

طراحی راکتورهای شیمیایی

تألیف

Octavelevenspiel

ترجمه

دکتر مرتضی سهرابی

(عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر)

انتشارات جهاد دانشگاهی

واحد صنعتی امیرکبیر

سرشناسه
عنوان و نام پدیدآور
مشخصات نشر
مشخصات ظاهری
شابک
وضعیت فهرست نویسی
یادداشت
عنوان اصلی
یادداشت
یادداشت
یادداشت
موضوع
شناسه افزوده
شناسه افزوده
رده بندی کنگره
رده بندی دیویی
شماره کتابشناسی ملی

لونسپیل؛ اوکتاو، Levenspiel, Octave
طراحی راکتورهای شیمیایی / مؤلف: اوکتاو لونسپیل؛ مترجم: مرتضی سهرابی
تهران: جهاد دانشگاهی، واحد صنعتی امیرکبیر، ۱۳۷۹.
۲ ج. در یک مجلد (۷۲۰ ص): مصور. جدول، نمودار.
۲۵۰۰۰ ریال: 5-29-6096-964-978-ISBN
فیبا
کتابنامه.
Chemical reaction engineering
چاپ قبلی: جهاد دانشگاهی، (دانشگاه صنعتی امیرکبیر)، ۱۳۷۵
این کتاب قبلا به صورت دو جلدی توسط همین ناشر منتشر شده است.
چاپ بیست و پنجم ۱۳۹۲، ۱۵۰۰۰ ریال
راکتورهای شیمیایی
سهرابی، مرتضی، ۱۳۲۴ - مترجم.
جهاد دانشگاهی، واحد صنعتی امیرکبیر
۱۳۷۹ ط ۴ / ۱۵۷/ ۱ TP
۶۶۰/۲۸۳
۲۵۲۵-۷۹ م.

این کتاب در جلسه مورخ ۹۳/۰۲/۲۴ شورای نشر کتاب
جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر پس از بازنگری
ارزیابی علمی، مجوز چاپ و انتشار، دریافت نموده است.



واحد صنعتی امیرکبیر

طراحی راکتورهای شیمیایی

تألیف: Octave Levenspiel

ترجمه: دکتر مرتضی سهرابی

ناشر	جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر
نوبت چاپ	بیست و ششم
سال چاپ	۱۳۹۳
قطع	وزیری
شمارگان	۱۲۰۰ نسخه
قیمت	۱۵۰۰۰۰ ریال
چاپخانه	اصیل



ISBN: 879-964-6096-29-5

شابک: ۵-۲۹-۶۰۹۶-۶۰۹۶-۹۷۸

نمایشگاه و فروشگاه دائمی: تهران، خیابان حافظ، روبروی سمیه، جنب دانشگاه صنعتی امیرکبیر،
انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر تلفن: ۹۸۱ ۹۵۰ ۹۸۲۱۶۶ + تلفکس: ۹۸۲ ۹۵۰ ۹۸۲۱۶۶ +

أَطْلُبُوا الْعِلْمَ مِنَ الْمَهْدِ إِلَى اللَّحْدِ

پیشگفتار

توانمندسازی پایه‌های علمی دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی کشور از وظایف اصلی سیاست‌گذاران و برنامه‌ریزان نظام مقدس جمهوری اسلامی ایران می‌باشد. این مهم، ضمن افزایش اقتدار علمی کشور در عرصه‌های بین‌المللی؛ زمینه‌ساز استقلال اقتصادی با محوریت یافته‌های فن‌آورانه و دانش‌بنیان می‌گردد که خود از ارکان اصلی توسعه پایدار به‌شمار می‌آید. همچنین واضح است که در کنار دو عنصر تعهد و تخصص، دسترسی به اطلاعات روز علمی و تکنولوژی‌های مدرن؛ نیاز اولیه برای توانمندسازی پایه‌های علمی به‌شمار می‌رود.

بر این اساس جهادگران جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر با مدیریت جهادی خود علاوه بر فعالیت‌های فرهنگی، پژوهش‌های فن‌آورانه و نیز آموزش‌های تخصصی فن‌آور و اشتغال‌محور، با چاپ کتب و مجلات علمی متخصصان و دانشگاهیان فرهیخته کشور و همچنین ترجمه آثار فاخر و به‌روز دنیا توسط

"انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر «پلی‌تکنیک تهران»"

که یکی از معتبرترین انتشارات دانشگاهی در حوزه علوم پایه و مهندسی می‌باشد؛ به وظیفه انقلابی و اعتقادی خویش جامه عمل پوشانده و امیدوار است بتواند نیازهای علمی پژوهشگران، دانشجویان و پویندگان راه علم را در تحقق آرمان‌های اصیل انقلاب فراهم سازد.

این کتاب به روح پرفتوح معمار کبیر انقلاب، شهدا و اینارگران هشت سال دفاع مقدس به‌ویژه شهدای گرانقدر جهاد دانشگاهی و دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تقدیم می‌گردد. امید است دانشگاهیان و فعالین عرصه‌های علم و فناوری کشور، پویانده راه این شهیدان والا مقام همچون شهدای جهاد علمی، در محیط مقدس و انسان ساز دانشگاه باشند.

از همه عزیزان محقق و دانش‌پژوه تقاضا می‌شود این انتشارات را از نظرات تخصصی و پیشنهادات راهگشای خود در جهت ارتقاء سطح علمی کتب منتشره و همچنین گسترش زمینه‌های علمی آن‌ها، بهره‌مند سازند.

"هماره در پرتو الطاف الهی پیروز و سربلند باشید"

انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر

پیشگفتار مترجم

اکنون که به یاری پروردگار چاپ تازه‌ای از کتاب طراحی راکتورهای شیمیایی تقدیم خوانندگان گرامی می‌شود لازم می‌داند تا مطالبی را متذکر گردد.

کتاب حاضر ترجمه کامل کتاب "مهندسی واکنش‌های شیمیایی" ^۱ تألیف اکتاونشپیل ^۲ است که در چاپ‌های گذشته به صورت دو مجلد مجزا ارائه شده بود. اما با توجه به روال کتاب اصلی و توصیه‌های همکاران محترم و دانشجویان عزیز و نیز مشکلاتی که در حین تدریس پیش می‌آمد بهتر دانسته شد که مجموعه دو جلدی در قالب یک مجلد واحد عرضه گردد تا دستیابی به کلیه مطالب به سهولت میسر شود.

در اینجا لازم است تا از همت و تلاش مسئول انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی امیرکبیر که چاپ و نشر کتاب را به صورت حاضر تقبل کردند صمیمانه تشکر و قدردانی به عمل آید.

مرتضی سهرابی
استاد دانشگده مهندسی شیمی
دانشگاه صنعتی امیرکبیر

-
1. Chemical Reaction Engineering
 2. Octavel Levenspile

فصل اول: مقدمه

۸	ترمودینامیک
۹	سینتیک شیمیایی
۱۰	تقسیم‌بندی واکنشها
۱۱	متغیرهایی که بر سرعت واکنش اثر می‌گذارند
۱۲	مشخص کردن سرعت واکنش
۱۳	طرح کلی و برنامه کار

فصل دوم: سرعت واکنش متجانس

۱۸	بستگی سرعت واکنش با غلظت
۱۸	واکنش منفرد و مرکب
۱۹	واکنشهای ابتدائی و غیرابتدائی
۱۹	تعادل در واکنشهای ابتدائی از نظر سینتیک شیمیایی
۲۱	ملکولاریته و درجه واکنش
۲۱	ثابت سرعت
۲۱	معادلات سرعت واکنش
۲۳	مدلهای سینتیک واکنشهای غیرابتدائی
۲۴	پیچیده‌های گذرا
۲۷	روش امتحان مدل‌های سرعت
۳۰	جمله تابع دما در یک معادله سرعت
۳۰	وابستگی به درجه حرارت از قانون آرینوس
۳۰	وابستگی به دما از نظر ترمودینامیک
۳۱	وابستگی به دما از نظر تئوری برخوردی
۳۲	وابستگی به دما از نظر تئوری حالت واسطه
۳۵	مقایسه تئوریها
۳۶	انرژی فعالیت و وابستگی به دما
۳۷	سرعت واکنش مطابق با آنچه بوسیله تئوریها تخمین زده می‌شود
۳۸	جستجو برای یافتن مکانیسم
۴۱	تخمین سرعت واکنش از راه تئوری

۴۱	جمله وابسته به غلظت
۴۱	جمله وابسته به دما
۴۱	استفاده از مقادیر محاسبه شده در طراحی
۴۳	مسائل

فصل سوم: تفسیر نتایج حاصل از رآکتورهای ناپیوسته

۵۴	رآکتور ناپیوسته با حجم ثابت
۵۵	بررسی نتایج اندازه‌گیری فشار کلی در یک سیستم با حجم ثابت
۵۶	روش انتگرال برای تجزیه و تحلیل نتایج
۵۷	واکنشهای تک ملکولی برگشت‌ناپذیر درجه اول
۵۹	واکنشهای دو ملکولی برگشت‌ناپذیر درجه دوم
۶۱	واکنشهای سه ملکولی برگشت‌ناپذیر درجه سوم
۶۲	معادلات تجربی سرعت واکنشهای درجه n ام
۶۳	واکنشهای درجه صفر
۶۶	واکنشهای برگشت‌ناپذیر موازی
۶۷	واکنشهای کاتالیزوری متجانس
۶۸	واکنشهای اتوکاتالیزوری
۷۰	واکنشهای پشت سرهم برگشت‌ناپذیر
۷۳	واکنشهای درجه اول برگشت‌پذیر
۷۴	واکنشهای برگشت‌پذیر درجه دوم
۷۴	واکنشهای برگشت‌پذیر، حالت کلی
۷۵	واکنشهایی با درجات انتقالی
۷۷	تجزیه و تحلیل نتایج به روش دیفرانسیل
۸۲	رآکتور ناپیوسته با حجم متغیر
۸۴	تجزیه و تحلیل به روش دیفرانسیل
۸۴	تجزیه و تحلیل به روش انتگرال
۸۴	واکنشهای درجه صفر
۸۵	واکنشهای درجه یک
۸۵	واکنشهای درجه دوم

صفحه	فهرست مطالب	عنوان
۸۷		دما و سرعت واکنش
۹۴		نتیجه‌گیری نهائی
۹۵		جستجو برای بدست آوردن معادله سرعت
۹۷		روش ترسیمی
۹۸		مسائل
۱۰۷		فصل چهارم: مقدمات طرح رآکتور
		فصل پنجم: رآکتورهای منفرد کامل
۱۱۳		رآکتور کامل batch
۱۱۵		زمان پر شدن τ و سرعت پر شدن S
۱۱۶		رآکتور مخلوط کننده مداوم در حالت پایدار
۱۲۳		رآکتور plug در حالت پایدار
۱۳۱		زمان باقی ماندن و زمان پر شدن در سیستمهای جاری
۱۳۳		مسائل
		فصل ششم: طرح رآکتور برای واکنشهای منفرد
۱۴۴		مقایسه بین اندازه رآکتورهای منفرد
۱۴۴		رآکتور mixed ناپیوسته
۱۴۴		مقایسه رآکتور plug با رآکتور mixed- واکنشهای درجه اول و درجه دوم
۱۴۷		مقایسه عمومی بصورت ترسیمی
۱۵۳		سیستمهای متشکل از چند رآکتور
۱۵۳		اتصال رآکتورهای plug بصورت سری یا موازی
۱۵۵		رآکتورهای mixed هم حجم در اتصال سری
۱۶۰		رآکتورهای mixed به اندازه‌های متفاوت با اتصال پشت سر هم
۱۶۵		انواع متفاوت رآکتورها با اتصال پشت سر هم
۱۶۶		رآکتور دورهای Recycle
۱۷۲		مقایسه رآکتور plug با mixed بدون جریان برگشتی
۱۷۲		رآکتور دورهای
۱۷۴		سیستمهای متشکل از چند رآکتور

راکتورهائی که همراه با جداسازی و برگشت دادن ترکیب شونده

۱۷۴	تبدیل نشده می‌باشند
۱۸۰	مسائل

فصل هفتم: طرح راکتور برای واکنشهای چندگانه

۱۹۲	مطالعه کیفی درباره توزیع محصولات واکنش
۱۹۶	مطالعه کمی توزیع محصولات و اندازه راکتور
۲۰۳	واکنشهای پشت سرهم
۲۰۳	واکنشهای پشت سرهم درجه اول
۲۰۳	بحث کیفی در مورد توزیع محصولات واکنش
۲۰۷	مطالعه کمی راکتور plug و یا batch
۲۰۸	مطالعه کمی راکتور mixed
۲۰۹	نکاتی در مورد نحوه عملکرد، مطالعات سرعت و طراحی
۲۱۱	واکنشهای پشت سرهم برگشت‌ناپذیر از درجات مختلف
۲۱۲	واکنشهای برگشت‌پذیر پشت سرهم یا موازی
۲۱۴	واکنشهای پشت سرهم - موازی
۲۱۶	بررسی کیفی در مورد توزیع محصولات واکنش
۲۱۹	محاسبات کمی راکتورهای plug یا batch
۲۲۰	مطالعه کمی راکتور mixed
۲۲۰	نمایش ترسیمی
۲۲۲	تعیین سرعت واکنش از طریق تجربی
۲۲۳	وجود جسم حدوسط در خوراک و یا جریان برگشتی
۲۲۶	تعمیم و کاربرد واکنشهای پشت سرهم موازی
۲۳۰	اختتام
۲۳۲	مسائل

فصل هشتم: اثرات دما و فشار

۲۴۵	واکنشهای منفرد
۲۴۶	گرمای واکنش از نظر ترمودینامیک

۲۴۶	گرمای واکنش و درجه حرارت
۲۴۷	ثابت تعادل از نظر ترمودینامیک
۲۵۲	اصول عمومی طراحی بطریق ترسیمی
۲۵۵	بهترین مسیر درجه حرارت
۲۵۷	اثرات گرما
۲۵۷	عملکرد آدیباتیک
۲۶۲	عملکرد غیرآدیباتیک
۲۶۳	تعمیم و تذکر
۲۶۵	واکنشهای گرمازا در راکتوهای مخلوط کننده- یک مسئله خاص
۲۷۵	واکنشهای چندگانه
۲۷۵	توزیع محصولات و دما
۲۷۷	دما و اندازه راکتور (یا τ) برای حداکثر تولید
۲۸۰	توضیحات
۲۸۲	مسائل

فصل نهم: جریان غیرکامل

۲۹۵	توزیع زمان اقامت سیال در ظروف واکنش
۲۹۷	E چگونگی توزیع زمان عمر سیال خروجی از یک ظرف
۲۹۸	روشهای تجربی
۲۹۹	F منحنی
۲۹۹	C منحنی
	رابطه بین منحنیهای F, Cs و E و "زمان متوسط" برای ظروف بسته ۳۰۰
۳۰۴	روابط مفید ریاضی
۳۰۴	مفاهیم متوسط و ناهماهنگی
۳۰۵	تابع Diracdelta
۳۰۶	انتگرال پیچ
۳۰۸	کاربرد روشهای ذکر شده
۳۱۰	راههای استفاده از اطلاعات توزیع زمان عمر
۳۱۴	تعیین مستقیم میزان تبدیل با استفاده از نتایج آزمایشهای با ردیاب

۳۱۷	مدلهای جریان غیرایده‌آل
۳۱۸	مدل پراکندگی (جریان plug پراکنده)
۳۲۰	تطبیق مدل پراکندگی با حالتی که شامل پراکندگی مختصر باشد
۳۲۳	تطبیق مدل پراکندگی با حالتی که شامل پراکندگی زیاد باشد
۳۲۵	هشدار و احتیاطهای لازم
۳۳۱	نتایج تجربی در مورد شدت اختلاط سیالها
۳۳۲	واکنش شیمیایی و پراکندگی
۳۴۰	مدل مخازن پشت سرهم
۳۴۲	میزان تبدیل در مدل مخازن پشت سر هم
۳۴۴	تعمیم
۳۴۴	سیستم دوره‌ای بسته
۳۴۶	جریان دوره‌ای با گذر سیال
۳۴۷	مدلهای چند پارامتری
۳۴۸	مدلهای محاسبه انحرافهای جزئی از جریان plug و دنباله‌های طویل
۳۵۲	مدل مخزن اختلاط حقیقی
۳۵۵	مدلهای با مقیاس زمان طولانی
۳۵۹	تشخیص معایب دستگاهها
۳۶۲	مدلهای مربوط به بسترهای سیال
۳۷۰	تذکر نهایی
۳۷۲	مسائل

فصل دهم: آمیختگی سیالها

۳۹۰	خود آمیختگی یک سیال متفرد
۳۹۰	درجه جدائی
۳۹۶	آمیختگی زود و دیر سیال
۳۹۹	خلاصه مطالب گفته شده درباره سیال متفرد
۴۰۳	مدلهایی برای حالت‌های جدائی غیر کامل سیال
۴۰۷	آمیختگی دو سیال قابل انحلال در یکدیگر
۴۰۹	توزیع محصولات در واکنشهای چندگانه
۴۱۴	مسائل

فصل یازدهم: مقدمات طرح رآکتور برای واکنشهای ناهمگون

۴۱۹	معادله سرعت واکنشهای ناهمگون
۴۲۴	روشهای تماس در سیستمهای دوفازی
۴۲۶	مسائل

فصل دوازدهم: واکنشهای سیال جامد

۴۳۳	انتخاب مدل
۴۳۶	مدل هسته ترکیب نشده برای قطعات کروی شکل یا ابعاد غیرقابل تغییر
۴۳۶	نفوذ از میان فیلم گاز کنترل کننده است
۴۳۹	نفوذ از میان لایه خاکستر کنترل کننده است
۴۴۲	واکنش شیمیائی کنترل کننده است
۴۴۴	معادلات سرعت واکنش در مورد قطعات کروی شکل کوچک شونده
۴۴۵	واکنش شیمیائی کنترل کننده می باشد
۴۴۶	نفوذ از میان فیلم گازی کنترل کننده می باشد
۴۴۷	تعمیم
۴۵۱	تعیین مرحله کنترل کننده سرعت واکنش
۴۵۶	کاربرد در طراحی
۴۵۸	قطعات هم اندازه، جریان plug جامدات، یکنواختی ترکیب نسبی گاز مخلوط قطعات غیر هم اندازه و بدون تغییر، جریان plug جامدات،
۴۵۸	یکنواختی ترکیب نسبی گاز
۴۶۱	جریان مخلوط قطعات با اندازه های یکسان و بدون تغییر یکنواختی ترکیب نسبی گاز
۴۶۷	جریان مخلوط قطعات با اندازه های مختلف ولی بدون تغییر یکنواختی ترکیب نسبی گاز
۴۶۹	اطلاعات اضافی
۴۷۰	کاربرد در طراحی بستر سیال همراه با خروج قطعات جامد کوچک
۴۷۸	واکنشهای آنی
۴۸۲	تذکرات
۴۸۴	مسائل

فصل سیزدهم: واکنشهای سیال - سیال

۵۰۰	معادله سرعت
۵۰۱	رژیمهای انتقال جرم و واکنش شیمیائی
۵۰۳	معادلات سرعت واکنشهای آبی حالات A&B
۵۰۷	معادلات سرعت واکنشهای تند، حالات C و D
۵۰۸	سرعتهای متوسط، حالات E و F
۵۰۸	معادله سرعت واکنشهای کند، حالت G
۵۰۹	معادله سرعت واکنشهای بی نهایت کند، حالت H
۵۰۹	پارامتر تبدیل فیلم M
۵۱۰	استفاده از مقادیر حلالیت بعنوان کلیدی در تعیین رژیم سینتیکی
۵۱۲	مطالعه قرائن رژیم سینتیکی به روش تجربی
۵۱۴	سرعت واکنشهای Slurry
۵۱۶	فرمانتاسیون در هوا
۵۱۶	تذکراتی در مورد سرعت واکنشها
۵۱۷	کاربرد در طراحی
۵۲۰	برجهای مناسب برای واکنشهای سریع، حالات A, B, C یا D
۵۲۴	برجهای مناسب برای واکنشهای کند
۵۳۹	دستگاههای توأم مخلوط کننده - جداکننده
۵۴۷	راههای تماس فازها بصورت نیمه پیوسته
۵۴۸	تقطیر همراه با واکنش شیمیائی و واکنشهای استخراجی
۵۵۰	تذکر
۵۵۲	مسائل

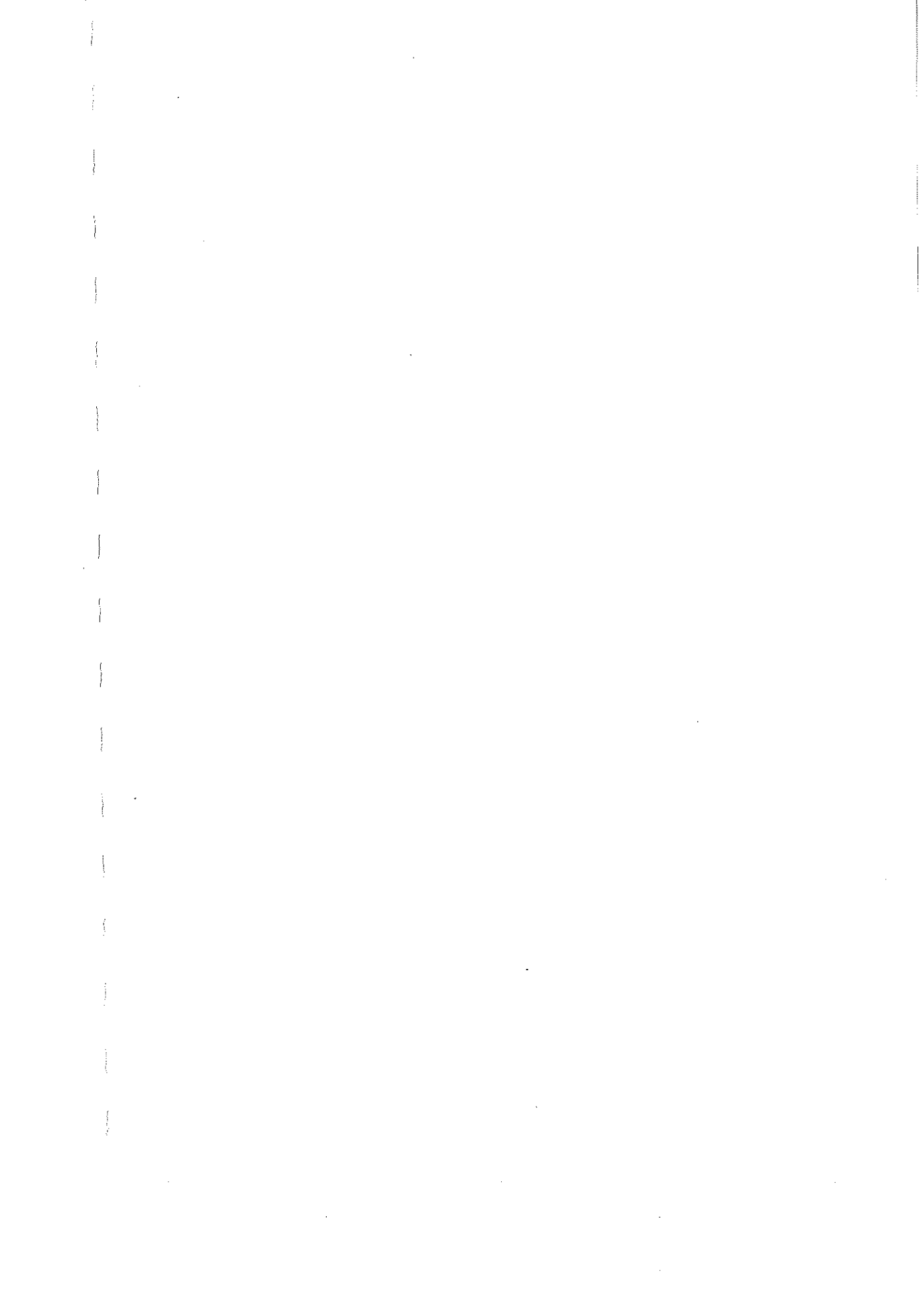
فصل چهاردهم: واکنشهایی که با دخالت کاتالیزور جامد انجام می گیرند

۵۶۷	معادله سرعت
۵۶۹	مقاومت فیلم کنترل کننده است
۵۷۰	پدیدههای سطحی کنترل کننده می باشند
۵۷۶	وقتی مقاومت در برابر نفوذ به حفره های کاتالیزر اهمیت یابد
۵۸۸	اثرات حرارتی حین واکنش

۵۹۲	ترکیب مقاومتها در مورد قطعات کاتالیزور با دمای ثابت
۵۹۴	روشهای تجربی بدست آوردن سرعت واکنش
۶۰۱	مقایسه راکتورهای آزمایشی با یکدیگر
۶۰۲	تعیین مقاومتهای کنترل کننده و معادله سرعت
۶۰۶	توزیع محصولات در واکنشهای چندگانه
۶۰۸	تجزیه ترکیب شونده واحد از دو مسیر
۶۰۹	تجزیه دوش به دوش ترکیب شونده
۶۱۰	واکنشهای پشت سرهم
۶۱۲	تعمیم بررسی نه کاتالیزورهای حقیقی
۶۲۴	کاربرد در طراحی
۶۲۸	راکتورهای بستر پر شده چند واحدی آدیاباتیک
۶۲۹	بسترهای پر شده چند واحدی با خنک کن بین واحدها
۶۳۸	راکتور بستر سیال
۶۴۸	مسائل

فصل یازدهم: کاتالیزورهائی که غیرفعال می شوند

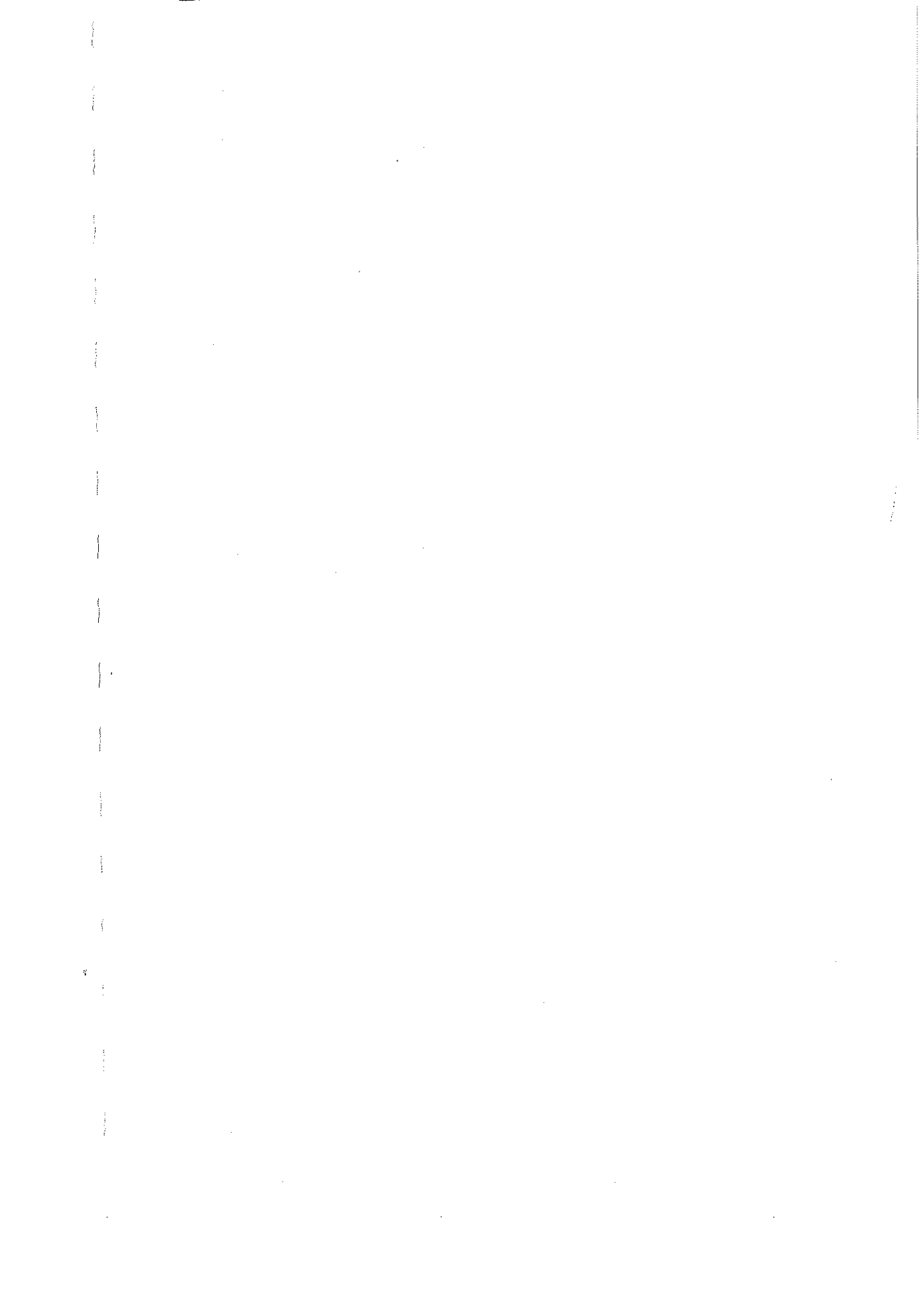
۶۷۰	مکانیسم غیرفعال شدن کاتالیزور
۶۷۴	معادله سرعت
۶۷۶	تعیین معادله سرعت با استفاده از نتایج تجربی
۶۷۸	توده ای از جامد: تعیین سرعت غیرفعال شدن مستقل
۶۸۴	توده ای از جامد: تعیین سرعت غیرفعال شدن موازی، پشت سرهم و دوش به دوش
۶۸۶	راکتورهای آزمایشگاهی با جریان مداوم جامد
۶۸۷	تعیین مکانیسم فساد کاتالیزور با استفاده از نتایج تجربی
۶۸۹	طراحی
۷۰۱	تذکر
۷۰۲	مسائل



فصل اول

مقدمه

۷ صفحه



فصل اول

مقدمه

کلیه فرآیندهای صنعتی برای تولید اقتصادی فرآورده‌های مورد نظر از مواد اولیه بصورت یک دسته مراحل پشت سر هم طراحی میشوند .

شکل ۱ - یک حالت معمولی را نشان میدهد . مواد خام در ابتداء از یک رشته مراحل تغییر فیزیکی میگذرند تا بشکل قابل ترکیب درآیند . سپس آنها را وارد رآکتور مینمایند .

محصولات واکنش باید مجدداً از مراحل تغییر فیزیکی مثل جدا سازی ، خالص سازی و غیره بگذرند تا فرآورده نهائی مورد نظر حاصل شود ،

طراحی دستگاههای مربوط به فرآیندهای فیزیکی در درس عملیات واحد مورد مطالعه قرار میگیرد . در این کتاب ما به مرحله تغییر شیمیائی در یک فرآیند توجه مینمایم . از نظر اقتصادی این مرحله ممکنست فاقد اهمیت باشد مثلاً " از یک مخزن اختلاط تشکیل شود . ولی اغلب ، مرحله تغییر شیمیائی نبض فرآیند محسوب میشود یعنی مرحله‌ای که یک تحول را از نظر اقتصادی موجه یا مردود می‌کند .

طرح رآکتور یک مسئله ساده و معمولی نمی‌باشد بلکه برای هر فرآیند طرحهای متعددی را میتوان در نظر گرفت . در یک طرح اقتصادی فقط بهای رآکتور نیست که باید حداقل برسد زیرا در یک طرح پیشنهادی ممکنست بهای رآکتور اندک فرض شود ولی محصولات حاصل از آن بوجهی باشند که خالص سازی فرآورده‌ها هزینه بیشتری از یک طرح ثانوی در بر داشته باشد . بنابراین برای یک طرح صحیح ، تمام فرآیند را از نظر اقتصادی باید مورد توجه قرار داد .

در طرح رآکتور باید از اطلاعات ، علم و تجربه در بسیاری از زمینه‌ها مثل ترمودینامیک سینتیک شیمیائی - مکانیک سیالات ، انتقال حرارت انتقال جرم و اقتصاد بهره گرفت . مهندسی واکنشهای شیمیائی استفاده از کلیه این عوامل در طراحی رآکتور محسوب میشود .

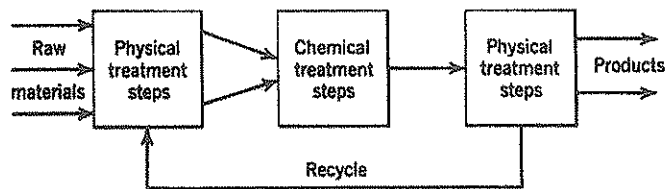
طرح رآکتورهای شیمیائی مبحثی است که فقط مختص مهندسی شیمی بوده و شاید

تنها زمینه‌ای است که مهندسی شیمی را بعنوان رشته جداگانه‌ای از مهندسی توجیه مینماید .
در طرح راکتور به دو سؤال باید پاسخ داده شود :

۱- چه تغییراتی اتفاق می‌افتد؟

۲- این تغییرات با چه سرعتی روی می‌دهند؟

اولین سؤال مربوط به ترمودینامیک و دومی به فرآیندهای مختلف مثل سینتیک شیمیایی و انتقال حرارت و غیره مربوط میشود .



شکل ۱- یک فرآیند معمولی شیمیایی -

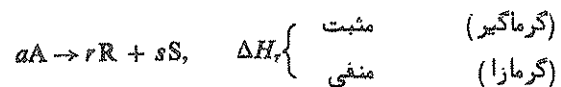
ارتباط دادن این مباحث بیکدیگر ممکنست بسیار مشکل باشد ، بنابراین در هر مطالعه بایستی از ساده‌ترین حالات آغاز نموده و با در نظر گرفتن عوامل دیگر ، به تجزیه و تحلیل پرداخت تا بتوان مسائل مشکلتری را نیز مورد بررسی قرار داد .

ابتداء نظری کلی به مطالب درسی می‌اندازیم . بعضی از آنها تکراری و بعضی تازه هستند ، بحث خود را با ترمودینامیک و سینتیک شیمیایی آغاز مینمائیم .

ترمودینامیک

ترمودینامیک دو نوع اطلاعات لازم در طراحی را ارائه میدهد ، حرارت آزاد شده در واکنش و حداکثر پیشرفت فعل و انفعال .

واکنشهای شیمیایی بدون استثناء همراه با آزاد شدن یا جذب حرارت میباشند و در یک طرح صحیح دانستن میزان آنها لازمست . فعل و انفعال زیر را در نظر میگیریم .



حرارت واکنش در دمای عبارت از مقدار حرارتی است که از محیط به سیستم منتقل میشود وقتی a مول از A به r مول از R و s مول از S تبدیل میگردد بشرط آنکه سیستم قبل و بعد از واکنش در یک دما و فشار باشد .

با معلوم بودن و یا محاسبه حرارت واکنش از روی اطلاعات و ارقام موجود در - جداول ترموشیمی ، میزان اثرات حرارت در طول واکنش بدست میآید .

همچنین ترمودینامیک اجازه محاسبه ثابت تعادل K را با استفاده از مقادیر انرژی آزاد، ترکیب شوندگان میدهد. مثلاً در مورد واکنش فوق:

$$\Delta G^\circ = rG_B^\circ + sG_C^\circ - aG_A^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

با دانستن ثابت تعادل حداکثر مقدار محصولات حاصل از واکنش را میتوان

تخمین زد.

سینتیک شیمیائی

در تحت شرایط مناسب ممکنست مواد را تغییر شکل داده و به اجسام جدید و متفاوتی تبدیل نمود. در صورتیکه این تغییر شکل با جابجا شدن یا توزیع مجدد اتمهای تشکیل دهنده همراه بوده و در نتیجه آن ملکولهای تازه‌ای تولید شود یک فعل و انفعال شیمیائی انجام گرفته است. علم شیمی به بررسی این پدیده‌ها میپردازد. مکانیسم و چگونگی انجام آنها، تغییرات فیزیکی و انرژی محصولات بدست آمده از واکنش و بالاخره سرعت حصول آنها را مورد مطالعه قرار میدهد.

سینتیک شیمیائی از نظر مهندسی شیمی بسیار اهمیت دارد. این علم عبارت از مطالعه عواملی است که بر سرعت واکنش اثر میگذارند و نیز توضیح این سرعت میباشد. دانستن آن از چند جهت مهم است.

۱- این علم برای محققین زمینه‌های شیمی فیزیک وسیله‌ایست که میتوانند با استفاده از آن طبیعت سیستمهای واکنش کننده را بمنظور درک چگونگی تشکیل و شکسته شدن پیوندهای شیمیائی و تخمین انرژی و پایداری آنها بشناسند.

۲- برای علماء شیمی اهمیت این علم بیشتر است زیرا طرز واکنش اجسام گویای ساختمان ملکولی آنها است و بدین ترتیب استحکام نسبی پیوندهای شیمیائی و ساختمان مولکولی اجسام را میتوانند دریابند.

۳- بعلاوه این علم پایه تئوریهای مهمی را در احتراق و انحلال تشکیل داده و نیز روشی بمنظور مطالعه انتقال حرارت و جرم و بدست آوردن پدیده‌های سرعت در سایر زمینه‌ها بدست میدهد.

۴- دانستن سینتیک شیمیائی برای یک مهندس شیمی بمنظور طرح دستگاهی در مقیاس صنعتی که این واکنشها در آن انجام گیرد ضروریست، مسلمست که اگر واکنش آنقدر سریع باشد که سیستم را بتوان در حال تعادل فرض کرد، طرح ساده میشود. اطلاعات سینتیکی مورد لزوم نبوده و فقط از علم ترمودینامیک برای محاسبات استفاده بعمل میآید. روش بیان قوانین سرعت واکنش بستگی زیادی بنوع واکنش داشته و باین جهت ابتداء

انواع واکنشها را توضیح میدهیم .

تقسیم بندی واکنشها

راههای متعددی برای تقسیم بندی واکنشها وجود دارد . در مورد مهندسی فعل و انفعالات شیمیایی بهترین روش تقسیم بندی بر اساس تعداد فازهای موجود میباشد . بطور کلی واکنشها را به دودسته همگون و غیر همگون تقسیم مینمایند . واکنشی را همگون مینامند که تنها در یک فاز صورت بگیرد ، و واکنشی را غیر همگون گویند که برای انجام آن حداقل دو فاز لازم باشد . بدیهی است در این تقسیم بندی تنها وجود دو فاز کافی است و اینکه واکنش تنها در یک فاز یا در هر دو فاز و یا در سطح مشترک صورت گیرد و یا ترکیب شوندگان و محصولات واکنش بین فازها تقسیم شده یا در یک فاز باقی بمانند بدون اهمیت است .

بعضی اوقات این تقسیم بندی کاملاً " گویا نیست ، مثلاً " در مورد واکنشهای بیوشیمیایی و یا واکنشهای آنزیمی این مطلب روشن است .

در واکنشهای آنزیمی ، آنزیم در تشکیل پروتئینها دخالت میکند خود آنزیمها پروتئینهایی با جرم مولکولی زیاد و در اندازههای کلوئیدی بین ۱۰ تا ۱۰۰ میلی میکرون هستند ، بنابراین محلولهای محتوی آنزیم سیستمهایی بین حالت همگون و غیر همگون میباشد . با وجود آنکه گاهی این سیستمها را ریز غیر همگون (*micro heterogeneous*) مینامند ، ما آنها را در تقسیم بندی جداگانه‌ای منظور نخواهیم کرد زیرا با در نظر گرفتن سینتیک این واکنشها ، میتوان آنها را با توجه به شرایط ، همگون و یا غیر همگون محسوب کرد . مثالهای دیگری که تشخیص نوع سیستم در آنها مشکل است ، واکنشهای بسیار سریع مثل احتراق گازها میباشد . در این حالت وضعیت بسیار نامتجانسی در مورد غلظت و دما بوجود میآید . اما میتوان قبول کرد که تنها با یک فاز سرو کار نداریم زیرا لازمه وجود یک فاز وجود دما ، فشار و غلظت یکسان در سراسر سیستم میباشد . بنابراین نتیجه میگیریم که فقط با توجه به وضعیت واکنش ، میتوان نوع آنرا مشخص نمود .

نوع دیگری از فعل و انفعالات را که در این تقسیم بندی باید در نظر داشت ، واکنشهای کاتالیزری میباشد که سرعت آنها (*rate*) در اثر حضور موادی که جزء ترکیب شوندگان و یا محصولات واکنش نیستند تغییر مینماید . غلظت این مواد خارجی که آنها را کاتالیزر مینامند لازم نیست زیاد باشد . کاتالیزرها بصورت واسطه‌ای عمل مینمایند و باعث نقصان و یا افزایش سرعت واکنش شده و خود بدون تغییر و یا فقط با تغییر مختصری باقی مینمانند .

جدول (۱) تقسیم بندی انواع واکنشها را بموجب آنچه در این بخش آوردیم

همراه با مثالهایی در هر مورد نشان میدهد.

جدول (۱)

تقسیم بندی واکنشهای شیمیایی که در طرح راکتور حائز اهمیت میباشند.

کاتالیزری	غیر کاتالیزری	
بیشتر واکنشهاییکه در فاز مایع صورت میگیرند	بیشتر واکنشهایی که در فاز گاز انجام میگیرند	همگون
واکنشهایی که در سیستم های کلوئیدی انجام میگیرند	واکنشهای سریع مثل احتراق تند	
سنتز آمونیاک، اکسید کردن آمونیاک بمنظور تهیه اسید نیتریک، شکستن کاتالیزری مواد نفتی - سنتز متانول	احتراق ذغال سنگ، تشویه سنگ معدن، اثر اسید بر روی اجسام جامد، جذب همراه با واکنش در سیستم گاز - مایع	غیر همگون

متغیرهایی که بر سرعت واکنش اثر میگذارند.

متغیرهای زیادی سرعت واکنش را تغییر میدهند، در سیستمهای همگون، دما، فشار، غلظت متغیرهای واضحی هستند، در سیستمهای غیر همگون بدلیل آنکه بیش از یک فاز موجود میباشد، مسئله پیچیده تر میشود. در طول واکنش مواد باید از فازی به فاز دیگر منتقل شوند. بنابراین سرعت انتقال جرم میتواند مهم باشد. مثلاً "در احتراق ذغال سنگ نفوذ اکسیژن در فیلم گازی محیط بر قطعه ذغال، و لایه خاکستر موجود در سطح آن ممکنست عامل مهمی در محدود کردن سرعت واکنش بشمار آید بعلاوه انتقال حرارت نیز ممکنست اهمیت داشته باشد. مثلاً "واکنش گرمائی را در نظر میگیریم که در سطح داخلی یک کاتالیزر جامد متخلخل صورت میگیرد. در این حالت مواد ترکیب شونده بایستی داخل تخلخل کاتالیزر شده و محصولات واکنش از آن خارج شوند. بعلاوه در نقاط مختلف کاتالیزر حرارت حاصل از واکنش آزاد میشود. در صورتیکه واکنش سریع بوده و حرارت فوراً خارج نگردد، توزیع دمای بسیار نامتجانسی در داخل قطعه کاتالیزر ایجاد میگردد که بنوبه خود سبب حاصل شدن سرعتهای گوناگونی در نقاط مختلف آن میشود. هرچه واکنش سریع تر باشد مسائل انتقال جرم و حرارت مهم تر بوده و در فعل و انفعالات بسیار تند حتی ممکنست عوامل محدود کننده واکنش بشمار آیند. بنابراین در واکنشهای غیر همگون، انتقال حرارت و جرم عوامل مهمی در مشخص کردن سرعت واکنش میباشند.

در تمام موارد، در صورتیکه واکنش شامل تعدادی از مراحل پشت سر هم باشد، کندترین آنها مهمترین اثر را داشته و میتوان گفت که عامل کنترل کننده فعل و انفعال میباشد. مسئله مهم مشخص کردن اثرات متغیرها بر روی هر یک از مراحل و شدت این تاثیرات است. تنها با دانستن کمیت هر یک از این عوامل است که میتوان تصویر روشنی از اثرات آنها بر روی سرعت واکنش بدست آورد. بعلاوه فقط داشتن این اطلاعات است که امکان استفاده از نتایج آزمایشگاهی را در تخمین و طرح دستگاههای بزرگ صنعتی میسر میسازد.

مشخص کردن سرعت واکنش

سؤال دیگری که پیش میآید بیان کردن سرعت واکنش بوجهی است که مفیدترین و صحیحترین حالت ممکن را داشته باشد. برای این منظور تعدادی از معادلات سرعت را که همگی بهم ارتباط داشته و مبین خواص متمرکز (intensive) سیستم میباشد در نظر میگیریم. در ابتدا باید سازندهای مثل i موجود در واکنش را در نظر گرفت و سرعت واکنش را نسبت بآن سنجید. در صورتیکه تغییرات تعداد مولهای این جسم نسبت بزمان در اثر واکنش، dN_i/dt باشد معادلات سرعت باشکال مختلف بیان میشوند. بر مبنای واحد حجم سیال ترکیب شونده:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(حجم سیال) (زمان)}} \quad (3)$$

بر مبنای واحد جرم جامد در سیستمهای سیال - جامد

$$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(جرم جامد) (زمان)}} \quad (4)$$

بر مبنای واحد سطح مشترک در سیستمهای متشکل از دو سیال یا به مبنای واحد سطح در سیستمهای گاز - جامد

$$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(سطح) (زمان)}} \quad (5)$$

بر مبنای واحد حجم جامد در سیستمهای گاز - جامد

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(حجم جامد) (زمان)}} \quad (6)$$

بر مبنای واحد حجم راکتور در صورتیکه با آنچه به مبنای واحد حجم سیال بیان گردید متفاوت باشد.

$$r_i''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مولهای } i \text{ تولید شده}}{\text{(حجم رآکتور) (زمان)}} \quad (7)$$

در سیستمهای متجانس، حجم سیال موجود در رآکتور غالباً " برابر با حجم خود رآکتور میباشد. در چنین شرایطی V_r و V با یکدیگر برابر بوده و معادلات ۳ و ۷ مشابه یکدیگر خواهند بود. در سیستمهای غیرمتجانس با انواع معادلات مربوط به سرعت واکنش برخورد می شود و استفاده از یکی از معادلات بستگی به سهولت کاربرد آن دارد. سرعت واکنش تابعی از حالت و وضعیت سیستم خواهد بود.

$$r_i = f_i(\text{حالت سیستم})$$

شکل این تابع بدون توجه به نحوه بیان سرعت واکنش بدون تغییر میماند و تنها ثابتهای تناسب و ابعاد آنها است که برای هر صورت از معادله سرعت تفاوت مینماید. با توجه به معادلات ۳ الی ۷ روابط زیر بین شکل های مختلف سرعت واکنش برقرار میباشد.

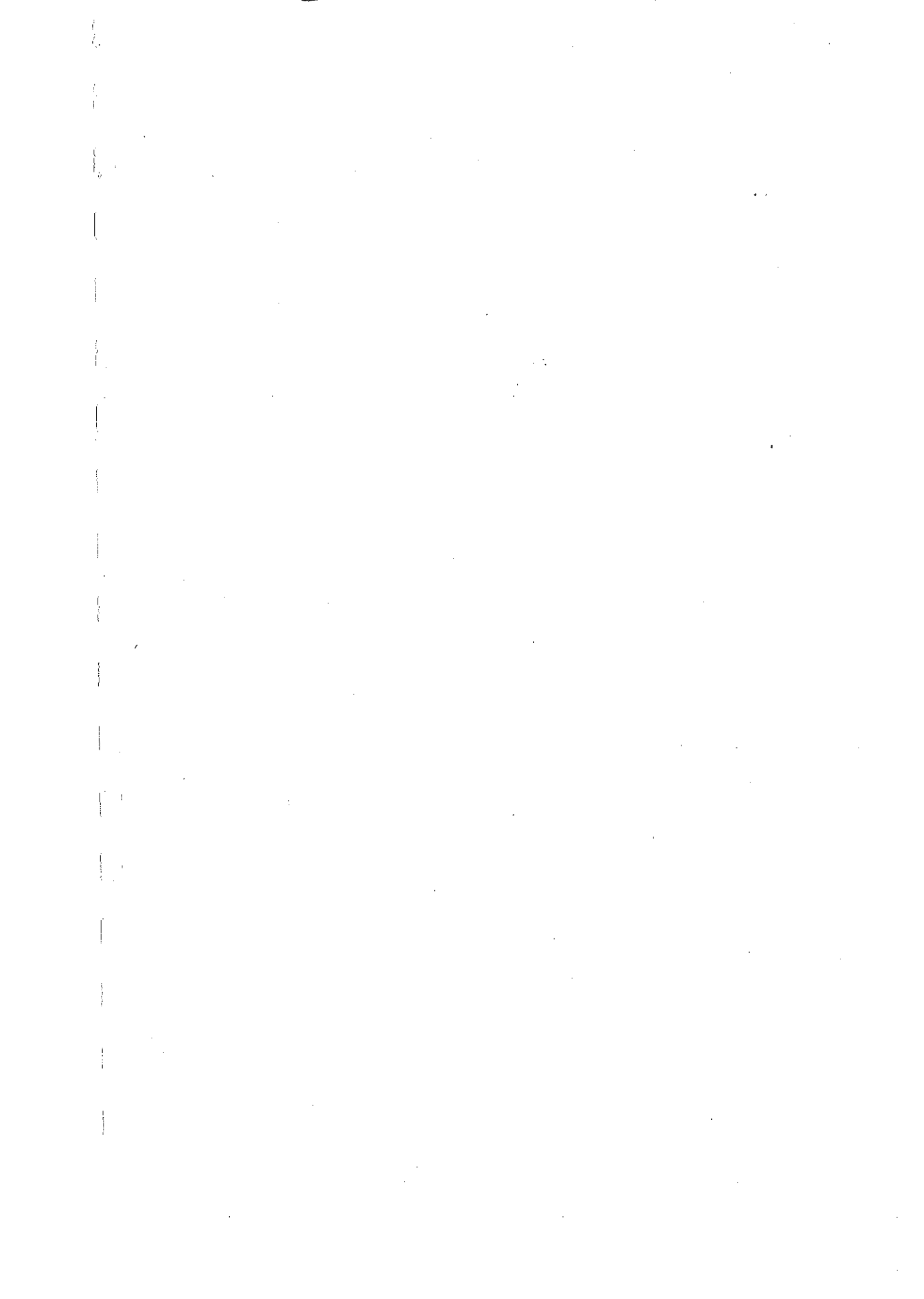
$$r_i''' (\text{حجم رآکتور}) = r_i'' (\text{حجم جامد}) = r_i' (\text{سطح جامد}) = r_i (\text{جرم جامد})$$

یا:

$$Vr_i = Wr_i' = Sr_i'' = V_r r_i''' = V_r r_i''' \quad (8)$$

طرح کلی و برنامه کار

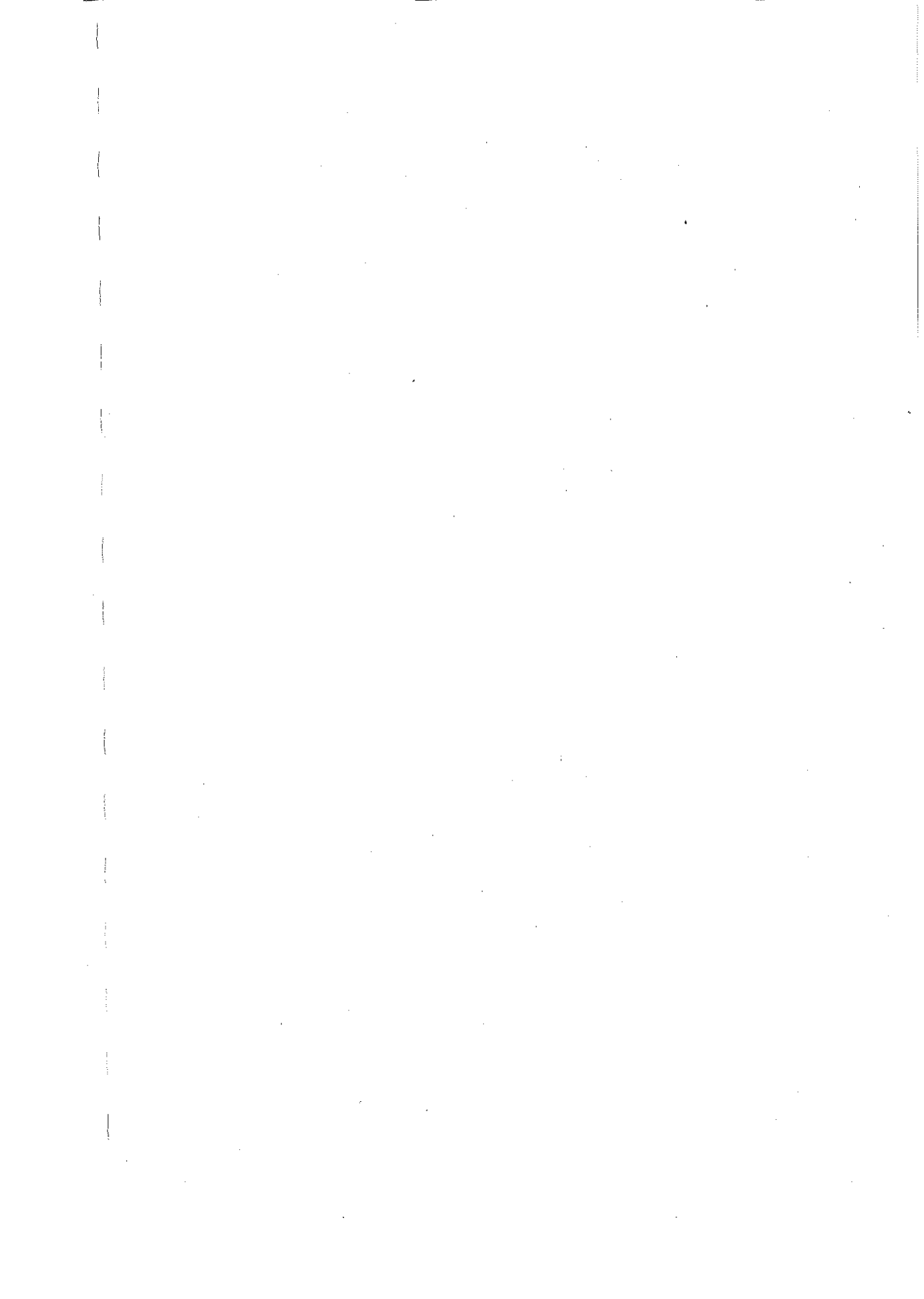
طرح کلی ما در این کتاب بر اساس زیر است، ابتداءً از سیستمهای متجانس آغاز میکنیم (فصل ۲ تا ۱۰) و چگونگی بدست آوردن معادلات سرعت را با استفاده از تئوریهای موجود (فصل ۲) و همچنین به طریق تجربی (فصل ۳) شرح داده و سپس، کاربرد آنها را در طرح رآکتورهای غیر پیوسته و مداوم در حالت جریان کامل (فصل ۴ تا ۸) و غیر کامل در رآکتورهای حقیقی (فصل ۹ و ۱۰) مورد بررسی قرار میدهیم. سپس از پیچیدگی موجود در طرح سیستمهای نامتجانس بحث خواهیم کرد (فصل ۱۱) آنگاه مقدمات مسائل خاص مربوط به سیستمهای سیال - جامد بدون حضور کاتالیزر و سیستمهای متشکل از دو سیال و سیستمهای سیال - جامد با حضور کاتالیزر بترتیب در فصول بعد (۱۲ تا ۱۵) مطرح خواهند گردید.



فصل دوم

سرعت و انشای متجانس

۲۸ صفحه



فصل دوم

سرعت واکنشهای متجانس

در واکنشهای متجانس تمام ترکیب شونده‌ها در یک فاز که ممکن است گاز، مایع و جامد باشد موجود هستند. همچنین در صورتیکه واکنش کاتالیزری باشد، کاتالیزر هم بایستی در همان فاز حضور داشته باشد. با وجود آنکه روشهای متعددی برای بیان سرعت واکنش وجود دارد، در سیستمهای متجانس تنها یک طریق بکار میرود که عبارت از محاسبه سرعت بر مبنای واحد حجم سیال یا سیستم میباشد. باین ترتیب سرعت واکنش سازنده‌ای مانند A عبارتست از:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) \quad \frac{\text{مولهای A که در اثر واکنش حاصل میشود}}{(\text{واحد حجم}) (\text{واحد زمان})} \quad (1)$$

با این تعریف، اگر A در واکنش بعنوان محصول ایجاد شود، سرعت مثبت است و اگر جسمی باشد که در واکنش بمصرف برسد سرعت منفی خواهد بود.

باین ترتیب متغیرهایی که در پیشرفت این قبیل واکنشها مؤثر میباشند عبارتند از غلظت سازندگان، دما و فشار سیستم، شکل ظرف واکنش، خواص سطحی مواد جامد در تماس با فاز و قابلیت نفوذ پذیری سیال، در سرعت واکنشهای متجانس اثری ندارند* بنابراین معادله سرعت ترکیب سازنده را میتوان بشکل زیر نشان داد:

$$r_A = f(\text{غلظت، فشار و دما})$$

این متغیرها بیکدیگر وابسته هستند. باین ترتیب که با مشخص کردن فشار، غلظت و دمای فاز را میتوان بدست آورد. ** پس میتوان بطور کلی رابطه زیر را نوشت:

$$r_A = f(\text{غلظت، دما})$$

** در مورد واکنشهای بسیار سریع در محلولها، قابلیت نفوذ پذیری سیال نقش مهمی را ایفاء میکند و نفوذ ملکولهای ترکیب شونده‌ها در داخل محلول قبل از برخورد با یکدیگر گاهی اوقات مرحله محدود کننده واکنش را تشکیل میدهند که در این صورت

در این فصل با اشکال مختلفی از این رابطه برخورد خواهیم کرد، به‌علاوه بر مبنای تئوریهای شیمیایی وابستگی سرعت واکنش را با غلظت و دما بیان خواهیم نمود و بالاخره مسئله تخمین سرعت واکنش را مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

بستگی سرعت واکنش با غلظت

قبل از آنکه بتوانیم جمله مربوط به غلظت را در معادله سرعت بیابیم باید تفاوت‌های بین واکنشهای مختلف را بدانیم، این وجه تمایز بر مبنای شکل و تعداد معادلاتی که برای بیان پیشرفت واکنش لازمست قرار داده میشود.

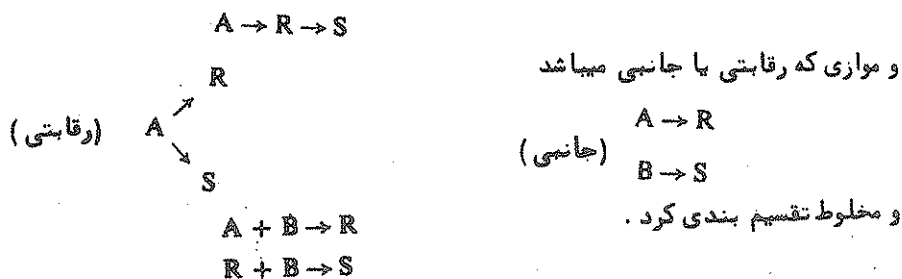
نظر بآنکه ما تنها به جمله مربوط به غلظت در معادله سرعت توجه داریم فرض میکنیم که دمای سیستم ثابت بماند.

واکنشهای منفرد و مرکب

معمولا " با در نظر گرفتن و مطالعه معادله شیمیایی و اجسام حاصل از واکنش در چند دما میتوان دریافت که با یک واکنش منفرد و یا مرکب سروکار داریم.

هنگامی که یک معادله شیمیایی و یک معادله سرعت برای نشان دادن پیشرفت واکنش کافی باشد واکنش را منفرد مینامند، و وقتی بیش از یک معادله شیمیایی برای توجه تغییرات در واکنش و بیش از یک معادله سرعت برای محاسبه این تغییرات لازم باشد واکنش مرکب است.

واکنشهای مرکب را میتوان به واکنشهای سری یا پشت سر هم:



واکنش مخلوط ذکر شده در فوق در حقیقت یک واکنش موازی نسبت به B و سری نسبت به A و R و S میباشد.

این مرحله را **microscopic limiting step** مینامند.

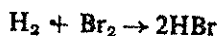
در حقیقت این وابستگی متغیرها تنهادر حالت تعادل صادق میباشد، معیذاً بطلت موجود نبودن رابطه مناسب تری فرض میکنیم که در مورد سیستمهایی که به سرعت تغییر نمیکنند ولو در حالاتی غیر از تعادل هم برقرار است.

واکنشهای ابتدائی و غیر ابتدائی

واکنش منفردی یا معادله زیر در نظر میگیریم: $A + B \rightarrow R$
 در صورتیکه فرض نمائیم مکانیسمی که سرعت واکنش را کنترل مینماید شامل برخورد یا ترکیب ملکولهای منفرد A با B بوده و در نتیجه آن محصول واکنش حاصل میگردد، تعداد برخوردهای ملکولهای A و B متناسب با سرعت واکنش خواهد بود. اما تعداد برخوردها در یک دمای معین متناسب با غلظت ترکیب شوندهگان در مخلوط واکنش میباشد بنابراین از بین رفتن ملکولهای A با معادله زیر داده میشود.

$$-r_A = kC_A C_B$$

این قبیل واکنشها را که در یک مرحله صورت میگیرند واکنشهای ابتدائی مینامند و در آنها معادله سرعت توسط معادله شیمیائی مربوطه روشن میگردد. هنگامیکه هیچگونه رابطه مستقیمی بین معادله شیمیائی و سرعت وجود نداشته باشد با یک واکنش غیر ابتدائی سروکار داریم. یک مثال معروف در این مورد واکنش بین تیدروژن و برم میباشد



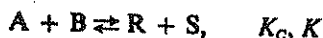
با معادله سرعت:

$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

واکنشهای پیچیده را میتوان تصور کرد که از یک سری فعل و انفعالات ابتدائی تشکیل شدهاند و دلیل آنکه ظاهراً " فقط با یک واکنش شیمیائی سروکار داریم آنستکه مقدار مواد واسطه‌ای بسیار قلیل و غیر قابل اندازه‌گیری است. این مطلب بعداً" مورد بحث قرار خواهد گرفت.

تبادل در واکنشهای ابتدائی از نظر سینتیک شیمیائی

واکنش ابتدائی و برگشت پذیر را در نظر میگیریم



سرعت تشکیل R عبارتست از

سرعت تشکیل $r_{R,forward} = k_1 C_A C_B$

تشکیل

و سرعت برگشت R:

سرعت تبدیل $-r_{R,reverse} = k_2 C_R C_S$

تبدیل

در حالت تعادل دو سرعت با یکدیگر برابرند

$$r_{B,forward} + r_{B,reverse} = 0$$

برگشت رفت

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (2)$$

برای این واکنش مقدار K_C (ثابت تعادل) عبارتست از:

$$K_C = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (3)$$

در هنگام تعادل:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$$

نظر باینکه K_C و k_1/k_2 ثابت‌هایی مستقل از غلظت بوده و هنگام تعادل با یکدیگر برابرند نتیجه میگیریم که در تمام غلظتها باید با یکدیگر مساوی باشند. ولی در شرایط غیر از حالت تعادل معادلات ۲ و ۳ صادق نیستند بنابراین.

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \left[= \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \right] \text{ تنها در حالت تعادل}$$

برای واکنشهای غیر ابتدائی نمیتوان مانند حالت قبل معادله‌ای کلی بدست داد. مهذا Denbigh (۱۹۵۵) این مطلب را بررسی نموده و محدودیتهائی را که ترمودینامیک در شکل معادلات سرعت ایجاد مینماید روشن نموده است. بنابراین سرعت واکنش، تعادل را بصورت یک حالت دینامیکی مداوم که در آن عمل تبدیل ترکیب شوندگان به محصول و بالعکس مرتباً انجام میگردد توجیه میکند. پس میتوانیم حالت تعادل را به سه طریق زیر تعریف نمائیم.

۱- از نظر ترمودینامیک وقتی سیستمی را در حال تعادل با محیط آن که در دما و فشار مشخصی است فرض میکنیم که انرژی آزاد سیستم در کمترین مقدار خود باشد. بنا بر این برای هر تغییر دور از حالت تعادل،

$$(\Delta G)_{p,T} > 0$$

۲- از نظر ترمودینامیک آماری، تعادل حالتی از سیستم است که شامل بیشترین وضعیت‌های ملکولی با احتمال برابر باشد. این وضعیتهای از نظر ماکروسکوپی قابلیت تمایز ندارد. بنابراین بطور کلی حالتی از سیستم که بالاترین احتمال رسیدن بآن وجود دارد، بنام حالت تعادل خوانده میشود.

۳- از نظر سینتیک شیمیائی، سیستم وقتی در حال تعادل است که سرعت‌های تمام واکنش‌های ابتدائی رفت و برگشت با یکدیگر برابر باشند. هر یک از این مفاهیم بستگی به تصور ما از انرژی-احتمالات و سرعت واکنش دارد. در حقیقت مفاهیم تعادل از نظر ترمودینامیک و ترمودینامیک آماری توصیف یک حالت مشترک از دو دید مختلف است.

حال آنکه تعادل از نظر علم سینتیک دارای مفهوم وسیع تری است زیرا درک آن نیاز به دانستن مکانیسم واکنشها در سیستم های خارج از حالت تعادل دارد. بنابراین این علم برای کمک به درک آنچه در سیستم اتفاق میدهد مفیدتر است.

ملکولاریته و درجه واکنش

ملکولاریته (Molecularity) یک واکنش ابتدائی عبارت از تعداد ملکولهای است که در مرحله تعیین سرعت واکنش دخالت مینمایند. ملکولاریته واکنشها معمولاً یک یا دو و بندرت سه میباشد. لازم بتذکر نیست که ملکولاریته تنها در مورد واکنشهای ابتدائی مطرح است و باید عددی صحیح باشد. غالباً مشاهده میشود که سرعت پیشرفت یک واکنش را که شامل اجسام A و B و ... D می باشد میتوان بشکل زیر نشان داد:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (5)$$

a و b و ... d لازم نیست ضرائب معادله شیمیائی مربوطه باشند. توانهای غلطت موجود در معادله (5) را درجه واکنش مینامند. باین ترتیب واکنش فوق

درجه a نسبت به A

درجه b نسبت به B

و رویهم از درجه n میباشد.

نظر بآنکه درجات واکنش مربوط به معادلات تجربی سرعت هستند لازم نیست حتماً عدد صحیح باشند اما ملکولاریته یک واکنش ساده چون مربوط به مکانیسم حقیقی آن میباشد مسلماً عدد صحیح خواهد بود.

ثابت سرعت k

وقتی معادله سرعت یک واکنش متجانس از درجه n به شکل رابطه 5 باشد، واحد ثابت سرعت عبارتست از:

$$(time)^{-1}(concentration)^{1-n} \quad (6a)$$

که در مورد یک واکنش درجه اول خواهد شد:

$$(time)^{-1} \quad (6b)$$

معادلات سرعت واکنش

در بیان معادله سرعت میتوان از هر مقیاسی که معادل با غلظت باشد مثل فشارهای جزئی سازندگان استفاده نمود.

$$r_A = k p_A^a p_B^b \dots p_D^d \quad \text{بنابراین}$$

این مسئله درجه واکنش را تغییر نمیدهد و تنها باعث تغییر در بعد ثابت سرعت میشود. واکنشهای ابتدائی را غالباً "با معادله‌ای که ثابت سرعت و نیز ملکولاریته را نشان میدهد بیان مینمایند. مثلاً" معادله زیر



یک واکنش غیر بازگشتی دو ملکولی با ثابت سرعت درجه دوم k_1 را مشخص میکند که معادله سرعت آن عبارتست از:

$$-r_A = r_B = k_1 C_A^2$$

نوشتن معادله ۷ بشکل:



صحیح بنظر نمیرسد زیرا در اینصورت معادله سرعت واکنش بصورت زیر درخواهد آمد:

$$-r_A = r_B = k_1 C_A$$

بنابراین باید بین یک معادله شیمیائی که میتوان آنرا در هر ضریب دلخواه ضرب نمود و معادله‌ای که یک واکنش ابتدائی را نمایش میدهد تفاوت قائل شد.

باید دانست که بیان یک واکنش ابتدائی بطریقی که ارائه شد برای رفع تمام مجهولات کافی بنظر نمیرسد بلکه گاهی لازمست که جسمی هم که ثابت سرعت مربوط بانست مشخص گردد. مثلاً "واکنش زیر را در نظر میگیریم.



در صورتیکه پیشرفت واکنش را نسبت به B بسنجیم:

$$-r_B = k_2' C_B C_D^2$$

و اگر نسبت به D سنجیده شود:

$$-r_D = k_2'' C_B C_D^2$$

و بالاخره اگر نسبت به محصول واکنش یعنی T سنجیده شود:

$$r_T = k_2''' C_B C_D^2$$

از روی ضرائب معادله شیمیائی خواهیم داشت:

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

بنابراین

$$k_2' = \frac{1}{2} k_2'' = \frac{1}{3} k_2'''$$

معادله (۸) روشن نمینماید که k_2 ثابت سرعت کدام معادله میباشد.

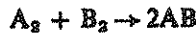
بنابراین برای جلوگیری از اشتباه، در نمایش یک واکنش ابتدائی که شامل

چندین ترکیب شونده میباشد باید جسمی که منای محاسبات است مشخص گردد.

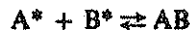
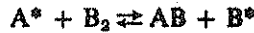
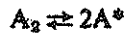
بطور مختصر باید در نشان دادن معادله سرعت دقت کافی می‌ذول گردد. بمنظور
پیش‌گیری از هرگونه لغزش، بهترین روش نوشتن معادله شیمیائی مربوط و سپس افزودن
معادله کامل سرعت بآن و ذکر بعد ثابت سرعت است.

مدلهای سینتیک واکنشهای غیر ابتدائی

برای توجیه سرعت واکنشهای غیر ابتدائی فرض میکنیم که این فعل و انفعالات
از یک سلسله واکنشهای ابتدائی تشکیل گردیده‌اند. ولی اندازه‌گیری و یا مشاهده مواد
واسطه‌ای واکنش بعلت ناچیز بودن مقادیر آن‌ها غیر ممکنست. باین ترتیب تنها مواد
ترکیب شونده و محصولات واکنش در طی یک فعل و انفعال بظاهر ساده مشاهده میشوند.
مثلاً "اگر سرعت واکنش زیر:

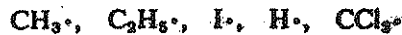


نشان دهد که فعل و انفعال، غیر ابتدائی است، میتوان برای توضیح سرعت آن یک رشته
واکنشهای ابتدائی بصورت زیر در نظر گرفت.

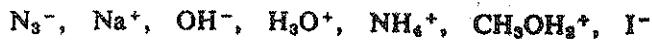


برای امتحان صحت چنین فرضیه‌ای باید دید که آیا معادله سرعت حاصل از آن با نتایج
تجزیه‌ی وفق میدهد یا خیر. مشخصات مواد واسطه‌ای واکنشها را علم شیمی بدست میدهد
و ممکنست آنها را بشکل زیر تقسیم بندی نمود:

رادیکالهای آزاد (بنیانهای آزاد) - آنها یا اجزاء بزرگتری از ملکولهای پایدار که دارای
یک یا تعداد بیشتری الکترونها، غیر مزدوج میباشد، بنیانهای آزاد نامیده میشوند.
الکترون غیر مزدوج را با یک "نقطه" که روی فرمول جسم گذاشته میشود نشان میدهند.
بعضی بنیانهای آزاد نسبتاً "پایدار هستند مثل تری فنیل متیل. ولی بطور کلی بنیانهای
آزاد غیر پایدار و بسیار حساس میباشند. مثل:



یونها و اجسام قطبی - آنها، ملکولها یا اجزائی از ملکولها که دارای بار الکتریکی
میباشند مثل:



را یون مینامند. این اجسام ممکنست بصورت مواد واسطه فعال در واکنشها دخالت نمایند.
مولکولها: واکنش پشت سر هم زیر را در نظر میگیریم:



معمولا" این قبیل واکنشها را بعنوان چند گانه (مرکب) مورد مطالعه قرار میدهند. ولی R در صورتیکه جسم حاصل از واکنش اول، R، خیلی فعال باشد طول عمر آن بسیار کوتاه بوده و در نتیجه غلظت آن بسیار اندک خواهد شد. در چنین حالتی R بصورت محزا R بدست نیامده و میتوان آنرا یک واسطه فعال در نظر گرفت.

پیچیده‌های گذرا

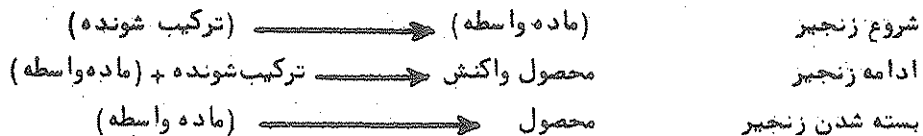
برخوردهای متعدد ملکولهای اجسام ترکیب شونده یا یکدیگر منحصر به توزیع نامتعادلی از انرژی بین آنها میگردد که ممکن است سبب اتساع یا فشردگی شدن پیوندها و بوجود آمدن ملکولهای ناپایدار و یا اجتماع ناپایدار چند ملکول شود که نوع اخیر بعدا" به محصول واکنش، و یا در اثر برخوردهای دیگر به ملکولهایی با حداقل تراز انرژی تبدیل میشود این حالات ناپایدار را پیچیده‌های گذرا مینامند.

واکنشهایی که از این طریق صورت میگیرند بر دو دسته هستند:

واکنشهای غیر زنجیری - در واکنشهای غیر زنجیری ماده واسطه در اولین فعل و انفعال حاصل شده و در مرحله بعدی که تشکیل محصول واکنش است بمصرف میرسد.



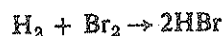
واکنشهای زنجیری - در واکنشهای زنجیری ماده واسطه در اولین مرحله که شروع زنجیر نامیده میشود تشکیل میگردد. سپس در مرحله ادامه زنجیر با ترکیب شونده ترکیب شده و محصول واکنش را بوجود میآورد و در ضمن این عمل نیز مجددا" ماده واسطه حاصل میشود. ماده واسطه در مرحله بسته شدن زنجیر بمصرف میرسد. باین ترتیب:



مرحله اصلی واکنشهای زنجیری ادامه زنجیر میباشد. در این مرحله ماده واسطه بمصرف نرسیده و در حقیقت مثل کاتالیزر عمل مینماید. باین ترتیب هر ملکول واسطه قبل از آنکه بمصرف برسد میتواند تا زمان زیادی بصورت کاتالیزر فعالیت نماید.

مثالهای زیر نمونه‌هایی از چند مکانیسم محسوب میشوند:

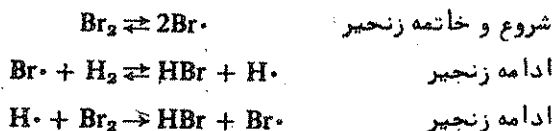
۱ - بنیانهای آزاد - مکانیسم واکنش زنجیری:



معادله سرعت تجربی آن عبارتست از:

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

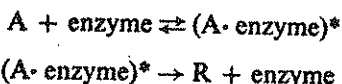
و مکانیسم واکنش را ممکنست بصورت زیر نشان داد:



۲ - واسطه‌های ملکولی - مکانیسم غیرزنجیری - نوع معمولی تخمیر که بوسیله آنزیمها



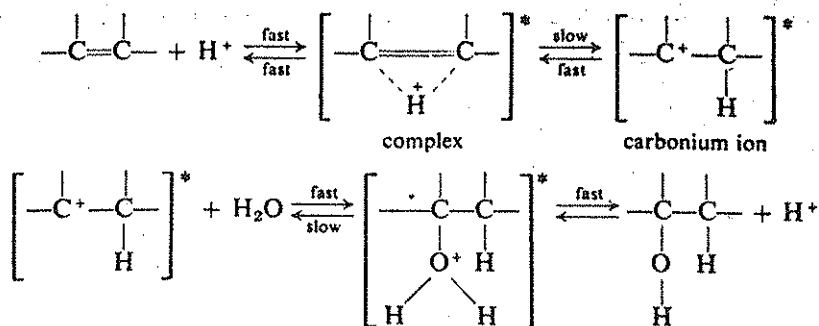
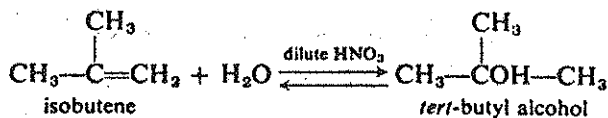
تسریع میگردد . واکنش فوق بترتیب زیر انجام میگردد



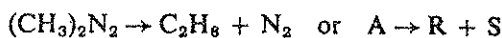
در این قبیل واکنشها غلظت مواد واسطه ممکنست خیلی ناچیز نباشد که در اینصورت برای

مطالعه آنها روش تجزیه خاصی که نخستین بار بوسیله Michaelis و Menten (۱۹۱۳)

۳ - واسطه‌های یونی - مکانیسم غیر زنجیری کاتالیزری - سرعت آب گیری هیدروکربور غیر اشباع ایزوبوتین در مجاوزت کاتالیزر اسید شامل تشکیل چندین ماده واسطه قطبی است .



۴ - پیچیده‌های گذرا - مکانیسم غیر زنجیری - تجزیه خود بخود آزومتان



در شرایط مختلف ممکنست از درجه اول ، دوم و یا بین این دو باشد . این قبیل پدیده‌ها را میتوان با فرض وجود یک شکل غیر پایدار و پیرانژی از ترکیب شونده توضیح داد بنابراین :

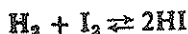
تشکیل ملکول پرنرزی $A + A \rightarrow A^* + A$

بازگشت بحالت پایدار در اثر برخورد مجدد $A^* + A \rightarrow A + A$

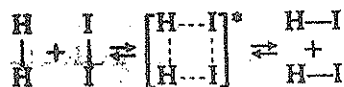
تجزیه خود بخود به محصولات واکنش $A^* \rightarrow R + S$

Lindemann (۱۹۲۲) برای اولین بار این قبیل واسطه‌ها را فرض نمود

۵ - پیچیده‌های گذرا، واکنش غیر زنجیری - جسم واسطه و واکنش زیر:



که یک فعل و انفعال ساده درجه دوم میباشد مثالی از نوع دیگر پیچیده‌های گذرا است که از تجمع ملکولها حاصل میگردد:



این واکنش را یک فعل و انفعال چهار مرکزی مینامند.

ابتداء بنیانهای آزاد را برای توضیح معادلات سرعت برخی از واکنشها فرض نمودند بدون آنکه دلیلی برای وجود آنها در دست باشد. اما در سالهای اخیر بدلیل تکمیل روشهای حساس‌تر تجربی مانند اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای با قدرت تفکیک زیاد و یا انجماد محلولهای واکنش در دماهای بسیار پائین وجود تعداد زیادی از بنیانهای آزاد مستقیماً مشاهده شده است. امروزه تصور می‌شود که این قبیل اجسام در بسیاری از واکنشها نقش بسیار مهمی را بر عهده داشته باشند. معمولاً واکنشهای بنیانهای آزاد در فازهای گاز و در دماهای بالا صورت میگیرند. اغلب اوقات این واکنشها بصورت زنجیری انجام گرفته و در مقابل تشعشع و وجود ناخالصی‌ها بشدت تاثیر پذیر میباشند. ناخالصی‌ها ممکنست با از بین بردن بنیانهای آزاد واکنش را بسیار کند و یا متوقف نمایند حال آنکه اثر تشعشع بعلت کمک در ایجاد بنیانهای آزاد در افزایش سرعت واکنش روشن است. واکنشهای یونی اغلب در محلولهای آبدار یا حلالهای قطبی دیگر صورت میگیرند. سرعت این واکنشها بستگی به نوع حلال داشته و معمولاً در اثر اسید یا باز تسریع میشوند. واکنشهای یونی در فازهای گازی تحت شرایط خاصی مانند دماهای بسیار بالا، تخلیه الکتریکی و یا تابش اشعه γ نیز ممکنست انجام گیرند. Olah (۱۹۷۰) اطلاعاتی را که تا کنون در مورد این قبیل واسطه‌های حساس‌آلی در دست است مورد بررسی قرار داده

است. مواد واسطه از نوع گذرا Transition-type intermediates

را اجسام ناپایداری فرض مینمایند که در قله انرژی قرار داشته باشد. هیچگونه دلیل مستقیمی برای وجود آنها در دست نیست معه‌ذا فرض موجود بودن این مواد میتواند نتایج تجربی را توجیه نماید. وجود مواد واسطه‌ای متشکل از ملکولهای تجزیه شونده را در واکنشهای مختلف در فازهای گاز و نیز مایع مشاهده نموده‌اند.

روش امتحان مدل‌های سرعت

دوم مسئله جستجو برای یافتن مکانیسم صحیح واکنش را مشکل مینماید. اول آنکه واکنش ممکنست دارای بیش از یک مکانیسم باشد مثلاً "از طریق بنیانهای آزاد و نیز یونی انجام گیرد و سرعت نسبی آنها با شرایط واکنش تغییر نماید. و دوم آنکه، بیش از یک مکانیسم بتواند نتایج تجربی را توجیه نماید. حل چنین مسائلی دشوار بوده و احتیاج به دانش در خواص شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش دارد. با کنار گذاردن این مسائل می‌خواهیم ببینیم چگونه میتوان مکانیسم خاصی را در توجیه نتایج آزمایشی بکار برد. برای انتخاب یک مکانیسم متشکل از چندین واکنش ابتدایی بایستی نتایج محاسباتی را با نتایج تجربی وفق دهیم. دو قانون در این مورد موجود است، (۱) در صورتیکه سازنده در بیش از یک مرحله دخالت کند سرعت کلی آن برابر با مجموع سرعت‌های تغییر آن سازنده در واکنش ابتدایی است یا:

$$r_{i, \text{net}} = \sum_{\text{all elementary reactions}} r_i \quad (9)$$

(۲) نظر باینکه غلظت مواد واسطه بسیار اندک است، تغییرات آنها در زمانهای کوتاه زیاد نبوده و در نتیجه با خطای کم میتوان سرعت تغییرات آنها را برابر صفر گرفت این را حالت مداوم تقریبی می‌نامند و برای حل معادلات ریاضی بدست آمده ضروری است و نتایج حاصل از این کار اغلب نتایج تجربی وفق میدهد.

طریقه حدس و خطا که برای بدست آوردن مکانیسم واکنش‌ها غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرد در مثال زیر نموده شده است.

مثال ۱ - جستجو برای بدست آوردن مکانیسم واکنش. واکنش غیر بازگشتی زیر



را مطالعه کرده و دریافته‌اند که سرعت تشکیل A_2B بوسیله معادله (۱۱) داده میشود.

$$r_{A_2B} = \frac{0.72 C_A^2 C_B}{1 + 2C_A} = \frac{0.72 [A]^2 [B]}{1 + 2[A]} \quad (11)$$

در صورتیکه واسطه واکنش از ملکولهای ترکیب شونده تشکیل یافته و واکنش زنجیری نباشد چه مکانیسمی با این معادله سرعت مطابقت می‌کند؟
حل:

اگر واکنش (۱۰) ابتدایی بود، معادله سرعت عبارت میشد از

$$r_{A_2B} = k C_A^2 C_B = k [A]^2 [B] \quad (12)$$

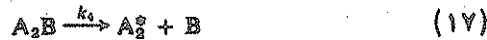
نظر بآنکه معادلات (۱۱) و (۱۲) مشابه یکدیگر نیستند، واکنش ابتدایی نمی‌باشد بنابراین مکانیسم‌های مختلفی را در نظر گرفته و معادلات سرعت حاصل را با

معادله تجربی مقایسه مینمائیم. ابتداءً یک مدل ساده دو مرحله‌ای اختیار کرده و در صورتیکه به نتیجه نرسیدیم مدل‌های پیچیده‌تر سه، چهار یا پنج مرحله‌ای را امتحان خواهیم نمود.

مدل ۱: یک مدل دو مرحله‌ای بازگشتی، شامل واسطه A_2^* را که چون قابل مشاهده نیست مقدار آنرا بسیار ناچیز فرض میکنیم در نظر میگیریم. بنابراین:



که در حقیقت از چهار واکنش ابتدائی تشکیل یافته است:



مقادیر k مربوط به اجسامی هستند که در واکنش مصرف میشوند، بنابراین k_1 مربوط به A ، k_2 مربوط به A_2^* و غیره است، اکنون معادله سرعت تشکیل A_2B را در نظر میگیریم. بواسطه آنکه این جسم در واکنشهای ۱۶ و ۱۷ دخالت مینماید، سرعت آن برابر با مجموع سرعت‌های دو واکنش است:

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A_2B] \quad (18)$$

نظر به اینکه غلظت جسم واسطه A_2^* قابل اندازه‌گیری نیست، معادله سرعت فوق را در این حالت نمیتوان از نظر تجربی امتحان نمود. بنابراین $[A_2^*]$ را بوسیله غلظت اجسام دیگر که قابل اندازه‌گیری میباشد مثل $[A]$ ، $[B]$ یا $[AB]$ جانشین می‌نماییم. این عمل باین ترتیب صورت میگیرد که با استفاده از ۴ واکنش ابتدائی مربوط به A_2^* معادله زیر را بدست میآوریم:

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A_2B] \quad (19)$$

چون غلظت A_2^* بسیار کوچک میباشد میتوانیم فرض نماییم که سرعت تغییرات آن برابر صفر است. (حالت مداوم تقریبی)

$$r_{A_2^*} = 0 \quad (20)$$

با استفاده از روابط (۱۹) و (۲۰) خواهیم داشت:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2}k_1[A]^2 + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (21)$$

با قرار دادن در معادله (۱۸) سرعت تشکیل A_2B بصورت تابعی از مقادیر قابل اندازه‌گیری بدست میآید.

$$r_{A_2B} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[B]} \quad (22)$$

در جستجو برای یافتن یک مدل سرعت میتوان مقادیر ثابت‌های سرعت برخی از واکنشها را بطور دلخواه در نظر گرفت. چون معادله (۲۲) مشابه معادله (۱۱) نمیشود، لذا شکل ساده شده آنرا مقایسه مینمائیم. مثلاً "اگر k_2 بسیار کوچک باشد معادله (۲۲) بشکل زیر در خواهد آمد.

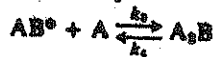
$$r_{A_2B} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 \quad (23)$$

و اگر k_4 خیلی کوچک باشد رابطه (۲۲) شکل (۲۴) را پیدا خواهد نمود:

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3/2k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[B]} \quad (24)$$

هیچکدام از این حالات مخصوص با معادله تحریبی (۱۱) وفق نمیدهد بنابراین نتیجه میگیریم که مکانیسم فرض شده صحیح نیست.

مدل ۲ - نظر بآنکه اولین حدس معادله‌ای تقریباً "مشابه با (۱۱) بدست داد، برای دومین حدس نیز مکانیسمی شبیه مدل ۱ اختیار میکنیم.



با روشی مشابه حالت قبل خواهیم داشت:

$$r_{A_2B} = k_3[AB^*][A] - k_4[A_2B] \quad (26)$$

AB^* را با استفاده از حالت مداوم تقریبی حذف مینمائیم.

$$r_{AB^*} = k_1[A][B] - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][A] + k_4[A_2B] = 0$$

یا

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B] + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \quad (27)$$

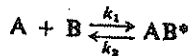
با جانشین کردن معادله (۲۷) در (۲۶) خواهیم داشت:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \quad (28)$$

معادله (۲۸) را میتوان محدودتر نمود. اگر k_4 کوچک باشد:

$$r_{A_2B} = \frac{(k_1k_3/k_2)[A]^2[B]}{1 + (k_3/k_2)[A]} \quad (29)$$

از مقایسه معادله (۲۹) با (۱۱) روشن میشود که با یکدیگر معادلند. باین ترتیب واکنش مورد نظر دارای مکانیسم زیر خواهد بود:



باید دانست که در این مثال بدست آوردن معادله‌ای که با تئوری فرض شده کاملاً "منطبق باشد جنبه تصادفی داشته است. غالب اوقات معادلات متعددی را میتوان در نظر گرفت

که اعداد آزمایشی در آنها صدق نماید بویژه اگر این اعداد پراکنده باشند. بنابراین برای جلوگیری از خطر کنار گذاردن مکانیسم صحیح بهترین روش سبابت از امتحان نتایج تجربی در معادلات حاصل با استفاده از روشهای آماری است.

جمله تابع دما در یک معادله سرعت.

وابستگی به درجه حرارت از قانون آرینیوس (Arrhenius)

در مورد بسیاری از واکنشهای ابتدائی، معادله سرعت را میتوان بصورت حاصل ضرب دو جمله تابع غلظت در تابع دما نشان داد:

$$r_1 = f_1(\text{دما}) \quad f_2(\text{غلظت}) \quad (21)$$

$$= k \cdot f_2(\text{غلظت})$$

این قبیل واکنشها، جمله تابع دما یا ثابت سرعت واکنش تقریباً " در تمام س پیروی مینماید:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

ضریب برخورد (frequency factor) و E

انرژی فعالیت ر ست*. این معادله در فواصل زیادی از دما با نتایج تجربی منطبق است و از جهات مختلف بنظر میرسد که توافق بسیار خوبی با تغییرات حقیقی دما داشته باشد.

وابستگی به دما از نظر ترمودینامیک

بنظر میرسد که در مورد واحد انرژی فعالیت اختلاف عقیده‌هایی وجود دارد.

بعضی از نویسندگان از کالری و برخی از کالری برمول استفاده می‌کنند. رابطه ۳۲ نشان میدهد که واحد E باید کالری برمول باشد ولی برخلاف سایر کمیت‌های ترمودینامیکی مثل ΔH° و ΔG° ، مقدار عددی E به ضرائب معادله شیمیایی بستگی ندارد. بنابراین در صورتیکه واحد کالری برمول بکار رود ممکنست به تعبیر غلطی منجر گردد. برای پرهیز از این امر واحد E را فقط کالری در نظر میگیریم. در واحد E مقصود از مول کدام است؟ منظور مولهایی است که در مرحله محدود کننده واکنش دخالت مینمایند مسلمست که میتوان مقدار عددی E را بدون توجه بدانها بدست آورد ولی اگر بخواهیم آنها را با کمیت‌های دیگری که در ترمودینامیک، تئوری برخوردها (collision theory,

و تئوری حالت واسطه (transition-state) وجود دارند

مقایسه نمائیم بایستی مکانیسم واکنش و ملکولهایی که وارد واکنش میشوند معلوم باشد.

این مسئله با بکار بردن کمیت E/R حل خواهد شد زیرا تعداد مولها در E

و R یکسان هستند.

وابستگی ثابت تعادل یک واکنش برگشت پذیر ابتدائی مانند



به دما بوسیله معادله وانتیهوف van't Hoff داده میشود:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (۳۴)$$

چون $K = K_c = [R]/[A] = k_1/k_2$ است میتوانیم معادله وانتیهوف را بصورت زیر بنویسیم:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

نظر بآنکه تفاضل دو جمله دیفرانسیلی برابر $\Delta H_r/RT^2$ گردیده است میتوان فرض کرد (بدون آنکه دلیل خاصی در دست باشد) که هر جمله نیز برابر کمیتی نظیر آن باشد. بنابراین:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{and} \quad \frac{d(\ln k_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (۳۵)$$

که:

$$E_1 - E_2 = \Delta H_r \quad (۳۶)$$

بعلاوه اگر فرض شود که انرژیهای فعالیت تابع دما نیستند از معادله (۳۵) میتوان انتگرال گرفت که در اینصورت رابطه آرینوس حاصل خواهد گردید.

وابستگی به دما از نظر تئوری برخوردی

تعداد برخوردهای ملکولها در یک گاز را میتوان از تئوری سینتیک گازها بدست

آورد. در مورد برخوردهای ملکولهای مشابه A خواهیم داشت:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^{23} N_A} \sqrt{\frac{4\pi kT}{M_A}} C_A^2$$

تعداد برخوردهای A با A

cm³ (ثانیه)

که:

σ : قطر ملکول به سانتیمتر

M: جرم ملکولی / N: جرم یک ملکول بر حسب گرم

C_A : غلظت A بر حسب مول در لیتر

N_A : 6.023×10^{23} عدد آووگادرو / N : تعداد ملکولهای A

k : ثابت بولتزمن برابر 1.30×10^{-16} erg/°K

تعداد برخوردهای دو ملکول غیر متشابه در مخلوطی از گازهای A و B بموجب تئوری

سینتیک گازها عبارتست از:

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 n_A n_B \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (38)$$

$$= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} C_A C_B$$

در صورتیکه هر برخورد ملکولهای ترکیب شونده با یکدیگر منجر به ایجاد محصول واکنش گردد، معادله (۳۸) سرعت یک واکنش دو ملکولی را بدست خواهد داد. معمولاً "سرعت حقیقی خیلی کمتر از این مقدار میباشد، نتیجه میگیریم که تنها تعداد کمی از برخوردها منجر به واکنش میگردد. یعنی فقط برخوردهای شدید که با انرژی زیادی همراه هستند سبب فعل و انفعال خواهد شد. به عبارت دقیق تر، فقط برخوردهایی که همراه با مقداری انرژی بیش از یک مقدار حداقل E هستند منجر به واکنش خواهند گردید. قانون توزیع انرژیهای ملکولی منسوب به (Maxwell) ماکسول تعداد برخوردهایی را که همراه با مقداری انرژی متجاوز از یک مقدار حداقل هستند با ضریب زیر بدست میدهد: $e^{-E/RT}$ بشرط آنکه $E \gg RT$ باشد. نظر بآنکه ما فقط برخوردهای با انرژی بالا را در نظر میگیریم این شرط برقرار خواهد بود. بنابراین معادله سرعت واکنش عبارتست از:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B = (\text{سرعت برخورد}) \left(\frac{\text{mol/liter} \cdot \text{sec}}{\text{mol/liter}} \right) \left(\text{مقداری انرژی بیش از } E \text{ هستند} \right)$$

$$= Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-E/RT}$$

$$= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E/RT} C_A C_B \quad (39)$$

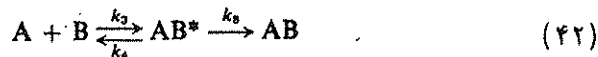
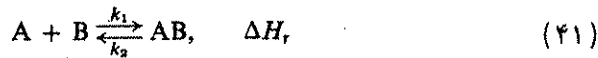
معادله مشابهی برای برخوردهای بین ملکولهای متشابه میتوان بدست آورد. معادله (۳۹) نشان میدهد که برای تمام واکنشهای دو ملکولی وابستگی ثابت سرعت به دما عبارتست از:

$$k \propto T^{1/2} e^{-E/RT} \quad (40)$$

وابستگی به دما از نظر تئوری حالت واسطه

تئوری حالت واسطه توضیح دقیق تری در مورد تبدیل ترکیب شوندگان به محصولات واکنش بدست میدهد. باین ترتیب که فرض مینمایند اجسام ترکیب شونده ابتداءً واسطه ناپایداری را که "پیچیده فعال شده" (activated complexes) نامیده میشود ایجاد می کنند

و سپس این جسم خود بخود تجزیه و به محصولات واکنش تبدیل میگردد .
 بعلاوه فرض میکند که حالت تعادلی بین غلظتهای اجسام ترکیب شونده و پیچیده فعالی
 شده در تمام لحظات وجود دارد و نیز سرعت تجزیه پیچیده برای تمام اجسام بوسیله
 رابطه kT/h داده میشود که در آن ثابت بولتزمن و h ثابت پلانک و برابر
 $h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$ است . بنابراین در یک واکنش ابتدائی برگشت
 پذیر برای واکنش رفت میتوانیم مدل زیر را ارائه نماییم :



$$K_C^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad k_5 = \frac{kT}{h}$$

بنابراین سرعت واکنش رفت عبارت خواهد بود از :
 (سرعت تجزیه کمپلکس فعال شده) (غلظت کمپلکس فعال شده) = رفت r_{AB}

$$= \frac{kT}{h} [AB^*]$$

$$= \frac{kT}{h} K_C^* C_A C_B \quad (43)$$

میتوان ثابت تعادل پیچیده فعال شده را بر حسب انرژی آزاد گیبس بیان نمود .

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln K_C^*$$

$$K_C^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT - \Delta S^*/R} \quad (44)$$

و سرعت واکنش با عبارت زیر داده خواهد شد :

$$r_{AB, \text{forward}} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B \quad (45)$$

تغییرات ΔS^* و ΔH^* با دما بسیار اندک است . بعلاوه از سه جمله که مجموعاً
 ثابت سرعت را در رابطه (۴۵) تشکیل میدهند ، جمله وسط $e^{\Delta S^*/R}$ ، از دو جمله
 دیگر بسیار کمتر حساس بوده و میتوان آنرا ثابت فرض کرد . بنابراین برای واکنش رفت و
 همچنین برگشت در معادله (۴۱) تقریباً " خواهیم داشت :

$$k_1 \propto T e^{-\Delta H_1^*/RT}$$

$$k_2 \propto T e^{-\Delta H_2^*/RT} \quad (46)$$

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_r \quad \text{که در آن:}$$

اکنون رابطه‌ای بین ΔH^* و انرژی فعالیت آریینوس E جستجو مینمائیم. با وجود آنکه ارتباطی منطقی بین این دو موجود نیست، معیذا میتوان رابطه‌ای اختیاری وضع نمود. این عمل با در نظر گرفتن روابط ترمودینامیکی انجام میگردد. برای مایعات و جامدات داریم:

$$E = \Delta H^* - RT \quad (۴۷)$$

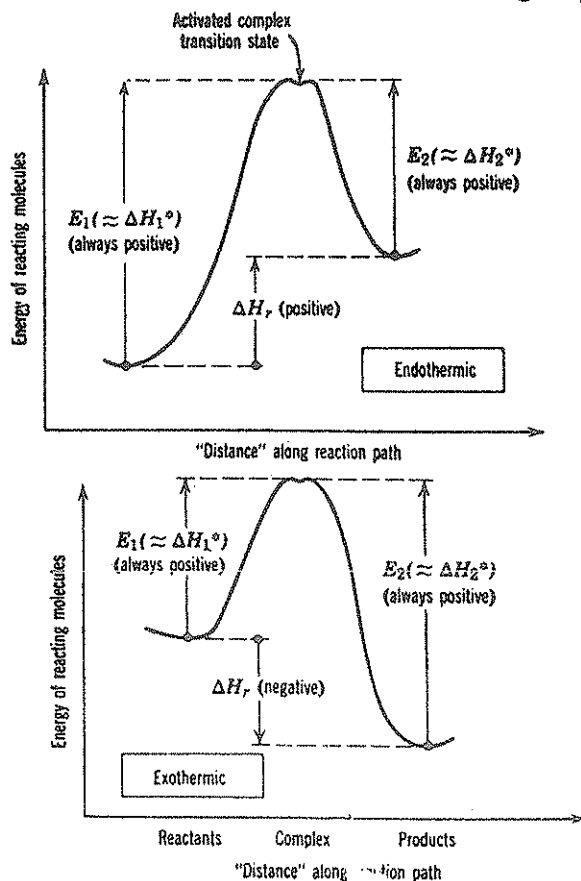
و برای گازها:

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularity} - 1)RT \quad (۴۸)$$

با این بیان روشن میشود که تفاوت بین E و ΔH^* اندک بوده و در حدود RT میباشد بنابراین تئوری حالت واسطه بطور تقریبی نشان میدهد که:

$$k \propto T e^{-E/RT} \quad (۴۹)$$

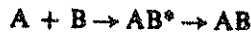
شکل (۱) انرژی‌های وابسته به اجسام ترکیب شونده و پیچیده‌های واسطه‌ای را در مورد چنین واکنشی نشان میدهد.



شکل ۱ - نمایش انرژی‌های وابسته به تغییر شکل ترکیب شونده‌گان محصولات در یک واکنش ابتدائی

مقایسه تئوریها

مطالعه تفاوت‌های موجود در تئوریهای برخوردی و حالت واسطه‌جالب توجه می‌باشد. فرض کنید A و B با یکدیگر برخورد کرده و تشکیل یک جسم واسطه ناپایدار را بدهند که بنوبه خود به محصول نهائی تبدیل شود. یا:



در تئوری برخوردی فرض می‌شود که سرعت واکنش بتوسط تعداد برخوردهای همراه با انرژی زیاد بین ترکیب شوندگان مشخص میگردد و تغییراتی که جسم واسطه ناپایدار پیدا می‌کند بدون اهمیت است. به عبارت دیگر تصور میشود که جسم واسطه با سرعت بسیار زیادی بدون آنکه اثری در سرعت کلی واکنش بجای گذارد به محصول نهائی تبدیل میگردد. برعکس در تئوری حالت واسطه فرض میشود که سرعت فعل و انفعال بتوسط تجزیه شدن جسم واسطه معین میگردد. ولی سرعت تشکیل این جسم واسطه آنقدر سریع است که میتوان آنرا همواره بحال تعادل فرض نمود و چگونگی تشکیل این جسم بدون اهمیت است. بنابراین تئوری برخوردی اولین معادله رابطه η را کند و کنترل کننده سرعت واکنش فرض میکند حال آنکه در تئوری حالت واسطه دومین معادله رابطه η همراه با محاسبات مربوط به غلظت جسم واسطه محدود کننده سرعت واکنش تصور میشود. در واقع این دو تئوری مکمل یکدیگر می‌باشند.

مقایسه تئوریها با قانون آرنیوس،

رابطه زیر:

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

بصورت خلاصه تغییرات حمله وابسته به دما را در معادله سرعت بر طبق آنچه از تئوریهای مذکور پیش بینی میشود بدست میدهد. در مورد حالات پیچیده‌تر m ممکنست مقادیری در حدود ۳ یا ۴ داشته باشد. بدلیل آنکه حمله اکسپونانسیل خیلی بیش از T^m نسبت به دما حساس است، لذا اثر حمله اخیر در تغییرات k با دما بسیار ناچیز خواهد بود و در نتیجه خواهیم داشت:

$$k \propto e^{-E/RT} \quad (۳۲) \\ = k_0 e^{-E/RT}$$

میتوان بطریق دیگری این مطلب را نشان داد، در صورتیکه از معادله $\ln k$ ابتداء لگاریتم و سپس نسبت به T دیفرانسیل گرفته شود خواهیم داشت:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

نظر باینکه در مورد بسیاری از واکنشها $mRT \ll E$ است، میتوان از جمله mRT صرفنظر نموده و در نتیجه:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (32)$$

$$k \propto e^{-E/RT}$$

یا:

این مطلب نشان میدهد که قانون آرنیوس تقریب بسیار خوبی از دو تئوری برخوردی و حالت واسطه است.

انرژی فعالیت و وابستگی به دما

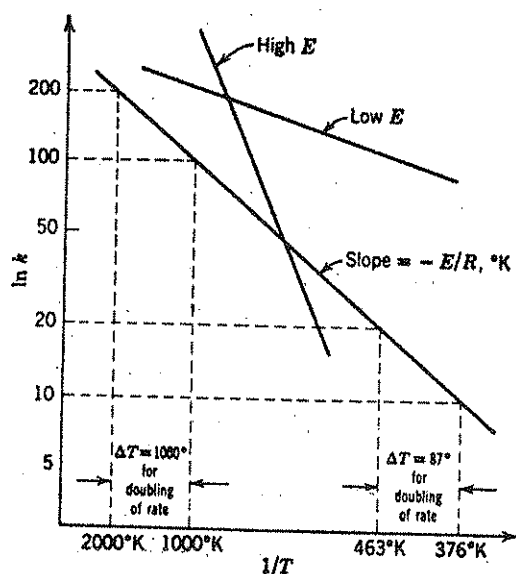
جدول ۱ - افزایش دمای لازم برای دو برابر کردن سرعت واکنش در مورد درجات حرارت و انرژیهای فعالیت داده شده در جدول. یا حساسیت واکنش نسبت به دما.

Temperature	Activation Energy E		
	10,000 cal	40,000 cal	70,000 cal
0°C	11°C	3°C	2°C
400°C	70	17	9
1000°C	273	62	37
2000°C	1037	197	107

جدول ۲ - سرعتهای نسبی واکنش بصورت تابعی از انرژی فعالیت و دما

Temperature	Activation Energy E		
	10,000 cal	40,000 cal	70,000 cal
0°C	10^{48}	10^{24}	1
400°C	7×10^{52}	10^{43}	2×10^{33}
1000°C	2×10^{54}	10^{49}	10^{44}
2000°C	10^{55}	10^{52}	2×10^{49}

وابستگی واکنش به دما بوسیله انرژی فعالیت و دما مطابق آنچه در شکل ۲ و جداول ۱ و ۲ داده شده معین میشود. نتایج حاصل را میتوان بصورت زیر خلاصه نمود:



شکل ۲ - نمایش وابستگی سرعت واکنش به دما

- ۱ - با توجه به قانون آرنیوس منحنی تغییرات k بر حسب $1/T$ یک خط مستقیم است که شیب آن در مورد انرژی فعالیت زیاد تند و در مورد انرژی فعالیت کم کوچک می باشد.
 - ۲ - واکنشهای با انرژی فعالیت زیاد در مقابل دما بسیار حساس بوده و بالعکس واکنشهای با انرژی فعالیت کم تقریباً " در برابر دما غیر حساس هستند .
 - ۳ - یک واکنش شیمیائی در برابر دما ، در درجات حرارت پائین تر بسیار حساس تر از درجات حرارت بالاتر است .
 - ۴ - با توجه به قانون آرنیوس دیده میشود که عامل برخورد (frequency factor) تاثیر بر روی حساسیت واکنش در مقابل دما ندارد . در حالت های معمولی حساسیت مختصر این عامل در مقابل درجه حرارت مطابق معادله ۵۱ داده میشود . معیناً این اثر بسیار ناچیز بوده و میتوان از آن صرف نظر نمود .
- سرعت واکنش مطابق آنچه بوسیله تئوریها تخمین زده میشود .
- مقادیر تجربی سرعت واکنشها معمولاً " در حد یا کمتر از آن مقداری است که از تئوری برخوردی تخمین زده میشود . نموداری از این مطلب در جدول ۳ نشان داده شده است . بنابراین میتوان از تئوری برخوردی برای تخمین حد بالای سرعت واکنش استفاده نمود . معیناً گاهی اوقات سرعت واکنش بسیار بزرگتر از مقدار تخمین زده شده می شود ، که در این حالت با یک واکنش پیچیده یا کاتالیزری سرو کار میباشد .
- بندرت و فقط در مورد واکنشهای ابتدائی بین ملکولهای ساده تر اطلاعات کافی

برای تخمین سرعت واکنش از روی تئوری حالت واسطه وجود دارد. در چنین حالاتی مقادیر حاصل بیش از تئوری برخوردی بحقیقت نزدیک است.

جدول ۳ - زمان تقریبی لازم برای آنکه ۵۰٪ واکنش صورت گیرد. محاسبات با استفاده از تئوری برخوردی انجام گرفته است.

Temperature	Activation Energy E		
	10,000 cal	40,000 cal	70,000 cal
0°C	3×10^{-5} sec	3×10^{10} sec	3×10^{43} sec
400°C	10^{-9}	8×10^2	4×10^0
1000°C	2×10^{-11}	2×10^{-6}	30
2000°C	10^{-15}	9×10^{-11}	7×10^{-6}

$$P_{A0} = P_{B0} = 0.5 \text{ atm.}$$

واکنش ساده گازی $A + B \rightarrow$ محصولات

وزن ملکولی A : 100

قطر ملکولی : 3.35×10^{-8} cm.

جستجو برای یافتن مکانیسم

هر چقدر اطلاعات ما از آنچه در واکنش روی میدهد و نوع اجسام ترکیب شونده و نیز چگونگی عمل بیشتر باشد، اطمینان بیشتری در طراحی راکتور خواهیم داشت. بنابراین لازمست تا آنجا که از نظر دقت و هزینه یعنی عواملی که جنبه‌های اقتصادی یک تحول صنعتی را معین مینماید امکان دارد، عواملی که یک واکنش را تحت تاثیر قرار میدهند مورد مطالعه قرار گیرند.

یک واکنش را از سه نظر باید مورد نظر قرار داد: معادله شیمیایی، سینتیک و مکانیسم. بطور کلی معادله شیمیایی در ابتداء مورد بررسی قرار میگیرد و سپس سینتیک واکنش را مطالعه مینمایند و پس از بدست آمدن معادلات تجربی سرعت، مکانیسم واکنش بررسی میگردد. معمولا در هنگام مطالعه هر یک از این زمینه‌ها اطلاعات قابل استفاده در زمینه‌های دیگر نیز بدست خواهد آمد. مثلا "ممکنست نتایج حاصل از مطالعه سینتیک، تغییراتی در معادله شیمیایی مفروض ایجاد نماید و یا معادلات سرعت واکنش با مطالعه مکانیسم آن بدست آید. با وجود چنین عوامل مشترک نمیتوان برنامه تجربی مشخصی برای مطالعه فعل و انفعالات ارائه داد. بنابراین مطالعه یک واکنش تنها با زیرکی علمی همراه با در دست داشتن یک برنامه تجربی که بوسیله آن بتوان یک فرضیه را بر دیگر فرضیه‌های موجود که بر اساس اطلاعات بدست آمده پی ریزی شده‌اند رجحان داد، امکان

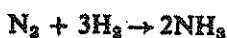
پذیر است .

با وجود آنکه نمی توان عوامل گوناگون این مسئله را بدقت موشکافی نمود ، در اینجا نکاتی را که در اغلب برنامه های تحقیقی مورد استفاده قرار میگیرد بیان مینمائیم .
۱ - معادله شیمیائی نشان میدهد که آیا با یک واکنش منفرد سروکار داریم یا خیر . مثلاً " معادله پیچیده ای مثل :



و با معادله ای که ضرائب آن با تغییر شرایط و یا پیشرفت واکنش تفاوت مینماید ، نمودار گویائی از یک واکنش چندگانه است .

۲ - معادله شیمیائی نشان میدهد که آیا یک واکنش منفرد ابتدائی است یا خیر زیرا تا بحال در هیچ واکنشی ابتدائی ملکولارینته بزرگتر از ۳ مشاهده نشده است . بعنوان مثال واکنش زیر ابتدائی نخواهد بود .



۳ - مقایسه ای بین معادله شیمیائی و معادلات تجربی سرعت نشان میدهد که آیا واکنش مورد نظر ابتدائی است یا خیر .

۴ - وجود تفاوت بسیار زیاد در مورد مقدار ضریب برخورد مشاهده و محاسبه شده از طریق تئوریهای برخوردی با حالت واسطه ممکنست مبین یک واکنش غیر ابتدائی باشد البته این مطلب در همه حال صادق نیست مثلاً " بعضی از واکنشهای ایزومری شدن دارای ضریب برخورد بسیار کوچکی هستند در حالیکه ابتدائی میباشد .

۵ - دو مسیر متفاوت برای یک واکنش ابتدائی برگشت پذیر در نظر میگیریم . در صورتیکه یکی از این دو مسیر در مورد واکنش رفت بر دیگری ترجیح داده شود برای واکنش برگشت نیز همین مسیر مرجح خواهد بود . این اصل بنام برگشت پذیری میکروسکوپی (microscopic reversibility) نامیده میشود . بعنوان مثال واکنش رفت در فعل و انفعال



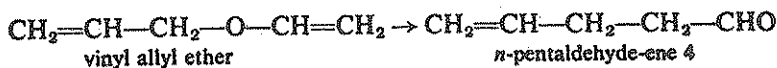
زیر :
در نظر اول یک فعل و انفعال ابتدائی دو ملکولی است که در طی آن دو ملکول آمونیاک با یکدیگر ترکیب شده و مستقیماً " به چهار ملکول محصول واکنش تبدیل میشوند . ولی بموجب اصل برگشت پذیری میکروسکوپی واکنش برگشت نیز باید ابتدائی و شامل ترکیب مستقیم سه ملکول نیتروژن با یک ملکول ازت باشد و نظر باینکه چنین تحولی غیر ممکن است فرض مکانیسم ابتدائی دو ملکولی واکنش رفت نیز مردود خواهد بود .

۶ - اصل برگشت پذیری میکروسکوپی همچنین معین مینماید که تغییراتی مثل گسستگی بندهای شیمیائی ، سنتز ملکولی یا شکسته شدن آنها به یک نحو صورت گرفته و هر مرحله نیز متشکل از یک گام ابتدائی در مکانیسم کلی است . با توجه باین موضوع شکسته شدن

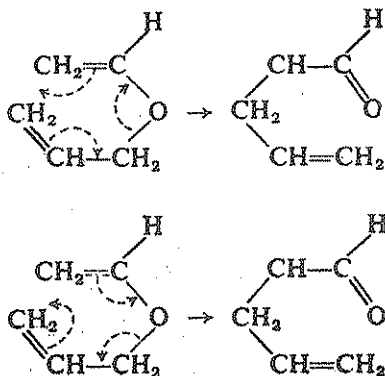
همزمان یک کمپلکس چهار ملکولی به محصول درواکنش زیر:



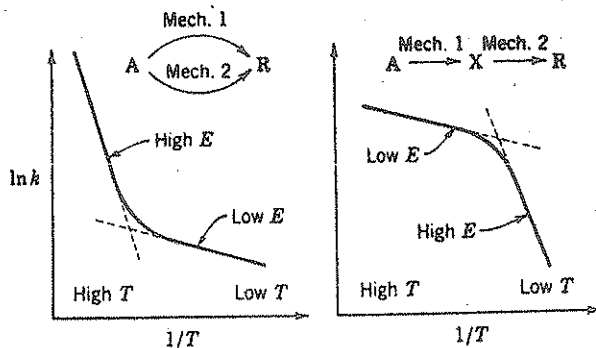
بسیار غیر محتمل است. البته این قانون در مورد عمل جابجایی دانستینه الکترونی در طول یک ملکول که بشکل پشت سرهم میگیرد صادق نمیباشد. بعنوان مثال تبدیل:



۱، میتوان بوسیله عمل جابجایی دانستینه الکترونی بشکل زیر توضیح داد.



۷- تغییر در مقدار انرژی فعالیت با دما مبین جهشی در مکانیسم کنترل کننده واکنش میباشد. بخاطر داریم که E بزرگ نشان دهنده یک واکنش خیلی حساس در برابر دما میباشد. افزایش E با اضافه شدن دما مبین آنستکه مکانیسم کنترل کننده به یک مسیر موازی و یا متفاوت تغییر کرده است و بر عکس نقصان E با افزایش دما نشان دهنده آنستکه



شکل ۳- تغییر در مقدار انرژی فعالیت مبین تغییر مکانیسم کنترل کننده واکنش میباشد.

مکانیسم کنترل کننده از یک مرحله ابتدایی به یک مرحله دیگر از یک سری مراحل پشت سرهم منتقل گردیده است. این نتایج در شکل ۳ نموده شده‌اند.

تخمین سرعت واکنش از راه تئوری

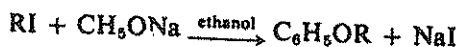
معادلات سرعت واکنش بطور کلی متشکل از دو عامل وابسته به دما و وابسته به غلظت میباشد. تخمین هر کدام از این عوامل را بنوبت مورد نظر قرار میدهیم.

جمله وابسته به غلظت:

در صورتیکه در انجام یک واکنش مسیرهای مختلفی بتوان تصور کرد (مثلاً "واکنش غیر کاتالیزری و کاتالیزری"، فعل و انفعال مورد نظر از طریق تمام این مسیرها صورت خواهد گرفت البته مسلمست قسمت اعظم آن از طریق مسیری که دارای حداقل مقاومت باشد انجام خواهد گردید. تنها با دانستن انرژیهای تمام اجسام واسطه میتوان این مسیر مسلط و معادله سرعت مربوطه را حدس زد. نظر باینکه تحصیل این اطلاعات با دانش کنونی میسر نمیشد، بدست آوردن جمله وابسته به غلظت از نظر تئوری امکان پذیر نخواهد بود. در حقیقت معادله تجربی سرعت واکنش را غالباً "برای مطالعه انرژیهای اجسام واسطه مورد نظر قرار میدهند.

جمله وابسته به دما

با فرض آنکه مکانیسم واکنش و نوع آن مشخص باشد، میتوان مقادیر ضریب برخورد و انرژی فعالیت را تخمین زد. ضریب برخورد محاسبه شده از تئوری برخوردی یا حالت واسطه ممکنست تا حدود ۱۰۰ برابر با مقدار حقیقی تفاوت داشته باشد البته در بعضی مواقع دقت از این مقدار هم کمتر است. با وجود آنکه محاسبه انرژی فعالیت با استفاده از تئوری حالت واسطه میسر میباشد، معیناً این قبیل محاسبات قابل اطمینان نبوده و بهتر است که انرژی فعالیت را با در نظر گرفتن نتایج تجربی حاصل از واکنشهایی با اجسام متشابه تخمین زد. مثلاً "انرژیهای فعالیت واکنش زیر برای یک دسته همولوگ بین ۲۱/۵ و ۲۳/۵ کیلو کالری میباشد.



که R عبارتست از:

CH ₃	C ₇ H ₁₅	iso-C ₃ H ₇	sec-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇	iso-C ₄ H ₉	sec-C ₆ H ₁₃
C ₃ H ₇	C ₁₆ H ₃₃	iso-C ₆ H ₁₁	sec-C ₈ H ₁₇
C ₄ H ₉			tert-C ₄ H ₉

استفاده از مقادیر محاسبه شده در طراحی

نتایج حاصل از محاسبات، صحت فرض تئوریها را نشان داده و بعلاوه شکل و

انرژیهای وابسته به اجسام واسطه را مشخص نموده و اطلاعاتی راجع به ساختمان شیمیایی بدست میدهد. ولی محاسبات تئوری به ندرت با نتایج تجربی حتی بمیزان ۵۰ درصد توافق دارد. بعلاوه بهیچوجه نمیتوان پیش بینی کرد که مقادیر سرعت محاسبه شده و تجربی در حدود یکدیگر هستند و یا بمیزان 10% برابر یا هم تفاوت دارند. بنابراین در محاسبات مهندسی این قبیل نتایج بهیچوجه قابل اطمینان نموده و حتما "بایستی نتایج تجربی را در طرح دستگاهها مورد استفاده قرار داد. مطالعات تئوری را فقط بعنوان کمکی برای تخمین حساسیت واکنش نسبت به دما و محاسبه حد بالایی سرعت واکنش و غیره میتوان بکار برد. طرح دستگاهها فقط بایستی متکی به امداد و نتایج تجربی باشد.

مطالعات وابسته به این فصل

- Friess, S. L., and Weissberger, A., Editors, *Techniques of Organic Chemistry, Vol. 8, Investigation of Rates and Mechanisms of Reaction*, Interscience Press, New York, 1953.
- Jungers, J. C., et al., *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958.
- Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1965.
- Moore, W. J., *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1950, Ch. 17.

فهرست منابع

- Denbigh, K. G., *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1955, p. 442.
- Dolbear, A. E., *Am. Naturalist*, 31, 970 (1897).
- Lindemann, F. A., *Trans. Faraday Soc.*, 17, 598 (1922).
- Michaelis, L., and Menten, M. L., *Biochem. Z.*, 49, 333 (1913). This treatment is discussed by Laidler (1965) and by Friess and Weissberger (1953), see Related Readings.
- Ogg, R., *J. Chem. Phys.*, 15, 337 (1947).
- Olah, G. A., *Science*, 168, 1298 (1970).
- Rice, F. O., and Herzfeld, K. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 284 (1934).

مسائل

۱- واکنشی دارای معادله شیمیائی $A + B = 2R$ است. درجه واکنش چیست؟

۲- واکنش $2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 = N_2O_5$ را در نظر میگیریم. بین سرعت تولید و مصرف سه جسم موجود در فعل و انفعال چه رابطه‌ای موجود است؟

۳- واکنشی بصورت $\frac{1}{2}A + B = R + \frac{1}{2}S$ دارای معادله سرعتی بقرار زیر میباشد:

$$-r_A = 2C_A^{0.5}C_B$$

رابطه سرعت واکنش در صورتیکه معادله شیمیائی بشکل $A + 2B = 2R + S$ نوشته شود چیست؟

۴- واکنشی دارای معادله سرعتی بقرار زیر است

$$-r_A = 0.005C_A^2, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{min}$$

در صورتیکه غلظت را بر حسب mol/l و زمان را بر حسب ساعت بیان نمائیم مقدار و بعد ثابت سرعت را بدست آورید.

۵- یک واکنش در فاز گاز و در 400°K دارای معادله سرعتی بصورت زیر است:

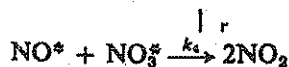
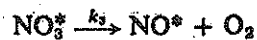
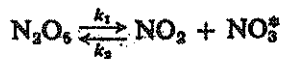
$$-\frac{dp_A}{dt} = 3.66p_A^2, \text{ atm/hr}$$

(الف) بعد ثابت سرعت چیست؟

(ب) ثابت سرعت واکنش در صورتیکه معادله سرعت بشکل زیر باشد چه مقدار است؟

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A^2, \text{ mol/liter} \cdot \text{hr}$$

۶- نشان دهید مکانیسم زیر:

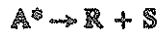
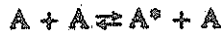


که توسط Ogg در ۱۹۴۷ پیشنهاد گردیده است در مورد تجزیه N_2O_5 که یک واکنش درجه

اول است صادق بوده و آنر بخوبی توجیه مینماید.

۷- تجزیه جسم A در 400°C و فشار ۱ تا ۱۰ اتمسفر از یک واکنش درجه اول پیروی مینماید.

(الف) نشان دهید که مکانیسمی مشابه تجزیه آزوتان با مشاهدات تجربی سرعت وفق میدهد.



میدانیم که برای یک واکنش درجه اول مکانیسم‌های مختلفی را میتوان پیشنهاد نمود. برای اثبات آنکه تنها مکانیسم فوق صحیح است احتیاج به دلائل بیشتری میباشد.

(ب) برای انجام این منظور، چه آزمایش‌هایی را پیشنهاد مینمائید و چه نتایجی از این تجربیات انتظار دارید؟

۸- تجزیه نشان داده که تجزیه ازن در یک فاز متجانس دارای معادله سرعتی به شکل زیر است:

$$-r_{\text{O}_3} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

(الف) درجه کلی واکنش چیست؟

(ب) یک مکانیسم دو مرحله‌ای ارائه دهید که قادر به توجیه معادله فوق باشد و توضیح دهید که این مکانیسم را چگونه امتحان مینمائید؟

۹- در تحت اثر عوامل اکسید کننده، اسید هیپوفسفر و به اسید فسفر و تبدیل میشود:



سرعت این عمل تبدیل دارای مشخصات زیر است. در غلظت‌های اندک عامل اکسید کننده:

$$r_{\text{H}_3\text{PO}_3} = k[\text{oxidizing agent}][\text{H}_3\text{PO}_2]$$

در غلظت‌های زیاد عامل اکسید کننده:

$$r_{\text{H}_3\text{PO}_3} = k'[\text{H}^+][\text{H}_3\text{PO}_2]$$

برای توجیه سرعت این واکنش، فرض شده است که یون هیدروژن بعنوان کاتالیزر عمل کرده و اسید هیپوفسفری غیر فعال را به یک شکل فعال که مشخصات آن روشن نیست تبدیل مینماید سپس این جسم واسطه با عامل اکسید کننده ترکیب شده و اسید فسفر و میدهد. نشان دهید که این فرضیات نتایج تجربی را بخوبی توجیه مینماید.

۱۰- اجسام A، B و D یا یکدیگر ترکیب شده و طبق معادله $A + B + D = R + S$

اجسام R و S را تولید مینمایند. وقتی واکنش بمیزان زیادی انجام بگیرد

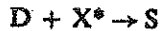
معادله سرعت بقرار زیر است:

$$r_R = kC_A C_B C_D / C_R$$

(الف) درجه واکنش چیست؟

دو مکانیسم زیر که شامل تشکیل یک جسم واسطه فعال می باشد برای توجیه سرعت واکنش فرض شده اند.

مکانیسم I :



مکانیسم II :



(ب) آیا این دو مکانیسم با نتایج تجربی وفق میدهند؟

(ج) در صورتیکه هیچکدام از آنها صادق نباشند، مکانیسمی ارائه دهید که سرعت واکنش فوق را توجیه نماید. اگر یکی از آنها صادق باشد، با چه آزمایشهایی میتوان نشان داد که مکانیسم مورد نظر صحیح است؟ در صورتیکه هر دو صادق باشند چگونه میتوان یکی از آن دو را انتخاب نمود؟

۱۱- جسم A_2B برطبق معادله $A_2B = AB + \frac{1}{2}A_2$ تجزیه میشود

کوشش بسیاری شده است تا مکانیسم این واکنش را روشن نمایند ولی نتایج مایوس کننده بوده و هیچ معادله سرعتی که با نتایج تجربی وفق دهد بدست نیامده است. ملاحظات زیر با استفاده از نتایج تجربی حاصل گردیده است.

۱- در شروع هر آزمایش، واکنش نسبت به A_2B از درجه اول است.

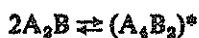
۲- وقتی تقریباً تمام A_2B تجزیه شود، نتایج با یک واکنش درجه دوم نسبت به A_2B توجیه میگردد.

۳- اضافه کردن AB به خوراک اثری در سرعت واکنش ندارد.

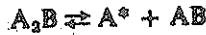
۴- اضافه کردن A_2 به خوراک، سرعت واکنش را کند مینماید، ولی هیچگونه رابطه‌ای بین مقدار A_2 افزوده شده و اثر کند کنندگی آن موجود نمیشود.

با امید آنکه مطالعات تئوری منجر به حصول یک شکل قابل قبول معادله سرعت گردد. مکانیسمهای زیر مورد بررسی قرار گرفته است.

مکانیسم I :



مکانیسم II :



(الف) آیا هیچکدام از این دو مکانیسم با نتایج تجربی وفق میدهد؟ در صورتیکه یکی از این دو غیر قابل قبول است دلایل خود را برای رد آن ارائه دهید.

(ب) در صورتیکه هیچکدام از این مکانیسمها صادق نیستند، آیا میتوانید مکانیسم دیگری ارائه دهید که با نتایج تجربی مطابقت داشته باشد؟

۱۴ - واکنش اولیه تجزیه اکسید نیترو که بصورت متحانس صورت میگیرد بقرار زیر است:



معادله سرعت فعل و انفعال عبارتست از:

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1[N_2O]^2}{1 + k_2[N_2O]}$$

مکانیسمی پیدا کنید که با این معادله سرعت وفق دهد.

۱۴ - پیرولیزاتان دارای انرژی فعالیتی برابر ۷۵۰۰۰ کالری است. سرعت تجزیه اتان در ۶۵۰°C چند برابر سریع تر از ۵۰۰°C صورت میگیرد.

۱۴ - در روزهای تابستان گاه گاه زنجیره‌ها به صدا در می‌آیند، می‌پزند و می‌جوند. ولی شبها که زنجیره‌های زیادی گرد هم جمع میشوند عمل تولید صوت بسیار جدی شده و صورت کاملاً منظمی بخود میگیرد. در ۱۸۹۷ Dolbear گزارش داد که صوت زنجیره‌ها نه تنها منظم است بلکه بموجب رابطه زیر تابع درجه حرارت نیز می‌باشد:

$$(\text{تعداد اصوات در } 15 \text{ ثانیه}) + 40 = (\text{دما به فارنهایت})$$

با فرض آنکه سرعت تولید این صدا نمودار مستقیمی از واکنش سوخت و ساز حشره است، انرژی فعالیت زنجیره‌ها را بر حسب کالری در فاصله دمای ۶۰ و ۸۰ درجه فارنهایت پیدا نمایید.

۱۵ - تجزیه نشان داده که واکنش اولیه تجزیه اکسید نیترو در یک فاز همگون بموجب رابطه زیر صورت میگیرد:



معادله سرعت واکنش عبارتست از:

$$-r_{N_2O} = \frac{k_1[N_2O]^2}{1 + k_2[N_2O]} \text{ mol/liter} \cdot \text{min}$$

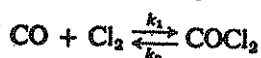
که در رابطه فوق:

$$k_1 = 10^{19.89} e^{-81,800/RT}$$

$$k_2 = 10^{8.89} e^{-28,400/RT}$$

- (الف) انرژی فعالیت این واکنش چه مقدار است؟
 (ب) منحنی انرژی فعالیت این واکنش را مطابق شکل ۱ رسم نمایید.
 ۱۶- در 500°K سرعت یک واکنش دو ملکولی ده برابر سرعت آن در 400°K است.
 انرژی فعالیت این واکنش را بدست آورید.
 (الف) با استفاده از قانون آرنیوس
 (ب) با استفاده از تئوری برخوردی
 (ج) درصد تفاوت سرعت واکنش در 600°K که با استفاده از این دو تئوری بدست میآید، چیست؟

۱۷- تولید و تجزیه فسژن بترتیب زیر صورت میگیرد:

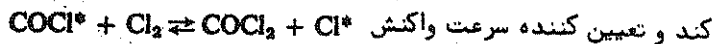
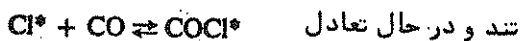


واکنش رفت: $r_{\text{COCl}_2} = k_1[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$

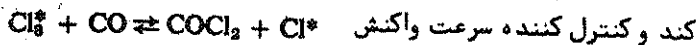
واکنش برگشت: $-r_{\text{COCl}_2} = k_2[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{COCl}_2]$

(الف) آیا این معادلات سرعت از نظر ترمودینامیکی قابل قبول هستند.

- (ب) مشخص نمایید که کدامیک از دو مکانیسم زیر با نتایج تجربی منطبق میباشد.
 مکانیسم I:



مکانیسم II:



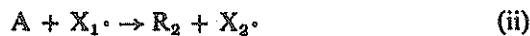
۱۸- واکنشهای زنجیری بنیانهای آزاد، تجزیه حرارتی تیدروکربورها غالباً "واکنشهای از درجات $500/5$ ، $1/5$ و غیره میباشد و این خواص را میتوان بوسیله مکانیسم واکنشهای زنجیری بنیانهای آزاد که نخستین بار توسط Rice و Herzfeld (۱۹۳۴) پیشنهاد گردیده توضیح داد. بعنوان مثال فرض کنید که تیدروکربور A بصورت زیر تجزیه شده و اجسام R_1 و R_2 و ... را بوجود میآورد و X_1 و X_2 را که بنیانهای آزاد هستند اجسام واسطه تصور نمایید.

تشکیل بنیان آزاد:



(i)

مراحل تشکیل و ازدیاد بنیانها چندین بار تکرار میشود.



مرحله قطع زنجیر مبین از بین رفتن بنیان آزاد است:



با استفاده از مراحل شروع و ادامه زنجیر یعنی روابط (i) ، (ii) و

(iii) درجه واکنش تجزیه A را پیدا کنید ، در صورتیکه قطع زنجیر:

(الف) مرحله (iv) باشد

(ب) مرحله (v) باشد

(ج) مرحله (vi) باشد

۱۹- واکنشهای آنزیمی مدرا این واکنشها جسمی که بنام ماده ترکیب پذیر نامیده میشود در اثر عمل یک آنزیم که جسمی شبیه پروتئین و دارای حرم ملکولی زیاد (بزرگتر از ۱۰۰۰۰۰) است به محصول تبدیل می گردد. آنزیم انجام تنها یک واکنش یا یک دسته واکنش خاص را میسر می سازد.

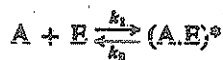


بسیاری از واکنشهای آنزیمی دارای مشخصات و خواص زیر هستند.

۱- سرعت واکنش متناسب با غلظت آنزیم موجود در مخلوط است.

۲- در غلظتهای کمتر از جسم ترکیب شونده، سرعت متناسب با غلظت آنست.

۳- در غلظتهای زیادتر جسم ترکیب شونده، سرعت واکنش بعد ثابت رسیده و مستقل از غلظت ترکیب شونده میشود. Michaelis و Menten (۱۹۱۳) برای نخستین بار این مشخصات عمومی را بوسیله مکانیسم زیر توضیح دادند.



یکی از مفروضات این مدل آنستکه غلظت جسم واسطه میتواند قابل توجه باشد و در این حالت مقدار کلی آنزیم بنحویزیر توزیع میگردد.

$$[E_0] = [E] + [(A.E)^{\circ}]$$

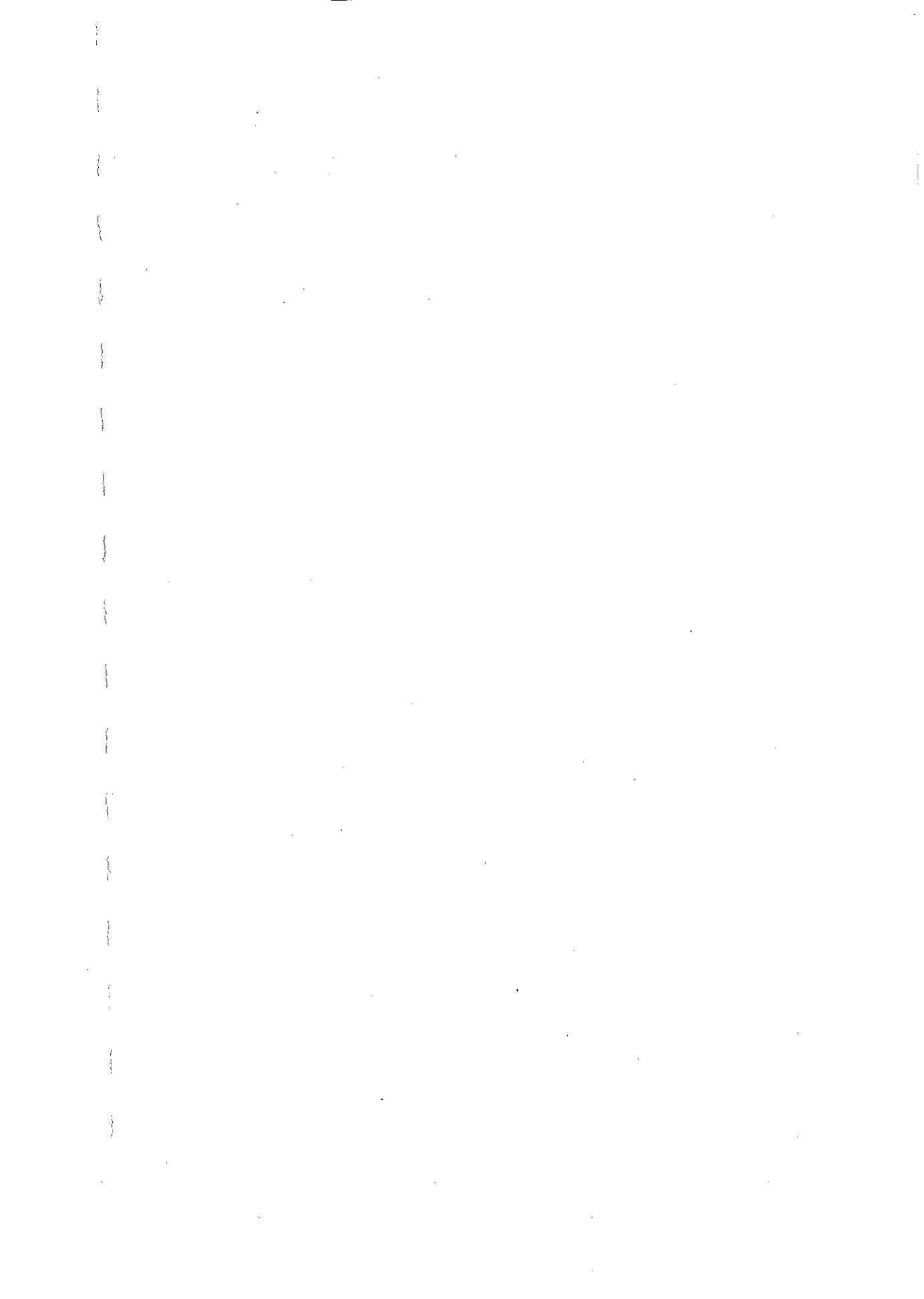
نظر بآنکه غلظت آنزیم در هر لحظه پساادگی قابل اندازه گیری نیست، معادله سرعتی بدست آورد که فقط شامل $[E_0]$ - و $[A]$ بوده و نشان دهید که این معادله با نتایج

تجربی توافق دارد. در محاسبات خود از تقریب حالت مداوم استفاده نمائید.

۲۰- واکنشهای فتوشیمیایی (نوری) - این قبیل واکنشها بصورت متجانس و فقط در حضور نور و با سرعتی وابسته به شدت تشعشع صورت میگیرند و نمیتوان آنها را در تقسیم بندی واکنشها به متجانس و غیر متجانس دخالت داد. با توجه بمطالب فصل اول و اوائل فصل دوم بنظر شما چگونه این دسته بندی را باید تغییر داد و با تعبیر نمود که شامل واکنشهای فتوشیمی نیز بشود.

در صورتیکه سرعت یک واکنش متجانس تحت تاثیر میدان مغناطیسی، میدان

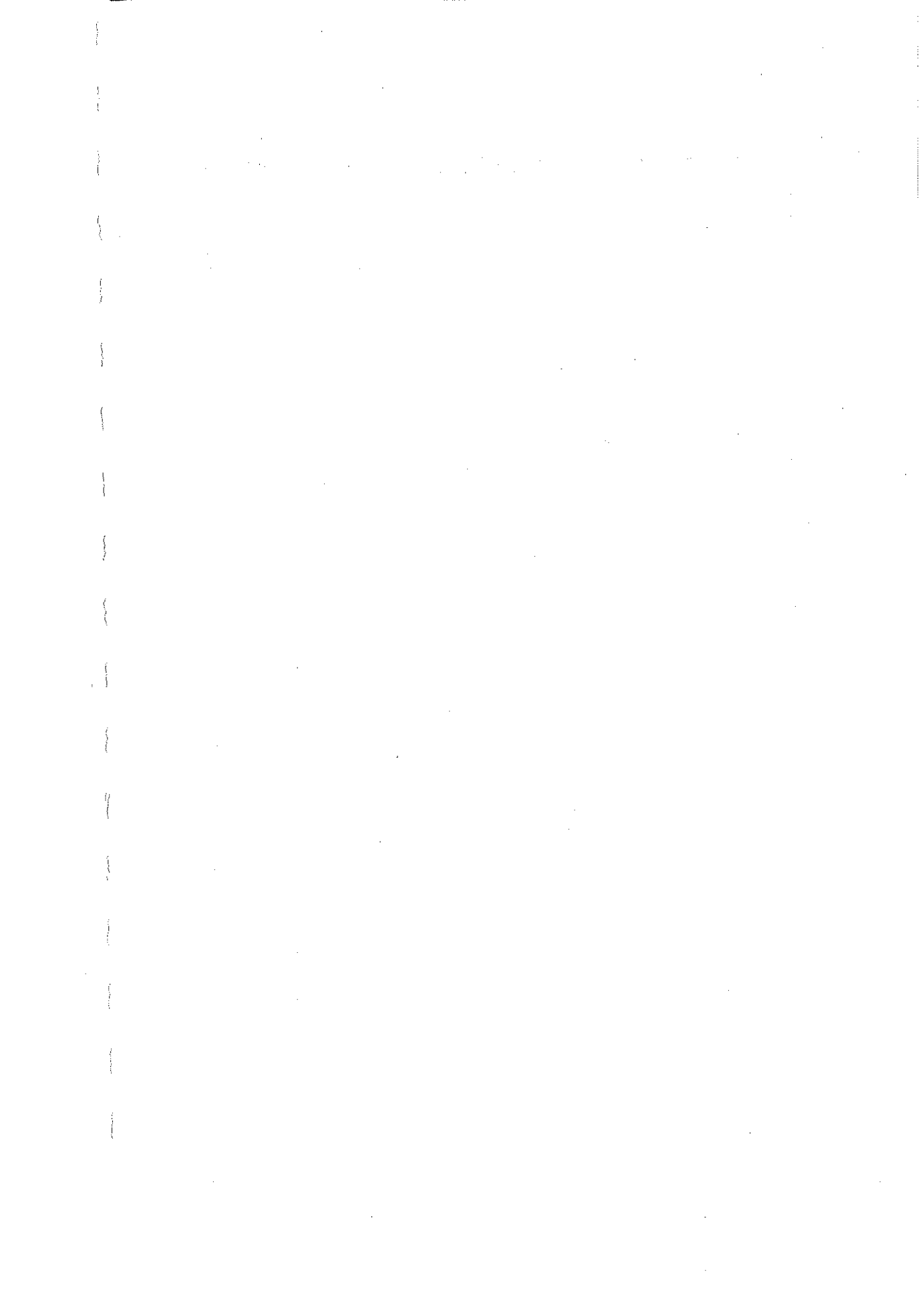
الکتریکی (مراجعه کنید به *Chem. Eng. News*, 44, 37, 28 فوریه ۱۹۶۶) امواج فیزیکی، نیروهای برشی سیال و غیره فرار گیرد، چگونه این عوامل را در دسته بندی وارد مینمائید؟



فصل سوم

تفسیر نتایج حاصل از راکتور نامی ناپوسته

۵۳ صفحه



فصل سوم

تفسیر نتایج حاصل از راکتورهای ناپیوسته

معادله سرعت، مشخصات سرعت واکنش را بدست می‌دهد و شکل آن ممکنست از معادلات تئوری بدست آید و با پایه تجربی داشته و با استفاده از روش رسم بهترین منحنی حاصل شود. در هر حال مقادیر ثابت‌های معادله تنها از راه آزمایش معین میشوند و روشهای محاسباتی برای بدست آوردن آنها در حال حاضر کافی نیست.

مشخص ساختن معادله سرعت معمولاً "شامل یک روش دو مرحله‌ای است، در ابتدا جمله وابسته به غلظت را در یک دمای ثابت بدست می‌آورند و آنگاه وابستگی سرعت به دما معین میگردد و در نتیجه معادله کامل سرعت واکنش حاصل میشود.

دستگاه‌هایی که در آنها آزمایش‌های سرعت صورت میگیرد به دو دسته ناپیوسته (*batch*) و جاری (*flow*) تقسیم میشوند. یک راکتور ناپیوسته متشکل از ظرفی است که مواد ترکیب شونده را در آن میریزند. در این قبیل راکتورها فقط باید میزان انجام واکنش را در زمانهای مختلف اندازه‌گیری کرد و اینکار را بروشهای گوناگون میتوان انجام داد:

۱- با اندازه‌گیری غلظت یک سازنده موجود در واکنش

۲- با اندازه‌گیری تغییرات یک خاصیت فیزیکی سیال مانند هدایت الکتریکی یا ضریب شکست

۳- با اندازه‌گیری تغییرات فشار کل در یک سیستم حجم ثابت

۴- با اندازه‌گیری تغییرات حجم در یک سیستم فشار ثابت

راکتورهای ناپیوسته را معمولاً "در دما و حجم ثابت بکار میبرند زیرا تفسیر نتایج تجربی در چنین حالتی آسان‌تر است این راکتورها معمولاً "دستگاه‌های نسبتاً" ساده‌ای بوده و در تجربیات آزمایشگاهی بکار میروند و احتیاج چندانی به وسائل و دستگاه‌های اضافی ندارند. بنابراین در آزمایشهای سرعت سیستمهای متجانس مفید

هستند. این فصل اختصاص به مطالعه این قبیل راکتورها دارد. راکتورهای جاری بیشتر برای مطالعه سرعت در سیستمهای نامتجانس بکار میروند. البته در برخی از حالات در مطالعه سیستمهای متجانس نیز بر راکتورهای ناپیوسته رجحان داشته و برای تکمیل مطالعات در مورد این سیستمها مورد استفاده قرار میگیرند. واکنشهایی که دنبال کردن آنها دشوار است یا محصولات متفاوتی حاصل مینمایند، یا بسیار سریع هستند و یا در فاز گاز صورت میگیرند مثالهایی هستند که مطالعه آنها با راکتورهای جاری آسان تر میباشد. ترتیب چگونگی آزمایشها و تفسیر نتایج تجربی حاصل از راکتورهای جاری در فصول بعد مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

دو روش مختلف برای بررسی نتایج سرعت واکنش وجود دارد که عبارتند از روش انتگرال و روش دیفرانسیل. در روش انتگرال شکل مشخصی برای معادله سرعت حدس زده میشود و پس از گرفتن انتگرال و تغییرات ریاضی لازم روشن میشود که رسم تابع معینی از غلظت بر حسب زمان باید خط مستقیمی حاصل نماید. نتایج در روی شکل برده میشوند و در صورتیکه خط مستقیمی بدست آید معادله سرعت حدس زده شده ممکنست صحیح باشد. در روش دیفرانسیل مستقیماً "و بدون انتگرال گیری صحت معادله فرضی را با اعداد تجربی امتحان مینمایند. البته چون معادله مربوطه بصورت دیفرانسیلی است، لذا ابتدا باید مقادیر (dn/dt) $(1/V)$ را از روی نتایج تجربی بدست آورد. هر دو روش دارای مزایا و معایب مختلفی میباشد. روش انتگرال آسان بوده و در مواردی که یک مکانیسم مشخص یا فرم نسبتاً ساده‌ای از معادله سرعت را امتحان مینمائیم و باوقتی که اعداد و نتایج تجربی بسیار پراکنده بوده و بدست آوردن دیفرانسیل مشکل و قابل اعتماد نباشد بکار میروند. روش دیفرانسیل در موارد پیچیده‌تر مورد استفاده قرار میگیرد ولی بکار بردن آن مستلزم در دست داشتن اعداد دقیق‌تر و بیشتر است. روش انتگرال تنها برای امتحان صحت یک مکانیسم و یا یک تابع سرعت بکار میبرد، در حالیکه روش دیفرانسیل را میتوان برای بدست آوردن معادلات سرعت مورد استفاده قرار داد. بطور کلی توصیه میشود که روش انتگرال در ابتدا مورد استفاده قرار گیرد و در صورتیکه به نتیجه نرسید، روش دیفرانسیل امتحان گردد. در موارد پیچیده ممکنست لازم شود تا از روشهای خاص تجربی که منجر به حل قسمتی از مسئله میشود استفاده کرد و در غیر اینصورت بایستی راکتورهای جاری را همراه با روش دیفرانسیل بکار برد.

راکتور ناپیوسته با حجم ثابت

هنگامی که از راکتورهای ناپیوسته با حجم ثابت بحث میشود، منظور از حجم ثابت، حجم مخلوط داخل واکنش است نه حجم راکتور. بنابراین مقصود ما مطالعه

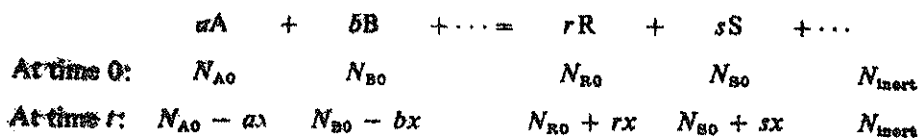
واکنشهایی است که در حجم ثابت یا جرم ویژه ثابت صورت میگیرند. بیشتر واکنشهای فاز مایع و نیز واکنشهای گازی که در طرفهای صلب صورت میگیرند از این قبیل میباشند. در یک سیستم با حجم ثابت سرعت واکنش سازنده r ام عبارتست از:

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

و یا در مورد گازهای کامل

$$r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt} \quad (2)$$

بنابراین سرعت واکنش هر سازنده با سرعت تغییر غلظت و یا فشار آن بدست داده میشود. لذا نحوه تعقیب پیشرفت واکنش مهم نبوده و در نهایت بایستی نتیجه این اندازهگیری را بر حسب غلظت یا فشار جزئی بیان نمود تا بتوان سرعت واکنش را بدست آورد. در مورد واکنشهای گازی، یک روش ساده بدست آوردن معادله سرعت، مطالعه تغییرات فشار کلی سیستم است. اکنون باید دید که چگونه میتوان این عمل را انجام داد. بررسی نتایج اندازهگیری فشار کلی در یک سیستم با حجم ثابت - برای واکنشهای گازی در دمای ثابت که تعداد مولهای اجسام در طول واکنش تغییر مینماید، میتوان معادلهای بدست آورد که تغییرات فشار کل سیستم را به تغییرات غلظت یا فشار جزئی هر سازنده مربوط نماید. ابتداء یک معادله شیمیائی کلی نوشته و تعداد مولهای هر سازنده را در ذیل آن سازنده مشخص مینمائیم:



تعداد کل ملکولهای که در ابتداء در سیستم موجود است عبارتست از:

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

ولی در لحظه t این تعداد خواهد شد:

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

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

که:

با فرض آنکه قانون گازهای کامل صادق باشد، برای هر سازندهای مانند A موجود در سیستم بحجم V خواهیم داشت:

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

با ترکیب دو رابطه اخیر:

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

یا

$$p_A = C_A RT = p_{A0} - \frac{a}{\Delta n} (\pi - \pi_0) \quad (3)$$

معادله (۳) غلظت یا فشار جزئی سازنده A را بصورت تابعی از فشار کل سیستم (π) در هر لحظه فشار جزئی اولیه A p_{A0} و فشار کل اول سیستم π_0 بدست میدهد بطریق مشابهی برای هر محصول مثل R خواهیم داشت.

$$p_B = C_B RT = p_{B0} + \frac{r}{\Delta n} (\pi - \pi_0) \quad (4)$$

معادلات (۳) و (۴) روابط مطلوب بین فشار کل سیستم و فشارهای جزئی اجسام ترکیب شونده می باشند. باید تاکید شود در صورتی که رابطه دقیق شیمیائی معلوم نبوده و یا برای توضیح واکنش به پیش از یک رابطه استوکیومتری احتیاج باشد، روش فشار کل قابل استفاده نخواهد بود.

روش انتگرال برای تجزیه و تحلیل نتایج

روش عمومی: در روش انتگرال همواره یک معادله سرعت مشخصی مورد آزمایش قرار میگیرد باین معنی که بعد از انتگرال گیری از معادله مفروض، صحت آنرا با تطبیق نتایج تجربی بر حسب محاسبه شده و تجربی امتحان میکنند. در صورتیکه دو مقدار تطابقی نداشته باشد، معادله دیگری در نظر گرفته شده و آزمایش میگردد. این روش را میتوان بصورت زیر بطور خلاصه بیان نمود:

۱- در یک سیستم با حجم ثابت، معادله سرعت از بین رفتن A بشکل زیر می باشد:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \quad (5)$$

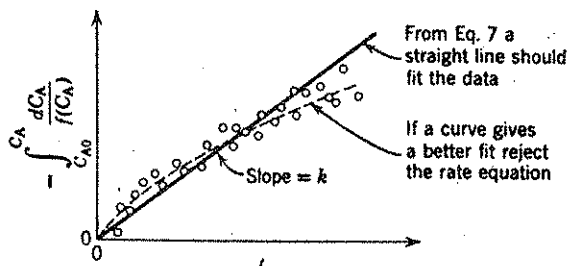
یا در حالت های محدودتر که بتوان عامل وابسته به غلظت را از عامل مستقل از غلظت جدا نمود، خواهیم داشت:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \quad (6)$$

در هر دو مورد مسیر زیر را ادامه میدهیم، البته بیان این روش با معادله (۶) آسان تر انجام میگیرد.

۲- معادله (۶) را بشکل دیگری بصورت زیر مرتب مینمائیم:

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = k dt$$



شکل ۱ - امتحان یک معادله سرعت با روش انتگرال

که تنها شامل غلظت‌های اجسام می‌باشد و میتوان آنرا بر حسب عامل C_A بیان کرد. بنابراین از معادله (۶) ممکنست بروش جبری یا ترسیمی انتگرال گرفت که در آن صورت خواهیم داشت..

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad (۷)$$

۳- این تابع غلظت متناسب با زمان می‌باشد، بنابراین رسم یک منحنی مطابق شکل (۲) خط مستقیمی را با ضریب زاویه k بدست خواهد داد.

۴- بطریقی تجربی مقادیر لازم را برای معادله (۷) بدست آورده و این نتایج را بر حسب زمانهای مربوطه در شکل (۱) رسم مینمائیم.

۵- تحقیق میکنیم که آیا این نتایج بر روی خط مستقیمی که از میدا مختصات میگذرد قرار میگیرند یا خیر. در صورتیکه دلیلی برای رد این مطلب نباشد، میتوان گفت که معادله سرعت مفروض با نتایج تجربی مطابقت کامل دارد. ولی اگر اعداد تجربی بر روی یک منحنی واقع نشوند، معادله سرعت مفروض و مکانیسم وابسته بآن مردود بوده و معادله دیگری فرض خواهد شد.

روش انتگرال بیشتر برای امتحان معادلات ساده‌تر مربوط به واکنشهای ابتدائی مفید میباشد در اینجا تعدادی از این معادلات را مورد بررسی قرار میدهیم.

واکنشهای تک ملکولی برگشت ناپذیر درجه اول

واکنش زیر را در نظر میگیریم

(۸ الف) $A \rightarrow$ محصولات

فرض میکنیم بخواهیم معادله سرعت واکنشی از درجه اول بصورت زیر را در مورد این

واکنش امتحان نمائیم .

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (\text{ب ۸})$$

پس از جدا کردن متغیرها و انتگرال گیری خواهیم داشت :

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

یا

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (۹)$$

که نتیجه مطلوب می باشد .

میزان تبدیل (fractional conversion) X_A ، یک ترکیب شونده مشخص A عبارتست از جزئی از ترکیب شونده که بمحصول واکنش تبدیل میشود یا :

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (۱۰)$$

تبدیل جزئی (یا بطور ساده تر تبدیل) بعلت سهولت استعمال در اغلب محاسبات مهندسی بجای عامل غلظت مورد استفاده قرار میگیرد و بنابراین بیشتر نتایجی که از این پس بدست خواهد آورد بر حسب هر دو متغیر C_A و X_A ارائه خواهیم داد .

اکنون ببینیم که چگونه معادله (۹) را بر حسب X_A میتوان بدست آورد . میدانیم

که در مورد جرم ویژه ثابت حجم سیستم V تغییر نخواهد کرد ، بنابراین :

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V} = C_{A0}(1 - X_A) \quad (۱۱)$$

و

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

و در نتیجه معادله (۸) خواهد شد :

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

پس از مرتب کردن و انتگرال گیری :

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

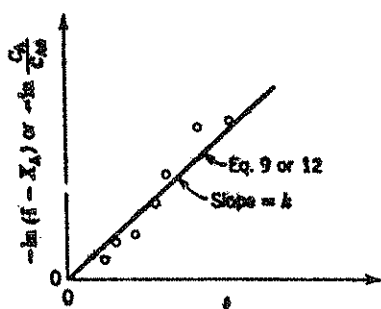
یا :

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (۱۲)$$

که معادل با رابطه (۹) می باشد . منحنی تغییرات $\ln(1 - X_A)$ یا $\ln(C_A/C_{A0})$ بر حسب مطابق آنچه در شکل (۲) نشان داده شده خط مستقیمی می باشد که در مورد این قبیل معادلات از مبداء مختصات نیز میگذرد .

*** معادله ۲۲ رابط عمومی تری را بین غلظت و میزان تبدیل در سیستمهای دارای

حجم متغیر (یا جرم ویژه متغیر) بدست می دهد .



شکل ۲ - آزمایش واکنش درجه اول، معادله (۸)

توجه: باید اشاره کرد که معادلاتی مانند:

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

نیز از درجه اول میباشند اما باین قبیل تجزیه و تحلیل پاسخ نمیدهند و بنابراین تمام انواع واکنشهای درجه اول را نمیتوان از این طریق امتحان نمود.

واکنشهای دو ملکولی برگشتناپذیر درجه دوم، واکنش زیر را



با معادلات سرعت مربوطه در نظر میگیریم.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (۱۳ \text{ ب})$$

با توجه باینکه مقادیر A و B که در هر زمان t داخل واکنش می شوند مساوی بوده و برابر $C_{A0}X_A = C_{B0}X_B$ میباشند، معادله (۱۳) را میتوان بر حسب X_A نوشت:

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

با فرض آنکه $M = C_{B0}/C_{A0}$ عبارت از نسبت غلظتهای ملکولی اولیه ترکیب شوندگان باشد خواهیم داشت:

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

که پس از مرتب کردن و تعیین انتگرال

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

بعد از تبدیل عبارت به اجزاء کوچکتر، انتگرال گیری و مرتب کردن مجدد نتیجه نهایی بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\begin{aligned} \ln \frac{1 - X_B}{1 - X_A} &= \ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{M}{M C_A} \\ &= C_{A0}(M - 1)kt = (C_{B0} - C_{A0})kt, \quad M \neq 1 \end{aligned} \quad (۱۴)$$

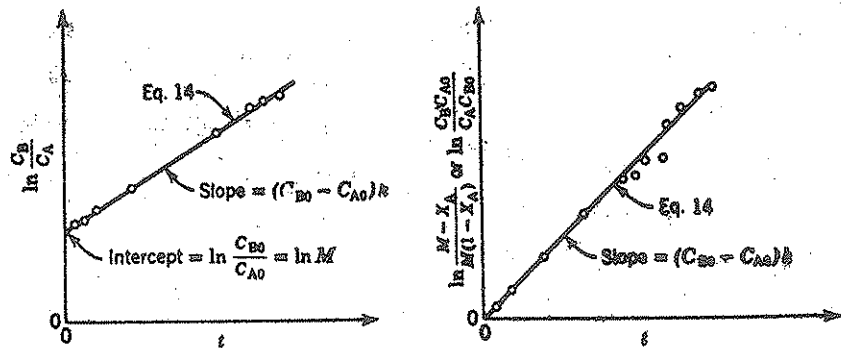
شکل (۳) دو روش معادل را برای بدست آوردن یک رابطه خطی بین تابع غلظت و زمان

در مورد این قبیل واکنش‌های درجه دوم نشان میدهد .
 در صورتیکه C_{B0} خیلی بزرگتر از C_{A0} باشد ، C_B در تمام مدت تقریباً ثابت خواهد ماند و رابطه (۱۴) به روابط (۹) و (۱۲) در مورد واکنش‌های درجه اول نزدیک میشود .
 باین ترتیب واکنش درجه دوم به یک واکنش درجه اول فجازی تبدیل خواهد شد .
 نکته ۱ - در حالت خاصی که ترکیب شونده‌گان به نسبت‌های استوکیومتری وارد شوند ، معادله سرعت مهتم خواهد شد و برای رفع ابهام باید حدود خارج قسمت‌ها را معین نمود . این مشکل با مراجعه به معادله دیفرانسیل اولیه و حل آن برای این نسبت مشخص رفع خواهد گردید بنابراین برای واکنش‌های درجه دوم با غلظت‌های اولیه مساوی از A و B و با برای فعل و انفعال

محصولات $2A \rightarrow$ (۱۵ الف)

معادله دیفرانسیلی مربوطه عبارت خواهد شد از :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \quad (ب ۵)$$



شکل ۴ - امتحان مکانیسم واکنش دو ملکولی $A + B \rightarrow R$ با $C_{A0} \neq C_{B0}$ و یا واکنش‌های درجه دوم مطابق رابطه ۱۴ .

