

**فصل اول**

**مروری بر**

**مهندسی واکنشهای شیمیایی**

## فهرست

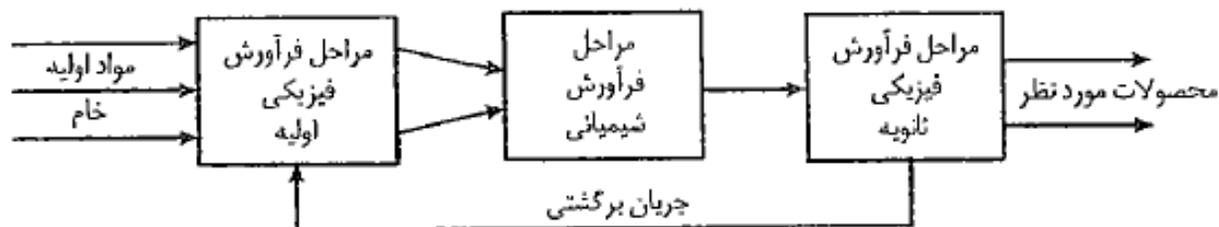
۱-۱: مقدمه

۲-۱: تقسیم بندی واکنشهای شیمیایی

۳-۱: بیان سرعت واکنش

۱-۱: مقدمه

کلیه فرآیندهای شیمیایی صنعتی برای تولید اقتصادی یک محصول مطلوب از چند ماده اولیه به صورت مراحل متوالی طراحی می شوند. یک نمونه از چنین فرآیندهایی به صورت کلی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. مواد اولیه به صورت خام به چند واحد فرآورش فیزیکی وارد شده تا به صورت قابل استفاده برای واکنشهای شیمیایی تبدیل شوند. سپس به درون راکتور فرستاده می شوند. محصولات واکنش برای تبدیل به محصول مطلوب و کاربردی مجدداً وارد مراحل فرآورش فیزیکی مانند جداسازی، خالص سازی و غیره می شوند.



شکل ۱-۱: شماتیک کلی یک فرآیند شیمیایی

طراحی تجهیزات مورد استفاده در فرآورش فیزیکی در مبحث " عملیات واحد " مورد مطالعه قرار می گیرد. اما مبحث اصلی این درس مربوط به مرحله فرآورش شیمیایی (راکتور شیمیایی) در یک فرآیند شیمیایی است. از دیدگاه اقتصادی این مرحله ممکن است دارای اهمیت چندانی نباشد، زیرا راکتور مورد استفاده در یک فرآیند

ممکن است فقط یک مخزن اختلاط باشد. اما در بسیاری موارد راکتور قلب یک فرآیند شیمیایی محسوب می شود. به نحوی که عملکرد آن می تواند اقتصادی یا غیر اقتصادی بودن کل فرآیند را تحت تاثیر قرار دهد. طراحی یک راکتور شیمیایی یک امر ساده و معمولی نیست. زیرا برای تولید محصولات در یک فرآیند شیمیایی می توان انواع مختلف راکتورها را مورد استفاده قرار داد. حالت بهینه عملیاتی یک راکتور تنها به هزینه پایین راکتور محدود نمی شود. زیرا ممکن است یک راکتور ارزان قیمت محصولاتی را تولید کند که فرآورش نهایی آنها مستلزم هزینه های فراوان باشد. بنابراین در طراحی اقتصادی فرآیندها، هزینه های کل فرآیند را باید مورد توجه قرار داد. طراحی راکتور شیمیایی نیازمند کسب دانش و اطلاعات تجربی و عملی از زمینه های مختلفی مانند ترمودینامیک، سینتیک شیمیایی، مکانیک سیالات، انتقال جرم و مباحث اقتصادی است. در حقیقت مهندسی واکنشهای شیمیایی بکارگیری کلیه عوامل فوق در طراحی راکتورهای مناسب است. برای تعیین قابلیت های یک راکتور، نیازمند آن هستیم که سینتیک شیمیایی، الگوی تماس یا اختلاط مواد و نیز روابط عملکردی حاکم بر راکتور را مشخص کنیم. موضوع اصلی بسیاری از مباحث مطرح شده در این درس، یافتن ارتباط میان محصولات با مواد اولیه ورودی به یک راکتور به ازای الگوی تماس و اختلاط مختلف و نیز سینتیک های گوناگون است. این ارتباط در حالت کلی به صورت زیر بیان می شود:

خروجی = تابعی از ( ورودی، سینتیک شیمیایی، الگوی تماس و اختلاط )

تابع فوق معمولاً ” رابطه عملکردی ” نامیده می شود. دلیل اهمیت این تابع چیست؟ با مشخص بودن تابع فوق می توان طراحی ها و شرایط مختلف را باهم مقایسه نمود و از میان آنها بهترین حالت را انتخاب کرد، سپس از آنها برای تعمیم به مقیاس صنعتی راکتور استفاده کرد.

## ۱-۲: تقسیم بندی واکنشهای شیمیایی

یکی از متداول ترین روشهای تقسیم بندی واکنشهای شیمیایی، دسته بندی آنها بر اساس تعداد فازهای موجود است. بر اساس این روش واکنشها به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم می شوند:

- واکنش همگن (هموژن یا متجانس): واکنشی که کلیه مواد اولیه و محصولات آن تنها در یک فاز باشند.
- واکنش ناهمگن (هتروژن یا نامتجانس): واکنش که مواد اولیه و محصولات آن در بیش از یک فاز قرار دارد. به عبارتی برای انجام واکنش وجود حداقل دو فاز ضروری است).

