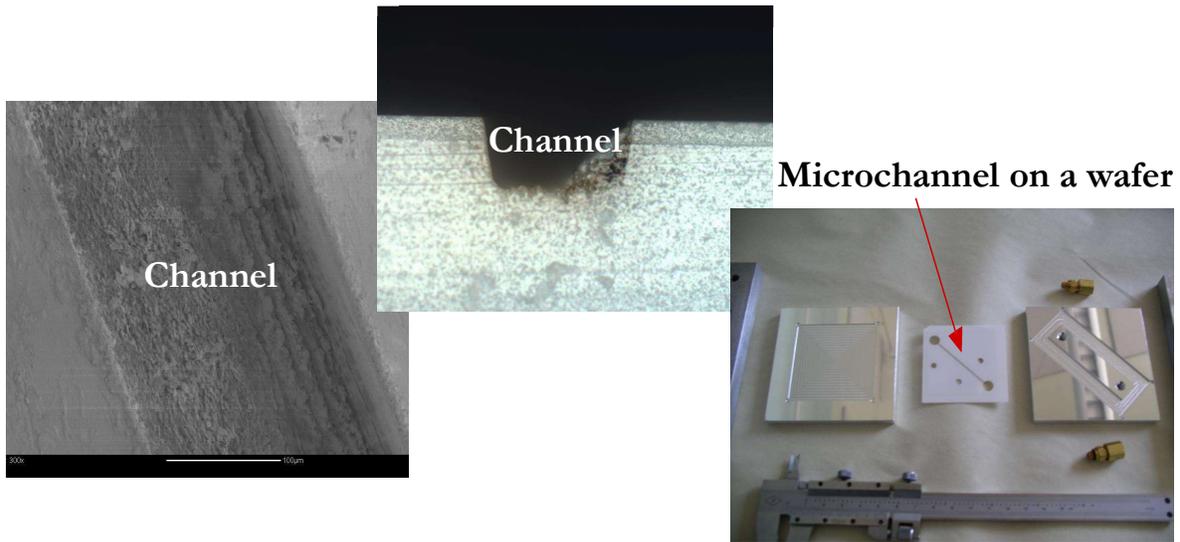
مهندسی واکنش های شیمیایی را می توان برای توصیف برهم کنش میان دارو و بدن به کار برد.



Pharmacokinetics (Ch. 7)

10

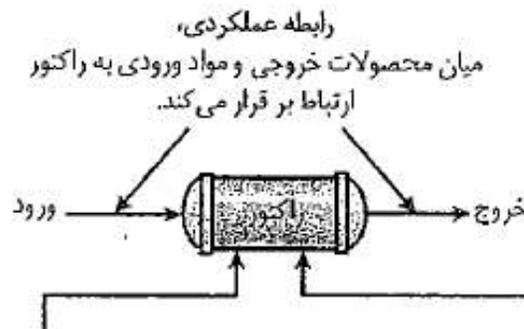
## کاربرد: راکتورهای میکروکانال



- استفاده از راکتورهای فشرده برای تولید مواد شیمیایی پرخطر در شرایط کنترل شده
- کاربردهای بالقوه در سیستم های بیوشیمیایی

11

## سینتیک؟؟؟



الگوی تماس مشخص می‌سازد که مواد چگونه درون راکتور جریان دارند و چگونه با یکدیگر تماس یافته یا مخلوط می‌شوند و میزان تجمع پذیری آنها به چه صورت است. حالت مواد نیز بر این امر تاثیر می‌گذارد بعنوان مثال جامدات شدیداً تجمع‌پذیر بوده در حالیکه مایعات اینگونه نیستند.

سینتیک، مشخص کننده سرعت انجام تغییرات درون راکتور است. در صورتیکه این تغییرات با سرعت زیادی درون راکتور انجام شوند رابطه تعادلی، مشخصات جریان خروجی را تعیین می‌کند و اگر تغییرات درون راکتور سریع نباشد معادله سرعت و در بعضی مواقع موازنه جرم و انرژی، جریان خروجی را مشخص خواهد کرد.

12

## چگونگی بیان سرعت یک واکنش

▪ سرعت واکنش برای هر جزء  $i$  (ماده اولیه یا محصول) را می توان به صورت تغییر تعداد مول های آن جزء در واحد زمان، در واحد حجم تعریف کرد:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i \text{ formed}}{(\text{volume of fluid}) (\text{time})}$$

▪ برای واکنش های همگن،  $V$  حجم مخلوط واکنش است که با حجم راکتور برابر است.

\* یادآوری: در این درس، فقط واکنش های همگن مورد بررسی قرار می گیرند.

▪ این تعریف برای واکنش های ناهمگن مناسب نیست. از این رو تعاریف دیگری نیز برای بیان سرعت استفاده شده است.

13

## چگونگی بیان سرعت یک واکنش

معادله	اساس
$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i \text{ formed}}{(\text{mass of solid}) (\text{time})}$	بر اساس جرم جامد در سیستم های جامد-سیال (جرم کاتالیزور در واکنش های ناهمگن)
$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i \text{ formed}}{(\text{surface}) (\text{time})}$	بر اساس سطح مشترک در سیستم های دوفازی یا سطح جامد (کاتالیزور) در سیستم های گاز-جامد
$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i \text{ formed}}{(\text{volume of solid}) (\text{time})}$	بر اساس حجم جامد در سیستم های گاز-جامد
$r_i'''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i \text{ formed}}{(\text{volume of reactor}) (\text{time})}$	بر اساس حجم راکتور (واکنش های ناهمگن)

14

## طبقه بندی واکنش های شیمیایی

### از منظر حالت فازی واکنش دهنده و محصول

- واکنش همگن: همه مواد در یک فاز قرار دارند.
- واکنش ناهمگن: ترکیبات موثر در واکنش در دو یا چند فاز قرار دارند.

### از منظر طبیعت واکنش

- واکنش گرمازا
- واکنش گرماگیر

### از منظر تعداد واکنش

- واکنش منفرد: تولید محصولات در طی یک واکنش
- واکنش چندگانه: واکنش های سری، واکنش های موازی، واکنش های پیچیده

### از منظر مکانیسم واکنش

- واکنش ابتدایی: واکنش در یک مرحله انجام می شود.
- واکنش غیرابتدایی: واکنش در چند مرحله طی یک مکانیسم صورت می گیرد.

15

## طبقه بندی واکنش های شیمیایی

کاتالیزری	غیرکاتالیزری	
اکثر واکنش های فاز مایع.	اکثر واکنش های فاز گازی.	همگن
واکنش هایی که در سیستم های کلوئیدی روی می دهد. واکنش های آنزیمی و میکروبیولوژی.	واکنش های سریع مانند احتراق در شعله.	
سنتز آمونیاک، اکسیداسیون آمونیاک برای تولید اسید نیتریک. اکسیداسیون $So_2$ به $So_3$ . شکست برش های نفتی.	احتراق زغال سنگ، تشویه سنگ های معدنی، اثر اسید بر جامدات، جذب همراه با واکنش در سیستم گاز-مایع، احیاء سنگ آهن.	غیر همگن

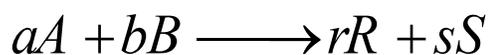
16



## فصل دوم سینتیک واکنش های همگن

### سینتیک واکنش های همگن

▪ برای یک واکنش منفرد مانند



▪ سرعت مصرف A به شکل زیر تعریف می شود:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$$

▪ برای مواد اولیه علامت منفی و برای محصولات علامت مثبت گذاشته می شود. دلیل؟؟؟

▪ بر مبنای موازنه مولی، سرعت واکنش برای همه اجزاء به شکل زیر به هم مرتبط هستند:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s}$$

## سینتیک واکنش های همگن

▪ آزمایش های تجربی نشان داده اند که سرعت یک واکنش شیمیایی تحت تاثیر عواملی مانند طبیعت گونه های واکنش دهنده، غلظت گونه ها، دمای واکنش، فعالیت کاتالیزور، الگوی تماس واکنش دهنده ها، شدت نور و تابش در سیستم، میدان مغناطیسی و ... بستگی دارد.

▪ برای یک واکنش همگن، عوامل موثر **غلظت گونه های واکنش دهنده** و **دمای واکنش** می باشد. پس برای واکنش  $aA \rightarrow rR$  می توان گفت:

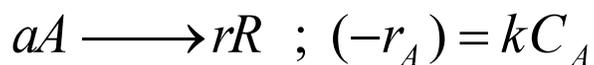
$$-r_A = f(C_A, T) = f_1(T) \cdot f_2(C_A)$$

$$\text{When } T = cte; \quad -r_A = k \cdot f(C_A) = kC_A^a$$

19

## واکنش های منفرد و چندگانه

▪ برای یک واکنش منفرد با یک معادله استوکیومتری، تنها یک معادله سرعت برای بیان پیشرفت واکنش کافی است.



▪ در حالتی یک واکنش چندگانه سروکار داشته باشیم، به بیش از یک عبارت برای بیان پیشرفت واکنش و بررسی تغییر ترکیب درصد تمامی اجزاء نیاز داریم.

- Series:  $A \rightarrow B \rightarrow C$
- Parallel:  $A \rightarrow D$   
 $A \rightarrow U$
- Independent:  $A \rightarrow B$   
 $C \rightarrow D$
- Complex:  $A + B \rightarrow C + D$   
 $A + C \rightarrow E$

20

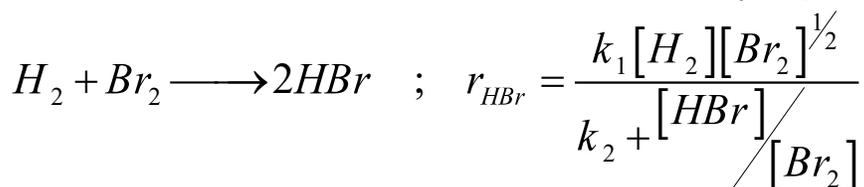
## واکنش های ابتدایی و غیرابتدایی

▪ واکنش منفرد به شکل  $A+B \rightarrow R$  را در نظر بگیرید که تبدیل مواد اولیه به محصول در یک مرحله صورت می گیرد (واکنش ابتدایی). از آن جا که کنترل کننده سرعت واکنش **تعداد برخورد بین مولکول های واکنش دهنده** است، رابطه سرعت را به شکل زیر می توان نوشت:

$$(-r_A) = kC_A C_B$$

▪ در نتیجه در واکنش های ابتدایی، رابطه مستقیمی بین معادله استوکیومتری واکنش و معادله سرعت واکنش برقرار است.

▪ در یک واکنش غیرابتدایی، هیچ ارتباطی میان معادله استوکیومتری و رابطه سرعت وجود ندارد. برای مثال:



21

## مولکولاریته و درجه واکنش

▪ مولکولاریته مفهومی است که تنها برای واکنش های ابتدایی صادق است و عبارتست از تعداد مولکول های شرکت کننده در واکنش. معمولاً مقدار آن ۱، ۲ و به ندرت ۳ می باشد.

▪ واکنش مقابل را در حالت کلی در نظر بگیرید



▪ معادله سرعت این واکنش به شکل عمومی زیر بیان می شود

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad ; \quad \alpha + \beta + \dots = n$$

▪ در حالت کلی رابطه ای میان ضرایب استوکیومتری و توان های غلظت ها وجود ندارد. فقط در واکنش های ابتدایی...

22

## مولکولاریته و درجه واکنش



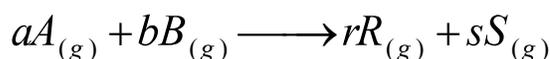
$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad ; \quad \alpha + \beta + \dots = n$$

- در حالت کلی، این واکنش نسبت به A از درجه  $\alpha$ ، نسبت به B از درجه  $\beta$  و درجه کلی آن، n می باشد.
- درجه واکنش در حالت کلی می تواند غیر صحیح باشد. این در مورد درجه نسبت به اجزای واکنش هم صدق می کند.
- اگر یکی از توان های غلظت منفی باشد، درجه کلی واکنش تعریف نمی شود.
- اگر طرفین یک معادله استوکیومتری در عددی ضرب شود:
  - اگر واکنش ابتدایی باشد، معادله سرعت رابطه استوکیومتری جدید تغییر می کند.
  - اگر واکنش غیر ابتدایی باشد، معادله سرعت رابطه استوکیومتری جدید تغییر نمی کند.

23

## واکنش ابتدایی در فاز گاز

- واکنش گازی همگن مقابل را در نظر بگیرید



- با فرض گاز ایده آل

$$p_A V = n_A RT \Rightarrow p_A = \frac{n_A}{V} RT \Rightarrow p_A = C_A RT$$

$$-r_A = kC_A^a C_B^b = k \left( \frac{p_A}{RT} \right)^a \left( \frac{p_B}{RT} \right)^b$$

24

## ثابت سرعت $k$

- در بسیاری از موارد، برای بیان پیشرفت یک واکنش ابتدایی، از یک ثابت سرعت کلی نمی توان استفاده کرد. واکنش زیر را در نظر بگیرید



- سرعت واکنش نسبت به  $B$  (سرعت مصرف  $B$ ):

$$-r_B = k_B C_B C_D^2$$

- سرعت نسبت به  $D$ :

- و سرعت تولید  $T$ :

## ثابت سرعت $k$

- اما می دانیم

$$-r_B = -\frac{1}{2}r_D = \frac{1}{3}r_T$$

- در نتیجه

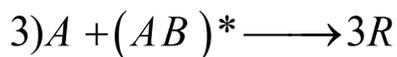
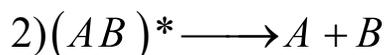
- پس در مواقعی که معادله استوکیومتری شامل چند ماده با ضرایب متفاوت است، برای جلوگیری از ابهام باید جزء موردنظر که **سرعت برای آن نوشته می شود** را مشخص کنیم.

## بیان سرعت در واکنش های غیرابتدایی

▪ برای به دست آوردن معادله سرعت (تئوری) یک واکنش غیرابتدایی، آن واکنش را به صورت مجموعه ای از چند واکنش ابتدایی (یک مکانیسم) در نظر می گیریم. به عنوان مثال، واکنش غیر ابتدایی زیر:



▪ فرض می کنیم واکنش بالا مجموع سه واکنش ابتدایی زیر باشد:

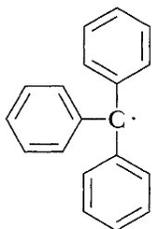


▪ پس از فرض مکانیسم، به کمک دو قانون خاص معادله سرعت (فرضی) واکنش را به دست آورده و صحت معادله را به کمک داده های تجربی بررسی می کنیم.

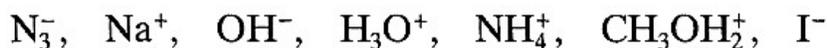
27

## مواد واسطه

▪ رادیکال های آزاد: دارای تعدادی الکترون غیرمزدوج هستند.



▪ یون ها و اجسام قطبی



▪ مولکول ها



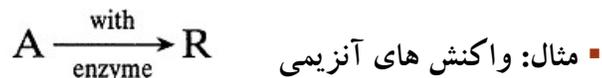
▪ کمپلکس های ناپایدار

28

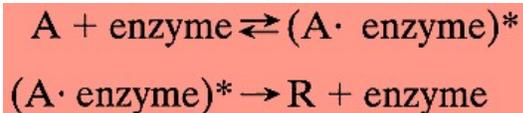
## انواع مکانیسم ها

### واکنش های غیر زنجیره ای

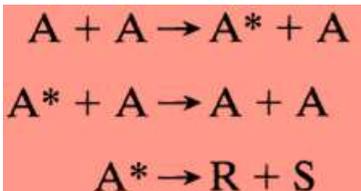
▪ (مواد واسطه‌ای) → واکنش دهنده‌ها  
 ▪ (مواد واسطه‌ای) → محصولات



▪ Michaelis and Menten (1913)



▪ مثال: تجزیه خود به خود آزومتان

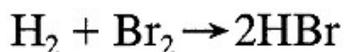
$$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2 \quad \text{or} \quad A \rightarrow R + S$$


تشکیل مولکول با انرژی بالا  
 بازگشت مولکول واسطه به حالت پایدار در اثر برخورد با سایر مولکول‌ها  
 تجزیه خودبه‌خود به محصولات واکنش

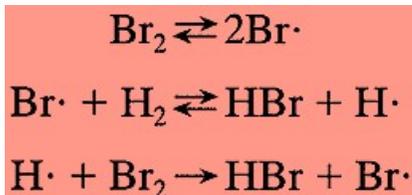
29

## انواع مکانیسم ها

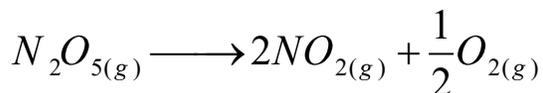
### واکنش های زنجیره ای



▪ مثال

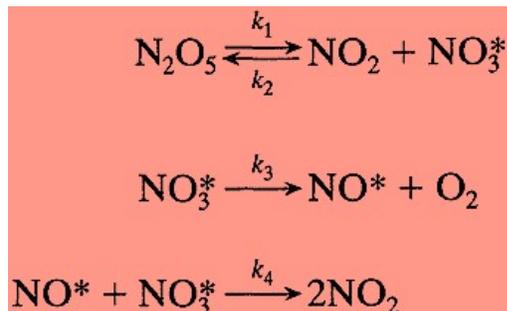


شروع و پایان زنجیره  
 تداوم زنجیره  
 تداوم زنجیره



▪ تجزیه  $\text{N}_2\text{O}_5$

▪ R. OGG (1947)



30

## قوانین خاص

▪ قانون اول: سرعت مصرف (یا تولید) یک واکنش دهنده یا محصول در واکنش اصلی برابر است با مجموع سرعت های مصرف (یا تولید) آن جزء در واکنش های مکانیسم

$$r_A = \sum_{i=1}^n (r_A)_i$$

n: تعداد واکنش های مکانیسم

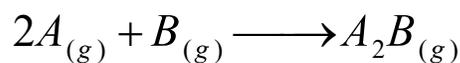
▪ قانون دوم: تغییرات غلظت ماده واسطه (X) در طول زمان صفر است. به عبارت دیگر، سرعت تولید یا مصرف ماده واسطه صفر می باشد.

$$\frac{d[X]}{dt} \cong 0 \Rightarrow r_X = 0$$

"تقریب حالت پایا"

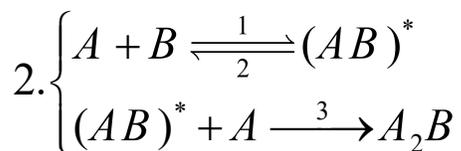
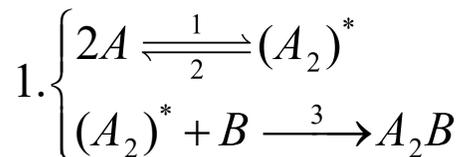
31

## مثال



▪ واکنش گازی غیرابتدایی مقابل را در نظر بگیرید:

دو مکانیسم زیر برای این واکنش ارائه شده اند. برای هر مکانیسم، معادله سرعت فرضی (مصرف A را به دست آورید).

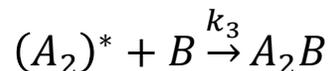
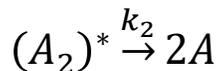
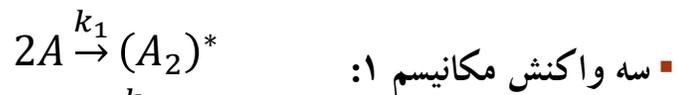


32

## حل



▪ ابتدا مکانیسم ۱



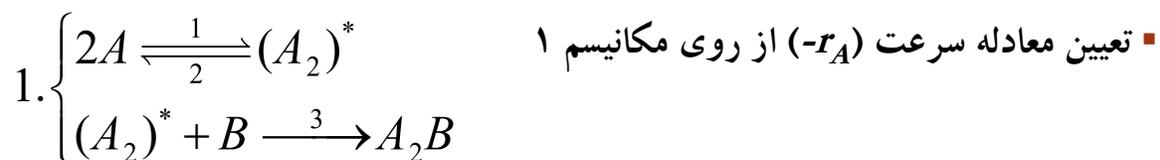
▪ در این مثال، ثوابت  $k$  در واکنش ها را به اجزاء مصرف شونده نسبت میدهیم. پس در واکنش رفت و برگشتی:

$$\begin{cases} k_1 \leftrightarrow A \\ k_2 \leftrightarrow (A_2)^* \end{cases}$$

$$\frac{k_1}{2} = k_2 \quad \text{پس}$$

33

## حل



▪ تعیین معادله سرعت  $(-r_A)$  از روی مکانیسم ۱

$$-r_A = \sum_{i=1}^3 (-r_A)_i = (-r_A)_1 + (-r_A)_2 + (-r_A)_3$$

$$-r_A = (-r_A)_1 + (-r_A)_2$$

$$r_{(A_2)^*} = (r_{(A_2)^*})_1 + (r_{(A_2)^*})_2 + (r_{(A_2)^*})_3 = 0$$

$\Rightarrow$

$$\Rightarrow C_{(A_2)^*} =$$

34

## حل

▪ با جایگذاری  $C_{(A_2)^*}$  در معادله  $(-r_A)$

$$\Rightarrow (-r_A) = k_1 C_A^2 - k_2 \left( \frac{2k_1 C_A^2}{2(k_2 + k_3 C_B)} \right)$$

▪ در ابتدای واکنش  $C_A$  و  $C_B$  زیاد؛

$$k_3 C_B \gg k_2 \Rightarrow$$

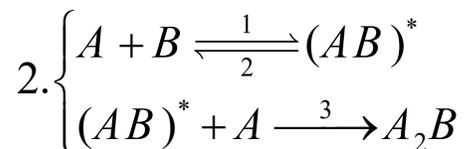
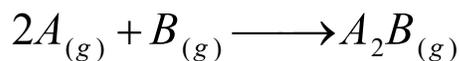
▪ در انتهای واکنش  $C_A$  و  $C_B$  کم؛

$$k_3 C_B \ll k_2 \Rightarrow$$

35

## مسئله

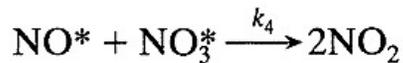
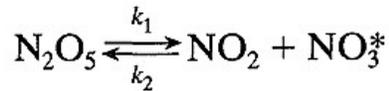
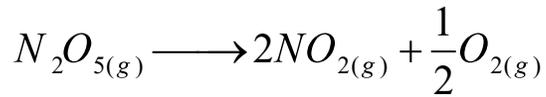
▪ معادله سرعت مصرف  $A$  را بر مبنای مکانیسم ۲ به دست آورده و درجه واکنش در ابتدا و انتهای واکنش را تعیین کنید.



36

## مسئله

- نشان دهید مکانیسم داده شده، می تواند توجیه کننده تجزیه  $N_2O_5$  با درجه ظاهری ۱ باشد.



## اثر دما بر سرعت واکنش

- قبلاً دیدیم جمله وابسته به دما در معادله سرعت،  $k$  یا ثابت سرعت می باشد.

$$-r_A = f(C_A, T) = f_1(T) \cdot f_2(C_A)$$

$$\text{When } T = cte; \quad -r_A = k \cdot f(C_A)$$

- برای تعیین این نوع وابستگی تئوری هایی ارائه شده است که پرکاربردترین آن ها، "تئوری آرنیوس" می باشد.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

- $k_0$  ضریب فراوانی و  $E$  انرژی فعال سازی واکنش است. دما باید مطلق باشد.
- تئوری آرنیوس تطابق خوبی با داده های تجربی اکثر واکنش ها دارد.

## اثر دما بر سرعت واکنش

- مطابق قانون آرنیوس، در دو دمای متفاوت که غلظت‌ها برابر باشند، با شرط ثابت بودن  $E$ ؛

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- از آن جا که  $r \propto \frac{1}{t}$ ، می‌توان گفت؛

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- مثال ۲.۳ کتاب حتما مطالعه شود.

## مسئله

- در  $500\text{ K}$ ، سرعت یک واکنش دو مولکولی  $10^3$  برابر سرعت آن در  $400\text{ K}$  است. اگر همین واکنش را در دمای  $600\text{ K}$  انجام دهیم، سرعت واکنش نسبت به  $500\text{ K}$  چند برابر خواهد بود؟

حل: فرض کنیم

(1)  $400\text{ K}$  ; (2)  $500\text{ K}$  ; (3)  $600\text{ K}$

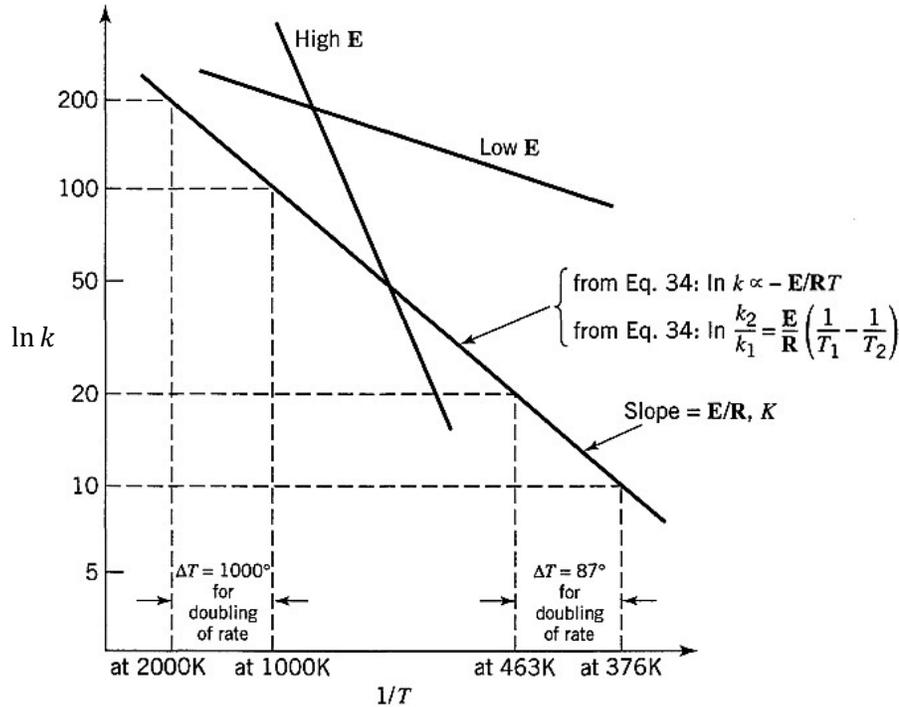
$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- برای حالت ۱ و ۲؛

$$\Rightarrow \ln(10^3) = \left( \frac{E}{R} \right) \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{500} \right) \Rightarrow \left( \frac{E}{R} \right) = 13815.51$$

- برای حالت ۲ و ۳؛

## اثر دما بر سرعت واکنش



## اثر دما بر سرعت واکنش

- تئوری های دیگری هم مانند تئوری برخورد (*collision*) و تئوری حالت گذرا (*transition state*) ارائه شده اند. به طور کلی؛

$$k = k_0' T^m e^{-E/RT}, \quad 0 \leq m \leq 1$$

تئوری آرنیوس؛  $m=0$

تئوری برخورد؛  $m=0.5$

تئوری حالت گذرا؛  $m=1$

- <https://www.youtube.com/watch?v=16fFjAcxJSc>
- <https://www.youtube.com/watch?v=ipg6kaYQCEA>
- [https://www.youtube.com/watch?v=III2id\\_-Xb0](https://www.youtube.com/watch?v=III2id_-Xb0)

## فصل سوم



# تفسیر نتایج حاصل از واکنش در راکتورهای ناپیوسته

## تعیین معادله سرعت

▪ قبلاً دیدیم در واکنش های همگن

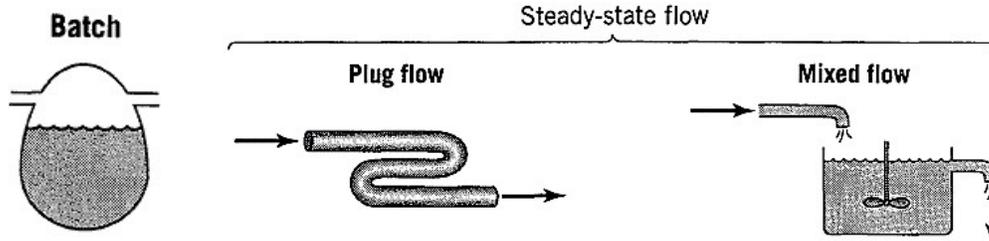
$$r = f(T, C) \xrightarrow{T=c} r = k \cdot f(C)$$

▪  $k$ : به کمک تئوری (غلظت ثابت)

▪  $f(C)$ : به روش های تجربی (دما ثابت)

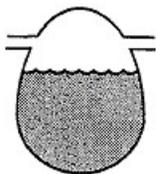
▪ در نتیجه، معمولاً تعیین معادله سرعت در دو مرحله صورت می گیرد. در مرحله اول، در دمای ثابت، تابعیت  $f(C)$  تعیین شده و سپس در غلظت ثابت، وابستگی ثابت سرعت واکنش به دما مشخص می شود.

▪ انواع راکتورها



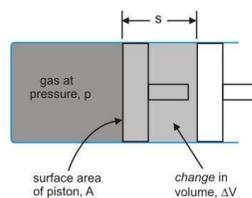
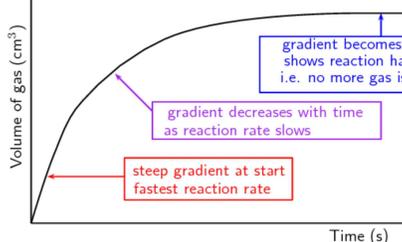
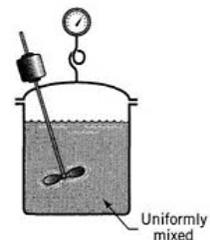
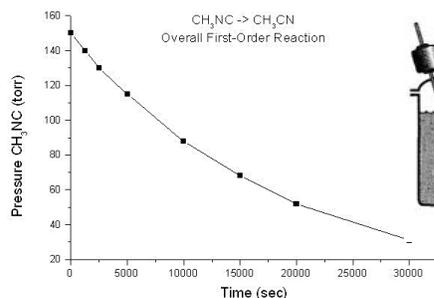
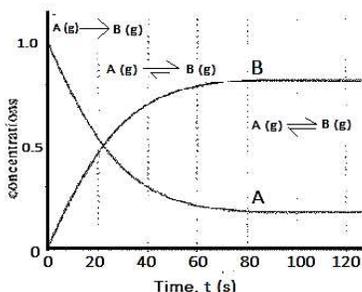
## تعیین معادله سرعت

Batch



پارامترهای قابل اندازه گیری در راکتور ناپیوسته عبارتند از

- تغییرات غلظت با زمان
- تغییرات فشار با زمان (سیستم حجم ثابت)
- تغییرات حجم با زمان (سیستم فشار ثابت)



45

## روش های تفسیر نتایج

### روش دیفرانسیل

در روش دیفرانسیل، صحت معادله سرعت را با داده های آزمایشگاهی به طور مستقیم بررسی می کنیم. روش دیفرانسیلی به دو حالت روش حدسی و روش کلی تقسیم بندی می شود که در روش حدسی، یک تابع برای غلظت حدس زده می شود، ولی در روش کلی مستقیماً تابعیت سرعت تعیین می گردد. در این روش ابتدا باید به کمک فرم دیفرانسیلی معادله سرعت مقادیر  $r$  را تعیین کنیم.

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}$$

روش دیفرانسیل برای حالت های پیچیده تر مفید است، اما به تعداد داده های آزمایشگاهی بیشتر و دقیق تر نیاز است.

### روش انتگرال

در این روش، ابتدا یک معادله سرعت حدس زده می شود (مثلاً درجه اول) و پس از انتگرال گیری از رابطه دیفرانسیلی سرعت و انجام عملیات ریاضی، معادله به دست آمده برحسب زمان باید معادله یک خط با شیب ثابت باشد. به کمک نتایج آزمایشگاهی و براساس معادله به دست آمده، نقاط را بر روی یک نمودار رسم نموده و در صورت مشاهده رفتار خطی، می توان گفت معادله حدس زده شده صحیح است. در غیر این صورت حدس اولیه باید تغییر کند.

استفاده از روش انتگرال ساده بوده و هنگامی که می خواهیم صحت یک معادله سرعت پیشنهاد شده را مورد آزمون قرار دهیم و یا در صورتی که تعداد داده های تجربی کم باشد از این روش استفاده می کنیم.

46

## راکتور ناپیوسته حجم ثابت

- در این حالت، دانسیته مخلوط واکنش ثابت است. مانند واکنش های فاز مایع و واکنش های فاز گاز در راکتور حجم ثابت
- در یک سیستم حجم ثابت داریم

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{d(N_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

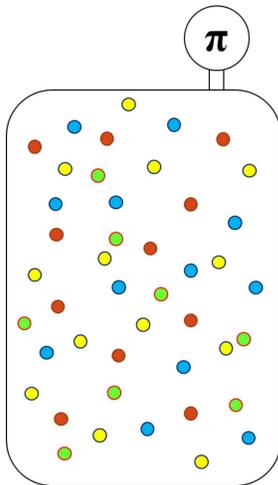
- که برای گازهای ایده آل

$$C = p/RT \Rightarrow r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt}$$

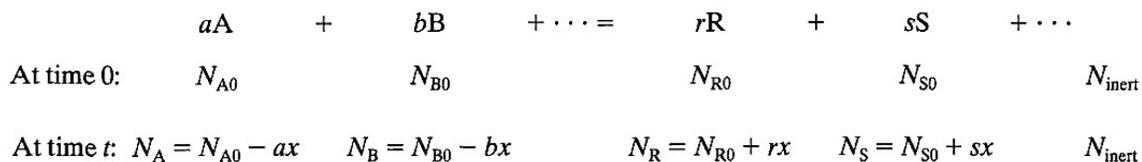
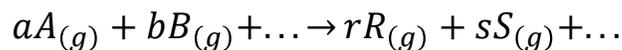
- برای واکنش گازی که در ظرف حجم ثابت انجام شود و مجموع ضرایب استوکیومتری مواد اولیه و محصولات با هم متفاوت باشند (تعداد مول ها در طی واکنش تغییر می کند)، فشار سیستم تغییر خواهد کرد. این حالت را به عنوان یک حالت خاص بررسی می کنیم.

47

## بررسی یک حالت خاص

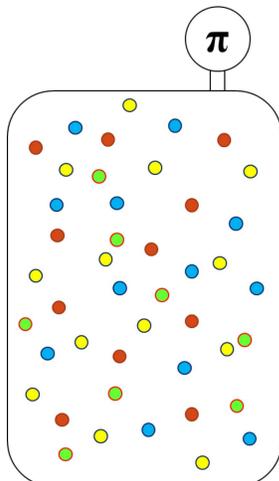


- واکنش زیر را در راکتور حجم ثابت مقابل در نظر بگیرید.



48

## بررسی یک حالت خاص



▪ تعداد مول کل در ابتدا عبارت است از

$$N_0 = N_{A0} + N_{B0} + \dots + N_{R0} + N_{S0} + \dots + N_{\text{inert}}$$

▪ اما در زمان  $t$

$$N = N_0 + x(r + s + \dots - a - b - \dots) = N_0 + x \Delta n$$

پس

$$x = \frac{N - N_0}{\Delta n}$$

که

$$\Delta n = r + s + \dots - a - b - \dots$$

با فرض گاز ایده آل برای واکنش دهنده A

$$C_A = \frac{p_A}{RT} = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0} - ax}{V}$$

49

## بررسی یک حالت خاص

▪ با جایگذاری  $x$  از معادله قبل

$$C_A = \frac{N_{A0}}{V} - \frac{a}{\Delta n} \frac{N - N_0}{V}$$

▪ با جایگذاری معادلات زیر در معادله بالا

$$C_A = \frac{p_A}{RT} \quad \frac{N_{A0}}{V} = \frac{p_{A0}}{RT} \quad \frac{N_0}{V} = \frac{\pi_0}{RT} \quad \frac{N}{V} = \frac{\pi}{RT}$$

▪ در نهایت

$$p_A = C_A RT = p_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

▪ در صورت نوشتن روابط برای محصول R

$$p_R = C_R RT = p_{R0} + \frac{r}{\Delta n} (\pi - \pi_0)$$

50

## میزان تبدیل

- میزان تبدیل ( $X_A$ ) عبارت است از جزئی از واکنش دهنده که به محصول تبدیل شده است. در حالت کلی:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

- در حالت حجم ثابت

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{N_A/V}{N_{A0}/V} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \Rightarrow \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) = 1 - X_A$$

- در نتیجه وقتی حجم ثابت باشد

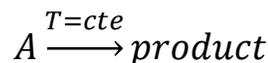
$$dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}}$$

- در انتهای فصل خواهیم دید که در حالت حجم متغیر (واکنش های فاز گاز که با تغییر تعداد مول در واکنش همراه بوده و در راکتور فشار ثابت انجام می شوند) این تعاریف برای میزان تبدیل صحیح نیستند.

51

## روش انتگرال

- اصول این روش را با یک مثال شرح می دهیم. واکنش همگن زیر را در حجم ثابت در نظر بگیرید:



- ادعا شده است که این واکنش از درجه اول است. پس معادله سرعت آن باید به صورت زیر باشد:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

- می خواهیم صحت این ادعا را به روش انتگرال بررسی کنیم. با انتگرال گیری از طرفین معادله بالا داریم:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \implies -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt$$

- با رسم نمودار  $-\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$  بر حسب زمان باید نقاط آزمایشگاهی رفتار خطی از خود

نشان دهند و شیب خط نیز همان ثابت سرعت  $k$  می باشد.

52

## روش انتگرال

▪ بر حسب میزان تبدیل ( $X_A$ ) نیز می توان معادلات را نوشت:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \Rightarrow -\left(\frac{-C_{A0}dX_A}{dt}\right) = kC_{A0}(1 - X_A)$$

▪ با ساده سازی

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A)$$

▪ پس از مرتب کردن و انتگرال گیری

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \int_0^t dt$$

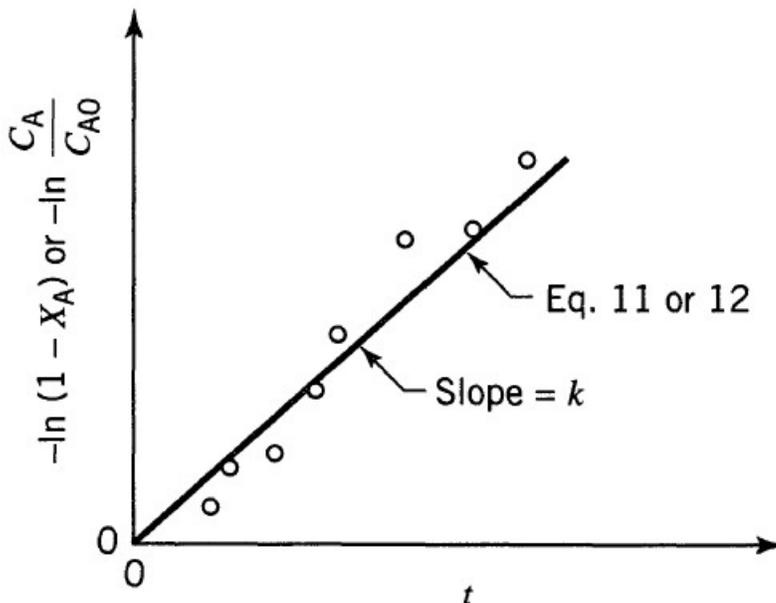
▪ و در نهایت

$$\boxed{-\ln(1 - X_A) = kt}$$

53

## روش انتگرال

▪ در صورتی که داده های تجربی با این نمودار مطابقت داشته باشند، ادعای درجه اول بودن صحیح می باشد.



54

## مثالی از روش انتگرال

▪ طبق واکنش زیر، ماده A درون یک راکتور ناپیوسته تجزیه می شود:



▪ داده های زیر با اندازه گیری غلظت A در زمان های مختلف به دست آمده اند. بررسی کنید آیا این واکنش می تواند از درجه اول باشد؟

Column 1	Column 2
Time $t, s$	Concentration $C_A, \text{mol/liter}$
0	$C_{A0} = 10$
20	8
40	6
60	5
120	3
180	2
300	1

▪ حل: می دانیم اگر این واکنش

از درجه اول باشد باید معادله زیر

برای داده ها صدق کند.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt$$

▪ پس باید  $-\ln \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)$  بر حسب t

رسم شده و نقاط خطی باشند.

داده های به دست آمده از آزمایشگاه

55

## مثالی از روش انتگرال

▪ پس از طریق محاسبات، یک ستون دیگر به جدول داده ها اضافه می کنیم.

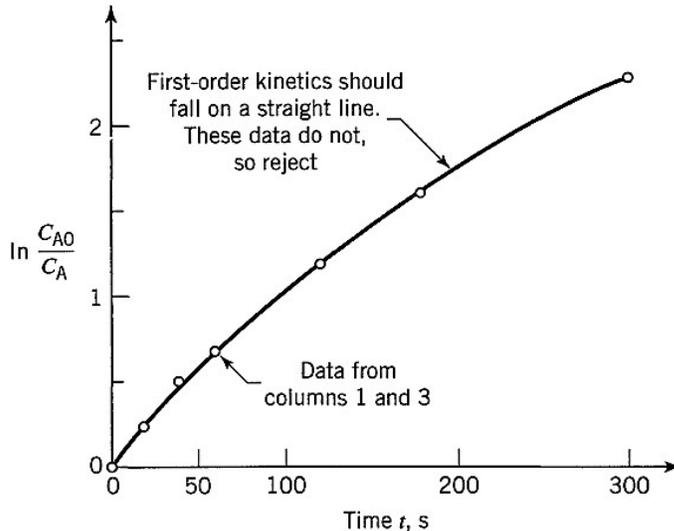
Column 1	Column 2
Time $t, s$	Concentration $C_A, \text{mol/liter}$
0	$C_{A0} = 10$
20	8
40	6
60	5
120	3
180	2
300	1

داده های به دست آمده از آزمایشگاه

56

## مثالی از روش انتگرال

- با رسم داده های ستون ۳  $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$  نسبت به ستون ۱ (t) نمودار زیر حاصل می شود.
- چون نقاط بر روی یک خط نیفتاده اند، معادله سرعت این واکنش درجه اول نیست و باید درجه های دیگر بررسی شود.