که پس از انتگرال گیری :

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt \quad (۱۶)$$

رسم تغییرات متغیرها مطابق شکل (۴) امتحانی برای صحت این نوع معادله سرعت میباشد . در عمل همواره بایستی نسبت غلظت‌های ترکیب شونده‌گان را مساوی و یا بسیار متفاوت با نسبت استوکیومتری در نظر گرفت .

نکته ۲ - شکل معادله حاصل پس از انتگرال گیری بستگی به معادله استوکیومتری و همچنین

سینتیک واکنش مربوطه دارد. برای توضیح این مطلب اگر واکنش زیر:



نسبت به A و B از درجه اول و در نتیجه بطور کلی از درجه دوم باشد خواهیم

داشت:

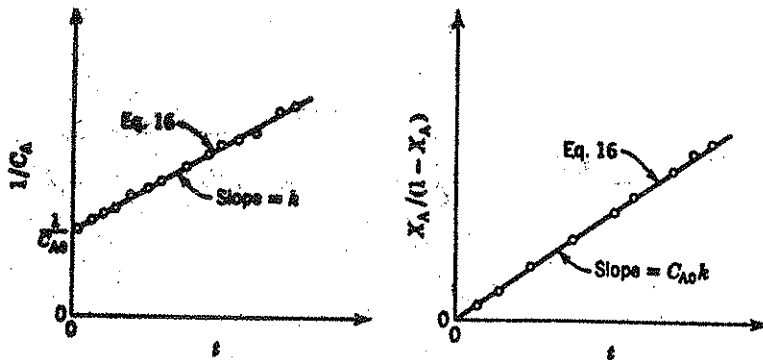
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - 2X_A) \quad (۱۷ \text{ ب})$$

پس از انتگرال گیری:

$$\ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{M - 2X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M - 2)kt, \quad M \neq 2 \quad (۱۸)$$

در صورتیکه نسبت غلظتهای ترکیب شوندگان برابر نسبت استوکیومتری باشد:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = 2kt, \quad M = 2 \quad (۱۹)$$



شکل ۴ - امتحان صحت مکانیسم واکنش دو ملکولی $A + B \rightarrow R$ وقتی $C_{A0} = C_{B0}$ باشد و یا واکنش درجه دوم مطابق معادله ۱۵.

این دو نکته در مورد انواع واکنشها صادق است و حالتهای خاص وقتی پیش می آید که اجسام ترکیب شوند، با نسبت های استوکیومتری وارد نشوند و یا واکنش از نوع ابتدایی نباشد.

واکنشهای سه ملکولی برگشت ناپذیر درجه سوم: برای واکنش:



معادله سرعت خواهد شد:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D \quad (۲۰ \text{ ب})$$

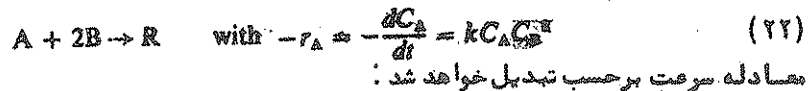
و یا بر حسب X_A :

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^3(1 - X_A) \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A \right) \left(\frac{C_{D0}}{C_{A0}} - X_A \right)$$

پس از جدا کردن متغیرها و شکستن معادله باجزء کوچکتر و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{D0})} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B0} - C_{D0})(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_{B0}}{C_B} + \frac{1}{(C_{D0} - C_{A0})(C_{D0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{D0}}{C_D} = kt \quad (21)$$

در صورتیکه C_{D0} خیلی بزرگتر از C_{A0} و C_{B0} باشد، واکنش درجه دوم گردیده و معادله (۲۱) به معادله (۱۴) تبدیل خواهد شد. تمام واکنشهای درجه صفری که تا بحال مطالعه گردیده‌اند بشکل معادلات ۲۴- و با ۲۵ میباشد یعنی:



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

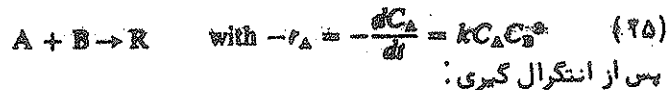
که: $M = C_{B0}/C_{A0}$ است. پس از انتگرال گیری:

$$\frac{(2C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0}C_B} + \ln \frac{C_{A0}C_B}{C_A C_{B0}} = (2C_{A0} - C_{B0})^2 kt, \quad M \neq 2 \quad (23)$$

یا:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 8kt, \quad M = 2 \quad (24)$$

به همین ترتیب در مورد واکنش



$$\frac{(C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0}C_B} + \ln \frac{C_{A0}C_B}{C_B C_{A0}} = (C_{A0} - C_{B0})^2 kt, \quad M \neq 1 \quad (26)$$

یا:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2kt, \quad M = 1 \quad (27)$$

معادلات تجربی سرعت واکنشهای درجه n ام وقتی مکانیسم واکنشی روشن نباشد غالباً سعی میشود که نتایج تجربی را بوسیله معادله سرعتی از درجه n بشکل زیر بیان کنند.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (28)$$

پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt, \quad n \neq 1 \quad (29)$$

درجه واکنش، n را نمیتوان بسادگی از معادله ۲۹ بدست آورد و بنابراین باید به طریق

حدسی و خطا متوسل گردید. این روش زیاد مشکل نیست و باین ترتیب عمل میشود که مقداری برای n انتخاب نموده و k را محاسبه مینماییم. مقداری از n که تغییرات k را به حداقل تقلیل دهد عدد مطلوب مینماید.

نکته عجیبی که از این معادله استنباط میشود اینستکه واکنشهایی که در آنها $n > 1$ است هرگز به پایان نمیرسند. برعکس برای درجات $n < 1$ غلظت ترکیب شونده به صفر رسیده و سپس در زمان معینی مقداری منفی میگیرد که این زمان با استفاده از رابطه ۲۹ بدست میآید.

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

نظر باینکه غلظت نمیتواند مقداری کمتر از صفر داشته باشد بنابراین در حالتی که $n < 1$ است حد انتگرال را نباید کمتر از این زمان در نظر گرفت. همچنین بواسطه وجود چنین خاصیتی، در سیستم های حقیقی، واکنشهایی که درجه آنها کمتر از یک است بتدریج با مصرف ترکیب شونده به درجه یک نزدیک میشوند.

واکنشهای درجه صفر واکنشی را از درجه صفر میگویند که سرعت آن مستقل از غلظت مواد باشد یعنی:

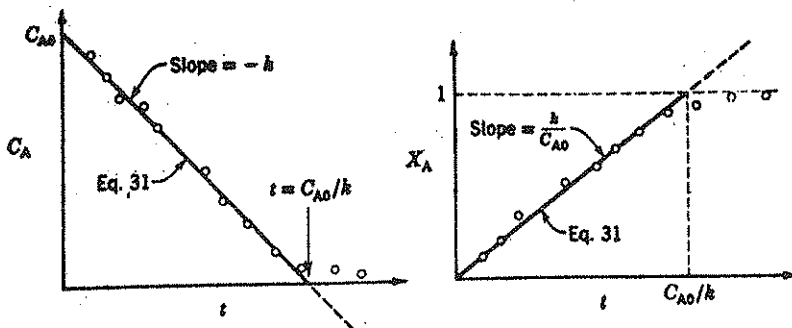
$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k \quad (30)$$

پس از انتگرال گیری و توجه باینکه C_A هرگز نمیتواند مقداری منفی داشته باشد خواهیم داشت:

$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt \quad \text{for } t < \frac{C_{A0}}{k} \quad (31)$$

این معادله همانطور که در شکل ۵ نموده شده است نشان میدهد که درجه تبدیل متناسب با زمان است.

باید دانستکه واکنشها فقط در بعضی از غلظتهای مشخص و بالا از درجه صفر تبعیت میکنند در صورتیکه غلظت بمیزان کافی نقصان پذیرد دیده خواهد شد که واکنش تابع غلظت گردیده و در این حالت درجه واکنش از صفر به بالا خواهد رفت.



شکل ۵ - امتحان صحت واکنش درجه صفر یا معادله سرعت ۳۰

بطور کلی واکنشهای درجه صفر آنهایی هستند که سرعتشان بوسیله عواملی بغیر از غلظت مواد ترکیب شونده معین میگردد. مثلاً "در مورد واکنشهای فتوشیمی شدت تشعشع رسیده به راکتور و یا در مورد واکنشهای گازی که بتوسط کاتالیزرهای حامد تسریع میگردند سطح موجود عوامل مؤثر را تشکیل میدهند. بنابراین سرعت واکنش درجه صفر را بنحوی باید مشخص کرد که این عوامل در آن منظور گردیده باشند.

بعنوان مثال مطلب زیر را در نظر میگیریم:

در واکنشهای فتوشیمی راکتور بطور کامل تحت تشعشع نور قرار میگیرد. شدت تشعشع رسیده به واحد حجم سیال، سرعت واکنش را معین مینماید. با دو برابر کردن حجم سیال تعداد مولهایی که در واحد زمان ترکیب میشوند نیز به دو برابر افزایش مییابد. بنابراین رابطه صحیح سرعت این نوع واکنش عبارت خواهد بود از:

$$-\frac{1}{\text{volume of fluid}} \frac{dN_A}{dt} = f \quad (\text{شدت تشعشع})$$

که معادل با رابطه (۳۰) و با توجیه معادله ۴-۱ است. بالعکس در واکنشهای گازی با کاتالیزر حامد، تعداد مولهایی که در واحد زمان ترکیب میشوند مستقل از حجم سیال بوده و مستقیماً متناسب با سطح آزاد حامد میباشد یا:

$$-\frac{1}{\text{surface available}} \frac{dN_A}{dt} = k$$

اطلاع کاملی از وضعیت فیزیکی نشان خواهد داد که برای نمایش سرعت واکنش از کدامیک از معادلات ۱-۳، ۱-۴، ۱-۵، ۱-۶ و یا ۱-۷ استفاده بعمل آید. اگر از رابطه ۳-۱ استفاده شود در نهایت بمعادله ۳۰ منجر خواهد گردید که همین یک واکنش متجانس درجه صفر میباشد. در صورتیکه روابط دیگری گویای واکنش مورد نظر باشند با یک سیستم غیر متجانس از درجه صفر سر و کار خواهیم داشت. این دو سیستم را نباید با یکدیگر اشتباه کرد.

تعیین درجه کلی واکنشهای برگشت ناپذیر با استفاده از زمان نیمه عمر $t_{1/2}$ بعضی اوقات برای واکنشهای برگشت ناپذیر بشکل:



میتوان رابطه زیر را نوشت:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots$$

در صورتیکه اجسام ترکیب شونده به نسبت های استوکیومتری موجود باشند، در تمام طول واکنش نیز نسبت آنها ثابت خواهد ماند یعنی برای اجسام A و B در هر لحظه $C_B/C_A = \beta/\alpha$ و میتوان نوشت:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha \left(\frac{\beta}{\alpha} C_A\right)^\beta \dots = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^\beta \dots C_A^{\alpha+\beta+\dots}$$

یا

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_A^n \quad (22)$$

از انتگرال گیری برای حالتی که $n \neq 1$ است نتیجه خواهد شد:

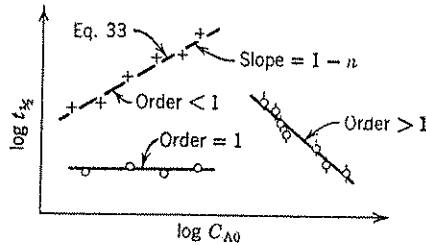
$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = k'(n-1)t$$

پس از منظور کردن زمان نیمه عمر، $t_{1/2}$ که عبارت است از زمان لازم برای آنکه غلظت ترکیب شونده به نصف برسد خواهیم داشت:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k'(n-1)} C_{A0}^{1-n} \quad (23)$$

این رابطه معین می‌کند که رسم منحنی تغییرات $\log t_{1/2}$ بر حسب $\log C_{A0}$ خط مستقیمی با ضریب زاویه $n-1$ مطابق شکل (۶) بدست میدهد.

در روش زمان نیمه عمر لازمست تا یکرشته آزمایش با غلظتهای اولیه متفاوت انجام داده و نشان داد که درجه تبدیل در یک زمان مشخص با افزایش غلظت در مورد واکنشهایی با درجات بزرگتر از یک بالا میرود، در مورد واکنشهایی با درجات کوچکتر از یک پائین می‌آید و در واکنشهای درجه اول مستقل از غلظت اولیه است.



شکل ۶- تعیین درجه کلی واکنش توسط یکرشته آزمایشهای زمان نیمه عمر با غلظتهای اولیه متفاوت.

این روش را با تغییرات متفاوتی میتوان انجام رسانید. مثلاً "ممکنست تمام ترکیب شوندگان بعیر از A را بمیزان بسیار زیاد در نظر گرفت و باین ترتیب درجه واکنش را نسبت بآن جسم بدست آورد. در چنین حالتی معادله عمومی به رابطه زیر ساده میشود.

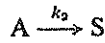
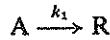
$$-\frac{dC_A}{dt} = k'' C_A^a$$

که در این رابطه:

$$k'' = k(C_{B0}^b \dots) \quad \text{and} \quad C_B = C_{B0}$$

روش بالا را ممکنست درباره هر جزء عمر، $t_{1/m}$ ، تعمیم داد ولی نمیتوان از این روش در مورد واکنشهایی که نسبت ترکیب شوندگان بمیزان استوکیومتری باقی نمیماند مانند واکنشهای اتوکاتالیزی استفاده کرد.

واکنشهای برگشت ناپذیر موازی ساده‌ترین حالت را که عبارت از تجزیه A توسط واکنشهای ابتدائی در دو مسیر رقابتی است در نظر میگیریم:

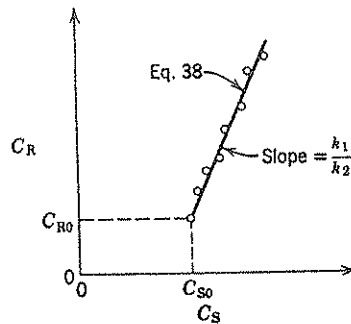
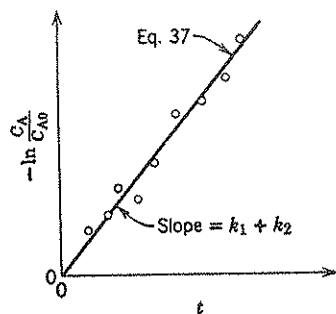


سرعت تغییرات غلظت سه جسم بوسیله روابط زیر داده میشود:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \quad (۳۴)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A \quad (۳۵)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A \quad (۳۶)$$



شکل ۷ - تعیین ثابت‌های سرعت برای دو واکنش رقابتی ابتدائی، از درجه اول بشکل $\begin{matrix} R \\ \swarrow \\ A \\ \searrow \\ S \end{matrix}$

برای اولین بار است که در اینجا واکنشهای چندگانه را مورد بررسی قرار میدهم. بطور کلی در چنین مواردی برای توضیح واکنش لازمست که N معادله استوکیومتری برقرار کرده و سپس برای بدست دادن سرعت واکنش تغییرات غلظت N سازنده را تعقیب نمود. باین ترتیب در سیستم بالا تعقیب تغییرات غلظت C_A و C_R و یا C_S به تنهایی منجر به بدست آمدن k_1 و k_2 نخواهد گردید. حداقل بایستی تغییرات غلظت دو سازنده مورد بررسی قرار گیرد و سپس با توجه بمعادله شیمیائی و در نظر گرفتن اینکه مجموع $C_A + C_R + C_S$ مقداری ثابت است میتوان تغییرات غلظت سومین سازنده را بدست آورد. مقادیر k با استفاده از سه معادله دیفرانسیلی سرعت بدست خواهد آمد. در ابتداء از معادله (۳۴) که یک معادله دیفرانسیلی درجه اول ساده است انتگرال گرفته میشود:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_1 + k_2)t \quad (۳۷)$$

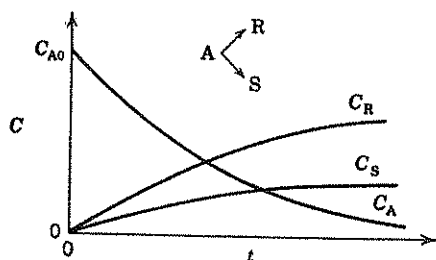
وقتی این معادله مطابق شکل ۷ رسم شود ضریب زاویه خط حاصل $k_1 + k_2$ است. سپس با تقسیم معادله (۳۵) بر (۳۶) خواهیم داشت:

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

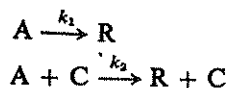
که پس از انتگرال گیری:

$$\frac{C_R - C_{R0}}{C_S - C_{S0}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (38)$$

نتیجه در شکل (۷) نشان داده شده است. باین ترتیب که شیب خط حاصل از رسم C_R بر حسب C_S نسبت k_1/k_2 را بدست خواهد داد. با دانستن k_1/k_2 و نیز $k_1 + k_2$ مقادیر k_1 و k_2 محاسبه خواهد شد. منحنی‌های تغییرات غلظت‌های سازنده بر حسب زمان در یک راکتور ناپیوسته در حالتی که $C_{R0} = C_{S0} = 0$ و $k_1 > k_2$ است در شکل (۸) نموده شده است. واکنشهای موازی با تفضیل بیشتر در فصل (۷) مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.



واکنشهای کاتالیزری متجانس - فرض میکنیم که سرعت واکنش کاتالیزری متجانس برابر با مجموع سرعتهای دو مسیر کاتالیزری و غیر کاتالیزری است:



معادلات سرعت مربوطه عبارتند از:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = k_1 C_A$$

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 = k_2 C_A C_C$$

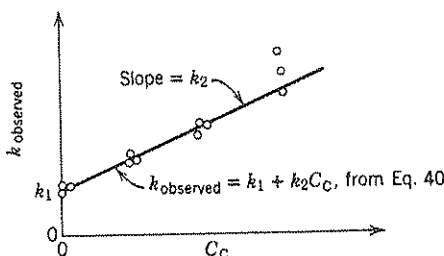
این بدین معنی است که واکنش حتی بدون حضور کاتالیزر نیز صورت خواهد گرفت و سرعت واکنش کاتالیزری متناسب با غلظت کاتالیزر میباشد. بنابراین سرعت کلی مصرف جسم A عبارتست از:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A C_C = (k_1 + k_2 C_C) C_A \quad (39)$$

پس از انتگرال گیری و با توجه بآنکه غلظت کاتالیزر تغییر نمی‌نماید خواهیم داشت:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -\ln(1 - X_A) = (k_1 + k_2 C_C)t = k_{\text{observed}} t \quad (40)$$

یکرشته آزمایش با غلظت‌های متفاوت از کاتالیزر امکان محاسبه k_1 و k_2 را میسر میسازد. این امر با رسم تغییرات k مشاهده شده، بر حسب غلظت کاتالیزر مطابق شکل (۹) صورت میگیرد. شیب چنین خطی برابر با k_2 ، و محل تلاقی آن با محور عرض‌ها k_1 می‌باشد.



شکل ۹ - محاسبه ثابت‌های سرعت یک واکنش کاتالیزری متجانس با غلظت‌های متفاوت کاتالیزر

واکنش‌های اتوکاتالیزری - واکنشی که یکی از محصولات آن بصورت کاتالیزر عمل نماید، واکنش اتوکاتالیزری نامیده میشود. ساده‌ترین نوع این واکنش‌ها عبارتست از:



که معادله سرعت آن برابر است با:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_R \quad (41 \text{ ب})$$

بجهت آنکه تعداد کل مولهای A و R در طول واکنش ثابت خواهد ماند در هر لحظه میتوانیم بنویسیم:

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

بنابراین معادله سرعت عبارتست از:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A (C_0 - C_A)$$

پس از مرتب کردن مجدد و تقسیم با جزء کوچکتر خواهیم داشت:

$$-\frac{dC_A}{C_A(C_0 - C_A)} = -\frac{1}{C_0} \left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{C_0 - C_A} \right) = k dt$$

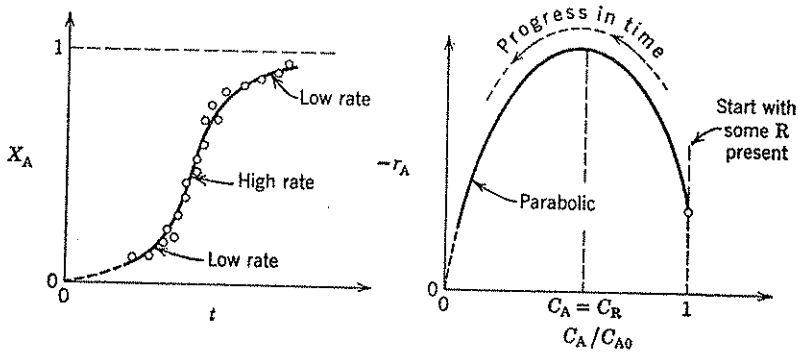
پس از انتگرال گیری:

$$\ln \frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln \frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}} = C_0 k t = (C_{A0} + C_{R0}) k t \quad (42)$$

معادله فوق بر حسب نسبت دو ترکیب شونده $M = C_{R0}/C_{A0}$ و درجه تبدیل A بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\ln \frac{M + X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M + 1)kt = (C_{A0} + C_{R0})kt \quad (۴۳)$$

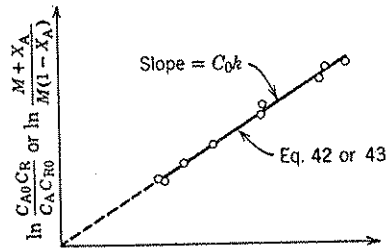
در یک واکنش اتوکاتالیزی برای شروع واکنش حتماً باید مقداری از محصول، یعنی R موجود باشد. اگر واکنش با حضور مقدار کمی از R شروع شود مشاهده خواهد شد که سرعت آن با بوجود آمدن R افزایش مییابد. در حد، یعنی وقتی که A تقریباً "باتمام" رسیده است سرعت واکنش به صفر تقلیل خواهد یافت. این نتیجه در شکل ۱۰ نموده شده و نشان میدهد که سرعت واکنش مطابق یک منحنی سهمی تغییر مینماید و نقطه حداکثر آن در جایی قرار داد که A و R با یکدیگر مساوی هستند.



شکل ۱۰ - منحنی‌های درجه تبدیل - زمان و سرعت - غلظت برای واکنش اتوکاتالیزی بمعادله ۴۱

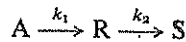
برای امتحان یک واکنش اتوکاتالیزی باید معادله ۴۲ یا ۴۳ را روی محورهای زمان و غلظت مطابق شکل ۱۱ رسم نموده و تحقیق کرد که آیا یک خط مستقیم که از مبدأ مختصات میگذرد بدست خواهد آمد. یا خیر.

واکنشهای اتوکاتالیزی با تفصیل بیشتر در فصل ۶ مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.



شکل ۱۱ - امتحان یک واکنش اتوکاتالیزی بمعادله ۴۱

واکنشهای پشت سرهم برگشت ناپذیر؛ در ابتدا، واکنشهای پشت سرهم تک ملکولی درجه اول را در نظر میگیریم. مثل واکنش زیر:



معادلات سرعت مربوط به سه سازنده عبارتست از:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (44)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (45)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (46)$$

فرض میکنیم واکنش با غلظت اولیه C_{A0} از جسم A شروع شود و غلظتهای اولیه R و S برابر صفر باشد. باید دید که غلظتهای سه جسم با زمان بچه ترتیب تغییر مینمایند. با گرفتن انتگرال از معادله ۴۴ تغییرات غلظت A بدست میآید.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k_1 t \quad \text{or} \quad C_A = C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (47)$$

برای پیدا کردن تغییرات غلظت R، مقدار C_A را ز معادله ۴۷ استخراج کرده و در معادله دیفرانسیلی (۴۵) قرار میدهیم:

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (48)$$

معادله (۴۸) یک معادله دیفرانسیلی خطی درجه اول بشکل کلی زیر میباشد.

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q$$

حل این قبیل معادلات پس از ضرب طرفین در عامل انتگرال $e^{\int P dx}$ میسر میباشد.

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

در صورت استفاده از روش عمومی فوق در مورد معادله ۴۸ درمی یابیم که عامل انتگرال در این حالت $e^{k_2 t}$ است. ثابت انتگرال با در نظر گرفتن شرایط اولیه یعنی $C_{R0} = 0$ در $t = 0$ برابر $-k_1 C_{A0} / (k_2 - k_1)$ بدست میآید و شکل نهائی معادله تغییرات غلظت R عبارت خواهد بود از:

$$C_R = C_{A0} k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \quad (49)$$

با توجه با آنکه تعداد کل ملکولها در طول واکنش تغییر نمینماید، رابطه زیر بین غلظتهای سازندگان برقرار میباشد:

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

که پس از ترکیب با معادلات ۴۷ و ۴۸:

$$C_S = C_{A0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (50)$$

به این ترتیب تغییرات غلظت A ، R و S با زمان بدست خواهد آمد. در صورتیکه k_2 خیلی بزرگتر از k_1 باشد، معادله ۴۳ به رابطه زیر خلاصه خواهد شد:

$$C_S = C_{A0}(1 - e^{-k_1 t})$$

به عبارت دیگر سرعت واکنش توسط k_1 با اولین مرحله از واکنش دو مرحله‌ای معین خواهد گردید. در صورتیکه k_1 خیلی بزرگتر از k_2 باشد، خواهیم داشت:

$$C_S = C_{A0}(1 - e^{-k_2 t})$$

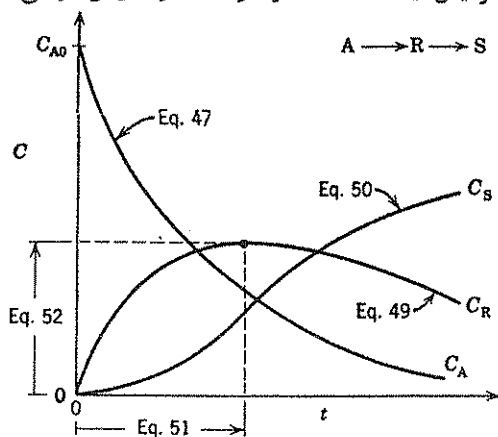
که عبارت از یک واکنش درجه اول است و سرعت آن بتوسط k_2 یعنی کندترین مرحله واکنش، کنترل میگردد. یعنی در واکنشهای پشت سر هم، کندترین مرحله حداکثر اثر ممکنه را در سرعت کلی واکنش خواهد داشت. همچنین مقادیر k_1 و k_2 موقعیت و حداکثر غلظت R را نیز مشخص مینمایند این امر با دیفرانسیل گیری از معادله ۴۹ و قرار دادن $dC_R/dt = 0$ بدست میآید. باین ترتیب زمانی که در آن حداکثر مقدار R حاصل میشود عبارت است از:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_{\log \text{ mean}}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (51)$$

حداکثر مقدار R با ترکیب معادلات (۴۹) و (۵۱) بدست میآید:

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

شکل ۱۲ شکل کلی تغییرات غلظت سه سازنده را با زمان نشان میدهد. A به صورت اکسیونانسیلی نزول مینماید. R ابتدا به حداکثر مقدار خود رسیده و سپس نزول می‌کند و S پیوسته افزایش مییابد. حداکثر سرعت افزایش S وقتی است که R ماکزیمم است.

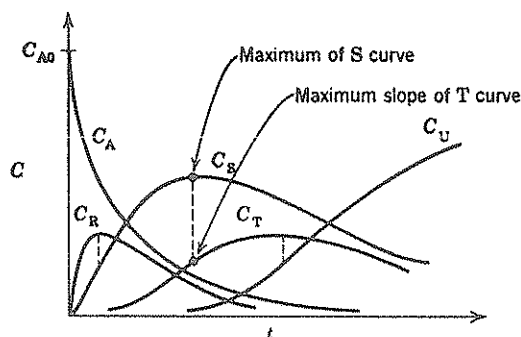


شکل ۱۲ - شکل عمومی منحنی‌های غلظت- زمان برای واکنشهای پشت سر هم درجه اول

در فصل هفتم واکنشهای پشت سر هم با تفصیل بیشتری مورد بحث قرار خواهد گرفت. بخصوص شکل ۷-۷ نشان میدهد که چگونه محل و مقدار $C_{R,max}$ به نسبت k_1/k_2 بستگی دارد. از این امر میتوان برای بدست آوردن k_1 و k_2 استفاده نمود. پیشنهادات زیر در روشن کردن سرعت واکنشهای پشت سر هم که در حیات مراحل مختلف آن معلوم نیست کمک خواهد نمود.

- ۱- ابتداء تحقیق نمائید که آیا واکنش را میتوان غیر بازگشتی فرض کرد یا خیر. این امر با توجه بآنکه پس از گذشت زمان طولانی هنوز مقداری از ترکیب شوندهگان و یا اجسام واسطه در مخلوط موجود میباشد یا خیر میسر میگردد.
- ۲- سپس، در صورتیکه واکنشها غیر بازگشتی بودند، منحنیهای غلظت-زمان مربوطه را بررسی نمائید. این امر درجه واکنش و ثابت سرعت اولین مرحله را بدست خواهد داد.
- ۳- تحقیق کنید که چگونه ماکزیمم غلظت جسم واسطه با تغییر غلظت ترکیب شونده تغییر مینماید. مثلاً "اگر اولین مرحله درجه اول بوده و نسبت $C_{R,max}/C_{A0}$ مستقل از C_{A0} باشد، مرحله دوم واکنش نیز از درجه اول است. ولی اگر $C_{R,max}/C_{A0}$ با افزایش مقدار C_{A0} نقصان یابد، حذف R سریعتر از تولید آن خواهد گردید. بنابراین مرحله دوم، بیشتر از اول نسبت به غلظت حساس بوده و در نتیجه درجه آن از مرحله اول بزرگتر خواهد بود. بالعکس در صورتیکه R با افزایش C_{A0} بالا رود، درجه مرحله دوم کمتر از مرحله اول میباشد.

برای واکنشهای برگشت پذیر غیر درجه اول تجزیه و تحلیل مشکلتر است. در مورد واکنشهای پشت سر هم یا زنجیر طویل تر مثل:

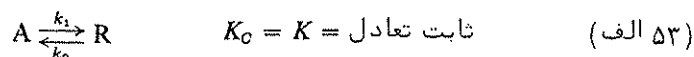


شکل ۱۳ - منحنیهای غلظت-زمان برای زنجیره‌ای از واکنشهای پشت سر هم درجه اول مانند واکنشهای موازی، در این مورد نیز استفاده از راکتورهای جاری مفیدتر از راکتورهای ناپیوسته میباشد.

روش مطالعه مشابه حالت قبل است فقط نتایج از حالت دو مرحله‌ای پیچیده‌تر و مفصل‌تر خواهد گردید. شکل ۱۳ شکل عمومی منحنی‌های غلظت - زمان را برای این حالت نشان می‌دهد.

واکنشهای درجه اول برگشت پذیر

با وجود آنکه هیچ واکنشی بطور کامل صورت نمیگیرد، معیذا بسیاری از فعل و انفعالات را بدلیل بزرگ بودن ثابت تعادل میتوان اصولاً " برگشت ناپذیر محسوب نمود. یعنی همان واکنشهایی که تا بحال در نظر گرفتیم. اکنون واکنشهایی را مورد مطالعه قرار میدهم که در آنها نمیتوان درجه تبدیل را کامل فرض کرد. ساده‌ترین حالت واکنش برگشت پذیر تک ملکولی است.



در صورت شروع واکنش با نسبت غلظتهای $M = C_{R0}/C_{A0}$ معادله سرعت عبارت خواهد شد از:

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (۵۳ \text{ ب})$$

$$= k_1(C_{A0} - C_{A0}X_A) - k_2(C_{A0}M + C_{A0}X_A)$$

اما در حالت تعادل $dC_A/dt = 0$ است. بنابراین از معادله ۵۳ درجه تبدیل A را در شرایط تعادل میتوان بدست آورد.

$$K_O = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{M + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

و ثابت تعادل برابر خواهد بود با:

$$K_O = \frac{k_1}{k_2}$$

با ترکیب سه معادله فوق، رابطه سرعت را بر حسب درجه تبدیل میتوان بدست آورد:

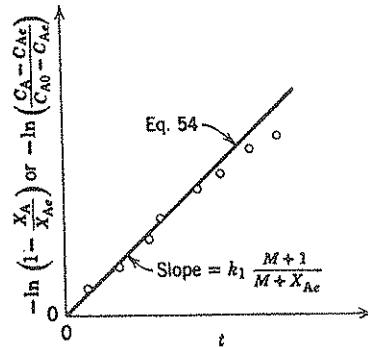
$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1(M+1)}{M+X_{Ae}} (X_{Ae} - X_A)$$

در صورتیکه درجه تبدیل بر حسب X_{Ae} در نظر گرفته شود این رابطه را میتوان بصورت یک واکنش برگشت ناپذیر درجه اول مجازی فرض نمود که پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = -\ln\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \frac{M+1}{M+X_{Ae}} k_1 t \quad (۵۴)$$

منحنی تغییرات $-\ln(1 - X_A/X_{Ae})$ بر حسب زمان t همانطور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است یک خط مستقیم میباشد. شایهت بین معادلات مربوطه واکنشهای درجه اول برگشت پذیر و برگشت ناپذیر را با مقایسه معادلات ۱۲ و ۵۴ میتوان دریافت.

واکنشهای برگشت پذیر را در صورتیکه غلظت بر حسب $C_A - C_{Ae}$ و یا غلظت مازاد بر مقدار تعادل سنجیده شود میتوان برگشت ناپذیر در نظر گرفت. در اینصورت درجه تبدیل بصورت جزئی از حداکثر مقدار تبدیل در حد تعادل سنجیده میشود. میتوان تصور کرد که واکنشهای برگشت پذیر حالت خاصی از واکنشهای برگشت ناپذیر هستند که در آنها $C_{Ae} = 0$ یا $X_{Ae} = 1$ و یا $K_C = \infty$ است.



شکل ۱۴ - امتحان واکنش برگشت پذیر تک ملکولی بمعادله ۵۳

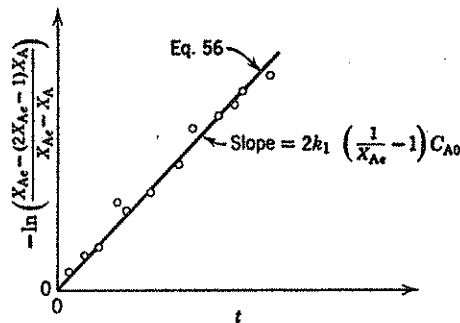
واکنشهای برگشت پذیر درجه دوم - برای واکنشهای دو ملکولی درجه دوم بمعادلات زیر



با محدودیت آنکه $C_{A0} = C_{B0}$ و $C_{R0} = C_{S0} = 0$ باشد، معادلات انتگرال گرفته شده حاصل با یکدیگر مشابه بوده و بصورت زیر میباشد:

$$\ln \frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} = 2k_1 \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1 \right) C_{A0} t \quad (۵۶)$$

رسم یک منحنی مطابق شکل ۱۵ برای امتحان صحت معادله فوق کافی است. واکنشهای برگشت پذیر، حالت کلی - برای درجاتی بغیر از یک و دو، انتگرال گیری از معادلات سرعت بسیار مشکل است. بنابراین در صورتیکه معادلات ۵۴ و ۵۶ بانیاتج تجربی موجود مطابقت نداشته باشد، جستجو برای بدست آوردن یک معادله سرعت مناسب یا روش دیفرانسیل آسانتر و بهتر است.



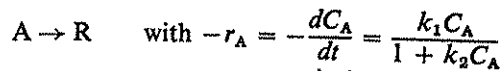
شکل ۱۵- امتحان صحت واکنش برگشت پذیر دو ملکولی بمعادله ۵۵

واکنش‌هایی با درجات انتقالی

در جستجو برای یافتن معادله سرعت ممکنست دیده شود که در غلظتهای زیاد ترکیب شوندگان نتایج موجود با یک درجه معین و در غلظتهای پائین تر با درجه دیگری مطابقت داشته باشند. در زیر نمونه‌هایی از معادلات سرعت که با این قبیل نتایج وفق می‌دهند داده میشود.

انتقال از درجه پائین تر به بالاتر بانقاص غلظت ترکیب شونده - واکنش زیر را

در نظر میگیریم.



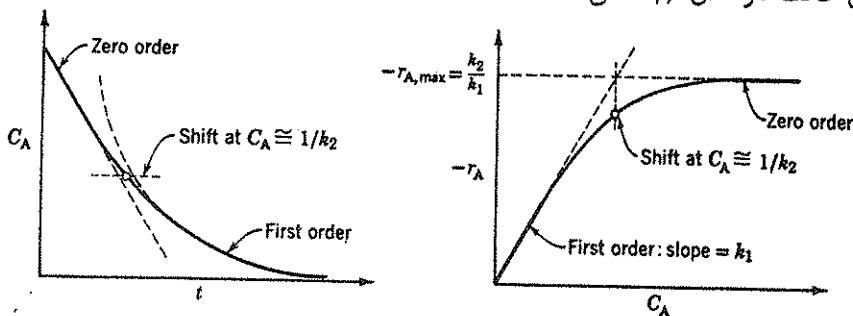
از این معادله سرعت دیده میشود که:

در غلظت زیاد C_A - واکنش از درجه صفر بوده و ثابت سرعت عبارتست از k_1/k_2 (یا $k_2 C_A \gg 1$)

در غلظت کم C_A - واکنش از درجه یک و ثابت سرعت برابر k_1 است.

(یا $k_2 C_A \ll 1$)

این حالت در شکل ۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۶ - مشخصات یک واکنش بمعادله ۵۷

برای بکار بردن روش انتگرال، در معادله ۵۷ متغیرها را جدا نموده و انتگرال میگیریم.

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} + k_2(C_{A0} - C_A) = k_1 t \quad (58 \text{ الف})$$

یا

$$\frac{\ln(C_{A0}/C_A)}{C_{A0} - C_A} = -k_2 + \frac{k_1 t}{C_{A0} - C_A} \quad (58 \text{ ب})$$

امتحان صحت چنین معادله‌ای در شکل ۱۷ نشان داده شده است.

با استدلال مشابهی میتوان نشان داد که در یک واکنش به معادله کلی سرعت

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{1 + k_2 C_A^n} \quad (59)$$

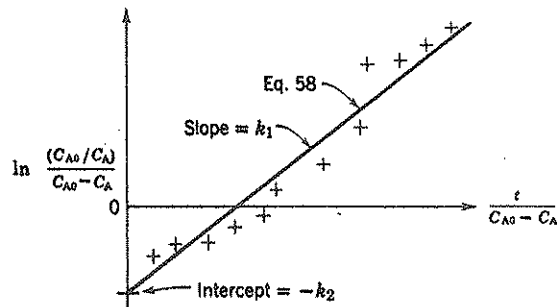
هنگامیکه غلظت A نقصان مییابد واکنش از درجه n به درجه m انتقال خواهد

یافت. عمل انتقال وقتی صورت میگیرد که $k_2 C_A^n \approx 1$ باشد. بنابراین از این معادلات

برای توضیح این نوع نتایج تجربی استفاده به عمل میآید. یک نوع دیگر از معادلاتی که

برای توضیح چنین انتقالی میتوان بکار برد بصورت زیر است:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A^m}{(1 + k_2 C_A)^n} \quad (60)$$



شکل ۱۷ - امتحان صحت معادله ۵۷ بروش انتگرال

مطالعه مکانیسم واکنش یکی از این دو نوع معادله سرعت را پیش بینی مینماید.

معادله سرعت ۵۷ و برخی دیگر از انواع آن برای توضیح تعداد زیادی از واکنشهای

متفاوت مورد استفاده قرار میگیرند. مثلاً "در سیستمهای متجانس از این نوع معادلات

برای بیان واکنشهای آنزیمی استفاده میشود (رجوع کنید به مکانیسم Michaelis-Menten

در فصل دوم و مسئله ۱۷-۲) همچنین این قبیل روابط را در مورد واکنشهایی

که در سطح کاتالیزر انجام میگیرد بکار میبرند.

بطور کلی در مکانیسم واکنشها، این قبیل معادلات وقتی حاصل میشوند که مرحله

کنترل کننده سرعت واکنش مشتمل بر پیوستگی ترکیب شونده با کمیتی باشد که بمقداری

محدود ولی ثابت موجود است. مثلاً "پیوستگی ترکیب شونده با آنزیم و تشکیل کمپلکس

و یا پیوستگی ترکیب شونده گازی با نقاط فعال موجود در سطح کاتالیزر. انتقال از درجه بالا به پایین با نقصان غلظت - این کیفیت را میتوان با در نظر گرفتن دو واکنش رقابتی در مسیرهای مختلف و با درجات متفاوت توضیح داد. به عنوان مثال تجزیه A را در دو مسیر با درجات صفر و یک در نظر میگیریم.



$$\text{Path 1: } (-r_A)_1 = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 = k_1$$

$$\text{Path 2: } (-r_A)_2 = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 = k_2 C_A$$

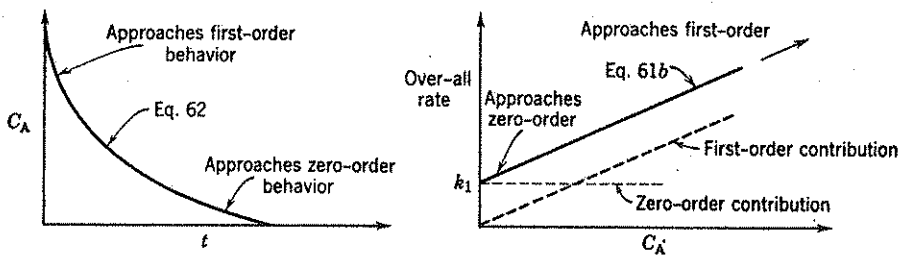
از بین رفتن کلی A برابر با مجموع تجزیه A در دو مسیر میباشد. یا

$$(-r_A)_{\text{overall}} = -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{overall}} = k_1 + k_2 C_A \quad (۶۱ \text{ ب})$$

در غلظتهای پایین، واکنش با درجه کمتر فائق است و بالعکس، بنابراین در غلظتهای کمتر درجه واکنش بصورت صفر میرود و در غلظتهای بیشتر بصورت یک میل مینماید. این خاصیت در شکل ۲۸ نموده شده است.

آسانترین راه برای امتحان این شکل از معادله سرعت، تحقیق صحت آن در مورد واکنش درجه یک و سپس درجه صفر از روش انتگرال است و باین ترتیب ثابتهای سرعت k_1 و k_2 بدست میآیند. سپس معادله انتگرال گرفته شده کامل را بروش ترسیمی مطابق شکل (۶۱ ب) آزمایش میکنند. این معادله بصورت زیر میباشد:

$$-\ln \left(\frac{k_1 + k_2 C_{A0}}{k_1 + k_2 C_A} \right) = k_2 t \quad (۶۲)$$



شکل ۲۸ - خاصیت یک سیستم واکنش که از معادله (۶۱) تبعیت مینماید.

تجزیه و تحلیل نتایج بروش دیفرانسیل

در روش دیفرانسیل در تجزیه و تحلیل نتایج مستقیماً " معادله دیفرانسیلی سرعت را امتحان مینمایند. باین ترتیب که تمام حمله‌های موجود در معادله را که شامل (dC_A/dt) را

نیز میشود معین نموده و سپس دقت تطابق معادله را با نتایج تجربی میسنجند .
ممکنست برنامه آزمایشی را بشکلی ترتیب داد که معادله کامل سرعت مورد امتحان قرار گیرد یا قسمت‌های مختلف معادله سرعت بطور محزا آزمایش شده و از ترکیب و تجمع آنها معادله کامل بدست آید . این دو روش بنوبت تشریح میگردند .
تجزیه و تحلیل معادله کامل سرعت - تجزیه و تحلیل معادله کامل سرعت بروش دیفرانسیل بطور خلاصه بشرح زیر صورت میگیرد .

۱ - یک مکانیسم برای واکنش فرض نموده و از روی آن معادله سرعت را بدست میآوریم .
مانند روش انتگرال این معادله بیکی از اشکال زیر خواهد بود .

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \quad (5)$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C) \quad (6)$$

در صورتیکه معادله بشکل اخیر باشد ، طبق مرحله دوم عمل مینمائیم و در صورتیکه مانند شکل اول باشد مطابق توضیحات مرحله ۶ رفتار میکنیم .

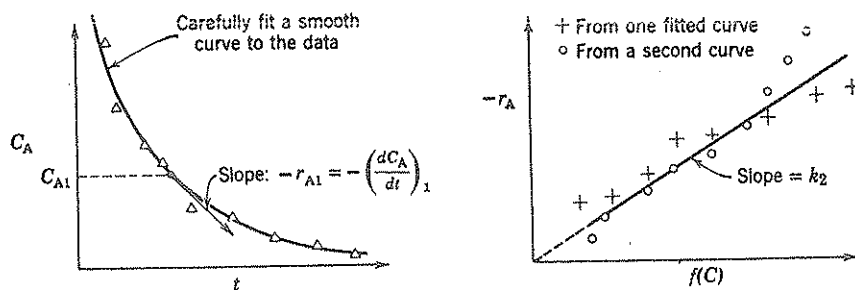
۲ - با انجام آزمایش تغییرات غلظت بر حسب زمان را بدست آورده و روی شکل مشخص مینمائیم

۳ - یک منحنی از بین این نقاط میگذرانیم .

۴ - شیب منحنی حاصل را در نقاط مناسبی بدست میآوریم ، این شیب‌ها ، dC_A/dt و در حقیقت سرعت واکنش در این نقاط میباشد .

۵ - در هر نقطه $f(C)$ را مشخص مینمائیم .

۶ - تغییرات (dC_A/dt) را بر حسب $f(C)$ رسم میکنیم . در صورتیکه خط مستقیمی بدست آید که از مبدا مختصات بگذرد ، معادله سرعت با نتایج موجود مطابقت خواهد داشت در غیر این صورت معادله دیگری باید امتحان شود . شکل ۱۹ این روش را نشان میدهد .



شکل ۱۹ - امتحان معادله سرعت بشکل $-r_A = kf(C)$ بروش دیفرانسیل

نکات حساس و مهم در این روش مراحل ۳ و ۴ میباشند، حتی وجود اندکی تردید در شکل منحنی رسم شده ایجاد شبهه فراوانی در محاسبه شیبها مینماید. بنابراین توصیه میشود که تغییرات C_A بر حسب t روی صفحه بزرگی مشخص گردیده و منحنی هائی بطور آزاد و بوسیله چندین نفر از بین این نقاط عبور داده شود و متوسط مقادیر شیبهای حاصل محاسبه گردد.

اگر معادله سرعتی که باید امتحان شود بشکل رابطه ۶ باشد، در آنصورت تجزیه و تحلیل مسئله پیچیده تر میشود و برای پیدا کردن ثابت های سرعت به حدس و خطا ویا روش کمترین مربعات غیرخطی (nonlinear least-squares analysis) نیاز خواهد بود. در چنین حالاتی مرجح است که به تحلیل جزء به جزء معادله سرعت که در ذیل مورد بحث قرار میگیرد اقدام شود. در مورد بعضی از معادلات ساده تر با محاسبات ریاضی ممکنست معادله ای بدست آورد که مناسب برای امتحان ترسیمی باشد.

به عنوان مثال، معادله سرعت زیر را در نظر میگیریم:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad (57)$$

که تجزیه و تحلیل آن بروش انتگرال اخیراً توضیح داده شد. بروش دیفرانسیل میتوان $-r_A$ را بر حسب C_A بوسیله مراحل ۱ تا ۴ بدست آورد. ولی نمیتوان تا مراحل ۵ و ۶ پیش رفت. بنابراین برای پیدا کردن معادله مناسب، رابطه ۵۷ را بشکل دیگری مینویسیم.

اگر این معادله را معکوس نمائیم خواهیم داشت:

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{k_1 C_A} + \frac{k_2}{k_1} \quad (63)$$

تغییرات $1/(-r_A)$ بر حسب $1/C_A$ همانطور که در شکل ۲۰ نشان داده شده است خطی است.

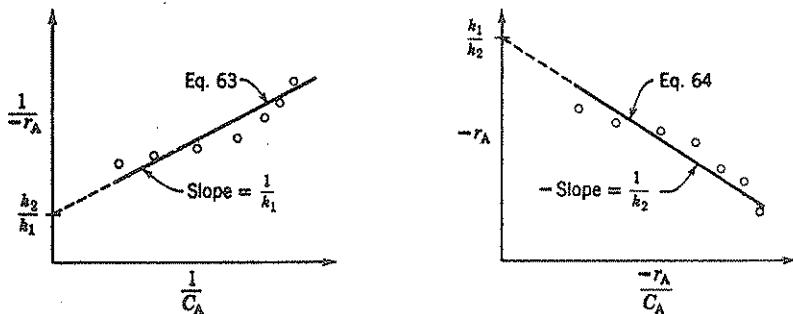
تعبیر دیگری در معادله فوق (ضرب معادله ۶۳ در $k_1(-r_A)/k_2$) شکل خاصی حاصل مینماید که مناسب برای امتحان ترسیمی است.

$$(-r_A) = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{k_2} \left[\frac{(-r_A)}{C_A} \right] \quad (64)$$

منحنی تغییرات $-r_A$ بر حسب $(-r_A)/C_A$ ، همچنانکه در شکل ۲۰ نموده شده خطی است.

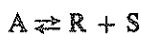
هر موقع که معادله سرعت را بتوان با تغییراتی صورتی درآورد که یک رابطه خطی حاصل نماید، روش ساده ای برای امتحان معادله بدست آمده است.

تجزیه و تحلیل جزء به جزء معادله سرعت - میتوان از مشکلات موجود در امتحان یک معادله کامل سرعت بشکل (۵) با ترتیب دادن برنامه آزمایشی بترتیبی که هر جزء معادله کامل توسط آزمایش جداگانه ای بدست آید پرهیز نمود، بخصوص هنگامیکه معادله



شکل ۲۰ - دورش دیفرانسیلی برای متحان معادله سرعت بشکل $-r_A = k_1 C_A / (1 + k_2 C_A)$

خاصی در نظر نباشد راه نزدیک شدن تدریجی به رابطه کامل بسیار مفید است .
 برای توضیح این مطلب واکنش غیر ابتدائی زیر را در نظر میگیریم .



و فرض میکنیم در صورتیکه واکنش را با حضور A یا R و S آغاز نمائیم در آخر با مخلوطی از سه جسم سرو کار پیدا خواهیم نمود . میتوان انتظار داشت که یکی از معادلات زیر با نتایج تجربی وفق دهد .

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^0 - k_2 C_R' C_S' \quad (۶۵ \text{ الف})$$

یا

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R'^2 C_S'}{1 + k_3 C_S'} \quad (۶۶ \text{ الف})$$

چگونه ممکنست چنین چیزی را تحقیق نمود؟

میتوان از روش مجزا کردن (*method of isolation*) استفاده کرد که در آن

آزمایشهای سرعت را در غیاب برخی از اجسام داخل واکنش انجام میدهند . مثلاً " واکنش را فقط با A آغاز نموده و قبل از آنکه غلظتهای R و S به مقدار قابل توجهی برسند آنرا متوقف مینمایند . باین ترتیب معادله های سرعت فوق به شکل زیر ساده میشوند :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^0 \quad (۶۵ \text{ ب})$$

و

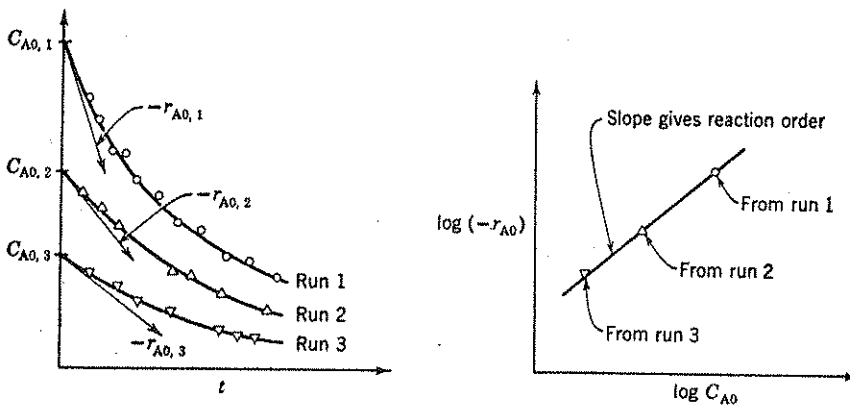
$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1' C_A \quad (۶۶ \text{ ب})$$

تطبیق نتایج تجربی با این معادلات بمراتب ساده تر از رابطه کامل است . بهمین ترتیب در صورتیکه واکنش را با حضور R و S به تنهایی آغاز نموده و قبل از آنکه مقدار A قابل توجه شود آنرا متوقف نمائیم ، با معادلات ساده زیر سرو کار خواهیم داشت :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_R' C_S' \quad (۶۵ \text{ پ})$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k'_2 C_B^2 C_S}{1 + k'_3 C_S} \quad (۶۶)$$

با روش تقریباً " مشابه دیگری بنام " روش سرعت‌های اولیه " (*method of initial rates*). نیز میتوان بهمین نتیجه رسید. در این حالت برای ترکیب‌های نسبی مختلف خوراک ورودی بایکرشته آزمایش، تغییرات C_A را بر حسب زمان بدست می‌آورند، و در هر مورد نتایج را تا شرایط اولیه برون یابی کرده و سرعت ابتدائی را محاسبه مینمایند. به عنوان مثال برای امتحان معادله (۶۵)، مقادیر متعددی از C_{A0} را اختیار مینمایند و به روش نموده شده در شکل ۲۱ آزمایشرا انجام میدهند. بعضی اوقات درجه واکنشی که از راه آزمایش زمانی بدست می‌آید با آنچه از طریق سرعت‌های ابتدائی حاصل میشود متفاوتست. در چنین حالتی مسلماً " با یک سینتیک پیچیده سروکار میباشد که در آن محصولات واکنش روی سرعت اثر میگذارند بطرقی که درجه حقیقی واکنش با آنچه از طریق آزمایش زمانی بدست می‌آید تفاوت پیدا میکند. برای جلوگیری از تفسیر ناصحیح نتایج سرعت توصیه میشود که درجه واکنش را از دو طریق غلطت - زمان و سرعت‌های اولیه بدست آورده و با یکدیگر مقایسه نمود.



شکل ۲۱ - کاربرد روش سرعت‌های اولیه در امتحان یک معادله سرعت درجه n

راه دیگر استفاده از روش کمترین مربعات است که بخصوص برای تطبیق معادلاتی بشکل ۶۷ مورد استفاده قرار میگیرد.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \dots \quad (۶۷)$$

که مقادیر k و a و b را باید بدست آورد. این روش بترتیب زیر انجام میگیرد. ابتداءً از معادله ۶۷ لگاریتم میگیریم.

$$\log \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \log k + a \log C_A + b \log C_B + \dots$$

که در حقیقت بشکل

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots$$

میباشد. این مسئله را میتوان حل نمود و بهترین مقادیر را برای $a_0 = \log k$ و $a_1 = a$ و $a_2 = b$ و غیره بدست آورد. (نگاه کنید به Levenspiel و همکاران ۱۹۵۶) از راه دیگر یعنی روش غلظتهای زیاد (method of excess) ممکنست درجات a و b و ... را بترتیب توسط آزمایشهای جداگانه‌ای حاصل نمود. به این شکل که بجز یک سازنده غلظت بقیه سازندگان را بسیار بزرگ اختیار کرد. مثلاً "در صورتیکه بجز A بقیه غلظتها بسیار بزرگ باشد، این غلظتها در طول واکنش تقریباً ثابت خواهند ماند. و بنابراین معادله ۶۷ به رابطه زیر ساده میشود.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(C_{B_0}^b \dots) C_A^a$$

که تنها با رسم تغییرات $(-dC_A/dt)$ بر حسب C_A روی محورهای لگاریتمی میتوان آنها را حل نمود در مورد هر نوع مسئله‌ای در طرح برنامه آزمایشی باید از قضاوت صحیح استفاده کرد. معمولانکات و نتایج حاصل از هر آزمایش را ممکنست بصورت راهنما در آزمایشهای بعدی مورد استفاده قرار داد. لازم به توضیح نیست که پس از تعیین اجزاء مختلف معادله سرعت باید معادله کامل حاصل را برای تحقیق آنکه کلیه نکات لازم در آن گنجانده شده است بروش انتگرال امتحان کرد. در این آزمایش بایستی کلیه مواد موجود بوده و غلظتهای آنها تا حدود زیادی تغییر نماید. بالاخره، معادله سرعت باید دارای چنان شکلی باشد و ثابت‌های آن چنان بیکدیگر مربوط باشند که وقتی ترکیب‌های نسبی بسمت حالت تعادل میرود، سرعت نیز بسوی صفر میل کند.

راکتور ناپیوسته با حجم متغیر

معادله عمومی سرعت تغییر سازنده i در یک سیستم با حجم ثابت یا متغیر

عبارتست از:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_i V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{V dC_i + C_i dV}{dt}$$

یا

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (۶۸)$$

بنابراین لازمه بدست آوردن r_i تعیین دو جمله مختلف میباشد، خوشبختانه، در مورد سیستم‌های حجم ثابت دومین جمله حذف شده و رابطه ساده زیر بدست می‌آید.

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (۱)$$

در راکتورهای حجم متغیر نیز میتوان از معادله مفصل و دو جمله‌ای ۶۸ احتراز نمود، در صورتیکه بجای متغیر غلظت از درجه تبدیل استفاده شود. این حالت ساده وقتی بدست

میآید که فرض شود حجم سیستم با درجه تبدیل بصورت خطی تغییر مینماید. یا:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad (۶۹)$$

که در معادله اخیر ε_A عبارت از تغییر حجم سیستم از حالت خالص تا تبدیل کامل سازنده A میباشد یعنی:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \quad (۷۰)$$

بعنوان مثال واکنش گازی ایزوترمال زیر را در نظر میگیریم:



اگر واکنش با سازنده خالص A شروع شده باشد داریم:

$$\varepsilon_A = \frac{4 - 1}{1} = 3$$

ولی اگر ۵۰% جسم بی اثر در ابتداء موجود باشد، دو حجم مخلوط اولیه پس از تبدیل کامل، پنج حجم محصول تولید خواهد نمود. در این حالت:

$$\varepsilon_A = \frac{5 - 2}{2} = 1.5$$

بنابراین دیده میشود که در ε_A معادله شیمیائی و وجود احسام بی اثر تواما در نظر گرفته میشود. با توجه بآنکه:

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad (۷۱)$$

پس از ترکیب با معادله ۶۹ خواهیم داشت:

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

یعنی:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad \text{or} \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_A/C_{A0}} \quad (۷۲)$$

معادلات فوق که فرض ۶۹ در آنها صدق مینماید، روابط بین درجه تبدیل و غلظت را در مورد سیستمهای حجم متغیر (یا جرم مخصوص متغیر) بدست میدهند.

بادر دست بودن چنین روابطی، معادله ۶۸ که برای جسم A نوشته شده به صورت زیر در میآید.

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{N_{A0} d(1 - X_A)}{dt}$$

یا

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} \quad (۷۳)$$

که مسلماً " ساده تر از معادله ۶۸ میباشد. باید توجه داشت که اگر جرم مخصوص سیستم ثابت باشد ε_A برابر صفر شده و معادله ۷۳ به رابطه ۱ ساده میشود.

محاسباتی که از این پس انجام میدهیم بر این فرض استوار است که تغییر حجم سیستم با درجه تبدیل مطابق معادله ۶۹ بصورت خطی است. این فرض قابل قبول بوده و در موارد عملی برای واکنشهایی که بتوسط یک معادله شیمیائی مشخص گردیده و بطور

ایزوترمال در فشار ثابت و یا پاره‌ای اوقات بصورت آدیباتیک در فشار ثابت صورت میگیرند صادق میباشد. در مواقعی که چنین فرضی صحیح بنظر نرسد، بایستی رابطه واقعی بین X_A و V یا p و X_A در معادله ۷۳ بکار برده شود و همچنین برای ارتباط C_A به X_A از آن استفاده گردد. بدیهی است که در چنین حالتی محاسبات و تجزیه و تحلیل مشکلتر شده و باین دلیل تا حد امکان در مطالعات سرعت واکنشها از این موارد پرهیز مینمایند.

تجزیه و تحلیل بروش دیفرانسیل

روش دیفرانسیل در مورد تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از واکنشهای ایزوترمال و حجم متغیرمانند حالت حجم ثابت است تنها با این تفاوت که بجای $\frac{dC_A}{dt}$ عبارت $\frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{d \ln V}{dt}$ و یا بهتر $\frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt}$ را قرار میدهیم.

تجزیه و تحلیل بروش انتگرال

در روش انتگرال برای تجزیه و تحلیل نتایج لازمست که از معادله سرعتی که باید آزمایش گردد انتگرال گرفته شود. تابع C بر حسب t حاصل را سپس با نتایج تجربی مطابقت مینمایند. مثلاً "برای ترکیب شونده A داریم:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt}$$

پس از گرفتن انتگرال خواهیم داشت:

$$C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 + \epsilon_A X_A)(-r_A)} = t \quad (74)$$

این عبارت در مورد راکتورهای ناپیوسته که حجم تابعی خطی از درجه تبدیل مواد باشد صادق است. اکنون معادلات سرعتی را که انتگرال گیری از آنها ساده است در نظر میگیریم. تعداد این قبیل معادلات با مقایسه با روابط موجود در مورد راکتورهای با حجم ثابت اندک میباشد.

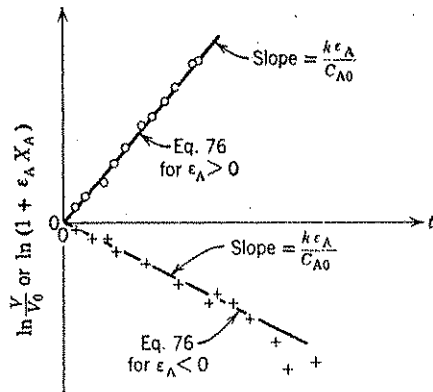
نظر بآنکه پیشرفت واکنش برطبق رابطه ۶۹ مستقیماً با تغییرات حجمی ارتباط داده شده است شکل انتگرال گرفته شده معادلات نیز برحسب تغییرات حجم سیستم بدست می آیند واکنشهای درجه صفر - دریک واکنش متجانس از درجه صفر، معادله سرعت تغییر یک ترکیب شونده مانند A مستقل از غلظت مواد میباشد یا:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = k \quad (75)$$

با استفاده از معادلات ۷۴ و ۶۹ پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 + \epsilon_A X_A} = \frac{C_{A0}}{\epsilon_A} \ln(1 + \epsilon_A X_A) = \frac{C_{A0}}{\epsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = kt \quad (76)$$

همچنانکه در شکل ۲۲ نموده شده است رسم لگاریتم تغییرات حجم بر حسب زمان خط مستقیمی با شیب $k\epsilon_A/C_{A0}$ حاصل خواهد نمود.



شکل ۲۲ - امتحان یک واکنش متجانس درجه صفر به معادله ۷۵، در یک راکتور با فشار ثابت و حجم متغیر

واکنشهای درجه یک - در یک واکنش تک ملکولی از درجه یک سرعت تغییر ترکیب

شونده A عبارتست از

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A \quad (77)$$

این معادله را پس از ترکیب با رابطه ۷۲ و ۷۳ برحسب درجه تبدیل می توان بدست داد.

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = \frac{kC_{A0}(1 - X_A)}{1 + \epsilon_A X_A} \quad (78)$$

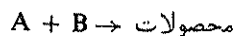
پس از جدا کردن متغیرها و انتگرال گیری با استفاده از معادله ۶۹ خواهیم داشت:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = -\ln(1 - X_A) = -\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\epsilon_A V_0}\right) = kt \quad (79)$$

رسم معادله ۷۹ روی کاغذهای نیمه لگاریتمی مطابق شکل ۲۳ خط مستقیمی با ضریب زاویه k حاصل مینماید.

مقایسه این نتیجه با آنچه که در مورد سیستم های با حجم ثابت بدست آمد، نشان میدهد که درجه تبدیل در هر زمان در هر دو مورد یکسان است، معیاداً، غلظت مواد در دو حالت برابر نمیشاند.

واکنشهای درجه دوم - در یک واکنش دو ملکولی از درجه دوم مثل:



$$\text{یا } C_{A0} = C_{B0}$$

معادله سرعت ترکیب A عبارتست از:

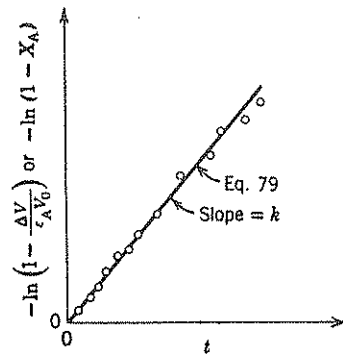
$$-r_A = kC_A^2 \quad (80)$$

با استفاده از روابط ۷۲ و ۷۳، معادله اخیر را میتوان بر حسب درجه تبدیل بدست داد

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \epsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2 \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \right)^2 \quad (81)$$

پس از جدا کردن متغیرها و شکستن معادله باجزء کوچکتر و انتگرال گیری خواهیم داشت:

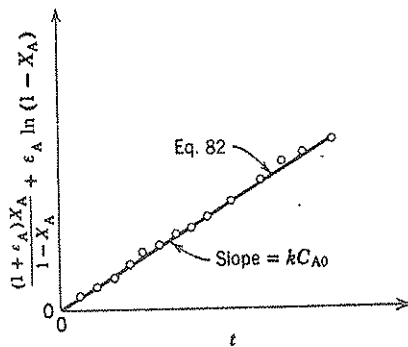
$$\int_0^{X_A} \frac{1 + \epsilon_A X_A}{(1 - X_A)^2} dX_A = \frac{(1 + \epsilon_A)X_A}{1 - X_A} + \epsilon_A \ln(1 - X_A) = kC_{A0}t \quad (82)$$



شکل ۲۳ - امتحان یک واکنش درجه اول بمعادله ۷۷ در یک راکتور فشار ثابت و حجم متغیر

با استفاده از معادله ۶۹ میتوان این رابطه را بصورت تابع V بر حسب t نوشت، در

شکل ۲۴ روش امتحان چنین معادله سرعتی نشان داده شده است.



شکل ۲۴ - امتحان یک واکنش درجه دوم بمعادله ۸۰ در یک راکتور فشار ثابت و حجم متغیر

واکنشهای درجه n ام و غیره - در یک واکنش از درجه n بصورت:

$$-r_A = kC_A^n = kC_{A0}^n \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right)^n \quad (۸۳)$$

معادله ۷۴ بشکل زیر نوشته میشود.

$$\int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}}{(1 - X_A)^n} = C_{A0}^{n-1} k t$$

این رابطه بسادگی قابل انتگرال گیری نیست و باین دلیل در مورد این قبیل واکنشها بایستی از معادله ۷۴ و با استفاده از یک رابطه سرعت فرضی بطور تدریجی انتگرال گرفته شده و سپس تحقیق شود که آیا معادله حاصل با زمان واکنش بطور متناسب افزایش میابد یا خیر.

دما و سرعت واکنش

تا بحال ما اثر غلظت مواد ترکیب شونده و محصولات را بر روی سرعت واکنش در یک دمای ثابت مطالعه نموده ایم. برای بدست آوردن معادله کامل سرعت بایستی نقش دما را در سرعت واکنش نیز بدانیم. یک معادله معمولی سرعت بشکل زیر میباشد:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kf(C)$$

میدانیم که ثابت سرعت واکنش یعنی عامل مستقل از غلظت است که تابع دما میباشد در صورتیکه جمله تابع غلظت یعنی $f(C)$ معمولاً "در درجات حرارت مختلف شکل واحدی دارد".

از نظر تئوری در واکنشهای ابتدائی، ثابت سرعت واکنش بیکی از صورتهای زیر تابع

دما میباشد.

۱ - بموجب قانون آرنیوس

$$k \propto e^{-E/RT}$$

۲ - بموجب تئوریهای برخوردی یا حالت واسطه:

$$k \propto T^m e^{-E/RT}$$

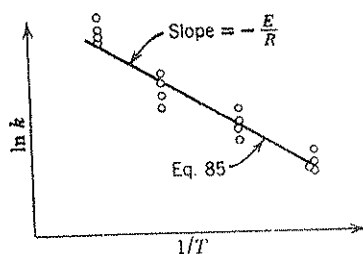
در فصل دوم نشان دادیم که معادله اخیر بدلیل آنکه تغییرات حمله اکسیژن با دما از جمله T^m بسیار بزرگتر است معمولاً "به قانون آرنیوس ساده میشود".

حتی در مورد واکنشهای غیر ابتدائی نیز که ثابت سرعت در حقیقت متشکل از چند ثابت سرعت مراحل ابتدائی است، نشان داده اند که این ثابت با دما بصورت $e^{-E/RT}$ تغییر مینماید.

باین ترتیب پس از بدست آوردن جمله تابع غلظت در معادله سرعت واکنش، بایستی تغییرات ثابت سرعت را با استفاده از یک تابع از نوع آرنیوس بشکل زیر محاسبه

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad \text{کرد.}$$

این امر با رسم منحنی تغییرات $\ln k$ بر حسب $1/T$ مانند آنچه که در شکل ۲۵ نشان داده شده بسادگی حاصل میگردد. بالاخره همانطور که در فصل دوم اشاره شد ثابت نمادین مقدار E با تغییر درجه حرارت منعکس کننده تغییری در عامل کنترل کننده مکانیسم واکنش میباشد. نظر بآنکه این پدیده ممکنست با تغییراتی در حمله تابع غلظت همراه باشد بایستی این موضوع نیز امتحان گردد.



شکل ۲۵ - وابستگی واکنش به دما مطابق قانون آرنیوس

مثال ۱ - مطالعه سرعت واکنش در یک راکتور ناپیوسته *batch*

Bodenstein و **Lind** (۱۹۰۶) واکنش زیر را مورد بررسی قرار دادند:



و بر مبنای آزمایشهای صحیح و نتایج تجربی دقیق دریافتند که سرعت این واکنش از رابطه زیر پیروی مینماید.

$$-r_{\text{H}_2} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

و در نتیجه یک واکنش غیر ابتدائی است. جالبست که این نتیجه پس از ۱۳ سال و بطور مستقل توسط **Christiansen** (۱۹۱۹)، **Herzfeld** (۱۹۱۹) و **Polanyi** (۱۹۲۰) بر مبنای مکانیسم واکنشهای زنجیری توضیح داده شد.

با استفاده از برخی از نتایج **Bodenstein** و **Lind** روشهای متنوعی را که در مطالعه سینتیک واکنشها متداول است تشریح مینامیم.

داده‌ها - هشت آزمایش زمان - غلظت را که در چهار آزمایش غلظتهای H_2 و Br_2 مساوی انتخاب شده در نظر میگیریم. تمام آزمایشها بدون وجود HBr آغاز شده‌اند. ستونهای اول و دوم جدول ۱ - نتایج یکی از چهار آزمایشی را که در آنها غلظتهای H_2 و Br_2 با یکدیگر مساوی هستند نشان میدهد. در جدول ۲ سرعتهای اولیه این هشت آزمایش درج گردیده‌اند از این اطلاعات بعداً "استفاده خواهیم کرد".

جستجو برای بدست آوردن یک معادله سرعت ساده بروش انتگرال - ابتداء تحقیق میکنیم که آیا سرعت این واکنش را میتوان بوسیله یک معادله ساده نشان داد یا -

خیر. برای این منظور از روش انتگرال استفاده میکنیم. اعداد موجود بر روی یک خط مستقیم قرار نمیگیرند و بنابراین با یک واکنش ابتدائی درجه دوم سروکار نداریم. سپس طبق شکل ۲۷ معادله سرعت از درجه اول را امتحان میکنیم. باز هم اعداد جدول ۱ بر روی یک خط مستقیم واقع نمیشوند و در نتیجه واکنش از درجه اول هم نیست. آزمایشهای مشابه در مورد سایر معادلات ساده نیز خط مستقیمی حاصل نمینماید.

(1) ^a Time, min	(2) ^a [H ₂] = [Br ₂] mol/liter	(3) ^b 1/[H ₂]	(4) ^c [H ₂] ^{-0.39}	(5) ^c [H ₂] ^{-0.39} - [H ₂] ₀ ^{-0.39}
0	0.2250	4.444	1.789	0
20	0.1898	5.269	1.911	0.122
60	0.1323	7.559	2.200	0.411
90	0.1158	8.636	2.319	0.530
128	0.0967	10.34	2.486	0.697
180	0.0752	13.30	2.742	0.953
300	0.0478	20.92	3.275	1.486
420	0.0305	32.79	3.901	2.112

جدول ۱ - آزمایشهای زمان بر حسب غلظت

a. نتایج اصلی b. استفاده شده در شکل ۲۶ c. استفاده شده در شکل ۳۱

(1) [H ₂] ₀	(2) [Br ₂] ₀	(3) (-r _{H₂}) ₀ × 10 ³
0.2250	0.2250	1.76
0.9000	0.9000	10.9
0.6750	0.6750	8.19
0.4500	0.4500	4.465
0.5637	0.2947	4.82
0.2881	0.1517	1.65
0.3103	0.5064	3.28
0.1552	0.2554	1.267

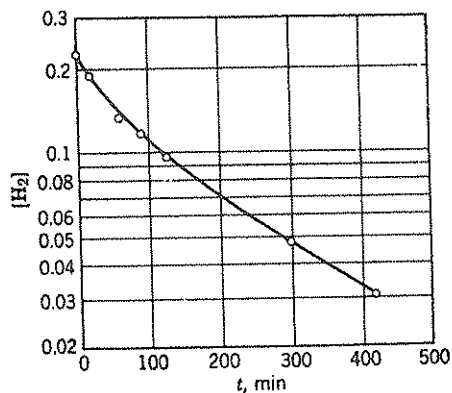
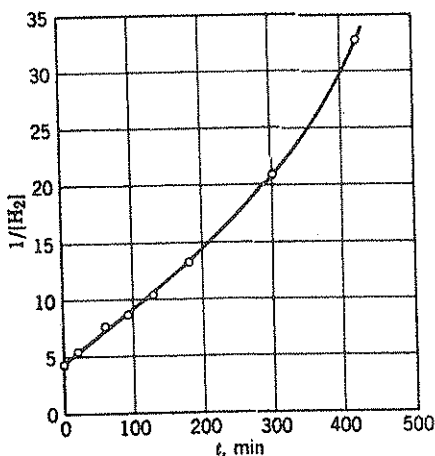
جدول ۲ - سرعتهای ابتدائی

نتایج حاصل از روش انتگرال - از نظر سینتیک واکنش ابتدائی نبوده و توسط معادلات ساده سرعت نیز توجیه نمیگردد.

راههای تحقیق - اکنون ببینیم آیا ممکنست سرعت واکنش را توسط معادلاتی از قبیل ۸۷ نشان دهیم.

$$-r_{H_2} = k[H_2]^a[Br_2]^b \quad \text{with } a + b = n \quad (87)$$

برای انجام اینکار باید بیکی از دو راهی که ذکر میشود عمل نمائیم: ممکنست از نتایج C بر حسب t مربوط به یک آزمایش استفاده کنیم و یا سرعتهای ابتدائی مربوط به هشت آزمایش را در نظر بگیریم. در صورتیکه HBr در سرعت واکنش مؤثر باشد راه اول به مشکلاتی برخورد خورد زیرا HBr بتدریج در طول واکنش حاصل میشود ولی اگر از روش سرعتهای ابتدائی استفاده کنیم چنین اشکالی پیش نخواهد آمد. باین دلیل از طریق روش اخیر پیش میرویم.



شکل ۲۶ - امتحان برای واکنش درجه دوم
شکل ۲۷ - امتحان برای واکنش درجه اول
بروش انتگرال مطابق شکل ۴
بروش انتگرال مطابق شکل ۳

پیدا کردن سرعتهای ابتدائی - سرعتهای ابتدائی را میتوان از طریق رسم تغییرات C بر حسب t و محاسبه شیب منحنیها در نقطه $t = 0$ مطابق شکل ۲۸ بدست آورد یا مقدار $\Delta C/\Delta t$ مربوط به دو نقطه اولیه را در هر آزمایش محاسبه نمود. روش اخیر توسط Lind و Bodenstein مورد استفاده قرار گرفته و نتایج مندرج در جدول ۲ بدست آمده است.

درجه کلی واکنش در حالتی که غلظتهای H_2 و Br_2 با یکدیگر مساوی باشند، معادله ۸۷ بشکل زیر نوشته میشود:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^a[Br_2]^b = k[H_2]^{a+b} = k[H_2]^n$$

پس از گرفتن لگاریتم از طرفین خواهیم داشت:

$$\log(-r_{H_2}) = \log k + n \log [H_2] \quad (88)$$

بنابراین با استفاده از چهار آزمایش اول مندرج در جدول ۲ میتوانیم درجه کلی واکنش را بدست آوریم. این مطلب در شکل ۲۹ نشان داده شده است. بهترین خطی که بطریق

ترسیمی حاصل میشود دارای شیبی برابر: $n = a + b = 1.35$ میباشد. درجه واکنش نسبت به ترکیب شونده‌ها - با دانستن درجه کلی واکنش، میتوانیم درجه فعل و انفعال را نسبت به هر ترکیب شونده با استفاده از رابطه زیر بدست آوریم.

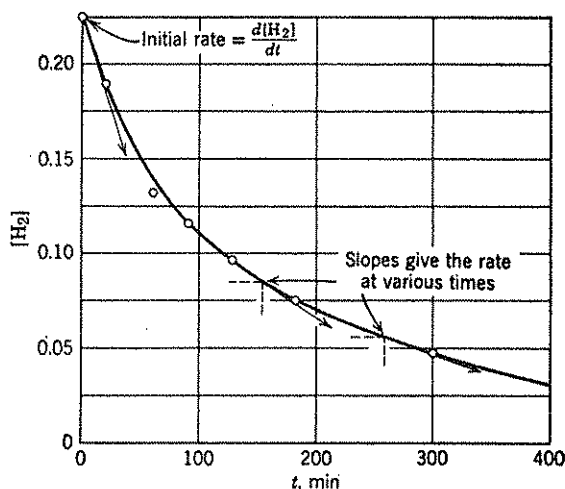
$$-r_{H_2} = k[H_2]^a[Br_2]^b = k[H_2]^a[Br_2]^{n-a} = k[Br_2]^n \left(\frac{[H_2]}{[Br_2]}\right)^a$$

پس از گرفتن لگاریتم و قرار دادن مقدار n که قبلاً حاصل شده بود خواهیم داشت:

$$\log \frac{-r_{H_2}}{[Br_2]^{1.35}} = \log k + a \log \frac{[H_2]}{[Br_2]} \quad (۸۹)$$

پس از رسم این رابطه مطابق شکل ۳۰، شیب خط حاصل، $a = 0.90$ میگردد. بنابراین با استفاده از روش سرعت‌های ابتدایی معادله سرعت بصورت زیر بدست می‌آید:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^{0.90}[Br_2]^{0.45} \quad (۹۰)$$



شکل ۲۸ - روش ترسیمی برای بدست آوردن سرعت‌های ابتدایی واکنش

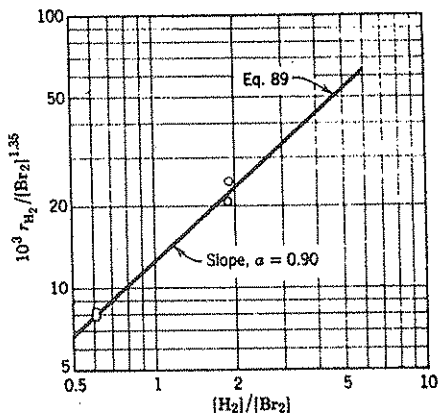
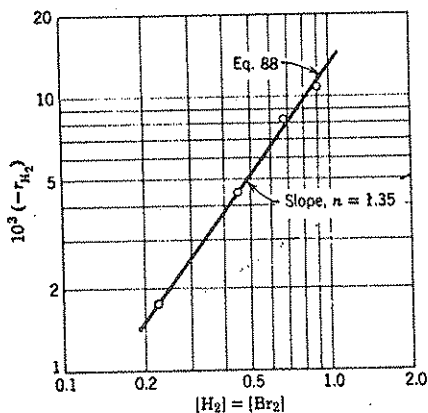
محاسبه درجه واکنش با استفاده از روش کمترین مربعات - با روش کمترین مربعات میتوان درجه واکنش را نسبت به کلیه ترکیب شونده‌گان در یک مرحله بدست آورد. در واقع این روش بجای دو مرحله پشت سر هم قبلی قابل استفاده میباشد.

اگر از معادله ۸۷ یعنی رابطه سرعت لگاریتم گرفته شود خواهیم داشت:

$$\log(-r_{H_2}) = \log k + a \log [H_2] + b \log [Br_2]$$

که در حقیقت بصورت کلی زیر میباشد

$$y = a_0 + ax_1 + bx_2$$



شکل ۳۰ - بدست آوردن درجه واکنش نسبت به نئیدروژن پس از محاسبه درجه گلی واکنش

شکل ۲۹ - بدست آوردن درجه گلی واکنش با استفاده از روش ترسیمی

بهترین تخمین برای ضرایب a و b با استفاده از روش کمترین مربعات عبارتست از:

$$a = 0.93$$

$$b = 0.46$$

و بنابراین معادله سرعت خواهد شد:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^{0.93}[Br_2]^{0.46} \quad (91)$$

که بانمایی که از طریق ترسیمی بدست آوردیم مطابقت نزدیک دارد.

مقایسه نتایج حاصل از روش کمترین مربعات با روش ترسیمی - مزیت روش کمترین مربعات در آنستکه امکان محاسبه درجه واکنش را نسبت به تمام ترکیب شونده‌ها در یک زمان و با طریقی که به امکانات جسمانی شخص محقق مربوط نیست میسر میسازد. البته با وجود آنکه در این روش اعدادی که بهترین صدق را دارند بدست می‌آیند، معیضاً بدون محاسبات اضافی آماری نمیتوان میزان دقت آنها را تخمین زد.

شاید بهترین طریق استفاده از روش ترسیمی برای تحقیق صحت معادله انتخاب شده سرعت و سپس تعیین مقادیر ثابت‌های معادله بروش کمترین مربعات باشد. و یا ممکنست از طریق روش کمترین مربعات همراه با تجزیه و تحلیل آماری استفاده کرد.

امتحان معادله سرعت بوسیله نتایج C بر حسب t - قبلاً" تذکر دادیم که برای اطمینان از آنکه یک معادله سرعت گویای واکنش در تمام غلظت‌های ممکنه میباشد، بایستی آنرا بانمایی حاصل از آزمایش‌هایی که با حضور کلیه ترکیب شونده‌ها و در غلظت‌های متفاوت حاصل میشود مقایسه نمود. اکنون ان امتحان را در مورد معادله ۹۱ بعمل می‌آوریم و برای اینکار از اعداد جدول ۱ استفاده مینمائیم. این عمل بروش دیفرانسیل و یا انتگرال قابل

انجام می‌باشد.

(۱) در روش دیفرانسیل دامنه صدق معادله ۹۱ را مستقیماً می‌سنجیم. پس از گرفتن لگاریتم و توجه به آنکه $[H_2] = [Br_2]$ است خواهیم داشت:

$$\begin{aligned}\log(-r_{H_2}) &= \log k + (a + b) \log [H_2] \\ &= \log k + 1.39 \log [H_2]\end{aligned}$$

بنابراین اگر معادله ۹۱ در تمام غلظتها صادق باشد، منحنی تغییرات $\log(-r_{H_2})$ بر حسب $\log [H_2]$ یک خط مستقیم با شیب $1/39$ خواهد بود. سرعت واکنش در شرایط گوناگون با محاسبه ضریب زاویه منحنی C بر حسب t در نقاط مختلفه مطابق شکل ۲۸ حاصل خواهد گردید.

(۲) در روش انتگرال باید ابتداءً از معادله ۹۱ انتگرال گرفته و سپس صحت آنرا امتحان نمود. برای حالت $[H_2] = [Br_2]$ داریم:

$$-r_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2]^{1.39}$$

پس از جدا کردن و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$-\int_{[H_2]_0}^{[H_2]} \frac{d[H_2]}{[H_2]^{1.39}} = k \int_0^t dt$$

$$[H_2]^{-0.39} - [H_2]_0^{-0.39} = 0.39kt \quad (92)$$

بنابراین در صورتیکه معادله ۹۱ برای تمام غلظتها صادق باشد، منحنی تغییرات بر حسب t یک خط مستقیم خواهد بود.

$$([H_2]^{-0.39} - [H_2]_0^{-0.39})$$

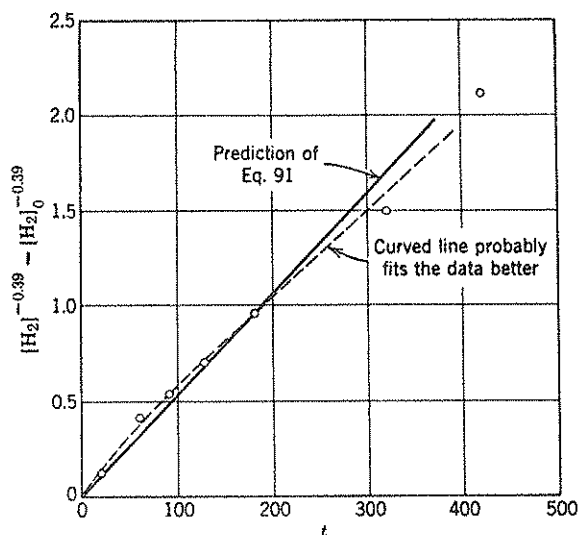
سوالی که پیش می‌آید اینست که کدام روش را باید انتخاب نمائیم؟ روش دیفرانسیل نیاز به محاسبه شیب‌های منحنی C بر حسب t داشته و خطا و ابهامی که در نتیجه این عمل حاصل خواهد شد احتمال دارد که ارتباط خطی ممکنه را بر هم زند. به علاوه روش دیفرانسیل از روش انتگرال که کاملاً صریح و مشخص است وقت‌گیر می‌باشد. بنابراین بایستی بروش انتگرال عمل نمائیم شکل ۳۱ نمودار ترسیمی معادله ۹۲ بمبنای نتایج ستونهای ۴ و ۵ جدول ۲ می‌باشد که نشان میدهد نتایج بر روی یک خط مستقیم قرار نمی‌گیرند. در حقیقت برخی دیگر از آزمایشها این مسئله را واضحتر آشکار می‌سازد. پس با وجود آنکه سرعت‌های ابتدائی (وقتی محصولات واکنش وجود ندارند) در معادله ۹۱ صدق مینماید، آزمایشهای زمانی (وقتی محصولات واکنش حضور دارند) با احتمال زیاد با آن وفق نمیدهد.

نتیجه گیری نهائی

در این لحظه میتوانیم ادعا نمائیم که سرعت واکنش بوسیله معادله زیر بیان میگردد:

$$-r_{H_2} = k[H_2]^{0.89}[Br_2]^{0.46} \quad (91)$$

بشرط آنکه HBr موجود نباشد. این نکته که درجه واکنش در طول آزمایش تغییر مینماید نشان میدهد که محصول واکنش یعنی HBr ، روی سرعت واکنش موثر بوده و در معادله سرعت داخل میشود و نیز معادله ۹۱ تنها گویای جزئی از تغییرات سرعت واکنش است مانند آنکه معادلات (۶۵ ب) و (۶۶ ب) تنها جزئی از معادلات کلی (۶۵ الف) و (۶۶ الف) بشمار میروند.



شکل ۳۱- امتحان معادله ۹۱ برای آزمایش زمانی وقتی محصولات واکنش بمیزان زیاد حضور دارند.

نظریات آنکه درجات واکنشهایی که از طریق تئوری محاسبه میگردند معمولاً " اعداد صحیح و یا اعشاری هستند و این مطلب در مسائل فصل دوم منعکس است میتوان حدس زد که معادله سرعت باید بشکل زیر باشد.

$$-r_{H_2} = k'[H_2][Br_2]^{0.5} \quad (93)$$

تفاوت صدق دو معادله ۹۱ و ۹۳ با نتایج تجربی اندک بوده و میتوان آنرا ناشی از پراکندگی اعداد دانست. در حقیقت معادله ۹۳ جزئی از رابطه کامل سرعت واکنش یعنی معادله ۸۶ بوده و همان است که توسط Bodenstein و Lind بدست آمد.

بنابراین با در دست داشتن این رابطه در راه صحیح حل کامل مسئله گام بر خواهیم داشت .

جستجو برای بدست آوردن معادله سرعت

در جستجو برای بدست آوردن یک معادله سرعت و مکانیسمی که با یکدسته از - نتایج تجربی مطابقت نماید باید بدو سؤال پاسخ دهیم .

- ۱ - آیا مکانیسم صحیح و معادله سرعت منطبق با آن است ؟
- ۲ - پس از بدست آمدن شکل صحیح معادله سرعت ، آیا بهترین مقادیر ثابت‌های معادله مشخص هستند ؟

پاسخ دومین سؤال پس از معلوم شدن معادله سرعت چندان مشکل نخواهد بود ، فقط برای این کار باید مشخص کنیم که مقصود ما از "بهترین مقادیر" چیست و سپس با توجه باین مقصود در صدد پیدا کردن آنها برآئیم . برخی از شرایطی که "بهترین مقادیر" باید دارا باشند در زیر آورده میشود :

- ۱ - مقدار مربع انحرافات نتایج را در معادله سرعت بحداقل برساند و این همان مسئله کمترین مربعات میباشد .
- ۲ - قدر مطلق انحرافات را بحداقل برساند .
- ۳ - حداکثر انحرافات را به کمترین مقدار برساند .
- ۴ - در روش ترسیمی با کمک چشم نیز صدق نماید .

سوالی که پاسخ به آن دشوار مینماید اولین پرسش از دو سؤال میباشد . اکنون ببینیم چرا چنین است . با توجه بآنکه هر نوع معادله سرعت در حقیقت نمودار یک دسته منحنی میباشد (سهمی - مکعبی - اکسیونانسیل ساده و غیره) ، در واقع آنچه که در سؤال اول پرسیده میشود اینستکه تعدادی اعداد تجربی که بر روی محورهای مختصات مشخص گردیده‌اند کدام دسته از منحنی‌ها را بوجود می‌آورند ؟

پاسخ باین سؤال محتاج کاربرد منطق علمی است ، معینا مطالعه آن از این نظر که مقصود ما را در علوم از یک تئوری حقیقی و صحیح و یا اثبات شده میرساند قابل تعمق میباشد .

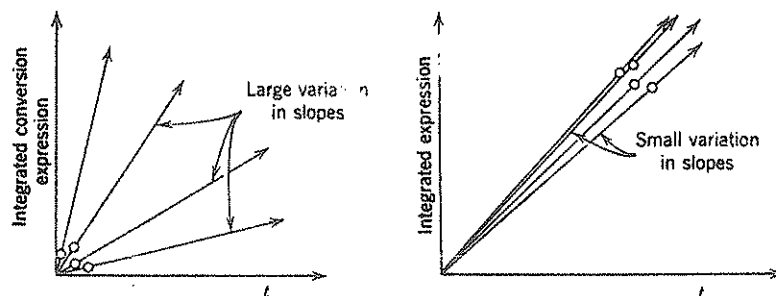
فرض کنید که مقداری اعداد تجربی در اختیار داریم و میخواهیم تحقیق کنیم که کدام دسته از منحنی‌های سهمی - مکعبی ، هذلولی ، اکسیونانسیل و غیره بهتر با این نتایج منطبق هستند . به این سؤال نمیتوان بسادگی پاسخ داد ، حتی روشهای بسیار پیچیده ریاضی و یا آماری نیز قادر بکمک در این مورد نیستند . تنها یک حالت استثنائی وجود دارد و آن هنگامی است که یکی از دسته‌های منحنی خط مستقیم باشد . در این حالت میتوان بسادگی و بااطمینان کافی اظهار نظر کرد که اعداد تجربی بر روی یک خط

مستقیم قرار نمیگیرند. بنابراین در مورد خط مستقیم بروش برهان خلف عمل مینمائیم و این بما امکان مردود شمردن صدق خطوط مستقیم را میدهد ولی قادر نیست مشخص کند که آیا خط مستقیم بهتر از سایر منحنی‌ها صادق است یا خیر. نظر بآنکه خط مستقیم میتواند مبین یک مکانیسم و معادله سرعت مربوط بآن و یا بطور کلی گویای توحیه علمی هر فرضیه و یا تئوری که باید مورد امتحان قرار گیرد، باشد، بموجب توضیحات بالا این امکان را خواهیم داشت که فرضیه و یا تئوری مورد نظر را رد نمائیم ولی بهیچوجه قادر باثبات صحت آن نخواهیم بود. پس وقتی گفته میشود که یک تئوری یا فرضیه صحیح است مقصود اینستکه تا این زمان دلیل کافی برای رد آن در دست نیست. واضحست که قبول هر تئوری و یا فرضیه مشروط و موقتی خواهد بود.

تمام معادلات سرعتی که در این فصل بدست آمد بصورتی عرضه شد که از نظر ریاضی خطی محسوب میشود و با توجه بخواص خطوط مستقیم امکان امتحان ورد معادله فرض شده موجود می باشد.

سه روش مختلف برای امتحان آنکه تعدادی نقاط بر روی خط مستقیم واقع میشوند معمول است که بقرار زیر هستند.

محاسبه k با استفاده از نقاط آزمایشی منفرد - با در دست داشتن مکانیسم ثابت سرعت را برای هر نقطه آزمایشی ممکنست بروش انگرال یا دیفرانسیل محاسبه کرد. در صورتیکه تغییراتی در k مشاهده نشود، معادله سرعت را میتوان قابل قبول دانست و مقدار متوسط k را بدست آورد.



شکل ۳۲ - نمایش اثر محل نقاط آزمایشی بر روی مقدار k محاسبه شده

مقادیر k محاسبه شده از این طریق در حقیقت شیب‌های خطوط مستقیمی هستند که نقاط مختلف آزمایشی را به مبدا مختصات متصل مینمایند. بنابراین در صورتیکه پراکندگی نقاط یکسان باشد، مقادیر k محاسبه شده برای نقاط نزدیک مبدا (تبدیل کم) تغییرات کمتری را نشان خواهند داد (شکل ۳۲) این مطلب، تشخیص آنکه k ثابت میباشد و اگر

چنین است. بهترین مقدار آن چیست را مشکل مینماید.

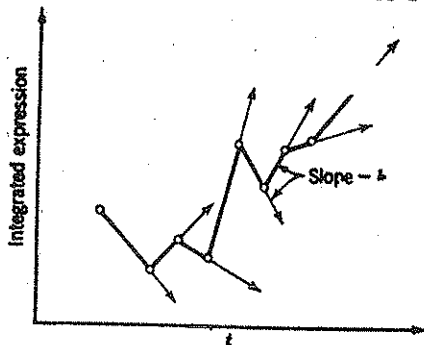
محاسبه k با استفاده از نقاط زوج آزمایشی - مقادیر k را میتوان از روی نقاط زوج پشت سرهم تجربی محاسبه کرد. ولی در حالت پراکندگی زیاد، نقاط دور و با نقاط نزدیک بیکدیگر در این روش مقادیر بسیار متفاوتی برای k بدست خواهد داد که محاسبه متوسط k را مشکل مینماید. در واقع بدست آوردن متوسط k با این روش برای نقاطی به فواصل مساوی از محور x ها معادل آنستکه تنها دو نقطه نهائی در نظر گرفته شده و از نقاط بین آنها صرفنظر گردد. این نکته بسادگی قابل تحقیق است. شکل ۳۳ این روش را نشان میدهد.

روش اخیر از تمام جهات بسیار نامطلوب بوده و برای امتحان خطی بودن نقاط و یا محاسبه مقدار متوسط ثابت سرعت توصیه نمیشود.

روش ترسیمی

در روشهای بالا برای بدست آوردن مقادیر k احتیاجی به رسم نقاط آزمایشی نمیشد. در روش ترسیمی اعداد بر روی محورهای مختصات مشخص شده و از جهت انحراف خطی مورد آزمایش قرار میگیرند. تصمیم آنکه یک خط مستقیم از بین نقاط آزمایشی عبور مینماید معمولاً با توجه به محل نقاط و قضاوت صحیح امکان پذیر میباشد. در صورت تردید باید آزمایشهای دیگری بعمل آید و گاهی اوقات (هنگام مقایسه معادلات درجه دوم با خط مستقیم و یا معادلات درجه n با $n-1$) استفاده از روشهای آماری در اتخاذ تصمیم کمک شایانی مینماید.

روش ترسیمی شاید مطمئنترین، صحیحترین و قابل اطمینانترین روشها برای تحقیق صدق معادله سرعت با نتایج تجربی باشد و در صورت امکان باید مورد استفاده قرار گیرد. باین دلیل این روش را توصیه مینمائیم.

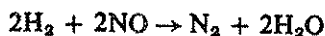


شکل ۳۳ - محاسبه مقادیر k با استفاده از نقاط پشت سرهم تجربی ممکنست همراه با نوسانات شدیدی باشد.

مسائل

- ۱- وقتی $C_A = 1 \text{ mol/liter}$ است مقدار سرعت واکنش $-r_A = -(dC_A/dt) = 0.2 \text{ mol/liter}\cdot\text{sec}$ می باشد سرعت واکنش را وقتی $C_A = 10 \text{ mol/liter}$ است بدست آورید. توجه: درجه واکنش معلوم نیست.
- ۲- مایع A بصورت یک واکنش درجه اول تجزیه میشود و در یک راکتور غیر پیوسته — ۵۰% A در ظرف ۵ دقیقه تجزیه گردیده است. چه مدت دیگر طول خواهد کشید تا درجه تبدیل به ۷۵% برسد؟
- ۳- مسئله قبل را در مورد یک واکنش درجه دوم تکرار نمایید.
- ۴- در یک آزمایش پس از ده دقیقه ۷۵% ترکیب شونده مایع بوسیله یک واکنش از درجه ۱/۲ محصول تبدیل گردیده است چه مقدار از آن در مدت نیمساعت تبدیل خواهد شد؟
- ۵- در یک واکنش پلیمری شدن ایزوترمال در فاز مایع، پس از ۳۴ دقیقه با غلظت اولیه ۰/۰۴ و نیز ۰/۸ mol/liter از منومر، ۲۰% منومر تبدیل گردیده است. معادله سرعت از بین رفتن آنرا بدست آورید؟
- ۶- در یک راکتور batch پس از ۸ دقیقه، ۸۰% ترکیب شونده ($C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$) تبدیل میگردد و پس از ۱۸ دقیقه میزان تبدیل ۹۰% است. معادله سرعت واکنش را بدست آورید.
- ۷- شخصی عادت دارد تمام بعد از ظهرهای جمعه را یکسان صرف کند. یعنی پس از گرفتن دستمزد هفتگی خویش به مقدار ۱۸۰ دلار بمدت دو ساعت روی یک ماشین بازی، قمار میکند و سپس بعداز بر جای گذاردن ۴۵ دلار به نزد خانواده اش برمیگردد. نحوه شرط بندی او قابل پیش بینی است. یعنی همواره بمیزانی متناسب با موجودی نقدی خود شرط مینماید. همچنین نحوه باخت وی نیز قابل پیش بینی و متناسب با موجودی نقدی اوست. در این هفته فرد مذکور مقداری اضافه حقوق دریافت نمود و در نتیجه بمدت ۳ ساعت قمار کرد. ولی مثل همیشه با ۱۳۵ دلار بخانه بازگشت، اضافه حقوق او چه مقدار بوده است؟

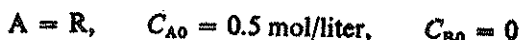
۸ - مطلوبست درجه کلی واکنش برگشت‌ناپذیر زیر



با استفاده از نتایج حاصل از آزمایش در یک راکتور حجم ثابت که از ترکیب مقادیر مساوی مولهای شیدروژن و اکسید ازت بدست آمده است .

200	240	280	320	326	فشار کلی بر حسب میلیمتر جیوه
265	186	115	104	67	زمان نیمه عمر بر حسب ثانیه

۹ - واکنش برگشت‌پذیر زیر در فاز مایع و در یک راکتور batch انجام میگردد .



پس از ۸ دقیقه، درجه تبدیل A ۳۳/۳٪ میشود . درجه تبدیل پس از رسیدن به حال تعادل کامل ۶۶/۷٪ است معادله سرعت واکنش را بدست آورید .

۱۰ - معادله سرعت تجزیه اتان را در ۶۲۰ درجه سانتیگراد با استفاده از اطلاعات زیر که در فشار آتمسفری بدست آمده بر حسب آحاد مول، لیتر و ثانیه بدست آورید . سرعت تجزیه اتان محالی ۷/۷٪ در ثانیه است ولی در صورت موجود بودن ۸۵/۲۶٪ از گازهای بی اثر بمیزان ۲/۹٪ خواهد رسید .

۱۱ - واکنش $A \rightarrow R + S$ در فاز آبدار انجام گرفته و نتایج زیر بدست آمده است :

0	36	65	100	160	∞	زمان، دقیقه
0.1823	0.1453	0.1216	0.1025	0.0795	0.0494	C_{A0} , mol/liter

با غلظتهای اولیه :

$$C_{A0} = 0.1823 \text{ mol/liter}$$

$$C_{R0} = 0$$

$$C_{B0} \cong 55 \text{ mol/liter}$$

مطلوبست معادله سرعت این فعل و انفعال .

۱۲ - در صفحه ۵۲ توضیح داده شد که روش نیمه عمر در بدست آوردن درجه واکنش را ممکنست در مورد هر جزء عمر تعمیم داد . با در نظر گرفتن $t_{1/m}$ به عنوان زمانی که در طی آن غلظت به $1/m$ مقدار اولیه خود میرسد رابطه مربوطه را بدست آورید .

۱۳ - Hellin و Jungers (۱۹۵۷) نتایج مندرج در جدول P13 را در مورد واکنش بین اسید سولفوریک و دی اتیل سولفات در فاز آبدار و در 22.9°C بدست آوردند .



غلظتهای اولیه اسید سولفوریک و دی اتیل سولفات هر یک برابر ۵/۵ مول در لیتر است .

معادله سرعت این واکنش را بدست آورید.

Time, min	C ₂ H ₅ SO ₄ H, mol/liter	Time, min	C ₂ H ₅ SO ₄ H, mol/liter
0	0	180	4.11
41	1.18	194	4.31
48	1.38	212	4.45
55	1.63	267	4.86
75	2.24	318	5.15
96	2.75	368	5.32
127	3.31	379	5.35
146	3.76	410	5.42
162	3.81	∞	(5.80)

۱۴ - یک مخزن کوچک که مجهز به دستگاه اندازه‌گیری دقیق فشار می‌باشد در ابتداء تخلیه و سپس بوسیله جسم خالص A در فشار یک اتمسفر پر شده است. این عمل در دمای 25°C انجام گرفته است که در این درجه حرارت واکنش تقریباً "صورت نمی‌گیرد". سپس درجه حرارت را با قرار دادن مخزن در آب جوش سرینما "تا 100°C بالا برده و نتایج موجود در جدول p14 را بدست آورده‌اند. معادله شیمیائی واکنش عبارتست از:

2A → B

بعد از قرار دادن مخزن در حمام آب جوش به مدت دو روز محتویات آنرا آزمایش نموده و اثری از A بدست نیاوردند. معادله سرعت این واکنش را بر حسب اتحاد مول، لیتر و دقیقه پیدا نمایید.

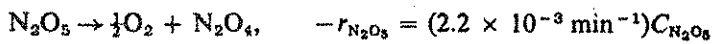
t, min	π, atm	t, min	π, atm
1	1.14	7	0.850
2	1.04	8	0.832
3	0.982	9	0.815
4	0.940	10	0.800
5	0.905	15	0.754
6	0.870	20	0.728

جدول p14

۱۵ - Betahundert Bashby علاقه‌یادی به بازی با ماشین‌های قمار دارد. البته او انتظار برد ندارد و نمی‌برد، بنابراین دستگاه‌های قمار را انتخاب مینماید که میزان باخت در آنها تنها جزئی از مقدار پولی که شرط بسته است باشد. وی بطور مداوم و بدون وقفه بازی میکند و میزان پولی که شرط بندی میکند متناسب با وجهی است که در اختیار

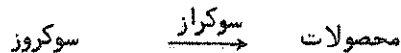
دارد. در صورتیکه در یک نوع بازی چهار ساعت برای باخت نیمی از پوله‌های او وقت لازم باشد و همین میزان باخت با بازی دیگری به دو ساعت تقلیل یابد، چند ساعت میتواند هر دو بازی را با هم انجام دهد در صورتیکه قمار را با ۱۰۰ دلار آغاز نموده و با ۱ دلار که تنها کفاف یک گیلان می و کرایه او را تا خانه میدهد از بازی خارج شود.

۱۶ - پنتاکسید ازت بصورت زیر تجزیه میشود:



در صورتیکه واکنش در یک مخزن صلب و با N_2O_5 خالص و در فشار یک اتمسفر آغاز شود، فشارهای جزئی اجسام را پس از ۶/۵ ساعت بدست آورید.

۱۷ - در دمای معمولی، سوکروز بواسطه عمل کاتالیزوری آنزیم سوکراز بشکل زیر هیدرولیز میشود،



در صورتیکه واکنش را با غلظت اولیه $C_{A0} = 1.0$ میلی مول در لیتر از سوکروز و $C_{B0} = 0.01$ میلی مول در لیتر از آنزیم در یک راکتور batch آغاز نمائیم، نتایج موجود در جدول زیر بدست می‌آید (غلظتها با اندازه‌گیری میزان چرخش نوری محاسبه شده است).

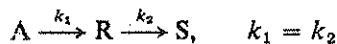
ساعت t	0.0025	0.006	0.018	0.04	0.09	0.16	0.27	0.38	0.53	0.68	0.84
C_A , millimol/liter											
ساعت t	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

تحقیق کنید که آیا میتوان این نتایج را بوسیله یک معادله سرعت از نوع *Menten*-*Michaelis* توجیه نمود.

$$-r_A = \frac{k_0 C_A C_{B0}}{C_A + M} \quad \text{که} \quad M = \text{Michaelis} \quad \text{ثابت}$$

در صورتیکه صدق معادله قابل قبول باشد ثابت‌های k_0 و M را بدست آورید توجه: برای اطلاع از مکانیسمی که منجر بمعادله *Michaelis-Menten* میگردد به مسئله ۱۹ - ۲ مراجعه نمائید.

۱۸ - در واکنش پشت سر هم:



حداکثر غلظت R و زمان لازم برای رسیدن به این غلظت را بدست آورید.

۱۹ - یک مخزن کوچک را که مجهز به یک دستگاه حساس اندازه‌گیری فشار میباشد تخلیه نموده و سپس بوسیله مخلوطی از A ۷۶/۹۴٪ و A ۲۳/۰۶٪ جسم بی‌اثر در فشار یک اتمسفر و 14°C بر میکیم. در این دما واکنش صورت نمیگیرد. درجه حرارت را بسرعت تا 100°C بالا میبریم و نتایج مندرج در جدول P19 را بدست می‌آوریم. معادله شیمیائی واکنش $A \rightarrow 2R$ است و بعد از مدت زمان کافی واکنش به انتها خواهد رسید.

t, min	π, atm	t, min	π, atm
0.5	1.5	3.5	1.99
1	1.65	4	2.025
1.5	1.76	5	2.08
2	1.84	6	2.12
2.5	1.90	7	2.15
3	1.95	8	2.175

جدول P19

معادله سرعتی با آحاد مول، لیتر و دقیقه بدست آورید که با نتایج فوق تطبیق نماید.
۲۰ - نتایج زیر از تجزیه گاز خالص A در یک راکتور batch با حجم ثابت در 0°C بدست آمده است:

زمان، دقیقه	0	2	4	6	8	10	12	14	∞
فشار جزئی A mm	760	600	475	390	320	275	240	215	150

معادله شیمیائی تجزیه A عبارتست از $A \rightarrow 2.5R$ معادله سرعتی پیدا کنید که این تجزیه را توجیه نماید.

۲۱ - ثابت سرعت واکنش درجه اول تجزیه A را در فاز گاز بدست آورید $2A \rightarrow R$ در صورتیکه با ثابت نگاه داشتن فشار، حجم مخلوط واکنش که با ۸۰% حجم خالص A شروع شده است در مدت ۳ دقیقه ۲۰% کم شود.

۲۲ - ثابت سرعت واکنش درجه اول از بین رفتن A را در فاز گاز بدست آورید $A \rightarrow 1.6R$ در صورتیکه حجم مخلوط واکنش که با جسم خالص A شروع شده است در مدت ۴ دقیقه ۵۰% افزایش یابد. فشار کلی و دمای سیستم در طول آزمایش ثابت و بترتیب برابر $1/2$ اتمسفر و 25°C میباشد.

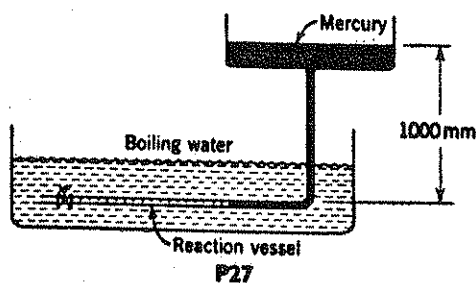
۲۳ - یک واکنش گازی متجانس از درجه صفر و بصورت $A \rightarrow 2R$ در یک مخزن با حجم ثابت که محتوی ۲۰% گاز بی اثر است انجام میگردد. در مدت دو دقیقه فشار از ۱ به $1/3$ اتمسفر میرسد اگر همین واکنش در یک راکتور batch و در فشار ثابت صورت میگرفت تغییرات حجم پس از ۴ دقیقه چه مقدار میشد در صورتیکه فشار سیستم ۳ اتمسفر و مخلوط محتوی ۴۰% گاز بی اثر بود.

۲۴ - یک واکنش گازی متجانس از درجه صفر بمعادله $A \rightarrow 2R$ در یک مخزن با حجم ثابت انجام میگردد. در لحظه $t = 0$ ، $\pi = 1$ و وقتی $t = 1$ باشد $\pi = 1.5$ است. اگر همین واکنش با همین ترکیب خوراک ورودی و فشار اولیه در سیستمی در فشار ثابت صورت میگرفت در لحظه $t = 1$ مقدار V چه میشد؛ در صورتیکه در $t = 0$ ، $V = 1$ بود.

۲۵- تجزیه گاز A که از یک واکنش متحانس درجه یک پیروی میکند در یک راکتور batch ایروترمال در فشار ۲ اتمسفر و با حضور ۲۰% حجم بی اثر انجام میگردد. حجم سیستم پس از ۲۰ دقیقه ۶۰% افزایش پیدا میکند. در یک راکتور با حجم ثابت زمان لازم را برای آنکه فشار از ۵ اتمسفر به ۸ اتمسفر برسد بدست آورید در صورتیکه فشار حجم بی اثر ۲ اتمسفر باشد.

۲۶- واکنش گازی $2A \rightarrow R + 2S$ نسبت به A تقریباً از درجه دوم میباشد. وقتی جسم خالص A را در فشار یک اتمسفر داخل یک راکتور batch با حجم ثابت می نمایم، فشار در مدت ۳ دقیقه، ۴۰% افزایش پیدا میکند. در مورد یک راکتور batch با فشار ثابت پیدا کنید: (الف) زمان لازم برای رسیدن به همان تبدیل و (ب) افزایش حجم را در همان مدت زمان.

۲۷- گاز خالص A در محیط سرد تهیه شده و داخل یک لوله موئین دیواره نازک که نقش ظرف واکنش را بر عهده دارد میگردد. در ضمن این عمل واکنش صورت نمیگیرد. سپس ظرف واکنش را با سرعت داخل آب جوش قرار میدهند. حجم A مطابق معادله $A \rightarrow R + S$ بطور کامل تجزیه میشود و نتایج زیر بدست میآید:



زمان، دقیقه	0.5	1	1.5	2	3	4	6	10	∞
طول لوله موئین که بوسیله مخلوط واکنش اشغال گردیده (سانتیمتر)	6.1	6.8	7.2	7.5	7.85	8.1	8.4	8.7	9.4

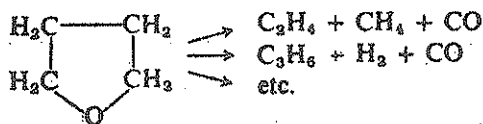
معادله سرعتی بر حسب آحاد مول، لیتر و دقیقه برای این عمل تجزیه بدست آورید.

۲۸- بنظر میرسد که وجود جسم C سرعت ترکیب A را با B افزایش میدهد حدس زده میشود که جسم C بصورت کاتالیزر عمل نموده و با یکی از دو جسم تشکیل واسطه ناپایداری را میدهد که مجدداً داخل واکنش میگردد. با استفاده از نتایج سرعت مندرج در جدول P28 مکانیسم و معادله سرعت این واکنش را بدست آورید.

۲۹- با استفاده از زمانهای نیمه عمر مندرج در جدول P29 معادله کامل سرعت تجزیه تتراهیدروفروران را بر حسب آحاد مول، لیتر و ثانیه بدست آورید.

جدول F28

[A]	[B]	[C]	r_{AB}
1	3	0.02	9
3	1	0.02	5
4	4	0.04	32
2	2	0.01	6
2	4	0.03	20
1	2	0.05	12



جدول F29

τ_0 , mm Hg	$t_{1/2}$, min	T , °C
214	14.5	569
204	67	530
280	17.3	560
130	39	550
206	47	539

مطالعات وابسته به این فصل

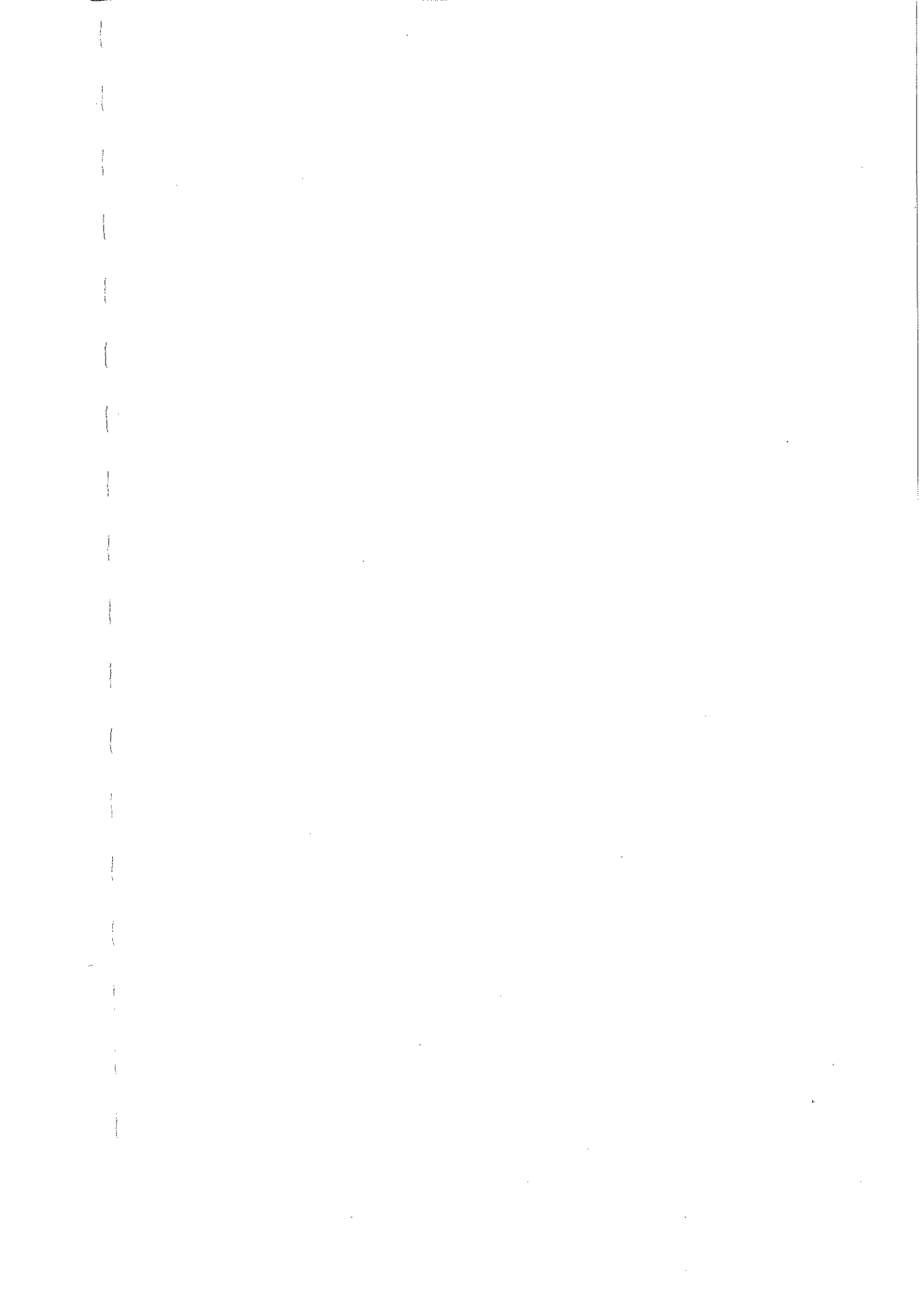
Frost, A. A., and Pearson, R. G., *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1961.

REFERENCES

منابع

- Bodenschein, M., and Lind, S. C., *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 57, 168 (1906).
 Christensen, J. A., *Kgl. Dansk Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd.*, 1, 14 (1919).
 Hellin, M., and Jungers, J. C., *Bull. soc. chim. France*, 386 (1957).
 Herzfeld, K. F., *Z. Elektrochem.*, 25, 301 (1919); *Ann. Physik.*, 59, 635 (1919).
 Levenspiel, O., Weinstein, N. J., and Li, J. C. R., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 324 (1956).
 Polanyi, M., *Z. Elektrochem.*, 26, 50 (1920).

فصل چهارم
مقدمات طرح راکتور
۴ صفحه



فصل چهارم مقدمات طراحی راکتور

تاکنون تنها تعدادی از روابط ریاضی را که بنام معادلات سرعت نامیده شده و پیشرفت واکنش‌های متجانس را بیان می‌نمایند مطالعه کرده‌ایم. معادله سرعت ترکیب شونده سازنده (ام‌یک مقیاس) متمرکز (intensive) بوده و سرعت تشکیل یا از بین رفتن آنرا در یک محیط مشخص بصورت تابعی از شرایط بدست می‌دهد.

$$r_i = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{by reaction}} = f_i(V)$$

(شرایط موجود در محیطی با حجم V)

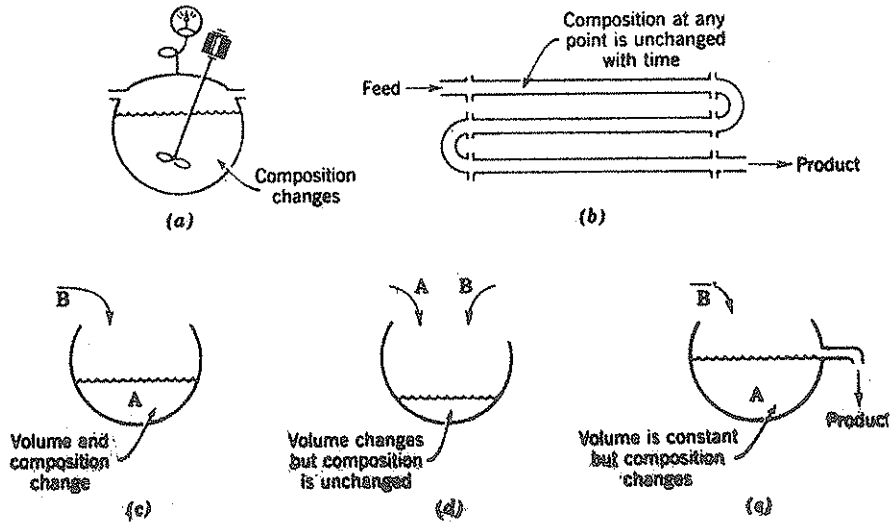
این رابطه یک معادله دیفرانسیلی است.

در طراحی راکتور می‌خواهیم بدانیم برای یک عمل مشخص چه نوع راکتور و با چه اندازه‌ای باید انتخاب نمود و نیز روش بکار بردن آن چگونه است. چون ممکنست لازم باشد که شرایط داخل راکتور نسبت به فاصله و نیز زمان تغییر نماید باین سؤال تنها پس از انتگرال‌گیری صحیح از معادله سرعت مربوط میتوان پاسخ داد. احتمال بروز اشکال در این عمل وجود دارد زیرا دما و ترکیب سیال در داخل راکتور بسته به خاصیت گرمائزایی یا گرماگیری واکنش و نیز بسته به سرعت ورود یا خروج حرارت از سیستم ممکنست از نقطه‌ای به نقطه دیگر تفاوت کند بعلاوه شکل هندسی راکتور مسیر جریان سیال و نیز نحوه اختلاط آنرا که سبب رفت خوراک غلیظ‌تر و پراکندگی مواد و حرارت میشود مشخص مینماید. بطور کلی عوامل متعددی را برای پیش‌بینی عملکرد یک راکتور باید در نظر گرفت. مسئله اصلی در طراحی راکتور تعیین بهترین نحوه برخورد با عوامل مذکور است.

دستگاههایی را که در آنها واکنشهای متجانس انجام میگیرند میتوان به سه دسته

کلی تقسیم نمود ناپهوسته (*batch*) جاری با حالت پایدار (*steady-state flow*)

و جاری با حالت ناپایدار (*unsteady-state flow*) یا نیمه پهوسته (*semi-batch*).
دسته اخیر شامل تمام راکتورهایی که در دو دسته قبلی قرار نمیگیرند میشود. این انواع در شکل (۱) نشان داده شده‌اند.



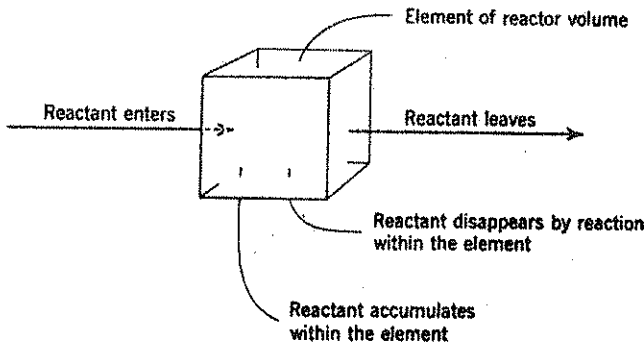
شکل ۱ - تقسیم بندی کلی انواع راکتور (a) راکتور ناپیوسته، (b) راکتور جاری با حالت پایدار، (c) و (d) و (e) اشکال مختلف راکتورهای نیمه پیوسته.

اکنون بطور اختصار به شرح مشخصات و زمینه‌های اصلی کاربرد این قبیل راکتورها میپردازیم. مسلمست که در طول فصول بعد این مطالب مفصل‌تر بیان خواهد گردید. راکتور ناپیوسته ساده بوده و احتیاج به وسائل کمکی و اضافی ندارد و بنابراین برای مطالعات سرعت‌های واکنش در مقیاس کوچک بسیار مطلوبست، در صنعت وقتی مورد استفاده قرار میگیرد که با مواد کمی سروکار باشد. راکتورهای جاری با حالت پایدار در صنایع و وقتی بخواهند مقادیر زیادی از مواد را مورد عمل قرار دهند و سرعت واکنش نیز تقریباً زیاد تا بسیار سریع باشد بکار برده میشود. دستگاه‌های کمکی زیادی مورد احتیاج است ولی کنترل مرغوبیت محصولات واکنش امکان پذیر می باشد.

این نوع راکتور در صنایع نفت مورد استفاده فراوان قرار میگیرد. راکتورهای نیمه پیوسته انعطاف پذیر هستند ولی تفسیر نتایج حاصل از آنها دشوارتر از انواع دیگر میباشد. بوسیله این قبیل راکتورها میتوان سرعت واکنش را کنترل نمود، زیرا فعل و انفعال ضمن افزودن ترکیب شونده‌ها انجام میگیرد.

راکتورهای نیمه پیوسته موارد استعمال متفاوتی دارند که از تیترا کردن کلریمتری در آزمایشگاه تا کوره‌های بزرگ تبدیل چدن به فولاد تغییر مینماید.

نقطه آغاز طراحی تمام راکتورها برقراری موازنه حرم برای یک ترکیب شونده (یا محصول) است بنابراین مطابق آنچه در شکل ۲ نشان داده میشود خواهیم داشت:



شکل ۲ - موازنه مواد در اطراف یک جزء از حجم راکتور

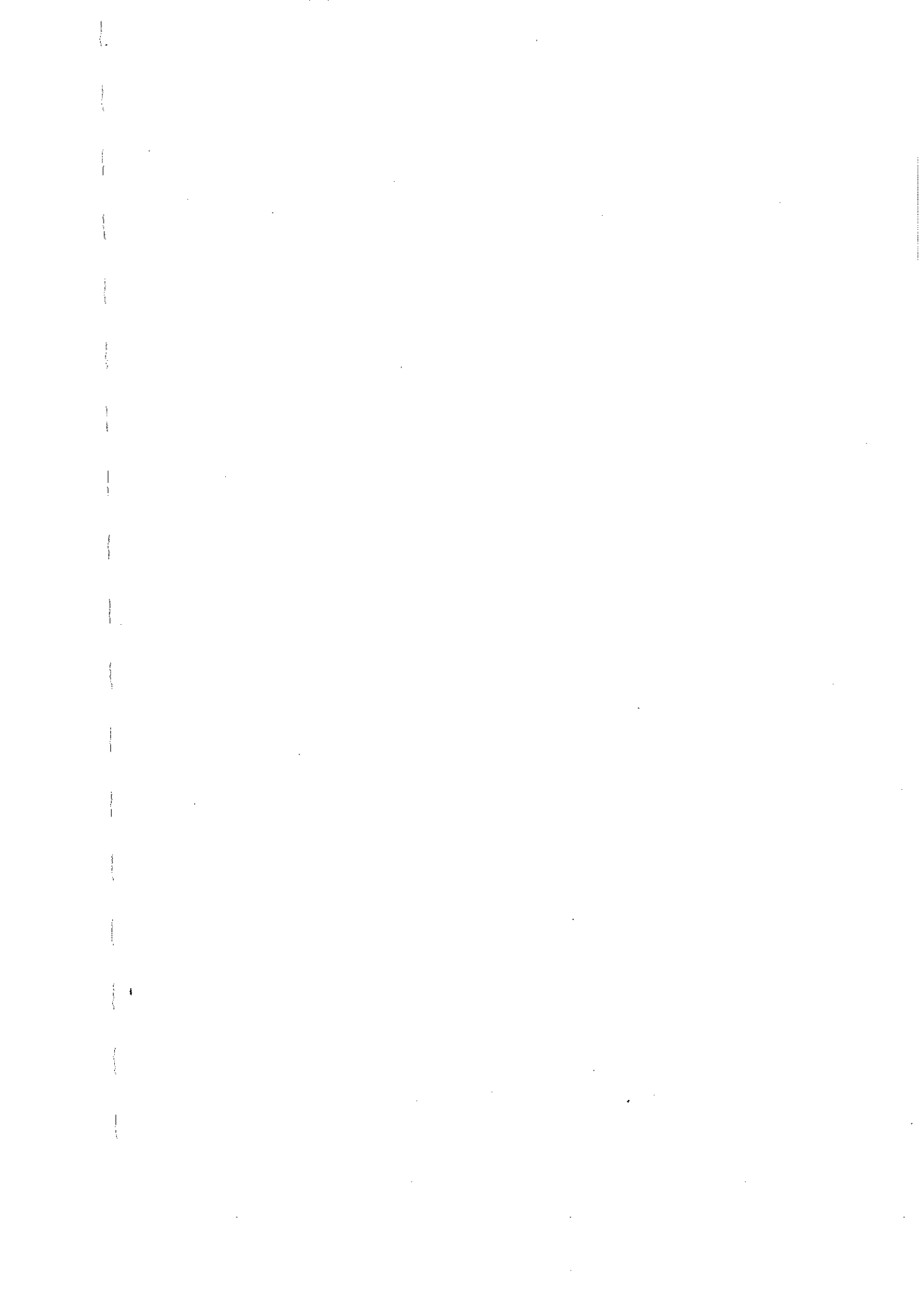
$$\left[\begin{array}{l} \text{سرعت تجمع ترکیب} \\ \text{شونده در داخل جزء} \\ \text{حجمی} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{سرعت از بین رفتن} \\ \text{ترکیب شونده در اثر} \\ \text{واکنش شیمیائی در} \\ \text{داخل جزء حجمی} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{شدت جریان} \\ \text{خروجی ترکیب} \\ \text{شونده از جزء} \\ \text{حجمی} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{شدت جریان ترکیب} \\ \text{شونده بداخل جزء} \\ \text{حجمی} \end{array} \right] \quad (1)$$

وقتی ترکیب نسیی مواد در داخل راکتور بکنواخت باشد (مستقل از محل)، میتوان این موازنه را برای تمام راکتور در نظر گرفت. ولی هنگامیکه ترکیب مواد بکنواخت نیست بایستی موازنه را در اطراف یک جزء حجمی بزقرار نموده و سپس از آن با در نظر گرفتن چگونگی جریان و شرایط فلظت در اطراف تمام راکتور انتگرال گرفت. این معادله در مورد بعضی از انواع راکتورها بنحوی ساده تر میشود و رابطه حاصل پس از انتگرال گیری، معادله اساسی عملکرد آن نوع راکتور را بدست خواهد داد. مثلاً " برای راکتور batch دو جمله اول معادله ۱ برابر صفر میباشد، در مورد راکتورهای جاری یا حالت پایدار جمله چهارم حذف میگردد و بالاخره برای راکتورهای نیمه پیوسته تمام حملات را باید در نظر گرفت.

در عملکرد غیرایزوترمال، موازنه های انرژی و مواد را باید تواما " مورد استفاده قرار داد. بنا براین مطابق شکل ۳ خواهیم داشت:

$$\left[\begin{array}{l} \text{سرعت تجمع حرارت} \\ \text{در داخل جزء حجمی} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{سرعت از بین رفتن} \\ \text{حرارت بوسیله} \\ \text{واکنش شیمیائی در} \\ \text{داخل جزء حجمی} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{شدت جریان} \\ \text{خروجی حرارت} \\ \text{از جزء حجمی} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{شدت جریان} \\ \text{حرارت بداخل} \\ \text{جزء حجمی} \end{array} \right] \quad (2)$$

در این مورد نیز بسته به شرایط، معادله فوق را میتوان درباره یک جزء کوچک از راکتور و یا تمام راکتور بزقرار نمود. موازنه مواد، معادله ۱، و موازنه انرژی، معادله



فصل پنجم

راکتورهای متفرد کامل

۲۹ صفحه

فصل پنجم

راکتورهای منفرد کامل

در این فصل معادلات مربوط به یک سیال را که در یکی از انواع راکتورهای سه‌گانه شکل ترکیب میشود بدست می‌آوریم. این قبیل واکنشها را متجانس مینامیم. کاربرد و دامنه عمل این معادلات در مورد واکنشهای ایزوترمال و غیر ایزوترمال در سه فصل بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

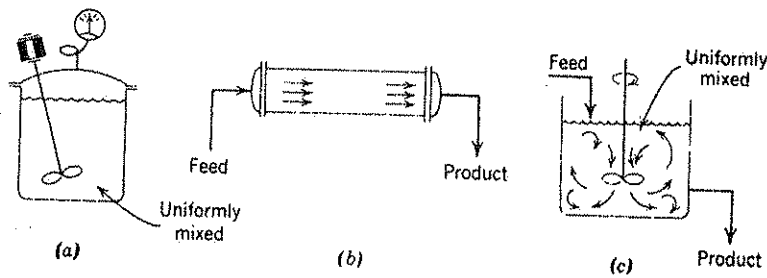
در راکتورهای *batch* شکل 1a، ترکیب شوندگان را که ابتداء وارد ظرف کرده‌اند بحدت مخلوط‌کرده و سپس میگذارند تا عمل ترکیب بمدت معینی انجام گیرد، سپس مخلوط حاصل را تا ... این یک عمل غیر مداوم بوده و غلظت اجسام با زمان تغییر میکند، معینا در هر لحظه ترکیب نسبی اجسام در داخل راکتور بکثافت میباشد.

اولین نوع راکتورهای جاری با حالت پایدار را بنامهای گوناگون جریان قالی *plug flow* حلزونی، پیستونی، لوله‌ای کامل و راکتور جاری با عدم اختلاط مینامند. این نوع راکتور در شکل 1b نشان داده شده است. ما این راکتور را *plug flow* و نحوه جریان سیال باین شکل را نیز *plug flow* مینامیم. چنین جریانی به این ترتیب مشخص میشود که اجزاء سیال در داخل راکتور کاملاً "منظم بوده و هیچ جزء از اجزاء دیگر سبقت نمیگیرد و مخلوط نمیشود. البته ممکنست اختلاط شعاعی در یک جریان *plug* وجود داشته باشد، اما نایستی هیچگونه اختلاط یا نفوذ در طول مسیر جریان مشاهده شود.

شرط لازم و کافی برای یک جریان *plug* آنستکه زمان اقامت (*residence time*) برای تمام اجزاء سیال یکسان باشد. **

** شرط لازم از تعریف جریان *plug* روشن است. ولی شرط کافی یعنی زمان اقامت یکسان برای تمام اجزاء سیال تنها با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک باثبات میرسد.

نوع دیگر رآکتور جاری با حالت پایدار و کامل بنام‌های مختلف رآکتور مخلوط کننده (mixed) یا stirred tank backmix (constant flow stirred tank reactor) CFSTR موسوم بوده و همچنانکه از این اسامی مشهود است محتویات این نوع رآکتورها بخوبی مخلوط شده و در تمام رآکتور یکنواخت میباشد. بنابراین ترکیب نسبی جریان خروجی از رآکتور با سیال موجود در آن یکسان است. ما این قبیل جریانها را mixed flow یا جریان مخلوط شدنی و رآکتورهای مربوط را نیز Mixed یا mixed flow مینامیم.



شکل ۱ - سه نوع رآکتور کامل = (a) رآکتورنا پیوسته، (b) plug flow و (c) mixed flow

این سه نوع رآکتور کامل را میتوان بسادگی مورد مطالعه قرار داد. بعلاوه بهترین نحوه مجاورت ترکیب شوندگان نیز بوسیله یکی از این جریانها معین خواهد شد. باین دلایل سعی میشود که رآکتورهای حقیقی را بنحوی طرح نمایند که تا حد امکان باین حالت‌های کامل نزدیک شود و بیشتر مندرجات کتاب حاضر نیز بر این اصول استوار گردیده است. در مطالبی که از این پس ذکر خواهد شد باید به این نکته توجه کرد که V_r که اصطلاحاً "حجم رآکتور نامیده میشود، در واقع عبارت از حجم سیال موجود در آن میباشد، وقتی که این حجم با حجم داخلی رآکتور متفاوت باشد، V_r را برای نشان دادن حجم داخلی رآکتور و V را به عنوان حجم سیال موجود در آن بکار میبرند، مثلاً "در رآکتورهای محتوی کاتالیز جامد، اگر فضای تهی موجود را با ϵ نشان دهیم خواهیم داشت:

$$V = \epsilon V_r$$

ولی در سیستمهای متجانس تنها V را بکار خواهیم برد.

رآکتور کامل Batch

ابتدا موازنه جرم را برای یک سازنده A مینویسیم. در این مورد معمولاً "سازنده محدود کننده واکنش را در نظر میگیریم. نظر بآنکه در یک رآکتور batch در هر لحظه

ترکیب نسبی اجسام در تمام راکتور یکنواخت می باشد، میتوان موازنه جرم را در مورد کل راکتور برقرار نمود. با توجه بآنکه در طول واکنش هیچ جریان سیالی داخل یا خارج راکتور نمیشود، معادله ۱-۴ در مورد سازنده بشکل زیر نوشته خواهد شد.

$$\text{تجمع} + \text{از بین رفتن} + \text{خروجی} = \text{ورودی}$$

یا:

$$\left[\begin{array}{l} \text{مقیاس تجمع جسم A در} \\ \text{داخل راکتور} \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{l} \text{سرعت از بین رفتن جسم A در} \\ \text{داخل راکتور بواسطه واکنش شیمیایی} \end{array} \right]$$

با قرار دادن مقادیر مربوطه در معادله ۱ خواهیم داشت:

$$\text{حجم سیال} \frac{\text{مولهای A ترکیب شده}}{\text{(زمان) (حجم سیال)}} = (-r_A)V = \text{از بین رفتن A بواسطه واکنش شیمیایی}$$

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

با قرار دادن در معادله ۱،

$$(-r_A)V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (2)$$

پس از مرتب کردن و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad (3)$$

این یک معادله عمومی بوده و زمان لازم را برای حصول درجه تبدیل X_A در یک عمل ایزوترمال و یا غیر ایزوترمال بدست میدهد. حجم سیال ترکیب شونده و معادله سرعت واکنش داخل انتگرال باقی میماند زیرا بطور کلی مقادیر آنها با پیشرفت فعل و انفعال تغییر میکنند.

این معادله در چندین مورد ساده تر میشود. در صورتیکه جرم ویژه سیال ثابت بماند خواهیم داشت:

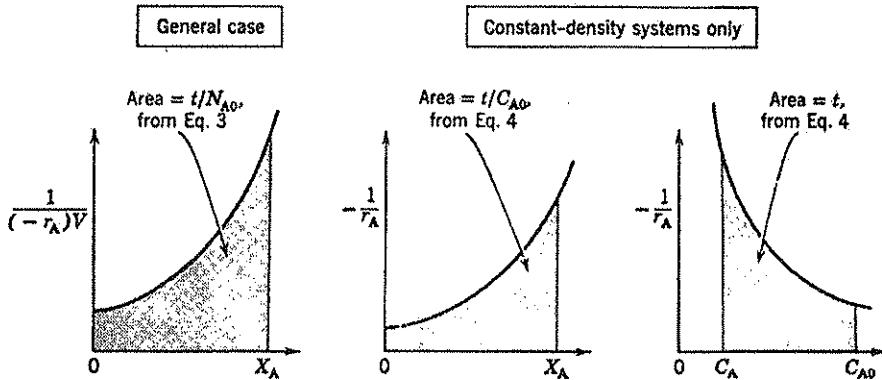
$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (4)$$

برای تمام واکنشهایی که تغییر حجم مخلوط ترکیب شونده متناسب با درجه تبدیل باشد مانند واکنشهای ساده در فاز گاز که همراه با تغییرات بسیار زیاد جرم ویژه هستند معادله ۳ بشکل زیر نوشته خواهد شد.

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V_0(1 + \epsilon_A X_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1 + \epsilon_A X_A)} \quad (5)$$

معادلات ۲ تا ۵ همگی باشکال دیگری در فصل سوم بدست آمدند. این معادلات در مورد

عمل ایزوترمال و یا غیر ایزوترمال صادق میباشند. در حالت اخیر باید تغییرات سرعت با دما و تغییرات دما با درجه تبدیل مشخص باشد تا بتوان معادله مربوطه را حل نمود. شکل ۲ نمایش ترسیمی دو نوع از این معادلات را نشان میدهد.



شکل ۲ - شکل عمومی معادلات راکتورهای batch عمل ایزوترمال و غیر ایزوترمال

زمان پر شدن (space-time τ) و سرعت پر شدن (space-velocity s) همانطوری که زمان واکنش t مقیاس طبیعی اندازه گیری سرعت تحول در یک راکتور batch میباشد، زمان پر شدن و سرعت پر شدن نیز مقیاس های مناسب اندازه گیری در راکتورهای جاری میباشد. این دو کمیت بصورت زیر تعریف میشوند:

$$\tau = \frac{1}{s} = \left(\begin{array}{l} \text{زمان لازم برای انجام تغییرات مورد نظر} \\ \text{در خوراک بمیزانی برابر با حجم راکتور} \\ \text{که در شرایط معلوم اندازه گیری شده است} \end{array} \right) = [\text{time}] \quad (7)$$

$$s = \frac{1}{\tau} = \left(\begin{array}{l} \text{چند برابر حجم راکتور از خوراک که در} \\ \text{واحد زمان مورد عمل قرار میگیرد} \end{array} \right) = [\text{time}^{-1}]$$

بنابراین سرعت پر شدن برابر با 5 hr^{-1} یعنی در یکساعت پنج برابر حجم راکتور از خوراک در شرایط معلوم وارد راکتور میشود. زمان پر شدن ۲ دقیقه یعنی در هر دو دقیقه مقداری از خوراک برابر با حجم راکتور در شرایط معلوم مورد عمل قرار میگیرد. میتوان بنحو دلخواه دما، فشار و حالت (گاز، مایع و یا حامد) مینارا برای اندازه گیری حجم مواد ورودی به راکتور معین کرد. بنابراین مسلمست که مقادیر سرعت پر

شدن یا زمان پر شدن بستگی به شرایط انتخاب شده خواهد داشت. در صورتیکه مبنای را همان حالت ورودی به داخل راکتور فرض نمائیم، رابطه بین s یا τ و سایر متغیرهای وابسته خواهد شد:

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{(\text{حجم راکتور}) \left(\frac{\text{مولهای A ورودی}}{\text{حجم خوراک}} \right)}{(\text{مولهای A ورودی})}$$

$$= \frac{V}{v_0} = \frac{(\text{حجم راکتور})}{(\text{شدت جریان حجمی خوراک})} \quad (8)$$

ممکنست بهتر باشد که شدت جریان حجمی خوراک ورودی نسبت به یک مبنای استاندارد سنجیده شود بویژه وقتی راکتور را در دماهای متعددی بکار میبرند. مثلاً "اگر مواد ورودی به داخل راکتور در دماهای بالا گازی شکل بوده ولی در شرایط استاندارد مایع باشد بایستی شرایط استاندارد بدقت توضیح داده شود. رابطه بین سرعت پرشدن و زمان پر شدن برای شرایط ورودی و شرایط استاندارد (که بوسیله پریم مشخص میشود) بصورت زیر است:

$$\tau' = \frac{1}{s'} = \frac{C'_{A0}V}{F_{A0}} = \tau \frac{C'_{A0}}{C_{A0}} = \frac{1}{s} \frac{C'_{A0}}{C_{A0}} \quad (9)$$

در بیشتر حالات با سرعت پر شدن و زمان پر شدن که بمبنای شرایط خوراک ورودی معین شده‌اند سروکار داریم ولی مسلمست که تغییر آنها بهر مبنایی بسادگی میسر مییابد.

راکتور مخلوط‌کننده مداوم با حالت پایدار

معادله عملکرد یک راکتور مخلوط‌کننده با استفاده از معادله ۱-۴ که موازنه جرم یک سازنده معین را در یک جزء حجمی بدست میدهد مشخص میشود. ولی چون ترکیب مواد در تمام راکتور یکسان است میتوان این موازنه را در مورد تمام راکتور تعمیم داد. با در نظر گرفتن ترکیب شونده A معادله ۱-۴ خواهد شد.

تجمع + از بین رفتن در اثر واکنش + خروجی = ورودی

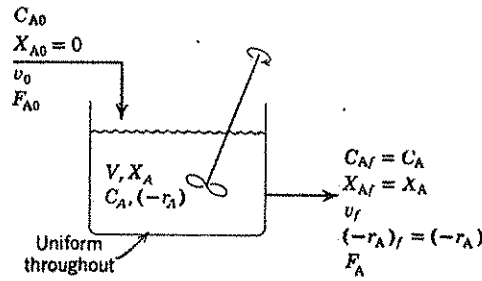
همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، اگر $F_{A0} = v_0 C_{A0}$ عبارت از جریان مولی سازنده A بداخل راکتور باشد، با در نظر گرفتن تمام راکتور خواهیم داشت:

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

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

$$(\text{حجم راکتور}) \frac{\text{مول A ترکیب شده}}{(\text{زمان}) (\text{حجم سیال})} = (-r_A)V = \text{واکنش}$$

moles/time واکنش



شکل ۳ - علامات اختصاری برای مشخصات یک رآکتور مخلوط‌کننده

با قرار دادن در معادله ۱۰ خواهیم داشت:

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

که پس از مرتب کردن خواهد شد:

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

یا:

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} \quad (11)$$

r_A و X_A را در شرایط جریان خروجی که معادل با شرایط داخل رآکتور می‌باشد معین مینمایند. بطور کلی، اگر خوراک ورودی به داخل رآکتور که آنرا با زیر نویس ۰ نشان میدهیم و درجه تبدیل نسبت بآن سنجیده میشود، قبل از ورود، اندکی تبدیل شده باشد (که با اندیس i نموده شده) و در شرایطی که با اندیس f مشخص شده از رآکتور خارج شود خواهیم داشت:

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

یا

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}(X_{Af} - X_{Ai})}{(-r_A)_f} \quad (12)$$

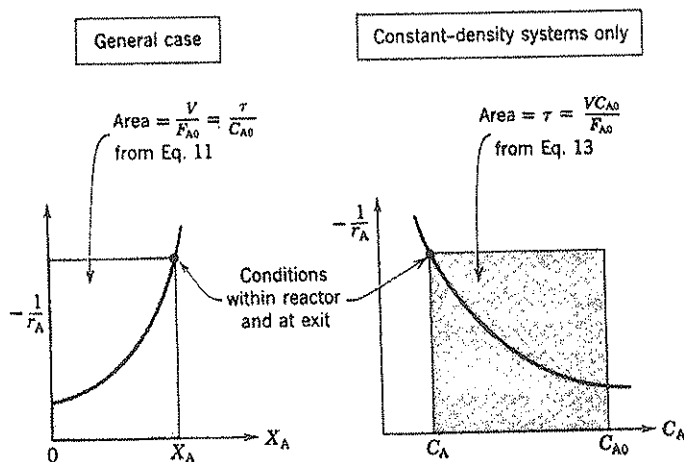
یکی از مواردی که این شکل معادله در آن مورد استفاده قرار میگیرد در صفحه ۱۵۵ داده شده است. در حالت خاصی که با سیستم‌های دارای جرم ویژه ثابت سروکار باشد، $X_A = 1 - C_A/C_{A0}$ و در نتیجه معادله عمل کرد رآکتور mixed را میتوان برحسب

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)} \quad \text{غلظت نیز نوشت یا:}$$

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \quad (13)$$

این روابط چهار کمیت F_{A0} ، V ، $-r_A$ X_A را بصورت ساده‌ای یکدیگر ارتباط میدهد و با دانستن سه کمیت ، چهارمین کمیت مستقیماً محاسبه خواهد شد . بنابراین اندازه راکتور لازم برای انجام یک عمل معین و نیز درجه تبدیل در یک راکتور مشخص با استفاده از روابط فوق بسادگی بدست می‌آید . در مطالعه سرعت واکنش‌ها ، هر آزمایشی که با این نوع راکتور در حالت پایدار انجام گیرد مستقیماً " و بدون نیاز به محاسبه انتگرال ، سرعت فعل و انفعال را در شرایط داخل راکتور بدست خواهد داد . سادگی تفسیر نتایج حاصل از یک راکتور مخلوط‌کننده ، کاربرد آنرا در مطالعات سینتیکی بسیار مطلوب جلوه میدهد بویژه وقتی با واکنشهای پیچیده سروکار باشد (مثل واکنشهای چندگانه و واکنشهایی که با کاتالیزر جامد انجام میگیرند) .

شکل ۴ ، نمایش ترسیمی این معادلات را نشان میدهد . در مورد هر شکل خاصی از معادلات سرعت روابط مربوطه را میتوان مستقیماً " برقرار نمود .



شکل ۴ - نمایش ترسیمی معادلات طرح راکتور مخلوط‌کننده

بعنوان مثال ، برای سیستمهای دارای جرم ویژه ثابت $C_A/C_{A0} = 1 - X_A$ و بنابراین - روابط عملکرد برای یک واکنش درجه اول خواهد شد :

$$k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} \quad \text{برای } \epsilon_A = 0$$

از طرف دیگر با فرض انبساط خطی :

$$V = V_0(1 + \epsilon_A X_A) \quad \text{و} \quad \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 + \epsilon_A X_A$$

بنابراین برای واکنشهای درجه اول معادله عملکرد عبارتست از:

$$k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A}$$

روابط مشابهی برای هر شکل دیگر از معادله سرعت میتوان بدست آورد و ممکنست آنها را بر حسب غلظت و یا درجه تبدیل بیان نمود. معادلات نوشته شده بر حسب درجه تبدیل برای سیستمهایی که جرم ویژه متغیر دارند بسیار مطلوبست حال آنکه در مورد سیستمهای با جرم ویژه ثابت میزان استفاده از هر دو شکل یکسان خواهد بود.

مثال ۱ - سرعت واکنش در یک راکتور مخلوط کننده

مقدار یک لیتر در دقیقه از یک خوراک مایع که محتوی اجسام A و B میباشد.

۱ لیتر میگردد. اجسام بشکل پیچیده‌ای با یکدیگر ترکیب میشوند که معادلات شیمیایی مربوطه در دست نیست. جریان خروجی از راکتور محتوی اجسام A و B و C میباشد.

A و B و C را در شرایط داخل راکتور بدست آورید. $C_{A0} = 0.10 \text{ mol/liter}$, $C_{B0} = 0.01 \text{ mol/liter}$, $C_{A1} = 0.02 \text{ mol/liter}$, $C_{B1} = 0.03 \text{ mol/liter}$, $C_{C1} = 0.04 \text{ mol/liter}$ سرعت‌های ترکیب

حل

در مورد اجسام مایع در راکتور مخلوط کننده، $\varepsilon_A = 0$ بوده و معادله ۱۳ را برای تمام ترکیب شونده‌گان بکار میبریم.

$$-r_A = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau} = \frac{C_{A0} - C_A}{V/v} = \frac{0.10 - 0.02}{1/1} = 0.08 \text{ mol/liter} \cdot \text{min}$$

$$-r_B = \frac{C_{B0} - C_B}{\tau} = \frac{0.01 - 0.03}{1} = -0.02 \text{ mol/liter} \cdot \text{min}$$

$$-r_C = \frac{C_{C0} - C_C}{\tau} = \frac{0 - 0.04}{1} = -0.04 \text{ mol/liter} \cdot \text{min}$$

بنابراین A بتدریج از بین میرود، حال آنکه B و C بحدود می‌آیند.

مثال ۲ - مطالعه سینتیکی در یک راکتور مخلوط کننده

گاز خالص A ($C_{A0} = 100 \text{ millimol/liter}$) را با شدت ثابت وارد یک راکتور مخلوط کننده ($V = 0.1 \text{ liter}$) مینمایند که در آن عمل دایمر شدن صورت میگیرد ($2A \rightarrow R$) برای شدت جریان‌های مختلف گاز نتایج زیر بدست آمده است.

شماره آزمایش	1	2	3	4
$v_0, \text{ liter/hr}$	30.0	9.0	3.6	1.5
$C_{A, \text{out}}, \text{ millimol/liter}$	85.7	66.7	50	33.3

معادله سرعت این واکنش را بدست آورید.

حل:

برای معادله شیمیایی $2A \rightarrow R$ ضریب انبساط عبارتست از:

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

و رابطه بین غلظت و درجه تبدیل خواهد شد:

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

یا

$$X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_A/C_{A0}} = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 - C_A/2C_{A0}}$$

سه درجه تبدیل را برای هر آزمایش محاسبه مینمائیم که در ستون چهارم جدول E2 درج گردیده است.

Run	داده شده		محاسبه شده	
	v_0	$C_{A,out}$	X_A	$(-r_A)_{out} = \frac{v C_{A0} X_A}{V}$
1	30.0	85.7	0.25	$\frac{(30)(100)(0.25)}{0.1} = 7500$
2	9.0	66.7	0.50	4500
3	3.6	50	0.667	2400
4	1.5	33.3	0.80	1200

جدول E2

با استفاده از معادله عملکرد یعنی رابطه ۱۱، سرعت واکنش برای هر آزمایش را میتوان بدست آورد:

$$(-r_A) = \frac{v_0 C_{A0} X_A}{V}, \quad \left(\frac{\text{millimol}}{\text{liter} \cdot \text{hr}} \right)$$

این مقادیر در ستون پنجم جدول E2 درج گردیده‌اند.

با در دست داشتن مقادیر r_A و C_A (نگاه کنید به جدول E2) میتوان روابط سرعت مختلفی را مورد آزمایش قرار داد.

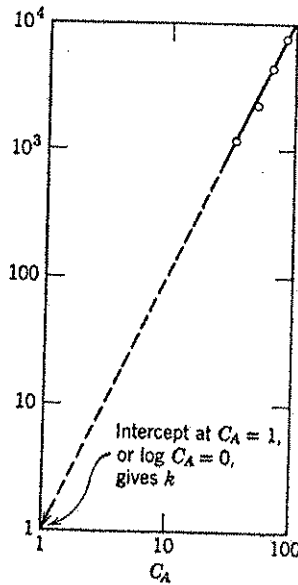
بجای آنکه بطور محضاً صدق معادلات درجه اول (رسم r_A بر حسب C_A)، درجه

دوم (رسم r_A بر حسب C_A^2) و غیره را امتحان نمائیم ممکنست مستقیماً "معادله سرعت درجه n ام را آزمایش نمود. برای انجام اینکار از معادله $-r_A = kC_A^n$ لگاریتم میگیریم:

$$\log(-r_A) = \log k + n \log C_A$$

این رابطه نشان میدهد که رسم $\log(-r_A)$ بر حسب $\log C_A$ خط مستقیمی بدست خواهد داد. چنانکه در شکل E2 نموده شده چهار نقطه مربوط به آزمایشهای انجام شده بنحو قابل قبولی بر روی یک خط مستقیم با شیب ۲ قرار میگیرند و لذا معادله سرعت دیمر شدن عبارتست از:

$$-r_A = \left(1.0 \frac{\text{liter}}{\text{hr} \cdot \text{millimol}}\right) C_A^2, \quad \left[\frac{\text{millimol}}{\text{liter} \cdot \text{hr}}\right]$$

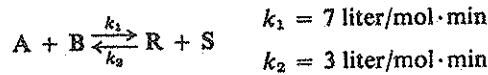


E2

تذکر: در صورتیکه در محاسبات خود از تغییرات جرم ویژه صرفنظر نمائیم (با e_A را برابر صفر قرار داده و از رابطه $C_A/C_{A0} = 1 - X_A$ استفاده کنیم) به یک معادله ناصحیح سرعت دست خواهیم یافت درجه واکنش $n \cong 1.6$ که در صورت بکار بردن آن در طراحی نتایج غلطی به بار خواهد آورد.

مثال ۳ - عملکرد راکتور Mixed

واکنش زیر را در فاز مایع میخواهند در یک راکتور mixed به حجم ۱۲۰ لیتر بصورت مداوم انجام دهند.



دو جریان خوراک را که اولی محتوی 2.8 mol/liter از A و دیگری محتوی 1.6 mol/liter از B است به حجم‌های مساوی وارد راکتور مینمایند. درجه تبدیل ۷۵٪ از جسم محدود کننده است (نگاه‌کنید به شکل E3). شدت جریان هر یک از دو خوراک را معین نمایید. جرم ویژه را ثابت فرض میکنیم.