این دو دسته از واکنشها می توانند به صورت کاتالیستی یا غیرکاتالیستی انجام گیرند. همانطور که می دانیم کاتالیزورها مواد واسطه ای هستند که باعث افزایش یا کاهش سرعت واکنشها می شوند، بدون اینکه خود تغییری کنند. بنابراین چهار حالت زیر ممکن است وجود داشته باشد:

۱- همگن کاتالیستی: اکثر واکنشهایی که در فاز مایع انجام می گیرند، مانند واکنشهای آنزیمی که آنزیم نقش کاتالیزور را در تولید پروتئین و سایر محصولات ایفا می کند.

۲- همگن غیرکاتالیستی: اکثر واکنشهایی که در فاز گاز انجام می گیرند، مانند احتراق سریع سوخت های گازی

۳- ناهمگن کاتالیستی: مانند سنتز آمونیاک، شکستن مواد نفتی و ...

۴- ناهمگن غیرکاتالیستی: مانند احتراق زغالسنگ، اثر اسید بر جامدات و ...

### ۱-۳: بیان سرعت واکنش

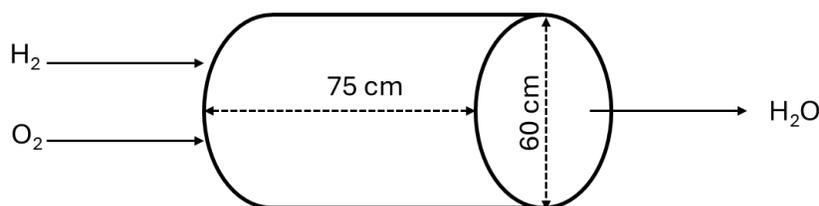
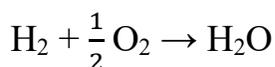
سرعت واکنش برای بیان تندی انجام یک واکنش شیمیایی به صورت کمی بکار می رود. به عبارتی سرعت واکنش، میزان تندی ترکیب شدن مواد اولیه و یا تولید محصولات را معین می کند. اما ابتدا باید یکی از مواد حاضر در ترکیب واکنش (چه ماده اولیه و چه محصول) مثل  $i$  را مشخص کرده و سرعت واکنش را بر حسب آن تعریف کنیم. اگر تغییر تعداد مول های این جزء نسبت به زمان در اثر واکنش  $dN_i/dt$  باشد، سرعت واکنش به صورت زیر بیان می شود:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مول های تولید شده یا مصرف شده } i}{\text{(حجم سیال)(زمان)}}$$

توجه: علامت "+" برای محصولات و علامت "-" برای مواد اولیه بکار می رود.

از این رابطه معمولاً برای سیستم های همگن استفاده می شود. در سیستم های همگن، معمولاً حجم سیال درون راکتور با حجم راکتور برابر است (توجه: در این درس فقط سیستم های همگن را مورد بررسی قرار می دهیم).

**مثال:** در موتور موشک مخلوطی از هیدروژن مایع و اکسیژن مایع به صورت استوکیومتری محترق می شوند. محفظه احتراق به صورت استوانه ای شکل بوده و ۷۵ سانتیمتر طول و ۶۰ سانتیمتر قطر دارد. در نتیجه انجام واکنش مقدار ۱۰۸ kg/s بخار آب تولید می شود. با فرض کامل بودن واکنش، سرعت واکنش احتراق را تعیین کنید.



حل: سرعت واکنش را می توان به صورت های زیر نشان داد:

$$-r_{\text{H}_2} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} \quad -r_{\text{O}_2} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} \quad r_{\text{H}_2\text{O}} = +\frac{1}{V} \frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$$

با فرض اینکه حجم مواد داخل راکتور معادل حجم کل راکتور باشد داریم:

$$V = \pi r^2 L = \pi (0.3)^2 (0.75) = 0.2121 \text{ m}^3$$

مقدار آب تولید شده برابر است با:

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \frac{108 \text{ kg/s}}{18 \text{ kg/kmole}} = 6 \text{ kmole/s}$$

بنابراین با توجه به اینکه گفته شده واکنش به صورت کامل و استوکیومتری انجام شده داریم:

$$-\frac{dN_{H_2}}{dt} = 6 \text{ kmole/s}$$

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = 3 \text{ kmole/s}$$

و نهایتاً می توان مقدار سرعت واکنش را به یکی از صورت های زیر بیان کرد:

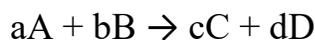
$$-r_{H_2} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{H_2}}{dt} = \frac{1}{0.2121} \times 6 = 2.829 \times 10^4 \frac{\text{kmole}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$-r_{O_2} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{O_2}}{dt} = \frac{1}{0.2121} \times 3 = 1.415 \times 10^4 \frac{\text{kmole}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$r_{H_2O} = +\frac{1}{V} \frac{dN_{H_2O}}{dt} = \frac{1}{0.2121} \times 6 = 2.829 \times 10^4 \frac{\text{kmole}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

**نکته:** برای در نظر گرفتن استوکیومتری واکنش همواره باید محاسبات را بر حسب مول انجام داد.

**نکته:** از نتایج مثال فوق می توان به یک نتیجه کلی دست یافت. واکنش کلی زیر را در نظر بگیرید. فرض کنید این واکنش موازنه شده است و مواد به صورت استوکیومتری وارد شده اند:



اثبات می شود:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

**نکته:** با توجه به اینکه غلظت مولی معادل تعداد مولهای واحد حجم می باشد، می توان معادله سرعت واکنش همگن را برای یک واکنش فاز مایع که در آن حجم ثابت است، به صورت زیر نوشت:

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