$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) \neq kt$$

$$-r_A \neq kC_A$$

## روش دیفرانسیل

- در این روش هیچ اطلاعی از درجه واکنش نداریم به داده های بیشتر و دقیق تری نیاز است.
- روش دیفرانسیل به دو حالت حدسی و کلی تقسیم بندی می شود. اما در هر دو حالت نیاز است ابتدا مقادیر غلظت برحسب زمان از روی داده های آزمایشگاهی رسم شده و یک منحنی مناسب از بین خطوط رسم شود. در مرحله بعد، از آنجا که  $r_i = \frac{dc_i}{dt}$  با رسم خطوط مماس در نقاط مناسب، مقادیر شیب به دست آمده (که معیاری از مقادیر سرعت هستند) را تعیین می کنیم.
- روش دیفرانسیلی حدسی: در این روش ابتدا برای درجه واکنش یک حدس می زنیم. مثلاً حدس درجه ۲:



$$\text{حدس } f(C_A) = C_A^2 \Rightarrow -r_A = kC_A^2$$

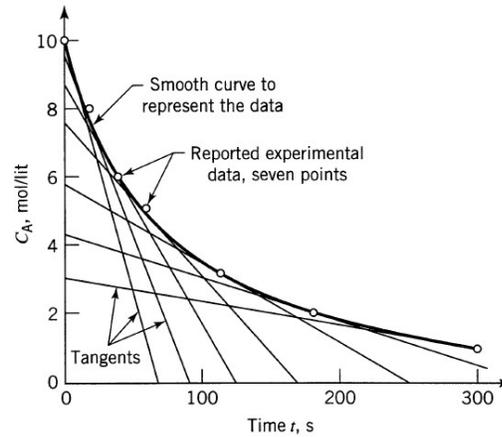
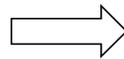
- اگر مقادیر  $-r_A$  را برحسب  $C_A^2$  رسم کنیم و نقاط خطی باشند، حدس درجه ۲ صحیح است.

## روش دیفرانسیل

به عنوان نمونه برای مثال قبل:

Column 1	Column 2
Time $t, s$	Concentration $C_A, \text{mol/liter}$
0	$C_{A0} = 10$
20	8
40	6
60	5
120	3
180	2
300	1

داده های به دست آمده از آزمایشگاه



شیب خطوط مماس، مقادیر  $\frac{dC_A}{dt}$  را مشخص می کنند که باید در یک منفی ضرب شوند تا مقادیر  $-r_A$  به دست آیند.

## روش دیفرانسیل

پس می توان جدول زیر را به کمک محاسبات تکمیل کرد.

Column 1	Column 2	
Time $t, s$	Concentration $C_A, \text{mol/liter}$	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$
0	$C_{A0} = 10$	0.1333
20	8	0.1031
40	6	0.0658
60	5	0.041
120	3	0.0238
180	2	0.0108
300	1	0.0065

داده های به دست آمده از آزمایشگاه

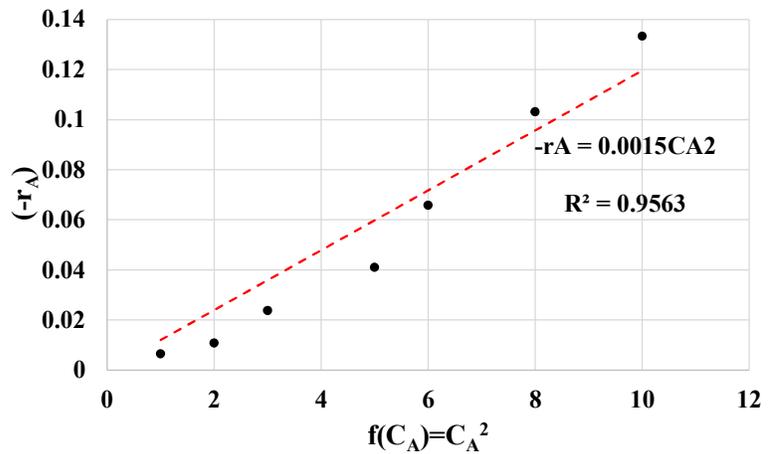
نتیجه رسم نمودار

## روش دیفرانسیل

و در نهایت

$$f(C_A) = C_A^2 \quad -r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

100	0.1333
64	0.1031
36	0.0658
25	0.041
9	0.0238
4	0.0108
1	0.0065



هر چه مقدار  $R^2$  به عدد ۱ نزدیک تر باشد دقت خطی سازی بیشتر و مدل دقیق تر است. در اینجا؟؟؟



61

## روش دیفرانسیل

روش دیفرانسیل کلی: در این حالت نیز لازم است ابتدا مقادیر غلظت بر حسب زمان از روی داده های آزمایشگاهی رسم شده و از روی آن، مقادیر سرعت (شیب خطوط مماس) را تعیین کنیم. برای مثال قبل، این کار در حالت حدسی انجام شد.

Column 1	Column 2	
Time $t, s$	Concentration $C_A, \text{mol/liter}$	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$
0	$C_{A0} = 10$	0.1333
20	8	0.1031
40	6	0.0658
60	5	0.041
120	3	0.0238
180	2	0.0108
300	1	0.0065

داده های به دست آمده از آزمایشگاه

نتیجه رسم نمودار

62

## روش دیفرانسیل

▪ در ادامه به شکل کلی زیر (بدون حدس) عمل می کنیم:

$$-r_A = k f(C_A) = k C_A^n \Rightarrow \ln(-r_A) = \ln(k C_A^n) = \ln k + \ln(C_A^n)$$

$$\Rightarrow \ln(-r_A) = \ln k + n \ln(C_A)$$

▪ با رسم نمودار  $\ln(-r_A)$  بر حسب  $\ln(C_A)$ ، بهترین خط راست را از بین نقاط عبور می دهیم. شیب این خط برابر با  $n$  و محل برخورد خط با محور  $y$  نیز برابر با  $\ln k$  خواهد بود. با تعیین  $n$ ، درجه واکنش و  $f(C_A)$  تعیین می شود.

63

## روش دیفرانسیل

▪ برای رسم نمودار، باید جدول داده ها به شکل زیر کامل شوند:

Column 1	Column 2			
Time $t, s$	Concentration $C_A, \text{mol/liter}$	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_A)$
0	$C_{A0} = 10$	0.1333	-2.01515	2.302585
20	8	0.1031	-2.27206	2.079442
40	6	0.0658	-2.72114	1.791759
60	5	0.041	-3.19418	1.609438
120	3	0.0238	-3.73807	1.098612
180	2	0.0108	-4.52821	0.693147
300	1	0.0065	-5.03595	0

داده های به دست آمده از آزمایشگاه

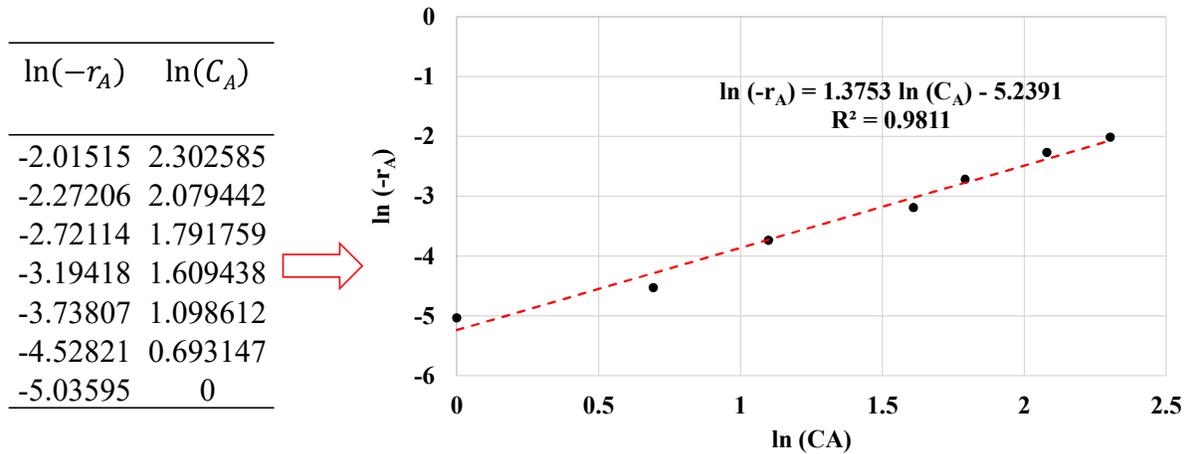
نتیجه رسم نمودار

نتیجه محاسبات

64

## روش دیفرانسیل

▪ حال به کمک داده ها، نمودار زیر رسم شده و مقادیر مجهول به دست می آیند:



$$n = 1.3753 \quad , \quad k = 0.0053 \left( \frac{L^{0.3753}}{\text{mol}^{0.3753} \cdot s} \right) \Rightarrow -r_A = 0.0053 C_A^{1.3753}$$

65

## روش انتگرال

▪ از آن جا که روش انتگرال ساده بوده و برای آزمون معادلات سرعت با درجات صحیح مناسب است، در ادامه کاربرد این روش را برای واکنش های ساده مورد بررسی قرار می دهیم.

▪ واکنش درجه دوم دو مولکولی برگشت ناپذیر



▪ که معادله سرعت آن به شکل زیر است. (آیا ابتدایی است؟؟؟)

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

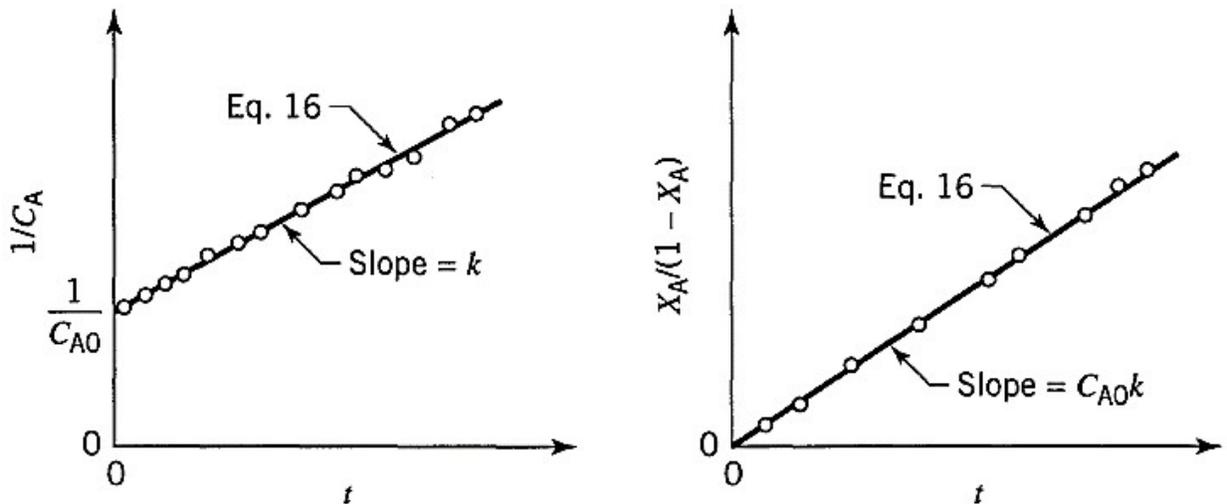
$$\left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) = 1 - X_A \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}}$$

$$\Rightarrow -r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \Rightarrow \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt$$

66

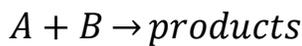
## روش انتگرال

▪ در نتیجه باید داده های آزمایشگاهی از نمودار زیر تبعیت کنند تا معادله سرعت صحیح باشد:



## روش انتگرال

▪ واکنش درجه دوم دو مولکولی برگشت ناپذیر



▪ که معادله سرعت آن به شکل زیر است. (آیا ابتدایی است؟؟؟)

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B$$

$$\Rightarrow -r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A)C_{B0}(1 - X_B)$$

$$= k(C_{A0} - C_{A0}X_A)(C_{B0} - C_{B0}X_B)$$

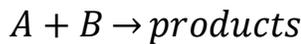
▪ اما در این واکنش

مقدار مصرف شده B مقدار مصرف شده A مقدار باقی مانده از B مقدار باقی مانده از A

0	$C_{A0}$	$C_{B0}$	0	0
t	$C_A$	$C_B$	$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A$	$C_{B0} - C_B = C_{B0}X_B$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

## روش انتگرال



▪ با توجه به ضرایب استوکیومتری A و B می توان گفت که مقدار مصرف شده A و B در هر زمان با هم یکسان است. پس:

$$C_{A0}X_A = C_{B0}X_B \Rightarrow -r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k(C_{A0} - C_{A0}X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A)$$

▪ در حالتی که غلظت ابتدایی مواد اولیه با هم یکسان باشد ( $C_{A0}=C_{B0}$ )

$$\Rightarrow -r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2$$

▪ و مشابه حالت قبل با انتگرال گیری

$$\frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt$$

□ این حالت دقیقاً مانند این است که به جای B یک A وجود داشته باشد.

69

## روش انتگرال

▪ اما در صورتی که غلظت های ابتدایی برابر نباشند ( $C_{A0} \neq C_{B0}$ ):

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k(C_{A0} - C_{A0}X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A)$$

▪ با فاکتورگیری از  $C_{A0}$ :

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A)$$

▪ که ثابت M برابر است با

$$M = C_{B0}/C_{A0}$$

▪ با مرتب کردن معادله

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = C_{A0}k \int_0^t dt$$

▪ و انتگرال گیری

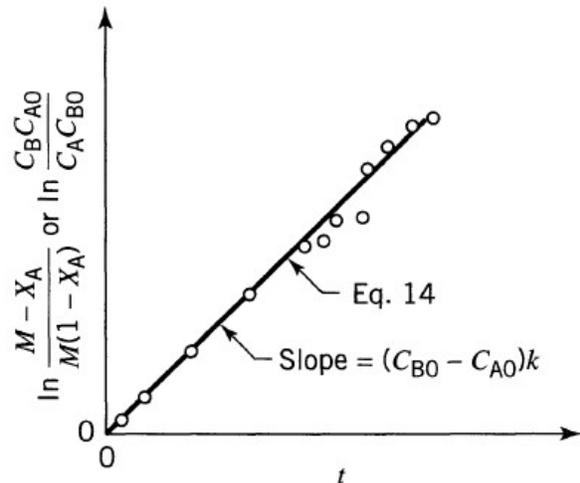
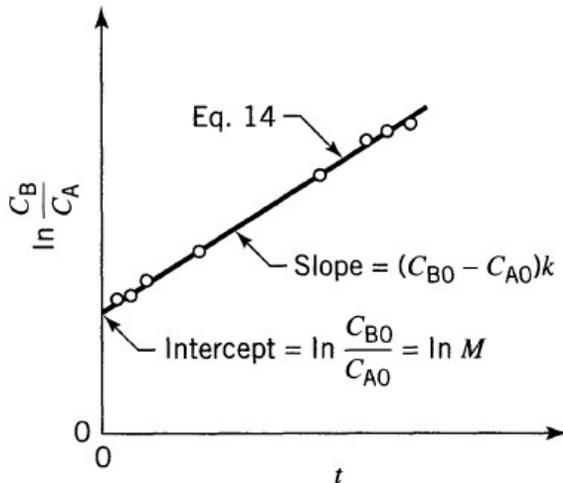
$$\ln \frac{1 - X_B}{1 - X_A} = \ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{C_B}{M C_A}$$

$$= C_{A0}(M - 1)kt = (C_{B0} - C_{A0})kt, \quad M \neq 1$$

70

## روش انتگرال

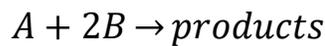
▪ پس در صورتی که داده ها از نمودار زیر تبعیت کنند معادله سرعت صحیح است:



71

## روش انتگرال

▪ واکنش درجه دوم برگشت ناپذیر زیر را در نظر بگیرید



▪ که معادله سرعت آن به شکل زیر است.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B$$

▪ در این حالت، مقدار مصرف شده B چه رابطه ای با مقدار مصرف شده A دارد؟؟؟

72

## روش انتگرال

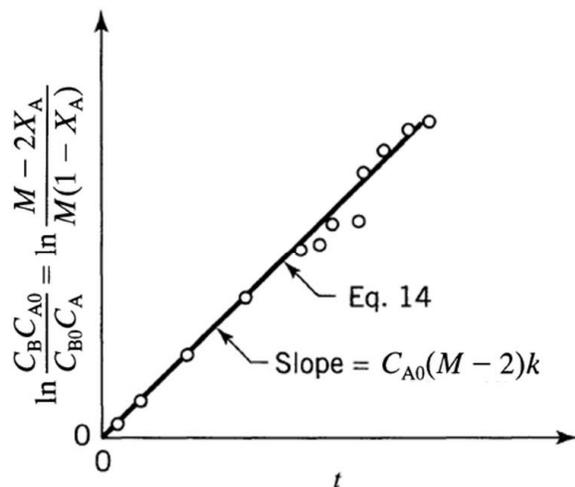
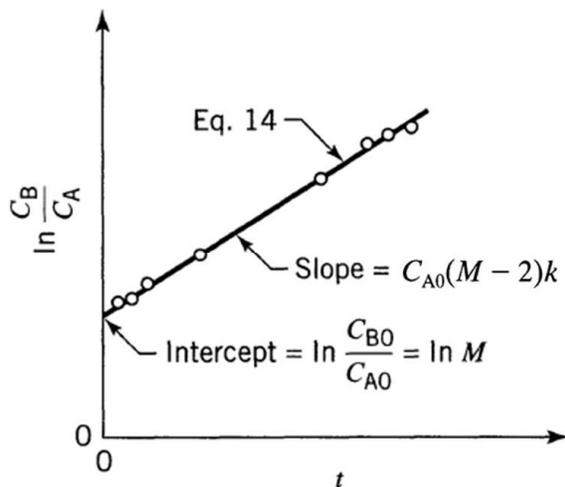
با مرتب کردن معادله و انتگرال گیری از طرفین خواهیم داشت:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = 2kt, \quad M = 2$$

$$\ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{M - 2X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M - 2)kt, \quad M \neq 2$$

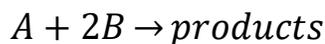
## روش انتگرال

پس در صورتی که داده ها از نمودار زیر تبعیت کنند معادله سرعت صحیح است:



## تمرین

▪ برای واکنش مقابل



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2$$

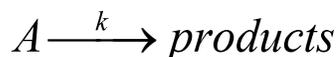
▪ با معادله سرعت

▪ در حالتی که  $C_{B0} = 2C_{A0}$  باشد، رابطه زیر را اثبات کنید.

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 8kt$$

75

## واکنش های درجه n



▪ هنگامی که درجه واکنش مشخص نباشد

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

▪ با مرتب کردن معادله و انتگرال گیری

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt, \quad n \neq 1$$

▪ به کمک حدس و خطا می توان از این معادله مقدار n را محاسبه کرد (چگونه؟؟؟).

$$C_A = 0 \quad \text{at} \quad t \geq \frac{C_{A0}^{1-n}}{(1-n)k}$$

▪ زمان اتمام واکنش:

▪ نتیجه مهم: برای واکنش های با درجه  $n > 1$ ، هیچ گاه زمان اتمام تعریف نمی شود (واکنش تمام نمی شود).

▪ برای واکنش های با  $n < 1$ ، در زمان های بیشتر از زمان اتمام، از لحاظ ریاضی مقدار غلظت منفی خواهد شد.....!!!

76

## واکنش های درجه صفر

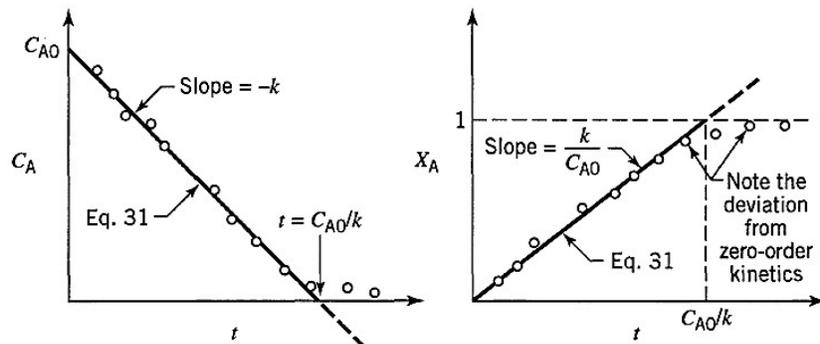
▪ واکنشی می تواند از درجه صفر باشد که سرعت واکنش به غلظت مواد بستگی ندارد.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

▪ با مرتب کردن معادله و انتگرال گیری

$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt \quad \text{for } t < \frac{C_{A0}}{k}$$

$$C_A = 0 \quad \text{for } t \geq \frac{C_{A0}}{k}$$



77

## روش نیم عمر

▪ این روش می تواند ما را به حدس صحیحی از مقدار  $n$  نزدیک کند.

▪ زمان نیم عمر ( $t_{1/2}$ ) زمانی است که غلظت ماده اولیه به نصف مقدار اولیه اش ( $C_A = C_{A0}/2$ ) می رسد.

▪ قبلاً برای واکنش درجه  $n$  داشتیم:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt, \quad n \neq 1$$

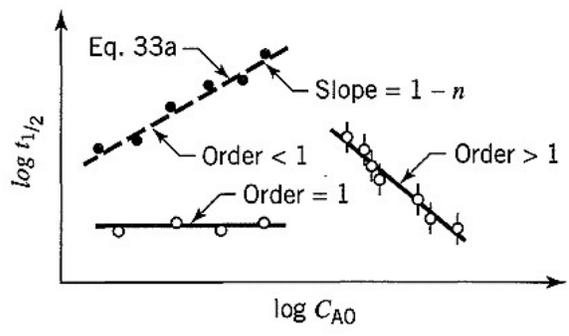
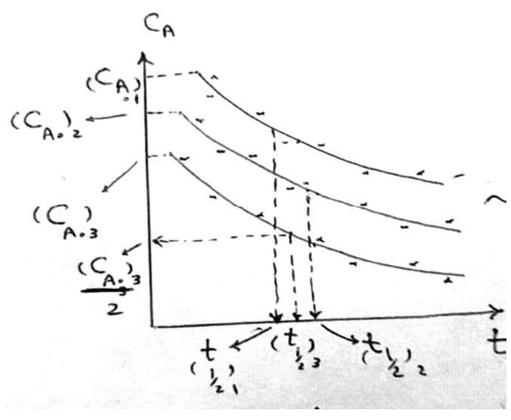
▪ با قرار دادن  $C_A = C_{A0}/2$  و مرتب کردن معادله

$$t_{1/2} = \frac{(0.5)^{1-n} - 1}{\tilde{k}(n-1)} C_{A0}^{1-n} \Rightarrow \ln t_{1/2} = \ln \alpha + (1-n) \ln C_{A0}$$

▪ در چند مقدار (حداقل ۳ مقدار) از  $C_{A0}$  باید داده ها را نسبت به زمان جمع آوری کرده و با رسم نمودار  $C_A$ - $t$ ، از هر نمودار یک نقطه برای نمودار  $\ln t_{1/2}$  برحسب  $\ln C_{A0}$  به دست می آید.

78

# روش نیم عمر



## فقط $t_{1/2}$ ???

روش نیم عمر یک حالت کلی دارد و می توانیم به جای زمان نصف شدن غلظت اولیه، زمان  $1/3$ ،  $1/4$  و ... غلظت اولیه را در نظر بگیریم. اگر بگوییم در زمان  $t_F$ :

$$F = C_A / C_{A0}$$

در نتیجه به روش مشابه داریم

$$t_F = \frac{F^{1-n} - 1}{k(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

زمان طول عمر نسبی

مثال ۱-۳ کتاب لوشپیل با در نظر گرفتن  $F=0.8$ ، مسئله را حل کرده است.

## مثال

برای یک واکنش درجه اول، پس از گذشت ۱۰ دقیقه، میزان تبدیل به ۰/۵ رسیده است. تعیین کنید پس از گذشت چه زمانی میزان تبدیل به ۰/۷۵ خواهد رسید؟

قبل از حل مثال:

$$\left. \begin{aligned} -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} &= kt \\ C_A &= \frac{C_{A0}}{2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\ln \left( \frac{C_{A0}}{2} \right) = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

▪ واکنش های درجه اول

➤ زمان نیم عمر ربطی به  $C_{A0}$  ندارد

▪ واکنش های درجه دوم

$$t_{1/2} = \frac{(0.5)^{1-n} - 1}{\tilde{k}(n-1)} C_{A0}^{1-n} \quad (n=2) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k C_{A0}} \Rightarrow t_{1/2} \propto \frac{1}{C_{A0}}$$

▪ واکنش های درجه سوم (اثبات کنید)  
 $t_{1/2} \propto \frac{1}{C_{A0}^2}$

81

## حل

▪ برای واکنش درجه اول

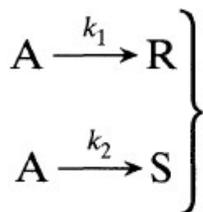
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 10 \Rightarrow k =$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -\ln(1 - X_A) = kt$$

➤ مسئله قبل را برای واکنش درجه دوم حل کنید.

82

## واکنش های چندگانه



▪ واکنش های موازی: واکنش های مقابل را در نظر بگیرید.

▪ حالت اول: هر دو واکنش از درجه اول هستند.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

▪ از تقسیم دو معادله بالا می توان نتیجه گرفت:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \boxed{\frac{C_R - C_{R0}}{C_S - C_{S0}} = \frac{k_1}{k_2}}$$

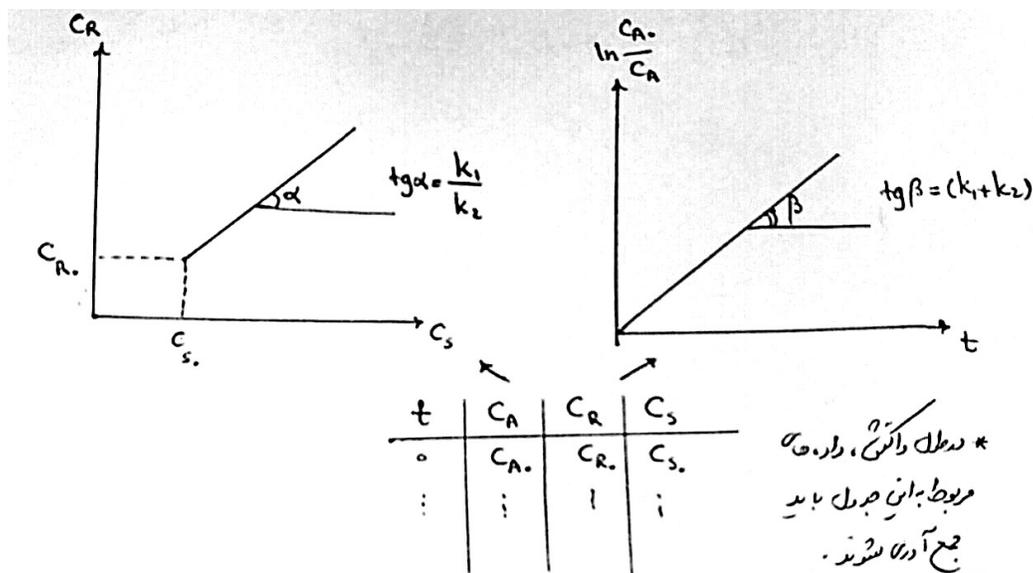
$$\boxed{-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_1 + k_2)t}$$

▪ همچنین از رابطه سرعت مصرف A ( $-r_A$ ) می توان نوشت:

83

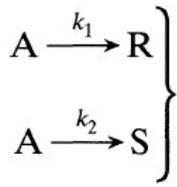
## واکنش های چندگانه

▪ در نتیجه، در این حالت باید داده های زیر جمع آوری و نمودارهای زیر رسم شوند.



84

## واکنش های چندگانه



▪ حالت دوم: واکنش اول از درجه صفر و واکنش دوم از درجه اول است.

▪ خواهیم داشت:

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 \Rightarrow C_R - C_{R0} = k_1 t$$

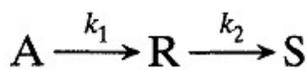
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2 C_A) \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{k_1 + k_2 C_A} = \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{k_2} \cdot \ln[k_1 + k_2 C_A]_{C_{A0}}^{C_A} = t \Rightarrow C_A = \frac{k_1 + k_2 C_{A0} - k_1 e^{k_2 t}}{k_2 e^{k_2 t}}$$

▪ اثبات کنید:

$$C_S - C_{S0} = \int_0^t \frac{k_1 + k_2 C_{A0} - k_1 e^{k_2 t}}{e^{k_2 t}} dt$$

## واکنش های چندگانه



▪ واکنش های سری: واکنش مقابل را در نظر بگیرید.

▪ واکنش ها درجه اول هستند. پس داریم:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \Rightarrow \boxed{-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1 t \quad \text{or} \quad C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}}$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \Rightarrow \boxed{C_R = C_{A0} k_1 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \Rightarrow \boxed{C_S = C_{A0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)}$$

## واکنش های چندگانه

▪ اثبات  $C_R$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \Rightarrow \frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$$

▪ عبارت بالا یک معادله دیفرانسیل مرتبه اول است که به کمک عامل انتگرال ساز قابل حل می باشد.

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q \quad \text{➤ یادآوری: به کمک عامل انتگرال ساز } e^{\int P dx}$$

جواب معادله به شکل مقابل خواهد بود.

$$ye^{\int P dx} = \int Qe^{\int P dx} dx + \text{constant}$$

پس  $C_R$  برابر است با:

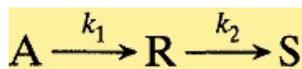
$$C_R = C_{A0} k_1 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

(با فرض  $C_{R0}=0$ )

87

## واکنش های چندگانه

▪ اثبات  $C_S$



▪ با توجه به این که تعداد مول کل در تمام لحظات باید ثابت باشد:

$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S$$

▪ با فرض  $C_{R0}=C_{S0}=0$

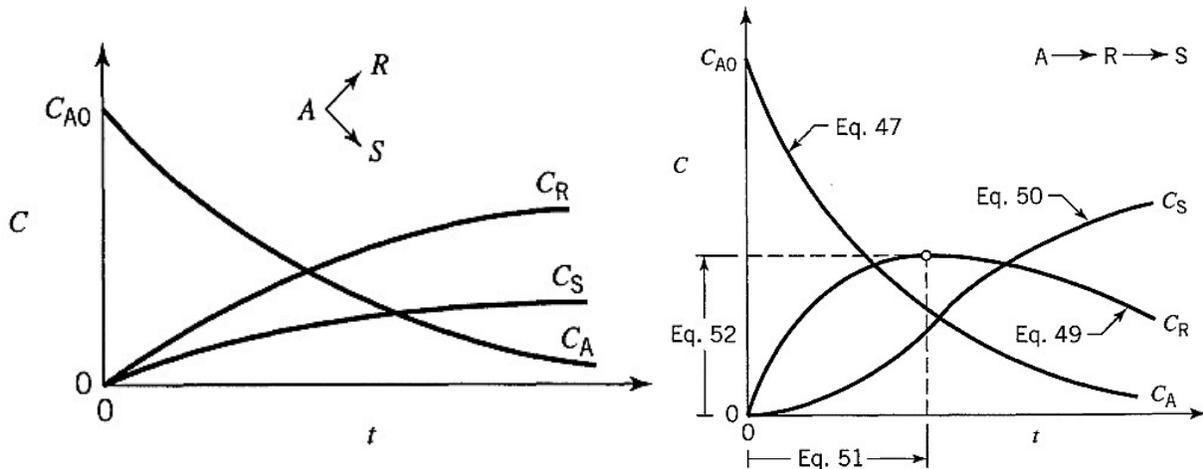
$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

▪ با قرار دادن  $C_A$  و  $C_R$  از معادلات قبل:

$$C_S = C_{A0} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

88

## واکنش های چندگانه



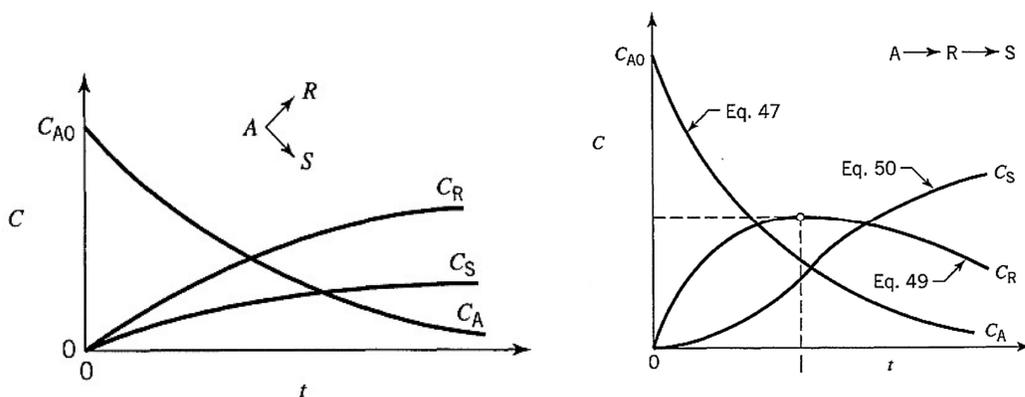
## سوال

واکنش  $A \rightarrow R$  با معادله سرعت  $-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_A}{2+C_A} \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{sec}} \right)$  در یک راکتور ناپیوسته انجام می شود. زمان لازم برای رسیدن غلظت  $A$  از  $C_{A0} = 2 \text{ mol/lit}$  به  $C_A = 0.4 \text{ mol/lit}$  را به دست آورید.

## واکنش های چندگانه

▪ روش های تشخیص واکنش های سری و موازی از یکدیگر:

- بررسی نسبت غلظت های R و S نسبت به هم: در واکنش های چندگانه این نسبت متغیر است.
- بررسی میزان تغییرات غلظت های R و S در دماهای متفاوت: در واکنش چندگانه، چند k داریم.



91

## واکنش های سری

▪ برای محاسبه زمان بهینه و غلظت ماکزیمم R در واکنش  $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$

(که هر دو از درجه اول هستند) از معادله  $C_R$  نسبت به زمان مشتق گرفته و برابر صفر قرار

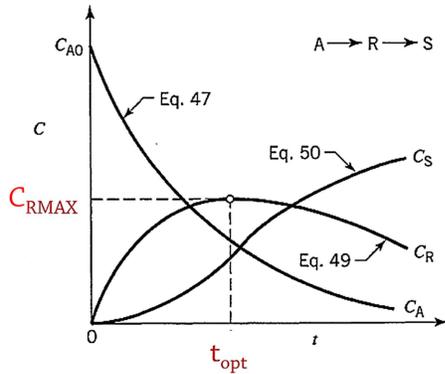
$$C_R = C_{A0} k_1 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

می دهیم.

$$\frac{dC_R}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0$$

92

## واکنش های سری



▪ برای محاسبه  $C_{RMAX}$  مقدار  $t_{opt}$  را به جای  $t$

در معادله  $C_R$  قرار می دهیم:

$$C_R = C_{A0}k_1 \left( \frac{e^{-k_1t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2t}}{k_1 - k_2} \right)$$

$$C_{RMAX} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 \left( \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{k_2 - k_1} \right)} - k_2 e^{-k_2 \left( \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{k_2 - k_1} \right)} \right)$$

$$= \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left( \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \right) \Rightarrow C_{RMAX} = C_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

93

## تمرین

▪ برای واکنش سری  $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$  در حالتی که  $k_1 = k_2 = k$  باشد، نشان دهید

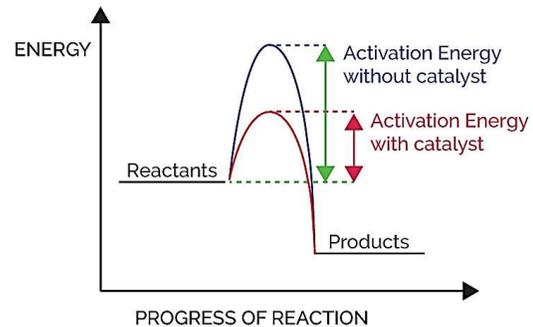
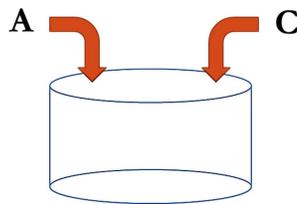
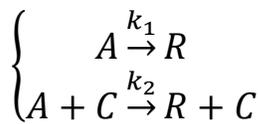
$$t_{opt} = \frac{1}{k}$$

$$C_{RMAX} = \frac{C_{A0}}{e}$$

94

## واکنش های کاتالیزوری

▪ در این بخش، منظور از واکنش های کاتالیزوری، واکنش های کاتالیزوری متجانس (همگن) می باشد.



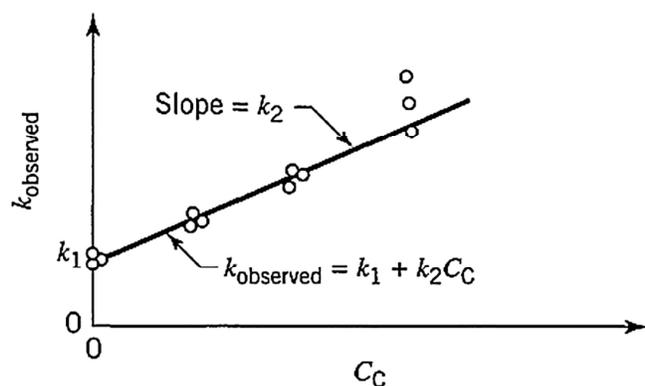
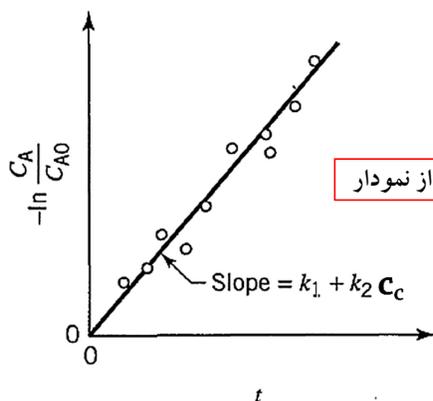
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (-r_A)_1 + (-r_A)_2 = k_1 C_A + k_2 C_A C_C = (k_1 + k_2 C_C) C_A$$

95

## واکنش های کاتالیزوری

▪ با انتگرال گیری خواهیم داشت

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -\ln(1 - X_A) = (k_1 + k_2 C_C) t = k_{\text{observed}} t$$



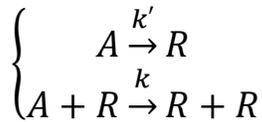
▪ برای رسم نمودار سمت راست، نیاز به حداقل سه نقطه داریم. پس باید داده ها را با ۳ غلظت متفاوت از  $C_C$  به دست آوریم.

96

## واکنش های اتوکاتالیستی

▪ واکنشی که در آن، یکی از محصولات در نقش کاتالیزور عمل می کند را واکنش

اتوکاتالیستی (خودکاتالیزوری) می نامند.



▪ از آن جا که در این واکنش ها، واکنش بالایی با سرعت بسیار پایینی پیش می رود:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (-r_A)_1 + (-r_A)_2 = kC_A C_R$$

▪ می دانیم به دلیل ضرایب استوکیومتری یکسان، مجموع مول های کل باید همواره ثابت

باقی بماند. پس:

$$C_0 = C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = \text{constant}$$

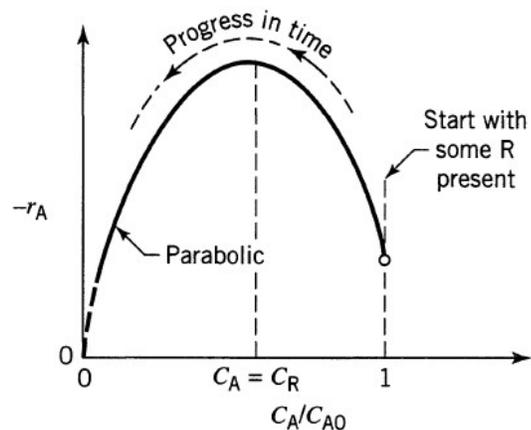
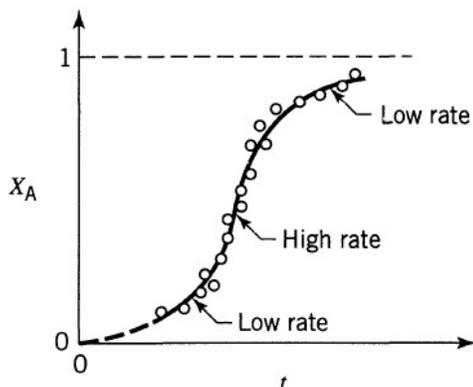
97

## واکنش های اتوکاتالیستی

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A(C_0 - C_A) \quad \text{در نتیجه:}$$

▪ با انتگرال گیری خواهیم داشت

$$\ln \frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln \frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}} = C_0 kt = (C_{A0} + C_{R0}) kt \quad \text{اثبات؟؟؟}$$



98

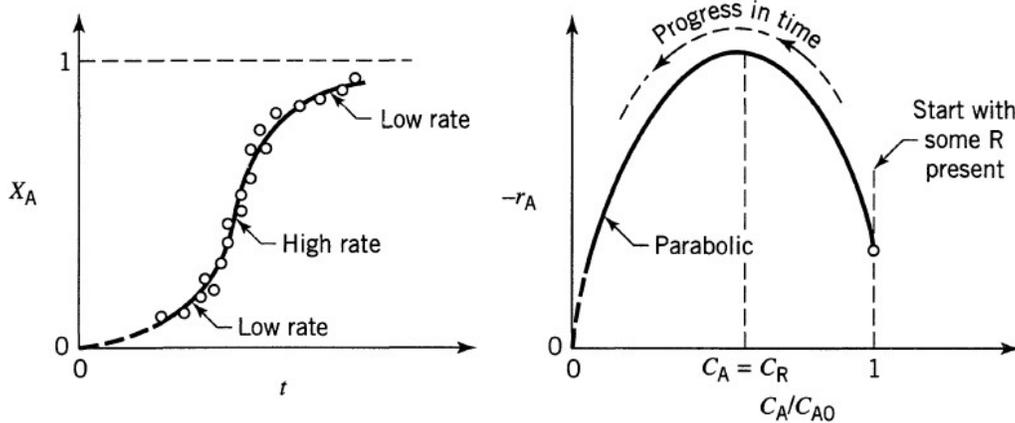
# واکنش های اتوکاتالیستی

▪ در صورتی که  $M$  به صورت مقابل تعریف شود:

$$M = C_{R0}/C_{A0}$$

▪ معادلات بر حسب  $M$  به شکل زیر در خواهد آمد

$$\ln \frac{M + X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M + 1)kt = (C_{A0} + C_{R0})kt$$



## تمرین



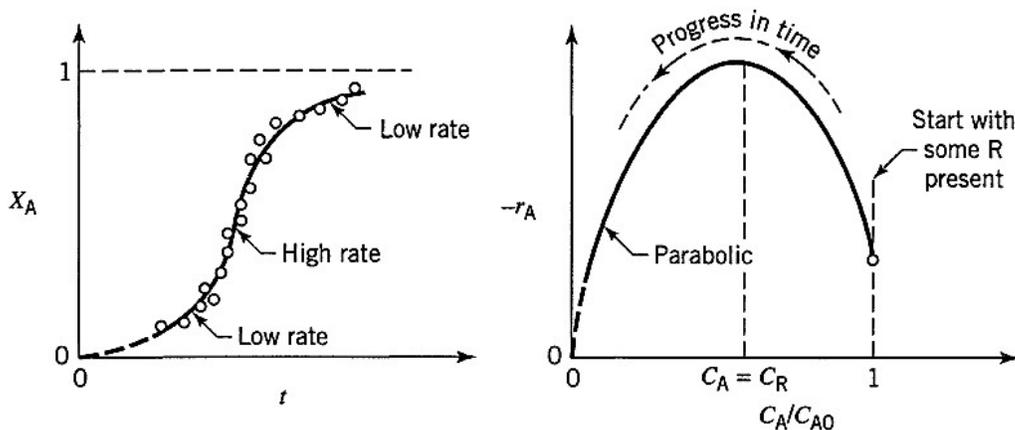
▪ ثابت کنید در واکنش اتوکاتالیستی مقابل، بیشترین

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_R$$

سرعت واکنش در غلظت  $C_A = C_R$  به دست می آید.