حل:

غلظت سازندگان در مخلوط دو خوراک عبارتست از

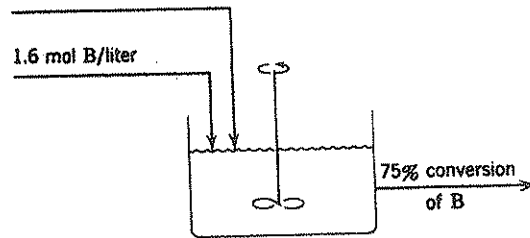
$$C_{A0} = 1.4 \text{ mol/liter}$$

$$C_{B0} = 0.8 \text{ mol/liter}$$

$$C_{R0} = C_{S0} = 0$$

$$2.8 \text{ mol A/liter}$$

$$1.6 \text{ mol B/liter}$$



E3

در حالتی که درجه تبدیل B ۷۵٪ و $\theta = 0$ است، غلظت اجسام در داخل راکتور و جریان خروجی از آن عبارتند از:

$$C_A = 1.4 - 0.6 = 0.8 \text{ mol/liter}$$

$$C_B = 0.8 - 0.6 = 0.2 \text{ mol/liter}$$

$$C_R = 0.6 \text{ mol/liter}$$

$$C_S = 0.6 \text{ mol/liter}$$

سرعت واکنش در شرایط موجود در داخل راکتور عبارتست از:

$$\begin{aligned} -r_A = -r_B &= k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S \\ &= \left(7 \frac{\text{liter}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right) \left(0.8 \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \right) \left(0.2 \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \right) - \left(3 \frac{\text{liter}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right) \left(0.6 \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \right)^2 \\ &= (1.12 - 1.08) \frac{\text{mol}}{\text{liter} \cdot \text{min}} = 0.04 \frac{\text{mol}}{\text{liter} \cdot \text{min}} \end{aligned}$$

در حالتی که جرم ویژه ثابت و بنابراین $\theta = 0$ است معادله ۱۳ بشکل زیر نوشته خواهد

شد:

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{B0} - C_B}{-r_B}$$

در نتیجه شدت جریان حجمی بداخل و خارج از راکتور عبارتست از:

$$v = \frac{V(-r_A)}{C_{A0} - C_A} = \frac{V(-r_B)}{C_{B0} - C_B}$$

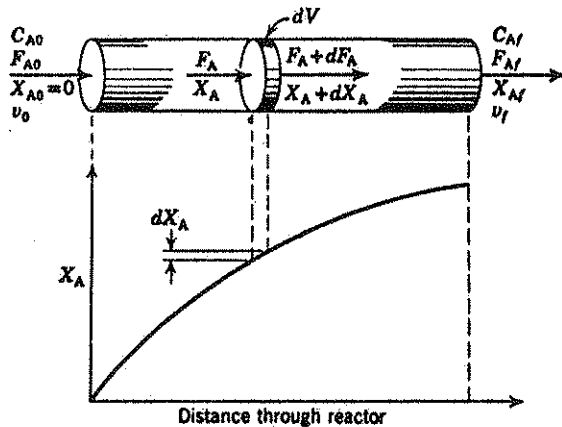
$$= \frac{(120 \text{ liter})(0.04 \text{ mol/liter} \cdot \text{min})}{0.6 \text{ mol/liter}} = 8 \frac{\text{liter}}{\text{min}}$$

و یا شدت جریان حجمی هر یک از دو خوراک A و B برابر 4 liter/min میباشد.

راکتور Plug در حالت پایدار

در یک راکتور plug ترکیب نسبی سیال در مسیر جریان از نقطه‌ای به نقطه دیگر تغییر مینماید و در نتیجه موازنه جرم هر سازنده را بایستی در اطراف یک جزء بسیار کوچک از حجمی یعنی dV برقرار نمود. مثلاً "در مورد ترکیب شونده A معادله ۱-۴ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$(10) \quad \text{تجمع} + \text{از بین رفتن جسم در اثر واکنش} + \text{خروجی} = \text{ورودی}$$



شکل ۵ - علامات اختصاری برای راکتور plug

با توجه به شکل ۵، دیده میشود که برای حجم dV :

ورودی A, moles/time = F_A

خروجی A, moles/time = $F_A + dF_A$

moles/time = $(-r_A) dV$ از بین رفتن A در اثر واکنش

$$(-r_A) dV = \frac{\text{مولهای A ترکیب شده}}{(\text{حجم سیال}) (\text{زمان})} \times (\text{جزء حجمی})$$

با قرار دادن این سه جمله در معادله ۱۰، خواهیم داشت:

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

با توجه به آنکه

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

پس از جایگزینی خواهد شد.

$$F_{A0} dX_A = (-r_A) dV \quad (16)$$

این رابطه موازنه جسم A را در یک جزء دیفرانسیلی dV از راکتور بدست میدهد. برای تعیین عملکرد کل راکتور باید از این معادله انتگرال گرفته شود. میدانیم F_{A0} یعنی شدت جریان خوراک ثابت است ولی r_A مسلماً "به غلظت مواد و یا درجه تبدیل بستگی خواهد داشت. پس از تنظیم مجدد خواهیم داشت:

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

بنابراین:

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

یا

(17)

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

معادله ۱۷ امکان محاسبه حجم راکتور را برای شدت جریان معلومی از خوراک و درجه تبدیل مطلوب میسر میسازد. با مقایسه معادلات ۱۱ و ۱۷ روشن میشود که در راکتور plug ، r_A تغییر مینماید حال آنکه در راکتور mixed ، r_A ثابت است.

میتوان رابطه عمومی تری برای راکتور plug بدست آورد. در صورتیکه خوراک ورودی که درجه پیشرفت واکنش را نسبت بآن در نظر میگیریم و با اندیس ۰ نشان میدهم قبلاً " کمی تبدیل پذیرفته باشد (که با اندیس i مشخص شده) و با درجه تبدیلی که آنرا بوسیله f بیان میکنیم از راکتور خارج شود خواهیم داشت:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{V}{C_{A0}v_0} = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

یا

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (18)$$

یکی از مواردی که این شکل معادله در آن بکار میرود در صفحه ۱۷۴ بحث گردیده است. برای حالت خاصی که جرم ویژه سیستم ثابت باشد داریم:

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

و در نتیجه معادله عملکرد رآکتور را میتوان بر حسب غلظت بیان نمود یا:

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

یا

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (19)$$

معادلات ۱۷ تا ۱۹ را ممکنست بر حسب غلظت یا درجه تبدیل بدست داد. برای سیستمهای با جرم ویژه متغیر مناسبتر است که از درجه تبدیل استفاده شود ولی در سیستمهای با جرم ویژه ثابت هیچکدام مزیتی بر دیگری ندارند. معادلات عملکرد، مقادیر سرعت واکنش، پیشرفت واکنش، حجم رآکتور و شدت جریان خوراک را بیکدیگر ارتباط میدهند و با دانستن سه مقدار، چهارمی را میتوان بدست آورد.

شکل ۶ این معادلات عملکرد را بصورت ترسیمی نشان داده و روشن میکند که زمان پر شدن گنجایش را برای هر حالتی میتوان با استفاده از انتگرال گیری عددی و یا ترسیمی محاسبه کرد، برای برخی از حالات ساده معادلات سرعت، انتگرال گیری جبری، میسر و مطلوب است. برای انجام اینکار باید معادله مربوط به r_A را در رابطه ۱۷ قرار داده و انتگرال گرفت. برخی از معادلات ساده تر در این مورد ذیلا "مورد بحث قرار نمیگیرد: واکنشهای متجانس درجه صفر و با ϵ_A ثابت:

$$k\tau = \frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = C_{A0}X_A \quad (20)$$

واکنشهای درجه یک برگشت ناپذیر، محصولات $A \rightarrow$ و با ϵ_A ثابت:

$$k\tau = -(1 + \epsilon_A) \ln(1 - X_A) - \epsilon_A X_A \quad (21)$$

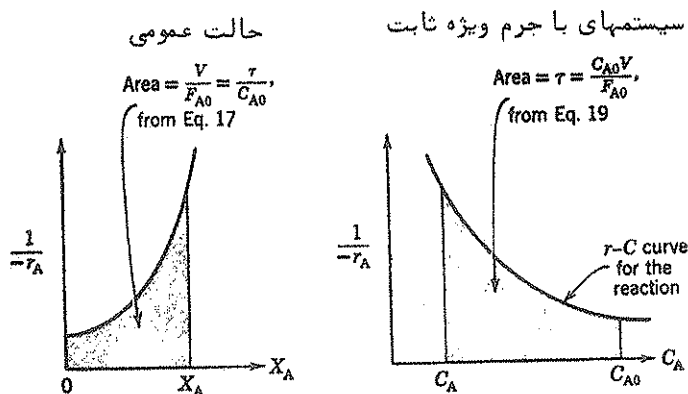
واکنشهای درجه یک برگشت پذیر، $A \rightleftharpoons R$ $C_{B0}/C_{A0} = M$ با معادله سرعت تقریبی و یا تحقیقی $-r_A = k_1C_A - k_2C_R$ و درجه تبدیل تعادلی X_{Ae} و ϵ_A ثابت:

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

واکنشهای درجه دوم برگشت ناپذیر، محصولات $A + B \rightarrow$ با شدت جریان مساوی از

دو خوراک یا: محصولات $2A \rightarrow$ و ϵ_A ثابت:

$$C_{A0}k\tau = 2\epsilon_A(1 + \epsilon_A) \ln(1 - X_A) + \epsilon_A^2 X_A + (\epsilon_A + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (22)$$



شکل ۶ - نمایش ترسیمی معادلات عملکرد راکتور

در حالتی که جرم ویژه ثابت بماند، ϵ_A را برابر صفر قرار میدهم و رابطه ساده‌تری حاصل خواهد شد. با مقایسه روابط مربوط به راکتورهای batch در فصل سوم و معادلات مربوط به راکتور plug خواهیم دید که:

(۱) برای سیستمهای با جرم ویژه ثابت (راکتور plug با حجم ثابت و راکتور plug با جرم ویژه ثابت) معادلات عملکرد کاملاً یکسان هستند و τ در مورد راکتور plug، معادل با t برای راکتور batch بوده و روابط موجود را میتوان بجای یکدیگر بکار برد.

(۲) برای سیستمهای با جرم ویژه متغیر، رابطه مستقیمی بین معادلات راکتورهای batch و plug وجود نداشته و در هر مورد خاصی از معادله صحیح مربوط باید استفاده بعمل آید.

در این حالت روابط عملکرد را نمیتوان بجای یکدیگر بکار برد. مثالهای زیر طرز استفاده از این معادلات را نشان میدهد.

مثال ۴ - عملکرد راکتور plug

یک واکنش متجانس گازی $A \rightarrow 3R$ در 215°C دارای معادله سرعتی بشکل زیر میباشد:

$$-r_A = 10^{-2} C_A^{1/2}, \quad [\text{mol/liter} \cdot \text{sec}]$$

زمان پرشدن گنجایش لازم را برای حصول ۵۰% تبدیل در مورد خوراکی متشکل از ۵۰% A و ۵۰% اجسام بی اثر که وارد یک رآکتور plug در دمای 215°C و فشار ۵ اتمسفر میشود بدست آورید. ($C_{A0} = 0.0625 \text{ mol/liter}$)

حل:

با توجه به این معادله شیمیائی و حضور ۵۰% جسم بی اثر، دو حجم از خوراک گازی، چهار حجم محصول کاملاً "تبدیل شده بدست خواهد داد. یعنی:

$$\epsilon_A = \frac{4 - 2}{2} = 1$$

در این حالت معادله عملکرد رآکتور plug، یعنی رابطه ۱۷ خواهد شد:

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{k C_{A0}^{1/2} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \right)^{1/2}} = \frac{C_{A0}^{1/2}}{k} \int_0^{0.8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A} \right)^{1/2} dX_A \quad (i)$$

این انتگرال را به سه نحو ممکنست محاسبه کرد: بطریق ترسیمی، تحلیل عددی و یا - جبری. این روشها را ذیلاً "مورد بحث قرار میدهم.

انتگرال گیری بطریق ترسیمی - ابتداء مقدار تابع زیر انتگرال را در نقاط معینی بدست آورده و (جدول E4) و آنرا رسم مینمائیم (شکل E4) با شمارش تعداد مربعات و یا تخمین نظری خواهیم داشت:

$$\text{Area} = \int_0^{0.8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A} \right)^{1/2} dX_A = (1.70)(0.8) = 1.36$$

X_A	$\frac{1 + X_A}{1 - X_A}$	$\left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A} \right)^{1/2}$
0	1	1
0.2	$\frac{1.2}{0.8} = 1.5$	1.227
0.4	2.3	1.528
0.6	4	2
0.8	9	3

جدول E4

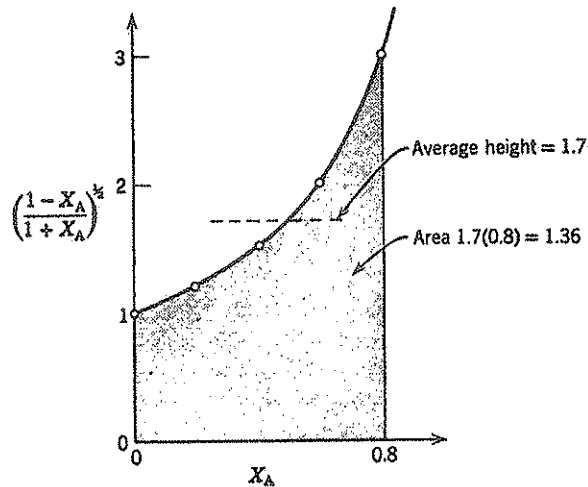
انتگرال گیری بطریق تحلیل عددی - با بکار بردن روش Simpson's که در مورد تعداد زوجی از فواصل یکنواخت روی محور X_A قابل استفاده است و با توجه به اعداد جدول E4 خواهیم داشت

$$\int_0^{0.8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A} \right)^{1/2} dX_A = (\text{عرض کل}) (\text{ارتفاع متوسط}) =$$

$$= \left[\frac{1(1) + 4(1.227) + 2(1.528) + 4(2) + 1(3)}{12} \right] (0.8) = 1.331$$

انتگرال گیری جبری - با استفاده از جدول انتگرال توابع:

$$\int_0^{0.8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A} \right)^{1/2} dX_A = \int_0^{0.8} \frac{1 + X_A}{\sqrt{1 - X_A^2}} dX_A = (\text{arc sin } X_A - \sqrt{1 - X_A^2}) \Big|_0^{0.8} = 1.328$$



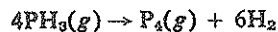
E4

ترجیح یکی از این روشها بر دیگران منوط به شرایط موجود میباشد. در این مسئله خاص روش تحلیل عددی سریع ترین و ساده ترین آنها بوده و در بیشتر موارد نیز جوابهای قابل قبولی بدست میدهد. پس از محاسبه انتگرال، معادله (i) خواهد شد:

$$\tau = \frac{(0.0625 \text{ mol/liter})^{1/2}}{(10^{-2} \text{ mol}^{1/2}/\text{liter}^{1/2} \cdot \text{sec})} (1.33) = 33.2 \text{ sec}$$

مثال ۵ - حجم راکتور *plug*

تجزیه فسفین بشکل متجانس در فاز گازی



و در 1200°F بر طبق یک واکنش درجه اول صورت میگیرد:

$$-r_{\text{PH}_3} = (10/\text{hr})C_{\text{PH}_3}$$

حجم یک راکتور *plug* را که بتواند در 1200°F و $4/6$ آتمسفر یک خوراک متشکل از

۴ lb-mol فسفین در ساعت را ۸۰٪ تبدیل نماید بدست آورید .

حل :

فرض میکنیم : $A = PH_3$ ، $R = P_4$ ، $S = H_2$ ، بنابراین معادله شیمیائی خواهد

شد :



$$-r_A = (10/\text{hr})C_A$$

حجم رآکتور plug از معادله ۱۷ بدست میآید .

$$V = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{-r_A} = F_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{kC_A}$$

در فشار ثابت :

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \right)$$

بنابراین

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1 + \epsilon_A X_A}{1 - X_A} dX_A$$

پس از انتگرال گیری معادله ۲۱ حاصل خواهد شد یا :

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \left[(1 + \epsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \epsilon_A X_A \right]$$

مقادیر تمام اجزاء معادله فوق را معین مینمائیم :

$$F_{A0} = 4 \text{ lb-mol/hr}$$

$$k = 10/\text{hr}$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{4.6 \text{ atm}}{(0.729 \text{ ft}^3 \cdot \text{atm}/\text{lb-mol} \cdot ^\circ\text{R})(1660^\circ\text{R})} = 0.0038 \text{ lb-mol/ft}^3$$

$$\epsilon_A = \frac{7 - 4}{4} = 0.75$$

$$X_A = 0.8$$

بنابراین حجم رآکتور عبارتست از :

$$V = \frac{4 \text{ lb-mol/hr}}{(10/\text{hr})(0.0038 \text{ lb-mol/ft}^3)} \left[(1 + 0.75) \ln \frac{1}{0.2} - 0.75(0.8) \right] = 234 \text{ ft}^3$$

مثال ۶-۱ استحان معادله سرعت در رآکتور plug

تصور میشود که واکنش گازی بین اجسام A و B و R ، یک فعل و انفعال بازگشت

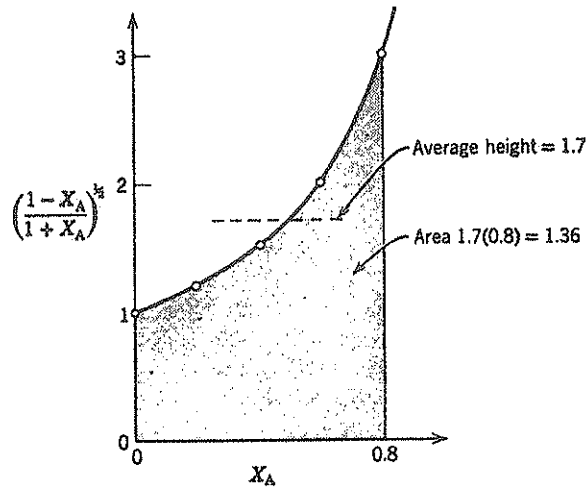
پذیر ابتدائی میباشد .

$$\int_0^{0.8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A} \right)^{1/2} dX_A = (\text{ارتفاع متوسط}) =$$

$$= \left[\frac{1(1) + 4(1.227) + 2(1.528) + 4(2) + 1(3)}{12} \right] (0.8) = 1.331$$

انتگرال گیری جبری - با استفاده از جدول انتگرال توابع :

$$\int_0^{0.8} \left(\frac{1 + X_A}{1 - X_A} \right)^{1/2} dX_A = \int_0^{0.8} \frac{1 + X_A}{\sqrt{1 - X_A^2}} dX_A = (\text{arc sin } X_A - \sqrt{1 - X_A^2}) \Big|_0^{0.8} = 1.328$$



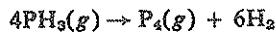
E4

ترجیح یکی از این روشها بر دیگران منوط به شرایط موجود میباشد. در این مسئله خاص روش تحلیل عددی سریعترین و سادهترین آنها بوده و در بیشتر موارد نیز جوابهای قابل قبولی بدست میدهد. پس از محاسبه انتگرال، معادله (i) خواهد شد:

$$\tau = \frac{(0.0625 \text{ mol/liter})^{1/2}}{(10^{-2} \text{ mol}^{1/2}/\text{liter}^{1/2} \cdot \text{sec})} (1.33) = 33.2 \text{ sec}$$

مثال ۵ - حجم راکتور Plug

تجزیه فسفین بشکل متحانس در فاز گازی



و در 1200°F بر طبق یک واکنش درجه اول صورت میگیرد:

$$-r_{\text{PH}_3} = (10/\text{hr})C_{\text{PH}_3}$$

حجم یک راکتور plug را که بتواند در 1200°F و $4/6$ آتمسفر یک خوراک متشکل از

4 lb-mol فسفین در ساعت را ۸۰٪ تبدیل نماید بدست آورید .

حل :

فرض میکنیم : $A = PH_3$ ، $R = P_4$ ، $S = H_2$ ، بنابراین معادله شیمیایی خواهد

شد :



$$-r_A = (10/\text{hr})C_A$$

حجم راکتور plug از معادله ۱۷ بدست میآید .

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A}$$

در فشار ثابت :

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \right)$$

بنابراین

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{1 + \epsilon_A X_A}{1 - X_A} dX_A$$

پس از انتگرال گیری معادله ۲۱ حاصل خواهد شد یا :

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \left[(1 + \epsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \epsilon_A X_A \right]$$

مقادیر تمام اجزاء معادله فوق را معین مینمائیم :

$$F_{A0} = 4 \text{ lb-mol/hr}$$

$$k = 10/\text{hr}$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{4.6 \text{ atm}}{(0.729 \text{ ft}^3 \cdot \text{atm}/\text{lb-mol} \cdot ^\circ\text{R})(1660^\circ\text{R})} = 0.0038 \text{ lb-mol/ft}^3$$

$$\epsilon_A = \frac{7 - 4}{4} = 0.75$$

$$X_A = 0.8$$

بنابراین حجم راکتور عبارتست از :

$$V = \frac{4 \text{ lb-mol/hr}}{(10/\text{hr})(0.0038 \text{ lb-mol/ft}^3)} \left[(1 + 0.75) \ln \frac{1}{0.2} - 0.75(0.8) \right] = 234 \text{ ft}^3$$

مثال ۶ - استحان معادله سرعت در راکتور plug

تصور میشود که واکنش گازی بین اجسام A ، B و R ، یک فعل و انفعال بازگشت

پذیر ابتدایی میباشد .



- و میخواهیم این مسئله را در یک راکتور plug ایزوترمال امتحان نمائیم .
- (الف) معادله عملکرد این واکنش ایزوترمال را برای خوراکی متشکل از A و B و R واجسام بی اثر بدست آورید .
- (ب) روش امتحان صحت این معادله را برای خوراکی شامل مولهای مساوی از A و B نشان دهید .

حل

(الف) خوراک شامل اجسام A و B و R میباشد . برای این واکنش ابتدائی معادله سرعت عبارتست از :

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R = k_1 \frac{N_A N_B}{V} - k_2 \frac{N_R}{V}$$

در فشار ثابت ، و با در نظر گرفتن انبساط و درجه تبدیل بهجای جسم A خواهیم داشت .

$$-r_A = k_1 \frac{N_{A0} - N_{A0} X_A}{V_0(1 + \epsilon_A X_A)} \frac{N_{B0} - N_{A0} X_A}{V_0(1 + \epsilon_A X_A)} - k_2 \frac{N_{R0} + N_{A0} X_A}{V_0(1 + \epsilon_A X_A)}$$

با قرار دادن $M' = C_{B0}/C_{A0}$ ، $M = C_{R0}/C_{A0}$

$$-r_A = k_1 C_{A0}^2 \frac{(1 - X_A)(M - X_A)}{(1 + \epsilon_A X_A)^2} - k_2 C_{A0} \frac{M' + X_A}{1 + \epsilon_A X_A}$$

بنابراین معادله طرح راکتور plug یعنی رابطه ۱۷ خواهد شد :

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{X_{Af}} \frac{(1 + \epsilon_A X_A)^2 dX_A}{k_1 C_{A0} (1 - X_A)(M - X_A) - k_2 (M' + X_A)(1 + \epsilon_A X_A)}$$

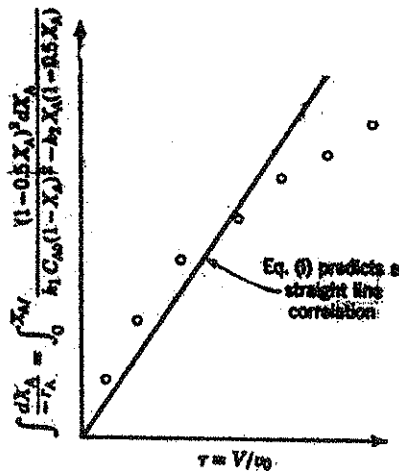
در این رابطه وجود اجسام بی اثر در A منظور گردیده است

(ب) خوراکی متشکل از مولهای مساوی A و B . برای حالت $C_{A0} = C_{B0}$ و $C_{R0} = 0$ بدون حضور اجسام بی اثر خواهیم داشت : $M' = 0$ ، $M = 1$ ، $\epsilon_A = -0.5$ ، بنابراین رابطه ای که در قسمت (الف) بدست آمد در این مورد بصورت زیر نوشته میشود :

$$\tau = \int_0^{X_{Af}} \frac{(1 - 0.5 X_A)^2 dX_A}{k_1 C_{A0} (1 - X_A)^2 - k_2 X_A (1 - 0.5 X_A)}$$

با در دست داشتن مقادیر V و X_{Af} حاصل از بگرفته آزمایشهای انجام شده ، جملات دو طرف معادله (۱) را معین نموده و مطابق شکل ۱۱ رسم مینمائیم . اگر نتایج بنحو رضایت بخشی بر روی یک خط مستقیم قرار گرفت ، مقادیر سرعت فرض شده را میتوان قابل

قبول دانست.



شکل E6

زمان باقی ماندن و زمان پر شدن در سیستمهای جاری

برای نشان دادن تفاوت بین زمان باقی ماندن (با زمان متوسط اقامت) و زمان پر شدن برای یک راکتور جاری حالت ساده زیرا که در شکل ۷ نموده شده در نظر میگیریم .
 حالت ۱ - فرض میکنیم یک جسم گازی بمیزان 1 liter/sec وارد یک راکتور mixed شود . معادله شیمیائی تجزیه عبارتست از $A \rightarrow 3R$ درجه تبدیل ۵۰٪ است .
 در تحت چنین شرایطی شدت جریان خروجی 2 liters/sec میباشد . بموجب تعریف ، زمان پر شدن برای چنین عملی خواهد شد :

$$\tau_{mixed} = \frac{V}{v_0} = \frac{1 \text{ liter}}{1 \text{ liter/sec}} = 1 \text{ sec}$$

ولی نظر بآنکه حجم هر جزء سیال بمحض ورود به راکتور به دو برابر افزایش پیدا میکند زمان باقی ماندن یا زمان متوسط اقامت عبارتست از :

$$t_{mixed} = \frac{V}{v_0(1 + e_A X_A)} = \frac{V}{v_f} = \frac{1 \text{ liter}}{2 \text{ liters/sec}} = \frac{1}{2} \text{ sec}$$

حالت ۲ - فرض میکنیم که شرایط قبلی در مورد یک راکتور plug برقرار باشد . در این صورت مجدداً " بموجب تعریف ، زمان پر شدن عبارتست از :

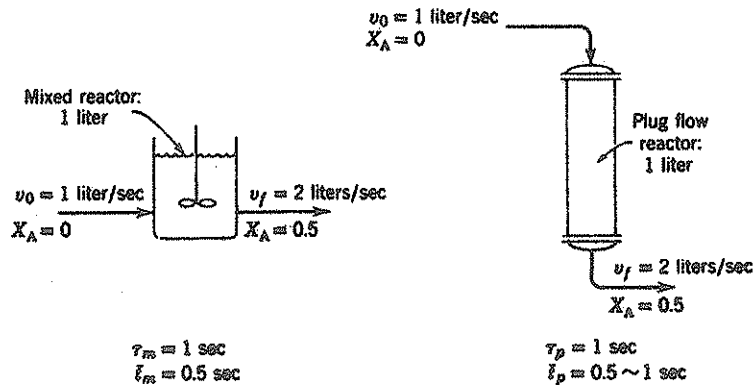
$$\tau_{plug} = \frac{V}{v_0} = \frac{1 \text{ liter}}{1 \text{ liter/sec}} = 1 \text{ sec}$$

ولی نظر بآنکه جریان گاز تدریجاً " در ضمن عبور از راکتور فعل و انفعال مینماید ، بنابراین بحجم آن نیز افزوده میگردد . مسلم است که این افزایش حجم نه بلافاصله پس از ورود

و نه بطور ناگهانی در ضمن خروج از راکتور صورت میگیرد.

$$\bar{t}_{\text{plug}} = \frac{1}{2} \sim 1 \text{ sec}$$

لذا:



شکل ۷ - نمایش تفاوت بین τ و \bar{t} در مورد واکنش گازی:



مقدار دقیق زمان باقی ماندن با توجه به سرعت واکنش در سیستم معین میشود.

حالت ۳ - اگر سیستم مورد مطالعه مایع باشد، افزایش حجم بسیار ناچیز خواهد بود یعنی بازای هر لیتر مایع ورودی یک لیتر مایع نیز از راکتور خارج میگردد و بنابراین زمان باقی ماندن و زمان پر شدن کاملاً " یکسان خواهند گردید.

$$\bar{t} = \tau = 1 \text{ sec}$$

این مثالها نشان میدهد که τ و \bar{t} همواره یکسان نیستند. اکنون ببینیم که کدامیک از این دو، مقیاس معمولی عملکرد سیستمهای جاری میباشد. در سیستمهای ناپیوسته مسلمست که زمان واکنش حائز اهمیت است و لذا ممکنست با توجه به قرائن، زمان باقی ماندن را برای سیستمهای جاری مهم تلقی کرد. ولی در معادلات عملکردی که در این فصل بدست آمد، روابط ۱۱ تا ۱۹، زمان باقی ماندن وجود ندارد در حالیکه زمان پر شدن یا V/F_{A0} در آنها وارد میشود. بنابراین بنظر میرسد که τ یا V/F_{A0} مقیاس مناسبی برای عملکرد سیستمهای جاری باشد.

مثالهای ساده فوق نشان میدهد که در مورد سیالات با جرم ویژه ثابت زمان پر شدن معادل زمان باقی ماندن بوده و لذا این دو را میتوان بجای یکدیگر بکار برد. این حالت خاص عملاً " تمام واکنشهای فاز مایع را شامل میگردد. ولی برای سیالات با جرم ویژه متغیر، مثلاً " واکنشهای گازی غیر ایزوترمال و یا واکنشهای گازی که همراه با تغییر تعداد ملکولها میباشد لازمست که تفاوتی بین τ و \bar{t} قائل گردیده و در هر مورد از مقیاس صحیح استفاده نمود.

مراجع

Pease, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 3470 (1929).

مسائل

- ۱- یک واکنش در فاز گاز به معادله $2A = R + 2S$ با سینتیک نامعلوم را در نظر میگیریم. اگر برای حصول ۹۰٪ تبدیل A در یک راکتور plug سرعت پر شدن گنجایش برابر $1/\text{min}$ باشد مطلوبست زمان پر شدن گنجایش و زمان متوسط اقامت یا زمان باقی ماندن سیال در راکتور.
- ۲- در مدت ۱۳ دقیقه ۷۰٪ یک ترکیب شونده مایع در یک راکتور batch تبدیل میشود. زمان پر شدن گنجایش و سرعت پر شدن گنجایش لازم را برای آنکه همین عمل در یک راکتور plug و یک راکتور mixed انجام گیرد بدست آورید.
- ۳- میخواهیم بوسیله یک راکتور batch، جسم A را به R تبدیل نمائیم. این واکنش در فاز مایع صورت گرفته و معادله آن $A \rightarrow R$ است. سرعت واکنش در جدول P3 درج گردیده است. زمان لازم در هر batch را برای آنکه غلظت A از $C_{A0} = 1.3 \text{ mol/liter}$ به $C_{Af} = 0.3 \text{ mol/liter}$ تنزل نماید بدست آورید.

$C_A, \text{ mol/liter}$	$-r_A, \text{ mol/liter} \cdot \text{min}$
0.1	0.1
0.2	0.3
0.3	0.5
0.4	0.6
0.5	0.5
0.6	0.25
0.7	0.10
0.8	0.06
1.0	0.05
1.3	0.045
2.0	0.042

۴ - در مورد واکنش مسئله ۳، حجم یک راکتور plug را برای آنکه یک خوراک ورودی به میزان 1000 mol A/hr و با غلظت اولیه $C_{A0} = 1.5 \text{ mol/liter}$ را تا ۸۰٪ تبدیل نماید محاسبه نمایید.

۵ - (الف) در مورد واکنش مسئله ۳، اندازه یک راکتور mixed را برای آنکه یک خوراک ورودی به میزان 1000 mol A/hr و با غلظت اولیه $C_{A0} = 1.2 \text{ mol/liter}$ را ۷۵٪ تبدیل نماید محاسبه نمایید.

(ب) محاسبه قسمت (الف) را برای حالتی که شدت جریان خوراک به دو برابر یعنی 2000 mol A/hr افزایش پیدا نماید و غلظت اولیه ثابت و برابر $C_{A0} = 1.2 \text{ mol/liter}$ باقی بماند تکرار نمایید.

(پ) محاسبه قسمت (الف) را برای حالتی که غلظت اولیه به $C_{A0} = 2.4 \text{ mol/liter}$ افزایش یافته و لسی لازم باشد تا 1000 mol A/hr را کماکان به غلظت $C_{Af} = 0.3 \text{ mol/liter}$ رسانید تکرار کنید.

۶ - دو جریان خوراک گازی، اولی با شدت (1 liter/min) محتوی A ($C_{A0} = 0.001 \text{ mol/liter}$) و دومی با شدت (3 liter/min)

محتوی B ($C_{B0} = 0.02 \text{ mol/liter}$) داخل یک راکتور mixed به حجم یک لیتر گردیده و مواد گوناگون مثل R و S و T را ایجاد مینماید. تجزیه جریان خروجی از راکتور که بمیزان 6 liters/min است نشان میدهد که $C_{Af} = 0.0005 \text{ mol/liter}$ و $C_{Rf} = 0.001 \text{ mol/liter}$ میباشد.

تمام شدت‌های جریان و غلظتها در دما و فشار راکتور اندازه‌گیری شده‌اند. مطلوبست سرعت واکنش و سرعت ایجاد R در راکتور.

۷ - واکنش متحانس زیر



با درجه تبدیل ۵۰٪ در یک راکتور mixed و در فاز مایع انجام میگردد.

(الف) در صورتیکه این راکتور را با یک راکتور mixed به حجم ۶ برابر آن تعویض نمائیم و بقیه عوامل ثابت بمانند، درجه تبدیل را بدست آورید.

(ب) در صورتیکه راکتور اولی را با یک راکتور plug هم حجم تعویض نمائیم و بقیه عوامل ثابت بمانند، درجه تبدیل چه خواهد شد؟

۸ - با فرض معادله شیمیایی $A \rightarrow R$ برای یک واکنش گازی درجه اول، حجم یک راکتور plug را که برای حصول ۹۰٪ تبدیل خوراک خالص A مورد لزومست برابر ۳۲ لیتر محاسبه نموده‌اند. اما معادله حقیقی واکنش $A \rightarrow 3R$ میباشد. با توجه باین معادله حجم صحیح راکتور لازم را بدست آورید.

۹ - یک جریان فیدروکربور سنگین A بطور مداوم وارد یک راکتور mixed که در دمای بالا قرار دارد، میگردد. در داخل راکتور فیدروکربور در اثر حرارت شکسته شده (واکنش گازی متجانس) و بمواد سبکتری که آنها را بطور کلی به R نشان میدهیم تبدیل میشود. معادله تفریبی این واکنش $A \rightarrow 5R$ است. با تغییر شدت جریان خوراک ورودی میزان شکسته شدن فیدروکربور نیز مطابق جدول زیر تغییر مینماید.

F_{A0} , millimol/hr	300	1000	3000	5000
$C_{A, out}$, millimol/liter	16	30	50	60

فضای تهی داخل راکتور $V = 0.1$ liter بوده و در دمای راکتور غلظت خوراک ورودی $C_{A0} = 100$ millimol/liter میباشد. معادله سرعت عمل کراکینگ را بدست آورید.

۱۰ - در مسئله قبل اگر از تغییرات جرم ویژه صرفنظر نمائیم و یا به عبارت دیگر $e_A = 0$ فرض شود، چه درجه واکنش و معادله سرعتی برای این فعل و انفعال بدست میآوریم؟ توجه - مقایسه‌ای بین دو درجه واکنش در این دو مسئله نشان میدهد که چگونه بی‌توجهی نسبت به عامل e_A منجر به خطاهای بزرگی میگردد.

۱۱ - تجزیه جسم A در فاز مایع را در یک راکتور mixed آزمایشگاهی مطالعه مینمایند. نتایج مندرج در جدول P11 از آزمایشهایی که در حالت پایدار صورت گرفته حاصل شده است. برای بدست آوردن ۷۵% تبدیل در خوراکی بنا غلظت اولیه $C_{A0} = 0.8$ mol/liter زمان اقامت لازم را محاسبه کنید.
(الف) برای یک راکتور plug ، (ب) برای یک راکتور mixed

Concentration of A, mol/liter		Holding Time, sec
In Feed	In Exit Stream	
2.00	0.65	300
2.00	0.92	240
2.00	1.00	250
1.00	0.56	110
1.00	0.37	360
0.48	0.42	24
0.48	0.28	200
0.48	0.20	560

جدول P11

۱۲ - با استفاده از نتایج زیر، معادله سرعتی برای تجزیه A که بطور ایزوترمال و بموجب رابطه $A \rightarrow R + S$ در یک راکتور mixed صورت میگیرد بدست آورید.

شماره آزمایش	1	2	3	4	5
τ بمبنای شرایط ورودی، ثانیه	0.423	5.10	13.5	44.0	192
$(C_{A0} = 0.002 \text{ mol/liter}) X_A$	0.22	0.63	0.75	0.88	0.96

۱۳ واکنش‌گازی متحانس $A \rightarrow 3R$ یک فعل و انفعال درجه دوم است. برای خوراکی از A خالص بمیزان $4 \text{ m}^3/\text{hr}$ در 5 atm و 350°C ، یک راکتور آزمایشی مرکب از لوله‌ای بطول ۲ متر و قطر داخلی $2/5$ سانتیمتر میزان تبدیلی برابر 60% ایجاد مینماید. در یک واحد تجارتي بایستی $320 \text{ m}^3/\text{hr}$ از خوراکی را که مرکب از 50% A و 50% جسم بی اثر در 25 atm و 350°C است، 80% تبدیل نمود، (الف) چه تعداد لوله ۲ متری بقطر داخلی $2/5$ سانتیمتر مورد لزومست؟ (ب) لوله‌ها را بچه شکل (موازی و یا پشت سر هم) باید قرار داد؟ جریان سیال در لوله را بشکل plug فرض نموده و از افت فشار صرف نظر نمائید و گازها را ایده آل در نظر بگیرید.

۱۴ - هلمز: می‌گفتید آخرین بار او را هنگام سرکشی باین ظرف دیده‌اند...
سرباس: حتماً "مقصودتان" راکتور مجهز به بهم زن و سرریز "overflow stirred tank reactor" است، آقای هلمز

هلمز: باید مرا بخاطر بی اطلاعات فنی ببخشید، سرباس
سرباس: اشکالی ندارد ولی شما باید او را پیدا کنید، آقای هلمز، ایم بی بیت آدم عجیبی بود همیشه بداخل راکتور خیره میشد، نفس‌های عمیقی میکشید و لبهايش را میلینید، ولی او بهترین کارگر ما بود. از وقتی که رفته تبدیل googliox از 80% به 75% کنترل کرده است.

هلمز: (در حالیه با یک گه‌شه طرف ضرب گرفته است): راستی، در داخل این ظرف چه اتفاقی میافتد؟

سرباس: چیز مهمی نیست ولی اگر مقصودم را بفهمید باید بگویم که یک واکنش درجه دوم بین اتانول و googliox انجام میگیرد. البته ما الکل را بمقدار بسیار زیاد در حدود ۱۰۰ برابر googliox بکار میبریم و...

هلمز: (حرف سرباس را قطع میکند) واقعا "عجیب است ما تمام شهر را گشته‌ایم ولی حتی یک سر نخ هم بدست نیامده."

سرباس: (در حالیکه اشکهايش را پاک میکند): اگر برگردد، دو پنس در هفته باو اضافه حقوق خواهیم داد.

دکتر واتسون: معذرت میخواهم ولی ممکنست سئوالی بکنم؟

هلمز: بله البته واتسون

واتسون: ظرفیت این ظرف چقدر است سرباس؟

سرباس: یکصد گالن امریال، البته ما همیشه آنرا کاملاً "پر میکنیم" و بهمین دلیل است که آنرا راکتور سر ریز مینامیم. میدانید ما همواره با حداکثر ظرفیت کار میکنیم، برای بدست آوردن سود بیشتر.

هلمز: خوب واتسون عزیز، باید اذعان کنیم که بن بست رسیده ایم، چون بدون مدرک، قدرت قیاس کاری از پیش نمیرود.

واتسون: آه... ولی در همین جا است که اشتباه میکنی هلمز (و در حالیکه بطرف مدیر عامل میچرخد) حتماً "ایم بی بیت شخصی درشت اندام و با وزنی در حدود ۱۸ استون (stone) بوده اینطور نیست؟

سرباس: چرا همینطور است شما از کجا فهمیدید؟

هلمز (با تحسین) عالی است واتسون عزیز

واتسون (با فروتنی): ولی این خیلی ساده است، هلمز. ما تمام مدارک لازم را برای آنکه بفهمیم چه بر سر این شخص آمده است، در اختیار داریم. ولی قبل از هر چیز ممکنست یک نفر کمی سبزی معطر برایم بیاورد.

در حالیکه شرلوک هلمز و سرباس با بی صبری انتظار میکشیدند، واتسون با خیال راحت به ظرف واکنش تکیه داد، با آرامی و دقت پیپ خود را پر نمود و با توجه زیاد آنرا روشن کرد. در اینجا داستان ما با تمام میرسد.

(الف) دکنتر واتسون چه مسئله مهمی را میخواست آشکار سازد و چگونه بدین نتیجه رسیده بود؟

(ب) چرا ایم بی بیت هرگز بازنگشت؟

۱۵- نتایج موجود در جدول P15 از مطالعه تجزیه گاز A در یک راکتور batch با حجم ثابت در 100°C بدست آمده است. معادله شیمیائی واکنش $2A \rightarrow R + S$ است. حجم راکتور plug لازم را (بر حسب لیتر) که بتواند 100 mol A در ساعت

t, sec	p_A, atm	t, sec	p_A, atm
0	1.00	140	0.25
20	0.80	200	0.14
40	0.68	260	0.08
60	0.56	330	0.04
80	0.45	420	0.02
100	0.37		

جدول P15

از خوراکی که محتوی ۲۰% جسم بی اثر است تا ۹۵% تبدیل نماید بدست آورید. عمل در 100°C و فشار یک اتمسفر انجام میگردد.

۱۶- مخزنی به حجم ۵۵ گالن (۲۰۸ لیتر) را میخواهند به عنوان یک راکتور mixed بکار برده و واکنش مربوط به مسئله قبل را در آن انجام دهند. برای همان خوراک و شرایط عمل، درجه تبدیل را در این راکتور بدست آورید.

۱۷- یک واکنش در فاز مایع را در سیستمی جاری با عباد آزمایشگاهی مطالعه مینمایند. راکتور متشکل از ظرفی است که محتویات آن (۵ لیتر سیال) بشدت مخلوط شده و از نظر ترکیب نسبی یکنواخت میگردد. معادله شیمیائی واکنش $A \rightarrow 2R$ است و جسم A با غلظت 1 mol/liter وارد راکتور میشود. نتایج آزمایشها در جدول P17 درج گردیده است. معادله سرعت این واکنش را بدست آورید.

غلظت R در جریان خروجی از راکتور mol/liter		دمای آزمایش $^{\circ}\text{C}$	شدت جریان خوراک cm ³ /sec	شماره آزمایش
1.8	13	2	1	
1.5	13	15	2	
1.8	84	15	3	

جدول P17

۱۸- واکنش گازی و متجانس $A \rightarrow 2B$ را در یک راکتور آزمایشگاهی batch در دمای 100°C و فشار ثابت یک اتمسفر مطالعه مینمایند. نتایج مندرج در جدول P18 از آزمایش با A خالص بدست آمده است. حجم یک راکتور plug را که بتواند در 100°C و ۱۰ اتمسفر فشار A را در خوراکی محتوی ۴۰% جسم بی اثر و بشدت جریان

زمان بر حسب دقیقه	V/V ₀	زمان بر حسب دقیقه	V/V ₀
0	1.00	8	1.82
1	1.20	9	1.86
2	1.35	10	1.88
3	1.48	11	1.91
4	1.58	12	1.92
5	1.66	13	1.94
6	1.72	14	1.95
7	1.78		

جدول P18

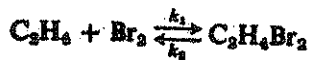
10 mol/sec ۹۰٪ تبدیل نماید بدست آورید.

۱۹ - معادله سرعت تجزیه مایع A را با استفاده از نتایج حاصل از آزمایشهای که در یک راکتور mixed، در حالت پایدار (steady-state) بدست آمده است، معین نمایید. (P19)

غلظت A در داخل راکتور mol/liter	غلظت A در زمان اقامت سیال در راکتور sec	دما °C
1.0	220	44
1.0	100	57
1.0	30	77
1.0	400	52
1.0	120	72
1.0	60	84

جدول P19

۲۰ - در 600°K واکنش گازی:



دارای ثابت‌های سرعتی بفرار زیر است.

$$k_1 = 500 \text{ liter/mol}\cdot\text{hr}$$

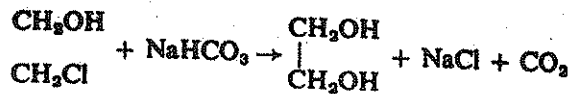
$$k_2 = 0.032 \text{ hr}^{-1}$$

در صورتیکه یک راکتور plug را با خوراکی متشکل از ۶۰٪ Br₂ و ۲۰٪ C₂H₆ و ۱۵٪ حجمی جسم بی اثر در 600°K و ۱/۵ اتمسفر تغذیه نمائیم حساب کنید:

(الف) حداکثر تبدیل ممکن C₂H₆ به C₂H₄Br₂

(ب) حجم ظرف واکنشی را که برای حصول ۶۰٪ از تبدیل ماکزیم مورد نیاز است.

۲۱ - گزارش شده است که واکنش زیر:



اتیلن کلریدرین

اتیلن گلیکول

مسائل ۲۰ - ۲۲، ۵ - ۱۰ و ۱۴ شکل کامل و با تغییر یافته مسائلی هستند که در سال ۱۹۴۶ تحت عنوان: "Chemical Engineering Problems" عرضه شده و سپس در ۱۹۴۶

ابتدائی بوده و دارای ثابت سرعتی برابر با $k = 5.2 \text{ liter/mol} \cdot \text{hr}$ در 82°C میباشد. براساس این اطلاعات میخواهیم یک واحد آزمایشی (pilot plant) برای مطالعه اقتصادی تولید استیلن گلیکول از دو خوراک، اولی شامل محلول ۵۰٪ وزنی بیکریئات سدیم در آب و دومی شامل محلول ۳۰٪ وزنی کلریدرین استیلن در آب ایجاد نمایم.

(الف) حجم راکتور لوله‌ای (plug) لازم را که بتواند ۲۰ کیلوگرم در ساعت استیلن گلیکول را با تبدیل ۹۵٪ از محلولی که در اثر آمیختن دو خوراک مذکور با مولهای برابر بدست می‌آید تهیه نماید محاسبه کنید.

(ب) حجم یک راکتور mixed را که بتواند با همان خوراک و درجه تبدیل و میزان تولید، عمل نماید، بدست آورید.

فرض کنید که تمام اعمال در 82°C صورت میگیرد و چگالی محلول ۱/۰۲ میباشد.

۲۲ - مطالعات تجربی Pease (۱۹۲۹) نشان داده است که پلیمری شدن حرارتی استیلن در فاز گاز از یک واکنش درجه دوم پیروی نموده و بنحوی صورت میگیرد که $0/009$ از استیلن در مدت ۱ ثانیه در دمای 550°C و فشار یک اتمسفر به تترامر آن تبدیل میشود.

$4\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_2)_4$ با استفاده از این اطلاعات باید نحوه عملکرد یک واحد تولیدی بررسی گردد. واحد مورد نظر متشکل از ۵ کوره لوله‌ای شکل یکسان است که هر کوره دارای ۴۷ لوله داخلی بوده و طول هر کدام $3/5$ متر و قطر داخلی آن ۵ سانتیمتر میباشد.

پنج کوره را باید بطور مداوم و موازی بکار برد خوراک ورودی عبارت از مخلوط گاز در ۲۰ اتمسفر بوده و کوره‌ها باید در دمائی قرار گیرند که بتوان فرض کرد واکنش در داخل آنها بطور ایزوترمال در 550°C درجه سانتیگراد انجام می‌شود شدت حجمی گاز ورودی به واحد $1000 \text{ m}^3/\text{hr}$ در شرایط ۲۰ اتمسفر و 550°C درجه سانتیگراد است. تجزیه گاز ورودی نشان داده که ۸۰٪ حجمی آن استیلن و ۲۰٪ باقیمانده گازهای بی اثر است. برای محاسبات ابتدائی میتوان از افت فشار در سیستم صرف نظر نموده و نیز قانون گازهای کامل را صادق دانست.

(الف) میزان تولید کمپلکس تترامر استیلن را در تمام واحد بر حسب kg/hr

بدست آورید.

(ب) در صورتی که پنج کوره بصورت سری کار نمایند، شدت جریان خوراک ورودی

را اگر بخواهیم درجه تبدیل استیلن برابر حالت (الف) باقی بماند محاسبه نمایید.



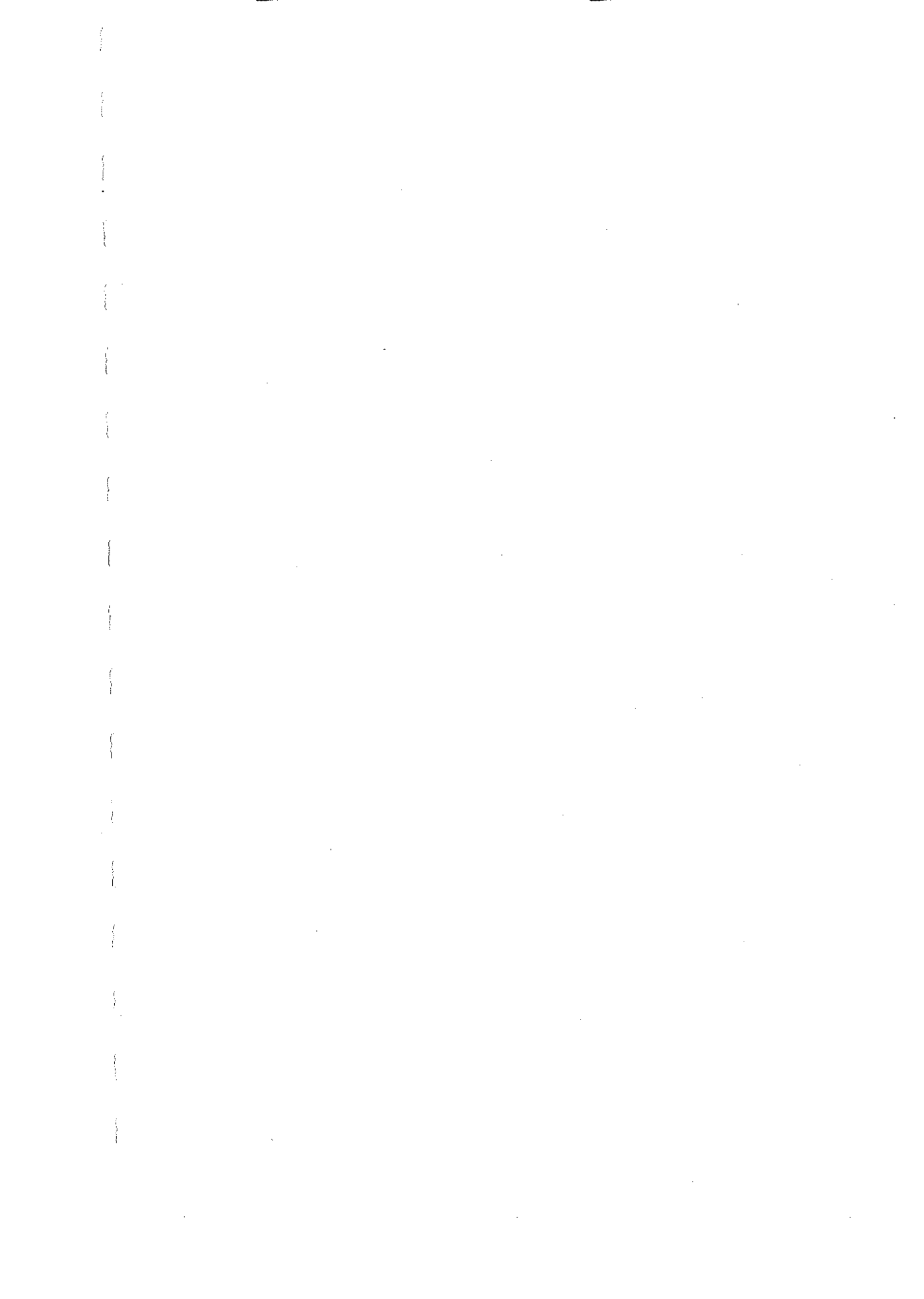
سال ۱۹۵۵ توسط شورای بررسی روشهای تعلیماتی مهندسی شیمی وابسته به

American Institute of Chemical Engineers، منتشر گردیده است.

فصل ششم

طرح راکتور برای واکنشهای منفرد

۴۵ صفحه



فصل ششم

طرح راکتور برای واکنشهای منفرد

راه‌های مختلفی برای تبدیل و ترکیب یک سیال وجود دارد.

مثلاً "بوسیله یک راکتور ناپیوسته و یا جاری، یا بوسیله یکسری راکتور و تزریق خوراک یا حرارت در واحدهای میانی، بوسیله یک راکتور همراه با جریان برگشتی محصولات و استفاده از نسبتها و شرایط مختلف خوراک و غیره. کدام سیستم را باید مورد استفاده قرار دهیم؟ برای پاسخ بدین سؤال باید عوامل متعددی را در نظر گرفت، مثلاً "نوع واکنش، ظرفیت تولید، بهای دستگاهها، راه اندازی آنها، ایمنی، انعطاف پذیری، زمان عمر و دوام دستگاهها، مدت زمانی که تولید محصول باید انجام گیرد، سادگی استفاده از دستگاهها در مقابل تغییر شرایط و یا در مقابل یک فرآیند متفاوت و جدید. با توجه به وفور امکان انتخاب سیستم و عوامل زیادی که باید منظور گردد، نمیتوان روش و فرمول جالبی ارائه داد که بهترین سیستم را بدست دهد. تجربه همراه با قضاوت مهندسی و اطلاع کافی از خواص انواع مختلف سیستمهای راکتور برای انتخاب یک طرح خوب لازم است و احتیاج به تذکر ندارد که انتخاب نهایی با توجه به جنبه اقتصادی فرآیند به عمل خواهد آمد.

مسئمت که انتخاب یک سیستم راکتور بدلیل مشخص شدن اندازه واحدها و نسبت تولید محصول، روی جنبه اقتصادی اثر خواهد گذارد، اولین عامل، یعنی اندازه راکتور در طرحهای مختلف ممکنست تا حدی برابر یا یکدیگر تفاوت داشته باشد در حالیکه دومین عامل یعنی توزیع محصول معمولاً "مهمترین نکته است زیرا قابل تغییر و کنترل میباشد.

در این فصل ما با واکنشهای منفرد سروکار داریم. این واکنشها آنهاست هستند که پیشرفتشان را میتوان بوسیله فقط یک معادله سرعت همراه با معادلات شیمیائی و تعادل بیان کرد.

در مورد این واکنشها توزیع محصول ثابت و معین است و بنابراین عامل مهم در طرح سیستم اندازه راکتور میباشد. ما بنویستیم این اندازه راکتورهای کامل منفرد ه - ۱۰ گانه

مختلف مقایسه به عمل خواهیم آورد. سپس راکتور با جریان برگشتی را در نظر میگیریم و معادلات عملکرد آنرا بدست میآوریم. وبالاخره یکنوع واکنش خاص یعنی فعل و انفعال اتوکاتالیزی را مطالعه نموده و کاربرد آنچه را که تا بحال دریافته‌ایم در این مورد نشان میدهیم.

طرح راکتور برای واکنشهای چندگانه که در آنها توزیع محصول مهمترین نکته را تشکیل میدهد بفصل بعد موكول میشود.

مقایسه بین اندازه راکتورهای منفرد:

راکتور Batch

در ابتدا وقبل از آنکه بمقایسه راکتورهای جاری بپردازیم، بطور مختصر راکتور batch را مطالعه میکنیم. راکتور batch از نقطه نظر بهای اندک و قابلیت انعطاف (میتوان سرعت و به آسانی آن را متوقف نمود) دارای مزایایی میباشد.

ولی در عین حال معایبی نیز مثل هزینه زیاد کارگر و کارکرد، زمان طولانی لازم برای خالی کردن تمیز نمودن و پرکردن مجدد، کنترل کیفیت بد محصول دارد. بنابراین میتوان بطور کلی اظهار نظر کرد که راکتور batch مناسبترین وسیله برای تهیه مقدار کم محصول و یا فراهم کردن تعداد زیادی محصول متنوع از یک دستگاه است. بر عکس برای تهیه و تبدیل مقدار زیادی از مواد در مقیاس وسیع استفاده از روشهای مداوم همواره اقتصادی تر از روش batch است.

در مورد اندازه راکتور، مقایسه معادلات ۴-۵ و ۱۹-۵ در حالتی که $e = 0$ است نشان میدهد که زمان لازم برای آنکه یک جزء سیال بمقدار معینی ترکیب شود در راکتورهای batch و plug یکسان میباشد و بنابراین حجمهای این دو نوع راکتور برای انجام عمل مشخصی برابر خواهد بود. البته از نظر تولید در مقیاس وسیع بایستی اندازه راکتور لازم را با توجه بزمان توقف بین هر دو batch تصحیح نمود. لذا ارتباط ظرفیت عملکرد راکتورهای mixed و plug بسادگی میسر میباشد.

مقایسه راکتور mixed با راکتور plug، واکنشهای درجه اول و درجه دوم.

برای انجام یک عمل معین نسبت اندازه راکتور Mixed و Plug بستگی به پیشرفت واکنش، معادله شیمیایی و شکل معادله سرعت دارد. بطور کلی مقایسه معادلات ۱۱-۵ و ۱۲-۵ این نسبت را بدست خواهد داد. ما این مقایسه را در مورد دسته بزرگی از واکنشها که سرعت آنها را بتوان بشکل یک معادله ساده از درجه n نشان داد بعمل میآوریم.

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

که n مقداری بین صفر و سه است برای جریان mixed معادله ۱۱-۵ بصورت زیر نوشته

خواهد شد :

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

و برای جریان plug معادله ۵۰۱۷ بشکل ذیل درخواهد آمد :

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

پس از تقسیم دو رابطه اخیر :

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

در حالت حرم ویژه ثابت و یا $\varepsilon = 0$ معادله (۱) پس از انتگرال گیری خواهد شد :

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left[\frac{X_A}{(1 - X_A)^n} \right]_m}{\left[\frac{(1 - X_A)^{1-n} - 1}{n - 1} \right]_p}, \quad n \neq 1 \quad (2)$$

یا :

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

برای سهولت مقایسه عملکرد راکتورهای plug و mixed معادلات او ۲ را - بصورت ترسیمی در شکل (۱) نشان داده ایم .

در حالتی که ترکیب خوراک و شدت جریان ورودی به دو راکتور یکسان باشند ، محور عرضها در این شکل مستقیماً "نسبت حجمهای لازم را در هر تبدیل مورد نظر بدست خواهد داد . همچنین شکل (۱) موارد زیر را نیز نشان میدهد .

۱ - برای هر وظیفه مشخص و نیز در مورد تمام واکنشهایی که درجه سرعت آنها مثبت است همواره حجم راکتور mixed لازم بزرگتر از راکتور plug میباشد . این نسبت با افزایش درجه واکنش بیشتر میگردد . واکنشهای درجه صفر مستقل از نحوه جریان سیال هستند .

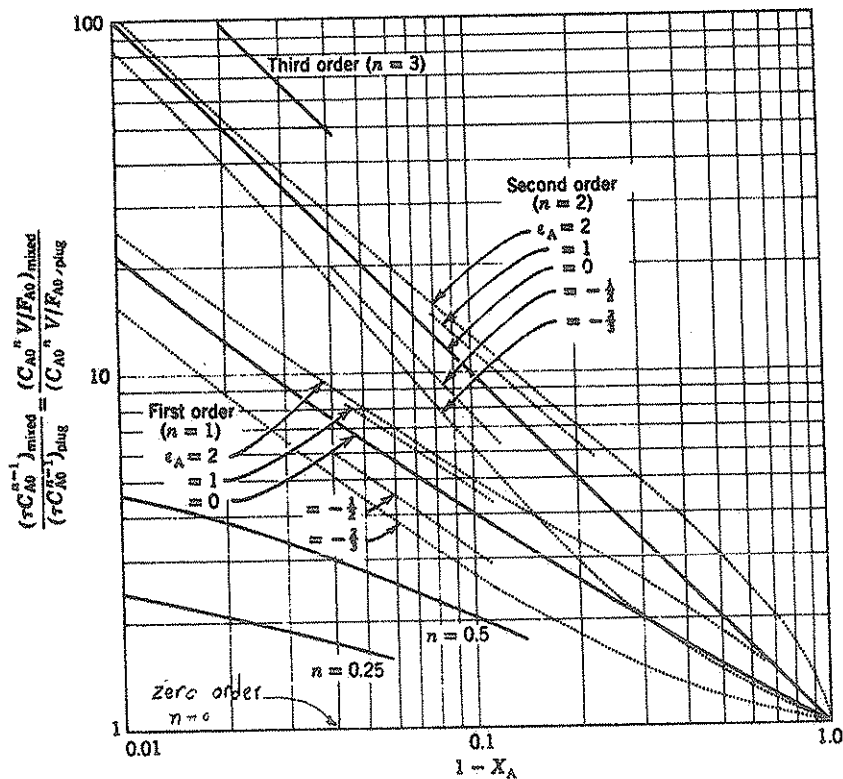
۲ - وقتی درجه تبدیل کم باشد ، عملکرد راکتور تنها بمیزان اندکی تحت تاثیر چگونگی جریان قرار میگیرد و وقتی درجه تبدیل بسمت صفر رود نسبت بین دو حجم نیز بسمت واحد میل مینماید . در درجات تبدیل بالا این نسبت بشکل سریعی افزایش یافته و در نتیجه در این حدود از تبدیل ، نحوه جریان سیال بسیار مهم خواهد بود .

۳ - تغییرات جرم ویژه سیال در طول واکنش در چگونگی طرح راکتور موثر است ولی

اهمیت آن در مقایسه با نوع جریان بسیار کمتر می باشد. انبساط (یا کاهش جرم ویژه) در طول واکنش سبب افزایش نسبت حجمها میگردد و یا به عبارت دیگر اثر و قدرت راکتور mixed را نسبت به راکتور plug کاهش میدهد، افزایش جرم ویژه در طول واکنش اثر معکوس خواهد داشت.

شکلهای ۵ و ۶ منحنی های مربوط به واکنشهای درجه اول و دوم را در مورد $\varepsilon = 0$ نشان میدهد. همچنین منحنی هایی با خطوط شکسته در این شکلها دیده میشوند که نمودار مقادیر ثابتی از گروه های بدون بعد سرعت هستند که به صورت زیر بیان میگردد.

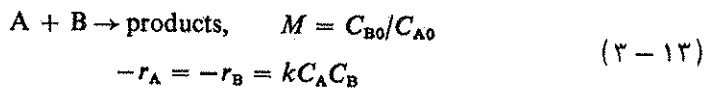
- $k\tau$ برای واکنشهای درجه اول
- $kC_{A0}\tau$ برای واکنشهای درجه دوم
- $kC_{A0}^{n-1}\tau$ برای واکنشهای درجه n ام



شکل ۱ - مقایسه عملکرد راکتورهای منفرد mixed و plug برای واکنشهای درجه n ام



در صورتیکه مقادیر یکسانی از یکنوع خوراک بکار رود، محور عرضها نسبت حجمها V_m/V_p یا نسبت زمانهای پر شدن τ_m/τ_p با استفاده از این خطوط میتوان انواع راکتورها، ابعاد آنها و نیز حدود تبدیل در آنها را با هم مقایسه نمود.
 مثال ۱ - نحوه بکار بردن این منحنیها را نشان میدهد.
 تغییرات نسبت ترکیب شوندگان در واکنشهای درجه دوم
 اگر در واکنشهای درجه دوم بصورت زیر:



نسبت دو ترکیب شونده برابر واحد باشد این فعل و انفعالات بشکل واکنشهای درجه دوم یک جزئی (تک ملکولی) در خواهند آمد. یعنی:

$-r_A = kC_A C_B = kC_A^2 \quad M = 1$ وقتی

همچنین وقتی جسم B ب میزان بسیار زیاد بکار رود، غلظت آن در طول واکنش تغییر فراوانی ننموده و درجه $(C_B \cong C_{B0})$ واکنش نسبت به جسم محدود کننده ب سمت واحد میل خواهد کرد یا:

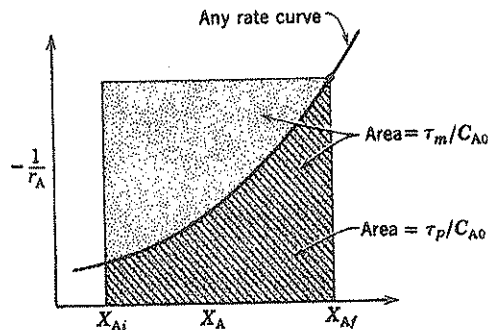
$-r_A = kC_A C_B = (kC_{B0})C_A = k'C_A \quad M \gg 1$ وقتی

بنابراین در شکل ۱ نسبت اندازه راکتور mixed به plug بوسیله ناحیه‌ای بین منحنیهای درجه اول و دوم مشخص میگردد.
 معمولاً از نقطه نظر اقتصادی و بهای مواد و دستگاهها (اندازه راکتور) مناسب تر است که مقادیر غیر مساوی از مولهای دو سازنده خوراک را مورد استفاده قرار دهند. این عامل بهای جدا سازی محصولات از ترکیب شوندگان مصرف نشده را نیز در بر میگیرد. بنابراین بهتر است که نسبت مولی خوراک را بصورت متغیری در محاسبه بهترین وضعیت عملکرد بکار برند. مسائل انتهای این فصل چنین حالتی را توجیه مینماید.

مقایسه عمومی بصورت ترسیمی:

در مورد واکنشهای متفرقه ولی با معادله سرعت معلوم قدرت عملکرد راکتورهای mixed و plug را میتوان با استفاده از شکلهای ۵۰۴ و ۵۰۶ با یکدیگر مقایسه نمود. این مطلب در شکل ۲ نشان داده شده است. نسبت نواحی سایه دار مستقیماً "نسبت زمان گنجایش لازم را در دو راکتور بدست میدهد.

منحنی‌های سرعت موجود در شکل ۲ نمونه یکدسته بزرگ از واکنشهای شیمیایی میباشند که سرعت آنها با نزدیک شدن به تعادل، بتدریج کند میگردد (این دسته تمام واکنشهای درجه n ام، $n > 0$ را در بر میگیرد) در مورد این قبیل واکنشها مشاهده میشود که برای انجام وظیفه معینی حجم راکتور mixed لازم همواره بزرگتر از راکتور plug میباشد.



شکل ۲ - مقایسه عملکرد راکتور mixed و plug برای هر نوع معادله سرعت:

مثال ۱ - محاسبه عملکرد راکتور با استفاده از نمودارهای طرح:

میخواهند واکنش: محصولات $A + B \rightarrow$ در فاز مایع با معادله سرعت زیر را

$$-r_A = (500 \text{ liter/mol} \cdot \text{min}) C_A C_B$$

در یک راکتور لوله‌ای آزمایشگاهی (که plug فرض میشود) تحت شرایط ذیل انجام دهند.

حجم راکتور $V = 0.1 \text{ liter}$

شدت جریان حجمی خوراک $v = 0.05 \text{ liter/min}$

غلظت مواد در خوراک $C_{A0} = C_{B0} = 0.01 \text{ mol/liter}$

(الف) میزان تبدیل ترکیب شوندگان چقدر است.

(ب) برای بدست آوردن همان درجه تبدیل حالت (الف) حجم راکتور لازم را (که فرض میشود جریان در آن بصورت mixed است) حساب کنید.

(ب) درجه تبدیلی که میتوان در یک راکتور mixed به حجم برابر با راکتور plug بدست آورد چقدر است؟

حل:

در حالتی که مولهای مساوی از دوسازنده مصرف شود واکنش فوق بصورت یک

فعل و انفعال درجه دوم بشکل زیر درخواهد آمد:

$$A \rightarrow \text{محصولات} \quad -r_A = kC_A^2$$

که میتوان نمودارهای عملکرد شکلهای (۱ و ۶) را در مورد آن بکار برد. شکل

EI نحوه استفاده از این نمودار را نشان میدهد.

(الف) تبدیل در راکتور plug - زمان گنجایش عبارتست از

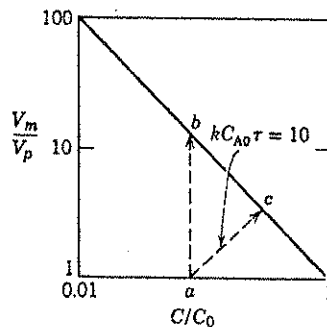
$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{V}{v} = \frac{0.1 \text{ liter}}{0.05 \text{ liter/min}} = 2 \text{ min}$$

بنابراین مقدار عددی گروه بدون بعد واکنش درجه دوم عبارت خواهد شد از:

$$kC_{A0}\tau = (500 \text{ liter/mol} \cdot \text{min})(2 \text{ min})(0.01 \text{ mol/liter}) = 10$$

با استفاده از خط مربوط به راکتور plug در شکل ۶ و مقدار محاسبه شده خواهیم داشت:

$$X_A = X_B = 0.91 \quad \text{درجه تبدیل:}$$



EI

(ب) اندازه راکتور mixed که برای بدست آوردن درجه تبدیلی برابر با حالت قبل مورد لزومست. برای مقادیر یکسانی از C_{A0} و F_{A0} محور عرض هادر شکل ۱ یا ۶ مستقیماً نسبت حجمهای دو راکتور، V_m/V_p را بدست خواهد داد. بنابراین برای همان X_A خواهیم

$$\frac{V_m}{V_p} = 11$$

که در این حالت:

$$V_m = (11)(0.1 \text{ liter}) = 1.1 \text{ liter}$$

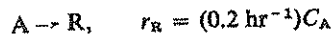
(پ) میزان تبدیل در یک راکتور mixed هم اندازه با راکتور plug - در مورد چنین راکتوری بایستی همان خط $kC_{A0}\tau$ در شکل ۶ را در نظر گرفت. با حرکت در امتداد این خط از راکتور plug به mixed خواهیم داشت:

$$X_A = 0.73 \quad \text{درجه تبدیل:}$$

در این مثال از روش ترسیمی برای نشان دادن کاربرد نمودارها استفاده بعمل آمد. البته راه حل حبری نیز وجود دارد مثالهای زیر روش اخیر را در بدست آوردن بهترین شرایط عمل نشان میدهد.

مثال ۲ - تعیین بهترین اندازه راکتور.

یکصد ملکول گرم R در ساعت را بایستی از خوراکی متشکل از یک محلول اشباع از A ($C_{A0} = 0.1 \text{ mol/liter}$) در یک راکتور mixed تهیه کرد. واکنش عبارتست از:



بهای جسم A بفلظت $C_{A0} = 0.1 \text{ mol/liter}$ برابر:

$$\$A = \$0.50/\text{mol A} \text{ است.}$$

بهای راکتور بانضمام هزینه‌های نصب دستگاه‌های اصلی متعلقات، کارگر استهلاک و غیره برابر:

$$\$m = \$0.01/\text{hr} \cdot \text{liter} \text{ است.}$$

اندازه راکتور، شدت جریان خوراک و درجه تبدیل لازم را برای بهترین عملکرد راکتور بدست آورید.

بهای تمام شده واحد جرم R را در تحت این شرایط در صورتیکه A ترکیب نشده دور ریخته شود، محاسبه نمایید.

حل:

این مثال در واقع یک مسئله بهینه سازی است که بایستی تعادلی بین درجه تبدیل زیاد (بهای اندک ترکیب شونده) در یک راکتور حجیم (هزینه زیاد دستگاه) از یکطرف و درجه تبدیل کم در یک راکتور کوچک از طرف دیگر برقرار شود. برای حل این مسئله باید تابع هزینه کل عمل را بدست آورده و آنرا به حداقل رسانید. هزینه کل بمینای ساعت عبارتست از:

$$\$t = (\text{بهای واحد جسم ترکیب شونده}) (\text{شدت جریان خوراک}) + \left(\frac{\text{هزینه}}{\text{حجم راکتور (ساعت)}} \right) (\text{حجم راکتور})$$

$$= V\$m + F_{A0}\$A$$

اکنون مقادیر متغیرهای موجود در معادله فوق را مشخص مینمائیم در مورد یک واکنش درجه اول، معادله ۱۱ - ۵ مقدار V را بدست میدهد.

$$V = \frac{F_{A0} X_A}{k C_{A0} (1 - X_A)}$$

با توجه باینکه میزان تولید R عبارتست از:

$$F_R = F_{A0} X_A = 100 \text{ mol/hr}$$

میتوانیم بین دو رابطه اخیر F_{A0} را حذف نموده و تابع هزینه کل را بر حسب فقط یک متغیر بنویسیم، یعنی:

$$\begin{aligned} S_t &= \frac{F_R}{k C_{A0} (1 - X_A)} S_m + \frac{F_R}{X_A} S_A \\ &= \frac{100}{(0.2)(0.1)(1 - X_A)} (0.01) + \frac{100}{X_A} (0.5) \\ &= \frac{50}{1 - X_A} + \frac{50}{X_A} \end{aligned}$$

برای پیدا کردن شرایط حداقل هزینه عمل از این رابطه دیفرانسیل گرفته و آنرا برابر صفر قرار میدهیم یعنی

$$\frac{d(S_t)}{dt} = 0 = \frac{50}{(1 - X_A)^2} - \frac{50}{X_A^2}$$

یا

$$X_A = 0.5$$

بنابراین بهترین شرایط عمل عبارتند از:

$$X_A = 0.5$$

درجه تبدیل:

شدت جریان خوراک:

$$F_{A0} = \frac{F_R}{X_A} = \frac{100}{0.5} = 200 \text{ mol A/hr} \quad \text{or} \quad v = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} = 2000 \text{ liter/hr}$$

اندازه راکتور:

$$V = \frac{F_{A0} X_A}{k C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{100}{(0.2)(0.1)(0.5)} = 10,000 \text{ liter}$$

بهای تمام شده محصول:

$$\frac{S_t}{F_R} = \frac{V S_m + F_{A0} S_A}{F_R} = \frac{10,000(0.01) + 200(0.5)}{100} = \$2.00/\text{mol R}$$

مثال ۳ - پیدا کردن بهترین اندازه برای راکتور واحد بازیابی.

فرض میکنیم تمام A ترکیب شده موجود در جریان خروجی مربوط به مثال ۲، بازیابی شده و به غلظت اولیه $C_{A0} = 0.1 \text{ mol/liter}$ با صرف هزینه کلی

برسد. $S_r = \$0.125/\text{mol}$ (شکل E3) در صورت استفاده از این مقدار A

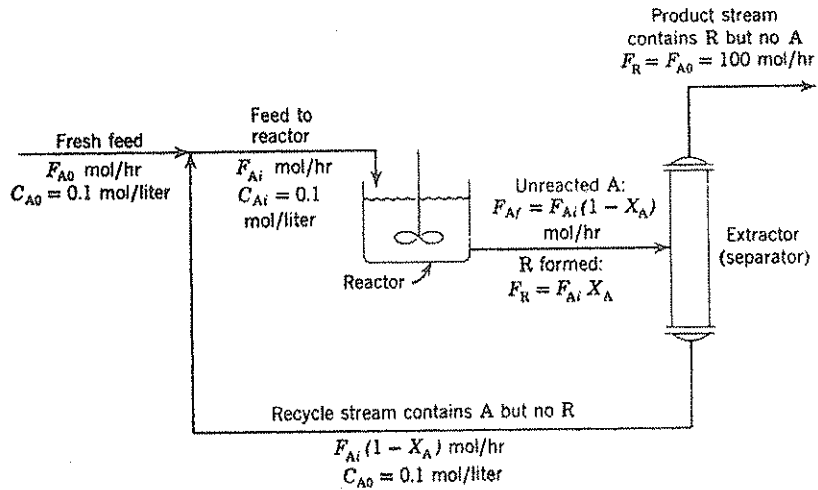
بازیابی شده بصورت جریان برگشتی (Recycle)، بهترین شرایط عمل و بهای تمام

شده واحد حرم R را بدست آورید.

حل:

حل مسئله عبارت از پیدا کردن تعادل بین بهای کم راکتور و هزینه زیاد جریان برگشتی از یکطرف و بهای زیاد راکتور و هزینه اندک جریان برگشتی از طرف دیگر است. با مراجعه به شکل ضمیمه که تمام جریانها را بر حسب F_{A0} یعنی شدت جریان مولی در ساعت بدست میدهد، رابطه زیر را با توجه به موازنه مواد میتوان نوشت:

$$F_R = F_{A1}X_A = F_{A0} = 100 \text{ mol/hr}$$



E3

بنابراین هزینه کلی در ساعت از رابطه زیر حاصل میشود:

$$\begin{aligned} S_t &= (\text{شدت جریان ترکیب شونده تازه}) (\text{بهای واحد جرم ترکیب شونده تازه}) + \\ &+ (\text{هزینه ساعتی بر حسب واحد حجم راکتور}) (\text{حجم راکتور}) + \\ &+ (\text{بهای واحد جرم ترکیب شونده بازیابی شده}) (\text{شدت جریان جرم بازیابی شده}) \\ &= V S_m + F_{A0} S_A + F_{A1}(1 - X_A) S_r \end{aligned}$$

در صورتیکه F_{A1} شدت جریان کلی خوراک بداخل راکتور فرض شود خواهیم داشت:

$$V = \frac{F_{A1} X_A}{k C_{A0} (1 - X_A)}$$

با حذف F_{A1} بین رابطه اخیر و موازنه مواد، معادله هزینه کلی را میتوان بر حسب فقط یک متغیر X_A برقرار نمود یعنی:

$$S_t = \frac{F_{A0}}{k C_{A0} (1 - X_A)} S_m + F_{A0} S_A + \frac{F_{A0}}{X_A} (1 - X_A) S_r$$

حل:

$$= \frac{100}{(0.2)(0.1)(1 - X_A)} (0.01) + 100(0.5) + 100 \left(\frac{1 - X_A}{X_A} \right) (0.125)$$

$$= \frac{50}{1 - X_A} + 50 + 12.5 \left(\frac{1 - X_A}{X_A} \right)$$

با دیفرانسیل گیری از معادله اخیر و برابر قرار دادن آن با صفر، شرایطی که در تحت آن‌ها هزینه‌ها حداقل خواهد رسید بدست می‌آید.

$$\frac{dS_t}{dX_A} = 0 = \frac{50}{(1 - X_A)^2} - \frac{12.5}{X_A^2}$$

یا

$$X_A = 0.33$$

بنابراین برای بهترین حالت عملکرد:

درجه تبدیل در راکتور:

$$X_A = 0.33$$

اندازه راکتور:

$$V = \frac{100}{(0.2)(0.1)(0.67)} = 7500 \text{ liters}$$

شدت جریان‌ها به داخل راکتور:

$$F_{A0} = \frac{F_{A0}}{X_A} = 300 \text{ mol A/hr} \quad \text{or} \quad v = 3000 \text{ liter/hr}$$

شدت جریان برگشتی:

$$F_{A1} - F_{A0} = 200 \text{ mol A/hr} \quad \text{or} \quad v' = 2000 \text{ liter/hr}$$

بهای تمام شده محصول:

$$\frac{S_t}{F_R} = \frac{50/0.67 + 50 + 12.5(0.67/0.33)}{100} = \$1.50/\text{mol R}$$

سیستمهای متشکل از چند راکتور.

اتصال راکتورهای plug بصورت سری یا موازی

تعداد N راکتور plug را که به صورت سری بیکدیگر متصل هستند در نظر گرفته

و فرض میکنیم که X_1, X_2, \dots, X_N بترتیب درجات تبدیل جسم A خروجی از راکتورهای

$1, 2, \dots, N$ باشد با مینا قرار دادن شدت خوراک ورودی به اولین راکتور، موازنه

جرم در مورد راکتور i ام با توجه به معادله $18 - 5$ خواهد شد:

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

و برای N راکتور سری داریم:

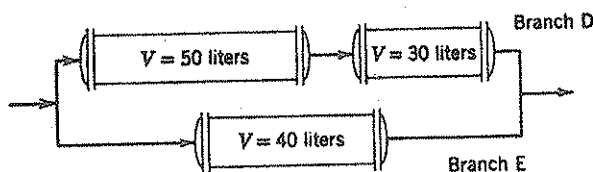
$$\frac{V}{F_A} = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_0} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_N}{F_0}$$

$$= \int_{x_0=0}^{x_1} \frac{dX}{-r} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{dX}{-r} + \dots + \int_{x_{N-1}}^{x_N} \frac{dX}{-r} = \int_0^{x_N} \frac{dX}{-r_A}$$

بنابراین یا استفاده از N راکتور *plug* که بصورت سری بیکدیگر اتصال دارند ر حجم کلی آنها برابر V است همان تبدیلی که از یک راکتور *plug* به حجم V انتظار می‌رود می‌توان بدست آورد. در مورد چند راکتور *plug* با اتصال موازی و یا بطور کلی در هر نوع ترکیب بصورت موازی - سری، کل سیستم را می‌توان همانند یک راکتور *plug* با حجمی برابر با حجم تمام واحدهای جداگانه در نظر گرفت در صورتیکه خوراک در سیستم بنحوی تقسیم شود که جریانهای سیالی که بیکدیگر برخورد میکنند دارای ترکیب مشابه باشند. بنابراین در مورد راکتورهای موازی، V/F یا τ در تمام مسیرهای موازی باید یکسان باشند هر روش دیگر تغذیه سیستم معمولاً " با بهره کمتری همراه است.

مثال ۴ - عملکرد ترکیبی از چند راکتور *plug*

مجموعه راکتورهایی که در شکل E4 مشاهده می‌شود، شامل ۳ راکتور *plug* است که در دو شاخه موازی قرار دارند. شاخه D متشکل از راکتوری به حجم ۵۰ لیتر است که به دنبال آن راکتور دیگری به حجم ۳۰ لیتر قرار گرفته و شاخه E دارای یک راکتور به حجم ۴۰ لیتر میباشد. چه جزئی از خوراک ورودی باید وارد شاخه E گردد؟



E4

حل:

شاخه D متشکل از دو راکتور بشکل سری است، بنابراین می‌توان این شاخه را بصورت یک راکتور منفرد با حجم:

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

در نظر گرفت.

اما در مورد راکتورهای موازی، در صورتیکه بخواهند میزان تبدیل در تمام شاخه‌ها یکسان باشد باید مقدار V/F نیز در کلیه شاخه‌ها برابر گردد. بنابراین:

$$\left(\frac{V}{F}\right)_E = \left(\frac{V}{F}\right)_D$$

یا

$$\frac{F_D}{F_E} = \frac{V_D}{V_E} = \frac{80}{40} = 2$$

یعنی دو سوم خوراک باید وارد شاخه D شود.

راکتورهای MIXED هم حجم در اتصال سری

در جریان plug غلظت ترکیب شونده در طول سیستم بتدریج کاهش مییابد ولی در راکتور mixed غلظت بطور ناگهانی افت میکند باین دلیل در مورد واکنشهایی که سرعت آنها با افزایش غلظت ترکیب شونده زیاد میشود دمانند واکنشهای برگشت ناپذیر درجه $n > 0$ ام راکتور plug دارای بهره بیشتری از راکتور mixed خواهد بود. سیستمی متشکل از N راکتور mixed را که بشکل سری بیکدیگر ارتباط دارند در نظر میگیریم. وجود آنکه غلظتها در داخل هر راکتور یکنواخت میباشد مسلمست که تغییراتی در ضمن انتقال سیال از راکتوری به راکتور دیگر صورت میگیرد. سقوط پلکانی غلظت که در شکل ۳ نموده شده نشان میدهد که هرچه تعداد واحدهای پشت سر هم بیشتر باشد، خواص سیستم بحالت plug نزدیکتر میشود. اثبات این مطالب بعداً گفته خواهد شد.

اکنون رفتار سیستمی متشکل از N راکتور mixed هم اندازه را از نظر کمی بررسی مینمائیم. تغییرات جرم ویژه رانایز فرض میکنیم، بنابراین $e = \tau_0 e = 0$ اصولاً در مورد راکتور mixed بدست دادن معادلات بر حسب غلظت مناسب تراز درجه تبدیل میباشد و باین دلیل از روش اول استفاده میکنیم معانی علامات اختصاری، در شکل ۴ نشان داده شده است و اندکس i مربوط به راکتور i ام میباشد.

واکنشهای درجه اول - با استفاده از معادله ۱۲ - ۵ بیلان جرم جسم A را در اطراف راکتور i ام بصورت زیر برقرار مینمائیم:

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

چون $e = 0$ است رابطه اخیر را بر حسب غلظت نیز میتوان نوشت:

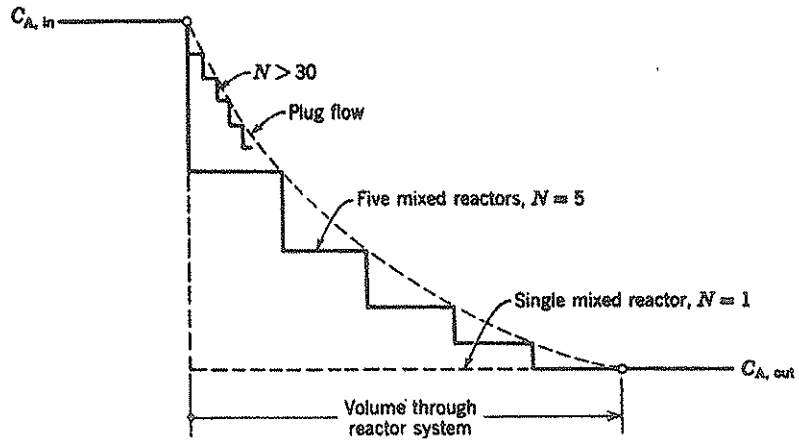
$$\tau_i = \frac{C_0 [(1 - C_i/C_0) - (1 - C_{i-1}/C_0)]}{k C_i} = \frac{C_{i-1} - C_i}{k C_i}$$

یا

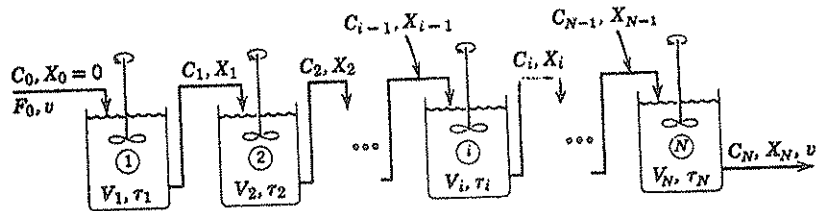
$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k \tau_i \quad (5)$$

زمان پر شدن τ (یا زمان متوسط اقامت t) در مورد تمام راکتورهای هم اندازه به حجم V

یکسان می باشد .



شکل ۳ - پروفیل غلظت در سیستمی مرکب از N راکتور mixed در مقایسه با یک راکتور جاری



شکل ۴ - علائم اختصاری برای سیستمی متشکل از N راکتور mixed هم اندازه با اتصال پشت سر هم .

بنابراین:

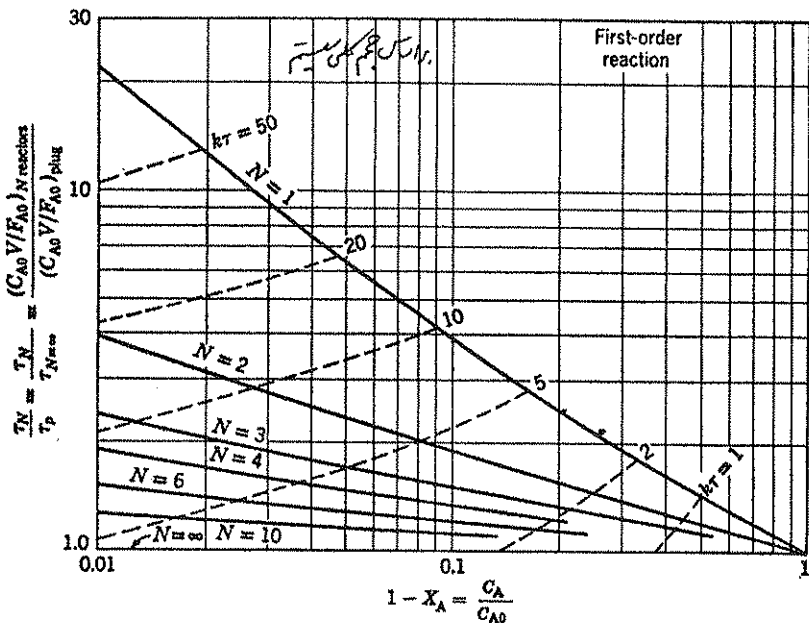
$$\frac{C_0}{C_N} = \frac{1}{1 - X_N} = \frac{C_0}{C_1} \frac{C_1}{C_2} \dots \frac{C_{N-1}}{C_N} = (1 + k\tau_i)^N \quad (۶ \text{ الف})$$

پس از تنظیم مجدد معادله برای تمام سیستم خواهیم داشت:

$$\tau_{N \text{ reactors}} = N\tau_i = \frac{N}{k} \left[\left(\frac{C_0}{C_N} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (۶ \text{ ب})$$

در حد یعنی وقتی $N \rightarrow \infty$ این معادله به رابطه راکتور plug تبدیل میگردد:

$$\tau_p = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} \quad (۷)$$



شکل ۵ - مقایسه عملکرد سیستمی مرکب از N راکتور mixed هم اندازه با اتصال سری با یک راکتور plug در مورد واکنش درجه اول: $A \rightarrow R, \epsilon = 0$
 در حالتی که شدت و نوع خوراک یکسان باشد، محور عرضها مستقیماً نسبت V_N/V_p را بدست میدهد.

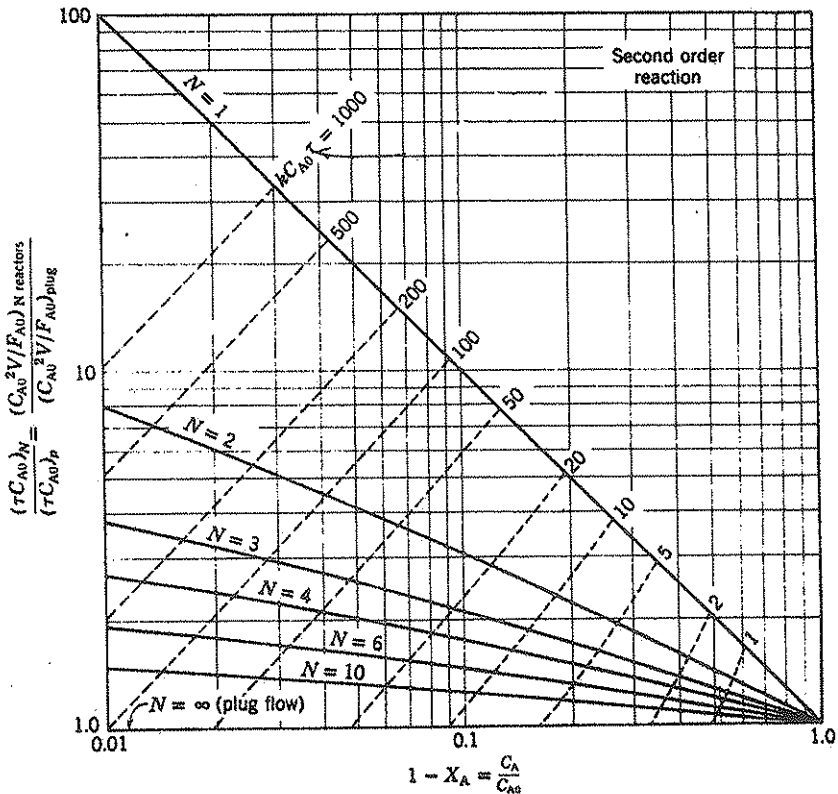
با استفاده از معادلات (۶ ب) و γ میتوان عملکرد N راکتور سری را با یک راکتور plug و یا با یک راکتور mixed منفرد مقایسه نمود. این مقایسه در مورد واکنشهای درجه اول که تغییرات جرم ویژه در آنها ناچیز میباشد در شکل ۶ بعمل آمده است. واکنشهای درجه دوم - میتوان عملکرد یک سری از راکتورهای mixed را در مورد واکنش دو مولکولی درجه دوم در حالتی که هیچیک از ترکیب شوندها بجز اضافی بکار برده نشوند با روشی مشابه با واکنشهای درجه اول ارزیابی نمود. باین ترتیب برای راکتور سری خواهیم داشت:

$$C_N = \frac{1}{4k\tau_1} \left(-2 + 2\sqrt{-1 \dots + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_0 k\tau_1}}} \right) N \quad (۸ الف)$$

در حالتی که برای راکتور plug داریم

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 k\tau_p \quad (۸ ب)$$

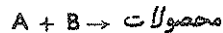
نتایج در شکل ۶ نموده شده اند.



شکل ۶ - مقایسه عملکرد سیستمی متشکل از N راکتور mixed هم اندازه با اتصال سری با یک راکتور plug در مورد واکنشهای درجه دوم ابتدائی بشکل



$$C_{A0} = C_{B0}$$



اگر بیان انبساط ناچیز باشد. در حالتی که شدت و نوع خوراک یکسان فرض شود محور عرضها مستقیماً "نسبت حجمها یعنی V_N/V_D یا نسبت زمانهای پرشدن τ_N/τ_D را بدست میدهد.

شکلهای ۵ و ۶ درک قبلی ما را با نشان دادن اینکه حجم سیستم لازم برای رسیدن به تبدیل معینی با افزایش تعداد راکتورهای mixed به حجم راکتور plug نقصان می یابد تأیید مینمایند، بیشترین تغییر وقتی بوجود می آید که یک راکتور mixed به راکتور دومی افزوده شود.

مثال ۵ - راکتورهای Mixed با اتصال پشت سرهم

در حال حاضر ۹۰% جسم A بوسیله یک واکنش درجه دوم در یک راکتور mixed منفرد به محصولات واکنش تبدیل میشود. میخواهیم راکتور دومی مشابه با راکتور اول به صورت سری بآن متصل نمائیم.

(الف) برای خوراک و شدت جریان فعلی، افزایش این راکتور چه اثری در میزان تبدیل خواهد داشت؟

(ب) برای همان تبدیل ۹۰%، شدت جریان چه مقدار افزایش خواهد یافت؟

حل:

طرح رسم شده در شکل E5. طرز استفاده از نمودار شکل ۶ را برای حل این مسئله نشان میدهد.

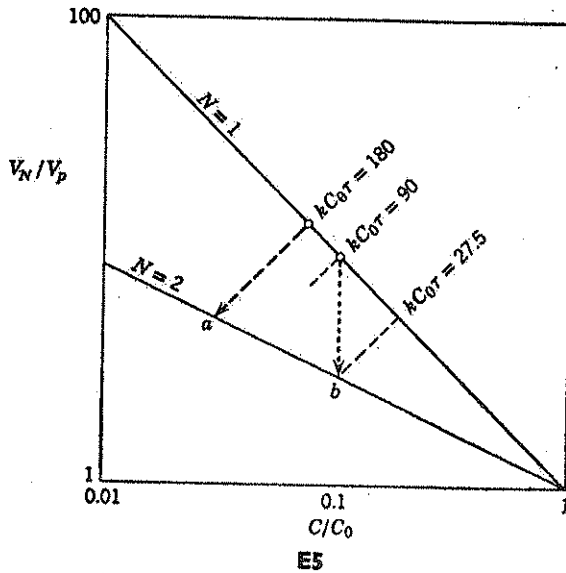
(الف) پیدا کردن میزان تبدیل برای همان شدت جریان - برای یک راکتور منفرد در حالت ۹۰% تبدیل با استفاده از شکل ۶ خواهیم داشت

$$kC_0\tau = 90$$

برای دو راکتور یکسان، زمان پیر شدن یا زمان اقامت دو برابر میباشد و این عمل در شکل E5 بوسیله خط شکسته‌ای که مبین $kC_0\tau = 180$ است نشان داده شده است.

خط فوق، خط مربوط به $N = 2$ را در نقطه‌ای بدرجه تبدیل $X = 97.4\%$

قطع مینماید.



(ب) پیدا کردن شدت جریان یا تبدیل ۹۰٪ - با حرکت در روی خط ۹۰٪ تبدیل در مورد $N = 2$ خواهیم داشت:

$$kC_0\tau = 27.5$$

با مقایسه گروه‌های بدون بعد سرعت در حالت $N = 1$ و $N = 2$ خواهیم داشت:

$$\frac{(kC_0\tau)_{N=2}}{(kC_0\tau)_{N=1}} = \frac{\tau_{N=2}}{\tau_{N=1}} = \frac{(V/v)_{N=2}}{(V/v)_{N=1}} = \frac{27.5}{90}$$

نظر بآنکه $V_{N=2} = 2V_{N=1}$ است، نسبت شدتهای جریان خواهد شد:

$$\frac{v_{N=2}}{v_{N=1}} = \frac{90}{27.5} (2) = 6.6$$

یعنی شدت جریان را میتوان با ۶/۶ برابر حالت اصلی بالا برد.

توجه - اگر دومین راکتور را بصورت موازی با راکتور اول بکاربریم شدت جریان تنها دو برابر خواهد شد بنابراین قرار دادن این دو واحد بدنبال یکدیگر مسلماً " دارای مزیت بیشتری میباشد. این مزیت در تبدیلهای بالاتر خیلی بیشتر خواهد گردید.

نمودارهای عملکرد دیگری، متفاوت با شکلهای ۱ و ۵ و ۶ بوسیله

(۱۹۳۵) Weber MacMullin

(۱۹۵۷) Lessells (۱۹۵۵) Jenney

(۱۹۵۸) Schoenemann داده شده‌اند.

راکتورهای Mixed به اندازه‌های متفاوت با اتصال پشت سر هم

در مطالعه واکنشهای متفرقه در راکتورهای mixed به اندازه‌های مختلف به دو نوع سؤال باید پاسخ داده شود:

میزان تبدیل در جریان خروجی از یک سیستم راکتورهای مشخص را چگونه باید محاسبه نمود و پرسش معکوس، بهترین طرح و ترکیب راکتورها برای بدست آوردن یک تبدیل معلوم کدام است. بترتیب باین سئوالها پاسخ میدهیم.

بدست آوردن میزان تبدیل در یک سیستم معلوم - یک روش ترسیمی برای بدست آوردن ترکیب نسبی مواد خروجی از یک سری راکتور mixed به اندازه‌های مختلف برای واکنشهایی که تغییر جرم ویژه در آنها ناچیز است بوسیله Jones (۱۹۵۱) ارائه گردیده است.

برای بکار بردن این روش، تنها معلوم بودن منحنی تغییرات r_A بر حسب C_A

که مبین سرعت واکنش در غلظت‌های مختلف می‌باشد کافیست.

اکنون طرز استفاده از این روش را با در نظر گرفتن سه راکتور mixed بصورت اتصال سری و با حجم‌ها، شدت جریانهای خوراک، غلظتها، و زمان‌های گنجایش (که برابر با زمان اقامت است زیرا $e = 0$) و شدتهای جریان خروجی مطابق آنچه در شکل ۷ نموده شده نشان میدهیم. با در نظر گرفتن معادله ۱۱ - ۵ و توجه باینکه $e = 0$ است میتوانیم برای جسم A در اولین راکتور رابطه زیر را بنویسیم:

$$\tau_1 = t_1 = \frac{V_1}{v} = \frac{C_0 - C_1}{(-r)_1} \quad \text{یا}$$

$$-\frac{1}{\tau_1} = \frac{(-r)_1}{C_1 - C_0} \quad (9)$$

بهمین ترتیب با استفاده از معادله ۱۲ - ۵ در مورد راکتور ۲، ام خواهیم داشت:

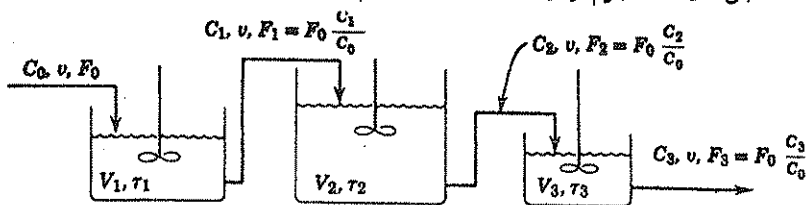
$$-\frac{1}{\tau_1} = \frac{(-r)_1}{C_1 - C_{1-1}} \quad (10)$$

ابتدا باید منحنی تغییرات C بر حسب τ را برای جسم A رسم نمود. فرض میکنیم این منحنی مطابق شکل ۸ باشد. برای پیدا کردن غلظتها در اولین راکتور باید توجه کرد که غلظت ورودی C_0 معلوم است (نقطه L) و C_1 و $(-r)_1$ مختصات نقطه‌ای روی منحنی هستند که باید بدست آید (نقطه M) و نیز شیب خط:

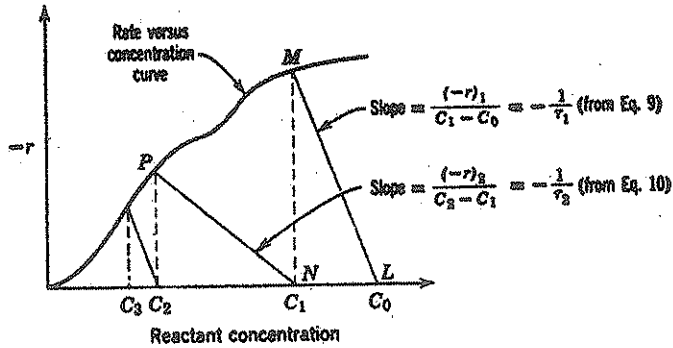
$$LM = MN/NL = (-r)_1 / (C_1 - C_0) = -(1/\tau_1)$$

است بنابراین از نقطه C_0 خطی با شیب $(-1/\tau_1)$ رسم مینمائیم تا منحنی را قطع نماید. این عمل C_1 را بدست میدهد. بهمین ترتیب از روی معادله ۱۰ در مییابیم که خطی به شیب $(-1/\tau_2)$ که از نقطه P رسم شود و منحنی را در نقطه N قطع کند غلظت C_2 خروجی از راکتور دوم را مشخص مینماید. این عمل تا آنجا که لازمست تکرار خواهد شد.

با تغییرات اندکی این روش ترسیمی را میتوان در مورد واکنشهایی که همراه با تغییرات قابل ملاحظه جرم ویژه هستند نیز تعمیم داد.



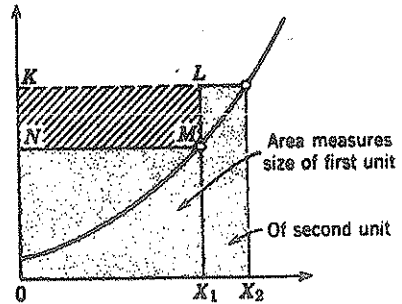
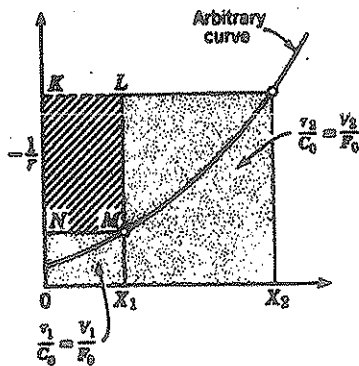
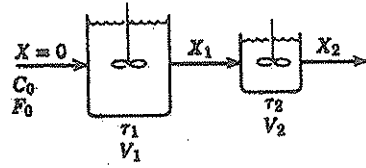
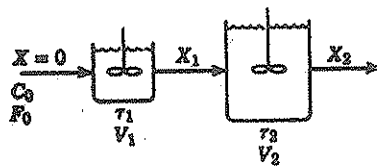
شکل ۷ - علامات اختصاری در مورد راکتورهای mixed غیر هم حجم پشت سر هم.



شکل ۸ - روش تریسمی محاسبه غلظتها در یک سری راکتور mixed

مشخصی کردن بهترین سیستمها برای بدست آوردن یک میزان تبدیل معلوم - فرض کنید میخواهیم حداقل اندازه دو راکتور mixed را که پشت سر هم قرار گرفتهاند برای آنکه خوراک مشخصی را بمیزان معینی تبدیل نماید بدست آوریم . سرعت واکنش را معلوم اختیار میکنیم . معادلات اصلی عملکرد یعنی روابط ۱۱ - ۵ و ۱۲ - ۵ بترتیب در مورد راکتور اول و دوم بصورت زیر نوشته میشوند :

$$\frac{\tau_1}{C_0} = \frac{X_1}{(-r)_1}$$



شکل ۹ - نمایش تریسمی متغیرها برای دو راکتور mixed با اتصال پشت سر هم .

$$\tau_2 = \frac{X_2 - X_1}{(-r)_2}$$

این روابط در مورد دو آرایش ممکن راکتورها و میزان تبدیل نهائی یکسان X_2 در شکل ۹ نموده شده‌اند. باید توجه کرد که با تغییر میزان تبدیل میانی X_1 نسبت اندازه‌های دو واحد (که بوسیله دو سطح سایه‌دار مشخص شده) و نیز حجم کلی دو راکتور لازم (تمام سطح سایه دار) تفاوت مینمایند.

در شکل ۹ مشخص است که وقتی مستطیل $KLMN$ بزرگترین مقدار را داشته باشد حجم کلی دو راکتور حداقل خواهد رسید (تمام سطح سایه دار کمترین مقدار را خواهد داشت) این نکته منجر به مسئله پیدا کردن X_2 (یا نقطه M روی منحنی) بنحویکه سطح مستطیل مذکور حداکثر مقدار ممکن را داشته باشد میگردد. مسئله کلی زیر را در نظر میگیریم.

ماکزیم کردن سطح مستطیل - در شکل ۱۰ بین محورهای x و y مستطیلی بنا میکنیم که یک راس آن $M(x, y)$ روی منحنی قرار گیرد. بنابراین سطح مستطیل برابر است با:

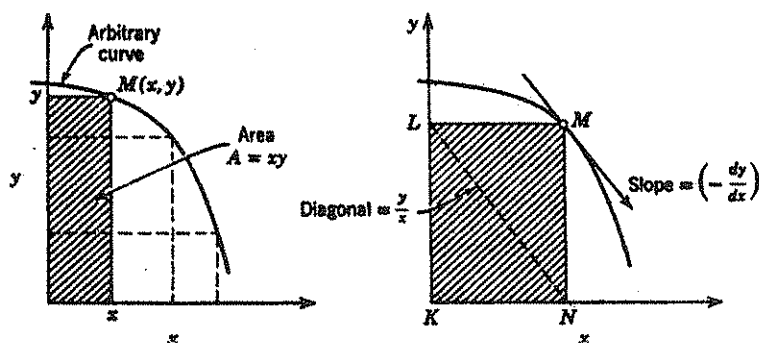
$$A = xy \quad (13)$$

این سطح وقتی ماکزیم میگردد که

$$dA = 0 = y dx + x dy$$

یا وقتی:

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x} \quad (14)$$

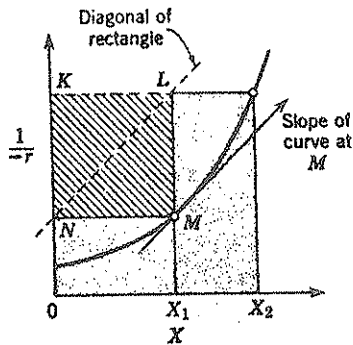


شکل ۱۰ - روشن ترسیمی ماکزیم کردن سطح یک مستطیل.

به عبارت دیگر این شرط نشان میدهد سطح مستطیل وقتی ماکزیم است که نقطه M

در محلی قرار گیرد که شیب مماس بر منحنی در آن نقطه با ضریب زاویه قطر NL مستطیل برابر باشد با توجه به شکل منحنی ممکنست بیش از یک نقطه یافت شود و یا اصلاً "نقطه مناسبی وجود نداشته باشد. در مورد واکنشهای درجه n ام $n > 0$ همیشه فقط یک نقطه مناسب پیدا میشود.

ما از این روش ماکزیم کردن سطح مستطیل در فصول بعدی استفاده خواهیم کرد. اکنون بمسئله خود باز میگردیم.



شکل ۱۱ - ماکزیم کردن سطح مستطیل برای بدست آوردن بهترین تبدیل میانی و بهترین اندازه دو راکتور mixed پشت سر هم.

بهترین نسبت اندازه‌های دو راکتور وقتی حاصل میشود که شیب مماس بر منحنی سرعت در نقطه M با ضریب زاویه قطر NL برابر شود بهترین محل نقطه M در شکل ۱۱ نشان داده شده است که میزان تبدیل میانی X_1 و اندازه واحدهای لازم را نیز مشخص مینماید.

بطور کلی بهترین نسبت اندازه‌های دو راکتور mixed پشت سر هم بستگی به سرعت واکنش و میزان تبدیل دارد. در حالت خاص واکنشهای درجه اول راکتورهای به اندازه‌های یکسان بهترین سیستم را تشکیل میدهد و در مورد واکنشهای با درجه $n > 1$ راکتور کوچکتر و برای $n < 1$ راکتور بزرگتر باید مقدم قرار گیرد. (به مسئله ۷ رجوع شود). نمودارهاییکه بهترین نسبتهای اندازه‌های راکتورها را برای مقادیر مختلف و میزانهای تبدیل متفاوت معین مینماید بوسیله Szepe و Levenspiel (۱۹۶۴) داده شده‌اند.

نظر بآنکه امتیاز یک سیستم با حداقل اندازه‌های ممکن بر سیستمی متشکل از راکتورهای هم اندازه اندک و حداکثر از چند درصد تجاوز نمینماید، لذا جنبه‌های فرآیند همیشه استفاده از واحدهای هم اندازه را مورد تأکید قرار میدهد.

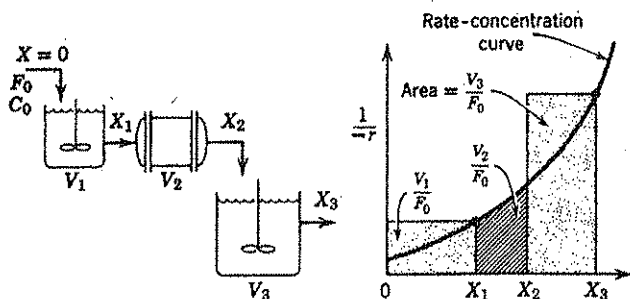
روش مذکور در فوق را ممکنست مستقیماً "در باره" سیستمهای چندین واحدی نیز تعمیم داد (رجوع کنید به مسئله ۱۴) ولی در این مورد امتیاز اقتصادی استفاده از واحدهای هم اندازه بر مراتب بیشتر از سیستمهای دو واحدی است.

انواع متفاوت راکتورها با اتصال پشت سرهم

در صورتی که راکتورهای متفاوتی بصورت سری بیکدیگر متصل شوند. مثلاً "اگر سیستمی متشکل از یک راکتور mixed و سپس یک راکتور plug و بالاخره یک راکتور fixed دیگر را در نظر بگیریم، برای سه راکتور میتوانیم بنویسیم:

$$\frac{V_1}{F_0} = \frac{X_1 - X_0}{(-r)_1}, \quad \frac{V_2}{F_0} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r}, \quad \frac{V_3}{F_0} = \frac{X_3 - X_2}{(-r)_3}$$

این روابط بصورت ترسیمی در شکل ۱۲ نشان داده شده‌اند. و از روی آن میتوان میزان تبدیل کلی سیستم و یا تبدیلهای میانی را بدست آورد دانستن میزان تبدیلهای میانی برای مشخص کردن نقش میدلهای حرارتی بین واحدها ضروری میباشد.



شکل ۱۲ - روش طرح راکتورهای پشت سرهم بطریق ترسیمی.

بهترین آرایش یک دسته از راکتورهای کامل - در مورد مؤثرترین طرز استفاده از یکدسته از راکتورهای ایده آل، قوانین زیر موجود میباشد:

۱ - برای واکنشهاییکه در آنها منحنی سرعت بر حسب غلظت صعودی است (هر واکنش درجه n ام، $n > 1$) راکتورها باید بصورت سری بیکدیگر متصل شوند.

اتصال باید بنحوی انجام گیرد که اگر منحنی سرعت - غلظت مقعر است $n > 1$ غلظت ترکیب شوندگان زیاد و اگر منحنی محدب است $n < 1$ غلظت تا حد امکان باشد. مثلاً در مورد حالتی که در شکل ۱۲ نموده شده ترکیب اتصال واحدها وقتی که $n < 1$ است باید از اینقرار باشد:

ابتداءً راکتور plug بعد راکتور mixed کوچک و بالاخره راکتور بزرگتر و وقتی

- ۱ $n < 1$ است واحدها بصورت عکس حالت اول باید بیکدیگر متصل شوند.
- ۲ - در مورد واکنشهاییکه منحنی سرعت غلظت آنها دارای یک حداکثر و یا حداقل است، آرایش واحدها بستگی به شکل منحنی، میزان تبدیل مطلوب و واحدهای موجود خواهد داشت. و هیچ قانون ساده‌ای را نمیتوان وضع کرد.
- ۳ - مطالعه منحنی تغییرات $1/(-r_A)$ بر حسب C_A در مورد هر نوع واکنش و یا سیستم راکتورها، راه ساده‌ای برای بدست آوردن بهترین آرایش میباشد.
- مسائل انتهای فصل این موارد را تشریح مینماید:

راکتور دوره‌ای RECYCLE

در برخی از موارد سودمند است که جریان خروجی از یک راکتور plug را تقسیم نموده و یک قسمت از آنرا به مدخل راکتور بازگردانند. فرض میکنیم که نسبت جریان برگشتی (recycle ratio) با عبارت زیر داده شود:

$$R = \frac{\text{حجمی از سیال که بعد از راکتور بازگردانده میشود}}{\text{حجم سیال خروجی از سیستم}} \quad (15)$$

این نسبت را میتوان از صفر تا بی نهایت تغییر داد. از این مطلب این نتیجه مستفاد میشود که با افزایش نسبت جریان برگشتی، مشخصات و رفتار سیستم از حالت جریان plug ($R = 0$) به جریان mixed ($R = \infty$) تبدیل میگردد. بنابراین عمل جریان برگشتی وسایلهای برای بدست آوردن درجات مختلف اختلاط (backmixing) از یک راکتور plug میباشد.

اکنون معادله عملکرد راکتور دوره‌ای را بدست مینآوریم: یک راکتور دوره‌ای و با مشخصات موجود در شکل ۱۳ را در نظر میگیریم. معادله ۱۸-۵ در مورد راکتور plug خواهد شد.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}=X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (16)$$

که F_{A0} در حقیقت عبارت از شدت جریان خوراک A است در صورتیکه خوراک ورودی به داخل راکتور (خوراک تازه با اضافه جریان برگشتی) تبدیل نشده بود. نظر بآنکه X_{A1} و F_{A0} مستقیماً مشخص نیستند،

برای استفاده از معادله ۱۶ باید آنها را بر حسب مقادیر معلوم نوشت. اکنون این عمل را انجام میدهیم.

جریان ورودی بدخل راکتور شامل خوراک تازه و جریان برگشتی میباشد با اندازه گیری شدت جریان تقسیم شده در نقطه L (نقطه K در صورتیکه $0 \neq \epsilon$ باشد به نتیجه

مطلوب منجر نخواهد گردید). خواهیم داشت:

$F_{A0}' = (A \text{ ورودی توسط خوراک تازه}) + (\text{مقداری از } A \text{ که توسط یک جریان برگشتی با فرض عدم تبدیل وارد میشود})$

$$= RF_{A0} + F_{A0} = (R + 1)F_{A0} \quad (17)$$

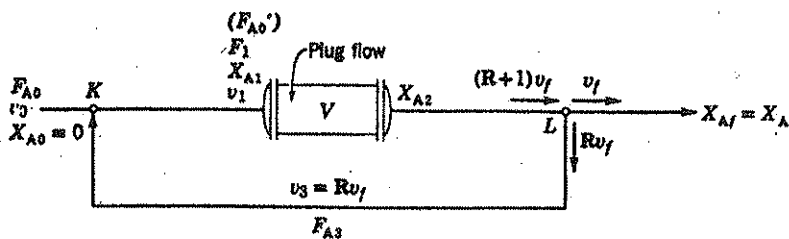
برای محاسبه X_{A1} با استفاده از معادله ۷۲ - ۳ میتوانیم بنویسیم:

$$X_{A1} = \frac{1 - C_{A1}/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_{A1}/C_{A0}} \quad (18)$$

نظر بآنکه فشار را ثابت فرض میکنیم جریانهای راکه در نقطه K بهم برخورد میکنند میتوان مستقیماً به یکدیگر افزود.

نتیجه خواهد شد:

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{v_1} = \frac{F_{A0} + F_{A3}}{v_0 + Rv_f} = \frac{F_{A0} + RF_{A0}(1 - X_{A1})}{v_0 + Rv_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0} \left(\frac{1 + R - RX_{A1}}{1 + R + R\varepsilon_A X_{A1}} \right) \quad (19)$$



شکل ۱۳ - علامات اختصاری برای راکتور دوره‌ای

ترکیب معادلات ۱۸ و ۱۹ X_{A1} را بر حسب مقادیر قابل اندازه‌گیری بدست میدهد.

$$X_{A1} = \left(\frac{R}{R + 1} \right) X_{A1} \quad (20)$$

و بالاخره با جایگزین کردن معادلات ۱۷ و ۲۰ در معادله ۱۶، رابطه قابل استفاده‌ای برای عملکرد راکتور دوره‌ای در مورد هر نوع معادله سرعت و هر مقدار ε حاصل میشود.

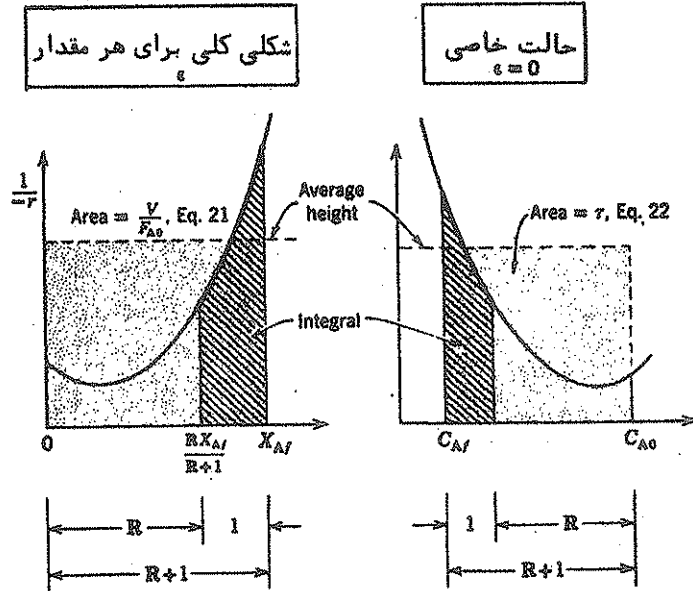
$$\frac{V}{F_{A0}} = (R + 1) \int_{\left(\frac{R}{R+1}\right)X_{A1}}^{X_{A1}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

برای حالت خاصی که تغییرات حرم ویژه ناچیز است رابطه اخیر را بر حسب غلظت

نیز میتوان نوشت:

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(R + 1) \int_{\frac{RC_{Af}}{R+1}}^{C_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (22)$$

روابط اخیر بصورت ترسیمی در شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند:



شکل ۱۴ - نمایش ترسیمی معادله عملکرد راکتورهای دوره‌ای

در دو حالت حدی جریان برگشتی بسیار ناچیز و بی‌نهایت مشخصات سیستم به ترتیب بحالت plug و mixed تبدیل میگردد یا:

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

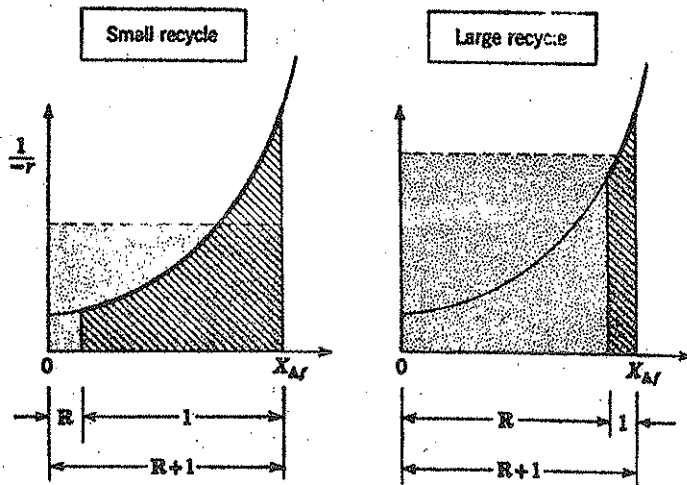
$$\begin{array}{ccc} & & \\ & \swarrow & \searrow \\ R=0 & & R=\infty \\ \frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} & & \frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{-r_{Af}} \\ \text{plug flow} & & \text{mixed flow} \end{array}$$

نزدیک شدن باین دو حالت مرزی در شکل ۱۵ نموده شده است. انتگرال گیری از معادله جریان برگشتی برای واکنشهای درجه یک و با $\epsilon_A = 0$ منجر به معادله ۲۳ میگردد.

$$\frac{k\tau}{R + 1} = \ln \left[\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{(R + 1)C_{Af}} \right] \quad (23)$$

و برای واکنشهای درجه دوم بشکل: محصولات $\rightarrow 2A \rightarrow kC_A^2$ و $r_A \neq 0$ و $s_A = 0$
 معادله زیر منجر می شود:

$$\frac{kC_{A0}\tau}{R+1} = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0} + RC_{Af})} \quad (24)$$



شکل ۱۵- نزدیک شدن به حالات مرزی - جریان plug ($R \rightarrow 0$) و mixed ($R \rightarrow \infty$)

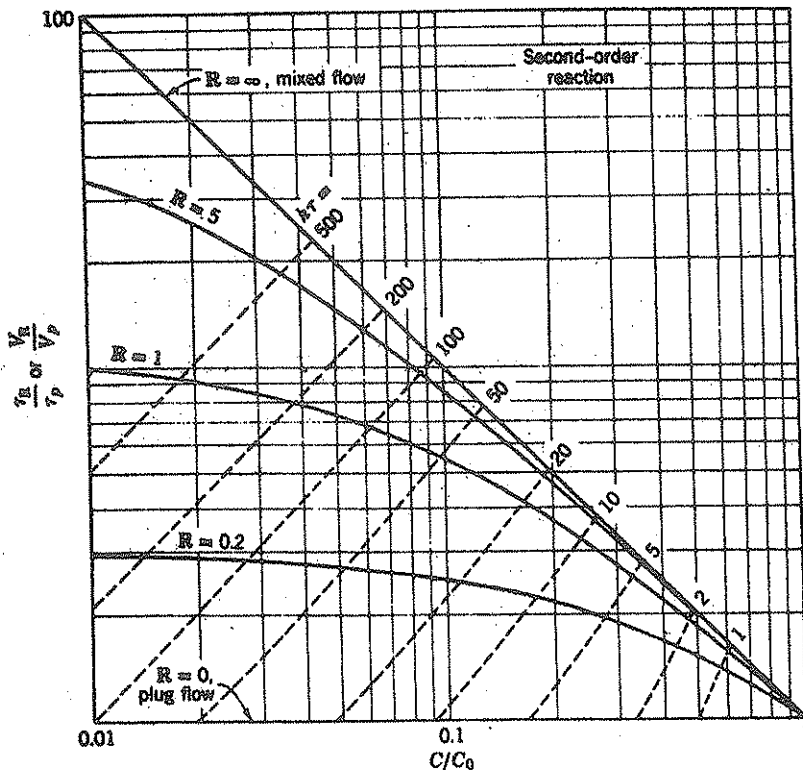
بدست آوردن معادلات مربوطه در حالتی که $s_A \neq 0$ باشد نیز میسر است ولی این معادلات صورتی مفصل تری خواهند داشت.

اشکال ۱۶ و ۱۷ حالتی میانی تبدیل جریان plug به mixed را با افزایش R نشان میدهد و مقایسه این منحنیها با منحنیهای مربوط به N راکتور پشت سر هم (شکلهای ۵ و ۶) برای عملکردهای یکسان نتایج زیر را حاصل مینماید:

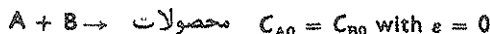
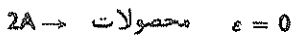
R برای واکنشهای درجه دوم R برای واکنشهای درجه اول

N	$X_A = 0$	$= 0.90$	$= 0.99$	$X_A = 0$	$= 0.90$	$= 0.99$
1	∞	∞	∞	∞	∞	∞
2	1.0	2.2	5.4	1.0	2.8	7.5
3	0.5	1.1	2.1	0.5	1.4	2.9
4	0.33	0.68	1.3	0.33	0.90	1.7
10	0.11	0.22	0.36	0.11	0.29	0.5
∞	0	0	0	0	0	0

راکتور دوره‌ای وسیله مناسبی برای بدست آوردن جریان mixed. از یک راکتور plug میباشد. مورد استفاده بیشتر آن در واکنشهای کاتالیزری حامد و بستر ثابت است. ما این مورد و سایر موارد استعمال راکتورهای دوره‌ای را در فصول بعدی مطالعه خواهیم کرد.



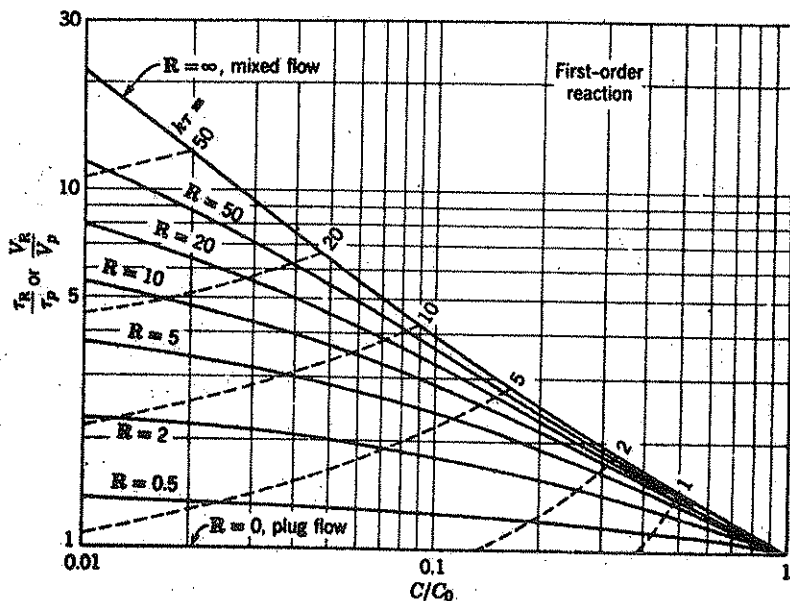
شکل ۱۷ - مقایسه عملکرد راکتورهای recycle و plug برای واکنشهای درجه دوم ابتدائی.



مکاتبات خصوصی (T. J. Fitzgerald and P. Fillesi.)

واکنشهای اتوکاتالیزری:

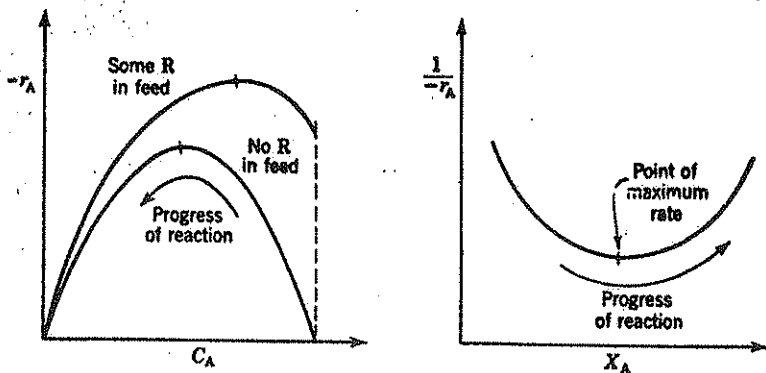
وقتی جسمی توسط یک واکنش درجه اول یا دوم در یک راکتور batch تجزیه شود در ابتدا که غلظت جسم زیاد است سرعت تجزیه نیز سریع میباشد. معذرا این سرعت همراه با مصرف تدریجی جسم کاهش مییابد. اما در یک واکنش اتوکاتالیزری سرعت واکنش در ابتدا اندک است زیرا مقدار



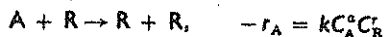
شکل ۱۶ - مقایسه عملکرد راکتورهای recycle و plug



محصول کم می‌باشد، این سرعت با افزایش مقدار محصول بتدریج حداکثر خود رسیده و سپس بدلیل بمصرف رسیدن ترکیب شونده مجدداً "بسیار کند" میشود.



شکل ۱۸ - نمونه عمومی منحنی سرعت بر حسب غلظت واکنشهای اتوکاتالیزی



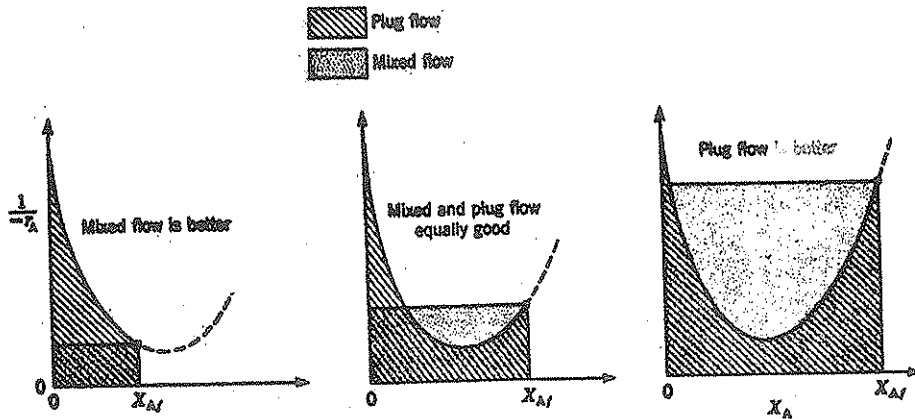
شکل ۱۸ حالت کلی این نوع واکنش را نشان میدهد.

واکنشهایی که دارای این قبیل منحنی‌های سرعت بر حسب غلظت میباشند مسائل بسیار جالبی را در بهینه سازی (optimization) تشکیل میدهند. علاوه نمونه‌های خوبی برای ارائه روش کلی طرح که در این فصل مورد بحث قرار گرفت هستند. باین جهت این واکنشها را با جزئیات بیشتری مطالعه مینمائیم. در این مطالعه منحنی‌های $1/(1-x_A)$ بر حسب x_A را با حداقل مشخصه آنها در نظر میگیریم.

مقایسه راکتور *plug* با *Mixed* بدون جریان برگشتی - در مورد هر منحنی سرعت - غلظت، مقایسه سطوح زیر منحنی در شکل ۱۹ نشان خواهد داد که کدامیک از راکتورها برای انجام عمل مشخصی بودیگری رجحان دارند (یعنی حجم آن کوچکتر است) بنابراین نتیجه میگیریم:

۱- در تبدیل‌های پائین، راکتور *mixed* بر *plug* برتری دارد.

۲- در تبدیل‌های بالاتر راکتور *plug* مرجح است.



شکل ۱۹ - در مورد واکنشهای اتوکاتالیزری، در تبدیل‌های پائین تر راکتور *mixed* و در تبدیل‌های بالاتر راکتور *plug* مرجح هستند.

این نتایج با آنچه از واکنشهای معمولی درجه n ام ($n > 0$) گرفته شد که در مورد آنها راکتور *plug* مزیت بیشتری بر راکتور *mixed* دارد، متفاوت است. به علاوه نظر بآنکه وجود کمی از محصولات واکنش برای شروع آن ضروری است، با یک خوراک کاملاً خالص این قبیل فعل و انفعالات در راکتورهای *plug* انجام نخواهند گرفت. در چنین شرایطی خوراک را باید بطور مداوم از محصولات واکنش غنی ساخت، یعنی وضعیتی که استفاده راکتور دوره‌ای را ایجاب مینماید.

راکتور دوره‌ای - وقتی بخواهند جسمی را به درجه تبدیل مطلوبی با استفاده

از یک راکتور دوره‌ای برسانند اینطور استنباط میشود که یک نسبت جریان برگشتی مناسبی وجود دارد که حجم راکتور و یا زمان پر شدن گنجایش را حداقل تقلیل میدهد. اکنون مقدار این جریان برگشتی R را بدست می‌آوریم.

مناسب‌ترین جریان برگشتی با دیفرانسیل گیری از معادله ۲۱ نسبت به τ یا ν و برابر صفر قرار دادن آن محاسبه میگردد.

$$\frac{d(\tau/C_{A0})}{dR} = 0 \quad \text{for} \quad \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{R+1}{(-r_A)} dX_A \quad (25)$$

این عمل شامل دیفرانسیل گیری از یک انتگرال میباشد. با استفاده از قواعد ریاضی اگر:

$$F(R) = \int_{a(R)}^{b(R)} f(x, R) dx \quad (26)$$

میتوانیم رابطه زیر را برقرار نماییم.

$$\frac{dF}{dR} = \int_{a(R)}^{b(R)} \frac{\partial f(x, R)}{\partial R} dx + f(b, R) \frac{db}{dR} - f(a, R) \frac{da}{dR} \quad (27)$$

برای حالت مورد نظر ما یعنی معادله ۲۵ خواهیم داشت:

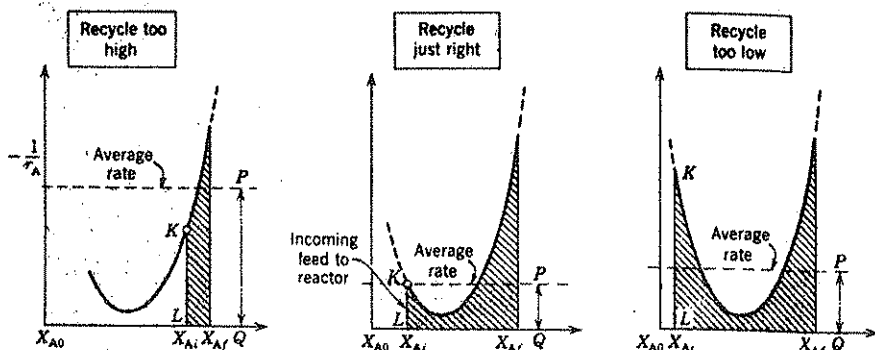
$$\frac{d(\tau/C_{A0})}{dR} = 0 = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(-r_A)} + 0 - \frac{R+1}{(-r_A)} \Big|_{X_{A1}} \frac{dX_{A1}}{dR}$$

که:

$$\frac{dX_{A1}}{dR} = \frac{X_{A1}}{(R+1)^2}$$

پس از ترکیب و تنظیم مجدد:

$$\frac{1}{-r_A} \Big|_{X_{A1}} = \frac{\int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A}}{(X_{A2} - X_{A1})} \quad (28)$$



شکل ۲۰ - مقایسه نسبت جریان برگشتی صحیح یا حالاتی که این نسبت خیلی زیاد و یا خیلی کم است.

به عبارت دیگر مناسب ترین جریان برگشتی، خوراکی را وارد راکتور مینماید که مقدار $1/28 -$ در آن (پاره خط kL در شکل ۲۰) برابر مقدار متوسط $1/28 -$ در داخل راکتور است (PQ در شکل ۲۰). شکل ۲۰ این مقدار مناسب را با حالتی که در آنها جریان برگشتی خیلی زیاد یا کم است مقایسه مینماید.

از مقایسه با یک راکتور $plug$ و یا $mixed$ منفرد خواهیم داشت:

۱- برای بدست آوردن میزان تبدیلی کمتر از نقطه حداکثر سرعت، راکتور از راکتور $mixed$ بهتر است.

۲- برای تبدیلیهای بزرگتر از نقطه حداکثر سرعت (استفاده از یک راکتور

دوره‌ای بر راکتور $plug$ و یا $mixed$ ترجیح دارد.

سیستمهای متشکل از چند راکتور - برای بحداقل رساندن حجم کل، باید سهمی را انتخاب نمود که واکنش در حدود ترکیب نسبی مربوط به حداکثر سرعت پیش رود با این نقطه میتوان در یک جهش و بدون عبور از غلظتهای میانی مربوط به سرعتهای پائین تر با استفاده از یک راکتور $mixed$ دست یافت. در صورتیکه به تبدیلی بیش از این مقدار احتیاج باشد باید بطور تدریجی تا غلظت سهائی پیش رفت و این عمل محتاج به یک راکتور $plug$ میباشد. بنابراین برای رسیدن به نقطه‌ای دورتر از حداکثر سرعت، بهترین سیستم عبارت از یک راکتور $mixed$ که در ترکیب نسبی مربوط به حداکثر سرعت عمل نماید و بدنبال آن یک راکتور $plug$ است. این مطلب در شکل ۲۱ نشان داده شده است.

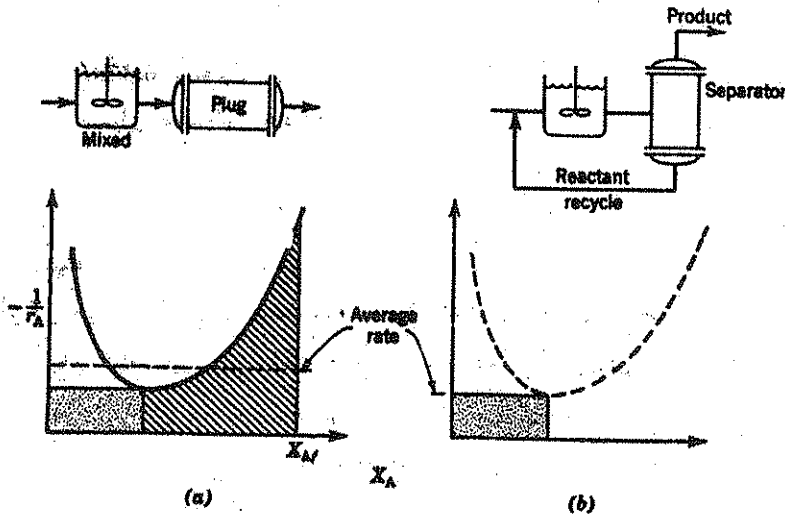
چنین سیستمی برتر از یک راکتور $plug$ منفرد، یک راکتور $mixed$ منفرد و یا یک راکتور دوره‌ای میباشد.

راکتورهاییکه همراه با جداسازی و برگشت دادن ترکیب شونده تبدیل نشده میباشند - اگر ترکیب شونده تبدیل نشده را بتوان از جریان محصولات خروجی جدا نموده و بداخل راکتور بازگرداند، برای رسیدن به هر میزان تبدیلی ممکنست عمل ترکیب را در یک مرحله بانجام رسانید. در چنین حالتی بهترین راه استفاده از یک راکتور $mixed$ است که در ترکیب نسبی حداکثر سرعت عمل نماید مطابق آنچه در شکل ۲۱ نموده شده است.

حجم لازم در این حالت کمترین مقدار ممکنه را خواهد داشت معذرا جنبه اقتصادی کلی از جمله بهای جداسازی و جریان مجدد مواد بهترین طرح قابل استفاده را تعیین خواهد نمود.

وقوع واکنشهای اتوکاتالیزری - مهمترین مثال برای این قبیل واکنشها دسته بزرگ

واکنشهای تخمیری است که از اثر موجودات ذره بینی بر روی خوراک آلی ایجاد میشود. در صورتیکه بتوان آنها را واکنشهای منفردی در نظر گرفت، روشهای مذکور در این فصل را میتوان مستقیماً در مورد آنها بکار برد. ولی اغلب میکرو ارگانیسمهای مختلفی برای تشکیل محصولات گوناگون بر قابلیت با یکدیگر میپردازند - بوسیله روشهای مذکور در فصل بعدی این حالت را میتوان مطالعه نمود.

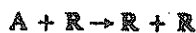


شکل (۲۱) - (۱۵) بهترین طرح سیستم راکتورهای چندتایی و (۱۶) بهترین طرح برای حالتی که بتوان ترکیب شونده تبدیل نشده را جدا نموده و به راکتور بازگرداند.

در آن فصل تخمیر را بطور کلی مورد بحث قرار خواهیم داد. یک نوع دیگر از واکنشهایی که دارای خاصیت اتوکاتالیزری میباشند واکنشهای گرمازا هستند (مثل احتراق گازهای سوختی) که بصورت آدیاباتیک و پس از ورود ترکیب شونده گران سرد بداخل سیستم صورت میگیرند. در چنین واکنشهایی که بنام اتوترمال موسومند حرارت حاصل را میتوان به عنوان محصولی که سبب انجام واکنش میشود در نظر گرفت. بنابراین در یک راکتور plug واکنش متوقف خواهد شد ولی در صورت اختلاط مواد، واکنش خود بخود صورت خواهد گرفت زیرا حرارت ایجاد شده توسط فعل و انفعال سبب افزایش دمای ترکیب شونده گران تازه و رسانیدن آنها به دمای واکنش میگردد واکنشهای اتوترمال در سیستمهای گازی که توسط کاتالیزرهای جامد تسریع میشوند بسیار اهمیت داشته و در فصول بعدی مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

مثال ۶- راکتورهای plug و mixed در واکنشهای اتوکاتالیزری

می‌خواهیم سیستمهای مختلف راکتورها را برای تبدیل R_A به R_B مورد مطالعه قرار دهیم. خوراک مورد نظر محتوی ۹۹% A و ۱% R بوده و محصول مطلوب بایستی شامل ۱۰% R و ۹۰% A باشد عمل ترکیب توسط یک واکنش ابتدائی صورت میگیرد.



و ثابت سرعت $k = 1 \text{ liter/mol} \cdot \text{min}$ است. غلظت‌های مواد در طول واکنش عبارتند از

$$C_{A0} + C_{B0} = C_A + C_B = C_0 = 1 \text{ mol/liter}$$

در چه زمان اقامتی میتوان محصولی که در آن $C_B = 0.9 \text{ mol/liter}$ باشد بدست آورد (a) در یک راکتور plug (b) در یک راکتور mixed و (c) در یک سیستم با حجم حداقل و بدون استفاده از جریان بازگشتی.

در صورتیکه مقدار A در مواد خروجی از راکتور بیشتر از حد مطلوب باشد فرض کنید بتوان جریان خروجی را به دو قسمت تقسیم نمود که اولی محتوی محصول با ترکیب مطلوب ۹۰% R و ۱۰% A بوده و دومی شامل A خالص با غلظت 1 mol/liter باشد و جریان اخیر را بداخل راکتور بازگردانند (d) در تحت این شرایط حداقل زمان اقامت لازم را برای راکتوری که با حداکثر بهره کار نماید بدست آورید.

حل

با وجود آنکه بعلت سادگی معادله سرعت این واکنش امکان حل مسئله به روش جبری میسر میباشد، از راه ترسیمی که در این فصل مورد بحث قرار گرفت به حل آن میپردازیم. علاوه برای سهولت کار بجای میزان تبدیل از غلظت استفاده مینمائیم.

جدول E6 اعداد لازم برای رسم منحنی $1/r_A$ بر حسب C_A و شکل E6 منحنی مربوطه را که در مقیاس صحیح رسم نگردیده نشان میدهد و نیز معین مینماید که چگونه مقادیر مورد لزوم را با اندازه‌گیری سطح‌ها شور خورده زیر منحنی $\frac{1}{r_A}$ بر حسب C_A میتوان بدست آورد.

برای خوراکی که در آن $C_A = 0.1 \text{ mol/liter}$ $C_B = 0.9 \text{ mol/liter}$ باشد با استفاده از شکل E6 خواهیم داشت:

(a) برای راکتور plug

$$\tau_p = 6.8 \text{ min}$$

(b) و برای راکتور mixed

$$\tau_m = 9.9 \text{ min}$$

(c) سیستم بدون جریان بازگشتی که بهترین بهره را داشته باشد عبارت از یک راکتور

mixed ($\tau_m = 2.0 \text{ min}$) است که بدنبال آن یک رکتور plug ($\tau_p = 2.2 \text{ min}$) قرار گیرد و در نتیجه زمان اقامت کل خواهد شد .

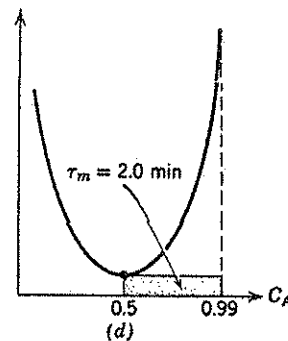
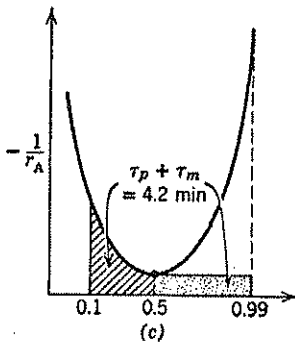
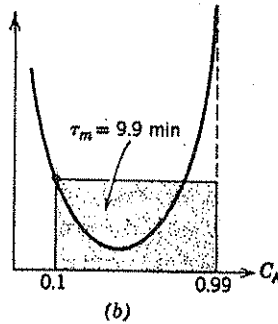
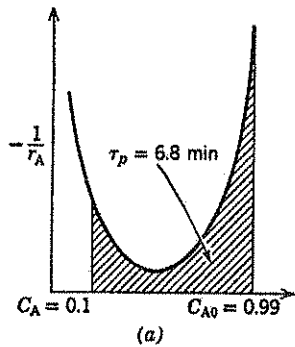
$$\tau_{m+p} = 4.2 \text{ min}$$

(d) برای سیستمی که شامل جداسازی محصول و جریان بازگشتی باشد :

$$\tau_{min} = 2.0 \text{ min}$$

مثال ۷ - مناسب ترین مقدار جریان بازگشتی در یک واکنش اتوکاتالیزری :

جسم A به موجب یک واکنش اتوکاتالیزری ابتدائی ترکیب میشود :



E6

C_A	C_R	$-r_A = C_A C_R$	$-1/r_A$
0.99	0.01	0.0099	101.01
0.95	0.05	0.0475	21.05
0.90	0.10	0.09	11.11
0.70	0.30	0.21	4.76
0.50	0.50	0.25	4.00
0.30	0.70	0.21	4.76
0.10	0.90	0.09	11.11

E6

میخواهیم $F_{A0} = 1 \text{ mol/min}$ از خوراکی را که شامل فقط A میباشد
 در یک راکتور دوره‌ای تا ۹۹% تبدیل نمائیم (a) شدت
 جریان بازگشتی که اندازه راکتور لازم را بحداقل برساند بدست آورده و حجم راکتور را
 محاسبه کنید. و این اندازه ایتیمم را با حالات زیر مقایسه نمائید.
 b راکتوری با نسبت جریان برگشتی $R = 4$ و (c) راکتور mixed یا $R = \infty$ و
 (d) راکتور plug یا $R = 0$

حل:

(a) - در حالت جریان بازگشتی ایتیمم در یک راکتور دوره‌ای معادله (۲۱)
 بصورت زیر درخواهد آمد:

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R + 1) \int_{X_{Af}}^{X_{Af} = \frac{RX_{Af}}{R+1}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2 X_A (1 - X_A)}$$

پس از انتگرال گیری و ساده کردن، معادله عملکرد راکتور بدست میآید:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{R + 1}{kC_{A0}^2} \ln \frac{1 + R(1 - X_{Af})}{R(1 - X_{Af})} \quad (i)$$

برای پیدا کردن بهترین جریان برگشتی بایستی در معادله (i) مقدار V
 را نسبت به R حدافل نمود. به عبارت دیگر مقدار R را بنحوی در نظر میگیریم که در
 شرایط معادله ۲۸ صدق نماید. در مورد واکنش مورد نظر خواهیم داشت:

$$\ln \frac{1 + R(1 - X_{Af})}{R(1 - X_{Af})} = \frac{R + 1}{R[1 + R(1 - X_{Af})]}$$

با قرار دادن $X_{Af} = 0.99$ و ساده کردن معادله فوق خواهیم داشت:

$$\ln \frac{1 + 0.01R}{0.01R} = \frac{R + 1}{R(1 + 0.01R)}$$

حل این معادله از طریق حدس و خطا مقدار $R = 0.19$ را بدست میدهد و بنابراین حجم
 راکتور لازم از معادله (i) حاصل میشود:

$$V = 1.19 \ln \frac{1.0019}{0.0019} = 7.46 \text{ liters}$$

برای جریان برگشتی $R = 4$ در تحت این شرط از معادله عملکرد راکتور یعنی معادله (i)
 نتیجه میگیریم.

$$V = 5 \ln \frac{1.04}{0.04} = 16.3 \text{ liters}$$

برای راکتور mixed - معادله عملکرد برای چنین رابطه سرعتی از فصل پنجم
 بدست میآید.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{kC_{Af}C_{Rf}} = \frac{X_{Af}}{kC_{A0}^2 X_{Af}(1 - X_{Af})}$$

پس از جایگزین کردن مقادیر معلوم:

$$V = \frac{0.99}{0.99(0.01)} = 100 \text{ liters}$$

(d) برای راکتور *plug* - معادله عملکرد مطابق آنچه در فصل پنجم بیان گردید عبارتست

از:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2 X_A(1 - X_A)}$$

پس از قرار دادن مقادیر لازم خواهیم داشت:

$$V = \infty \text{ liters}$$

این نتیجه نشان میدهد که چنین واکنشی در راکتوری که سیال در آن بصورت *plug* جریان داشته باشد انجام نخواهد گرفت.

مطالعات وابسته باین فصل

Denbigh, K. G., *Trans. Faraday Soc.*, 40, 352 (1944).
 Jenney, T. M., *Chem. Eng.*, 62, 198 (Dec. 1955).

فهرست منابع

- Jones, R. W., *Chem. Eng. Progr.*, 47, 46 (1951).
 Leclerc, V. R., *Chem. Eng. Sci.*, 2, 213 (1953).
 Lessells, G. A., *Chem. Eng.*, 64, 251 (Aug. 1957).
 MacMullin, R. B., and M. Weber, Jr., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 31, 409 (1935).
 Schoenemann, K., *Chem. Eng. Sci.*, 8, 161 (1958).
 Szepe, S., and O. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 3, 214 (1964).

مسائل

- ۱ - جسم A مطابق با یک واکنش درجه دوم در یک راکتور منفرد جاری تا ۹۵% تبدیل میشود. یک واحد دیگر مشابه با اولی خریداری مینمائیم. در صورتیکه این دو واحد را بصورت موازی و یا سری بهم متصل نمائیم برای بدست آوردن همان درجه تبدیل، افزایش ظرفیت را برای حالات زیر حساب کنید:
- (الف) - هر دو راکتور از نوع plug هستند.
- (ب) - هر دو راکتور از نوع mixed میباشند.
- ۲ - (الف) رابطهای برای غلظت ترکیب شونده موجود در پسابهای بکسری راکتور mixed در اندازههای مختلف بدست آورید. فرض کنید که واکنش از درجه اول بوده و زمان اقامت در راکتور τ ام برابر τ_1 است.
- (ب) نشان دهید که رابطه اخیر در صورتیکه راکتورها هم اندازه باشند به معادله موجود در این فصل خلاصه میگردد.
- ۳ - کارخانهای دارای دو راکتور mixed غیر هم حجم است که برای تهیه محصول مشخصی که بموجب یک واکنش درجه اول حاصل میشود بکار میرود. برای بدست آوردن حداکثر تولید، این دو راکتور چگونه باید بیکدیگر متصل شوند.
- ۴ - یک واکنش درجه اول در فاز مایع با درجه تبدیل ۹۲% در یک راکتور mixed انجام میگردد توصیه شده است که قسمتی از جریان محصول بدون هیچگونه تغییری در کیفیت آن بصورت جریان برگشتی داخل راکتور شود. اگر شدت جریان خوراک بدون تغییر بماند. این عمل چه اثری بر روی میزان تبدیل خواهد داشت؟
- ۵ - ۱۰۰ لیتر در ساعت از یک سیال رادیو آکتیو را که دارای زمان نیمه عمر ۲۰ ساعت میباشد بوسیله عبور از دومخزن مجهز به بهم زن که بصورت سری بیکدیگر اتصال دارند غیر فعال مینمایند. در صورتیکه حجم هر مخزن $V = 40,000$ لیتر باشد سیال پس از عبور از این سیستم تا چه اندازه فعالیت خود را از دست میدهد.
- ۶ - در حال حاضر واکنش ابتدائی $A + B \rightarrow R + S$ را که در فاز مایع صورت

میگیرد. در یک راکتور plug و با مولهای مساوی از A و B انجام میدهند. میزان تبدیل ۹۶٪ و $C_{A0} = C_{B0} = 1 \text{ mol/liter}$ است.

(الف) در صورتیکه بخواهیم یک راکتور mixed به حجم ۱۰ برابر راکتور plug را بصورت سری بآن متصل نمائیم کدام راکتور را باید مقدم بر دیگری قرار دهیم و میزان تولید بچه اندازه افزایش خواهد یافت.

(ب) آیا غلظت خوراک ورودی در جواب مسئله موثر است و اگر اثر دارد بچه ترتیب میباشد.

توجه - میزان تبدیل باید بدون تغییر بماند.

۷- واکنش ابتدائی $A + B \rightarrow R + S$ در سیستمی مرکب از یک راکتور mixed و یک راکتور plug انجام میگیرد. محلول حاوی دو ترکیب شونده داخل راکتور mixed میشود میزان B را بسیار زیادت از A در نظر میگیریم بطوریکه واکنش نسبت به A از - درجه اول باشد. راههای مختلفی برای افزایش تولید پیشنهاد گردیده که یکی از آنها تعویض تقدم دو راکتور میباشد. این عمل چه اثری بر روی میزان تبدیل خواهد داشت؟

۸- جسمی در دمای بالا به پلیمر تبدیل میگردد ولی در درجات حرارت بیشتر از ۱۰۵ درجه سانتیگراد محصولی با کیفیت نامرغوب بدست خواهد آمد و بنابراین دمایی برابر با ۱۰۲ درجه سانتیگراد برای انجام این عمل در نظر گرفته میشود.

در این دما پلیمری شدن ب موجب واکنشی که میتوان آنرا از درجه ۱/۵ نسبت به منومر بحساب آورد انجام میشود.

در حال حاضر منومر را در دو راکتور mixed هم اندازه پشت سر هم ترکیب نموده و محصولی که در آن میزان منومر ۲۰٪ میباشد بدست میآورند. افزایش تولید با اضافه نمودن راکتور دیگری مشابه با راکتورهای فعلی در سیستم قابل پیش بینی است. در صورت اضافه نمودن راکتور سوم بصورت سری به دو راکتور دیگر بطوریکه پساب راکتور دوم وارد آن گردد تا چه میزانی میتوان شدت خوراک ورودی را بالا برده و محصولی که محتوی بیش از ۲۰٪ منومر نباشد بدست آورد؟

۹- سرعت تجزیه جسم A در فاز مایع را در دو راکتور mixed پشت سر هم مطالعه مینمایند حجم راکتور دوم دو برابر راکتور اول است در حالت پایدار وقتی غلظت خوراک 1 mol A/liter و زمان اقامت در راکتور اول ۹۶ ثانیه باشد، غلظت A در این راکتور 0.5 mol A/liter و در راکتور دوم 0.25 mol A/liter خواهد بود. معادله سرعت تجزیه A را بدست آورید.

۱۰- با استفاده از یک معرف که رنگ آن وقتی غلظت A کمتر از 0.1 mol/liter باشد ظاهر میگردد، و بوسیله آزمایشهای زیر سرعت تجزیه جسم A را مطالعه مینمایند.

ابتدا خوراکی با غلظت 0.6 mol A/liter را وارد اولین راکتور mixed از دو راکتور mixed پشت سر هم که حجم هر یک 400 سانتیمتر مکعب میباشد میکنند. تغییر رنگ معرف وقتی شدت جریان خوراک $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ باشد در اولین راکتور وقتی این شدت جریان به $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ افزایش داده شود در دومین راکتور مشاهده میگردد. با استفاده از این اطلاعات معادله سرعت تجزیه جسم A را بدست آورید.

۱۱- واکنش ابتدائی و غیر بازگشتی $A + B \rightarrow R + S$ را که در فاز مایع صورت میگردد. در دمای ثابت بشکل زیر انجام میدهند، دو جریان مایع A و B به حجمهای مساوی را وارد یک مخزن اختلاط به حجم 4 لیتر مینمایند. جریان اول محتوی $0.020 \text{ mol A/liter}$ و دومی محتوی $1.400 \text{ mol B/liter}$ است. مخلوط دو مایع سپس وارد یک راکتور plug به حجم 16 لیتر میگردد. دیده میشود که در مخزن اختلاط مقداری R بغلظت 0.002 mol/liter ایجاد میگردد. با فرض آنکه مخزن اختلاط بصورت یک راکتور mixed عمل نماید، غلظت R خروجی از راکتور plug و نیز جزئی از A را که در این سیستم تبدیل میشود بدست آورید.

۱۲- دو راکتور mixed با اندازههای مختلف را بطور سری بیکدیگر متصل نموده‌اند. حدس زده میشود که ترتیب اتصال این دو راکتور و نیز نوع واکنش، میزان تبدیل را در مورد شدت جریان معینی از خوراک تغییر میدهد.

بطور کلی پیدا کنید برای واکنشهایی که منحنی تغییرات سرعت - غلظت آنها محدب و یا مقعر است کدام راکتور باید مقدم قرار گیرد.

۱۳- در حال حاضر میزان تبدیل یک واکنش ابتدائی درجه دوم $2A \rightarrow 2R$ که در فاز مایع و در یک راکتور plug بطور ایزوترمال و با نسبت جریان برگشتی ۱ انجام میگردد، $\frac{2}{3}$ است. میزان تبدیل را در صورت بستن جریان برگشتی بدست آورید.

۱۴- برای بدست آوردن $C_R = 0.9 \text{ mol/liter}$ در مورد واکنش و خوراک مثال ۶، شرایطی که حجم راکتور دوره‌های را حداقل برساند معین نمایید و این حجم را با حجم راکتور plug و mixed لازم مقایسه کنید.

۱۵- جسم A بموجب واکنش درجه اول $A \rightarrow R$ تجزیه میشود. دو نوع خوراک در دست است:

$$\text{خوراک ۱} \quad F_{A0} = 1 \quad C_{A0} = 1$$

$$\text{خوراک ۲} \quad F_{A0} = 2 \quad C_{A0} = 2$$

که میخواهیم آنها را تا $C_{A,out} = 0.25$ مورد عمل قرار دهیم. برای جریان ۱ به تنهایی حجم راکتور plug لازم برابر τ_1 میباشد. ولی اکنون که دو جریان خوراک موجود است، چگونه باید آنها را مخلوط نمائیم تا حجم کل لازم حداقل گردیده

و باز هم $C_{A,out} = 0.25$ باشد. این حجم حداقل را محاسبه نمایید.
 ۱۶ - (a) با توجه به شکل P16 نشان دهید بهترین نسبت اندازه‌های سه راکتور mixed پشت سر هم وقتی حاصل میشود که X_2 و X_1 بنحوی قرار گیرند که داشته باشیم.

(شیب LM) = (مماس در نقطه P)

(شیب MN) = (مماس در نقطه Q)

(b) روشی بدست آورید که مقادیر X_1 ، X_2 را با استفاده از تبدیل نهایی

X_3 بتوان محاسبه نمود.

(c) بطور اختصار توضیح دهید که چگونه میتوان این روش را در مورد N راکتور

پشت سر هم تعمیم داد.

توجه: این راه حل تنها وقتی که سرعت واکنش با میزان تبدیل بطور یکنواخت

افزایش یابد قابل قبول خواهد بود.

۱۷ - یک واکنش درجه اول را در دو راکتور mixed پشت سر هم انجام میدهند.

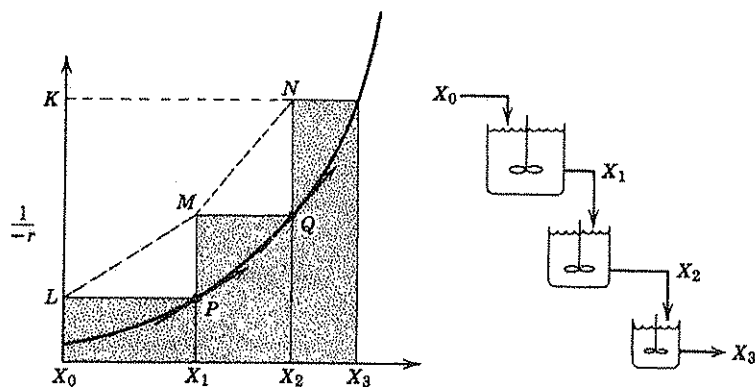
نشان دهید وقتی حجم کل حداقل خواهد بود که دو راکتور هم اندازه باشند.

۱۸ - مثال ۲ - ۶ را با دو تغییر مجدداً حل نمایید، اول، میخواهیم یک

راکتور plug بکار ببریم که هزینه واحد حجم آن برابر راکتور mixed است و دوم،

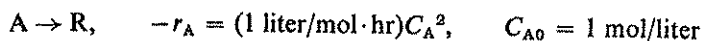
سرعت واکنش بوسیله رابطه زیر داده میشود.

$$-r_A = (2 \text{ liter/mol} \cdot \text{hr}) C_A^2$$



P16

۱۹ - در دمای معمولی واکنش درجه دوم زیر در فاز مایع صورت میگیرد.



میخواهیم محصول واکنش را بطور شبانه روزی و بصورت عملکردهای batch پشت سرهم تهیه نماییم. برای بدست آوردن نتایج زیر این عمل را چگونه باید انجام دهیم.

(a) برای حداکثر سرعت تولید R

(b) برای حداکثر سود در صورتیکه A ترکیب نشده دور ریخته شود.

(c) برای حداکثر سود در صورتیکه A ترکیب نشده را بازیابی کرده و مورد استفاده مجدد قرار دهیم و این عمل هیچگونه مخارجی در بر نداشته باشد.

(d) برای حداکثر سود، در صورتیکه A ترکیب نشده با هزینه‌ای معادل نصف بهای A تازه بازیابی شده و مورد استفاده قرار گیرد.

داده‌ها: زمان توقف راکتور بین هر دور کار یکساعت است. بهای ترکیب شونده برابر $\$100/\text{batch}$ بوده و قیمت محصول $\$200 X_A/\text{batch}$ میباشد. $20 -$ مقدار 100 مول از A در ساعت با غلظت 0.1 mol/liter در دست میباشد. این جریان را باید با جسم B ترکیب نمود تا محصولات R و S حاصل شود. واکنش در فاز مایع و بصورت ابتدائی انجام میگردد.



مقدار R لازم 95 mol/hr میباشد در ضمن عمل استخراج از مخلوط واکنش، احسام A و R از بین میروند و بنابراین جریان مجدد ترکیب شوندگان مورد بحث نیست. مطلوبست تعیین بهترین اندازه و نوع راکتور مورد نیاز و نیز ترکیب خوراک ورودی برای این تحول.

اعداد: بهای B متیلور $\$1.25/\text{mol}$ است. این جسم در فاز آبدار بشدت محلول بوده و حتی وقتی بمقدار زیاد موجود باشد تغییری در غلظت A ایجاد نمی‌نماید. هزینه‌های عملکرد و سرمایه‌گذاری برابر $\$0.015/\text{hr} \cdot \text{liter}$ در مورد راکتور plug و $\$0.004/\text{hr} \cdot \text{liter}$ در مورد راکتور mixed میباشد.

۲۱ - در یک واحد صنعتی 40 kmol R/hr را توسط هیدرولیز (آب‌کافت) جسم A در یک راکتور mixed از خوراکی که محتوی 1 kmol/m^3 از A میباشد بدست می‌آورند. بدلیل مقدار بسیار زیاد آب بکار رفته در این واکنش، میتوان آنرا با وجود اینکه دو ملکولی است از درجه اول محسوب نمود. یا $A \rightarrow R$ پشتات خروجی از راکتور وارد یک ستون استخراج جریان معکوس میگردد که در آن R کاملاً جدا میشود. دو درصد A ورودی بدون ترکیب از سیستم خارج میگردد. مخارج ثابت و عملکرد این تحول $\$20/\text{hr}$ و بهای A $\$1.00/\text{kmol}$ بوده و R را میتوان به بهای $\$1.32/\text{kmol}$ بفروش رسانید. تصور میشود که واحد مورد بحث در بهترین شرایط عمل نمی‌نماید. و بنابراین از شما خواسته شده است که این تحول را مطالعه نموده و بهترین شرایط ممکن را بدست

آورید .

(a) سود فعلی در ساعت چقدر است؟

(b) این واحد را چگونه باید بکار انداخت (شدت خوراک ورودی A درجه تبدیل A

و میزان تولید R) تا حداکثر سود بدست آید؟ مقدار این سود در ساعت چقدر است؟
توجه: تمام R تولید شده را میتوان بفروش رسانید و دستگاههای جدا سازی
بمنحوی طرح شده اند که انعطاف پذیر بوده و در مورد تغییرات بسیار زیاد ظرفیت ، قابلیت
استفاده خود را از دست نمیدهند .

۲۲ - میخواهیم از پساب خروجی از یک کارخانه استفاده نمائیم . این جریان

(20,000 liters/day) محتوی ماده A (0.01 kg/liter) میباشد که میتوان آنرا

در یک فاز آبدار هیدرولیز نموده و محصول R را بدست آورد . که ارزش آن برابر تولید

شده R \$1.00/kg است محصول R را ممکنست با بهای نازلی از محلول جدا نمود و

A باقیمانده دور ریخته میشود . با استفاده از اطلاعات زیر اندازه راکتور mixed و
میزان تبدیل را برای آنکه حداکثر :

(a) سود

(b) سرعت برگشت سرمایه

بدست آید محاسبه نمائید .

اعداد: در مقیاس سالیانه بهای راکتور و دستگاههای جانبی ، و نیز استهلاک -

و بهره برابر

$$S_m = \$225V^{1/2} \quad (\text{حجم بر حسب لیتر})$$

و هزینه کارگر و عملکرد:

$$= \$20/\text{روز}$$

میشود . سیصد روز در سال کار انجام میگردد . واکنش هیدرولیز نسبت به غلظت A از

درجه اول بوده و ثابت سرعت $k = 0.25/\text{hr}$ است .

۲۲ - از یک خوراک محتوی $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ میخواهیم حسم R را

در یک طرف واکنش بدست آوریم . واکنش در فاز مایع صورت میگردد و در دمای معمولی

دارای معادله سرعت زیر میباشد :



(a) در صورتیکه عمل را بصورت batch های پشت سر هم و بطور شبانه روزی انجام

دهیم ، در چه میزان تبدیل و زمان واکنش حداکثر تولید R حاصل خواهد شد . و مقدار

سود (روز / درآمد خالص) در تحت این شرایط چیست؟

(b) شرایط عمل را برای بدست آوردن حداکثر سود در یک batch بدست آورید . مقدار

این سود در روز چقدر است؟

(c) این راکتور batch را برای بدست آوردن حداکثر میزان سود چگونه باید بکار برد و مقدار سود در روز چیست؟

(d) میتوان این ظرف واکنش را بصورت یک راکتور mixed مورد استفاده قرار داد. آیا این عمل از استفاده از راکتور batch مقرون به صرفه‌تر است؟ (بهترین شرایط عملکرد و سود روزانه را معین نمایید).

داده‌ها: در عملکرد batch زمان متوقف بودن راکتور که برای تخلیه، تمیز کردن و پرکردن مجدد آن لازم است ۱ ساعت میباشد.

در مورد استفاده از واحد بصورت راکتور mixed زمان توقف وجود ندارد. بهای ترکیب شونده \$100/batch است. بهای محصول بستگی بمیزان تبدیل داشته و برابر $200 X_A/batch$ میباشد هزینه عملکرد: برای روش batch \$5/hr و برای mixed \$5/day است.

۲۴- واکنشی که در طی آن R بوجود می‌آید عبارتست از $A \rightarrow R$ که دارای معادله سرعتی بصورت زیر میباشد.

$$-r_A = (0.01 \text{ liter/mol} \cdot \text{hr}) C_A C_R$$

میخواهند از خوراکی که شامل A خالص است (100 mol/liter, \$0.10/mol) محصول R را به مقدار 1000 mol/hr با استفاده از یک راکتور mixed منفرد و با بتوسط یک راکتور mixed همراه با یک جداکننده A از R که A ترکیب نشده را مجدداً وارد راکتور مینماید، بدست آورند.

جداکننده به روش استخراج عمل نموده و بدلیل وجود یک تعادل مطلوب بین فازها A و R را از یکدیگر کاملاً جدا میسازد.

هزینه این کار برابر با (حجم سیال \$8 + \$0.01/liter) است هزینه راکتور در هر ساعت عبارت از (حجم راکتور \$8/hr + \$0.01/liter) میباشد.

با فرض ثابت بودن جرم ویژه مخلوط کدام یک از دو سیستم، راکتور منفرد و یا راکتور بانضمام جداکننده، مقرون به صرفه‌تر است. و بهای تمام شده R چقدر میباشد؟

۲۵- امکانات حاضر در تهیه R نمیتواند جوابگوی نیاز موجود برای این حجم باشد و بنابراین از شما خواسته شده تا افزایش تولید را مورد مطالعه قرار دهید.

جسم A بتوسط یک واکنش ابتدائی و غیر بازگشتی بین A و B در یک راکتور mixed بوجود می‌آید. بدلیل موجود بودن B بمقدار بسیار زیاد، واکنش را میتوان نسبت به A از درجه اول و با ثابت سرعت k فرض نمود.

R را از جریان خروجی از راکتور بطور کامل استخراج نموده و باقیمانده را دور

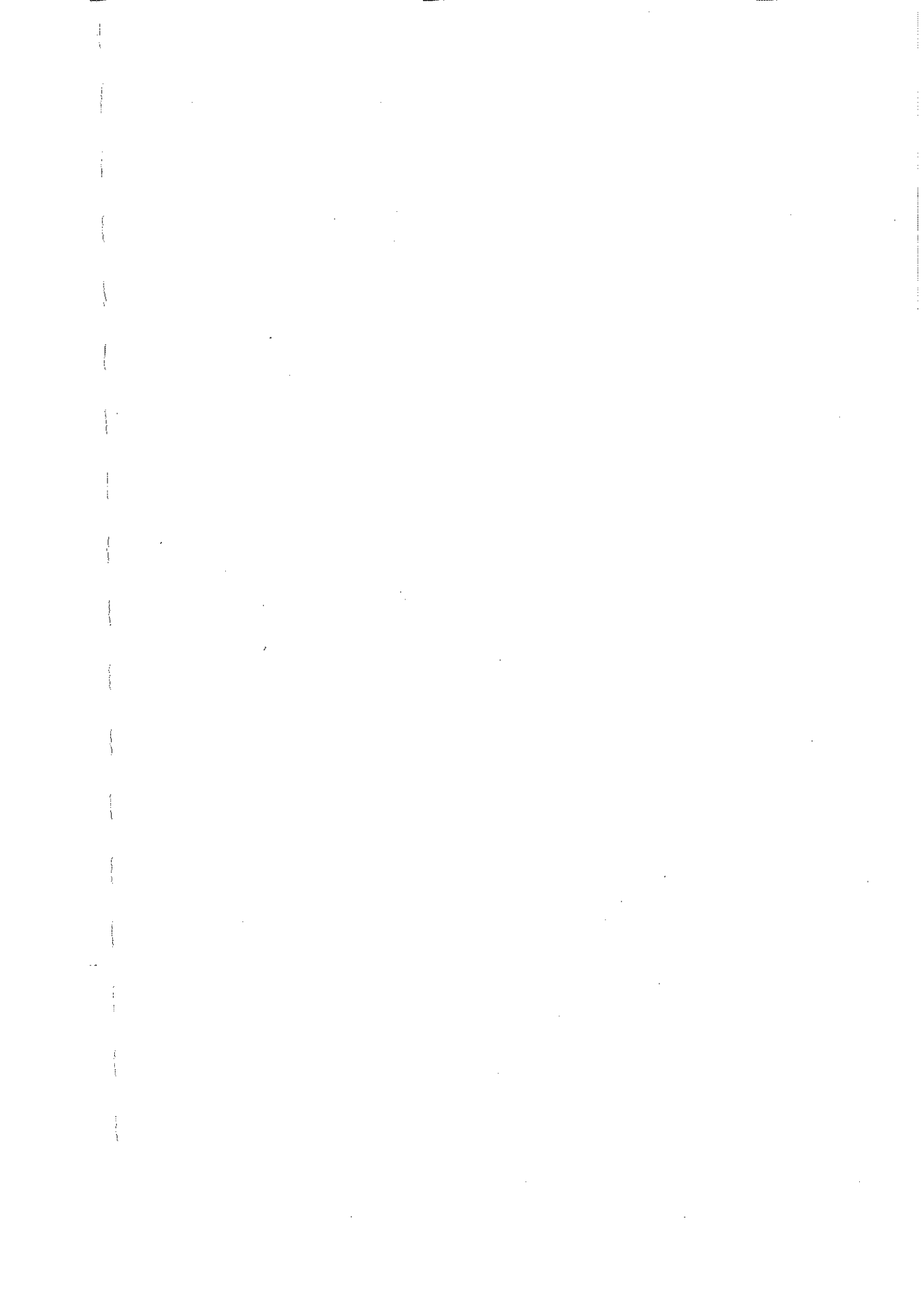
میریزند. دستگاه جدا کننده قابلیت انعطاف داشته و میتواند شدت جریانهای بسیار مختلفی را مورد عمل قرار دهد.

(a) بطور کلی در صورتیکه خوراک A به بهای $\$/\text{mol}$ با غلظت اولیه C_{A0} mol/liter وارد یک راکتور mixed به حجم V لیتر گردد و شدت جریان آن F_{A0} mols/hr باشد، درجه تبدیل A را بنحوی تعیین کند که بهای تمام شده R را حداقل برساند هزینههای ثابت و عملکرد را برابر $\$/\text{hr}$ فرض نمائید.

(b) در تحت شرایط فعلی تولید، بهای تمام شده هر مول A چقدر است؟
(c) آیا پیشنهادی برای بهبود عملکرد راکتور (درجه تبدیل ترکیب شونده‌ها و میزان تولید R) دارید که در نتیجه آن میزان تولید حداقل رسیده ولی بهای تمام شده محصول ثابت بماند؟

(d) حداقل بهای تمام شده R چیست و در چه تبدیل و میزان تولیدی بدست میآید؟
داده‌ها: بهای A به غلظت 0.1 mol/liter برابر $\$/\text{mol}$ است
بهای B ناچیز میباشد.

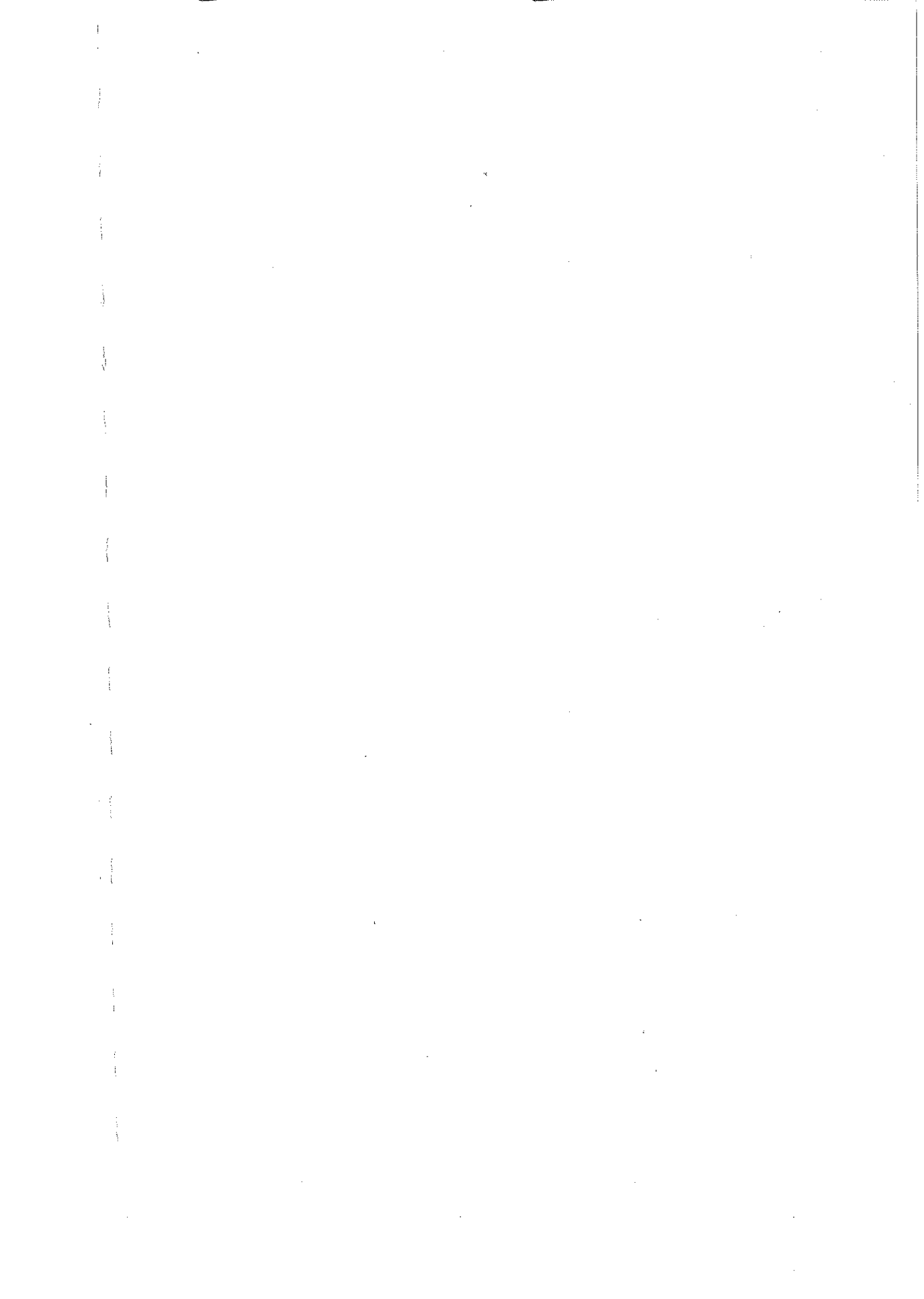
هزینههای ثابت و عملکرد راکتور و دستگاه جدا کننده $\$/\text{hr}$ است در -
حال حاضر میزان تولید R برابر $F_R = 25 \text{ mol R/hr}$ و درجه تبدیل A برابر $X_A = 0.95$ میباشد.



فصل پنجم

طرح راکتور برای انشعاب سردگانه

۵۲ صفحه



فصل هفتم

طرح راکتور برای واکنشهای چند گانه

در فصل گذشته دیدیم که در واکنشهای منفرد عملکرد (اندازه) یک راکتور تحت تاثیر چگونگی جریان در داخل آن قرار میگیرد. اکنون بحث خود را در مورد واکنشهای چند گانه تعمیم داده و نشان خواهیم داد که برای این قبیل واکنشها نیز اندازه راکتور لازم و توزیع محصولات واکنش تابع نوع جریان سیال در داخل راکتور است. بیاد میآوریم که تفاوت بین یک واکنش منفرد و چند گانه در آنستکه برای توضیح سرعت واکنش منفرد تنها یک معادله سرعت کافی است حال آنکه در مورد واکنشهای چند گانه بیش از یک معادله سرعت لازم میباشد.

نظر بآنکه واکنشهای چند گانه بسیار متنوع بوده و وجوه اشتراک بسیار اندکی دارند، ممکنست تصور شود که یافتن اصولی کلی برای طراحی امکان ناپذیر است ولی خوشبختانه چنین نیست زیرا تمام واکنشهای چند گانه را میتوان ترکیبی از دو نوع واکنش اولیه یعنی واکنشهای موازی و واکنشهای پشت سر هم تصور نمود. بدلیل آنکه این واکنشهای اولیه سنگ بنای واکنشهای پیچیده تری که سری موازی نامیده میشود، هستند. ابتدا آنها را مطالعه نموده و خواص مربوط بدانها را مشخص میسازیم و سپس نوع بخصوصی از واکنشهای سری-موازی را در نظر گرفته و نشان خواهیم داد که چگونه مشخصات آن بوسیله واکنشهای موازی و پشت سر هم توضیح داده میشود.

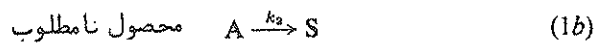
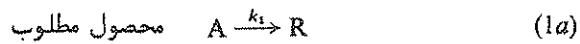
برای انجام اینکار از روش عمومی و علامات اختصاری موجود استفاده مینمائیم بسادگی درمی یابیم که "بکار بردن غلظت مناسب تر از میزان تبدیل میباشد و ثانياً؛ برای مطالعه نحوه توزیع غلظت محصولات، بهترین روش عبارت از حذف متغیر زمان بوسیله تقسیم دواربطه سرعت بر یکدیگر است. باین ترتیب معادلاتی حاصل خواهند شد که تغییرات غلظت ترکیب شوندهگان را نسبت بیکدیگر بدست خواهند داد. این قبیل روابط را با سهولت بیشتری میتوان مورد عمل قرارداد. بنابراین مطالعات ما دو جنبه خواهد داشت، اول محاسبه اندازه راکتور و دیگر چگونگی توزیع محصولات واکنش،

دو خواسته مورد نظر یعنی راکتور کوچک و توزیع مطلوب محصولات واکنش ممکنست با یکدیگر تباین داشته باشد باین معنی که یک طرح مشخص شاید از نظر یکی از خواسته‌ها بسیار خوب و از نظر خواسته دیگر نامطلوب باشد، در چنین حالتی تحزیه و تحلیل اقتصادی بهترین صورت ممکن را روشن خواهد نمود. ولی بطور کلی نحوه توزیع محصولات مهم تر بوده و باین دلیل در این فصل مناسب‌ترین طرح را از نظر توزیع محصولات یعنی عاملی که هیچگونه نقشی در واکنشهای منفرد بعیده نداشت بررسی مینامیم.

بالاخره در این فصل از اثر تراکم صرفنظر مینمائیم یعنی فرض میکنیم $\varepsilon = 0$ باشد به عبارت دیگر عوامل زمان اقامت، زمان باقی ماندن در راکتور، زمان پر شدن و معکوس سرعت پر شدن را یکسان فرض کرده و بحای یکدیگر بکار خواهیم برد.

مطالعه کیفی درباره توزیع محصولات

تحزیه A را از طریق دو مسیر زیر در نظر میگیریم:



معادلات سرعت مربوطه بقرار زیر فرض میشوند.

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{a_1} \quad (2a)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{a_2} \quad (2b)$$

از تقسیم رابطه (2b) بر (2a) سرعت نسبی تشکیل R و S بدست میآید:

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

و ما میخواهیم که این نسبت تا حد امکان کوچک باشد.

در این رابطه تنها C_A را میتوان تغییر داد و کنترل نمود (a_2, a_1, k_2, k_1) در مورد یک سیستم خاص و در دمای ثابت مقادیری ثابت هستند) میتوان مقدار C_A را در راکتور بیکی از طرق زیر پائین نگاهداشت:

با استفاده از یک راکتور mixed، زیاد گرفتن میزان تبدیل، افزایش اجسام بی‌اثر در خوراک ورودی و یا کاهش فشار در سیستم‌های گازی. بالعکس میتوان مقدار C_A را با استفاده از یک راکتور batch و یا plug، پائین گرفتن میزان تبدیل، حذف اجسام بی‌اثر در خوراک ورودی، و یا افزایش فشار در سیستمهای گازی بالا نگاه داشت. برای واکنشهایی با معادله (۱) مقدار A را باید بچه ترتیب در نظر گرفت؟

در صورتیکه $a_1 > a_2$ و یا به عبارت دیگر درجه واکنش مطلوب بزرگتر از واکنش نامطلوب باشد، $a_2 - a_1$ منفی بوده و از معادله (۳) دیده میشود که غلظت A باید زیاد

باشد زیرا نسبت S/R را کاهش میدهد.

در نتیجه یک راکتور batch یا plug تولید R را افزایش داده و علاوه حداقل اندازه ممکن را خواهد داشت.

اگر $a_2 < a_1$ و یا درجه واکنش مطلوب کوچکتر از واکنش نامطلوب باشد برای افزایش تولید R احتیاج به غلظت کوچکتری از A است. ولی چنین شرطی مستلزم استفاده از راکتور بزرگتری نیز میباشد. متأسفانه در این حالت توزیع مطلوب محصولات واکنش مغایر با کوچکی ابعاد راکتور است، و بهترین طرح با بستی تعادلی بین این دو شرط متناقض برقرار نماید.

در صورتیکه $a_2 = a_1$ و یا درجات هر دو واکنش یکسان باشد، معادله ۳ بصورت زیر در خواهد آمد:

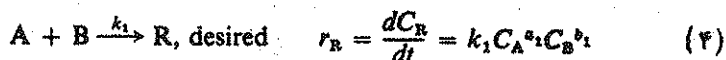
$$\frac{r_B}{r_R} = \frac{dC_B}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} = \text{constant}$$

و بنابراین توزیع محصولات بوسیله نسبت k_2/k_1 کنترل شده و ارتباطی با نوع راکتور نخواهد داشت و در نتیجه طراحی چنین سیستمی منحصر بطرح راکتور مطلوب میگردد. بغیر از روشهای مذکور در فوق با تغییر نسبت k_2/k_1 نیز میتوان توزیع محصولات را کنترل نمود.

این عمل یکی از دو طریق زیر صورت میگیرد:

- ۱- با تغییر درجه حرارت واکنش - اگر انرژی فعالیت دو واکنش متفاوت باشند یا تغییر دما نسبت k_2/k_1 تفاوت پیدا خواهد کرد.
- ۲- با استفاده از یک کاتالیزر - یکی از مهمترین خواص کاتالیزر کند کردن و یا تند نمودن واکنشهای خاص میباشد.

این روش شاید از هر طریق دیگری برای کنترل کردن توزیع محصولات موثرتر باشد. برای واکنشهای موازی دیگر، استدلال مشابه حالت قبل است. مثلاً "واکنش زیر را در نظر میگیریم:



از تقسیم رابطه ۵ بر ۴ نتیجه میشود

$$\frac{r_B}{r_R} = \frac{dC_B}{dC_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} C_B^{b_2 - b_1} \quad (6)$$

و نظر بآنکه R محصول مطلوب است، باید عبارت:

$$\frac{dC_B}{dC_R} \quad \text{یا} \quad \frac{k_2}{k_1} C_A^{a_2 - a_1} C_B^{b_2 - b_1}$$

بحد اقل برسد ،

بنابراین باید بطور جداگانه مقادیر $a_2 - a_1$ و $b_2 - b_1$ را برای تحقیق آنکه مثبت و یا منفی هستند در نظر گرفت این امر روشن خواهد کرد که مقادیر A و B کم و یا زیاد باید انتخاب شوند .

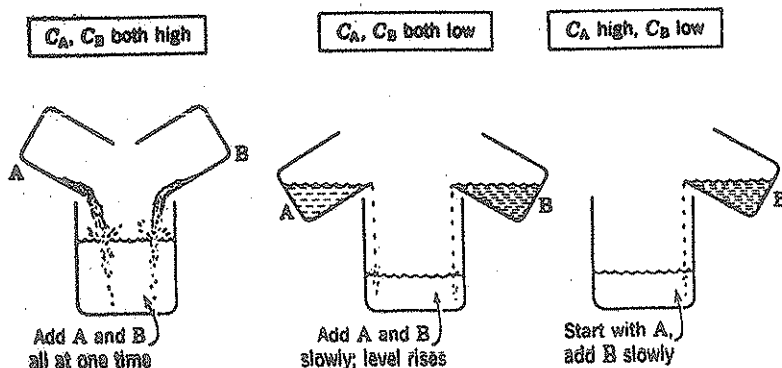
اکنون میتوان مطالب گفته شده را بشروح زیر خلاصه کرد .

برای واکنشهای موازی ، غلظت ترکیب شوندگان ، کلید کنترل توزیع محصولات را تشکیل میدهد . غلظت زیاد از ترکیب شونده بهفع واکنش درجه بالاتر و غلظت کم ترکیب شونده بر له واکنش درجه پایین تر است . حال آنکه در مورد واکنشهای هم درجه میزان غلظت تاثیر در توزیع محصولات ندارد .

با توجه بمطالبی که ذکر شد دیده میشود که بسته به سینتیک واکنشهای رقابتی ترکیبی از غلظتهای کم و یا زیاد ترکیب شوندگان مورد لزوم میباشد . این ترکیب با کنترل غلظت مولفه های تشکیل دهنده خوراک (مثلاً با انتخاب بعضی از آنها بمقدار زیاد) و تعیین نحوه اختلاط سیالها میسر میگردد .

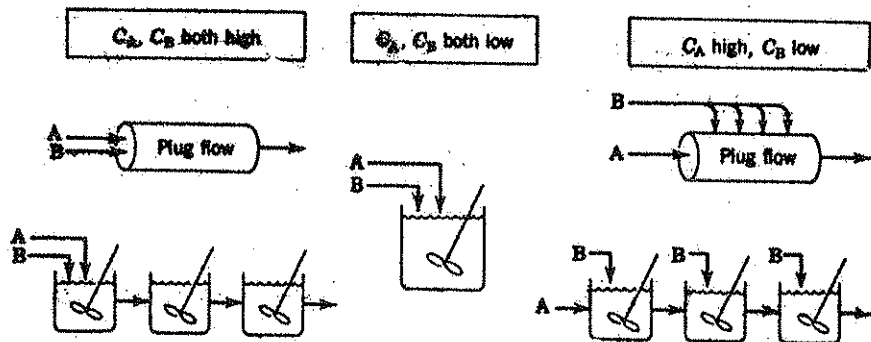
شکل های ۱ و ۲ روشهای تماس دو سیال ترکیب شونده را در حالت های مداوم و غیر مداوم وقتی غلظت هر دو زیاد و یا کم باشد و نیز وقتی غلظت یکی کم و دیگری زیادتر است نشان میدهد . بطور کلی قبل از آنکه بتوان بهترین نحوه تماس سیالها را تعیین نمود ، بایستی تعداد سیالها ، امکان جریان برگشتی و بهای روشهای مختلف عمل مورد مطالعه قرار گیرد .

بهر حال استفاده از روش صحیح تماس عامل بسیار مهم در بدست آوردن توزیع مطلوب



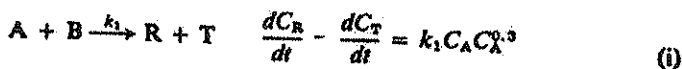
شکل ۱ - روشهای اختلاط ترکیب شوندگان بطور غیر مداوم برای آنکه غلظتهای متفاوتی از آنها حاصل گردد .

مخسولات حاصل از این واکنشهای چندگانه است.

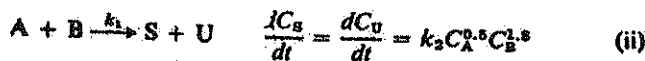


شکل ۲ - روشهای اختلاط ترکیب شوندها بطور مداوم برای آنکه غلظتهای متفاوتی از آنها حاصل گردد.

مثال ۱ - نحوه اختلاط در واکنشهای موازی؛
واکنش مطلوب زیر در فاز مایع



همراه با واکنش نامطلوب ذیل صورت میگیرد:



از نظر توزیع مطلوب محصولات بهترین و نامناسبترین روشهای اختلاط را با توجه به شکل ۲ مشخص نمایید.

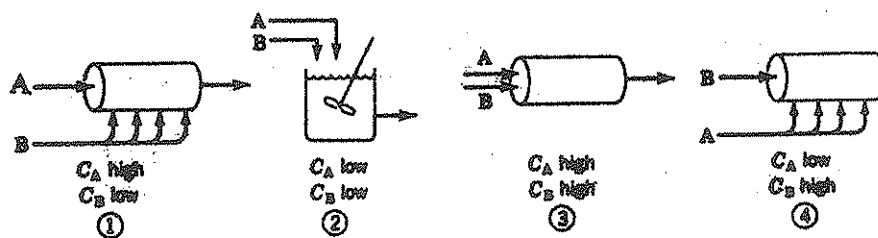
حل:

از تقسیم رابطه (ii) بر (i) نسبت زیر بدست میآید:

$$\frac{r_B}{r_R} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{-0.5} C_B^{1.5}$$

که باید تا حد امکان کوچک شود. بموجب قانون واکنشهای موازی باید غلظت A زیاد و B کم باشد و نظر بآنکه وابستگی واکنش به غلظت B بیشتر از A است، کم کردن غلظت B مهمتر از افزایش غلظت A خواهد بود. و بنابراین روشهای اختلاط ترکیب شوندها بترتیب شکل E1 میباشد.

تذکر: مثال ۲ نتایج کیفی را تأیید مینماید، البته باید توجه داشت که روشهای اختلاط دیگری نیز وجود دارد که از روشهای مذکور در این مثال بهتر میباشد. مثلاً "اگر



بتوان مقدار اضافی از یک ترکیب شونده را بگار برد و یا امکان جدا سازی و جریان مجدد ترکیب شونده تبدیل نشده موجود باشد، توزیع مطلوب تری از محصولات واکنش بدست خواهد آمد.

مطالعه کمی توزیع محصولات و اندازه راکتور - در صورتیکه معادلات سرعت برای هر واکنش در دست باشد میتوان توزیع کمی محصولات و اندازه راکتور لازم را محاسبه کرد. برای سهولت کار در محاسبه توزیع محصولات دو پارامتر ϕ و ψ را در نظر میگیریم. ابتدا تجزیه ترکیب شونده‌ای مانند A را در نظر گرفته و فرض میکنیم ψ جزئی از A باشد که در هر لحظه به محصول واکنش یعنی R تبدیل میشود. ما این عامل را نسبت تشکیل آبی R می‌نامیم. بنابراین در هر غلظت A خواهیم داشت:

$$\psi = \left(\frac{\text{مولهای R تولید شده}}{\text{مولهای A ترکیب شده}} \right) = \frac{dC_B}{-dC_A} \quad (7)$$

برای هر دسته مشخص از واکنشها و معادلات سرعت، ψ تابع ویژه‌ای از C_A خواهد بود و نظر بآنکه C_A معمولاً در داخل راکتور تغییر می‌نماید، ψ نیز در نقاط مختلف راکتور تغییر خواهد کرد.

باین دلیل عامل دیگری مثل ϕ را به عنوان نموداری از تمام A تبدیل شده به R در نظر گرفته و آنرا تابع تشکیل کلی R می‌نامیم. بنابراین تابع تشکیل کلی R مقدار متوسط تمام توابع تشکیل آبی در نقاط مختلف راکتور می‌باشد. پس میتوانیم بنویسیم:

$$\phi = \left(\frac{\text{all R formed}}{\text{all A reacted}} \right) = \frac{C_{Bf}}{C_{A0} - C_{Af}} = \frac{C_{Bf}}{(-\Delta C_A)} = \bar{\phi}_{in reactor} \quad (8)$$

در واقع تابع تشکیل کلی R برای ما حائز اهمیت است زیرا این عامل نحوه توزیع محصولات را در هنگام خروج از راکتور بدست میدهد. مقدار متوسط ψ بستگی به نوع جریان مواد در داخل راکتور دارد. برای جریان *plug* که مقدار C_A بتدریج در

طول راکتور تغییر نمی نماید خواهیم داشت :

$$-\Phi_p = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A \quad (9)$$

برای جریان *mixed* غلظت C_A در تمام نقاط برابر C_{Af} می باشد و بنابراین مقدار φ در تمام راکتور ثابت بوده و خواهیم داشت

$$\Phi_m = \varphi_{\text{evaluated at } C_{Af}} \quad (10)$$

تبدیل نسبی آنی در راکتورهای *mixed* و *plug* که در آنها جسم A از غلظت C_{A0} به C_{Af} میرسد ، بوسیله روابط زیر به یکدیگر مربوط میشود .

$$\Phi_m = \left(\frac{d\Phi_p}{dC_A} \right)_{\text{at } C_{Af}} \quad \text{and} \quad \Phi_p = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \Phi_m dC_A \quad (11)$$

با استفاده از این روابط میتوان میزان تولید در یکی از این دو نوع راکتور را با در دست داشتن میزان تولید در راکتور دیگر محاسبه کرد .

در یک دسته از ۱ و ۲ و N راکتور *mixed* که در آنها غلظت A برابر C_{A1} ، C_{A2} ، ... و C_{AN} می باشد ، تولید کلی را میتوان با جمع تولید آنی در هر یک از N راکتور و با در نظر گرفتن میزان واکنش در هر واحد بدست آورد . بنابراین

$$\varphi_1(C_{A0} - C_{A1}) + \dots + \varphi_N(C_{A,N-1} - C_{AN}) = \Phi_{N \text{ mixed}}(C_{A0} - C_{AN})$$

و از رابطه فوق خواهیم داشت :

$$\Phi_{N \text{ mixed}} = \frac{\varphi_1(C_{A0} - C_{A1}) + \varphi_2(C_{A1} - C_{A2}) + \dots + \varphi_N(C_{A,N-1} - C_{AN})}{C_{A0} - C_{AN}} \quad (12)$$

برای هر نوع راکتور غلظت R خروجی را میتوان مستقیماً "از معادله (۸) بدست

آورد .

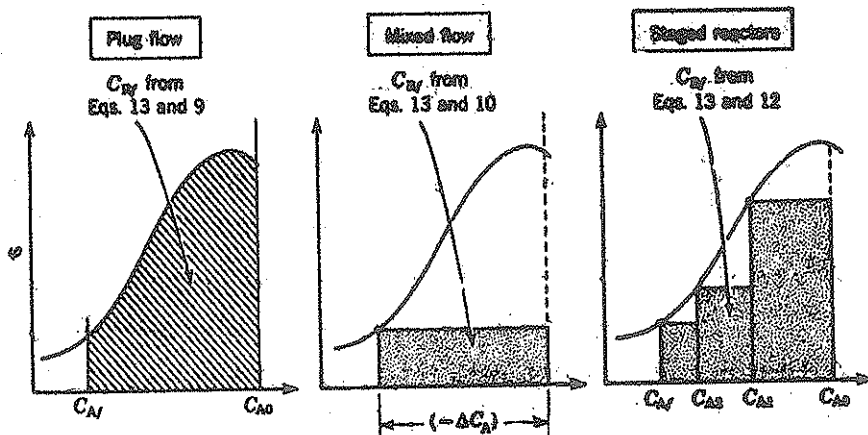
$$C_{Rf} = \Phi(C_{A0} - C_{Af}) \quad (13)$$

شکل ۳ چگونگی بدست آوردن C_{Rf} را در انواع مختلف راکتور نشان میدهد . در مورد یک راکتور *mixed* و با یک سری راکتور *mixed* بهترین غلظت خروجی که مقدار C_{Rf} را ماکزیم نماید با روش حداکثر ساختن سطح مستطیل بدست می آید (به فصل ششم مراجعه شود) .

شکل منحنی φ بر حسب C_A نشان میدهد که چه نوع جریان سیال بهترین نحوه توزیع محصولات را بدست خواهد داد و در شکل ۴ این قبیل منحنیها در حالتی که جریانهای *plug* ، *mixed* و *plug* در اتصال با *mixed* بهترین وضعیت را تشکیل

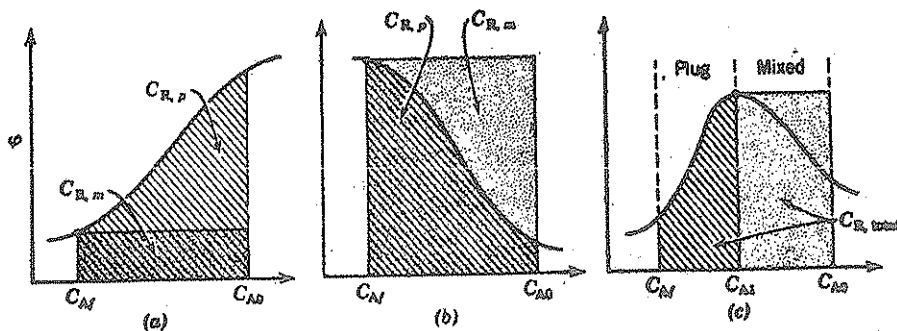
می‌دهند مشاهده می‌شود.

روابط تشکیل نسبی امکان ارتباط توزیع محصولات در انواع مختلف راکتورها و یافتن بهترین روش تماس سیال را میسر می‌سازد. ولی قبل از بکار بردن این روابط باید مطمئن شد که یک شرط لازم برقرار می‌باشد و آن شرط اینست که واکنش مورد نظر موازی و بنحوی باشد که محصولات واکنش اثری در نحوه توزیع آنها نداشته باشند



شکل ۳ - نواحی هاشور خورده مقدار گل R تولید شده را بدست میدهد.

شکل ۴ - نحوه تماس سیالها اگر سطح حاصل حداکثر باشد بیشترین مقدار R تولید شده است. (a) راکتور plug بهترین است (b) mixed بهترین می‌باشد (c) تا نقطه C_{A1} راکتور mixed و سپس راکتور plug بهترین سیستم ممکن است.



شکل ۴ - روش تماسی که در آن سطح عملکرد بیشترین مقدار را دارد حداکثر R را تولید می‌نماید: (a) جریان plug بهترین است. (b) جریان mixed بهترین است. (c) جریان mixed تا نقطه C_{A1} و بدنبال آن جریان plug بهترین است.

ساده‌ترین راه برای امتحان این امر افزودن محصولات واکنش به خوراک ورودی و تحقیق آنستکه توزیع محصولات بدون تغییر می‌ماند.

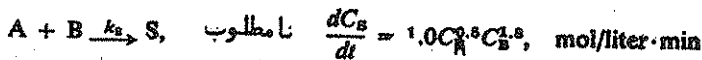
ما تا بحال "تشکیل آبی" R را تنها تابع C_A فرض کرده و بر مبنای مقدار مصرف شده از این جسم آنرا مشخص می‌نمودیم. ولی بطور کلی وقتی تعداد دو و یا بیشتر از اجسام ترکیب شونده در کار باشد، تشکیل آبی را می‌توان به مبنای یکی از اجسام مصرف شده، و یا تمام اجسام مصرف شده و یا بالاخره محصول حاصل از واکنش مشخص نمود. بکار بردن یکی از این طرق بستگی به سهولت محاسبات دارد. بنابراین ما تابع $\varphi(M/N)$ را بعنوان تشکیل نسبی آبی M بر مبنای مقدار از بین رفته و یا تولید شده N تعریف می‌نمائیم. طرز استفاده از تابع "تشکیل آبی" در تعیین نحوه توزیع محصولات واکنشهای موازی توسط Denbigh (۱۹۶۱ و ۱۹۴۲) ارائه گردیده است.

محاسبه حجم راکتور لازم با آنچه در مورد واکنشهای منفرد دیدیم تفاوتی ندارد زیرا بخاطر داریم که سرعت از بین رفتن یک جسم در مسیرهای متعدد در یک واکنش برابر با مجموع سرعت‌های از بین رفتن آن جسم در هر مسیر می‌باشد یعنی

$$r = r_1 + r_2 + \dots$$

مثال ۲ - توزیع محصولات در واکنشهای موازی

در واکنش رقابتی زیر که در فاز مایع انجام می‌گیرد:



مقدار ناخالصی را در محصولات خروجی از راکتور که از ۹۰٪ تبدیل A و B

خالص هر کدام به غلظت اولیه 20 mol/liter بدست آمده است حساب کنید.

(a) در راکتور plug

(b) در راکتور mixed

(c) در سیستمی بهتر از دو حالت قبل و شامل راکتورهای plug-mixed مطابق

مثال ۱ - ۷.



حل:

در مورد این واکنش "تشکیل آبی" R با رابطه زیر داده میشود.

$$\varphi = \frac{dC_B}{dC_R + dC_B} = \frac{k_1 C_A C_B^2}{k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A^2 C_B^2} = \frac{1}{1 + C_A^{-0.5} C_B^2}$$

Plug flow. (a) - با ملاحظه شکل ضمیمه E2a و توجه باینکه غلظت‌های اولیه هر کدام از اجسام A و B در مخلوط خوراک ورودی برابر $C_{A0} = C_{B0} = 10 \text{ mol/liter}$ می باشد و نیز در هر لحظه $C_A = C_B$ است، با استفاده از معادله (۸) خواهیم داشت:

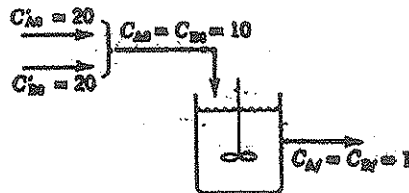
$$\Phi_p = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A = \frac{-1}{10 - 1} \int_{10}^1 \frac{dC_A}{1 + C_A} = \frac{1}{9} \ln(1 + C_A) \Big|_1^{10} = 0.19$$

بنابراین میزان ناخالصی در محصولات R - S برابر ۸۱٪ می باشد.

Mixed flow. (b) - با مراجعه به شکل E2b و استفاده از معادله (۹) خواهیم داشت:

$$\Phi_m = \varphi_{\text{at exit conditions}} = \frac{1}{1 + C_{Af}} = \frac{1}{1 + 1} = 0.5$$

و بنابراین ناخالصی‌ها در محصول R - S در این حالت برابر ۵۰٪ است.



E2b

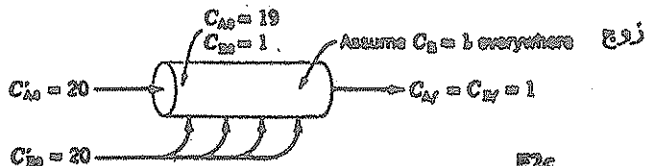
Plug (A) - mixed (B) (c) با فرض آنکه B بهترینی داخل راکتور شود که غلظت آن در طول راکتور برابر $C_B = 1 \text{ mol/liter}$ باشد، غلظتها مطابق آنچه در شکل E2c نشان داده شده خواهد گردید.

با محاسبه تغییرات C_A در سراسر راکتور خواهیم داشت:

$$\Phi = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A = \frac{-1}{19 - 1} \int_{19}^1 \frac{dC_A}{1 + C_A^{-0.5} (1)^{1.5}} = \frac{1}{18} \int_1^{19} \frac{dC_A}{1 + C_A^{1.5}}$$

$$= \frac{1}{18} \left[(19 - 1) - 2(\sqrt{19} - 1) + 2 \ln \frac{1 + \sqrt{19}}{2} \right] = 0.741$$

و در نتیجه ناخالصی در محصول R - S برابر ۲۵/۹۰٪ می باشد.



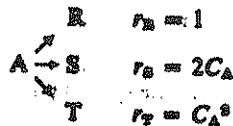
E2c

توجه: این نتایج آنچه را که در مثال ۱ - ۷ بیان کردیم تأیید می نماید. همچنین در حالت (e) اگر C_B نیز در طول راکتور تغییر نماید مسئله به مراتب پیچیده تر خواهد گردید. برای اطلاعات بیشتر در این مورد به کتاب (۱۹۶۳) *Kramers and Westerterp* مراجعه نمایید.

مثال ۳ - بهترین شرایط عمل برای واکنشهای موازی.

غالباً "یک واکنش مطلوب و مورد نظر همراه با تعدادی واکنشهای جانبی و نامطلوب است که درجه برخی از این واکنشها ممکنست بزرگتر و یا کوچکتر از واکنش اصلی باشد. برای امتحان آنکه چه طرزکاری بهترین توزیع محصولات واکنش را حاصل می نماید ابتدا ساده ترین حالت یعنی تجزیه A را توسط واکنشهای موازی در نظر میگیریم.

$$C_{A0} = 2$$



میخواهیم حداکثر مقدار C_B را در حالت ایزوترمال بدست آوریم.

(a) با استفاده از یک راکتور mixed

(b) با استفاده از یک راکتور plug

(c) با استفاده از راکتور انتخابی در صورتیکه A ترکیب نشده را بتوان از محصولات

خروجی جدا نموده و با غلظت $C_{A0} = 2$ به خوراک اصلی اضافه کرد.

حل:

نظر بآنکه S محصول مورد نظر است، تابع "تشکیل آبی" را برحسب S می نویسیم.

یعنی:

$$\varphi(S/A) = \frac{dC_B}{dC_B + dC_S + dC_T} = \frac{2C_A}{1 + 2C_A + C_A^2} = \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2}$$

رسم این تابع، منحنی شکل ۳۳ را حاصل مینماید و مقدار ماکزیمم آن وقتی است که:

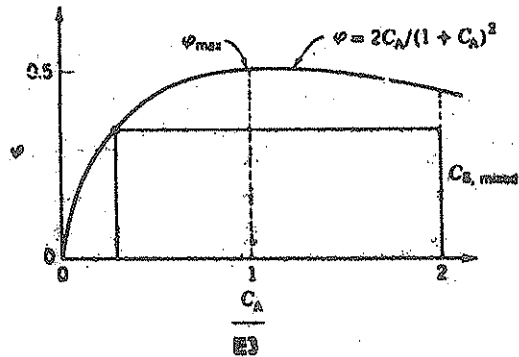
$$\frac{d\varphi}{dC_A} = \frac{d}{dC_A} \left[\frac{2C_A}{(1 + C_A)^2} \right] = 0$$

پس از حل معادله فوق خواهیم داشت:

$$\varphi = 0.5 \quad \text{at } C_A = 0$$

(a) راکتور Mixed حداکثر S وقتی بدست میآید که مستطیل زیر منحنی φ برحسب

C_A بزرگترین سطح را داشته باشد. شرایط مورد نظر را میتوان با از طریق ماکزیمم کردن سطح مستطیل ویا بروش جبری محاسبه کرد. نظر بآنکه توابع موجود شکل ساده دارند این مسئله را از طریق جبری حل می نمایم.



با استفاده از معادلات (۱۰) و (۱۳) خواهیم داشت:

$$C_{Bf} = \phi(S/A) \cdot (-\Delta C_A) = \phi(S/A) \cdot (-\Delta C_A) = \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2} (C_{A0} - C_A)$$

ا دیفرانسیل گیری از معادله اخیر و قرار دادن آن برابر صفر شرایطی که در تحت آن S حداکثر مقدار ممکن را خواهد داشت بدست می آوریم.

$$\frac{dC_{Bf}}{dC_A} = \frac{d}{dC_A} \left[\frac{2C_A}{(1 + C_A)^2} (2 - C_A) \right] = 0$$

و از آنجا بهترین نحوه عملکرد راکتور mixed بصورت زیر حاصل میشود:

$$C_{Bf} = 1 \quad \text{at} \quad C_{Af} = \frac{1}{2}$$

(b) راکتور plug - مقدار S وقتی حداکثر است که سطح زیر منحنی ϕ بر حسب C_A ماکزیمم باشد و این شرط تنها از تبدیل 100% حاصل میشود. بنابراین از معادلات ۹ و ۱۳ خواهیم داشت:

$$C_{Bf} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi(S/A) dC_A = \int_0^2 \frac{2C_A}{(1 + C_A)^2} dC_A$$

محاسبه این انتگرال بهترین نحوه عملکرد راکتور plug را بشکل زیر بدست میدهد:

$$C_{Bf} = 0.867 \quad \text{at} \quad C_{Af} = 0$$

(c) راکتور انتخابی همراه با جدا سازی و جریان مجدد ترکیب شونده مصرف نشود - نظر بآنکه هیچ مقدار ترکیب شونده بصورت تبدیل نشده از سیستم خارج نمیشود.

مسئله مهم بکار بردن راکتور تحت شرایطی است که "تبدیل آبی" بزرگترین مقدار خود را داشته باشد. و این در $C_A = 1$ که $\phi(S/A) = 0.5$ است حاصل میشود. بنابراین باید از یک راکتور mixed که در غلظت $C_A = 1$ عمل نماید استفاده کرد و در اینصورت ۵۰٪ جسم A را بشکل ترکیب نشده باید بهخوراک اصلی بازگرداند.

تذکر - خلاصه مطالب مذکور بهقرار زیر است:

مولهای S تولید شده)	A ترکیب شده	=	(a)	0.33				
مولهای A ترکیب شده						=	(b)	0.43	
									=

بنابراین یک راکتور mixed که در بالاترین مقدار ϕ عمل نماید به همراه جدا سازی و جریان مجدد ترکیب شونده تبدیل نشده بهترین نحوه توزیع محصولات را حاصل خواهد نمود. این نتیجه در مورد واکنشهای موازی از درجات مختلف عمومیت دارد.

واکنشهای پشت سر هم

واکنشهای پشت سرهم دووجه اول

برای سهولت مطلب واکنش زیر را در نظر گرفته



و فرض میکنیم که تنها در حضور نور انجام گیرد. یعنی بمحض قطع نور، متوقف شود و نیز معادلات سرعت آنرا بصورت زیرتصور مینمائیم.

$$r_A = -k_1 C_A \quad (15)$$

$$r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (16)$$

$$r_S = k_2 C_B \quad (17)$$

بحث ما بطور کلی در مورد این واکنشها انجام می شود.

بحث کیفی در مورد توزیع محصولات واکنش - دو روش مختلف زیر را برای فعل و انفعال

A که در ظرفی قرار دارد در نظر میگیریم.

در روش اول تمام محتویات ظرف در معرض تابش نور قرار میگیرد و در روش دوم

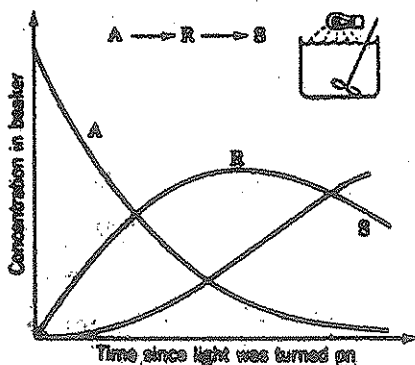
جریان کوچکی از A را بطور مداوم از ظرف خارج نموده، تحت تشعشع قرار داده و سپس

به ظرف باز میگردانیم.

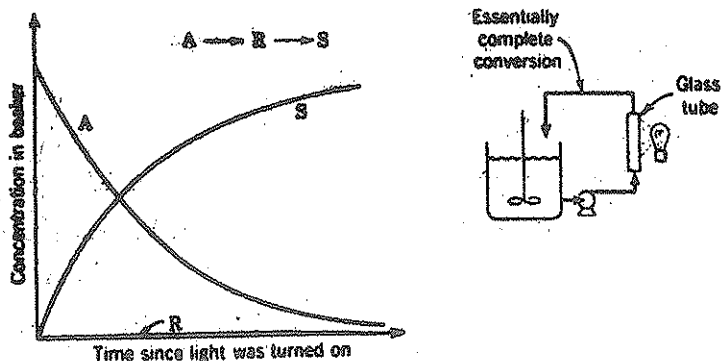
شدت جذب نور در هر دو مورد یکسان است. این دو روش را در شکلهای ۵ و ۶

نشان داده ایم. در ضمن واکنش، A مصرف شده و محصولاتی حاصل میگردد. آیا نحوه

توزیع محصولات واکنش در این دو حالت با یکدیگر متفاوت است؟ و آیا میتوان باین برش در مورد هر ثابت سرعتی بطور کیفی پاسخ داد؟



شکل ۵ - منحنی های غلظت در زمان در صورتیکه محتویات ظرف بطور یکنواخت تحت تشعشع قرار گیرد.



شکل ۶ - منحنی های غلظت - زمان برای محتویات ظرف در صورتیکه در هر لحظه جزئی از سیال تحت اثر نور قرار گیرد.

در ظرف اول وقتی محتویات آن بطور یکسان تحت اثر نور قرار گیرد ، اولین ذره نور تنها A را تحت تاثیر قرار خواهد داد زیرا در ابتدا فقط A وجود دارد ، نتیجه تشکیل ملکول R است . ذره بعدی نور A و R را برقابت با یکدیگر برخواهد انگیزت ولی چون مقدار A بسیار زیادتر از R است قسمت اعظم انرژی را جذب نموده و مقادیر بیشتری R تولید خواهد کرد . بنابراین غلظت R بتدریج افزایش یافته و غلظت A پافین خواهد آمد . این تحول آنقدر ادامه خواهد یافت تا غلظت A به مقدار قابل توجهی

رسیده و بتواند با A برقاوت ببردازد. وقتی چنین حالتی روی دهد غلظت R بماکزیم خود رسیده است. و پس از آن سرعت تجزیه R بیشتر از سرعت تولید آن گردیده و در نتیجه از غلظت R کم خواهد شد. شکل معمولی منحنی غلظت زمان در این حالت در شکل ۵ نموده شده است.

در روش دوم، جزء کوچکی از محتویات بشر بطور پیوسته از آن جدا شده و تحت تاثیر نور قرار گرفته و سپس به ظرف باز میگردد با وجود آنکه مقدار کلی جذب نور در دو روش یکسان است معینا شدت تشعشع رسیده به جزء کوچک سیال در حالت دوم بمراتب بیشتر از اول بوده و ممکنست در صورتیکه شدت جریان سیال زیاد نباشد تبدیل A بطور کامل انجام گیرد. در چنین حالتی A از ظرف خارج شده و S با آن باز میگردد. بنابراین با گذشت زمان غلظت A با هستگی کم شده و S افزایش مییابد و R وجود نخواهد داشت. این تغییرات در شکل ۶ نشان داده شده است.

نحوه توزیع محصولات واکنش در این دو روش کاملا متفاوتست و دو حالت حدی را نشان میدهد، در یکی حداکثر R ممکن بوجود میآید و در دیگری بمیزان حداقل حاصل گردیده و یا اصلا ایجاد نمیشود.

چگونه میتوان این پدیده را مشخص نمود؟ بخاطر داریم که در روش اول محتویات ظرف در تمام مدت متجانس بوده و ترکیب نسبی با زمان با آرامی تغییر می نمود. حال آنکه در روش دوم شاخه کوچکی از سیال ترکیب شده بطور مداوم با سیال ترکیب نشده داخل ظرف مخلوط می گردید. به عبارت دیگر دو سیال با ترکیبهای نسبی متفاوت با یکدیگر مخلوط میشدند. این بحث قانون زیر را در مورد نحوه توزیع محصولات واکنشهای پشت سر هم حاصل می نماید.

در واکنشهای پشت سر هم نحوه اختلاط سیالهایی با غلظت متفاوت کلید تشکیل جسم میانی می باشد. حداکثر مقدار هر جسم و با اجسام میانی وقتی حاصل میشود که از مخلوط شدن سیالهایی با ترکیبهای نسبی متفاوت و یا درجات تبدیل مختلف جلوگیری بعمل آید.

نظر بآنکه جسم میانی غالبا محصول مطلوب واکنش است، این قانون بما اجازه میدهد که تاثیر سودمندی سیستمهای متفاوت راکتورها را ارزیابی نمائیم. مثلا در راکتورهای plug و batch حداکثر مقدار R تولید خواهد شد زیرا در این راکتورها عمل اختلاط سیالهای متفاوت انجام نمی گیرد. بالعکس در راکتور mixed مقدار تولید R کم است چون در این حالت خوراک تازه از A خالص بطور مداوم با محتویات ترکیب شده داخل راکتور مخلوط میگردد.

مثالهای زیر این نکته را بخوبی روشن می نماید و پس از آن این مطلب را بطور

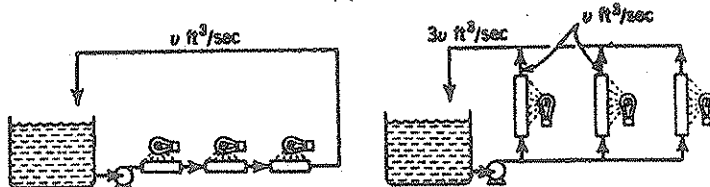
کمی بررسی خواهیم نمود .

مثال ۴ - روش اختلاط مطلوب برای واکنشهای پشت سر هم .

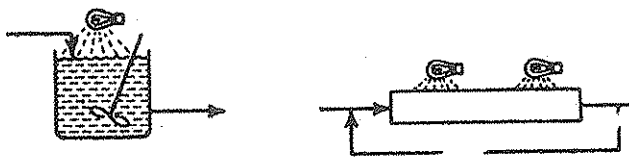
بین هر زوج از روشهای داده شده در شکل E4 ، روشی را که در آن R بیشتری تولید میشود انتخاب نموده و مختصراً " دلیل آنرا توضیح دهید . واکنش عبارت است از :



(a)



(b)



(c)

E4.

حل :

(a) در مورد واکنشهای نسبتاً " کند هر دو سیستم مناسب هستند و حداکثر مقدار را حاصل می نمایند . ولی برای واکنشهای تند و اختلاط غیر کافی ، غلظت محصولات در آن قسمت از ظرف که در معرض تابش مستقیم نور قرار دارد ممکنست بیش از نقاط دیگر گردد . نتیجه این عدم تجانس کاهش تولید R خواهد بود . بنابراین در مورد واکنشهای تند سیستم اول مرجح است .

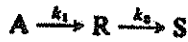
(b) برای واکنشهای کند بطوریکه میزان تبدیل در هر جریان عبوری اندک باشد ، هر دو سیستم مناسب می باشند ولی در مورد واکنشهای تند سیستم دوم ترجیح داده میشود . زیرا میزان تبدیل بازای هر عبور در این سیستم تقریباً $\frac{1}{3}$ سیستم اول است . بنابراین در این حالت سیالهایی با غلظتهای کمتر متفاوت مخلوط میشوند .

(c) برای مطالعه این وضعیت ، ابتداء شدتهای متفاوتی از جریان برگشتی در سیستم دوم را در نظر میگیریم . وقتی جریان برگشتی وجود نداشته باشد با راکتور plug

سروکار خواهیم داشت که در آن عمل اختلاط انجام نمیگیرد و بنابراین حداکثر مقدار R حاصل میشود. در نتیجه سیستم دوم بدون جریان برگشتی مرجح است.

مطالعه کمی، راکتور Plug و یا Batch

در فصل سوم معادلاتی که تغییرات غلظت سازندگان واکنش تک ملکولی و پشت سر هم زیر را در یک راکتور batch بدست میداد، ارائه نمودیم:



در آن مطالعه فرض کردیم که خوراک ورودی محتوی اجسام R و S نباشد. در صورتیکه زمان واکنش را با زمان پر شدن گنجایش تعویض نماییم، معادلات حاصل در مورد راکتورهای plug نیز صادق خواهند بود. بنابراین

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 \tau} \tag{3.47}$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \tag{3.49}$$

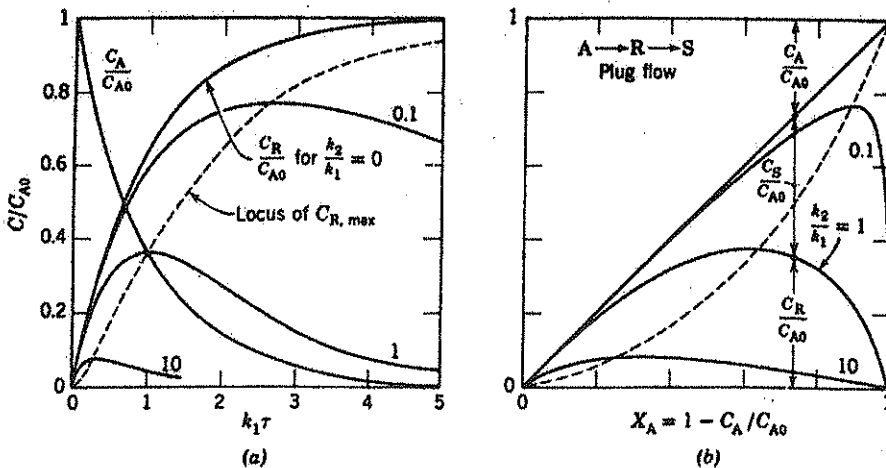
$$C_B = C_{A0} - C_A - C_R$$

حداکثر غلظت جسم میانی و زمان رسیدن آن با روابط زیر داده میشوند.

$$\frac{C_{R, \max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2 - k_1)} \tag{3.52}$$

$$\tau_{p, \text{opt}} = \frac{1}{k_{\log \text{ mean}}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \tag{3.51}$$

در این نقطه همچنین سرعت تولید S نیز حداکثر خواهد بود.

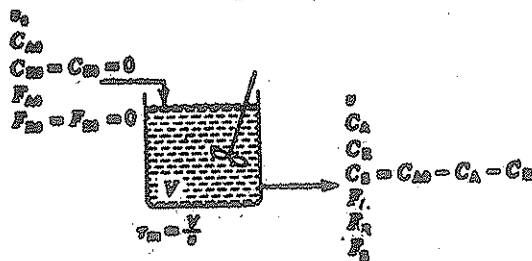


شکل ۷ - مشخصات واکنشهای تک ملکولی در یک راکتور plug: $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ (a) منحنی غلظت - زمان و (b) غلظتهای نسبی اجزاء واکنش.

شکل 7a که برای مقادیر مختلف k_2/k_1 تهیه شده است نشان میدهد که چگونه این نسبت، منحنی‌های مربوط به جسم میانی R را کنترل می‌نماید. شکل 7b، منحنی - مستقل از زمان، غلظتهای اجسام موجود در واکنش را بیکدیگر ارتباط میدهد.

مطالعه کمی، راکتور Mixed

میخواهیم منحنی‌های غلظت - زمان را برای واکنش پست سر هم مورد بحث که در یک راکتور mixed انجام می‌گیرد بدست آوریم. در این مورد از شکل 8 کمک می‌گیریم و فرض می‌نمائیم که خوراک ورودی محتوی S و R نباشد.



شکل 8 - منفرهای مربوط به واکنشهای پست سر هم (S و R) در خوراک موجود نیستند (که در یک راکتور mixed انجام می‌گیرد).

موازنه مواد - بوط بهر سازنده در حالت مداوم عبارتست از:

$$(۴-۱) \quad \text{از جین: رفتن در اثر واکنش + خروجی} = \text{ورودی}$$

که در مورد ترکیب شوندده A خواهد شد:

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

یا

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

با توجه باینکه:

$$\frac{V}{v} = \tau_m = \tau$$

$$(۱۸)$$

پس از تنظیم خواهیم داشت:

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

$$(۱۹)$$

برای محصول R معادله موازنه جرم (۴-۱) خواهد شد.

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

یا

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

از معادلات ۱۸ و ۱۹ نتیجه میشود:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau_m}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)} \quad (20)$$

مقدار C_B بسادگی و با توجه به رابطه زیر بدست خواهد آمد:

$$C_A + C_R + C_B = C_{A0} = \text{ثابت}$$

در نتیجه:

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1 k_2 \tau_m^2}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)} \quad (21)$$

غلظت ماکزیمم و زمان پر شدن گنجایش مربوط به R با محاسبه $dC_R/d\tau_m = 0$ حاصل خواهد گردید.

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

که به عبارت زیر ساده میشود:

$$\tau_{m,opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad (22)$$

غلظت R در این لحظه با قرار دادن معادله ۲۲ در ۲۰ بدست می‌آید.

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{[(k_2/k_1)^{1/2} + 1]^2} \quad (23)$$

منحنی‌های غلظت - زمان برای مقادیر مختلف k_2/k_1 در شکل ۹ داده شده‌اند. منحنی مستقل از غلظت، شکل ۹ ب، غلظتهای اجسام مختلف را بیکدیگر ارتباط میدهد. نکاتی در مورد نحوه عملکرد، مطالعات سرعت و طراحی

شکلهای ۷ و ۹ منحنیهای عمومی زمان - غلظت را در راکتورهای plug و mixed نشان داده و چگونگی بهسرفت واکنش را بدست میدهد. مقایسه این منحنیها نشان میدهد که با استثنای وقتی که $k_1 = k_2$ است زمان لازم برای تشکیل حداکثر مقدار R در راکتور plug همواره کمتر از راکتور mixed می‌باشد و هرچه نسبت k_2/k_1 از واحد دورتر شود این تفاوت بزرگتر خواهد گردید.

(نگاه کنید به معادلات ۲۲ و ۵۱ - ۳). علاوه در مورد هر واکنش، حداکثر مقدار R ممکن در یک راکتور plug بیشتر از راکتور mixed است (نگاه کنید به معادلات ۲۳ و ۵۲ - ۳). این مطالب نتایجی را که بطور کیفی بدست آوریم تأیید می‌نماید. شکلهای ۷ ب و ۹ ب منحنیهای مستقل از زمان، توزیع محصولات را در طول واکنش نشان میدهد. این قبیل منحنیها در مطالعات سرعت واکنش مورد استعمال زیادی دارند زیرا امکان تعیین k_2/k_1 را بوسیله منطبق ساختن اعداد تجربی با یکی از منحنیهای

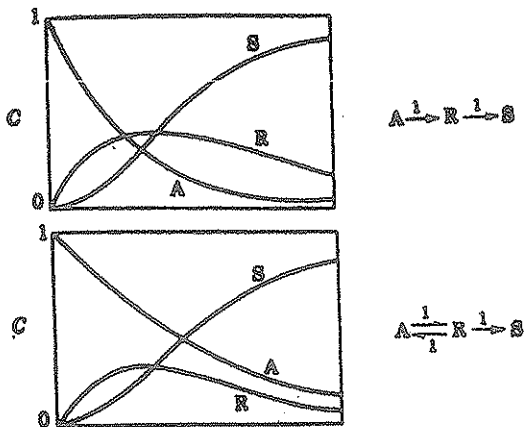
غلظت ترکیب شونده در خوراک ورودی می باشد. مانند خاصیت واکنشهای موازی افزایش غلظت بنفع واکنش درجه بالاتر و کاهش غلظت بنفع واکنش درجه کمتر است. این مسئله سبب جابجایی $C_{R,max}$ گردیده و از این خاصیت برای بهبود توزیع محصولات واکنش میتوان استفاده نمود.

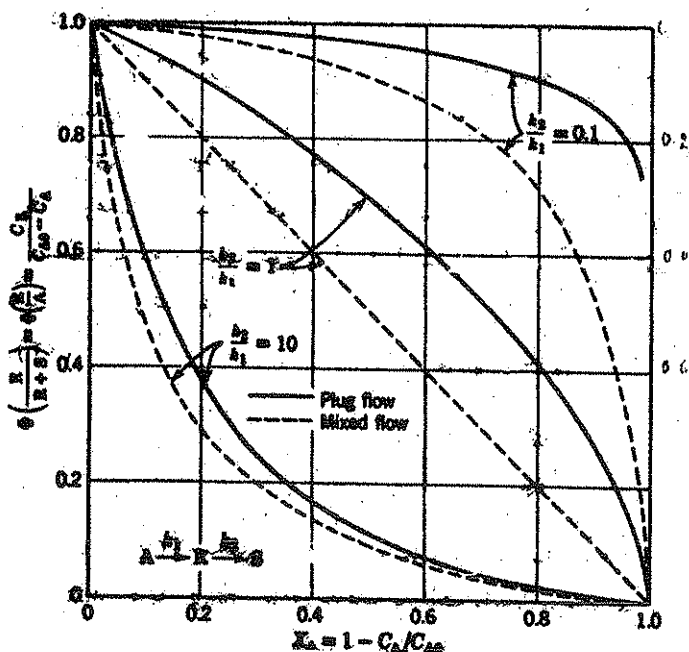
واکنشهای برگشت پذیر پشت سرهم و یا موازی

حل معادلات سرعت واکنشهای چند گانه برگشت پذیر حتی از درجه اول مشکل است. لذا ما فقط مشخصات عمومی چند نوع از آنها را نشان خواهیم داد. واکنشهای چندگانه برگشت پذیر زیر را در نظر می گیریم:



شکلهای ۱۱ و ۱۲ منحنیهای غلظت - زمان تشکیل دهندگان واکنش را در راکتورهای mixed و یا plug برای مقادیر مختلف ثابت سرعت بدست میدهند. شکل ۱۱ نشان میدهد که غلظت جسم واسطه در یک واکنش پشت سرهم برگشت پذیر الزاما از یک مقدار ماکزیم عبور نمی کند. حال آنکه از شکل ۲۲ روشن میشود که غلظت یک محصول در واکنشهای موازی برگشت پذیر ممکنست بیک مقدار ماکزیم برسد. یعنی همان وضعیتی که در مورد جسم واسطه واکنشهای پشت سرهم برگشت ناپذیر دیده میشود. مقایسه این شکلها نشان میدهد که بسیاری از منحنیها شبیه بیکدیگر هستند و در نتیجه تعیین مکانیسم صحیح با استفاده از نتایج تجربی بخصوص وقتی که نتایج سرعت تا اندازه ای پراکنده باشد بسیار دشوار است. شاید بهترین راه برای تشخیص واکنشهای موازی از پشت سرهم مطالعه سرعتهای اولیه یعنی نتایجی که در تبدیل های بسیار پایین





شکل ۱ - مقایسه تبدیل نسبی R در یک راکتور mixed با plug در مورد واکنشهای تک ملگولی پشت سر هم. $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$

در چنین حالتی مقدار قابل توجهی از اجسام را در جدا کننده A-R باید مورد عمل قرار داد و بازگردانید و این قسمت در برآورد اقتصادی فرآیند نقش مهمی را ایفا خواهد کرد.

واکنشهای پشت سر هم برگشت ناپذیر از درجات مختلف

منحنی های غلظت - زمان را برای واکنشهای پشت سر هم از درجات مختلف میتوان بدست آورد. در مورد راکتورهای plug و یا batch این عمل با حل معادلات دیفرانسیلی سرعت حاصل خواهد شد، حال آنکه در مورد راکتور mixed تنها با معادلات جبری سرو کار خواهیم داشت. در هر دو مورد حل دقیق معادلات ممکنست بسیار دشوار باشد و لذا روشهای تحلیل عددی بهترین وسیله برای حل این قبیل معادلات هستند، در تمام موارد منحنی های حاصل مشخصاتی مشابه با معادلات پشت سر هم درجه اول دارند و بنابراین میتوان نتایجی که از این قبیل واکنشها بدست آوردیم در مورد سایر واکنشهای پشت سر هم تعمیم داد.

منحنی های توزیع محصولات برای این قبیل واکنشها عمومیت ندارند زیرا تابع

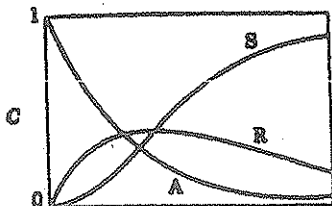
غلظت ترکیب شونده در خوراک ورودی می باشد. مانند خاصیت واکنشهای موازی افزایش غلظت بنفع واکنش درجه بالاتر و کاهش غلظت بنفع واکنش درجه کمتر است. این مسئله سبب جابجائی $C_{R, max}$ گردیده و از این خاصیت برای بهبود توزیع محصولات واکنش میتوان استفاده نمود.

واکنشهای برگشت پذیر پست سرهم و یا موازی

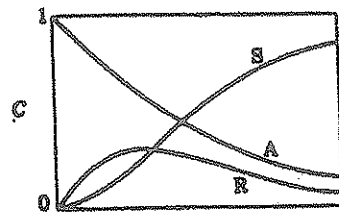
حل معادلات سرعت واکنشهای چند گانه برگشت پذیر حتی از درجه اول مشکل است. لذا ما فقط مشخصات عمومی چند نوع از آنها را نشان خواهیم داد. واکنشهای چندگانه برگشت پذیر زیر را در نظر می گیریم:



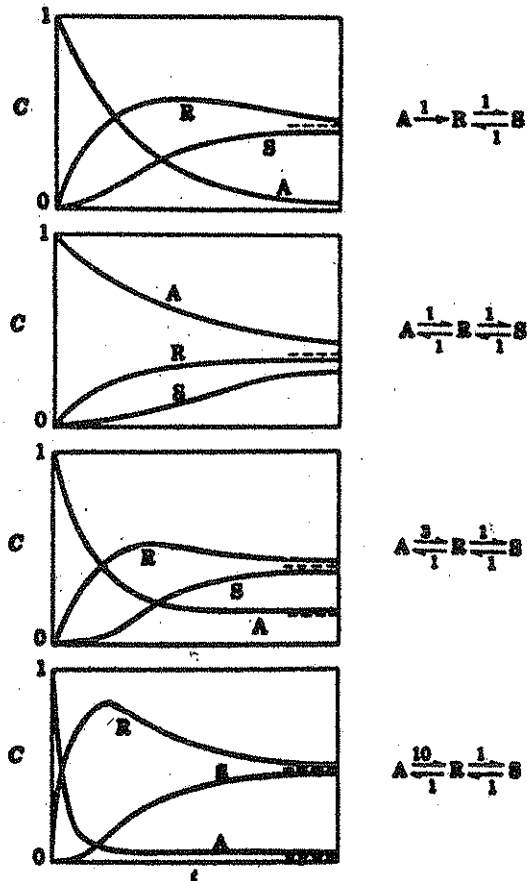
شکلهای ۱۱ و ۱۲ منحنی های غلظت - زمان تشکیل دهندگان واکنش را در راکتورهای mixed و یا plug برای مقادیر مختلف ثابت سرعت بدست میدهند. شکل ۱۱ نشان میدهد که غلظت جسم واسطه در یک واکنش پست سرهم برگشت پذیر الزاماً از یک مقدار ماکزیم عبور نمی کند. حال آنکه از شکل ۲۲ روشن میشود که غلظت یک محصول در واکنشهای موازی برگشت پذیر ممکنست بیک مقدار ماکزیم برسد. یعنی همان وضعیتی که در مورد جسم واسطه واکنشهای پست سرهم برگشت ناپذیر دیده میشود. مقایسه این شکلهای نشان میدهد که بسیاری از منحنی ها شبیه بیکدیگر هستند و در نتیجه تعیین مکانیسم صحیح با استفاده از نتایج تجربی بخصوص وقتی که نتایج سرعت تا اندازه ای پراکنده باشد بسیار دشوار است. شاید بهترین راه برای تشخیص واکنشهای موازی از پست سرهم مطالعه سرعتهای اولیه یعنی نتایجی که در تبدیل های بسیار پائین



$$A \xrightarrow{1} R \xrightarrow{1} S$$



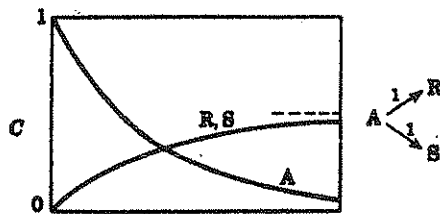
$$A \xrightarrow[1]{} R \xrightarrow{1} S$$

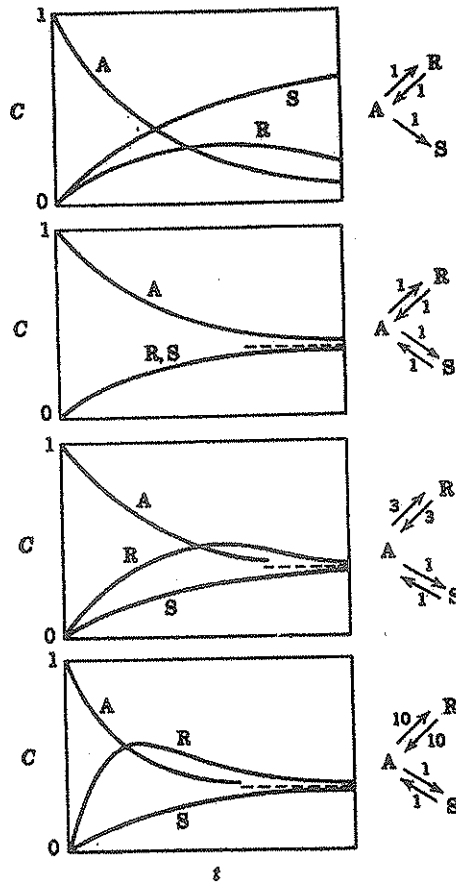


شکل ۱ - منحنی‌های زمان - غلظت برای واکنشهای ابتدائی برگشت پذیر

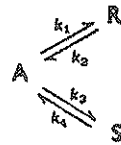


ترکیب شونده حاصل میشود باشد. در واکنشهای پشت سر هم، منحنی غلظت - زمان مربوط به محصول S دارای شیب صفر است حال آنکه در واکنشهای موازی چنین نیست.





شکل ۲- (۱) منحنی‌های غلظت - زمان برای واکنشهای ابتدائی موازی برگشت پذیر:

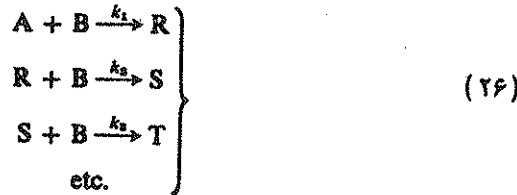


اقتباس از کتاب Junge و همکاران (۱۹۵۸) صفحه ۲۰۷

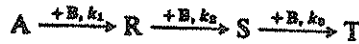
واکنشهای سری - موازی

واکنشهای چندگانه‌ای را که شامل تعدادی مراحل موازی و پشت سرهم باشد، واکنشهای سری - موازی می‌نامند. از نظر روش اختلاط، این واکنشها بیش از انواع ساده‌تر جالب هستند زیرا روشهای بیشتری را میتوان انتخاب نمود که منجر به توزیع بسیار متفاوت محصولات گردد. بنابراین مهندس طراح با سیستم انعطاف پذیرتری سروکار داشته و بهتر

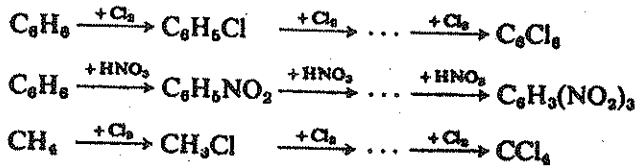
میتواند از استعداد و قدرت خلاقه خود در انتخاب بهترین روش اختلاط استفاده کند . اکنون این مطلب را در مورد انواع دیگر واکنشهای سری - موازی عمومیت خواهیم داد . واکنشی را در نظر می گیریم که در طی آن یک ترکیب شونده بطور پشت سر هم مورد حمله یک عامل فعال قرار می گیرد . شکل کلی چنین واکنشی بصورت زیر خواهد بود .



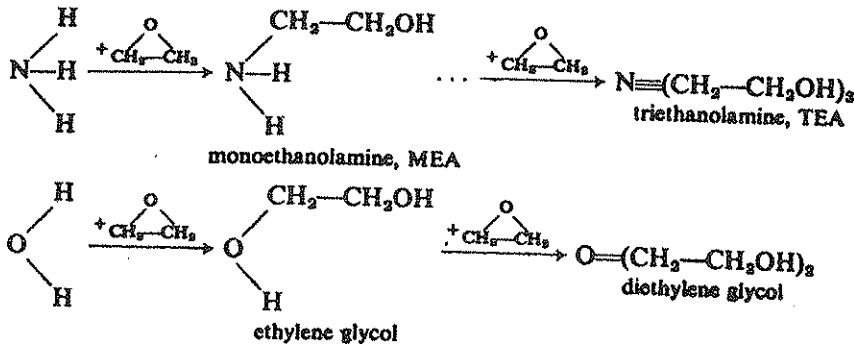
و یا



که در آن A ترکیب شونده و B عامل فعال و R و S و T و غیره مواد حاصل از واکنش هستند . مثالهایی از این نوع واکنش را میتوان هالوژناسیون پشت سرهم (یا نیتراسیون) هیدروکربورها مثل بنزن و یا متان که در طی آن منوهالو، دی هالو، تری هالو و غیره حاصل میشود ذکر نمود .



یک مثال مهم دیگر، واکنش اضافه شدن اکسیدهای آلکن مثل اکسید اتیلن به اجسام پروتون دهنده مثل آمین ها، الکل ها، آب و هیدرازین می باشد که در نتیجه آن مشتقات منوالکوکسی، دی الکوکسی، تری الکوکسی و غیره بدست می آید . مثالهایی از این قبیل واکنشها در زیر داده شده است .



این واکنشها اغلب دو ملکولی، غیر بازگشتی و در نتیجه درجه دوم هستند. و در صورتیکه در فاز مایع صورت بگیرند با تغییر حجم همراه نخواهند بود.

ابتدا یک واکنش دو مرحله‌ای را در نظر میگیریم که مشتق یک استخلافی آن مورد نظر باشد. در واقع در یک واکنش B مرحله‌ای، مرحله سوم و مراحل بعد از آن همیزان قابل توجهی انجام نمیگیرند و در صورتی که نسبت مولهای A به B زیاد باشد میتوان از آنها صرف نظر نمود. (به قسمت محاسبات که بعداً توضیح داده خواهد شد مراجعه شود). بنابراین واکنش مورد نظر عبارتست از:



با فرض آنکه واکنش غیر بازگشتی، دو ملکولی و با جرم ویژه ثابت باشد، معادلات سرعت عبارت خواهند شد از:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B \quad (28)$$

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad (29)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad (30)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B \quad (31)$$

بررسی کیفی در مورد توزیع محصولات واکنش

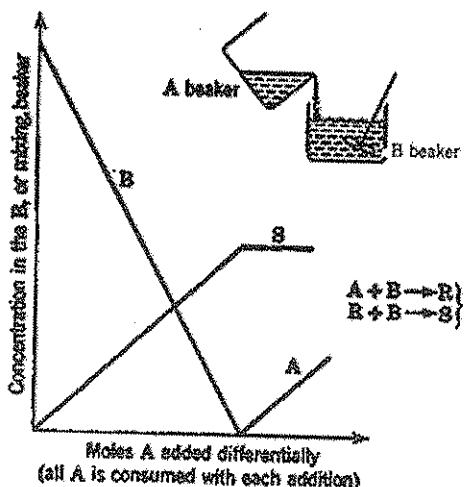
برای "احساس" آنکه وقتی A و B بموجب معادله (۲۷) با هم ترکیب میشوند چه اتفاقی می افتد، تصور کنید که دو ظرف در اختیار داریم که یکی محتوی A و دیگری محتوی B است. آیا نحوه اختلاط محتویات این دو ظرف در توزیع محصولات واکنش اثری دارد؟ برای پاسخ باین سؤال، روشهای زیر را برای مخلوط کردن ترکیب شوندگان در نظر میگیریم: (a) A را با آرامی به B اضافه می کنیم، (b) B را با آهستگی به A می افزاییم و بالاخره (c) هر دو را با سرعت با هم مخلوط می کنیم. در روش اول A را بمقدار کم به طرف محتوی B اضافه کرده و محلول را بشدت بهم میزنیم و مطمئن میشویم که قبل از افزودن مقدار جدید A تمام آن بمصرف رسیده و واکنش متوقف شده باشد. و پس از هر بار افزودن A مقداری R در داخل ظرف تولید خواهد شد.

ولی این مقدار R در مجاورت مقدار زیادی از B قرار داشته و در نتیجه با آن ترکیب شده و تولید S خواهد نمود. نتیجه چنین است که در ضمن عمل افزودن مواد، به یکدیگر، A و R بمقدار قابل ملاحظه‌ای در محلول وجود نخواهند داشت. مخلوط

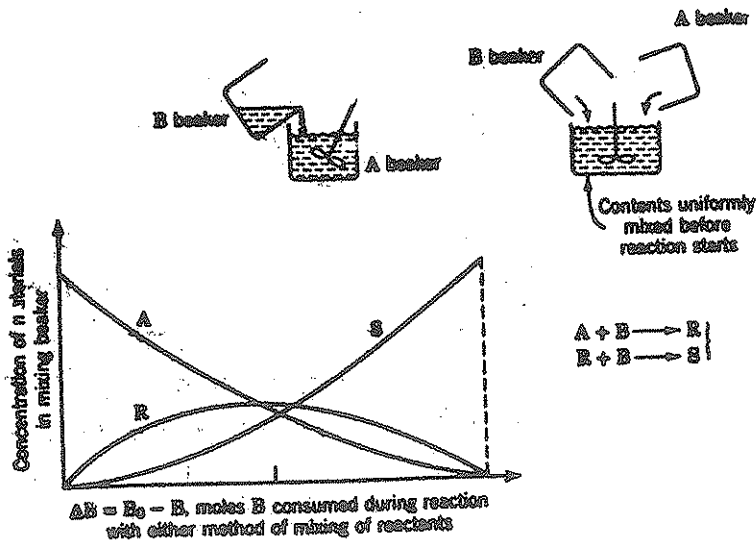
تدریجاً "از S غنی گردیده و از مقدار B کم میگردد. این عمل آنقدر ادامه می‌یابد که ظرف فقط محتوی S شود. شکل ۱۳ این تغییرات را نشان میدهد.

این بار B را بمقدار کم به ظرف محتوی A می‌افزاییم و بشدت بهم میزنیم. اولین ذره B با A ترکیب شده و تولید R خواهد نمود. ولی R تولید شده به علت موجود نبودن B نمی‌تواند به S تبدیل شود. افزودن مقدار دیگری از B، A و R را برای ترکیب با آن برقابت وادار خواهد کرد ولی چون مقدار A بسیار زیادتر از R است در نتیجه با B ترکیب شده و مجدداً R تولید خواهد نمود. این عمل آنقدر ادامه خواهد یافت تا غلظت R با آن اندازه برسد که بتواند برای ترکیب با B با A برقابت برخیزد. وقتی چنین حالتی اتفاق افتد غلظت R بحداکثر خود رسیده است و پس از آن کم خواهد شد. بالاخره پس از آنکه بازای هر مول A دو مول B افزوده شود به محلولی که فقط شامل S است خواهیم رسید. این تغییرات در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

اکنون سومین روش را که عبارت از افزودن محتویات دو ظرف بکجا بیکدیگر است در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم واکنش باندازه کافی کند است، بطوری که قبل از بکخواخت شدن محلول، واکنشی صورت نمیگیرد. در لحظات اولیه فعل و انفعال، R تولید شده خود را در رقابت با مقدار زیادی از A برای ترکیب با B یافته و در نتیجه در وضع نامساعدی قرار خواهد گرفت. با ادامه دادن این استدلال در خواهیم یافت که در این مورد نیز منحنی‌های تغییر غلظت اجسام مشابه با حالتی است که B با هستگی به A افزوده میشود.



شکل ۱۳ - توزیع غلظت مواد در ظرف محتوی B در حالتی که عمل اختلاط مطابق شکل انجام گیرد.



شکل ۱۴ - توزیع غلظت مواد در ظرف، برای دو حالت نشان داده شده در شکل فوق.

این وضعیت نیز در شکل ۱۴ نموده شده است.

نحوه توزیع محصولات در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ "کاملاً" متفاوت هستند باین ترتیب که وقتی ترکیب نسبی A را در ضمن ترکیب یکنواخت نگاه داریم (مثل شکل ۱۴)، R تولید می‌شود. ولی وقتی مقداری از A با سرعت و مقداری بکندی داخل ترکیب شود یعنی هنگامی که A خالص با A در حال ترکیب مخلوط گردد، مطابق شکل ۱۳، جسم واسطه تولید نخواهد گردید، دیده می‌شود که این مشخصات با خواص واکنشهای پشت سر هم مطابقت دارد. بنابراین در صورتیکه فقط اجسام A و R و S مورد نظر باشند واکنشهای شماره (۲۷) را میتوان مطابق رابطه زیر نوشت:



دومین نکته مربوط به شکل ۱۴ اینستکه غلظت B (کم و یا زیاد) اثری در مسیر واکنش و نحوه توزیع محصولات ندارد و این خاصیت از مشخصات واکنشهای موازی هم درجه است. بنابراین معادله (۲۷) نسبت به جسم B بصورت زیر بیان میگردد.



با توجه باین بحث قانون کلی زیر را میتوان ارائه نمود:

واکنشهای سری - موازی را میتوان با توجه به واکنشهای تشکیل دهنده آن بصورت واکنشهای پشت سر هم و یا موازی مورد مطالعه قرار داد. باین ترتیب که بهترین نحوه اختلاط برای بدست آوردن محصول مورد نظر بهمان ترتیبی است که در مورد هر کدام از واکنشهای سری و یا موازی اعمال میگردد.

در مورد واکنشهای شماره (۲۷) که R جسم مطلوبست این قاعده نشان میدهد که بهترین روش اختلاط دو جسم A و B، ترکیب کردن A بطور یکنواخت با B است که بطریق مناسب آن اضافه میشود.

این قاعده عمومی بسیار مهمی است که با توجه بآن و بدون احتیاج به دانستن مقادیر ثابتهای سرعت می توان بهترین روش مجاورت دو ترکیب شونده را پیدا کرد. البته در دست داشتن معادله شیمیائی واکنش و معادلات سرعت ضروریست. مثال ۶ این مسئله را روشن می کند.

محاسبات کمی، راکتورهای Plug یا Batch - در این بخش واکنشهای شماره (۲۷) را از نظر کمی با فرض آنکه R جسم مطلوبست و نیز واکنش باندازه کافی کند می باشد بطوریکه بتوان از مسئله انجام واکنش در حین اختلاط ترکیب شوندگان صرف نظر نمود مورد مطالعه قرار میدهیم.

بطور کلی در نسبت دو معادله سرعت، متغیر زمان حذف شده و اطلاعاتی در مورد نحوه توزیع محصولات واکنش بدست می آید. باین ترتیب از تقسیم معادله ۳۰ بر ۲۸ یک معادله دیفرانسیل درجه اول خطی حاصل میشود:

$$\frac{r_R}{r_A} = \frac{dC_R}{dC_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \quad (۳۲)$$

که حل آن در فصل سوم نشان داده شد. در صورت موجود بودن R در خوراک ورودی حدود انتگرال برای A از C_{A0} تا C_A و برای R از C_{R0} تا C_R است. معادله حل شده کامل در زیر داده شده است.

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - k_2/k_1} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right] + \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1}, \quad \frac{k_2}{k_1} \neq 1, \quad (۳۳)$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \left(\frac{C_{R0}}{C_{A0}} - \ln \frac{C_A}{C_{A0}} \right), \quad \frac{k_2}{k_1} = 1$$

این معادلات رابطه بین C_R و C_A را در هر لحظه در یک راکتور batch و یا plug بدست میدهند. برای پیدا کردن غلظت سایر اجسام میتوان از موازنه مواد استفاده کرد مثلاً "موازنه جسم A عبارتست از:

$$C_{A0} + C_{B0} + C_{S0} = C_A + C_R + C_S$$

یا:

$$\Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_B = 0 \quad (۲۴)$$

که با استفاده از آن C_B را بصورت تابعی از C_A و C_B میتوان محاسبه کرد. بالآخره موازنه جسم B خواهد شد:

$$\Delta C_B + \Delta C_R + 2\Delta C_B = 0 \quad (۲۵)$$

که از آن C_B بدست می آید.

مطالعه کمی - راکتور Mixed - با در نظر گرفتن معادله راکتور mixed در مورد A و R خواهیم داشت:

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{R0} - C_R}{-r_R}$$

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A C_B} = \frac{C_{R0} - C_R}{k_2 C_R C_B - k_1 C_A C_B}$$

پس از تنظیم:

$$\frac{C_{R0} - C_R}{C_{A0} - C_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

که یک معادله حبری ساده در مقایسه با معادله دیفرانسیلی (۲۲) می باشد. معادله C_R بر حسب C_A خواهد شد:

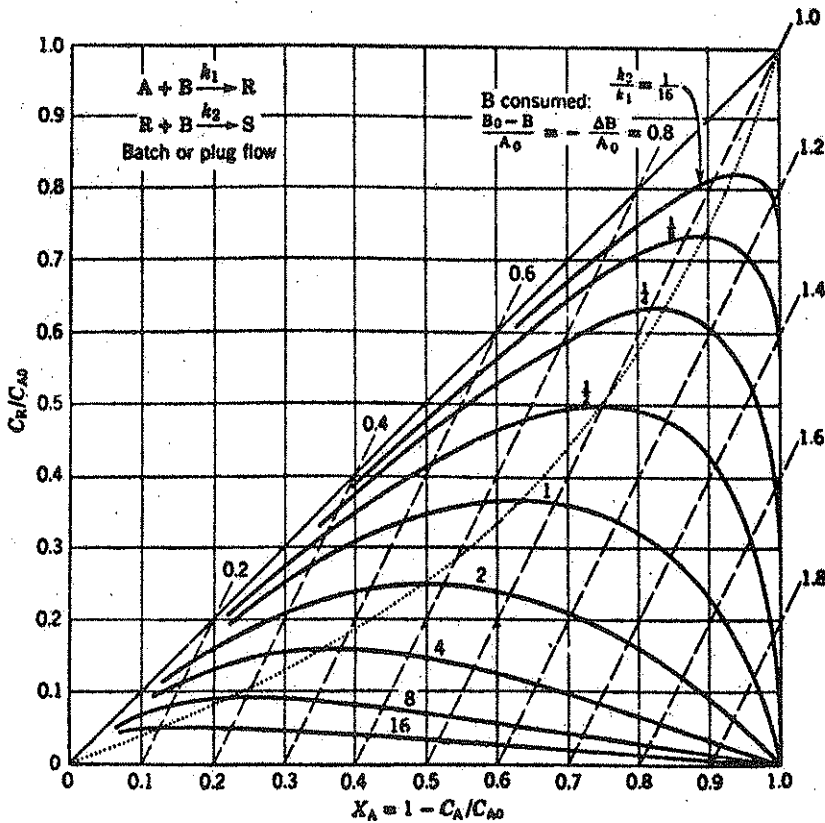
$$C_R = \frac{C_A(C_{A0} - C_A + C_{R0})}{C_A + (k_2/k_1)(C_{A0} - C_A)} \quad (۲۶)$$

معادلات (۲۴) و (۲۵) یعنی موازنه‌های اجسام A و B در راکتور plug در این مورد نیز صدق می نماید و دستگاه معادلات مربوط به نحوه توزیع محصولات در این راکتور را تکمیل می کند.

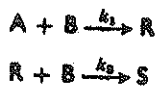
نمایش ترسیمی - شکلهای ۱۵ و ۱۶ یعنی منحنی‌های مستقل از زمان که با استفاده از معادلات ۲۳ تا ۲۶ بدست آمده‌اند توزیع محصولات را در راکتورهای plug و mixed بدست میدهند. همچنانکه قبلاً گفته شد در این مورد A، R، S و شکل اجسام موجود در واکنشهای پشت سرهم درجه اول عمل می نمایند. از مقایسه شکلهای ۱۵ و ۱۶ با شکلهای ۷b و ۹b روشن میشود که توزیع این اجسام در هر دو نوع واکنش یکسان می باشد و در این مورد هم غلظت جسم میانی R در راکتور plug بیش از راکتور mixed است. در ضمن واکنش، B بتدریج مصرف میشود در حالی که غلظتهای A و R منحنی‌های k_2/k_1 مربوطه را از چپ برآست می بینیم. خطوط با شیب ۲ در روی این منحنی‌ها مسین B مصرف شده تا رسیدن واکنش به نقطه مورد نظر است. چگونگی افزودن B، خواه

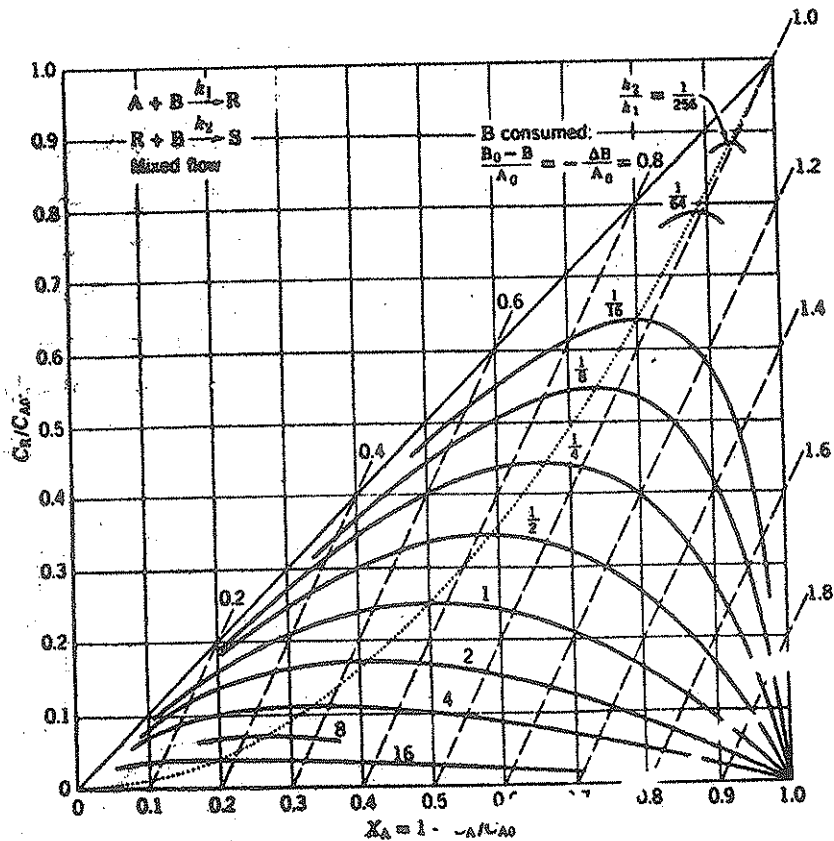
بطور یکجا مانند راکتور batch و یا بتدریج مثل مورد راکتور نیمه پیوسته (semibatch) اثری در نحوه توزیع محصولات نداشته و وقتی بمیزان مساوی از B مصرف شود در هر دو مورد بهمان نقطه روی منحنی خواهیم رسید .

این شکلها نشان میدهند که در هر سیستم راکتور، وقتی درصد تبدیل A کم باشد، تبدیل نسبی R زیاد است. بنابراین در صورتی که امکان جدا سازی مقدار ناچیز R در جریان زیاد خروجی از راکتور، بطور ارزان میسر باشد، بهترین سیستم برای تولید R عبارت از پایین گرفتن میزان تبدیل A در هر عبور، جدا سازی R و جریان مجدد A ترکیب نشده بداخل راکتور است. البته عملکرد حقیقی فرآیند مطابق معمول بستگی به مسئله اقتصادی سیستم تحت مطالعه دارد.



شکل ۱۵ - نحوه توزیع مواد در راکتور batch و یا plug برای واکنشهای سری - موازی
ابتدائی زیر:





شکل ۱۶ - نحوه توزیع مواد در راکتور mixed برای واکنشهای سری - موازی ابتدائی زیر:



تعیین سرعت واکنش از طریق تجربی - نسبت k_2/k_1 را میتوان از تجزیه محصولات واکنش و مشخص کردن نقاط حاصل بر روی منحنی مربوط بدست آورد. ساده ترین راه برای انجام این منظور، استفاده از نسبت های متفاوت B به A در یک راکتور batch و به پایان رساندن واکنش در هر آزمایش میباشد. باین ترتیب از هر آزمایش میتوان مقدار k_2/k_1 را بدست آورد. بهترین نسبت مولی آنستکه در آن نسبت منحنی های با k_2/k_1 ثابت بیشترین فاصله را از هم داشته باشند یعنی وقتی که $(\Delta B/A_0) \approx 1.0$ و یا به عبارت دیگر مولهای مساوی از ترکیب شوندگان بکار رود. با معلوم بودن k_2/k_1 تنها لازمست که k_1 را بوسیله آزمایشهای سرعت بدست آورد. نظر بآنکه سرعت واکنش

بین A و B در ابتدا و وقتی که R در خوراک وجود نداشته باشد از درجه دوم است، k_1 را میتوان با برون یابی نتایج تا زمان اقامت صفر بدست آورد. به عبارت دیگر k_1 را میتوان بوسیله مقادیر سرعتهای ابتدائی محاسبه کرد. روش دیگر استفاده مستقیم از معادلات ۲۳ - ۲۸ و تعیین مقادیر ثابت این معادلات بطریق کمترین مربعات است. ولی این روش ممکنست دشواریهایی به همراه داشته باشد. Frost و Pearson (۱۹۶۱) چگونگی محاسبه ثابتهای سرعت را از طریق تجربی به تفصیل شرح داده اند.

وجود جسم حد واسط در خوراک و یا جریان برگشتی - در صورتیکه جسم R به علت همراه بودن در خوراک اولیه و یا بتوسط جریان برگشتی داخل راکتور plug شود اثر این امر را میتوان با آسانی دریافت. زیرا پیشرفت واکنش در این حالت نیز در طول همان منحنی k_2/k_1 شکل ۱۵ انجام میگیرد. ولی نقطه شروع آن محل تقاطع این منحنی با خط مستقیمی به شیب اولیه $(C_R/C_A)_{initial}$ است که از $C_A = C_B = 0$ آغاز میگردد. اثر وجود R در خوراک ورودی کاهش تشکیل نسبی این جسم می باشد.

مثال ۵ - سرعت واکنشهای سری - موازی

هر یک از آزمایشهای زیر چه اطلاعاتی درباره ثابتهای سرعت واکنش چندگانه مورد مطالعه بدست می دهند.



(a) : نیم مول B بتدریج بداخل ظرفی محتوی یک مول A اضافه شده و محلول بهم زده میشود. واکنش بکندی انجام میگیرد و وقتی تمام B مصرف گردید 0.67 مول A بدون تغییر در ظرف باقی مانده است.

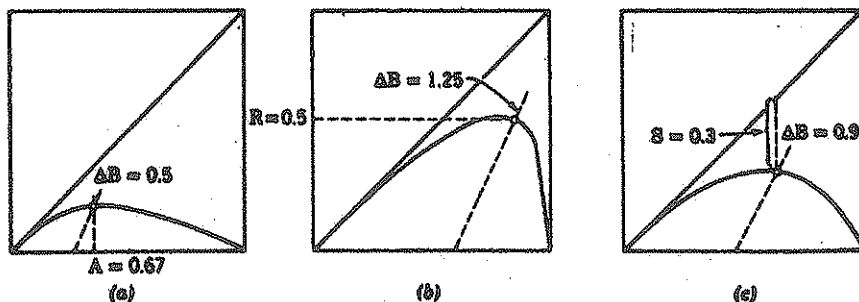
(b) : یک مول A و 1.25 مول B بسرعت مخلوط میشوند. واکنش با اندازه کافی کند است بطوریکه قبل از متجانس شدن محلول فعل و انفعالی صورت نمیگیرد. پس از ختم واکنش 0.5 مول R در مخلوط باقی مانده است.

(c) : یک مول A و 1.25 مول B بسرعت مخلوط میگردند. واکنش بقدر کافی کند است بنحویکه قبل از متجانس شدن کامل مخلوط A و B واکنشی انجام نمیگیرد. در زمانی که 0.9 مول B مصرف شده است 0.3 مول S در محلول موجود می باشد.

حل

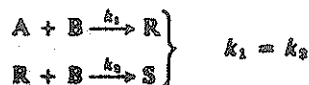
شکل E5 نشان میدهد که چگونه از شکل ۱۵ برای بدست آوردن نتایج لازم میتوان استفاده کرد. نتایج حاصل بقرار زیر میباشد:

(a) $k_2/k_1 = 4$, (b) $k_2/k_1 = 0.4$, (c) $k_2/k_1 = 1.45$



ES

مثال ۶ - تصمیم‌گیری در طراحی راکتور برای بدست آوردن توزیع مطلوب محصولات واکنش می‌خواهیم بطور مداوم و به نسبت حداقل ۱ : ۲ اجسام R و S را از دو جریان مجزای A و B که بموجب واکنشهای ابتدائی زیر ترکیب میشوند تهیه‌نمائیم .



در این مورد، با انتخابهای گوناگونی مواجه هستیم مثل نوع راکتور، نسبت مولی خوراک ورودی، میزان تبدیل، امکان جدا سازی و جریان مجدد یکی از دو سازنده و غیره . بطور مختصر موافقی را که منجر به شقوق مختلف طراحی میگردند ذکر مینمائیم .

حل

(a) ترکیب شونده A - از روی شکل‌های ۱۵ و ۱۶ دیده میشود که توزیع مطلوب محصولات :

در راکتور plug در $X_A = 0.36$

و در راکتور mixed در $X_A = 0.20$

حاصل خواهد شد .

در تبدیلهای بالاتر از این مقدار نسبت R به S کمتر از حد مطلوب ۱ : ۲ خواهد گردید ، باین ترتیب در یک مورد ۸۰% و در مورد دیگر ۶۲% از A ورودی بدون مصرف باقی خواهد ماند .

و این شرایطی است که راکتور بایستی در آن کار نماید .

در صورتیکه A گران بها باشد بایستی از جریان محصولات بازیابی شده و مورد

استفاده مجدد قرار گیرد .

و نظر بآنکه میزان تبدیل در راکتور plug بیشتر است، شدت جریان بازگشتی در آن کمتر بوده (۴۵٪ راکتور mixed) و در نتیجه سیستم بازیابی کوچکتری مورد نیاز خواهد بود. ولی اگر بهای A اندک باشد لزومی به جریان مجدد آن نیست (مثل تولید اتیلن گلیکول - در این مورد A آب میباشد) و در نتیجه هیچکدام از این دو راکتور کامل مزیتی بر دیگری ندارند.

ترکیب شونده B - غلظت B هیچگونه اثری بر روی توزیع محصولات واکنش ندارد و بنابراین اگر B ارزان بوده و لزومی به جریان مجدد آن نباشد، غلظت آنرا میتوان بنحو دلخواه در نظر گرفت. اگر B گرانها باشد یا میزان تبدیل آنرا باید بسیار زیاد انتخاب نمود (حجم راکتور بزرگ ولی اتلاف B کم است) و یا مقدار مناسبی از آنرا بکار برده و B مصرف نشده را بازیابی و مجدداً به راکتور باز گردانید. (راکتور کوچکتر ولی همراه با واحد بازیابی است).

(c) محصول R - هیچگونه احتیاجی به جداسازی و جریان مجدد R وجود ندارد. در حقیقت از ابتداء لزوم پائین بودن میزان تبدیل، بعلت کم شدن تولید R در تبدیل بالای A به ما تحمیل گردید. (d) محصول S - جریان مجدد S بدون اثر است و هیچگونه تأثیری بر روی سرعت واکنش نخواهد داشت. (e) نسبت مولی در خوراک ورودی - برای تولید ۴ مول R و یک مول S احتیاج به ۵ مول از A و ۶ مول از B میباشد و بنابراین:

$$\frac{\text{مولهای B تبدیل شده}}{\text{مولهای A تبدیل شده}} = 1.2$$

نسبت مولی واقعی ممکنست با این مقدار متفاوت باشد زیرا بایستی A و B دور - ریخته شده را نیز در نظر گرفت. مثلاً اگر A ترکیب نشده به دور ریخته شده و B بمیزان زیاد تبدیل شود، نسبت مولی لازم در راکتور mixed برابر 0.24 خواهد گردید.

خلاصه

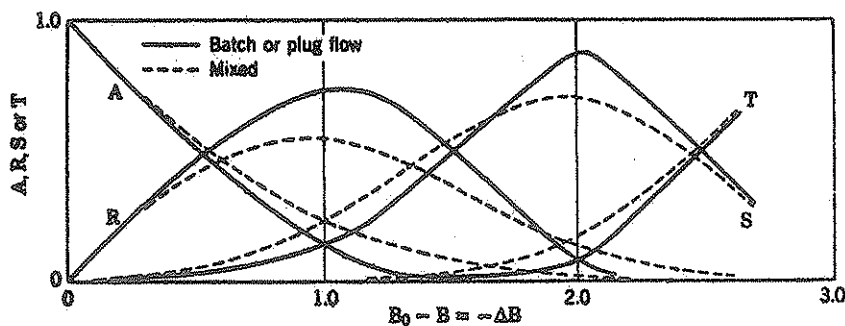
بدون جریان مجدد A، X_A بتوسط سرعت واکنش و نسبت R/S مورد نیاز معین میگردد. در این مثال X_A بسیار پائین است و در صورتیکه ارزش آن زیاد باشد مسلماً بایستی بازیابی شده و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

X_B اثری در تولید محصولات واکنش ندارد و بنابراین اگر گرانها باشد بایستی بازیابی شده و مجدداً به راکتور برگردانده شود.

اگر بهای A مورد توجه باشد بایستی از راکتور plug استفاده گردد. جریان مجدد هیچکدام از محصولات لزومی ندارد.

تعمیم و کاربرد واکنشهای سری - موازی

واکنشهای سه گانه و بیشتر - تجزیه و تحلیل واکنشهای سه گانه و بیشتر را ممکنست به روشهای مشابه با آنچه قبلاً ارائه گردید انجام داد. مسلماً با معادلات ریاضی مفصل تری سروکار خواهیم داشت ولی در صورتیکه شرایط تجربی بنحوی انتخاب شوند که در هر بار فقط دو واکنش در نظر گرفته شود از فشار کار بنحو بارزی کاسته خواهد گردید. شکل ۱۷ منحنیهای توزیع محصولات در چنین واکنشهایی را نشان میدهد. در این مورد خاص کلروراسیون پشت سر هم بنزن ارائه گردیده است. به مشابعت این منحنیها با منحنیهای غلظت - زمان مربوط به واکنشهای پشت سر هم درجه اول، شکل ۱۴ - ۳، دقت نمائید. منحنیهای شکل ۱۷ را میتوان بصورت شکلهای ۱۵ و ۱۶ منتها برای واکنشهای سه مرحلهای ارائه داد. (نگاه کنید به Jungers و همکاران (۱۹۵۸). متناسفانه بعلت آنکه صفحه کاغذ فقط دارای دو بعد است، برای هر مقدار از k_2/k_1 منحنی جداگانهای باید رسم شود. در این حالت هم مانند واکنشهای دو مرحلهای مشاهده میشود که حداکثر غلظت جسم میانی در راکتور plug بیش از راکتور mixed میباشد.



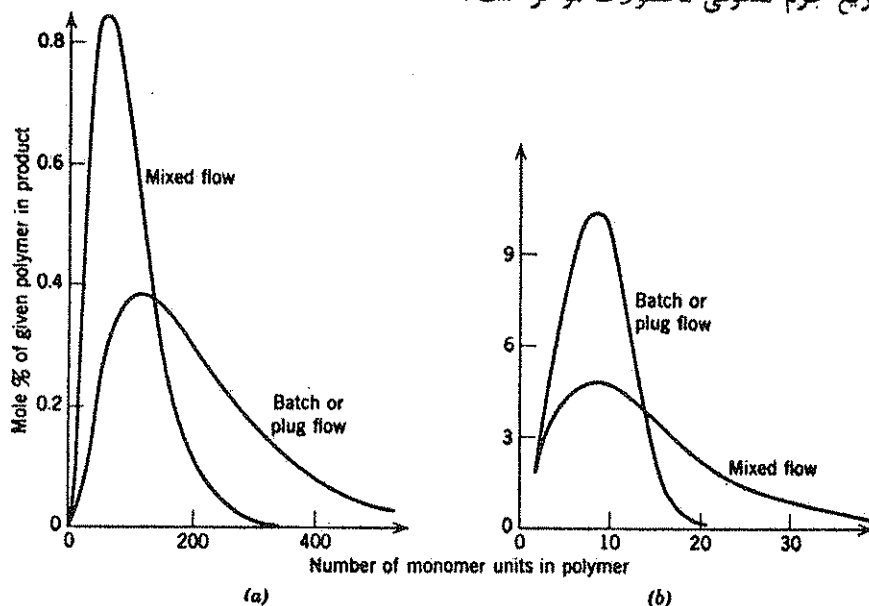
شکل ۱۷ - توزیع محصولات در کلروراسیون پشت سر هم بنزن.



(1948). MacMullin لئو $k_2/k_1 = \frac{1}{2}$ and $k_3/k_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}}$

پلیمری شدن - واکنشهای پلیمری شدن زمینه مساعدی برای کاربرد مطالب گفته شده می باشد. اغلب صدها و بلکه هزاران واکنش پشت سر هم در تولید پلیمرها دخالت مینمایند و نحوه اتصال ملکولها و توزیع جرم ملکولی محصولات، خواص ویژه این پلیمرها را از قبیل حلالیت، جرم مخصوص، قابلیت انعطاف و غیره تعیین می کند.

نظر باینکه چگونگی آمیختن منومر با کاتالیزر لازم اثراتی عمیق در توزیع محصولات بجای میگذارد، برای تولید یک پلیمر یا خواص فیزیکی و شیمیایی مورد نظر باید نسبت باین مسئله دقت کافی مبذول شود. Denbigh (۱۹۵۱ و ۱۹۴۷) برخی از جنبه‌های متعدد این مسئله را مورد مطالعه قرار داده است و شکل ۱۸ نشان میدهد که نوع راکتور در توزیع جرم ملکولی محصولات مؤثر است.



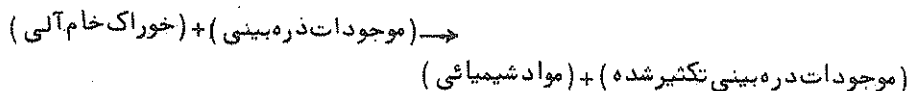
شکل ۱۸ - نوع راکتور و سرعت واکنش در توزیع جرم ملکولی پلیمرها مؤثر است.

(a) طول مدت واکنش پلیمری شدن (طول عمر پلیمر فعال) نسبت به زمان اقامت در راکتور کوتاه است، (b) طول مدت واکنش پلیمری شدن نسبت به زمان اقامت در راکتور زیاد است. یا وقتی که پلیمری شدن واکنش پایانی نداشته باشد اقتباس از Denbigh (۱۹۴۷).

تخمیر - ساده‌ترین تا پیچیده‌ترین تحولات حیاتی را میتوان ناشی از تخمیر یعنی واکنشهای ابتدایی حیاتی که با دخالت اجسام زنده انجام می‌شود دانست. به علاوه تخمیر را میتوان به دو گروه بزرگ تقسیم نمود، آنهایی که توسط موجودات ذره‌بینی و یا میکربها تسریع میشوند (مایه خمیر ترش، باکتری‌ها، آلگ‌ها، کپکها تک یاخته‌ها) و آنهاییکه بوسیله اثر آنزیمها (مواد شیمیایی تولید شده توسط موجودات ذره‌بینی) تسریع میگردند. بنابراین بطور کلی میتوان گفت تخمیر عبارت از واکنشهایی است که در آن مواد خام آلی توسط عمل موجودات ذره‌بینی و یا آنزیمها به مواد گوناگونی تبدیل میشوند.

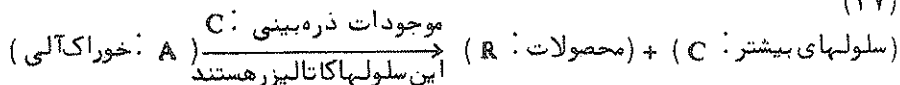
ابتدا تخمیر میکربی را در نظر میگیریم. این واکنش‌ها را میتوان بصورت زیر نشان

داد:



یا

(۳۷)



بعضی اوقات محصولات شیمیائی، اجسام مطلوب هستند (مثل الکل حاصل از تخمیر مواد قندی و نشاسته‌ای)، پاره‌ای اوقات خود موجودات ذره بینی و یا آنزیمها مورد نظر میباشند (مایه خمیر، پنی سیلین).

بطور کلی در صورتیکه مقدار کمی از موجودات ذره بینی را به یک خوراک آلی اضافه نمایم مراحل زیر بتدریج صورت میگیرند. در ابتدا بعلت آنکه غلظت کاتالیزر کم است تبدیل خوراک اندک مییاشد ولی تدریجا "بعلت افزایش مقدار موجودات، به سرعت واکنش اضافه شده بالاخره به یک مقدار ماکزیم میرسد. از آن پس به سبب از بین رفتن مرتب خوراک آلی و تجمع محصولات، سرعت کاهش یافته و بالاخره به صفر خواهد رسید. بخوبی مشاهده میشود که این مراحل اتوکاتالیزری بوده و در این مورد شکل تغییر یافته معادله Michaelis-Menten تا حدود قابل قبولی صادق است. (به مسئله ۱۹ - ۲ مراجعه نمائید)



که:

$$-r_A = k_1 C_A \left(\frac{C_C}{k_2 + C_A} \right); \quad -r_A = \frac{r_C}{c} = \frac{r_R}{r} \quad (38)$$

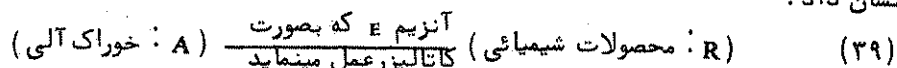
در صورتیکه ضرائب معادله شیمیائی معلوم بوده و در طول واکنش تغییر ننماید (این شرط بدین معنی است که بازای هر واحد جرم خوراک مصرف شده همواره همان تعداد سلولهای جدید و مواد شیمیائی حاصل شود)، میتوان سیستم را بصورت یک واکنش منفرد اتوکاتالیزری محسوب نمود و در نتیجه محاسبه بهترین طرح و انتخاب نوع راکتور مستقیما انجام میگیرد. نگاه کنید به Bischoff (۱۹۶۶). این فرضیات غالبا "بدلیل آنکه تجزیه و تحلیل مسئله را بسیار ساده می نماید در نظر گرفته میشوند ولی تحقیق صدق آنها نیاز به بررسی‌های تجربی دارد. وقتی این فرضیات برقرار نباشند با واکنشهای چندگانه و تمام مسائل مربوط به توزیع محصولات آن سروکار خواهیم داشت.

یک واکنش تخمیر را در نظر بگیرید که در یک راکتور mixed انجام میگردد. غالباً "خوراک، مخلوطی از مواد آلی مختلف میباشد (شیره انگور، مخلوط ایدروکربورها، فاضلاب) و سلولهای تزیق شده متشکل از انواع موجودات ذره بینی گوناگون است (مایه خمیر، لجن فعال شده) که با یکدیگر برای ترکیب با خوراک آلی رقابت مینمایند نظر باینکه تمام این واکنشها اتوکاتالیزری هستند، درجه حرارت، زمان اقامت، و نحوه تماس سیالها باعث تقویت یکی از این واکنشها میگردد که در نتیجه بر کلیه واکنشهای دیگر تفوق یافته و تمام آنها را تحت الشعاع قرار میدهد. تغییر شرایط محیط، مثل ابعاد سیستم، یا تبدیل فرایند batch به مداوم ممکنست باعث تفوق موجود ذره بینی دیگری گردیده و در نتیجه محصولات کاملاً متفاوتی حاصل گردد.

مسئله تغییر محصولات این قبیل واکنشها یکی از کاربردهای بسیار مهم اصولی است که در این فصل مطالعه گردید.

اکنون تخمیر آنزیمی را در نظر میگیریم. این قبیل واکنشها رامیتوان بصورت زیر

نشان داد.

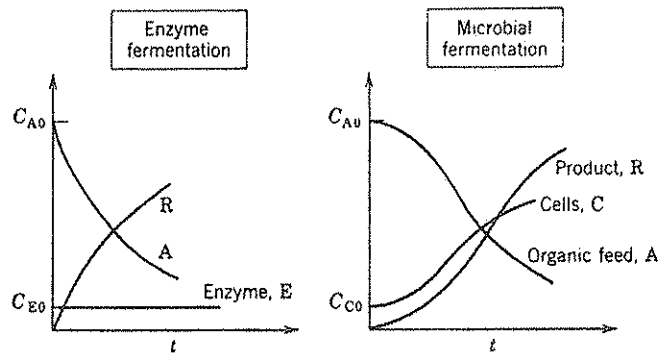


سادهترین معادله سرعت توسط رابطه Michaelis-Menten داده شده است (نگاه کنید به مسائل ۱۹-۲ و ۱۷-۳).

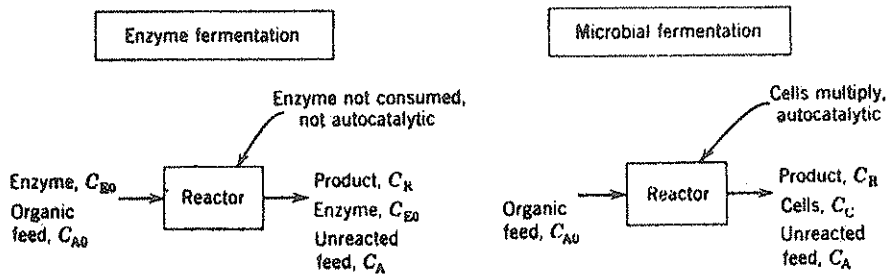
$$-r_A = k_1 C_{E0} \left(\frac{C_A}{k_2 + C_A} \right), \quad C_{E0} = \text{constant} \quad (40)$$

تفاوت اساسی بین این دو نوع تخمیر در این است که در تخمیر آنزیمی، عامل کاتالیزر (آنزیم) خود بخود تولید نمی شود، حال آنکه در تخمیر میکربی عامل کاتالیزر (سلولهای محتوی آنزیم) تکثیر می گردد. بنابراین در یک تحول batch غلظت سلولی C_0 در معادله ۳۸ یک کمیت متغیر است در صورتیکه غلظت کلی آنزیم C_{E0} در معادله ۴۰ در تمام طول واکنش ثابت میماند. همچنین، در سیستمهای جاری، آنزیم تازه را باید بطور مداوم به راکتور اضافه کرد درحالی که در دستگاههای تخمیر میکربی که همراه با جریان برگشتی محصولات واکنش باشند، نیازی به افزودن موجودات ذره بینی تازه به راکتور نیست.

خاصیت اتوکاتالیزری تخمیر میکربی گویای آنستکه سیستمی مرکب از یک راکتور mixed باضافه یک راکتور plug کوچکترین حجم لازم را خواهد داشت. ولی چون تخمیر آنزیمی اتوکاتالیزری نیست راکتور plug مرجح است. تفاوت بین این دو نوع واکنش در شکلهای ۱۹ و ۲۰ مشاهده میشود.



شکل ۱۹ - تفاوت بین دو نوع تخمیر، در تحول batch



شکل ۲۰ - تفاوت بین دو نوع تخمیر - در تحول مداوم

تخمیر یک دسته مهم از واکنشها را تشکیل میدهد و در ابعاد بسیار وسیع در تولید مشروبات الکلی، آنتی بیوتیکها، ویتامینها، پروتئین، سموم، مایه خمیر و بسیاری از مواد غذایی مثل چای، ماست و انواع ترشی مورد استفاده قرار میگیرد. همچنین در تصفیه پسماندارهای آلی مثل فاضلابها نیز بکار میرود. این واکنشها با احتمال زیاد نخستین و جالبترین تماس بشر با تکنولوژی شیمیایی بشمار میآیند. و در آینده نیز در تهیه مواد غذایی بهتر و محیط زیست پاکیزه تر بخش بسیار مهمی از مهندسی واکنشهای شیمیایی را تشکیل خواهند داد.

اختتام

عامل بسیار مهم در طراحی صحیح راکتورها برای واکنشهای چندگانه نحوه تماس و جریان سیالها در داخل راکتور میباشد. این شرایط بتوسط معادله شیمیایی و سرعت واکنش معین میگردد. برای بدست آوردن یک محصول مطلوب و بمقدار قابل ملاحظه، لازم است که

گاهی غلظتها را زیاد و زمانی کم در نظر گرفت (واکنشهای موازی) و یا همگونی ترکیب شوندگان مختلف را اعمال کرد (واکنشهای پشت سر هم) با مشخص شدن این نیازها، نحوه تماس دلخواه را میتوان با استفاده از واحدهای batch، نیمه پیوسته، mixed و یا plug همراه با افزودن آرام و یا سریع خوراک و نیز با در نظر گرفتن جریان برگشتی و یا بدون آن تامین نمود.

غالباً "مطالعات کیفی به تنهایی برای تعیین نحوه صحیح تماس سیالها کافی است. و این امر را میتوان با تفکیک معادله شیمیایی واکنش به مؤلفه‌های موازی و پشت سر هم آن معین نمود. طبیعتاً" برای تعیین ابعاد حقیقی دستگاهها مطالعات کمی نیز ضرورت دارد.

وقتی سرعت و معادله شیمیایی معلوم نباشند، یک برنامه صحیح تجربی که بر مبنای اصول گفته شده در این فصل استوار شده باشد غالباً" به نتایج نزدیک به عملکرد منطقی خواهد رسید.

مطالب دیگری در مورد تغییر توزیع محصولات واکنش بوسیله نحوه تماس و دمای فرآیند در فصول هشتم و نهم و فصول مربوط به سیستمهای ناهمگون گفته خواهد شد. بخصوص مبحثی که در انتهای فصل سیزدهم آورده شده نشان میدهد که چگونگی توزیع محصولات واکنش را میتوان با افزودن عمده‌ی یک فاز دوم و ناهمگون ساختن سیستم بهبودی بخشید.

مطالعات مربوط به این فصل

- Jungers, J. C., et al., *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958, Ch. 4.
 Jungers, J. C., et al., *l'Analyse cinétique de la transformation chimique*, Vol. 1, Technip, Paris, 1967.
 Kramers, H., and Westerterp, K. R., *Elements of Chemical Reactor Design and Operations*, Netherlands Univ. Press, Amsterdam, 1963, Ch. 2.

مراجع

- Bischoff, K. B., *Can. J. Chem. Eng.*, 44, 281 (1966).
 Denbigh, K. G., *Trans. Faraday Soc.*, 40, 352 (1944).
 , *Trans. Faraday Soc.*, 43, 648 (1947).
 , *J. Appl. Chem.*, 1, 227 (1951).
 , *Chem. Eng. Sci.*, 14, 25 (1961).
 Frost, A. A., and Pearson, R. G., *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1961, Ch. 8.
 Jungers, J. C., et al., *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958.
 Kramers, H., and Westerterp, K. R., *Elements of Chemical Reactor Design and Operations*, Netherlands University Press, Amsterdam, 1963.
 MacMullin, R. B., *Chem. Eng. Progr.*, 44, 183 (1948).

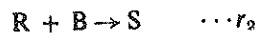
مسائل

مسائل این فصل به چند دسته بصورت زیر تقسیم شده‌اند:

مسائل ۱ - ۶	کیفی
مسائل ۷ - ۲۰	واکنشهای موازی
مسائل ۲۱ - ۲۶	واکنشهای پشت سر هم و سری - موازی
مسائل ۲۷ - ۳۱	متفرقه

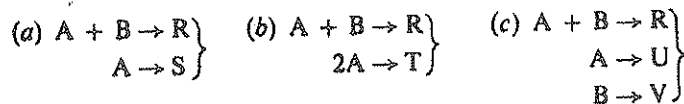
۱ - در یک جمله وجه تمایز هر یک از واکنشهای زیر را توضیح دهید: منفرد، چندگانه، ابتدائی و غیر ابتدائی.

۲ - برای واکنش پشت سر هم رقابتی زیر که معادله شیمیائی و سرعت آن داده شده است و با خوراکهای مجزائی از A و B بغلظت معین آغاز میشود، بهترین روش اختلاط را برای عملکردهای مداوم و غیر مداوم توضیح دهید.



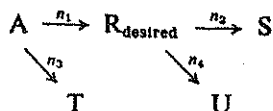
$$(a) \begin{matrix} r_1 = k_1 C_A C_B^2 \\ r_2 = k_2 C_R C_B \end{matrix} \quad (b) \begin{matrix} r_1 = k_1 C_A C_B \\ r_2 = k_2 C_R C_B^2 \end{matrix} \quad (c) \begin{matrix} r_1 = k_1 C_A C_B \\ r_2 = k_2 C_A^2 C_B \end{matrix} \quad (d) \begin{matrix} r_1 = k_1 C_A^2 C_B \\ r_2 = k_2 C_R C_B \end{matrix}$$

۳ - واکنش بین A و B محصول مطلوب R و محصولات جانبی S و T و ... را ایجاد مینماید. غلظتهای اجسام ترکیب شونده بجه میزان باید باشد تا در هر یک از واکنشهای چندگانه و ابتدائی زیر میزان تبدیل R افزایش یابد:



توجه: بهای مواد، میزان تبدیل مطلوب، و امکان جریان برگشتی در انتخاب نوع اختلاط دخالت مینماید ولی از این عوامل در اینجا صرفنظر میشود.

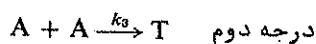
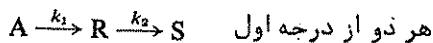
۴ - جسم A موجب واکنشهای زیر تجزیه میشود.



که n_1 درجه واکنش میباشد. بطور کیفی معین نمائید که چه نوع جریان (plug ، mixed و یا بین این دو) و چه غلظتی از C_{A0} (زیاد - کم یا توسط) را باید بکار برد تا میزان تولید R افزایش یابد.

	n_1	n_2	n_3	n_4
Case (a)	1	1	1	1
(b)	1	2	1	1
(c)	2	1	1	1
(d)	1	2	1	0
(e)	1	1	2	1
(f)	1	0	2	1

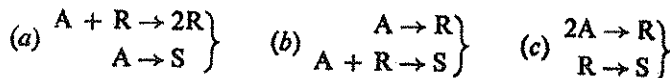
۵ - جسم A بترتیب زیر تجزیه میشود و R جسم مطلوب است:



بطور کیفی توضیح دهید که این واکنش را چگونه باید انجام داد تا تولید R زیاد باشد. (a) فرض کنید C_{A0} ثابت است و از جریانهای mixed ، plug و یا recycle میتوان استفاده کرد.

(b) فرض کنید که C_{A0} را بنحو دلخواه میتوان اختیار نمود و هر کدام از جریانهای mixed ، plug و یا recycle را بکار برد.

۶ - غلظت خوراک (C_{A0} کم یا زیاد) نحوه اختلاط (plug یا mixed) و میزان تبدیل (زیاد یا کم) که تولید R را در هر یک از واکنشهای ابتدائی زیر افزایش میدهد معین نمائید.



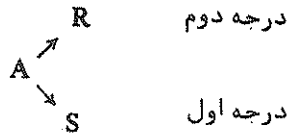
۷ - جسم A در فاز مایع تجزیه شده و R و S را تولید میکند:



خوراک ($C_{A0} = 1 \quad C_{R0} = 0 \quad C_{S0} = 0$) وارد دو راکتور mixed پشت سر هم میشود $\tau_2 = 10 \text{ min}$ و $\tau_1 = 2.5 \text{ min}$ با دانستن غلظت در راکتور اول

بدست آورید. $(C_{A1} = 0.4, C_{R1} = 0.4, C_{S1} = 0.2)$ غلظتهای اجسام خروجی از راکتور دوم را

۸ - جسم A در فاز مایع تجزیه شده و اجسام R و S را تولید میکند.

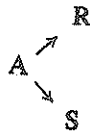


خوراک $(C_{A0} = 1.0, C_{R0} = 0, C_{S0} = 0)$ وارد دوراکتور mixed پشت سرهم

میکردد. $(\tau_1 = 2.5 \text{ min}, \tau_2 = 10 \text{ min})$ با دانستن غلظت در اولین راکتور

$(C_{A1} = 0.4, C_{R1} = 0.4, C_{S1} = 0.2)$ غلظتهای اجسام خروجی از راکتور دوم را بدست آورید.

۹ - معادله شیمیائی تجزیه A در فاز مایع بصورت زیر در دست است:



در یک دسته آزمایش $(C_{A0} = 100, C_{R0} = C_{S0} = 0)$ در یک راکتور mixed

آزمایشگاهی با جریان مداوم نتایج زیر بدست آمده است:

C_A	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
C_R	7	13	18	22	25	27	28	28	27	25

آزمایشهای اضافی دیگری نشان داده است که میزان C_R و C_S هیچگونه اثری در

پیشرفت واکنش ندارد. با خوراکی بغلظت اولیه $C_{A0} = 100$ و غلظت خروجی $C_{A1} = 20$

مقدار C_R خروجی از هر یک از راکتورهای زیر را محاسبه کنید.

(a) یک راکتور plug

(b) یک راکتور mixed

(c) و (d) قسمتهای (a) و (b) را برای حالت $C_{A0} = 200$ تکرار نمایید.

۱۰ - در مسئله ۹، چگونه یک راکتور mixed را باید مورد استفاده قرار داد

تا تولید R را ماکزیم نماید؟

جدا سازی و جریان مجدد جسم ترکیب نشده ممکن نیست و $C_{A0} = 150$ است.

۱۱ - جسم A در یک راکتور batch ایزوترمال تجزیه شده $(C_{A0} = 100)$ و

جسم R مطلوب و S نامطلوب را ایجاد میکند. جدول زیر غلظتهای A و R را در طول

واکنش بدست میدهد.

C_A	(100)	90	80	70	60	50	40	30	20	10	(0)
C_R	(0)	1	4	9	16	25	35	45	55	64	(71)

آزمایشهای دیگری نشان داده است که افزودن R و S اثری در نحوه توزیع محصولات واکنش ندارد و فقط A دارای چنین اثری میباشد. همچنین مجموع تعداد مولهای A، R و S ثابت است.

(a) منحنی ϕ بر حسب C_A را برای این واکنش بدست آورید.

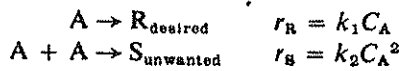
اگر غلظت اولیه $A = 100$ ، $C_{A0} = 100$ و غلظت خروجی آن از راکتور $C_{Af} = 10$ باشد C_R را محاسبه کنید.

(b) در یک راکتور plug

(c) در یک راکتور mixed

(d) و (e) قسمتهای (b) و (c) را برای حالتی که $C_{A0} = 70$ است مجدداً حساب نمائید.

۱۲ - جسم A در فاز مایع مطابق واکنشهای زیر به ایسوزمر آن تبدیل شده و با بصورت دایمر درمی آید.



(a) معادلات $\phi(R/A)$ و $\phi(R/R + S)$ را بنویسید.

با خوراکی بغلظت C_{A0} ، $C_{R,max}$ را در شرایط زیر بدست آورید.

(b) در یک راکتور plug

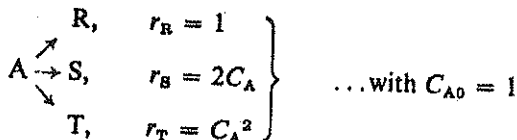
(c) در یک راکتور mixed

مقداری از جسم A بغلظت $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ را در داخل یک راکتور batch ریخته و صبر می کنیم تا واکنش به انتها برسد.

(d) اگر در مخلوط حاصل غلظت C_B برابر 0.18 mol/liter باشد، از این

آزمایش چه اطلاعی در مورد سینتیک واکنش بدست می آید؟

۱۳ - در واکنش موازی تجزیه A که جسم R مطلوب است:



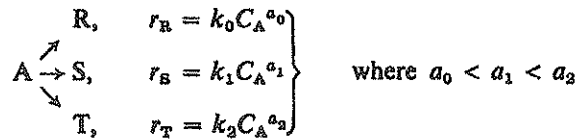
حداکثر مقدار ممکن C_R را که از عملکرد ایزوترمال بدست می آید در شرایط زیر بدست آورید:

(a) در یک راکتور mixed

(b) در یک راکتور plug

۱۴ - اغلب یک واکنش مورد نظر $A \rightarrow S$ همراه با واکنشهای دیگری که از

درجات بالاتر یا پایین تر هستند انجام می‌گیرد. از نظر کلی ان مطلب را میتوان بصورت زیر نشان داد:

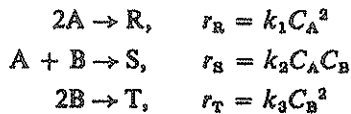


(a) منحنی $\varphi(S/A)$ بر حسب C_A را برای این سیستم رسم نموده و نکات مهم آنرا توضیح دهید.

(b) بدون جریان برگشتی جسم مصرف نشده، چه راکتور منفرد و یا ترکیبی از چند راکتور، تولید S را از یک خوراک A مشخص ماکزیمم خواهد کرد؟

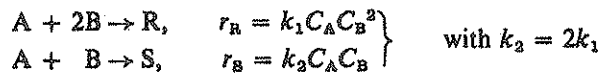
(c) قسمت (b) را در حالتی که جداسازی و جریان مجدد A ممکن باشد تکرار نمایید. تمام اعمال در یک دمای ثابت انجام می‌گیرند.

۱۵- اجسام A و B بصورت زیر با یکدیگر ترکیب میشوند:



نسبت غلظت A به B که تابع تشکیل نسبی جسم مطلوب S را ماکزیمم میکند در یک راکتور mixed بدست آید.

۱۶- واکنش‌های زیر داده شده‌اند.



(a) توابع تشکیل نسبی $\varphi(R/A)$ و $\varphi(R/B)$ را برای این سیستم بنویسید

(b) یک راکتور mixed را چگونه باید بکار برد تا تولید R از یک خوراک واحد

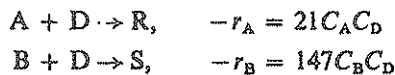
بغلظت $C_{A0} = C_{B0} = 1$ ماکزیمم گردد.

۱۷- مخلوطی متشکل از ۹۰ درصد مولی از A (45 mol/liter) و ۱۰

درصد مولی از ناخالصی B (5 mol/liter) موجود است. برای آنکه کیفیت مخلوط

قابل قبول باشد، نسبت مولهای A به B بایستی برابر ۱۰۰ به ۱ و یا بزرگتر گردد. جسم

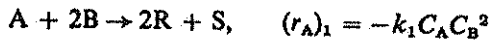
D با اجسام A و B بترتیب زیر ترکیب میشود:



با فرض آنکه واکنش‌ها انتها انجام می‌گیرد، چه مقدار D باید باین مخلوط اضافه

شود تا کیفیت مطلوب حاصل گردد.

۱۸ - A و B بصورت‌های زیر با یکدیگر ترکیب میشوند .



مولهای مساوی از A و B وارد یک راکتور batch شده و واکنش تا به آخر انجام می‌گیرد. پس از آنکه تمام B بمصرف رسید، $C_{A0} = 0.1 C_{A0} = 0.1$ است این آزمایش چه اطلاعاتی در مورد ثابتهای سرعت واکنشها بدست میدهد؟

۱۹ - مولهای مساوی از A و B و D را بطور مداوم وارد یک راکتور mixed مینمایند و در راکتور این اجسام، بموجب واکنشهای ابتدائی زیر با یکدیگر ترکیب میشوند .



(a) اگر ۵۰٪ از A ورودی بمصرف برسد، جسم R چه جزئی از محصولات واکنش را تشکیل خواهد داد .

(b) اگر ۵۰٪ از D ورودی بمصرف برسد، جسم R چه جزئی از محصولات واکنش را - تشکیل خواهد داد .

۲۰ - محصول مطلوب R بصورت زیر تشکیل میشود :



ولی در تحت همان شرایطی که این واکنش تسریع میگردد، B نیز بصورت دایمر درآمده و جسم نامطلوب S را تولید مینماید .



در حال حاضر این واکنش در یک راکتور mixed انجام می‌گیرد و A را بمقدار بسیار زیادی بکار می‌برند تا تشکیل دایمر نامطلوب را کاهش دهد . خوراکیهای A و B بترتیبی تنظیم میگردند که نسبت مولی A به B در راکتور برابر ۴۰ به ۱ باشد، A ترکیب نشده را از پساب راکتور بطور کامل استخراج کرده و بداخل راکتور باز میگرداند . B ترکیب نشده را نمیتوان بسادگی بازیابی کرد و بدور ریخته میشود . در راکتور، مولهای مساوی از R و S تشکیل میگردند و ۵۰٪ B ورودی بدون ترکیب باقی مانده و بدون استفاده دور ریخته میشود . (a) تشکیل نسبی R را بمبنای A مصرف شده، B مصرف شده، تمام B ورودی و کل محصولات حاصل محاسبه نمایید .

این روش ناکافی بنظر میرسد زیرا مقدار قابل ملاحظه‌ای از B، تولید محصول نامطلوبی نموده و یا بدون ترکیب باقی می‌ماند . برای بهبود استفاده از B، تصمیم گرفته شده که راکتور دیگری را به راکتور اول و بدون تغییر در شرایط راکتور اول اضافه کنیم . هر دو راکتور بیک اندازه بوده و جدا سازی و جریان مجدد A پس از عبور سیال از هر دو

راکتور انجام میگیرد. بدلیل زیاد بودن مقدار A میتوان غلظت آنرا در تمام سیستم ثابت فرض کرد.

(b) جزء R را در محصولات R-S راکتور و همچنین جزء B اولیه را که به محصول R تبدیل میشود حساب کنید.

(c) بدون تغییر دادن شدت جریان B ورودی و غلظت A در سیستم، قسمت (b) را برای حالتی که دو راکتور mixed بصورت موازی قرار گیرند محاسبه نمایید.

۲۱- در تحت شرایط مناسب A بصورت زیر تجزیه میشود:



میخواهند جسم R را از خوراکی با شدت جریان 1000 liter/hr که در آن $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ و $C_{R0} = C_{B0} = 0$ است بدست آورند.

(a) حجم یک راکتور plug که تولید R را ماکزیم نماید بدست آورید. غلظت R در پس آب خروجی از این راکتور چقدر می باشد؟

(b) اندازه یک راکتور mixed که تولید R را بحداکثر برساند بدست آورید. غلظت $C_{R,max}$ در پس آب خروجی از این راکتور چقدر است؟

۲۲- در شرکت سنگ و شن ساندی (Sandy's Rock and Gravel) میخواهند توده های از شن را که وزن آن ۲۰/۰۰۰ تن تخمین زده میشود از یک گوشه محوطه شرکت به قسمت دیگری منتقل نمایند. برای این منظور تصمیم دارند از یک بیل مکانیکی که ابتداء قیفی را پر می کند و محتویات قیف نیز بتوسط تسمه نقاله ای منتقل میشود استفاده کنند. این تسمه نقاله شن را به قسمت مورد نظر میرساند.

بیل مکانیکی در ابتدا توده های بزرگی از شن را برمیدارد ولی بتدریج با کم شدن میزان شن ظرفیت جابجایی بیل نیز کاهش می یابد زیرا زمان لازم برای آنکه بیل از قیف دوه شده و پس از برداشتن شن باز گشته و بار خود را خالی کند اضافه می شود. بطور تقریبی میتوان تخمین زد که سرعت برداشتن شن بتوسط بیل متناسب با اندازه توده شنی است که باید جابجا بشود و سرعت اولیه آن 10 ton/min است. تسمه نقاله شن را با سرعت بکنواخت 5 ton/min منتقل می نماید. در ابتدا بیل سریعتر از تسمه نقاله کار میکند و سپس آهسته تر میشود. بنابراین در انباره قیف، ابتداء مواد تجمع یافته و سپس تخلیه می شوند.

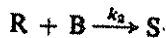
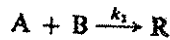
(a) بیشترین مقدار شن در انباره چه خواهد بود؟

(b) در چه زمانی چنین حالتی اتفاق می افتد؟

(c) در چه زمانی سرعت مواد ورودی و خروجی از انباره با هم برابر میشوند؟

(d) چه زمانی انباره تخلیه میشود؟

۲۳ - واکنشهای ابتدائی زیر را در نظر می‌گیریم .



(a) یک مول A و سه مول B را با سرعت مخلوط می‌کنیم . واکنش بسیار کند است و امکان تجزیه مواد در زمانهای مختلف میسر می‌باشد . وقتی 2.2 مول B بدون تغییر باقی بماند ، 0.2 مول از S در مخلوط موجود خواهد بود . ترکیب نسبی مخلوط (غلظتهای S و R و B و A) وقتی 0.6 مول S بوجود آید چه می‌باشد ؟

(b) یک مول A را بتدریج و با بهم زدن مداوم به ۱ مول B اضافه می‌کنیم . و روز بعد مخلوط را مورد آزمایش قرار می‌دهیم . 0.5 مول S در مخلوط موجود می‌باشد از این آزمایش چه اطلاعی در مورد k_2/k_1 میتوان بدست آورد ؟

(c) یک مول A و یک مول B را در یک ظرف مخلوط می‌کنیم . واکنش بسیار تند است و قبل از آنکه بتوان به اندازه‌گیری سرعت پرداخت با تمام میرسد . پس از تجزیه محصولات دیده میشود که 0.25 مول S بوجود آمده است . از ، این تجزیه چه اطلاعی در مورد k_2/k_1 بدست می‌آید .

۲۴ - در مورد یک واکنش منفرد دیده شد در صورتیکه سیستم متشکل از چندین راکتور mixed پشت سر هم باشد ، قدرت عملکرد (حجم و باگنجایش) آن سیستم بین یک راکتور plug و یک راکتور mixed منفرد واقع خواهد شد . هرچه تعداد راکتورهای پشت سر هم بیشتر باشد ، سیستم به جریان plug نزدیکتر میگردد . میتوان انتظار داشت که همین خاصیت در مورد واکنشهای چندگانه نه تنها از نظر ظرفیت بلکه از نظر توزیع محصولات نیز وجود داشته باشد ، واکنش زیر را در نظر می‌گیریم :



برای یک راکتور plug منفرد داریم : (نگاه کنید به معادله ۵۲ - ۳)

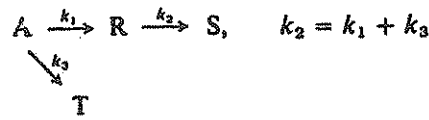
$$\frac{C_{R, \max}}{C_{A0}} = \frac{1}{e} = 0.368 \quad \text{and} \quad \tau_{\text{opt}} = \frac{1}{k_{\log \text{ mean}}} = 1$$

و برای یک راکتور mixed منفرد : (معادله ۲۳)

$$\frac{C_{R, \max}}{C_{A0}} = 0.25 \quad \text{and} \quad \tau_{\text{opt}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = 1$$

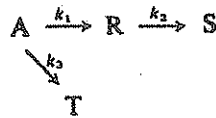
برای دوراکتور mixed پشت سر هم نسبت $C_{R, \max}/C_{A0}$ و τ_{opt} را به دست آورده و تحقیق کنید که این نسبت بین مقادیر مربوط به راکتور plug و mixed منفرد قرار می‌گیرد .

۲۵ - در واکنش ابتدائی زیر:



نسبت $C_{R,max}/C_{A0}$ و τ_{opt} را در یک راکتور plug بدست آورید.

۲۶ - در واکنشهای ابتدائی زیر، نشان دهید که روابط ذیل برقرار است:



(a) برای راکتور plug

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_3} \left(\frac{k_2}{k_1 + k_3} \right)^{k_2/(k_1 - k_2 + k_3)} \quad \text{at } \tau_{opt} = \frac{\ln [(k_1 + k_3)/k_2]}{k_1 - k_2 + k_3}$$

(b) و برای راکتور mixed

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{(\sqrt{k_1 + k_3} + \sqrt{k_2})^2} \quad \text{at } \tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_2(k_1 + k_3)}}$$

۲۷ - نبرد بزرگ دریائی که در تاریخ بنام جنگ ترافالگار (۱۸۰۵) موسوم است

در شرف آغاز شدن بود. دریا سالار فرانسوی Villeneuve نیروی دریائی تحت فرماندهی خویش را مرکب از ۲۳ کشتی که بدنبال هم در طول یک خط و زیر نسیم ملایمی پیش میرفتند با غرور از نظر میگردانید. در اینحال نیروی دریائی انگلیس تحت فرماندهی لرد نلسون از دور پدیدار گردید، ۲۷ کشتی پر قدرت. با تخمین اینکه هنوز دو ساعت دیگر تا شروع نبرد وقت باقی بود، Villeneuve یک بطری دیگر شراب burgundy باز کرده و نقشه نبرد خود را نکته به نکته و با دقت مورد مطالعه مجدد قرار داد. چنانکه در نبردهای دریائی آنزمان معمول بود، دو نیروی دریائی متخاصم در طول دو خط مستقیم، موازی و هم جهت با یکدیگر پیش رفته و آتش توپهای خود را بسوی هم میگشودند، بواسطه تجربیات طولانی که از چنین نبردهائی کسب شده بود، روشن بود که سرعت انهدام یک نیروی دریائی متناسب با قدرت آتش نیروی متخاصم است.

Villeneuve با فرض آنکه کشتیهای او همطراز کشتیهای انگلیسی هستند

از موفقیت خود اطمینان داشت. او پس از نگاه کردن به ساعت آفتابی خود آهی کشید و باد ملایمی را که می وزید لعنت کرد. این نبرد هیچوقت بموقع تمام نمیشد تا او به خواب بعد از ظهر خود برسد، آهی کشید " c'est la vie " (زندگی همین است) گوئی او میتواندست حتی عناوین روزنامههای صبح فردا را ببیند. "نیروی دریائی بریتانیا

منهدم گردید، تعداد کشتی‌های از بین رفته فرانسوی ... " در اینجا افکار Villeneuve متوقف ماند، راستی او چند کشتی از دست خواهد داد؟ Villeneuve رئیس آماده کنندگان بطریه‌های مشروبش، آقای Dubois را فرا خواند و این سؤال را با وی در میان گذاشت، او چه جوابی گرفت؟ درست در همین لحظه، نلسون که در قسمت خلفی عرشه کشتی فرماندهی بنام *Victory* (پیروزی) از هوای لطیف لذت می‌برد، ناگهان از بیاد آوردن این مطلب که هنوز نقشه نبرد خود را پیاده نکرده است یکه خورد.

Commodore Archibald Forsythe-Smythe

نلسون برای یک شورای مهم فوراً " احضار گردید. نلسون با اطلاع از قانون قدرت آتش هیچگاه حاضر نمیشد که با تمام نیروی فرانسوی درگیر نبرد شود (او نیز میتوانست عناوین اخبار را ببیند) البته شکست برای نلسون در این نبرد که با نیروی برتری مواجه بود هیچگونه خفتی بار نمی‌آورد. ولی فکر می‌کرد که شاید بتواند روی دست فرانسویان برخیزد. با افکاری ملتهب شروع بمطالعه چنین امکانی نمود.

ممکن بود زنجیر کشتی‌های فرانسوی را قطع نماید. به عبارت دیگر در ابتدا بطور موازی با کشتی‌های فرانسوی قرار گیرد و سپس نیروی دشمن را بدو قسمت تقسیم کند. قسمت خلفی را میتوانست قبل از آنکه قسمت فوقانی درگیر نبرد شود درهم بکوبد. اکنون این سؤال پیش می‌آید. آیا باید زنجیر کشتی‌های فرانسوی را قطع نماید و اگر چنین است از کجا قطع کند؟

Commodore Forsythe-Smythe

که این چنین از مشروبخوری خود باز مانده بود با ترشروئی قبول کرد که این سؤال را مورد بررسی قرار داده و به نلسون گزارش دهد که در چه نقطه‌ای زنجیر کشتی‌های فرانسوی را قطع نماید تا امکان پیروزی به حداکثر برسد. او همچنین موافقت نمود که نتیجه این نبرد را پیش‌بینی کند. وی چه نتایجی بدست آورد؟

۲۸ - A خالص ($C_{A0} = 100$) وارد یک راکتور mixed شده و R و S بوجود می‌آید. غلظتهای خروجی زیر حاصل گردیده است:

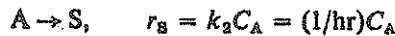
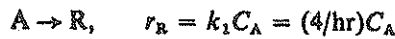
	C_A	C_R	C_S
Run 1	75	15	10
Run 2	25	25	50

(a) معادله سرعتی را که این اعداد در آن صدق کند بدست آورید.

(b) میزان تبدیل A در یک راکتور mixed چه باید باشد تا تولید C_R ماکزیمم گردد؟
 $C_{R,max}$ چه مقدار است.

(c) درجه نوع راکتور منفردی، plug یا mixed بیشترین مقدار C_R حاصل میگردد و این مقدار C_R چه خواهد بود؟

۲۹- در یک راکتور mixed به حجم ۲۰ لیتر، واکنش تجزیه A بصورت زیر انجام میگیرد:



مطلوبست شدت جریان خوراک و میزان تبدیل برای آنکه حداکثر سود حاصل شود.