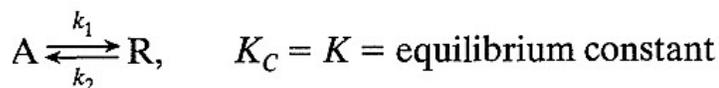
▪ بیشترین سرعت در چه زمان  $t$  خواهد بود؟ در این حالت،  $X_A$  برابر چه مقداری خواهد

بود؟



## واکنش های برگشت پذیر

▪ حالت ساده ای از این واکنش ها (واکنش رفت و برگشت از درجه اول):



▪ خواهیم داشت:

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$= k_1 C_{A0}(1 - X_A) - k_2 C_{R0}(1 + X_R) = k_1(C_{A0} - C_{A0}X_A) - k_2(C_{R0} + C_{R0}X_R)$$

▪ با تعریف عدد ثابت  $M$  به صورت  $M = C_{R0}/C_{A0}$  و این نکته که مقدار  $A$  مصرف شده با مقدار  $R$  تولید شده برابر است:

$$C_{A0}X_A = C_{R0}X_R \Rightarrow \frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1(C_{A0} - C_{A0}X_A) - k_2(MC_{A0} + C_{A0}X_A)$$

101

## واکنش های برگشت پذیر

▪ می دانیم پس از رسیدن به حالت تعادل، سرعت تولید  $R$  و سرعت مصرف  $A$  برابر با صفر خواهد بود (چون غلظت ها پس از تعادل دیگر تغییر نمی کنند). پس:

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 C_{Ae} - k_2 C_{Re} = 0 \Rightarrow \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{k_1}{k_2} = K_C$$

▪ از طرف دیگر در حالت تعادل:

$$k_1 C_{Ae} - k_2 C_{Re} = k_1(C_{A0} - C_{A0}X_{Ae}) - k_2(C_{R0} + C_{A0}X_{Ae}) = 0$$

$$\Rightarrow K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{M + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

▪ با ترکیب معادلات بالا خواهیم داشت:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1(M+1)}{M+X_{Ae}}(X_{Ae} - X_A)$$

□ تمرین: معادله مقابل را اثبات کنید.

102

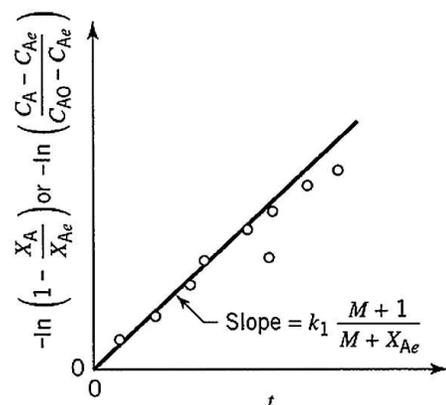
## واکنش های برگشت پذیر

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1(M+1)}{M+X_{Ae}}(X_{Ae} - X_A)$$

▪ و در نهایت، با انتگرال گیری از طرفین این معادله:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = -\ln\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{M+1}{M+X_{Ae}}k_1t$$

▪ دقت داشته باشید که مقادیر تعادلی ( $X_{Ae}$  و  $C_{Ae}$ ) اعداد ثابتی هستند، مگر این که شرایط واکنش (مانند دما) تغییر کند.



103

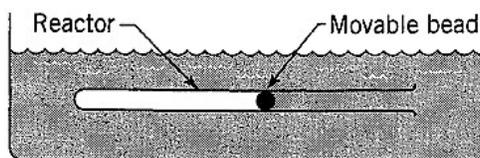
## واکنش های حجم متغیر

- Microprocessing studies

$$X_A \propto \text{Volume of Reactor}$$

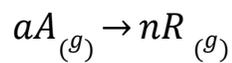
or

$$X_A \propto \text{Length of Reactor}$$

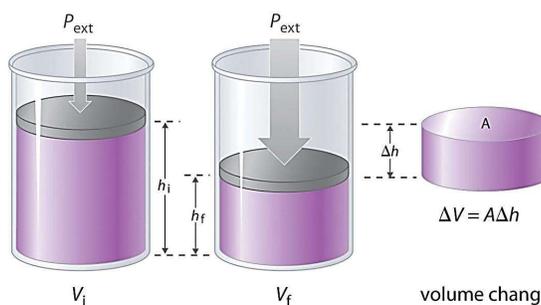


- Constant Pressure Reactions

$$(P_{\text{ext}} = \text{cte})$$



$$a \neq n$$



104

## واکنش های حجم متغیر

▪ بررسی این نوع واکنش ها نسبت به حالت حجم ثابت پیچیدگی بیشتری دارد و باید از تعریف دیفرانسیلی سرعت واکنش استفاده شود.

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{dt} = -\frac{1}{V} \left[ V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} \right]$$

$$\Rightarrow -r_A = \left[ -\frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt} \right] = \left[ -\frac{dC_A}{dt} - C_A \frac{(dV/V)}{dt} \right]$$

$$\Rightarrow -r_A = \left[ -\frac{dC_A}{dt} - C_A \frac{d}{dt} (\ln V) \right]$$

t	C <sub>A</sub>	V	ln V
✓	✓	✓	✓
✓	✓	✓	✓

▪ برای تعیین سرعت واکنش، هم تغییرات C<sub>A</sub> و هم تغییرات ln V نیاز است (پیچیدگی).

105

## رابطه حجم اولیه و حجم در زمان t

▪ قبلاً دیدیم

$$X_A \propto V \Rightarrow dV \propto dX_A$$

▪ در ابتدا، وسط و انتهای واکنش می دانیم

$$\begin{cases} t = 0 & ; & X_A = 0 & ; & V = V_0 \\ t = \infty & ; & X_A = 1 & ; & V = V_\infty \\ t = t & ; & X_A = X_A & ; & V = V \end{cases}$$

▪ با فاکتورگیری از V<sub>0</sub> داریم:

$$\left. \begin{aligned} V &= V_0 \left( 1 + \left( \frac{V_\infty - V_0}{V_0} \right) X_A \right) \\ \left( \frac{V_\infty - V_0}{V_0} \right) &= \varepsilon_A \end{aligned} \right\}$$

106

## رابطه غلظت اولیه و غلظت در زمان t

▪ طبق تعریف می دانیم

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \Rightarrow N_A = N_{A0}(1 - X_A)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad \text{و}$$

▪ با تقسیم دو معادله بالا

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

▪ در نتیجه

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_A/C_{A0}}$$

107

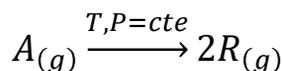
## تعیین $\varepsilon_A$

▪ قبلاً دیدیم

$$\varepsilon_A = \left( \frac{V_\infty - V_0}{V_0} \right)$$

▪ در واکنش های گازی، مقدار حجم با مقدار مول رابطه مستقیم دارد. پس می توان به جای حجم های نهایی و اولیه، مول های نهایی و اولیه را در رابطه  $\varepsilon_A$  قرار داد.

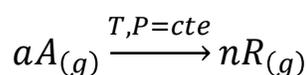
▪ مثال:



مول اولیه: ۱ مول A

$$\varepsilon_A = \frac{2 - 1}{1} = 1$$

مول نهایی: 2 مول R



$$\varepsilon_A = \frac{n - a}{a}$$

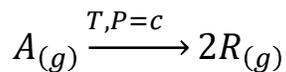
▪ مثال

▪ در حالتی که خوراک ناخالصی نداشته باشد، مقدار استوکیومتری رابطه از راحتی به  $\varepsilon_A$  قابل محاسبه است.

108

## تعیین $\varepsilon_A$

▪ مثال (خوراک با ۸۰٪ ماده A و ۲۰٪ ماده خنثی)



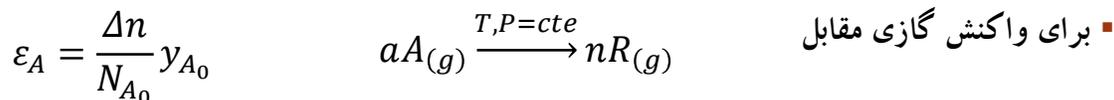
▪ به کمک یک موازنه ساده (مینا ۱ مول خوراک)

	ابتدا	انتهای
A		
R		
Inert		
مجموع مول		

109

## تعیین $\varepsilon_A$

▪ می توان به کمک رابطه زیر و معادله استوکیومتری واکنش (در حالت خالص و ناخالص)، مقدار  $\varepsilon_A$  را مستقیماً تعیین کرد.

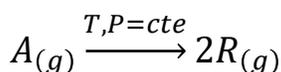


$\Delta n$ : (مجموع ضرایب استوکیومتری محصولات) - (مجموع ضرایب استوکیومتری مواد اولیه)

$N_{A_0}$ : ضریب استوکیومتری A در معادله واکنش

$y_{A_0}$ : جزء مولی ماده A در خوراک

▪ برای مثال قبل



(خوراک با ۸۰٪ ماده A و ۲۰٪ ماده خنثی)

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{N_{A_0}} y_{A_0} = \frac{2 - 1}{1} \times 0.8 = 0.8$$

110

## واکنش درجه اول

▪ هدف: به دست آوردن معادله تغییرات  $X_A$  برحسب زمان در واکنش درجه اول حجم متغیر

$$\left. \begin{array}{l} -r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \\ N_A = N_{A0}(1 - X_A) \Rightarrow dN_A = -N_{A0}dX_A \\ V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \end{array} \right\} \Rightarrow -r_A = -\frac{-N_{A0}}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt}$$

▪ در نتیجه

$$\left. \begin{array}{l} -r_A = \frac{C_{A0}}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = kC_A \\ C_A = C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{C_{A0}}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = k C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

111

## واکنش درجه اول

▪ در نتیجه برای واکنش درجه اول حجم متغیر خواهیم داشت

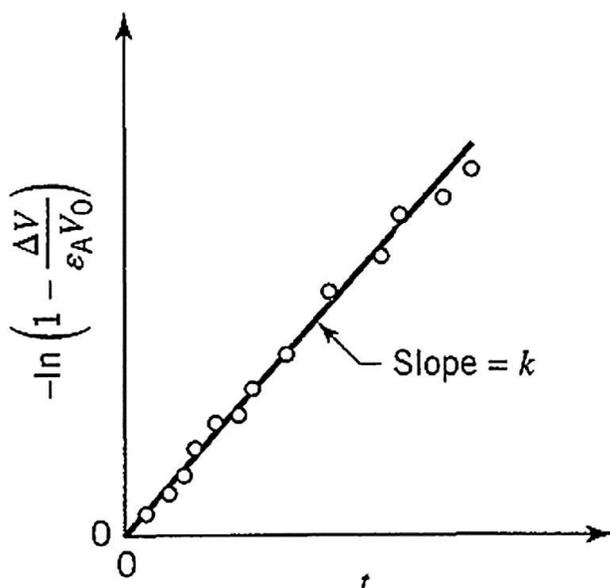
$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \Rightarrow \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)} = k \int_0^t dt \Rightarrow -\ln(1 - X_A) = kt$$

▪ از طرف دیگر

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \Rightarrow X_A = \frac{V - V_0}{\varepsilon_A V_0} \Rightarrow -\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt$$

112

## واکنش درجه اول



$$-\ln(1 - X_A) = kt$$

$$-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt$$

113

## مثال

▪ واکنش درجه اول  $2A(g) \xrightarrow{T,P=cte} R(g)$  با مخلوط گازی شامل ۸۰٪ از A و ۲۰٪ گاز خنثی انجام می شود. پس از گذشت ۱۸۰ ثانیه، حجم مخلوط واکنش ۲۰٪ کاهش می یابد. ثابت سرعت واکنش را محاسبه کنید.

▪ حل: چون مقدار تغییرات حجم داده شده است از رابطه  $-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt$  استفاده می کنیم.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -0.2$$

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{N_{A_0}} y_{A_0}$$

▪ مقدار تغییرات حجم به شکل زیر تعریف می شود:  
در مرحله بعد، باید  $\varepsilon_A$  هم تعیین شود.

$$-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt$$

114

## تمرین

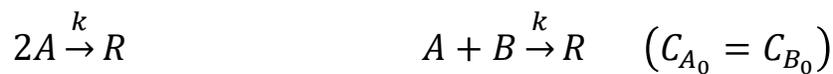
▪ نشان دهید معادله تغییرات  $X_A$  بر حسب زمان در واکنش درجه صفر حجم متغیر به شکل زیر است.

$$\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) = kt$$

115

## واکنش درجه دوم

▪ هدف: به دست آوردن معادله تغییرات  $X_A$  بر حسب  $t$  در واکنش درجه دوم دو مولکولی حجم متغیر



▪ مشابه با حالت قبل داریم

$$\left. \begin{aligned} -r_A &= -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \\ N_A &= N_{A0}(1 - X_A) \Rightarrow dN_A = -N_{A0}dX_A \\ V &= V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \end{aligned} \right\}$$

▪ در نتیجه

$$\left. \begin{aligned} -r_A &= \frac{C_{A0}}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{dt} = kC_A^2 \\ C_A &= C_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \end{aligned} \right\}$$

116

## واکنش درجه دوم

▪ در نتیجه خواهیم داشت

$$\Rightarrow \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)}{(1 - X_A)^2} dX_A = kC_{A0} dt$$

$$\Rightarrow \int_0^{X_A} \frac{1}{(1 - X_A)^2} dX_A + \varepsilon_A \int_0^{X_A} \frac{X_A}{(1 - X_A)^2} dX_A = kC_{A0} \int_0^t dt$$

▪ می دانیم

$$\int \frac{1}{(1 - x)^2} dx = \frac{1}{1 - x} + C \quad \int \frac{x}{(1 - x)^2} dx = \ln|1 - x| + \frac{1}{1 - x} + C$$

▪ با قرار دادن حدود انتگرال داریم:

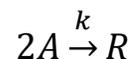
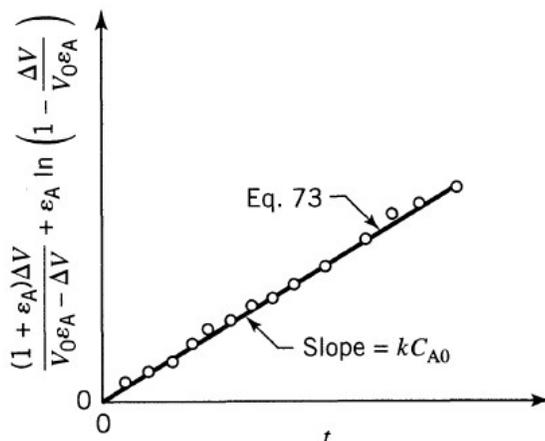
$$\Rightarrow \frac{(1 + \varepsilon_A)X_A}{1 - X_A} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) = kC_{A0}t$$

117

## واکنش درجه دوم

▪ در صورتی که مقدار  $X_A$  با حجم جایگزین شود:

$$\left. \begin{aligned} V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \Rightarrow X_A = \frac{\Delta V}{V_0 \varepsilon_A} \\ \frac{(1 + \varepsilon_A)X_A}{1 - X_A} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) = kC_{A0}t \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{(1 + \varepsilon_A)\Delta V}{V_0 \varepsilon_A - \Delta V} + \varepsilon_A \ln\left(1 - \frac{\Delta V}{V_0 \varepsilon_A}\right) = kC_{A0}t$$



118



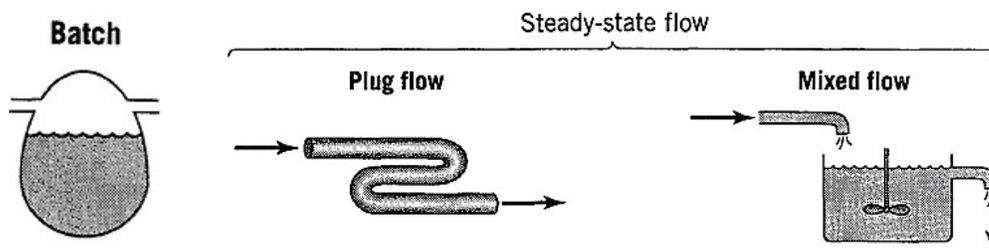
## فصل چهارم

# مقدمه ای بر طراحی راکتورها



## مقدمه

- در ابتدای فصل سوم مقدمه ای در مورد راکتورها بیان شد.
- در این فصل، در مورد راکتورها بیشتر بحث شده و انواع آن ها و معادلات اساسی لازم برای طراحی راکتورها معرفی می شوند.
- برای این که هر واکنشی را بخواهیم به صورت کنترل شده انجام دهیم نیاز است آن واکنش در دستگاهی به نام «راکتور» انجام شود.
- راکتورها جزء اصلی هر فرآیندی به حساب می آیند و لازم است به گونه ای طراحی شوند که بتوانند شرایط لازم برای پیشرفت یک واکنش شیمیایی را فراهم کنند.



## مقدمه

- فاکتورهای اساسی که در طراحی راکتور باید مدنظر قرار گیرند عبارتند از:
  - فاز واکنش (همگن یا ناهمگن)
  - محدوده دمایی راکتور
  - فشار عملیاتی راکتور
  - زمان اقامت یا سرعت پُر شدن
  - احتمال خوردگی در راکتور
  - انتقال حرارت در راکتور
  - کنترل دمایی فرآیند (تجهیزات کنترلی)
  - هم زدن مخلوط واکنش جهت ایجاد محیط یکنواخت بدون تجمع دمایی
  - نوع فرآیند (پیوسته یا ناپیوسته بودن)
  - نرخ تولید محصول

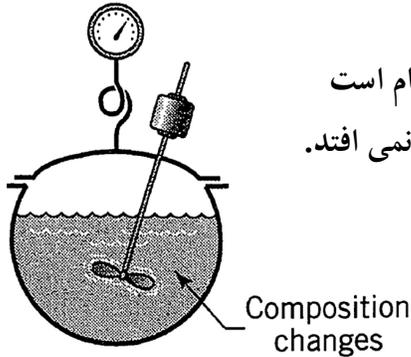
121

## معرفی انواع راکتورها

- راکتورهای شیمیایی می توانند دارای اندازه های متفاوت، شکل های متنوع و شرایط عملیاتی مختلف باشند.
- در اینجا سعی شده است با سه دیدگاه مختلف طبقه بندی راکتورها معرفی شود:
  - براساس نوع فرآیند عملیاتی
  - براساس شکل
  - براساس تعداد فازهای واکنش
- براساس نوع فرآیند عملیاتی: بر این اساس راکتورها می توانند به ۳ دسته راکتورهای ناپیوسته (batch)، جریان پیوسته (یا جریان پایا، steady state flow) و یا راکتورهای نیمه پیوسته (semi batch) تقسیم بندی شوند.

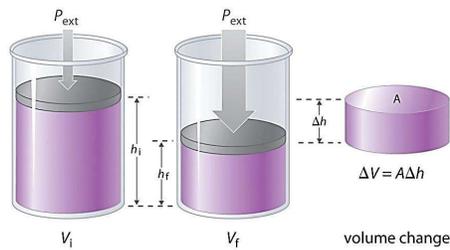
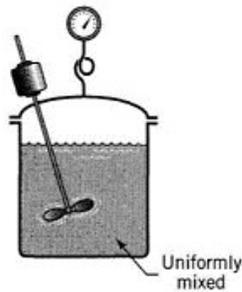
122

## راکتورهای ناپیوسته



- در یک راکتور ناپیوسته، زمانی که واکنش در حال انجام است هیچ ورودی یا خروجی از مواد اولیه یا محصولات اتفاق نمی افتد.
- در این حالت، خصوصیات مخلوط واکنش در اثر انجام واکنش در طی زمان تغییر می کند.
- ترکیب درصد مواد اولیه و محصولات با زمان تغییر خواهد کرد.

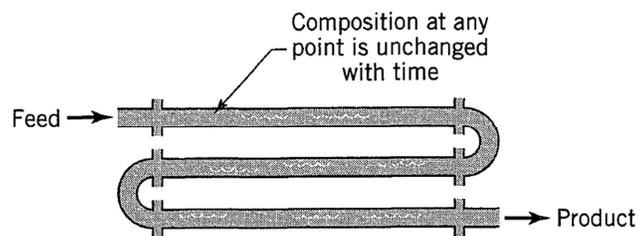
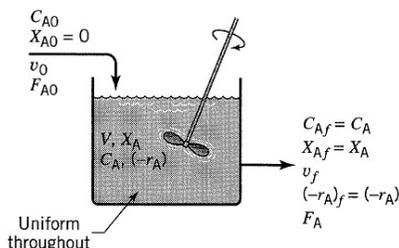
- برای واکنش های فاز گاز، راکتورهای ناپیوسته می توانند به صورت حجم ثابت یا حجم متغیر عمل کنند.



123

## راکتورهای پیوسته یا جریان پایا

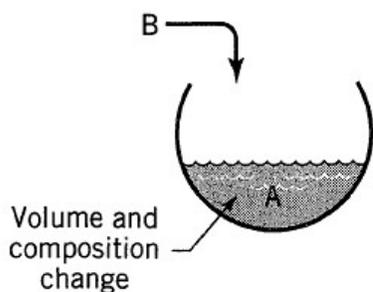
- در این نوع راکتورها، واکنش دهنده ها به صورت پیوسته وارد راکتور شده و محصولات نیز بدون توقف از راکتور خارج می شوند.
- در راکتورهای پیوسته، واکنش در موقعیت های مختلف در راکتور پیش می رود و تغییرات با زمان رخ نمی دهد (برخلاف راکتور ناپیوسته).
- درصد مواد در هر نقطه از راکتور با زمان تغییر نمی کند (حالت پایا).
- این راکتورها برای کاربردهای صنعتی در مقیاس بالا و همچنین برای واکنش هایی که سرعت آن ها نسبتاً بالا است مناسبند.
- برای کنترل این راکتورها نیاز به تجهیزات جانبی زیادی می باشد.
- محصول این راکتورها بسیار یکنواخت بوده و در صنایع نفتی کاربرد زیادی دارند.



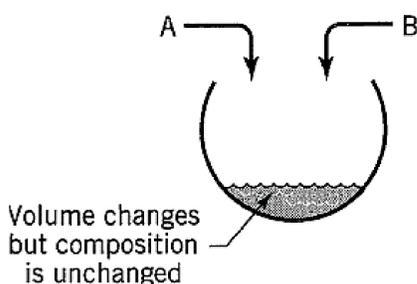
124

## راکتورهای نیمه پیوسته

- در این نوع راکتورها، یک یا چند واکنش دهنده به صورت پیوسته و یکنواخت به واکنش دهنده های دیگر اضافه می شود (تا مقدار مطلوب).
- راکتورهای نیمه پیوسته می توانند به شکل زیر عمل کنند:



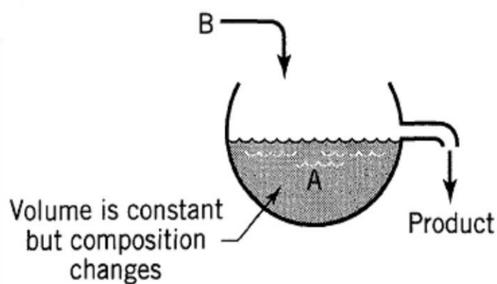
- راکتوری که در آن، حجم تغییر کرده اما درصد اجزاء تغییر نمی کند.



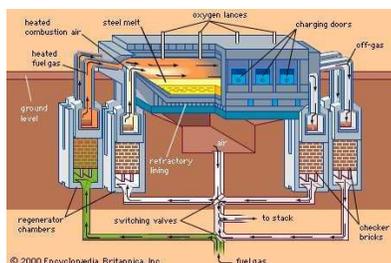
125

## راکتورهای نیمه پیوسته

- راکتوری که در آن، حجم ثابت است ولی درصد اجزاء تغییر می کند:



- این سیستم ها بسیار انعطاف پذیر هستند، اما آنالیز آن ها از دیگر انواع راکتورها پیچیده تر است.
- کنترل سرعت واکنش در این سیستم ها ساده تر از انواع دیگر است.
- کاربرد این راکتورها: کالریمتری تیتراسیون هم دما (تکنیک آزمایشگاهی) - کوره روباز برای تولید فولاد (مقیاس صنعتی)



126

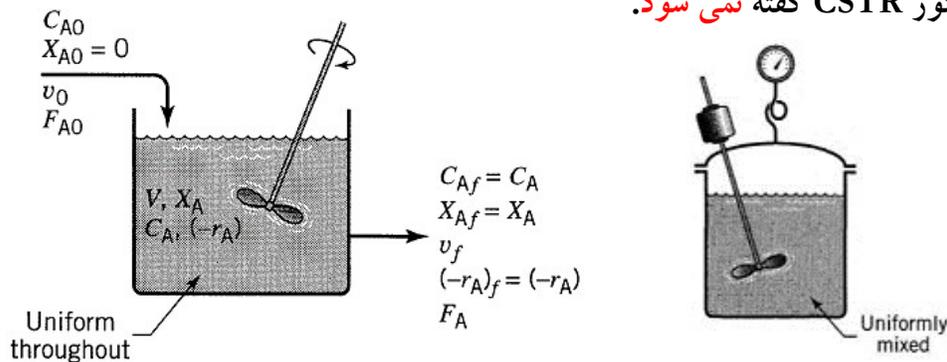
## براساس شکل راکتور

براساس شکل راکتور: بر این اساس راکتورها می توانند به ۲ دسته راکتورهای مخزنی (CSTR) یا لوله ای (plug) تقسیم بندی شوند.

راکتور مخزنی همزن دار پیوسته (Continuous Stirred Tank Reactor)

این راکتور ایده آل به گونه ای عمل می کند که در آن، هم زدن به شکلی انجام می شود که محتویات درون راکتور از لحاظ درصد مولی اجزاء و دما در هر لحظه یکنواخت هستند (در نقاط مختلف راکتور درصد مولی اجزاء و دما یکسان و برابر با محصول است).

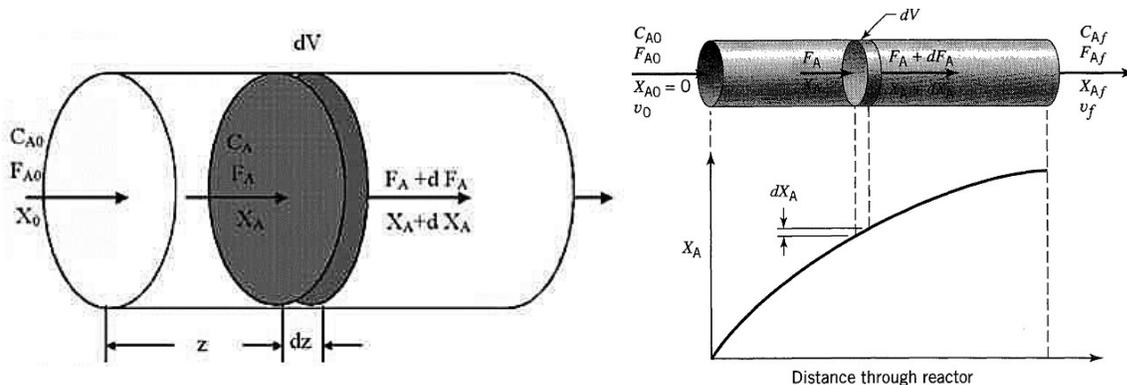
راکتور مخزنی می تواند به صورت ناپیوسته و یا نیمه پیوسته هم عمل کند. در این حالت به این راکتور CSTR گفته نمی شود.



## براساس شکل راکتور

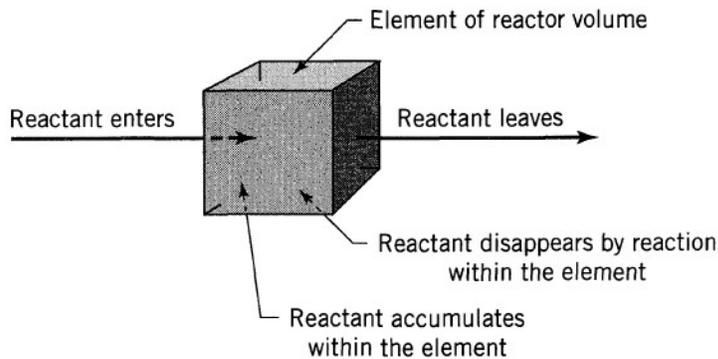
راکتور لوله ای (Plug): در راکتور لوله ای هم زدن در جهت جریان درون راکتور اتفاق نمی افتد. واکنش دهنده ها در حالی که در راستای محور راکتور حرکت می کنند، به صورت پیوسته تبدیل به محصول می شوند. در نتیجه غلظت مواد اولیه و محصول در طول راکتور به تدریج تغییر می کند.

پارامتر مهم در این راکتورها طول راکتور است. علاوه بر (plug flow reactor (PFR، به این راکتورها نام های دیگری مانند Slug Flow Reactor, Piston Flow Reactor یا un-mixed flow reactor هم اطلاق می شود.



## معادلات اساسی طراحی

- نقطه آغازین طراحی راکتور، موازنه جرم برای واکنش دهنده ها و محصولات است. موازنه ماده بر روی یک جزء واکنش دهنده برای المان حجمی از راکتور با حجم  $\Delta V$  به شکل زیر نوشته می شود:



$$\begin{pmatrix} \text{نرخ ورود} \\ \text{واکنش دهنده} \\ \text{به درون} \\ \text{یک جزء حجمی} \\ \text{از راکتور} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{نرخ} \\ \text{خروج} \\ \text{واکنش دهنده} \\ \text{از همان} \\ \text{جزء حجمی} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{نرخ مصرف واکنش} \\ \text{دهنده بعلمت حضور} \\ \text{در واکنش شیمیایی} \\ \text{که درون جزء حجمی} \\ \text{روی می دهد} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{نرخ تجمع} \\ \text{واکنش دهنده} \\ \text{درون} \\ \text{جزء حجمی} \\ \text{راکتور} \end{pmatrix}$$

129

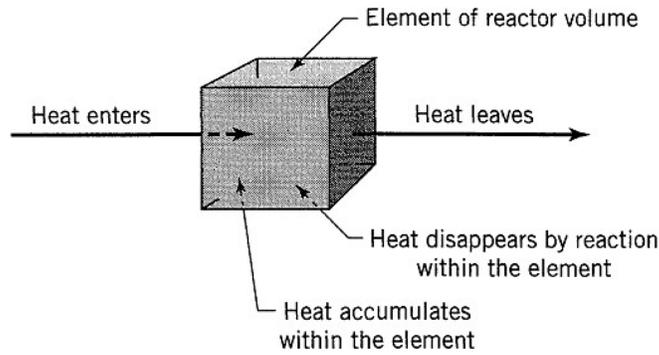
## نکات مهم

- هنگامی که ترکیب درصد درون راکتور یکنواخت باشد (مانند CSTR)، موازنه ماده را می توانیم بر روی کل راکتور بنویسیم.
- برعکس، در صورتی که ترکیب درصد درون راکتور تغییر کند (مانند PFR)، موازنه ماده باید بر روی المان دیفرانسیلی حجمی از راکتور نوشته شود.
- برای راکتور ناپیوسته، ترم تجمع غیرصفر است. در صورتی که برای راکتورهای پیوسته، این ترم از معادله موازنه حذف می شود.
- برای تعیین خصوصیات عملکردی راکتور در حالت ناپایا، باید از معادلات دیفرانسیلی به دست آمده از موازنه ماده نسبت به زمان و حجم انتگرال گیری شود.
- برای درک بهتر موازنه ماده و از آن جا که سرعت واکنش به دما هم وابسته است، لازم است اطلاعات دقیقی از دما در هر نقطه از راکتور داشته باشیم.
- در صورتی که دما در نقاط مختلف راکتور متغیر باشد، برای تعیین دما و ترکیب درصد اجزاء در هر لحظه در نقاط مختلف راکتور، باید از موازنه جرم و انرژی به صورت همزمان استفاده شود.

130

# معادلات اساسی طراحی

- موازنه انرژی بر روی یک جزء واکنش دهنده برای المان حجمی از راکتور با حجم  $\Delta V$  به شکل زیر نوشته می شود:

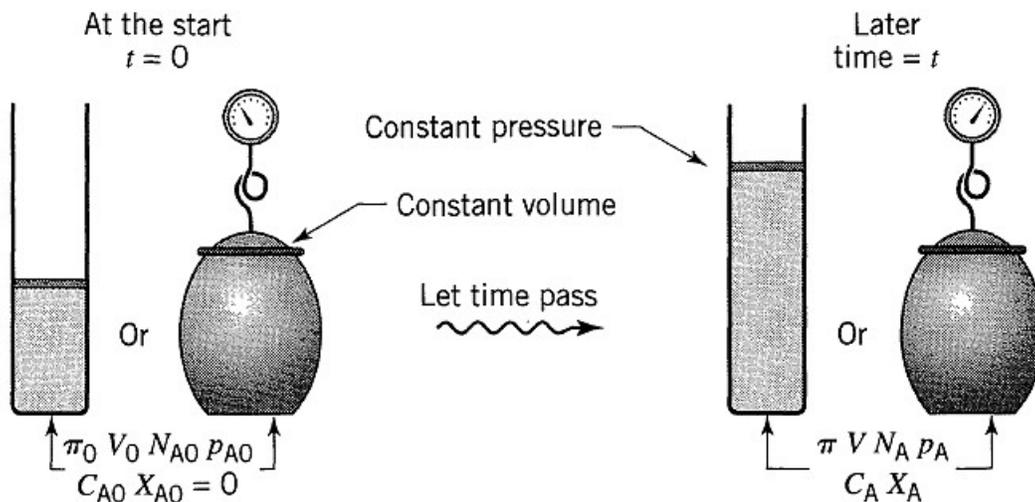


$$\begin{pmatrix} \text{نرخ ورود} \\ \text{گرما} \\ \text{به درون} \\ \text{جزء حجمی} \\ \text{راکتور} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{نرخ} \\ \text{خروج} \\ \text{گرما از همان} \\ \text{جزء حجمی} \\ \text{راکتور} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{نرخ مصرف گرما} \\ \text{بعلت انجام واکنش} \\ \text{شیمیایی} \\ \text{درون جزء حجمی} \\ \text{راکتور} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{نرخ تجمع} \\ \text{گرما} \\ \text{درون} \\ \text{جزء حجمی} \\ \text{راکتور} \end{pmatrix}$$

131

# علائم مورد استفاده

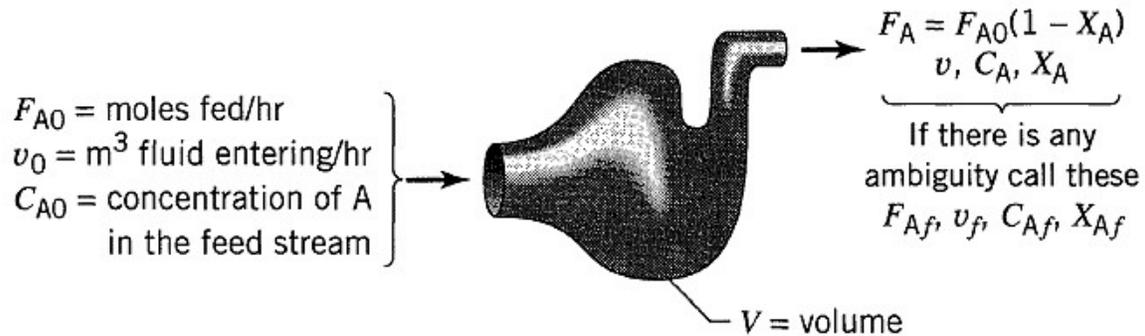
- برای راکتورهای ناپیوسته



132

## علائم مورد استفاده

▪ برای راکتورهای پیوسته



133

## معادلات اساسی راکتورها

▪ در فصل قبل دیدیم که رابطه میان  $X_A$  و  $C_A$  تابع متغیرهای متفاوتی بوده و در قدم اول مشخص نیست. در نتیجه شرایط مختلف ممکن است ۳ حالت متفاوت داشته باشیم:

▪ حالت اول: راکتورهای جریان پایا یا ناپیوسته (دانسیته ثابت)

- واکنش های فاز مایع یا فاز گاز با دما و دانسیته ثابت سیال با جزء بی اثر  $iI$ :



$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \text{and} \quad dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A \quad \text{and} \quad dC_A = -C_{A0}dX_A$$

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = 0$$

$$\frac{C_{A0} - C_A}{a} = \frac{C_{B0} - C_B}{b} = \frac{C_R - C_{R0}}{r}$$

$$\frac{C_{A0}X_A}{a} = \frac{C_{B0}X_B}{b}$$

134

## معادلات اساسی راکتورها

▪ حالت دوم: راکتورهای جریان پایا یا ناپیوسته (سیال گاز با دانسیته متغیر - دما و فشار کل ثابت)

- واکنش گازی فشار و دما ثابت و دانسیته متغیر سیال



$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

$$\frac{dC_A}{C_{A0}} = -\frac{1 + \varepsilon_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2} dX_A$$

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} + \varepsilon_A C_A}$$

$$dX_A = -\frac{C_{A0}(1 + \varepsilon_A)}{(C_{A0} + \varepsilon_A C_A)^2} dC_A$$

between reactants

$$\begin{cases} \varepsilon_A X_A = \varepsilon_B X_B \\ \frac{a\varepsilon_A}{C_{A0}} = \frac{b\varepsilon_B}{C_{B0}} \end{cases}$$

for products and inerts

$$\begin{cases} \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{(r/a)X_A + C_{R0}/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \\ \frac{C_I}{C_{I0}} = \frac{1}{1 + \varepsilon_A X_A} \end{cases}$$

135

## معادلات اساسی راکتورها

▪ حالت سوم: راکتورهای جریان پایا یا ناپیوسته (سیال گاز با دانسیته متغیر - دما و فشار کل متغیر)

- واکنش گازی فشار کل، دما و دانسیته متغیر سیال



▪ برای گاز ایده آل (فشارهای پایین) می دانیم

$$C = \frac{N}{V} = \frac{\pi}{RT} \Rightarrow C \propto \frac{\pi}{T}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right)$$

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)}{1 + \varepsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)}$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{\frac{C_{R0}}{C_{A0}} + \frac{r}{a} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right)$$

136

## معادلات اساسی راکتورها

▪ حالت سوم: راکتورهای جریان پایا یا ناپیوسته (سیال گاز با دانسیته متغیر - دما و فشار کل متغیر)

- واکنش گازی فشارکل، دما و دانسیته متغیر سیال



▪ برای گاز ایده آل (فشارهای پایین)

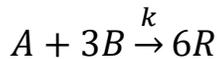
$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b}{a} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right) \quad X_A = \frac{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{C_B}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)}{\frac{b}{a} + \varepsilon_A \frac{C_B}{C_{A0}} \left( \frac{T \pi_0}{T_0 \pi} \right)}$$

▪ در فشارهای بالا (حالت غیرایده آل)، عبارت  $\left( \frac{T_0 \pi}{T \pi_0} \right)$  با عبارت  $\left( \frac{Z_0 T_0 \pi}{Z T \pi_0} \right)$  جایگزین می شود.

137

## مثال

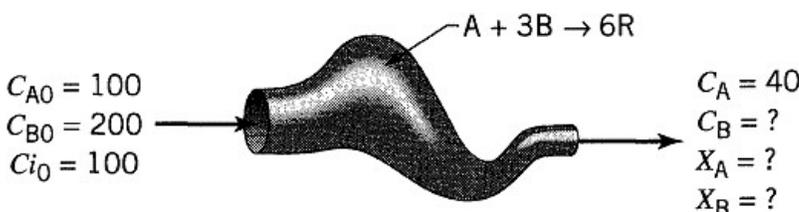
▪ جریانی از خوراک شامل اجزای A، B و I با مشخصات  $C_{A0}=100$ ،  $C_{I0}=100$  و  $C_{B0}=200$  مول بر لیتر وارد یک راکتور جریان پایا می شود. درون راکتور واکنش گازی زیر در شرایط ایزوترمال انجام می گیرد:



اگر غلظت A در جریان خروجی از راکتور برابر با  $C_A=40$  مول بر لیتر باشد، مقادیر  $C_B$ ،  $X_A$  و  $X_B$  را محاسبه کنید.