این مقادیر را در واحد زمان حساب کنید.

داده‌ها - بهای خوراک A بغلظت $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ ، برابر $\$1.00/\text{mol}$

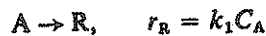
است و محصول R به قیمت $\$5.00/\text{mol}$ فروخته میشود و S بدون ارزش است بهای

کل عملکرد راکتور و دستگاه‌های جدا سازی برابر $\$25/\text{hr} + \$1.25/\text{mol A}$ است

A تبدیل نشده برگردانده نمی‌شود.

۳۰- جسم R را میخواهند از تجزیه A در یک راکتور mixed بدست آورند.

واکنش بصورت زیر انجام میگیرد.



نسبت بهای مولی دو ترکیب شونده برابر $\$R/\$A = M$ است (S محصول جانبی

و بدون ارزش است) و برای سهولت فرض می‌کنیم $k_1 = Nk_2 C_{A0}$ باشد. غلظت C_{A0}

در خوراک ثابت است.

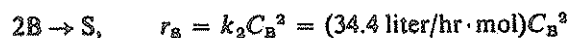
(a) با صرفنظر کردن از مخارج عملکرد، میزان تبدیل A را برای آنکه حداکثر درآمد

و در نتیجه سود حاصل شود بدست آورید.

(b) قسمت (a) را با فرض آنکه بهای عملکرد بستگی به شدت جریان خوراک داشته

و برابر $\alpha + \beta F_{A0}$ باشد تکرار نمائید.

۳۱- اجسام A و B بصورت زیر با یکدیگر ترکیب میشوند.



در این واکنش باید 100 mol R/hr را با حداقل هزینه در یک راکتور

mixed تهیه کرد. مطلوبست شدت جریانهای A و B و اندازه راکتور لازم. داده‌ها:

ترکیب شونده‌گان بصورت جریانهای مجزا و بغلظت $C_{A0} = C_{B0} = 0.1 \text{ mol/liter}$ در

دست بوده و بهای هر دو $\$0.50/\text{mol}$ است. هزینه راکتور $\$0.01/\text{hr} \cdot \text{liter}$

می‌باشد.

فصل ہفتم
اثرات دما و فشار
۴۲ صفحہ

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

فصل هشتم اثرات دما و فشار

تا بحال در مطالعات خود برای تعیین بهترین شرایط انجام یک واکنش اثر اندازه و نوع راکتور را در میزان تبدیل و توزیع محصولات واکنش در نظر گرفته ایم. دما و فشار نیز در پیشرفت واکنش مؤثر هستند و اکنون میخواهیم نقش آن متغیرها را بسنجیم. برای این منظور سه مرحله را مورد نظر قرار میدهیم، ابتداء باید دریابیم که حالت تعادل، سرعت واکنش و توزیع محصولات، با تغییر دما و فشار سیستم چگونه تحت تاثیر قرار میگیرند. این مطلب بما اجازه میدهد که بهترین مسیر درجه حرارت را بدست آوریم. این مسیر دما در یک راکتور batch با زمان، در یک راکتور plug در طول آن و در یک مجموعه از راکتورهای mixed از راکتوری به راکتور دیگر تغییر می کند. مسیر نامبرده مبین حالت ایده آلی است که ما سعی میکنیم در یک طرح واقعی حتی المقدور بآن نزدیک شویم.

دوم، واکنشهای شیمیائی معمولاً همراه با تولید یا جذب گرما هستند و باید بدانیم که این امر چه اثراتی در دمای مخلوط واکنش ایجاد میکند. با در دست داشتن این اطلاعات میتوانیم سیستمهای متعدد راکتور و مبدل حرارتی را که نزدیک به بهترین شرایط هستند طراحی نمائیم.

بالاخره، مطالعات اقتصادی، یکی از سیستمهای طراحی شده در فوق را به عنوان بهترین حالت مشخص خواهد کرد.

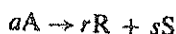
در این فصل بجای بررسی کاربرد انواع راکتورها، تاکید ما بر روی تعیین بهترین شرایط عملکرد و سپس سعی در نزدیک شدن باین شرایط است. ابتداء از واکنشهای منفرد آغاز مینمائیم و سپس واکنشهای چندگانه را در نظر میگیریم.

واکنشهای منفرد

در مورد واکنشهای منفرد تنها با دو مسئله میزان تبدیل و پایداری

(stability) راکتور سروکار داریم و موضوع توزیع محصولات واکنش مطرح نیست . علم ترمودینامیک دو نوع اطلاعات راجع به میزان تبدیل و پایداری بدست میدهد ، اولی مربوط به حرارت آزاد و یا جذب شده در یک مرحله از واکنش و دومی راجع به حداکثر پیشرفت واکنش است . اکنون این مطالب را بصورت اجمال بیان مینمائیم . اثبات مطالبی که گفته میشود و همچنین بسیاری از مسائل دیگر را میتوان در کتابهای درسی ترمودینامیک مهندسی شیمی پیدا کرد .
گرمای واکنش از نظر ترمودینامیک

گرمای آزاد یا جذب شده در ضمن واکنش شیمیایی ، تابعی از نوع سیستم واکنش کننده ، مقدار مواد داخل ترکیب و دما و فشار سیستم بوده و از روی حرارت واکنش ΔH_r محاسبه میشود . وقتی ΔH_r معلوم نباشد ، در بسیاری از موارد میتوان آنرا از روی مقادیر مربوط به حرارت تشکیل ΔH_f یا حرارت احتراق ΔH_c مواد داخل ترکیب بدست آورد . بعنوان یادآوری واکنش زیر را در نظر میگیریم :



برای سهولت امر ، حرارت واکنش در دمائی مثل T را بصورت حرارت انتقال - یافته از محیط به سیستم واکنش کننده ، وقتی a مول از A بمصرف رسیده و r مول از R و s مول از S بوجود آید و سیستم قبل و بعد از واکنش در همان دما و فشار باشد تعریف مینمایند . بنا براین :

$$aA \rightarrow rR + sS, \quad \Delta H_{rT} \begin{cases} \text{مثبت گرماگیر} \\ \text{منفی گرمازا} \end{cases} \quad (1)$$

گرمای واکنش و درجه حرارت

گرمای واکنش در دمای T_2 را بر حسب گرمای واکنش در دمای T_1 میتوان با استفاده از قانون بقای انرژی بصورت زیر بدست آورد ،

$$\left(\begin{array}{l} \text{حرارت افزوده شده} \\ \text{به محصولات برای} \\ \text{تعبیر دمای آنها از} \\ T_2 \text{ به } T_1 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{حرارت جذب شده} \\ \text{در ضمن واکنش در} \\ \text{دمای } T_1 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{حرارت افزوده شده به ترکیب} \\ \text{شوندگان برای آنکه دمای آنها} \\ \text{از } T_2 \text{ به } T_1 \text{ تغییر نماید} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{گرمای جذب شده در ضمن} \\ \text{واکنش در دمای } T_2 \end{array} \right) \quad (2)$$

این معادله بر حسب انتالپی‌های ترکیب شوندگان و محصولات واکنش بصورت زیر نوشته خواهد شد .

$$\Delta H_{r2} = -(H_2 - H_1)_{\text{reactants}} + \Delta H_{r1} + (H_2 - H_1)_{\text{products}} \quad (3)$$

اندیس‌های ۱ و ۲ مربوط به مقادیر اندازه‌گیری شده در T_1 و T_2 میباشند . این رابطه بر حسب گرمای ویژه خواهد شد :

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1} + \int_{T_1}^{T_2} \nabla C_p dT \quad (4)$$

که

$$\nabla C_p = rC_{pR} + sC_{pS} - aC_{pA} \quad (5)$$

وقتی گرماهای ویژه تابع درجه حرارت بصورت زیر باشند :

$$C_{pA} = \alpha_A + \beta_A T + \gamma_A T^2 \quad (6)$$

$$C_{pR} = \alpha_R + \beta_R T + \gamma_R T^2$$

$$C_{pS} = \alpha_S + \beta_S T + \gamma_S T^2$$

خواهیم داشت

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1} + \int_{T_1}^{T_2} (\nabla \alpha + \nabla \beta T + \nabla \gamma T^2) dT \quad (7)$$

$$= \Delta H_{r1} + \nabla \alpha (T_2 - T_1) + \frac{\nabla \beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\nabla \gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

که :

$$\nabla \alpha = r\alpha_R + s\alpha_S - a\alpha_A \quad (8)$$

$$\nabla \beta = r\beta_R + s\beta_S - a\beta_A$$

$$\nabla \gamma = r\gamma_R + s\gamma_S - a\gamma_A$$

با دانستن گرمای واکنش در یک درجه حرارت مشخص و نیز معلوم بودن گرماهای ویژه در حدود دماهای مورد نظر ، میتوان گرمای واکنش را در هر دمای دیگری محاسبه کرد و از آنرو اثرات گرمای حاصل از واکنش را بدست آورد .

ثابت تعادل از نظر ترمودینامیک

با استفاده از اصل دوم ترمودینامیک ، ثابت تعادل و در نتیجه غلظت‌های تعادلی یک سیستم واکنش‌کننده را میتوان محاسبه کرد . ولی باید توجه داشت که در سیستمهای حقیقی دست یابی بدین میزان تبدیل ممکنست میسر نباشد و بنا براین از معادلات ترمودینامیکی میتوان تنها میزانهای تبدیل قابل دسترسی را تخمین زد .
یادآوری مینمائیم که انرژی آزاد گیبس استاندارد ΔG° برای واکنشی به معادله (۱) در

دمای T عبارتست از:

$$\Delta G^\circ = rG_R^\circ + sG_S^\circ - aG_A^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{\left(\frac{f}{f^\circ}\right)_R^r \left(\frac{f}{f^\circ}\right)_S^s}{\left(\frac{f}{f^\circ}\right)_A^a} \quad (9)$$

که f عبارتست از فوگاسیته یک مؤلفه در شرایط تعادل، f° فوگاسیته همان مؤلفه در شرایط یک مبنای فرضی که دمای آن یعنی T همان مبنای بکار برده شده در محاسبه G° میباشد. انرژی آزاد گیبس استاندارد برای اجسام داخل ترکیب است که مقادیر آن برای تعداد زیادی از اجسام در جداول ترمودینامیکی داده شده است و K ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش میباشد. حالت استاندارد در یک دمای مشخص معمولا " بصورتی زیر انتخاب میشود:

گازها - جسم خالص در فشار یک اتمسفر، که در تحت این فشار قانون گازهای کامل تقریبا " صادق میباشد.

جامدات - جسم جامد خالص در فشار واحد.

مایعات - جسم مایع خالص در تحت فشار بخار آن.

جسم حل شده در مایع - محلول یک مولاریا محلول بسیار دقیق بطوریکه ضریب

فعالیت آن برابر واحد باشد. برای سهولت، روابط زیر را در نظر میگیریم:

$$K_f = \frac{f_R^r f_S^s}{f_A^a}, \quad K_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a}, \quad K_y = \frac{y_R^r y_S^s}{y_A^a}, \quad K_C = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a} \quad (10)$$

$$\Delta n = r + s - a \quad \text{و}$$

شکلهای ساده شده معادله (۹) را در مورد بسیاری از سیستمها مختلف میتوان بدست آورد. برای واکنشهای گازی حالت مبنای معمولاً " فشار یک اتمسفر انتخاب مینمایند. در تحت این فشار کم، انحراف از حالت کامل غالباً " اندک بوده و در نتیجه فوگاسیته و فشار با یکدیگر برابر خواهند بود $f^\circ = p^\circ = 1 \text{ atm}$ بنابراین:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = K_f \{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{-\Delta n} \quad (11)$$

جمله بین دو "قلاب" در معادله فوق و معادله (۱۳) همواره برابر واحد و وجود آن بمنظور یکسان نمودن ابعاد دو طرف معادله است. در مورد گازهای کامل برای هر مؤلفه i خواهیم داشت:

$$f_i = p_i = y_i p = C_i RT \quad (12)$$

بنابراین

$$K_f = K_p$$

و:

$$K = \frac{K_p}{\{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} = \frac{K_y \pi^{\Delta n}}{\{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} = \frac{K_G (RT)^{\Delta n}}{\{p^\circ = 1 \text{ atm}\}^{\Delta n}} \quad (13)$$

برای یک سازنده جامد در ترکیب، تغییرات فوگاسیته با فشار اندک بوده و میتوان از این تغییرات صرفنظر کرد. بنابراین

$$\left(\frac{f}{f^\circ}\right)_{\text{solid component}} = 1 \quad (14)$$

میزان تبدیل تعادلی: غلظتهای تعادلی که بوسیله ثابت تعادل معین میشوند با دما تغییر مینمایند:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (15)$$

پس از انتگرال گیری از معادله ۱۵ تغییرات ثابت معادل با دما معلوم میشود. در صورتیکه بتوان گرمای واکنش، ΔH_r ، را در فاصله دو دمای مورد نظر ثابت فرض کرد این معادله بشکل زیر درخواهد آمد.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (16)$$

و اگر لازم باشد تا تغییرات ΔH_r را در نظر گرفت خواهیم داشت.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{T^2} dT \quad (17)$$

که در رابطه فوق ΔH_r بصورت معادله (۴) فرض میشود و اندیس ۰ مربوط به دمای مینا است.

$$\Delta H_r = \Delta H_{r0} + \int_{T_0}^T \nabla C_p dT \quad (18)$$

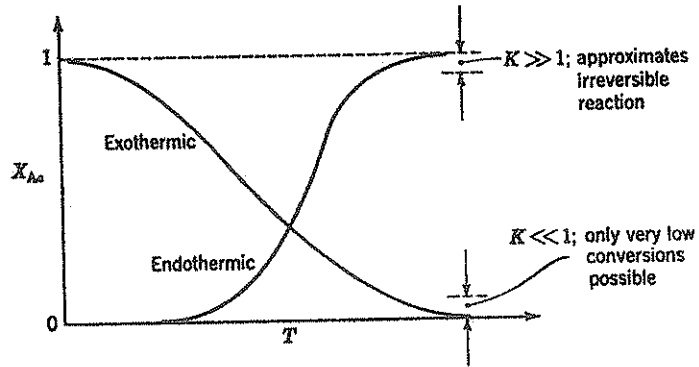
با جانشین کردن معادله (۱۸) در (۱۷) و استفاده از معادله وابستگی C_p با دما که بوسیله معادله (۱۸) داده میشود و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \nabla \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\nabla \beta}{2} (T_2 - T_1) + \frac{\nabla \gamma}{6} (T_2^2 - T_1^2) + \left(-\Delta H_{r0} + \nabla \alpha T_0 + \frac{\nabla \beta}{2} T_0^2 + \frac{\nabla \gamma}{3} T_0^3 \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (19)$$

بوسیله این روابط می توان تغییرات ثابت تعادل و در نتیجه تغییرات میزان تبدیل در حالت تعادل را با دما بدست آورد. نتایج زیر را میتوان با استفاده از ترمودینامیک حاصل نمود. قسمتی از این نتایج توسط شکلهای ۱ و ۲ مشخص شده اند.

۱- ثابت تعادل ترمودینامیکی، با فشار، حضور و یا عدم اجسام بی اثر و یا

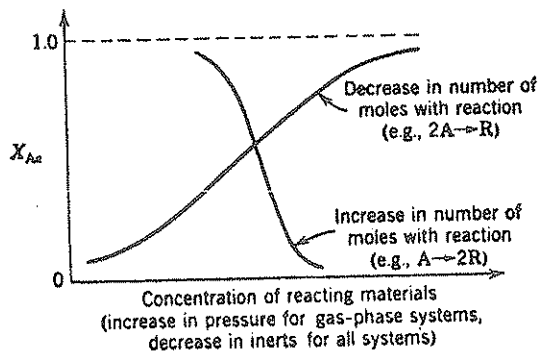
سینتیک واکنش تغییر نمی‌نماید ولی تحت تاثیر دمای سیستم واقع میشود.



شکل ۱ - اثر درجه حرارت بر میزان تبدیل تعادلی مطابق روابط ترمودینامیکی (در فشار ثابت)

۲ - با وجود آنکه ثابت تعادل ترمودینامیکی تحت تاثیر فشار و اجسام بی‌اثر قرار نمی‌گیرد ولی غلظت تعادلی اجسام و میزان تبدیل تعادلی ترکیب شوندگان تابعی از متغیرهای فوق است.

۳ - $K \gg 1$ نشان میدهد که تبدیل کامل امکان پذیر است و میتوان واکنش را بازگشت ناپذیر تصور کرد. $K \ll 1$ مبین آنستکه واکنش بمیزان قابل توجهی انجام نخواهد گرفت.



شکل ۲ - اثر فشار و اجسام بی‌اثر بر میزان تبدیل تعادلی بموجب روابط ترمودینامیکی (دما ثابت است)

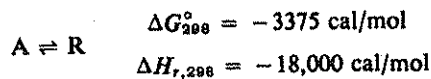
۴- با افزایش دما، تبدیل تعادلی در مورد واکنشهای گرماگیر زیاد شده و در واکنشهای گرمازا پائین میآید.

۵- افزایش فشار در واکنشهای گازی، وقتی با کاهش تعداد مولها همراه باشد میزان تبدیل را بالا خواهد برد و بالعکس.

۶- کاهش اجسام بی اثر دارای همان اثر افزایش فشار در واکنشهای گازی میباشد.

مثال ۱- میزان تبدیل تعادلی با دما

(a) میزان تبدیل تعادلی A را بین صفر و ۱۰۰ درجه سانتیگراد برای واکنش زیر که در فاز مایع انجام میشود بدست آورید.



نتایج را بصورت منحنی میزان تبدیل بر حسب دما نشان دهید.

(b) چه محدودیتهایی را برای رآکتور باید قائل شویم در صورتیکه بخواهیم عمل بصورت ایزوترمال و میزان تبدیل ۷۵٪ و یا بیشتر باشد؟
داده‌ها و اطلاعات لازم - ΔG° واکنش بر مبنای شرایط استاندارد ترکیب شونده و محصول واکنش بصورت زیر داده شده است:

$$C_R^{\circ} = C_A^{\circ} = 1 \text{ mol/liter}$$

محلول را کامل فرض نموده و در نتیجه:

$$K = \frac{C_R/C_R^{\circ}}{C_A/C_A^{\circ}} = \frac{C_R}{C_A} = K_{\sigma}$$

بعلاوه گرمای ویژه محلولها را ثابت و برابر گرمای ویژه آب فرض کرده‌اند

حل

(a) با فرض گرماهای ویژه یکسان $\nabla C_p = 0$ است. بنابراین از معادله ۴ نتیجه میشود که گرمای واکنش مستقل از دما و برابر است با:

$$\Delta H_r = \Delta H_{r,298} = -18,000 \text{ cal/mol} \quad (i)$$

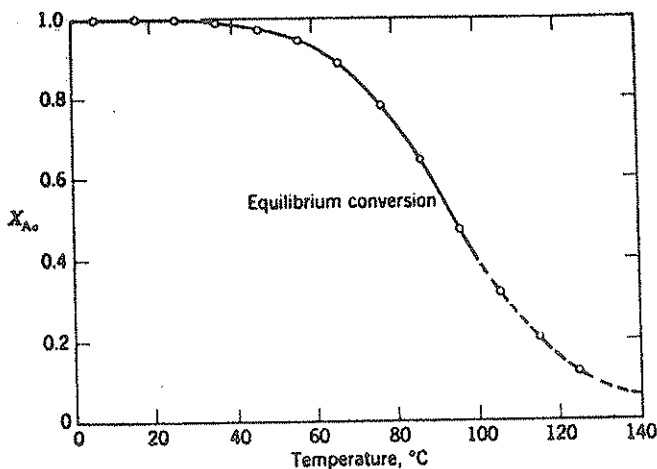
بموجب معادله ۹، ثابت تعادل در ۲۵ درجه سانتیگراد با عبارت زیر داده میشود:

$$\begin{aligned} K_{298} &= \exp(-\Delta G_{298}^{\circ}/RT) \\ &= \exp\left(\frac{3375 \text{ cal/mol}}{(1.99 \text{ cal/mol} \cdot ^{\circ}\text{K})(298^{\circ}\text{K})}\right) = 300 \quad (ii) \end{aligned}$$

نظر بآنکه گرمای واکنش با دما تغییر نمی‌کند، ثابت تعادل K در دمای T را

میتوان از معادله (۱۶) بدست آورد .

$$\ln \frac{K}{K_{298}} = -\frac{\Delta H_r}{1.99} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$



شکل E1

$$\ln \frac{K}{300} = \frac{18,000}{1.99} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

(iii)

$$\ln K = \frac{18,000}{RT} - 24.7$$

مقادیر $\ln K$ و K که از معادله (iii) بدست آمده‌اند برای فواصل 10°C

در جدول E1 داده شده‌اند. از روابط ترمودینامیکی نتیجه میشود:

$$K = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0}} = \frac{X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

بنابراین میزان تبدیل تعادلی با رابطه زیر بیان خواهد گردید .

$$X_{Ae} = \frac{K}{1 + K} \quad \text{(iv)}$$

جدول E1 مقادیر X_{Ae} را نیز که از معادله (iv) محاسبه شده‌اند بدست

میدهد و شکل E1 تغییرات میزان تبدیل تعادلی را بصورت تابعی از دما در فاصله صفر تا

100°C درجه سانتیگراد ارائه مینماید .

(b) از روی منحنی دیده میشود در صورتیکه بخواهیم میزان تبدیل ۷۵% و یا بیشتر باشد لازمست تا دما کمتر از ۷۵°C اختیار گردد.

جدول EI

Selected Temperature		ln K from Eq. (iii)	K	X_{A0} from Eq. (iv)
°C	°K			
5	278	7.90	2700	0.999+
15	288	6.76	860	0.999
25	298	5.70	300	0.993
35	308	4.70	110	0.991
45	318	3.79	44.2	0.978
55	328	2.91	18.4	0.949
65	338	2.10	8.17	0.892
75	348	1.33	3.79	0.791
85	358	0.61	1.84	0.648
95	368	-0.079	0.923	0.480

اصول عمومی طراحی بطریق ترسیمی

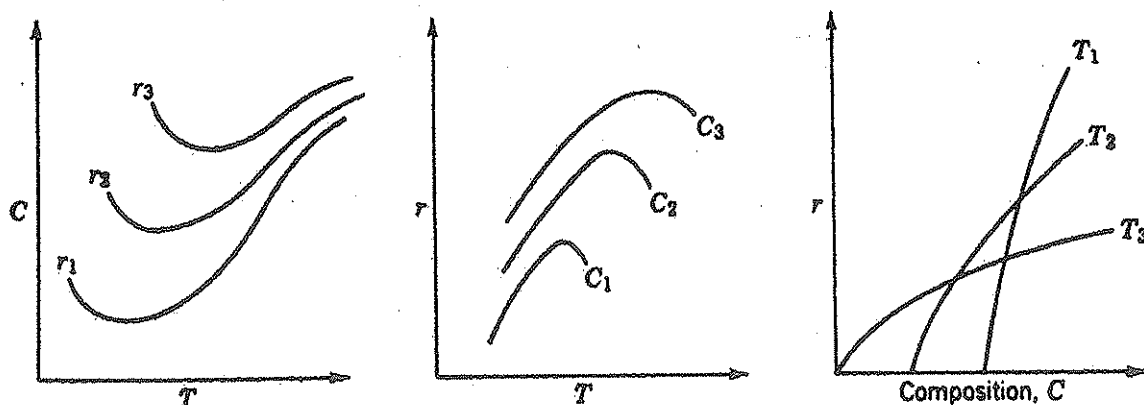
دما، غلظت و سرعت واکنش در هر فعل و انفعال منفرد متجانس بوسیله یک رابطه مشخص بیکدیگر ارتباط دارند و این رابطه را از نظر ترسیمی بیکی از سه روش موجود در شکل ۳ میتوان نشان داد.

اولین صورت یعنی منحنی غلظت - دما مناسبترین آنها بوده و برای نمایش نتایج، محاسبه ابعاد رآکتور و مقایسه روشهای گوناگون طراحی از آن استفاده می‌نماییم. برای یک خوراک مشخص (C_{A0}, C_{B0} ... ثابت) و استفاده از میزان تبدیل جسم رابط بعنوان مقیاسی از غلظت و پیشرفت واکنش، منحنی X_A بر حسب T دارای شکل عمومی (۴) خواهد گردید.

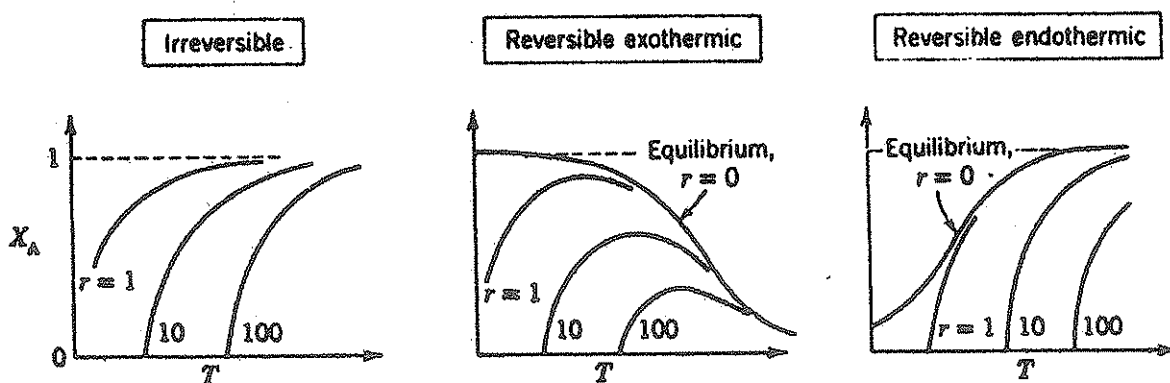
این منحنی را میتوان یا از معادله سرعتی که با روابط ترمودینامیکی وفق دارد (سرعت واکنش در حالت تعادل باید برابر صحر باشد) و یا با برون یابی نتایج سینتیکی موجود همراه با اطلاعات ترمودینامیکی حالت تعادل تهیه نمود.

طبیعتاً "صحت و قابلیت اعتماد" محاسبات و تخمین‌ها بستگی مستقیم به دقت این منحنی دارد. بنابراین بدست آوردن سایج دقیق برای رسم این منحنی امری الزامی است.

اندازه رآکتور لازم برای انجام یک وظیفه مشخص در مسیر دمای مطلوب بصورت زیر بدست میآید.



شکل ۳ - روشهای مختلف نمایش ارتباط دما، غلظت و سرعت واکنش در یک فعل و انفعال منفرد متجانس



شکل ۴ - شکل عمومی منحنی دما - درصد تبدیل برای واکنشهای مختلف

۱ - مسیر واکنش را روی منحنی X_A بر حسب T رسم مینمائیم، این مسیر "خط دامل" عملکرد است.

۲ - در طول این مسیر سرعت واکنش را در میزانهای تبدیل مختلف بدست میآوریم.

۳ - منحنی تغییرات $1/(-r_A)$ را بر حسب X_A برای این مسیر رسم میکنیم.

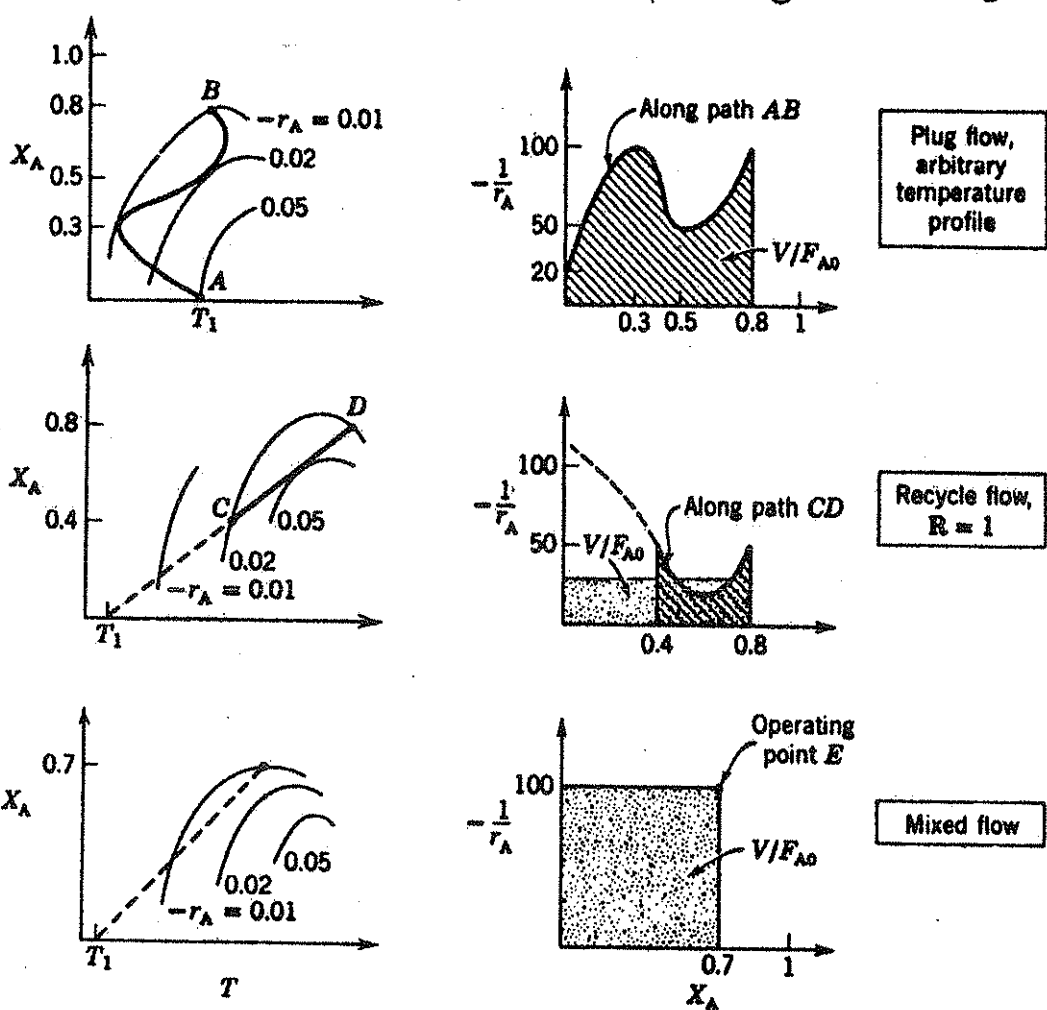
۴ - سطح زیر این منحنی را حساب مینمائیم، این مقدار V/F_{A0} را بدست میدهد.

این روش در شکل ۵ برای سه مسیر مختلف نشان داده شده است: مسیر AB برای راکتور plug در یک نمودار اختیاری درجه حرارت، مسیر CD برای یک راکتور plug غیرایزوترمال با ۵۰٪ جریان برگشتی (recycle) و نقطه E برای راکتور mixed. توجه نمائید که در مورد راکتور mixed، خط عامل، بیگ نقطه خلاصه میشود.

این روش جنبه گاملاً "عمومی داشته و برای هر معادله" سرعت، هر مسیر درجه حرارت هر نوع راکتور منفرد و یا راکتورهای پشت سر هم قابل استفاده است. بنابراین پس از معلوم شدن خط عامل، اندازه راکتور را با روشی که در فوق بیان شد میتوان محاسبه کرد.

بهترین مسیر درجه حرارت

ما بهترین مسیر درجه حرارت را آن مسیری فرض میکنیم که در یک میزان تبدیل معین، مقدار V/F_{A0} را حداقل نماید. این مسیر ممکنست ایزوترمال و یا همراه با تغییر دما باشد. مسیر دمای متغیر، در یک راکتور ناپیوسته با زمان، در یک راکتور plug در طول آن و در یک مجموعه از راکتورهای مخلوط کننده پشت سر هم از راکتوری به راکتور دیگر تغییر مینماید. دانستن این مسیر دما بسیار مهم است زیرا این امر وضعیت ایده آلی را مشخص مینماید که سعی مینمائیم در یک سیستم حقیقی بدان نزدیک شویم.



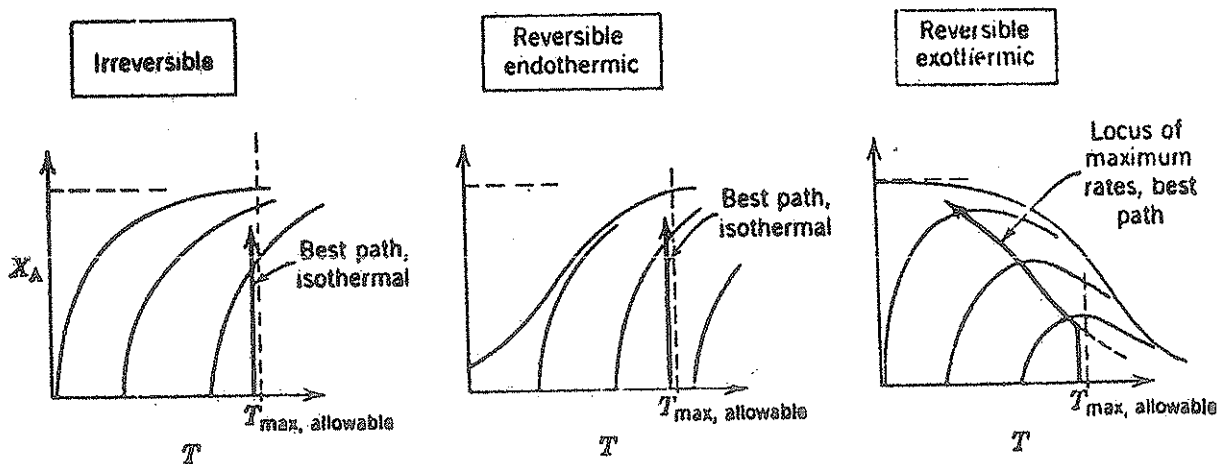
شکل ۵ - بدست آوردن اندازه راکتور برای انواع جریان و خوراک به دمای T_1

شرایط بهترین مسیر درجه حرارت در یک راکتور مشخص بصورت زیر است.

بدون توجه به غلظت ترکیب شونده، دمای سیستم را باید مقداری انتخاب کرد که در آن سرعت واکنش ماکزیمم باشد.

محل سرعتهای ماکزیمم با بررسی منحنیهای $r(T, C)$ شکل ۴ روشن میشود شکل ۶ چنین مسیری را نشان میدهد. برای واکنشهای برگشت ناپذیر، سرعت با افزایش دما در هر غلظتی اضافه میشود و بنابراین حداکثر سرعت در بالاترین دمای محاز حاصل خواهد گردید. این دما بواسطه جنس ساختمانی راکتور و یا واکنشهای جانبی غیر مطلوب محدود و مشخص میگردد.

در واکنشهای گرماگیر افزایش دما، تبدیل تعادلی و سرعت واکنش را زیاد میکند و بنابراین مانند واکنشهای بازگشت ناپذیر بالاترین دمای محاز باید انتخاب گردد. در واکنشهای گرمای برگشت پذیر وضعیت متفاوت است زیرا در این حالت دو عامل متضاد فعالیت مینمایند. وقتی دما بالا رود، سرعت واکنش رفت افزایش می یابد ولی حداکثر میزان تبدیل کاهش پیدا میکند.



شکل ۶ - خطوط عامل برای محاسبه حداقل اندازه راکتور

باین دلیل وقتی سیستم از حالت تعادل دور باشد باید دما را بالا گرفت تا از مزیت سرعت زیاد بهره مند گردید، وقتی حالت تعادل نزدیک شد دما را باید کاهش داد تا تعادل بطرف مقادیر مطلوب تری هدایت شود.

بنابراین بطور کلی برای واکنشهای گرمای برگشت پذیر بهترین مسیر درجه حرارت، مسیری با دماهای متفاوت است، دما در ابتدای واکنش زیاد و سپس با افزایش میزان تبدیل کاهش مییابد. شکل ۶ این مسیر را نشان میدهد و مقادیر دقیق آن با اتصال نقاط ماکزیمم منحنیها، مختلف سرعت بدست میآید. ما این منحنی را مکان هندسی سرعتهای ماکزیمم مینامیم.

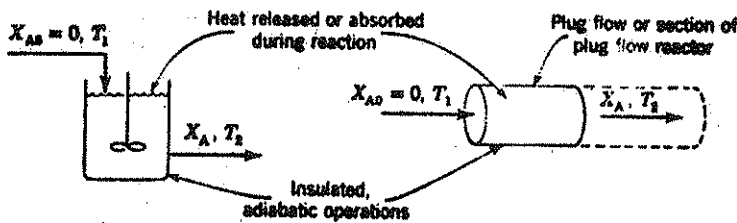
اثرات گرما

وقتی گرما در اثر واکنش آزاد و یا جذب شود میتواند دمای سیال ترکیب شونده را بشدت تغییر دهد. در طراحی راکتور این مسئله را باید در نظر گرفت. و بنا براین لازمست که از هر دو معادله موازنه مواد و انرژی یعنی روابط ۱-۴ و ۲-۴ استفاده کرد و تنها بکار بردن معادله موازنه ماده که در عملکردهای ایزوترمال در فصول ۵ و ۶ نخستین قدم در طراحی راکتور بود کافی نیست.

در صورتیکه واکنش گرمازا بوده و خارج ساختن تمام حرارت آزاد شده در واکنش مسیر نباشد، دمای سیال ترکیب شونده و نیز میزان تبدیل افزایش مییابد. با بحث مشابهی روشن میشود که در واکنشهای گرماگیر با افزایش میزان تبدیل، سیال ترکیب شونده سرد میگردد. این تغییرات دما را با میزان تبدیل ارتباط میدهیم. ابتدا از عملکرد آدیاباتیک آغاز مینمائیم و سپس بحث خود را با منظور کردن انتقال حرارت با محیط ادامه میدهیم.

عملکرد آدیاباتیک

ابتدا یک راکتور mixed یا راکتور plug و یا قسمتی از یک راکتور plug را که در آن میزان تبدیل، X_A میباشد مطابق شکل ۷ در نظر میگیریم بخواطر داریم که در فصول پنجم و ششم، یک جسم که غالباً "جسم محدود کننده بود به عنوان مبنای محاسبات تمام موازنه‌های مواد انتخاب میگردد. در اینجا نیز همین روش را اختیار می‌کنیم و جسم محدود کننده را A در نظر می‌گیریم.



شکل ۷ - عملکرد آدیاباتیک با اثر زیاد گرما بطوریکه باعث افزایش (واکنشهای گرمازا) یا کاهش (واکنشهای گرماگیر) دمای سیال ترکیب شونده گردد.

اندیس‌های ۱ و ۲ مربوط به دماهای جریانهای ورودی و خروجی است.

$C_p, C_p =$ گرماهای ویژه متوسط خوراک ترکیب نشده و محصول خالص بازای هر مول A

برودی.

$H', H' =$ انتالپی خوراک تبدیل نشده و محصول خالص بازای هر مول A ورودی.

ΔH_r = گرمای واکنش بازای هر مول A ورودی :

با فرض T_1 بعنوان درجه حرارت مقایسه که مبنای انتالپی ها و گرماهای واکنش است خواهیم داشت :

انتالپی خوراک ورودی :

$$H'_1 = C_p(T_1 - T_1) = 0 \text{ cal/mol A}$$

انتالپی جریان خروجی :

$$H'_2 X_A + H'_2(1 - X_A) = C_p(T_2 - T_1)X_A + C_p(T_2 - T_1)(1 - X_A) \text{ cal/mol A}$$

حرارت جذب شده بوسیله واکنش

$$\Delta H_{r2} X_A \text{ cal/mol A}$$

پس از جانشین کردن این مقادیر در معادله موازنه انرژی :

$$(2-4) \quad \text{از بین رفتن در اثر واکنش + تجمع + خروجی = ورودی}$$

در حالت جریان پایدار (steady state) خواهیم داشت :

$$(20) \quad 0 = [C_p(T_2 - T_1)X_A + C_p(T_2 - T_1)(1 - X_A)] + \Delta H_{r2} X_A$$

پس از تنظیم مجدد :

$$(21) \quad X_A = \frac{C_p(T_2 - T_1)}{-\Delta H_{r2} - (C_p - C_p)(T_2 - T_1)} = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_{r2} - (C_p - C_p) \Delta T}$$

و یا با استفاده از معادله (۱۸) :

$$(22) \quad X_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_{r2}} = \frac{\text{حرارت لازم برای بالا بردن دمای خوراک تا } T_2}{\text{حرارت آزاد شده در واکنش در دمای } T_2}$$

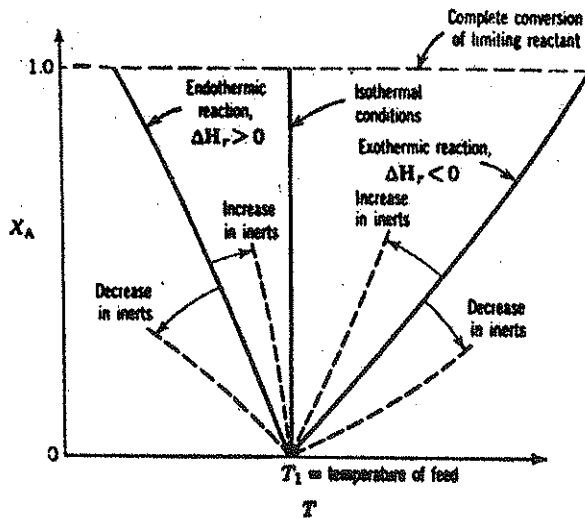
که برای میزان تبدیل کامل خواهد شد :

$$(23) \quad -\Delta H_{r2} = C_p \Delta T, \text{ برای } X_A = 1$$

آخرین صورت این معادله مبین آنستکه حرارت آزاد شده در اثر واکنش برابر گرمای لازم برای افزایش دمای ترکیب شوندگان از T_1 به T_2 میباشد .
رابطه بین دما و میزان تبدیل بموجب آنچه در معادله ۲۱ یا ۲۲ داده شده در شکل ۸ مشاهده میشود. خطوط حاصل را در تمام موارد عملی میتوان مستقیم فرض کرد زیرا تغییرات مخرج این معادلات با دما نسبتاً اندک است .

وقتی $C_p - C_p = 0$ باشد ، گرمای واکنش مستقل از دما بوده و معادلات ۲۱ و

۲۲ به عبارت زیر ساده خواهند گردید که یک خط مستقیم میباشد .



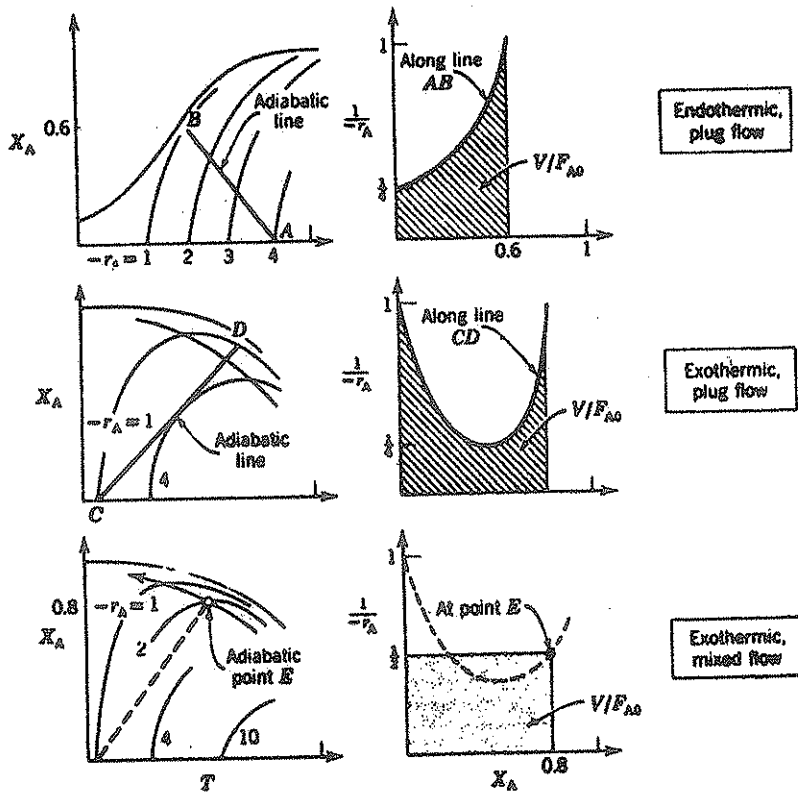
شکل ۸ - نمایش ترسیمی معادله موازنه انرژی برای عملکرد آدیاباتیک، این خطوط بنام خطوط عامل آدیاباتیک موسومند.

$$X_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_r} \quad (24)$$

این شکل طرح کلی منحنی موازنه انرژی را برای واکنشهای گرماگیر و گرمازا در هر دو نوع رآکتور mixed و plug نشان میدهد. میزان تبدیل در رآکتور بهر مقدار باشد، دمای مربوط بان را از روی این منحنی میتوان بدست آورد. در رآکتورهای plug مشخصات سیال بتدریج در طول این منحنی تغییر می نماید، در رآکتورهای mixed سیال بطور کلی پانی به مشخصات نهائی خود در روی شکل میرسد. اینها خطوط عامل آدیاباتیک رآکتورها هستند.

اندازه رآکتور لازم برای انجام یک وظیفه مشخص برتیب زیر بدست می آید. برای رآکتور plug سرعت واکنش را بر حسب مقادیر مختلف X_A در طول خط عامل آدیاباتیک بدست می آوریم و سپس منحنی $1/(-r_A)$ بر حسب X_A را رسم نموده و سطح زیر آنرا محاسبه می کنیم. برای رآکتور mixed تنها از سرعت واکنش در شرایط داخل رآکتور استفاده مینمائیم. شکل ۹ این روش را نشان میدهد.

توجه داشته باشید که در این روش در حقیقت معادلات موازنه انرژی و مواد بطور همزمان حل میشوند. حرکت در مسیر خط عامل آدیاباتیک تبعیت از معادله موازنه انرژی



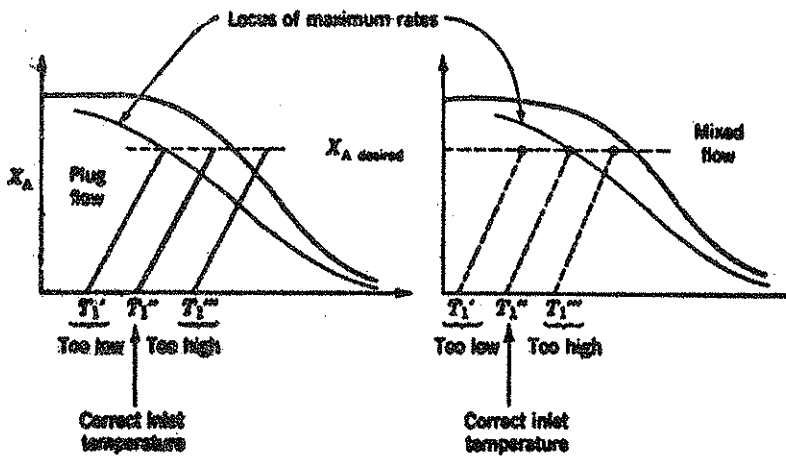
شکل ۹ - بدست آوردن اندازه راکتور برای عملکرد آدیاباتیک mixed و plug با افزایش اجسام بوی اثر، C_p زیاد میشود و این منحنیها بیشتر بحالت عمودی نزدیک خواهند شد. یک خط عمودی مبین آنستکه دما در طول واکنش بدون تغییر میماند. و این حالت خاص واکنشهای ایزوترمال است که در فصول ۵ تا ۷ مورد مطالعه قرار گرفتند.

است و بدست آوردن سرعت واکنش در طول این مسیر و محاسبه V/F_{A0} حل معادله موازنه مواد میباشد.

مناسبترین عملکرد آدیاباتیک یک راکتور plug منفرد با تغییر مکان خط عامل (تغییر دمای مواد ورودی) به محلی که سرعت واکنش بالاترین مقدار متوسط خود را دارد بدست میآید. در واکنشهای گرماگیر این بدان معنی است که باید واکنش را در بالاترین دمای ممکن انجام داد و برای واکنشهای گرمازا حرکت در مکان هندسی سرعتهای ماکزیم مطابق شکل ۱۰ بهترین حالت را ایجاد میکند. کمی کوشش بهترین دمای مواد ورودی که

V/F_{A0} را حداقل نماید بدست میدهد. راکتور mixed نیز مطابق شکل ۱۰ باید در حداکثر سرعت واکنش عمل نماید.

بهترین نوع راکتور که V/F_{A0} آن حداقل است از منحنی X_A بر حسب T حاصل میگردد. در صورتیکه سرعت واکنش با پیشرفت زمان تبدیل کم شود از راکتور plug باید استفاده نمود. این مطلب در مورد واکنشهای گرماگیر (شکل ۹ الف) و واکنشهای گرمازای نزدیک به ایزوترمال صادق است. در واکنشهای گرمازا که همراه با افزایش شدید دما در ضمن واکنش هستند، سرعت واکنش از مقدار بسیار کمی شروع و به حداکثر خود رسیده و سپس کم میشود.

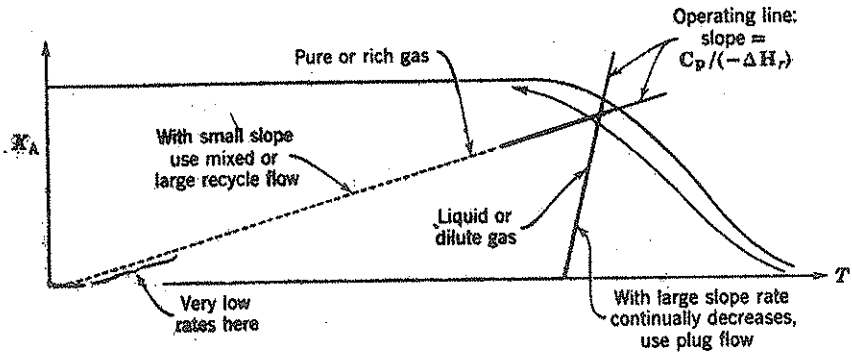


شکل ۱۰ - بهترین موقعیت خط عامل آدنیا باتیک. در راکتور plug برای پیدا کردن این خط از روش حدس و خطا باید استفاده کرد و در راکتور mixed این جستجو ضرورتی ندارد.

این خاصیت مطابق واکنشهای اتوکاتالیزری است و در نتیجه راکتور دوره‌ای بهترین انتخاب میباشد. شکل ۱۱ دو وضعیت مختلف را نشان میدهد در اولی راکتور plug و در دیگری راکتور mixed و یا دوره‌ای بهترین انتخاب میباشد. شب خط عامل $C_p / -\Delta H_r$ این وضعیت‌ها را مشخص مینماید. بنابراین:

۱ - اگر $C_p / -\Delta H_r$ کوچک باشد (ترکیب شوندگان خالی گازی) راکتور Mixed بهترین انتخاب است.

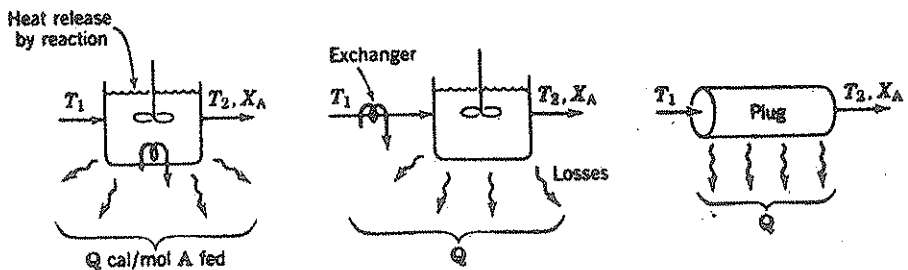
۲ - اگر $C_p / -\Delta H_r$ بزرگ باشد (سیستمهای مایع یا گازی با مقدار زیادی جسم بی اثر) راکتور plug بهترین انتخاب می باشد.



شکل ۱۱ - در واکنشهای گرمازا که افزایش دما زیاد است راکتور mixed و در سیستمهای نزدیک به ایزوترمال راکتور plug بهترین انتخاب میباشد.

عملکرد غیرآدیاباتیک

برای آنکه خط عامل آدیاباتیک شکل ۸ به وضعیت‌های ایده آل شکل ۶ تا حد امکان نزدیکتر شود ممکنست لازم باشد تا مقداری گرما به راکتور افزوده شده و یا از آن گرفته شود. به علاوه اتلاف حرارت در اثر انتقال گرما به محیط را نیز بایستی منظور نمود. حال ببینیم این نوع تبادل حرارت چه اثری بر روی شکل خط عامل آدیاباتیک خواهد گذارد.



شکل ۱۲ - در عملکرد غیرآدیاباتیک بایستی گرمای تلف شده، انتقال حرارت عمودی و گرمای آزاد شده در واکنش را منظور نمود.

با توجه به شکل ۱۲، فرض میکنیم Q عبارت از کل حرارت اضافه شده بازای هر مول A به یک راکتور mixed یا plug و یا قسمتی از یک راکتور plug باشد. همچنین فرض میکنیم که این مقدار حرارت شامل گرمای تلف شده نیز بشود. در اینصورت معادله ۲۰ یعنی رابطه موازنه انرژی، را برای منظور نمودن این انتقال گرما باید تغییر داد

$$Q = [C_p'(T_2 - T_1)X_A + C_p'(T_2 - T_1)(1 - X_A)] + \Delta H_{r1}X_A$$

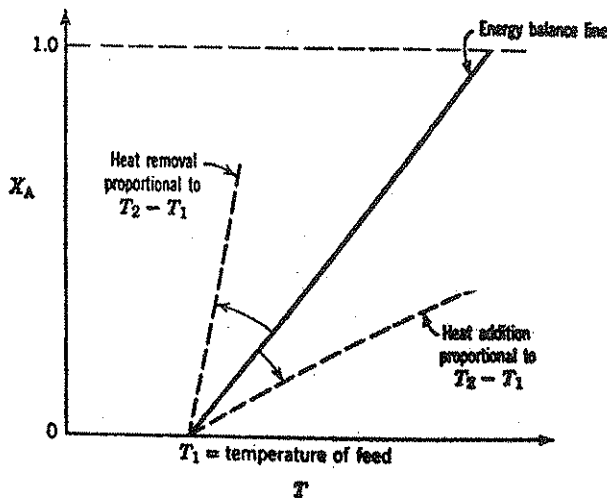
که پس از تنظیم مجدد و استفاده از معادله ۱۸ خواهد شد:

$$X_A = \frac{C_p' \Delta T - Q}{-\Delta H_{r2}} = \left(\frac{\text{net heat still needed after heat transfer to raise feed to } T_2}{\text{heat released by reaction at } T_2} \right) \quad (25)$$

و در حالت $C_p = C_p'$ که غالباً یک فرض منطقی است خواهیم داشت

$$X_A = \frac{C_p \Delta T - Q}{-\Delta H_r} \quad (26)$$

در صورت که حرارت داده شده متناسب با $\Delta T = T_2 - T_1$ باشد، خط موازنه انرژی در حول نقطه T_2 خواهد چرخید. این تغییر در شکل ۱۳ نشان داده شده است. نحوه‌های دیگر افزودن یا کاستن حرارت تغییرات مشابهی در خط موازنه انرژی ایجاد مینماید.



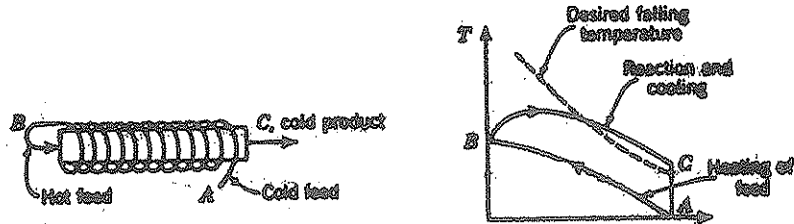
شکل ۱۳ - نمودار T معادله موازنه انرژی که تغییر مکان خط آدیاباتیک را بدلیل انتقال حرارت با محیط نشان میدهد.

در صورت استفاده از این خط عامل تغییر یافته، روش بدست آوردن اندازه راکتور و بهترین عملکرد، مشابه با آنچه که در روش آدیاباتیک گفته شد میباشد.

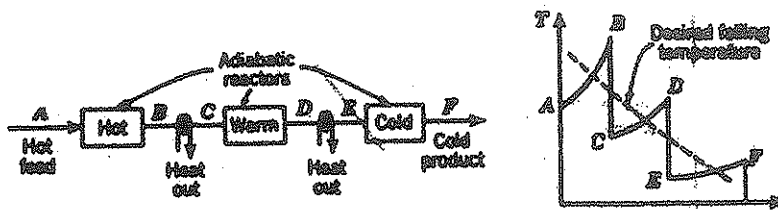
تعمیم و تذکر

در انجام یک واکنش گرمازا بطریق آدیاباتیک، دمای سیستم با افزایش تبدیل زیاد خواهد شد، ولی مسیر مطلوب در این حالت یک مسیر با دمای نزولی است. بنابراین

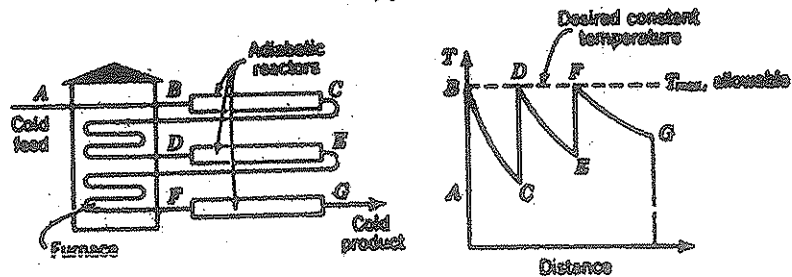
برای نزدیک کردن خط عامل بحالت ایده آل لازمست تا مقدار زیادی گرما از سیستم خارج گردد. روشهای متعددی برای انجام این منظور میتوان در نظر گرفت. بعنوان مثال ممکنست انتقال حرارت را با سیال ورودی انجام داد (نگاه کنید به شکل 14a) این مسئله توسط van Hoerden (۱۹۵۸ و ۱۹۵۲) مطالعه شده است. روش دیگر استفاده از یک سیستم چند واحدی با خنک کننده‌های بین واحدهای آدیباتیک است. (نگاه کنید به شکل 14b). بطور کلی از سیستمهای چند واحدی وقتی استفاده میشود که عمل انتقال حرارت لازم را نتوان در خود راکتور انجام داد.



(a)



(b)



(c)

شکل ۱۴ - روشهای نزدیک کننده به مسیر ایده آل دما با استفاده از عمل انتقال حرارت: (a) واکنشهای گرمازا، (b) واکنشهای گرماگیر، (c) واکنش گرماگیر.

این مسئله بیشتر در مورد واکنشهای گازی که انتقال حرارت در آنها بخوبی انجام نمیگیرد دیده میشود. در واکنشهای گرماگیر از سیستمهای چند واحدی همراه با گرم کنهایی بین واحدها استفاده میشود تا از سقوط بسیار زیاد دمای سیال جلوگیری بعمل آید (به

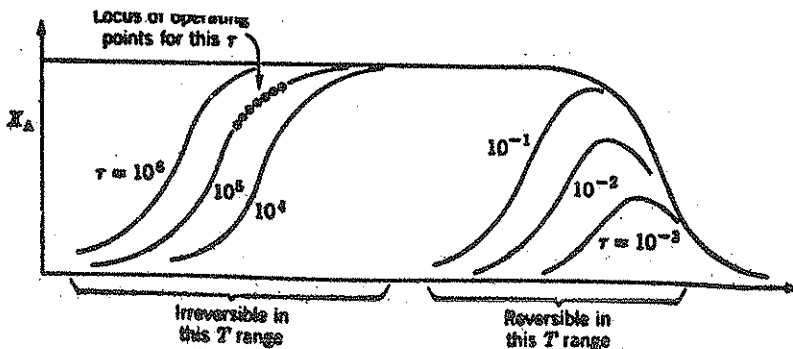
شکل ۱۴c نگاه کنید)

نظر بآنکه استفاده اساسی از عملکرد چند واحدی در مورد واکنشهای گازی است که بوسیله اجسام جامد تسریع میشوند، این قبیل سیستمها را در فصل ۱۴ مورد بحث قرار خواهیم داد. طراحی رآکتور برای واکنشهای متجانس معادل با واکنشهای کاتالیزری است و بنابراین خواننده برای اطلاعات بیشتر باید بفصل ۱۴ مراجعه نماید.

واکنشهای گرمایزا در رآکتورهای Mixed - یک مسئله خاص

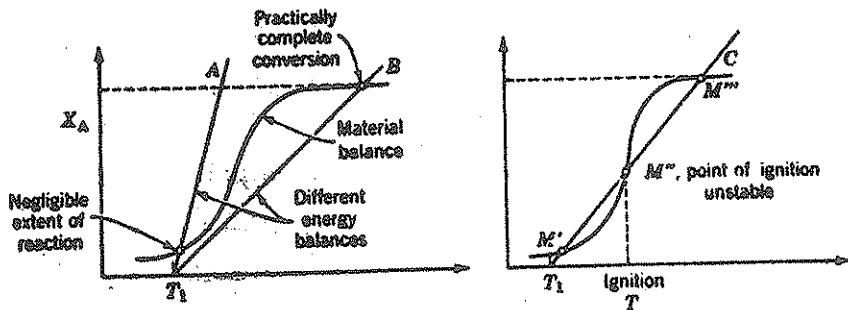
در مورد واکنشهای گرمایزا که در یک رآکتور mixed (با نزدیک به mixed) انجام میگیرند، ممکنست وضعیت خاصی بوجود آید بدین معنی که بیش از یک ترکیب نسبی (composition) در معادلات موازنه انرژی و مواد صدق نماید. این بدان معنی است که نمیتوان میزان تبدیل در رآکتور را تخمین زد. اکنون این مسئله را مورد بررسی قرار میدهیم.

ابتدا یک سیال ترکیب شونده را که با شدت جریان مشخص (τ یا V/F_{A0} ثابت) وارد یک رآکتور mixed میشود در نظر میگیریم. در هر دمای رآکتور همواره یک میزان تبدیل معلومی وجود دارد که در معادله موازنه انرژی ۱-۵ صدق میکند. در درجه حرارت پائین سرعت آهسته بوده و میزان تبدیل نیز اندک است. در دماهای بالا میزان تبدیل زیاد شده و نزدیک بمقدار تعادلی آن میشود. در دماهای خیلی بیشتر وارد حوزه سقوط تبدیل تعادلی میگردیم و در نتیجه میزان تبدیل برای یک τ مشخص سقوط خواهد کرد. شکل ۱۵ این مطلب را برای مقادیر مختلف τ نشان میدهد. توجه داشته باشید که این منحنیها مبین خطوط عامل با مسیر واکنش نیستند. در حقیقت هر نقطه از این منحنیها یک جواب معادله موازنه مواد بوده و در نتیجه نمایشگر یک نقطه عامل یا شرایط رآکتور mixed میباشد.



شکل ۱۵ - منحنی میزان تبدیل در یک رآکتور mixed بصورت تابعی از τ و این شکل با استفاده از معادله موازنه مواد رسم گردیده است. معادله ۱-۵

در هر درجه حرارت خوراک ورودی، T_1 ، محل تلاقی خط موازنه انرژی با منحنی S شکل موازنه مواد برای هر T مورد نظر مبین شرایط موجود در داخل راکتور است.



شکل ۱۶ - سه حالت ممکن در حل معادلات موازنه انرژی و مواد در واکنشهای گرمای برگشت ناپذیر.

سه حالت مختلف در این مورد قابل تشخیص است که در شکل ۱۶ برای واکنشهای بازگشت ناپذیر نشان داده شده است.

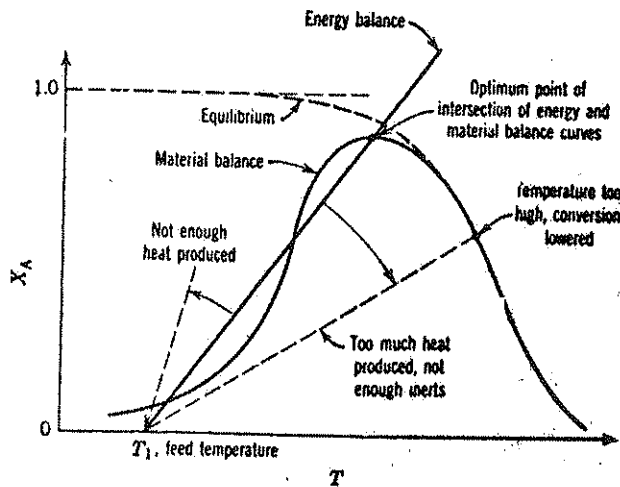
در حالت اول، خط موازنه انرژی T_1A مبین وضعیتی است که در آن، حرارت آزاد شده در اثر واکنش برای بالا بردن دما بمیزانی که واکنش خود به خود انجام بگیرد کافی نیست. بنابراین میزان تبدیل بسیار اندک است. بر عکس در صورتیکه بمقدار کافی حرارت آزاد شود سیال بشدت گرم شده و تبدیل بطور کامل انجام میگردد. این وضعیت بصورت خط T_1B نموده شده است بالاخره خط T_1C یک حالت میانی را نشان میدهد که در آن سه جواب مختلف برای معادلات موازنه انرژی و مواد موجود است که عبارتند از نقاط M'' ، M' ، M'' اما نقطه M'' یک حالت ناپایدار میباشد زیرا با اندکی افزایش دما، حرارت آزاد شده (در شاخه صعودی منحنی موازنه مواد) بزرگتر از گرمای جذب شده بوسیله مخلوط واکنش (منحنی موازنه انرژی) میشود. گرمای اضافی سبب بالا رفتن دما میگردد تا نقطه M'' حاصل شود. با استدلال مشابهی اگر درجه حرارت کمی پائین تر از M'' برود به تدریج تا نقطه M' تنزل خواهد نمود. بنابراین ما M'' را بعنوان نقطه راه اندازی واکنش در نظر میگیریم. اگر بتوان دمای مخلوط را به بالاتر از دمای نقطه M'' رسانید واکنش خود بخود انجام خواهد گرفت.

در واکنشهای گرمای برگشت پذیر نیز، بموجب آنچه در شکل ۱۷ نشان داده شده تمام این سه حالت اتفاق میافتد ولی در اینجا میتوان مشاهده کرد که برای هر مقدار مشخص دمای مطلوبی وجود دارد که در آن میزان تبدیل حداکثر میباشد. در بالاتر

یا پائین تر از این دما، میزان تبدیل سقوط میکند و بنابراین کنترل شدت خروج حرارت بسیار مهم است.

حالاتی که در فوق توضیح داده شد در سیستمهایی اتفاق میافتد که شیب خط موازنه انرژی $C_p(-\Delta H_r)$ کوچک باشد یعنی واکنشهایی که همراه با آزاد شدن بسیار زیاد حرارت بوده و با ترکیب شوندهگان خالص انجام بگیرد. مسلمست که این شرایط بسیار دور از وضعیت عملکرد ایزوترمال میباشد. van Heerden (۱۹۵۸، ۱۹۵۳) این قبیل سیستمها را مطالعه کرده و در هر مورد مثالهایی نیز ارائه نموده است. یک شعله گاز با وجود آنکه بسیار پیچیده تر از وضعیتهای مذکور در فوق است، بخوبی جوابهای چندگانه معادلات فوق یعنی حالات ترکیب نشده - ترکیب شده و نقطه راه اندازی را نشان میدهد. در این قبیل واکنشهای خود القاء مطالعه مباحث دینامیک، راکتور، پایداری و راه اندازی ضروری است.

بعنوان مثال تغییر کوچکی در شدت جریان خوراک (مقدار τ) یا ترکیب خوراک، یا دما، و یا شدت انتقال حرارت ممکنست سبب جهش مشخصات راکتور از یک نقطه عملکرد به نقطه دیگری گردد.



شکل ۱۷ - حل معادلات موازنه انرژی و مواد برای واکنشهای گرمازای بازگشت پذیر

مثال ۲ - تهیه منحنی سرعت - میزان تبدیل - دما با استفاده از نتایج سینتیکی در سینتی می مشابه با مثال ۱ و استفاده از محلولی عاری از R در یک راکتور batch به دمای ۶۵ درجه سانتیگراد میزان تبدیل در مدت یک دقیقه ۵۸/۱٪ و در مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ۶۰٪ گردیده است.

با فرض یک واکنش درجه اول برگشت پذیر معادله سرعت را بدست آورده و منحنی تغییرات میزان تبدیل - دما را با در نظر گرفتن سرعت واکنش بعنوان یک عامل رسم نمایید.

حل:

انتگرال گیری از معادله عملکرد - برای یک واکنش درجه اول برگشت پذیر، معادله عملکرد یک راکتور batch عبارتست از:

$$t = C_{A0} \int \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A0} \int \frac{dX_A}{k_1 C_A - k_2 C_B} = \frac{1}{k_1} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A/X_{A0}}$$

بموجب معادله ۵۲-۲ این انتگرال خواهد شد:

$$\frac{k_1 t}{X_{A0}} = -\ln \left(1 - \frac{X_A}{X_{A0}} \right) \quad (i)$$

مخاسبه ثابت سرعت واکنش رفت با توجه به مثال ۱ که در ۶۵ درجه سانتیگراد $X_{A0} = 0.89$ است از معادله (i) خواهیم داشت:

$$\frac{k_1 (1 \text{ min})}{0.89} = -\ln \left(1 - \frac{0.581}{0.89} \right)$$

یا

$$k_{1,220} = 0.942 \text{ min}^{-1} \quad (ii)$$

به همین ترتیب برای آزمایش در ۴۵ درجه سانتیگراد:

$$k_{1,200} = 0.0909 \text{ min}^{-1} \quad (iii)$$

با فرض برقرار بودن رابطه آرنیوس، نسبت ثابت سرعت واکنش رفت در این دو دما خواهد شد:

$$\frac{k_{1,220}}{k_{1,200}} = \frac{0.0909}{0.942} = \frac{k_{1,200} e^{-E_1/R(220)}}{k_{1,200} e^{-E_1/R(200)}}$$

از این رابطه انرژی فعالیّت واکنش رفت بدست میآید:

$$E_1 = 11,600 \text{ cal/mol}$$

بنابراین معادله کامل ثابت سرعت واکنش عبارتست از:

$$k_1 = 3 \times 10^9 e^{-(11,600 \text{ cal/mol})/RT} = e^{17.5 - 11,600/RT}$$

با توجه باینکه $k_1/k_2 = K$ ، که مقادیر K از مثال ۱ معلومست، میتوانیم مقدار k_2 را بدست آوریم.

خلاصه

در مورد واکنش درجه اول برگشت پذیر مثال: ۱ و ۲ خواهیم داشت:



$$\text{Equilibrium: } K = e^{19,000/RT - 24.7}$$

$$\text{Rate constants: } k_1 = e^{17.5 - 11,000/RT}, \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = e^{11.0 - 89,000/RT}, \text{ min}^{-1}$$

با استفاده از این اعداد، منحنی X_A بر حسب T را برای هر مقدار مشخص از C_{A0} میتوان رسم کرد و در این مورد حسابگرهای الکترونیکی کمک بزرگی از نظر صرفه حوئی در وقت محسوب میشوند. شکل E2 یک نمونه از این منحنیها است که برای $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ و $C_{B0} = 0$ رسم شده است.

نظر باینکه ما با واکنشهای درجه اول سروکار داریم این نمودار را میتوان برای تمام مقادیر C_{A0} با تجدید نظر در مقادیر منحنیهای سرعت بکار برد. مثلاً برای $C_{A0} = 10 \text{ mol/liter}$ تمام مقادیر سرعت را باید در عدد ۱۰ ضرب نمود. مثال ۳ - نحوه عملکرد راکتور در بهترین مسیر درجه حرارت.

با استفاده از بهترین مسیر دما در یک راکتور plug و برای واکنش مثال قبلی: (a) زمان گنجایش لازم برای تبدیل ۸۰٪ از خوراکی که در آن $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ است بدست آورید.

(b) منحنی تغییرات دما - میزان تبدیل را در طول راکتور رسم نمایید. حداکثر دمای مجاز را ۹۵ درجه سانتیگراد فرض کنید.

حل

(a) حداقل زمان گنجایش - در روی منحنی میزان تبدیل - دما (شکل E2) مکان هندسی نقاط ماکزیمم سرعت را رسم میکنیم. و بعد با توجه به محدودیت دما بهترین مسیر دما را برای این سیستم مشخص نموده (منحنی ABCDE در شکل E3a) و در طول این مسیر بروش ترسیمی انتگرال گیری مینمائیم:

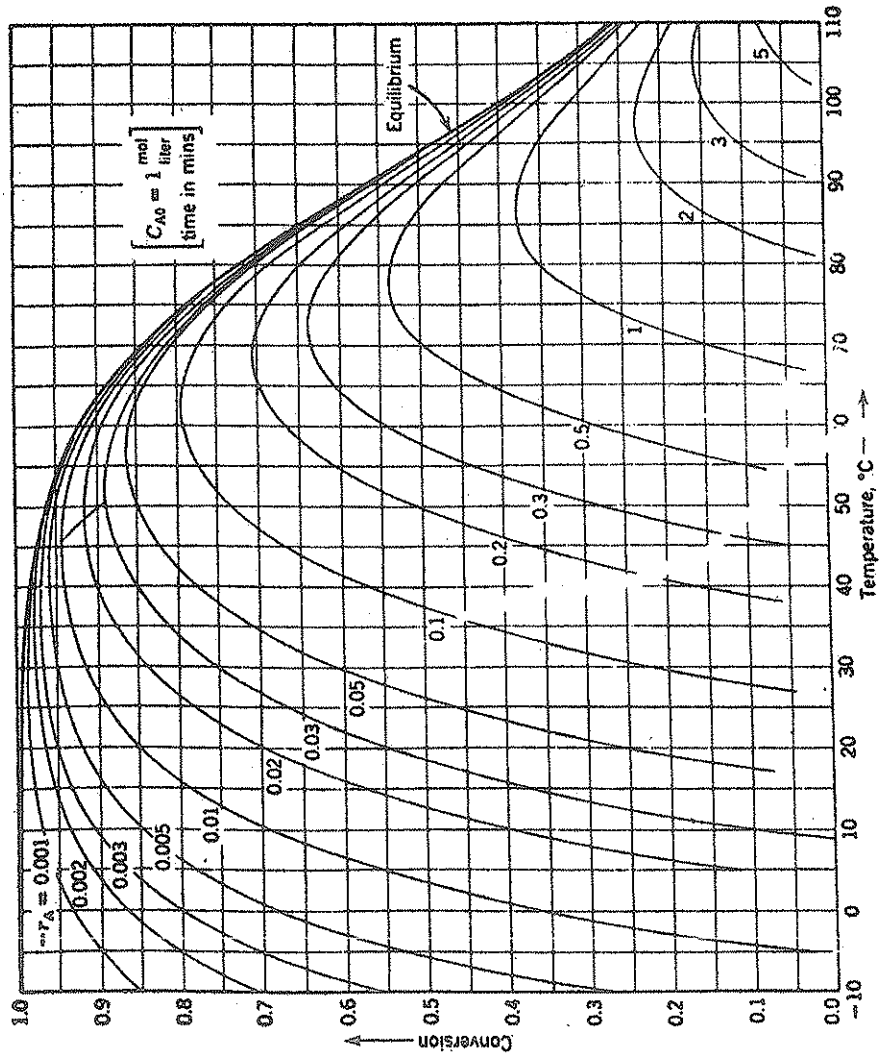
$$\tau_{opt} = C_{A0} \int_0^{0.8} \frac{dX_A}{(-r_A)_{\text{optimum path ABCDE}}}$$

از شکل E3b مقدار این انتگرال بدست میآید:

$$\tau = 1.62 \text{ min} = 97 \text{ sec}$$

(b) منحنی T X_A در طول راکتور - این منحنی را پس از تقسیم راکتور به ده بخش

مساوی و محاسبه قطعات ده درصدی از سطح زیر منحنی شکل E3b رسم مینمائیم. با این روش در نقطه ۱۰٪، $X_A = 0.34$ و در ۲۰٪، $X_A = 0.485$ و غیره بدست میآید. دماهای مربوط به این نقاط بترتیب در $X_A = 0.34$ برابر 362°K (نقطه C) و در $X_A = 0.485$ برابر 354°K (نقطه D) و غیره است.

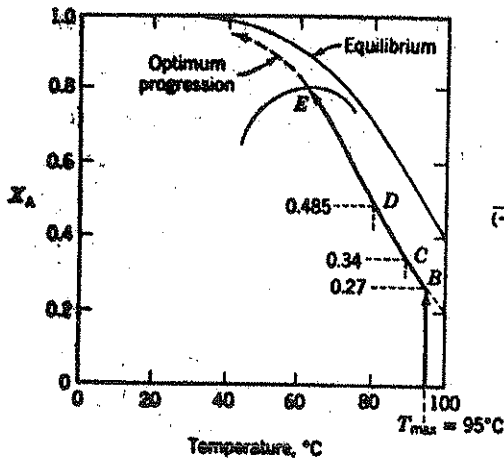


شکل E3

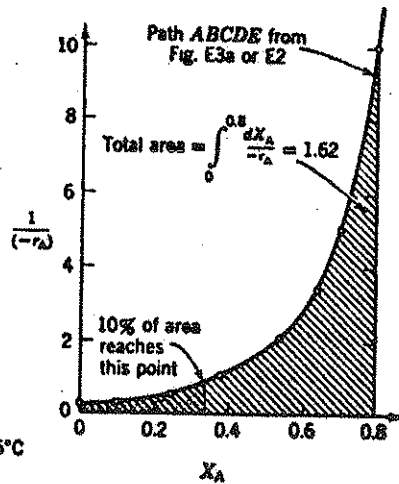
بعلاوه دیده میشود که دما در 95°C آغاز شده و در $X_A = 0.27$ (نقطه B) می افتد.

با اندازه گیری سطح زیر منحنی شکل E3b مشاهده مینمائیم که این امر پس از

آنکه سیال ۷٪ طول رآکتور را به‌مورد اتفاق می‌افتد.

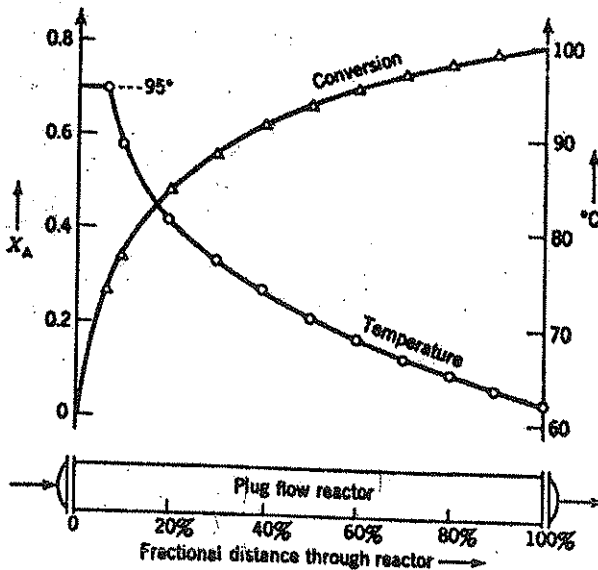


شکل E3a



شکل E3b

باین ترتیب نمودارهای دما و میزان تبدیل بدست می‌آیند که در شکل E3c نموده شده‌اند.



شکل E3c

مثال ۴ - عملکرد رآکتور Mixed

محلول غلیظی از جسم A در مثال‌های قبل رآکتور $F_{A0} = 1000 \text{ mol/min}$, $C_p = C_{p,H_2O}$

طراحی راکتورهای شیمیایی

(a) $C_{A0} = 4 \text{ mol/liter}$ می‌خواهند در یک راکتور mixed تا ۸۰٪ تبدیل نمایند (a) اندازه راکتور لازم چیست؟

(b) مشخصات حرارتی سیستم در صورتی که خوراک در 25°C وارد شده و محصولات نیز در همین درجه خارج شوند چه می‌باشد؟

(c) اندازه این راکتور را با حداقل اندازه آن که با استفاده از بهترین مسیر دما بدست آمده است مقایسه نمایید.

حل:

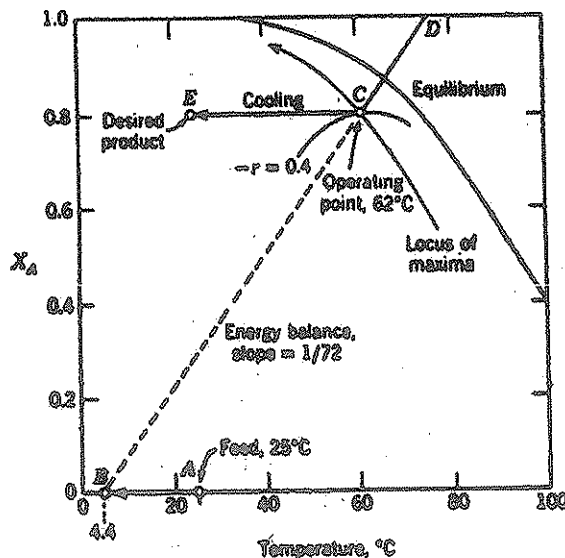
(a) حجم راکتور - در حالت $C_{A0} = 4 \text{ mol/liter}$ میتوان منحنی X_A بر حسب شکل E2 را پس از ضرب مقادیر سرعت در ۴ مورد استفاده قرار داد.

با توجه به شکل ۱۰، نقطه عملکرد راکتور mixed باید در محل تقاطع مکان هندسی سرعتهای ماکزیمم و خط تبدیل ۸۰٪ قرار گیرد. (نقطه A در شکل E4a). در اینحالت سرعت واکنش عبارتست از:

$$-r_A = 0.4 \text{ mol A converted/min}\cdot\text{liter}$$

با استفاده از معادله عملکرد راکتور mixed، رابطه ۱۱-۵ حجم مورد نیاز برابر است با:

$$V = \frac{F_{A0} X_A}{(-r_A)} = \frac{(1000 \text{ mol/min})(0.80)}{0.4 \text{ mol/min}\cdot\text{liter}} = 2000 \text{ liters}$$



شکل E4a

(b) مشخصات حرارتی - شیب خط موازنه انرژی عبارتست از:

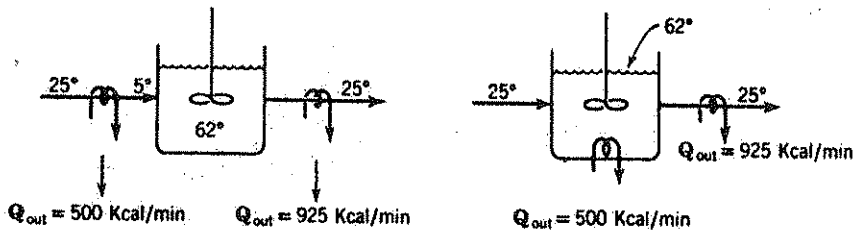
$$\text{slope} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{(1000 \text{ cal/4 mol A} \cdot ^\circ\text{K})}{(18,000 \text{ cal/mol A})} = \frac{1}{72}$$

پس از رسم این خط از نقطه C (خط BCD) مشاهده میشود که خوراک قبل از ورود و ترکیب باید 20° سرد شود (از نقطه A تا B). همچنین محصولات نیز باید 37°C سرد شوند (از نقطه C تا E) بنابراین وظایف مبدلهای حرارتی عبارتست از:

Precooler: $Q_{AB} = (250 \text{ cal/mol A} \cdot ^\circ\text{K})(20^\circ\text{K}) = 5000 \text{ cal/mol A fed}$
 $= (5000 \text{ cal/mol A})(1000 \text{ mol A/min}) = 5,000,000 \text{ cal/min}$

Postcooler: $Q_{CE} = (250)(37) = 9250 \text{ cal/mol A fed}$
 $= (9250)(1000) = 9,250,000 \text{ cal/min}$

شکل E4b دو روش مختلف قرار دادن مبردها را نشان میدهد:



شکل E4b.

(c) مقایسه با حداقل حجم. برای بهترین مسیر دما $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ از

مثال ۳

$$\tau = C_{A0} \int_0^{0.8} \frac{dX_A}{-r_A} = 1.62 \text{ min}$$

در این حالت C_{A0} و $-r_A$ هر دو در عدد ضرب میشوند و τ بدون تغییر میماند و بهترین مسیر دما نیز تغییر نمیکند. بنابراین خواهیم داشت:

$$V = \frac{\tau F_{A0}}{C_{A0}} = \frac{(1.62 \text{ min})(1000 \text{ mol/min})}{4 \text{ mol/liter}} = 405 \text{ liters}$$

با مقایسه حالت (a) مشاهده میشود که حجم راکتور mixed ۵ برابر حجم

می‌نیم است.

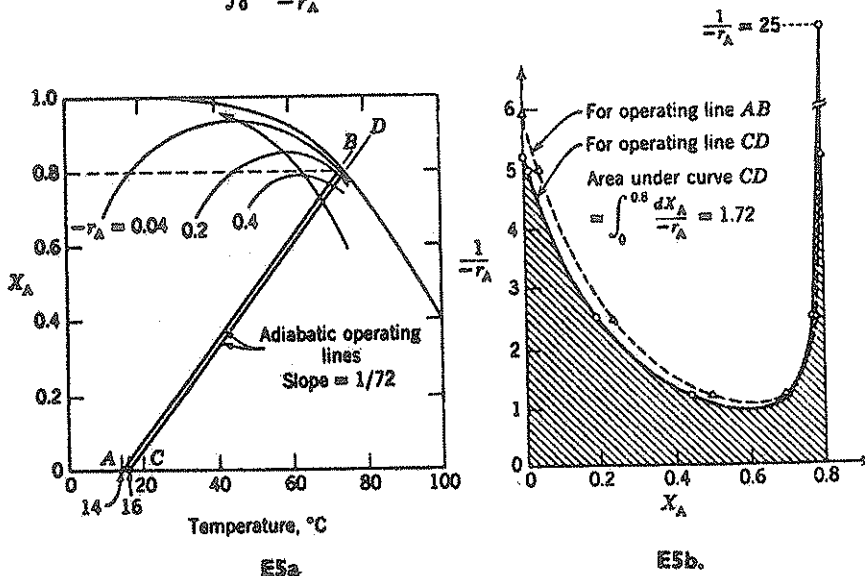
مثال ۵ - عملکرد راکتور Plug

حجم راکتور plug لازم که خوراک مربوط به مثال ۴ را تا ۸۰٪ تبدیل نماید بدست آورید:

حل

با تبعیت از روش ارائه شده در شکل ۱۰ خطوط عامل را بصورت آزمایشی با شیب ۱:۷۲ (از مثال ۴) رسم مینمائیم (نگاه کنید به شکل E5a) و برای هر کدام زیر را محاسبه میکنیم تا کوچکترین مقدار بدست آید.

$$\int_0^{0.8} \frac{dX_A}{-r_A}$$



شکلهای E5a و E5b این روش را در مورد خطوط AB و CD نشان میدهد خط CD سطح کوچکتری را ایجاد مینماید و در واقع نزدیک به حداقل است و بنابراین خط عامل آدیاباتیک مطلوب میباشد. پس:

$$\begin{aligned} V &= F_{A0} \int_0^{0.8} \frac{dX_A}{-r_A} = F_{A0}(\text{Area under curve CD}) \\ &= (1000 \text{ mol/min})(1.72 \text{ liter} \cdot \text{min/mol}) \\ &= 1720 \text{ liters} \end{aligned}$$

این حجم کوچکتر از حجم راکتور mixed است (مثال ۴) ولی در عین حال چهارمرتبیه بزرگتر از حداقل حجم لازم میباشد.

از نظر درجه حرارت: شکل E5a نشان میدهد که خوراک در ابتداء باید 16.0°C

سرد شده و سپس از راکتور آدیاباتیک عبور نموده و در 73.6°C و با 80% تبدیل خارج شود.

واکنشهای چندگانه

همانطور که در مقدمه فصل هفتم گفته شد، در واکنشهای چندگانه حجم راکتور و نیز توزیع محصولات تحت تاثیر شرایط عملکرد قرار میگیرند. نظر باینکه مسائل مربوط به اندازه راکتور در این مورد از نظر اصولی تفاوتی با واکنشهای منفرد ندارد و بعلاوه مسائل وابسته به حصول محصول مطلوب از اهمیت بیشتری برخوردار است، لذا در این بخش مطلب اخیر را مورد مطالعه قرار میدهیم. مسئله باین ترتیب مطرح میشود که دما را بنحوی در نظر بگیریم که اولاً "توزیع مطلوب محصولات واکنش حاصل شود و ثانیاً" حداکثر مقدار محصول مطلوب در راکتوری با زمان گنجایش مشخص بدست آید. در این بررسی از اثر غلظت با فرض آنکه کلیه واکنشهای رقابتی از یک درجه هستند صرفنظر مینمائیم. این اثر در فصل هفتم مطالعه گردیده است.

توزیع محصولات و دما

اگر مراحل رقابتی در یک واکنش چندگانه دارای ثابتهای سرعت k_1 و k_2 باشند سرعت نسبی آنها با عبارت زیر داده میشود:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10}e^{-E_1/RT}}{k_{20}e^{-E_2/RT}} = \frac{k_{10}}{k_{20}} e^{(E_2-E_1)/RT} \propto e^{(E_2-E_1)/RT}$$

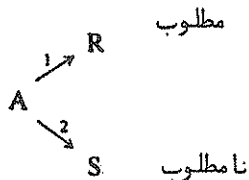
بسته بآنکه E_1 بزرگتر یا کوچکتر از E_2 باشد، نسبت فوق با درجه حرارت بصورت زیر تغییر خواهد نمود:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{اگر } E_1 > E_2 \text{ باشد نسبت } k_1/k_2 \text{ زیاد میشود} \\ \text{اگر } E_1 < E_2 \text{ باشد نسبت } k_1/k_2 \text{ کاهش می یابد} \end{array} \right. \text{ وقتی } T \text{ افزایش یابد}$$

بنابراین واکنش با انرژی فعالیت بزرگتر، بیش از واکنش دیگر در مقابل دما حساسیت دارد. این مطلب منجر به قاعده عمومی زیر درباره اثر دما بر روی سرعت نسبی واکنشهای رقابتی میگردد:

درجه حرارت بالا، واکنش با انرژی فعالیت بیشتر و دمای پائین واکنش با انرژی فعالیت کوچکتر را مساعدت میکند.

اکنون این قاعده را در مورد واکنشهای چندگانه مختلف بکار میبریم تا بهترین دمای عملکرد آنها مشخص شود. در واکنشهای موازی بصورت:



مرحله اول بایستی تسریع گردیده و مرحله دوم کند گردد و نیز نسبت k_1/k_2 تا حد امکان بزرگ شود. بنابراین با استفاده از قاعده بالا:

$$(28) \quad \begin{array}{l} \text{اگر } E_1 > E_2 \quad \text{باشد } T \text{ را بزرگ اختیار میکنیم} \\ \text{اگر } E_1 < E_2 \quad \text{باشد } T \text{ را کوچک در نظر میگیریم} \end{array}$$

برای واکنشهای پشت سر هم

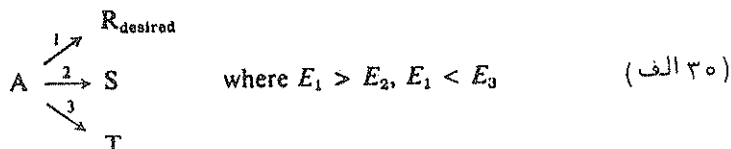


تولید R در صورتیکه نسبت k_1/k_2 افزایش یابد، زیاد میشود بنابراین:

$$\text{اگر } E_1 > E_2 \quad \text{باشد } T \text{ را بزرگ میگیریم}$$

$$\text{اگر } E_1 < E_2 \quad \text{باشد } T \text{ را کوچک اختیار میکنیم}$$

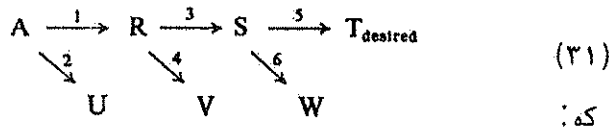
درباره واکنشهای سری-موازی دو مطلب اضافی دیگر را مورد بحث قرار میدهیم. اول، در مراحل موازی - در صورتیکه در یک مرحله دمای زیاد و در مرحله دیگر دمای کوچکتر مورد نیاز باشد، یک درجه حرارت متوسط بهترین نتیجه را حاصل نموده و مطلوبترین توزیع محصولات را ایجاد مینماید. بعنوان مثال واکنش زیر را در نظر میگیریم:



در این مورد $E_1 > E_2$ است بنابراین دمای بالا مورد نیاز است و از طرفی چون $E_1 < E_3$ است دمای پائین ضروری است. میتوان نشان داد که بهترین نوع توزیع محصولات واکنش وقتی حاصل میشود که دما در معادله زیر صدق نماید:

$$\frac{1}{T} = \frac{R}{E_3 - E_2} \ln \left[\frac{E_3 - E_1 k_{30}}{E_1 - E_2 k_{20}} \right] \quad (\text{ب } 30)$$

دوم - در مراحل پشت سر هم - در صورتیکه یک مرحله نیاز به دمای بالا و مرحله دیگر احتیاج به درجه حرارت پائین داشته باشد از مسیری با درجه حرارت نزولی باید استفاده نمود. توضیحات مشابهی برای سایر مسیرها میتوان ارائه داد. بعنوان مثال واکنش زیر را در نظر میگیریم:



$$\begin{array}{ccc}
 E_1 > E_2 & E_4 < E_3 & E_5 > E_6 \\
 (\text{high } T) & (\text{low } T) & (\text{high } T)
 \end{array}$$

باید توجه داشت که در ابتدا مراحل ۱ و ۲ و بعد ۳ و ۴ و سپس ۵ و ۶ با اندکی اختلاف انجام میگیرند. دیده میشود که بهترین وضعیت آغاز واکنش در دمای بالا و سپس پایین آوردن دما تا میزان حداقل (در نقطه‌ای که R حداکثر است) و سپس وقتی تولید S قابل ملاحظه کردید افزایش مجدد آن مییاشد. جدول ۱ حدود مطلوب دما و مسیر آنرا برای یک‌دسته نسبتاً عمومی از واکنشها نشان میدهد. این نتایج از بحثی که انجام گرفت حاصل میشود و تعمیم آن به سایر انواع واکنشها مستقیماً انجام پذیر است.

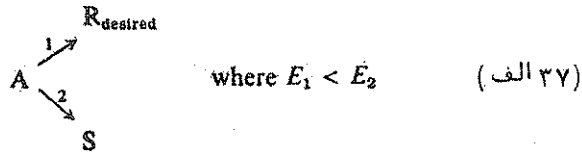
مسائل انتهایی این فصل بعضی از نتایج کیفی مذکور درباره T_{opt} را تأیید نموده و تعمیم میدهد.

دما و اندازه رآکتور (یا τ) برای حداکثر تولید

در حداکثر تولید بایستی توزیع مطلوب محصولات واکنش و میزان تبدیل زیاد منظورگردد. اگر انرژی‌های فعالیت واکنش‌بنحوی باشد که توزیع مطلوب محصولات واکنش در دماهای بالا حاصل گردد، بایستی حداکثر دمای محاز را مورد استفاده قرار داد. زیرا در اینصورت سرعت واکنش نیز زیاد بوده و اندازه رآکتور لازم کوچک است. در صورتیکه انرژیهای فعالیت واکنشها برابر باشند دما هیچگونه اثری بر روی توزیع محصولات نخواهد داشت ولی در این حالت هم باید واکنش را در بالاترین دمای ممکن انجام داد چون این عمل τ را حداقل نموده و یا تولید را بحداکثر خود خواهد رسانید.

تنها مسئله وقتی وجود خواهد داشت که توزیع مطلوب محصولات واکنش در دماهای پایین حاصل می‌شود یعنی شرایطی که میزان تولید تمام اجسام بسیار اندک است در این حالت بهتر است که دمای متوسطی اختیار نمود زیرا این عمل گرچه توزیع مطلوب را تا اندازه‌ای مختل میکند ولی افزایش سرعت و میزان تبدیل، آنرا تحت‌الشعاع قرار خواهد داد. میزان دقیق درجه حرارت و یا مسیر دمای لازم برای هر زمان گنحایش τ مشخص را میتوان بطریق جبری و یا با روش جستجو بدست آورد. و این مسئله‌ای است که در این بخش بآن خواهیم پرداخت.

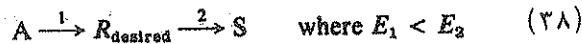
حالتهای زیر را در نظر میگیریم، اول واکنشهای موازی:



(a) اگر میزان τ اهمیتی نداشته باشد باید کمترین دمای مجاز و زمان گنحایش بسیار زیادی را در نظر گرفت. (b) برای یک τ مشخص، دمای لازم برای حداکثر تولید R در یک راکتور mixed بصورت زیر بدست میآید:

$$T = \frac{E_2}{R} / \ln \left[k_{20} \tau \left(\frac{E_2}{E_1} - 1 \right) \right] \quad (\text{ب } ۳۷)$$

باید توجه داشت که بهترین دمای ممکن بستگی به سینتیک واکنش و τ دارد. (c) اگر امکان استفاده از مسیر درجه حرارت میسر باشد، مثلاً "در طول یک راکتور plug، برای یک τ مشخص، مسیر صعودی درجه حرارت بهتر از عملکرد ایزوترمال است. (d) در تمام موارد، یک موازنه اقتصادی بین دو عامل متضاد یعنی افزایش تولید در مقابل افزایش اندازه راکتور نشان خواهد داد که از چه مقادیر τ و T باید استفاده نمود. برای واکنشهای پشت سر هم:



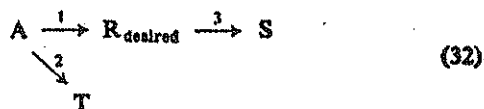
(a) اگر مقدار τ اهمیتی نداشته باشد، باید کمترین دمای ممکن را همراه با یک τ مناسب که $C_{R,\max}$ را حاصل نماید بکار برد.

(b) برای یک τ مشخص و عملکرد ایزوترمال، همواره یک درجه حرارت مناسب وجود دارد که $C_{R,\max}$ را بدست میدهد. این دما برای راکتور plug با استفاده از معادله (۳-۵) حاصل میشود.

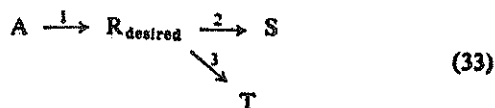
(c) اگر امکان استفاده از مسیر درجه حرارت در یک راکتور plug میسر باشد، بکار بردن مسیر نزولی دما بهتر از عملکرد ایزوترمال است. شکل ۱۸ این مسیر درجه حرارت را برای حالتی که در آن حداکثر و حداقل دمای مجاز مشخص شده نشان میدهد. باید توجه کرد که این مسیر دما بر عکس مسیری است که در واکنشهای موازی مذکور در فوق - اشاره گردید.

(d) در تمام موارد بهترین دمای عملکرد، از مقایسه افزایش هزینه راکتور بواسطه پائین بودن درجه حرارت عمل و افزایش سود در اثر زیاد شدن محصول بدست میآید. Aris (۱۹۶۵) موارد مختلفی از این مسئله را مورد بررسی قرار داده است. البته باید توجه داشت که اگر محصول میانی مورد نظر باشد راکتور plug بهترین نتیجه را حاصل مینماید و اگر محصول نهائی S مطلوب باشد، طبیعتاً "بایستی دما را

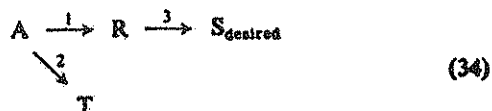
زیادگرفت چون این عمل k_2 و k_1 را افزایش میدهد.
جدول ۱ - بهترین درجات حرارت برای توزیع مطلوب محصولات واکنش



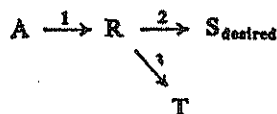
- (a) if $E_1 > E_2$ and E_3 use high T
- (b) if $E_1 > E_2$ (high T), $E_1 < E_3$ (low T) use falling T
- (c) if $E_1 < E_2$ and E_3 use low T
- (d) if $E_1 < E_2$ (low T), $E_1 > E_3$ (high T) use rising T



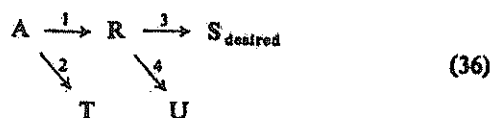
- (a) if $E_1 > E_2$ and E_3 use high T
- (b) if $E_1 > E_2$ (high T), $E_1 < E_3$ (low T) use intermediate T level
- (c) if $E_1 < E_2$ and E_3 use low T
- (d) if $E_1 < E_2$ (low T), $E_1 > E_3$ (high T) use intermediate T level



- (a) if $E_1 > E_2$ use high T
- (b) if $E_1 < E_2$ use low T



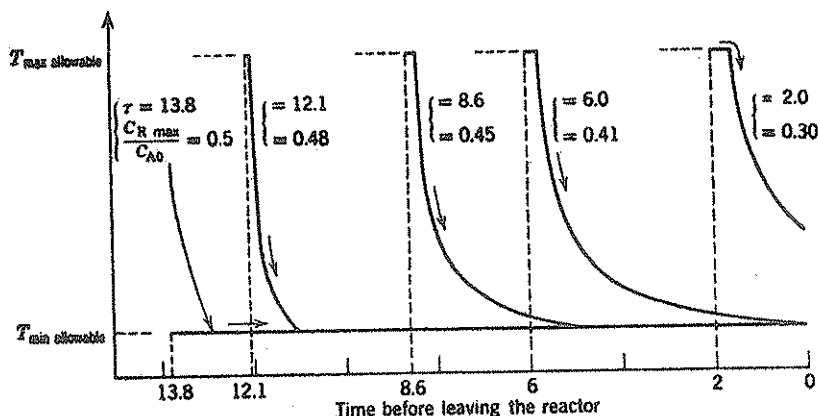
- (a) if $E_2 > E_3$ use high T
- (b) if $E_2 < E_3$ use low T



- (a) if $E_1 > E_2$, $E_3 > E_4$ use high T
- (b) if $E_1 > E_2$ (high T), $E_3 < E_4$ (low T) use falling T
- (c) if $E_1 < E_2$, $E_3 < E_4$ use low T
- (d) if $E_1 < E_2$ (low T), $E_3 > E_4$ (high T) use rising T

Note: See Denbigh (1958) for discussion of this reaction.

نحوه استدلالی که در مورد این دو نوع واکنش ارائه شد قابل تعمیم به سایر واکنشهای چندگانه میباشد.



شکل ۱۸ - بهترین درجه حرارت در یک راکتور plug برای اندازه‌های مختلف راکتور و واکنش ابتدائی.



Adapted from Aris (1960).

توضیحات

بحث در مورد واکنشهای چندگانه نشان داد که مقادیر نسبی انرژیهای فعالیت، دما و یا مسیر درجه حرارت مطلوب را روشن مینماید، مانند مطالبی که در فصل هفتم عنوان شد و غلظت و یا مسیر غلظت، و نحوه اختلاط صحیح را مشخص میساخت. اگر چه تغییرات کلی دما، خواه کم یا زیاد، و یا مسیر صعودی و یا نزولی آن معمولاً "بدون اشکال زیاد مشخص میشود ولی محاسبه بهترین نمودار دما امر جداگانه‌ای بوده و نیاز به حل معادلات پیچیده ریاضی دارد.

در عمل معمولاً با عکس وضعیتی که مورد بحث قرار گرفت مواجه می‌شویم باین معنی که توزیع محصولات واکنش از آزمایش و تجربه معلوم است و با استفاده از این امر می‌خواهیم معادله شیمیائی، سرعت و بهترین شرایط عملکرد را بدست آوریم. کلیاتی که در این فصل گفته شد میتواند در چنین تحقیقی مفید واقع شود.

بالاخره در صورتیکه واکنشها از درجات مختلف و انرژیهای فعالیت آنها با یکدیگر متفاوت باشد، بایستی روشهایی را که در فصول هفتم و هشتم گفته شد بطور ترکیبی بکار برد. Jackson و همکاران (۱۹۷۱) سیستم مشخصی باین شکل را مورد مطالعه قرار داده و دریافته‌اند که بهترین طرز عمل، تنظیم فقط یکی از دو عامل یاد شده در فوق یعنی دما و یا غلظت و منظور کردن عامل دیگر در حد نهائی مجاز میباشد. انتخاب یکی از این دو عامل بسته بآنست که توزیع محصولات واکنش وابستگی بیشتری به غلظت و یا دما داشته

باشند. همچنین حالب است تحقیق شود که آیا این مطلب نشان دهنده یک نتیجه کلی و عمومی است یا خیر.

مطالعات وابسته باین فصل

Aris, R., *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969.

منابع

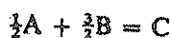
- Aris, R., *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 18 (1960).
———, *Can. J. of Chem. Eng.*, **40**, 87 (1962).
———, *The Optimal Design of Chemical Reactors*, Academic Press, New York, 1961, Ch. 1.
Denbigh, K. G., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 125 (1958).
———, *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 133 (1958).
Jackson, R., Obando, R., and Senior, M. G., *Chem. Eng. Sci.* **26**, 853 (1971).
Kramers, H., and Westerterp, K. R., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 423 (1962).
van Heerden, C., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1242 (1953).

مسائل

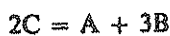
مسائل این بخش بصورت زیر طبقه بندی شده اند:

تبدیل تعادلی واکنشهای تند	مسائل ۱۰ - ۱
میزان تبدیل در واکنشهای منفرد	مسائل ۲۰ - ۱۱
میزان تبدیل در واکنشهای چندگانه	مسائل ۳۰ - ۲۱

۱- مقادیر 20 cm^3 از گاز A و 40 cm^3 از گاز B و 20 cm^3 از گاز C را که در شرایط متعارفی اندازه گیری شده اند وارد یک ظرف واکنش به حجم 20-cm^3 که محتوی هوا در شرایط استاندارد است می نمائیم. A و B و C بموجب رابطه زیر یا یکدیگر ترکیب میشوند:



در 0°C وقتی فشار ظرف به 4 atm برسد تعادل برقرار شده است. تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG° را در 200 atm و 0°C برای واکنش زیر محاسبه نمائید.



در این مورد قانون گازهای کامل صادق فرض میشوند.

۲- در 1000°K و فشار 1 atm ، حسم A در فاز گاز بموجب رابطه

$$2A = 2B + C$$

(a) حساب کنید در 200°K و 1 atm چند درصد مولی تحزیه میشود

(b) حساب کنید در 200°K و 0.1 atm چند درصد مولی تحزیه میشود.

داده ها:

مقدار متوسط C_p برای $A = 12 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

مقدار متوسط C_p برای $B = 9 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

مقدار متوسط C_p برای $C = 6 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

در 25°C و فشار یک اتمسفر وقتی یک مول A از ترکیب اجسام B و C حاصل شود مقدار 2000 cal آزاد میشود.

۳- واکنش $A = B + C$ در فاز گاز انجام می‌گیرد. این فعل و انفعال با A خالص آغاز میشود. با فرض آنکه ۵۰٪ A اولیه در 1000°K و 10 atm و نیز 500°K و 0.1 atm تجزیه شود مطلوبست:

(a) درصد تجزیه در 250°K 1 atm

(b) درصد تجزیه در 250°K 0.01 atm

داده‌ها:

مقدار متوسط C_p جسم $A = 12 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

مقدار متوسط C_p جسم $B = 7 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

مقدار متوسط C_p جسم $C = 5 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

۴- واکنش $2A = B + C$ در فاز گاز انجام می‌گیرد. این واکنش با یک مول A و دو مول B و ۵ مول گاز بی‌اثر آغاز میشود. با فرض آنکه در 1000°K و 10 atm و در 500°K و 0.1 atm ، ۵۰٪ A اولیه تجزیه شود، مطلوبست:

(a) درصد تجزیه در 250°K 1 atm

(b) درصد تجزیه در 250°K 0.01 atm

(c) مقدار ΔG° واکنش $A = \frac{1}{2}B + \frac{1}{2}C$ را در 250°K و 1 atm بدست آورید.

(d) مقدار ΔG° واکنش $2A = B + C$ را در 250°K و 0.01 atm بدست آورید.

(e) مقدار $\Delta H_{r,298}$ واکنش $2A = B + C$ را محاسبه نمایید.

داده‌ها:

C_p متوسط $A = 7 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

C_p متوسط $B = 9 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

C_p متوسط $C = 5 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

۵- در 1000°K و 1 atm جسم A بموجب واکنش زیر بر میزان ۲٪ تجزیه میشود:



مطلوبست:

(a) درصد مولی تجزیه شده در 200°K و 1 atm

(b) درصد مولی تجزیه شده در 200°K و 0.1 atm

داده‌ها:

C_p متوسط $A = 8 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

C_p متوسط $B = 8 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{K}$

$$C_p = 8 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K} \text{ متوسط } C_p$$

در 25°C و فشار یک اتمسفر وقتی که یک مول A از ترکیب اجسام B و C حاصل شود، 2000 cal آزاد میگردد.

۶- واکنش زیر در فاز گاز انجام میگیرد:



با فرض آنکه واکنش با یک مول A در $4/5$ مول گازی اثر آغاز شود. و در

1000°K و فشار 100 atm، ۵۰٪ A اولیه تجزیه گردد، مطلوبست:

(a) ΔG° در 500°K و فشار 1 atm

(b) ΔG° در 500°K و فشار 0.01 atm

(c) میزان تجزیه A در 500°K و فشار 0.01 atm

(d) میزان تجزیه A در 500°K و فشار 0.01 atm

داده‌ها:

Substance	$\bar{C}_p, \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$	Critical Values	
		T_c	p_c
A	13	1000	100
B	8	400	50
C	5	800	20

فرض کنید سیستم از خواص محلولهای کامل پیروی می‌کند:

$$f_A = y_A f_{A, \text{pure substance}} = y_A \pi \left(\frac{f_{A, \text{pure substance}}}{\pi} \right)$$

مقدار داخل پرانتز بوسیله منحنی‌های Newton بدست داده میشود که میتوان آنها در برخی از کتابهای ترمودینامیک مهندسی شیمی پیدا کرد.

۷- معادلات سرعت دو واکنش مختلف در فاز گاز در 1028°C عبارتند از:

$$r_1 = 670 C_A^2 \quad \text{measured in metric (MKS) units}$$

$$r_2 = 8388 C_A^{0.5} C_B \quad \text{measured in English units with time in hours}$$

کدام یک از دو واکنش بیشتر تحت تاثیر:

(a) تغییرات درجه حرارت

(b) تغییرات فشار

قرار می‌گیرد.

۸- واکنش بسیار سریع:

$$A + B = 2R, \quad K = 4$$

در یک رآکتور plug بصورت ایزوترمال انجام می‌گیرد. نسبت A به B را بطوری تعیین کنید که مقدار کل ترکیب شونده‌گان ورودی برای تولید مقدار مشخصی از R به حداقل برسد. فرض کنید که اجسام مصرف نشده دور ریخته می‌شود.

۹- واکنش بسیار سریع زیر:

$$A + B = 2R, \quad K = 4$$

در یک رآکتور plug انجام می‌گیرد. نسبت A به B را طوری تعیین کنید که بهای کل ترکیب شونده‌گان برای تولید مقدار مشخصی از R را حداقل نماید. فرض کنید اجسام ترکیب نشده دور ریخته می‌شود.

داده‌ها:

بهای A برابر $\$a/\text{mol}$

بهای B برابر $\$b/\text{mol}$

۱۰- میزان تبدیل A در واکنش گازی $A + B = R + S$ در یک رآکتور، plug وقتی مولهای مساوی از ترکیب شونده‌گان در 2 atm و 25°C بکار برده شود، ۴۰٪ است. (a) این رآکتور در چه دمایی باید مورد استفاده قرار گیرد تا میزان تبدیل حداکثر گردد؟ این میزان تبدیل را بدست آورید.

(b) در تحت این دمای مطلوب آیا میتوان بدون سقوط میزان تبدیل، فشار را اندکی از فشار اتمسفری پایین‌تر برد.

چنین تغییری مورد نظر است زیرا در این صورت وجود نشت (leaks) در سیستم موجب آلودگی محیط و یا اتلاف ترکیب شونده‌گان نخواهد گردید.

داده‌ها: برای واکنش مورد نظر و در 25°C

$$\Delta H_T = 1800 \text{ cal}$$

$$\Delta G^\circ = 0$$

دمای مجاز عملکرد بین 0°C تا 500°C است که در این فاصله:

$$\bar{C}_{pA} = 8 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\bar{C}_{pB} = 10 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\bar{C}_{pR} = 7 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\bar{C}_{pB} = 5 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

در این حالت رابطه آرینوس در مورد وابستگی سرعت واکنش به دما صادق فرض میشود:

- ۱۱- سیستمی که به عنوان مثال در این فصل مورد بحث قرار گرفته است، در نظر می‌گیریم τ لازم برای آنکه میزان تبدیل در یک راکتور plug و در مناسب‌ترین مسیر دما به ۶۰٪ برسد در حالات زیر بدست آورید.

$$C_{A0} = 1 \text{ mol/liter} \quad (a)$$

$$C_{A0} = 7.2 \text{ mol/liter.} \quad (b)$$

- ۱۲- در صورتیکه از مناسب‌ترین مسیر درجه حرارت در راکتور plug برای واکنش مثالهای ۴ و ۵ ($C_{A0} = 4 \text{ mol/liter}; F_{A0} = 1000 \text{ mol A/min}$) استفاده شود و لازم باشد که خوراک ورودی و محصولات هر دو در 25°C مورد عمل قرار گرفته و بدست آیند. چه مقدار حرارت باید افزوده و یا گرفته شود:

(a) برای مسیر خوراک ورودی

(b) برای راکتور

(c) برای مسیر خروجی از راکتور

- ۱۳- در مورد واکنشی که بعنوان مثال در این فصل مطالعه شد $C_{A0} = 10 \text{ mol/liter}$ حداکثر میزان تبدیل ممکن را در شرایط زیر بدست آورید. (a) در یک راکتور mixed با عمل انتقال حرارت در داخل راکتور و یا انتقال حرارت با سیال قبل از ورود به راکتور.

(b) در یک راکتور plug آدیاباتیک که انتقال حرارت ضمن واکنش ممکن نیست. دمای سیال واکنش‌کننده باید بین 5°C و 95°C باشد.

$$14- \text{ در مورد واکنش مثال این فصل ولی } C_{A0} = 5 \text{ mol/liter}$$

(a) زمان پر شدن گنحایش در یک راکتور mixed را که برای ۹۰٪ تبدیل A به R مورد لزومست بدست آورید.

(b) با رسم یک شکل چگونگی و میزان انتقال حرارت لازم را در صورتیکه خوراک در 25°C وارد شده و محصولات نیز در 25°C خارج شوند و دمای مجاز بین 5°C تا 95°C باشد، نشان داده و محاسبه کنید.

۱۵- برای افزایش میزان تولید در شرایط مسئله ۵، پیشنهاد شده است که قسمتی از محصولات خروجی از یک راکتور plug را بمدخل آن بازگردانند. در صورتیکه خط عامل CD فرض شود (خوراک در 16.0°C وارد میشود) بهترین نسبت جریان برگشتی را بدست آورید و در صورتیکه با این تغییر میزان تولید افزایش یابد، مقدار آنرا محاسبه

کنید.

۱۶- حجم کوچکترین رآکتور **plug** ایزوترمال را که بتواند ۸۰٪ از خوراکی مشابه با مثالهای ۴ و ۵ را تبدیل نماید بدست آورید. در چه دمایی این رآکتور باید عمل نماید؟

۱۷- در مورد سیستم مایع مربوط به مثال این فصل ولی با خوراک غلیظتر

$$(C_{A0} = 10 \text{ mol A/liter})$$

(a) انواع عملکردهای آدیاباتیک بین **plug** و **mixed** را که میتوان برای بدست آوردن ۸۰٪ تبدیل در یک رآکتور منفرد مورد استفاده قرار داد توضیح دهید. فاصله دمای مجاز عملکرد 5°C تا 95°C می باشد.

(b) برای خوراکی با شدت جریان $F_{A0} = 1000 \text{ mol A/min}$ یک طرح منطقی را که شامل نوع و اندازه رآکتور باشد پیشنهاد نموده و موقعیت و وظایف مبدلهای حرارتی لازم را مشخص نمایید. دمای خوراک 25°C می باشد.

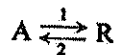
۱۸- میخواهند سیال مربوط به مثال ۴ را در دو رآکتور **mixed** تا ۸۰٪ تبدیل نمایند.

(a) حجم دو رآکتور بچه میزان باید باشد تا حجم کل حداقل گردد؟

(b) دمای دو رآکتور چقدر باید باشد؟

(c) سیستمی طرح نموده و در صورتیکه بخواهیم دمای خوراک و محصولات 25°C باشد وظایف مبدلهای حرارتی لازم را مشخص نمایید.

۱۹- واکنشگازی درجه اول برگشت پذیر:



را میخواهند در یک رآکتور **mixed** انجام دهند. برای انجام واکنش در 300°K و بدست آوردن ۶۰٪ تبدیل حجم رآکتور لازم ۱۰۰ لیتر است.

(a) حجم رآکتور لازم برای همین خوراک و میزان تبدیل، ولی در دمای 400°K

چقدر می باشد؟

(b) بوسیله رسم یک شکل و با توضیحات کافی نشان دهید که چگونه دمای عملکردی

که حجم رآکتور **mixed** لازم برای این خوراک و میزان تبدیل را حداقل نماید میتوان بدست آورد.

اعداد:

$$k_1 = 10^9 \exp[-4800/RT]$$

$$\Delta C_p = C_{pR} - C_{pA} = 0$$

$$\Delta H_r = -8000 \text{ cal/mol at } 300^\circ\text{K}$$

$$K = 10 \text{ at } 300^\circ\text{K}$$

خوراک شامل A خالص است.

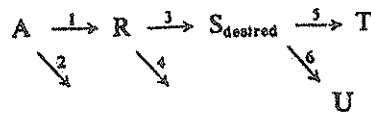
فشار کل ثابت باقی می ماند .

۲۰ - مسئله قبل را با دو تغییر زیر مجدداً حل نمایید .

$$\Delta C_p = 5 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

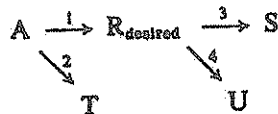
$$\Delta H_r = -4000 \text{ cal/mol at } 300^\circ\text{C}$$

۲۱ - بطور کیفی بهترین مسیر دما که مقدار C_B را در واکنش زیر ماکزیم می نماید بدست آورید .



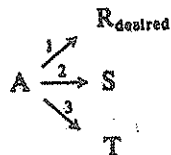
اعداد: $E_1 = 10, E_2 = 25, E_3 = 15, E_4 = 10, E_5 = 20, E_6 = 25$

۲۲ - برای هر نوع ترکیبی از مقادیر مختلف E مربوط به مراحل گوناگون واکنش چندگانه زیر:



بطور کیفی بهترین دمای عملکرد که مقدار C_B را ماکزیم نماید بدست آورید . مقدار r را میتوان بنحو دلخواه در نظر گرفت .

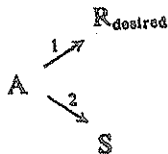
۲۳ - برای تجزیه A که یک واکنش موازی و تمام مراحل آن هم درجه هستند:



دمایی که تولید نسبی R را حداکثر نماید بدست آورید .

توجه - معادله (۳۰ ب) حواب یکی از موارد فوق می باشد .

۲۴ - تجزیه A که یک واکنش موازی و از درجه اول می باشد:



در یک راکتور mixed با زمان بر شدن گنجایش مشخصی انجام می گیرد ، میزان دمایی که تولید R را ماکزیم میکند بدست آورید .

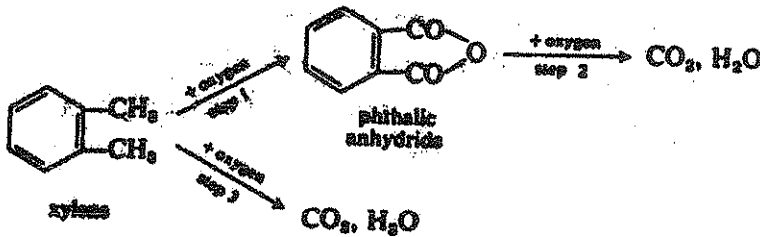
توجه - معادله (۳۷- ب) پاسخ یکی از موارد فوق است .

۲۵- برای یک زمان پر شدن گنجایش مشخص در یک راکتور mixed دمایی که $C_{R,max}$ حاصل از واکنش ابتدائی زیر را ماکزیم نماید بدست آورید .



توجه - میتوان این مقدار $C_{R,max}$ را بوسیله عملکرد مناسب در یک راکتور plug افزایش داد .

۲۶- اکسید شدن بسیار شدید کسپین منجر به تولید CO_2 و H_2O میگردد ، ولی اگر اکسید شدن آرام و با کنترل دقیق انجام شود ایجاد جسم بسیار مفید و پر ارزش انیدرید فتالیک رامی نماید :



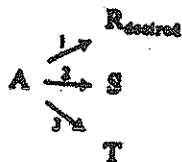
به علت خطر انفجار ، میزان کسپین داخل مخلوط واکنش را باید کمتر از ۱% در نظر گرفت .

طبیعتاً "مسئله مهم در این مورد بدست آوردن توزیع مطلوب محصولات واکنش است .

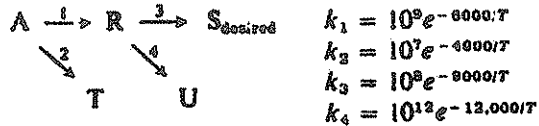
(a) : در یک راکتور plug ، چه شرایطی باید برقرار باشد تا بتوان در حداکثر دمای مجاز عمل نمود ؟

(b) : در تحت چه شرایطی یک راکتور plug باید در مسير نزولي دما بکار برده شود ؟

۲۷- برای واکنش تجزیه A که بصورت موازی و از درجه اول در یک راکتور mixed با زمان پر شدن گنجایش معلوم انجام میگیرد حدود دمایی که تولید R را ماکزیم نماید بدست آورید .



۲۸- واکنش درجه اول زیر :



را میخواهند در دو راکتور mixed پشت سر هم در دمای دلخواهی بین ۱۰ و ۹۰°C انجام دهند.

- (a) اگر هر دو راکتور در یک دما عمل نمایند میزان آن چه باید باشد تا تولید نسبی جسم مطلوب S حداکثر برسد؟ این مقدار را بدست آورید.
- (b) اگر دو راکتور را در دماهای مختلفی بکار برند، این درجات حرارت چه باید باشند تا تولید نسبی ماکزیم گردد؟ این مقدار را بدست آورید.
- (c) برای قسمت (b)، اندازه‌های نسبی دو راکتور بچه به‌بازان باید باشد - تقریباً برابر باشد یا متفاوت با یکدیگر در نظر گرفته شود؟

۲۹ - واکنش ابتدائی زیر که در فاز مایع انجام می‌گیرد از درجه دوم میباشد:



بهترین دمای عملکرد را در یک راکتور plug تعیین نموده و حداکثر تولید نسبی را در این شرایط بر مبنای A مصرف شده بدست آورید. محصول مطلوب بوده و هر دمایی بین ۵ و 65°C را میتوان بکار برد. داده‌ها:

مولهای مساوی از A و B را در یک ظرف مخلوط کرده و در دماهای مختلفی با یکدیگر ترکیب می‌نمایم. وقتی تمام B بمصرف برسد تجزیه نشان میدهد که در 25°C، 75% A و در 45°C، 60% A ترکیب شده است.

۳۰ - برای واکنش پشت سر هم شکل ۱۸ فرض می‌کنیم.

$$T_{min, allowable} = 1000^{\circ}K$$

$$E_1/R = 10,000^{\circ}K$$

$$E_2/R = 20,000^{\circ}K$$

اگر کمترین دمای مجاز تا 900°K تقلیل داده شود:

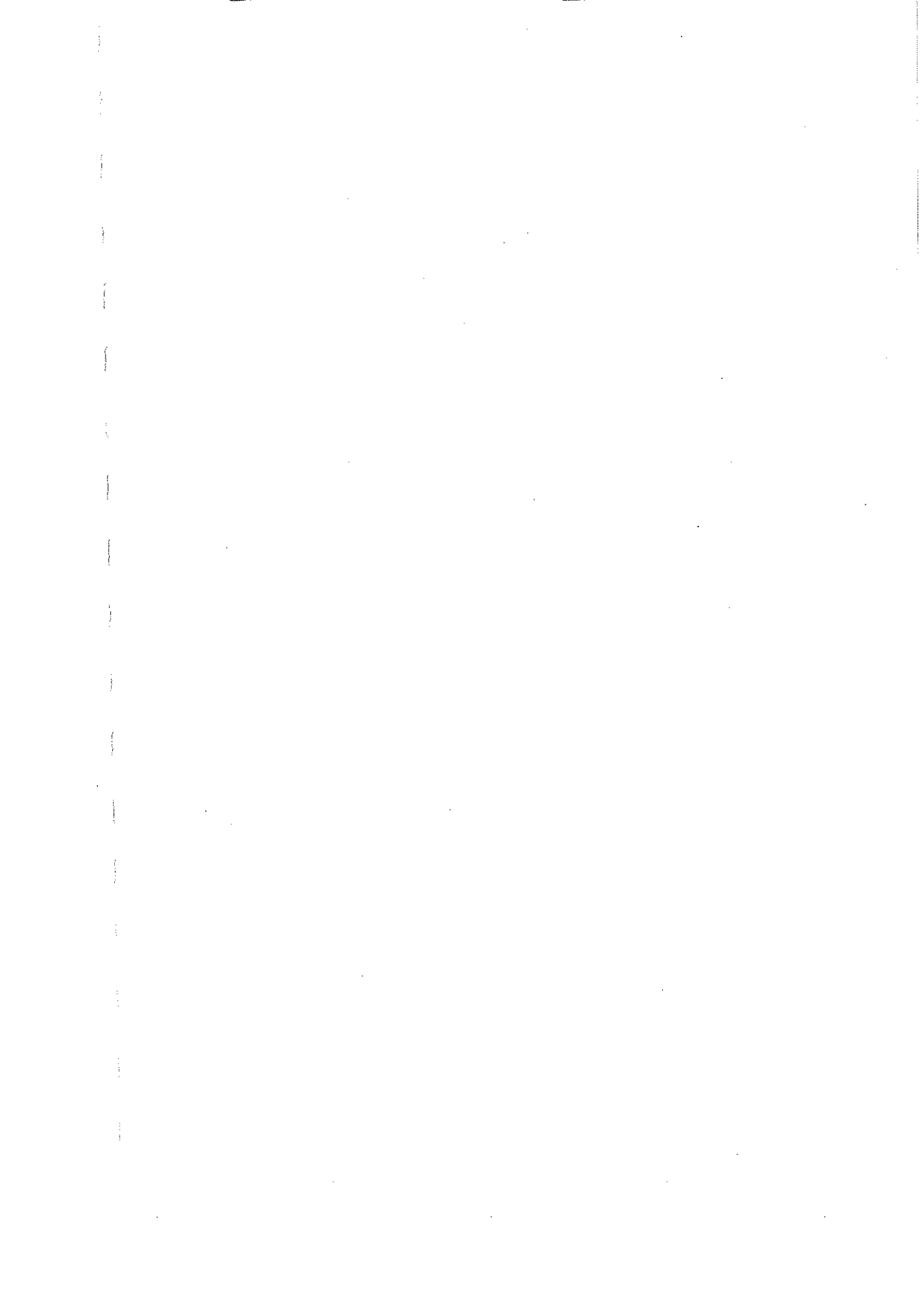
(a) بالاترین مقدار ممکن $C_{B,max}/C_{A0}$ چیست؟

(b) اندازه راکتور plug لازم که این محصول را تولید نماید چقدر است؟

۳۱ - واکنش چندگانه و ابتدائی زیر را در نظر می‌گیریم:



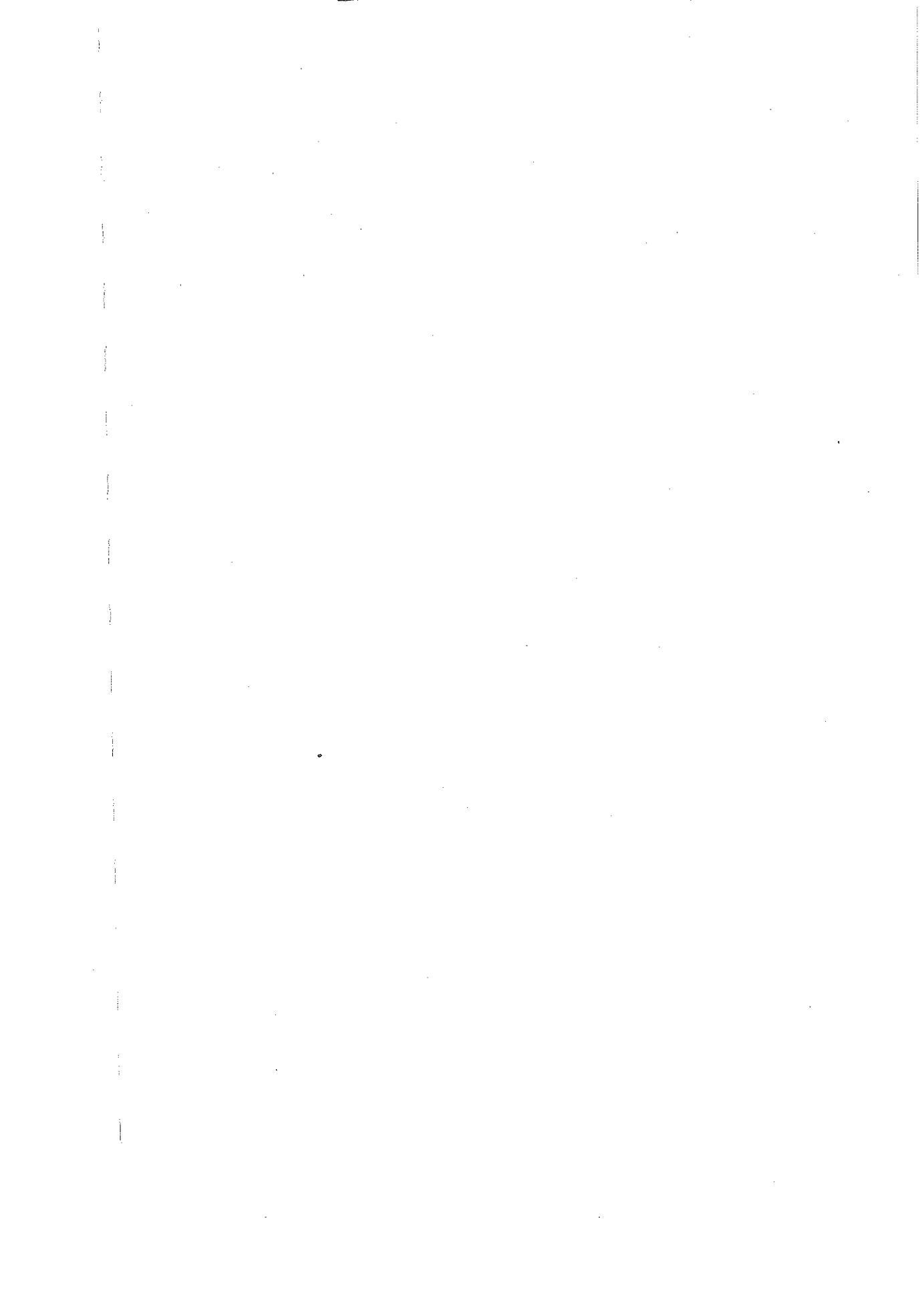
- خوراک شامل A و اجسام بی اثر است. $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ و حدود دمای عملکرد بین ۷ و ۷۷°C می باشد.
- (a) حداکثر مقدار ممکن R برای یک مول A چقدر است و در چه دما و چه نوع راکتوری این مقدار حاصل خواهد شد؟
- (b) حداقل زمان اقامت لازم که در آن ۹۹٪ از $C_{A, \text{max}}$ تولید شود چقدر است؟
- (c) قسمت (b) را در صورتیکه $k_1 = 10^4 e^{-26000/T}$ فرض شده و سایر شرایط بدون تغییر همانند تکرار کنید.



فضل خمس

جرمان غیر کامل

۹۲ صفحہ



جریان غیر کامل

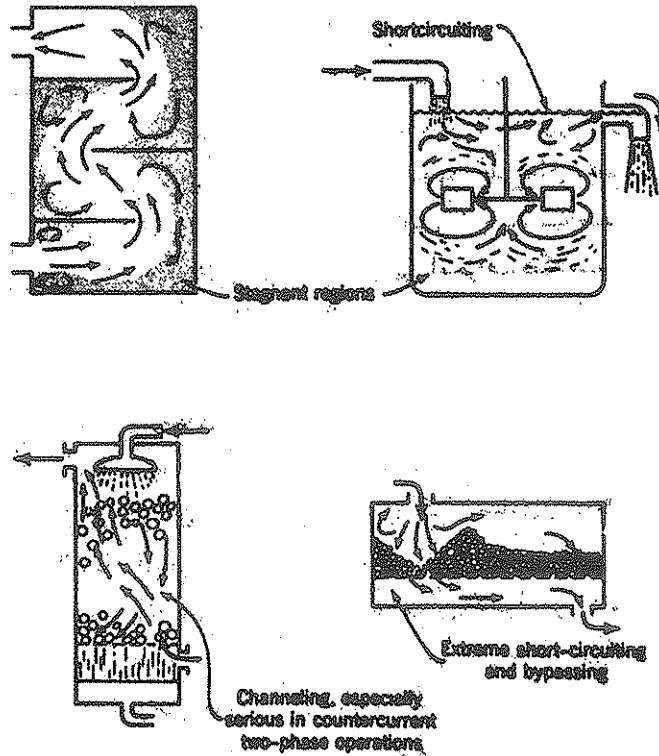
تا بحال ما فقط دو نوع جریان کامل را که عبارت از جریان قالبی (Plug) و مخلوط (MIXED) باشند مطالعه کرده ایم . با وجود آنکه در رآکتورهای حقیقی هیچگاه بطور کامل این دو نوع جریان برقرار نمیشوند ، معینا طرحهای متعددی وجود دارند که با فرض تقریبی این جریانها ، با خطای اندکی قابل استفاده میباشد ولی در سایر موارد انحراف از حالت ایده آل قابل توجه است . این انحراف ممکنست در اثر کانالیزه شدن سیال ، جریان برگشتی سیال و یا بوجود آمدن نواحی ساکن در داخل ظرف واکنش ایجاد شود . شکل (۱) این نوع وضعیت را نشان میدهد . در تمام دستگاههای فرآیندها مانند مبدلهای حرارتی ، ستونهای پر شده و رآکتورها از بوجود آمدن این قبیل جریانها باید جلوگیری شود زیرا سبب کاهش بهره آن واحد میگردد .

مسائل جریانهای غیر کامل ارتباط نزدیکی با مسائل (Scale up) افزایش مقیاس دستگاهها دارد زیرا تصمیم گیری در مورد ساخت و یا عدم ایجاد واحد آزمایشی (pilot plant) بستگی زیادی به میزان کنترل و آگاهی از تمام متغیرهای فرآیند خواهد داشت . غالبا " فاکتور غیر قابل کنترل در مسئله بزرگ کردن مقیاس ، عدم آگاهی از میزان انحراف جریانها از حالت ایده آل میباشد و متاسفانه این انحراف در واحدهای کوچک و بزرگ با یکدیگر تفاوت بسیار دارد و بنابراین ندیده گرفتن این فاکتور منجر به ایجاد خطای بزرگی در طراحی خواهد گردید .

هدف در این فصل مطالعه " پدیده جریان غیر کامل و بررسی کمیت های مربوط به این مسئله در رآکتورهای مختلف و همچنین تشخیص نیاز و یا عدم احتیاج به استفاده از این کمیتها و طرز کاربرد آنها در سطح دانش امروزی از این پدیده میباشد .

توزیع زمان اقامت سیال در ظروف واکنش

فقط در صورت اطلاع کامل از پدیده هائی که در داخل یک ظرف اتفاق میافتد و یا عبارت دیگر آگاهی از نحوه توزیع سرعت سیال است که میتوان رفتار و مشخصات آن ظرف را بعنوان یک رآکتور پیش بینی و بررسی نمود . با وجود آنکه این امر از نظر اصولی بسیار صحیح بنظر میرسد معذک بواسطه پیچیدگی های مربوط ، استفاده از این روش عملا غیر ممکن میباشد .



شکل ۱ - نحوه جریانهای غیر کامل در دستگاههای مربوط به فرآیندها

با کنار گذاردن هدف اطلاع کامل از نحوه جریان، باید ببینیم که حداقل اطلاعات لازم از یک جریان غیر کامل که قابل استفاده در طراحی باشد چیست. در بسیاری موارد اطلاع زیادی مورد لزوم نمیباشد و تنها آگاهی از زمان باقی ماندن هر ملکول در داخل ظرف و با بصارت دقیقتر نحوه توزیع زمان اقامت سیال کافی است. این آگاهی را میتوان بسادگی و بطور مستقیم بوسیله روش بسیار ابتدایی بنام بررسی واکنش سیستم در اثر تحریک بدست آورد. قسمت اعظم این فصل به مطالعه توزیع زمان اقامت (با RTD) در مورد جریان غیر کامل اختصاص داده شده و محل و نحوه استفاده از آن و همچنین کاربرد روشهای دیگر در مواردی که روش فوق قابل استفاده نیست تشریح گردیده است.

در توضیح و تکمیل زبان خاصی جهت بررسی جریان غیر کامل، نگاه کنید به Danckwerts (۱۹۷۳) فقط حالت مداوم یک سیال واحد را که در آن واکنش شیمیایی صورت نمیگیرد و جرم ویژه بدون تغییر است در عبور از یک ظرف در نظر میگیریم. E چگونگی توزیع زمان عمر سیال خروجی از یک ظرف.

کاملاً روشن است که اجزاء یک سیال که مسیرهای متفاوتی را در داخل یک رآکتور طی مینمایند، به زمانهای مختلفی نیز جهت عبور از رآکتور احتیاج دارند. توزیع این زمانها در مورد جریان سیال خروجی را توزیع زمان عمر E یا توزیع زمان اقامت (RTD) سیال مینامند.

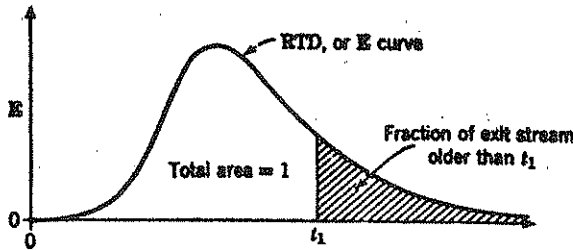
در محاسبات آسانتر است که تابع RTD را بنحوی بیان نمائیم که سطح زیر منحنی برابر واحد گردد و یا: $\int_0^{\infty} E dt = 1$ روش فوق به نرمال کردن توزیع موسوم است و شکل ۲ این نحوه توزیع نرمال شده را نشان میدهد.

با توجه باین روش، جزئی از جریان خروجی با زمان عمر بین t و $t+dt$ برابر خواهد بود با:

$$E dt \quad (1)$$

و جزئی با عمر کمتر از t_1 برابر: در حالیکه بخشی از مواد با زمان عمر بیشتر از t_1 که بصورت ناحیه هاشور خورده بر شکل ۲ مشخص است عبارتست از:

$$\int_{t_1}^{\infty} E dt = 1 - \int_0^{t_1} E dt \quad (2)$$



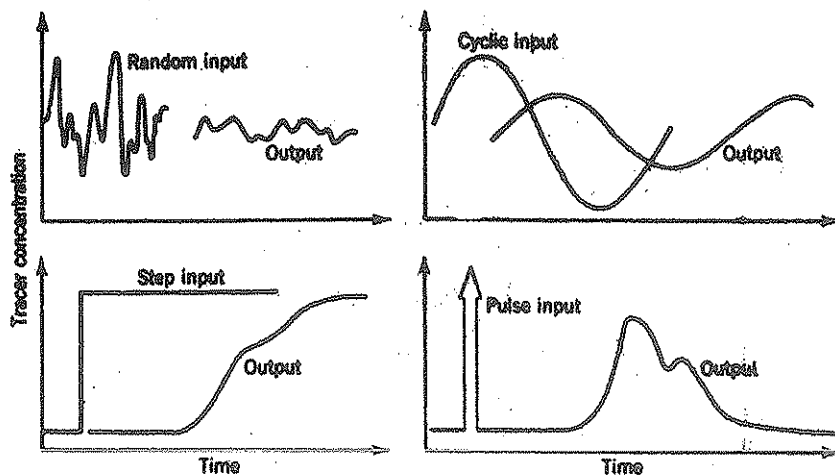
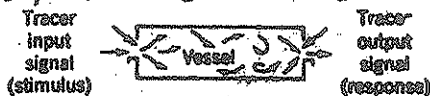
شکل ۲ - منحنی توزیع زمان عمر E برای سیال جاری در یک ظرف که به توزیع زمان اقامت نیز موسوم است.

«عمر» یک جزء جریان خروجی به زمان باقی ماندن آن جزء در داخل ظرف اطلاق میشود.

منحنی E ، نحوه توزیع مورد لزوم برای جریان غیر کامل میباشد. انواع دیگر توزیع زمان عمر و موارد استعمال آنها در قسمتهای آینده این فصل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

روشهای تجربی

نظر باینکه هدف اصلی، ارزیابی میزان انحراف سیال از حالت ایده آل بوسیله تابع توزیع زمان عمر خروجی است، نحوه محاسبه E برای هر نوع جریان باید مشخص گردد. برای این منظور فقط یک دسته از روشهای تجربی که تمام آنها را میتوان روشهای واکنش یا عکس العمل حاصل از تحریک نامید در نظر میگیریم. در کلیه روشهای مذکور اختلال کوچکی در سیستم بوجود آورده و عکس العمل سیستم در قبال این تحریک را مطالعه می‌نماییم. تجزیه و تحلیل این عکس العمل اطلاعات لازم را در مورد سیستم بدست میدهد. این روش تجربی همیزان وسیعی در علوم بکار برده میشود.

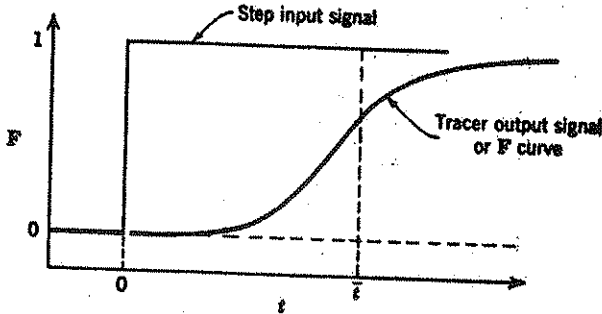


شکل ۳- روشهای عکس العمل حاصل از تحریک بمنظور مطالعه جریان در طرف بطور معمول مورد استفاده قرار میگیرند.

در این روش عامل محرک ردیاب افزوده شده به سیال ورودی به ظرف است در حالیکه عکس العمل سیستم فاصله زمانی ثابت شده‌ای است که در طی آن ردیاب از سیستم

خارج می‌گردد.

هر اثری که بتوان آنرا تعقیب نمود و تأثیری در نحوه جریان داخل ظرف نداشته باشد محتملست بعنوان ردیاب مورد استفاده قرار گیرد، مثل موج یا تغییر نامشخص، موج یا تغییر متناوب تغییر پلکانی و یا ضربانی، این اثرها و عکس‌العملهای حاصل از آنها در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. با وجود آنکه اطلاعات حاصل از این تغییرات کاملاً یکسان هستند، ما فقط دو اثر آخری را در نظر می‌گیریم زیرا مطالعه آنها آسان‌تر است.



شکل ۴ - یک منحنی معمولی در فرود جریان، موسوم به منحنی که عکس‌العمل حاصل از تغییر پلکانی در فراز جریان می‌باشد.

منحنی F

در حالتی که ردیابی در سیستم وجود ندارد، اگر یک جریان ناگهانی ردیاب با غلظت C_0 به سیال ورودی بداخل ظرف تزریق شود، زمان ثبت شده ردیاب در جریان خروجی از ظرف که بصورت C/C_0 اندازه‌گیری میگردد به منحنی F موسوم است. در شکل ۴ این منحنی نشان داده شده و دیده میشود که همواره از صفر شروع و تا افزایش می‌یابد.

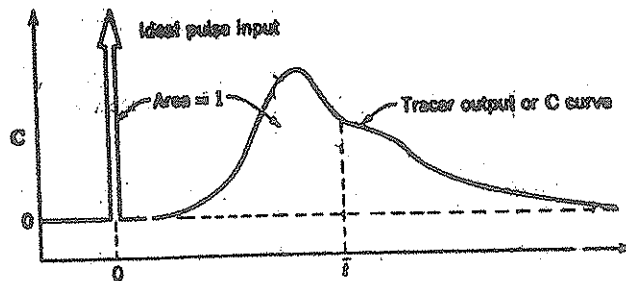
منحنی C

در حالتی که جسم ردیابی در سیستم وجود ندارد اگر آنرا بصورت یک ضربه آنی و ابدۀ آل به سیال ورودی به ظرف وارد نمائیم چنین ضربه‌ای را تابع دلتا یا محرک آنی مینامند و عکس‌العمل نرمال شده حاصل از آن به منحنی C موسوم است.

برای نرمال کردن این عکس العمل غلظت اندازه گیری شده را بر Q که سطح زیر منحنی غلظت بر حسب زمان است تقسیم می‌نمائیم. بنابراین در نرمال کردن خواهیم داشت.

$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} \frac{C}{Q} dt = 1 \quad \text{که} \quad Q = \int_0^{\infty} C dt \quad (۲)$$

شکل ۵ منحنی C و خواص آنرا نشان میدهد.



شکل ۵- یک منحنی معمولی در فرود جریان موسوم به منحنی C که عکس العمل حاصل از تابع δ در فراز جریان میباشد.

رابطه بین منحنی‌های F و C و E "و زمان متوسط" برای ظروف بسته. در اینجا میخواهیم توابع F و C را با E در مورد ظروف بسته ارتباط دهیم. ظروف بسته به دستمای اطلاق میشود که ورود و خروج سیال در آنها بصورت جریان قالبی (Plug) و در نتیجه با توزیع سرعت یکسان انجام میگردد و تغییرات سرعت، نفوذ معکوس، حرکات چرخشی و گردابی در مدخل و محل خروج سیال وجود ندارد. ظروف حقیقی اغلب با این فرضیات تا حدودی توافق دارند.

برای ارتباط E به C در حالت جریان مداوم باید توجه داشت که RTD برای هر قسمت از سیال ورودی بایستی با هر قسمت از سیال خروجی یکسان باشد. در صورتی که چنین نباشد مواد با زمانهای عمر متفاوت در داخل ظرف تجمع پیدا کرده و در نتیجه فرض حالت مداوم را نقض می‌نمایند.

اکنون فرض میکنیم آزمایش زیر صورت بگیرد. در زمان $t = 0$ C با یک ضربه

سیال قرمز رنگی را بعنوان ردیاب وارد جریانی از سیال سفید رنگ می‌کنیم و اضمحست گد منحنی C و یا عبارت دیگر توزیع زمان عمر در هنگام خروج این ملکولها حاصل میشود. نظر باینکه منحنی C مبین RTD هر قسمت دیگر و بخصوص هر قسمت از جریان خروجی نیز در نتیجه بایستی RTD هر قسمت دیگر و بخصوص هر قسمت از جریان خروجی نیز باشد. بنابراین خواهیم داشت:

$$C = E \quad (۴)$$

پس منحنی C توزیع عمر سیال خروجی را مستقیماً بدست میدهد. برای ارتباط E به F فرض کنید جریانی از یک سیال سفید رنگ در دست است سپس در لحظه $t = 0$ جریان سیال سفید رنگ را با سیال قرمز رنگی جانشین مینمائیم و افزایش فلظت سیال قرمز رنگ در جریان خروجی یعنی منحنی F را ثبت میکنیم. در هر لحظه $t > 0$ فقط سیال قرمز رنگ در جریان خروجی میتواند زمان عمری کمتر از t داشته باشد. بنابراین داریم:

$$\left[\begin{array}{l} \text{جزئی از سیال قرمز} \\ \text{در جریان خروجی} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{جزئی از جریان خروجی} \\ \text{با زمان عمر کمتر از } t \end{array} \right]$$

ولی اولین جمله فوق مقدار F میباشد، در حالیکه جمله دوم با معادله (۱) بدست داده میشود. بنابراین در زمان t خواهیم داشت.

$$F = \int_0^t E dt \quad (۵ الف)$$

و پس از دیفرانسیل گیری:

$$\frac{dF}{dt} = E \quad (۵ ب)$$

بالاخره مفهوم "زمان متوسط" سیال در ظرف را مطالعه می‌نمائیم نظر باینکه در این فصل فقط جریان مداوم سیال با جرم ویژه ثابت را در نظر می‌گیریم خواهیم داشت:

$$\left. \begin{array}{l} \text{زمان باقی ماندن} \\ \text{زمان متوسط اقامت} \\ \text{زمان پر شدن} \end{array} \right\} (۶)$$

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

$$=$$

$$=$$

باین ترتیب میتوان انتظار داشت که مقدار متوسط منحنی E همان \bar{t} باشد و ما این مطلب را نشان میدهیم. برای این منظور محتویات ظرف را در زمان $t = 0$ در نظر می‌گیریم.

پس میتوانیم بنویسیم:

$$\left[\begin{array}{l} \text{حجم کل سیال در} \\ \text{ظرف در لحظه} \\ t=0 \end{array} \right] = \sum_{\text{تمام}} \left[\begin{array}{l} \text{حجم سیالی که} \\ t \text{ تا } t+dt \\ \text{ثانیات زودتر} \\ \text{وارد شده است} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{جزئی از این سیال که پیش} \\ \text{از } t \text{ ثانیه در ظرف باقی} \\ \text{میانند} \end{array} \right]$$

با استفاده از علائم ریاضی و معادله (۲) عبارت فوق بصورت زیر درخواهد

آمد:

$$V = \int_0^{\infty} (v dt) \left(\int_0^{\infty} E dt \right)$$

$$I = \frac{V}{v} = \int_0^{\infty} \left[\int_0^{\infty} E dt \right] dt' \quad \text{یا}$$

با تغییر ترتیب انتگرال گیری نتیجه مطلوب حاصل خواهد شد.

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} \left[\int_0^t dt' \right] E dt \\ &= \int_0^{\infty} t E dt = I_E \end{aligned} \quad (7)$$

میتوانیم نتایج بدست آمده را بصورت زیر خلاصه نمائیم: در زمان

$$E = C = \frac{dF}{dt} \quad \text{or} \quad F = \int_0^t E dt = \int_0^t C dt \quad (8)$$

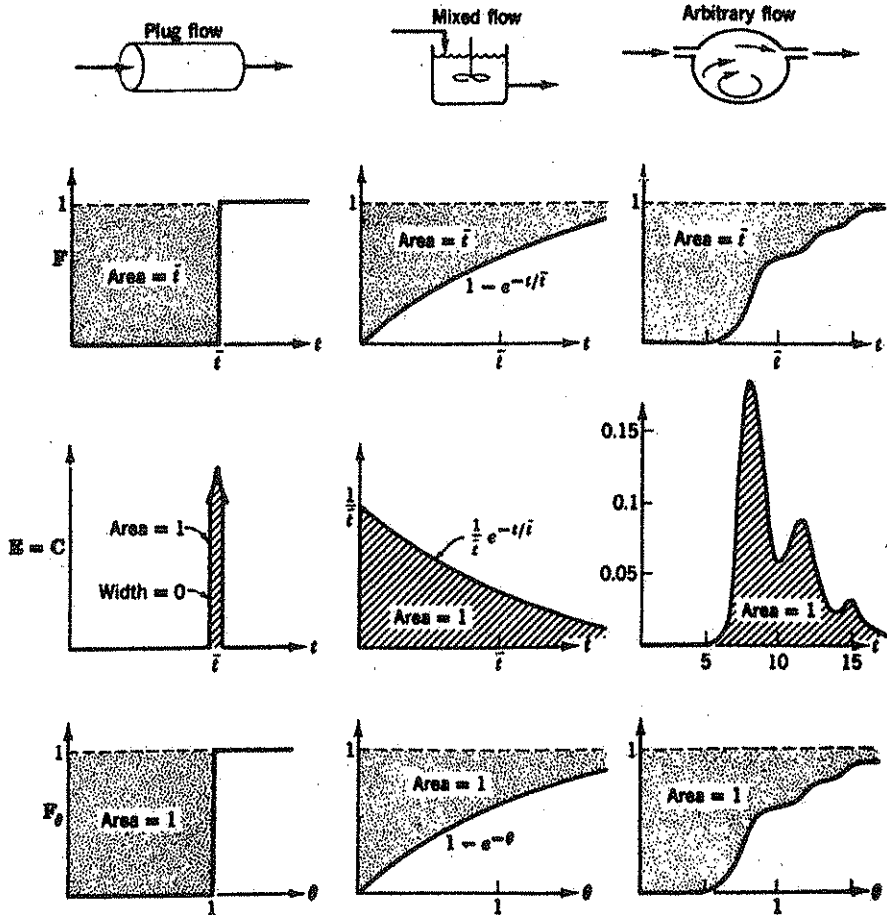
$$I = I_0 = I_E$$

این روابط نشان میدهند که چگونه آزمایشهای تحریک - عکس العمل، که با استفاده از تغییر پلگانی و یا ضربان انجام میگیرند میتوانند با سانی RTD و عدت جریان متوسط سیال در ظرف را بدست دهند. البته بایستی بجاظر داشته باشیم که این روابط فقط در مورد ظروف بسته صادق هستند، و وقتی شرایط مرزی برقرار نباشند منحنی C تفاوت بسیار زیادی با منحنی E خواهد داشت. در واقع حتی زمان متوسط این

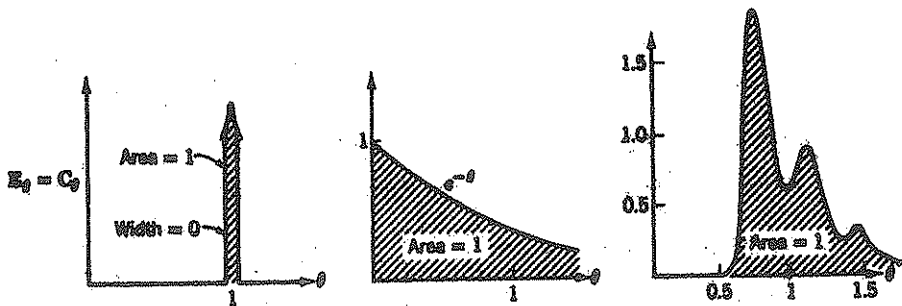
منحنی‌ها نیز با یکدیگر برابر نخواهند بود. بنابراین در مورد ظروف باز:

$$\bar{t} \neq \bar{t}_0 = \bar{t}_R$$

و در این حالت تصمیم‌گیری برای مشخص کردن E جالب توجه خواهد بود. تصویر ۶، شکل این منحنی‌ها را برای انواع جریانها و همچنین در مورد مقیاس بدون بعد زمان یعنی θ که بعداً "مورد بحث قرار خواهد گرفت نشان میدهد.



شکل ۶ - مشخصات منحنی‌های E ، C و F برای جریانهای مختلف منحنی‌ها برحسب واحد معمولی زمان و زمان بدون بعد رسم گردیده‌اند. روابط بین منحنی‌ها بوسیله معادلات ۸ و ۲۶ بدست داده میشوند.



دنباله شکل ۶

روابط مفید ریاضی

در اینجا سه قاعده ریاضی که در مسائل ردیابی کاربرد بسیار دارد را معرفی می‌نمائیم. بسیاری از نتایج این فصل با استفاده از این قواعد حاصل شده‌اند.

مفاهیم مرتبط و ناهماهنگی

غالباً "مطلوب چنین است که پدیده توزیع را به‌توسط چند مقدار عددی مشخص نمایند. در اینصورت مهمترین مقیاس، تعیین موقعیت این توزیع می‌باشد، که آنرا مقدار متوسط یا مرکز توزیع می‌نامند. باین ترتیب برای منحنی C بر حسب t مقدار متوسط با عبارت زیر داده خواهد شد.

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tC dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (الف ۹)$$

در صورتیکه منحنی توزیع فقط در چند زمان مشخص t_i در دست باشد:

$$\bar{t} \approx \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (ب ۹)$$

یکی دیگر از کمیت‌های مهم، پراکندگی این توزیع است، این مقدار معمولاً "بتوسط ناهماهنگی" که بصورت زیر بیان میگردد، سنجیده میشود:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C dt}{\int_0^{\infty} C dt} - \bar{t}^2 \quad (الف ۱۰)$$

مجدداً " در صورت موجود بودن مقادیر مجزا:

$$\sigma^2 \approx \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (10)$$

ناهماهنگی مبین مربع پراکندگی توزیع بوده و واحد آن t^2 (زمان) است. این مقدار در تطبیق منحنی‌های تجربی بایکدسته از منحنی‌های محاسبه شده بسیار مفید می‌باشد.