➤ این مثال مربوط به کدام حالت است؟

▪ حل: ابتدا داده های مسأله



138

## حل

▪ ابتدا مقادیر  $\varepsilon_A$  و  $\varepsilon_B$  را محاسبه می کنیم:

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{N_{A0}} y_{A0}$$

$$\varepsilon_B = \frac{\Delta n}{N_{B0}} y_{B0}$$

$$\varepsilon_B = \frac{\varepsilon_A C_{B0}}{b C_{A0}} = \frac{(1/2)(200)}{3(100)} = \frac{1}{3}$$

▪ یا می توان از معادله زیر  $\varepsilon_B$  را بدست آورد:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} + \varepsilon_A C_A} = \frac{100 - 40}{100 + (1/2)40} = \frac{60}{120} = \underline{\underline{0.5}}$$

▪ در ادامه داریم:

$$X_B = \frac{b C_{A0} X_A}{C_{B0}} = \frac{3(100)(0.5)}{200} = \underline{\underline{0.75}}$$

## فصل پنجم



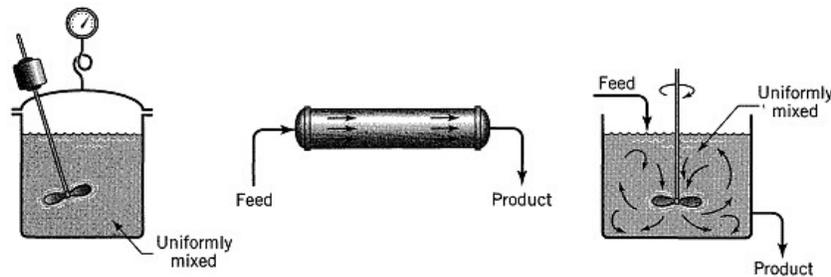
### طراحی راکتورهای ایده آل برای واکنش های منفرد

## مقدمه

- برای طراحی یک راکتور، ابتدا موازنه جرم برای هر ماده باید نوشته شود.
- معمولاً جزء محدود کننده واکنش، مدنظر قرار می گیرد (A).
- معادله موازنه جرم راکتور

$$input = output + disappearance + accumulation$$

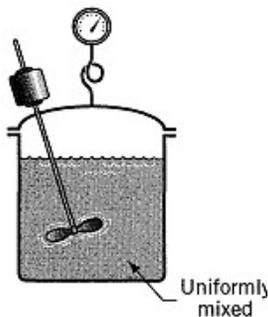
- راکتورهای ایده ال مورد بررسی در این فصل عبارتند از راکتور ناپیوسته، راکتور مخلوط شونده (CSTR or mixed) و راکتور لوله ای (plug)



141

## راکتور ناپیوسته

- از آنجا که در راکتور ناپیوسته در هر زمان مشخص، ترکیب درون راکتور یکنواخت است، می توان از کل راکتور برای نوشتن موازنه استفاده کرد.



$$input = output + disappearance + accumulation$$

- در نتیجه

$$\left( \begin{array}{l} \text{rate of loss of reactant A} \\ \text{within reactor due to} \\ \text{chemical reaction} \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{l} \text{rate of accumulation} \\ \text{of reactant A} \\ \text{within the reactor} \end{array} \right)$$

$$\text{accumulation of A, moles/time} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1 - X_A)]}{dt} = -N_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

$$\text{disappearance of A by reaction, moles/time} = (-r_A)V = \left( \frac{\text{moles A reacting}}{(\text{time})(\text{volume of fluid})} \right) (\text{volume of fluid})$$

142

## راکتور ناپیوسته

▪ با قرار دادن عبارات در رابطه موازنه خواهیم داشت:

$$(-r_A)V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

▪ یا به عبارت دیگر

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V}$$

□ حالت اول: اگر  $V, \rho = \text{cte}$ :

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad \text{for } \varepsilon_A = 0$$

143

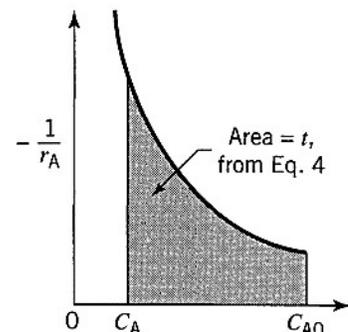
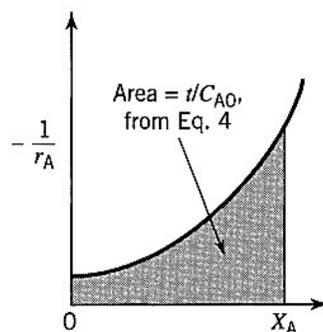
## راکتور ناپیوسته

□ حالت اول: اگر  $V, \rho = \text{cte}$

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad \text{for } \varepsilon_A = 0$$

Constant-density systems only

t	$C_A$	$X_A$	$(-r_A)$	$1/(-r_A)$
0	$C_{A0}$	0	✓	✓
✓	✓	✓	✓	✓
✓	✓	✓	✓	✓



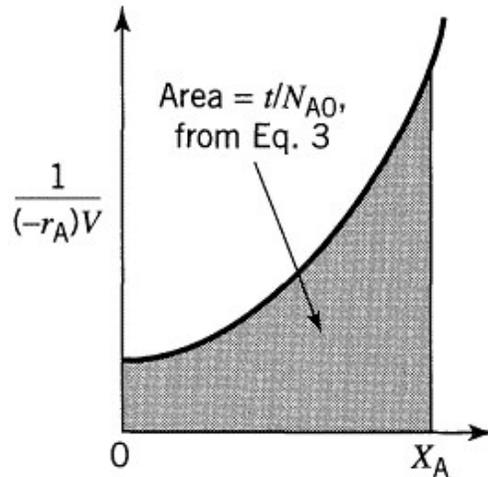
144

## راکتور ناپیوسته

□ حالت دوم: اگر  $V, \rho \neq cte$ :

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V}$$

t	$C_A$	$X_A$	$(-r_A)$	$1/(-r_A \cdot V)$
0	$C_{A0}$	0	✓	✓
✓	✓	✓	✓	✓
✓	✓	✓	✓	✓



145

## مثال

▪ یک واکنش گازی همگن از درجه صفر و به صورت  $A \rightarrow 1.6R$  در یک راکتور حجم ثابت همراه با ۲۰٪ گاز خنثی انجام می شود. در مدت ۲ دقیقه، فشار ظرف از ۱ atm به ۱.۳ atm تغییر می یابد. اگر همین واکنش را در یک راکتور فشار ثابت انجام دهیم، درصد تغییرات حجم پس از گذشت ۴ دقیقه چقدر خواهد بود؟ خوراک در فشار ۳ atm و مخلوط ورودی حاوی ۶۰٪ از A می باشد.

▪ ابتدا توضیح مسئله

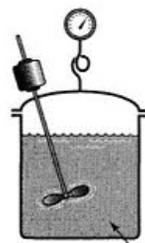
$A \rightarrow 1.6R$

1)  $V, \rho = cte$ , (20% inert)

$t = 2 \text{ min}$ , 1 atm  $\rightarrow$  1.3 atm

2)  $V, \rho \neq cte$ , (40% inert)

$t = 4 \text{ min}$ ,



(۱)



(۲)

146



## حل

▪ ابتدا در حالت اول:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_C \Rightarrow -\frac{1}{RT} \frac{dp_A}{dt} = k_C \Rightarrow -\frac{dp_A}{dt} = RTk_C = k_P$$

$$\Rightarrow P_{A0} - P_A = k_P t \quad (1)$$

▪ قبلاً در فصل ۳ داشتیم:

$$\left. \begin{aligned} P_A &= P_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0) \\ P_{A0} &= P \cdot y_{A0} = 1 \times 0.8 = 0.8 \text{ atm} \end{aligned} \right\} \Rightarrow P_A = 0.8 - \frac{1}{0.6} (1.3 - 1) = 0.3 \text{ atm} \quad (2)$$

▪ از ترکیب روابط (۱) و (۲) می توان نوشت:

$$\Rightarrow 0.8 - 0.3 = k_P \times 2 \Rightarrow k_P = \frac{0.5}{2} = 0.25 \quad (\text{واحد؟؟؟})$$



## حل

▪ در حالت دوم:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_C \Rightarrow C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)} = k_C \cdot t$$

$$\Rightarrow \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) = k_C \cdot t$$

▪ از طرفی

$$\varepsilon_A = 0.36 \quad k_C = \frac{k_P}{RT} \quad C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT}$$

$$P_{A0} = \pi_0 \times y_{A0} = 3 \times 0.6 = 1.8 \text{ atm}$$

▪ در نهایت داریم

$$\ln(1 + \varepsilon_A X_A) = \frac{k_C \cdot t \cdot \varepsilon_A}{C_{A0}} = \frac{\left(\frac{k_P}{RT}\right) \cdot t \varepsilon_A}{\frac{P_{A0}}{RT}} = \frac{0.25 \times 4 \times 0.36}{1.8} = 0.2$$

## حل

▪ در نتیجه خواهیم داشت:

$$\Rightarrow (1 + \varepsilon_A X_A) = 1.22$$

▪ از فصل سوم می دانیم:

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \varepsilon_A X_A) = 1.22$$

▪ هم چنین:

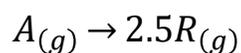
$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V}{V_0} - 1 = 1.22 - 1 = 0.22$$

پس می توان گفت در حالت دوم، پس از گذشت ۴ دقیقه، حجم مخلوط گازی ۲۲٪ افزایش می یابد.

149

## تمرین

▪ تجزیه جسم گازی A که از یک واکنش همگن درجه اول پیروی می کند، در یک راکتور ناپیوسته هم دما در فشار ۲ atm و با حضور ۲۰٪ از ماده بی اثر صورت می گیرد. حجم سیستم پس از ۲۰ دقیقه به مقدار ۶۰٪ افزایش می یابد. اگر همین واکنش در یک راکتور حجم ثابت انجام گیرد، زمان لازم برای رسیدن فشار از ۵ atm به ۸ atm را محاسبه نمایید.



150

## زمان پر شدن، سرعت پر شدن

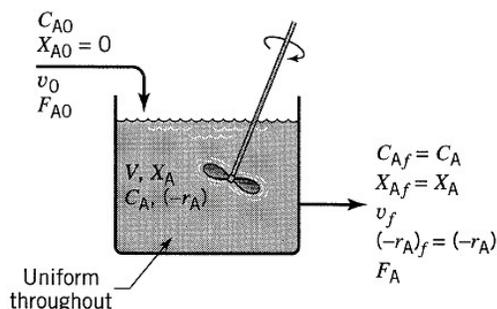
- قبل از بیان معادلات طراحی راکتورهای جریان پایا، با مفاهیمی مانند زمان پر شدن، سرعت پر شدن و زمان اقامت آشنا خواهیم شد.
- زمان پر شدن یا space time ( $\tau$ ): مدت زمانی که برای انجام تغییرات لازم (در شرایط مشخص) بر روی حجمی از مخلوط واکنش برابر با حجم راکتور مورد نیاز است.  
مثال:  $\tau = 2 \text{ min}$  به این معناست که مدت زمانی که لازم است حجمی از خوراک معادل حجم راکتور، وارد راکتور شده، واکنش داده و به شرایط محصول خروجی برسد ( $X_A = ?$ ) برابر با ۲ دقیقه می باشد.
- سرعت پر شدن یا space velocity ( $s$ ): حجم خوارکی که در واحد زمان در درون راکتور واکنش انجام می دهد، چند برابر حجم راکتور است...؟  
مثال:  $s = 5 \text{ h}^{-1}$  به این معنی است که در مدت زمان ۱ ساعت، تعداد ۵ حجم معادل حجم راکتور در شرایط خاص وارد راکتور شده، واکنش روی آن ها رخ داده و خارج می شوند.

## زمان اقامت

- زمان اقامت یا residence time ( $\bar{t}$ ): عبارتست از متوسط زمان اقامت مواد در درون راکتور
- روابط مربوط به این پارامترها عبارتند از:

$$\tau = \frac{1}{s} = \left( \frac{\text{time required to process one reactor volume of feed measured at specified conditions}}{\text{number of reactor volumes of feed at specified conditions which can be treated in unit time}} \right) = [\text{time}]$$

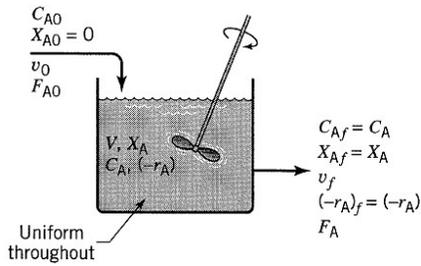
$$s = \frac{1}{\tau} = \left( \frac{\text{number of reactor volumes of feed at specified conditions which can be treated in unit time}}{\text{time required to process one reactor volume of feed measured at specified conditions}} \right) = [\text{time}^{-1}]$$



- برای راکتور مقابل

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{C_{A0} V}{F_{A0}} = \frac{\text{تعداد مول های A ورودی (حجم راکتور)}}{\text{حجم خوراک}} = \frac{\text{تعداد مول های A ورودی}}{\text{زمان}} = \frac{\text{حجم راکتور}}{v_0} = \frac{\text{حجم راکتور}}{\text{دبی حجمی خوراک}}$$

$\bar{t}, \tau, \tau$

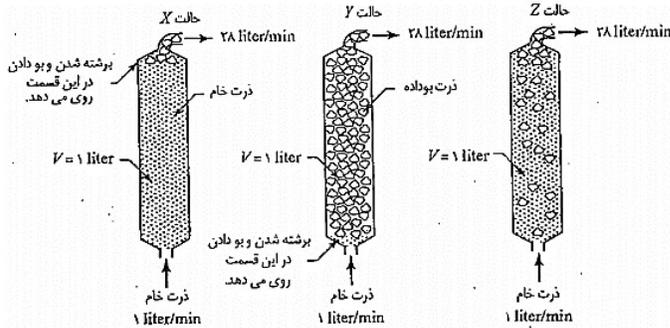


▪ برای زمان اقامت نیز می توان نوشت:

$$\bar{t} = \left( \begin{array}{c} \text{میانگین زمان} \\ \text{اقامت سیال} \\ \text{درون راکتور} \end{array} \right) = \frac{V}{v_f} = \frac{V}{v_0(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

▪ سوال: در حالتی که  $(V, \rho = \text{cte})$ ، چه رابطه ای بین  $\bar{t}$  و  $\tau$  برقرار است؟

▪ تفاوت؟؟؟



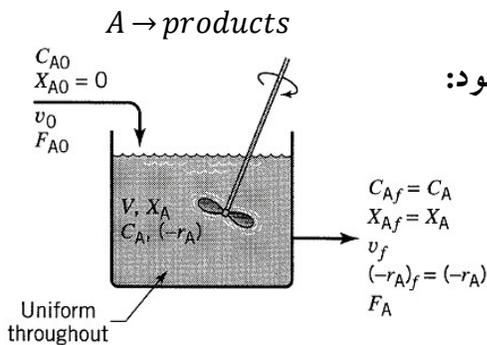
$$\tau_X = \tau_Y = \tau_Z = \frac{V}{v_0} = \frac{1 \text{ liter}}{1 \text{ liter/min}} = 1 \text{ min}$$

$$\bar{t}_X = \frac{1 \text{ liter}}{1 \text{ liter/min}} = 1 \text{ min}$$

$$\bar{t}_Y = \frac{1 \text{ liter}}{28 \text{ liter/min}} \cong 2 \text{ sec}$$

$$\bar{t}_Y < \bar{t}_Z < \bar{t}_X$$

## راکتور CSTR



▪ برای راکتور مقابل، اگر موازنه برای جزء A نوشته شود:

$$\text{input} = \text{output} + \text{disappearance by reaction} + \text{accumulation} = 0$$

$$\text{input of A, moles/time} = F_{A0}(1 - X_{A0}) = F_{A0}$$

$$\text{output of A, moles/time} = F_A = F_{A0}(1 - X_A)$$

$$\text{disappearance of A by reaction, moles/time} = (-r_A)V = \left( \frac{\text{moles A reacting}}{(\text{time})(\text{volume of fluid})} \right) (\text{volume of reactor})$$

$$F_{A0}X_A = (-r_A)V$$

▪ با قرار دادن در رابطه موازنه داریم:

▪ با مرتب کردن و استفاده از روابط  $\tau$

➤ مقادیر  $X_A$  و  $(-r_A)$  در داخل (یا خروجی)

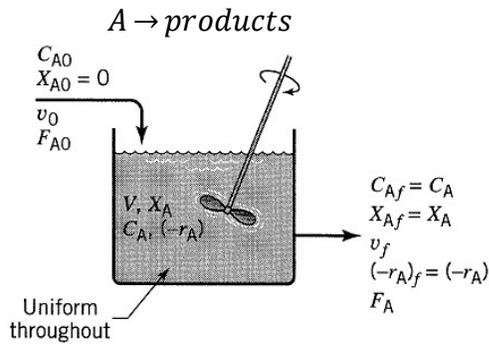
$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}$$

any  $\varepsilon_A$

راکتور اندازه گیری می شوند.

# راکتور CSTR



▪ ممکن است میزان تبدیل خوراک ( $X_{Ai}$ ) صفر نباشد:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{(-r_A)_f} = \frac{X_{Af} - X_{Ai}}{(-r_A)_f}$$

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}(X_{Af} - X_{Ai})}{(-r_A)_f}$$

▪ در حالتی که جرم حجمی سیال ثابت باشد:

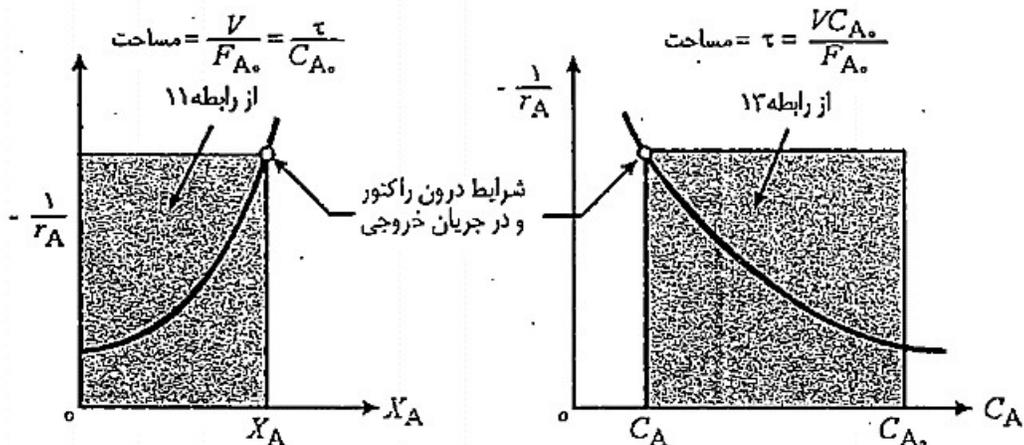
$$X_A = 1 - C_A/C_{A0} \Rightarrow \begin{cases} \frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)} \\ \tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \end{cases} \quad \varepsilon_A = 0$$

155

# راکتور CSTR

حالت عمومی

حالتی که در آن جرم حجمی سیستم ثابت است.



$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}$$

any  $\varepsilon_A$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)}$$

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A}$$

$\varepsilon_A = 0$

156

## مثال

▪ در یک راکتور batch، واکنش  $A \rightarrow R$  در حال انجام است. واکنش در فاز مایع صورت می‌گیرد. مقادیر سرعت بر حسب غلظت داده شده‌اند.

$C_A$ (mol/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	1.3	2
$-r_A$ (mol/L.min)	0.1	0.3	0.5	0.6	0.5	0.25	0.1	0.06	0.05	0.045	0.042

الف: زمان لازم برای هر batch جهت رسیدن غلظت از  $1/3$  به  $0/3$  مول بر لیتر را تعیین کنید.

حل: راکتور ناپیوسته و واکنش فاز مایع ( $\epsilon_A=0$ ):

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \Rightarrow t = -\int_{1.3}^{0.3} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

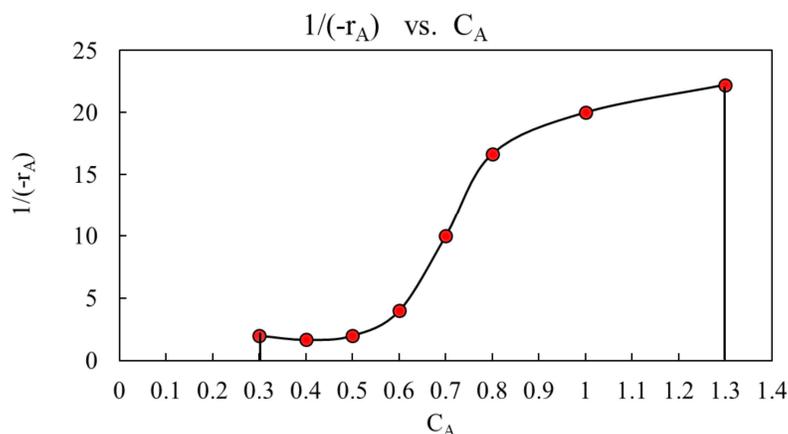
□ پس t سطح زیر نمودار  $1/(-r_A)$  بر حسب  $C_A$  می‌باشد.

157

## حل

الف: زمان لازم برای هر batch جهت رسیدن غلظت از  $1/3$  به  $0/3$  مول بر لیتر را تعیین کنید.

$C_A$ (mol/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	1.3	2
$-r_A$ (mol/L.min)	0.1	0.3	0.5	0.6	0.5	0.25	0.1	0.06	0.05	0.045	0.042
$1/(-r_A)$ (L.min/mol)	10	3.33	2	1.66	2	4	10	16.66	20	22.22	23.81



158

## ادامه

ب: حجم یک راکتور CSTR که بتواند  $1000 \text{ mol/h}$  را با غلظت اولیه  $1/2 \text{ mol/L}$  تا  $0.75$  تبدیل نماید را به دست آورید.

$C_A \text{ (mol/L)}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	1.3	2
$-r_A \text{ (mol/L.min)}$	0.1	0.3	0.5	0.6	0.5	0.25	0.1	0.06	0.05	0.045	0.042
$1/(-r_A) \text{ (L.min/mol)}$	10	3.33	2	1.66	2	4	10	16.66	20	22.22	23.81

$$F_{A0} = 1000 \text{ mol/h}$$

از آن جا که  $\varepsilon_A = 0$ :

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$= 1.2 \times (1 - 0.75) = 0.3 \text{ mol/L}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)}$$

$$\Rightarrow \frac{V}{1000} = \frac{1.2 - 0.3}{1.2 \times 0.5} = 1500 \text{ L}$$

159

## ادامه

ج: اگر شدت A ورودی را ۲ برابر کنیم و غلظت اولیه ثابت و برابر با  $1/2 \text{ mol/L}$  بماند، محاسبات را تکرار کنید.

حل:

$$(F_{A0})' = 2F_{A0} \Rightarrow V = 2 \times 25 = 50 \text{ L}$$

د: اگر غلظت اولیه را به  $2/4 \text{ mol/L}$  افزایش دهیم و لازم باشد تا  $1000 \text{ mol/h}$  از A به غلظت  $0/3 \text{ mol/L}$  برسد، حجم راکتور چقدر باید باشد؟

حل:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)} \Rightarrow \frac{V}{1000 \times \frac{1}{60}} = \frac{2.4 - 0.3}{2.4 \times 0.5}$$

$$\Rightarrow V = 29 \text{ L}$$

160

## راکتور CSTR

▪ برای واکنش درجه اول در حالت کلی ( $V \neq cte$ ):

$A \rightarrow \text{products}$

$$\left. \begin{aligned} \tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} \\ -r_A = kC_A = kC_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A} \quad \text{for any } \varepsilon_A$$

▪ و برای حالت خاص  $V = cte$ :

$$\left. \begin{aligned} \tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \\ -r_A = kC_A \end{aligned} \right\} \Rightarrow k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} \quad \text{for } \varepsilon_A = 0$$

161

## راکتور CSTR

▪ برای واکنش درجه دوم برای حالت خاص  $V = cte$ :

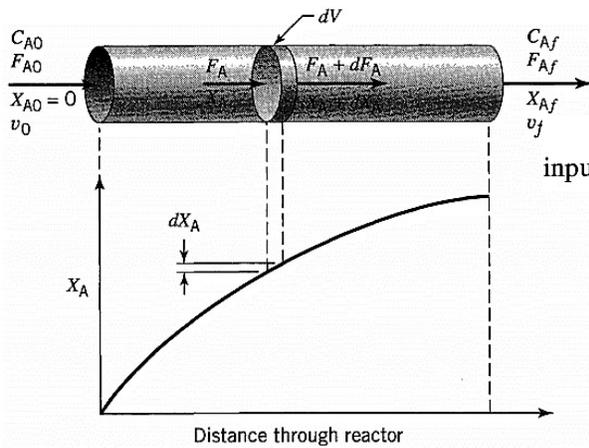
$A \rightarrow \text{products}$

$$\left. \begin{aligned} \tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \\ -r_A = kC_A^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^2} \quad \text{or} \quad C_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}{2k\tau}$$

162

## راکتور لوله ای (plug)

$A \rightarrow \text{products}$



▪ برای راکتور مقابل، اگر موازنه برای جزء A نوشته شود:

▪ در این حالت، باید موازنه بر روی المانی

از راکتور با حجم  $dV$  نوشته شود.

input = output + disappearance by reaction + accumulation

input of A, moles/time =  $F_A$

output of A, moles/time =  $F_A + dF_A$

disappearance of A by reaction, moles/time =  $(-r_A)dV$

با قرار دادن در رابطه موازنه

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV$$

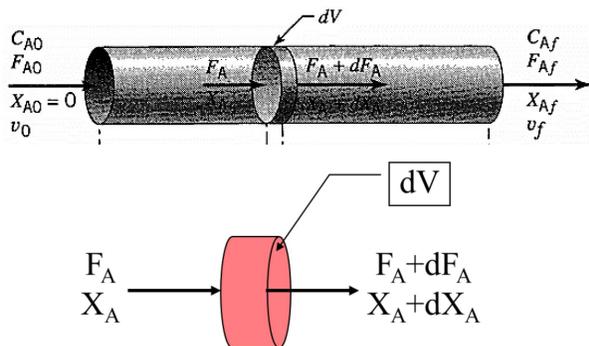
$$dF_A = d[F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0}dX_A$$

با در نظر گرفتن این نکته که

163

## راکتور لوله ای (plug)

$A \rightarrow \text{products}$



▪ در نهایت داریم:

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dV$$

▪ با انتگرال گیری داریم:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

▪ رابطه نهایی به شکل زیر خواهد بود:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

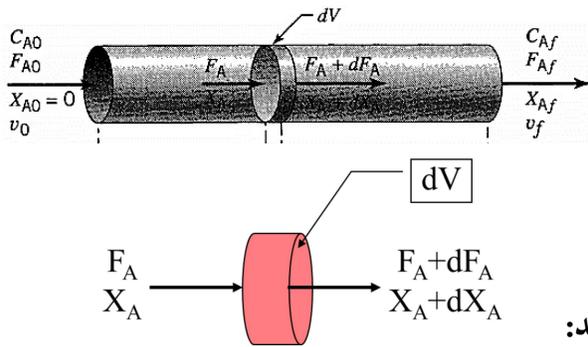
$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

any  $\varepsilon_A$

164

# راکتور لوله ای (plug)

A → products



■ برای حالت خاص ( $\epsilon_A = 0$ ):

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

$$dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}}$$

■ در نتیجه معادلات به شکل زیر حاصل می شوند:

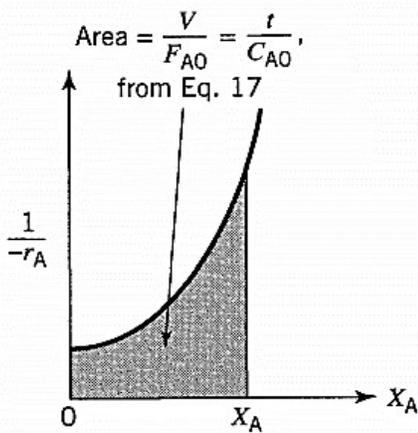
$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$$\epsilon_A = 0$$

# راکتور لوله ای (plug)

General case

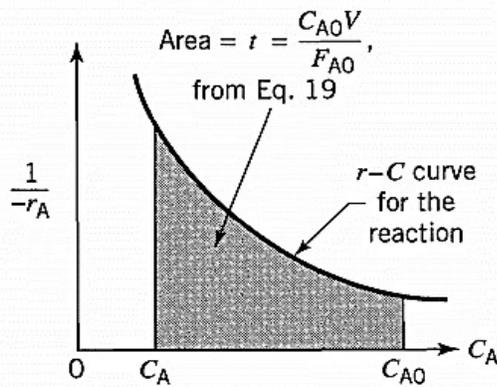


$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

any  $\epsilon_A$

Constant-density systems only



$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$\epsilon_A = 0$

## راکتور لوله ای (plug)

▪ برای واکنش درجه صفر در حالت کلی ( $\varepsilon_A \neq 0$ ):

$$\left. \begin{aligned} A \rightarrow \text{products} \\ \int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \\ -r_A = k \end{aligned} \right\} \Rightarrow k\tau = \frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = C_{A0}X_A$$

▪ واکنش درجه اول در حالت کلی ( $\varepsilon_A \neq 0$ ):

$$k\tau = -(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) - \varepsilon_A X_A$$

▪ واکنش برگشت پذیر درجه اول ( $\varepsilon_A \neq 0$ ):

$$A \rightleftharpoons rR, C_{R0}/C_{A0} = M$$

می توان نوشت:

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$k_1\tau = \frac{M + rX_{Ae}}{M + r} \left[ -(1 + \varepsilon_A X_{Ae}) \ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) - \varepsilon_A X_A \right]$$

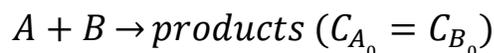
167

## تمرین

▪ برای واکنش درجه دوم مقابل در حالت کلی ( $\varepsilon_A \neq 0$ ):



یا



▪ اثبات کنید برای این واکنش، رابطه زیر بین زمان پر شدن و میزان تبدیل برقرار است:

$$C_{A0}k\tau = 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A)\ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A}$$

168

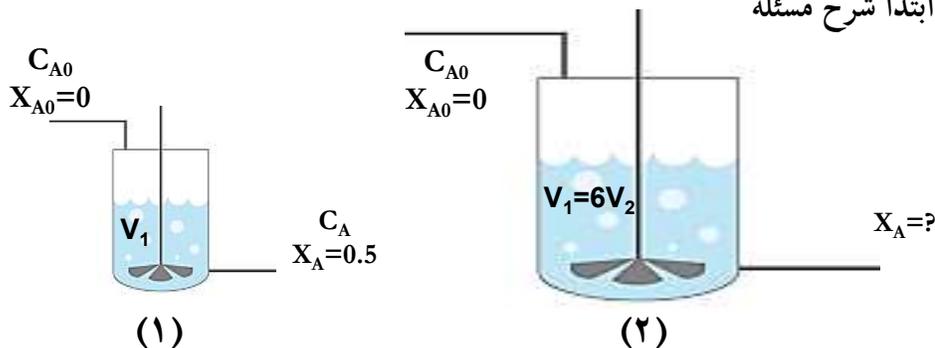
## مثال

▪ یک واکنش درجه ۲ به صورت  $A \rightarrow R$  در فاز مایع در یک راکتور CSTR با میزان تبدیل ۵۰٪ انجام می شود.

الف: اگر این راکتور را با یک راکتور CSTR دیگر با حجم ۶ برابر حجم راکتور اول تعویض کنیم، میزان تبدیل چه تغییری خواهد کرد؟

ب: اگر این راکتور را با یک راکتور plug هم حجم تعویض کنیم، میزان تبدیل چه تغییری می کند؟

▪ حل الف: ابتدا شرح مسئله



169

## حل

▪ برای حالت اول

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{X_{A1}}{(-r_A)_{X_{A1}}} \Rightarrow \frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{X_{A1}}{kC_{A0}^2(1 - X_{A1})^2} \Rightarrow \frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{0.5}{kC_{A0}^2(1 - 0.5)^2}$$

▪ برای حالت دوم:

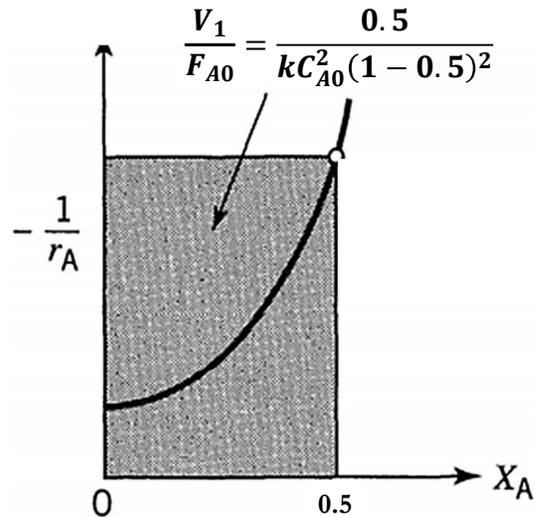
$$\frac{V_2}{F_{A0}} = \frac{X_{A2}}{(-r_A)_{X_{A2}}}$$

170

**حل**

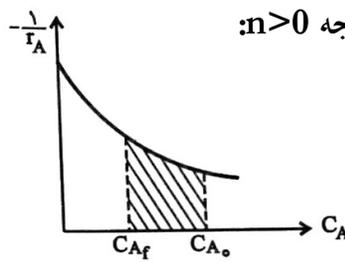
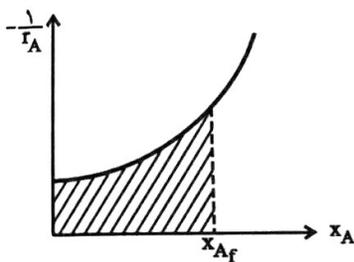
▪ حل ب:

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \int_0^{X_{A3}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$



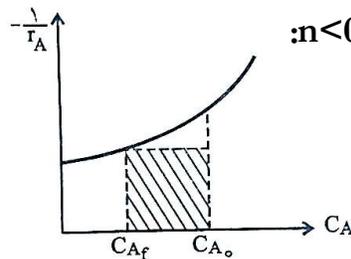
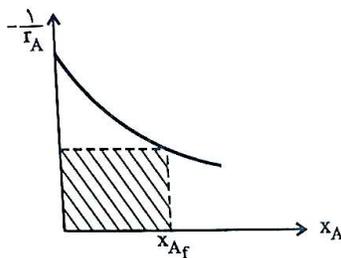
## انتخاب راکتور مناسب

▪ قبلاً دیدیم در واکنش های با درجه  $n > 0$ :



$$V_{\text{plug}} < V_{\text{mixed}}$$

▪ اما برای واکنش های با درجه  $n < 0$ :



$$V_{\text{plug}} > V_{\text{mixed}}$$

▪ برای واکنش های درجه صفر، نوع راکتور تفاوتی ندارد. (؟؟؟)

## تمرین

- واکنش فاز گاز  $A \rightarrow 2R$  با معادله سرعت  $\left(\frac{mol}{lit.sec}\right)$   $-r_A = 0.5C_A^2$  با غلظت اولیه  $C_{A0} = 0.058 \text{ mol/lit}$  و شدت جریان  $10 \text{ lit/sec}$  صورت می گیرد. حجم لازم برای رسیدن به درصد تبدیل ۵۰٪ در

الف: یک راکتور CSTR

ب: یک راکتور لوله ای

را به دست آورید.

173

## مثال

- واکنش ابتدایی  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2R$  در فاز مایع و در یک راکتور مخلوط شونده صورت می گیرد.  $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$  ،  $k_2 = 1 \left(\frac{lit}{mol.min}\right)$  باشد. زمان پر شدن ( $\tau$ ) در این راکتور چقدر باشد تا میزان تبدیل به ۹۰٪ میزان تبدیل تعادلی برسد؟ در خوراک،  $C_{A0} = 1 \text{ mol/lit}$  و  $C_{R0} = 0$  می باشد.

حل:  $X_A = 0.9X_{Ae}$

پس ابتدا باید مقدار میزان تبدیل تعادلی (که یک عدد ثابت است) را به دست آوریم.

می دانیم میزان تولید R دو برابر میزان مصرف A می باشد. پس:

$$\left. \begin{array}{l} k_1 C_{Ae} = k_2 C_{Re}^2 \\ C_{Re} - C_{R0} = 2C_{A0} X_{Ae} \end{array} \right\} \Rightarrow k_1 C_{A0} (1 - X_{Ae}) = k_2 \times 4C_{A0}^2 X_{Ae}^2$$

174

## حل

$$\Rightarrow (1 - X_{Ae}) = 4X_{Ae}^2 \Rightarrow X_{Ae} = 0.39$$

$$\Rightarrow X_A = 0.9 \times 0.39 = 0.3513$$

▪ می دانیم در راکتور CSTR:

$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A}$$

$$\Rightarrow \frac{\tau_m}{C_{A0}} = \frac{X_A}{k_1 C_{A0} (1 - X_A) - k_2 (2C_{A0} X_A)^2}$$

$$\Rightarrow \tau_m = \frac{0.3513}{(1 - 0.3513) - (20.3513)^2} \approx 2.3 \text{ min}$$

175

## مثال

▪ در واکنش تخمیر ماده A، نوعی آنزیم نقش کاتالیزور را ایفا می کند ( $A \xrightarrow{E} R$ ). خوراکی به صورت محلول آبی ( $v_0 = 25 \text{ lit/min}$ ،  $C_{A0} = 2 \text{ mol/lit}$ ) حاوی غلظتی از آنزیم به درون یک راکتور لوله ای فرستاده می شود تا ۹۵٪ از A در

راکتور تخمیر شود. معادله سرعت واکنش به شکل  $\left(\frac{\text{mol}}{\text{lit.min}}\right)$   $-r_A = \frac{0.1C_A}{1+0.5C_A}$

است. حجم راکتور را محاسبه نمایید.

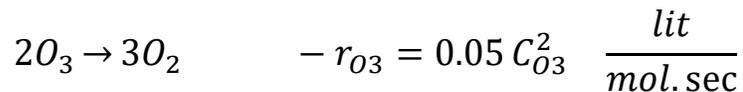
▪ حل: محلول آبی ( $\epsilon_A = 0$ ). می دانیم در راکتور plug:

$$\frac{V}{v_0} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

176

## تمرین

- خوراکی با شدت جریان ۱ lit/sec حاوی ۲۰٪ اوزون و ۸۰٪ هوا در دمای ۹۳ °C و فشار ۱/۵ atm به درون یک راکتور لوله ای فرستاده می شود. تحت این شرایط، اوزون با واکنش همگن زیر تجزیه می شود.



- تعیین کنید برای رسیدن به درصد تبدیل ۷۰٪ چه حجمی از راکتور مورد نیاز است؟

## فصل ششم



## طراحی راکتور برای واکنش های منفرد

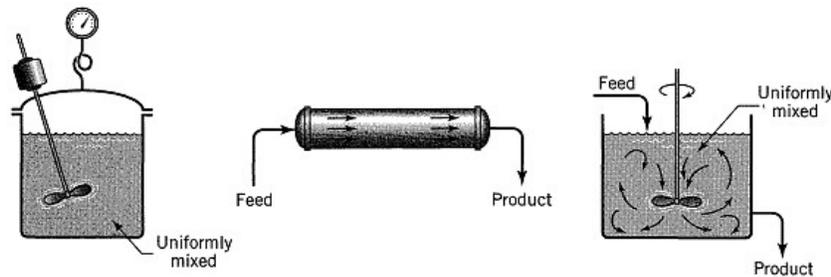
## مقایسه راکتورهای مختلف

▪ راکتور Batch: سیستم ساده، انعطاف پذیر، عدم نیاز به سیستم کنترلی پیچیده، وجود زمان مرده زیاد (بدلیل بارگیری، تمیز کردن و ...)، محصول غیریکنواخت

□ از لحاظ عملیاتی

راکتور ناپیوسته

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad \text{for } \varepsilon_A = 0$$



179

## مقایسه راکتورهای مختلف

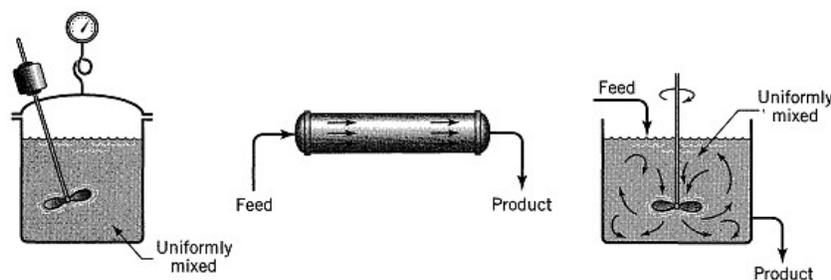
▪ راکتورهای پیوسته: محصول یکنواخت، عدم اتلاف زمان، سیستم پیچیده کنترلی، هزینه بالای نگهداری

□ از لحاظ عملیاتی

راکتورهای پیوسته

$$\tau_m = \left( \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} \right)_m = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^n}{(1 - X_A)^n}$$

$$\tau_p = \left( \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} \right)_p = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1 - X_A)^n}$$



180

## مقایسه راکتورهای مختلف

با تقسیم دو معادله مربوط به راکتورهای مخلوط شونده و لوله ای داریم:

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_m}{\left(\frac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_p} = \frac{\left[X_A \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A}\right)^n\right]_m}{\left[\int_0^{X_A} \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A}\right)^n dX_A\right]_p} \quad (1)$$

این معادله سه متغیر  $n$ ،  $\varepsilon_A$  و  $X_A$  دارد.

برای مقایسه عملکرد راکتورهای پیوسته، یک یا دو متغیر را می توان ثابت در نظر گرفته و تغییر دیگری را مورد بررسی قرار داد.

این کار بر روی نمودارهای مختلفی انجام شده است.

181

## مقایسه راکتورهای مختلف

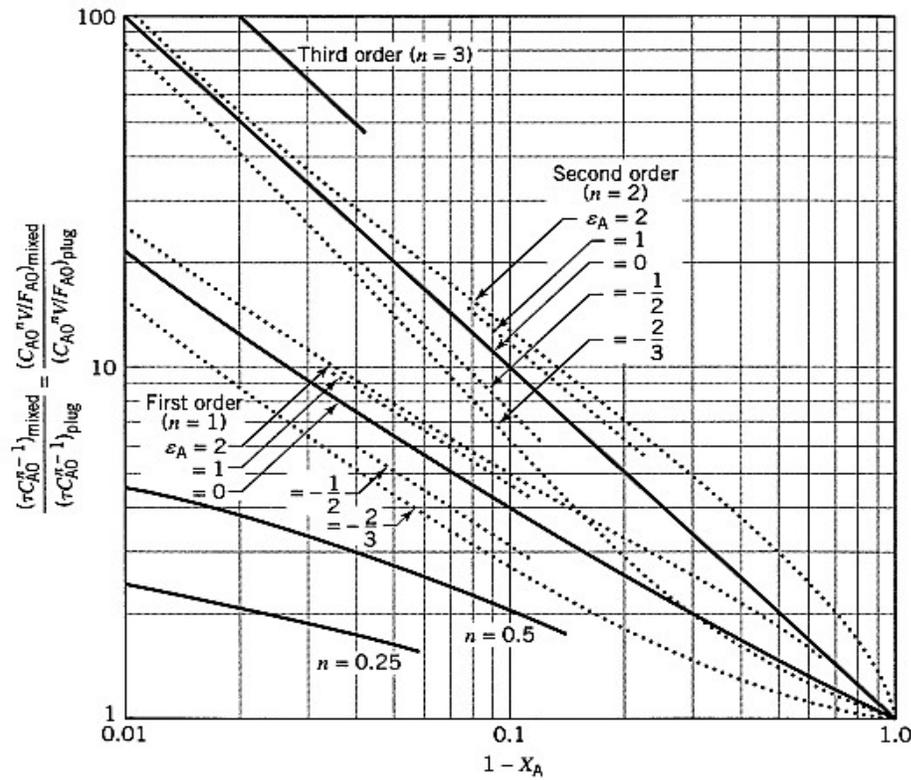
در حالت حجم ثابت ( $\varepsilon_A=0$ )، انتگرال گیری از معادله (1) منجر به روابط زیر می شود:

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left[\frac{X_A}{(1 - X_A)^n}\right]_m}{\left[\frac{(1 - X_A)^{1-n} - 1}{n - 1}\right]_p}, \quad n \neq 1$$

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left(\frac{X_A}{1 - X_A}\right)_m}{-\ln(1 - X_A)_p}, \quad n = 1$$

182

## مقایسه راکتورهای مختلف



A → products

$$-r_A = kC_A^n$$

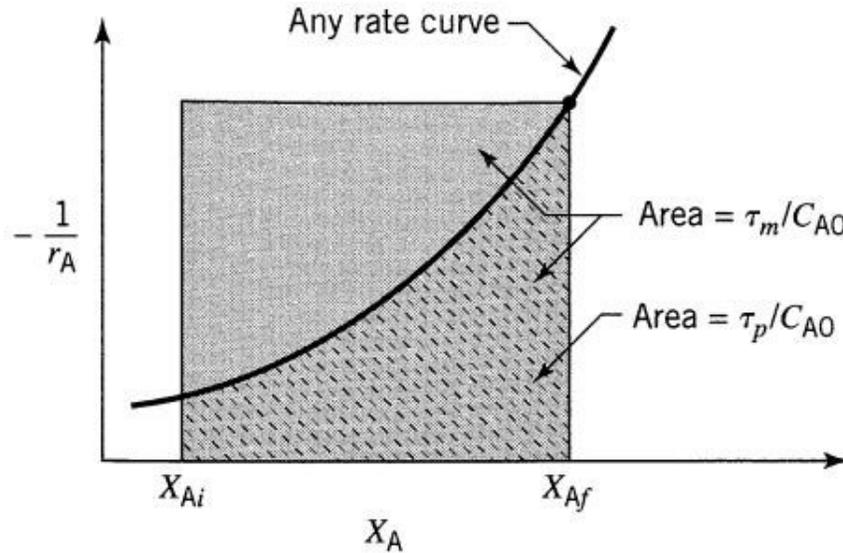
## مقایسه راکتورهای مختلف

▪ برخی نکات مهم نمودار:

- $\frac{V_m}{V_p} \nearrow$        $X_A \nearrow$       در حالتی که
- $V_p = V_m$        $X_A = 0$       در حالتی که
- if*  $\epsilon_A \nearrow$  ;  $\frac{V_m}{V_p} \nearrow$        $n, X_A = cte$       در حالتی که
- $\frac{V_m}{V_p} \nearrow$        $n \nearrow$       در حالتی که

## مقایسه راکتورهای مختلف

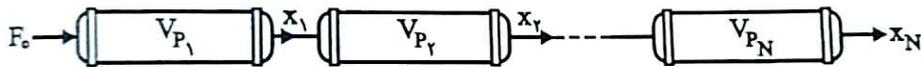
مقایسه عملکرد راکتورهای مخلوط شونده و لوله ای برای هر نوع سینتیک واکنش



185

## سیستم های متشکل از چند راکتور

سیستمی متشکل از  $N$  راکتور لوله ای به صورت سری را در نظر بگیرید:



برای هر راکتور plug می توان نوشت:

$$\frac{V_i}{F_0} = \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{-r}$$

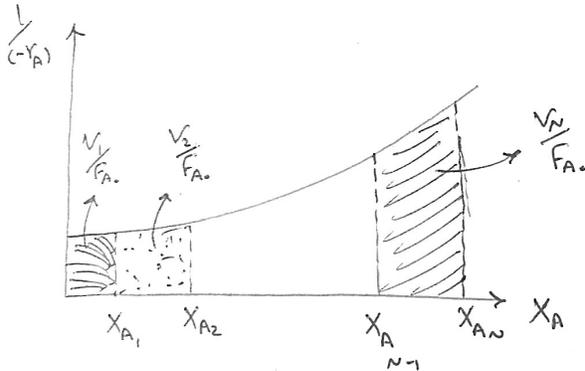
در نتیجه برای کل سیستم داریم:

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_0} &= \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_0} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_N}{F_0} \\ &= \int_{X_0=0}^{X_1} \frac{dX}{-r} + \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r} + \dots + \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{-r} = \int_0^{X_N} \frac{dX}{-r} \end{aligned}$$

186

## سیستم های متشکل از چند راکتور

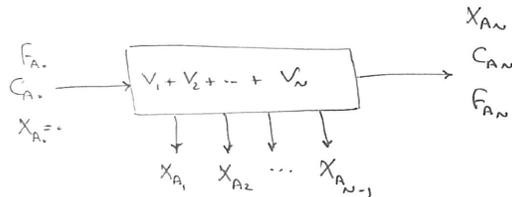
پس، سیستمی متشکل از  $N$  راکتور لوله ای با حجم کل  $V$  همان میزان تبدیلی را می دهد که یک راکتور لوله ای با حجم  $V$ . در نتیجه، آرایش راکتورهای لوله ای به صورت سری تاثیری روی میزان تبدیل ندارد.



$$\frac{V}{F_0} = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_0} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_N}{F_0}$$

$$= \int_{X_0=0}^{X_1} \frac{dX}{-r} + \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r} + \dots + \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{-r} = \int_0^{X_N} \frac{dX}{-r}$$

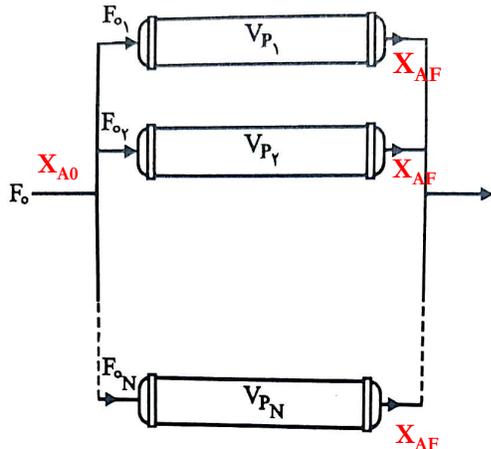
سوال: این حالت چه کاربردی می تواند داشته باشد؟؟؟



187

## سیستم های متشکل از چند راکتور

سیستمی متشکل از  $N$  راکتور لوله ای به صورت موازی را در نظر بگیرید:



این سیستم برای حالتی مناسب است که دبی ورودی خوراک خیلی بالا باشد.

در اتصال این راکتورها باید دقت کنیم که میزان تبدیل در خروجی همه راکتورها باهم برابر بوده و از اختلاط جریان های  $X_A$  با تفاوت پرهیز شود.

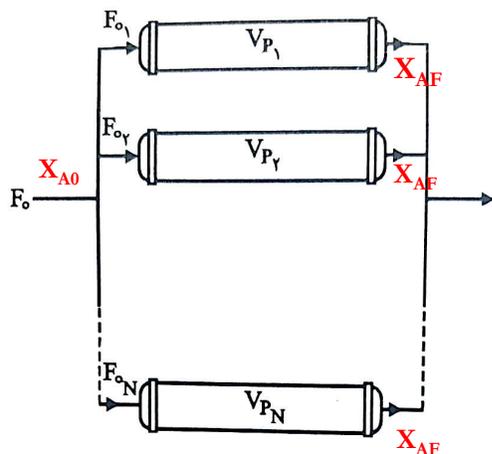
برای راکتور اول و دوم می توان نوشت:

$$\frac{V_I}{(F_{A0})_I} = \int_0^{X_{AF}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

$$\frac{V_{II}}{(F_{A0})_{II}} = \int_0^{X_{AF}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

188

## سیستم های متشکل از چند راکتور



▪ برای راکتور  $N$  ام نیز داریم:

$$\frac{V_N}{(F_{A0})_N} = \int_0^{X_{AF}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

▪ در نتیجه:

$$\Rightarrow \frac{V_I}{(F_{A0})_I} = \frac{V_{II}}{(F_{A0})_{II}} = \dots = \frac{V_N}{(F_{A0})_N}$$

▪ پس داریم

$$\Leftrightarrow \tau_I = \tau_{II} = \dots = \tau_N$$

▪ پس می توان گفت:

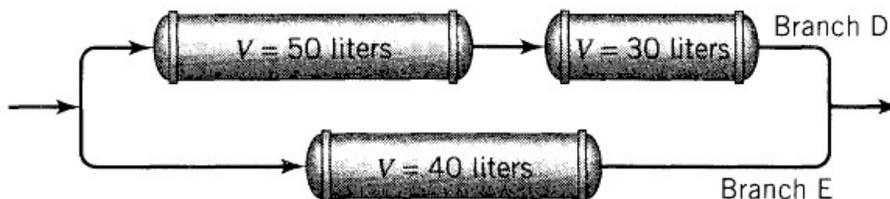
$$\Rightarrow \frac{V_I}{V_{II}} = \frac{(F_{A0})_I}{(F_{A0})_{II}}$$

$$F_{A0} = (F_{A0})_I + (F_{A0})_{II} + \dots + (F_{A0})_N$$

و

## مثال

▪ مجموعه ۳ راکتور لوله ای به صورت زیر آرایش یافته اند:



تعیین کنید چه نسبتی از خوراک ورودی باید وارد شاخه  $D$  شود؟

▪ حل: می دانیم اتصال راکتورهای لوله ای به صورت سری تاثیری روی میزان تبدیل ندارد. پس راکتورهای شاخه  $D$  را می توان معادل با یک راکتور لوله ای با حجم ۸۰ لیتر در نظر گرفت:

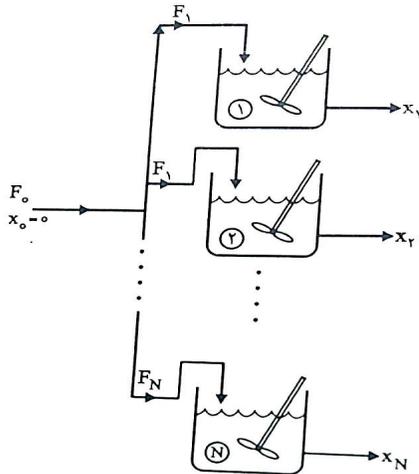
$$V_D = 50 + 30 = 80 \text{ liters}$$

▪ بنابر روابط اتصال راکتورهای لوله ای به صورت موازی:

$$\left(\frac{V}{F}\right)_D = \left(\frac{V}{F}\right)_E \Rightarrow \frac{F_D}{F_E} = \frac{V_D}{V_E} = \frac{80}{40} = 2$$

## سیستم های متشکل از چند راکتور

سیستمی متشکل از  $N$  راکتور مخلوط شونده به صورت موازی را در نظر بگیرید:



این سیستم نیز برای حالتی مناسب است که دبی ورودی خوراک خیلی بالا باشد.

در اتصال این راکتورها نیز باید دقت شود که میزان تبدیل در خروجی همه راکتورها باهم برابر بوده و از اختلاط جریان های با  $X_A$  متفاوت پرهیز شود.

برای راکتور اول و دوم می توان نوشت:

$$\frac{V_I}{(F_{A0})_I} = \frac{X_{AF} - 0}{(-r_A)_{X_{AF}}}$$

$$\frac{V_{II}}{(F_{A0})_{II}} = \frac{X_{AF} - 0}{(-r_A)_{X_{AF}}}$$

191

## سیستم های متشکل از چند راکتور

و برای راکتور  $N$  ام داریم:

$$\frac{V_N}{(F_{A0})_N} = \frac{X_{AF} - 0}{(-r_A)_{X_{AF}}}$$

در نتیجه همانند راکتور لوله ای خواهیم داشت:

$$\Rightarrow \frac{V_I}{(F_{A0})_I} = \frac{V_{II}}{(F_{A0})_{II}} = \dots = \frac{V_N}{(F_{A0})_N}$$

$$\Leftrightarrow \tau_I = \tau_{II} = \dots = \tau_N$$

و

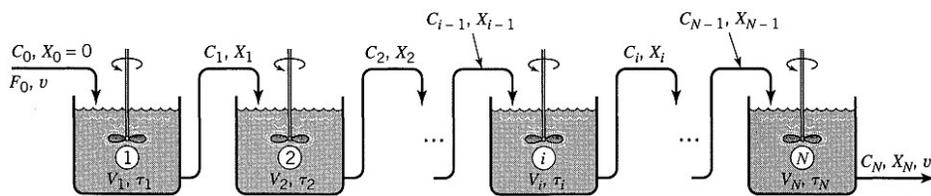
$$\Rightarrow \frac{V_I}{V_{II}} = \frac{(F_{A0})_I}{(F_{A0})_{II}}$$

$$F_{A0} = (F_{A0})_I + (F_{A0})_{II} + \dots + (F_{A0})_N$$

192

## سیستم های متشکل از چند راکتور

سیستمی متشکل از  $N$  راکتور مخلوط شونده به صورت سری را در نظر بگیرید:



برای راکتور ۱ تا  $N$  می توان نوشت:

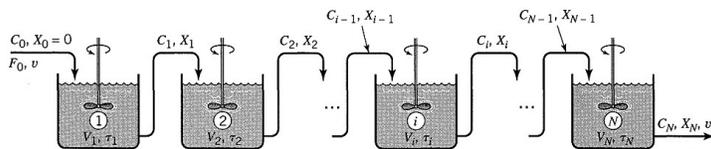
$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{X_{A1} - 0}{(-r_A)_{X_{A1}}}$$

$$\frac{V_2}{F_{A0}} = \frac{X_{A2} - X_{A1}}{(-r_A)_{X_{A2}}}$$

$$\frac{V_N}{F_{A0}} = \frac{X_{AN} - X_{A(N-1)}}{(-r_A)_{X_{AN}}}$$

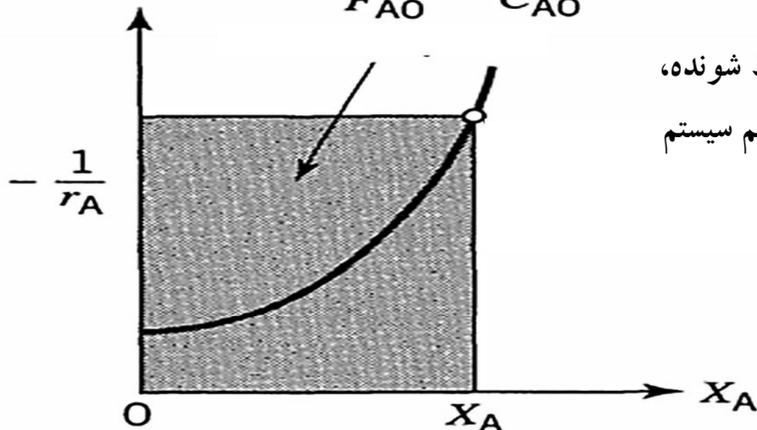
193

## سیستم های متشکل از چند راکتور



در مقایسه با یک راکتور مخلوط شونده با حجم معادل، برای این حالت، نمودار  $1/(-r_A)$  بر حسب  $X_A$  (که سطح زیر این نمودار معیاری از حجم راکتور یا زمان پر شدن است) به شکل زیر خواهد بود:

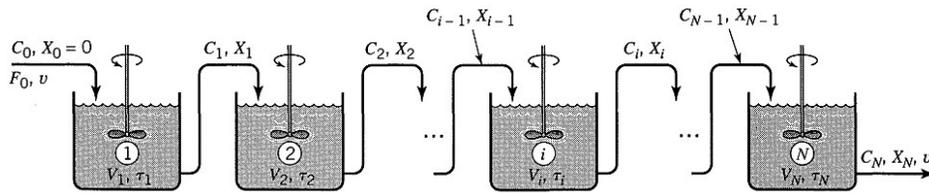
$$\text{Area} = \frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}}$$



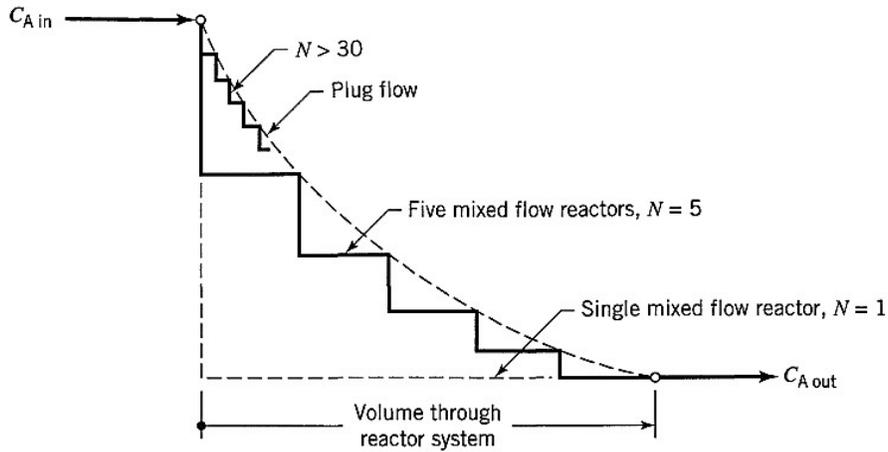
اگر به جای یک راکتور مخلوط شونده، از آرایش سری استفاده کنیم، حجم سیستم کاهش پیدا خواهد کرد.

194

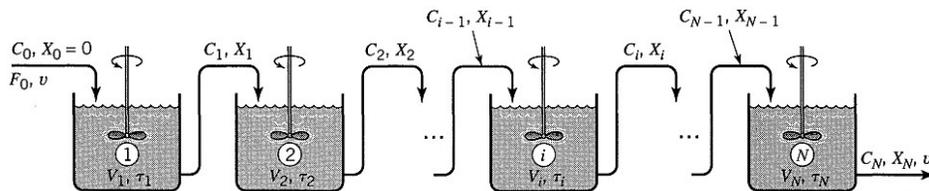
## سیستم های متشکل از چند راکتور



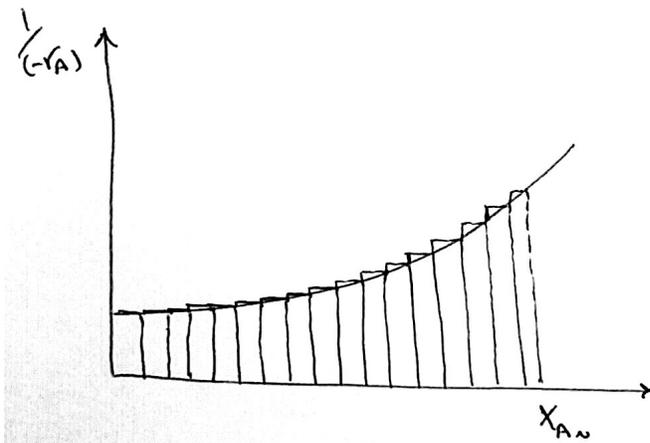
▪ بسته به تعداد راکتورهای سری ( $N$ )، حالت های مختلفی خواهیم داشت:



## سیستم های متشکل از چند راکتور



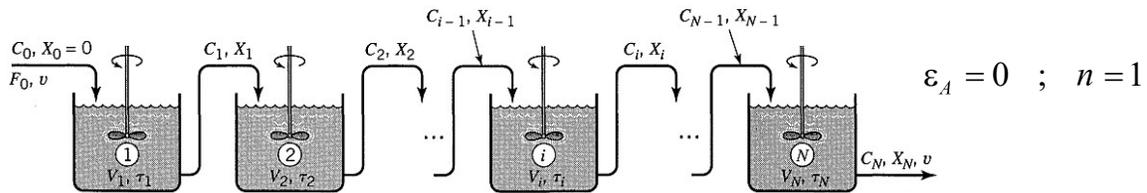
▪ سوال: چگونه می توان به کمک راکتورهای مخلوط شونده، عملکرد راکتور لوله ای را ایجاد کرد؟



▪ جواب: در صورتی که بی نهایت راکتور مخلوط شونده (با مجموع حجم معادل با راکتور لوله ای) به صورت سری به هم متصل شوند.

## حالت خاص

▪ سیستمی متشکل از  $N$  راکتور مخلوط شونده (هم حجم) به صورت سری را در نظر بگیرید:



▪ از آن جا که حجم ها با هم مساوی هستند، زمان پر شدن برای تمام راکتورها یکسان خواهد بود. در نتیجه:

$$\Rightarrow \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N = \tau_i$$

▪ که در آن

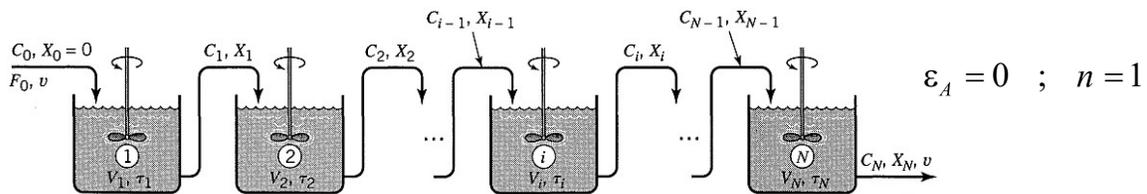
$$\tau_i = \frac{C_0 V_i}{F_0} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_0 (X_i - X_{i-1})}{-r_{Ai}}$$

▪ از آن جا که  $\epsilon_A = 0$  و واکنش از درجه اول است، بر حسب غلظت می توان نوشت:

$$\tau_i = \frac{C_0 [(1 - C_i/C_0) - (1 - C_{i-1}/C_0)]}{kC_i} = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i}$$

197

## حالت خاص



▪ با مرتب کردن معادله خواهیم داشت:

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k\tau_i$$

▪ با نوشتن این معادله برای هر کدام از راکتورها خواهیم داشت:

$$\frac{C_0}{C_1} = 1 + k\tau_1$$

$$\frac{C_1}{C_2} = 1 + k\tau_2$$

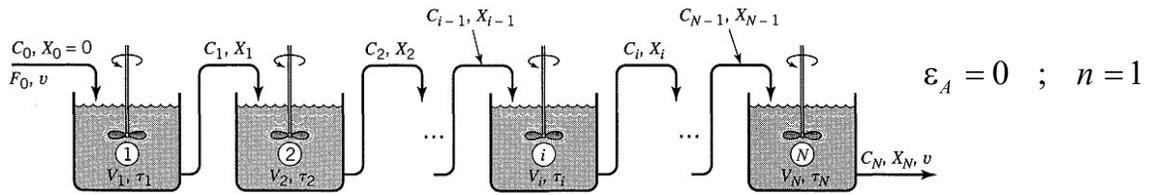
$$\frac{C_{N-1}}{C_N} = 1 + k\tau_N$$

▪ با ضرب این  $N$  عبارت در یکدیگر و ساده سازی می توان نوشت:

$$\frac{C_0}{C_N} = \frac{1}{1 - X_N} = \frac{C_0 C_1}{C_1 C_2} \dots \frac{C_{N-1}}{C_N} = (1 + k\tau_i)^N$$

198

## حالت خاص



در نتیجه خواهیم داشت:

$$\tau_{N \text{ reactors}} = N\tau_i = \frac{N}{k} \left[ \left( \frac{C_0}{C_N} \right)^{1/N} - 1 \right]$$

در حالت حدی، وقتی تعداد راکتورها ( $N$ ) به سمت بی نهایت میل کند:

$$\tau_p = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}$$

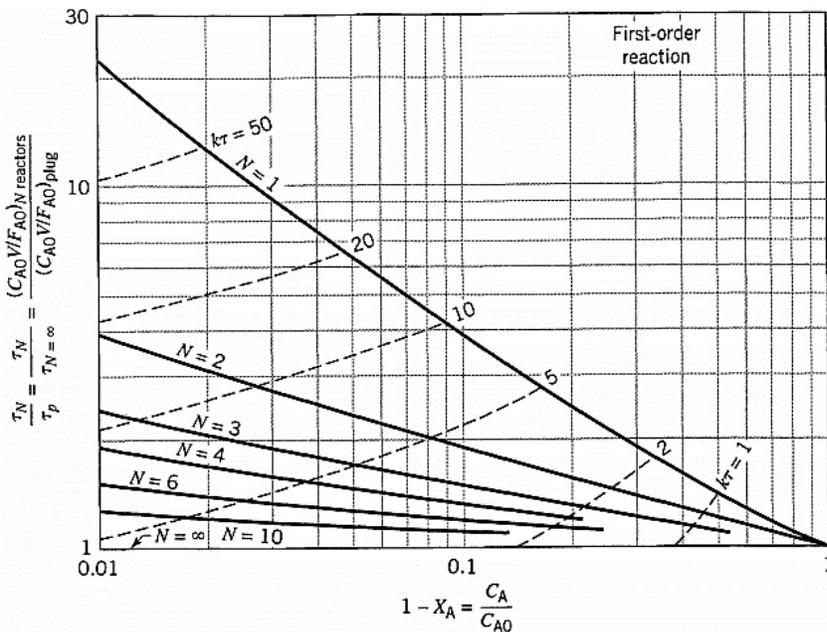
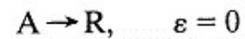
که این رابطه مربوط به راکتور لوله ای است.

199

## حالت خاص

جهت مقایسه عملکرد راکتور پلاگ با مجموعه ای از راکتورهای سری مخلوط شونده، نمودارهایی ارائه شده اند که استفاده از آنها، حل مسائل را ساده می کند.

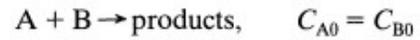
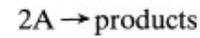
برای واکنش درجه اول



200

## حالت خاص

برای واکنش درجه دوم



$$\varepsilon = 0$$

برای  $N$  راکتور سری می توان نوشت:

$$C_N = \frac{1}{4k\tau_i} \left( -2 + 2 \sqrt{-1 \dots + 2 \sqrt{-1 + 2 \sqrt{1 + 4C_0 k \tau_i}}} \right)^N$$

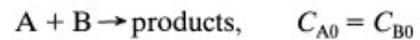
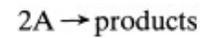
و برای یک راکتور لوله ای در واکنش درجه ۲ بالا داریم:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 k \tau_p$$

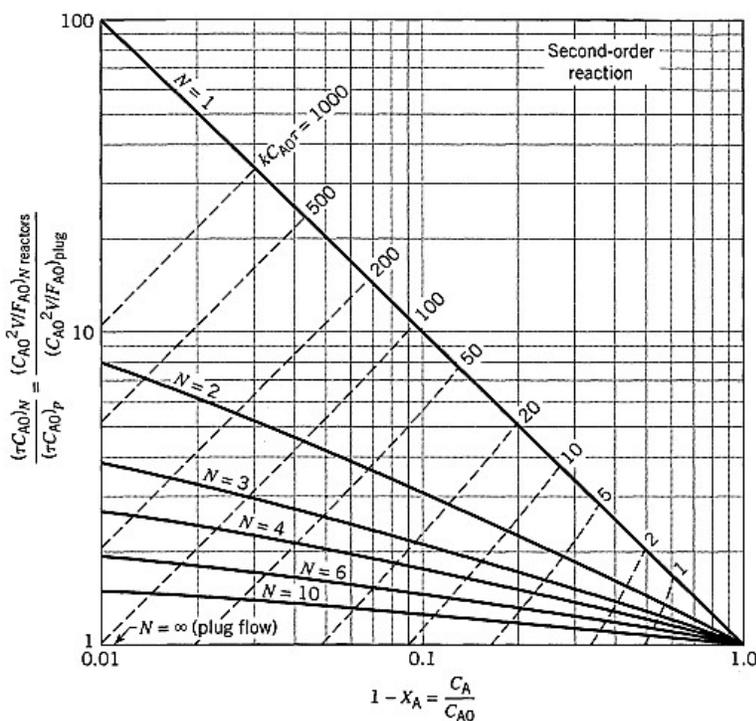
201

## حالت خاص

برای واکنش درجه دوم



$$\varepsilon = 0$$



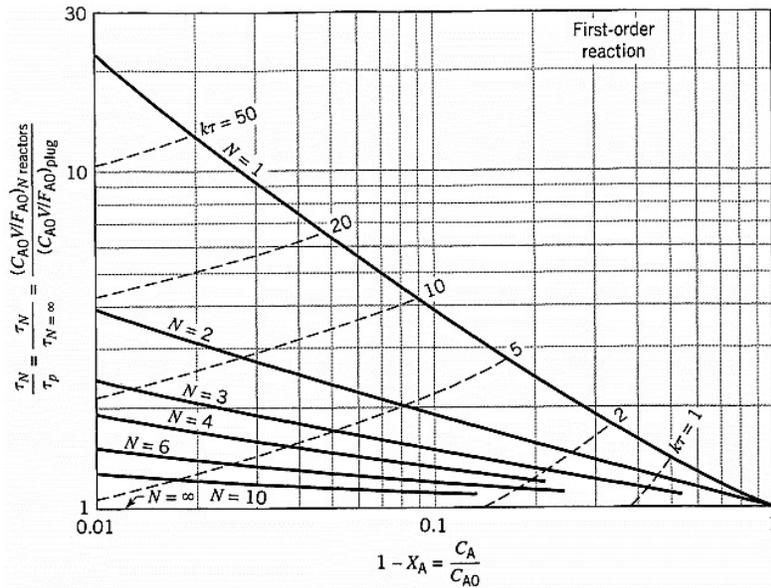
202

## مثال

▪ واکنش درجه اول با  $X_A=0.5$  در حالت حجم ثابت در یک راکتور مخلوط شونده صورت می گیرد.

الف) اگر ۲ راکتور مشابه راکتور اول به دنبال آن (به صورت سری) قرار گیرند، مقدار  $X_A$  چه تغییری می کند؟

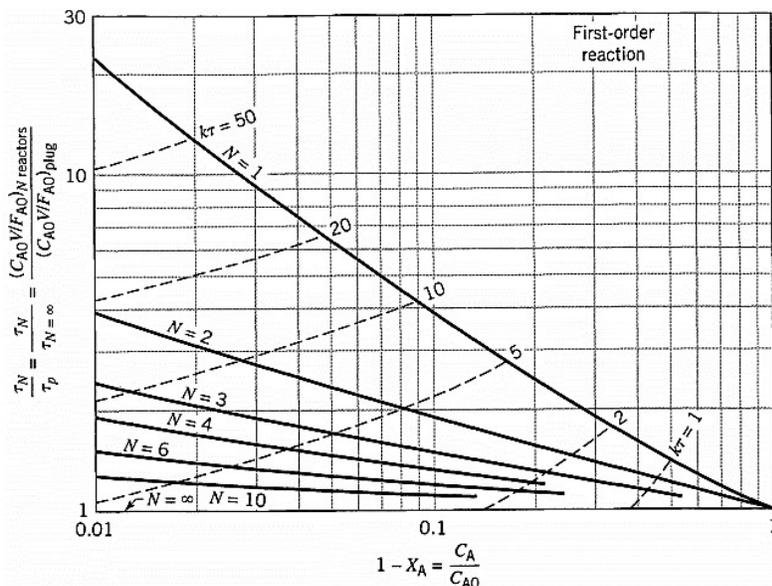
حل: با استفاده از نمودار



## مثال

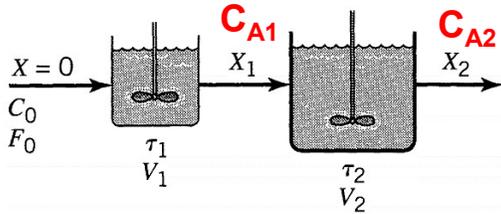
ب) می خواهیم میزان تبدیل تغییر نکند و ۵ راکتور مشابه راکتور اول به دنبال آن قرار دهیم. مقدار خوراک ورودی چقدر باید تغییر کند؟

حل: با استفاده از نمودار



## مثال

▪ دو راکتور مخلوط شونده به صورت زیر وجود دارند. در صورتی که واکنش ها از نوع حجم ثابت و درجه اول باشند، ترتیب بستن راکتورها چه تاثیری روی  $C_{A2}$  دارد؟



▪ حل: حالت اول

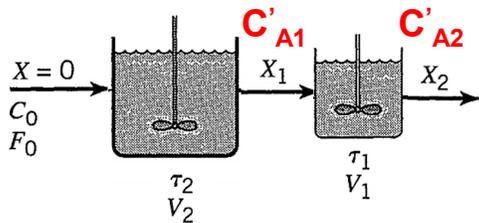
$$\left. \begin{aligned} \tau_1 &= \frac{C_{A0} - C_{A1}}{(-r_A)_{C_{A1}}} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{kC_{A1}} \Rightarrow C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau_1} \\ \tau_2 &= \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(-r_A)_{C_{A2}}} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{kC_{A2}} \Rightarrow C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k\tau_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_{A2} = \frac{1}{1 + k\tau_2} \times \frac{C_{A0}}{1 + k\tau_1}$$

$$= \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

205

## حل

حالت دوم:



206

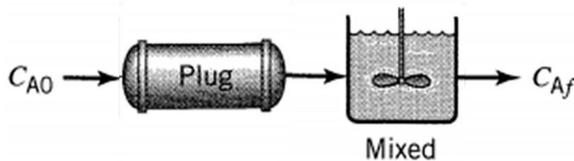
## اتصال راکتورهای با حجم های متفاوت

▪ در این بخش بررسی می کنیم که برای واکنش  $-r_A = kC_A^n$ ، ترتیب بستن راکتورها با حجم های متفاوت چگونه باید باشد؟

▪ حالت اول  $n > 1$  (منحنی سرعت-غلظت مقعر): در این حالت، هرچه غلظت A بیشتر باشد،  $-r_A$  هم بیشتر خواهد بود. پس بهتر است در  $n > 1$ ، ترتیب راکتورها از کوچک تر به بزرگ تر باشد تا افت غلظت کاهش یابد.

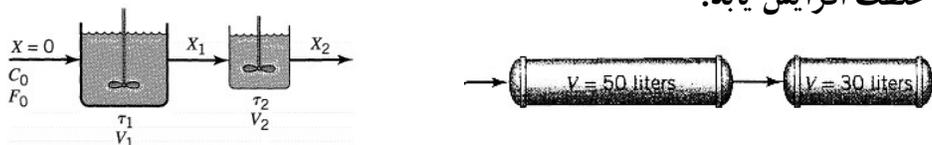


▪ در صورتی که یک راکتور مخلوط شونده و یک راکتور لوله ای داشته باشیم بهتر است راکتور ابتدا راکتور لوله ای قرار گیرد.

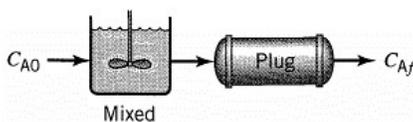


## اتصال راکتورهای با حجم های متفاوت

▪ حالت دوم  $n < 1$  (منحنی سرعت-غلظت محدب): در این حالت، هرچه غلظت A کمتر باشد،  $-r_A$  بیشتر خواهد بود. پس بهتر است در  $n < 1$ ، ترتیب راکتورها از بزرگتر به کوچکتر باشد تا افت غلظت افزایش یابد.



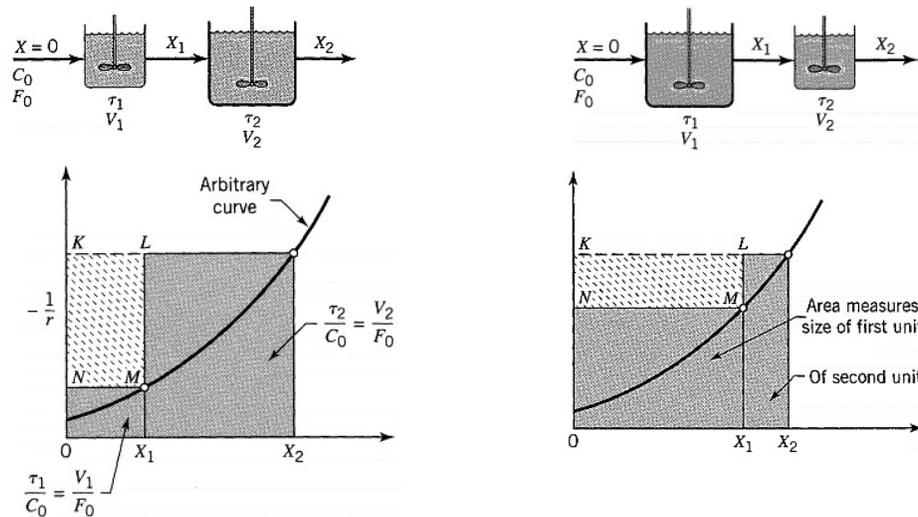
▪ در صورتی که یک راکتور مخلوط شونده و یک راکتور لوله ای داشته باشیم بهتر است راکتور ابتدا راکتور مخلوط شونده قرار گیرد.



▪ حالت سوم  $n = 1$ : در این حالت ترتیب راکتورها چگونه باید باشد؟؟؟

## اتصال راکتورهای با حجم های متفاوت

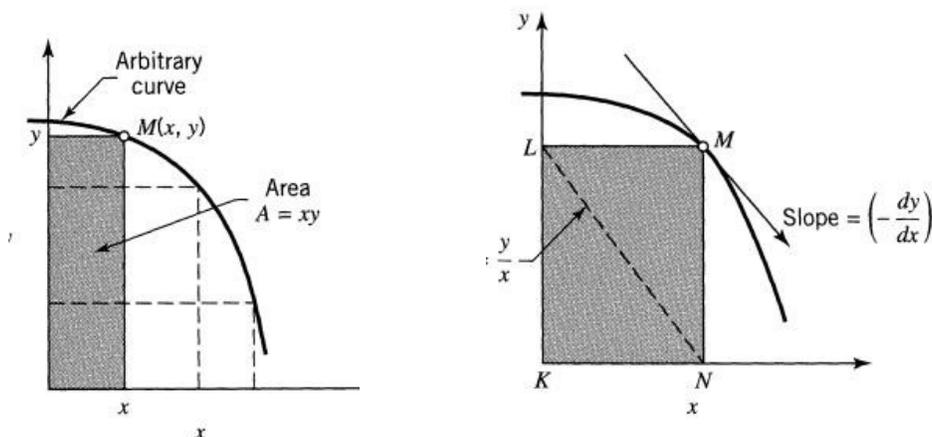
- در صنعت، بدلیل افزایش زیاد قیمت، راکتورها را یکسان (یک اندازه) در نظر می گیرند و یک راکتور هم به صورت موازی به حالت stand by قرار دارد تا در صورت نقص در یکی از راکتورها، این راکتور مشابه جایگزین راکتور معیوب شود.



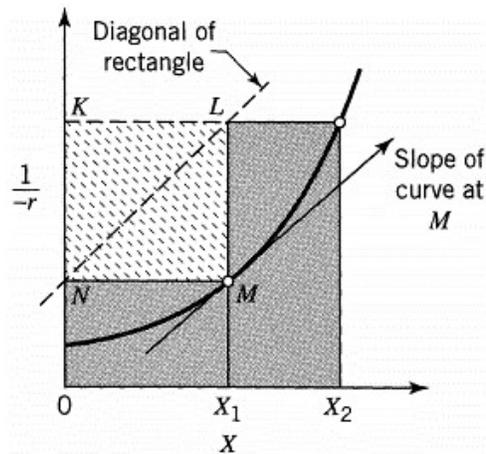
## اتصال راکتورهای با حجم های متفاوت

- برای پیشینه کردن مساحت مستطیل، باید از روش ترسیمی استفاده شود:

$$dA = 0 = y dx + x dy \Rightarrow -\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$$



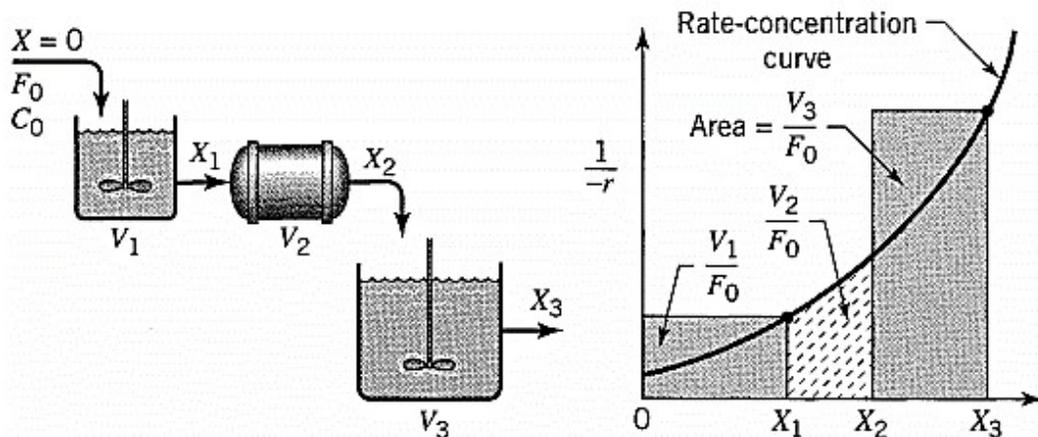
## اتصال راکتورهای با حجم های متفاوت



البته نشان داده شده است که مزیت استفاده از کمترین حجم، نسبت به استفاده از راکتورهای با حجم یکسان، بسیار کم بوده و در بهترین حالت، از چند درصد تجاوز نمی کند.

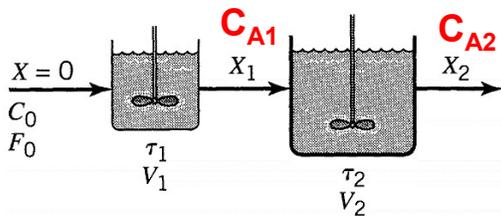
## اتصال راکتورهای با حجم های متفاوت

برای سیستم های بیش از دو راکتور:



## مثال

برای سیستمی متشکل از دو راکتور مخلوط شونده غیر هم حجم، با داشتن اطلاعات ورودی و خروجی و معادله سرعت، حجم بهینه را به دست آورید.