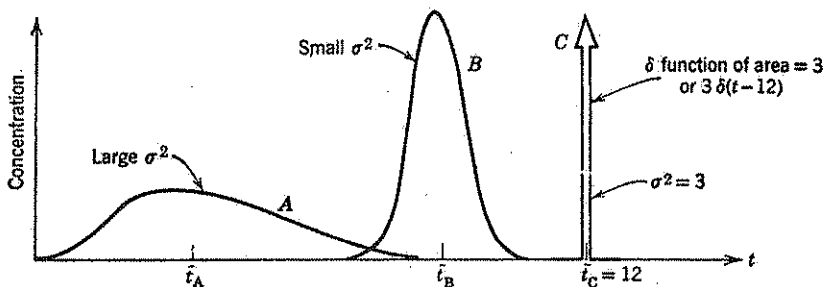
روابط مذکور در فوق وقتی بصورت نرمال شده و برای ظروف بسته بکار برده بشوند شکل ساده‌تری پیدا میکنند. مثلاً در مورد منحنی‌های متصل و یا مقادیر مجزا که در فواصل زمانی مساوی اندازه‌گیری شده‌اند مقدار متوسط خواهد شد:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E dt \approx \frac{\sum t_i E_i}{\sum E_i} = \sum t_i E_i \Delta t \quad (11)$$

و ناهماهنگی بصورت زیر در خواهد آمد.

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E dt = \int_0^{\infty} t^2 E dt - \bar{t}^2 \\ &= \frac{\sum t_i^2 E_i}{\sum E_i} - \bar{t}^2 = \sum t_i^2 E_i \Delta t - \bar{t}^2 \end{aligned} \quad (12)$$

شکل ۷ این عبارات را نشان میدهد.



شکل ۷ - مقادیر متوسط و ناهماهنگی توزیع و تابع Dirac δ

تابع

Dirac Delta

در ریاضیات مقدماتی توابع منفصل مورد بررسی قرار نمی‌گیرند و لذا در اینجا

تابع خاصی بنام Dirac Delta را معرفی مینمائیم که بتوسط آن میتوان ضربان منفصل را مطالعه نمود. باین ترتیب که $\delta(t-t_0)$ را منحنی توزیعی فرض می‌کنیم که در همه جا برابر صفر میباشد و تنها در $t-t_0=0$ مساوی بی‌نهایت است. سطح زیر منحنی برابر واحد و پهنای ضربه صفر میباشد. بنابراین خواهیم داشت:

$$\left. \begin{aligned} \delta(t-t_0) &= \infty \quad \text{at } t=t_0 \\ \delta(t-t_0) &= 0 \quad \text{elsewhere} \end{aligned} \right\} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t_0) dt = 1 \quad (13)$$

در شکل ۷ نمایش ترسیمی این تابع را میتوان مشاهده نمود.

یکی از خواص مفید این تابع اینست که در انتگرالسیون با هر تابع دیگر $f(t)$

نتیجه زیر بدست می‌آید.

$$\int_a^b \delta(t-t_0) f(t) dt = f(t_0) \quad \text{if } a < t_0 < b \quad (14 \text{ الف})$$

$$= 0 \quad (14 \text{ ب})$$

در صورتیکه t_0 بین دو مقدار a و b قرار نگیرد.

بنابراین انتگرال گیری مستقیم بوده و تنها باید تابع $f(t)$ را در محل

ضربه محاسبه کرد.

در مثالهای زیر طرز استفاده از تابع δ نشان داده شده است.

$$\int_2^4 \delta(t-3)t^2 dt = t^2 \Big|_3 = 9$$

$$\int_0^2 \delta(t-3)t^2 dt = 0$$

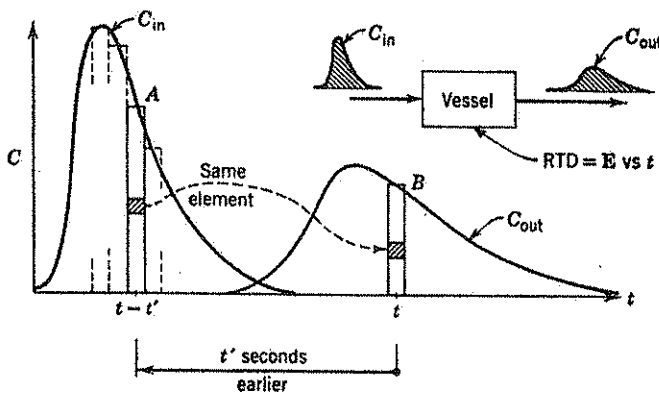
$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-3)t^2 dt = t^2 \Big|_3 = 9$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t)e^{-kt} dt = e^{-kt} \Big|_0 = 1$$

انتگرال پیچ

فرض میکنیم ردیابی را بوسیله یک تزریق و با منحنی تغییرات C_{in} بر

حسب t که در شکل ۸ مشخص شده وارد ظرفی بنمائیم.



شکل ۸ - تصویری که نمایشگر محاسبه انتگرال پیچ میباشد.

در هنگام عبور از ظرف C_{in} تغییر یافته و C_{out} بر حسب t را بدست خواهد داد. نظریه جریان سیال و RTD ویژه آن عامل اصلی این تغییر هستند میتوان C_{in} و E و C_{out} را بیکدیگر ارتباط داد.

اکنون توجه خود را به ردیاب خروجی از طرف در زمان حدود t معطوف مینمائیم. این امر با مستطیل باریک B در شکل ۸ نشان داده میشود. بنابراین میتوانیم بنویسیم:

$$\left[\begin{array}{l} \text{ردیاب خروجی} \\ \text{از مستطیل B} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{تمام ردیاب که} \\ \text{و در داخل ظرف بمدت } t \text{ ثانیه باقی مانده اند} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{ثانیه زودتر از } t \text{ وارد} \end{array} \right]$$

در شکل ۸ ردیابی که t' ثانیه زودتر از زمان t وارد شده بصورت مستطیل باریک A نشان داده شده است. معادله فوقانی با توجه باین مستطیل بشکل زیر نوشته میشود:

$$\left[\begin{array}{l} \text{ردیاب خروجی در} \\ \text{مستطیل B} \end{array} \right] = \sum \left[\begin{array}{l} \text{ردیاب در} \\ \text{مستطیل A} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{جزئی از ردیاب در} \\ \text{مستطیل A} \\ \text{که} \\ \text{حدود } t' \text{ ثانیه در} \\ \text{ظرف باقی میماند} \end{array} \right]$$

تمام مستطیلهای A
که زودتر از زمان
 t وارد شده اند

پس از تعیین حد (کوچک کردن مستطیلها) و استفاده از حروف و علامات قراردادی، رابطه مطلوب که انتگرال پیچ نامیده میشود بدست می آید،

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t-t')E(t') dt' \quad (۱۵ الف)$$

که میتوان آنرا بصورت زیر که معادل با رابطه (۱۵ الف) است نیز نوشت.

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t')E(t-t') dt' \quad (۱۵ ب)$$

میگوئیم که C_{out} پیچ E با فرض C_{in} است، ممکنست مطالب گفته شده در فوق را بطور مختصر بشکل زیر بیان نمود.

$$C_{out} = E * C_{in} \quad \text{or} \quad C_{out} = C_{in} * E \quad (۱۵ ج)$$

کاربرد روشهای ذکر شده

برای روشن شدن طرز استفاده از این روشهای ریاضی، سه جریان واحد و مستقل a و b و c را که بسته و بطور پشت سر هم قرار دارند در نظر میگیریم (به شکل ۹ نگاه کنید).

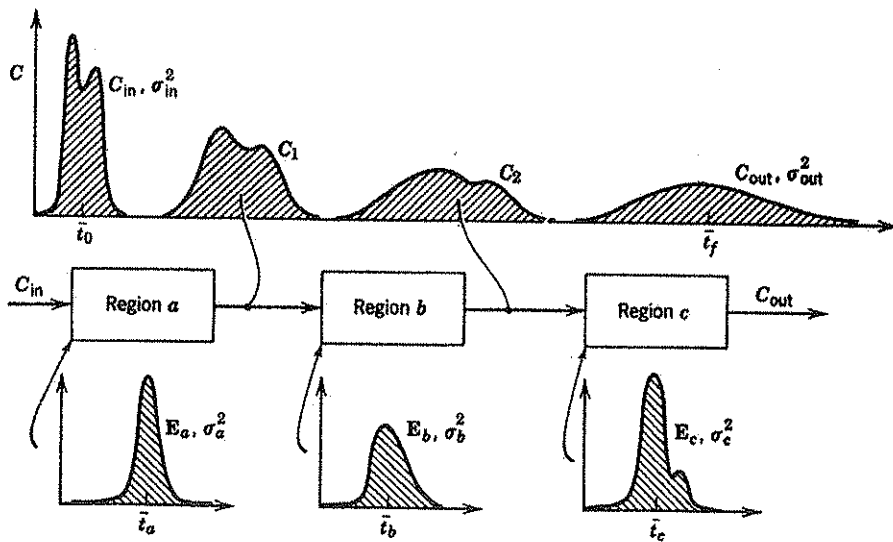
مسئله ۱- اگر علامت داده شده ورودی C_{in} اندازه گیری شده، و توابع توزیع عمر خروجی یعنی E_a ، E_b و E_c معلوم باشند، C_1 پیچ E_a با C_{in} است و غیره، بنابراین.

$$C_1 = C_{in} * E_a, \quad C_2 = C_1 * E_b, \quad C_{out} = C_2 * E_c$$

و پس از ترکیب:

$$C_{out} = C_{in} * E_a * E_b * E_c \quad (۱۶)$$

* منظور از مستقل اینستکه سیال در ضمن عبور از مخزن دیگر روش خود را از دست میدهد. و در نتیجه سیالی که در یک مخزن سریعتر از دیگران حرکت میکند، در مخزن دیگر این مطلب را مراعات نگرده و در آنجا نیز سریعتر (یا کندتر) جریان نخواهد یافت. در جریان آرام معمولاً "این شرط استقلال برقرار نمیشد، ولی اختلاط کامل (یا جانبی) سیال در بین واحدها شرط مذکور را ایجاد خواهد نمود.



شکل ۹ - تغییرات ردیاب ورودی C_{in} در هنگام عبور از سه ناحیه پشت سر هم.

پس میتوان علامات خروجی از یک واحد چند ناحیه‌ای را باین ترتیب معین نمود .
مسئله ۲ - در صورتیکه بتوان C_{in} و C_{out} را اندازه‌گیری نمود و E_a و E_c نیز معلوم باشند E_p مجهول قابل محاسبه خواهد بود . این نوع مسئله در آزمایشهایی که در آنها ناحیه ورودی و جمع‌آوری ردیاب نسبت به قسمت آزمایشی بزرگ باشند بسیار مهم است .

محاسبه تابع پیچ مستقیماً امکان پذیر است ولی عمل عکس، یعنی بدست آوردن تابع توزیع زیر انتگرال، مشکل و بهترین راه استفاده از تبدیل فوریه میباشد ، بنابراین حل مسئله ۲ پیچیده‌تر از مسئله ۱ است . ولی در یک حالت خاص مسئله ۲ بسیار آسان میشود و آن وقتی است که ورودی تابع بوده و نواحی شناخته شده دارای جریان مخلوط باشند . خوشبختانه این حالت ، اغلب بسیار نزدیک به سیستمهای حقیقی همراه با اثرات انتهایی است . در مثال ۸ فصل جاری یک روش ساده ترسیمی برای محاسبه این حالت بدست داده شده است .

مسئله ۳ - یکی از خواص مفید ناهماهنگی (Variance) جمع‌پذیری آن برای جریان در ظروف مستقل میباشد . بنابراین اگر σ_{in}^2 و σ_{out}^2 ناهماهنگی

منحنی‌های ورودی و خروجی ردیاب و $\sigma_a^2, \sigma_b^2, \sigma_c^2$ ناهماهنگی منحنی‌های E مربوط به سه ناحیه مطابق شکل ۹ باشند، میتوان نشان داد که:

$$\sigma_{out}^2 = \sigma_{in}^2 + \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2 \quad (17)$$

این خاصیت اجازه میدهد که ناهماهنگی RTD برای هر ناحیه را در صورت معلوم بودن سایر ناهماهنگی‌ها بدست آورد. خاصیت جمع‌پذیری ناهماهنگی مشابه خاصیت مقادیر متوسط است؛ یعنی:

$$\bar{t}_{out} = \bar{t}_{in} + \bar{t}_a + \bar{t}_b + \bar{t}_c \quad (18)$$

در جمع‌پذیری مقادیر متوسط، لزومی به استقلال نواحی نبوده و تنها فرض ظروف بسته کافی است.

راههای استفاده از اطلاعات توزیع زمان عمر اطلاعات حاصل از ردیاب مستقیماً "و یا همراه با مدل‌های جریان برای تخمین عملکرد رآکتورهای جاری حقیقی بکار برده میشوند، روش بکار برده شده تا حد زیادی بستگی به رآکتور دارد که بتوان آنرا یک سیستم خطی و یا غیر خطی در نظر گرفت.

فرآیندهای خطی و غیر خطی

فرآیندی را خطی گویند که هر تغییری در میزان محرک، منجر به یک تغییر متناسب، در میزان عکس‌العمل سیستم گردد. یعنی:

$$\frac{\Delta(\text{عکس‌العمل})}{\Delta(\text{محرک})} = \frac{d(\text{عکس‌العمل})}{d(\text{محرک})} = K_1 = \text{ثابت} \quad (19) \text{ و پس از انتگرال‌گیری}$$

$$(\text{عکس‌العمل}) = K_1 (\text{محرک}) + K_2$$

فرآیندهائی که این شرایط در آنها صدق نکند غیر خطی نامیده میشوند.

فرآیندهای خطی دارای خاصیت بسیار مطلوب زیر میباشند. اگر تعدادی فرآیندهای خطی مستقل بطور همزمان در سیستمی انجام گیرند، برآیند کلی آنها نیز یک فرآیند خطی خواهد بود. بعلاوه اثر نهایی کلیه این فرآیندهای خطی را که بطور همزمان انجام می‌گیرند میتوان با مطالعه هر فرآیند مجزا تجزیه و تحلیل کرد. این خاصیت در مورد فرآیندهای غیر خطی صادق نمیشود.

بنابراین سیستمهای غیر خطی را بایستی بصورت "وضعیت کامل" مورد مطالعه قرار داد و رفتار کلی سیستم را نمیتوان با دانستن مشخصات هر فرآیند سهم تخمین زد. بدلیل این خاصیت حل مسائلی که با فرآیندهای خطی سروکار دارد نسبتاً ساده بوده و عمومیت زیادی دارد و بالعکس حل مسائل فرآیندهای غیر خطی مشکلتر و در مورد هر مسئله متفاوت است.

سیستمهای خطی بدون مدلهای جاری - در صورتیکه ردیاب دارای فعالیت اضافی (جذب شدن در دیوارهها، از بین رفتن در اثر واکنش) نبوده و فقط همراه با سیال اصلی از ظرف عبور نماید، آزمایش تحریک عکس العمل در حالت مداوم از نظر غلظت خطی خواهد بود. عبارت دیگر مثلاً "اگر غلظت محرک را دوبرابر نمائیم غلظت عکس العمل نیز دو برابر خواهد شد."

با توجه به خاصیت جمعی فرآیندهای خطی، اطلاعات حاصل از آزمایش تحریک عکس العمل به تنهایی برای تعیین رفتار ظرفی که بعنوان رآکتور شیمیائی بکار برده میشود و جریان سیال در داخل آن غیر ایده آل است بشرط آنکه سرعت واکنش نیز نسبت به غلظت خطی باشد کافی خواهد بود. این حالت شامل انواع واکنشهای درجه اول، غیر بازگشتی، بازگشتی پشت سر هم، موازی و ترکیبی میباشد. بنابراین میتوانیم بگوئیم:

$$\left[\text{رفتار ظرف بعنوان رآکتور شیمیائی} \right] = \left[\text{نتایج سرعت واکنشهای} \right] + \left[\text{اطلاعات حاصل از ردیاب برای ظرف} \right]$$

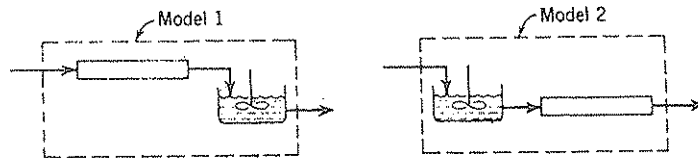
این قبیل سیستمها را مستقیماً بعد از مثال ۱ مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

سیستمهای غیر خطی با مدلهای جاری

در صورتیکه واکنش از درجه اول نباشد نمیتوان میزان تبدیل را با استفاده از نحوه توزیع زمان عمر مستقیماً "بدست آورد". برای توضیح این نکته دو مدل مختلف رآکتور جاری را که در شکل ۱۵ نموده شده در نظر می‌گیریم. در هر دو حالت منحنیهای

عکس‌العمل ردیاب یکسان بوده و نمیتوان با آزمایشهای ردیاب آنها را از یکدیگر تمیز داد. البته در مورد واکنشهایی که از نظر غلظت خطی باشند نیازی به دانستن جریان واقعی سیال نیست زیرا در هر دو سیستم میزان تبدیل یکسان است (نگاه کنید به مسئله ۳-۶) ولی بعلمت آنکه میزان تبدیل در این دو نوع سیستم اگر واکنشها غیر خطی باشند متفاوت خواهد بود (به مسئله ۱۲-۶ و مثال ۱-۱۰ نگاه کنید) لذا برای تخمین عملکرد سیستم مورد نظر باید نحوه حقیقی جریان موجود معلوم باشد.

در صورت موجود نبودن اطلاعات کافی و نقطه به نقطه، بایستی مدل قابل قبولی برای جریان سیال در داخل ظرف فرض نموده و بر اساس آن میزان تبدیل را محاسبه کرد. طبیعی است که نزدیکی میزان تبدیل حدس زده شده با مقدار حقیقی بستگی به دقت مدل مفروض در انعکاس واقعیت خواهد داشت.



شکل ۱۰ - عکس‌العمل ردیاب در هر دو مدل در مورد واکنشهای درجه اول یکسان خواهد بود. ولی برای واکنشهایی که سرعت آنها نسبت به غلظت خطی نیست متفاوت است.

سیستمهای خطی با مدلهای جاری

مدلهای جاری علاوه بر کاربرد در تخمین تبدیل در سیستمهای غیر خطی در تعیین تبدیل در سیستمهای خطی نیز قابل استفاده میباشند. این روش غیر مستقیم باین دلیل بکار برده میشود که عوامل موجود در مدلهای غالباً "با متغیرهای سیستم مثل عدد رینولدز، عدد اشمیت و غیره ارتباط دارند و لذا این رابطه برای تعیین میزان تبدیل بدون احتیاج به آزمایشهای اضافی میتوان استفاده کرد. بعنوان مثال از رآکتورهای با بستر پر شده و لوله‌های ممکنست نام برد. ما این طریق را پس از نشان دادن نحوه استفاده مستقیم از نتایج آزمایشهای با ردیاب مورد بررسی قرار خواهیم داد.

مثال ۱ - تعیین RTD بوسیله آزمایش.

ستون غلظت‌ها در جدول E1 نمایشگر عکس‌العمل مداوم حاصل از یک تابع ورودی دلتا به ظرف بسته‌ای است که باید بعنوان رآکتور مورد استفاده قرار گیرد.

مطلوبست جدول و منحنی نمایش توزیع زمان عمر E خروجی .

Time t , min	Tracer Output Concentration gm/liter fluid
0	0
5	3
10	5
15	5
20	4
25	2
30	1
35	0

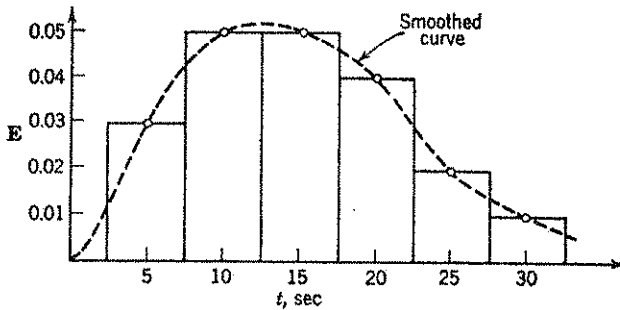
جدول E1

حل:

سطح زیر منحنی غلظت زمان عبارتست از:

$$Q = \sum C \Delta t = (3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1)5$$

$$= 100 \text{ gm} \cdot \text{min/liter}$$



شکل E1

این سطح مقدار کل ردیاب ورودی را نشان میدهد . برای تعیین E ، سطح زیر منحنی بایستی برابر واحد باشد و بنابراین هر یک از غلظتهای خوانده شده را باید بر Q تقسیم کرد . در اینصورت نتیجه خواهد شد :

$$E = \frac{C}{Q}$$

پس خواهیم داشت :

t, min	0	5	10	15	20	25	30
$E = \frac{C}{Q}, 1/\text{min}$	0	0.03	0.05	0.05	0.04	0.02	0.01

شکل E1 منحنی این توزیع را نشان میدهد .

تعیین مستقیم میزان تبدیل با استفاده از نتایج آزمایشهای با ردیاب فرآیندهای خطی - منحنی خروجی ردیاب در مورد انواع مختلفی از جریانها میتواند یکسان باشد .

در فرآیندهای خطی تمام این منحنیها منجر به یک میزان تبدیل واحد میگردد و در نتیجه برای تعیین میزان تبدیل میتوان هر نوع جریان مناسبی را در نظر گرفت در صورتیکه نوع انتخاب شده دارای منحنی عکس العمل ردیاب مطابق با رآکتور حقیقی باشد . در سادهترین نوع جریان فرض میشود که هر جزء سیال در ضمن عبور از رآکتور با جزء کناری مخلوط نمیکردد و توزیع زمان عمر مواد در جریان خروجی گویای مدت زمانی است که هر جزء در داخل رآکتور باقی میماند . بنابراین برای ترکیب شونده A موجود در جریان خروجی میتوان نوشت :

(۲۰)

$$\left[\begin{array}{l} \text{غلظت متوسط} \\ \text{ترکیب شونده در} \\ \text{جریان خروجی} \end{array} \right] = \sum_{\text{تمام اجزاء}} \left[\begin{array}{l} \text{غلظت ترکیب شونده} \\ \text{باقیمانده در جزئی با} \\ \text{زمان عمر بین } t \text{ و} \\ t+dt \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{جزئی از جریان خروجی که} \\ \text{دارای زمان عمری بین } t \\ \text{و } t+dt \text{ است.} \end{array} \right]$$

جریان خروجی

یا با عبارات ریاضی

$$\bar{C}_A = \int_{t=0}^{\infty} C_{A,\text{element}} E dt \quad (21)$$

در واکنشهای درجه اول برگشت ناپذیر و بدون تغییر جرم ویژه غلظت ترکیب شونده در هر جزء سیال بصورت زیر با زمان تغییر می نماید .

$$\ln \frac{C_{A,\text{element}}}{C_{A0}} = -kt \quad C_{A,\text{element}} = C_{A0} e^{-kt}$$

بنابراین معادله ۲۱ خواهد شد:

$$\bar{C}_A = C_{A0} \int_0^{\infty} e^{-kt} E dt \quad (22)$$

در مورد واکنشهای درجه اول برگشت پذیر بمعادله ۵۳ - ۳، در صورت موجود نبودن محصولات واکنش در خوراک ورودی، از قرار دادن معادله ۵۴ - ۳ در معادله ۲۱ نتیجه خواهد شد:

$$\bar{C}_A = C_{A0} \int_0^{\infty} [1 - X_{Ae} + X_{Ae} e^{-k_1 X_{Ae}}] E dt \quad (23)$$

برای جسم واسطه R در واکنشهای درجه اول پشت سر هم بمعادله ۴۴ - ۳ تا ۴۶ - ۳، از جانشین ساختن معادله ۴۹ - ۳ در معادله ۲۱ نتیجه خواهد شد:

$$\bar{C}_R = \frac{C_{A0} k_1}{k_2 - k_1} \int_0^{\infty} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] E dt \quad (24)$$

بهمین ترتیب روابط مشابهی برای هر نوع سیستم واکنشهای درجه اول میتوان بدست آورد.

معادلات مربوط به میزان تبدیل را ممکنست بروش ترسیمی و یا تحلیل عددی در مورد هر نوع جریان سیال حل کرد. و باین ترتیب عملکرد رآکتورهای مداوم غیر ایده‌آل و در نتیجه توزیع زمان اقامت و ثابت‌های سرعت واکنشهای درجه اول را مشخص نمود.

فرآیندهای غیر خطی

در واکنشهایی که سرعت آنها غیر خطی است، میزان تبدیل را نمیتوان تنها از نتایج آزمایش با ردیاب بدست آورد. ولی معادله ۲۱ بهرحال یکی از محدودیت‌های میزان تبدیل میباشد و نظر باینکه مبین اخیرترین نحوه اختلاط ممکن برای هر RTD مشخصی است میتوان نشان داد که در مورد $n < 1$ حد پائین و برای $n > 1$ حد بالای تبدیل را بدست میدهد. اما مشخص ساختن محدودیتی که مربوط به اولین نحوه ممکن اختلاط باشد مشکل است و این مسئله در فصل ۲ کتاب حاضر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

مثال ۲ - میزان تبدیل در رآکتورهای با جریان غیر ایده آل ه
میخواهند از ظرف مذکور در مثال ۱ بعنوان رآکتور استفاده نموده و در آن واکنش تجزیه
جسمی را در فاز مایع که دارای معادله سرعت زیر است انجام دهند .

$$-r_A = kC_A, \quad k = 0.307 \text{ min}^{-1}$$

پیدا کنید جزء جسم تبدیل نشده در رآکتور فوق را و این نتیجه را با جزء
ترکیب نشده خروجی از یک رآکتور Plug هم اندازه مقایسه نمایید .

حل :

در حالتی که جرم ویژه تغییر نماید از مثال ۱ برای هر دو نوع رآکتور نتیجه

میشود :

$$\tau = \bar{t} = 15 \text{ min}$$

و برای رآکتور Plug خواهیم داشت :

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = -\frac{1}{k} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

یا :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k\tau} = e^{-(0.307)(15)} = e^{-4.6} = 0.01$$

بنابراین جزء جسم تبدیل نشده در یک رآکتور Plug برابر یک درصد است .
جزء ترکیب نشده در رآکتور حقیقی که با معادله ۲۴ داده میشود بصورت زیر

قابل محاسبه است :

جدول E2

t	E	kt	e^{-kt}	$e^{-kt}E \Delta t$
5	0.03	1.53	0.2154	$(0.2154)(0.03)(5) = 0.0323$
10	0.05	3.07	0.0464	0.0116
15	0.05	4.60	0.0100	0.0025
20	0.04	6.14	0.0021	0.0004
25	0.02	7.68	0.0005	0.0001
30	0.01	9.21	0.0001	0
				$\sum e^{-kt}E \Delta t = 0.0469$

بنابراین جزء ترکیب نشده در رآکتور حقیقی یعنی C_A/C_{A0} برابر $4/7$ درصد میباید. از جدول فوق دیده میشود که قسمت عمده جسم تبدیل نشده مربوط به نواحی اولیه منحنی E است و این مطلب مشخص می‌نماید که کانالیزه شده سیال و عبور کوتاه میتواند هر نوع کوششی برای بالا بردن میزان تبدیل در رآکتور بشدت لطمه وارد کند.

مدلهای جریان غیر ایده‌آل

برای مشخص کردن نحوه جریانهای غیر ایده‌آل در داخل ظروف از مدلهای مختلفی میتوان استفاده کرد. برخی از این مدلها بر مبنای مشابهت بین عمل اختلاط در یک جریان حقیقی و فرآیندهای نفوذی حاصل میگردند که آنها را مدلهای پراکندگی می‌نامند. بعضی دیگر بر اساس مجموعه‌ای از مخلوط‌کننده‌های ایده‌آل بدست می‌آیند و بالاخره عده‌ای با فرض موجود بودن تعدادی نواحی جریان که بصورت پشت سر هم و یا موازی قرار گرفته‌اند محاسبه می‌شوند. برخی از مدلها برای محاسبه انحراف سیستمهای حقیقی از حالت ایده‌آل مانند تفاوت ظروف لوله‌ای و یا بستر پر شده با جریان Plug مفید هستند. عده‌ای انحراف مخازن اختلاط حقیقی از حالت ایده‌آل را که جریان mixed باشد مشخص می‌نمایند و بعضی دیگر در مورد ظروف با بستر سیال و یا سایر دستگاههای اختلاط‌یکار میروند. پیچیدگی مدلها متفاوت است. بعنوان مثال مدلهای یک پارامتری برای توضیح ظروف لوله‌ای و یا بستر پر شده کافی بنظر میرسند در حالیکه مدلهای دو تا شش پارامتری برای توضیح ظروف با بستر سیال معین گردیده‌اند. در این فصل ابتداءً مدلهای ساده‌تر را مورد مطالعه قرار داده و سپس مدلهای پیچیده‌تر و مطالب گوناگون وابسته بآنها را در نظر می‌گیریم.

واحد زمان بدون بعد

در هنگام استفاده از مدلها، غالبا "بنظر می‌رسد که بکار بردن عامل زمان با واحدی مشابه با زمان اقامت متوسط محاسبات را سهلتر میکند و باین جهت واحد مذکور را بدون بعد می‌نمایم.

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad d\theta = \frac{dt}{\bar{t}} \quad (25)$$

منحنی‌های مختلف توزیع که بر اساس واحد زمان بدون بعد حاصل شده‌اند با زیر نویس θ مثل E_0, F_0, C_0 مشخص می‌گردند. در شکل ۶ تعدادی از منحنی‌های شاخص که بر اساس هر دو واحد t و θ رسم شده‌اند مشاهده می‌شوند.

برای ارتباط E با E_0 نکته مشترک این دو نوع منحنی را در نظر می‌گیریم و سپس با توجه به شرایط هندسی خواهیم داشت:

$$\theta E_0 = tE$$

رابطه فوق پس از ترکیب با معادله ۲۵ خواهد شد:

$$E_0 = tE$$

به همین ترتیب می‌توان F_0 و F را بیکدیگر ارتباط داد.

روابط بین منحنی و مقادیر توزیع بر اساس این دو نوع واحد زمان را می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد:

$$E = C = \frac{dF}{dt}, \quad E_0 = C_0 = \frac{dF_0}{d\theta}$$

$$E_0 = tE, \quad C_0 = tC, \quad F_0 = F \quad (26)$$

$$\theta_C = \theta_E = 1, \quad t_C = t_E = t$$

$$\sigma_0^2 = \frac{\sigma^2}{t^2}$$

مدل پراکندگی (جریان plug پراکنده)

سیالی را در نظر می‌گیریم که بصورت Plug جریان داشته و در نوک آن نیز ناحیه کوچکی موجود باشد که در آن اختلاط معکوس و یا درهم انجام بگیرد بنحویکه میزان این اختلاط بستگی به نواحی مختلف داخل ظرف نداشته باشد. برقراری شرط فوق مستلزم آنستکه سیال در داخل ظرف فاقد نقاط ساکن و یا جریانهای کوتاه و انشعابی باشد. چنین وضعیتی را مدل Plug پراکنده و یا ساده‌تر مدل پراکندگی می‌نامند. شکل ۱۱ شرایط مورد بحث را نشان می‌دهد. باید توجه کرد که کاربرد این

مدل بسته به تغییر شدت اغتشاش و یا اختلاط سیال باید بین دو حد نهائی Plug

و mixed باشد. و بنابراین حجم رآکتور محاسبه شده با این مدل بین مقادیر Plug و mixed قرار خواهد گرفت.

نظر باینکه فرآیند اختلاط شامل بهم خوردن و توزیع مجدد مواد در اثر لغزش و یا حرکات گردابی است و اعمال فوق بطور مکرر در هنگام جریان سیال تکرار میشوند می‌توان فرض کرد که این اختلاط مانند نفوذ ملکولی دارای خاصیت آماری باشند.

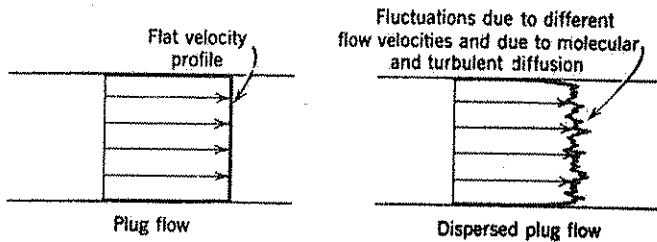
معادله دیفرانسیلی نفوذ ملکولی در جهت محور x با قانون Ficks

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{داده میشود.}$$

که در معادله فوق D ، ضریب نفوذ ملکولی، سه پارامتر مشخص کننده فرآیند میباشد. با در نظر گرفتن مشابهت، میتوان میزان اختلاط معکوس سیال جاری در جهت محور x را نیز با رابطه همانندی بیان نمود.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (27)$$

پارامتر D که بنام ضریب پراکندگی طولی یا محوری موسوم است به تنهایی میزان اختلاط معکوس در جریان سیال را مشخص میکند. عناوین طولی و محوری را از این جهت بکار میبریم که بین اختلاط در جهت جریان و اختلاط جانبی یا شعاعی که فعلاً مورد نظر نیست تمایزی وجود داشته باشد. این دو کمیت ممکنست از نظر مقدار کاملاً متفاوت باشند. مثلاً در جریان سیال در داخل لوله‌ها اختلاط محوری اکثراً بواسطه افت سرعت ایجاد میشود حال آنکه اختلاط شعاعی تنها بخاطر نفوذ ملکولی حاصل میگردد.



شکل ۱۱ - نمودار مدل پراکندگی (جریان Plug پراکنده)

معادله دیفرانسیلی مدل پراکندگی را میتوان بصورت بدون بعد با فرض $z = x/L$ و نیز نوشت:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (28)$$

در معادله فوق گروه بدون بعد $\left(\frac{D}{uL}\right)$ که بنام عدد پراکندگی ظرف نامیده می‌شود، میزان پراکندگی محوری را بدست می‌دهد، بنابراین:

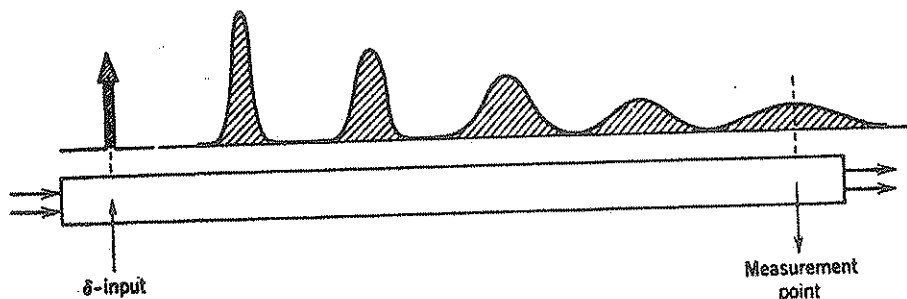
$$\frac{D}{uL} \rightarrow 0$$

پراکندگی مختصر و در نتیجه جریان Plug

پراکندگی زیاد و در نتیجه جریان مخلوط
 $\frac{D}{uL} \rightarrow \infty$
 صدق این مدل معمولاً "در مورد جریان‌هایی که انحراف زیادی از حالت Plug نداشته باشند مثل بسترهای پر شده و یا لوله‌ها (در صورت جریان خطی لوله‌ها باید طویل باشند) کاملاً" رضایت بخش است.

تطبیق مدل پراکندگی با حالتی که شامل پراکندگی مختصر باشد
 اگر ضربان ایده‌آلی را وارد سیالی جاری نمائیم، وجود پراکندگی، این ضربان را مطابق شکل ۱۲ تغییر می‌دهد. ولی در حالتی که پراکندگی کم باشد (اگر D/uL کوچک باشد) منحنی ردیاب در هنگام عبور از نقاط مخصوص اندازه‌گیری (در مدتی که این اندازه‌گیری انجام می‌گیرد) تغییر شکل قابل توجهی نخواهد داد. در تحت این شرایط حل معادله ۲۸ مشکل نبوده و منحنی متقارن C را بدست می‌دهد.

$$C_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/uL)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/uL)} \right] \quad (29)$$

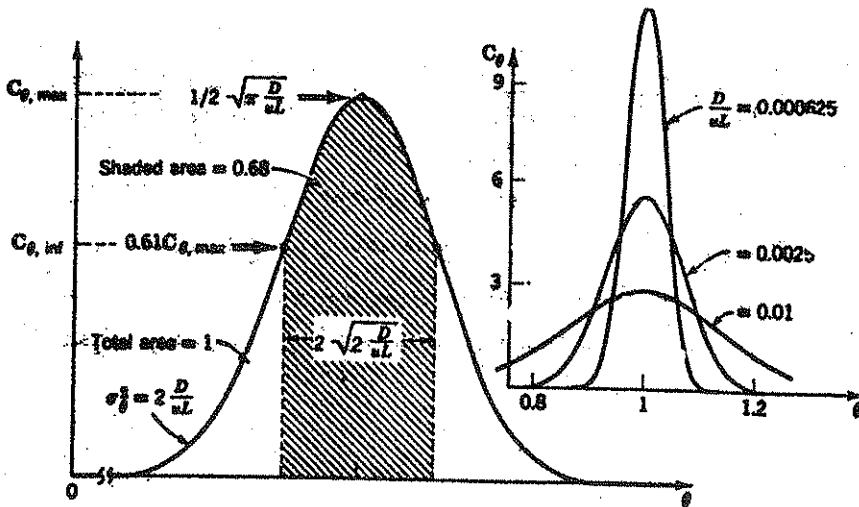


شکل ۱۲ - مدل پراکندگی، توزیع متقارنی را از ردیاب در هر لحظه پیش بینی می‌نماید.

رابطه ۲۹ مبین معادلات دسته‌های منحنی گوسی، نرمال یا خطا می‌باشد که مقدار متوسط و ناهماهنگی آنها بقرار زیر است.

$$\theta_c = \frac{\bar{t}_c}{\bar{t}} = 1 \quad (30)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \quad \sigma^2 = 2 \left(\frac{DL}{u^3} \right) \quad (31)$$



شکل ۱۳ - رابطه بین D/uL و منحنی بدون بعد C در حالت پراکندگی مختصر، معادله ۲۹

باید توجه کرد که D/uL تنها پارامتر این منحنی است. شکل ۱۳ روشهای مختلف اندازه‌گیری این پارامتر را با استفاده از منحنی تجربی نشان می‌دهد. عمل مذکور با محاسبه ناهماهنگی یا اندازه‌گیری حداکثر ارتفاع و یا پهنا در نقطه خم منحنی و یا پیدا کردن عرض نقطه‌ای که شامل ۶۸ درصد سطح زیر منحنی شود انجام می‌گیرد. خوشبختانه، در حالتی که پراکندگی کم باشد روشهای تقریبی و ساده‌تری برای تجزیه و تحلیل منحنی‌های ردیاب وجود دارد. باین ترتیب در این مطالب شکل منحنی C با F بستگی به شرایط مرزی حاکم بر طرف خواه بسته و یا باز نخواهد داشت. همچنین مقادیر ناهماهنگی قابل جمع هستند و یک تزیق ورودی بسادگی قابل تجزیه و تحلیل بوده و از انتگرال پیچ نیز میتوان استفاده کرد. بعنوان مثال در مورد یک سری از ظروف مطابق شکل ۱۴ که مقادیر متوسط و ناهماهنگی منحنی E آنها معلوم باشد می‌توانیم بنویسیم:

$$E_{\text{overall}} = E_a + E_b + \dots + E_n$$

$$\sigma_{\text{overall}}^2 = \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad (22)$$



شکل ۱۴ - نمودار جمع پذیری ناهماهنگی منحنی های E ظروف a، b و ... n این خاصیت جمع پذیری ناهماهنگی ها امکان میدهد که هر نوع توزیع بگمربه ردیاب بدون توجه به شکل آن مورد بررسی قرار گرفته و ناهماهنگی منحنی C (یا E) طرف استخراج گردد. بنابراین با توجه به شکل ۱۵ میتوانیم بنویسیم

$$\Delta\sigma^2 = \sigma_{out}^2 - \sigma_{in}^2 \quad (۲۳)$$

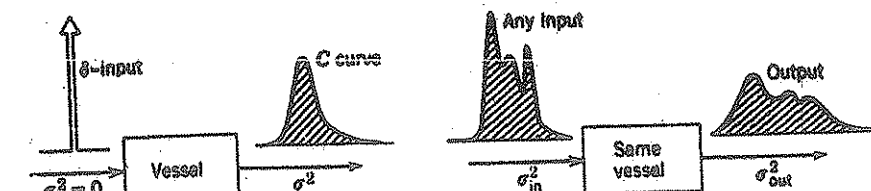
و سپس با استفاده از معادله ۳۱ خواهیم داشت:

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\tau^2} = \Delta\sigma_e^2 = 2\left(\frac{D}{uL}\right) \quad (۲۴)$$

باین ترتیب بدون توجه به شکل منحنی ورودی، منحنی خروجی و مقدار D/uL طرف محاسبه میگردد.

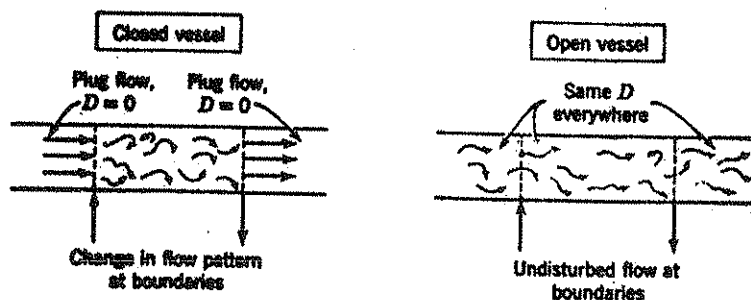
صحت صدق این روش ساده را تنها با مقایسه نتایج حاصل از آن با حل دقیق تر و پیچیده تر مسئله می توان معین نمود. با چنین مقایسه ای در می یابیم که حداکثر خطای موجود در تخمین D/uL بصورت زیر میباشد:

$$\begin{array}{ll} \frac{D}{uL} < 0.01 & \text{وقتی باشد خطا کمتر از ۵ درصد است} \\ \frac{D}{uL} < 0.001 & \text{وقتی باشد خطا کمتر از نیم درصد است} \end{array}$$



شکل ۱۵ - افزایش ناهماهنگی در هر دو مورد یکسان است یا: $\sigma^2 = \sigma_{out}^2 - \sigma_{in}^2 = \Delta\sigma^2$.

تطبیق مدل پراکندگی با حالتی که شامل پراکندگی زیاد باشد. اگر ردیاب در ضمن عبور از نقطه ترسیم تغییر شکل قابل توجهی بدهد، منحنی حاصل نامتقارن و همراه با دنباله طولی خواهد بود. در چنین حالتی شرایط جریان در نقاط تزریق و اندازه‌گیری (که به شرایط مرزی موسوم است) بر روی شکل منحنی C اثر خواهد گذارد. در اینجا ما فقط دو حالت از وضعیتهای متفاوتی که بوسیله معادله‌ها مطالعه شده یعنی ظروف باز و بسته مطابق شکل ۱۶ را در نظر میگیریم.



شکل ۱۶ - دو حالت از شرایط متعدد مرزی ممکن در یک ظرف

بایستی یادآوری نمائیم که بدست آوردن معادلات جبری منحنی‌های C بجز در یک مورد ظروف باز برای شرایط مرزی دیگر ممکن نمی‌باشد ولی مقادیر متوسط و ناهماهنگی در هر موردی قابل محاسبه است.

Vander laan (۱۹۵۸) بسیاری از این مقادیر را بدست داده است. ظروف بسته - در شکل ۱۷ منحنی C برای ظروف بسته که بروش تحلیل عددی محاسبه شده و مشاهده میگردد. دیده می‌شود که با افزایش D/uL شکل منحنی بطور مداوم از حالت تقارن انحراف می‌یابد. مقادیر متوسط و ناهماهنگی این دسته منحنی به صورت زیر میباشد:

$$\delta_0 = \frac{\bar{t}_0}{\bar{t}} = 1 \quad (25)$$

$$\sigma_0^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{D}{uL} - 2 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 (1 - e^{-uL/D}) \quad (26)$$

ظروف باز - تنها در این مورد است که میتوان معادله منحنی C را بروش جبری

همین نمود. ولی در این حالت با مشکل جدیدی روبرو هستیم باین معنی که شکل منحنی C تابع نحوه اندازه‌گیری آن میباشد. دو روش اندازه‌گیری ممکن را با بی‌ظرافتی (عبور از میان دیوار" و "فنجان اختلاط" نام گذارده‌اند.

در طریق اول تنها عبور ردیاب را از نقطه اندازه‌گیری ثبت می‌نماییم و در روش دوم ردیاب را در تعدادی از فنجانهای کوچک پشت سر هم جمع آوری نموده، و مقدار ردیاب موجود در هر یک از آنها را تعیین میکنیم با استفاده از این دو روش منحنی‌های متفاوتی حاصل خواهند شد که علت آن بخوبی روشن نیست. با اندکی توجه روشن میشود که روش فنجان اختلاط همین شرایط مرزی ظروف بسته است در حالیکه روش از میان دیوار بیشتر با حالت ظروف باز منطبق است که در آن جریان هنگام عبور از نقطه اندازه‌گیری مختل نمیشود. در نتیجه برای ظروف باز فقط معادله مربوطه روش عبور از میان دیوار را در نظر خواهیم گرفت. منحنی‌های C با عبارت زیر داده میشوند،

$$C_0 = \frac{I}{2\sqrt{\pi k(D/uL)}} \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4k(D/uL)} \right] \quad (27)$$

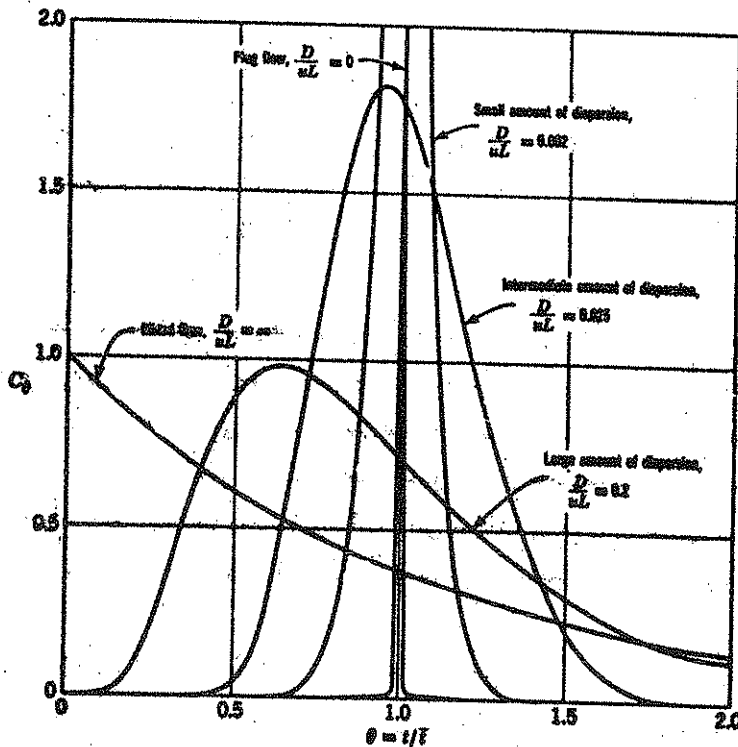
و مقادیر متوسط و ناهماهنگی آنها بقرار ذیل میباشد.

$$\theta_0 = \frac{I_0}{I} = 1 + 2 \frac{D}{uL} \quad (28)$$

$$\sigma_0^2 = \frac{\sigma^2}{I^2} = 2 \frac{D}{uL} + 8 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \quad (29)$$

نحوه دست یابی به این روابط و شکل منحنی‌ها بوسیله Smith و Levenspiel در سال ۱۹۵۷ توضیح داده شده‌اند در حالتی که ردیاب فقط با یک تزریق وارد شود (به شکل ۱۵ نگاه کنید (Aris (۱۹۵۹ نشان داده است که با رابطه زیر کاملاً صادق میباشد.

$$\Delta \sigma_0^2 = \frac{\Delta \sigma^2}{I^2} = \frac{\sigma_{out}^2 - \sigma_{in}^2}{I^2} = 2 \frac{D}{uL} \quad (30)$$



شکل ۱۲ - منحنی‌های C ظروف بسته برای میزانهای مختلف اختلاط

معکوس، مطابق آنچه مدل پراکندگی پیش بینی میکند.

هشدار و احتیاطهای لازم

استفاده از مدل پراکندگی برای حالتیکه میزان اختلاط معکوس زیاد باشد، با مشکلات فراوانی همراه خواهد بود.

۱ - با افزایش پراکندگی محوری، برقراری مفروضات مدل پراکندگی، در سیستم مورد نظر بسیار بعید بنظر میرسد.

۲ - با استثنای ظروف بسته، روشهای مختلف وارد کردن ردیاب (که بطور یکنواخت وارد مقطع جریان گردد و یا خیر) و اندازه‌گیری ردیاب خروجی (روش فنجان اختلاط یا عبور از میان دیوار) منجر به ایجاد منحنی‌های C مختلفی خواهد گردید. این دو اثر در هنگامی که با جریان آرام سروکار باشد اهمیت زیادی پیدا میکنند. برای آگاهی از نوع منحنی‌های ردیاب بسیار متفاوتی که باین ترتیب حاصل میشوند به مقالات

Levenspiel و همکاران (a, b ۱۹۷۰) مراجعه نمایید.

۳- بطور کلی ممکنست علامتی که به سیستم میدهیم، با علامتی که بتوانیم در همان نقطه از سیستم بگیریم یکسان نباشد. یکی از دلایل این مسئله بظاهر عجیب اینستکه، مقداری از ردیاب ممکنست بسمت فراز جریان منحرف شده و پس از مدتی به محل تزریق باز گردد. بنابراین بسته باینکه علامت خاصی به سیستم تزریق شود و یا ردیابی به سیستم افزوده گردد منحنی های متفاوتی حاصل خواهند شد. به مقالات (۱۹۶۸) مراجعه کنید.

مطالب تحقیقی مربوط باین رشته بسیار زیاد ولی اغلب متضاد است. یکی از دلایل اصلی این وضعیت روشن نبودن و عدم دقت فرضیات مربوط به پدیده هائی است که در حدود ظرف اتفاق می افتند. بررسی شرایط انتهائی چنانکه در بالا دیده شد پر از نکات دقیق و مشکل ریاضی بوده و خاصیت جمع پذیری ناهماهنگی ها نیز میتواند مورد سوال و ایراد باشد. بواسطه وجود این نکات، در استفاده از مدل پراکندگی، وقتی دامنه اختلاط معکوس وسیع است بویژه اگر سیستم بسته نباشد باپستی دقت بسیار زیادی بعمل آید.

مثال ۳- تعیین D/UL با استفاده از منحنی C

با فرض اینکه ظرف بسته مذکور در مثال ۱ با مدل پراکندگی تطبیق می نماید، عدد پراکندگی ظرف D/UL را بدست آورید.
حل:

با توجه باینکه منحنی C مربوط به این ظرف پهن و نامتقارن است فرض میکنیم که میزان پراکندگی زیادتر از حدی است که بتوان از روش ساده شده ای که منجر به شکل ۳۶ گردید استفاده کرد. میدانیم ناهماهنگی مربوط به یک توزیع مداوم که در نقاطی با فاصله برابر از یکدیگر اندازه گیری شود با معادلات ۸ و ۱۰ بصورت زیر بیان میگردد.

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \bar{t}^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \left[\frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} \right]^2$$

با استفاده از اعداد اصلی مربوط به غلظت - زمان داده شده در مثال ۱ خواهیم

داشت.

$$\sum C_i = 3 + 5 + 5 + 4 + 2 + 1 = 20$$

$$\sum t_i C_i = (5 \times 3) + (10 \times 5) + \dots + (30 \times 1) = 300 \text{ min}$$

$$\sum t_i^2 C_i = (25 \times 3) + (100 \times 5) + \dots + (900 \times 1) = 5450 \text{ min}^2$$

$$t_0 = \frac{5450}{20} - \left(\frac{200}{20}\right)^2 = 47.5 \text{ min}^2$$

بنابراین

$$v_0^2 = \frac{\sigma^2}{f^2} = \frac{47.5}{(15)^2} = 0.211$$

معادله ۲۶ ناهمبستگی مربوط به یک ظرف بسته را به D/uL ارتباط میدهد.

$$v_0^2 = 0.211 = 2 \frac{D}{uL} - 2 \left(\frac{D}{uL}\right) (1 - e^{-uL/D})$$

پس از صرف نظر کردن از جمله دوم سمت راست با تقریب اول خواهیم داشت:

$$\frac{D}{uL} \approx 0.106$$

با روش حدس و خطا و پس از تصحیح جمل حذف شده به نتیجه زیر خواهیم رسید:

$$\frac{D}{uL} = 0.120$$

بین ترتیب دیده میشود که حدس اولیه ما صحیح بود و این مقدار خارج از حدی قرار دارد که برای محاسبه آن بتوان از تقریب ساده گوسی استفاده کرد.

مثال ۴ - محاسبه مقدار D/uL با استفاده از منحنی F

Von Rosenberg (۱۹۵۶) تغییر مکان بنزن بوسیله نرمال بوتیرات را در برج پر شده‌ای با قطر ۱/۵ اینچ و ارتفاع ۴ فوت بوسیله اندازه‌گیری مقدار نرمال بوتیرات در جریان خروجی با روش اندیس رفراکسیون بررسی نمود و وقتی تغییرات جزء نرمال بوتیرات را بر حسب زمان رسم کرد، منحنی بشکل S درآمد. این همان منحنی F است که در شکل a برای آزمایشی با کمترین شدت جریان که در آن ft/sec $u = 2.19 \times 10^{-5}$ با در حدود 2 ft/day میباشد مشاهده میشود.

مطلوبست عدد پراکندگی ظرف برای سیستم فوق

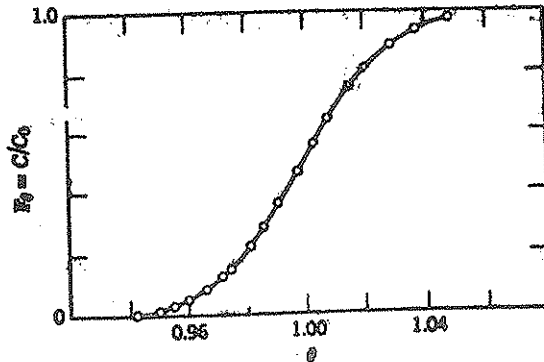
حل:

برای بدست آوردن منحنی C ، بجای محاسبه ضریب زاویه‌های مناسب بر منحنی S و سپس تعیین دامنه این منحنی، روش میان بری را که در صورت کوچک بودن مقدار D/uL قابل استفاده است، بکار میبریم.

وقتی D/uL کوچک باشد منحنی C ، به منحنی نرمال معادله ۲۹ نزدیک میشود. و منحنی F مربوط در صورتیکه بر روی کاغذهای مخصوص منحنی‌های احتمالات (نیمه لگاریتمی) ترسیم شود به خط مستقیم تبدیل میگردد. در حقیقت رسم منحنی F

اصلی بر روی این کاغذها منحنی نزدیک به خط مستقیم مطابق شکل E4b بدست خواهد آمد.

بهدا کردن ناهماهنگی و D/uL با استفاده از منحنی احتمالات در صورتی که منحنی نرمال را که بشرح زیر است در نظر بگیریم کار ساده‌ای میباشد.



شکل E4a - استخراج از نتایج Von Rosenberg (۱۹۵۶)

بموجب این خاصیت انحراف استاندارد σ در هر یک از طرفین مقدار متوسط منحنی، شامل ۶۸ درصد سطح کل زیر منحنی است. بنابراین شانزدهمین و هشتاد و چهارمین نقطه از تقسیمات صدگانه منحنی F معادل دو انحراف استاندارد مجزا میباشند. هشتاد و چهارمین نقطه منحنی F را در ۱۸۷۷۵۰ ثانیه و نقطه شانزدهم در ۱۷۸۵۵۰ ثانیه قطع می نماید و تفاوت حاصل را که ۹۲۰۰ ثانیه میباشد دو برابر مقدار انحراف استاندارد فرض میکنند. بنابراین انحراف استاندارد عبارتست از: $\sigma = 4600 \text{ sec}$ برای محاسبه D بایستی انحراف استاندارد را با واحد زمان بدون بعد بیان نمائیم و بنابراین:

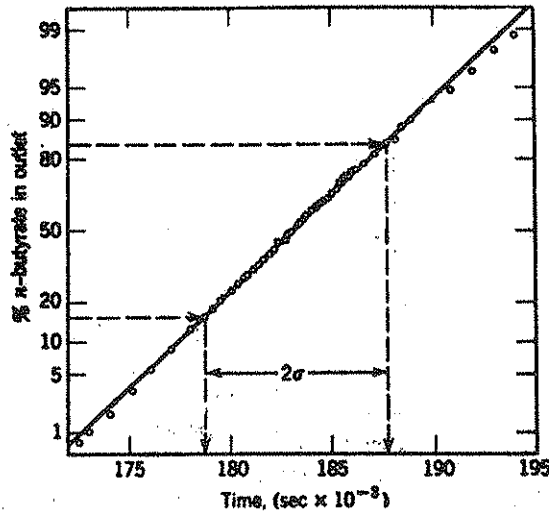
$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{l} = (4600 \text{ sec}) \left(\frac{2.19 \times 10^{-3} \text{ ft/sec}}{4 \text{ ft}} \right) = 0.0252$$

و مقدار ناهماهنگی خواهد شد:

$$\sigma_0^2 = (0.0252)^2 = 0.00064$$

$$\frac{D}{uL} = \frac{\sigma_0^2}{2} = 0.00032$$

با استفاده از معادله ۳۱ خواهیم داشت:



شکل E4b - اقتباس از Levenspiel & Smith (۱۹۵۷)

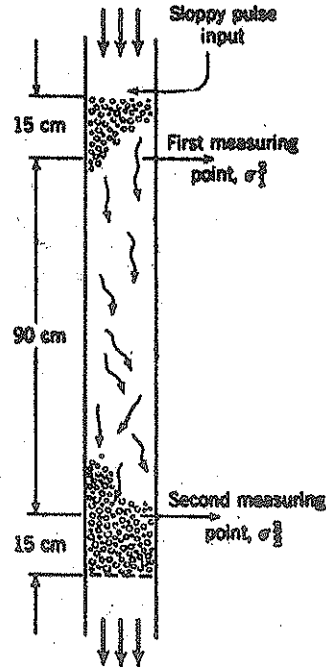
دیده میشود که مقدار D/uL خیلی کوچکتر از ۰/۰۰۱ بوده و باین ترتیب استفاده از تقریب نرمال برای منحنی و نیز روش مذکور موجه میباشد.

مثال ۵ - محاسبه D/uL با استفاده از تزریق یکمرتبه ردیاب

برای پیدا کردن عدد پراکندگی در یک رآکتور بستر ثابت که بوسیله دانه‌های کاتالیزر بابعاد ۰/۶۲۵ سانتیمتر پر شده است، آزمایش ردیاب را مطابق شکل E5 انجام میدهند. دانه‌های کاتالیزر داخل رآکتور روی سینی سوراخ دارای تا ارتفاع ۱۲۰ سانتیمتر بطور نامنظم انباشته شده و سیال از بالای برج و از میان دانه‌ها به پایین جاری میگردد. ردیاب که جسمی رادیوآکتیو و بصورت مایع است مستقیماً به بالای برج تزریق شده و علائم خروجی بوسیله اندازه‌گیر گایگر در دو نقطه برج و بافاصله ۹۰ سانتیمتر از یکدیگر ثبت میشود.

اعداد زیر مربوط به یک آزمایش مشخص میباشد. فضای تهی بستر ثابت برابر ۰/۴، سرعت سطحی سیال (بمبنای یک لوله خالی) مساوی ۱/۲ cm/sec و ناهماهنگی منحنی خروجی ردیاب در دو نقطه به ترتیب $\sigma_1^2 = 39 \text{ sec}^2$ ، $\sigma_2^2 = 64 \text{ sec}^2$ است

مطلوبست D/uL



شکل E5

حل:

Bischoff, Levenspiel (۱۹۶۲) نشان داده‌اند که اگر اندازه‌گیری ردیاب در نقاطی که عمق آنها حداقل ۲ تا ۳ برابر قطر دانه‌ها در داخل بستر است انجام گیرد، شرایط مرزی ظروف باز تا حدود زیادی برقرار خواهند بود. در مورد این آزمایش نیز بدلیل آنکه اندازه‌گیری در عمق ۱۵ سانتیمتری بستر انجام گرفته وضعیت فوق صادق است. در نتیجه این آزمایش مطابق با تئوری یکمرتبه ردیاب بداخل یک طرف باز میباشد که معادله ۳۴ درباره آن صدق می‌نماید. بنابراین:

$$\Delta\sigma^2 = \sigma_2^2 - \sigma_1^2 = 64 - 39 = 25 \text{ sec}^4$$

و یا بصورت بدون بعد:

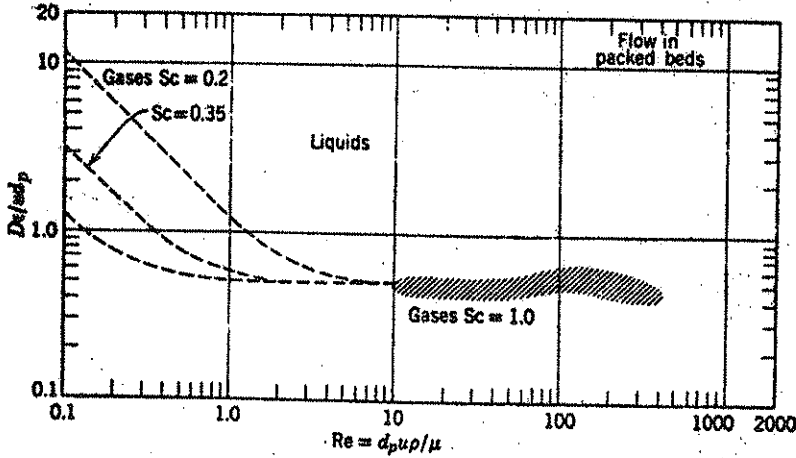
$$\Delta\sigma_0^2 = \Delta\sigma^2 \left(\frac{v}{V}\right)^2 = (25 \text{ sec}^2) \left[\frac{1.2 \text{ cm/sec}}{(90 \text{ cm})(0.4)}\right]^2 = \frac{1}{36}$$

از معادله فوق ضریب پراکندگی ظرف بدست می‌آید.

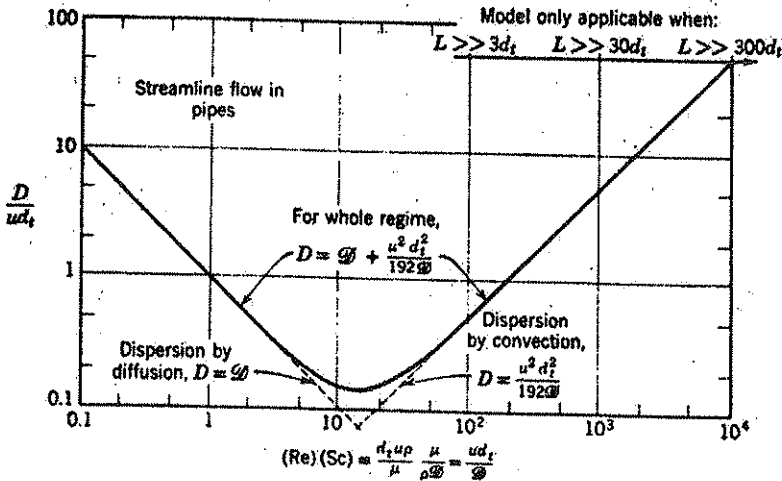
$$\frac{D}{uL} = \frac{\Delta\sigma_0^2}{2} = \frac{1}{72}$$

نتایج تجربی در مورد شدت اختلاط سیالها

تجربه نشان میدهد که مدل پراکندگی، جریان سیال در داخل بستریهای پر شده



شکل ۱۸ - نتایج تجربی در مورد پراکندگی سیالهای جاری با سرعت محوری توسط u در بستریهای پر شده (قسمتی از این شکل با استفاده از نتایج Biscoff تهیه گردیده است).



شکل ۱۹ - ارتباط پراکندگی در جریان خطی سیال در داخل لوله‌ها که با استفاده از نتایج Taylor (۱۹۵۴ و ۱۹۵۳) و Aris (۱۹۵۶) تهیه شده است.

و نیز جریان درهم در داخل لوله‌ها را بخوبی تصویر می‌نماید، در این مورد شدت پراکندگی که بوسیله D/ud اندازه‌گیری میشود با خواص دیگر سیستم ارتباط دارد. (به شکل‌های ۱۸ و ۲۰ مراجعه نمایید).

اما این مدل فقط در مورد جریانهای خطی در لوله‌هایی که طول آنها با اندازه‌های باشد که بکتواختی ردیاب را در جهت شعاعی تامین نماید قابل استفاده است. برقراری شرط مذکور برای مابعات، مستلزم وجود لوله‌ای طویل است و شکل ۱۹ این نتایج را نشان میدهد. باید توجه کرد که در جریانهای آرام نفوذ ملکولی در شدت پراکندگی بسیار مؤثر است باین ترتیب که در شدت جریان‌های کم پراکندگی را افزایش میدهد و در شدت جریانهای زیاد اثر معکوس دارد.

روابط مشابهی را میتوان برای جریان سیال در بستری از مواد متخلخل یا جاذب، بدست آورد. همچنین ممکنست چنین روابطی را برای جریان در لوله‌های پیچی شکل، مسیرهای قابل ارتجاع و پادر مورد جریان ضربانی، سیالات غیر نیوتونی و غیره حاصل کرد.

باین ترتیب عدد پراکندگی طرف یا راکتور عبارتست از حاصلضرب شدت پراکندگی که از روی منحنی بدست می‌آید در عامل هندسی راکتور پس:

$$\frac{D}{uL} = \left[\begin{array}{c} \text{شدت} \\ \text{پراکندگی} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{عامل} \\ \text{هندسی} \end{array} \right]$$

$$= \left(\frac{D}{ud} \right) \left(\frac{d}{L} \right)$$

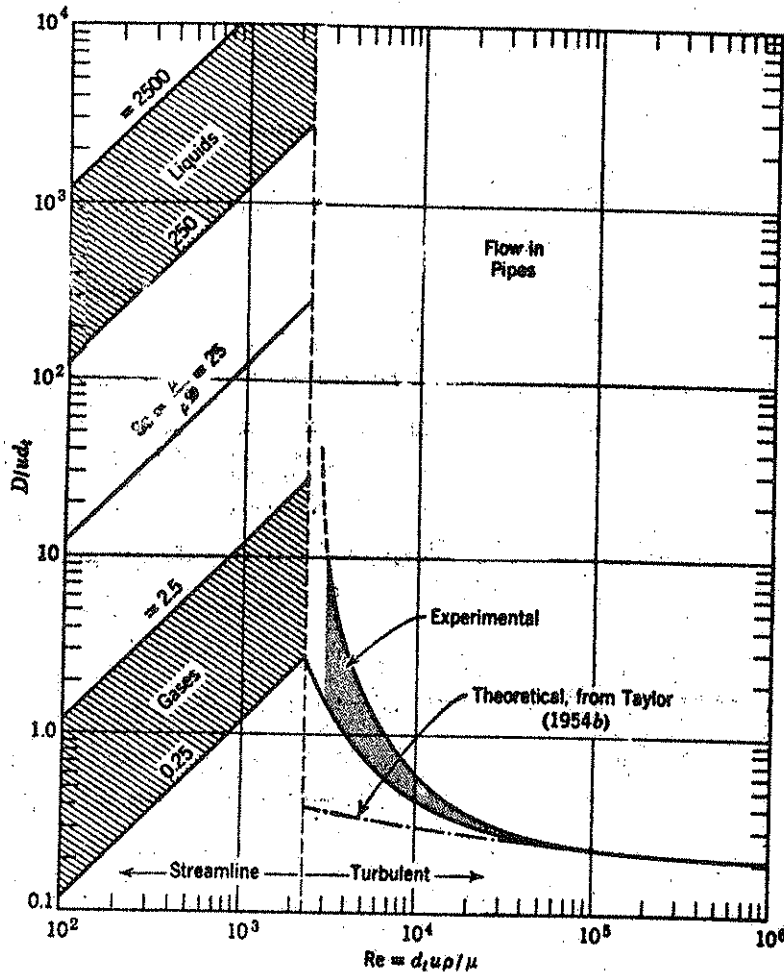
در رابطه فوق η عبارتست از طول مشخصه‌ای که در منحنی بکار رفته است.

واکنش شیمیایی و پراکندگی

دامنه بحث ما باین نتیجه رسید که میزان پراکندگی با گروه بدون بعد D/ud سنجیده میشود. اکنون میخواهیم ببینیم که این عامل چه اثری بر روی میزان تبدیل در راکتورها دارد.

یک راکتور شیمیایی مداوم بطول L را که در آن سیالی با سرعت ثابت u جریان داشته و نیز اختلاط در جهت محوری با ضریب پراکندگی D انجام میشود در نظر میگیریم. فرض میکنیم واکنشی از درجه n و بصورت زیر در راکتور صورت بگیرد.





شکل ۲۰ - رابطه بین پراکندگی سیالهای جاری در لوله با عدد رینولدز،

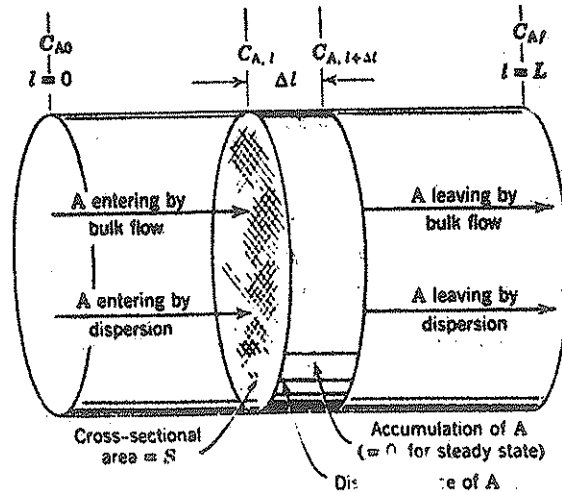
اقتباس از Levenspiel (۱۹۵۸)

با در نظر گرفتن قسمت اولیه رآکتور مطابق شکل ۲۱، معادله اساسی موازنه مواد

برای هر جسم ترکیب شونده با عبارات زیر نوشته خواهد شد:

$$(۴-۱) \quad \text{تجمع} + \text{از بین رفتن در اثر واکنش} + \text{خروجی} = \text{ورودی}$$

برای جسم A خواهیم داشت:



شکل ۲۱ - متغیرهای یک راکتور در آن واکنش شیمیائی و پراکندگی سیال انجام می‌گیرد.

(۴۰)

۰ = تجمع + از بین رفتن در + پراکندگی (ورود - خروج) + - توده (ورود - خروج)

سیال محوری اثر واکنش

هر یک از جملات معادله فوق بر حسب زمان / مول A بصورت زیر بیان میشود:

(شدت جریان حجمی) = $\left(\frac{\text{مول A}}{\text{حجم}} \right)$ = ورودی بوسیله توده سیال

(سطح مقطع عمودی) (سرعت جریان) = $\left(\frac{\text{مول A}}{\text{حجم}} \right)$

$$= C_{A,l} u S$$

خروجی بوسیله توده سیال $= C_{A,l+\Delta l} u S$

ورودی بوسیله پراکندگی محوری $= \frac{dN_A}{dt} = - \left(D S \frac{dC_A}{dl} \right)_l$

خروجی بوسیله پراکندگی محوری $= \frac{dN_A}{dt} = - \left(D S \frac{dC_A}{dl} \right)_{l+\Delta l}$

از بین رفتن در اثر واکنش $= (-r_A) V = (-r_A) S \Delta l$

باید توجه کرد که تفاوت بین این معادله بیلان مواد با آنچه در مورد راکتورهای ایده آل (فصل پنجم از کتاب اول) نوشته میشود وجود دو جمله مربوط به پراکندگی است. زیرا در اثر یک جزء بسیار کوچک از راکتور، مواد نه تنها بوسیله جریان سیال بلکه بتوسط پراکندگی نیز وارد و خارج میشوند. با قرار دادن کلیه جملات فوق در معادله ۴۰ و تقسیم رابطه حاصل بر Δl خواهیم داشت:

$$u \frac{(C_{A,i+\Delta l} - C_{A,i})}{\Delta l} - D \frac{\left[\left(\frac{dC_A}{dl} \right)_{i+\Delta l} - \left(\frac{dC_A}{dl} \right)_i \right]}{\Delta l} + (-r_A) = 0$$

بموجب قواعد آنالیز مقدماتی حد کمیتی مانند Q که تابع متصلی از l و

$$\lim_{l_2 \rightarrow l_1} \frac{Q_2 - Q_1}{l_2 - l_1} = \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta l} = \frac{dQ}{dl}$$

بصورت زیر باشد.

وقتی Δl بسختی صفر میل نماید خواهد شد:

$$u \frac{dC_A}{dl} - D \frac{d^2 C_A}{dl^2} + k C_A^n = 0 \quad (۴۱ \text{ الف})$$

این رابطه بصورت بدون بعد و با فرض $z = l/L$ ، $\tau = \bar{t} = L/u = V/v$ ،

بشکل زیر در خواهد آمد:

$$\frac{D}{uL} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} - k\tau C_A^n = 0 \quad (۴۱ \text{ ب})$$

و با بر حسب میزان تبدیل جزئی:

$$\frac{D}{uL} \frac{d^2 X_A}{dz^2} - \frac{dX_A}{dz} + k\tau C_{A0}^{n-1} (1 - X_A)^n = 0 \quad (۴۱ \text{ ج})$$

رابطه فوق نشان میدهد که میزان تبدیل ترکیب شونده A در هنگام عبور از

راکتور بستگی به سه گروه بدون بعد دارد که عبارتند از گروه سرعت واکنش $k\tau C_{A0}^{n-1}$

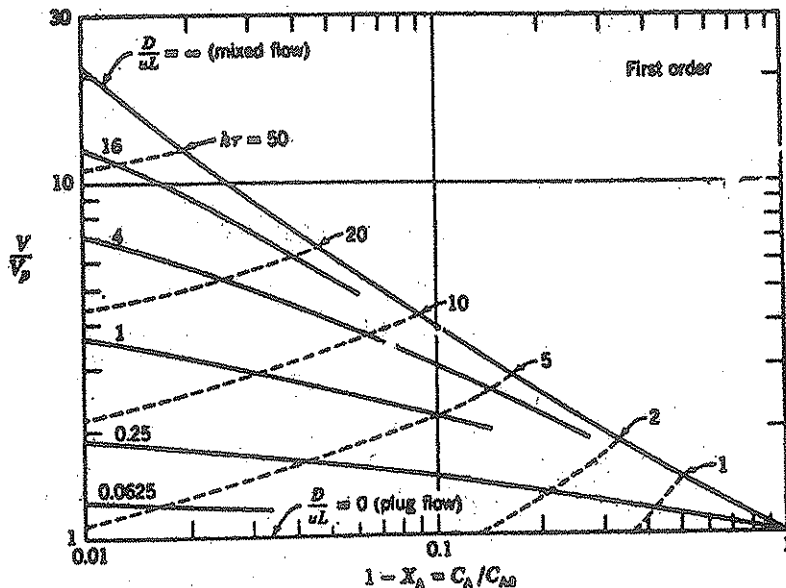
گروه پراکندگی D/uL و درجه واکنش n

واکنش درجه اول:

معادله ۴۱ برای واکنشهای درجه اول بوسیله Wilhelm و Wehner بصورت جبری حل شده است و جواب این معادله برای ظروف با هر نوع شرط ورودی و خروجی بصورت زیر میباشد:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \frac{uL}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a uL}{2D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a uL}{2D}\right)}$$

$$a = \sqrt{1 + 4k\tau(D/uL)}$$



شکل ۲۲ - مقایسه بین راکتورهای حقیقی و plug برای واکنشهای درجه اول (محصولات $A \rightarrow$) با فرض انبساط ناچیز

اقتباسی از Bischoff و Levenspiel (۱۹۵۹ و ۱۹۶۱)

شکل ۲۲ صورت ترسیمی و مفیدی از این نتایج است که از ترکیب معادله ۴۲ و معادله ۱۷ از فصل پنجم کتاب اول حاصل شده و امکان مقایسه بین اندازه‌های راکتور و راکتور plug همراه پراکندگی را میدهد. در مورد انحرافهای جزئی از جریان Plug، D/uL کوچک بوده و منحنی

به نوع گوسی نزدیک میشود و بنابراین پس از بسط جملات درجه بالا، معادله ۴۲ بشکل زیر خلاصه خواهد شد.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp \left[-k\tau + (k\tau)^2 \frac{D}{uL} \right] \quad (43)$$

$$\frac{L}{L_p} = \frac{V}{V_p} = 1 + (k\tau) \frac{D}{uL} \quad (44)^*$$

با معادلات ۴۳ و ۱۷ (از فصل پنجم کتاب اول) عملکرد رآکتورهای حقیقی را که نزدیک به plug باشد با نوع plug ایده‌آل میتوان مقایسه نمود. نسبت اندازه‌های دو رآکتور برای میزان تبدیل یکسان با معادله زیر داده میشود:

$$(45) \text{ برای خروجی } (C_A) \text{ یکسان} = \exp \left[-k\tau + \frac{k^2 \sigma^2}{2} \right]$$

در حالیکه نسبت غلظتهای خروجی در صورت برابر بودن اندازه‌های دو رآکتور با رابطه زیر بیان میگردد:

$$\frac{C_{A_1}}{C_{A_2}} = 1 + (k\tau)^2 \frac{D}{uL} \quad \text{برای حجم‌های یکسان}$$

واکنشهای درجه n ام.

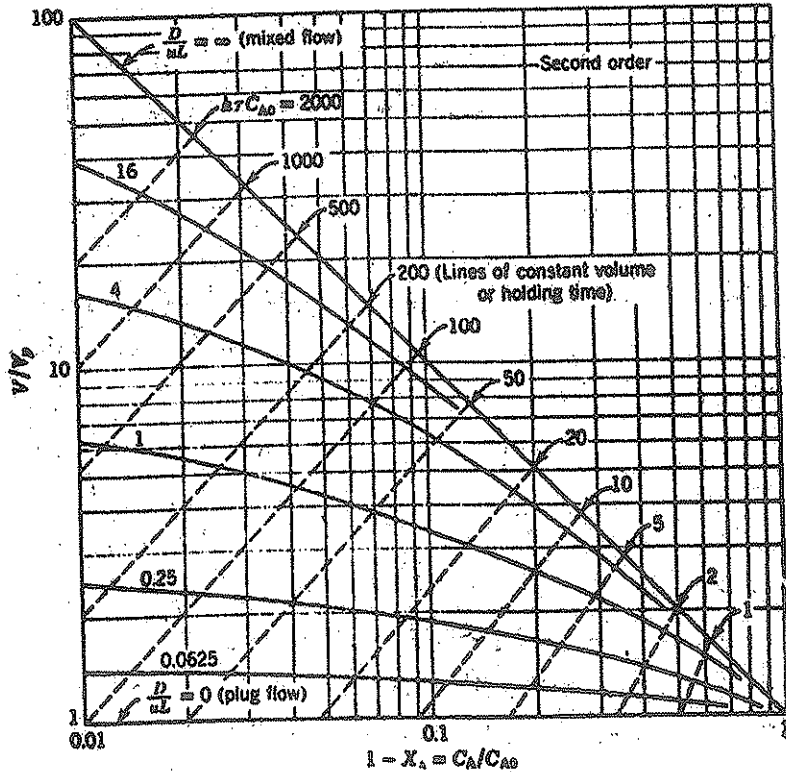
شکل ۲۳ نمودار ترسیمی حل معادله ۴۱ در مورد واکنشهای درجه دوم در ظروف بسته میباشد و طرز استفاده از آن مطابق منحنی مربوط به واکنشهای درجه اول است. برای تعیین عملکرد رآکتورها در مورد واکنشهایی با درحاتی بغیر از یک و دو میتوان از اکستر آپولاسیون یا انتریپولاسیون شکلهای ۲۲ و ۲۳ به نتیجه رسید. البته Pasquon و Dente (۱۹۶۲) برای انحرافهای جزئی از حالت جریان plug و هر نوع معادله سرعت، رابطه زیر را بدست آورده‌اند:

* باید توجه داشت که معادله ۴۴ در مورد هر منحنی RTD گوسی با ناهماهنگی a^2 صادق است.

$$C_A - C_{Ap} = \frac{D}{uL} r_{Ap} \tau \ln \frac{r_{Ap}}{r_{Ao}} \quad (۲۷)$$

که در این معادله r_{Ao} و r_{Ap} سرعتهای واکنش در مدخل و خروجی یک راکتور plug با همان L یا T یک راکتور حقیقی میباشد. برای واکنشهای درجه n ام رابطه فوق به شکل زیر خلاصه میشود:

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = 1 + n \left(\frac{D}{uL} \right) (k C_{Ao}^{n-1} \tau) \ln \frac{C_{Ao}}{C_{Ap}} \quad (۲۸)$$



شکل ۲۳ - ثابت بین راکتورهای حقیقی و plug برای واکنشهای درجه

دوم با فرض انبساط ناچیز.



$$C_{Ao} = C_{Bo}$$

انتباس از Levenspiel و Bischoff (۱۹۶۱ و ۱۹۵۹)

از معادله بالا مشاهده میگردد که اختلاط معکوس اثری در عملکرد واکنشهای درجه صفر نخواهد داشت.

تعمیم.

در مورد واکنشهای چندگانه در حال حاضر روش ترسیمی ساده‌ای که اثرات پراکندگی را در توزیع محصولات و اندازه رآکتور مشخص نماید در دست نیست. تنها شده است. این معادلات نشان میدهند برای سیستمی که از جریان $plug$ انحراف جزئی دارد مثلاً "در حالتی که $D/uL < 0.05$ است میزان کاهش در حداکثر مقدار جسم میانی تولید شده تقریباً برابر همان مقدار D/uL میباشد.

انقباض یا انبساط ملکولی زیاد، بر عملکرد تخمینی رآکتور اثر میگذارند و — Douglas و Bischoff (۱۹۶۴) مقادیر عددی چنین اثراتی را در مورد واکنشهای مختلف بدست داده‌اند.

از سه نوع رآکتوری که بیشتر در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند، یعنی لوله‌ای، بستر پر شده و بستر سیال فقط دو نوع اول خاصیت غیر ایزوترمال مشخصی از خود ظاهر میسازند که باید در طراحی در نظر گرفته شود در مورد این دو نوع رآکتور استفاده از مدل پراکندگی با منظور نمودن پراکندگی محوری و شعاعی در معادلات بهلان انرژی و مواد بهترین روش تقریبی جهت مطالعه وضعیت حقیقی است.

Himmelblau و Bischoff (۱۹۶۸) مدلهای پراکندگی مختلطی را برای استفاده در این موارد بدست داده و محاسبه نموده‌اند. همچنین نامبردگان یک رابطه عمومی جهت پراکندگی محوری و شعاعی حرارت و مواد در سیستمهای مختلف ارائه کرده‌اند.

مثال ۶ — محاسبه میزان تبدیل با استفاده از مدل پراکندگی

مثال ۲ را با فرض اینکه مدل پراکندگی تقریب خوبی برای جریان در داخل رآکتور محسوب میشود تکرار نموده و میزانهای تبدیل محاسبه شده از کو مدل را با یکدیگر مقایسه و اظهار نظر کنید.

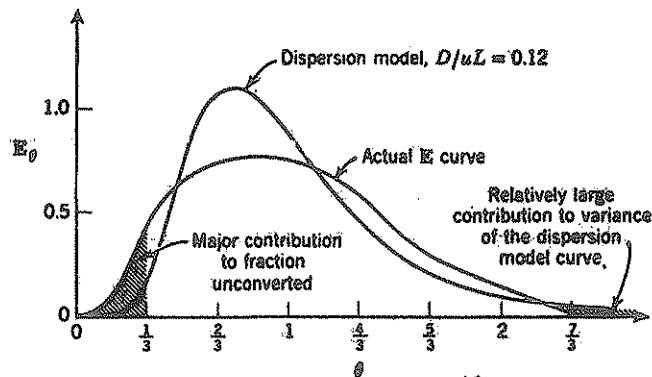
حل

با مقایسه ناهماهنگی تجربی و مقدار حاصل از مدل پراکندگی که در مثال ۳ محاسبه گردید.

$$\frac{D}{uL} = 0.12$$

از شکل ۲۲ میزان تبدیل در رآکتور حقیقی بدست میآید. باین ترتیب که با حرکت در طول خط $k\tau = (0.307)(15) = 4.6$ از $C/C_0 = 0.01$ تا $D/uL = 0.12$ جزء جسم ترکیب نشده بطور تقریبی برابر مقدار زیر معلوم میشود.

$$\frac{C}{C_0} = 0.035, \quad 3.5\%$$



شکل E6

شکل E6 نشان میدهد که منحنی حاصل از مدل پراکندگی در اغلب قسمتها با استثنای دنباله طویل آن، بیشتر از منحنی واقعی به سمت مرکز کشیده شده و بالعکس در منحنی حقیقی مواد با زمان عمر کوتاهتر بیشتر بچشم میخورد بدلیل آنکه این امر سبب افزایش مواد ترکیب نشده میگردد بنابراین نتیجه زیر:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{actual}} = 4.7\% > \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{dispersion model}} = 3.5\%$$

قابل انتظار میباشد.

مدل مخازن پشت سر هم:

یکی دیگر از مدل‌های یک پارامتری، بغیر از مدل پراکندگی، مدل مخازن پشت سر هم است که در محاسبه جریانهای غیر ایده‌آل ب‌میزان وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مدل فرض میشود که سیال در تعدادی از مخازن ایده‌آل هم حجم پشت سر هم جاری است و تنها پارامتر مدل تعداد این مخازن میباشد.

بدست آوردن منحنی C و یا E مربوط به این مدل آسان است زیرا در این محاسبه مسائل شرایط مرزی، نحوه توزیع و اندازه گیری ردیاب اثری ندارند، بنابراین برای یک مخزن تنها خواهیم داشت.

$$i_1 E = e^{-i_1 t_1}, \quad N = 1$$

برای دو مخزن پشت سر هم بروشهای مختلفی مثل بیان مواد، استفاده از انتگرال پیچ و یا تبدیل لاپلاس میتوان نتیجه زیر را حاصل نمود:

$$i_1 E = \frac{t}{i_1} e^{-i_1 t_1}, \quad N = 2 \quad (۴۹)$$

و در مورد N رآکتور پشت سر هم نیز بروشهای متفاوتی روابط زیر بدست میآیند.

$$i_1 E = \left(\frac{t}{i_1}\right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} e^{-i_1 t_1} \quad (۵۰ الف)$$

$$E_{\theta_1} = i_1 E = \frac{\theta_1^{N-1}}{(N-1)!} e^{-\theta_1} \quad (۵۰ ب)$$

$$E_{\theta} = (N i_1) E = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (۵۰ ج)$$

که در این معادلات: i_1 زمان اقامت متوسط در یک مخزن
 $i = N i_1$ ، مخزنی زمان اقامت متوسط در سیستم

$$\theta_1 = t/i_1 = Nt/i$$

$$\theta = t/i = t/Ni_1$$

منحنی های مربوط در شکل ۲۴ داده شده اند و مقادیر متوسط و ناهماهنگی آنها بقرار زیر میباشند

$$i = N i_1, \quad \sigma^2 = N i_1^2 = \frac{i^2}{N} \quad (۵۱ الف)$$

$$\bar{i}_{\theta_1} = N, \quad \sigma_{\theta_1}^2 = N \quad (۵۱ ب)$$

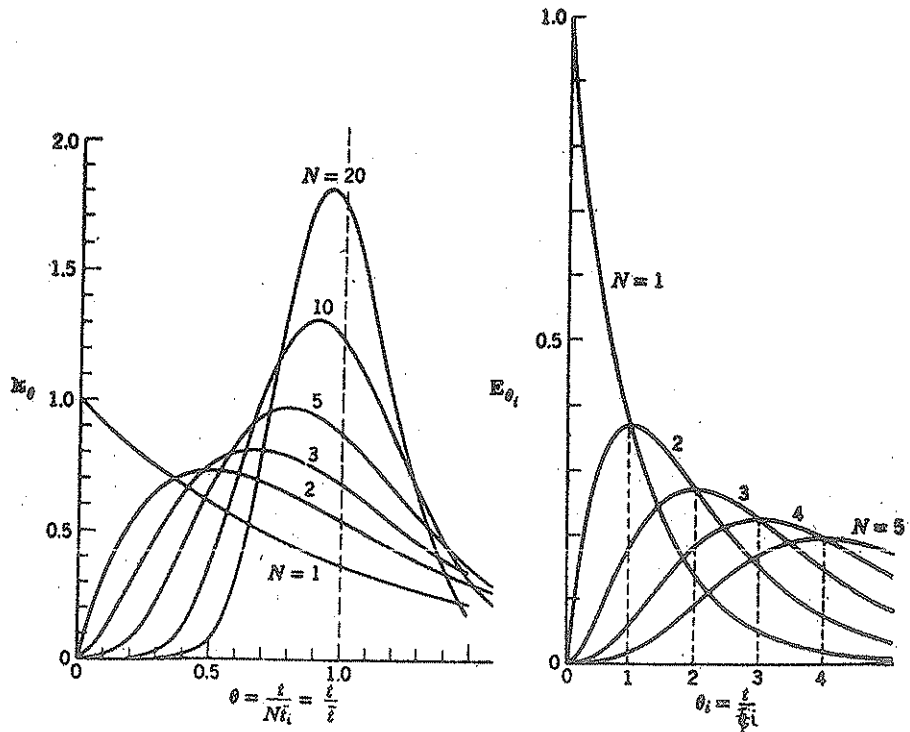
$$\bar{t}_0 = 1, \quad \sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \quad (ج ۵۱)$$

شکل ۲۵ تعدادی از مشخصات این منحنی‌ها را که در محاسبه مقدار پارامتر مفید هستند نشان می‌دهد. بنابراین N را میتوان از محل ماکزیمم منحنی، عرض خم منحنی و با ناهماهنگی منحنی C بدست آورد.

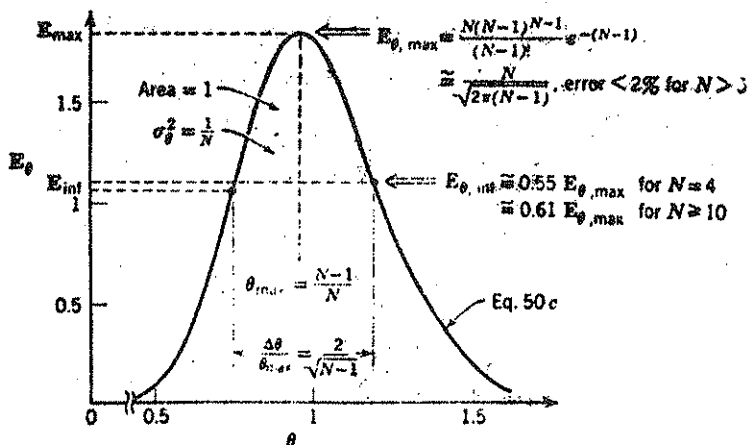
در حالتی که N بزرگ باشد، منحنی RTD بسط حالت تقارن میل کرده و به منحنی نرمال شکل ۱۳ نزدیک میشود و مقایسه بین این دو منحنی امکان ارتباط مدلهای مخازن پشت سر هم و پراکندگی را با یکدیگر فراهم میسازد.

در این مدل، خاصیت جمع پذیری، ناهماهنگی و انتگرال پیچ را با اطمینان میتوان مورد استفاده قرار داد. بنابراین اگر به یک زنجیر متشکل از N_1 مخزن، زنجیره دیگری مرکب از N_2 مخزن را متصل نمائیم خواهیم داشت:

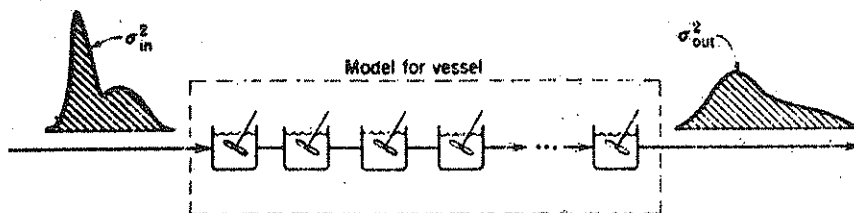
$$\sigma_{N_1}^2 + \sigma_{N_2}^2 = \sigma_{N_1+N_2}^2 \quad (۵۱)$$



شکل ۲۴ - منحنی RTD برای مدل مخازن پشت سر هم، معادله ۵۰



شکل ۲۵ - خواص منحنی RTD برای مدل مخازن پشت سر هم



شکل ۲۶ - برای هر تزریق یکمرتبه ردیاب، معادله ۵۳ مقادیر ورودی، خروجی و تعداد مخازن را بیگدیگر ارتباط میدهد.

اگر مطابق شکل ۲۶، ردیابی را با تزریق یکمرتبه وارد سیستمی متشکل از مخزن نمائیم، با توجه به معادله ۵۱ میتوانیم بنویسیم:

$$\Delta\sigma^2 = \sigma_{out}^2 - \sigma_{in}^2 = \frac{t^2}{N} \quad (53)$$

میزان تبدیل در مدل مخازن پشت سر هم:

در فصل ششم کتاب اول، میزان تبدیل در رآکتورهای mixed پشت سر هم و روش تجزیه و تحلیل چنین سیستمهایی را مطالعه نمودیم. در شکلهای ۵-۶ و ۶-۶ فصل مذکور نیز عملکرد این قبیل سیستمها با یک رآکتور plug مقایسه شده است.

در حالتی که N بزرگ و بنابراین انحراف از جریان plug اندک باشد ، معادلات عملکرد سیستم برای واکنشهای درجه اول بصورت زیر خلاصه میشوند .

$$\frac{V_{\text{tanks}}}{V_{\text{plug}}} = 1 + \frac{k\tau}{N} \quad (54)$$

و

$$\frac{C_{A,\text{tanks}}}{C_{A,\text{plug}}} = 1 + \frac{(k\tau)^2}{N} \quad (55)$$

تعمیم

در مدل اخیر ، بواسطه استقلال مخازن از یکدیگر (بصورتی که در ابتدای این فصل ذکر گردید) تعیین تغییراتی که از افزودن یا کاستن تعداد مخازن در منحنی C ایجاد میشود ساده است و باین دلیل این مدل در مطالعه جریان برگشتی و سیستمهای دوره‌ای بسته کاربرد دارد .

سیستمهای دوره‌ای بسته

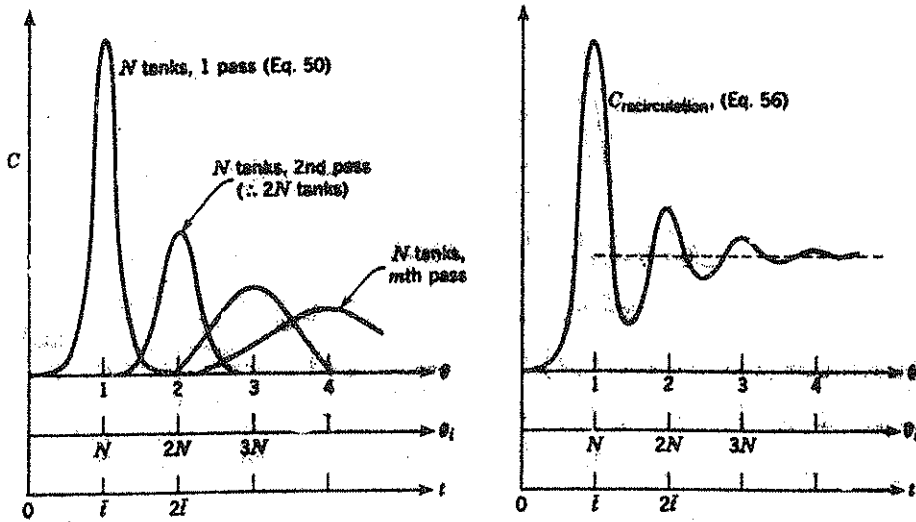
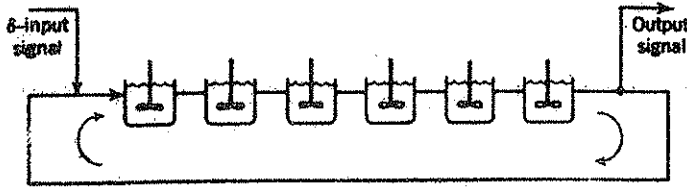
اگر یک علامت δ را مطابق شکل ۲۷ وارد سیستمی مرکب از n واحد بنمائیم ، نبات میزان ردیاب را پس از جریان در مرتبه اول ، مرتبه دوم و غیره اندازه‌گیری خواهد نمود . بعبارت دیگر نبات میزان ردیاب را پس از عبور از N مخزن ، $2N$ مخزن و غیره تعیین خواهد کرد ، و در حقیقت حد بالائی این علائم مشخص خواهد گردید . برای بدست آوردن علائم خروجی از این سیستمها ، بایستی سهم‌های دوره اول و دوم و دوره‌های دیگر را یکدیگر جمع نمود .

در صورتیکه m تعداد دوره‌ها باشد با استفاده از معادله ۵۵ خواهیم داشت :

$$i_1 C = e^{-i_1 t} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(i_1 t)^{mN-1}}{(mN-1)!} \quad (56 \text{ الف})$$

$$C_{0_1} = e^{-\theta_1} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\theta_1^{mN-1}}{(mN-1)!} \quad (56 \text{ ب})$$

$$C_0 = Ne^{-N\theta} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(N\theta)^{mN-1}}{(mN-1)!} \quad (ج ۵۶)$$



شکل ۲۷ - منحنی‌های ردیاب در یک سیستم دورهای

شکل ۲۷ منحنی C حاصل را نشان میدهد. بعنوان مثال، برای پنج مخزن پشت سر هم معادله ۵۶ بصورت زیر نوشته خواهد شد:

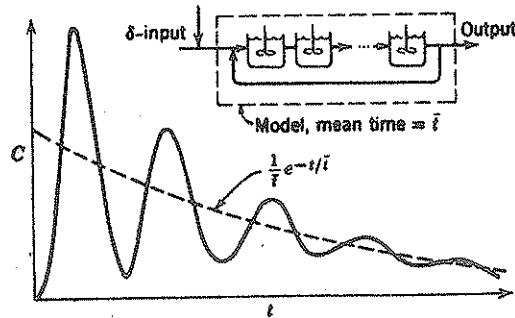
$$C_{0t} = e^{-\theta_1} \left(\frac{\theta_1^4}{4!} + \frac{\theta_1^9}{9!} + \frac{\theta_1^{14}}{14!} + \dots \right)$$

که جملات موجود در داخل پرانتز علائم خروجی ردیاب مربوط به دوره اول، دوم و غیره عبور سیال میباشد. سیستمهای دورهای را میتوان با مدل پراکندگی و با دقتی معادل با مدل مخازن پشت سر هم نیز بیان نمود.

نگاه کنید به Van der vusse (۱۹۶۲)، Voncken و همکاران (۱۹۶۴) و Harrell و perona (۱۹۶۸) انتخاب یکی از این دو مدل بستگی به نظر و سلیقه فرد خواهد داشت.

جریان دوره‌ای با گذر سیال:

اگر جریان دوره‌ای در مقایسه با گذر سیال سریع باشد، سیستم بطور کلی بصورت یک مخزن اختلاط بزرگ عمل می‌نماید و بنا بر این علائم ردیاب مشاهده شده مربوط به حد فوقانی نحوه جریان دوره‌ای و تنزل تدریجی (بصورت اکسپونانسیل) یک مخزن اختلاط ایده‌آل خواهد بود. این مطلب در شکل ۲۸ نموده شده است.



شکل ۲۸ - جریان دوره‌ای با گذر اندک سیال

این قبیل منحنی‌ها در سیستم‌های دوره‌ای بسته که در آنها ردیاب بصورت یک فرآیند درجه اول شکسته شده و یا حمل میگردد و نیز در سیستم‌هایی که در آنها از ردیاب رادیوآکتیو استفاده میشود بدست می‌آیند. در آزمایش بر روی ارگانسیم‌های زنده نیز حد بالایی نحوه جریان حاصل خواهد شد زیرا ردیاب بطور مداوم توسط سیستم حذف میگردد.

مثال ۷ - محاسبه میزان تبدیل با استفاده از مدل مخازن پشت سر هم

مثال ۲ را با این فرض که مدل مخازن پشت سر هم تقریباً قابل قبولی برای جریان در رآکتور محسوب میشود تکرار نموده و درصد جسم ترکیب شده حاصل از این مدل را با مدل پراکندگی (که از مثال ۶ برابر ۳/۵ درصد بدست آمده است) و نیز روش مستقیم (۴/۷ درصد از مثال ۲) مقایسه نمایید.

حل

$$\sigma^2 = 0.211$$

قبلاً نتیجه شد (از مثال ۳) که:

با تطبیق ناهماهنگی‌ها که از معادله ۳۷ بدست آمده است:

$$N = \frac{1}{\%3} = \frac{1}{0.211} = 4.76$$

بنابراین رآکتور حقیقی معادل سیستمی متشکل از ۴/۷۶ رآکتور هم حجم پشت سر هم عمل مینماید.

میزان تبدیل در چنین سیستمی با استفاده از شکل ۵ - ۶ یا معادله ۶ - ۶ حاصل میشود. در این مورد $K_T = (0-307)(15) = 4.6$ درصد جسم تبدیل نشده برابر:

$$\frac{C}{C_0} = 0.040 = 4.0\%$$

خواهد شد.

دلیل بدست آمدن این مقدار کم در مقایسه با روش مستقیم که ۴/۷ درصد میباشد عیناً " همانست که در مورد مدل پراکندگی گفته شد (به مثال ۶ مراجعه کنید). اختلاف بین دو مقدار محاسبه شده از مدل پراکندگی و مدل مخازن پشت سر هم؛ بواسطه تفاوت در شکل منحنی‌های E و خطائی است که در قرائت میزان تبدیل از شکل ۲۲ روی داده است.

مدلهای چند پارامتری

اگر مدل‌های یک پارامتری برای تعیین انحرافهای سیستم از حالت ایده آل $plug$ و $mixed$ کافی نباشند، مدل‌های پیچیده‌تری را باید مورد استفاده قرار داد. در این مدل‌ها رآکتور حقیقی را متشکل از نواحی مختلف ($plug, plug$) پراکنده، مخلوط، مرداب) فرض می‌نمایند که به طرق مختلف بیکدیگر اتصال دارند (انشعابی، برگشتی یا متقاطع).

عنوان مرداب به قسمتی از سیال اطلاق میشود که حرکت آن نسبتاً کند باشد و گاهی اوقات با فرض حالت ایده آل، آنرا کاملاً ساکن فرض می‌نمایند.

شکل ۲۹ ساده‌ترین انواع این مدل‌ها را نشان میدهد. و دیده میشود که شکل منحنی‌ها تا چه اندازه مختلف و متمایز است. این خاصیت روشی را برای مشخص کردن جریانهای نامعلوم بدست میدهد که در واقع از آن برای تشخیص نابسامانی جریان در

فروپ استفاده میشود. این مطلب را بعداً مورد بررسی قرار خواهیم داد. در بحثی که ذیلاً خواهد آمد تعدادی از مدل‌های چند پارامتری را که مبنی راکتورهای حقیقی از بسترهای قطره‌ای گرفته تا راکتورهای مواد سنگین زلاتینی و بسترهای سیال هستند معرفی خواهیم نمود.

مدلهای محاسبه انحرافات جزئی از جریان plug و دنباله‌های طویل حوزه

قله متقارن

در حالت‌های متعددی (مابع در بستر قطره‌ای، کروماتوگراف، بسترهای پر شده از اجسام متخلخل و یا جاذب) منحنی RTD بصورت گوسی متقارن با دنباله طویل حاصل میشود. شکل این نوع منحنی‌ها را میتوان با فرض اینکه قسمتی از سیال در اثر جذب سطحی بر روی جسم جامد عقب کشیده شده یا در داخل منافذ حبس میگردد و با بالاخره بوسیله تعداد زیادی نواحی ساکن کوچک موجود در نقاط تماس با جامد متوقف میشود توضیح داد. مدل‌های فراوانی برای توجیه این مشاهدات وضع گردیده‌اند که برخی از آنها در شکل ۳۰ دیده میشوند.

بررسی این مدل‌ها نشان می‌دهد که انواع H و I هر دو حالت خاصی از مدل G وقتی تعداد راکتورهای پشت سر هم بی‌نهایت باشد هستند. ولی مدل J یا نوع دیگر متفاوت است زیرا امکان محاسبه جریان معکوس سیال را نیز بدست میدهد. شاید ساده‌ترین نوع این مدل‌ها، G باشد و لذا آنرا با جزئیات بیشتری مطالعه خواهیم کرد. همانطور که در شکل ۳۱ دیده می‌شود سه پارامتر مدل مذکور عبارتند از:

N : تعداد واحدهای شامل نواحی فعال و یا مرده پشت سر هم

$X = \frac{v_a}{\bar{v}}$: نسبت جریان متقاطع در هر مخزن

$\frac{V_a}{V} = \frac{V_a}{V_a + V_d}$: جزء حجمی غیر فعال

بر مبنای این پارامترها در مورد سیال میتوانیم داشته باشیم:

زمان متوسط اقامت در یک ناحیه فعال : $\bar{t}_a = \frac{V_a}{v}$

زمان متوسط تاخیر برای هر ورود به ناحیه مردابی : $t_d = \frac{V_d}{v_a}$

در هنگام عبور سیال از ظرف مقادیر مختلفی از آن ممکنست یکبار، دوبار و یا احتمالاً "دفعات بیشتری بعلت جریان یافتن به نواحی مردابی تاخیر پیدا نمایند و باین ترتیب RTD مبین برآیند کلی تمام مسیرهای ممکن خواهد بود. اکنون اگر ft جزئی از سیال باشد که I مرتبه تاخیر دارد و E_1 را RTD مربوطه سیال فرض نمائیم میتوانیم بنویسیم:

$$E = f_0 E_0 + f_1 E_1 + \dots + f_i E_i + \dots \quad (57 \text{ الف})$$

با توجه باینکه سیال بهر حال و بدون توجه به تعداد تاخیرهای ممکن بایستی از N ناحیه فعال عبور نماید FI هیچ N ناحیه فعال و ناحیه مردابی خواهد بود یا:

$$E_i = E_{N_{active}} * E_{i_{delay}} \quad (57 \text{ ب})$$

که مقادیر فعال E و یا تاخیر E_1 را میتوان بتوسط معادله ۵۰ و با استفاده از زمانهای متوسط t_p و t_d بدست آورد.

بنابراین معادله حل عمومی RTD مربوطه مدل G خواهد بود. در حالتیکه جریان متقاطع اندک باشد ($N_{vd} < v$) قسمت اعظم سیال بدون تاخیر از ظرف عبور خواهد نموده و فقط جزء کوچکی از آن فقط یکبار تاخیر خواهد داشت. و اجزائی با بیش از یکبار تاخیر بسیار کمتر خواهند بود و در نتیجه میتوان بدون اشکال از آنها صرفنظر کرد.

باین ترتیب اولین جمله معادله ۵۷ بزرگ، دومین جمله کوچک و عملیات دیگر نیز قابل حذف میبایند پس خواهیم داشت:

$$E = f_0 E_{N_{active}} + f_1 [E_{N_{active}} * E_{1_{delay}}] \quad (58)$$

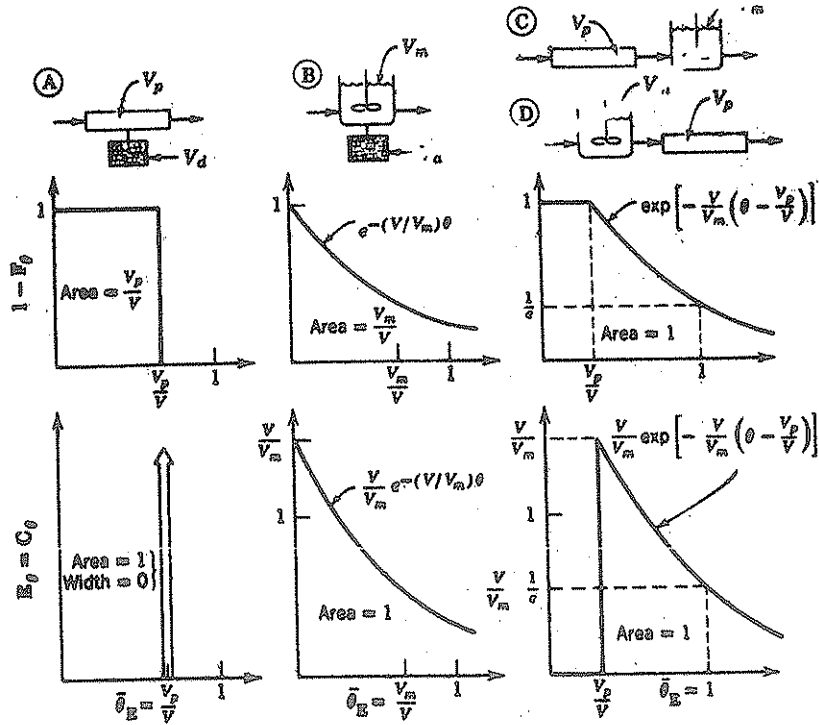
شکل ۳۱ نشان میدهد که معادله ۵۸ مبین حد بالائی منحنی بلند مربوطه به N مخزن و منحنی کوتاهتر با دنباله طویل است و همانطور که برای نخستین بار Levich و همکاران (۱۹۶۷) بیان کردند آنها را میتوان (در صورتیکه N بزرگ باشد) بوسیله یک منحنی گوسی و یک منحنی نزولی اکسپوناسیل با تقریب کافی نشان داد.

این تجزیه و تحلیل، روشی را برای تخمین مقادیر پارامتر بمنظور انطباق مدل، با سیستم فیزیکی حقیقی بدست میدهد.

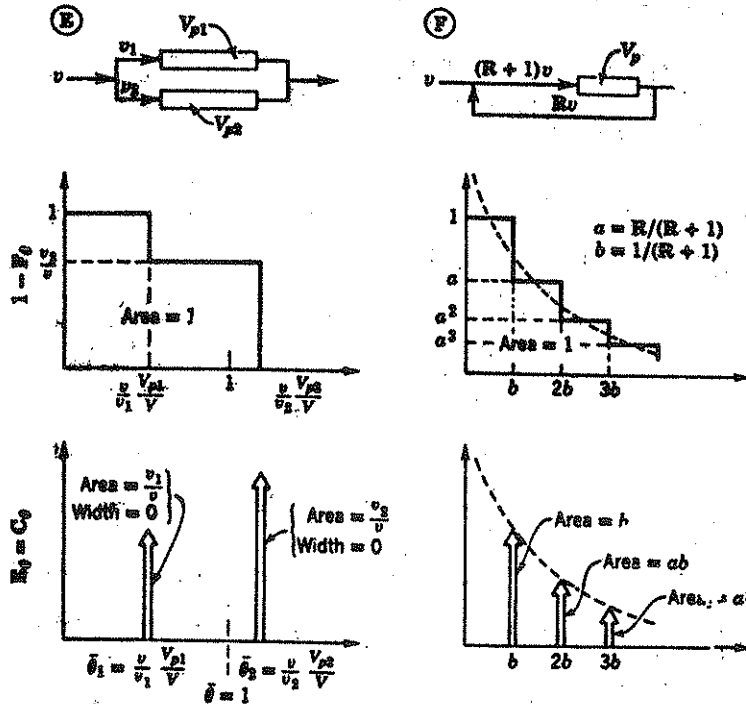
باین ترتیب که موقعیت ناحیه گوسی، جزء حجمی فعال ظرف را مشخص مینماید، عرض و ارتفاع قله منحنی، N را تعیین میکند و بالاخره دنباله اکسپونانسیلی منحنی میزان جریان متقاطع را بدست خواهد داد. شکل ۳۱ روابط فوق را نشان میدهد. البته از مقدار L/d_p نیز میتوان N را مستقلاً تعیین نمود.

در مورد جریان متقاطع زیاد (افزایش طول ظرف) سیال امکان بیشتری جهت تاخیر خواهد داشت.

باین ترتیب ناحیه گوسی (مربوط به عبور مستقیم سیال) پخش و کوتاه میشود، در حالیکه سهم مربوط به تاخیرهای مکرر بتدریج اهمیت بیشتری پیدا میکند. حل دقیق این وضعیت مشکل است ولی کافی است. ملاحظه کنیم که در این حال منحنی کلی (برآیند) تدریجاً "بحالت تقارن میل کرده و به مدل مربوط به مخازن ساده پشت سر هم نزدیک

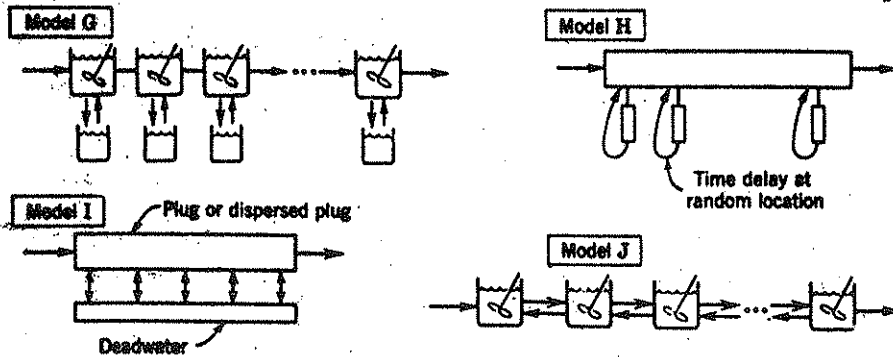


شکل ۲۹



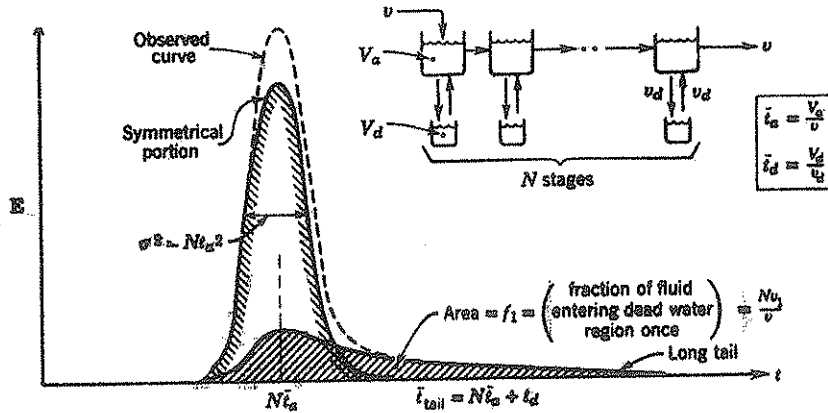
شکل ۲۹ - مدل‌های ساده جریان و منحنی‌های مربوط به عکس‌العمل در پدیده

میشود. ستونهای کروماتوگرافی معمولاً با تقریب کافی به این حالت حدی شباهت پیدا میکنند.



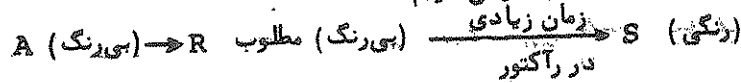
شکل ۳۰ - برخی از مدل‌های مورد استفاده برای تعیین منحنی‌های

گوسی با دنباله طویل



شکل ۳۱ - نمایش چگونگی محاسبه پارامترهای مدل G که در آن هیچ سیالی بیش از یکبار به ناحیه مردابیه وارد نمیشود.

منحنی‌های توزیع همراه با دنباله طویل همین این مطلب هستند که تنها جزء کوچکی از سیال بتوسط جذب سطحی و یا انتقال به نواحی مردابی دچار تاخیر میشود. چنین پدیده‌ای منسبت مطلوب و یا نامطلوب باشد. مشاهده این قبیل منحنی‌ها در مورد ستونهای کروماتوگرافی جایی است که طول ستون کوتاه بوده و عملکرد آن مطلوب نیست. از نظر تعیین میزان تبدیل، معمولاً لزومی به تصحیح دنباله منحنی نبوده و فرض جریان plug و یا حداکثر استفاده از معادلات تصحیح شده ۴۵، ۴۶ کافی بنظر می‌رسد، البته در مواردی نیز دنباله منحنی RTD اهمیت فوق‌العاده‌ای خواهد داشت بعنوان مثال واکنش زبر را در نظر می‌گیریم:



در این حال تنها وجود مقدار ناچیزی از S کافی است تا سبب رنگی شدن محصول خروجی گردیده و آنرا غیر قابل قبول نماید. در چنین وضعی شناخت دنباله منحنی، تعیین متغیرهای مؤثر بر آن و حداقل رساندن آن بسیار مهم خواهد بود.

مخزن اختلاط حقیقی

بیشتر موارد یک مخزن اختلاط حقیقی را که در آن سیال بخوبی مخلوط شود

میتوان با تقریب کافی یک راکتور مخلوط‌کننده فرض کرد. البته موارد خاصی نیز وجود دارد که انحراف از این حالت ایده‌آل را باید در نظر گرفت مثلاً "در مخازن بزرگ که عمل اختلاط بخوبی انجام نمیشود و یا در واکنشهایی که زمان فعل و انفعال در مقایسه با زمان اختلاط و رسیدن به غلظت یکنواخت کوتاه است. در این شرایط مدل‌های اختلاط مورد لزوم میباشند این مدلها نه تنها در مورد مخازن اختلاط حقیقی مفید هستند بلکه کاربردهای متعدد دیگری هم مانند تعیین توزیع مواد شیمیایی و مخدر در بدن انسان و حیوانات دارند.

روشهای مختلفی برای مطالعه انحراف از حالت ایده‌آل موجود است ولی ما در اینجا دو طریقه را با توجه باینکه مقیاس زمانی مورد نظر در مقایسه با زمان اقامت متوسط سیال در سیستم کوتاه و یا طویل باشد مورد بررسی قرار میدهم. دو حالت مذکور را بترتیب در نظر خواهیم گرفت ولی قبلاً "تذکر مختصری راجع به نحوه آزمایش میدهم.

مخزن اختلاط حقیقی را می‌توان بعنوان یک راکتور ناپیوسته و یا مداوم مورد استفاده قرار داد و اگر نحوه جریان سیال در این دو نوع سیستم خیلی متفاوت نباشد آزمایشهای ردیاب در هر یک از آنها اطلاعات لازم را جهت وضع یک مدل مناسب بدست خواهد داد. نظر باینکه آزمایش با راکتور ناپیوسته اغلب آسانتر است در موارد ممکن از آن استفاده می‌نمایند.

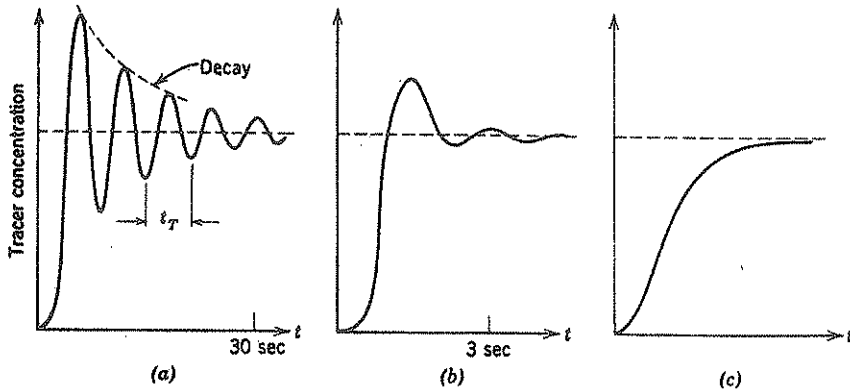
مدل‌های با مقیاس زمانی کوتاه - منظور از انجام آزمایشهای ردیاب اینستکه دریابیم آیا جریان سیال در داخل مخزن اختلاط از حالت ایده‌آل انحراف قابل ملاحظه‌ای دارد و یا خیر و اگر چنین است نحوه مطالعه این انحراف چگونه میباشد. همچنین ممکنست اطلاعاتی در زمینه شدت مخلوط شدن یا سرعت شکسته شدن و پراکندگی جزء سیال در داخل مخزن مورد لزوم باشد. این دو مطلب را بنوبت مورد بررسی قرار میدهم.

فرض میکنیم ردیابی را وارد مخزن اختلاطی نمائیم که فاقد جریان عبوری سیال است و غلظت آن را در نقطه مشخصی واقع در داخل ظرف اندازه‌گیری کنیم. شکل ۳۲ نمونه‌هایی از نتایج حاصل از چنین آزمایشی را نشان میدهد اکنون این منحنی‌های ردیاب را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

قبل از هر چیز می‌دانیم که مدل N مخزنی با جریان دوره‌ای بسته مطابق شکل ۲۷ و معادله ۵۶ غالباً "بنحو رضایت بخشی با منحنی‌های شکل ۳۲ مطابقت می‌نماید و

بنابراین مدل مذکور را در مورد مخزن حقیقی اختلاط میتوان بکار برد باین ترتیب با این مدل منحنی‌های شکل ۳۲ الف، ب و ج ترتیب مبین نحوه جریان در ۴۰، ۱۰، ۴۰ مخزن پشت سر هم خواهند گردید.

همچنین باید توجه نمود که علت ایجاد منحنی نوسانی عکس‌العمل که در شکل (الف ۳۲) مشاهده میگردد محققاً "بواسطه وجود جریانهای دوره‌ای سیال می‌باشد. زمان بین قله‌های پشت سر هم مشخصه پدیده مذکور بوده و آنرا زمان "بالا و پائین شدن" t_T می‌نامند.



شکل ۳۲ - منحنی‌های ردیاب در یک مخزن اختلاط ناپیوسته، شکل الف مبین بالا و پائین شدن سریع اجزاء سیال و شکسته شدن کند می‌باشد.

در شکل (الف ۳۲) زمان بالا و پائین شدن با بررسی منحنی مربوط بدست می‌آید در حالیکه این عمل در شکل (ج ۳۲) ممکن نبوده و مقدار مذکور را تنها با استفاده از مدل موجود و پس از تطبیق با منحنی تجربی می‌توان محاسبه کرد.

از نتایج فوق تعداد مخازن N ، و زمان بالا و پائین شدن t_{TT} بدست می‌آیند که هر دو تابعی از شکل هندسی سیستم، انرژی داده شده و خواص سیال هستند. اکنون سرعت شکسته شدن و پراکندگی ردیاب را در داخل ظرف مورد مطالعه قرار می‌دهیم. اگر منحنی ردیاب مطابق شکل ۳۲ الف باشد، واضحست که مقیاس اندازه‌گیری سرعت از بین رفتن علامت نوسانی داده شده به سیستم، مثلاً "زمان نیمه عمر آن خواهد بود. اما چنین مقیاسی برای منحنی‌های ردیاب شکلهای ۳۲ ب و ج بهیچوجه مناسب نیست.

بنابراین استفاده از این مقیاس تنها هنگامی آسان خواهد بود که زمان مشخص از بین رفتن بمراتب بیشتر از زمان بالا و پائین شدن باشد. برای بدست آوردن مقیاسی که برای تمام منحنی‌های ردیاب شکل ۳۲ قابل استفاده باشد باید توجه کرد که چون مخزن اختلاط بصورت یک سیستم متشکل از N ناحیه عمل می‌نماید، ردیاب در فاصله زمانی t_T میتواند فقط در یک ناحیه که حجم آن V/N است بطور یکنواخت پراکنده شود. باین ترتیب می‌توان یک ضریب پراکندگی کلی D_b بشکل زیر در نظر گرفت.

$$D_b = \frac{(V/N)^{2/3}}{t_T} \left[\frac{L^2}{t} \right] \quad (۵۹)$$

نظر باینکه در محاسبه D_b مقادیر N و t_T دخالت مینمایند که خود تابعی از شکل هندسی سیستم، قدرت داده شده، و مشخصات سیال می‌باشند، D_b نیز تابعی از این کمیت‌ها خواهند گردید.

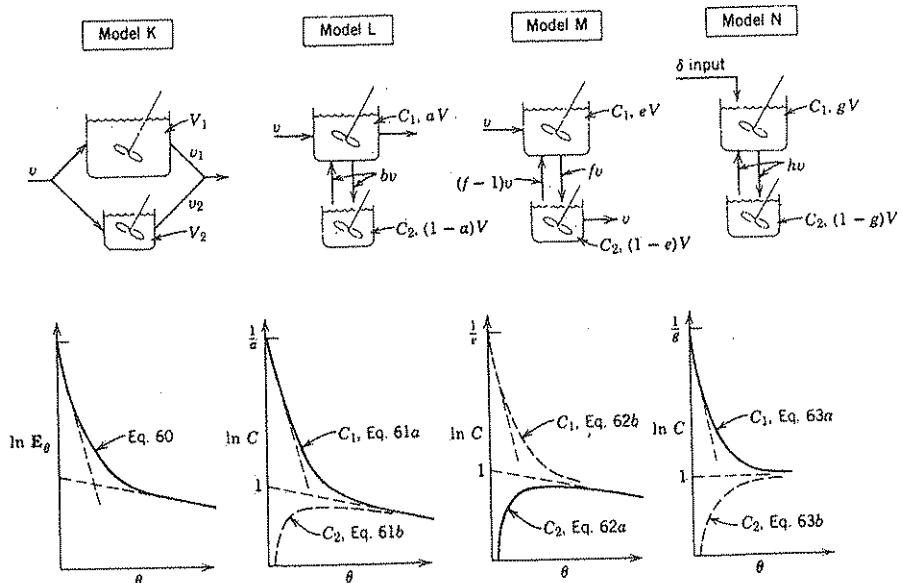
در برخی از فرآیندهای پلیمریزاسیون محصول واکنش خواه بسیار متراکم باشد یا خیر، دانه‌ای باشد یا زلاتینی، وزن ملکولی و خواص فیزیکی آن بستگی بسیار زیادی به شدت شکسته شدن و پراکندگی سیال در ظرف پیدا می‌نماید. در این موارد بنظر می‌رسد که D_b پارامتر اساسی مبین چنین پدیده‌ای بوده و در طراحی و افزایش مقیاس بایستی کنترل گردد تاکنون ما فقط در مورد سیستم‌های جاری نیز بکار برد بشرط آنکه نحوه جریان سیال در دو حالت تفاوت زیادی با هم نداشته باشد. ولی اگر جریانها متفاوت باشند لازمست تا آزمایشهای روی سیستم مورد نظر انجام گیرد. برای ارتباط منحنی‌های ردیاب این دو سیستم بیکدیگر باید از رابطه بین منحنی‌های شکل‌های ۲۷ و ۲۸ استفاده نمود.

در خاتمه باید باین نکته توجه کرد که مدلهای مقیاس زمانی کوتاه برای واکنشهای چندگانه که در انواع رآکتورهای ناپیوسته، نیمه پیوسته و جاری انجام می‌گیرند و مسئله مهم در آنها نحوه توزیع محصولات است اهمیت بسیار دارند.

مدلهای با مقیاس زمانی طولانی

اگر بخواهیم آندسته از خواص و رفتار سیال را که بزمان طولانی تری وابسته بوده

و مربوط به نواحی ساکن، و زمان بلند توقف سیال می باشد بصورت مدل ریاضی بیان نمائیم و مسائل مرتبط با زمان کوتاه تر مثل تاخیر اولیه، جهش و تنزل نوسانی علامت داده شده مطابق شکل ۳۲ مورد نظر نباشد، در این صورت مدل جاری و متفاوتی باید اختیار نمود. ساده ترین انواع این مدلها در شکل ۲۹ ملاحظه می شوند. ولی بعلت آنکه در این مدلها هیچگونه انتقالی بین نواحی ساکن و فعال پیش بینی نشده است. غالباً " مطلوب نمی باشند. باین دلیل تعدادی مدلهای دو پارامتری برای مطالعه وضعیت مذکور ارائه گردیده اند و ما آنهائی را که در شکل ۳۳ ملاحظه می شوند در نظر می گیریم.



شکل ۳۳ - مدلهای دو پارامتری برای توضیح خواص وابسته بزمان طولانی مخازن حقیقی اختلاط. مدلهای K, L, M مربوط به عملکرد مداوم و N مربوط به عملکرد ناپیوسته میباشد.

مدل K - منحنی RTD این مدل با رابطه زیر بیان می شود.

$$E_{\theta} = \frac{v_1}{v} \frac{1}{\theta_1} e^{-\theta/\theta_1} + \frac{v_2}{v} \frac{1}{\theta_2} e^{-\theta/\theta_2} \quad (الف ۶۰)$$

$$\theta_1 = \frac{\bar{t}_1}{\bar{t}} = \frac{V_1/v_1}{V/v} \quad \theta_2 = \frac{\bar{t}_2}{\bar{t}} = \frac{V_2/v_2}{V/v} \quad (۶۰ ب)$$

معادله فوق حاصل جمع دو جمله اکسیونانسیل است محاسبه شیب‌ها و محل‌های تقاطع دو خط مستقیم مشخص مربوط به ناحیه خطی منحنی $\log E_\theta$ بر حسب θ ، یک روش بدست آوردن پارامترهای این مدل می‌باشد.

مدل L - معادله RTD و نیز غلظت ردیاب در ناحیه ساکن مطابق روابط زیر داده می‌شوند.

$$E_\theta = C_1 = \frac{1}{a(1-a)(m_1 - m_2)} [(m_1 - am_1 + b)e^{m_1\theta} - (m_2 - am_2 + b)e^{m_2\theta}] \quad (۶۱ الف)$$

و

$$C_2 = \frac{b}{a(1-a)(m_1 - m_2)} [e^{m_1\theta} - e^{m_2\theta}] \quad (۶۱ ب)$$

که

$$m_1, m_2 = \frac{1-a+b}{2a(1-a)} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4ab(1-a)}{(1-a+b)^2}} \right] \quad (۶۱ ج)$$

شکل منحنی E حاصل از این مدل با مدل K یکسان است و بنابراین از نقطه نظر تطبیق با منحنی هردو مدل مشابه یکدیگر می‌باشند و تنها ملاحظات فیزیکی استفاده از یکی از آنها را تجویز می‌نماید.

Levenspiel, Bischoff (۱۹۷۰) نشان داده‌اند که چگونه میتوان پارامترهای این مدل را با استفاده از منحنی C_1 یا C_2 و یا بوسیله آزمایش پلکانی ردیاب بدست آورد.

مدل M - معادله RTD و همچنین غلظت ردیاب در اولین حوزه بصورت زیر بیان می‌شوند.

$$E_\theta = C_2 = \frac{1}{e(1-e)(n_1 - n_2)} [(n_1 - en_1 + f)e^{n_1\theta} - (n_2 - en_2 + f)e^{n_2\theta}] \quad (۶۲ الف)$$

$$C_1 = \frac{f}{e(1-e)(n_1 - n_2)} [e^{n_1 t} - e^{n_2 t}] \quad (۶۲ ب)$$

که

$$n_1, n_2 = \frac{f}{2e(1-e)} \left[-1 \pm \sqrt{1 - \frac{4e(1-e)}{f}} \right] \quad (۶۲ ج)$$

باید توجه کرد که منحنی RTD مربوط به این مدل در ابتدا صعودی است و سپس نزول می نماید و بنابراین با آنچه از مدل های K و L حاصل می شود متفاوت است.

مدل N - این مدل در حقیقت مبین حالت خاصی از مدل های L و M برای عملکرد ناپیوسته است، غلظت های ردیاب در دو حوزه پس از تزریق ضربه ای از ردیاب در حوزه اول با معادلات زیر داده می شوند:

$$C_1 = 1 + \frac{1-g}{g} \exp \left[-\frac{t}{g(1-g)(V/hv)} \right] \quad (۶۳ الف)$$

و

$$C_2 = 1 - \exp \left[-\frac{t}{g(1-g)(V/hv)} \right] \quad (۶۳ ب)$$

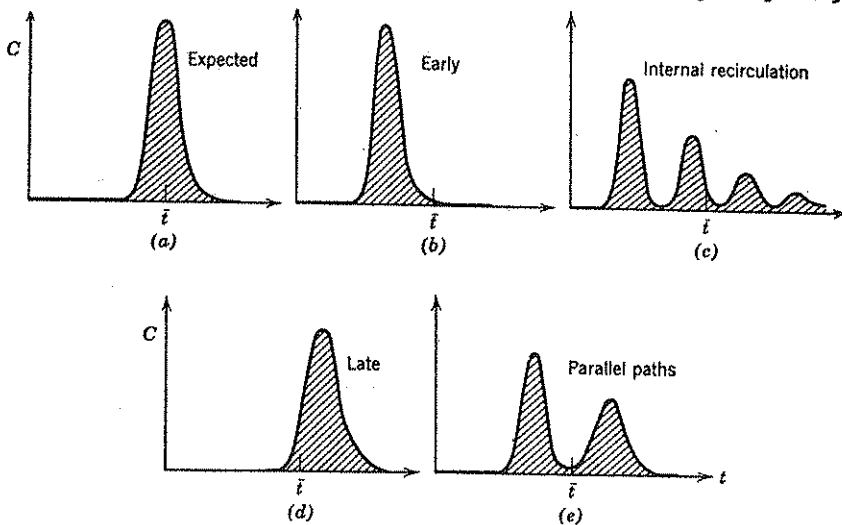
مدل فوق بخصوص برای تشریح نحوه توزیع مواد مخدر در بدن پستانداران کوچک بسیار مفید است. اغلب زمان لازم برای حذف کامل مواد مخدر از بدن بسیار طولانی بوده و حتی به چند سال می رسد. بدین ترتیب و با توجه باین مقیاس زمانی، تغییرات غلظت مواد ماده مخدر در جریان خون بلافاصله پس از تزریق بسرعت کم شده و میتوان از آن صرف نظر نمود. بنابراین یکی از حوزه های یکنواخت مدل مذکور می تواند مبین خون و حوزه دیگر مبین عضو یا پوست مورد نظر بدن باشد. برای مطالعه اثرهای متفاوت اعضاء و پوست های مختلف بدن ممکنست محتاج به فرض مدلی با تعداد زیادی حوزه بشویم که کلیه آنها مواد مختلفی را با خون مبادله نمایند و معمولاً " برای حل این قبیل مدلها بایستی از کامپیوتر استفاده کرد.

تشخیص معایب دستگاهها

منحنی C بدست آمده می تواند نموداری از معایب موجود در وضعیت تماس و جریان سیال در دستگاه مورد نظر فرآیند بدست دهد. مثلاً "برخی از انحرافهای ممکن از جریان plug در شکل ۳۴ مشاهده می شوند و با این انحرافها را بنوبت مورد بررسی قرار می دهیم.

در شکل (۳۴ الف) منحنی C در محل صحیح خود قرار دارد و پراکندگی آن نیز کم است و بنابراین فاقد نقص می باشد. در شکل (۳۴ ب) ظاهر شدن سریع ردیاب مبین کانالیزه شدن سیال و وجود نواحی ساکن در رآکتور است. شکل (۳۴ ج) نمودار چرخش سیال در رآکتور می باشد. این وضعیت ممکنست در اثر حرکت کند سیال در ظروفه کوتاه و پهن ایجاد شود، مانند حالت مایع در مجاور کننده های گاز - مایع. در شکل (۳۴ د) ردیاب دیرتر از حد انتظار ظاهر شده است. این وضعیت ممکنست به سه علت ایجاد شود:

در اثر خطا در اندازه گیری شدت جریان، در اثر خطا در تخمین حجم موجود برای سیال (آیا فضای مربوط به خلل و فرج و حجم دستگاههای ثابت در نظر گرفته شده اند؟) و بالاخره در صورتیکه ردیاب در مجاری جسم بی اثری نباشد و در نتیجه جذب سطحی شده و یا متوقف گردد.



شکل ۳۴ - معایب جریانهای که plug تقریبی فرض میشوند.

شکل (۳۴) نشان می‌دهد که سیال در دو مسیر موازی کانالیزه می‌شود. کلیه جریانهای ناکامل مذکور در فوق را می‌توان با قرار دادن توزیع کننده و یا پره‌های مناسب در داخل دستگاه بهبود بخشید. شکل ۳۵ پارهای از انحرافهای ممکن از جریان مخلوط (mixed) را نشان می‌دهد. چهار نمودار اولیه به ترتیب مبین حالت صحیح مورد انتظار، خروج سریع، چرخش و دیرکرد جریان می‌باشند، دلیل مشاهده هر یک از این حالات همانست که در مورد انحرافهای از جریان plug گفته شد.

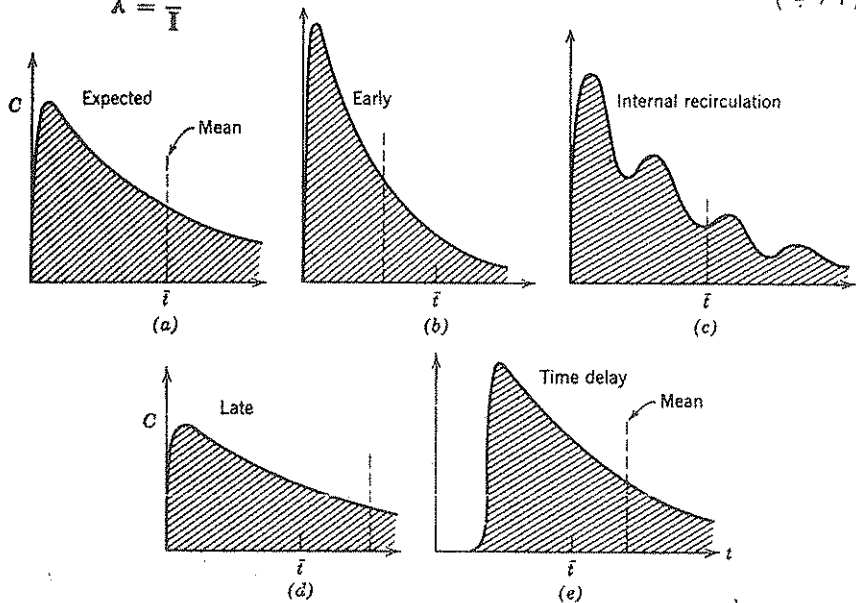
شکل (۳۵) تغییر مکانی را در محور زمان نشان می‌دهد که احتمالاً "مربوط به زمان تلف شده دستگاهها است.

بعضی اوقات استفاده از توابع توزیع وابسته به RTD. نیز برای تشخیص معایب گفته شده در بالا مفید می‌باشند. این توابع عبارتند از انتگرال توزیع عمر سیال موجود در ظرف:

$$F(t) = 1 - \int_0^t E dt \quad (۶۴ الف)$$

و تابع شدت که بوسیله Naor و Shinnar (۱۹۶۳) داده شده است.

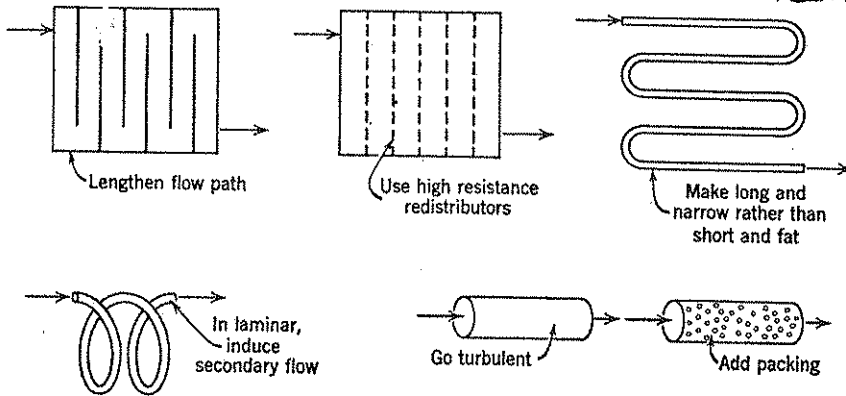
$$\lambda = \frac{E}{\bar{I}} \quad (۶۴ ب)$$



شکل ۳۵ - معایب جریانهای سیال که مخلوط فرض میشوند. خط چین‌ها مقادیر متوسط منحنی‌های ردیاب را نشان میدهند.

نشان داده‌اند. در برخی از فرآیندها لازمست که جریان سیال را تا حد امکان به یک حالت کامل که معمولاً "جریان plug" میباشد نزدیک کرد. این شرط ممکنست مشکلاتی را به‌ویژه در مورد جریان آرام در مخازن بزرگ ایجاد نماید.

یکی از مثالهای مهم برای این حالت جداسازی مداوم بروش کروماتوگرافی است در شکل ۳۶ راههای مختلفی برای نزدیک شدن به جریان plug در دستگاهها داده شده است.



شکل ۳۶ - راههای بهبود بخشیدن به نحوه جریان سیال بمنظور نزدیک کردن به جریان plug

مثال ۸ - تصحیح منحنی C برای یک حوزه جریان نامطلوب.

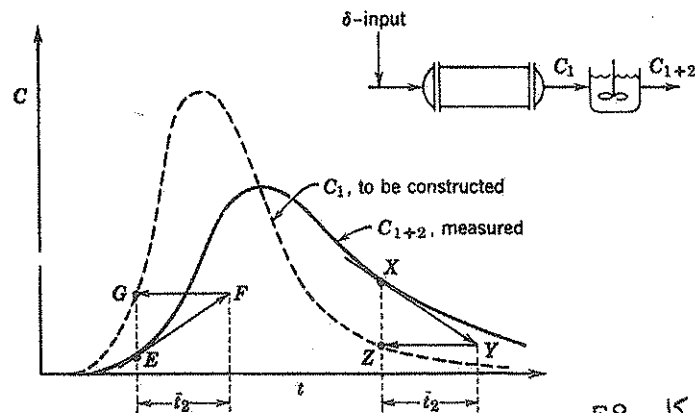
فرض می‌کنیم عکس‌العمل سیال برای سیستمی متشکل از ظرف ۱ که یک مخزن اختلاط ایده‌آل (ظرف ۲) به حجم معلوم یا V_2 نیز با آن متصل است معلوم باشد. می‌خواهیم ببینیم چگونه باید سهم متعلق به مخزن ایده‌آل را کنار گذارد تا منحنی C مربوط به ظرف ۱ به تنهایی بدست آید؟ شکل E8 سیستم مورد نظر را نشان می‌دهد.

حل:

در اینجا یک روش ساده تریبومی که کاربرد آن در حالتی است که ظرف معلوم یک مخزن اختلاط ایده‌آل باشد ارائه می‌نمایم.

فرض می‌کنیم که C_{1+2} در شکل E8 نمایشگر منحنی مربوط به دو ظرف پشت سرهم باشد. بیلان جرم ردیاب در اطراف مخزن اختلاط بصورت زیر نوشته میشود:

تجمع + خروجی = ورودی



شکل E8

$$vC_1 = vC_{1+2} + \frac{d(C_{1+2}V)}{dt}$$

یا

$$C_1 = C_{1+2} + i_2 \frac{dC_{1+2}}{dt} \quad (i)$$

و

از نقطه E واقع بر روی منحنی C_{1+2} مماسی بر آن رسم نموده و نقاط G و F را مطابق شکل مشخص می‌نمائیم و سپس با استفاده از معادله (i) خواهیم داشت (شیب منحنی در نقطه E) = (عرض نقطه E) + i_2 (شیب منحنی در نقطه E) = (عرض نقطه G) = (عرض نقطه E) + $(\frac{EG}{GF})$ (فاصله EG)

با این ترتیب ثابت می‌شود که نقطه G بر روی منحنی C_1 یعنی همان منحنی مورد نظر ما قرار دارد.

با تکرار روش بالا برای نقاط دیگر (نقاط X و Y و Z نشان داده شده‌اند) منحنی مطلوب بدست می‌آید که در شکل E8 با خط چین مشخص شده است. تذکر - باید توجه کرد که روش عمومی حل این قبیل مسائل شامل عمل عکس طریقه پیچ بوده و مشکل می‌باشد. ولی در مسئله فوق بعلت آنکه یکی از ظروف مخزن

اختلاط فرض گردید راه حل بسیار ساده شد .

این روش را می توان درباره حالت‌هایی که بیش از یک مخزن اختلاط بطور سری به ظرف مورد مطالعه متصل شده باشد نیز تعمیم داد با این ترتیب که طریقه مذکور را فقط تکرار نمود ، همچنین همین روش را با اندکی تغییر در مورد منحنی F نیز میتوان بکار برد .

معمولا این نوع مسئله در آزمایش‌هایی که بخواهیم اثرهای انتهائی را حذف نمایم پیش می‌آید . همچنین باید توجه کرد در سیستم‌هایی که سیال با سرعت‌های متفاوتی جریان دارد (مانند جریان آرام) شاید ساده‌ترین روش که حضور ردیاب (نسبت به سرعت جریان) و نیز اندازه‌گیری آنرا (روش فنجان اختلاط) بطور صحیح تضمین می‌نماید ، وارد کردن ردیاب بمیزان کم و کاملاً " مخلوط شده قبل و بعد از تزریق می‌باشد .

مدلهای مربوط به بسترهای سیال

اگر گازی را از میان بستری متشکل از قطعات بسیار کوچک جسم جامد از پائین به بالا عبور دهیم ، با افزایش تدریجی شدت جریان حالتی ایجاد خواهد شد که در آن قطعات جامد بطور معلق در جریان کار قرار خواهند گرفت .

در این وضعیت گفته می‌شود که بستر بصورت سیال درآمده است و سرعت گاز در چنین حالتی حداقل سرعت سیالیست u_{mf} نامیده می‌شود اگر سرعت ظاهری (یا ورودی) گاز u_0 ، خیلی بیشتر از این مقدار حداقل باشد بستر شکل یک مایع جوشان را بخود خواهد گرفت و حرکات دانه‌های جامد بسیار شدید خواهد شد و نیز حباب‌های درشت هوا به سرعت از میان بستر صعود خواهند نمود . در لحظه اول اینطور بنظر می‌رسد که تمام گازهایی که سرعتشان بیش از u_{mf} است بصورت حباب از بستر خارج می‌شوند در اینصورت با بستر حبابی سیال سروکار خواهیم داشت ، راکتورهای صنعتی بخصوص آندسته که در واکنش‌های گازی با دخالت کاتالیزر جامد بکار می‌روند غالباً " به صورت بسترهای حبابی مورد استفاده قرار می‌گیرند و در آنها سرعت گاز $u_0 = 5 \sim 30u_{mf}$ و حتی $250u_{mf}$ میباشد .

محاسبات نشان می‌دهد که میزان تبدیل در بسترهای حبابی ممکنست بین حالت $plug$ تا حتی کمتر از $mixed$ متغیر باشد و مسئله نامطلوب در این مورد اینستکه نمی‌توان بنحو قابل قبولی میزان تبدیل را برای فرآیندهای جدید تخمین زد و باین

دلیل افزایش مقیاس نامطمئن و بایستی با احتیاط انجام گیرد .

این اشکال خیلی زود روشن شد که بعلت عدم آگاهی از نحوه جریان و تماس در داخل بستر می باشد . باین ترتیب که مقدار زیادی از مواد جامد بتوسط حبابهای گاز حمل می گردد . با توجه باینکه بستر حبابی برخلاف رآکتورهای تک سیالی (بستر پر شده ، لوله ای و غیره) انحراف بسیار زیادی از حالت ایده آل دارد ، جالبست دریابیم که این مسئله خاص چگونه مورد بررسی قرار گرفته است ، روشهای متعددی ارائه شده که ما آنها را بنوبت مطالعه خواهیم کرد .

مدلهای پراکندگی و مخازن پشت سر هم - اولین کوشش طبیعتاً " استفاده از مدل های ساده یک پارامتری بوده است ولی میزان تبدیل واقعی که خیلی کمتر از جریان مخلوط^۴ می باشد با این مدل قابل توجیه نیست و در نتیجه عده زیادی از محققین این روش را مردود دانسته اند .

مدلهای RTD - در دسته بعدی مدلها ، مبنای محاسبه میزان تبدیل را بر RTD قرار داده اند . ولی نظر باینکه سرعت واکنش کاتالیستی در یک جزء گاز بستگی به میزان جسم جامد موجود در حوالی آن دارد ، در نتیجه ثابت سرعت برای حبابهای گاز باین و در مورد گازهای معلق بالا است . پس هر مدلی که بخواهد میزان تبدیل را با استفاده از RTD و یک ثابت سرعت مشخص بدست دهد این فرض را خواهد کرد که زمان باقی ماندن هر جزء گاز خواه آهسته یا سریع در هر فاز یکسان است . همچنانکه در هنگام بررسی تماس گازها در بسترهای سیال خواهیم دید ، این فرض سست بنظر می رسد زیرا استفاده مستقیم از RTD برای محاسبه میزان تبدیل مطابق سیستمهای خطی را که در این فصل مطالعه شد ، ناکافی می باشد .

مدلهای توزیع زمان تماس - برای فائق آمدن به مشکل مذکور و استفاده از اطلاعاتی که از RTD بدست می آید ، مدل های دیگری ارائه گردیدند که در آنها این فرض شده است که گازهای سریعتر بیشتر در فاز حباب و گازهای کندتر در گازهای معلق باقی می مانند . Knudsen & Gilliland (۱۹۷۰) با قبول این مطلب به این نتیجه رسیدند که ثابت سرعت بستگی به مدت اقامت جزء گاز در بستر دارد :

$$\left. \begin{array}{l} \text{زمان اقامت کوتاه بمعنی } K \text{ کوچک} \\ \text{زمان اقامت طولانی بمعنی } K \text{ بزرگ} \end{array} \right\} \text{ یا } k = k_0^k$$

که m یک پارامتر قابل محاسبه است ، از ادغام رابطه فوق با معادله ۲۴ ، میزان تبدیل به صورت زیر حاصل میگردد :

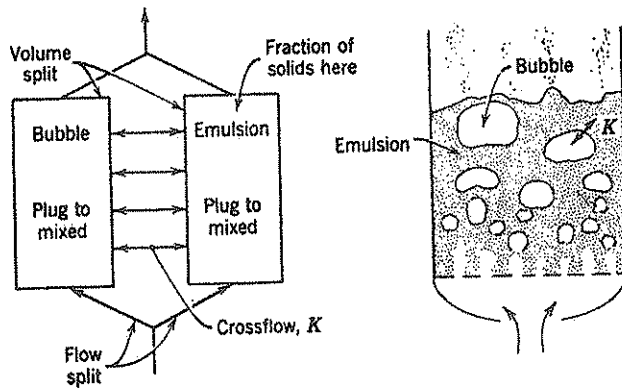
$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} e^{-kt} E dt = \int_0^{\infty} e^{-k_0 t^{m+1}} E dt \quad (۶۵)$$

اشکال روش فوق به دست آوردن یک تابع E صحیح برای قرار دادن در معادله (۶۵) می باشد . این تابع بایستی با استفاده از منحنی C حاصل شود که هم یک کمیت غیر ثابت بوده و هم در محل خروجی بستر بدست می آید که میزان قابل توجهی جریان معکوس در آن وجود دارد و نیز ممکنست جزئی از ردیاب بطور مکرر از محل اندازه گیری عبور نماید . در حقیقت تحقیقات اخیر روشن کرده است که برخی از گازهای خروجی از بستر مجدداً " وارد فاز معلق گردیده و تا مدخل بستر بعقب کشیده می شوند . با توجه باین وضعیت منحنی C دیگر چه مفهومی میتواند داشته باشد ؟

مدلهای دو حوزه ای - با توجه باینکه بستر حیابی از دو حوزه مشخص یعنی فاز حباب و فاز معلق تشکیل گردیده ، آزمایشهای زیادی برای ارائه مدلهایی بر مبنای این مطلب صورت گرفته است ، بعلت آنکه چنین مدلهایی دارای شش پارامتر هستند (به شکل ۳۷ نگاه کنید) . حالت های خاص و روشهای متعدد ساده تر کردن راه حل آنها هم مطالعه گردیده (تاکبون ۱۵ حالت) ولی مدل کامل شش پارامتری نیز مورد استفاده قرار گرفته است .

این راه بعنوان یک روش انطباق مفید برای تطبیق نتایج تجربی مورد استفاده قرار میگیرد ولی برای تلفیق نتایج حاصل از سیستمهای مختلف با یکدیگر و یا افزایش مقیاس به شرایط تازه چندان مفید نمی باشد . زیرا مقادیر پارامترهای مدل برای شرایط جدید معلوم نیست ،

مدلهای جاری هیدرودینامیکی - نتایج مایوس کننده حاصل از روشهای قبلی ما را باین نتیجه می رساند که برای وضع یک مدل جاری قابل قبول بایستی از وقایعی که در بستر سیال اتفاق می افتد آگاهی بیشتری داشته باشیم . بخصوص باید اطلاع کاملتری از رفتار حبابهای متصاعد گاز بدست آوریم . زیرا که این مسئله احتمالاً قسمت اعظم مشکل را ایجاد می نماید .



شکل ۳۷ - مدل دو پارامتری مبین بستر حبابی سیال

دو مطالعه و پیشرفت قبلی در این مورد حایز اهمیت می باشد. اولی تئوری بسیار مهم دیویدسون است که از طریق تجربی نیز صحت آن تأیید گردیده (نگاه کنید به Harrison, Davidson, ۱۹۶۳) تئوری مذکور اصول جریان سیال را در حوالی یک حباب متصاعد شونده گاز بیان می نماید. دیویدسون نشان داد که برای یک حباب گاز صعود کننده مانند آنچه که در بستر حبابی سیال وجود دارد مطالب زیر صادق می باشد:

- ۱ - حبابهای گاز در کنار یکدیگر باقی می مانند و مانند یک حلقه دود بشدت - دوران نموده و تنها اندکی بداخل فاز معلق نفوذ می کنند. این ناحیه نفوذ به نام ابر موسوم است زیرا حبابهای صود کننده را مانند ابری می پوشاند.
- ۲ - کلیه کمیت های مذکور مانند سرعت صعود، ضخامت ابر، شدت دوران، توابع ساده های از اندازه حباب متصاعد شونده هستند.

مطلب مهم و جالب در مورد مشاهدات فوق چنانکه در شکل ۳۸ نشان داده شده اینست که حباب گاز خیلی بیشتر از آنچه تصور میرفت از فاز معلق جدا می باشد.

دومین مطالعه با اهمیت مشاهدات Rowe و Partridge (۱۹۶۲) می باشد باین ترتیب که هر حباب گاز دنباله قایل ملاحظه ای از اجسام جامد را بهمراه خود بسمت بالای بستر می کشاند. این دو مطالعه و پیشرفت مهم اساس یک دسته از مدل های هیدرودینامیکی را تشکیل می دهند که پارامتر آنها اندازه حباب بوده و سایر کمیت ها بتوسط این پارامتر بدست می آیند. ما در اینجا اولین و ساده ترین مدلها را که مدل بستر حبابی Levenspiel و Kunii (۱۹۶۸) می باشد بطور خلاصه مورد

مطالعه قرار می‌دهیم . در این مدل فرض میشود که :

- ۱ - حبابها یک اندازه بوده و بطور یکسان در سراسر بستر توزیع شده‌اند .
 - ۲ - جریان گاز در حوالی حباب صعود کننده از مدل دیویدسون تبعیت می‌نماید .
 - ۳ - هر حباب دنباله‌ای از اجسام جامد را بهمراه خود میکشاند که سبب دوران آنها در بستر می‌گردد . باین ترتیب که فراز جریان در پشت حبابها و فرود جریان در فاز معلق قرار می‌گیرند .
 - ۴ - فاز معلق در حداقل شرایط جریان قرار دارد و بنابراین سرعتهای نسبی گاز و جامد بدون تغییر می‌مانند .
- بر اساس این فرضیات بیلان جرمی جسم جامد و گاز بترتیب ، بصورت زیر نوشته می‌شوند :

$$(66) \quad \left(\begin{array}{c} \text{اجسام جامد پائین} \\ \text{رونده در فاز معلق} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{اجسام حامد بالا رونده به} \\ \text{همراه حباب} \end{array} \right)$$

$$(67) \quad \left(\begin{array}{c} \text{گاز بالا رونده} \\ \text{در فاز معلق} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{حبابهای گاز} \\ \text{بالا رونده} \end{array} \right) = \text{عبور کلی گاز}$$

با فرض

$$(68) \quad u_{br} = 0.711(gd_b)^{1/2} \quad \text{سرعت صعود یک حباب تنها در بستر سیال}$$

$$\epsilon_{mf} = \quad \text{فضای تهی بستر در شرایط حداقل جریان}$$

$$\alpha = \quad \text{حجم دنباله حباب / حجم حباب}$$

بیلان مواد ، سرعت صعود ، ابر و دنباله را بشکل زیر بدست خواهد داد .

$$(69) \quad u_b = u_o - u_{mf} + u_{br} = u_o - u_{mf} + 0.711(gd_b)^{1/2}$$

جزء بستر متشکل از حباب :

$$(70) \quad \delta = \frac{u_o - (1 - \delta - \alpha\delta)u_{mf}}{u_b} \approx \frac{u_o - u_{mf}}{u_b}$$

جزء بستر متشکل از ابر:

$$\beta = \frac{3\delta u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf}/\epsilon_{mf}} \quad (71)$$

جزء بستر متشکل از دنباله حبابها:

$$\alpha\delta \quad (72)$$

جزء بستر در جریان پائین رونده فاز معلق شامل ابر:

$$1 - \delta - \alpha\delta \quad (73)$$

سرعت پائین رونده جامدات معلق:

$$u_s = \frac{\alpha\delta u_b}{1 - \delta - \alpha\delta} \quad (74)$$

سرعت صعود گاز در فاز معلق

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\epsilon_{mf}} - u_s \quad (75)$$

با استفاده از تئوری Davidson در مورد دوران حباب - ابر و تئوری درباره نفوذ ابر در فاز معلق، میزان معادله گاز بین حباب و ابر بصورت زیر

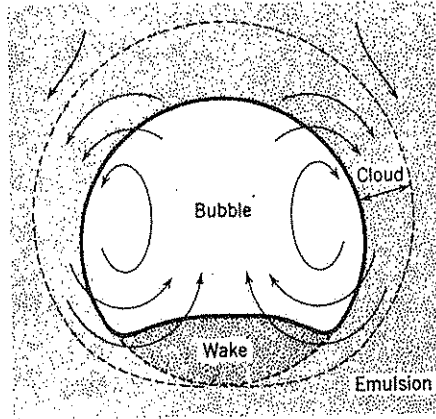
$$K_{bc} = \frac{\text{بدست می آید} \cdot (\text{حجم گازی که از حباب به ابر و ابر به حباب میرود/ثانیه})}{(\text{حجم حباب})} \quad (76)$$

$$= 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{g^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{1/2}} \right)$$

و بین ابر و فاز معلق:

$$K_{ce} = \frac{(\text{interchange volume/sec})}{(\text{volume of bubble})} \approx 6.78 \left(\frac{\epsilon_{mf} \mathcal{D} u_b}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (77)$$

نتیجه غیر منتظره‌ای که از این مدل حاصل می‌شود اینست که مسیر جریان گاز در u_o زیاد یا وقتی $u_o > 3 \sim 11 u_{mf}$ باشد، معکوس گردیده و بسمت پائین جاری



شکل ۳۸ - نمایش یک حباب گاز کامل بر اساس تئوری حرکت Davidson

و دنباله Rowe

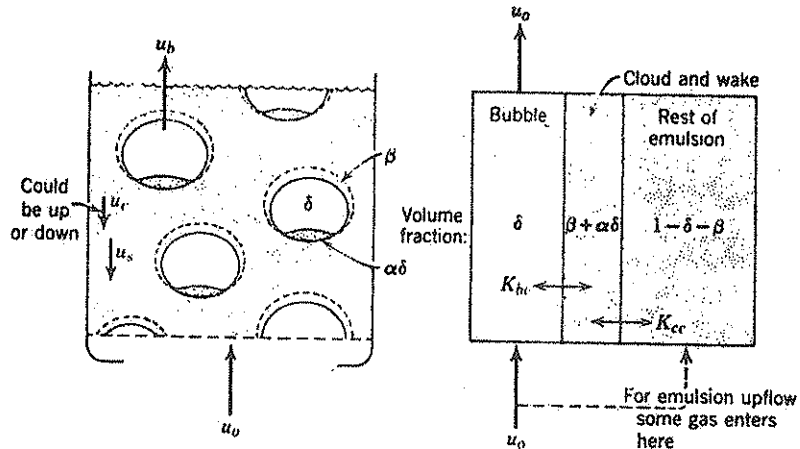
می‌گردد. این مطلب در سالهای اخیر از طرق مختلف به ثبوت رسیده است. معادله فوق نشان می‌دهد که با دانستن ϵ_{mf} و تخمین مقدار α و اندازه گیری u_{mf} و u_0 کلیه کمیتها و حجمهای نواحی مختلف را می‌توان بر حسب یک پارامتر یعنی اندازه حباب معین نمود.

شکل ۳۹ نمایشگر مدل مورد بحث می‌باشد. کاربرد این مدل در محاسبه میزان تبدیل واکنشها ساده و مستقیم بوده و در فصول آینده بررسی خواهد گردید.

اخیراً "مدلهای هیدرودینامیکی دیگری نیز بر اساس ترکیبی از فرضیات مختلف وضع گردیده‌اند مانند:

- تغییر اندازه حباب با ارتفاع بستر
- صرفنظر از مقاومت حباب - ابر
- صرفنظر از مقاومت ابر - امولسیون
- حبابهای غیر کروی

در تمام موارد اساس مدلهای هیدرودینامیکی بر مشاهدات عملکرد بستر مورد نظر با شدتهای جریان معلوم از گاز و اجسام جامد باید گذارده شود و این بسترها با توجه به قسمت توزیع و نحوه قرار گرفتن پره‌ها و غیره حبابهای درشت و یا ریز تولید می‌نمایند



شکل ۳۹ - نحوه جریان در بسترهای سیال مطابق مدل بستر حبابی

و بنابراین اندازه حباب مهمترین پارامتر در این نوع مدلهاست. نتیجه حاصل از این بحث اینستکه مدلهایی که در آنها مسئله تغییر اندازه حباب با تغییر شرایط در نظر گرفته نشده مسلماً " ناقص می باشد. قدرت و دامنه کاربرد مدلهای هیدرودینامیکی کاملاً روشن است بعنوان مثال، سادهترین نوع آنها که در این بخش مورد مطالعه قرار گرفت مطلب غیر منتظرهای را پیش بینی نمود (قسمت اعظم گاز ممکنست به سمت پائین بستر جریان یابد) که بعداً به تأیید رسید. مسئله مهمتر در مورد مدلهای مذکور اینستکه میتوان آنها را امتحان کرده و صحت یا سقم مدلها را بسادگی نشان داد زیرا تنها پارامتر آنها یعنی اندازه حباب را ممکنست با مشاهدات تجربی مقایسه نمود.

تذکره نهائی

آزمایشهای ردیاب برای تعیین انحرافهای قابل توجه جریان از حالت کامل و زیر نظر گرفتن این انحرافها مناسبترین وسیله می باشد همچنین از این طریق میتوان میزان تبدیل واکنشها را معین نمود که در مورد واکنشهای درجه اول کاملاً صحیح و در واکنشهای دیگر تقریبی است.

در فصل آینده واکنشهای غیر خطی بررسی خواهند گردید.

در دستگاههایی که بخوبی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند جریان سیال بحالت ایده‌آل بسیار نزدیک می‌باشد و در نتیجه پائین‌تر بودن عملکرد دستگاه از حالت کامل ناچیز و بدون اهمیت خواهد بود. البته حالت‌های استثنائی هم وجود دارد بخصوص وقتی که توزیع محصولات واکنش مورد نظر باشد. انحرافهای زیاد از حالت ایده‌آل معمولاً "بوسیله ناهنجاریهایی در عملکرد دستگاه مثل کانالیزه شدن و ایجاد جریانهای جانبی و غیره مشخص می‌شوند."

در بسترهای حبابی سیال معمولاً "جریان گاز از حالت ایده‌آل انحراف زیادی پیدا میکند و متاسفانه روشهای ساده ردیاب در این موارد خیلی مفید نخواهند بود. با اینهمه طراحی مناسب دستگاهها (پره‌ها و توزیع کننده) میتواند تا حد بسیار زیادی از جریانهای نامطلوب سیال جلوگیری نماید."

مراج

- Aris, R., *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 266 (1959).
 ———, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A235**, 67 (1956).
 Bischoff, K. B., Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology, 1961.
 ———, and Dedrick, R. L., *J. theor. Biol.*, **29**, 63 (1970).
 Danckwerts, P. V., *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953).
 Davidson, J. F., and Harrison, D., *Fluidized Particles*, Cambridge University Press, New York, 1963.
 Douglas, J. M., and Bischoff, K. B., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **3**, 130 (1964).
 Gilliland, E. R., and Knudsen, C. W., Paper 16d, A.I.Ch.E. Annual Meeting, Chicago, Dec. 1970.
 ———, Mason, E. A., and Oliver, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1777 (1953).
 Harrell, Jr., J. E., and Perona, J. J., *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **7**, 464 (1968).
 Himmelblau, D. M., and Bischoff, K. B., *Process Analysis and Simulation*, John Wiley & Sons, New York, 1968.
 Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1969.
 ——— and Levenspiel, O., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **7**, 446 (1968).
 Levenspiel, O., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 343 (1958).
 ——— and Bischoff, K. B., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1431 (1959); **53**, 313 (1961).
 ———, Lai, B. W., and Chatlynne, C. Y., *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1611 (1970b).
 ———, and Smith, W. K., *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 227 (1957).
 ———, and Turner, J. C. R., *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1605 (1970a).
 Levich, V. G., Markin, V. S., and Chismadzhev, Y. A., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1357 (1967).
 Naor, P., and Shinnar, R., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **2**, 278 (1963).
 Pasquon, I., and Dente, M., *J. Catalysis*, **1**, 508 (1962).
 Pethö, A., *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 807 (1968).
 Rowe, P. N., and Partridge, B. A., Proc. Symp. on Interaction between Fluids and Particles, Inst. Chem. Engrs. p. 135, June 1962.
 Taylor, G. I., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **219A**, 186 (1953); **225A**, 473 (1954a).
 ———, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **223A**, 446 (1954b).
 Tichacek, L. J., *A.I.Ch.E. Journal*, **9**, 394 (1963).
 van der Laan, E. Th., *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 187 (1958).
 van der Vusse, J. G., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 507 (1962).
 Voncken, R. M., Holmes, D. B., and den Hartog, H. W., *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 209 (1964).
 von Rosenberg, D. U., *A.I.Ch.E. Journal*, **2**, 55 (1956).
 Wehner, J. F., and Wilhelm, R. H., *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 89 (1956).

مسائل فصل نهم

مسائل این فصل بترتیب زیر طبقه بندی شده اند :

مسائل ۱ تا ۲۰ - روشهای عمومی و مدل‌های یک پارامتری

مسائل ۲۱ تا ۳۵ - طرح و انطباق مدل‌های چند پارامتری

۱- یک ظرف را که بنحو خاصی طراحی شده بعنوان رآکتور برای انجام یک واکنش درجه اول در فاز مایع بکار می‌برند. چون گمان می‌رود که جریان در این ظرف غیر ایده‌آل باشد، آزمایش ردیاب را انجام می‌دهند. غلظت‌های داده شده در جدول نمایشگر عکس‌العمل سیستم در مقابل تابع ورودی دلتا از ردیاب به مدخل ظرف است که در محل خروجی ظرف قرائت گردیده است. میزان تبدیل واکنش در این ظرف چه مقدار می‌تواند باشد در صورتیکه این میزان در یک رآکتور مخلوط‌کننده (mixed) با همین زمان پر شدن ۸۲/۱۸ درصد گردد.

زمان ، ثانیه	10	20	30	40	50	60	70	80
غلظت ردیاب	0	3	5	5	4	2	1	0

(به واحد دلخواه)

حدس زده می‌شود که مدل‌های پراکندگی و مخازن پشت سر هم به شکل غیر دقیقی

مبین نحوه جریان در رآکتور مذکور باشند .

۲ - سیالی با شدت جریان ثابت از ۱۰ مخزن پشت سر هم عبور می نماید ضربه‌ای از ردیاب در اولین مخزن تزریق گردیده و مدت زمانی که ردیاب سیستم را ترک میکند اندازه‌گیری میشود و نتایج زیر بدست می‌آید .

حداکثر غلظت = 100 millimole/liter

گسترش ردیاب = ۱ دقیقه

اگر ۱۰ مخزن دیگر بطور پشت سر هم به مخازن اصلی اتصال یابد مطلوبست :

(الف - حداکثر غلظت ردیاب خروجی از سیستم جدید

(ب) گسترش ردیاب

(ج) چگونگی تغییر پخش نسبی ردیاب با تعداد مخازن E

۳ - تعداد مخازن پشت سر هم لازم را که مبین منحنی تقریباً " متقارن " مقارن E

شکل p14 باشد بدست آورید .

۴ - پس از یک ضربه ورودی از ردیاب به یک مخزن ، غلظت‌های خروجی مطابق

جدول زیر حاصل گردیده است :

زمان ، دقیقه	1	3	5	7	9	11	13	15
غلظت (واحد دلخواه)	0	0	10	10	10	10	0	0

میخواهیم نحوه جریان سیال در مخزن را بوسیله مدل مخازن پشت سر هم بیان نمائیم . با استفاده از روش تطبیق ناهماهنگی‌ها تعداد مخازن لازم را بدست آورید .

۵ - شکایت‌هایی درباره کشته شدن تعداد زیادی ماهی در طول رودخانه اوهایو

که ناشی از ریختن مواد بسیار سمی بداخل رودخانه می‌باشد واصل میگردد . ایستگاه‌های کنترل آب در سین سیناتی و پورتموت اوهایو (بفاصله ۱۱۹ مایل از یکدیگر) گزارش می‌دهند که توده‌گسترده‌ای از فنل در طول رودخانه در حرکت بوده و ظن قوی می‌رود که همان عامل آلودگی آب باشد . عبور این توده از ایستگاه کنترل آب پورتموت ۹ ساعت طول کشیده و غلظت آن در ۸ صبح روز دوشنبه بمقدار حداکثر خود رسیده است . در حدود ۲۴ ساعت بعد غلظت ماکزیم توده فنل در سین سیناتی ملاحظه گردیده و عبور آن از این ایستگاه نیز ۱۲ ساعت بطول انجامیده است .

فنل در مراکز مختلفی در کناره رودخانه اوهایو تولید می‌گردد و فواصل این

نقاط در فراز رودخانه از شهر سین سیناتی به قرار زیر می‌باشد :

اشلند ، کنتاکی - ۱۵۰ مایل فراز جریان
 هانتینگتون ، ویرجینیای غربی - ۱۶۸ مایل
 پومروی ، اوهایو - ۲۲۲ مایل
 پارکربورگ ، ویرجینیای غربی - ۲۹۰ مایل
 ماریتا ، اوهایو - ۳۰۳ مایل
 ویلینگ ، ویرجینیای غربی - ۳۸۵ مایل
 استوبن ویل ، اوهایو - ۴۲۵ مایل
 پیتزبورگ ، پنسیلوانیا - ۵۰۰ مایل

با استفاده از این اطلاعات در مورد منبع آلودگی چه نظری میتوان داد؟
 ۶- آب را از دریاچه‌ای بوسیله پمپ کشیده و سپس از یک لوله طویل به صورت
 جریان درهم عبور می‌دهند. توده‌ای از ردیاب را به مدخل لوله در دریاچه تزریق نموده
 و غلظت آنرا در دو نقطه بفاصله L از یکدیگر اندازه‌گیری میکنند. زمان اقامت متوسط
 سیال بین این دو نقطه ۱۰۰ ثانیه و میزان گستردگی دو علامت ثبت شده به ترتیب:

$$\sigma_1^2 = 800 \text{ sec}^2$$

$$\sigma_2^2 = 900 \text{ sec}^2$$

میباشد.

گستردگی منحنی C مربوط به قسمتی از لوله را که از اثرات انتهایی برکنار
 و بطول $L = 15$ است بدست آورید.

۷- می‌دانیم که هرچقدر لوله‌ای طویل‌تر باشد جریان سیال در آن به حالت
 plug نزدیکتر خواهد بود. به عنوان مثالی از اثر طول لوله، فرض کنید سیالی در یک
 لوله بقطر یکسانتیمتر جریان دارد. اگر RTD مربوط به ده مخزن پشت سر هم نمایشگر
 تقریبی جریان plug در این لوله باشد، پیدا کنید طول لازم از لوله مذکور را برای
 آنکه جریان در تحت شرایط زیر بصورت plug انجام گیرد:

(الف) مایعی ($sc=1000$) در $Re_t = 10 \cdot 10^3 \cdot 10^5$ جریان دارد

(ب) گازی ($sc=1$) در $Re_t = 10 \cdot 10^3 \cdot 10^5$ جریان دارد

۸- سیستمهای زیر را بر اساس شدت انحراف آنها از جریان plug بترتیب

مشخص نمائید. در تمام موارد ظرف بطول ۳ متر و قطر ۳ سانتیمتر می‌باشد.

(الف) - لوله خالی، مایعی در $Re_t = 10000$ جریان دارد.

- (ب) - لوله خالی، گازی در $Re_t = 100000$ جریان دارد.
- (ج) - لوله از کراتی بقطر ۴ میلیمتر پر شده و $\epsilon = 0,4$ و $Re_p = 200$ میباشد.
- ۹ - جریانی از یک گاز که به صورت آرام است در یک رآکتور لوله‌ای مورد ترکیب قرار می‌گیرد. می‌خواهیم میزان ترکیب را چهار برابر نمائیم (در T ثابت) و برای این عمل دو روش موجود است:
- (الف) - طول رآکتور را چهار برابر نموده و d_c را تغییر ندهیم.
- (ب) - قطر رآکتور را دو برابر نموده و L را تغییر ندهیم
- میزان انحراف از جریان plug را در این دو سیستم بزرگتر با واحد فعلی مقایسه نمائید. کدامیک از دو روش را ترجیح می‌دهید.
- داده‌ها - فرض کنید طول رآکتور باندازه‌ایست که مدل پراکندگی درباره آن صدق میکند و با وجود بالا بودن عدد رینولدز در تمام سیستمها جریان به صورت آرام انجام می‌گیرد.
- ۱۰ - جریانی در یک ظرف بسته وجود دارد که در آن $D/ul = 0.2$ است. می‌خواهیم این ظرف را با مدل مخازن پشت سر هم تطبیق دهیم. N را چه مقدار باید انتخاب نمائیم؟
- ۱۱ - دوازده متر از لوله‌ای بترتیب زیر پر شده است. ۱ متر از مواد جامد بقطر ۲ میلیمتر، ۹ متر از مواد بقطر یک سانتیمتر و ۲ متر از مواد بقطر ۴ میلیمتر. میزان ناهماهنگی در منحنی C خروجی این قسمت از لوله را بدست آورید در صورتیکه زمان عبور سیال از آن ۲ دقیقه باشد. فضای تهی بستر را ثابت و شدت پراکندگی سیال را نیز ثابت و برابر $D/ud_p = 2$ فرض نمائید.
- ۱۲ - در اینجا ترمی را بنام طول واحد پراکندگی تعریف می‌نمائیم و آن عبارت از طولی از ظرف است که در آن اختلاطی معادل یک مخزن اختلاط ایده‌آل انجام می‌گیرد.
- (الف) طول یک واحد پراکندگی را برای ظرفی که طول آن باندازه‌ایست که انحراف از جریان plug در آن ناچیز میباشد بدست آورید.
- (ب) طول یک واحد پراکندگی را در مورد آب جاری در لوله‌ای با اعداد رینولدز ۵، ۵۰۰ و ۵۰۰۰۰ محاسبه نمائید.
- (ج) طول یک واحد پراکندگی را برای آب و هوای جاری در یک بستر پر شده با عدد رینولدز ۱۰۰ قطعات بدست آورید.

(د) جواب قسمت (ج) چه کمکی در انتخاب مدل برای فرآیند حقیقی اختلاط در یک بستر پر شده می‌نماید.

۱۳ - عملکرد رآکتورهای کوتاه با جریان آرام سیال - جریان آرام - سیال را در یک رآکتور لوله‌ای که طول آن آنقدر کوتاه است که مدل پراکندگی در مورد آن صدق نمی‌نماید در نظر می‌گیریم. در این حالت، پیش‌بینی نحوه عملکرد رآکتور بسیار مشکل می‌باشد معه‌ذا میتوان تخمین غیر دقیقی از رفتار مورد انتظار چنین رآکتوری را بدست داد.

بعنوان مثال - واکنش درجه اول $A \rightarrow R$ با $X_{A,plug}$ را در نظر می‌گیریم. با یادآوری اینکه در جریان آرام سرعت ماکزیمم سیال در محور مرکزی لوله دو برابر سرعت متوسط بوده و این مین کوتاه‌ترین زمان اقامت در رآکتور می‌باشد، حد پائین میزان تبدیل مورد انتظار را تخمین بزنید.

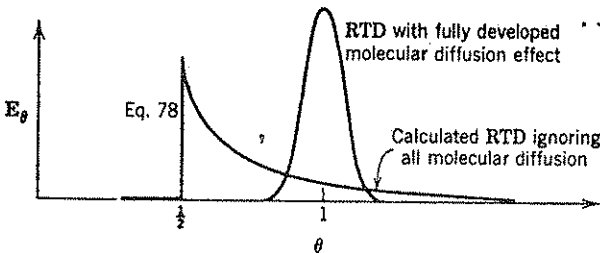
۱۴ - عملکرد رآکتورهای کوتاه با جریان آرام سیال (دنباله) بمنظور بهبود - تخمین حاصل از مسئله قبل، باید توجه کرد که در جریان آرام بدون نفوذ مولکولی (بدون اختلاط شعاعی) RTD با معادلات زیر بیان می‌گردد.

$$E_{\theta} = \begin{cases} \frac{1}{2\theta^3} & \text{for } \frac{1}{2} \leq \theta < \infty \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (78)$$

دخالت نفوذ شعاعی در نفوذ مولکولی سبب باریکتر شدن RTD گردیده و سرانجام عملکرد رآکتور مطابق مدل پراکندگی صورت خواهد گرفت، شکل P.14 این دو نوع توزیع را نشان میدهد.

نظر باینکه یک توزیع گسترده موجب انحراف بسیار زیاد از جریان plug میشود، RTD معادلات (78) مبین غیر دقیق‌ترین تخمین از رفتار رآکتور خواهند بود. برای واکنش مذکور در مسئله قبل حد پائین میزان تبدیل را معین کرده و آنرا با

نتیجه مسئله ۱۳ مقایسه نمائید.



شکل P.14 - جریان آرام در لوله‌های پیچدار

۱۵ - سرعت یک واکنش درجه اول متجانس در فاز مایع را یک رآکتور جاری مطالعه می نمایند. برای حصول جریان تقریبی plug ، ۴۸ سانتیمتر طول رآکتور را با دانه های غیر متخلخل بقطر ۵ میلیمتر پر کرده اند ، در صورتیکه بازمان اقامت متوسط ۱ ثانیه میزان تبدیل ۹۹ درصد باشد ، ثابت سرعت واکنش درجه اول مذکور را بدست آورید .

(الف) فرض کنید که جریان سیال در رآکتور بصورت plug باشد .

(ب) انحراف جریان حقیقی سیال از حالت plug را در نظر بگیرید .

(ج) خطای محاسبه k اگر انحراف از جریان plug منظور نشود چه مقداری میباشد .

داده ها - فضای تهی بستر $\epsilon = 0.4$

عدد رینولدز قطعات $Re_p = 200$

۱۶ - رآکتورهای لوله ای جهت عمل کراکینگ حرارتی را با فرض جریان plug طرح می نمایند . با احتمال اینکه جریان غیر ایده آل عامل مهمی در این مورد است که از آن صرف نظر می گردد ، بطور تقریبی نقش آنرا مطالعه می نمائیم . برای اینکار فرآیند ایزوترمالی را که در یک رآکتور لوله ای به قطر داخلی ۲/۵ سانتیمتر انجام میشود و عدد رینولدز سیال ۱۰۰۰۰ می باشد در نظر می گیریم . واکنش کراکینگ تقریباً " از درجه اول است ، اگر محاسبات نشان دهد که در یک رآکتور plug بطول ۳ متر میزان تجزیه ۹۹ درصد است ، طول رآکتور با احتساب جریان غیر ایده آل چقدر باید بلندتر باشد تا همان میزان تبدیل بدست آید .

۱۷ - مشخصات جریان سیال در یک رآکتور بوسیله منحنی ج نرمال نشده که در جدول p17 مشاهده می گردد داده شده است . با توجه به شکل منحنی احساس می شود که یکی از دو مدل پراکندگی یا مخازن پشت سر هم مبین نحوه جریان در رآکتور فوق باشند .

(الف) میزان تبدیل در این رآکتور را با فرض صادق بودن مدل پراکندگی بدست آورید .

(ب) با فرض صدق مدل مخازن پشت سر هم ، تعداد مخازن لازم را که نمایشگر سیستم هستند و نیز میزان تبدیل را محاسبه نمائید .

(ج) میزان تبدیل را با استفاده مستقیم از منحنی ردیاب بدست آورید .

(د) در مورد تفاوت های موجود در نتایج حاصل اظهار نظر نموده و نتیجه ای را که مطمئن تر میدانید مشخص کنید .

		جدول P17	
Time	Tracer Concentration	Time	Tracer Concentration
1	9	10	67
2	57	15	47
3	81	20	32
4	90	30	15
5	90	41	7
6	86	52	3
8	77	67	1

داده‌ها - واکنش ابتدائی در فاز مایع به صورت: محصولات $A + B \rightarrow$ بوده و مقدار B خیلی بیشتر از A در نظر گرفته میشود بنحویکه واکنش را بتوان از درجه اول فرض کرد. بعلاوه اگر جریان بصورت plug باشد میزان تبدیل در رآکتور ۹۹ درصد خواهد بود.

۱۸ - مسئله قبل را با تغییرات زیر مجدداً حل کنید. واکنش ابتدائی در فاز مایع بصورت: محصولات $A + B \rightarrow$ بوده و مدل‌های مساوی از اجسام A و B وارد رآکتور میگرددند و در صورت وجود جریان plug در رآکتور میزان تبدیل ۹۹ درصد خواهد بود.

۱۹ - قرار است خطلوله‌ای بطول ۱۰۰ کیلومتر برای انتقال شراب از محل تولید به قسمت توزیع ساخته شود. و باپستی شرابهای قرمز و سفید را بنوبت از این خطلوله عبور دهند. طبیعتاً در هنگام تعویض ارسال یکنوع به دیگری ناحیه‌ای از شراب رزه ایجاد می‌گردد. میزان تولید شراب رزه را باید بحدافل برسانند زیرا این نوع شراب زیاد مطلوب نبوده و بازار خوبی ندارد.

(الف) اندازه خط لوله برای یک عدد رینولدز ثابت، چه اثری در مقدار تولید شراب رزه خواهد داشت.

(ب) در یک شدت جریان حجمی ثابت در ناحیه جریان درهم، اندازه خطلوله‌ای که تولید شراب رزه را بحدافل برساند بدست آورید.

(ج) با فرض آنکه خط لوله در حال حاضر مورد استفاده می‌باشد، در چه شدت جریان تولید شراب رزه بحدافل خواهد رسید.

۲۰ - غالباً از یک خطلوله برای انتقال بیش از یک جسم استفاده می‌شود. این مواد را بنوبت و پشت سر هم از لوله عبور میدهند و در هنگام تعویض یک ماده با

دیگری ناحیه‌ای از اختلاط دو سیال دنبال هم در لوله ایجاد می‌گردد. فرض میکنیم در یک لوله بقطر داخلی ۳ سانتیمتر سیال مقدم A و B سیال دنبال آن باشد.

(الف) اگر عدد رینولدز متوسط سیالهای جاری ۱۰۰۰۰ فرض شود عرض ناحیه اختلاط ۱۰ تا ۹۰ درصد را در ۱۰ کیلومتری نقطه ورود سیالها به لوله در فرود جریان محاسبه نمائید.

(ب) عرض ناحیه اختلاط ۱۰ تا ۹۹ درصد را در این نقطه بدست آورید (۱۰ تا ۹۹ درصد اختلاط باین معنی است که تا ۱۰ درصد از B در A میتواند وجود داشته باشد ولی بیش از یک درصد از A در B نمیتواند موجود باشد)

(ج) عرض ناحیه اختلاط ۱۰ تا ۹۹ درصد را در ۱۶۰ کیلومتری نقطه ورود سیالها در فرود جریان محاسبه کنید.

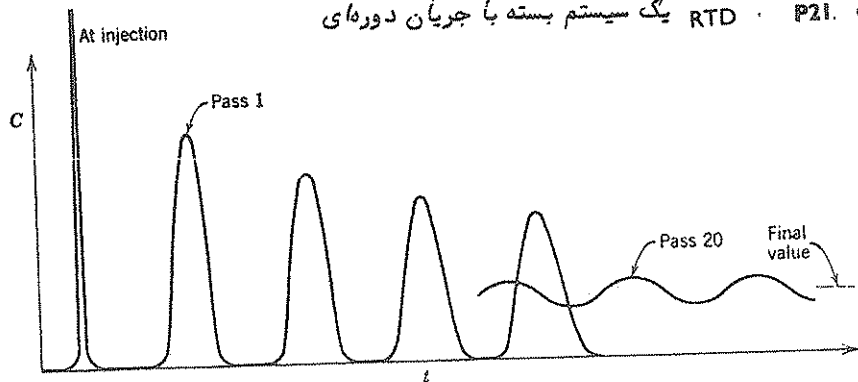
(د) در یک شدت جریان ثابت، تغییر عرض ناحیه اختلاط را با طول لوله بدست آورید.

برای مطالعه بیشتر به *Petroleum Refiner, 37, 191 (March 1958)*

مراجعه کنید.

۲۱- پس مانداریهای سیال رادیو آکتیو قوی را "در مخازن بی خطر" که عبارت از لوله‌های نازک طویل (۲۰ متر به ۱۰ سانتیمتر) با شیب کمی است انبار می‌نمایند. بمنظور جلوگیری از ته نشین شدن و ایجاد "نقاط داغ" و نیز اطمینان از یکنواختی محتویات مخازن قبل از نمونه برداری، سیال در این لوله‌ها دور میزند. برای وضع یک مدل جریان به سیالی که در یک مدار بسته دور می‌زند، ضربه‌ای از ردیاب تزریق شده و در نتیجه منحنی شکل P21 ثبت می‌گردد. بر اساس این اطلاعات یک مدل مناسب برای این سیستم وضع نموده و پارامترهای آنرا معین کنید.

شکل P21. RTD یک سیستم بسته با جریان دوره‌ای



۲۲ - شکلهای P22a و P22b نتایج دو آزمایش ردیاب را که در دو ظرف مختلف و با استفاده از روش پلکانی انجام شده (تغییر از آب نمک، به آب شهر) نشان می‌دهند. در هر دو مورد $v = 100 \text{ liters/min}$ و $V = 80 \text{ liters}$ بوده. مدل‌هایی که نمایشگر نتایج فوق هستند مشخص نمائید.

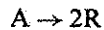
۲۳ - (الف) - مدلی برای نمایش جریان در ظرفی که عکس‌العمل آن در مقابل تزریق پلکانی ردیاب بصورت بدون بعد در شکل P23 نشان داده شده بدست آورید. (ب) برای نشان دادن آنکه بعضی اوقات بیش از یک مدل یا منحنی ردیاب مشخصی تطبیق می‌نماید. مدل دومی برای ظرف مذکور در فوق پیشنهاد کنید.

۲۴ - (الف) - مشخصات مهم منحنی C مربوط به مدل شکل P24 را رسم نمائید.

(ب) - تمرین فوق را برای ظرفی که طول آن ۴ برابر اولی است ($N = 40$) تکرار کنید.

۲۵ - آزمایش ردیاب را در ظرفی بحجم $V = 100 \text{ liters}$ و با شدت جریان ورودی $v = 100 \text{ liter/min}$ آب انجام می‌دهند. عکس‌العمل ظرف در مقابل ضربه ردیاب در شکل P25 مشاهده میشود، یک مدل جاری برای ظرف مذکور پیشنهاد کنید.

۲۶ - میزان تبدیلی برابر ۶۰ درصد در مورد واکنش درجه اول گازی:



که در یک رآکتور جاری به حجم $V = 100 \text{ cm}^3$ و با شدت جریان $v_{in} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ خویاک ورودی متشکل از ۲۵ درصد A و ۷۵ درصد گاز بی‌اثر انجام می‌گیرد. مشاهده شده است.

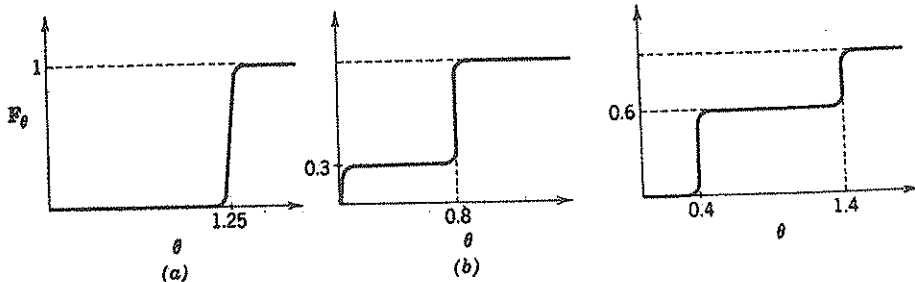
قبل از آنکه بتوان ثابت سرعت واکنش را محاسبه کرد، باید نحوه جریان سیال در رآکتور معلوم گردد و باین جهت آزمایش با ردیاب را بصورت زیر انجام می‌دهند. در ضمن واکنش، ردیاب را بصورت تابع δ وارد رآکتور کرده و غلظت ردیاب خروجی را در زمانهای مختلف اندازه‌گیری می‌نمایند نتیجه در شکل P25 مشاهده میشود.

(الف) - یک مدل جاری برای این رآکتور پیشنهاد کنید.

(ب) - ثابت سرعت واکنش درجه اول فوق را محاسبه نمائید.

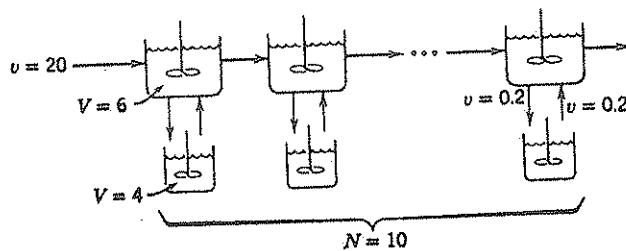
۲۷ - Gilliland و همکاران (۱۹۵۳) گزارش کرده‌اند که جریان ردیاب

گازی در بستر سیال مورد مطالعه آنها $(d_t \approx 7.6 \text{ cm}, L \approx 2 \text{ m})$ که متشکل از قطعات کاتالیزر میباشد با منحنی F شکل P27 و شیب $b = 1.5$ تطبیق می نماید. مدلی پیشنهاد نمایند که با این نحوه جریان مطابقت کند. همچنین بطور کلی چگونگی ارتباط مقادیر a و b را با پارامتر مدل مورد نظر و نیز با یکدیگر نشان دهید.

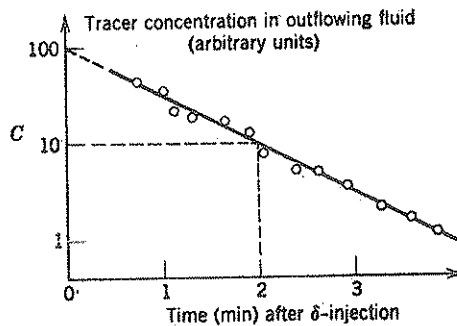


شکل P22

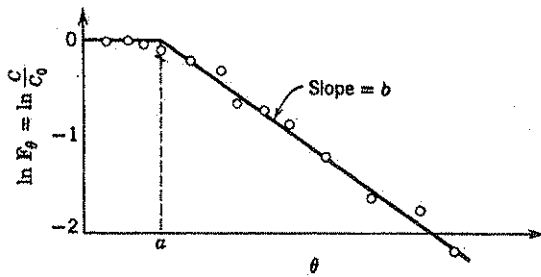
شکل P23



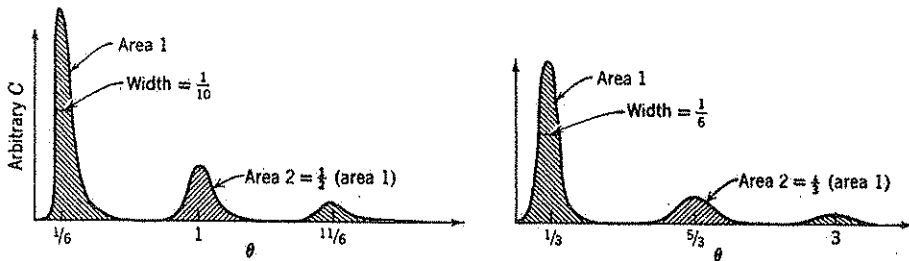
شکل P24



شکل P25



شکل P27



شکل P29

۲۸ - منحنی F مربوط به دو ناحیه جریان پشت سر هم که یکی از آنها مخزن اختلاط با حجم معلومی میباشد داده شده. مطلوبست منحنی F مربوط به ناحیه دیگر.

۲۹ - مدل‌های جاری مبین دو دسته از منحنی‌های ردیاب شکل P29 را بدست

آورید.

۳۰ - با استفاده از یک رآکتور آزمایشی به حجم ۵ لیتر و در تحت شرایط جریان مداوم و بهم زدن شدید، پلیمری جبا خواص مطلوب تهیه می‌نمایند. سیال تا اندازه‌ای ویسکوز بوده و آزمایشی در سیستم ناپیوسته یا سیالی دارای خواص فیزیکی مشابه منحنی ردیاب شکل b ۳۲ را بدست داده است.

برای افزایش مقیاس تا عملکرد نیمه حقیقی و استفاده از رآکتوری به حجم ۵۰۰ لیتر، بایستی شدت آمیختگی سیال را بدون تغییر نگاهداشت و باین منظور قدرت داده شده به واحد حجم سیال را ثابت می‌گیریم.

منحنی ردیاب حاصل در تحت این شرایط در شکل 32a مشاهده می‌گردد آیا شدت آمیختگی سیال کافی بوده است؟

۳۱- گمان می‌رود رآکتور مخلوط‌کننده‌ای که دارای منحنی C زیر می‌باشد به صورت ایده‌آل عمل نمی‌نماید. مدلی که با این رآکتور حقیقی تطبیق کند بدست آورید منحنی C با استفاده از یک رآکتور به حجم ۱۰۰ لیتر و شدت جریان ۲۰ لیتر از ساء در دقیقه حاصل گردیده است.

θ	0.1	0.4	0.8	1.5	1.8	2.5	3.7	4.4	5.6	7.1
C_θ	1.4	0.80	0.38	0.12	0.080	0.040	0.020	0.015	0.010	0.006

۳۲- Δ^9 - تتراهیدروکانابینول یا THC تشکیل دهنده اصلی و فعال ماری جوانا است.

اگر THC که یکی از کربن‌های آن ^{14}C باشد به انسان تزریق شود در پلاسمای خون بصورت زیر باقی می‌ماند. (Science. 170, 1320 (1970))

زمان پس از تزریق THC	غلظت THC در پلاسما که با اندازه‌گیری کربن رادیو اکتیو مشخص گردیده است
0	380
15 min	280
30 min	220
45 min	160
1 hr	125
2 hr	60
3 hr	45
6 hr	37
24 hr	30
48 hr	21
72 hr	16

(الف) - نتایج فوق را با مدل جاری K شکل ۳۳ تطبیق داده و مقادیر پارامترهای این مدل را بدست آورید.

(ب) - بطوریکه از جدول بالا استنباط می‌گردد، نزول اولیه و سریع غلظت THC و سپس تجزیه آهسته‌این جسم، مبین جذب سریع THC بوسیله اندامها و آنگاه آزاد شدن تدریجی آن است. باین ترتیب بنظر می‌رسد که مدل I بهتر از مدل K مبین پدیده مذکور باشد. مدل I را با نتایج فوق تطبیق داده و مقادیر

پارامترها را معین کنید .

(ج) - پارامترهای دو مدل را در این مورد و بطور کلی با یکدیگر مقایسه نمایید .

۳۳- اگر دمای یک راکتور تغییر نماید ، ثابت سرعت واکنش نیز تغییر نموده و در یک زمان پر شدن ثابت میزان‌های تبدیل متفاوتی حاصل خواهد شد . فرض می‌کنیم چنین آزمایشی (k متغیر در τ ثابت) و در مورد یک واکنش درجه اول و در راکتور مشخصی انجام می‌گیرد منحنی تغییرات C_A/C_{A0} حاصل برحسب $k\tau$ دارای شیب اولیه $\frac{2}{3}$ بوده و سپس در $k\tau$ بالاتر بصورت اکسپونانسیل نزولی تا مقدار حدی $C_A/C_{A0} = 0.25$ تغییر میکند . مدلی پیشنهاد نمایید که با نحوه جریان در این راکتور تطبیق کند .

۳۴- فرض می‌کنیم نتایج زیر

$\frac{C_A}{C_{A0}}$	0.5	1	2	4	8	18	38	98	∞
$k\tau$	0.84	0.73	0.60	0.47	0.36	0.28	0.24	0.22	0.20

مربوطه آزمایش مذکور در مسئله قبل است . مدل مناسبی که مبین نحوه جریان سیال در این راکتور باشد پیشنهاد نمایید .

۳۵- بدشانسی بیماری آورده است . می‌خواستیم راکتور خود را مجدداً " رنگ نمانیم ولی درست وقتی که دو نفر دانشجوی مهندسی شیمی که کارآموز دوره تابستانی ما بودند می‌خواستند آخرین قطعه رنگ قدیمی را از بدنه راکتور بتراشند ناگهان تمام واحد به صورت تکه‌های فلز رنگ زده ، خرد و متلاشی گردید . خوشبختانه میزان خسارت زیاد نبود ولی پس از آن ، دو دانشجوی خوب کاملاً " غیبتشان زد . من همیشه فکر می‌کردم که مواد خورنده سروکار داریم .

ولی اگر احساسات را کنار بگذاریم باید اذعان کنم که خواباندن فرآیند خرج بر- میدارد و بنابراین بهیچوجه نمی‌خواهیم که چنین اتفاقی تکرار شود .

وضع مالی دانشکده امکان تعویض این راکتور را با یک واحد تجارتي که برقراری جریان مخلوط در آن تضمین شده است بما میدهد . ولی من مطمئن هستم که لزومی ندارد حجم آن باندازه راکتور قبلی باشد . بهره‌وری راکتور اولی تا اندازه‌ای کم بود چون فقط از یک مخزن بنزین بعنوان ظرف اصلی و یک موتور که بهم زن را میگرداند تشکیل شده بود و لوله‌های ورودی و سرریز نزدیک یکدیگر قرار داشتند . حجم راکتور تجارتي چه مقدار باید باشد تا میزان تبدیل در آن برابر با واحد قبلی گردد؟

در زیر کلیه اطلاعات موجود درباره واحد قبلی با انضمام نتایج آزمایشی که بوسیله همان دو پسر خوب با استفاده از بطریهای بزرگ مرکب چین یک چراغ قوه و یک نورسنج عکاسی انجام شده بود داده شده است. حالا شاید بتوانید حدس بزنید که آندو به چه کاری مشغول بودند.

داده‌ها:

راکتور: مخزن استوانه‌ای بطول ۶ متر و ۳۰ متر مکعب حجم مفید ،
واکنش: درجه دوم ابتدائی ، خوراک متشکل از مولهای مساوی از ترکیب شوندگان ،
میزان تبدیل ۶۰ درصد ،
شدت جریان: ۷۵۰ لیتر خوراک در دقیقه
اگر یک بطری بزرگ مرکب چین بطور یکنواخت در تمام حجم راکتور توزیع گردد ،
غلظتی برابر با ۱۰۰ قرائت خواهد گردید ، و برای هر آزمایش یک بطری بمصرف میرسید .

زمان ، دقیقه

غلظت مرکب در محل خروجی
از راکتور

انحرافهای سریع با جهش تا

0-20 sec

۵۰۰۰

10

90

20

55

30

35

40

20

50

10

60

7

80

3

100

1

فضل و مہم

ایچنگلی سیاہا

۲۸ صفحہ

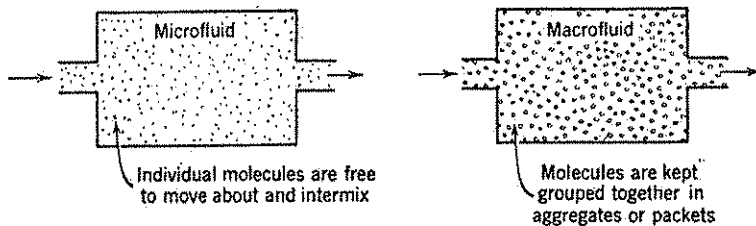
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

آمیختگی سیالها

مسئله مربوط به آمیختگی سیالها هنگام واکنش، اهمیت فوق العاده زیادی در مورد واکنشهای بسیار تند همگون و نیز در تمام سیستمهای غیر همگون دارد. این مطلب دارای دو جنبه است: اول، "درجه جدائی" سیال که آیا آمیختگی در حد میکروسکوپی است (آمیختگی ملکولهای منفرد) یا در حد ماکروسکوپی (آمیختگی توده‌ها، گروهها یا ملکولهای بهم چسبیده؟ و دوم "زمان آمیختگی" که آیا آمیختن سیال در هنگام جریان در ظرف زود یا دیرانجام می‌گیرد.

ابتدا درجه جدائی سیال را در نظر می‌گیریم و برای سهولت، واژه‌هایی را که مبین حالت‌های حدی در آمیختگی سیالها هستند مشخص می‌نمائیم. باین منظور سیال A را بدو صورت ممکن مطابق شکل ۱ فرض می‌کنیم. در حالت اول سیال بهمان ترتیبی است که معمولاً مجسم میشود یعنی ملکولها بصورت منفرد بوده و امکان حرکت و برخورد و مخلوط شدن با سایر ملکولهای سیال را دارند.

چنین سیالی را "سیال ریز یا میکرو" (micro fluid) مینامند. در حالت دوم A متشکل از تعداد بسیاری همبسته‌های کوچک است که هر همبسته محتوی تعداد زیادی مثلاً ۱۰ تا ۱۰۱۸ ملکول می‌باشد. چنین سیالی را "سیال درشت" یا ماکرو (macro fluid) نامگذاری میکنند.



شکل ۱ - جریان سیالهای ریز و درشت کامل. بوسیله آزمایش با ردیاب تفاوت بین آنها را نمیتوان دریافت ولی در مورد واکنشهای شیمیایی نحوه عملکرد این دو نوع سیال ممکنست کاملاً متفاوت باشد.

سیالی که رفتار آن مطابق با یکی از این دو حالت حدی نباشد، سیال "نیمه جدا" نامیده می‌شود. در سیال ریز عمل جدائی بهیچوجه مشاهده نمی‌شود ولی برعکس

در سیال درشت جدائی کامل وجود دارد. در یک سیال حقیقی بسته به خواص و نحوه اختلاط سیال، پدیده جدائی کم و بیش دیده خواهد شد. اکنون زمان آمیختگی را در نظر می‌گیریم. بطور کلی برای انواع متعددی از جریانهای سیال با زمانهای اختلاط دیر یا زود در هنگام عبور از یک ظرف نحوه توزیع زمان اقامت (RTD) یکسان است. بنابراین این عامل نیز باید بررسی گردد. پس بطور خلاصه درجه جدائی ارتباط با عمل اختلاط در مقیاس ملکولی دارد در حالیکه زمان آمیختگی نحوه کلی جریان سیال را در هنگام عبور از ظرف مورد توجه قرار می‌دهد.

نظر باینکه درجه جدائی و زمان آمیختگی اثر مهمی در عملکرد سیستمهای واکنش از جنبه‌های توزیع محصول و حجم راکتور دارد، بایستی مفیدترین نحوه اختلاط و چگونگی ایجاد آن مشخص گردد. ما این مطلب را با مطالعه حالت‌های حدی میکرو و ماکرو و تقدم و تاخر آمیختگی روشن می‌نمائیم و سپس بطور مختصر از فعالیت‌هایی که اخیراً در ارائه مدل‌های مناسب برای حالت‌های نیمه جدا انجام شده است یاد خواهیم کرد. در این مطالعه ابتدا سیستم‌هایی را در نظر خواهیم گرفت که در آنها فقط یک سیال ترکیب می‌شود و سپس سیستم‌هایی که در آنها دو سیال مختلف پس از تماس با یکدیگر ترکیب می‌گردند مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

خود آمیختگی یک سیال منفرد

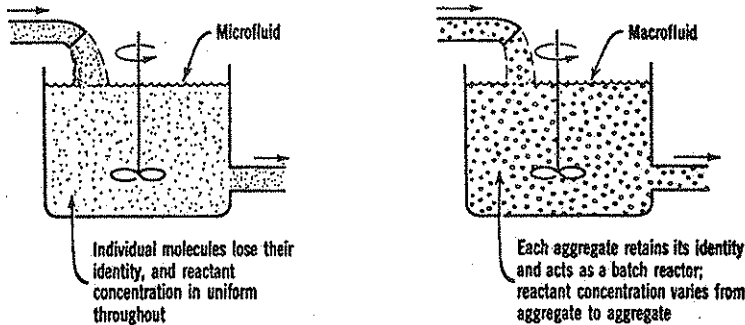
درجه جدائی

حالت معمولی و مورد قبول برای مایع یا گاز، وضعیت سیال ریز یا میکرو است و کلیه مباحث قبلی در مورد واکنش‌های متجانس بر این مینا پایه‌گذاری شده است. اکنون یک سیال درشت یا ماکروی منفردی را در نظر می‌گیریم که به ترتیب در راکتورهای ناپیوسته، plug، و مخلوط‌کننده ترکیب می‌شود و می‌خواهیم ببینیم که این حالت همبستگی چگونه میتواند عملکردی متفاوت با سیال ریز یا میکرو ایجاد نماید.

راکتور ناپیوسته - فرض میکنیم که یک راکتور ناپیوسته مملو از یک سیال درشت A باشد. چون هر همبسته در سیال درشت، خود بصورت یک راکتور ناپیوسته عمل مینماید میزان تبدیل در تمام همبسته‌ها یکسان و در واقع با میزان تبدیلی که از یک سیال ریز یا میکرو حاصل میشود برابر است. بنابراین در عملکرد ناپیوسته درجه جدائی سیال

اثری در میزان تبدیل یا توزیع محصولات واکنش نخواهد داشت. رآکتور plug - نظر بر اینکه جریان plug را میتوان بصورت جریان حاصل از رآکتورهای ناپیوسته کوچک که بدنبال هم از ظرف عبور می نمایند مجسم ساخت، نحوه عملکرد سیالهای میکرو و ماکرو یکسان خواهند بود. در نتیجه درجه جدائی بهیچوجه تأثیری بر میزان تبدیل و یا توزیع محصولات نخواهد گذارد.

رآکتورهای مخلوط کننده - وقتی یک سیال میکرو محتوی ترکیب شونده A مطابق شکل ۲ مورد عمل قرار گیرد، غلظت ترکیب شونده در تمام نقاط بمقداری برابر با غلظت A موجود در رآکتور خواهد رسید و هیچ توده ملکولی غلظت اولیه خود را حفظ نخواهد کرد.



شکل ۲ - تفاوت عملکرد سیالهای میکرو و ماکرو در رآکتورهای مخلوط کننده

ما این حالت را می توانیم با بیان اینکه هر یک از ملکولها مشخصات خود را از دست داده و گذشته قابل تشخیصی ندارند توضیح دهیم. بعبارت دیگر، تنها با مطالعه وضعیت ملکولهای همسایه و همخوار با یک ملکول مورد نظر، امکان تشخیص اینکه ملکول مذکور بتازگی وارد رآکتور شده و یا جزء ملکولهای قدیمی است وجود نخواهد داشت. برای چنین سیستمی میزان تبدیل ترکیب شونده، مطابق روابط مربوط به واکنشهای متجانس محاسبه خواهد شد. یا:

$$X_A = \frac{(-r_A)V}{F_{A0}} \quad (5-11)$$

و در حالت جرم ویژه متغیر:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{(-r_A)t}{C_{A0}} \quad (1)$$

که زمان متوسط اقامت سیال در رآکتور میباشد.

وقتی یک سیال ماکرو وارد رآکتور مخلوط کننده ای گردد، غلظت ترکیب شونده در همبسته های ملکولی بلافاصله نزول نخواهد کرد بلکه نحوه تنزل غلظت مطابق با یک رآکتور ناپیوسته انجام خواهد گرفت، بنابراین ملکولها در سیال ماکرو هویت خود را از دست نمی دهند، گذشته آنها معلوم است و زمان عمرشان را با مطالعه ملکولهای همجوار می توان تخمین زد.

برای تعیین معادله عملکرد سیال ماکرو در یک رآکتور مخلوط کننده، ابتداء فرض میکنیم که در یک سیال ماکرو میلیونها عدد همبسته های کوچک هم اندازه وجود دارند که تمام آنها بصورت رآکتور ناپیوسته عمل نموده و در داخل ظرف باطراف حرکت مینمایند پیشرفت واکنش در هر همبسته تنها تابع زمان اقامت آن در رآکتور و سرعت واکنش میباشد این مطلب در مورد هر همبسته ای در جریان خروجی نیز صادق است، بنابراین جزء ترکیب نشده موجود در جریان خروجی را با تعیین پیشرفت واکنش در تمام همبسته های خروجی میتوان بدست آورد، باین ترتیب برای جریان خروجی بطور کلی رابطه زیر برقرار است:

$$\sum \left(\begin{array}{l} \text{جزء جسم باقی-} \\ \text{مانده در همبسته-} \\ \text{های با زمان عمر} \\ \text{بین } t \text{ و } t + \Delta t \\ \text{خروجی} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{جزء جریان خروجی} \\ \text{متشکل از همبسته های} \\ \text{با زمان عمر بین } t \\ \text{و } t + \Delta t \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{جزء جسم} \\ \text{ترکیب نشده} \end{array} \right) \quad (2)$$

نظر باینکه RTD همبسته ها در رآکتور به وسیله تابع توزیع زمان عمر که در فصل قبل گفته شد داده می شود، معادله (۲) بصورت زیر در خواهد آمد:

$$1 - \bar{X}_A = \frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\text{batch}} E dt \quad (3)$$

تابع توزیع زمان عمر برای رآکتورهای مخلوط کننده معلومست و بنابراین با توجه به مطالب فصل گذشته جزئی از جریان خروجی که دارای عمری بین t و $t + dt$

باشد با رابطه ۴ داده خواهد شد

$$E dt = \frac{v}{V} e^{-v t / V} dt = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \quad (4)$$

با قرار دادن معادله ۴ در معادله ۳ خواهیم داشت:

$$1 - \bar{X}_A = \frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\text{batch}} \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} dt \quad (5)$$

رابطه فوق معادله عمومی تعیین میزان تبدیل سیال مکرو در رآکتورهای مخلوط‌کننده بوده و در صورت معلوم بودن معادله سرعت واکنش قابل محاسبه است. اکنون واکنشهایی با درجات مختلف را در نظر میگیریم.

معادله عملکرد ناپیوسته واکنشهای درجه اول که در فصل سوم کتاب اول بدست آمد، قابل استفاده در محاسبه میزان تبدیل در هر همبسته نیز میباشد.

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\text{batch}} = e^{-kt} \quad (6)$$

با قرار دادن رابطه فوق در معادله ۵ خواهیم داشت:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^{\infty} e^{-kt} e^{-t/\bar{t}} dt$$

پس از انتگرال گیری، معادله میزان تبدیل یک سیال ماکرو را در رآکتور مخلوط‌کننده بدست میدهد:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k\bar{t}} \quad (7)$$

این رابطه با معادله‌ای که برای سیالهای میکرو حاصل شده دقیقاً "معادل است". بعنوان مثال به معادله ۵ - ۶ نگاه کنید. بنابراین نتیجه می‌گیریم که درجه جدائی اثری در میزان تبدیل واکنشهای درجه اول ندارد. برای واکنشهای درجه دوم با یک ترکیب شونده که بصورت ناپیوسته انجام می‌گیرد معادله ۱۶ - ۳ بصورت زیر در خواهد آمد.

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\text{batch}} = \frac{1}{1 + C_{A0}kt} \quad (8)$$

که پس از جانشین ساختن در معادله ۵ خواهیم داشت:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t/\bar{t}}}{1 + C_{A0}k\bar{t}} dt$$

با قراردادن $\alpha = 1/C_{A0}k\bar{t}$ و تبدیل واحد زمان به واحد نقصانی $\theta = t/\bar{t}$ معادله فوق خواهد شد:

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \alpha e^{\alpha} \int_{\alpha}^{\infty} \frac{e^{-(\alpha+\theta)}}{\alpha+\theta} d(\alpha+\theta) = \alpha e^{\alpha} \text{ei}(\alpha) \quad (9)$$

این معادله میزان تبدیل واکنشهای درجه دوم در یک سیال ماکرو را که در راکتور مخلوط کننده‌های انجام بگیرد بدست میدهد. انتگرالی که بصورت $\text{ei}(\alpha)$ یا $-\text{Bi}(-\alpha)$ نشان داده شده به انتگرال اکسپونانسیل موسوم است. این انتگرال تنها تابع بوده و مقادیر آن در تعدادی از جداول انتگرال داده شده است معادله فوق را میتوان با رابطه مشابه در مورد سیالهای میکرو مقایسه نمود.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + C_A k \bar{t}} \quad (10)$$

برای واکنشهای درجه n ام، میزان تبدیل در یک راکتور ناپیوسته با روش مذکور در فصل سوم کتاب اول بدست می‌آید:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{batch}} = [1 + (n-1)C_{A0}^{n-1}k\bar{t}]^{1/(1-n)} \quad (11)$$

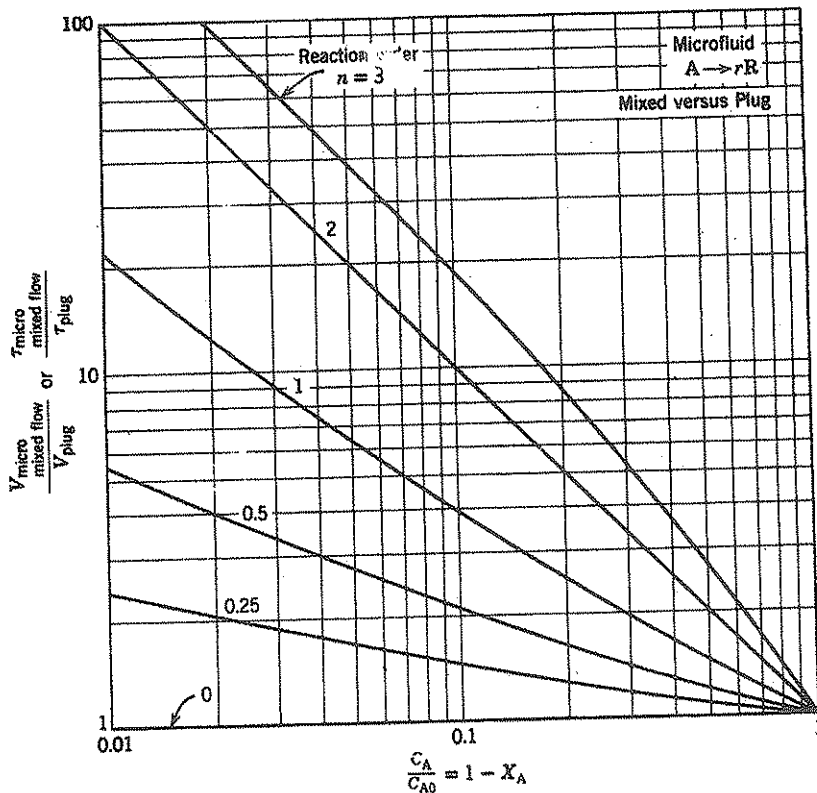
و با قراردادن در معادله ۵ میزان تبدیل واکنش درجه n ام وقتی با سیالهای ماکرو سروکار باشد حاصل خواهد شد، شکلهای ۳ و ۴ (و همچنین شکل ۶) تفاوت بین عملکرد راکتور مخلوط کننده را در مورد سیالهای ماکرو و میکرو مشخص کرده و نشان می‌دهند که افزایش میزان جدایی، عملکرد راکتور را وقتی درجه واکنش بزرگتر از واحد باشد بهبود بخشیده و بالعکس اگر درجه واکنش کوچکتر از واحد باشد نقصان عملکرد راکتور را سبب خواهد گردید. در جدول ۱ روابط مورد استفاده در تهیه شکلهای مذکور بطور خلاصه مشخص شده است. Greenhalgh و همکاران (۱۹۵۹) منحنی‌های مورد نظر را بنحو

		Mixed Flow	
		Plug Flow	Microfluid or Macrofluid
		Microfluid	Macrofluid
General kinetics	$\tau = -\int_{C_0}^C \frac{dC}{-r}$	$\tau = \frac{C_0 - C}{-r}$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{batch}} e^{-4t\tau} dt$
n th -order reaction ($R = C_0^{n-1}k\tau$)	$\frac{C}{C_0} = [1 + (n-1)R]^{1/(1-n)}$ $R = \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{C}{C_0}\right)^{1-n} - 1 \right]$	$\left(\frac{C}{C_0}\right)^n R + \frac{C}{C_0} - 1 = 0$ $R = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left(\frac{C}{C_0}\right)^n$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty [1 + (n-1)C_0^{n-1}kt]^{1/(1-n)} e^{-4t\tau} dt$
Zero-order reaction ($R = \frac{k\tau}{C_0}$)	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \leq 1$ $C = 0, \quad R \geq 1$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \leq 1$ $C = 0, \quad R \geq 1$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R + Re^{-1/R}$
First-order reaction ($R = k\tau$)	$\frac{C}{C_0} = e^{-R}$ $R = \ln \frac{C_0}{C}$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$
Second-order reaction ($R = C_0k\tau$)	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\frac{C}{C_0} = \frac{-1 + \sqrt{1+4R}}{2R}$ $R = \left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \frac{C_0}{C}$	$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{1/R}}{R} \text{ei}\left(\frac{1}{R}\right)$

جدول ۱ - معادلات تبدیل برای سیالهای ماکرو و میکرو با $e = 0$ و راکتورهای ایده‌آل $R = C_0^{n-1}k\tau$ گروه سرعت واکنش درجه n ام، عامل زمان یا گنجایش $\tau = t$ ، زیرا در تمام موارد $e = 0$ است.

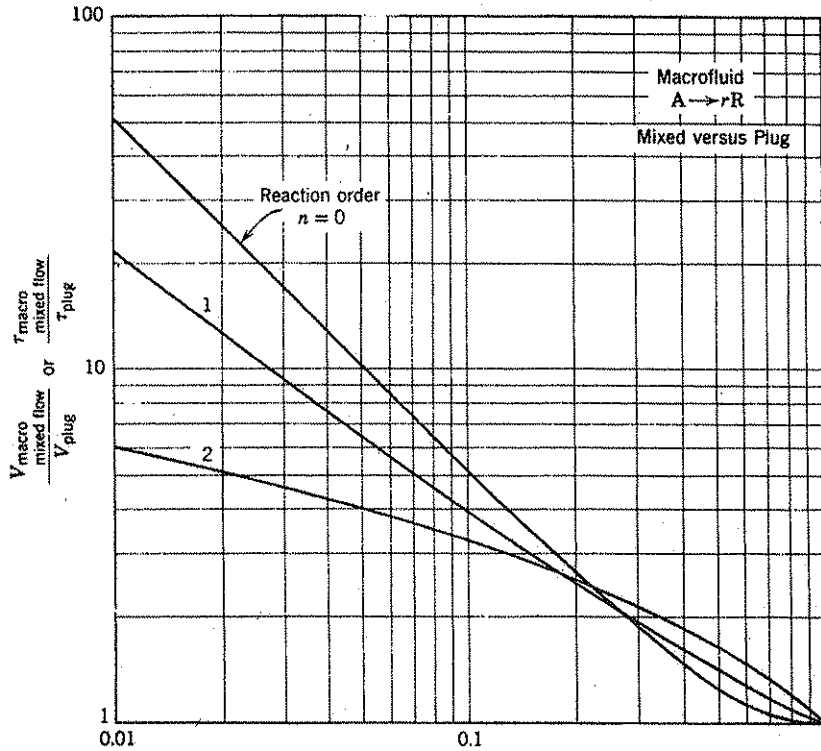
دیگری ارائه نموده‌اند.
 آمیختگی زود و دیر سیال

هر نوع جریان سیال در ظروف همراه با توزیع زمان اقامت مشخص (RTD) و یا تابع توزیع عمر معلوم E می‌باشد. ولی عکس این مطلب صحیح نیست یعنی هر RTD الزاماً "مشخص‌کننده جریان خاصی نمی‌باشد. بنابراین انواع گوناگونی از جریانهای سیال برخی با آمیختگی زودتر و بعضی دیرتر ممکنست RTD یکسانی داشته باشند. اکنون جریانهای که با RTD های مختلف تطابق دارند مورد مطالعه قرار میدهیم.



شکل ۳ - مقایسه عملکرد یک رآکتور مخلوط‌کننده با رآکتور plug که در هر دو یک واکنش درجه n ام با $\epsilon_A = 0$ انجام میگیرد و سیال میکرو یا ریز فرض میشود

RTD ضربانی ایده‌آل - مشاهدات نشان میدهند تنها جریانی که با این می‌تواند مطابقت داشته باشد، جریانی است که در آن آمیختگی سیالها با زمانهای عمر متفاوت ایجاد نگردد. مسلمست که چنین جریانی plug خواهد بود. در نتیجه اهمیتی ندارد که سیال میکرو یا ماکرو در نظر گرفته شود. بعلاوه مسئله آمیختگی زود یا دیر سیال نیز مطرح نخواهد بود چون در این حالت اصولاً " سیالها با زمانهای عمر متفاوت با یکدیگر مخلوط نمی‌شوند.

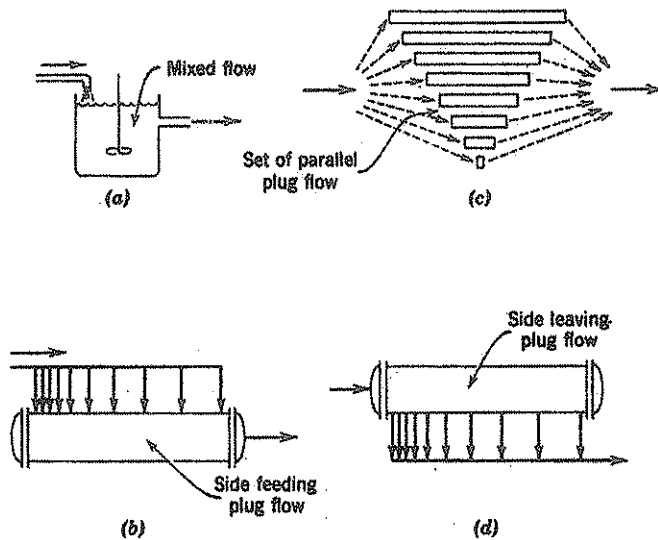


شکل ۴ - مقایسه عملکرد یک رآکتور مخلوط‌کننده با رآکتور plug که در هر دو یک واکنش درجه n با $e_A = 0$ انجام میگیرد و سیال ماکرو یا درشت فرض میشود.

RTD اکیپونانسیل نزولی - رآکتور مخلوط‌کننده میتواند عامل ایجاد چنین باشد. معیاد انواع دیگری از جریانهایی نیز ممکنست منجر بایجاد همین RTD بشوند.

مثلاً یک دسته از رآکتورهای plug موازی با طول مناسب، یک رآکتور plug با جریان جانبی و یا ترکیبی از این دو سیستم. شکل ۵ تعدادی از این جریانها را نشان میدهد. توجه کنید که در جریانهای a و b اجزاء سیال ورودی بلافاصله با موادی که دارای زمانهای عمر متفاوت هستند مخلوط می شوند حال آنکه در جریانهای c و d چنین اختلاطی انجام نمی گیرد.

حال طبق خواص یک سیال درشت یا ماکرو، میدانیم که با چنین سیالی عمل اختلاط ملکولی در مورد تمام این جریانها دیر انجام خواهد گردید. بالعکس اگر با سیال میکروسروکار باشد در جریانهای a و b زودترین پدیده اختلاط مشاهده خواهد شد. در صورتیکه در جریانهای c و d دیرترین عمل اختلاط انجام خواهد گرفت.



شکل ۵ - چهار نحوه تماس سیال که تمام آنها منجر به ایجاد RTD اکسپونانسیل نزولی خواهند گردید. حالت های a و b نمایشگر زودترین عمل اختلاط هستند حال آنکه حالت های c و d مینمایند دیرترین پدیده اختلاط اجزاء سیال با زمانهای عمر متفاوت میباشند.

باین ترتیب میزان تبدیل در سیالهای ماکرو (تمام حالات) و سیالهای میکرو با دیرترین عمل اختلاط یکسان بوده و با معادله ۵ داده میشود در حالیکه میزان تبدیل در سیالهای میکرو با زودترین عمل اختلاط، بر طبق معادله عملکرد معمولی رآکتور مخلوط کننده

(معادله ۱ یا ۱۳ - ۵) بدست خواهد آمد.

RTD نامشخص - در ادامه بحث بالا باین نتیجه میرسیم که وقتی یک RTD خیلی نزدیک به RTD جریان plug باشد، حالت جدائی سیال و نیز اختلاط زود یا دیر آن اثر ناچیزی بر میزان تبدیل خواهد داشت، ولی اگر RTD نزدیک بحالت اکسپونانسیل نزولی راکتور مخلوط کننده باشد، وضعیت جدائی و همچنین زمان اختلاط سیال اهمیت فوق العاده ای پیدا خواهند کرد.

یکی از حالت های حدی هر RTD وضعیت سیال ماکرو و دیرترین اختلاط در سیال میکرو بوده و معادله ۳ رابطه عملکرد را در این مورد بدست می دهد. حالت حدی دیگر وضعیت زودترین اختلاط در سیال میکرو میباشد. معادله عملکرد این حالت بوسیله Zwietering (۱۹۵۹) ارائه گردیده ولی استفاده از آن مشکل است. برای مطالعه کلی در مورد این حالت های حدی بر مبنای جریان های موجود در شکل های δb و δd به مقالات: Weinstein و Adler (۱۹۶۷) مراجعه نمائید.

با وجود آنکه وضعیت های حدی مذکور در فوق، حدود بالائی و پائینی میزان تبدیل در ظروف حقیقی را بدست می دهند، معادله ساده تر و مطلوبتر است که ابتداء مدلی تقریبی برای این ظروف وضع نموده و سپس با استفاده از آن میزان تبدیل را محاسبه کرد. از این روش برای تهیه شکل ۲۳ در فصل نهم که مربوط به یک واکنش درجه دوم همراه با اختلاط محوری است استفاده گردیده است.

خلاصه مطالب گفته شده درباره سیال منفرد

۱ - عوامل مؤثر در عملکرد یک راکتور - بطور کلی میتوانیم بنویسیم:

$$12 \text{ (سرعت واکنش؛ RTD درجه جدائی) } \varphi\left(\frac{R}{A}\right) = f. \quad X_A \text{ : عملکرد}$$

و زمان اختلاط

۲ - اثر سرعت یا درجه واکنش - جدائی و زمان اختلاط بموجب رابطه زیر بر میزان تبدیل اثر میگذارند:

$$x \text{ (میکرو، زود)} > x \text{ (میکرو، دیر)} > x \text{ (ماکرو)}$$

$n > 1000$ در حالت

برای $n < 1$ جهت نامساوی معکوس میشود و در حالت $n = 1$ میزان تبدیل باین عوامل بستگی نخواهد داشت. نتایج فوق نشان میدهد که میزان جدائی و اختلاط دیر، میزان تبدیل را در حالتی که $n > 1$ باشد افزایش و وقتی $n < 1$ باشد کاهش می دهد.

۳- اثر عوامل اختلاط در واکنشهای غیر از درجه اول - میزان جدائی سیال نقشی در جریان plug ندارد. اما وقتی RTD از جریان plug به جریان مخلوط میل نماید، میزان جدائی بتدریج بر عملکرد رآکتور اثر خواهد گذارد. زمان اختلاط هیچگونه نقشی در انواع جریانهای سیال ماکرو و نیز جریان plug هر نوع سیالی ندارد ولی با میل RTD به جریان مخلوط و نیز نزدیک شدن به خواص سیال میکرو، عامل مذکور بتدریج بر عملکرد رآکتور اثر خواهد گذارد.

۴- اثر میزان تبدیل - میزان تبدیل پائین x ، نسبت به RTD، زمان اختلاط و جدائی حساسیتی ندارد. در مقادیر متوسط میزان تبدیل، اثر RTD شروع میشود ولی زمان اختلاط و جدائی کماکان بی تاثیر خواهند بود این مطلب در مثال ۱ بررسی خواهد شد. بالاخره در میزانهای تبدیل بالا کلیه عوامل مذکور نقشهای مهمی بعهده خواهند گرفت.

۵- اثر بر توزیع محصولات - با وجود آنکه در مطالعه واکنشهای منفرد جدائی و زمان اختلاط معمولاً "مورد توجه قرار نمی گیرند"، در مورد واکنشهای چندگانه این مطلب صحیح نبوده و اثر عوامل فوق بر توزیع محصولات حتی در تبدیلهای پائین ممکنست اهمیت اساسی داشته باشد.

بعنوان مثال، واکنش پلیمریزاسیون ریشههای آزاد را در نظر می گیریم. تشکیل چند ریشه آزاد در گوشه و کنار رآکتور سبب براه افتادن یک واکنش بسیار سریع زنجیری خواهد گردید که در آن هزاران مرحله در کمتر از یک ثانیه انجام میگیرند. بنا بر این سرعت واکنشهای ناحیهای و میزان تبدیل ممکنست خیلی زیاد باشد. در این حالت محیط نزدیک بملکولهای ترکیب شونده در حال رشد و در نتیجه میزان جدائی سیال میتواند اثر بسیار عمیقی بر نوع پلیمر تولید شده داشته باشد.

مثال ۱ - اثر جدائی و زمان آمیختگی بر میزان تبدیل

واکنش درجه دومی در یک رآکتور که RTD آن در شکل E1 داده شده انجام

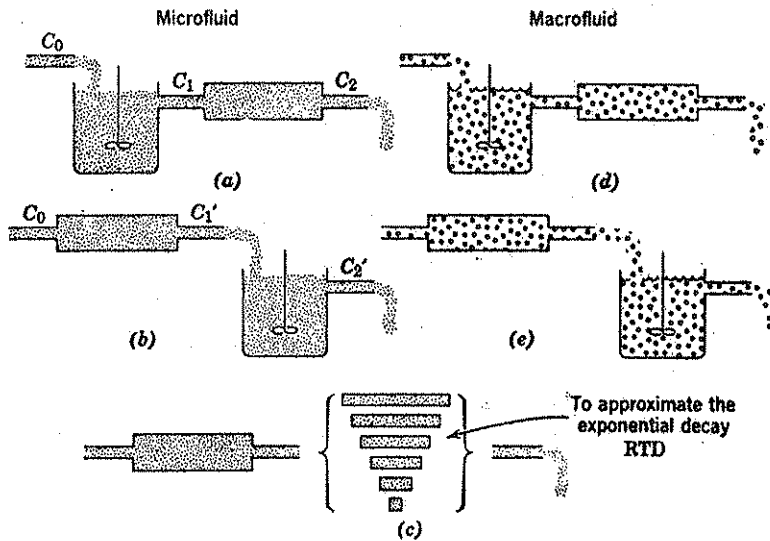
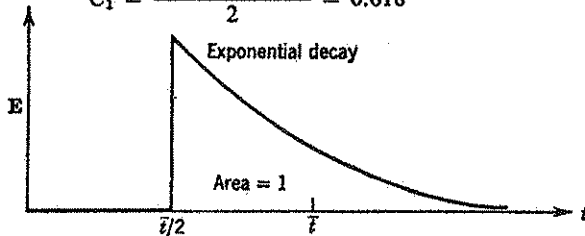
می‌گیرد. میزان تبدیل را برای انواع جریان موحود در این شکل بدست آورید. برای سادگی در هر واحد $C_0 = 1$ ، $k = 1$ و $\tau = 1$ فرض می‌شود.

حل:

نوع a: باتوجه به شکل E1a برای رآکتور مخلوط‌کننده خواهیم داشت:

$$\tau = 1 = \frac{C_0 - C_1}{kC_1^2} = \frac{1 - C_1}{C_1^2}$$

$$C_1 = \frac{-1 + \sqrt{1+4}}{2} = 0.618$$



شکل E1 - (a) سیال میکرو، زود آمیختگی در سطح ملکولی (b) سیال میکرو آمیختگی نسبتاً دیر در سطح ملکولی (c) سیال میکرو، دیر آمیختگی در سطح ملکولی (d) سیال ماکرو، زود آمیختگی اجزاء (e) سیال ماکرو، دیر آمیختگی اجزاء

برای راکتور plug

$$\tau = 1 = -\int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{kC^2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1} \right)$$

یا

$$\text{سیال میکرو، زود: } C_2 = \frac{C_1}{C_1 + 1} = \frac{0.618}{1.618} = 0.382$$

نوع b - با مراجعه به شکل E1b ، برای راکتور plug خواهیم داشت:

$$\tau = 1 = -\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC}{kC^2} = \frac{1}{C_1} - 1$$

یا:

$$C_1 = 0.5$$

برای راکتور مخلوط کننده:

$$\tau = 1 = \frac{C_1 - C_2}{kC_2^2} = \frac{0.5 - C_2}{C_2^2} \quad \text{یا:}$$

$$\text{سیال میکرو، نسبتاً دیر: } C_2 = 0.366$$

انواع c ، d و e - با توجه به شکل ۲۹ فصل گذشته ، تابع توزیع زمانهای عمر خروجی برای سیستمی متشکل از دو راکتور هم اندازه بصورت زیر میباشد .

$$E_\theta = 2e^{1-2\theta} \quad \text{وقتی } \theta > \frac{1}{2}$$

$$= 0, \quad \text{وقتی } \theta < \frac{1}{2}$$

$$E = \frac{2}{\tau} e^{1-2t/\tau}, \quad \text{وقتی } \frac{t}{\tau} > \frac{1}{2}$$

$$= 0, \quad \text{وقتی } \frac{t}{\tau} < \frac{1}{2}$$

بنابراین معادله ۳ خواهد شد:

$$C = \int_{t/2}^{\infty} \frac{1}{1 + C_0 k t} \cdot \frac{2}{\tau} e^{1-2t/\tau} dt$$

با قرار دادن زمان متوسط اقامت سیستم دو راکتوری یعنی $\tau = 2 \text{ min}$ خواهیم داشت:

$$C = \int_1^{\infty} \frac{e^{1-t}}{1+t} dt$$

با گذاردن x بجای $1+t$ انتگرال اکسپونانسیل خواهد شد:

$$C = \int_2^{\infty} \frac{e^{2-x}}{x} dx = e^2 \int_2^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx = e^2 \text{ei}(2)$$

از روی جدول انتگرال $\text{ei}(2) = 0.04890$ بدست می‌آید و باین ترتیب:

$$C = 0.362 \quad ; \quad \text{سیال میکرو - زود و سیال ماکرو - دیر یا زود}$$

نتایج حاصل از این مثال، مطالبی که در بالا گفته شد تأیید مینماید باین ترتیب که در واکنشهای با درجات بالاتر از واحد سیالهای ماکرو و سیالهای میکرو دیر اختلاط میزان تبدیل بیشتری از سیالهای میکرو زود اختلاط خواهند داشت. در اینجا تفاوت ناچیز است، زیرا میزان تبدیل پائین میباشد ولی این تفاوت بتدریج که میزان تبدیل به واحد نزدیکتر شود چشمگیرتر خواهد شد.

مدلهائی برای حالت‌های جدائی غیر کامل سیال

راههای متعددی برای مطالعه حالت‌های میانی جدائی سیال پیشنهاد گردیده است. این روشها بطور خلاصه شرح زیر هستند:

شدت جدائی - Danckwerts (۱۹۵۸) عنوان کرد که در جدائی غیر کامل ملکولهای با زمانهای عمر و غلظتهای متفاوت با یکدیگر مخلوط شده و تا حدودی از یک توده ملکولی به توده دیگر نفوذ مینمایند. اما نوساناتی که باین ترتیب در غلظت توده‌های ملکولی ایجاد میشود بسرعت یکنواخت میگردد، بطوریکه بوسیله آزمایش فقط میتوان عمر و یا غلظت متوسط توده‌های ملکولی را اندازه‌گیری کرد. باین مبنا نامبرده شدت جدائی سیال در ظروف را بترتیب زیر بیان نمود:

$$J = \frac{\text{تغییرات عمر متوسط توده‌ها}}{\text{تغییرات عمر ملکولهای منفرد}} = \frac{\text{بین توده‌ها}}{\text{ملکولها}} = \frac{\text{بین توده‌ها}}{\int_0^{\infty} (t-i)^2 E dt} \quad (13)$$

طبق این تعریف، حد فوقانی J برای سیالهای میکرو و هر شکل RTD برابر واحد است و حد پائینی برای سیالهای میکرو در جریان مخلوط صفر می‌باشد. برای انواع دیگر حد پائینی سیالهای میکرو مقداری بین صفر و یک خواهد بود باید توجه کرد که با این تعریف J دیگر مقیاس مستقلی برای اندازه‌گیری درجه جدائی سیال نیست زیرا

به RTD بستگی دارد. همچنین برای آنکه بتوان میزان تبدیل را از این طریق محاسبه کرد، زمان اختلاط هم باید معلوم باشد.

بجای زمانهای عمر میتوان ترکیب نسبی اجزاء را اندازه‌گیری نموده سپس از آن برای تعیین درجه جدائی جریانهای مجزای سیال استفاده کرد. برای مطالعه بیشتر در مورد روشهای تعیین جدائی ناکامل به مقالات Danckwerts (۵۸ - ۱۹۵۷)، Zwietering (۱۹۵۹) و Rippin (۱۹۶۷) مراجعه نمایید. متأسفانه استفاده از این روشها در سیستمهای حقیقی دشوار است.

مسئله p_{10} کاربرد این مدل را با مثالی ساده و تا اندازه‌ای دور از حقیقت نشان میدهد.

مدل اتصال قطرات - Curl (۱۹۶۲) معیار دیگری برای اندازه‌گیری جدائی غیر کامل، بمینای مدلی که در آن قطرات فاز پراکنده از یک مخزن اختلاط ایده‌آل عبور مینمایند ارائه کرد. فرض میکنیم واکنشی در این قطرات انجام گیرد. حال اگر این قطرات بایکدیگر اتصال نیابند غلظتهای مواد در قطرات مختلف با یکدیگر تفاوت داشته و در نتیجه این فاز بصورت یک سیال ماکرو عمل می‌نماید. بالعکس اگر اتصال قطرات و سپس پراکندگی مجدد آنها انجام گیرد، ترکیب نسبی قطرات بتدریج مشابه هم شده و این فاز به یک سیال میکرو نزدیک میشود. بنابراین پارامتر اتصال قطرات در این مدل به صورت زیر بیان خواهد گردید:

$$I = \left(\begin{array}{c} \text{مقدار متوسط اتصال در یک قطره} \\ \text{هنگام عبور از ظرف} \end{array} \right) \quad (14)$$

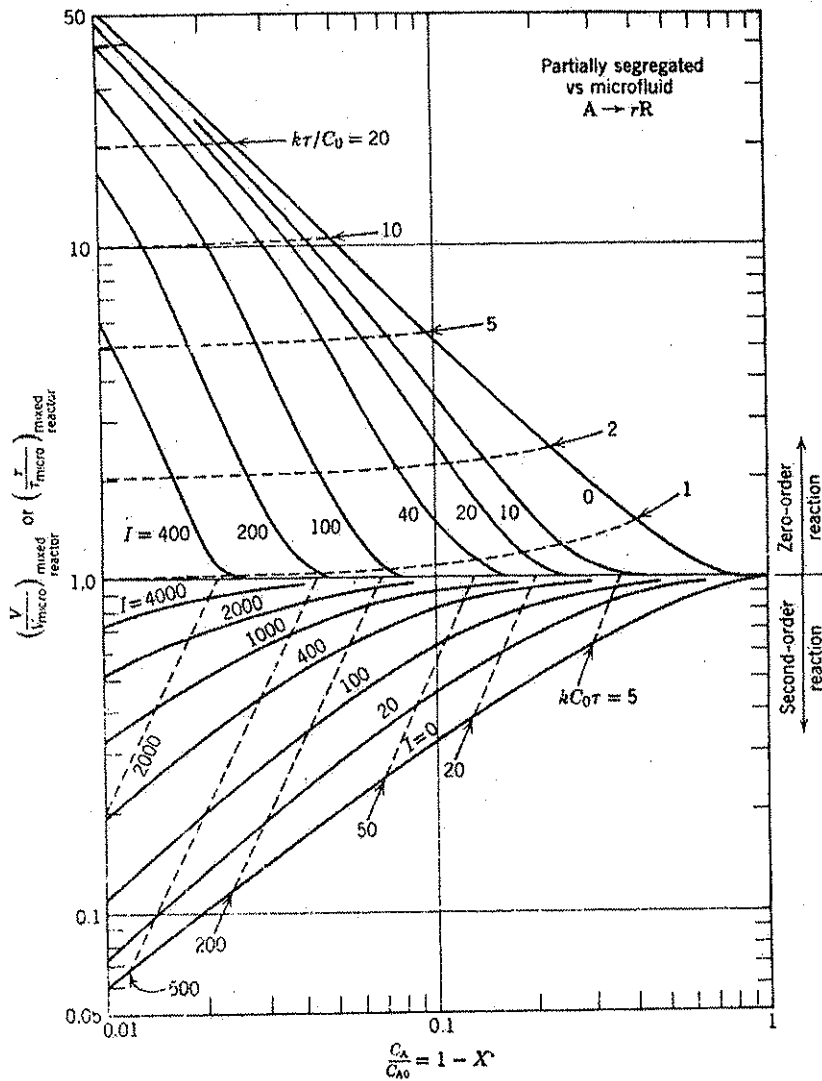
با این تعریف:

$$I \rightarrow 0 \quad \text{مبین سیال ماکرو}$$

$$I \rightarrow \infty \quad \text{مبین سیال میکرو}$$

Spielman و Levenspiel در ۱۹۵۶ نشان دادند که چگونه میتوان میزان تبدیل را با سانی از این مدل و با استفاده از روش تغییر یافته مونت کارلو بدست آورد. منحنی‌های جدائی غیر کامل برای واکنشهای درجه صفر و دو در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. آنان همچنین قابلیت انعطاف پذیری این روش را در محاسبه با هر نوع معادله سرعت، واکنشهای منفرد و مرکب، جریانهای متعدد خوراک ورودی و هر شکل RTD تاکید نمودند. اخیراً " Rao و Dunn (۱۹۷۰) از روش مونت کارلو برای واکنشهایی

که در آنها خوراک ورودی بصورت یک جریان تنها و یا بصورت جریانهای محزای کنار هم بشکل plug پراکنده وارد میشود استفاده کردند.



شکل ۶ - مقایسه عملکرد رآکتورهای مخلوط‌کننده برای واکنشهای درجه صفر و دو با $\epsilon_A = 0$ که در آنها سیالهای میکرو در حال پیوستگی (نیمه مجزا) مورد عمل قرار میگیرند.

مدلهای دو محیطی - در مدلی که Ng و Rippin (۱۹۶۵) ارائه کردند ، رآکتوری را با یک RTD دلخواه در نظر گرفتند که محتوی توده‌های مخلوط نشده سیال ورودی (محیط ورودی) و سیال مخلوط شده موجود (محیط خروجی) بود . بعلاوه فرض کردند که حرکت سیال از یک محیط به محیط دیگر بوسیله مکانیسم زیر صورت بگیرد .

(الف) - شدت انتقال ، متناسب با مقدار مواد باقیمانده در محیط ورودی است .

(ب) - شدت انتقال متناسب با تفاوت غلظتها در دو محیط میباشد .

این مکانیسمها بنوبه خود منعکس کننده انتقال درهم و نفوذی هستند . در مورد RTD نامشخص زمان اختلاط در این مدل منظور نمیگردد .

Suzuki (۱۹۷۰) مدل تقریباً " مشابهی پیشنهاد نمود با این تفاوت که توده‌های سیال ورودی با سرعتی متناسب با اندازه آنها و نیروی وارد شده بوسیله بهم زن خرد می شوند .

محاسبه میزان تبدیل برای یک رآکتور مخلوط کننده با استفاده از این مدل مشکل نخواهد بود . برای تصور بهتر از مدل مذکور فرض نمائید که مکعب‌های بزرگ یخ (محیط ورودی) وارد ظرفی شده و سپس شکسته و ذوب گردیده و بصورت آب درآید (محیط خروجی) . بنابراین جریان خروجی متشکل از آب و یخ نیمه ذوب با معاد مختلف خواهد گردید .

کاربرد و تعمیم - میخواهیم تعیین نمائیم که یک جزء سیال معمولی تا چه مدت مشخصات خود را حفظ می نماید . در ابتداء اجزاء بزرگتر در اثر جریان درمی که بوسیله بهمزن و پره‌های داخل ظرف و غیره ایجاد می گردد به اجزاء کوچکتر شکسته می شوند و تئوری اختلاط زمان لازم برای شکسته شدن را مشخص می نماید . اجزاء کوچکتر بواسطه نفوذ ملکولی مشخصات خود را از دست میدهند و با معادله "قدم زدن اتفاقی" انیشتن این زمان را بصورت زیر میتوان تعیین نمود .

$$t = \frac{(\text{اندازه اجزاء})^2}{\text{ضریب نفوذ}} = \frac{d^2}{D}$$

با این ترتیب مثلاً " یک جزء آب با اندازه یک میکرون مشخصات خود را در زمان

$$t = \frac{(10^{-4} \text{ cm})^2}{10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}} = 10^{-3} \text{ sec}$$

بسیار کوتاهی از دست خواهد داد :

در حالیکه یک جزء از پلیمر ویسکوز به اندازه ۱۰۰ میکرون و با ویسکوزیته هزار برابر آب مشخصات خود را تا مدت مدیدی حفظ خواهد کرد:

$$t = \frac{(10^{-2} \text{ cm})^2}{10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}} = 10^4 \text{ sec} \approx 3 \text{ hrs}$$

پس بطور کلی سیالهای معمولی بجز آنهائیکه خیلی ویسکوز هستند و سیستمهاییکه در آنها واکنشهای خیلی سریع انجام می‌گیرد، بصورت سیالهای میکرو عمل مینمایند. مفهوم سیال میکرو و ماکرو در مورد واکنشهای نامتجانس اهمیت بسیاری پیدا مینماید زیرا یکی از فازهای این سیستمها تقریباً "مشابه با یک سیال ماکرو میباشد. مثلاً" فاز جامد در سیستمهای سیال - جامد را دقیقاً "میتوان بعنوان یک سیال ماکرو در نظر گرفت زیرا هر قطعه جامد توده مجزائی از ملکولها است. در چنین سیستمهایی معادله ۳ همراه با رابطه مناسب سرعت نقطه شروع طراحی خواهد بود. مثال دیگر، فاز پراکنده در سیستمهای مایع - مایع است که جدائی غیر کامل دارد. میزان جدائی با کاهش اتصال قطرات افزایش مییابد. در این حالت مدل Curl در مورد اتصال قطرات در سیالهای نیمه جدا مستقیماً قابل استفاده می‌باشد.

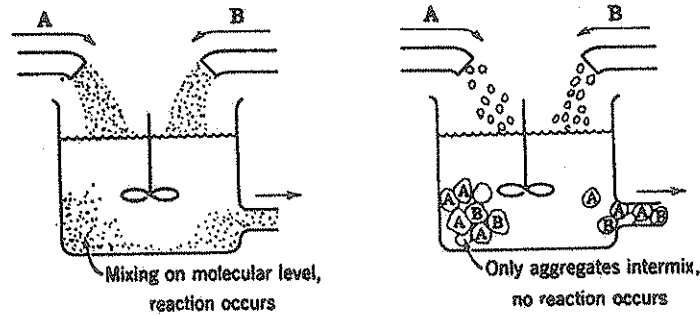
در فصول آینده کاربرد مفاهیم سیالهای میکرو و ماکرو را در سیستمهای متجانس مختلف ملاحظه خواهیم کرد.

آمیختگی دو سیال قابل انحلال در یکدیگر

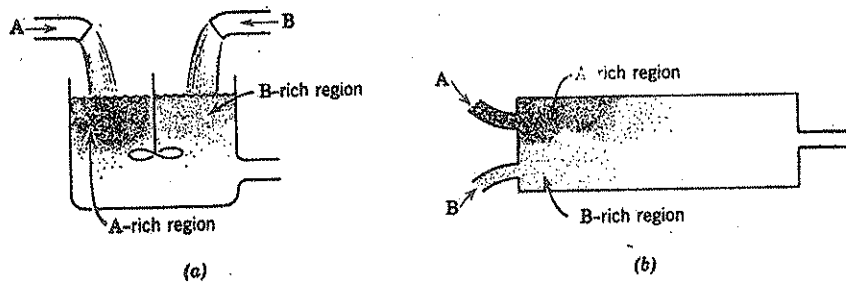
ما در اینجا فقط یک موضوع را در نظر می‌گیریم و آن نقش فرآیند اختلاط در - حالتی است که دو سیال کاملاً "محلول در یکدیگر، که ترکیب شوندگان A و B فرض می‌شوند مجاور هم قرار گیرند. اختلاط دو سیال غیر محلول در یکدیگر مطلبی است که در فصول مربوطه واکنشهای نامتجانس مورد بررسی قرار خواهد گرفت و لذا مطالعه این قبیل سیستمها به بعد موکول میشود.

وقتی دو سیال محلول در یکدیگر مخلوط شوند، معمولاً "فرض می‌گردد که ابتدا مخلوط متجانسی تشکیل شده و سپس عمل ترکیب انجام می‌گیرد. اما اگر زمان لازم برای متجانس شدن مخلوط سیالهای A و B نسبت به زمان واکنش اندک نباشد، فعل و انفعال در ضمن عمل اختلاط انجام خواهد گرفت و مسئله اختلاط اهمیت خواهد یافت. چنین وضعی در مورد واکنشهای بسیار سریع و یا سیالهای خیلی ویسکوز مشاهده میشود.

برای کمک به درک بیشتر آنچه اتفاق میافتد فرض کنید که A و B را ابتدا بصورت دو سیال میکرو و سپس دو سیال ماکرو در اختیار داشته باشیم. در یک بشر، A میکرو را با B میکرو، و در بشر دیگر A ماکرو را با B ماکرو مخلوط کرده و میگذاریم تا ترکیب شوند.



شکل ۷ - تفاوت عملکرد سیالهای میکرو و ماکرو در واکنش بین A و B



شکل ۸ - جدائی غیر کامل در اختلاط دو سیال محلول در یک رآکتور

نتیجه چه خواهد شد؟ سیالهای A و B میکرو بصورت مورد انتظار عمل کرده و واکنش انجام می‌گیرد. ولی آمیختگی سیالهای ماکرو واکنشی به دنبال نخواهد داشت زیرا ملکولهای A نمیتواند با ملکولهای B تماس حاصل نمایند. این دو وضعیت در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. مطالب مذکور در فوق در مورد این دو حالت حدی کافی بنظر می‌رسد. سیستمهای حقیقی مطابق آنچه در شکل ۸ مشاهده میشود دارای نواحی غنی از سیال A و نواحی غنی از سیال B میباشند.

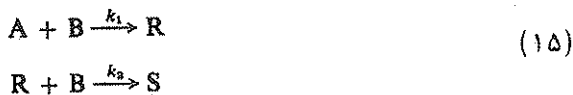
در صورت وجود جدائی غیر کامل در سیال به رآکتور بزرگتری احتیاج است ولی این تنها نتیجه حاصل از پدیده مذکور نیست. بعنوان مثال، اگر ترکیب شوندگان به صورت سیالهای ویسکوز باشند، اختلاط آنها در یک رآکتور مخلوط‌کننده یا غیر پیوسته اغلب سبب ایجاد یک لایه یا "رگه" از یک سیال در مجاورت سیال دیگر میشود. در نتیجه سرعت واکنش در نقاط مختلف رآکتور متفاوت گردیده و منجر به تولید محصولات غیر یکنواخت خواهد شد که از نظر اقتصادی قابل قبول نیست. چنین وضعی در مورد واکنشهای پلیمریزاسیون که در آنها منومر بایستی با کاتالیزر کاملاً مخلوط شود پیش می‌آید. برای این قبیل واکنشها اختلاط مناسب در درجه اول اهمیت قرار داشته و غالباً "سرعت واکنش و یکنواختی محصول با انرژی آمیختگی داده شده به سیال تطبیق مینماید."

برای واکنشهای سریع، افزایش در حجم رآکتور بخاطر وجود جدائی در سیال لزوم چندانی ندارد ولی اثرات جانبی دیگر اهمیت پیدا میکنند. مثلاً "اگر محصول واکنش یک رسوب جامد باشد، ابعاد ذرات راسب شده بستگی به شدت اختلاط ترکیب شوندگان خواهد داشت و این مطلبی است که در آزمایشگاه‌های شیمی تجزیه مکرر دیده میشود. بعنوان یک مثال دیگر، مخلوط‌داغ حاصل از یک واکنش گازی ممکنست بخاطر وجود تعادل ترمودینامیکی در دمای بالا محتوی مقدار قابل ملاحظه از جسم با ارزشی باشد. برای بدست آوردن این جسم مخلوط‌گازی باید سرد شود ولی همانطوریکه اغلب مشاهده میشود نزول دما سبب برهم خوردن تعادل گردیده و باین ترتیب جسم مطلوب کاملاً از دست خواهد رفت. بمنظور جلوگیری از این امر و حفظ ترکیب نسبی گازهای داغ عمل سرد کردن باید بسیار سریع انجام گیرد. اگر روش خنک کردن شامل اختلاط گازهای داغ با یک گاز سرد بی‌اثر باشد، موفقیت، در درجه اول بستگی به سرعت از بین رفتن جدائی در گازها خواهد داشت. بالاخره، طول، شکل و دمای شعله، محصولات اختراقی، میزان صدای موتورهای جت، و خواص فیزیکی پلیمر که به توزیع وزن ملکولی مواد بستگی دارد، برخی از پدیده‌ها و یا نتایج نهائی پدیده‌هائی هستند که مستقیماً تحت تاثیر سرعت و شدت اختلاط سیال قرار می‌گیرند."

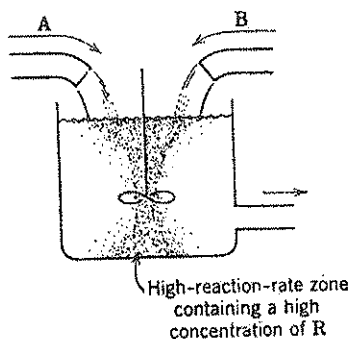
توزیع محصولات در واکنشهای چندگانه

اگر واکنشهای چندگانه در اثر اختلاط دو ترکیب شونده سیال انجام شوند و قبل از ایجاد تجانس کامل، واکنش بمیزان قابل توجهی صورت بگیرد، پدیده جدائی اهمیت زیادی پیدا کرده و در توزیع محصولات مؤثر خواهد بود.

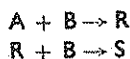
واکنش پشت سر هم و همگون زیر را در نظر میگیریم:



که با ریختن A و B بداخل یک رآکتور ناپیوسته شروع میشود. اگر فعل و انفعال کند بوده و قبل از یکنواخت شدن محتویات رآکتور انجام نگیرد، حداکثر مقدار R تولید شده بوسیله نسبت k_2/k_1 مشخص میگردد. این حالت با فرض موجود بودن سیالهای میکرو در فصل هفتم مورد بررسی قرار گرفت ولی اگر سیالها ویسکوز بوده و یا سرعت واکنشها زیاد باشد، فعل و انفعال در ناحیه باریکی بین مناطق غنی از A و غنی از B انجام خواهد گرفت. این مطلب در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ - وقتی سرعت واکنش خیلی زیاد باشد، نواحی غیر همگون در داخل رآکتور بوجود خواهد آمد. تولید زیاد جسم واسطه R از واکنش



مشخص کننده این حالت است.

ناحیه‌ای که در آن سرعت واکنش زیاد باشد محتوی مقدار بیشتری از R نسبت به سیال مجاور خواهد بود. ولی با توجه به مطالعه کیفی مذکور در فصل هفتم، میدانیم که هرگونه عدم تجانس در اجسام A و R تولید R را کاهش خواهد داد. بنابراین جدائی غیر کامل ترکیب شوندگان باعث نقصان تشکیل R میشود. با افزایش سرعت واکنش، ناحیه فعل و انفعال باریکتر میگردد و در حد برای یک

واکنش بی‌نهایت سریع تبدیل به یک سطح مرزی بین نواحی غنی از A و غنی از B خواهد گردید و R تنها در این صفحه تولید خواهد شد. اما پس از آن چه میشود؟ - فرض میکنیم که یک ملکول R در صفحه واکنش حاصل گردد. اگر این ملکول حرکات غیر منظم (نفوذ) خود را از ناحیه A آغاز کرده و هرگز به ناحیه B باز نگردد، دیگر ترکیب نخواهد شد. ولی اگر از ناحیه B شروع نموده و یا در ضمن حرکات خود از صفحه واکنش عبور کرده و داخل ناحیه B شود مورد حمله B قرار گرفته و S تولید خواهد گردید. با استفاده از بازی شرط بندی که بوسیله Feller (۱۹۵۷) ارائه شده میتوان نشان داد که شانس فرار یک ملکول R از ناحیه B بتدریج که تعداد مراحل نفوذ ملکول افزایش یابد، کمتر خواهد شد.

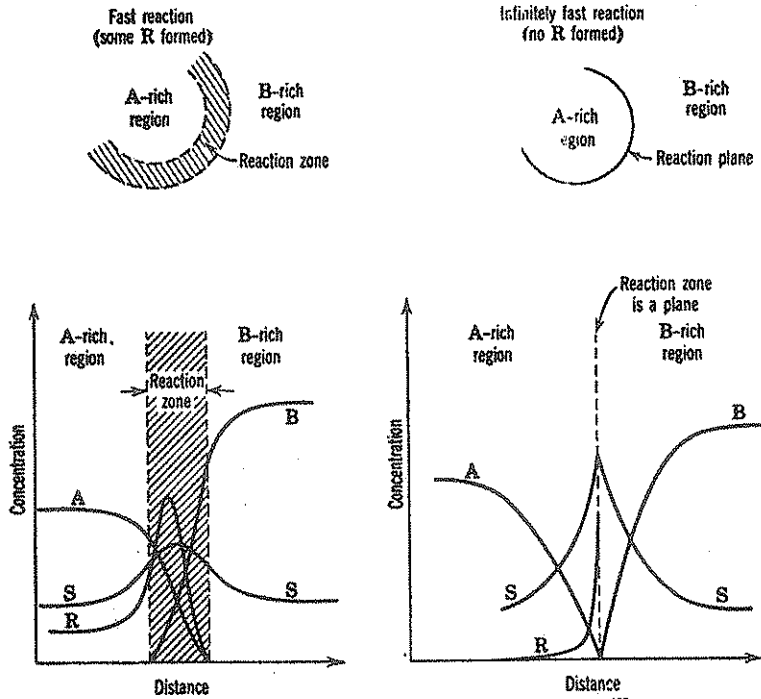
این مطلب در مورد هر مسیری که برای حرکت ملکول R در نظر گرفته شود صادق است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که R بوجود نخواهد آمد. با توجه به مطلبی که در فصل هفتم مطالعه شد، یک واکنش بسیار سریع حداکثر عدم تجانس A و R را در مخلوط سبب گردیده و در نتیجه منجر بعدم تشکیل R خواهد شد. شکل ۱۵ غلظت مواد را در فصل مشترک واکنش نشان داده و نکات ذکر شده در بالا را مشخص مینماید. این خاصیت واکنشهای چندگانه میتواند بعنوان وسیله‌ای برای مطالعه جدائی غیر کامل در سیستمهای متجانس بکار برده شود. اخیراً "Treybal و paul (۱۹۷۱)" روش فوق را مورد استفاده قرار دادند باین ترتیب که ترکیب شونده B را بداخل بشری محتوی A ریخته و مقدار R تولید شده در واکنش بسیار سریع بمعادله ۱۵ را اندازه‌گیری نمودند.

این ملاحظات در مورد رفتارهای حدی سیستم میتواند بعنوان راهنما در انتخاب و طرح دستگاههایی که تولید جسم واسطه را در واکنشهای بسیار سریع تسهیل نماید بکار برده شود. مسئله مهم ایجاد تجانس A و R در تمام مخلوط است قبل از آنکه واکنش پیشرفت قابل ملاحظه‌ای نماید. چنین کاری را بطریق زیر میتوان انجام داد:

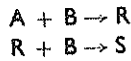
(الف) - با بزرگتر کردن ناحیه واکنش بوسیله بهم زدن شدید

(ب) - با پراکنده کردن B بصورت قطرات بسیار ریز در A

(ج) - با کاهش سرعت واکنش



شکل ۱۰ - نیمرخ غلظت تشکیل دهندگان واکنش:



در یک نقطه راکتور بین سیال غنی از A و غنی از B. (واکنش) خیلی سریع و بی نهایت سریع فرض میشود.

اختلاط داخلی و واکنش بین جریانهای مجزا مانند آنچه در شکل a b مشاهده میشود بوسیله Rao و Dunn (۱۹۷۰)، و Rao و Edwards (۱۹۷۱) مورد مطالعه قرار گرفته و مسئله مربوط به خوراکیهای مجزا با RTD های وابسته به هر یک بتوسط Treleaven و Tobgy (۱۹۷۱) بررسی گردیده است.

مرجع

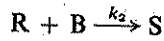
- Curl, R. L., *A.I.Ch.E. Journal*, **9**, 175 (1963).
- Danckwerts, P. V., *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 116 (1957).
- , *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 93 (1958).
- Feller, W., *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Vol. I, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1957, p. 254.
- Greenhalgh, R. E., Johnson, R. L., and Nott, H. D., *Chem. Eng. Progr.*, **55**, No. 2, 44 (1959).
- Ng, D. Y. C., and Rippin, D. W. T., *Third Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- Paul, E. L., and Treybal, R. E., *A.I.Ch.E. Journal*, **17**, 718 (1971).
- Rao, D. P., and Dunn, I. J., *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1275 (1970).
- and Edwards, L. L., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **10**, 389 (1971).
- Rietema, K., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 103 (1958).
- Rippin, D. W. T., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 247 (1967).
- Spielman, L. A., and Levenspiel, O., *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 247 (1965).
- Suzuki, M., personal communication, 1970.
- Treleaven, C. R. and Tobgy, A. H., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1259 (1971).
- Weinstein, H., and Adler, R. J., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 65 (1967).
- Zweitering, Th. N., *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 1 (1959).

مسائل فصل دهم

مسائل

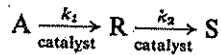
- ۱- نشان دهید که برای یک واکنش درجه اول با معادلات عملکرد در مورد یک سیال ماکرو با جریان plug (معادله ۱) و یک سیال میکرو با جریان plug (معادله ۲۱-۵) مشابه یکدیگر هستند.
- ۲- نموداری مشخص نمائید که تفاوت عملکرد واکنشهای درجه دوم را به صورت تابعی از RTD، درجه حدائی و زمان آمیختگی به دست دهد.
- ۳- رابطه‌ای را که در جدول ۱ داده شده است برای واکنشهای درجه صفر یک سیال ماکرو در راکتور مخلوط‌کننده به دست آورید. Rietema برای اولین بار نشان داد که واکنشهای درجه صفر ممکنست از نظر میزان تبدیل تقریباً "مشابه با سیستمی عمل نمایند که در آن قطرات فاز پراکنده با غلظت زیاد با فاز مداوم در تحت شرایطی که انتقال جرم کنترل کننده سرعت واکنش است ترکیب می‌شوند.
- ۴- رابطه‌ای برای میزان تبدیل یک سیال ماکرو در دو راکتور مخلوط‌کننده هم اندازه که یک واکنش درجه صفر در آنها انجام می‌گیرد پیدا کنید. اگر میزان تبدیل با سیال میکرو ۹۹ درصد باشد، مقدار آن با یک سیال ماکرو و با همان ثابت سرعت چقدر خواهد بود؟
- ۵- مسئله قبیل را در مورد یک واکنش درجه دوم تکرار نمائید.
- ۶- قطرات پراکنده محتوی جسم A بدون آنکه با هم تداخل نمایند از سه راکتور مخلوط‌کننده پشت سر هم عبور میکنند. زمان اقامت متوسط در هر مخزن ۱/۵ ساعت و ثابت سرعت واکنش درجه اول تحزیه A برابر ۰/۱ دقیقه می‌باشد. مطلوبست میزان تبدیل A در جریان خروجی از سه راکتور.

۷- واکنش بی‌نهایت سریع زیر مفروض است:



مدلی برای نفوذ R از صفحه واکنش بین نواحی غنی از A و غنی از B پیشنهاد نموده و معلوم کنید که چه جزئی از یکدسته ملکول R تولید شده در سطح مشترک، پس از ۵، ۱۰، و ۱۵ مرحله نفوذ ترکیب نشده باقی می‌مانند. منحنی مربوطه را رسم نمایید. آیا نتیجه حاصل مطلبی را که در این فصل گفته شد باین مضمون که در حد، در واکنشهای بی‌نهایت سریع جسم واسطه R تولید نخواهد گردید، تأیید مینماید؟

۸- با حضور یک کاتالیزر، جسم A بتوسط واکنش درجه اول زیر تجزیه میشود:

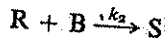
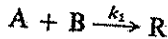


جسم A و کاتالیزر را بطور مجزا وارد یک رآکتور مخلوط‌کننده می‌نمایند. A فاز پراکنده را تشکیل می‌دهد در حالیکه کاتالیزر بصورت فاز مداوم داخل می‌شود.

(الف) با فرض ترکیب نسبی یکنواخت در هر قطره فاز پراکنده، عدم حرکت A یا R بداخل فاز مداوم، و غلظت‌های برابر از کاتالیزر در هر قطره، مشخص کنید واکنش بچه نحو انجام می‌گیرد و غلظت $C_{R,max}$ را تعیین نمایید.

(ب) نتیجه فوق را با حالتی که جسم A فاز مداوم و کاتالیزر فاز پراکنده را تشکیل دهد مقایسه نمایید.

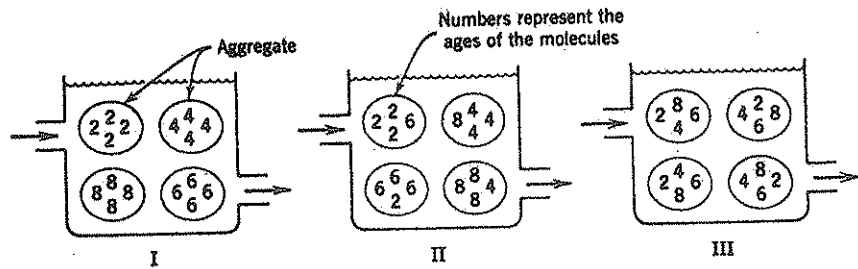
۹- مسئله قبل را با تغییراتی مجدداً حل کنید. بجای کاتالیزر ترکیب شونده B را در نظر بگیرید و واکنش را ابتدائی درجه دوم بصورت زیر فرض نمایید.



۱۰- شکل p10 مبین سه نوع تقسیم بندی مواد در یک رآکتور مداوم است که محتوی فقط ۱۶ ملکول میباشد.

(الف) مطلوبست شدت اختلاط r برای هر یک از این حالات.

(ب) از نظر میزان جدائی سیال، هر کدام از حالت‌های فوق نمایشگر چه وضعیتی میباشد.



شکل p10

۱۱- ترکیب شونده $(C_{A0} = 2 \text{ mol/liter})$ و آنزیمی $(C_{E0} = 0.001 \text{ mol/liter})$ را وارد یک راکتور ناپیوسته بینمایند. پس از مدت $4/1$ دقیقه میزان تبدیل ۹۰ درصد میشود معادله سرعت واکنش بصورت زیر است:

$$-r_A = 10^3 \frac{C_{E0} C_A}{1 + C_A} \text{ liter} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}$$

می‌خواهیم راکتور مخلوط‌کننده‌ای طراحی و بسازیم که با خوراک مداومی از جسم ترکیب شونده $(C_{A0} = 2 \text{ mol/liter})$ و آنزیم $(C_{E0} = 0.001 \text{ mol/liter})$ کار نماید

(الف) زمان پر شدن یا τ چقدر باید باشد تا میزان تبدیل جسم ۹۰ درصد گردد. سفارش ساختن راکتور بر اساس این τ داده شده و هم اکنون مشغول نصب آن می‌باشند. در اینحال از موضوع ناراحت‌کننده‌ای با خبر میشویم آنزیم در محلول تا حد ملکولی بآن ترتیبی که تصور میشد پراکنده نمیشود، بلکه بصورت تکه‌ها و قطعات بسیار نرم مشخص توزیع میگردد، بنابراین گرچه مبنای محاسبات ما بر سیال میکرو گذارده شده، در حقیقت با یک سیال ماکرو سروکار داریم.

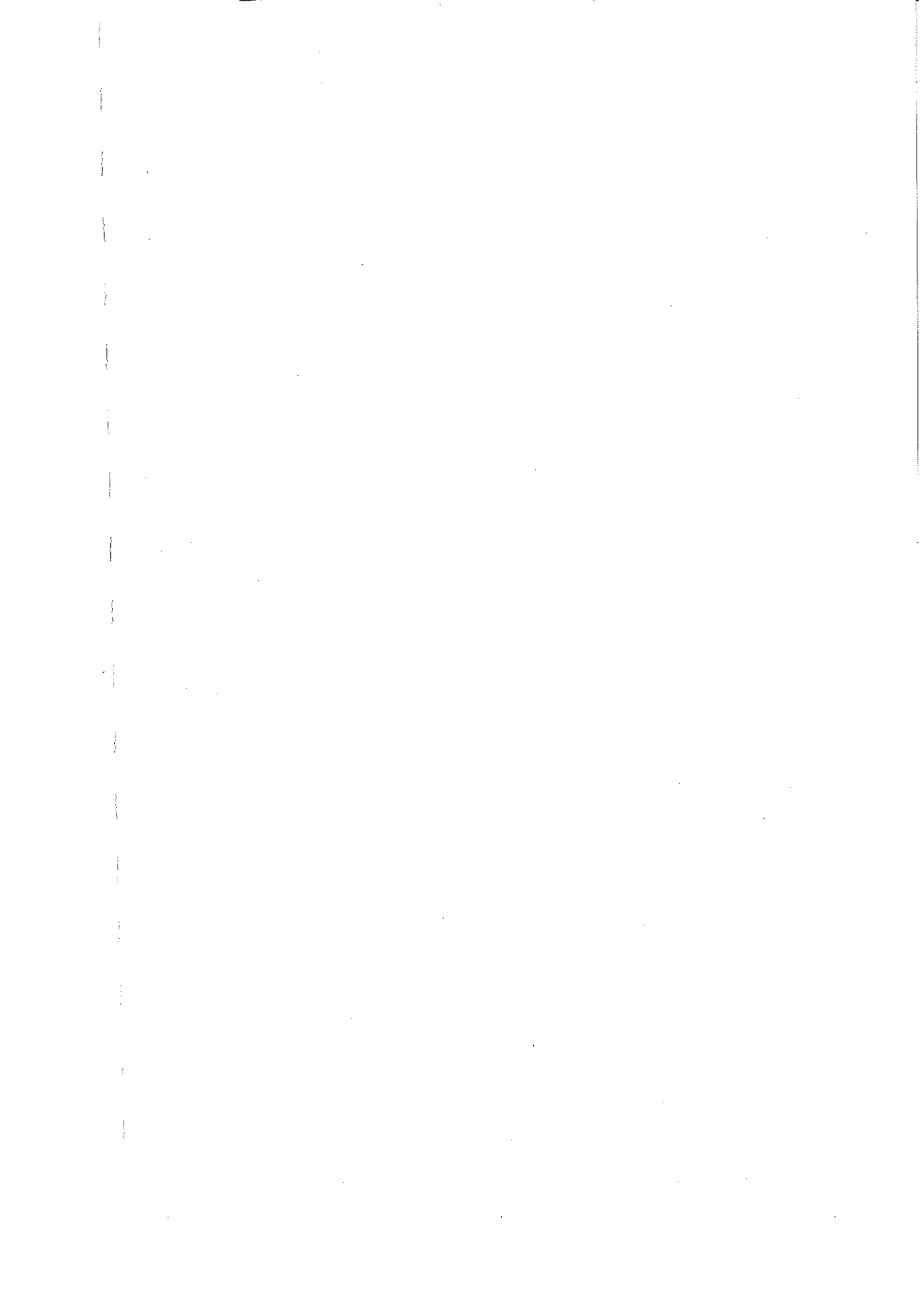
(ب) بر اساس این اطلاع جدید، میزان تبدیل حاصل از سیستم راکتور در حال نصب چه مقدار خواهد بود؟

فضل یازدهم

مقدمات طرح راکتور برای

دانشجویان همگون

۱۰ صفحه



مقدمات طرح رآکتور برای واکنشهای ناهمگون

در فصول آینده کتاب حاضر، چگونگی طراحی رآکتورهای شیمیایی برای سیستمهای نامتجانس مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد و هر فصل به مطالعه یک سیستم خاص اختصاص داده شده است.

(برای مطالعه توضیحاتی در مورد سیستمهای همگون و ناهمگون به فصل اول کتاب اول مراجعه شود)

در مطالعه سیستمهای ناهمگون علاوه بر مسائلی که در سیستمهای همگون مطرح است باید دو عامل پیچیده دیگر را مورد نظر قرار داد.

۱ - پیچیدگی معادله سرعت واکنش - در اینحالت نظر بوجود بیش از یک فاز، جایجائی مواد از فازی به فاز دیگر در معادله سرعت بایستی منظور گردد. بنابراین در حالت کلی، رابطه سرعت، علاوه بر جملات مربوط به سینتیک واکنش شامل جملات مربوط به انتقال جرم نیز می‌باشد.

جملات مربوط به انتقال جرم از نظر انواع و تعداد در سیستمهای گوناگون ناهمگون، متفاوت بوده و بنابراین هیچ معادله سرعتی جنبه عمومی وکلی نخواهد داشت.

۲ - نحوه تماس در سیستمهای دو فازی - در سیستمهای همگون دو نوع جریان ایده‌آل برای سیال ترکیب شونده در نظر گرفتیم که عبارت بودند از جریانهای plug و مخلوط در تماس سیستمهای ناهمگون بطور ایده‌آل، هر کدام از سیالها ممکنست بصورت plug و یا مخلوط جریان داشته باشند و بنابراین انواع متعددی از نحوه‌های تماس امکان پذیر است. مهم تر از همه در صورتیکه یکی از فازها غیر مداوم و مثلاً " بصورت قطرات یا ذرات جامد باشد خواص سیال میکرو باید منظور گردد. بنابراین برای هر روش مجاورت دو فاز، یک معادله عملکرد موجود است که باید در آن مورد خاص محاسبه و معین شود.

در این بخش برخی از مشخصات این دو عامل یعنی سرعت و نحوه تماس مورد بررسی قرار می‌گیرند. زیرا این عوامل در مورد هر نوع سیستم ناهمگون مؤثر هستند.

معادله سرعت واکنشهای ناهمگون

بطور کلی معادله سرعت یک واکنش نامتجانس مبین بیش از یک تحول میباشد -

اکنون این سؤال پیش می‌آید که چگونه میتوان چنین تحولی را که شامل انتقال فیزیکی و واکنش شیمیائی است توسط یک معادله کلی بیان نمود .

مسئله ترکیب سرعت تحولات مختلف در پدیده انتقال حرارت بطریق هدایتی از ضخامت‌های اجسام گوناگون که کنار هم قرار دارند ، در انتقال جرم بطریق جابجائی از یک مایع به مایع دیگر پس از عبور از ضخامت فیلم ساکن ، و نیز در واکنشهای پیچیده مشاهده میگردد . ولی در تمام این پدیده‌ها ، سرعت کلی از ترکیب تحولات یکسان حاصل می‌شود . اما در اینجا مسئله عمومی تر یعنی ترکیب سرعت پدیده‌های مختلف را در نظر می‌گیریم .

فرض می‌کنیم r_1, r_2, \dots, r_n سرعت تغییرات پدیده‌های گوناگونی باشند که باید در یک معادله سرعت منظور گردند . در صورتیکه تغییرات توسط مراحل موازی گیرند ، سرعت کلی بزرگتر از سرعت هر کدام از مراحل موازی است ، در واقع اگر مراحل مختلف موازی مستقل از یکدیگر باشند ، سرعت کلی برابر مجموع سرعتهای کلیه مراحل خواهد بود یا :

$$r_{\text{overall}} = \sum_{i=1}^n r_i$$

بالعکس اگر تغییر کلی مستلزم انجام گرفتن تعدادی مراحل پشت سر هم باشد ، در حالت پایدار ، سرعت تمام این مراحل با یکدیگر برابر خواهد بود ،

$$r_{\text{overall}} = r_1 = r_2 = \dots = r_n$$

در برخی از سیستمهای ناهمگون ، نظیر واکنشهای سیال - جامد غیر کاتالیستی ، مراحل محدود کننده واکنش را می‌توان بصورت پشت سر هم فرض کرد . در سیستمهای دیگر مانند واکنشهایی که بوسیله اجسام جامد تسریع میشوند مراحل موازی و پشت سر هم هر دو دخالت می‌نمایند .

دو نکته را باید در اینجا یادآوری کرد . اول ، در صورتیکه لازم باشد سرعتها با هم مقایسه شده و یا ترکیب شوند بایستی همگی بطرز مشابهی بیان شده باشند . بعنوان مثال فرض کنید که بخواهیم یک مرحله انتقال جرم را با یک مرحله واکنش شیمیائی ترکیب نمائیم . نظر باینکه سرعت انتقال جرم بصورت جریان مواد عمود بر واحد سطح بیان میشود ، یا :

$$Q_{\text{transfer}} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

مرحله واکنش شیمیائی نیز باید بهمین صورت بیان گردد:

$$Q_{\text{reaction}} = r_A'' = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

بنابراین سرعت واکنش باید بمبنای واحد سطح و نه مانند آنچه در واکنشهای همگون دیده شد بمبنای واحد حجم ارائه شود.

دوم، در هنگام ترکیب سرعتها، معمولا "غلظت مواد در مراحل میانی معلوم نیست و بنابراین سرعت را باید بمبنای تفاوت کلی غلظت بیان کرد. این امر در صورتیکه معادلات سرعت تمام مراحل خطی نباشند، معادله حاصل بسیار پیچیده خواهد گردید.

مثالهای زیر این نکات را روشن مینماید و توضیحاتی که در هر مورد ارائه خواهد شد، راههایی برای جلوگیری از حصول این روابط مفصل بدست خواهد داد.

مثال ۱ - ترکیب روابط خطی سرعت.

واکنش برگشت ناپذیر زیر:



مطابق آنچه در شکل E1 مشاهده میشود انجام میگیرد. گاز رقیق A پس از نفوذ از ضخامت فیلم ساکن، به صفحه‌ای که متشکل از جسم B است می‌رسد در آنجا A و B ترکیب شده و تولید جسم گازی R را می‌نمایند که مجدداً "از ضخامت فیلم عبور کرده و وارد جریان اصلی گاز میشود. شار A (FLUX) که تا سطح B نفوذ میکند با عبارت زیر داده میشود:

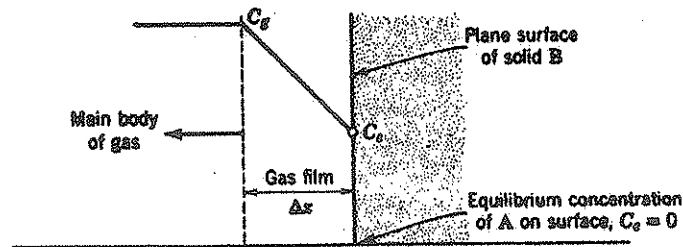
$$Q_s = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -\frac{D}{\Delta x} (C_s - C_0) = -k_s (C_s - C_0) \quad (i)$$

واکنش نسبت به A از درجه اول بوده و سرعت آن بمبنای واحد سطح عبارتست

$$Q_s = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -k_s C_s \quad (ii)$$

که k_s ثابت سرعت واکنش بمبنای واحد سطح میباشد.

در حالت مداوم و پایدار، سرعت کلی واکنش را با در نظر گرفتن k_s و k_g و غلظت A در جریان اصلی گاز C_g بدست آورید. غلظت A در روی صفحه، C_s قابل اندازه‌گیری نبوده و نباید در رابطه نهائی وجود داشته باشد.



شکل E1

حل:

در حالت مداوم و پایدار، شدت جریان A بطرف سطح، برابر سرعت واکنش در روی صفحه میباشد (تحولات پشت سر هم).

بنابراین:

$$Q_g = Q_s$$

و با استفاده از معادلات (i) و (ii)

$$k_g(C_g - C_s) = k_s C_s$$

بنابراین:

$$C_s = \frac{k_g}{k_g + k_s} C_g \quad \text{(iii)}$$

با قرار دادن رابطه (iii) در معادله (i) و یا (ii) غلظت سطحی A که قابل اندازه‌گیری نیست حذف میشود.

$$Q_g = Q_s = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} C_g = -k_{overall} C_g \quad \text{(iv)}$$

تذکر: این نتیجه نشان می‌دهد که $1/k_g$ و $1/k_s$ مقاومت‌های قابل جمع هستند. افزودن مقاومتها بیکدیگر برای بدست آوردن مقاومت کلی تنها وقتی که سرعت تابع خطی نیروی محرکه غلظتی بوده و تحولات پشت سر هم انجام گیرند، امکان پذیر است.

مثال ۲ - ترکیب معادلات سرعت غیر خطی

مثال ۱ را در حالتیکه واکنش شیمیائی نسبت به ترکیب شونده گازی A از درجه دوم است مجدداً حل کنید.

حل:

برای مرحله انتقال جرم داریم:

$$Q_0 = k_f(C_0 - C_i) \quad (i)$$

و مرحله واکنش شیمیایی:

$$Q_0 = k_r C_i^2 \quad (v)$$

در حالت پایدار:

$$Q_0 = Q_0$$

یا:

$$k_f(C_0 - C_i) = k_r C_i^2$$

که نسبت به C_0 از درجه دوم است. از این رابطه مقدار C_i بدست میآید:

$$C_i = \frac{-k_f + \sqrt{k_f^2 + 4k_f k_r C_0}}{2k_r} \quad (vi)$$

پس از حذف C_i که با استفاده از رابطه (vi) و یکی از روابط (i) و یا (ii) حاصل میشود، خواهیم داشت:

$$Q_0 = Q_0 = -\frac{k_f}{2k_r} (2k_r C_0 + k_f - \sqrt{k_f^2 + 4k_f k_r C_0}) \quad (vii)$$

تذکر: از مقایسه روابط (iv) و (vii) بخوبی معلوم می شود که وقتی سرعتهای مراحل مختلف خطی نباشند مقاومتها قابل جمع نبوده و همچنین بصورت سادهای با یکدیگر ترکیب نمی شوند. برای پرهیز از روابط پیچیده ای مانند معادله (vii) یکی از روشهای زیر را برای ساده کردن آنها باید مورد استفاده قرار داد.

مفهوم: مرحله کنترل کننده سرعت - نظر باینکه سرعت واکنشهای شیمیایی در واکنشهای مختلف و نیز در اثر دما متغیر است، در غالب موارد یکی از این مراحل، مقاومت اصلی را در برابرتغییرات کلی تحول ایجاد می نماید. در چنین حالتی، کندترین مرحله، کنترل کننده سرعت تحول بوده و میتوان فقط همین مرحله را در نظر گرفت. برای روشن شدن مطلب در صورتیکه در مثال قبل مرحله واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت فرض شود، سرعت کلی تحول عبارت خواهد بود از:

$$Q_0 = Q_0 = k_r C_i^2$$

به همین ترتیب اگر مرحله انتقال جرم، کنترل کننده باشد:

$$Q_0 = Q_0 = k_f C_0$$

با این روش ساده‌ترین نوع معادلات حاصل خواهد شد و در تمام موارد ممکن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فصولی که در آینده مورد بحث قرار خواهد گرفت از همین اصل پیروی شده است.

روش خطی کردن سرعت‌های غیر خطی - در روش دوم از معادله یک خط بجای منحنی سرعت - غلظت استفاده بعمل می‌آید و سپس مانند مثال ۱ با سایر جملات معادله سرعت ترکیب میشود. برای این منظور معادله غیر خطی را بروش تیلور بسط داده و تنها جملات خطی حاصل را در نظر می‌گیریم. (به مسئله ۳ مراجعه شود).

روش خطی کردن، بسادگی و مطلوبی گرفتن مرحله محدود کننده واکنش نیست ولی گاهی اوقات باید از آن استفاده شود.

روش‌های تماس در سیستمهای دو فازی

روشهای متعددی برای مجاور کردن دو فاز وجود دارد که در مورد هر کدام از آنها معادله طرح منحصر بفرد است. در صورتیکه رابطه سرعت یک سیستم ناهمگون بطرز ویژه‌ای بیان شده باشد خصوصیات آن در معادله طرح منعکس خواهد گردید.

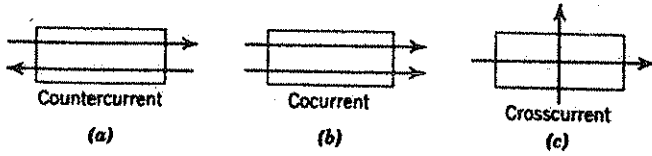
بنابراین میتوان گفت معادله عملکرد چنان در نظر گرفته میشود که در روابط سرعت و نحوه تماس صدق نماید. با فرض جریان ایده آل در مود هر فاز هشت روش مختلف برای مجاور کردن آنها میتوان در نظر گرفت. شکل ۱ این روشها را نشان میدهد. توجه کنید که وقتی جریان بصورت plug باشد لزومی به منظور کردن تفاوت‌های بین سیالهای میکرو و سیالهای ماکرو وجود ندارد ولی وقتی جریان به شکل مخلوط باشد، این امر الزامی است.

در سیستمهای سیال - جامد روشهای (g) و (d) مهمتر هستند زیرا در بعضی موارد مبین بسترهای سیال و تحولات زنجیری مداوم اجسام جامد می‌باشند. در سیستمهای سیال - سیال، روشهای (b)، (a) و (g) در درجات اول جاهمیت قرار دارند، زیرا تقریباً " مشابه با یک دستگاه توام مجاور کننده - جدا کننده تک واحدی و اعمال دیگری که در سیستمهای چند واحدی و برج انجام می‌گیرد هستند. در فصول آینده این قبیل روشها مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

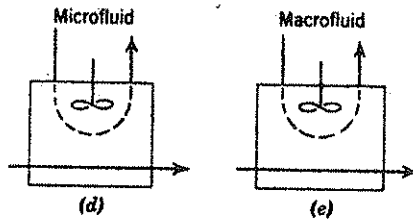
معادلات طرح این گونه روشهای تماس بدون اشکال زیادی نوشته میشود ولی وقتی جریان حقیقی از حالت‌های ایده آل انحراف زیادی داشته باشد، میتوان یکی از

دو راه زیر را در نظر گرفت:

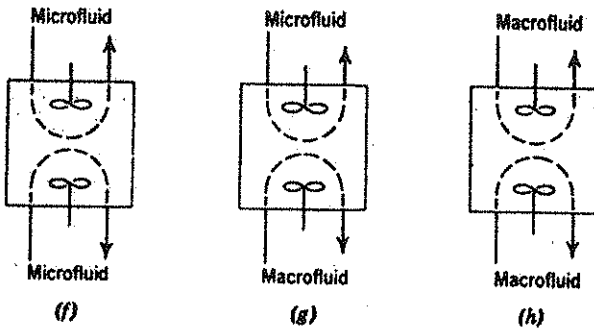
ممکنست مدلی بدست آورد که گویای جریان واقعی باشد و یا میتوان معادله عملکرد را با فرض جریانهای ایده آل ارائه داد که در واقع انعکاس غیر دقیقی از جریان واقعی خواهد بود.



Both phases in plug flow



One phase in plug flow, the other in backmix flow



Both phases in backmix flow

شکل ۱ - نحوه‌های ایده‌آل مجاورت دو سیال. باید توجه کرد که حالت جدائی تنها در جریان معکوس مهم است

خوشبختانه بیشتر راکتورهای حقیقی را که برای سیستمهای ناهمگون به کار میروند میتوان بوسیله یکی از هشت روش شکل ۱ بنحورضایت بخشی توجیه نمود. این مسئله از مقایسه روشهای فوق با راکتورهای سیستمهای سیال - جامد و سیال - سیال بخوبی روشن میشود. تنها حالت استثنائی در مورد واکنشهای است که در بسترهای سیال انجام میگیرند.

مسائل فصل نهم

مسائل

۱- یک ترکیب شونده گازی پس از نفوذ از فیلم گاز، در روی یک سطح یک جسم جامد ب موجب یک واکنش درجه اول برگشت پذیر ترکیب میشود:

$$-r'' = k_2(C_g - C_s)$$

معادله سرعتی بدست آورید که در آن مراحل انتقال جرم و واکنش شیمیائی منظور شده باشد.

۲- مسئله ۱ را با فرض آنکه سرعت واکنش در سطح جامد از رابطه جذب سطحی

Langmuir Hinshelwood پیروی نماید مجدداً حل کنید.

$$-r'' = \frac{k_1 C_g}{1 + k_2 C_g}$$

۳- برای واکنش مربوط به مسئله ۲:

الف) معادله سرعت درجه دوم را خطی نموده و
 ب) با این تقریب، معادله سرعتی که شامل مراحل انتقال جرم و واکنش شیمیایی باشد بدست آورید. این رابطه را با معادله اصلی مقایسه نموده و تحقیق نمائید که برای استفاده محاسباتی کدامیک ساده تر است.

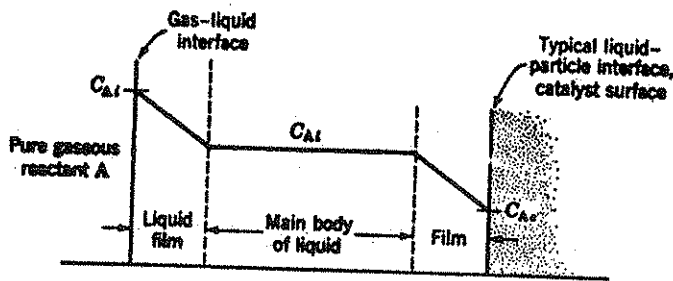
داده‌ها: می‌خواهیم شرایط عمل را بنحوی در نظر بگیریم که غلظت ترکیب شونده گازی در سطح جامد مقداری در حدود $C_0 = 2$ باشد سری مبین یک معادله $f(C)$ در حوالی C_0 از بسط تیلور حاصل میگردد:

$$f(C) = f(C_0) + \frac{C - C_0}{1!} f'(C_0) + \frac{(C - C_0)^2}{2!} f''(C_0) + \dots$$

معادله اخیر را برای خطی کردن رابطه سرعت بکار برید.

۴- رابطه سرعت واکنش مربوط به مسئله ۲ را خطی نموده و با مرحله انتقال جرم ترکیب و معادله کلی سرعت را بدست آورید. این نتیجه را با رابطه اصلی که از حل مسئله ۲ حاصل میشود مقایسه نمائید.

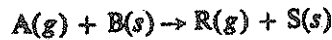
۵- در رآکتورهای slurry (مایعی که در آن ذرات جامد شناور است) ترکیب شونده خالص گازی را بصورت حبابهایی از مایعی که در آن ذرات کاتالیزر معلق است عبور میدهند. سینتیک این واکنش را از نظر تئوری فیلمی مطابق آنچه در شکل p5 نشان داده شده است، مطالعه مینمائیم. برای رسیدن به سطح جامد، ترکیب شونده گازی بایستی پس از نفوذ از ضخامت فیلم وارد فضای اصلی مایع گردد و سپس از فیلمی که ذره کاتالیزر را احاطه کرده است عبور نماید. در سطح ذره جامد، ترکیب شونده



شکل p5

مطابق با یک واکنش درجه اول به محصول تبدیل میشود .
معادله سرعت واکنش را بر حسب این مقاومتها بدست آورید .

۶- گاز محتوی A با یک ورقه مسطح و بسیار بزرگ از جسم B تماس داشته و با آن ترکیب میشود :



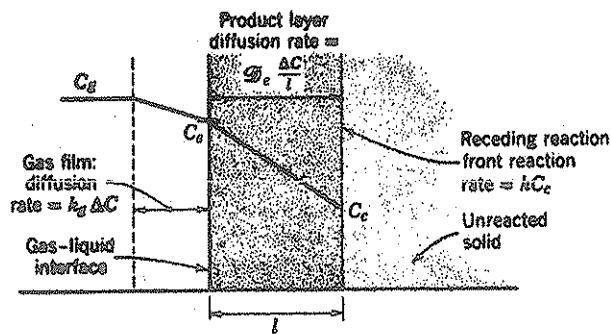
همراه با پیشرفت واکنش، یک صفحه نازک که در آن واکنش انجام می شود بتدریج در داخل جسم جامد به جلو رفته و یک لایه از محصولات بدنبال خود بر جای میگذارد که اجسام گازی A و R بایستی در آن نفوذ نمایند . بنابراین بطور کلی در این تحول سه مقاومت بصورت سری دخالت می نماید که عبارتند از: فیلم گاز، لایه خاکستر و واکنش شیمیایی . (شکل P6)

با توجه بآنکه سرعت رشد ضخامت لایه خاکستر متناسب با سرعت واکنش در آن لحظه است یا :

$$\frac{dl}{dt} = M(-r_A')$$

نشان دهید که مدت لازم برای تولید لایه ای به ضخامت برابر مجموع زمانهایی است که هر یک از مقاومتها اگر بصورت منفرد عمل می کردند ، لازم داشتند یا :

$$t_{\text{actual}} = t_{\text{film alone}} + t_{\text{ash alone}} + t_{\text{reaction alone}}$$

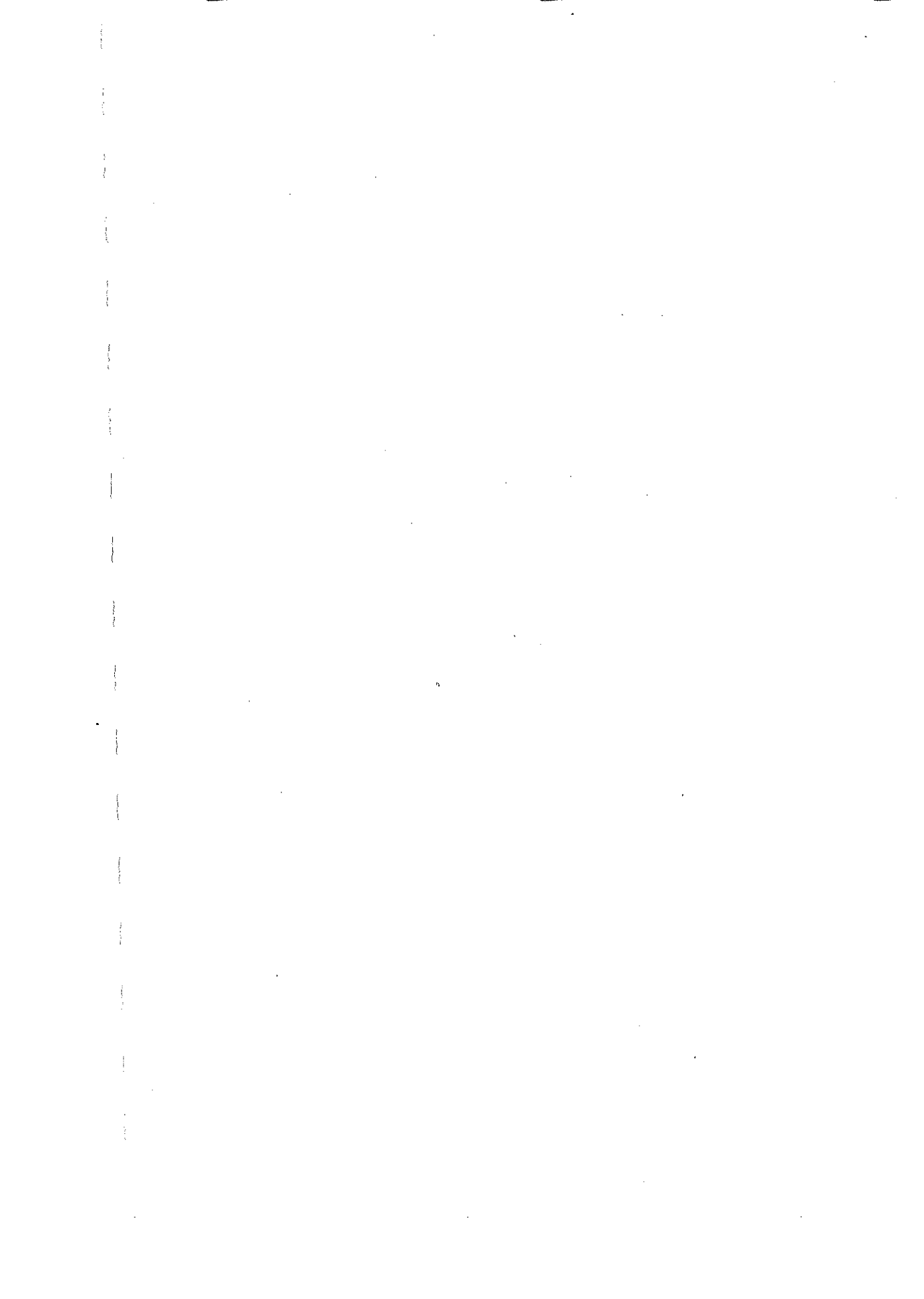


شکل P6

فصل دوازدهم

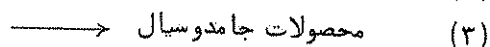
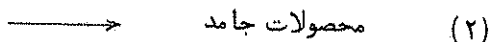
و انشای سیال - جامد

۶۴ صفحه



واکنشهای سیال - جامد

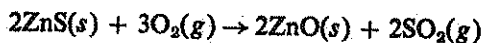
در این فصل دسته‌ای از واکنشهای ناهمگون را مطالعه مینمائیم که در آنها سیالی (گاز یا مایع) پس از تماس با یک جسم جامد با آن ترکیب شده و جامد را تبدیل به محصولات واکنش مینماید. چنین واکنشهایی را میتوان بصورت زیر نشان داد:



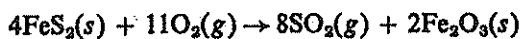
همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ابعاد قطعات جامد اگر محتوی مقدار زیادی ناخالصی باشد که بصورت خاکستر نرم باقی بماند و یا محصولات سختی مطابق معادلات ۲ یا ۳ ایجاد کند، در ضمن واکنش تغییر نخواهد کرد ولی اندازه قطعات جامد در صورت بوجود آمدن تکه‌های خاکستر یا محصول و یا هنگامیکه B خالص مطابق معادله ۱ ترکیب شود، کوچک خواهد شد.

واکنشهای سیال-جامد متعدد بوده و از نظر صنعتی مهم هستند. واکنش‌هاییکه در آنها ابعاد قطعات جامد تغییر قابل توجهی نمیکند، بقرار زیر می‌باشند:

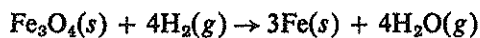
۱- برشته کردن (یا اکسیداسیون) سنگهای معدن سولفور به منظور تهیه اکسید فلز، - مثلاً" در تهیه اکسید روی، سنگ معدن سولفور را استخراج و خرد کرده و بوسیله شناور ساختن از ناخالصی‌ها جدا می‌نمایند و سپس آنرا در رآکتوری برشته میکنند تا اکسید روی بصورت قطعات سفید رنگ سخت مطابق واکنش زیر بدست آید.



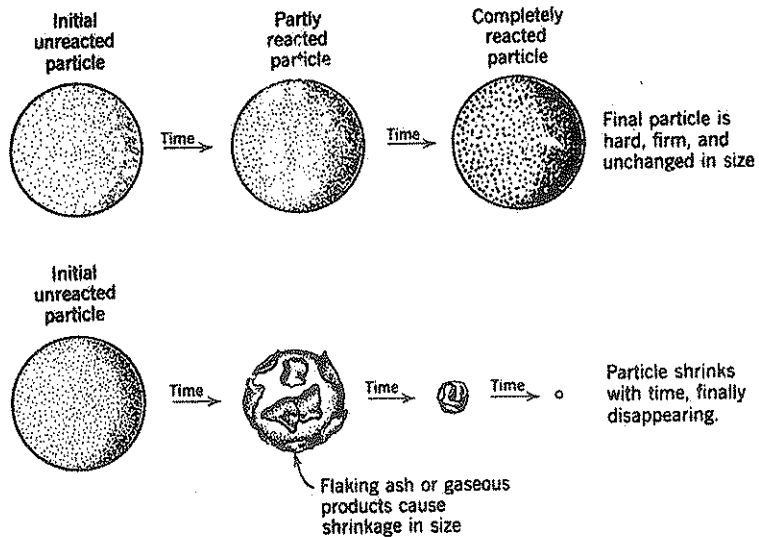
به همین ترتیب پیریت آهن به شکل زیر ترکیب می‌شود:



۲- تهیه فلزات از اکسیدهای آنها بوسیله واکنش احیاء - مثلاً "آهن را از سنگ معدن مغناطیسی خرد و آماده شده آن در رآکتورهای بستر سیال سه مرحله‌ای بطریق مداوم با جریان معکوس مطابق واکنش زیر بدست می‌آورند:

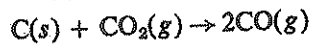
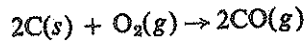
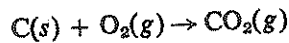


۳- ازته کردن کاربیت کلسیم بمنظور تهیه سیانامید:

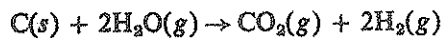


شکل ۱ - طرز ترکیب قطعات جامد با شکل مختلف

۴ - تهیه سطح محافظ برای فلزات مانند آب دادن آنها . معمولی ترین مثال واکنشهای سیال - جامد که در آن اندازه جامد تغییر می نماید واکنش مواد کربن دار کم خاکستر مثل ذغال ، چوب و غیره بمنظور تولید حرارت یا سوخت حرارتی است . مثلاً " در صورت موجود نبودن هوای کافی بموجب واکنشهای زیر گاز سوختی بدست می آید :

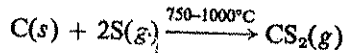


و با بخار آب ، گاز آب ، مطابق واکنشهای زیر حاصل خواهد شد :

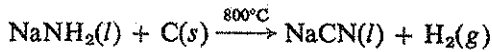


مثالهای دیگر برای واکنشهایی که در آنها اندازه جامد تغییر مینماید عبارتند از :

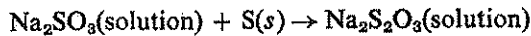
۱ - تهیه سولفور کربن از عناصر تشکیل دهنده آن :



۲ - تهیه سیانور سدیم از آمید سدیم :



۳ - تهیه تیو سولفات سدیم از گوگرد و سولفیت سدیم :



مثالهای دیگری هم میتوان در این مورد ذکر نمود مثل تجزیه شدن اجسام جامد ، اثر اسید بر براده فلزات و زنگ زدگی آهن .

در فصل یازده ذکر گردید که بررسی واکنشهای ناهمگون مستلزم در نظر گرفتن دو عامل ، اضافه بر عواملی است که در واکنشهای متجانس دیده میشود . این دو عامل عبارتند از تغییر شکل رابطه سرعت که در اثر انتقال جرم بین فازها ایجاد میشود و نحوه اختلاط فازهای ترکیب شونده .

اکنون معادلات سرعت واکنشهای سیال - جامد را بدست میآوریم که این روابط در طراحی رآکتورها مورد استفاده قرار خواهند گرفت .

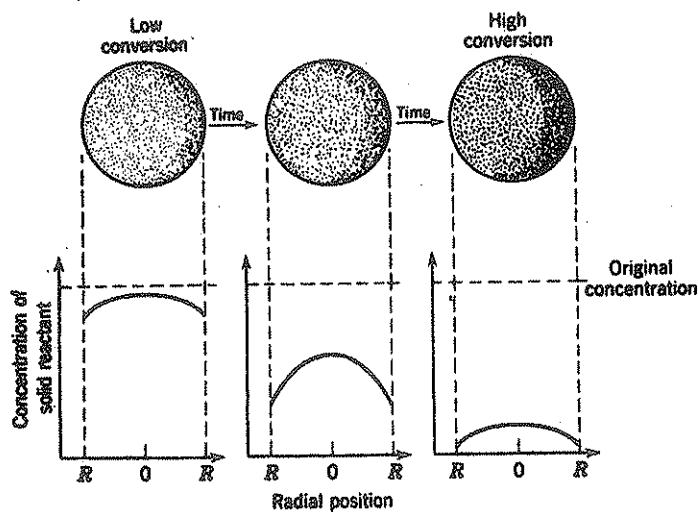
انتخاب مدل

میدانیم که هر مدل و یا طرح مربوط به پیشرفت واکنش ، با نمایش ریاضی آن یعنی معادله سرعت همراه میباشد . در نتیجه در صورت انتخاب یک مدل خاص بایستی معادله سرعت مربوط به آنرا نیز پذیرفت و بالعکس . اگر یک مدل با آنچه حقیقتاً اتفاق میافتد تطابق داشته باشد ، معادله سرعت آن نیز سینتیک واکنش را بخوبی توضیح خواهد داد ، ولی اگر مدل از حقیقت بسیار دور باشد ، معادله سرعت مربوطه نیز بی فایده خواهد بود . باید در نظر داشت که حتی قویترین و پیچیدهترین روابط ریاضی اگر در مورد مدلی بکار گرفته شوند که با حقیقت تطبیق نکند از نظر یک مهندس که بایستی به ارائه طرح بپردازد بدون ارزش است . مطلبی که در مورد چگونگی مدلهای گفته شد نه تنها در ارائه روابط مربوط به سرعت واکنشها بلکه در تمام قسمتهای مهندسی صادق میباشد .

شرط اصلی یک مدل مناسب اینست که بحقیقت بسیار نزدیک بوده و استفاده از آن روابط مشکل ریاضی را ایجاد نکند. مسلماً "اگر مدلی انتخاب شود که با وجود نزدیکی به حقیقت بسیار پیچیده باشد، استفاده چندانی نخواهد داشت و متأسفانه این حالت اغلب اتفاق می‌افتد.

برای توضیح واکنشهای غیرکاتالیزوری بین قطعات جامد و سیال اطراف آن، دو مدل ساده و ایده‌آل را در نظر می‌گیریم که عبارتند از مدل "تبدیل پیشرونده" و مدل "هسته ترکیب نشده".

مدل میزان تبدیل پیشرونده، در این مدل فرض میشود که ترکیب شونده گازی در تمام قسمتهای جسم جامد نفوذ کرده و ترکیب میگردد و با احتمال قوی سرعت ترکیب در قسمتهای مختلف قطعه جامد متفاوت است. بنابراین جسم جامد بطور دائم و پیشرونده در تمام حجم خود بموجب آنچه در شکل ۲ نشان داده میشود ترکیب میگردد.

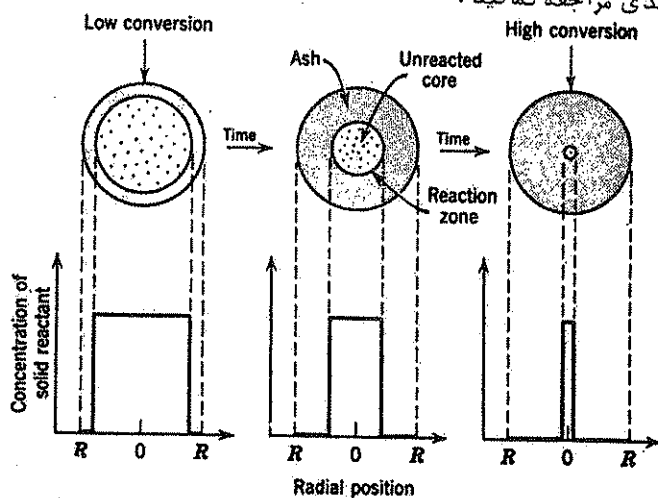


شکل ۲ - بموجب مدل تبدیل پیشرونده، واکنش بطور مداوم در تمام قسمتهای جسم جامد انجام میگیرد.

مدل هسته ترکیب نشده - در این مدل فرض میشود که واکنش ابتداءً از پوسته خارجی قطعه جسم جامد آغاز میگردد و سپس حوزه واکنش بسمت داخل جسم حرکت میکند و بدنای خود مواد کاملاً "تبدیل شده" و اجسام جامد بدون اثر را باقی میگذارد. ما این مواد را "خاکستر" مینامیم. بنابراین در هر لحظه یک هسته مرکزی متشکل از مواد

ترکیب نشده در جسم جامد وجود خواهد داشت که ضمن واکنش مطابق شکل ۳ کوچک میشود.

مقایسه مدلها با وضعیت حقیقی - اگر سطح مقطع یک قطعه جسم در حال واکنش را مورد بررسی قرار دهیم مشاهده خواهیم کرد که قسمت ترکیب نشده جسم بوسیله یک لایه خاکستر احاطه شده است. حدود هسته ترکیب نشده ممکنست برخلاف فرض مدل اخیر بطور کامل " واضح مشخص نباشد ولی بهر حال شواهد موجود مبین آن هستند که مدل هسته ترکیب نشده در بیشتر موارد بهتر از مدل تبدیل پیشرونده با واقعیت تطبیق میکند. مشاهدات در مورد ذغال چوب و مجلات بهم پیچیده شده در حال سوختن، مدل هسته ترکیب نشده را تایید مینماید. برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد این مدلها به بخشهای بعدی مراجعه نمایید.



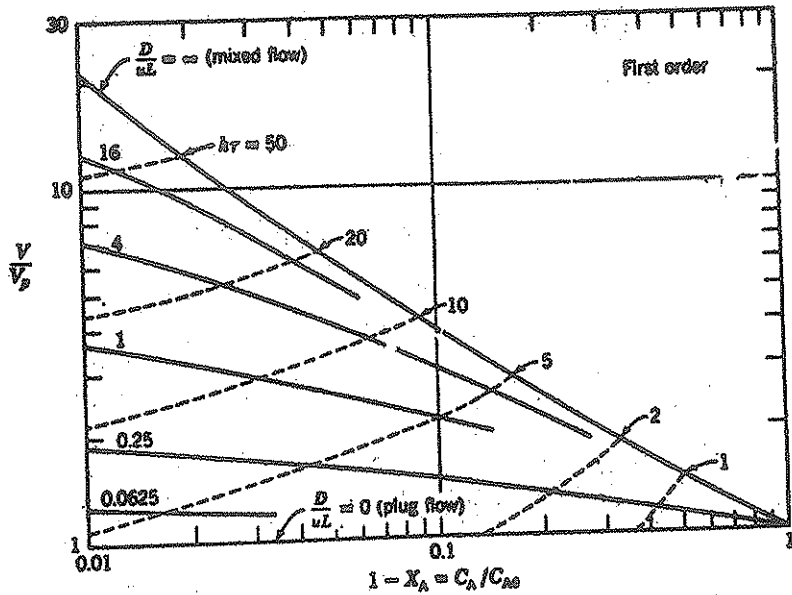
شکل ۳ - به موجب مدل هسته ترکیب نشده، واکنش در یک ناحیه باریک خارجی که در ضمن واکنش بسمت داخل قطعه جسم جامد حرکت میکند انجام میگردد. ترکیب شونده ضمن عبور از ناحیه واکنش، کاملاً تبدیل میگردد.

نظر باینکه مدل هسته ترکیب نشده در بیشتر موارد مبین وضعیت حقیقی میباشد معادلات سرعت مربوط به آنرا در این فصل بدست می آوریم. برای انجام این کار فرض می کنیم که سیال احاطه کننده جامد، گاز باشد. البته فرض مذکور فقط برای سادگی مطلب است زیرا نحوه تجزیه و تحلیل در مورد مایعات نیز یکسان میباشد.

معادله ۲۱ برای واکنشهای درجه اول بوسیله Wilhelm و Wehner (۱۹۵۶) بصورت جبری حل شده است و جواب این معادله برای ظروف با هر نوع شرط ورودی و خروجی بصورت زیر میباشد:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \frac{uL}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a uL}{2D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a uL}{2D}\right)}$$

$$a = \sqrt{1 + 4k\tau(D/uL)}$$



شکل ۲۲ - مقایسه بین رآکتورهای حقیقی و plug برای واکنشهای

درجه اول (محصولات $A \rightarrow$) با فرض انبساط ناچیز

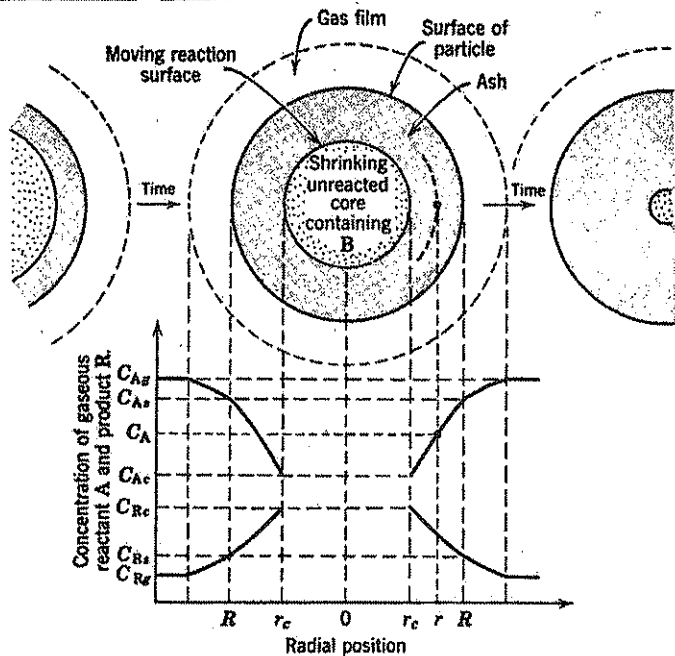
اقتباس از Bischoff و Levenspiel (۱۹۶۱ و ۱۹۵۹)

شکل ۲۲ صورت ترسیمی و مفیدی از این نتایج است که از ترکیب معادله ۲۲ و معادله ۱۷ از فصل پنجم کتاب اول حاصل شده و امکان مقایسه بین اندازه‌های رآکتور و رآکتور plug همراه پراکندگی را میدهد.