حل:

$$\frac{V_1}{v} = \tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{(-r_A)_{C_{A1}}} \Rightarrow V_1 = v \times (C_{A0} - C_{A1}) \frac{1}{(-r_A)_{C_{A1}}}$$

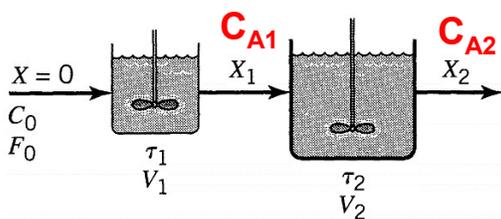
$$\frac{V_2}{v} = \tau_2 = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(-r_A)_{C_{A2}}} \Rightarrow V_2 = v \times (C_{A1} - C_{A2}) \frac{1}{(-r_A)_{C_{A2}}}$$

$$V = V_1 + V_2 = v \times \left[ (C_{A0} - C_{A1}) \frac{1}{(-r_A)_{C_{A1}}} + (C_{A1} - C_{A2}) \frac{1}{(-r_A)_{C_{A2}}} \right]$$

213

## مثال

حل:

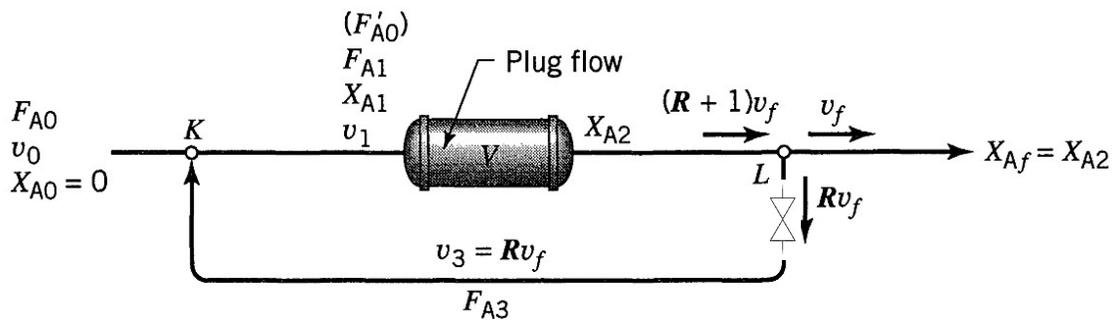


$$\text{for } V = V_{\min} ; \quad \frac{dV}{dC_{A1}} = 0$$

تمرین: در صورتی که دو واکنش از درجه اول باشند، مقادیر حجم بهینه  $V_1$  و  $V_2$  را تعیین کنید.

214

## راکتور با جریان برگشتی



طبق تعریف، جریان برگشتی به صورت زیر تعریف می شود:

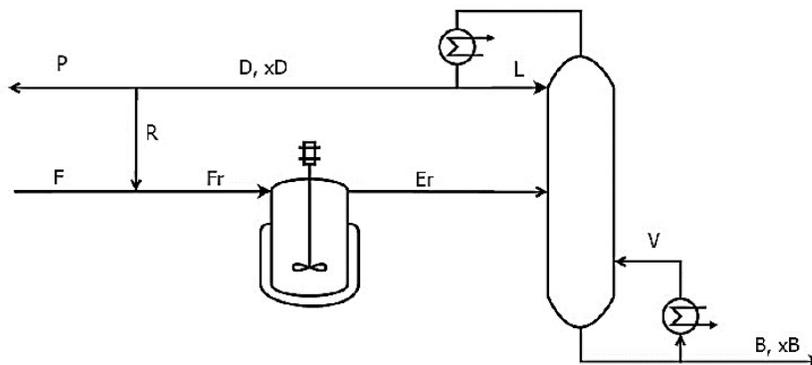
$$R = \frac{\text{volume of fluid returned to the reactor entrance}}{\text{volume leaving the system}}$$

$$\Rightarrow R = \frac{v_3}{v_f} = \frac{F_{A3}}{F_{Af}}$$

$$\Rightarrow F_{A3} = RF_{Af}$$

## راکتور با جریان برگشتی

البته طریقه معمول در صنعت این است که مواد اولیه موجود در محصول را ابتدا جداسازی کرده و سپس مواد اولیه را باز می گردانند.

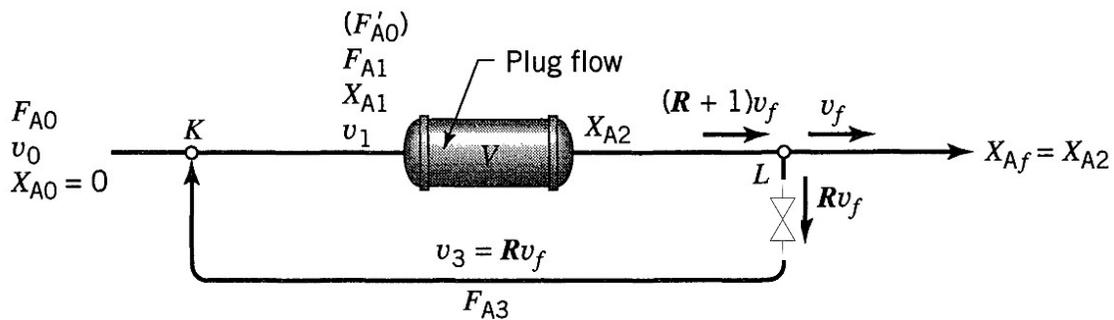


با توجه به رابطه R:

$$0 \leq R < \infty$$

حالت حدی  $R=0$  مربوط به راکتور لوله ای و حالت حدی  $R=\infty$  مربوط به راکتور مخلوط شونده است.

## راکتور با جریان برگشتی



برای راکتور برگشتی خواهیم داشت:

$$\frac{V}{F'_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}=X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$F'_{A0}$  بر مبنای A خالص در جریان ورودی به راکتور نوشته می شود.

217

## راکتور با جریان برگشتی

$X_{A1}$  و  $F'_{A0}$  مقادیر نامعلوم بوده و باید بر مبنای مقادیر معلوم بازنویسی شوند.

$$F'_{A0} = F_{A0} + F_{A3} = F_{A0} + RF_{Af} = F_{A0} + RF_{A0}(1 - X_{Af})$$

$$\Rightarrow F'_{A0} = F_{A0}(R + 1)$$

می توان نوشت:

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{v_1} = \frac{F_{A0} + F_{A3}}{v_0 + Rv_f} = \frac{F_{A0} + RF_{A0}(1 - X_{Af})}{v_0 + Rv_0(1 + \varepsilon_A X_{Af})} = C_{A0} \left( \frac{1 + R - RX_{Af}}{1 + R + R\varepsilon_A X_{Af}} \right)$$

و می دانیم

$$C_{A1} = C_{A0} \frac{1 - X_{A1}}{1 + \varepsilon_A X_{A1}} \Rightarrow X_{A1} = \left( \frac{R}{R + 1} \right) X_{Af}$$

$$\frac{V}{F'_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}=X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \Rightarrow \frac{V}{F_{A0}} = (R + 1) \int_{\left(\frac{R}{R+1}\right) X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \dots \text{any } \varepsilon_A$$

218

# راکتور با جریان برگشتی

برای حالت خاص حجم ثابت  $(\epsilon_A=0)$ :

$$X_{A1} = 1 - \frac{C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{R}{R+1} X_{Af} = \frac{R}{R+1} \left( 1 - \frac{C_{Af}}{C_{A0}} \right)$$

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(R+1) \int_{\frac{C_{A0}+RC_{Af}}{R+1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A} \dots \epsilon_A = 0$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_{\frac{R}{R+1} X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

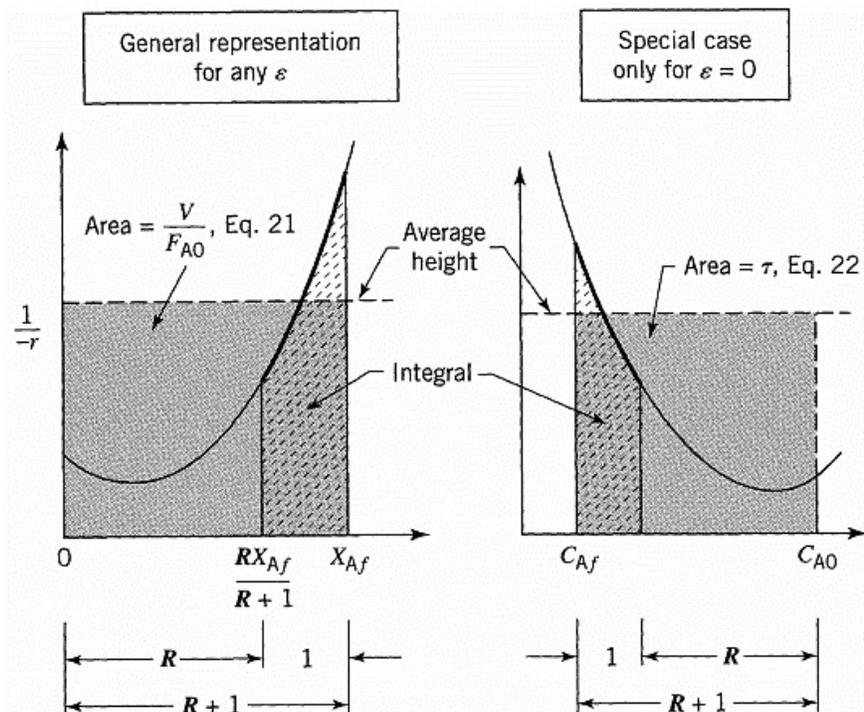
$R=0$   $R=\infty$

$\frac{V}{F_{A0}} = \int_A^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$   
 plug flow

$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{-r_{Af}}$   
 mixed flow

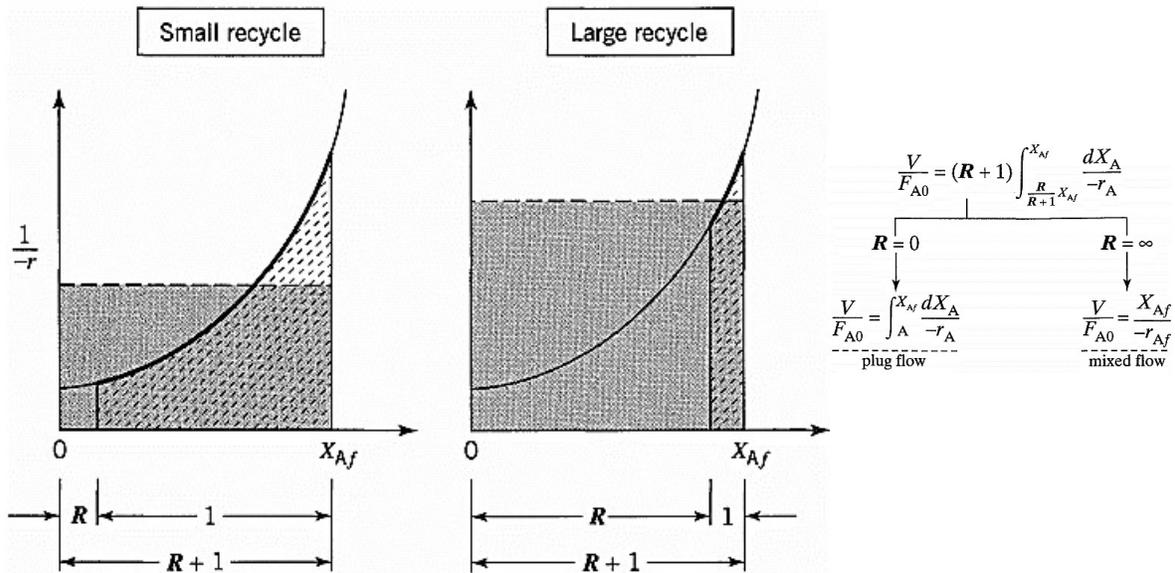
دو حالت حدی را بررسی می کنیم:

# راکتور با جریان برگشتی



## راکتور با جریان برگشتی

و برای دو حالت حدی داریم:



## راکتور با جریان برگشتی

برای واکنش درجه اول در حالت حجم ثابت ( $\epsilon_A=0$ ):

$$\frac{k\tau}{R+1} = \ln \left[ \frac{C_{A0} + RC_{Af}}{(R+1)C_{Af}} \right] \quad A \rightarrow R, \quad \epsilon = 0.$$

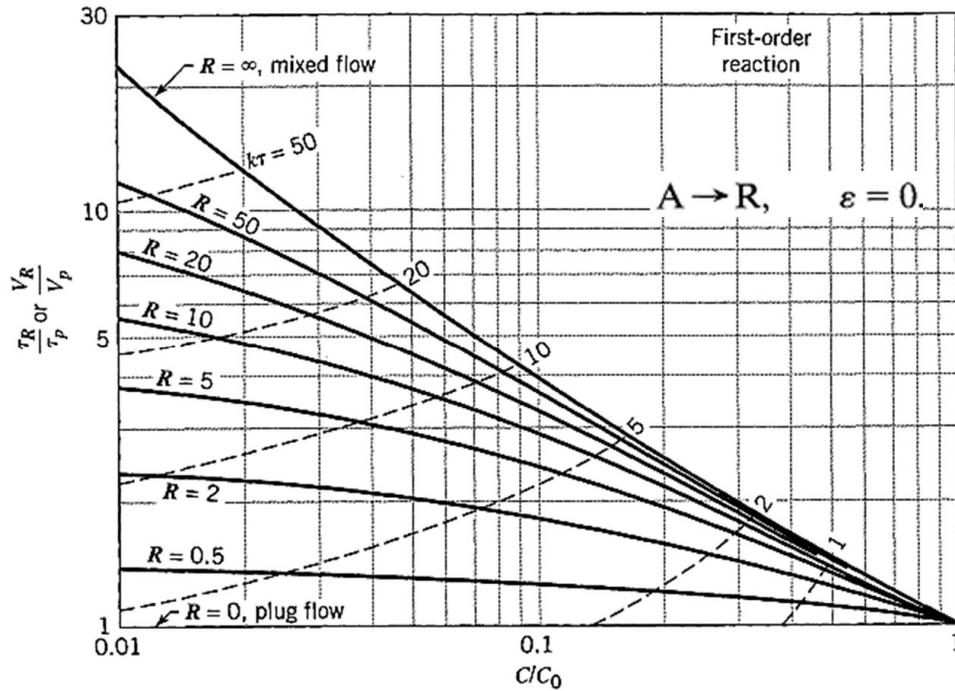
و برای واکنش درجه دوم  $2A \rightarrow \text{products}$ ,  $-r_A = kC_A^2$ ,  $\epsilon_A = 0$ .

$$\frac{kC_{A0}\tau}{R+1} = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0} + RC_{Af})}$$

برای حالت حجم متغیر معادلات پیچیده تر می شوند.

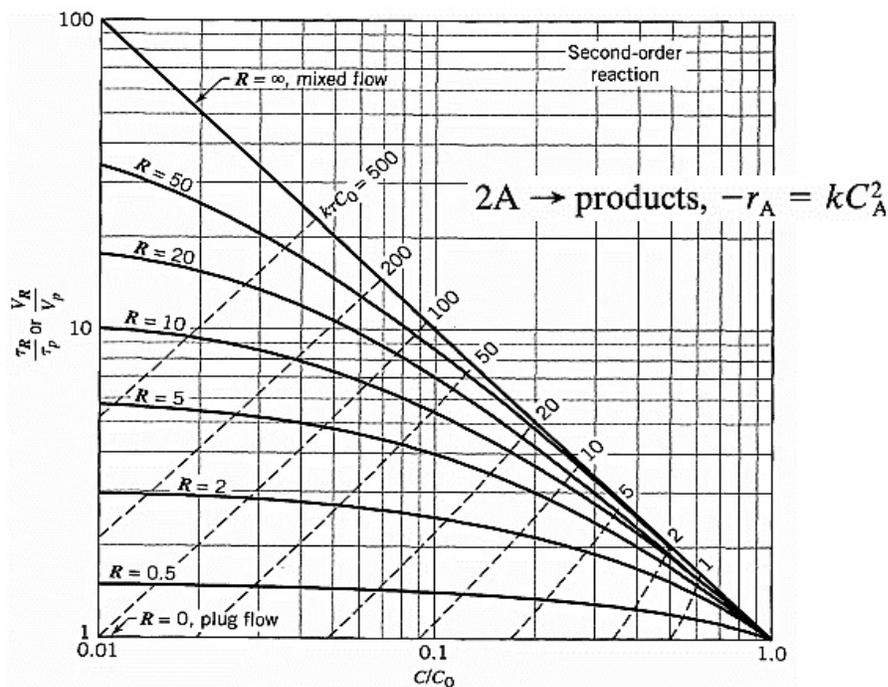
# مقایسه راکتور لوله ای و جریان برگشتی

برای واکنش درجه اول در حالت حجم ثابت ( $\epsilon_A=0$ ):



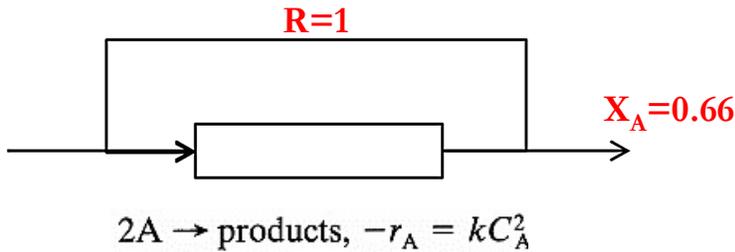
# مقایسه راکتور لوله ای و جریان برگشتی

برای واکنش درجه دوم در حالت حجم ثابت ( $\epsilon_A=0$ ):



## مثال

یک واکنش درجه دوم با معادله  $2A \rightarrow P$  در فاز مایع و در داخل یک راکتور لوله ای به صورت هم دما و با نسبت جریان برگشتی ۱ انجام شده و میزان تبدیل برابر با  $\frac{2}{3}$  بوده است. در صورت بستن جریان برگشتی، میزان تبدیل چقدر خواهد شد؟



ابتدا بیان مسئله:

if  $R=0$ ,  $X'_A = ???$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}$$

چون فاز مایع داریم ( $\varepsilon_A = 0$ )، در نتیجه:

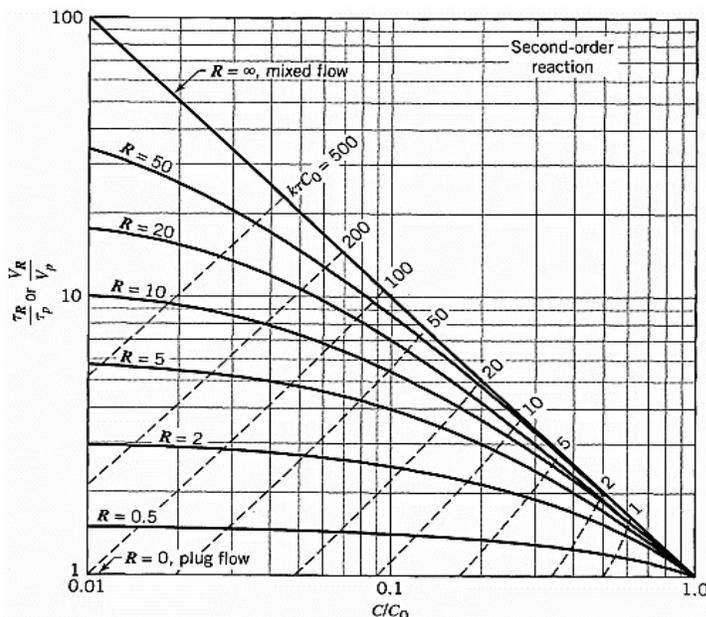
225

## حل (روش اول)

در حالت اول که جریان برگشتی داریم:

$$\left. \begin{array}{l} R = 1 \\ 1 - X_A = 0.33 \end{array} \right\} \Rightarrow k\tau C_{A0} \approx 3$$

در حالت دوم:



226

## حل (روش دوم)

در حالت اول که جریان برگشتی داریم ( $R=1$ ):

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R + 1) \int_{X_{A1} = \left(\frac{R}{R+1}\right)X_{Af}}^{X_{Af}=0.66} \frac{dX_A}{(-r_A)} = 2 \times \int_{0.33}^{0.66} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)^2}$$

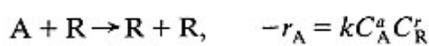
$$\Rightarrow \frac{Vk \frac{2}{F_{A0}}}{F_{A0}} = cte$$

در حالت دوم ( $R=0$ ، راکتور لوله ای):

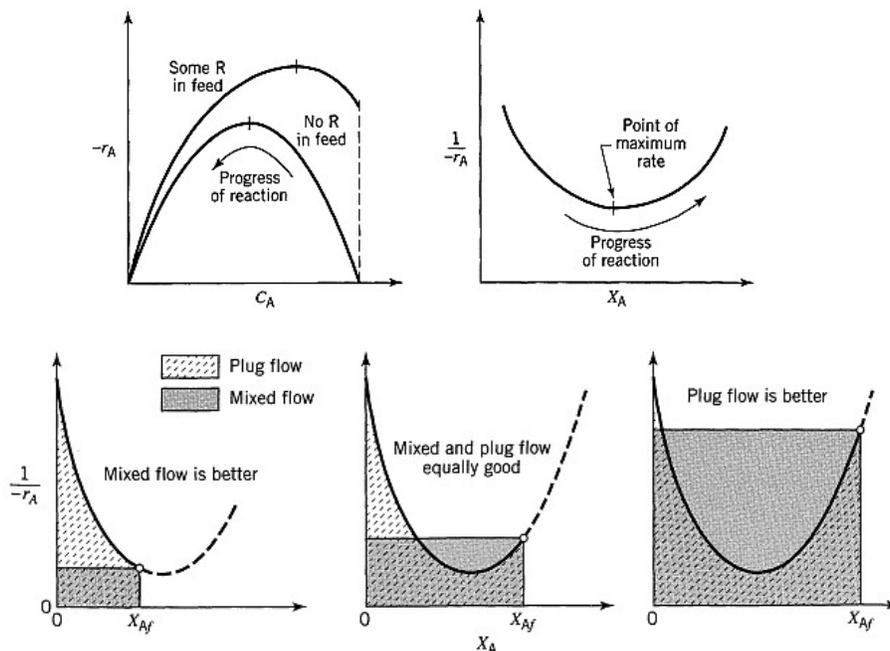
$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X'_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \int_0^{X'_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)^2} \Rightarrow \frac{Vk \frac{2}{F_{A0}}}{F_{A0}} = cte = \int_0^{X'_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2}$$

از حل انتگرال بالا تنها مجهول  $X'_A$  به دست می آید.

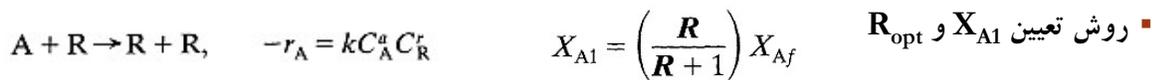
## واکنش های اتوکاتالیتی



در فصل ۳ داشتیم



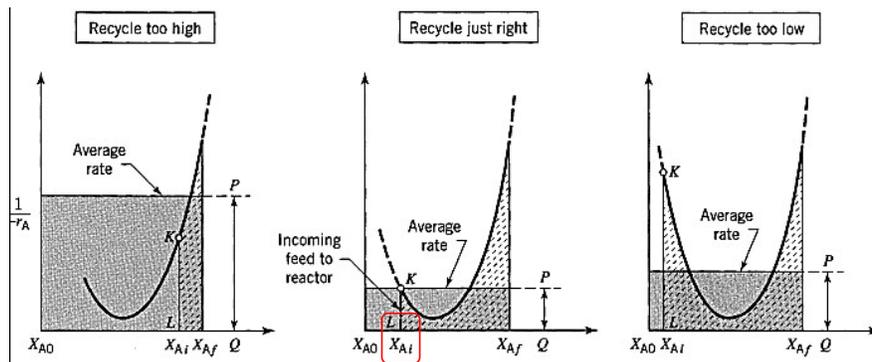
# واکنش های اتوکاتالیستی



$$\frac{1}{-r_A} \Big|_{X_{A1}} = \frac{\int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}}{(X_{Af} - X_{A1})}$$

در صورتی که معادله  $(-r_A)$  را داشته باشیم، از این معادله استفاده می کنیم:  
(حل به روش حدس و خطا)

اگر معادله  $(-r_A)$  را نداشته باشیم، از روش ترسیمی استفاده می کنیم:



## فصل هفتم

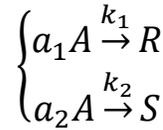
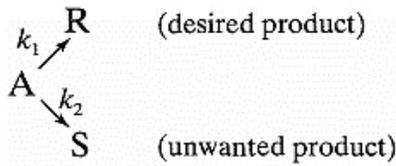


# طراحی راکتور برای واکنش های موازی



## واکنش موازی

واکنش موازی زیر را در نظر بگیرید



با فرض  $\varepsilon_A=0$  و  $T=cte$

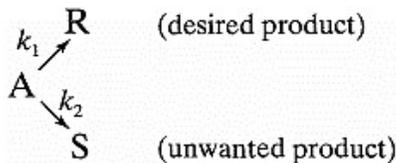
$$\begin{aligned} r_R = \frac{dC_R}{dt} &= k_1 C_A^{a_1} \\ r_S = \frac{dC_S}{dt} &= k_2 C_A^{a_2} \end{aligned} \Rightarrow \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2}$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^{a_1} + k_2 C_A^{a_2}$$

و برای A داریم

## واکنش موازی (بررسی کیفی)

با در نظر گرفتن این که R محصول مطلوب و S محصول نامطلوب است، باید نسبت زیر را بیشینه (ماکزیمم) کنیم:



$$\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2}$$

۳ حالت ممکن است به وجود بیاید:

الف) اگر  $a_1 > a_2$  باشد: در این حالت باید  $C_A$  بالا نگاه داشته شود.

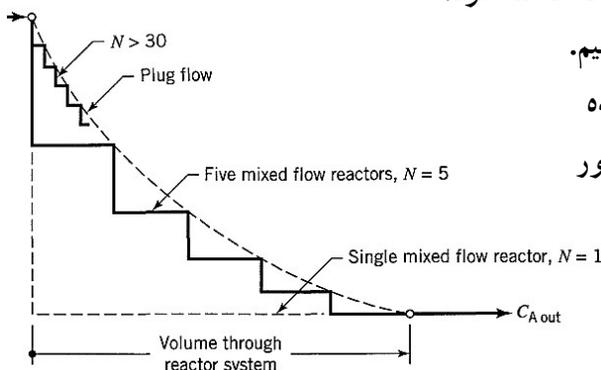
پس در این حالت باید از راکتور لوله ای استفاده کنیم.

در صورتی که مجبور باشیم از راکتور مخلوط شونده

استفاده کنیم، به جای یک راکتور باید از چند راکتور

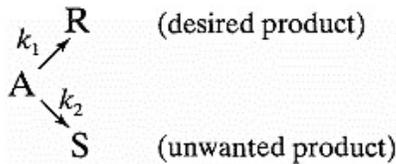
مخلوط شونده کوچک تر و با زمان اقامت کوتاه

استفاده شود.



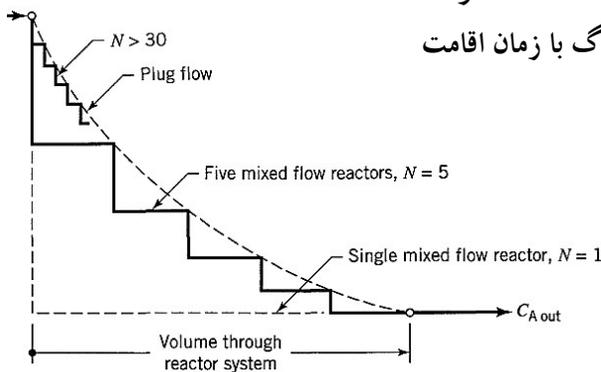
## واکنش موازی (بررسی کیفی)

با در نظر گرفتن این که R محصول مطلوب و S محصول نامطلوب است، باید نسبت زیر را بیشینه (ماکزیمم) کنیم:



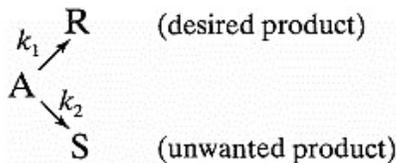
$$\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2}$$

ب) اگر  $a_1 < a_2$  باشد: در این حالت باید  $C_A$  پایین نگاه داشته شود. پس در این حالت باید از راکتور مخلوط شونده بزرگ با زمان اقامت بالا استفاده کنیم.



## واکنش موازی (بررسی کیفی)

با در نظر گرفتن این که R محصول مطلوب و S محصول نامطلوب است، باید نسبت زیر را بیشینه (ماکزیمم) کنیم:



$$\frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2}$$

ج) اگر  $a_1 = a_2$  باشد در این حالت غلظت تاثیری روی این نسبت نداشته و دما مهم خواهد بود. طبق تئوری آرنیوس داشتیم:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right)}{k_0 \exp\left(-\frac{E_{a_2}}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{E_{a_2} - E_{a_1}}{RT}\right)}$$

## واکنش موازی (بررسی کیفی)

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\left(\frac{E_{a_2} - E_{a_1}}{RT}\right)}$$

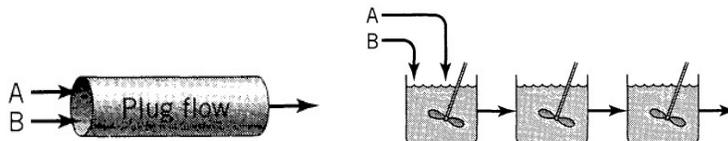
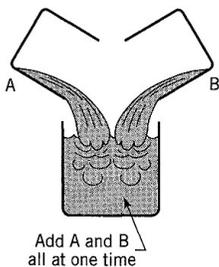
بسته به طبیعت واکنش ها، ۲ حالت متفاوت خواهیم داشت

- اگر  $E_{a_1} > E_{a_2}$  باشد: در این صورت بهتر است دما هرچه بالاتر باشد. پس باید دما را افزایش دهیم.
- اگر  $E_{a_1} < E_{a_2}$  باشد: در این صورت بهتر است دما هرچه پایین تر باشد. پس باید دما را کاهش دهیم.

□ اگر چند واکنش دهنده داشته باشیم

$$\begin{cases} a_1A + b_1B \xrightarrow{k_1} rR \\ a_2A + b_2B \xrightarrow{k_2} sS \end{cases} \Rightarrow \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2} \cdot C_B^{b_1 - b_2}$$

- اگر  $a_1 > a_2$  و  $b_1 > b_2$  باشد، باید  $C_A$  و  $C_B$  را بالا نگه داریم.



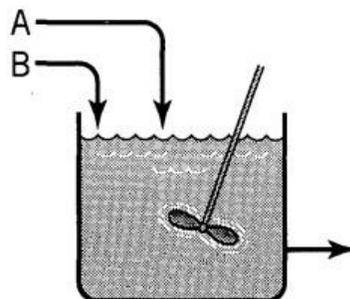
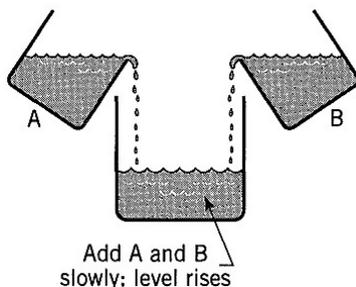
235

## واکنش موازی (بررسی کیفی)

□ اگر چند واکنش دهنده داشته باشیم

$$\begin{cases} a_1A + b_1B \xrightarrow{k_1} rR \\ a_2A + b_2B \xrightarrow{k_2} sS \end{cases} \Rightarrow \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2} \cdot C_B^{b_1 - b_2}$$

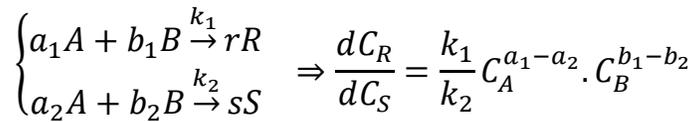
- اگر  $a_1 < a_2$  و  $b_1 < b_2$  باشد، باید  $C_A$  و  $C_B$  را پایین نگه داریم.



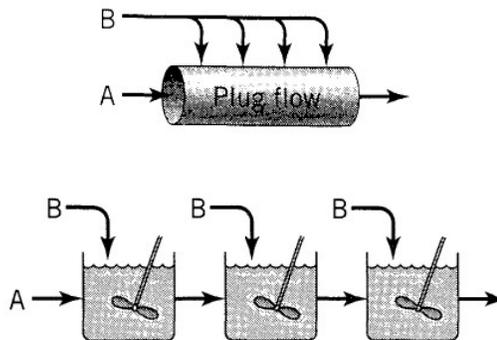
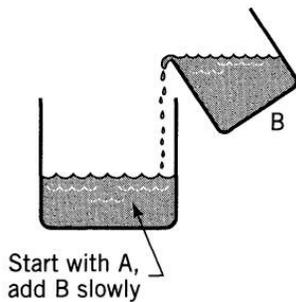
236

## واکنش موازی (بررسی کیفی)

□ اگر چند واکنش دهنده داشته باشیم

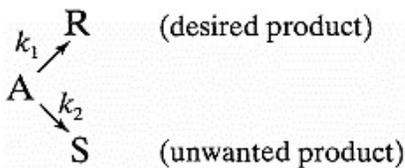


- اگر  $a_1 > a_2$  و  $b_1 < b_2$  باشد، باید  $C_A$  را بالا و  $C_B$  را پایین نگه داریم.



## واکنش موازی (بررسی کمی)

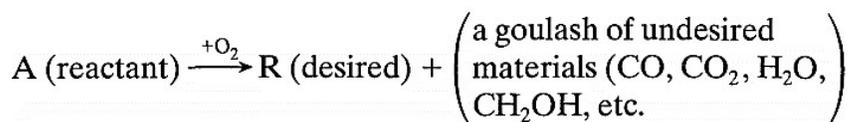
□ اگر بخواهیم معیار کمی برای واکنش های موازی زیر ارائه کنیم:



- انتخاب پذیری یا selectivity:

$$\text{selectivity} = \left( \frac{\text{moles of desired product formed}}{\text{moles of undesired material formed}} \right)$$

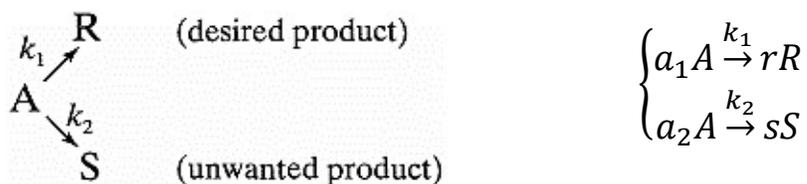
این معیار برای بعضی از واکنش ها قابل تعریف نیست. برای مثال برای واکنش اکسیداسیون جزئی هیدروکربن ها:



تعیین گزینش پذیری برای این واکنش دشوار بوده و معیار مفیدی نیست. در نتیجه، این معیار را کنار گذاشته و معیار دیگری به نام تابع تشکیل یا yield تعریف می کنیم.

## واکنش موازی (بررسی کمی)

□ تابع تشکیل



تابع تشکیل آنی

$$\varphi = \left( \frac{\text{مول‌های R تشکیل شده}}{\text{مول‌های A واکنش داده}} \right) = \frac{dC_R}{-dC_A}$$

تابع تشکیل کلی

$$\Phi = \left( \frac{\text{تمامی R تشکیل شده}}{\text{تمامی A واکنش داده}} \right) = \frac{C_{Rf}}{C_{A_0} - C_{Af}} = \frac{C_{Rf}}{-\Delta C_A} = \bar{\varphi} \text{ درون راکتور}$$

در حقیقت،  $\Phi$  مقدار متوسط مقادیر توابع تشکیل آنی در نقاط مختلف درون راکتور است.

239

## واکنش موازی (بررسی کمی)

در نتیجه، با استفاده از تعریف تابع تشکیل آنی می توان نوشت

$$\varphi = \frac{dC_R}{-dC_A} \Rightarrow \int_{C_{R0}}^{C_{Rf}} dC_R = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -\varphi \left( \frac{R}{A} \right) dC_A \Rightarrow C_{Rf} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} -\varphi \left( \frac{R}{A} \right) dC_A$$

$$\begin{cases}
 a_1 A \xrightarrow{k_1} rR \\
 a_2 A \xrightarrow{k_2} sS
 \end{cases}
 \Rightarrow \varphi \left( \frac{R}{A} \right) = -\frac{dC_R}{dC_A} = \frac{k_1 C_A^{a_1}}{k_1 C_A^{a_1} + k_2 C_A^{a_2}}$$

برای واکنش قبلی داریم:

$$\Phi_p = \frac{-1}{C_{A_0} - C_{Af}} \int_{C_{A_0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A_0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A$$

برای راکتور لوله‌ای

$$\Phi_m = \varphi_{C_A=C_{Af}}$$

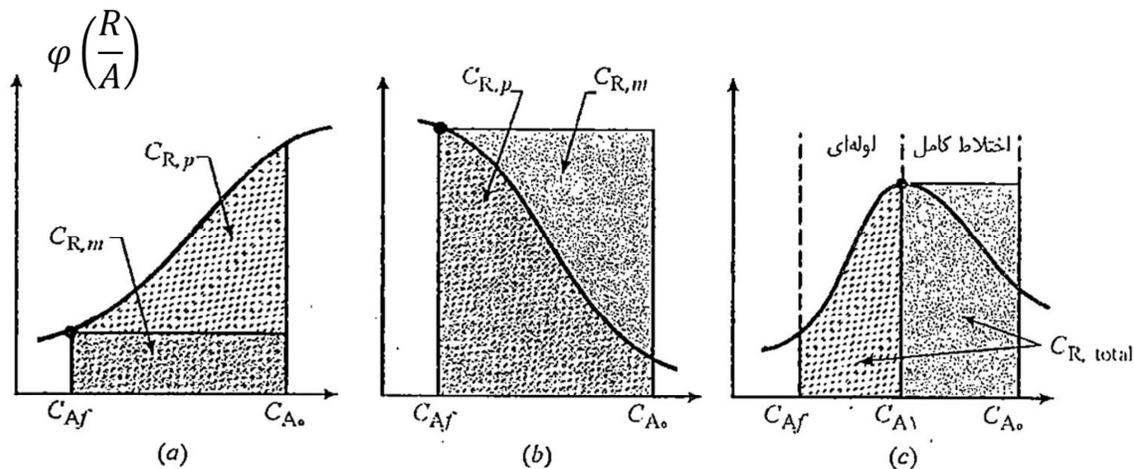
محاسبه شده به‌ازای  $C_A=C_{Af}$  برای راکتور مخلوط‌شونده

$$\Phi_m = \left( \frac{d\Phi_p}{dC_A} \right)_{C_A=C_{Af}} \quad \text{و} \quad \Phi_p = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A_0}}^{C_{Af}} \Phi_m dC_A$$

240

## واکنش موازی (بررسی کمی)

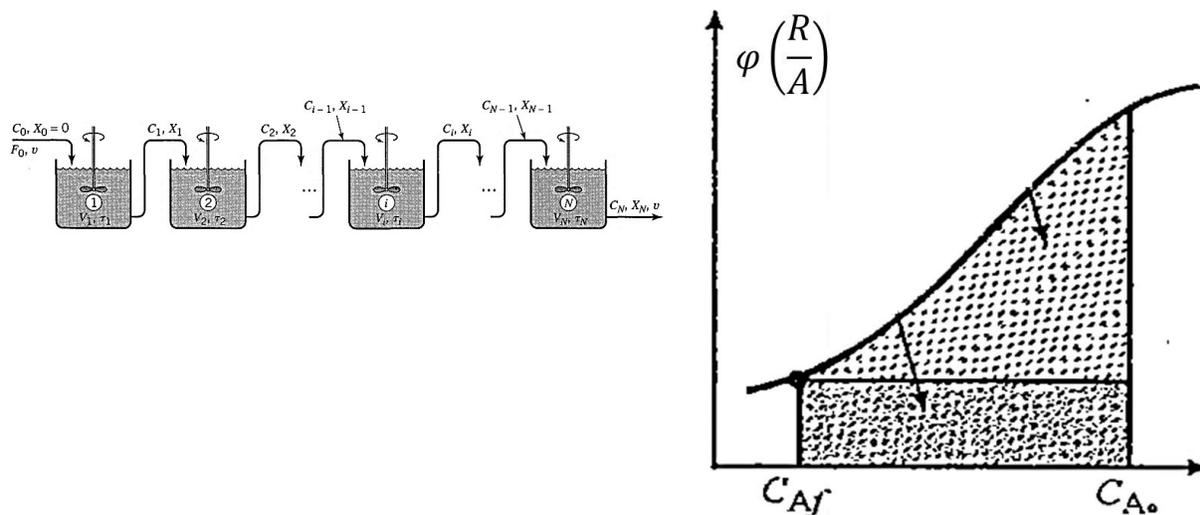
انتخاب بهترین آرایش راکتور برای تولید بیشترین محصول مطلوب



241

## واکنش موازی (حالت خاص)

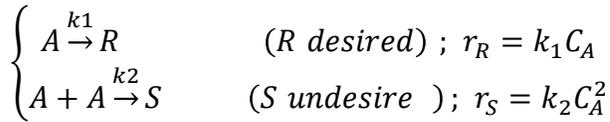
برای حالت خاصی که N راکتور مخلوط شونده پشت سرهم (سری) بسته شده اند:



242

# مثال

برای واکنش موازی مقابل



مطلوبست تعیین

a)  $\varphi\left(\frac{R}{A}\right), \varphi\left(\frac{R}{R+S}\right)$

b)  $C_{R,\max}(\text{plug})$

c)  $C_{R,\max}(\text{mixed})$

d)  $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}, X_A = 1, \text{ batch reactor}$   
if  $C_S = 0.18 \text{ mol/L},$

What can be said about the reaction kinetics???

حل:

$$a) \varphi\left(\frac{R}{A}\right) = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + 2k_2 C_A^2} = \frac{k_1}{k_1 + 2k_2 C_A}$$

$$\varphi\left(\frac{R}{R+S}\right) = \frac{dC_R}{dC_R + dC_S} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 C_A}$$

243

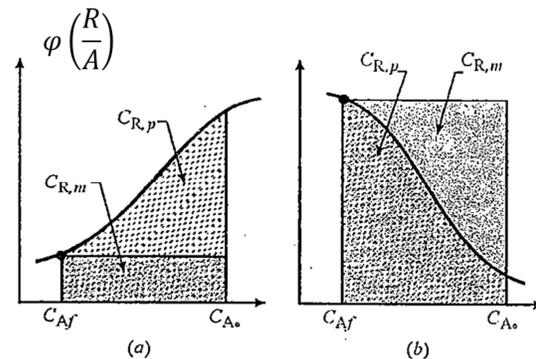
# حل

بخش b و c:

$$b) C_{R,\max}(\text{plug}) = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}=0} \varphi\left(\frac{R}{A}\right) dC_A$$

$$= - \int_{C_{A0}}^0 \frac{k_1}{k_1 + 2k_2 C_A} dC_A$$

$$= \frac{k_1}{2k_2} \ln \left[ 1 + \frac{2k_2}{k_1} C_{A0} \right]$$



$$c) C_{R,\max}(\text{mixed}) = \varphi\left(\frac{R}{A}\right)_{C_{Af}=0} \times (C_{A0} - C_{Af}) = \frac{k_1}{k_1 + 2k_2 C_{Af}} \times (C_{A0} - C_{Af})$$

244

## حل

بخش d:

$$\varphi\left(\frac{S}{A}\right) = \frac{dC_S}{-dC_A} = \frac{k_2 C_A^2}{k_1 C_A + 2k_2 C_A^2} = \frac{k_2 C_A}{k_1 + 2k_2 C_A}$$

در فصل سوم اشاره شد که در حالتی که  $\varepsilon_A = 0$  باشد، عملکرد راکتور batch با راکتور plug یکسان است. پس:

$$C_{S, \max(\text{batch})} = - \int_{C_{A0}}^0 \varphi\left(\frac{S}{A}\right) dC_A = - \int_{C_{A0}}^0 \frac{k_2 C_A}{k_1 + 2k_2 C_A} dC_A = 0.18$$

با انتگرال گیری خواهیم داشت

$$\overset{????}{\rightarrow} 0.18 = 0.5 + \frac{k_1}{4k_2} \ln \left[ \frac{k_1}{k_1 + 2k_2} \right]$$

$$\text{if } K = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow K \ln \left( \frac{K+2}{K} \right) = 1.28 \xrightarrow{\text{try \& error}} K = \frac{k_1}{k_2} \approx 1.5$$

## فصل هشتم

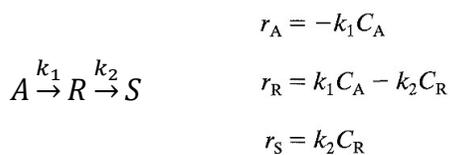


### طراحی راکتور برای واکنش های سری

9

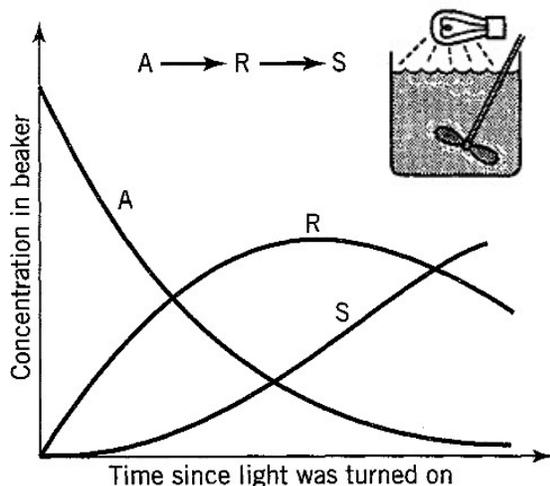
### واکنش های پیچیده

## واکنش سری



□ واکنش های سری برگشت ناپذیر از درجه اول  
**R محصول مطلوب و S محصول نامطلوب است.**

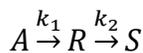
فرض کنیم این واکنش ها در حضور نور انجام می شوند. دو حالت برای انجام واکنش در نظر می گیریم:



- حالت اول: نور به کل مخلوط تابانیده می شود.  
 در این حالت، در ابتدای واکنش، در رقابت بین A و R برای جذب نور، A که غلظت بیشتری دارد بیشتر نور را جذب کرده و بیشتر واکنش می دهد.

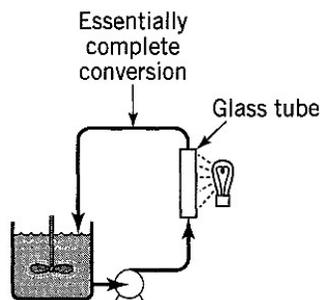
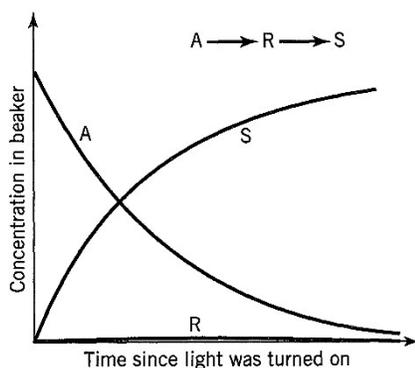
247

## واکنش سری



- حالت دوم: نور به بخش کوچکی از مخلوط واکنش تابانیده می شود.

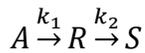
در این حالت، شدت تابش به بخش کوچکی از ماده به حدی است که A به طور کامل به R و همزمان، R به طور کامل به S تبدیل می شود. پس در این حالت، تقریباً هیچ R وارد راکتور نمی شود.



نتیجه: برای واکنش های متوالی برگشت ناپذیر، بیشترین مقدار از محصولات میانی زمانی قابل دستیابی است که از اختلاط سیالات با ترکیب متفاوت و درجات تبدیل مختلف جلوگیری به عمل آید.

248

# واکنش سری



▪ بررسی کمی راکتور plug در واکنش سری درجه اول

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1\tau} \quad (1)$$

در فصل سوم داشتیم

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \quad (2)$$

$$C_S = C_{A0} - C_A - C_R$$

برای به دست آوردن  $C_{R,max}$  هم روابط زیر را داشتیم

$$\tau_{p,opt} = \frac{1}{k_{\log \text{ mean}}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$

با داشتن نسبت  $\frac{k_2}{k_1}$  مشخص می توان معادلات (۱) و (۲) را مورد استفاده قرار داده و نمودار  $\frac{C_A}{C_{A0}}$  و  $\frac{C_R}{C_{A0}}$  را رسم کرد.

249

## واکنش سری (راکتور plug)

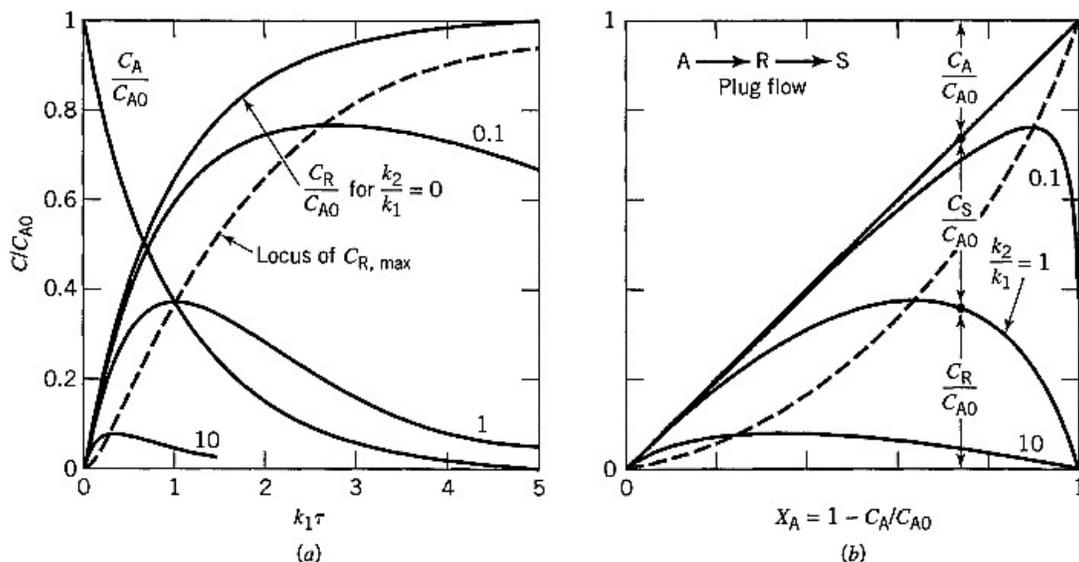
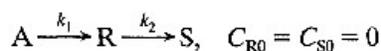
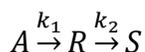


Figure 8.3a, b Behavior of unimolecular-type reactions

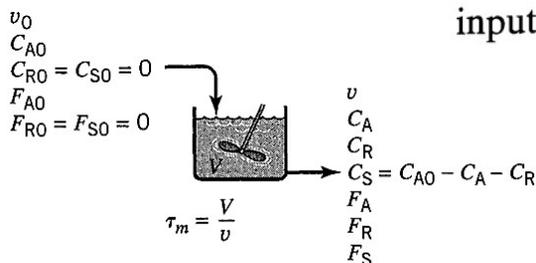


250

## واکنش سری



▪ بررسی کمی راکتور mixed در واکنش سری درجه اول



input = output + disappearance by reaction

$$F_{A0} = F_A + (-r_A)V$$

$$vC_{A0} = vC_A + k_1C_AV$$

با در نظر گرفتن این نکته که

$$\frac{V}{v} = \tau_m = \bar{t}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1\tau_m}$$

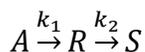
برای A می توان نوشت

$$vC_{R0} = vC_R + (-r_R)V$$

هم چنین با نوشتن موازنه مولی برای R

251

## واکنش سری



با فرض  $C_{R0} = C_{S0} = 0$

$$0 = vC_R + (-k_1C_A + k_2C_R)V$$

با استفاده از معادله  $C_A$  که قبلاً به دست آمد داریم

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1\tau_m}{(1 + k_1\tau_m)(1 + k_2\tau_m)}$$

از طرفی می توان گفت

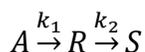
$$C_A + C_R + C_S = C_{A0} = \text{constant}$$

با استفاده از معادلات به دست آمده برای  $C_A$  و  $C_R$  داریم

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{k_1k_2\tau_m^2}{(1 + k_1\tau_m)(1 + k_2\tau_m)}$$

252

# واکنش سری



برای یافتن زمان پر شدن بهینه و مقدار ماکزیمم غلظت R داریم

$$dC_R/d\tau_m = 0 \quad \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1\tau_m}{(1+k_1\tau_m)(1+k_2\tau_m)}$$

$$\Rightarrow \frac{dC_R}{d\tau_m} = 0 = \frac{C_{A0}k_1(1+k_1\tau_m)(1+k_2\tau_m) - C_{A0}k_1\tau_m[k_1(1+k_2\tau_m) + (1+k_1\tau_m)k_2]}{(1+k_1\tau_m)^2(1+k_2\tau_m)^2}$$

$$\Rightarrow \tau_{m,opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1k_2}}$$

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{[(k_2/k_1)^{1/2} + 1]^2}$$

253

# واکنش سری (راکتور mixed)

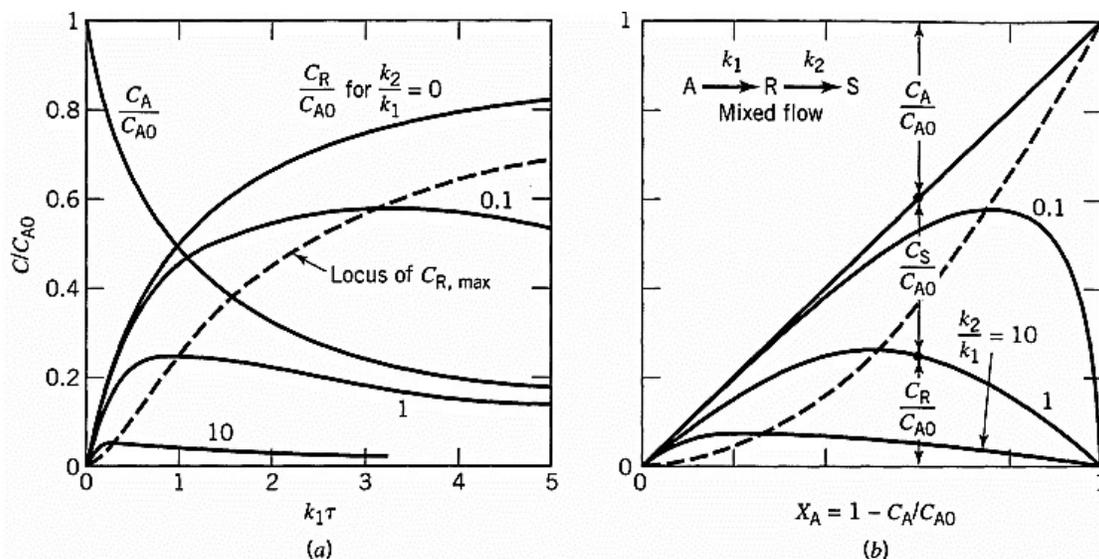
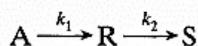


Figure 8.5a, b Behavior of unimolecular-type reactions



254

## واکنش سری (مقایسه راکتور mixed و plug)

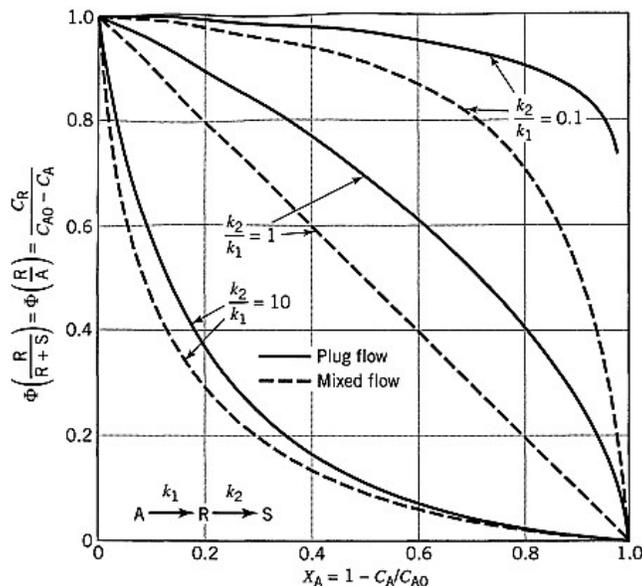
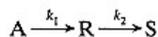


Figure 8.6 Comparison of the fractional yields of R in mixed flow and plug flow reactors for the unimolecular-type reactions



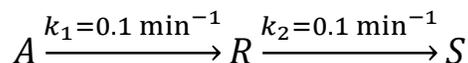
255

## مثال

تحت شرایط خاص، ماده A مطابق واکنش سری زیر تجزیه می شود. هدف تولید محصول R از خوراکی با دبی 1000 L/h و  $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$  است ( $C_{R0} = C_{S0} = 0$ ). مطلوبست:

الف) حجم راکتور لوله ای موردنیاز برای تولید بیشترین مقدار R و نیز محاسبه مقدار  $C_{R,max}$  در جریان خروجی از راکتور لوله ای.

ب) حجم راکتور مخلوط شونده موردنیاز برای تولید بیشترین مقدار R و نیز محاسبه مقدار  $C_{R,max}$  در جریان خروجی از راکتور مخلوط شونده.



حل: چون  $k_1 = k_2$  است شرایط خاصی داریم.

الف) برای واکنش بالا می دانیم وقتی  $k_1 = k_2$  باشد

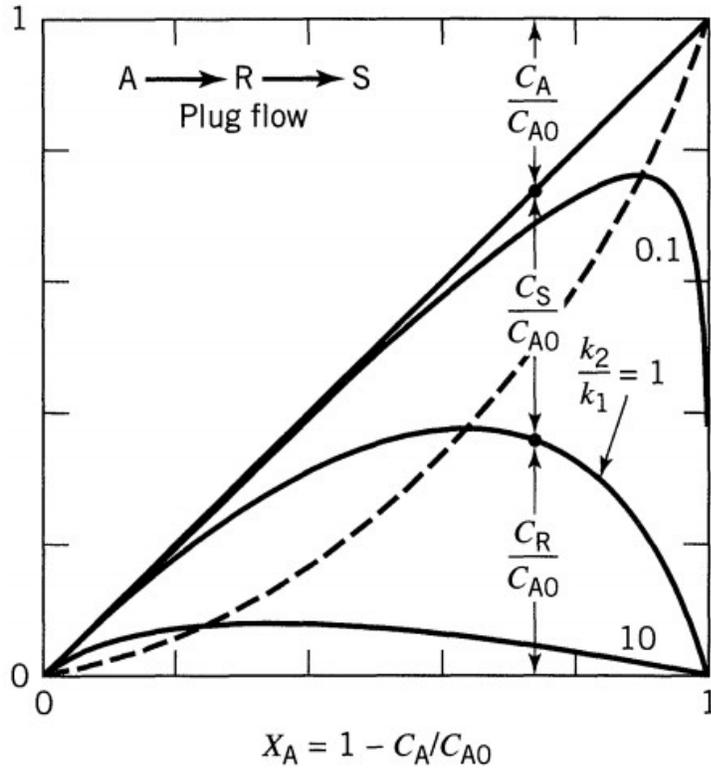
$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{e} \Rightarrow C_{R,max} = \frac{1}{e} = 0.368 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

با استفاده از نمودار 8.3 کتاب (نمودار سمت راست) برای حالتی که  $k_1 = k_2$  باشد:

256

## مثال

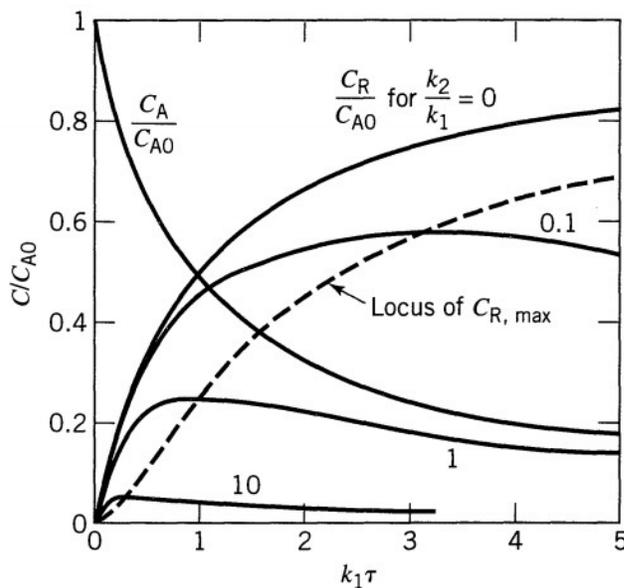
می توان گفت



## مثال

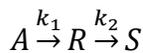
حل ب: به کمک نمودار 8.5 (سمت چپ)

$$k_1 \tau_m \approx 1 \Rightarrow \tau_m = \frac{1}{0.1} = 10 \text{ min}$$



**تمرین:** بخش (الف) و (ب) این تمرین را به روش تحلیلی و به کمک روابط فصل ۳ حل کنید.

## واکنش سری



$$\begin{aligned} -r_A &= k_1 C_A \\ r_R &= k_1 C_A - k_2 \end{aligned}$$

□ واکنش سری برگشت ناپذیر از درجه اول که با یک واکنش درجه صفر سری شده است.

**R** محصول مطلوب و **S** محصول نامطلوب است.

مانند قبل، می دانیم هنگامی که  $C_{R0} = C_{S0} = 0$  باشد:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 t}$$

از طرفی  $C_R = ???$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{C_{A0}} t$$

سوال: روش تعیین  $C_{R,max}$ ؟؟؟

برای به دست آوردن  $C_{R,max}$  و زمان رسیدن به آن، باید از معادله  $C_R$  نسبت به زمان مشتق گرفته و برابر با صفر قرار دهیم. در نتیجه:

$$\frac{dC_R}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} - k_2 = 0 \Rightarrow e^{-k_1 t} = \frac{k_2}{k_1 C_{A0}} \Rightarrow t_{opt} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 C_{A0}}{k_2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{K}$$

$$\text{where } K = \frac{k_2 / C_{A0}}{k_1}$$

259

## واکنش سری

با قرار دادن  $t_{opt}$  در معادله  $C_R$ ، مقدار  $C_{R,max}$  به شکل زیر به دست می آید:

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_R}{C_{A0}} &= 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{C_{A0}} t \\ t_{opt} &= \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{K} \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_{R,max} = 1 - e^{-k_1 \left( \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{K} \right)} - \frac{k_2}{C_{A0}} \left( \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{K} \right)$$

$$\Rightarrow C_{R,max} = 1 - K(1 - \ln K)$$

سوال: معادله مربوط به تغییرات  $C_S$  نسبت به زمان به چه روشی به دست می آید؟

$$\left. \begin{aligned} C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} &= C_A + C_R + C_S \\ \frac{C_A}{C_{A0}} &= e^{-k_1 t} \\ \frac{C_R}{C_{A0}} &= 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{C_{A0}} t \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{C_S}{C_{A0}} = ???$$

260

## واکنش سری

نتایج به دست آمده به صورت منحنی هایی در شکل زیر نشان داده شده اند:

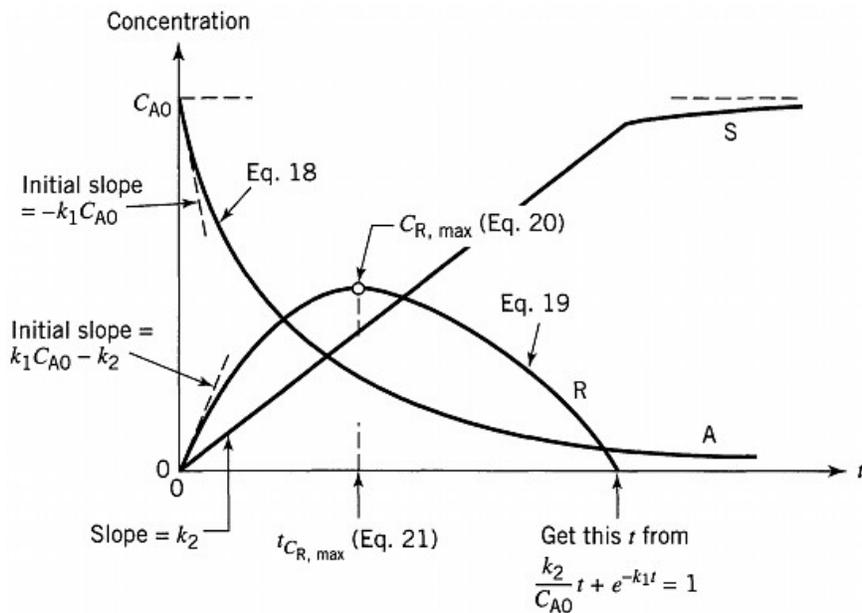
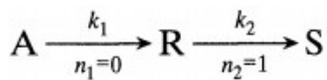


Figure 8.7 Product distribution for the reactions  $A \xrightarrow{n=1} R \xrightarrow{n=0} S$

261

## واکنش سری



$$-r_A = k_1$$

$$r_R \begin{cases} = k_1 - k_2 C_R & \text{A present} \\ = -k_2 C_R & \text{A absent} \end{cases}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{k_1 t}{C_{A0}}$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} \begin{cases} = \frac{1}{K} (1 - e^{-k_2 t}) & t < \frac{C_{A0}}{k_1} \\ = \frac{1}{K} (e^{K - k_2 t} - e^{-k_2 t}) & t > \frac{C_{A0}}{k_1} \end{cases}$$

$$K = \frac{k_2}{k_1 / C_{A0}}$$

□ واکنش سری برگشت ناپذیر از درجه صفر که با یک واکنش درجه اول سری شده است. **R محصول مطلوب و S محصول نامطلوب است.**

مانند قبل، می دانیم هنگامی که  $C_{R0} = C_{S0} = 0$  باشد:

از طرفی

سوال: در این حالت، برای به دست آوردن  $C_{R,max}$  و زمان رسیدن به آن، به چه صورت باید عمل کرد؟؟؟

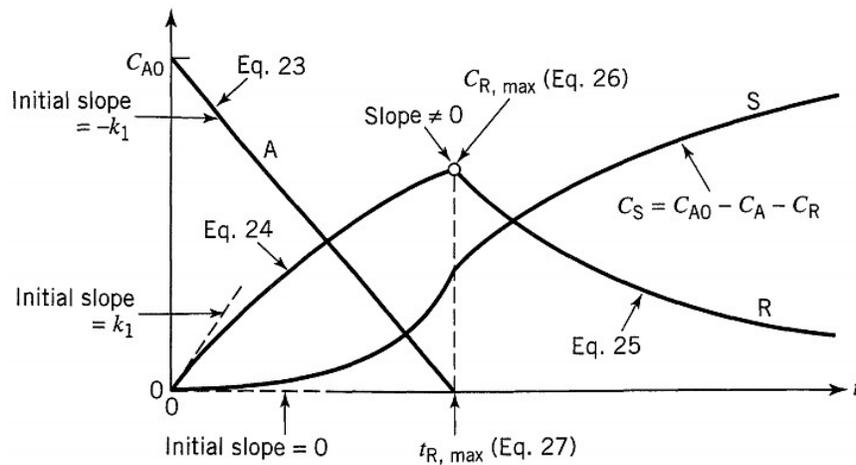
262

## واکنش سری

برای تعیین مقدار  $C_{R,max}$  می توان از روابط زیر استفاده کرد:

$$t_{R,max} = \frac{C_{A0}}{k_1}$$

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1 - e^{-K}}{K}$$



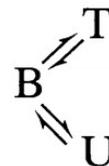
**Figure 8.8** Product distribution for the reactions  $A \xrightarrow{n=0} R \xrightarrow{n=1} S$

263

## واکنش های برگشت پذیر

حل معادلات مربوط به واکنش های متوالی برگشت پذیر حتی برای معادلات سرعت درجه اول پیچیدگی زیادی دارد. در نتیجه در این جا، کلیات مربوط به چند واکنش خاص را مرور می کنیم.

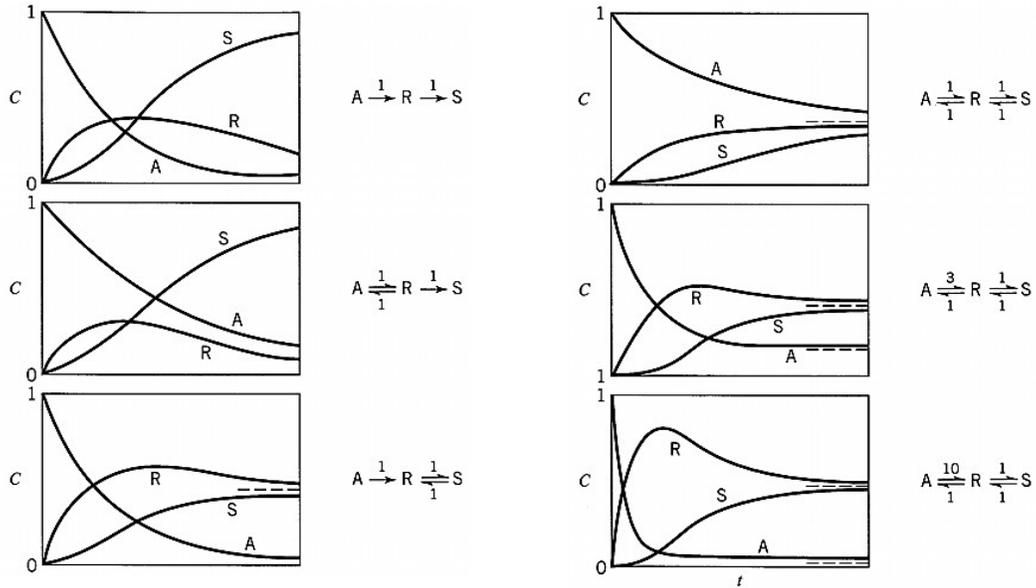
واکنش های درجه اول و برگشت پذیر زیر را در نظر بگیرید:



شکل های صفحه بعد منحنی های غلظت-زمان را برای اجزای موجود در چنین واکنش هایی نشان می دهد.

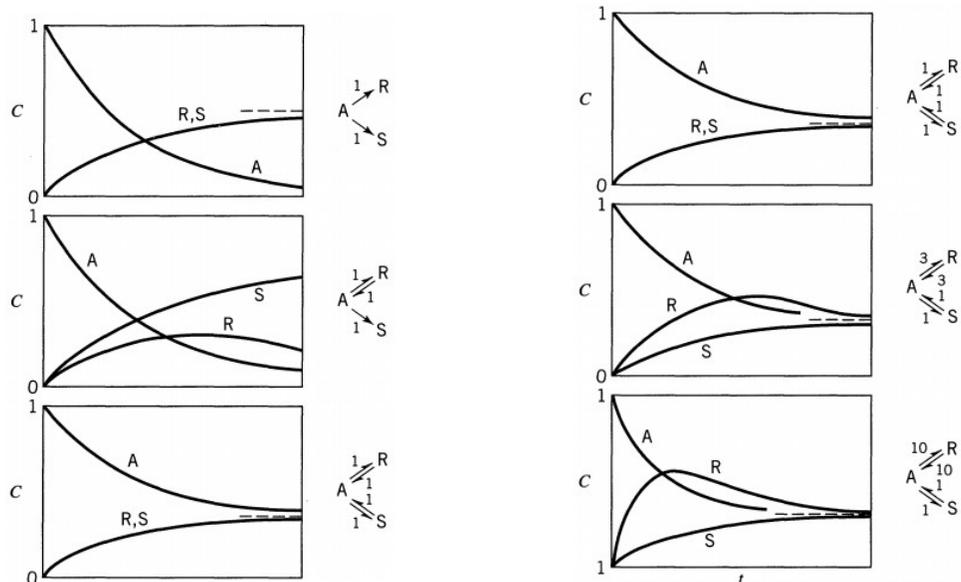
264

# واکنش های برگشت پذیر



منحنی های غلظت-زمان برای واکنش های ابتدایی و برگشت پذیر  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} S$

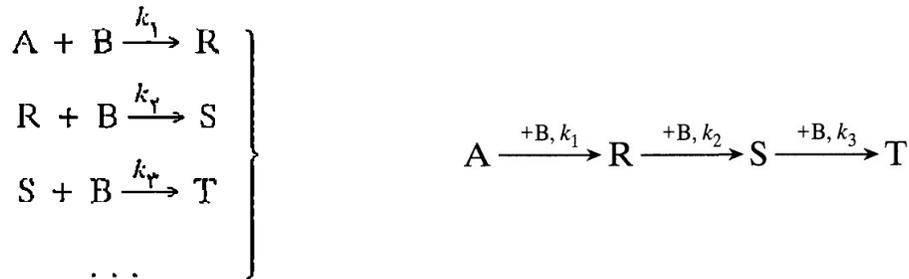
# واکنش های برگشت پذیر



منحنی های غلظت-زمان برای واکنش های ابتدایی و برگشت پذیر  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} S$

## واکنش های پیچیده

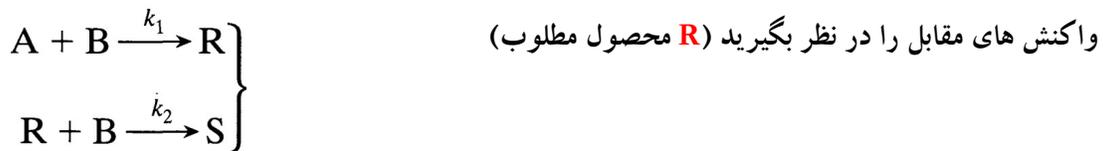
این واکنش ها شامل تعدادی مراحل موازی و تعدادی مراحل سری (متوالی) می باشند. در این دسته از واکنش ها، نحوه اختلاط مناسب ترکیبات بسیار مورد توجه و مهم می باشد.



برخی از واکنش های زنجیره ای در پلیمریزاسیون از جمله این واکنش ها می باشند. در بیشتر موارد، از واکنش دوم به بعد، غلظت و میزان محصولات خیلی کم می شود. در نتیجه در اینجا تنها دو واکنش اول مدنظر قرار خواهد گرفت. در این واکنش ها، در اثر تغییر الگوی اختلاط مواد، توزیع محصولات تحت تاثیر زیادی قرار گرفته و میزان محصولات متفاوت خواهد بود.

267

## واکنش های پیچیده



اگر فرض کنیم واکنش ها دومولکولی و برگشت ناپذیر بوده و حجم مخلوط واکنش نیز تغییر نکند ( $\varepsilon=0$ ):

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

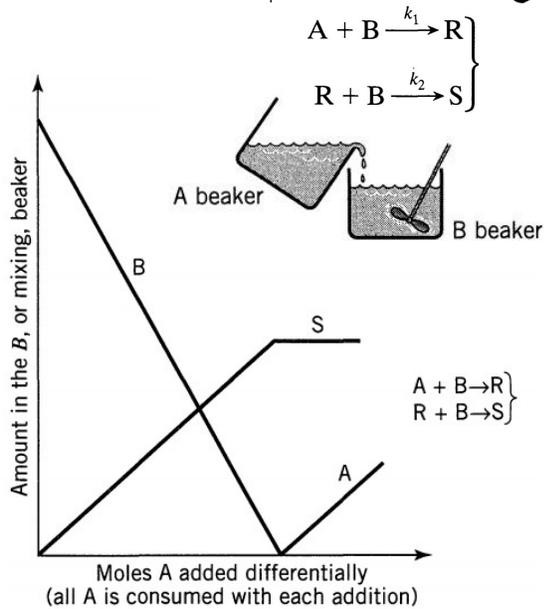
$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B$$

268

## واکنش های پیچیده

در صورتی که بخواهیم به صورت کیفی در خصوص توزیع محصولات بحث کنیم، ۳ الگوی اختلاط متفاوت را می توان مدنظر قرار داد.



۱- الگوی اختلاط اول: اضافه کردن تدریجی A به B

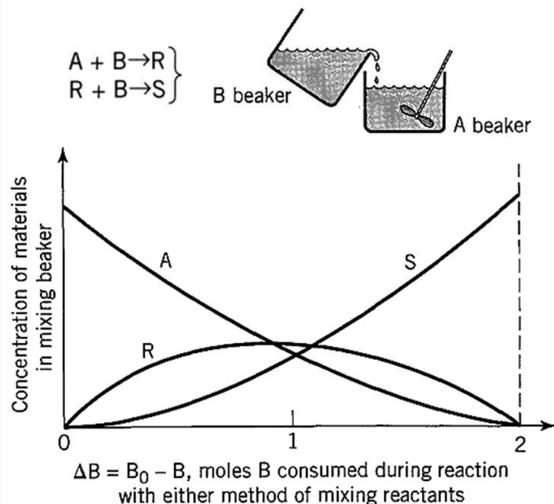
▪ در این حالت، همواره مقدار A در راکتور ناچیز خواهد بود. زیرا به محض این که A وارد ظرف شود، با B واکنش داده و R تشکیل می شود. به محض تولید R در واکنش اول، این R با B از طریق واکنش دوم واکنش داده و S تولید می شود.

▪ پس در این الگوی اختلاط، مقدار R هم در راکتور ناچیز خواهد بود.

269

## واکنش های پیچیده

در صورتی که بخواهیم به صورت کیفی در خصوص توزیع محصولات بحث کنیم، ۳ الگوی اختلاط متفاوت را می توان مدنظر قرار داد.



۲- الگوی اختلاط دوم: اضافه کردن تدریجی B به A

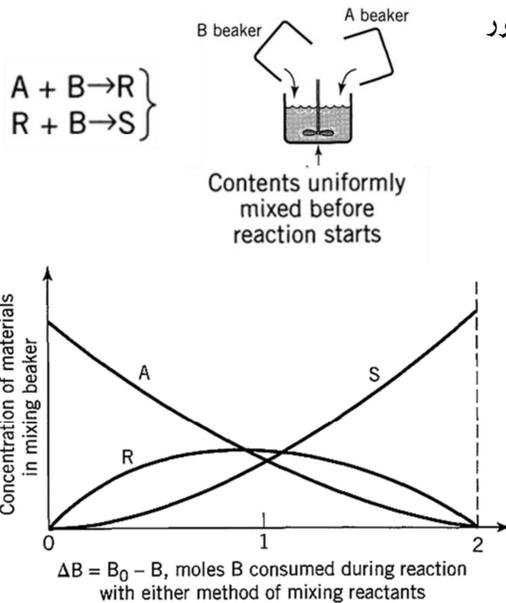
▪ در این حالت، همواره مقدار B در راکتور ناچیز خواهد بود. زیرا به محض این که B وارد ظرف شود، با A واکنش داده و R تشکیل می شود. به محض تولید R در واکنش اول، این R نمی تواند با B واکنش دوم را انجام دهد و امکان تولید S نخواهد بود. R تولید شده و A درون راکتور، برای واکنش با B رقابت می کنند. تا زمانی که مقدار R کم باشد، این رقابت را A برنده می شود.

▪ پس از کاهش غلظت A و افزایش غلظت R، امکان تشکیل S نیز از طریق واکنش دوم فراهم خواهد شد.

270

## واکنش های پیچیده

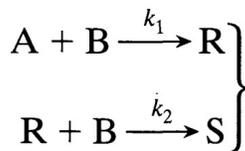
در صورتی که بخواهیم به صورت کیفی در خصوص توزیع محصولات بحث کنیم، ۳ الگوی اختلاط متفاوت را می توان مدنظر قرار داد.



۳- الگوی اختلاط سوم: اضافه کردن همزمان A و B در راکتور در این حالت، فرض می کنیم واکنش به اندازه ای آهسته است که قبل از یکنواخت شدن مخلوط، واکنش رخ نمی دهد.

- در لحظات اولیه، R تشکیل شده در مجاورت مقدار زیادی از B بوده و باید با مقدار زیادی از A برای واکنش با B رقابت کند. بنابراین، مانند حالت دوم، در ابتدا S تشکیل نمی شود.
- برای این واکنش که در آن، R محصول مطلوب است، بهترین روش اختلاط A و B عبارتست از ترکیب کردن B به صورت یکنواخت با A که B با روشی مناسب به آن افزوده می شود.

## واکنش های پیچیده



بررسی کمی:

▪ برای این کار، راکتورهای batch و plug را با هم و راکتور CSTR را جداگانه بررسی می کنیم.

▪ برای راکتورهای batch و plug: برای به دست آوردن معادلاتی که چگونگی توزیع غلظت مواد را نشان دهد، به شکل زیر می توان عمل کرد:

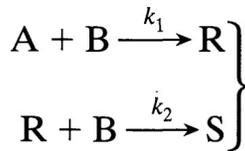
$$\frac{r_R}{r_A} = \frac{dC_R}{dC_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

با انتگرال گیری خواهیم داشت ( $C_{R0}=0$ ):

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}, \quad \frac{k_2}{k_1} = 1$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - k_2/k_1} \left[ \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right], \quad \frac{k_2}{k_1} \neq 1$$

## واکنش های پیچیده



سوال: بیشترین غلظت  $C_R$  چگونه به دست می آید؟؟؟

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{e} = 0.368 \quad \frac{k_2}{k_1} = 1 \quad \frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)}, \quad \frac{k_2}{k_1} \neq 1$$

برای تعیین غلظت سایر مواد شرکت کننده در واکنش به شکل زیر عمل می کنیم:

$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S \quad \text{با نوشتن موازنه مولی برای جزء A داریم}$$

در نتیجه می توان گفت

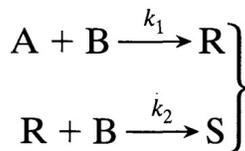
$$\Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_S = 0$$

به طور مشابه، از موازنه بر روی B می توان نتیجه گرفت

$$\Delta C_B + \Delta C_R + 2\Delta C_S = 0$$

که از این معادله می توان  $C_B$  را به دست آورد. 273

## واکنش های پیچیده



بررسی کمی: برای این کار، راکتورهای batch و plug را با هم و

راکتور CSTR را جداگانه بررسی می کنیم.

برای راکتورهای CSTR: با نوشتن روابط عملکردی راکتور مخلوط شونده برای اجزای واکنش خواهیم داشت ( $C_{R0} = C_{S0} = 0$ ):

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{-C_R}{-r_R} = \frac{-C_S}{-r_S} = \frac{C_{B0} - C_B}{-r_B}$$

برای A و R می توان گفت

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A C_B} = \frac{-C_R}{k_2 C_R C_B - k_1 C_A C_B}$$

یا به عبارت دیگر

$$\frac{-C_R}{C_{A0} - C_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

## واکنش های پیچیده

با قرار دادن  $C_R$  در یک طرف معادله خواهیم داشت

$$C_R = \frac{C_A(C_{A0} - C_A)}{C_A + (k_2/k_1)(C_{A0} - C_A)}$$

به علاوه، بیشترین مقدار  $R$  از معادله زیر به دست می آید

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{[1 + (k_2/k_1)^{1/2}]^2}$$

\* به عنوان **تمرین**، این معادله را به دست آورید.

برای به دست آوردن غلظت های اجزای  $S$  و  $B$ ، مشابه به راکتور  $plug$  و  $batch$  می توان از روابط زیر استفاده کرد:

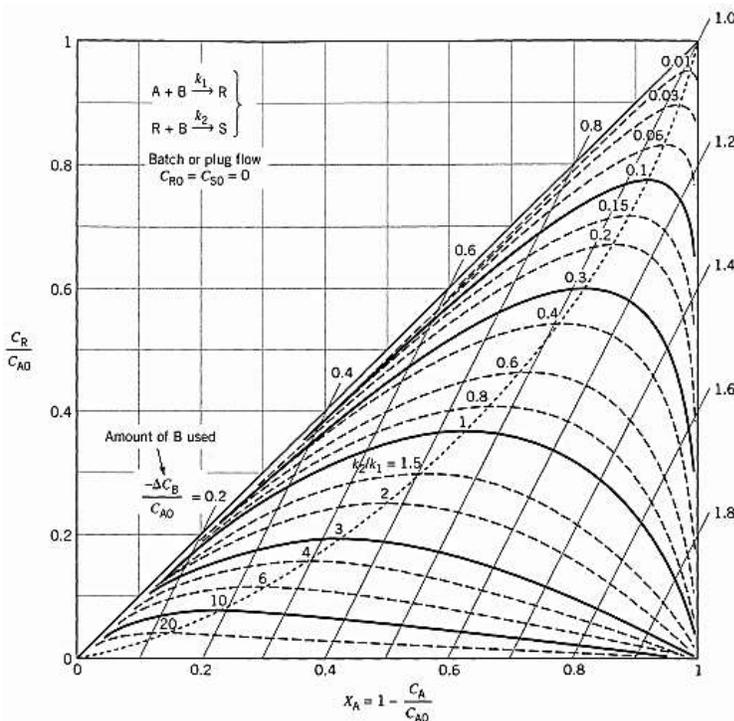
$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S$$

$$\Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_S = 0$$

$$\Delta C_B + \Delta C_R + 2\Delta C_S = 0$$

## واکنش های پیچیده

روابط به دست آمده برای این واکنش ها به صورت نمودار نیز رسم شده اند.



برای راکتور لوله ای و ناپیوسته داریم:

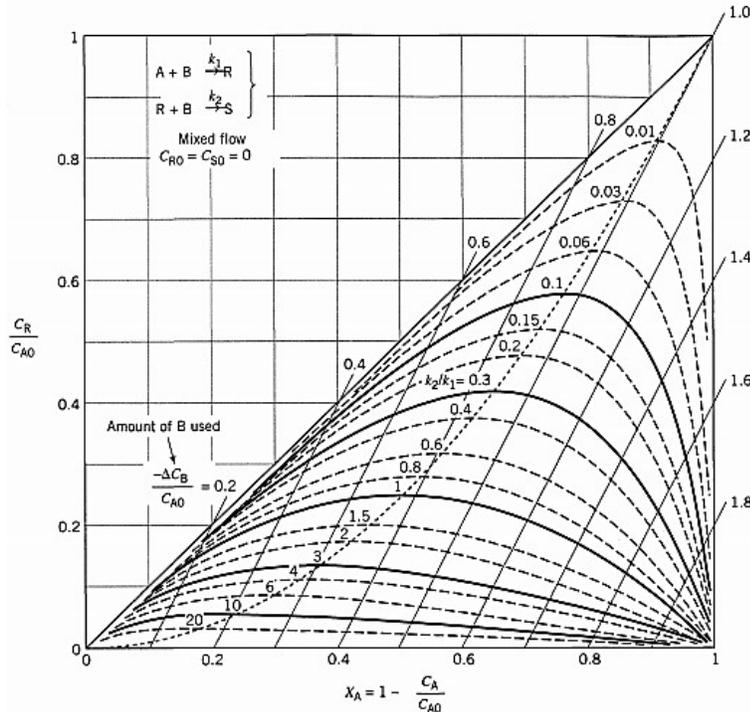
همانطور که قبلاً اشاره شد، الگوی اختلاط در این واکنش ها بسیار مهم است.

برای نشان دادن نحوه اختلاط پارامتر خاصی تعریف شده است:

$$\frac{C_{B0} - C_B}{C_{A0}} = - \frac{\Delta C_B}{C_{A0}}$$

# واکنش های پیچیده

روابط به دست آمده برای این واکنش ها به صورت نمودار نیز رسم شده اند.



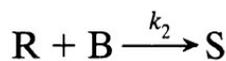
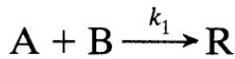
برای راکتور مخلوط شونده داریم:

همانطور که قبلاً اشاره شد، الگوی اختلاط در این واکنش ها بسیار مهم است.

برای نشان دادن نحوه اختلاط پارامتر خاصی تعریف شده است:

$$\frac{C_{B0} - C_B}{C_{A0}} = - \frac{\Delta C_B}{C_{A0}}$$

## مثال



واکنش های ابتدایی مقابل را در نظر بگیرید (**R** محصول مطلوب):

۱- حالت اول: ۱ مول از A و ۳ مول از B سریعاً با هم مخلوط می شوند. واکنش به آهستگی انجام شده و امکان آنالیز واکنش در زمان های مختلف وجود دارد. هنگامی که ۲/۲ مول از B در داخل راکتور به صورت واکنش نداده باقی مانده است، ۰/۲ مول از S در مخلوط وجود دارد. در حالتی که مقدار S باقی مانده در درون راکتور برابر با ۰/۶ مول باشد، در مورد غلظت سایر اجزا چه می توان گفت؟

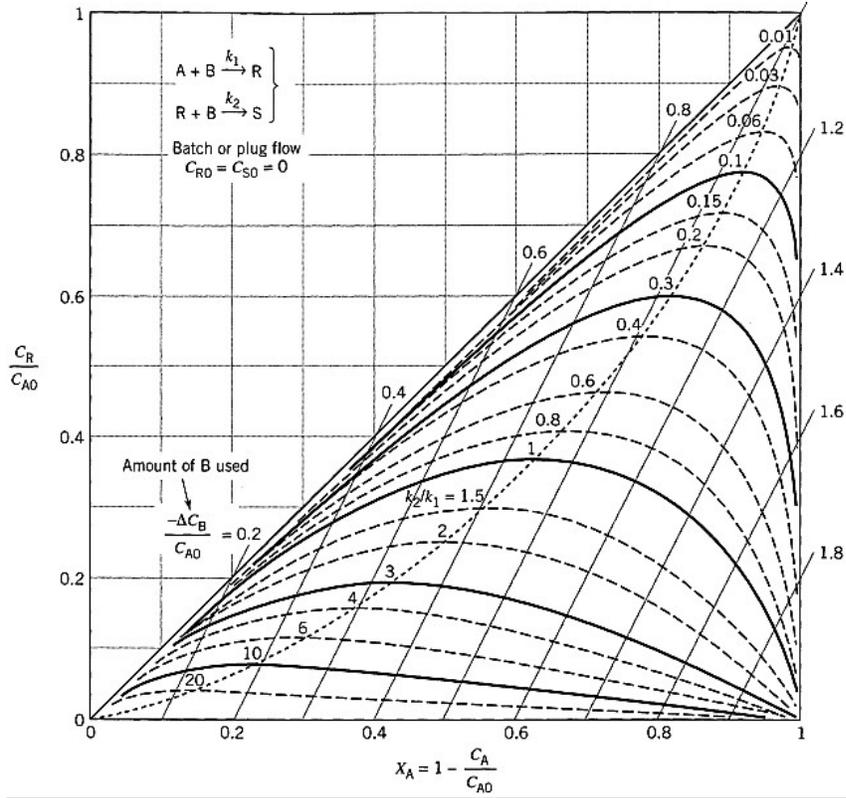
**حل:** چون در ابتدا مقادیر را اضافه کرده (سریعاً واکنش دهنده ها از ابتدا با هم مخلوط می شوند)، راکتور از نوع batch است و از نمودار راکتور batch استفاده می شود.

از اطلاعات مسئله داریم:

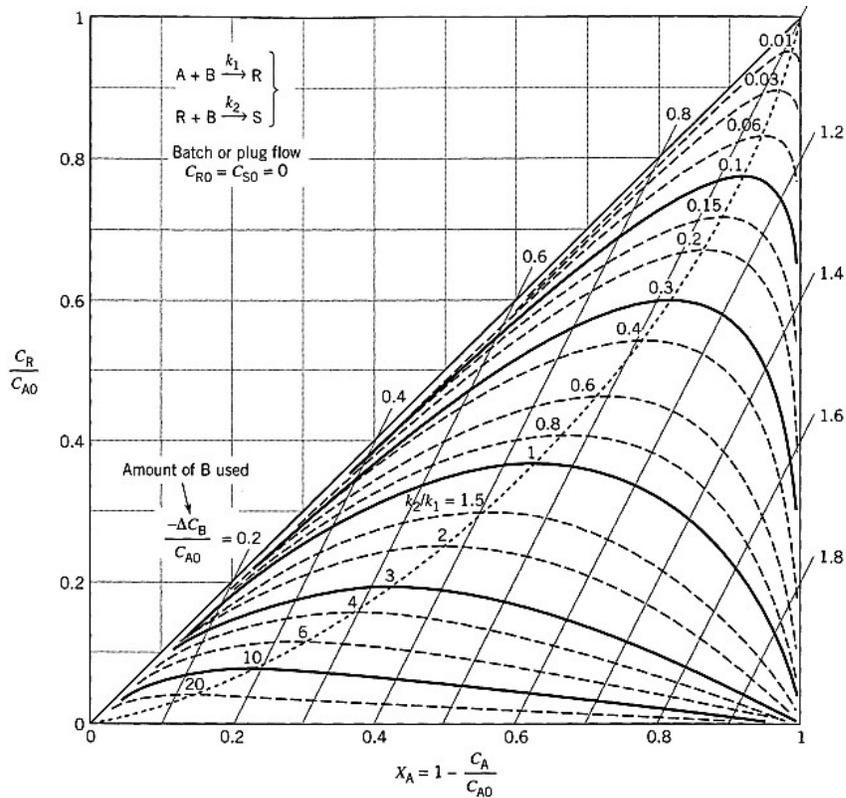
$$\left. \begin{aligned} C_{A0} &= 1 \text{ mol } A, C_{B0} = 3 \text{ mol } B \\ C_B &= 2.2 \text{ mol } B, C_S = 0.2 \text{ mol } S \end{aligned} \right\}$$

در نتیجه، فاصله عمودی از خط  $-\frac{\Delta C_B}{C_{A0}} = 0.8$  با قطر باید برابر با ۰/۲ باشد.

# مثال



# مثال



$\frac{C_S}{C_{A0}} = 0.6$  در حالتی که  
 باشد داریم

## مثال

با نتایجی که از روی نمودار به دست آمد

$$\frac{C_S}{C_{A0}} = 0.6 \Rightarrow C_S = 0.6$$

$$-\frac{\Delta C_B}{C_{A0}} = \frac{C_{B0} - C_B}{1} = 1.5 \Rightarrow 3 - C_B = 1.5 \Rightarrow C_B = 1.5$$

از طرفی

$$X_A = 0.9 \Rightarrow C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 0.1$$

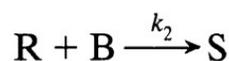
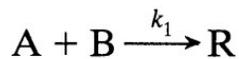
برای تعیین  $C_R$  هم می توان نوشت

$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S \Rightarrow C_R = 0.3$$

\* البته این نتیجه از روی محور عمودی نمودار هم مشخص بود.

281

## مثال



واکنش های ابتدایی مقابل را در نظر بگیرید (**R** محصول مطلوب):

۲- حالت دوم: ۱ مول از A به تدریج و با یک نسبت هم زدن ثابت به ۱ مول از B اضافه می شود. مخلوط در طول شب در راکتور باقی مانده و سپس آنالیز می شود. در این حالت، ۰/۵ مول از S درون راکتور وجود خواهد داشت. در مورد نسبت  $k_2/k_1$  چه می توان گفت؟

**حل:** چون این حالت، حالت اول اختلاط است پس می توان گفت در این حالت  $C_R = 0$  است (محور افقی نمودار). پس خواهیم داشت:

$$k_2 \gg k_1 \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \infty$$

چون زمان زیادی داده ایم، واکنش کامل شده است.

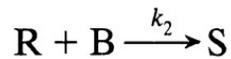
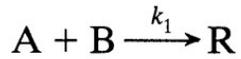
$$C_{A0} + C_{R0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S \Rightarrow C_A = 0.5 \Rightarrow X_A = 0.5$$

از روی نمودار می توان گفت

$$C_R = 0, X_A = 0.5$$

282

## مثال



واکنش های ابتدایی مقابل را در نظر بگیرید (**R** محصول مطلوب):

۳- حالت سوم: ۱ مول از A و ۱ مول از B با هم مخلوط می شوند. واکنش بسیار سریع بوده و تا کامل شدن پیش می رود. امکان آنالیز واکنش و اندازه گیری غلظت ها وجود ندارد. فقط آنالیز محصولات نشان داده است که پس از تکمیل واکنش، مقدار S در درون راکتور برابر با ۰/۲۵ مول می باشد. در مورد نسبت  $k_2/k_1$  چه می توان گفت؟

حل؟؟؟؟



## فصل نهم

### آثار دما و فشار

## مقدمه

- در فصل های گذشته، برای تعیین شرایط مناسب برای انجام واکنش، تاثیر نوع و ابعاد راکتور بر میزان پیشرفت واکنش ها و نحوه توزیع محصولات بیش از سایر عوامل مورد توجه قرار داشتند.
- علاوه بر این موارد، **دمای واکنش و فشار عملیاتی** نیز تاثیر به سزایی در پیشرفت واکنش دارند.
- باید تعیین شود تغییر دما و فشار واکنش تا چه اندازه بر روی سینتیک واکنش (تعادلی) و توزیع محصولات تاثیرگذار است. هم چنین باید مشخص شود آثار گرمایی واکنش (گرمای واکنش) چه تاثیری بر روی دمای واکنش خواهد داشت.
- با دانستن این موارد، می توان آرایشی از راکتورهای مناسب و سیستم های انتقال حرارت پیشنهاد کرد که به بهترین شکل به حالت بهینه نزدیک شویم.
- انتخاب سیستم بهینه در نهایت با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی انجام خواهد گرفت.

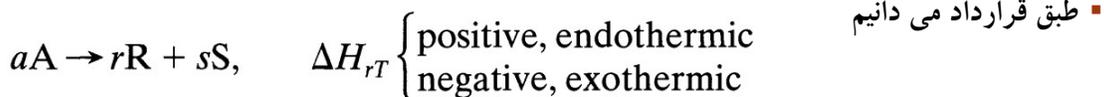
285

## گرمای واکنش

- در این بخش، دو موضوع میزان تبدیل واکنش دهنده ها و پایداری راکتور در شرایط عملیاتی مدنظر قرار می گیرد. با استفاده از علم ترمودینامیک واکنش های تعادلی، دو پارامتر «**میزان حرارت آزاد شده واکنش برای یک میزان تبدیل مشخص**» و «**حداکثر پیشرفت واکنش**» مورد بحث خواهد بود.
- واکنش منفرد زیر را در نظر بگیرید:



طبق تعریف، گرمای واکنش در دمای  $T$ ، مقدار گرمایی است که در هنگام تبدیل  $a$  مول از  $A$  به  $r$  مول از  $R$  و  $s$  مول از  $S$  از محیط به سیستم واکنش دهنده منتقل می شود.



برای محاسبه گرمای واکنش در یک دمای خاص ( $T_2$ ) از رابطه زیر استفاده می شود:

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1} + \int_{T_1}^{T_2} \nabla C_p dT$$

که در آن

$$\nabla C_p = rC_{pR} + sC_{pS} - aC_{pA}$$

286

## گرمای واکنش

▪ در صورتی که گرمای ویژه مولی به صورت تابعی از دما باشد:

$$C_{pA} = \alpha_A + \beta_A T + \gamma_A T^2$$

$$C_{pR} = \alpha_R + \beta_R T + \gamma_R T^2$$

$$C_{pS} = \alpha_S + \beta_S T + \gamma_S T^2$$

رابطه تعیین گرمای واکنش به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r2} &= \Delta H_{r1} + \int_{T_1}^{T_2} (\nabla\alpha + \nabla\beta T + \nabla\gamma T^2) dT \\ &= \Delta H_{r1} + \nabla\alpha(T_2 - T_1) + \frac{\nabla\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\nabla\gamma}{3}(T_2^3 - T_1^3) \end{aligned}$$

$$\nabla\alpha = r\alpha_R + s\alpha_S - a\alpha_A$$

که در آن

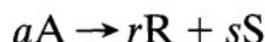
$$\nabla\beta = r\beta_R + s\beta_S - a\beta_A$$

$$\nabla\gamma = r\gamma_R + s\gamma_S - a\gamma_A$$

287

## ثابت تعادل واکنش

▪ واکنش مقابل را در نظر بگیرید:



انرژی آزاد گیبس استاندارد این واکنش در دمای T به شکل زیر تعریف می شود:

$$\Delta G^0 = rG_R^0 + sG_S^0 - aG_A^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{\left(\frac{f}{f^0}\right)_R^r \left(\frac{f}{f^0}\right)_S^s}{\left(\frac{f}{f^0}\right)_A^a}$$

حالت استاندارد در مواد به شکل زیر تعریف می شود:

۱- گازها: جسم خالص در فشار 1 atm (تقریب قانون گاز کامل)

۲- جامدات: جسم خالص در فشار واحد

۳- مایعات: مایع خالص در فشاری برابر با فشار بخار خود مایع

288

## ثابت تعادل واکنش

قبل از ادامه بحث، برخی ثوابت را به شکل زیر تعریف می کنیم:

$$K_f = \frac{f_R^r f_S^s}{f_A^a}, \quad K_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a}, \quad K_y = \frac{y_R^r y_S^s}{y_A^a}, \quad K_C = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a}$$

برای واکنش های گازی که حالت استاندارد در فشار 1 atm تعریف می شود. در این حالت، انحراف از حالت ایده آل ناچیز است. در نتیجه  $f^o = p^o = 1 \text{ atm}$ .

$$\Delta G^o = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\Delta G^o/RT} = K_p \{p^o = 1 \text{ atm}\}^{-\Delta n}$$

از آن جا که برای هر جزء  $i$  به عنوان یک ایده آل فشار با فوگاسیته برابر است، داریم:  $K_f = K_p$ .

بنابراین

$$K = \frac{K_p}{\{p^o = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} = \frac{K_y \pi^{\Delta n}}{\{p^o = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} = \frac{K_c (RT)^{\Delta n}}{\{p^o = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}}$$

برای مواد جامد هم تغییرات فوگاسیته با فشار ناچیز است. در نتیجه

$$\left(\frac{f}{f^o}\right)_{\text{solid component}} = 1$$

289

## اثر دما بر ثابت تعادل

از آن جا که دمای حالت استاندارد همان دمای مخلوط تعادلی است (فقط فشار متفاوت است)، تغییرات خاصیت استاندارد مانند  $\Delta G^o$  و  $\Delta H^o$  با تغییر دمای تعادل تغییر می کنند. در بخش قبل دیدیم که

$$\frac{d(\Delta G^o/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^o}{RT^2} \Rightarrow \left(\frac{d(\ln K)}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \Rightarrow \begin{cases} \text{Exothermic reaction } (\Delta H^o < 0) \Rightarrow T \uparrow; K \downarrow \\ \text{Endothermic reaction } (\Delta H^o > 0) \Rightarrow T \uparrow; K \uparrow \end{cases}$$

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = -\ln K$$

در صورتی که گرمای واکنش  $\Delta H^o$  را بتوان در یک بازه دمایی مستقل از دما در نظر گرفت، داریم:

$$\int_{\ln K'}^{\ln K} d(\ln K) = \int_{T'}^T \frac{\Delta H^o}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = -\frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

رسم  $\ln K$  برحسب  $1/T$  یک خط مستقیم را به دست می دهد که شیب آن خط، همان  $-\frac{\Delta H^o}{R}$  می باشد.

290

## مثال

برای واکنش  $A \longrightarrow B + 2C$  ثابت تعادل در دمای  $577^\circ\text{C}$  برابر با  $2/5$  است. با توجه به اطلاعات زیر، مقدار ثابت تعادل در دمای  $377^\circ\text{C}$  را به دست آورید.

$$c_{pA} = 25 \text{ cal/mol}^\circ\text{C} \quad , \quad c_{pB} = 9 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{r,298K}^\circ = 1900 \text{ cal/mol} \cdot A$$

$$c_{pC} = 8 \text{ cal/mol}^\circ\text{C} \quad , \quad R = 1.987 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$$

حل:

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1} + \int_{T_1}^{T_2} \nabla C_p dT \quad \nabla C_p = 2c_{pC} + c_{pB} - c_{pA}$$

در نتیجه

$$\nabla C_p = 2 \times 8 + 9 - 25 = 0$$

$$\ln \frac{K}{K'} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \Rightarrow \ln \frac{K}{K'} = -\frac{1900}{1.987} \left( \frac{1}{650} - \frac{1}{850} \right) \Rightarrow K = 1.77$$

291

## اثر دما بر ثابت تعادل

در صورتی که گرمای واکنش تابع دما باشد، انتگرال به شکل زیر خواهد بود:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{T^2} dT$$

گرمای واکنش نیز به شکل زیر تعریف می شود:

$$\Delta H_r = \Delta H_{r0} + \int_{T_0}^T \nabla C_p dT$$

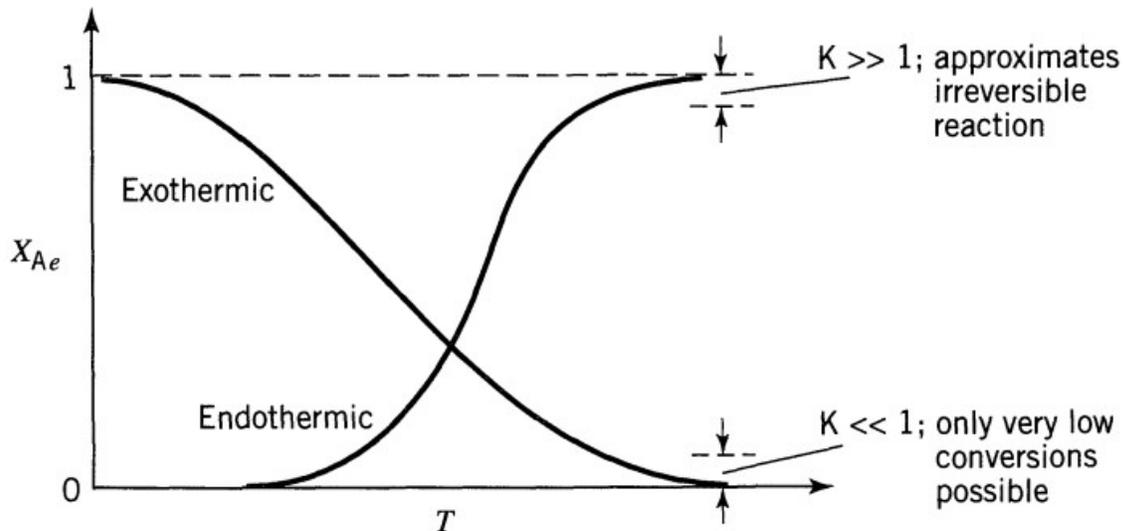
$$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \nabla \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\nabla \beta}{2} (T_2 - T_1) + \frac{\nabla \gamma}{6} (T_2^2 - T_1^2)$$

$$+ (-\Delta H_{r0} + \nabla \alpha T_0 + \frac{\nabla \beta}{2} T_0^2 + \frac{\nabla \gamma}{3} T_0^3) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

292

## اثر دما بر تعادل

اثر دما بر میزان تبدیل تعادلی طبق روابط ترمودینامیکی (فشار ثابت فرض شده است)



293

## اثر دما بر تعادل

به کمک قوانین ترمودینامیکی می توان به نتایج زیر رسید:

۱. ثابت تعادلی یک واکنش شیمیایی تنها تابعی است از دمای عملیاتی سیستم و حضور و عدم حضور اجسام بی اثر، تغییرات فشار و سینتیک واکنش هیچ تأثیری روی مقدار آن نخواهد داشت.

۲. با اینکه ثابت تعادلی یک واکنش شیمیایی تابع فشار و حضور اجسام بی اثر نیست اما غلظت تعادلی اجزای شرکت کننده در یک واکنش تحت تأثیر این عوامل قرار دارد.

۳. مقدار  $K \gg 1$  نشان دهنده این واقعیت است که ممکن است دستیابی به تبدیل کامل امکان پذیر باشد و می توان واکنش را برگشت ناپذیر در نظر گرفت. مقدار  $K \ll 1$  دلالت بر این امر دارد که واکنش پیشرفت چندانی نخواهد داشت.

۴. با افزایش دما، میزان تبدیل تعادلی در مورد واکنش های گرماگیر افزایش یافته و برای واکنش های گرمازا کاهش می یابد.

294

## اثر دما بر تعادل

به کمک قوانین ترمودینامیکی می توان به نتایج زیر رسید:

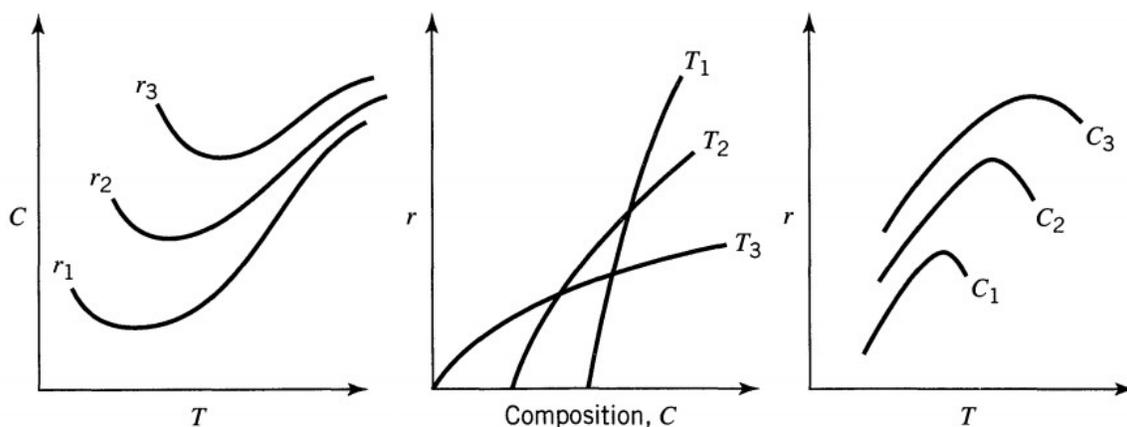
۵. با افزایش فشار در واکنش‌های گازی، اگر با انجام واکنش تعداد مول‌ها کاهش یابد ( $\Delta n < 0$ ) میزان تبدیل افزایش یافته و اگر تعداد مول‌ها با انجام واکنش افزایش یابد، کاهش می‌یابد.
۶. کاهش مواد بی‌اثر در واکنش‌های شیمیایی تأثیری شبیه به افزایش فشار در واکنش‌های گازی خواهد داشت.

295

## ارتباط دما، غلظت و سرعت

قبلاً در مقدمه درس بیان شده است که برای یک واکنش همگن داریم

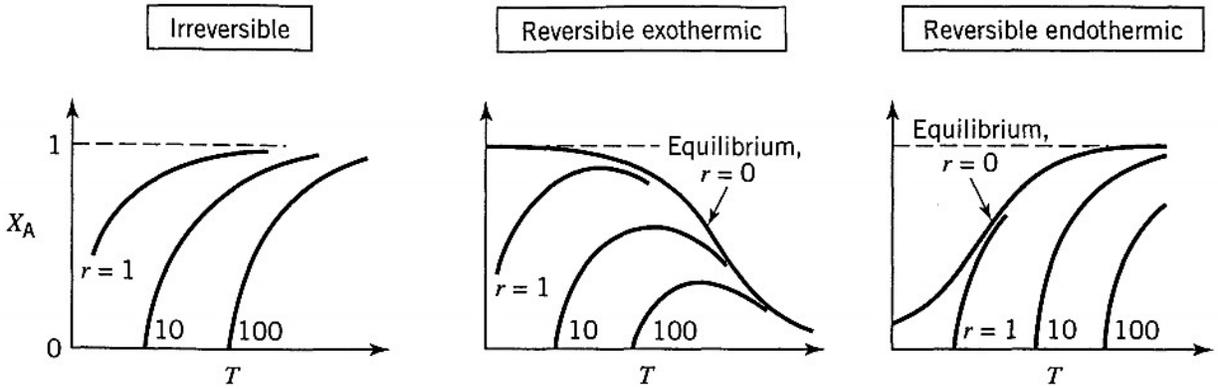
$$\text{reaction rate } (r) = f(C, T)$$



296

# ارتباط دما، غلظت و سرعت

برای یک خوراک مشخص ( $C_{A0}$ ،  $C_{B0}$  و ... مقادیری ثابت و معلوم دارند) منحنی  $X_A$  بر حسب  $T$



# تعیین ابعاد بهینه در دمای مطلوب

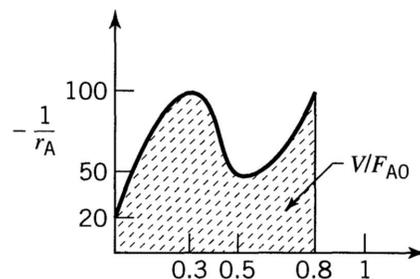
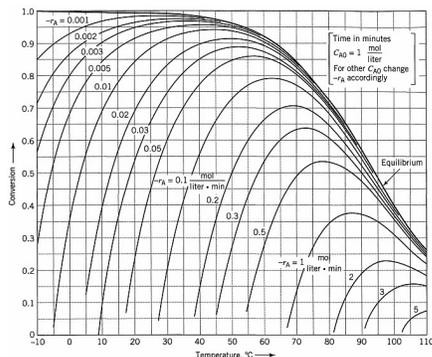
مراحل این کار به شکل زیر است:

۱- مشخص کردن مسیر واکنش روی منحنی  $X_A-T$  یا همان «خط عملکردی فرآیند» (مثال ۹.۳ کتاب)

۲- به دست آوردن سرعت های واکنش به ازای مقادیر مختلف  $X_A$

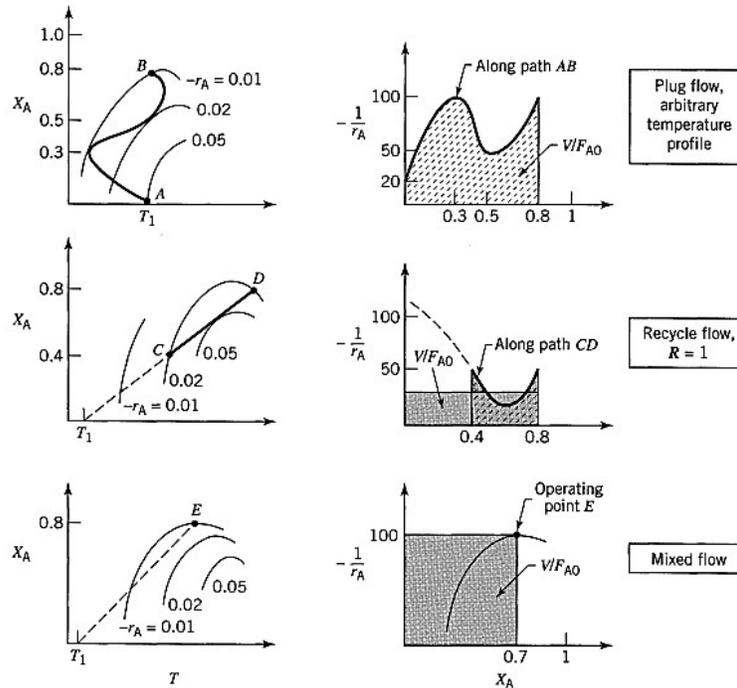
۳- رسم نمودار  $1/(-r_A)$  بر حسب  $X_A$  با استفاده از داده های مرحله ۲

۴- سطح زیر منحنی برابر با  $V/F_{A0}$  می باشد



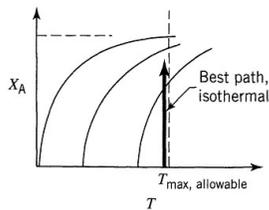
# تعیین ابعاد بهینه در دمای مطلوب

به عنوان مثال برای یک واکنش گرما زا، تعیین حجم بهینه به شکل زیر خواهد بود:

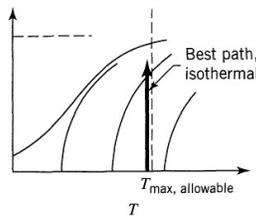


# مسیر بهینه دما

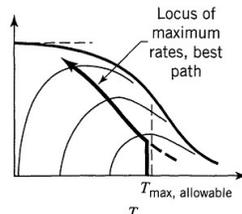
▪ مسیر دمای بهینه یک واکنش برای عملکرد یک راکتور، مسیر فرضی است که جهت رسیدن به میزان تبدیل مشخص،  $V/F_{A0}$  را حداقل می کند.



➤ در واکنش های برگشت ناپذیر، با افزایش دما سرعت واکنش افزایش یافته و بهتر است در حداکثر دمای مجاز عمل کرد.



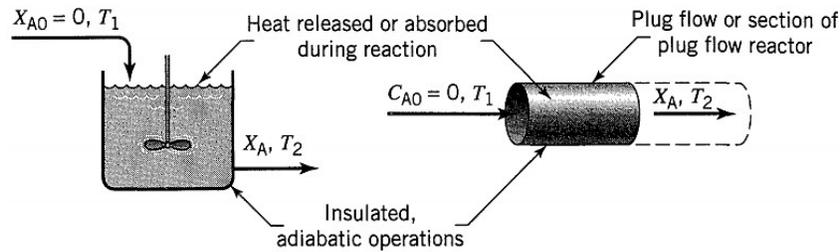
➤ در واکنش های برگشت پذیر گرماگیر، با افزایش دما سرعت واکنش و میزان تبدیل تعادلی افزایش یافته و بهتر است در حداکثر دمای مجاز عمل کرد.



➤ در واکنش های برگشت پذیر گرمازا، با افزایش دما سرعت واکنش افزایش یافته و میزان تبدیل کاهش می یابد. در نتیجه بهتر است در این حالت واکنش را در دمای بالا آغاز کرده و با افزایش میزان تبدیل، دما را کاهش داد.

## عملکرد آدیاباتیک

- مطابق با شکل زیر، بخشی از یک راکتور لوله ای یا کل یک راکتور مخلوط شونده با میزان تبدیل  $X_A$  را در نظر بگیرید.



- در صورتی که برای این سیستم ها، موازنه انرژی نوشته شود ( $T_1$  دمای مبدأ)، به معادله زیر خواهیم رسید:

$$X_A = \frac{C_p'(T_2 - T_1)}{-\Delta H_{r1} - (C_p'' - C_p')(T_2 - T_1)} = \frac{C_p'\Delta T}{-\Delta H_{r2}} = \left( \frac{\text{heat needed to raise feed stream to } T_2}{\text{heat released by reaction at } T_2} \right)$$

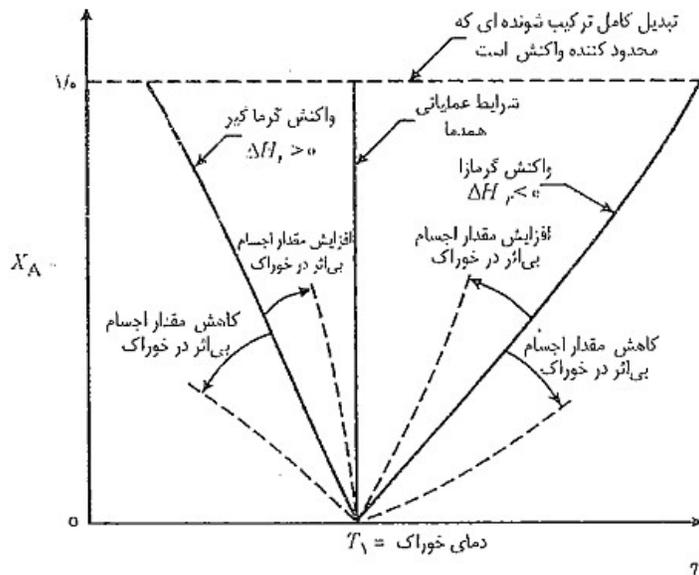
- $C_p'$  و  $C_p''$  به ترتیب ظرفیت گرمایی متوسط خوراک و محصولات به ازای هر مول از ماده محدود کننده است.

if  $X_A = 1 \Rightarrow -\Delta H_{r2} = C_p'\Delta T$

می توان گفت 301

## عملکرد آدیاباتیک

- در صورتی که گرمای واکنش مستقل از دما باشد ( $C_p'' - C_p' = 0$ )، منحنی تغییرات  $X_A$  بر حسب دما به خطوط با شیب ثابت ( $\frac{C_p}{-\Delta H_r}$ ) تبدیل می شود. معادله به شکل زیر خواهد بود:



$$X_A = \frac{C_p\Delta T}{-\Delta H_r}$$

افزایش  $C_p$  افزایش مواد بی اثر  $\Rightarrow$

## مثال

▪ واکنش  $A \rightarrow R$  در فاز مایع و در یک راکتور مخلوط شونده به صورت آدیاباتیک انجام می شود. شیب خط آدیاباتیک برابر با  $-\frac{1}{70} K^{-1}$  می باشد. میزان تبدیل در راکتور برابر با  $X_A=0.7$  است. تغییر دمای سیال را به دست آورید.

حل: می دانیم

$$X_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_r}$$

طبق داده مسئله

$$slope = \frac{c_p}{-\Delta H_r} = -\frac{1}{70}$$

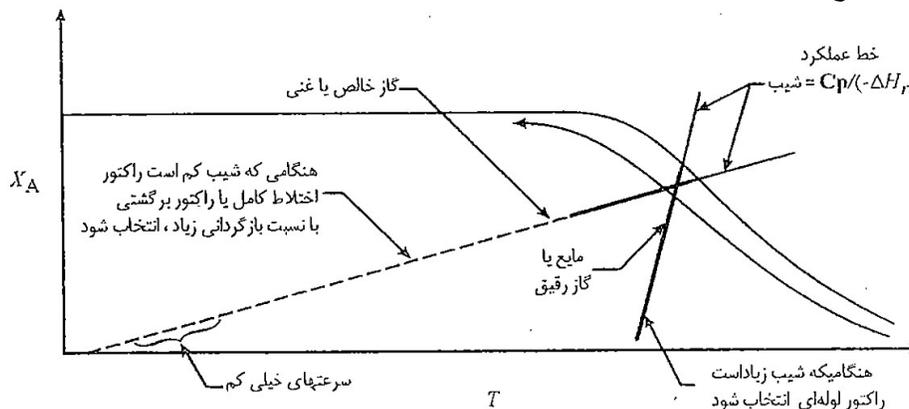
$$\Rightarrow 0.7 = -\frac{1}{70} \times \Delta T \Rightarrow \Delta T = -49 \text{ } ^\circ\text{C}$$

303

## عملکرد آدیاباتیک

▪ در حالتی که شیب  $\frac{C_p}{-\Delta H_r}$  کم باشد (ترکیب شونده گازی خالص)، راکتور اختلاط کامل گزینه مناسبی است. زیرا هنگامی که شیب نمودار  $(X_A-T)$  کم باشد، با تغییر  $X_A$  میزان افزایش دما خیلی زیاد خواهد بود.

▪ در حالتی که شیب  $\frac{C_p}{-\Delta H_r}$  زیاد باشد (ترکیب شونده گازی با مقدار زیادی از مواد بی اثر یا سیستم های مایع)، راکتور لوله ای بهترین انتخاب خواهد بود.



304

## عملکرد غیرآدیباتیک

- در صورتی که عملیات به صورت غیرآدیباتیک باشد (ناشی از اتلاف حرارت به محیط و ...)، از موازنه جرم و انرژی معادله زیر به دست می آید:

$$X_A = \frac{C'_p \Delta T - Q}{-\Delta H_{r2}} = \left( \frac{\text{net heat still needed after heat transfer to raise feed to } T_2}{\text{heat released by reaction at } T_2} \right)$$

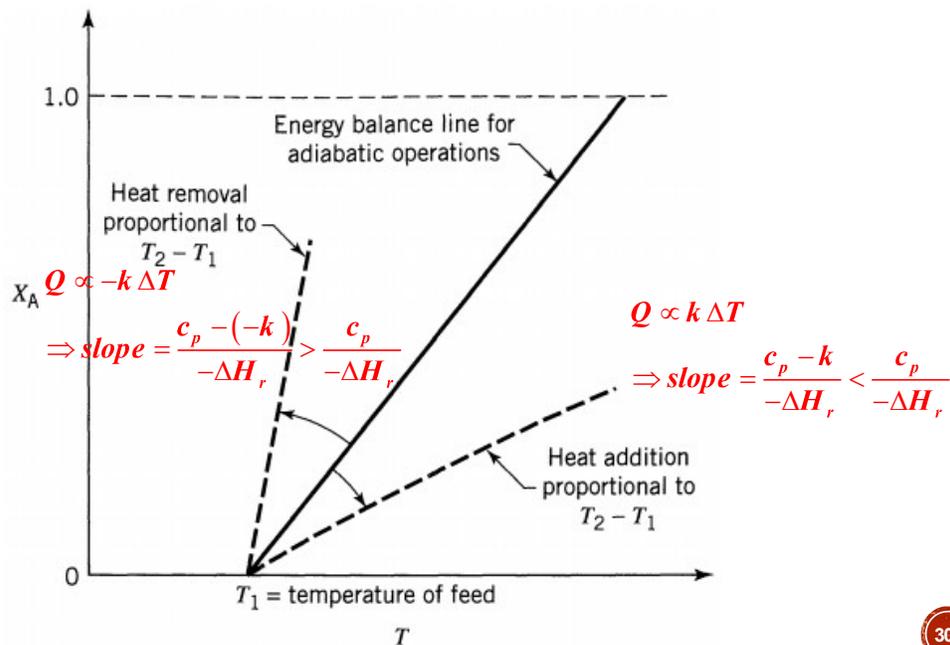
- در حالتی که  $c'_p = c_p$  باشد

$$X_A = \frac{C_p \Delta T - Q}{-\Delta H_r}$$

- در این معادلات،  $Q$  مقدار گرمای اضافه شده به راکتور به ازای یک مول از ماده  $A$  است که شامل اتلاف گرمایی به محیط نیز خواهد شد.

## عملکرد غیرآدیباتیک

- تبادل حرارت با محیط موجب تغییر مکان خط موازنه انرژی در حالت آدیباتیک می شود.



## مثال

▪ رابطه ثابت تعادل  $K_p$  و درصد تبدیل تعادلی  $X_e$  را برای واکنش  $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} SO_3$  در دمای ثابت در شرایطی که فشار جزئی اولیه  $SO_2$  ( $p_{SO_2}^o$ ) دو برابر فشار جزئی اولیه  $O_2$  ( $p_{O_2}^o$ ) بوده و  $SO_3$  در ابتدا وجود نداشته باشد تعیین کنید.

حل: از تعریف ثابت تعادل می دانیم

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}, \quad p_{SO_2} = 2p_{O_2}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot (0.5 \times p_{SO_2})^{0.5}} = \frac{\sqrt{2} p_{SO_3}}{p_{SO_2}^{1.5}}$$

از طرفی

$$p_{SO_2} = p_{SO_2}^o (1 - X_e), \quad p_{SO_3} = p_{SO_2}^o \times X_e$$

در نتیجه

$$\Rightarrow K_p =$$

 Any Question?