در مورد انحرافهای جزئی از جریان Plug، D/uL کوچک بوده و منحنی

می‌توانیم بنویسیم $dN_B = b dN_A$

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_g (C_{A_s} - C_{A_r}) = b k_g C_{A_s} = \text{ثابت (۴)}$$



شکل ۴ - نمایش غایت ترکیب شوندگان و محصولات واکنش $A(g) + bB(s) \rightleftharpoons rR(g) + sS(s)$

که در آن ابعاد قطعات جامد تغییر ناپذیر باشد.

اگر فرض نماییم که ρ_B جرم ویژه ملکولی B در جامد و V حجم قطعه جسم

باشد، مقدار B موجود در قطعه با رابطه زیر داده می‌شود:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{moles B}}{\text{cm}^3 \text{ solid}} \right) (\text{cm}^3 \text{ solid}) \quad (۵)$$

کاهش حجم یا شعاع هسته ترکیب نشده همراه با از بین رفتن dN_B مول از

جامد و یا $b dN_A$ مول از سیال است یا:

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c \quad (۶)$$

با جایگزینی معادله ۶ در ۴، سرعت واکنش بمبنای شعاع کوچک شونده هسته

ترکیب نشده بدست می‌آید. یا:

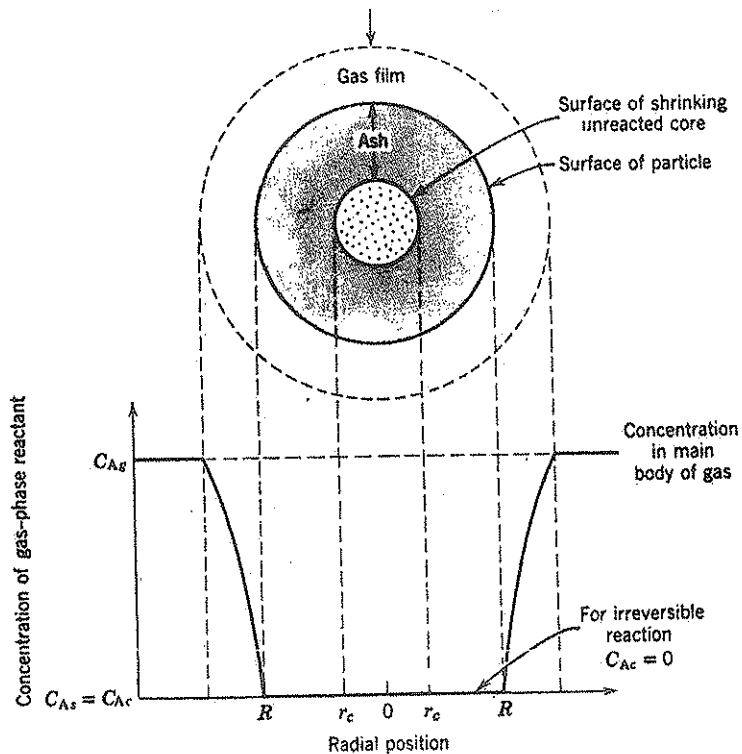
$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_o C_{A_g} \quad (\gamma)$$

که در رابطه فوق k_o ضریب انتقال جرم بین سیال و جامد میباشد. (به بحثی که منجر به حصول معادله ۲۲ گردید مراجعه شود). پس از مرتب کردن و انتگرال گیری، نحوه کوچک شدن هسته ترکیب نشده با زمان حاصل خواهد گردید:

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_o C_{A_g} \int_0^t dt$$

یا:

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_o C_{A_g}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (\delta)$$



شکل ۵ - نمایش یک قطعه جسم جامد در حال واکنش وقتی نفوذ از میان فیلم گاز، مقاومت کنترل کننده واکنش را تشکیل دهد.

فرض میکنیم زمان لازم برای ترکیب کامل یک قطعه جسم جامد τ باشد با قرار دادن $r_c = 0$ در معادله ۸ خواهیم داشت:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_p C_{A0}} \quad (9)$$

شعاع هسته ترکیب نشده برحسب جزئی از زمان لازم برای تبدیل کامل، با ترکیب معادلات ۸ و ۹ بدست می‌آید:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

رابطه فوق را برحسب میزان تبدیل با توجه به معادله زیر نیز میتوان نوشت:

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volume of unreacted core}}{\text{total volume of particle}}\right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (10)$$

بنابراین:

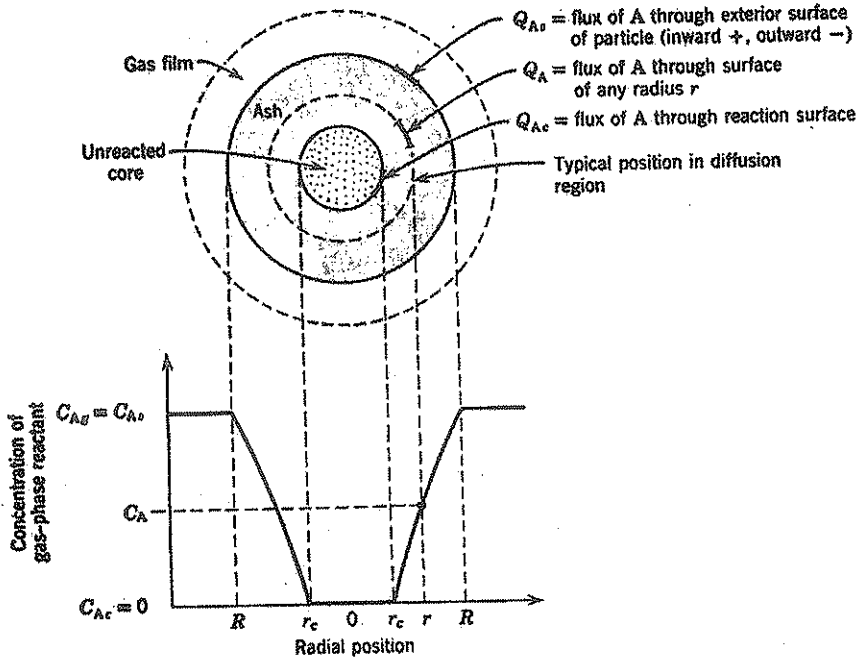
$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B \quad (11)$$

باین ترتیب رابطه‌ای بین زمان و شعاع و میزان تبدیل بدست می‌آید که به صورت ترسیمی در شکل‌های ۹ و ۱۰ داده شده است.

نفوذ از میان لایه خاکستری کنترل کننده است

شکل ۶ حالتی را نشان میدهد که در آن مقاومت در مقابل نفوذ گاز از میان لایه خاکستر، کنترل کننده سرعت واکنش است. بدست آوردن رابطه‌ای بین زمان و شعاع قطعه جسم جامد، مشابه معادله ۸ که در مورد مقاومت فیلمی حاصل شد، به تجزیه و تحلیل دو مرحله‌ای نیاز دارد. باین ترتیب که ابتدا یک قطعه جسم در حال ترکیب را در نظر گرفته و معادلات شار مربوط به این حالت را می‌نویسیم. سپس معادله حاصل را در مورد کلیه مقادیر r_c بکار می‌بریم بعبارت دیگر از r_c بین R و صفر انتگرال می‌گیریم. اکنون یک قطعه جسم در حال ترکیب را مطابق شکل ۶ مورد مطالعه قرار میدهم.

ترکیب شونده A و حدود هسته ترکیب نشده بطرف داخل و به سمت مرکز قطعه جسم حرکت می‌نماید ولی سرعت کوچک شدن هسته ترکیب نشده ۱۰۰۰ برابر که تقریباً "معادل نسبت جرم‌های ویژه جامد و گاز است آهسته‌تر از شدت جریان A بسمت هسته می‌باشد



شکل ۶ - نمایش قطعه جسم در حال ترکیب وقتی نفوذ گاز از میان لایه خاکستر مقاومت کنترل کننده واکنش را تشکیل دهد.

باین دلیل و پس از در نظر گرفتن گرادیان غلظت A در لایه خاکستر، فرض آنکه هسته ترکیب نشده ساکن باشد قابل قبول بنظر می‌رسد. فرض برقراری حالت مداوم باعث سادگی معادلات ریاضی مربوط خواهد شد.

باین ترتیب سرعت واکنش A در هر لحظه برابر سرعت نفوذ آن تا سطح واکنش خواهد گردید. یا:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{A0} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constant} \quad (12)$$

برای سهولت فرض می‌نمائیم که شار A در داخل لایه خاکستر بوسیله قانون Fick s در مورد نفوذ متقابل مولهای مساوی داده شود. البته شکلهای دیگر معادله نفوذ نیز بهمین نتیجه منجر خواهد گریید. سپس با توجه باینکه مقادیر Q_A و dC_A/dr مثبت هستند، خواهیم داشت:

$$Q_A = \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} \quad (13)$$

که در رابطه فوق \mathcal{D}_e ضریب نفوذ مؤثر ترکیب شونده گازی در لایه خاکستر می‌باشد. غالباً تخمین مقدار عددی کمیت مذکور بدلیل آنکه خاصیت خاکستر (مثلاً میزان سختی آن) در مقابل حتی مقدار اندک ناخالصی در جسم جامد و نیز تغییرات محیط قطعه جسم بسیار حساس است، مشکل میباشد. با ادغام معادلات ۱۲ و ۱۳ برای هر مقدار r خواهیم داشت:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constant} \quad (14)$$

پس از انتگرال گیری در اطراف لایه خاکستر از R تا r_c نتیجه خواهد شد:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi \mathcal{D}_e \int_{C_{A0}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A$$

یا:

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \mathcal{D}_e C_{A0} \quad (15)$$

رابطه فوق مبین وضعیت قطعه جسم در حال ترکیب در هر لحظه میباشد. در مرحله دوم از تجزیه و تحلیل خود فرض میکنیم که اندازه هسته ترکیب نشده با زمان تغییر نماید. مقدار dN_A/dt در مورد هر اندازه معین هسته ترکیب نشده ثابت است اما با کوچک شدن هسته، ضخامت طبقه خاکستر افزایش یافته و در نتیجه سرعت نفوذ A کم میشود. بنابراین انتگرال گیری از معادله ۱۵ نسبت به زمان و سایر متغیرها بایستی رابطه مورد نظر را بدست دهد. ولی این معادله دارای سه متغیر، t ، N_A و r_c

بوده و در نتیجه قبل از انتگرال گیری بایستی یکی از آنها حذف شده و یا بر حسب دو متغیر دیگر نوشته شود. مانند حالت نفوذ فیلمی، N_A را بر حسب r_c مینویسیم. این رابطه با معادله ۶ داده میشود و پس از جایگزینی در معادله ۱۵ و جدا کردن متغیرها و انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b \mathcal{D}_e C_{A0} \int_0^t dt$$

یا:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathcal{D}_e C_{A0}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (16)$$

در حالت تبدیل کامل یک قطعه جسم $r_c = 0$ بوده و زمان لازم برای آن عبارتست از:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathcal{D}_e C_{A0}} \quad (17)$$

معادله پیشرفت واکنش بر حسب زمان لازم برای تبدیل کامل از تقسیم رابطه ۱۶ بر ۱۷ بدست می‌آید، یا:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (18 \text{ الف})$$

معادله فوق بر حسب میزان تبدیل که با رابطه ۱۵ داده شده به صورت زیر درخواهد آمد:

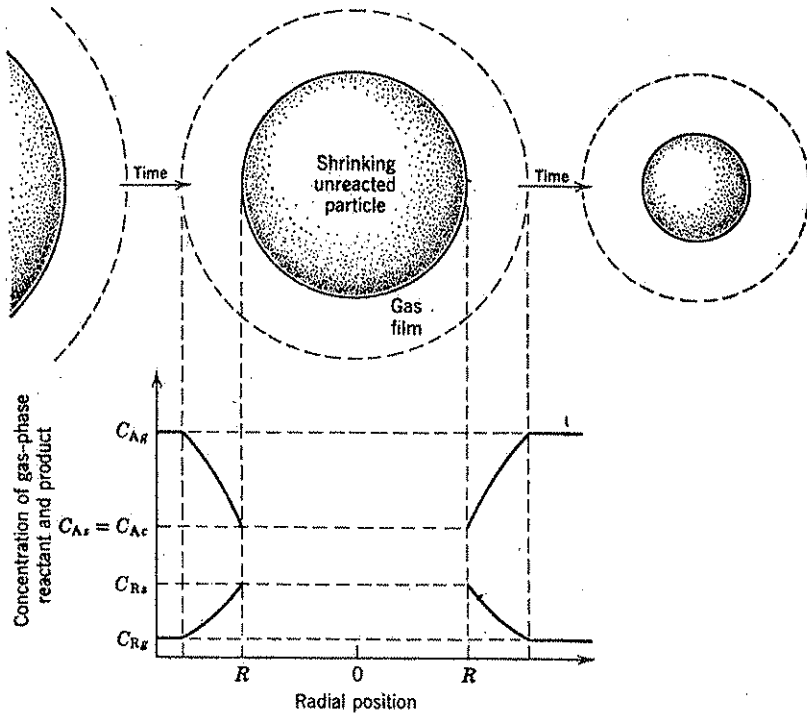
$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (18)$$

این نتایج بصورت ترسیمی در شکل‌های ۹ و ۱۰ مشاهده میشوند.

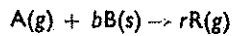
واکنش شیمیائی کنترل کننده میباشد

شکل ۷ نمودار غلظت در داخل یک قطعه جسم در حالتی است که واکنش شیمیائی کنترل کننده فعل و انفعال باشد. نظر باینکه وجود لایه خاکستر اثری در پیشرفت واکنش

کننده باشند مانند آنچه که در مورد قطعات جامد هم اندازه ملاحظه گردید چگونه خواهد بود.



شکل ۸ - نمودار غلظت‌های ترکیب شونده‌گان و محصولات واکنش



بین یک قطعه جسم جامد و گاز.

واکنش شیمیائی کنترل کننده میباید

اگر واکنش شیمیائی کنترل کننده باشد، مشخصات چنین سیستمی مشابه حالتی

خواهد بود که در مورد قطعات جامد با اندازه ثابت مشاهده گردید و بنابراین شکل ۷

و معادله ۲۱ یا ۲۳ مبین تغییرات میزان تبدیل با زمان در یک قطعه جسم جامد، خواه

کوچک شونده و یا با اندازه ثابت، خواهد بود.

نفوذ از میان فیلم گازی کنترل کننده میباشد

مقاومت فیلمی در سطح یک قطعه جامد بستگی به عوامل متعددی مثل سرعت نسبی قطعه جسم و سیال، اندازه قطعه جسم و سیال دارد. این عوامل در مورد روشهای مختلف تماس سیال و جامد نظیر بسترهای پر شده، بسترهای سیال و جامد در سقوط آزاد بیکدیگر ارتباط داده شده اند. مثلاً " شدت انتقال جرم بین مؤلفه‌های از سیال به مول جزئی γ و جامدات در حال سقوط بوسیله Ranz و Marshall (۱۹۵۲) بصورت زیر ارائه شده است

$$\frac{k_g d_p \gamma}{\mathcal{D}} = 2 + 0.6(\text{Sc})^{1/3}(\text{Re})^{1/2} = 2 + 0.6\left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}}\right)^{1/3}\left(\frac{d_p u \rho}{\mu}\right)^{1/2} \quad (24)$$

در ضمن واکنش ابعاد قطعه جسم تغییر مینماید و در نتیجه k_g نیز متغیر است. بطور کلی k_g با افزایش سرعت گاز زیاد شده و برای قطعات کوچکتر جامد نیز بیشتر است. مثلاً " از شکلهای ۱۲ و ۲۴ مشاهده میشود که:

$$k_g \sim \frac{1}{d_p} \quad \text{برای } d_p \text{ و } u \text{ کوچک} \quad (25)$$

$$k_g \sim \frac{u^{1/2}}{d_p^{1/2}} \quad \text{برای } d_p \text{ و } u \text{ بزرگ} \quad (26)$$

معادله ۲۵ مربوط به قطعات جامد در رژیم استوکس میباشد. اکنون روابط میزان تبدیل - زمان را برای این قبیل قطعات بدست می‌آوریم.

رژیم استوکس (قطعات کوچک) - زمانی که یک قطعه جسم با اندازه اولیه R_0 تا R کوچک شود، میتوانیم بنویسیم:

$$dN_B = \rho_B dV = 4\pi \rho_B R^2 dR$$

نظیر معادله γ خواهیم داشت:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B 4\pi R^2 dR}{4\pi R^2 dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = bk_g C_{A0} \quad (27)$$

نظر باینکه در رژیم استوکس معادله ۲۴ بصورت زیر خلاصه میشود:

$$k_g = \frac{2\mathcal{D}}{d_p \gamma} = \frac{\mathcal{D}}{R\gamma} \quad (28)$$

پس از ترکیب و انتگرال گیری نتیجه خواهد شد:

$$\int_{R_0}^R R dR = \frac{bC_{A0} \mathcal{D}}{\rho_B \gamma} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B \gamma R_0^2}{2bC_{A0} \mathcal{D}} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad \text{یا:}$$

بنابراین زمان لازم برای از بین رفتن کامل یک قطعه عبارتست از:

$$\tau = \frac{\rho_B \gamma R_0^2}{2bC_{A0} \mathcal{D}} \quad (29)$$

و پس از ترکیب خواهیم داشت:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (30)$$

رابطه بین تغییرات اندازه قطعات کوچک شونده در رژیم استوکس و زمان در شکلهای ۹ و ۱۰ مشاهده میشود. این اشکال نمایشگر قطعات کوچک جامد و قطرات کوچک مایع در حال سوختن می باشند.

تعمیم

قطعات با اشکال مختلف - معادلات میزان تبدیل - زمان نظیر آنچه در بالا بدست آمد را میتوان در مورد قطعات با اشکال گوناگون نیز ارائه نمود. این روابط بصورت فشرده در جدول ۱ داده شده اند.

ترکیب مقاومتها - معادلاتی که تا بحال برای میزان تبدیل - زمان ارائه گردیدند با فرض آنکه تنها یک مقاومت در سراسر واکنش قطعات جامد کنترل کننده سرعت میباشد حاصل شده اند. ولی اهمیت نسبی فیلم گاز، لایه خاکستر و مراحل واکنش با پیشرفت فعل و انفعال تغییر مینمایند. مثلاً "در مورد یک قطعه با ابعاد ثابت مقاومت فیلم گاز در طول واکنش بدون تغییر باقی می ماند، مقاومت در مقابل واکنش با کاهش سطح هسته ترکیب نشده افزایش می یابد در حالیکه مقاومت لایه خاکستر در ابتدای واکنش بعلت عدم تشکیل آن بدون اهمیت است ولی بتدریج با ایجاد خاکستر مهم تر خواهد شد؛ بطور کلی، فرض

آنکه فقط یک مرحله در تمام مدت واکنش کنترل کننده می باشد صحیح بنظر نمی رسد .
در نظر گرفتن اثر همزمان این مقاومتها بدلیل آنکه پشت سر هم عمل نموده و نسبت به غلظت خطی هستند ساده می باشد . بنابراین پس از ترکیب معادلات ۷ و ۱۵ و ۲۰ که هر یک دارای نیروی محرکه غلظتی مربوط بخود هستند و حذف غلظتهای واسطه میتوان نشان داد که زمان لازم برای رسیدن بهر میزان تبدیل برابر حاصل جمع زمانهای است که اگر هر یک از مقاومتها به تنهایی عمل می کردند بآن احتیاج داشتند . یا :

$$t_{\text{کل}} = t_{\text{واکنش بتنهائی}} + t_{\text{خاکستر بتنهائی}} + t_{\text{فیلم بتنهائی}} \quad (۳۲ \text{ الف})$$

بهمین ترتیب برای تبدیل کامل :

(۳۲ ب) واکنش بتنهائی + خاکستر بتنهائی + فیلم بتنهائی = $\tau_{\text{کل}}$
در روش دیگر ، مقاومتها را میتوان مستقیماً " با هم ترکیب کرد تا نتیجه زیر در مورد هر میزان تبدیل بدست آید :

$$-\frac{1}{S_{\text{ex}}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{bC_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{R(R-r_c)}{r_c \mathcal{D}_e} + \frac{R^2}{r_c^2 k_s}} \quad (۳۳ \text{ الف})$$

یا :

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_A / \rho_B}{\underbrace{\frac{r_c^2}{R^2 k_g}}_{\text{film}} + \underbrace{\frac{(R-r_c)r_c}{R \mathcal{D}_e}}_{\text{ash}} + \underbrace{\frac{1}{k_s}}_{\text{reaction}}} \quad (۳۳ \text{ ب})$$

چنانکه دیده خواهد شد ، اهمیت نسبی هر سه مقاومت با پیشرفت میزان تبدیل یا کاهش r_c تغییر می نماید .

با مطالعه مسیر واکنش از حالت اولیه تا تبدیل کامل یک قطعه جسم جامد با ابعاد ثابت نتیجه می گیریم که نقش نسبی این سه مقاومت بطور متوسط بصورت زیر داده میشود :

$$-\frac{1}{S_{\text{ex}}} \frac{dN_A}{dt} = \bar{k}_s C_A = \frac{C_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{R}{2\mathcal{D}_e} + \frac{3}{k_s}} \quad (۳۴)$$

جدول ۱ - روابط میزان تبدیل - زمان برای انواع مختلف قطعات با ابعاد ثابت و کوچک شونده

نوع قطعه	تغییر ابعاد	تغییر ابعاد	تغییر ابعاد
صفحه مسطح	$X_b = 1 - \frac{t}{L}$	$\frac{t}{\tau} = X_b^2$ $\tau = \frac{\rho_b L^2}{bk_s C_{As}}$	$\frac{t}{\tau} = X_b$ $\tau = \frac{\rho_b L}{bk_s C_{As}}$
استوانه	$X_b = 1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_b + (1 - X_b) \ln(1 - X_b)$ $\tau = \frac{\rho_b R^2}{4b\theta_s C_{As}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_b)^{3/2}$ $\tau = \frac{\rho_b R}{bk_s C_{As}}$
کره	$X_b = 1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_b)^{3/2} + 2(1 - X_b)$ $\tau = \frac{\rho_b R^2}{6b\theta_s C_{As}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_b)^{3/2}$ $\tau = \frac{\rho_b R}{bk_s C_{As}}$
قطعات کوچک رژیم استوکس		مصدق نمی‌شاید	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_b)^{3/2}$ $\tau = \frac{\rho_b R_0}{bk_s C_{As}}$
قطعات بزرگ (ثابت u)		مصدق نمی‌شاید	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_b)^{3/2}$ $\tau = \frac{\rho_b R_0}{bk_s C_{As}}$

کرات کوچک شونده

برای قطعات بدون خاکستر که در ضمن واکنش کوچک میشوند، تنها دو مقاومت یعنی فیلم گازی و واکنش سطحی را باید در نظر گرفت. نظر باینکه این دو مقاومت هر دو بر اساس سطح خارجی متغیر قطعات بیان شده‌اند، میتوان آنها را با یکدیگر ترکیب کرد تا نتیجه زیر بدست آید:

$$-\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_a}} C_A \quad (۲۵)$$

روابط دیگری از این قبیل بوسیله Yagi و Kunii (۱۹۵۵) Shen و Smith (۱۹۶۵) و White و Carberry (۱۹۶۵) ارائه گردیده‌اند. محدودیت مدل هسته کوچک شونده - فرضیاتی که در این مدل بعمل آمده ممکنست دقیقاً با واقعیات تطبیق ننماید. مثلاً، عمل نفوذ بین خاکستر و جامد ترکیب نشده ممکنست در طول یک ناحیه نفوذ و نه در امتداد یک سطح مشترک باریک انجام گیرد و در نتیجه خواص سیستم حالتی بین هسته کوچک شونده و مدلهای واکنش مداوم باشد. این مسئله بتوسط Wen (۱۹۶۸) و Ishida (۱۹۶۸) و همکاران (a) (۱۹۷۱) مورد بررسی قرار گرفته‌است. همچنین، در مورد واکنشهای تند، شدت آزاد شدن حرارت ممکنست باندازه‌های زیاد باشد که سبب تفاوت دما بمیزان قابل توجهی در داخل قطعات و یا بین قطعات و توده سیال گردد. این مطلب با جزئیات زیادی بتوسط Wen و Wang (۱۹۷۰) مطالعه شده است.

علی رغم این پیچیدگی‌ها، Wen (۱۹۶۸) و Ishida و همکاران (b) و (a) (۱۹۷۱) بر مبنای مطالعاتی روی سیستمهای متعدد باین نتیجه رسیدند که مدل هسته کوچک شونده بهترین نمودار ساده برای اکثر سیستمهای گاز - جامد است. ولی دو دسته حالت‌های استثنائی در این مورد وجود دارند، که اولی عبارت از واکنش کند گاز با جامدات بسیار متخلخل میباشد. در این حالت واکنش در تمام حجم جامد انجام می‌گیرد و مدل واکنش مداوم ممکنست تطبیق بیشتری با واقعیت داشته باشد. یک مثال در این مورد مسمومیت تدریجی قطعات کاتالیزر است که در فصل پانزدهم بررسی خواهد گردید.

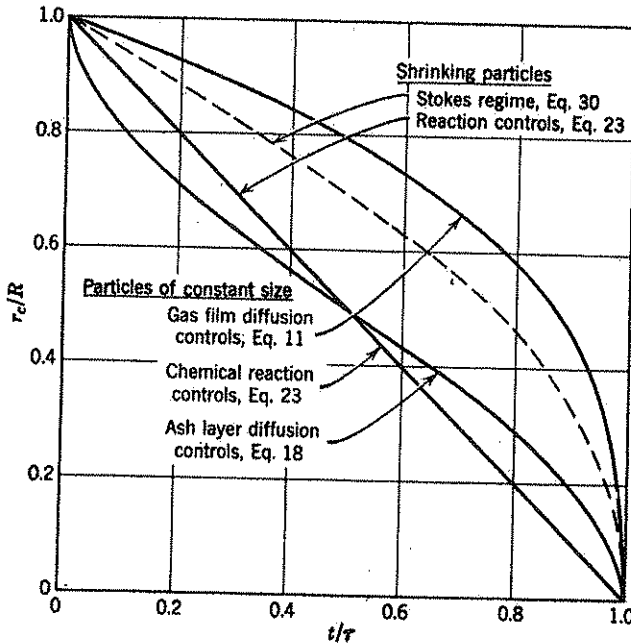
حالت استثنائی دوم وقتی است که جسم جامد بواسطه اثر حرارت و بدون نیاز به تماس با گاز تبدیل میشود. طبعاً نان و برشته کردن با دام مثالهایی از این قبیل میباشد.

در اینجا نیز مدل واکنش مداوم نمودار بهتری از حقیقت خواهد بود. Wen (۱۹۶۸) و Kunii و Levenspiel (۱۹۶۹) این دسته واکنشها را مورد مطالعه قرار داده اند.

تعیین مرحله کنترل کننده سرعت واکنش

سرعت و مراحل کنترل کننده واکنشهای سیال - جامد با توجه به اثر ابعاد قطعات جامد و دمای عملکرد بر روی پیشرفت واکنش استنباط میگردد. این اطلاع بسته به امکانات و مواد موجود با روشهای مختلفی مشخص میشود. ملاحظات زیر راهنمایی جهت انجام آزمایشها و تفسیر نتایج حاصل میباشد.

دما - مرحله شیمیائی معمولاً "خیلی بیش از مراحل فیزیکی نسبت به دما حساس است و بنابراین بوسیله آزمایشهایی در دماهای مختلف میتوان باسانی تشخیص داد که مرحله کنترل کننده سرعت، نفوذ از میان خاکستر یا فیلم است و یا واکنش شیمیائی.



شکل ۹ - پیشرفت واکنش بین یک قطعه گروی شکل و سیال احاطه کننده آن که بر حسب زمان لازم برای تکمیل واکنش رسم گردیده است.

زمان - شکلهای ۹ و ۱۰ میزان پیشرفت واکنش در اجسام کروی شکل را وقتی واکنش شیمیائی، نفوذ فیلمی و نفوذ از میان خاکستر بنویت کنترل کننده هستند نشان میدهد. مقایسه نتایج آزمایشهای سرعت با این منحنیها، مرحله کنترل کننده واکنش را مشخص خواهد نمود. متأسفانه تفاوت بین نفوذ از میان خاکستر و واکنش شیمیائی وقتی یکی از آنها مرحله کنترل کننده واکنش باشد، زیاد نبوده و ممکنست بعلت پراکندگی نتایج عددی نتوان قضاوت قاطعی در این مورد نمود.

منحنیهای غلظت - زمان مشابه شکلهای ۹ و ۱۰ را میتوان برای جامدات با ابعاد و اشکال مختلف با استفاده از معادلات موجود در جدول ۱ بدست آورد.

اندازه قطعات - معادلات ۱۶، ۲۱ و ۸ با یکی از دو معادله ۲۴ یا ۲۵ زمان لازم را برای بدست آوردن میزان تبدیل مشخصی وقتی با قطعات با اندازههای مختلف ولی ثابت سروکار است معین می نماید.

نفوذ فیلمی کنترل کننده است (توان) $t \propto R^{1.5 \text{ to } 2.0}$ (۳۶)

با افزایش عدد رینولدز حذف میشود)

نفوذ از میان خاکستر کنترل کننده است $t \propto R^2$ (۳۷)

واکنش شیمیائی کنترل کننده است $t \propto R$ (۳۸)

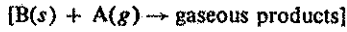
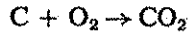
بنابراین بوسیله آزمایشهای سرعت با قطعات با اندازههای مختلف میتوان بین واکنشهایی که مراحل فیزیکی و یا شیمیائی کنترل کننده میباشند تفاوت قائل شد.

مقاومت خاکستر در برابر مقاومت فیلم - اگر در ضمن واکنش، خاکستر جامد و سختی ایجاد شود، مقاومت در مقابل ترکیب شونده گازی هنگام عبور از این لایه بمراتب بزرگتر از مقاومت فیلم گاز احاطه کننده قطعه می باشد. پس در صورت وجود لایه خاکستر متراکم و غیر فلسی، از مقاومت فیلمی میتوان صرف نظر کرد. بعلاوه مقاومت خاکستر با تغییر سرعت گاز تفاوتی نمی نماید.

تخمین پذیری مقاومت فیلم - میزان مقاومت فیلم را میتوان با استفاده از روابط بدون بعد مانند معادله ۲۴ بدست آورد. بنابراین اگر سرعت تجربی تقریباً " معادل مقدار محاسبه شده باشد، مقاومت فیلم کنترل کننده است.

مقاومت کلی در برابر هر یک از مراحل - اگر منحنی تغییرات ضریب سرعت مربوط به هر مرحله بر حسب زمان مطابق شکل ۱۱ رسم شود، ضریب کلی که با معادله ۳۴ یا ۳۵ داده شده هرگز نمیتواند از هر یک از ضریبهای مرحلهای بیشتر گردد.

با این ملاحظات و با استفاده از یک برنامه طراحی شده دقیق میتوان دریافت که مکانیسم کنترل کننده واکنش کدام است. در اینجا نقش مقاومت را در مورد یک واکنش گاز - جامد که بدقت بررسی گردیده است یعنی فعل و انفعال بین قطعات کربن خالص و اکسیژن توضیح میدهم.

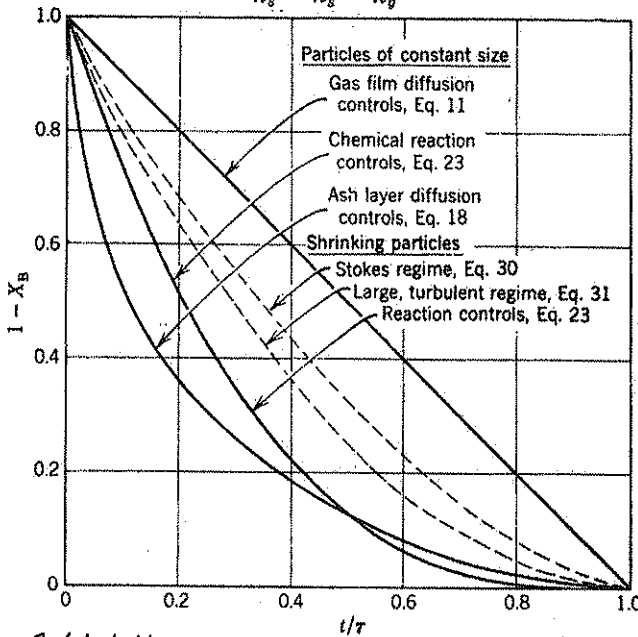


معادله سرعت این واکنش بقرار زیر است:

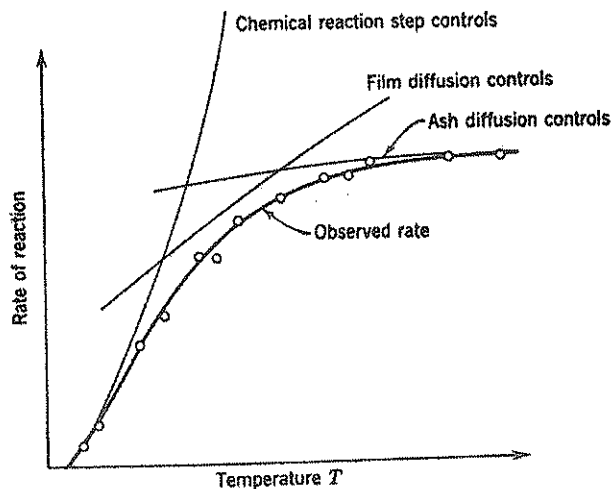
$$\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} 4\pi R^2 \rho_B \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = K_s C_A$$

نظر باینکه در ضمن واکنش خاکستری بوجود نمی آید، با یک واکنش قطعات کوچک شونده سروکار داریم که در آن حداکثر دو نوع مقاومت یعنی واکنش سطحی و فیلم گاز ممکنست نقشی داشته باشند. بنابراین ثابت کلی سرعت در هر لحظه از معادله ۳۵ بدست

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{K_s} + \frac{1}{K_g} \quad \text{می آید.}$$



شکل ۱ - پیشرفت واکنش بین یک قطعه کروی شکل و سیال احاطه کننده آن که بر حسب زمان لازم برای تکمیل واکنش، رسم گردیده است



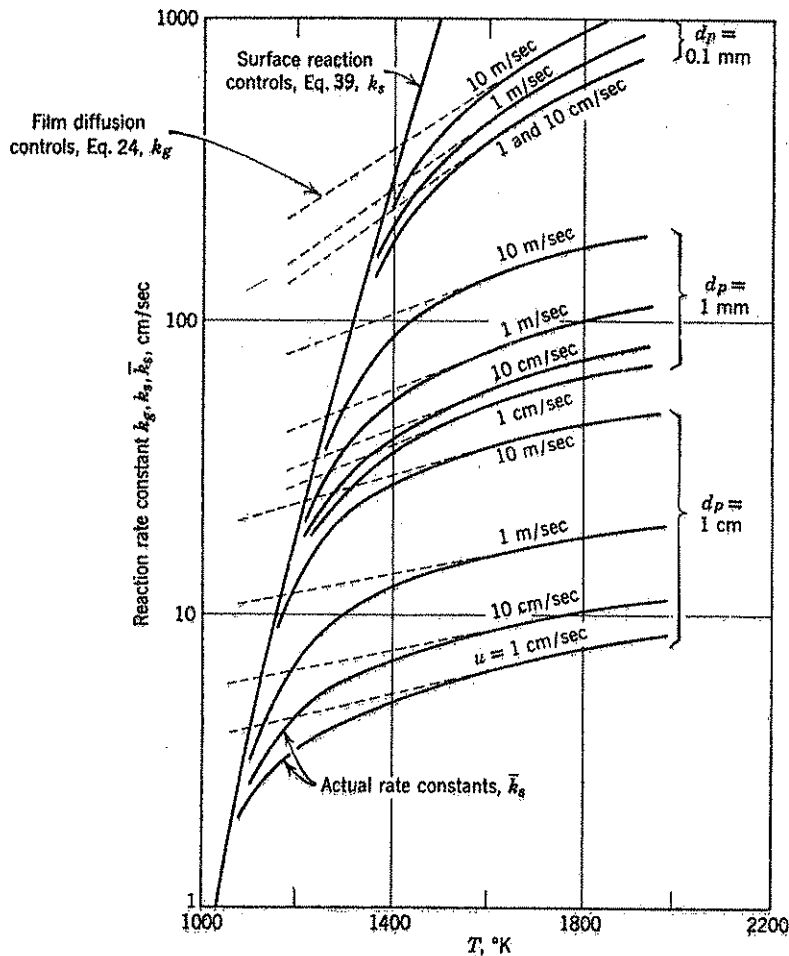
شکل ۱۱ - بعلت وجود رابطه پشت سر هم بین مقاومتها، سرعت کلی و یا مشاهده شده، هیچگاه بیشتر از سرعت هر یک از مراحل اگر به تنهایی عمل نمایند نخواهد گردید.

مقدار k_g با معادله ۲۴ داده شده و k_s با رابطه Hottel و Parker (۱۹۳۶) بیان می گردد.

$$\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{4.32 \times 10^{11} C_{Ag} e^{-34,000 \text{ cal}/RT}}{\sqrt{T}} = k_s C_{Ag} \quad (39)$$

در معادله فوق T برحسب درجه کلوین و C_{Ag} برحسب گرم مول در لیتر میباشد. شکل ۱۲ کلیه اطلاعات مذکور را بصورت ترسیمی نشان داده و امکان محاسبه k_s را برای مقادیر مختلف متغیرهای سیستم فراهم می نماید.

باید توجه کرد که وقتی مقاومت فیلمی کنترل کننده است، واکنش حساسیتی در مقابل دما نداشته و بستگی به اندازه قطعات و سرعت نسبی گاز و جامد خواهد داشت. این مطلب بوسیله یک دسته خطوط تقریباً "موازی و افقی" نشان داده میشود. در برون یابی (اکستراپولاسیون) شرایط جدید و امتحان نشده، بایستی محلهائی که در آنها امکان تعویض و یا عدم تعویض مرحله کنترل کننده سرعت واکنش وجود دارد، شناسائی گردد. مثلاً در مورد قطعاتی که خاکستر متراکم و غیر فلسی ایجاد مینمایند، بالا بردن دما و



شکل ۱۲ - سرعت احتراق قطعات گوبین خالص. اقتباس از Yagi و

Kunii (۱۹۵۵)

بمیزان کمتری افزایش ابعاد قطعات ممکنست سبب تغییر مرحله کنترل کننده از واکنش شیمیایی به نفوذ از میان خاکستر شود. در واکنشهایی که خاکستر بوجود نمی آید، افزایش دما باز هم باعث تغییر مرحله کنترل کننده، از واکنش شیمیایی به مقاومت فیزیکی میگردد.

کاربرد در طراحی

سه عامل در طراحی راکتورهای سیال - جامد نقش اساسی دارند، سرعت واکنش برای یک قطعه جسم، چگونگی توزیع اندازه جامدات مورد مطالعه و نحوه جریانهای جامد و سیال در راکتور. در حالاتیکه سرعت واکنش پیچیده و بخوبی روشن نباشد، محصولات واکنش فاز سیال را مه آلود نماید و یا دما در داخل سیستم از نقطه‌ای به نقطه دیگر بشدت تغییر کند، تجزیه و تحلیل وضعیت مشکل بوده و طراحی صحیح بمیزان وسیعی به تجربیات ممتد، نوآوری‌ها و تغییرات جزئی در عوامل موجود بستگی پیدا خواهد کرد. کوره‌گازی مخصوص تهیه آهن شاید مهمترین مثال صنعتی برای چنین سیستمی باشد.

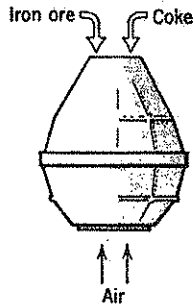
با وجود آنکه برخی از واکنشهای صنعتی را ممکنست هرگز نتوان با تجزیه و تحلیل ساده مورد بررسی قرار داد، معه‌ذا این امر نباید باعث بازداشتن ما از مطالعه سیستمهای ایده‌آل گردد، زیرا آنها مبین بسیاری از سیستم‌های حقیقی بوده و بعلاوه ممکنست بعنوان نقطه شروع در تجزیه و تحلیل‌های پیچیده‌تر مورد استفاده قرار گیرند.

در اینجا سیستمهای ایده‌آل ساده شده‌ای را در نظر خواهیم گرفت که برای آنها سرعت واکنش، چگونگی جریان و نحوه توزیع اندازه جامدات مشخص باشد.

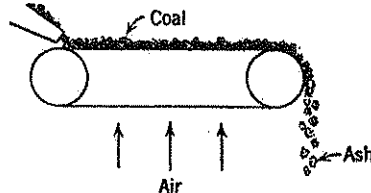
با استفاده از شکل ۱۳ نحوه‌های تماس جامد - گاز را بطور مختصر شرح میدهم. جریانهای جامد و گاز هر دو بصورت *Plug* هستند - اگر جامد و سیال بصورت جریان *plug* از یک راکتور گذر نمایند، در ضمن عبور ترکیب نسبی آنها تغییر خواهد نمود، بعلاوه چنین عملکردهائی معمولاً "بصورت غیر ایزوترمال میباشند.

برای ایجاد تماس بین فازها به صورت *plug* روشهای متعددی وجود دارد مثلاً "جریانهای معکوس در کوره‌های گازی و کوره‌های سیمان (شکل a ۱۳) یا جریان عرضی در تسمه نقاله، خوراک کوره (شکل b ۱۳) و یا جریانهای موازی در خشک کن‌های پلیمر (شکل c ۱۳) مثالهایی در این مورد هستند.

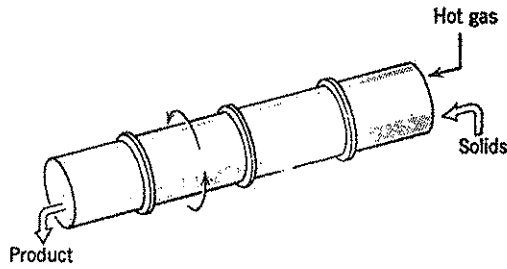
جامدات در جریان مخلوط - بستر سیال (شکل a ۱۳) بهترین مثال برای یک راکتور با جریان مخلوط جامدات میباشد. مشخص کردن جریان گاز در این قبیل راکتورها مشکل بوده و گاهی اوقات بین جریان *plug* و مخلوط قرار می‌گیرد. بعلت ظرفیت حرارتی زیاد جامدات، در بسیاری موارد میتوان چنین عملکردهائی را ایزوترمال فرض کرد.



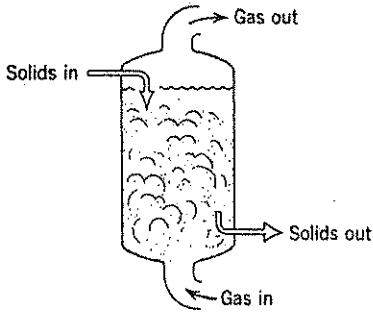
(a) Blast furnace



(b) Moving feeder for coal furnaces



(c) Rotary dryer for heat-sensitive materials



(d) Fluidized-bed reactor



(e) Ion exchange bed

شکل ۱۳ - نحوه‌های تماس در واکنش‌های سیال - جامد: (a - c) جریانهای plug معکوس، جانبی و موازی، (d) جریانهای میانی گاز، جریان مخلوط جامدات، (e) عملگردهای نیمه پیوسته.

عملکردهای نیمه پیوسته - ستون مبادله یونی مطابق شکل e ۱۳، مثالی از عملکرد ناپیوسته با جامدات میباشد که در آن جریان سیال شناخت بسیاری با جریان plug ایده آل پیدا میکند. بالعکس بخاری دیواری منازل هم عملکرد ناپیوسته‌ای است که مشخص کردن جریان آن بسیار مشکل است.

عملکردهای ناپیوسته - واکنش از بین رفتن توده‌ای از جامد در مقداری سیال مانند اثر اسید بر یک فلز مثالی معمولی برای عملکردهای ناپیوسته است.

تجزیه و تحلیل و طراحی سیستمهای سیال - جامد در صورتیکه ترکیب نسبی سیال را در راکتور بتوان یکنواخت فرض کرد بسیار ساده خواهد شد. نظریاتیکه این فرض وقتی میزان تبدیل فاز سیال زیاد نبوده و یا اختلاط معکوس قابل توجه باشد مانند بسترهای سیال تقریب قابل قبولی است لذا میتوان آنها بدون انحراف زیاد از حقیقت مورد استفاده قرار داد و ما در مطالعات بعدی از فرض مذکور استفاده خواهیم نمود.

درانتهای فصل جاری توضیح مختصری درباره واکنشهای بسیار سریع که در احتراق مشاهده میشوند داده شده است. در این موارد بعلت عدم دخالت سرعت واکنش، تجزیه و تحلیل سیستم ساده می‌باشد.

اکنون نحوه‌های مختلف تماس سیال - جامد را که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند در نظر گرفته و معادلات عملکرد آنها را با فرض یکنواختی ترکیب نسبی گاز در راکتور بدست می‌آوریم.

قطعات هم اندازه، جریان plug جامدات، یکنواختی ترکیب نسبی گاز

زمان تماس یا زمان واکنش که برای رسیدن به میزان تبدیل معلومی در جامدات لازمست مستقیماً از معادلات موجود در جدول ۱ بدست می‌آید.

مخلوط قطعات غیر هم اندازه و بدون تغییر، جریان piug جامدات،

یکنواختی ترکیب نسبی گاز

خوراکی مرکب از مخلوطی از قطعات با اندازه‌های مختلف را در نظر می‌گیریم. نحوه توزیع ابعاد این خوراک را میتوان بصورت مداوم و یا مجزا اختیار نمود. ما نحوه اخیر را انتخاب می‌نمائیم زیرا اندازه‌گیری توزیع ابعاد قطعات که به توسط الک‌های مختلفی انجام می‌گیرد، به توزیع محزاً منجر میشود.

فرض میکنیم F مقداری از جامد باشد که در واحد زمان مورد عمل قرار گیرد. نظر باینکه جرم ویژه جامد ممکنست در ضمن واکنش تغییر نماید، در حالت کلی F را بعنوان شدت جریان حجمی در نظر می‌گیریم. اگر تغییرات جرم ویژه جامد ناچیز باشد،

F شدت جریان جرمی جامد نیز خواهد گردید. بعلاوه فرض می‌کنیم $F(R_i)$ مقداری از مواد باندازه R_i باشد که داخل رآکتور میشود. در صورتیکه اندازه بزرگترین قطعه جسم موجود در خوراک R_m فرض شود، برای قطعاتی که ابعاد آنها تغییر نمی‌نماید خواهیم داشت:

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_m} F(R_i), \text{ cm}^3/\text{sec or gm}/\text{sec}$$

در جریان plug، تمام جامدات مدت زمان یکسانی برابر t_p در رآکتور باقی می‌مانند.

با استفاده از این مطلب و دانستن معادله سرعت بدون توجه بآنکه کدام مقاومت کنترل کننده است، میتوان میزان تبدیل $X_B(R_i)$ را برای هر قطعه باندازه R_i محاسبه کرد و سپس مقدار متوسط میزان تبدیل \bar{X}_B جامدات خروجی از رآکتور را با جمع سهم‌های هر یک از قطعات در میزان تبدیل بدست آورد. بنابراین:

$$\left(\begin{array}{c} \text{مقدار متوسط برای} \\ \text{جزئی از خوراک} \\ R_i \text{ باندازه} \end{array} \right) = \sum_{R_i \text{ باندازه}} \left(\begin{array}{c} \text{جزئی از B تبدیل} \\ \text{نشده در قطعاتی} \\ R_i \text{ باندازه} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{مقدار متوسط برای} \\ \text{جزئی از B ترکیب} \\ \text{نشده} \\ \text{کلیه باندازه‌ها} \end{array} \right)$$

یا بصورت ریاضی:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_i=0}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}, \quad 0 \leq X_B \leq 1$$

یا:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R(t_p=\tau)}^{R_m} [1 - X_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F} \quad (41)$$

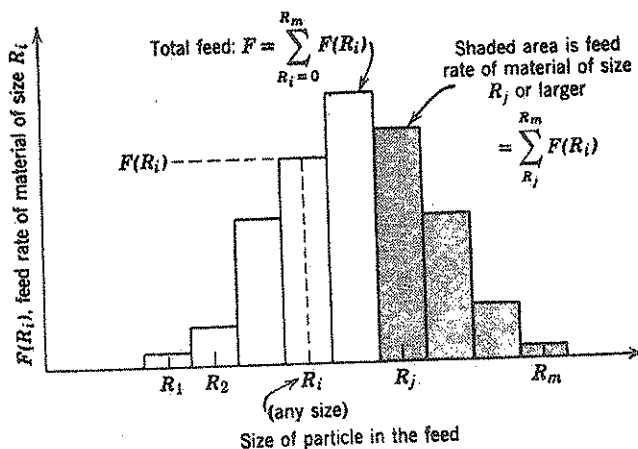
در روابط فوق $R(t_p = \tau)$ عبارت از شعاع بزرگترین قطعه کاملاً تبدیل شده در رآکتور میباشد. این دو صورت از معادله ۴۱ که کاملاً یکسان هستند محتاج به بحث بیشتری است. اولاً "میدانیم که هرچه قطعه کوچکتر باشد زمان لازم برای تبدیل کامل آن کمتر خواهد بود. بنابراین بعضی از قطعات موجود در خوراک، یعنی آنهاییکه کوچکتر از $R(t_p = \tau)$ میباشد کاملاً تبدیل خواهند گردید. ولی اگر معادلات میزان تبدیل - زمان را در مورد این قطعات بکار ببریم خواهیم دید که میزان تبدیل محاسبه شده X_B بزرگتر از واحد

خواهد شد که دارای هیچگونه مفهومی فیزیکی نیست. بنابراین در شکل اول معادله ۴۱، مقدار X_B نهایستی از واحد تجاوز نماید. در شکل دوم، این شرط در حد پائینی علامت جمع مستتر است، زیرا قطعات کوچکتر از $R(t_p = \tau)$ کاملاً تبدیل گردیده و سهمی در جزء تبدیل نشده یعنی $1 - \bar{X}_B$ نخواهند داشت.

جملات $R(t_p = \tau)$ و $1 - X_B(R_i)$ معادله ۴۱ بوسیله روابط سرعت موجود در جدول ۱ مشخص شده اند و در صورت معلوم بودن، امکان محاسبه مقدار متوسط میزان تبدیل یک خوراک مخلوط میسر مییابد. مثال زیر نحوه استفاده از روش مذکور را نشان میدهد.

مثال ۱- میزان تبدیل قطعاتی با ابعاد مختلف در جریان *plug* خوراکی متشکل از:

۳۰ درصد قطعات جامد بشعاع	۵۰ میکرون
۴۰ درصد قطعات جامد بشعاع	۱۰۰ میکرون
۳۰ درصد قطعات جامد بشعاع	۲۰۰ میکرون



شکل ۱۴ - نمایش شدت جریان مخلوطی از قطعات جامد

را بطور مداوم و بصورت یک لایه نازک و در جهت موازی با جریان ترکیب شونده گازی وارد کوره متحرکی مینمایند. در تحت شرایط عملکرد مورد نظر، زمان های لازم برای تبدیل کامل انواع مختلف قطعات جامد برابر ۵، ۱۰ و ۲۰ دقیقه است.

میزان تبدیل قطعات جامد را پس از ۸ دقیقه باقی ماندن در رآکتور بدست آورید.

حل:

با توجه به صورت مسئله میتوان فرض کرد که حرکت جامدات به شکل plug و $t_p = 8 \text{ min}$ بوده و ترکیب نسبی گاز یکنواخت باشد. بنابراین برای مخلوط خوراک، معادله ۴۱ قابل استفاده خواهد بود یا:

$$1 - \bar{X}_B = [1 - X_B(50\mu)] \frac{F(50\mu)}{F} + [1 - X_B(100\mu)] \frac{F(100\mu)}{F} + \dots \quad (i)$$

$$\frac{F(50\mu)}{F} = 0.30 \quad \text{و} \quad \tau(50\mu) = 5 \text{ min} \quad \text{که:}$$

$$\frac{F(100\mu)}{F} = 0.40 \quad \text{و} \quad \tau(100\mu) = 10 \text{ min}$$

$$\frac{F(200\mu)}{F} = 0.30 \quad \text{و} \quad \tau(200\mu) = 20 \text{ min}$$

نظر باینکه برای سه اندازه مختلف قطعات جامد:

$$R_1 : R_2 : R_3 = \tau_1 : \tau_2 : \tau_3$$

از معادله ۳۸ معلوم میشود که واکنش شیمیایی کنترل کننده بوده و مشخصات میزان تبدیل زمان برای هر اندازه از جامد با استفاده از رابطه ۲۳ بدست خواهد آمد یا:

$$[1 - X_B(R_i)] = \left(1 - \frac{t_p}{\tau(R_i)}\right)^3$$

پس از جایگزینی در معادله (i) خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} 1 - \bar{X}_B &= \left(1 - \frac{8 \text{ min}}{10 \text{ min}}\right)^3 (0.4) + \left(1 - \frac{8}{20}\right)^3 (0.3) \\ &\quad \text{for } R = 100\mu \quad \text{for } R = 200\mu \\ &= 0.0032 + 0.0648 = 0.068 \end{aligned}$$

بنابراین جزء سیال تبدیل شده برابر $93/2$ درصد میباشد.

باید توجه کرد که کوچکترین قطعات کاملاً تبدیل گردیده و سهمی در معادله

(i) ندارند.

جریان مخلوط قطعات با اندازه یکسان و بدون تغییر یکنواختی ترکیب نسبی گاز رآکتور شکل a ۱۳ را با شدت جریانهای ثابت جامد و گاز بداخل آن در نظر میگیریم. با فرض یکنواختی غلظت گاز و جریان مخلوط جامدات، این مدل نمایشگر یک رآکتور بستر سیال است که در آن تجمع جامد وجود ندارد.

میزان تبدیل ترکیب شونده در یک قطعه جامد بستگی بزمان اقامت آن در بستر داشته و با توجه به مقاومت کنترل کننده واکنش با معادلات ۱۱، ۱۸ و یا ۲۳ داده میشود. اما زمان اقامت تمام قطعات در رآکتور یکسان نبوده و در نتیجه لازمست که مقدار متوسط تبدیل \bar{X}_B محاسبه گردد. با توجه باینکه جامد بصورت سیال ماکرو عمل مینماید، این محاسبه را با روش مذکور در فصل دهم میتوان انجام داد. بنابراین برای جامدات خروجی از رآکتور خواهیم داشت:

مقدار متوسط برای جزء B تبدیل نشده	=	\sum قطعات با زمانهای عمر مختلف	جزء ترکیب شونده تبدیل نشده برای قطعاتی که مدت زمانی بین t و $t + dt$ در رآکتور باقی میمانند	جزئی از جریان خروجی که مدت زمانی بین t و $t + dt$ در رآکتور باقی مانده است
---	---	--------------------------------------	---	---

(۴۲)

یا بصورت ریاضی:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\infty} (1 - X_B) E dt, \quad X_B \leq 1$$

در این مورد هم اگر قطعه‌ای بیشتر از زمان لازم برای تبدیل کامل در رآکتور باقی بماند، میزان تبدیل محاسبه شده بزرگتر از صد درصد خواهد گردید و چون این مطلب هیچ نوع مفهوم فیزیکی ندارد لذا X_B برای جامداتی یا زمانهای اقامت بزرگتر از τ نیز باید برابر واحد باشد. برای اطمینان از اینکه چنین قطعاتی بر جزء تبدیل نشده اثری نمیگذارند، معادله فوق را به شکل زیر تغییر میدهیم:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} (1 - X_B) E dt \quad (۴۳)$$

E عبارت از توزیع زمان عمر خروجی جامدات موجود در رآکتور است (به فصل نهم مراجعه شود).

در مورد جریان مخلوط جامدات با زمان اقامت متوسط \bar{t} در رآکتور از فصل نهم داریم:

$$E = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} \quad (۴۴)$$

بنابراین برای جریان مخلوط جامدات یک اندازه که در زمان τ کاملاً "تبدیل میشوند" خواهیم داشت:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} (1 - X_B) \frac{e^{-t/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} dt \quad (45)$$

رابطه فوق را میتوان برای مقاومت‌های کنترل کننده مختلف انتگرال گیری نمود. در حالتی که مقاومت فیلم کنترل کننده است، از معادله ۱۱ همراه با رابطه ۴۵ نتیجه زیر حاصل خواهد شد:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \frac{e^{-t/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} dt \quad (46)$$

که پس از انتگرال گرفتن:

$$\bar{X}_B = \frac{\bar{\tau}}{\tau} (1 - e^{-\tau/\bar{\tau}})$$

و یا بصورت بسط داده شده که در حالت $\bar{\tau}/\tau$ بزرگ مفید میباشد.

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{2} \frac{\tau}{\bar{\tau}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^3 - \dots \quad (47)$$

در حالتی که واکنش شیمیائی کنترل کننده است از جایگزینی معادله ۲۳ در معادله ۴۵ خواهیم داشت:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\tau} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \frac{e^{-t/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} dt \quad (48)$$

پس از انتگرال گیری جزء بجزء بروش تکرار که در اغلب جداول انتگرال یافت میشود نتیجه خواهد شد:

$$\bar{X}_B = 3 \frac{\bar{\tau}}{\tau} - 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau}\right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau}\right)^3 (1 - e^{-\tau/\bar{\tau}})$$

یا بشکل دیگر که برای مقادیر بزرگ $\bar{\tau}/\tau$ مناسب است:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - \dots \quad (49)$$

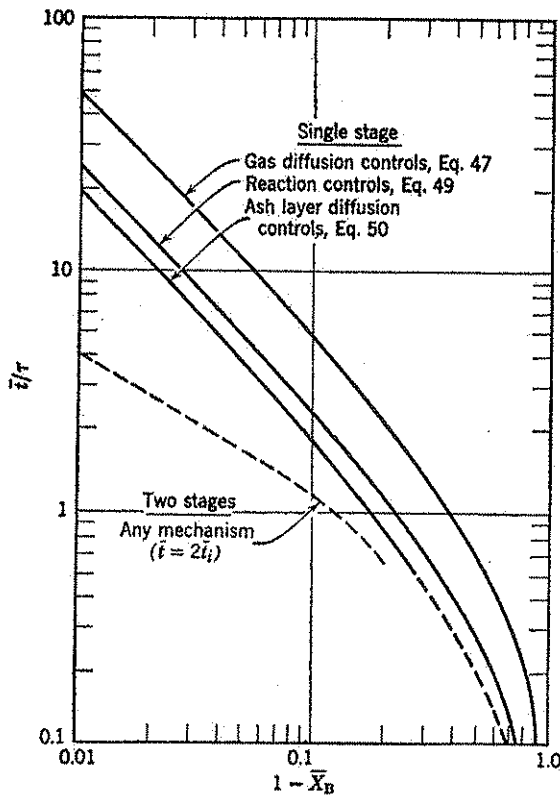
در حالتی که مقاومت خاکستر کنترل کننده باشد از جایگزینی معادله ۱۸ در ۴۵ و انتگرال گیری رابطه مفصلی حاصل خواهد گردید که پس از بسط دادن (نگاه کنید به Kunii (۱۹۵۸)، Yagi و Kunii (۱۹۶۱)):

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \frac{\tau}{\bar{t}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^3 - 0.00149 \left(\frac{\tau}{\bar{t}}\right)^4 + \dots \quad (50)$$

در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ نتایج فوق در مورد جریان مخلوط جامدات بصورت ترسیمی ارائه گردیده است. شکل ۱۶ بخوبی نشان میدهد که در میزانهای تبدیل بالا، زمان باقی ماندن در رآکتور مخلوط کننده بایستی خیلی بیشتر از زمان اقامت در رآکتور plug باشد. تعمیم مطالب مذکوره عملکردهای چند مرحله‌ای چندان مشکل نیست. شکل‌های ۱۵ و ۱۶ منحنی‌های مربوط به عملکردهای دو مرحله‌ای را بدست داده و در مسئله P17 یکی از این حالتها بررسی گردیده است. Kunii و Levenspiel (۱۹۶۹) روابطی برای عملکردهای جریان مخلوط در سیستم‌های واحدی بدست داده‌اند. مثال ۲ - میزان تبدیل یک خوراک متشکل از قطعات هم اندازه با جریان مخلوط Yagi و همکاران (۱۹۵۱) قطعات پیروتیت (سولفور آهن) پراکنده شده در الیاف آسیست را برشته نموده و دریافتند که زمان لازم برای تبدیل کامل ارتباط با اندازه قطعات بشکل زیر دارد:

$$\tau \propto R^{1.5}$$

در ضمن واکنش قطعات بصورت جامد سخت باقی می‌مانند. میخواهند رآکتور بستر سیالی طرح نمایند که سنگ معدن پیروتیت را به اکسید آن تبدیل نماید. اگر قطعات خوراک بیکنواخت بوده، $\tau = 20 \text{ min}$ و زمان اقامت متوسط در رآکتور $\bar{t} = 60 \text{ min}$ باشد، چه جزئی از سنگ معدن سولفور اولیه بدون تغییر باقی خواهد ماند؟



شکل ۱۵ - میزان تبدیل متوسط بر حسب زمان اقامت متوسط در رآکتورهای مخلوط کننده و جامدات هم اندازه.

حل

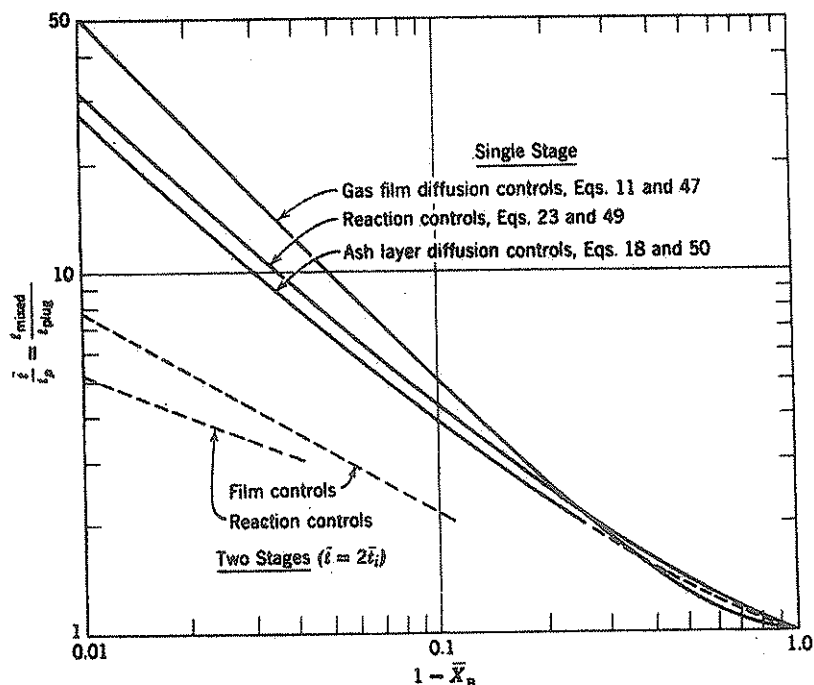
نظر باینکه در ضمن واکنش محصول سختی حاصل میشود، نفوذ فیلمی نمیتواند مقاومت کنترل کننده باشد. در صورتیکه واکنش شیمیایی کنترل کننده فرض شود، از معادله ۳۸ خواهیم داشت:

$$\tau \propto R$$

در حالیکه اگر نفوذ از میان خاکستر کنترل کننده باشد، از معادله ۳۷ نتیجه میشود:

$$\tau \propto R^2$$

بدلیل آنکه شعاع قطعات که بطریق تجربی محاسبه شده بین دو مقدار مذکور قرار میگیرد، منطقی است تصور کنیم که هر دو مکانیسم در میزان تبدیل موثر است.



شکل ۱۶ - مقایسه زمانهای اقامت لازم برای حصول میزان تبدیل معلوم در جریانهای مخلوط و plug جامدات یک اندازه.

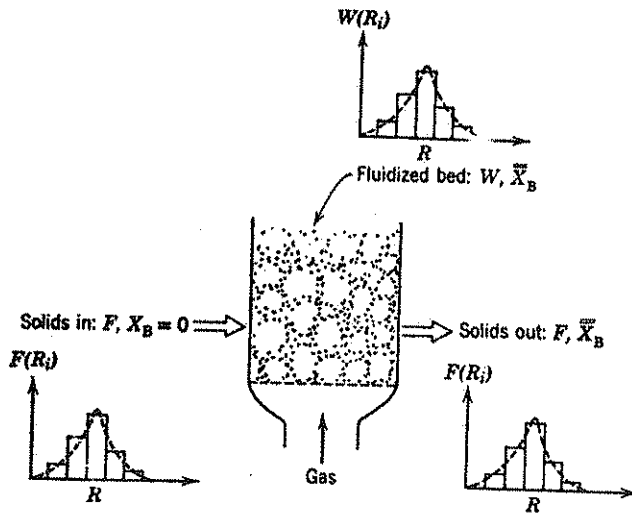
بنابراین در صورت استفاده از روابط مربوط به مقاومت‌های خاکستر و واکنش شیمیائی بترتیب حد بالائی و پائینی میزان تبدیل بدست خواهد آمد.

جامدات موجود در یک بستر سیال دارای جریان تقریباً "مخلوط هستند بنابراین اگر واکنش شیمیائی کنترل کننده باشد، از معادله ۴۹ با در نظر گرفتن نتیجه خواهد شد: $\tau/\bar{t} = 20 \text{ min}/60 \text{ min} = \frac{1}{3}$

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{3}\right) - \frac{1}{20} \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{1}{3}\right)^3 - \dots = 0.078$$

و وقتی نفوذ از لایه خاکستر کنترل کننده باشد از معادله ۵۰ خواهیم داشت:

$$1 - \bar{X}_B = \frac{1}{5} \left(\frac{1}{3}\right) - \frac{19}{420} \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{1}{3}\right)^3 - \dots = 0.062$$



شکل ۱۷ - بستر سیال با یک جریان خروجی که مخلوطی از جامدات با اندازه‌های متفاوت را مورد عمل قرار میدهد. توجه کنید که نحوه توزیع اندازه قطعات در جریانها و بستر مشابه یکدیگر هستند.

باین ترتیب جزء سولفور باقی مانده بین ۶/۲ درصد و ۷/۸ درصد میباشد و یا بطور متوسط:

$$1 - X_B = 0.07, \text{ یا } 7.0\%$$

جریان مخلوط قطعاتی با اندازه‌های مختلف ولی بدون تغییر، یکنواختی ترکیب نسبی گاز

اغلب قطعاتی با اندازه‌های متفاوت را بعنوان خوراک رآکتور مخلوط کننده مورد استفاده قرار میدهند. در مورد این قبیل خوراکها و یک جریان خروجی (بدون تجمع) با ترکیب روشنائی که منجر به معادلات ۴۱ و ۴۵ گردید، میزان تبدیل مورد لزوم را میتوان بدست آورد.

رآکتوری مطابق شکل ۱۷ را در نظر میگیریم. بعلت آنکه جریان خروجی مبین شرایط بستر است، توزیع اندازه قطعات بستر با جریانهای ورودی و خروجی یکسان خواهد بود. یا:

$$\frac{F(R_i)}{F} = \frac{W(R_i)}{W} \quad (51)$$

که در رابطه فوق W مقدار مواد موجود در رآکتور و $W(R_i)$ مقداری از مواد است که اندازه قطعات آن R_i مییاشد. بعلاوه زمان اقامت متوسط، $\bar{i}(R_i)$ مربوط به موادی با اندازه R_i در این جریان، برابر زمان اقامت متوسط جامد در بستر خواهد بود. یا:

$$\bar{i} = \bar{i}(R_i) = \frac{W}{F} = \frac{\text{(وزن کل مواد جامد در رآکتور)}}{\text{(شدت جریان خوراک جامد به رآکتور)}} \quad (52)$$

با فرض $\bar{X}_B(R_i)$ بعنوان میزان تبدیل متوسط قطعات با اندازه R_i در بستر از معادله ۴۵ نتیجه خواهد شد:

$$1 - \bar{X}_B(R_i) = \int_0^{\tau(R_i)} [1 - X_B(R_i)] \frac{e^{-t/\bar{i}}}{\bar{i}} dt \quad (53)$$

اما خوراک متشکل از قطعاتی با ابعاد مختلف بوده و بنابراین مقدار متوسط B تبدیل نشده در تمام این قطعات عبارتست از:

$$\left[\begin{array}{c} \text{مقدار متوسط} \\ \text{جزء B تبدیل} \\ \text{نشده} \end{array} \right] = \sum_{\text{تمام اندازهها}} \left[\begin{array}{c} \text{جزء تبدیل نشده در} \\ \text{قطعاتی با اندازه } R_i \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{جزء جریان ورودی} \\ \text{یا خروجی متشکل از} \\ \text{قطعاتی با اندازه } R_i \end{array} \right] \quad (54)$$

و یا بصورت ریاضی:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R=0}^{R_m} [1 - \bar{X}_B(R_i)] \frac{F(R_i)}{F}$$

از ترکیب معادلات ۵۳ و ۵۴ و جایگزین ساختن رابطه ماقبل بوسیله معادلات ۴۷ و ۴۹ و ۵۰ برای هر اندازه از قطعات بترتیب، خواهیم داشت، در حالتی که نفوذ فیلمی کنترل کننده است:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R=0}^{R_m} \left\{ \frac{1}{2!} \frac{\tau(R_i)}{\bar{i}} - \frac{1}{3!} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{i}} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \quad (55)$$

در حالتی که واکنش شیمیائی کنترل کننده است؛

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_m} \left\{ \frac{1}{4} \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} - \frac{1}{20} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \quad (56)$$

در حالتی که نفوذ از میان خاکستر کنترل کننده است؛

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_m} \left\{ \frac{1}{5} \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} - \frac{19}{420} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F(R_i)}{F} \quad (57)$$

که در روابط فوق $\tau(R_i)$ زمان لازم برای تکمیل واکنش در قطعاتی با اندازه می باشد مثال زیر نحوه استفاده از این روابط را نشان میدهد .
 مثال ۳ - میزان تبدیل یک خوراک مخلوط در یک رآکتور مخلوط کننده خوراکی متشکل از:

۳۰ درصد قطعاتی بشعاع ۵۰ میکرون

۴۰ درصد قطعاتی بشعاع ۱۰۰ میکرون

۳۰ درصد قطعاتی بشعاع ۲۰۰ میکرون

را میخواهند در یک رآکتور بستر سیال مداوم که از لوله‌های بطول ۴ فوت و قطر ۴ اینچ تشکیل شده مورد ترکیب قرار دهند. گاز سیال کننده همان ترکیب شونده گازی است، و در شرایط عملکرد مورد نظر، زمان لازم برای تبدیل کامل سه نوع جامد بترتیب ۵ و ۱۰ و ۲۰ دقیقه میباشد. مطلوبست میزان تبدیل جامد در رآکتور برای خوراکی بشدت جریان ۱ کیلوگرم جسم در دقیقه در صورتیکه بستر محتوی ۱۰ کیلوگرم جسم جامد باشد.

اطلاعات اضافی:

اجسام جامد در ضمن واکنش سخت و از نظر وزن و اندازه بدون تغییر باقی میمانند. بوسیله یک صافی جدا کننده، اجسامی را که توسط گاز به بیرون از بستر حمل میشوند جدا کرده و مجدداً " به رآکتور برمیگردانند. تغییر در ترکیب نسبی فاز گاز اطراف بستر ناچیز است.

حل

از صورت مسئله مستفاد میشود که بستر سیال را میتوان بعنوان یک رآکتور مخلوط کننده فرض نمود. معادله ۵۴ در مورد خوراک مخلوط قابل استفاده بوده و چون واکنش شیمیایی کنترل کننده است (به مثال ۱ مراجعه شود)، این معادله به رابطه ۵۶ خلاصه خواهد شد که در اینصورت با توجه به صورت مسئله خواهیم داشت:

$$F = 1000 \text{ gm/min} \quad W = 10,000 \text{ gm} \quad \bar{t} = \frac{W}{F} = \frac{10,000 \text{ gm}}{1000 \text{ gm/min}} = 10 \text{ min}$$

$$F(50\mu) = 300 \text{ gm/min} \quad \tau(50\mu) = 5 \text{ min}$$

$$F(100\mu) = 400 \text{ gm/min} \quad \tau(100\mu) = 10 \text{ min}$$

$$F(200\mu) = 300 \text{ gm/min} \quad \tau(200\mu) = 20 \text{ min}$$

با جایگزینی در معادله ۴۶ نتیجه خواهد شد:

$$1 - \bar{X}_B = \left[\frac{1}{4} \left(\frac{5 \text{ min}}{10 \text{ min}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{5}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{300 \text{ gm/min}}{1000 \text{ gm/min}}$$

for $R = 50\mu$

$$+ \left[\frac{1}{4} \left(\frac{10 \text{ min}}{10 \text{ min}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{10}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{400}{1000}$$

for $R = 100\mu$

$$+ \left[\frac{1}{4} \left(\frac{20 \text{ min}}{10 \text{ min}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{20}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{300}{1000}$$

for $R = 200\mu$

$$= \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{80} + \dots \right) \frac{3}{10} + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{20} + \frac{1}{120} - \dots \right) \frac{4}{10}$$

$$+ \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{5} + \frac{1}{15} - \frac{2}{110} + \dots \right) \frac{3}{10}$$

$$= 0.034 + 0.083 + 0.105 = 0.222$$

بنابراین میزان تبدیل متوسط عبارت خواهد بود از:

$$\bar{X}_B = 77.8\%$$

کاربرد در طراحی بستر سیال همراه با خروج قطعات جامد کوچک

حمل قطعات کوچک به بیرون از بستر سیال بوسیله جریان گاز وقتی اتفاق میافتد که خوراک ورودی متشکل از جامداتی با اندازه‌های بسیار متفاوت باشد. زمانی که این وضع

پیش بیاید با رآکتوری مطابق شکل ۱۸ سروکار خواهیم داشت که دارای یک جریان ورودی خوراک و دو جریان خروجی است. فرض میکنیم اندیسهای صفر و یک و دو مربوط به خوراک، جریان زیری خروجی و جریان حامل باشد. بنابراین از بیلان مواد برای تمام جریانهای ورودی و خروجی نتیجه میشود:

$$F_0 = F_1 + F_2 \quad (58)$$

و برای قطعاتی با اندازه R_i

$$F_0(R_i) = F_1(R_i) + F_2(R_i) \quad (59)$$

نظر باینکه جریان مخلوط فرض میشود، ترکیب نسبی جریان زیری مبین ترکیب نسبی داخل بستر نیز خواهد بود. یا:

$$\frac{F_1(R_i)}{F_1} = \frac{W(R_i)}{W} \quad (60)$$

بنابراین زمانهای متوسط اقامت مواد با اندازه‌های گوناگون نمیتوانند با یکدیگر برابر باشند. در واقع بعلت آنکه احتمال بیرون افتادن قطعات کوچکتر زیادتر است اینطور بنظر میرسد که زمان باقی ماندن آنها در بستر قاعدتاً "بایستی کمتر از قطعات بزرگتر باشد".

باین ترتیب برای قطعاتی با اندازه R_i از ترکیب معادلات ۵۹ و ۶۰ نتیجه خواهد

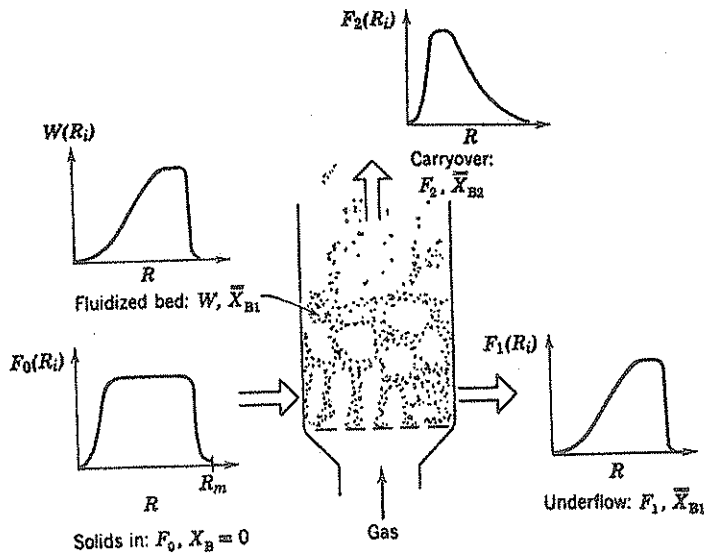
شد:

$$\bar{i}(R_i) = \frac{\text{(وزن قطعاتی با اندازه } R_i \text{ در بستر)}}{\text{(شدت جریان این قطعات بداخل یا خارج بستر)}}$$

$$\frac{W(R_i)}{F_0(R_i)} = \frac{W(R_i)}{F_1(R_i) + F_2(R_i)} = \frac{1}{\frac{F_1}{W} + \frac{F_2(R_i)}{W(R_i)}} \quad (61)$$

رابطه فوق نشان میدهد که زمان متوسط اقامت و بنابراین میزان تبدیل قطعات با اندازه‌های مختلف در جریانهای خروجی زیری و حامل یکسان است. میزان تبدیل متوسط قطعات با اندازه R_i از معادله ۴۳ بدست خواهد آمد:

$$1 - \bar{X}_B(R_i) = \int_0^{\tau(R_i)} [1 - X_B(R_i)] \frac{e^{-t\tau(R_i)}}{\bar{i}(R_i)} dt \quad (62)$$



شکل ۱۸ - بستر سیال همراه با خروج قطعات جامد، نحوه توزیع اندازه قطعات در تمام جریانها نشان داده شده است.

و برای خوراک متشکل از قطعاتی با اندازه‌های مختلف، مانند معادله ۵۲ خواهیم داشت:

$$\left(\begin{array}{c} \text{مقدار متوسط جزء} \\ \text{تبدیل نشده} \end{array} \right) = \sum_{\text{تمام اندازه‌ها}} \left(\begin{array}{c} \text{جزء تبدیل نشده در} \\ \text{قطعاتی با اندازه } R_i \end{array} \right)$$

یا:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_m} [1 - \bar{X}_B(R_i)] \frac{F_0(R_i)}{F_0} \quad (۶۳)$$

معادلات ۶۲ و ۶۳ پس از ترکیب با معادلات ۴۷ و ۴۹ و ۵۰ بترتیب نتایج زیر را حاصل خواهند کرد.

برای حالتی که نفوذ فیلمی کنترل کننده است:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_m} \left\{ \frac{1}{2!} \frac{\tau(R_i)}{f(R_i)} - \frac{1}{3!} \left[\frac{\tau(R_i)}{f(R_i)} \right]^2 + \dots \right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0} \quad (۶۴)$$

برای حالتی که واکنش شیمیائی کنترل کننده است:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_m} \left\{ \frac{1}{4} \frac{\tau(R_i)}{\bar{i}(R_i)} - \frac{1}{20} \frac{[\tau(R_i)]^2}{[\bar{i}(R_i)]^2} + \dots \right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0} \quad (65)$$

برای حالتی که نفوذ از میان خاکستر کنترل کننده است:

$$1 - \bar{X}_B = \sum_{R_m} \left\{ \frac{1}{5} \frac{\tau(R_i)}{\bar{i}(R_i)} - \frac{19}{420} \frac{[\tau(R_i)]^2}{[\bar{i}(R_i)]^2} + \dots \right\} \frac{F_0(R_i)}{F_0} \quad (66)$$

از مقایسه با معادلات ۵۵ و ۵۷ مشخص میشود که تنها تغییرات زمان متوسط اقامت با اندازه قطعات است که تفاوت میزان تبدیل در بسترهایی با جریان حامل و بسترهای معمولی با جریان مخلوط را که در آنها ثابت $\bar{i}(R_i) = \bar{i}$ است ایجاد مینماید. برای خوراکی با قطعات یکسان و ثابت $\tau(R_i) = \tau$ روابط فوق ساده تر و به صورت معادلات ۴۷ و ۴۹ و ۵۰ در خواهند آمد. برای استفاده از این معادلات $\bar{i}(R_i)$ که کمیتی مجهول و تابع خواص دو جریان خروجی است (به معادله ۶۱ مراجعه شود) باید روشن گردد. برای تعیین تقسیم جریان و خواص جریانهای خروجی بایستی اطلاعات مستقلى در مورد شدت بخارج پاشیده شدن قطعات بستر سیال در دست باشد. و ما اکنون این مطلب را در نظر میگیریم.

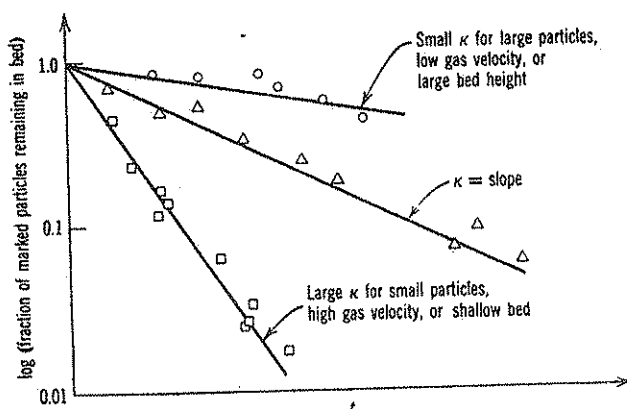
محاسبه $\bar{i}(R_i)$ با استفاده از نتایج جایجائی - آزمایشهای جایجائی نشان میدهد که آن تعداد قطعات نشان شده و مشخص که از یک بستر به بیرون حمل میشوند، متناسب با تعداد کل این قبیل قطعات در بستر است.

یا:

$$\frac{d(\text{تعداد قطعات نشان شده})}{dt} = \kappa (\text{تعداد کل قطعات نشان شده در بستر}) \quad (67)$$

در رابطه فوق κ که بنام ثابت سرعت جایجائی موسوم است و دارای بعد $^{-1}$ (زمان) و تابعی از خواص سیستم میباشد. Yagi و Aochi (۱۹۵۵) و Wen و Hashinger (۱۹۶۰) روابطی عمومی برای محاسبه κ ارائه داده اند که با نتایج حاصل از سیستمهای بسیار متفاوتی تطابق دارد.

شکل ۱۹ نمایشگر یک نمونه از آزمایشهای جایجائی بوده و نشان میدهد که چگونه



شکل ۱۹ - نمونه‌ای از نتایج حاصل از آزمایشهای جایگاهی در مورد یک دسته از قطعات جامد که نمایشگر بستگی κ به متغیرهای بستر سیال است. اقتباس از Yagi و Aochi (۱۹۵۵)

اندازه قطعات، سرعت گاز و عمق بستر بر κ اثر میگذارند. در سیال شدن قطعات کوچک که تا حدودی به بیرون از بستر حمل میشوند روابط بین این متغیرها را میتوان بطور تقریبی با معادله زیر نشان داد.

$$\kappa \sim \frac{(سرعت\ گاز)^4}{(اندازه\ قطعات)^3 (ارتفاع\ بستر)^3} \quad (۶۸)$$

معادله ۶۸ را نباید در مورد قطعات بزرگتری که از بستر به بیرون رانده نمیشوند بکار برد زیرا در آنصورت مقداری غیر از صفر برای κ بدست خواهد آمد حال آنکه مقدار κ برای چنین قطعاتی صفر میباشد.

برای قطعاتی با اندازه R_i در بستر و در تحت شرایط مداوم:

$$\kappa(R_i) = \frac{(شدت\ خروج\ قطعاتی\ با\ اندازه\ R_i)}{(وزن\ چنین\ قطعاتی\ که\ در\ بستر\ موجود\ است)} = \frac{F_2(R_i)}{W(R_i)} \quad (۶۹)$$

با در دست داشتن مقادیر $\kappa(R_i)$ حاصل از آزمایشهای مستقل، معادله ۶۱ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$i(R_i) = \frac{W(R_i)}{F_0(R_i)} = \frac{1}{F_1/W + \kappa(R_i)} \quad (70)$$

قبل از محاسبه $i(R_i)$ مقدار F_1 نیز باید معلوم باشد. برای تعیین F_1 معادله ۷۰ را با ۶۰ ترکیب و بشکل زیر مرتب مینمائیم:

$$F_1(R_i) = \frac{F_0(R_i)}{1 + (W/F_1)\kappa(R_i)} \quad (71)$$

و پس از جمع بندی برای کلیه قطعات:

$$F_1 = F_1(R_1) + F_1(R_2) + \dots + F_1(R_m) \quad (72)$$

$$= \sum_{R_m} \frac{F_0(R_i)}{1 + (W/F_1)\kappa(R_i)}$$

معادله فوق رابطه مطلوب برای محاسبه F_1 است، در نتیجه اگر نحوه توزیع قطعات تشکیل دهنده خوراک، اندازه بستر و مقدار W برای تمام قطعات معلوم باشند میتوان معادله مزبور را بروش حدس و خطا بترتیب زیر حل کرده و F_1 را بدست آورد. مقداری برای F_1 فرض مینمائیم، سپس مقدار $F_1(R_i)$ را از معادله ۷۱ بدست آورده و کلیه $F_1(R_i)$ را جمع و با مقداری که برای F_1 حدس زده بودیم مقایسه میکنیم.

بنابراین از F_1 مقدار $i(R_i)$ بدست میآید و با دانستن آن از معادلات ۶۴ و ۶۵ یا ۶۶ میزان تبدیل در بستر سیال با جریان حامل قطعات کوچک محاسبه خواهد شد.

مثال ۴ - میزان تبدیل در یک رآکتور مخلوط کننده همراه با خروج قطعات کوچک
مثال ۳ را با این تغییر که سیستم فاقد دستگاه صافی جدا کننده بوده و در نتیجه جامدات بوسیله گاز سیال کننده بخارج حمل میشوند مجدداً حل نمائید. ثابت سرعت جابجایی در تحت شرایط عملکرد و ارتفاع بستر برابر مقدار زیر است:

$$\kappa = (500 \mu^2/\text{min})R^2$$

که در رابطه فوق R شعاع قطعه برحسب میکرون میباشد.

حل

از مثال ۳ و پس از تعیین $\kappa(R_i)$ خواهیم داشت:

$$F_0 = 1000 \text{ gm/min}, \quad \bar{i} = \frac{W}{F_0} = 10 \text{ min}$$

$$W = 10,000 \text{ gm}$$

$$\kappa(50 \mu) = 0.2/\text{min} \quad \tau(50 \mu) = 5 \text{ min} \quad F_0(50 \mu) = 300 \text{ gm/min}$$

$$\kappa(100 \mu) = 0.05/\text{min} \quad \tau(100 \mu) = 10 \text{ min} \quad F_0(100 \mu) = 400 \text{ gm/min}$$

$$\kappa(200 \mu) = 0.0125/\text{min} \quad \tau(200 \mu) = 20 \text{ min} \quad F_0(200 \mu) = 300 \text{ gm/min}$$

شکل E4a کلیه کمیت‌های مربوط به جریانها را در این نقطه نشان می‌دهد

ادامه حل این مسئله بترتیب زیر میباشد:

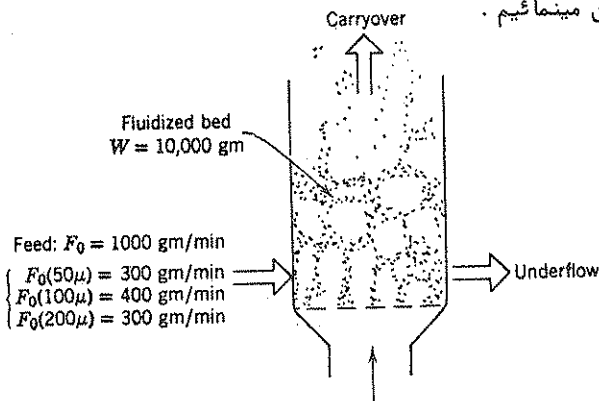
مرحله ۱ - مقدار F_i را با استفاده از معادله ۷۲ بروش حدس و خطا بدست

می‌آوریم.

مرحله ۲ - مقدار $\bar{i}(R_i)$ را از معادله ۷۵ محاسبه میکنیم.

مرحله ۳ - نظر باینکه واکنش شیمیائی کنترل کننده است، میزان تبدیل را از

معادله ۶۵ تعیین مینمائیم.



شکل E4a

مرحله ۱ - فرض میکنیم $F_1 = 625 \text{ gm/min}$ باشد، آنگاه مقدار F_1 را

با استفاده از معادله ۷۲ بصورت زیر محاسبه مینمائیم.

$$F_1 = \frac{300 \text{ gm/min}}{1 + \frac{10,000 \text{ gm}}{625 \text{ gm/min}} (0.2/\text{min})} + \frac{400}{1 + \frac{10,000}{125} (0.05)} + \frac{300}{1 + \frac{10,000}{625} (0.0125)}$$

$$R = 50\mu \qquad R = 100\mu \qquad R = 200\mu$$

$$= /1.4 \text{ gm of } 50\text{-}\mu \text{ material} + 222.2 + 250$$

$$= 543.6 \text{ gm, } \dots \text{ خیلی کم است}$$

فرض میکنیم $F_1 = 400 \text{ gm/min}$ باشد. پس از محاسبه:

$$F_1 = \frac{300}{1 + \frac{10,000}{400} (0.2)} + \frac{400}{1 + \frac{10,000}{400} (0.05)} + \frac{300}{1 + \frac{10,000}{400} (0.0125)}$$

$$= 50 + 177.7 + 228.5$$

خیلی زیاد است

$$= 456.2 \text{ gm/min, ...}$$

فرض میکنیم $F_1 = 500 \text{ gm}$ باشد، آنگاه پس از محاسبه بروش فوق:

$$F_1 = 60 + 200 + 240 = 500 \text{ gm, ...}$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$F_1 = 500 \text{ gm/min} \quad \left. \begin{array}{l} F_1(50 \mu) = 60 \text{ gm/min} \\ F_1(100 \mu) = 200 \text{ gm/min} \\ F_1(200 \mu) = 240 \text{ gm/min} \end{array} \right\}$$

مرحله ۲ - با استفاده از معادله ۷۰، زمان متوسط اقامت بانندهای مختلف

بصورت زیر معین میشود.

$$i(50 \mu) = \frac{1}{F_1/W + \kappa(50 \mu)} = \frac{1}{\frac{500 \text{ gm/min}}{10,000 \text{ gm}} + 0.2 \text{ min}} = 4 \text{ min}$$

$$i(100 \mu) = \frac{1}{500/10,000 + 0.05} = 10 \text{ min}$$

$$i(200 \mu) = \frac{1}{500/10,000 + 0.0125} = 16 \text{ min}$$

مرحله ۳ - از معادله ۶۵، میزان متوسط تبدیل کلی بدست می‌آید:

$$1 - \bar{X}_B = \left[\frac{1}{4} \left(\frac{5 \text{ min}}{4 \text{ min}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{5}{4} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{5}{4} \right)^3 - \dots \right] \frac{300 \text{ gm/min}}{1000 \text{ gm/min}}$$

$$R = 50 \mu$$

$$+ \left[\frac{1}{4} \left(\frac{10 \text{ min}}{10 \text{ min}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{10}{10} \right)^2 + \dots \right] \frac{400}{1000}$$

$$R = 100 \mu$$

$$+ \left[\frac{1}{4} \left(\frac{20 \text{ min}}{16 \text{ min}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{20}{16} \right)^2 + \dots \right] \frac{300}{1000}$$

$$R = 200 \mu$$

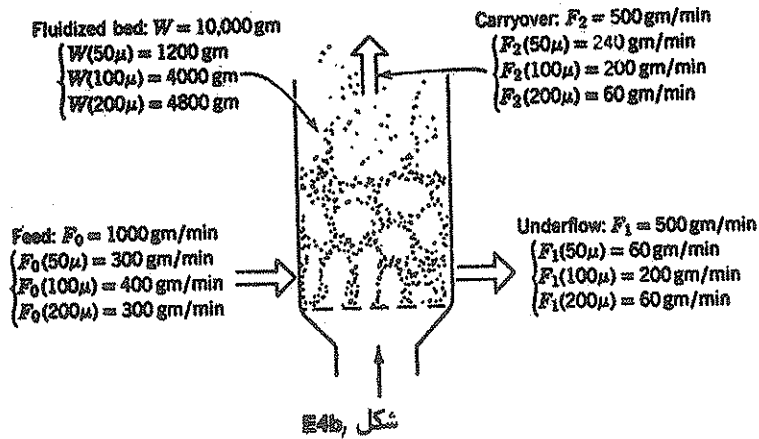
$$= 0.075 + 0.083 + 0.075 = 0.233$$

بنابراین میزان تبدیل متوسط قطعات عبارتست از:

$$\bar{X}_B = 76.7\%$$

E4b ترکیب نسبی بستر و جریانهای مختلف که از بیلان مواد محاسبه میشوند در شکل

نموده شده‌اند.

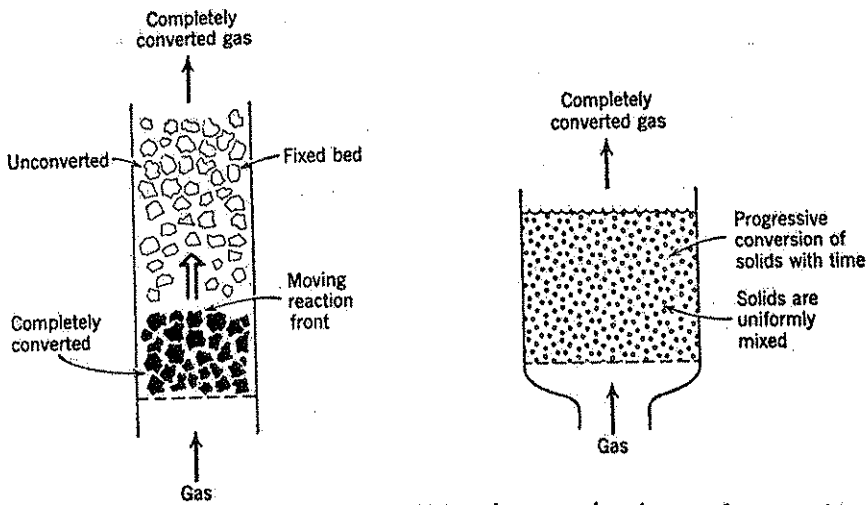


از مقایسه مثالهای ۳ و ۴ روشن میشود که میزان تبدیل، در اثر خروج قطعات نرم از بستر بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش نمی‌یابد، بلکه همانطور که در مسائل انتهای این فصل نشان داده شده، بعضی اوقات میزان تبدیل را با خارج کردن جامدات از بستر افزایش میدهند. این مطلب در نظر اول عجیب می‌نماید ولی وقتی توجه کنیم که خروج قطعات نرم که در زمان کوتاهی تبدیل میشوند سبب باقی ماندن بیشتر قطعات درشت‌تر در بستر گردیده و در نتیجه میزان تبدیل آنها افزایش مییابد، علت کاملاً واضح میشود. تفوق قطعات بزرگتر در بستر را میتوان در شکل EAb مشاهده کرد.

واکنشهای آنی

اگر واکنش بین گاز و جامد باندازهای تند باشد که در هر جزء حجمی از رآکتور فقط یکی از دو ترکیب شونده وجود داشته و هر دو ترکیب شونده با هم مشاهده نشوند، در این صورت واکنش را آنی می‌نامند. این حالت حدی در احتراق جامدات نرم شده در دماهای بالا دیده میشوند.

در این وضعیت تخمین عملکرد رآکتور مستقیماً امکان پذیر است زیرا تنها بستگی به معادله شیمیائی واکنش دارد و رابطه سرعت در آن دخالت نمی‌نماید. اکنون این خاصیت را با در نظر گرفتن نحوه‌های تماس ایده‌آل گوناگون مطالعه میکنیم.



شکل ۲۰ - یک توده از جامد در تماس با گاز، واکنش آینی

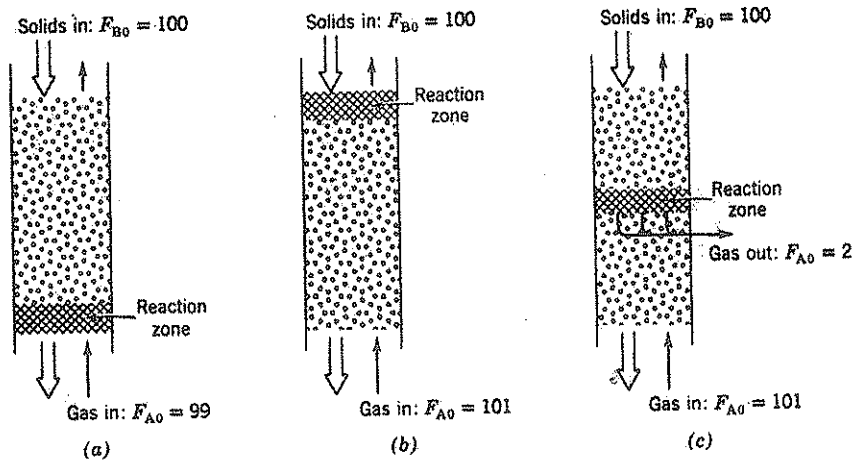
توده جامد - شکل ۲۰ دو وضعیت مختلف را نشان میدهد که یکی بستر پر شده و دیگری بستر سیال بدون جریان جانبی گاز بشکل حبابهای درشت است. در هر دو حالت گاز خروجی کاملاً "تبدیل شده و تا زمانی که از ترکیب شونده جامد در بستر موجود است بهمان صورت باقی خواهد ماند. بمحض آنکه قطعات جامد بمصرف رسید که این وضعیت بلافاصله پس از اضافه کردن گاز بمقدار استوکیومتری انجام میگیرد، میزان تبدیل گاز به صفر نزول خواهد کرد.

جریان معکوس گاز و جامد بصورت *Plug* - نظر باینکه در همه حال تنها یکی از ترکیب شونده‌گان میتواند در بستر وجود داشته باشد، در نتیجه یک صفحه واکنش باریک موجود خواهد بود که دو ترکیب شونده در روی آن صفحه با یکدیگر ترکیب میشوند. این صفحه در یکی از دو انتهای رآکتور بسته باینکه کدامیک از خوراکهای ورودی بیش از اندازه استوکیومتری محتوی یکی از ترکیب شونده‌ها باشد، ایجاد خواهد گردید.

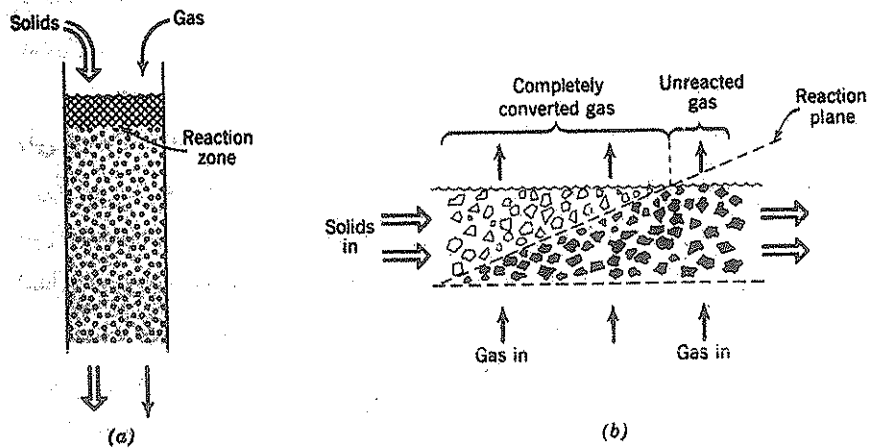
با فرض آنکه هر یکصد مول از جامد با یکصد مول گاز ترکیب شود، شکل *a* و *b* نشان میدهد که اگر رآکتور را با اندکی کمتر و یا بیشتر از حد استوکیومتری گاز تغذیه نمائیم چه اتفاقی خواهد افتاد.

ممکنست بخواهیم که واکنش در مرکز بستر انجام گیرد تا بتوان از هر دو انتهای رآکتور بعنوان مبدل حرارتی جهت گرم کردن ترکیب شونده‌گان استفاده نمود. این عمل

با تنظیم شدت جریانهای گاز و جامد صورت میگیرد. اما چنین ستمی ناپایدار بوده و احتیاج به کنترل دقیقی خواهد داشت. در روش دوم بطوریکه در شکل C ۲۱ مشاهده میشود، اندکی بیشتر از حد لزوم گاز به انتهای بستر وارد کرده و در نقطه‌ای که بخواهند



شکل ۲۱ - در جریانهای plug معکوس، محل حوزه واکنش بستگی بآن دارد که کدام مؤلفه بیش از مقدار لازم استوکیومتری وارد رآکتور شود.



شکل ۲۲ - تماس گاز - جامد بوسیله جریانهای موازی و متقاطع، واکنش آنی

واکنش انجام گیرد مازاد بر این مقدار اضافی گاز را خارج مینمایند.

راکتورهای بستر متحرک که برای بازیابی نفت از سنگهای نفتی و معدنی بکار میرود مثالی از این قبیل عملیات میباشد. یکی دیگر از عملکردهای مترادف راکتورهای چند مرحله‌ای جریان معکوس است که آهک پز سیال ۲ یا ۵ مرحله‌ای بهترین مثال آن محسوب میگردد. در تمام این اعمال بهره دهی انتقال حرارت عامل اصلی به حساب میآید.

جریانهای *Plug* موازی و متقاطع - در جریانهای موازی، مطابق شکل *a* ۲۲ تمام واکنش در انتهای مدخل خوراک انجام میگردد. این روش وسیله نامطلوبی جهت تعاین ترکیب شونده‌گان از نظر بهره‌وری حرارت بکار رفته و گرم کردن مقدماتی مواد ورودی محسوب میشود.

در جریانهای متقاطع، مطابق شکل *b* ۲۲، یک صفحه واکنش در داخل ناحیه جامد وجود خواهد داشت که زاویه آن فقط بستگی به معامله همیاتی و شدت جریانهای نسبی ترکیب شونده‌گان دارد ولی در عمل چگونگی انتقال حرارت همکفیت بنحوی باعث تغییر زاویه این صفحه شود.

جریانهای مخلوط جامدات و گاز - در حالت ایده‌آل، جامدات تمام گاز یا جامد بسته به میزان اضافی یکی از جریانها کاملاً تبدیل خواهد گردید.

ولی حالت واقعی پیچیده‌تر بوده و تعیین نحوه توزیع تبدیل تمام قطعات خروجی از بستر مستلزم در دست داشتن مدلی برای توضیح وقایعی است که در راکتور اتفاق میافتد.

در قابل قبول‌ترین مدلها فرض میشود که هر قطعه جامد با اندازه گاز احاطه کننده آن محتوی مقدار اضافی ترکیب شونده میباشد و در نتیجه قطعه جامد در ضمن عبور از بستر با ترکیب شونده‌گازی ترکیب میگردد. بنابراین بطور کلی، میزان تبدیل اجسام جامد با هستگی و بنحو مداوم با زمان افزایش می‌یابد. یا:

$$X_B \propto (\text{زمان اقامت در بستر}) = kt \quad (۷۳)$$

با این ترتیب جامدات بصورت سیال ماکرو از درجه صفر عمل میکنند.

سوزاندن مواد زائد جامد در بسترهای سیال متشکل از ماسه تا اندازه‌های با عملکرد فوق تطابق دارد. در این حالت به فاز معلق محتوی مواد زائد جامد اکسیژن

نمرد (سرعت مبادله بین فازهای حباب و معلق در بسترهای سیال معمولاً بسیار کند است) و بنابراین مواد مذکور کاملاً "پیرولیز شده و بخارات قابل احتراقی ایجاد مینمایند که فرغهای بالای بستر جمع میشود و حبابهای گاز فنی از اکسیژن را بصورت جریان جانبی از بستر عبور میدهند تا بخارات بالای بستر سوزانده شود. نتیجه این عمل اشتعال بعدی و طولانی قابل ملاحظه در بالای بستر است. در اغلب بسترها زمان اقامت مواد جامد آنقدر طولانی است که تقریباً تمام آن تبدیل میگردد.

تذکرات

ما تا بحال انحاء مختلف تماس فازهای سیال - جامد را مطالعه کرده و روشهای طراحی این قبیل سیستمها را ارائه دادیم. در این عمل جریان هر دو فاز را ایده آل فرض کردیم. فرضی جریان مخلوط برای مواد جامد کاملاً "قابل قبول است ولی چنین تصویری در مورد جریان گازها آنکه سبب سهولت مطالعه میباشد منحربه خطای بزرگی خواهد گردید. بنابراین برای طراحی صحیح واحدهای سیال با بستی جریان گاز را مطابق آنچه در - فصل نهم توضیح دادیم در نظر گرفت. Kunii و Levenspiel (۱۹۶۹) نحوه بررسی این حالات را نشان دادند.

علاوه بر این فرضیات برای جریانهای مواد، مدل ساده شده دیگری را نیز جهت سرعت واکنش بکار میبرند که مدل هسته کوچک شونده باشد. ممکنست احساس شود که با این فرضیات بسیار محدود، مدلهای حاصل کاربرد چندانی نخواهند داشت ولی چنین نیست زیرا مدلهائی مشابه با آنچه توضیح داده شد مبین تعداد زیادی از سیستمهای صنعتی مهم بوده و برای طراحی آنها مورد استفاده قرار میگیرند. (نگاه کنید به Yagi و Kunii (۱۹۶۱) و Kunii (۱۹۵۸)) همچنین باید توجه نمود که وقتی واکنش بسیار تند باشد، روش بررسی ساده تر شده و مستقل از سرعت واکنش خواهد گردید.

تفسیر و تبدیل روشهای مذکور در این فصل بمنظور مطالعه انحراف از جریان - plug در رآکتورهای بستر متحرک با استفاده از مدل پراکندگی بوسیله Yagi و همکاران (۱۹۶۱) و در تعمیم واکنشهای قطعات جامد همراه با تغییر اندازه بتوسط Kunii و Levenspiel (۱۹۶۹) مورد بررسی قرار گرفته است.

منابع مطالعه مربوطه به این فصل

- Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1969: on elutriation, Chapter 10; on treatment of solids of changing size, Chapter 11; on heterogeneous gas-solid reactions, Chapter 15.
- Wen, C. Y., *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34 (1968).
- Shen, J., and Smith, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **4**, 293 (1965).

مراجع

- Ishida, M., and Wen, C. Y., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1031 (1971a).
- Ishida, M., Wen, C. Y., and Shirai, T., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1043 (1971b).
- Kunii, D., Ph.D. Thesis, University of Tokyo, 1958.
- Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1969.
- Otake, T., Tone, S., and Oda, S., *Chem. Eng. (Japan)*, **31**, 71 (1967).
- Parker, A. L., and Hottel, H. C., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1334 (1936).
- Ranz, W. E., and Marshall, W. R., *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 173 (1952).
- Shen, J., and Smith, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **4**, 293 (1965).
- Wen, C. Y., *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34 (1968).
- Wen, C. Y., and Hashinger, R. F., *A.I.Ch.E. Journal*, **6**, 220 (1960).
- Wen, C. Y., and Wang, S. C., *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 30 (1970).
- White, D. E., and Carberry, J. J., *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 334 (1965).
- Yagi, S., and Aochi, T., Paper presented at the Society of Chemical Engineers (Japan); see Yagi and Kunii (1961).
- Yagi, S., and Kunii, D., *5th Symposium (International) on Combustion*. Reinhold, New York, 1955, p. 231; *Chem. Eng. (Japan)*, **19**, 500 (1955).
- and ———, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 364, 372, 380 (1961).
- , ———, Nagahara, K., and Naito, H., *Chem. Eng. (Japan)*, **25**, 469 (1961).

مسائل فصل نهم

مسائل

مسائل این فصل به ترتیب زیر طبقه بندی شده اند:

مسائل ۱ تا ۸	سرعت تبدیل جامدات
مسائل ۹ تا ۱۹	طراحی ساده
مسائل ۲۰ تا ۲۶	جابجایی قطعات
مسائل ۲۷ تا ۳۰	طراحی سیستمهای همراه با حمل قطعات جامد
مسائل ۳۱ تا ۴۶	مسائل متفرقه شامل آن دسته که تبدیل فاز گاز را نیز باید در نظر گرفت

- ۱- توده‌های از قطعات جامد هم اندازه را در یک محیط گازی بکثافت ترکیب میکنند. اجسام جامد طبق مدل هسته کوچک شونده تبدیل گردیده و محصولی سخت و غیر فلسی ایجاد مینمایند. میزان تبدیل پس از یک ساعت از شروع واکنش $\frac{7}{8}$ بوده و پس از دو ساعت تکمیل میشود. مکانیسم محدود کننده سرعت واکنش چیست؟
- ۲- در یک نقطه پر سایه در انتهای غیابان براون واقع در شهر لوئیزیانا یک توپ پنیسلوانیا، یادبودی از جنگهای استقلال قرار دارد، محسمهای از یک ژنرال، یک توپ برنجی که در افسانه‌های مایمانه گفته میشود روزی شلیک خواهد کرد و توده‌های از گلوله‌های توپ. در زمانی که این یادبود برپا گردید یعنی ۱۸۶۸ سطح گلوله‌ها ۳۰ اینچ بود. در حال حاضر بواسطه فرسایش، رنگ زدگی و هر ده سال یکبار ساینیدن با DCW بوسیله سیم فولادی، سطح گلوله‌ها $\frac{29}{75}$ اینچ گردیده است. تقریباً "پس از چه مدت گلوله‌ها کاملاً" از بین خواهند رفت؟

۳- زمان لازم برای سوختن کامل قطعاتی از گرافیت $R_0 = 5 \text{ mm}$ و $k_0 = 20 \text{ cm/sec}$ را در جریانی محتوی ۸ درصد اکسیژن بدست آورید.
 به علت سرعت زیاد گاز میتوان فرض کرد که نفوذ غلیظی هیچگونه مقاومتی در انتقال و واکنش شیمیایی ندارد.

۴- قطعاتی از مواد جامد با گازی با ترکیب نسبی مشخص در دمای معلوم ترکیب شده و محصول جامدی ایجاد مینمایند. در مورد سینتیک واکنش چه اطلاعاتی میتوان بدست آورد در صورتیکه سرعت واکنش بر حسب یک گرم جسم جامد بصورت زیر باشد:

(الف) متناسب با قطر قطعات جامد

(ب) متناسب با مربع قطر قطعات جامد

(ج) مستقل از اندازه قطعات جامد

۵- دو نمونه کوچک از مواد جامد را در داخل کوره‌ای با شرایط ثابت قرار داده و یک ساعت نگاه میدارند. در تحت چنین شرایطی قطعات ۴ میلیمتری ۵۸ درصد و قطعات ۲ میلیمتری ۸۷/۵ درصد تبدیل میشوند.

(الف) مکانیسم کنترل کننده سرعت تبدیل مواد جامد را مشخص نمایید.

(ب) زمان لازم برای تبدیل کامل قطعاتی به قطر یک میلیمتر را در این کوره بدست آورید.

۶- احیاء سنگ معدن آهن به جرم ویژه $\rho_B = 4.6 \text{ gm/cm}^3$ و اندازه $R = 5 \text{ mm}$ بوسیله فیدرژن را میتوان بطور تقریبی بوسیله مدل هسته ترکیب نشده بیان کرد. در صورت عدم وجود بخار آب، معادله شیمیایی واکنش بصورت زیر است:



و سرعت واکنش تقریباً متناسب با غلظت فیدرژن در جریان گاز میباشد. ثابت سرعت درجه اول بوسیله Otake و همکاران (۱۹۶۷) برابر:

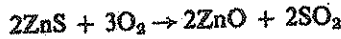
$$k_0 = 1.93 \times 10^{+8} e^{-86,000/RT} \text{ cm/sec}$$

گزارش گردیده است.

(الف) با فرض $\mathcal{D}_0 = 0.03 \text{ cm}^2/\text{sec}$ بعنوان مقدار متوسط ضریب نفوذ فیدرژن به لایه محصولات، مطلوبست زمان لازم برای تبدیل کامل یک قطعه اکسید به فلز در ۶۰۰ درجه سانتیگراد.

(ب) آیا هیچیک از مقاومتهای مربوط به قطعات، نقش کنترل کننده دارد؟ و اگر خیر، اهمیت‌های نسبی مقاومتهای مختلف را بیان نمایید.

۷- قطعاتی کروی شکل از جنس روی به شعاع $R = 1$ را در جریان از ۸ درصد اکسیژن در ۹۵۰ درجه سانتیگراد و یک اتمسفر برشته می‌نمایند معادله شیمیایی واکنش عبارتست از:



با فرض آنکه واکنش از مدل هسته کوچک شونده پیروی نماید:
 (الف) زمان لازم برای تبدیل کامل یک قطعه و مقاومت نسبی نفوذ از میان خاکستر را در ضمن واکنش بدست آورید.
 (ب) محاسبات بالا را در مورد قطعاتی با اندازه $R = 0.05 \text{ mm}$ تکرار نمایید.

داده‌ها:

$$\rho_B = 4.13 \text{ gm/cm}^3 = 0.0425 \text{ gm-mol/cm}^3 \quad \text{جرم ویژه جامد}$$

$$k_p = 2 \text{ cm/sec} \quad \text{ثابت سرعت واکنش:}$$

$$D_p = 0.08 \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \text{برای گازهای موجود در لایه ZnO}$$

توجه کنید که از مقاومت فیلمی تا زمانیکه لایه رشد کننده خاکستر وجود دارد میتوان صرفنظر کرد.

۸- مپخولهم خواص تاخیری (جذب آهسته) کپسولها را بعنوان دارو پس از مصرف مطالعه نمائیم. از یک نظر این کپسولها محتوی تعداد زیادی قطعات کوچک قابل انحلال میباشد که از مواد شیمیایی فعال اشاع شده‌اند.
 منحنی تغییرات تجزیه ماده فعال را بر حسب زمان برای قطعاتی بشکل کره، استوانه، و صفحه پهن با ابعاد حداقل و یکسان رسم نمائید.

۹- در یک رآکتور بستر سیال به مقدار ۲۰۰ تن جسم جامد نیاز است تا ۹۹ درصد تبدیل قطعات با اندازه ثابت را در واکنشی که نفوذ خاکستر کنترل کننده است امکان پذیر سازد. مقدار جسم جامد در دو رآکتور بستر سیال پشت سر هم چقدر باید باشد تا با همان شدت خوراک ورودی و محیط‌گازی، میزان تبدیل یکسانی ایجاد گردد.

۱۰- یک توده بزرگ ذغال در حال اشتعال میباشد و تمام قسمتهای سطح آن شعله‌ور است. پس از ۲۴ ساعت، اندازه خطی توده، که با اندازه‌گیری نیمرخ آن در مقابل افق مشخص میگردد، حدود ۹ درصد کم میشود.

(الف) اندازه توده شعله‌ور چگونه کاهش مییابد؟

(ب) چه موقع آتش خودبخود خاموش خواهد شد؟

(ج) فرضیاتی که تخمین شما بر آنها استوار است مشخص نمایید.

۱۱ - یک بستر سیال دو واحدی برای ترکیب جامدات مطابق شکل P17

اختیار ما است. اندازه یکی از واحدها دو برابر دیگری است و محیط گازی در هر دو واحد یکسان میباشد.

برای بدست آوردن تبدیل بالاتر کدام واحد باید مقدم برد دیگری قرار گیرد.

۱۲ - قطعات جامدی با اندازه ثابت $R = 0.3 \text{ mm}$ را با گازی در یک رآکتور

بستر سیال آزمایشگاهی ترکیب نموده و نتایج زیر را حاصل میکنند:

$$F_0 = 10 \text{ gm/sec}, \quad W = 1000 \text{ gm}, \quad X_B = 0.75$$

همچنین میزان تبدیل حساسیت بسیار شدیدی نسبت به دما داشته و اینطور

بنظر میرسد که واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت باشد.

(الف) یک رآکتور بستر سیال در مقیاس صنعتی طرح نمایید (W را بدست

آورد) که بتواند ۴ تن متریک در ساعت از جامد به شعاع $R = 0.3 \text{ mm}$ را تا ۹۸ درصد تبدیل نماید.

(ب) اندازه یک بستر سیال دو واحدی چقدر باید باشد تا بتواند همین وظیفه

را انجام دهد.

۱۳ - در یک بستر سیال تک واحدی قطعاتی با اندازه های یکسان بمیزان ۶۰

درصد تبدیل شده و محصول جامدی ایجاد مینمایند. واکنش مطابق مدل هسته کوچک شونده انجام میگردد و واکنش شیمیایی کنترل کننده است.

(الف) اگر حجم رآکتور مذکور دو برابر گردد و محیط گازی مطابق قبل باشد میزان

تبدیل قطعات جامد چه مقدار خواهد شد؟

(ب) اگر مواد خروجی از اولین رآکتور وارد رآکتور دومی با حجم برابر و همان

محیط گازی شود، میزان تبدیل چقدر خواهد گردید؟

۱۴ - خوراکی از مواد جامد را که ۲۰ درصد آن قطعات ۱ میلیمتری ۳۰ درصد

قطعات ۲ میلیمتری و ۵۰ درصد قطعات ۴ میلیمتری است وارد یک رآکتور لوله ای دوار نظیر

خشک کن سیمان مرطوب می نمایند که در آنجا با گازی با ترکیب نسبی بکسواخت ترکیب

و محصول سخت و غیر شکننده ای ایجاد میکند. آزمایش نشان میدهد که پیشرفت واکنش

را میتوان بوسیله مدل هسته ترکیب نشده بیان نمود و زمان لازم برای تبدیل کامل

قطعات ۴ میلیمتری ۴ ساعت است. مطلوبست تعیین زمان اقامت لازم در راکتور لوله‌ای برای:

(الف) ۷۵ درصد تبدیل جامدات

(ب) ۹۵ درصد تبدیل جامدات

(ج) صد درصد تبدیل جامدات

۱۵ - فرض کنید که شما یکی از اعضای جمعیت نیکوکاری لوندرهیل هستید که یک تعکلات با ارزش و باهدف حفظ و نگهداری آثار و بناهای مهم تاریخی است.

تازه‌ترین و در عین حال شجاعانه‌ترین و با ارزش‌ترین اقدام گروه شما حفظ قلعه "ناکس" از ویرانی کامل بعثت افزایش فشار باروری بی‌های آن میباشد. راه حل این مسئله روشن است. با پستی بار اضافی را حذف کرد.

تخمین‌های مقدماتی نشان میدهد که این امر با خارج کردن ۵۰ تن میله‌های طلای استوانه‌ای شکل طولی بشمار ۱۱ اینچ با ارزش تقریباً "۶۳ میلیون دلار از طاق نماها امکان پذیر است. این میله‌ها را در ساعت ۸ بعد از ظهر روز موعود خارج خواهند کرد. وظیفه شما دور کردن میله‌ها در اسرع وقت و حداکثر تا ساعت ۸ صبح روز بعد میباشد که قرار است عمده‌ای از صاحب‌منصبان کلانتریهای مختلف جهت بازدید محل بیایند. راهی را که بعد از مطالعه روشهای گوناگون انتخاب میکنید عبارت از ریختن میله‌ها در استخر شنای کارمندان است که در آن روز بخصوص از تیزاب سلطانی پر خواهد شد.

بررسی تحقیقات گذشته هیچگونه اطلاعی در مورد سرعت این واکنش بدست نمیدهد، و در نتیجه آزمایشی روی تنها نمونه طلای موجود که عبارت از یک گوی کوچک بقطر نیم اینچ است انجام میگردد. نتایج زیر با اسیدی مشابه آنچه در استخر وجود دارد بدست میآید.

اندازه گوی طلا برحسب اینچ	۰/۵	۰/۴	۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰
زمان برحسب دقیقه	۰	۴۲	۸۷	۱۳۰	۱۷۲	۲۱۶

(الف) پس از چه مدت میله‌های طلا در استخر ناپدید خواهند شد و آنها این عمل تا قبل از ساعت ۸ صبح انجام خواهد گرفت؟

(ب) مسلمست هر چه میله‌ها زودتر حل شوند، اجرای پروژه از نظر اتفاقات احتمالی و غیر قابل پیش بینی مصون‌تر خواهد بود. لذا با این تصور که بهم زدن ممکنست سبب افزایش سرعت واکنش شود، مدیر پروژه عقیده دارد که روانشناس گروه که فرد زیاد موثقی هم نیست، بنام "هاری" با اندکی ترغیب و تشجیع ممکنست داوطلب ارائه خدمت در بهم زدن استخر شود. آیا اصولاً "خدمت هاری مورد نیاز است؟ توجه: استخر شنای کارمندان باندازه کافی بزرگ است بطوریکه غلظت اسید در ضمن واکنش تغییر قابل توجهی نمی‌نماید.

۱۶ - در یک محیط یکنواخت، قطعات ۴ میلیمتری مواد جامد پس از ۵ دقیقه، ۸۷/۵ درصد تبدیل میشوند. اندازه قطعات در ضمن واکنش تغییر نمی‌نماید و واکنش شیمیایی مرحله محدودکننده سرعت است. مطلوبست زمان اقامت لازم برای آنکه خوراک جامدی متشکل از مقدار مساوی قطعات ۲ میلیمتری و ۱ میلیمتری در یک رآکتور بستر سیال که دارای محیطی مطابق حالت قبل است تا همان میزان ۸۷/۵ درصد تبدیل گردد. ۱۷ - وقتی مرحله محدود کننده سرعت برای قطعاتی با اندازه ثابت و واکنش شیمیایی باشد:

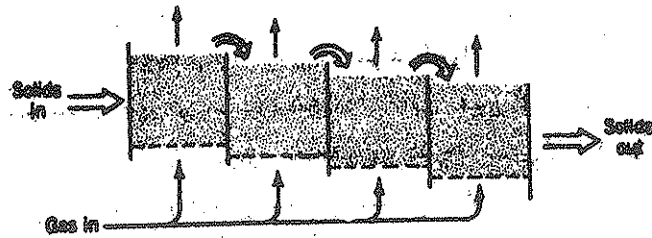
(الف) رابطهای برای چگونگی تبدیل مواد جامد در یک بستر سیال N واحدی که اندازه تمام واحدها با یکدیگر برابر و ترکیب نسبی گاز در کلیه واحدها یکسان باشد بدست آورید. (به شکل P.17 مراجعه شود).

(ب) برای حالتی که رآکتور دو واحدی باشد نشان دهید که رابطه کلی بصورت زیر خلاصه میشود:

$$1 - X_B = 1 - \frac{6}{y} + \frac{18}{y^2} - \frac{24}{y^3} + \left(\frac{6}{y^2} + \frac{24}{y^3}\right)e^{-y}$$

در رابطه فوق $y = \tau/\tau_1$ و τ_1 زمان باقی ماندن سیال در هر واحد است. (ج) اگر $\tau_1 > \tau$ باشد، نشان دهید که معادله میزان تبدیل بشکل زیر خلاصه میشود:

$$1 - X_B = \frac{y^2}{20} \left(1 - \frac{y}{3} + \frac{y^2}{14} - \frac{y^3}{84} + \dots\right)$$



شکل P17

۱۸- در یک محیط بکخواخت، قطعات ۲ میلیمتری جامد در مدت ۵ دقیقه ۸۷/۵ درصد تبدیل میشوند. اندازه قطعات در طول واکنش تغییر نمی‌نماید مرحله نفوذ از میان خاکستر کنترل کننده سرعت است. میزان تبدیل متوسط در یک راکتور بستر سیال که در تحت همان محیط قبل کار نماید ولی خوراک آن مقادیر مساوی از قطعات ۲ میلیمتری و ۱ میلیمتری مواد جامد باشد بدست آورید. زمان متوسط اقامت جامد در راکتور ۳۰ دقیقه است.

۱۹- میخواهند یک راکتور بستر سیال را برای تبدیل مداوم ترکیب شونده جامد B به محصول جامد R مورد استفاده قرار دهند. برای تعیین زمان متوسط اقامت جامدات در این راکتور جاری، نتایج زیر را با استفاده از یک واحد سیال ناپهوسته بدست آورده‌اند، باین ترتیب که هر دقیقه یکبار مقداری از مواد جامد را از راکتور خارج کرده و مقادیر B و R را پس از تجزیه مشخص نموده‌اند، و در نهایت نقطه ۵۰ درصد تبدیل B به R تعیین شده است.

اندازه قطعات در راکتور ناپهوسته	۴ میلیمتر	۱۲ میلیمتر
دمای آزمایش (سانتیگراد)	۵۵۰	۵۹۰
زمان لازم برای ۵۰ درصد تبدیل	۱۵ دقیقه	۲ ساعت

زمان متوسط اقامت لازم برای تبدیل ۹۸ درصد B به R را بدست آورید در صورتیکه راکتور در ۵۵۰ درجه سانتیگراد کار کند و خوراک آن قطعات جامد ۲ میلیمتری باشد، اندازه قطعات در ضمن واکنش تغییری نمی‌نماید و در نتیجه میتوان از مقاومت فیلم گازی صرف نظر نمود.

۲۰ - (الف) قطعاتی با اندازه یکسان را با شدت وارد یک بستر سیال می‌نمایند. بستر محتوی ۶۰ کیلوگرم جسم جامد است در صورتیکه جریان حامل وجود نداشته باشد، زمان متوسط اقامت جامد در بستر را بدست آورید.

(ب) شدت جریان گاز را در حالیکه شدت خوراک جامد ورودی ثابت است بالا می‌بریم و در نتیجه آن بستر انبساط می‌یابد و تنها ۵۰ کیلوگرم از مواد جامد در آن باقی می‌ماند. اثر دیگر اینکار پرتاب ۰/۸۶ کیلوگرم مواد جامد در دقیقه به خارج از بستر است. مطلوبست زمان متوسط اقامت جامد در تحت این شرایط.

۲۱ - توده‌ای از مواد جامد (۲۰ کیلوگرم A، ۲۰ کیلوگرم B و ۶۰ کیلوگرم C) را بوسیله جریان سریع هوا بصورت سیال در آورده و جامداتی که همواره هوا از بستر خارج میشوند جهت تجزیه جمع‌آوری می‌نمائیم. پس از ۸ دقیقه، تجزیه مواد جامد خروجی نشان میدهد که شامل ۱۸ کیلوگرم A و ۱۰ کیلوگرم B بوده و جسم C در آن موجود نیست.

(الف) ثابت جایجایی جامدات را بدست آورید.

(ب) اگر جامدات خروجی را توسط صافی جمع‌آوری نموده و بلافاصله به بستر برمیگردانیم، شدت جریان خروجی مواد جامد در تحت این شرایط چه مقدار میشود.

۲۲ - عملکرد مداوم و پایدار یک بستر سیال را در نظر می‌گیریم. مخلوطی از مواد جامد A و B (۴۰ کیلوگرم A در ساعت و ۶۰ کیلوگرم B در ساعت) را بطور پیوسته وارد بستری که محتوی ۱۰۰ کیلوگرم جامد است می‌نمائیم بدلیل سرعت زیاد گاز، ۲۰ کیلوگرم جامد در ساعت که تمام آن جسم A میباشد بخارج از بستر پرتاب میشود و بقیه مواد جامد توسط یک لوله سرریز خارج میگردد زمان متوسط اقامت در بستر را در حالات زیر بدست آورید:

(الف) برای تمام جریان مواد جامد

(ب) برای جسم جامد A

(ج) برای جسم جامد B

۲۳ - آزمایشهایی در یک سیستم مداوم برای تعیین سرعت حبابهای جامدات انجام میگردد. دستگاه ساده‌ای جهت اینکار مورد استفاده است که متشکل از یک بستر سیال و بدنبال آن یک صافی است که برای جدا کردن و برگشت جامدات خروجی به بستر مورد بهره‌برداری قرار میگیرد.

در یک آزمایش نمونه، توده‌ای از دی اکسید تیتان را که متشکل از ۴۰۰ گرم قطعات بشعاع ۵۰ میکرون است همراه با ۵۰۰۰ گرم مواد بزرگتر بشعاع تقریباً "۱۵۰ میکرون وارد بستر نموده و بوسیله گازی با سرعت ثابت بصورت سیال درمی‌آورند.

وقتی حالت مداوم برقرار شود، شدت جریان حامل ۲۲ گرم در دقیقه خواهد شد که ۲۷/۳ درصد آن قطعاتی بشعاع ۵۰ میکرون و بقیه قطعاتی بشعاع ۲۵ میکرون خواهد بود.

نظر باینکه مقدار جامد در جریان برگشتی در هر لحظه بسیار کم و در حدود ۱۰ گرم میباشد میتوان از آن در هنگام محاسبه ترکیب‌نسی بستر صرف نظر کرد. مطلوبست محاسبه ثابت سرعت جابجائی بصورت تابعی از شعاع قطعات (برحسب سانتیمتر) با فرض آنکه رابطه زیر صادق باشد:

$$k(R) = \alpha R^\beta$$

ابعاد α و β چیست؟

۲۴ - در شدت جریان یکواخت خوراکی متشکل از قطعات هم اندازه به یک بستر سیال و شدت جریان ثابت گاز، ۵۰ درصد از مواد جامد با جریان حامل از بستر خارج میشوند. در صورت ثابت ماندن شدتهای جریان جامد و گاز و دو برابر شدن ارتفاع بستر سیال، موارد زیر را محاسبه نمایید:

(الف) زمان متوسط اقامت جامد در بستر

(ب) ثابت سرعت جابجائی

(ج) جزئی از خوراک که با جریان حامل خارج میشود

جرم ویژه بستر را بدون تغییر فرض میکنیم.

۲۵ - مقداری دانه‌شش‌مای را در ستونی بقطر داخلی ۱۰ سانتیمتر ریخته و بوسیله هوا در ۲۱ درجه سانتیگراد و یک اتمسفر فشار و سرعت 122 cm/sec بصورت سیال درآورده و مقدار دانه‌های خروجی به اندازه‌های مختلف را در فواصل زمانی ۲ دقیقه تعیین نموده‌اند. این آزمایش بتوسط Wen و Hashinger (۱۹۶۰) انجام گرفته و نتایج زیر بدست آمده است:

مطلوبست ثابت سرعت جابجائی بصورت تابعی از اندازه قطعات برای سه دسته

از کوچکترین دانه‌ها

مقدار خارج شده گرم	مقدار موجود در لحظه اول گرم	قطر قطعات میکرون
۴۱۴	۴۵۰	۷۰
۲۹۱	۴۵۰	۹۸
۱۴۸	۴۵۰	۱۴۶
۰	۴۰۵۰	۲۷۷

۲۶ - مخلوطی از ۶۰ کیلوگرم A و ۲۰ کیلوگرم B را بصورت سیال درمیآورند. سرعت هوای مصرفی تا اندازه‌ای زیاد میباشد و جامدات خروجی را بتوسط یک صافی جدا کرده و بلافاصله به بستر باز میگردداند. در حالت پایدار ۳۶ کیلوگرم در ساعت A و ۸ کیلوگرم در ساعت B از بستر به بیرون رانده شده و برگردانده میشود. میخواهیم عمل فوق را بصورت پیوسته بانجام برسانیم باین ترتیب که مخلوط A = B (۱۰۰ کیلوگرم در ساعت) را بطور مداوم وارد بستری محتوی ۱۰۰ کیلوگرم جسم جامد می‌نمائیم. سرعت هوا مطابق حالت ناپیوسته قبل است و جامدات خروجی از بستر بازگردانده نمیشوند. مطلوبست زمان متوسط اقامت جامدات A و B در بستر سیال مداوم.

۲۷ - مثال ۳ را با تغییرات زیر مجدداً حل کنید. سرعت واکنش بتوسط نفوذ از میان خاکستر کنترل میشود و $\tau(R = 100 \mu) = 10 \text{ min}$ است.

۲۸ - مثال ۴ را با تغییرات زیر مجدداً حل نمائید: سرعت واکنش بتوسط نفوذ از میان خاکستر کنترل میشود و $\tau(R = 100 \mu) = 10 \text{ min}$ است.

۲۹ - میخواهند یک واحد آزمایشی بمنظور مطالعه برشته کردن مخلوط فلز روی با روش بستر سیال ایجاد نمایند. قطر داخلی رآکتور ۱۰ سانتیمتر و فاصله لوله زیرین از کف بستر باید ۱۸ سانتیمتر باشد. شدت جریان خوراک ورودی ۳۵/۵ گرم در دقیقه و متشکل از ۴۰ درصد قطعات بشعاع ۱۰ میکرون و ۶۰ درصد قطعات بشعاع ۴۰ میکرون خواهد بود. برای سرعت اپتیمم گاز در بستر، مشخصات زیر با استفاده از منابع تحقیقاتی موجود بدست آمده است:

از نتایج مربوط به جایجایی جامد $\kappa(40 \mu) = 0.01/\text{min}$ ، $\kappa(10 \mu) = 0.4/\text{min}$.

$$W = 1100 \text{ gm.}$$

از نتایج مطالعات مربوط به تخلخل بستر

برای دمای انتخاب شده و سنگ معدن مورد نظر

$$\tau(40 \mu) = 10 \text{ min.}, \tau(10 \mu) = 2.5 \text{ min}$$

(الف) میزان تبدیل مورد انتظار ZnS در رآکتور چقدر خواهد بود؟

(ب) بمنظور افزایش میزان تبدیل سولفور، نصب یک دستگاه صافی برای جدا

کردن قطعات حمل شده بوسیله گاز بخارج از بستر مورد مطالعه قرار گرفته است. اثر چنین دستگاهی را بر میزان تبدیل بررسی نمایید.

۳۰- میخواهند یک رآکتور صنعتی را (قطر بستر ۱ متر، ارتفاع بستر ۲ متر) جهت تبدیل ۱۵ کیلوگرم در دقیقه از خوراکی مطابق مسئله قبل بکار برند. با فرض آنکه جرم ویژه بستر و سرعت گاز ثابت بماند، میزان تبدیل سولفور به اکسید را در این واحد بدست آورید.

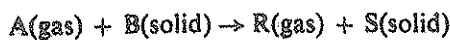
۳۱- فرآیند زیر را جهت تبدیل الیاف پس مانده و خرد شده به یک محصول مفید در نظر میگیریم. الیاف و سیال را بطور مداوم وارد یک رآکتور مخلوط کننده می نماییم و در آنجا این مواد مطابق مدل هسته کوچک شونده و در حالیکه واکنش شیمیایی، مرحله محدود کننده سرعت. باید بگر ترکیب میشوند. رابطه عملکرد این تحول را به صورت تابعی از پارامترهای اصلی و با صرف نظر از پیچیده جابجایی بدست آورید.

۳۲- فرض میکنیم مواد جامد و گاز بصورت جریان مخلوط از رآکتوری عبور می نمایند. واکنش آبی است و نسبت خوراکها، چنان است که میزان تبدیل مواد جامد X_B میشود. (الف) رابطه ای بین X_B و ثابت سرعت تبدیل مطابق معادله ۲۳ بدست آورید.

(ب) منحنی توزیع میزان تبدیل در قطعات مختلف جامد را رسم نموده و نکات اصلی آنرا مشخص کنید.

(ج) چه جزئی از قطعات کاملاً "تبدیل میشوند در صورتیکه میزان تبدیل متوسط جامد $X_B = 0.99$ باشد.

۳۳- در یک محیط گازی C_{A0} ، قطعات جسم B مطابق واکنش زیر به یک محصول جامد تبدیل میشود:



واکنش بموجب مدل هسته کوچک شونده انجام میگیرد و واکنش شیمیایی کنترل

کننده سرعت است و زمان لازم برای تبدیل کامل قطعات یکساعت میباشد.
 میخواهند بستر سیالی طرح نمایند که ۱ تن در ساعت از جسم جامد B را تا
 ۹۰ درصد تبدیل کند. A را به میزان استوکیومتری و غلظت C_{A0} وارد خواهند کرد.
 جرم جسم جامد در رآکتور را بدست آورید در صورتیکه جریان گاز به شکل مخلوط
 فرض شود.

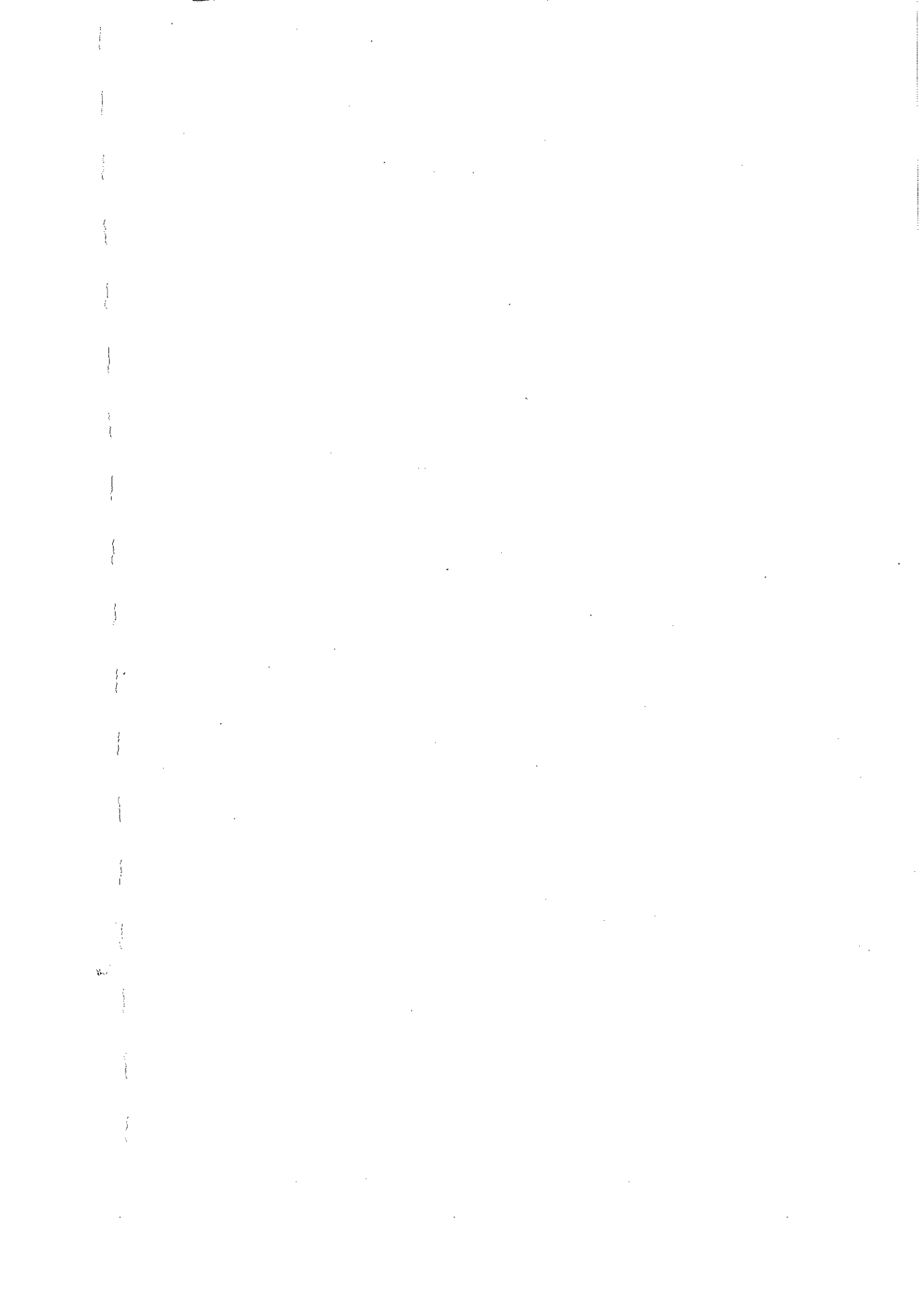
توجه نمایید که غلظت گاز در رآکتور C_{A0} نمیباشد.

۳۴ - مسئله ۳۳ را با فرض آنکه جریان گاز در رآکتور بصورت plug باشد

مجدداً حل کنید.

۳۵ - مسئله ۳۳ را با فرض آنکه دو برابر مقدار استوکیومتری از گاز بهمان میزان
 C_{A0} وارد رآکتور شود، مجدداً حل کنید.

۳۶ - مسئله ۳۳ را با فرض آنکه دو برابر مقدار استوکیومتری از گاز بهمان میزان
 C_{A0} وارد رآکتور شود و جریان گاز در رآکتور به شکل plug باشد مجدداً حل نمایید.



فصل سیزدهم

واکنش‌های سیال-سیال

۶۴ صفحه

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

واکنشهای سیال - سیال

واکنشهای نامتجانس سیال-سیال را بیکی از دلایل سه گانه زیر انجام میدهند . اول ، محصول واکنش ممکنست ماده مطلوب و مورد نیاز باشد . تعداد این قبیل واکنشها بسیار زیاد و تقریبا " در تمام صنایع شیمیائی که با تهیه محصولات و مواد آلی سروکار باشد دیده میشوند . یک مثال برای واکنشهای مایع-مایع ، نیتراسیون مواد آلی با مخلوطی از اسید نیتریک و اسید سولفوریک بمنظور تولید محصولاتی مانند نیتروگلیسرین میباشد . کلرواسیون بنزن مایع و یا ایدروکربورهای دیگر با گاز کلر مثالی برای واکنشهای گاز مایع است . در شیمی معدنی تولید آمید سدیم که جسم جامدی است از گاز آمونیاک و سدیم مایع مثالی برای این نوع واکنشها محسوب میگردد .



گاهی از واکنشهای سیال - سیال بمنظور ایجاد تسهیلاتی در خارج ساختن یک جسم نامطلوب از یک سیال استفاده میشود . مثلا " ، جذب یک گاز محلول بوسیله آب را میتوان با افزودن مواد مناسبی به آب که با گاز محلول ترکیب شود ، سریع تر کرد . در جدول ۱ موادی که برای جذب گازهای مختلف محلول بکار میرود درج شده است .

دلیل سوم برای استفاده از سیستمهای سیال - سیال تغییر توزیع محصولات حاصل از واکنشهای چندگانه متجانس و مطلوبتر ساختن این توزیع با ایجاد یک سیستم نامتجانس میباشد . ما این مطلب را در انتهای فصل بطور مختصر مطالعه خواهیم نمود . و اکنون موارد دیگر را که مربوط به واکنشهای بین موادی میگردد که در فازهای مختلف قرار دارند مورد بررسی قرار میدهیم .

عوامل زیر روشهای طراحی لازم را معین خواهند نمود .

رابطه سرعت کلی - نظریاتیکه قبل از تماس دو فاز مجزا با یکدیگر واکنشی انجام نخواهد شد ، دو پدیده انتقال جرم و سرعت واکنش شیمیائی در رابطه سرعت کلی دخالت خواهند نمود .

انحلال تعادلی - میزان انحلال مواد ترکیب شونده ، انتقال آنها را از فازی به فاز دیگر محدود خواهد کرد . این عامل مسلما " در شکل معادله سرعت اثر خواهد گذارد زیرا مبین آنستکه واکنش تنها در یک فاز و یا در هر دو فاز انجام میگردد .

روش تماس فازها - در سیستمهای گاز - مایع روشهای تماس بصورت نیمه پیوسته

جدول ۱ - سیستمهای جذب همراه با واکنش شیمیائی**

گاز محلول	مواد جذب
CO ₂	Carbonates
CO ₂	Hydroxides
CO ₂	Ethanolamines
CO	Cuprous amine complexes
CO	Cuprous ammonium chloride
SO ₂	Ca(OH) ₂
SO ₂	Ozone-H ₂ O
SO ₂	HCrO ₄
SO ₂	KOH
Cl ₂	H ₂ O
Cl ₂	FeCl ₂
H ₂ S	Ethanolamines
H ₂ S	Fe(OH) ₃
SO ₃	H ₂ SO ₄
C ₂ H ₄	KOH
C ₂ H ₄	Trialkyl phosphates
Olefins	Cuprous ammonium complexes
NO	FeSO ₄
NO	Ca(OH) ₂
NO	H ₂ SO ₄
NO ₂	H ₂ O

**اقتباس از Teller (۱۹۶۰)

و جریانهای معکوس بسیار مؤثر هستند. در سیستمهای مایع - مایع جریان مخلوط و ناپیوسته (دستگاههای مخلوط کننده - جداکننده توأم) و همچنین جریانهای معکوس و موازی مورد استفاده قرار میگیرند.

صورتیهای مختلفی برای سرعت، حالت تعادل و نحوه تماس میتوان تصور کرد ولی فقط تعدادی از آنها مهم هستند. باین معنی که در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار میگیرند، و ما فقط این قبیل حالات را بررسی می‌نمائیم.

معادله سرعت

برای سهولت مطالعه، دو فاز را گاز و مایع در نظر میگیریم و فرض میکنیم A

ترکیب شونده موجود در فاز گاز و B ترکیب شونده موجود در فاز مایع باشد. اگر سیستم مورد نظر بجای فازهای گاز و مایع متشکل از دو فاز مایع فرض شود، میتوان تصور کرد که یکی از فازهای مایع مطابق با فاز گاز در این بررسی عمل نماید و آنگاه تغییرات لازم را در علامات اختصاری بعمل می‌آورند. بعلاوه فرض میکنیم که A گازی قابل انحلال در فاز مایع باشد ولی B وارد فاز گاز نشود. بنابراین قبل از واکنش بایستی A داخل فاز مایع گردد و در نتیجه فعل و انفعال تنها در این فاز انجام میشود.

پس در معادله کلی سرعت بایستی مقاومت مربوط به انتقال جرم (برای آوردن دو ترکیب شونده به کنار یکدیگر) و نیز مقاومت مربوط به مرحله واکنش شیمیائی منظور گردد. نظر باینکه میزان نسبی این دو مقاومت میتواند بسیار متفاوت باشد، حالت‌های گوناگونی پیش خواهد آمد و چون هر حالت را بایستی با تجزیه و تحلیل خاصی مورد مطالعه قرار داد، اولین مسئله انتخاب یک رژیم سینتیکی است که منطبق با وضعیت فیزیکی موجود باشد.

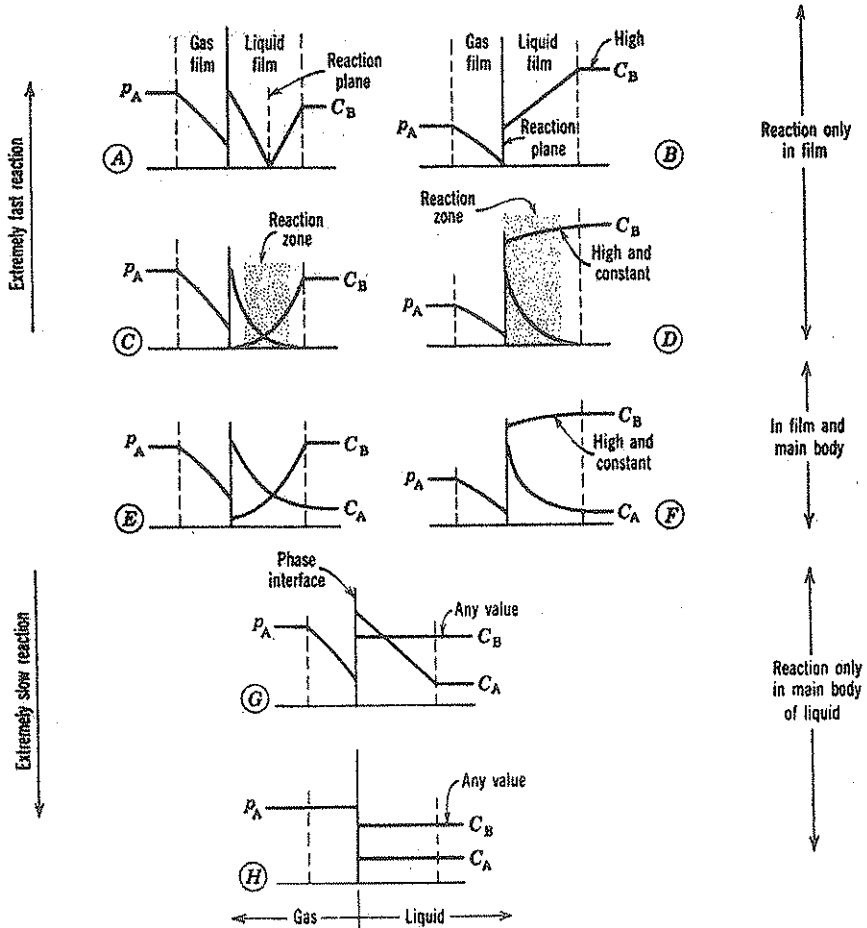
رژیمهای انتقال جرم و واکنش شیمیائی

بر اساس تئوری فیلمی Lewis و Whitman (۱۹۲۴) در شکل ۱ مشاهده میشود که وقتی سرعت‌های نسبی واکنش و انتقال جرم از یک حالت حدی تا حالت حدی دیگر تغییر نماید چه اتفاقی می‌افتد. ابتداءً از واکنش‌های بی‌نهایت سریع شروع میکنیم. حالت A واکنش آبی از نظر انتقال جرم - نظر باینکه هر جزء مایع میتواند فقط محتوی یکی از دو جسم A و B باشد، واکنش در صفحه‌ای بین مایع محتوی A و مایع محتوی B صورت خواهد گرفت. همچنین چون ترکیب شونده‌ها بایستی تا صفحه واکنش نفوذ نمایند، سرعت نفوذ A و B، سرعت واکنش را معین خواهد کرد. بنابراین تغییر در p_A یا C_B بنحوی باعث حرکت صفحه واکنش خواهد شد.

حالت B واکنش آبی، C_B زیاد - در این حالت خاص صفحه واکنش بر سطح مشترک گاز - مایع منطبق خواهد گردید و بنابراین سرعت کلی بوسیله نفوذ A از میان فیلم گاز کنترل میشود و افزایش C_B اثری در سرعت کلی واکنش نخواهد داشت. حالت C واکنش تند از درجه دوم - در این حالت صفحه واکنش مربوط به - وضعیت A به یک حوزه واکنش گسترش خواهد یافت و در این حوزه A و B هر دو موجود خواهند بود. بعلت سریع بودن واکنش، این حوزه کاملاً "در فیلم مایع قرار خواهد داشت و بنابراین جسم A نخواهد توانست وارد منطقه اصلی مایع گردیده و در آنجا

ترکیب شود.

حالت D واکنش تند، C_B زیاد و بنابراین واکنش در حه اول محازی در حالت خاصی که غلظت B موجود در فیلم همباز قابل توجهی کم نشود، میتوان آنرا ثابت فرض کرد و در نتیجه واکنش در حه دوم (حالت C) به رابطه ساده تر واکنش در حه اول خلاصه میشود.



شکل ۱ - خواص سطح مشترک در واکنشهای فاز مایع



برای سرعتهای مختلف واکنش و انتقال جرم.

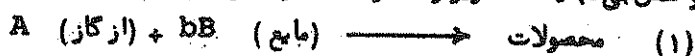
حالت‌های E و F ، سرعت متوسط از نظر انتقال جرم - در این حالت ، بعلت آهسته‌تر بودن واکنش ، مقداری A از فیلم عبور کرده و وارد منطقه اصلی سیال خواهد گردید . بنابراین A هم در داخل فیلم و هم در ناحیه اصلی سیال ترکیب خواهد شد . حالت G ، واکنش آهسته از نظر انتقال جرم - در این حالت تمام واکنش در ناحیه اصلی مایع انجام میگیرد ولی فیلم در مقابل انتقال A به منطقه مایع اعمال مقاومت خواهد کرد .

حالت H ، واکنش بی‌نهایت کند - در این حالت مقاومت انتقال جرم ناچیز بوده و ترکیب نسبی A و B در مایع یکنواخت و سرعت فقط بتوسط واکنش شیمیایی معین میگردد .

اکنون معادلات مربوط به بعضی از این حالات را بدست میآوریم

(معادله سرعت واکنشهای آبی ، حالات A و B)

واکنش بی‌نهایت تند زیر را با درجه دلخواه در نظر میگیریم :



اگر C_B خیلی زیاد نباشد ، با وضعیت موجود در شکل ۲ سروکار خواهیم داشت . در حالت مداوم و پایدار شدت جریان B بطرف ناحیه واکنش D برابر شدت جریان A خواهد بود . بنابراین سرعت از بین رفتن A و B با معادله زیر داده میشود :

$$-r_A'' = -\frac{r_B''}{b} = k_{A0}(p_A - p_{A1}) = k_{A1}(C_{A1} - 0) \frac{x_0}{x} = \frac{k_{B1}}{b} (C_B - 0) \frac{x_0}{x_0 - x} \quad (2)$$

A in gas film A in liquid film B in liquid film

در رابطه فوق k_{A0} ، k_{A1} و k_{B1} ضرایب انتقال جرم در فازهای گاز و مایع میباشد . ضرایب مربوط به ناحیه مایع فقط وابسته به انتقال جرم بدون واکنش شیمیایی بوده و بنابراین بر مبنای جریان از بین تمام ضخامت فیلم ، x_0 ، بیان میگردند .

در سطح مشترک ، رابطه بین p_A و C_A بوسیله ضریب توزیع که به قانون

هنری (Henry) برای سیستمهای گاز - مایع موسوم است داده میشود :

$$p_{A1} = H_A C_{A1} \quad (3)$$

بعلاوه ، نظر باینکه حرکت مواد در داخل فیلم فقط بوسیله عمل نفوذ صورت میگیرد ، ضرایب انتقال جرم A و B با رابطه زیر بیکدیگر ارتباط پیدا خواهند کرد **

$$\frac{k_{A1}}{k_{B1}} = \frac{\mathcal{D}_{A1}/x_0}{\mathcal{D}_{B1}/x_0} = \frac{\mathcal{D}_{A1}}{\mathcal{D}_{B1}} \quad (4)$$

* * * تئوریهای دیگری علاوه بر تئوری فیلمی مورد استفاده قرار میگیرند. در این مدلها (Higbie) (۱۹۵۳) و Danckwerts (۱۹۵۰، ۱۹۵۵) فرض میشود که مایع موجود در سطح مشترک بطور مداوم بوسیله مایع منطقه اصلی شسته شده و سیال جدیدی جای آنرا اشغال مینماید، و این عمل سبب انتقال حرم میگردد. از تئوریهای جابجائی سطح ناپایدار رابطه زیر حاصل میشود:

$$\frac{k_{AI}}{k_{BI}} = \sqrt{\frac{D_{AI}}{D_{BI}}} \quad (۵)$$

که میتوان آنرا با معادله ۴ مربوط به تئوری فیلمی مقابله نمود. بغیر از این اختلاف، مدلهای مذکور با وجود آنکه از نظر مفاهیم فیزیکی بکلی متفاوت هستند معینا در تخمین خواص حالت پایدار نتایج کاملاً مشابهی حاصل مینمایند. باین دلیل و نیز بواسطه آنکه کاربرد تئوری فیلمی بمراتب ساده تر از تئوریهای دیگر میباشد، در این کتاب فقط تئوری مذکور را مورد استفاده قرار خواهیم داد.

پس از حذف کمیت‌های مجهول x ، x_0 ، p_{AI} و C_{AI} بین معادلات ۲ و ۳ و ۴ خواهیم داشت:

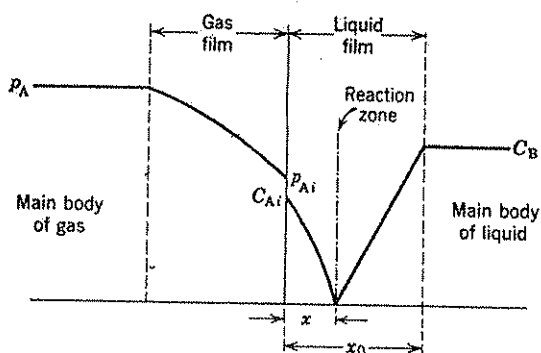
$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\frac{D_{BI} C_B}{D_{AI} b} + \frac{p_A}{H_A}}{\frac{1}{H_A k_{Ag}} + \frac{1}{k_{AI}}} \quad (۶)$$

حالت خاص ناچیز بودن مقاومت فاز گاز - در چنین حالتی $k_{Ag} = \infty$ و $p_A = p_{AI}$ بوده و در نتیجه معادله ۶ بصورت زیر خلاصه میشود:

$$-r_A'' = k_{AI} C_{AI} \left(1 + \frac{D_{BI} C_B}{b D_{AI} C_{AI}} \right) \quad (۷)$$

از مقایسه با رابطه ۴ حداکثر سرعت مربوط به انتقال حرم یا:

$$-r_A'' = k_{AI} C_{AI} \quad (۸)$$



شکل ۲ - نمودار غلظت ترکیب شونده‌ها در یک واکنش برگشت ناپذیر

بی‌نهایت تند از درجه دلخواه بموجب تئوری فیلمی:



در می‌یابیم که جمله موجود در داخل پرانتز مبین افزایش سرعت جذب A و در نتیجه افزودن ترکیب شونده B به مایع میباشد. بنابراین در حالت کلی خواهیم داشت:

$$E = \left(\text{عامل افزایش} \right) = \frac{\text{سرعت کلی همراه با واکنش شیمیایی}}{\text{شدت انتقال جرم به تنهایی}} \quad (9)$$

سپس برای سرعت واکنش بی‌نهایت تند در غیاب مقاومت فاز گاز:

$$-r_A'' = k_{Ai} C_{Ai} E \quad \text{where } E = 1 + \frac{D_{Bi} C_B}{b D_{Ai} C_{Ai}} \quad (10)$$

معادلات ۶ و ۱۰ مبین حالت A در شکل بوده و اگر کمیت‌های D_{Bi}/D_{Ai} ، k_{Ag} ، k_{Ai} و H_A معلوم باشند میتوان از آنها مستقیماً در طراحی استفاده نمود. حالت خاص C_B زیاد - یا توجه به حالت عمومی موجود در شکل ۲ اگر غلظت B افزایش یابد و یا بطور دقیقتر:

$$k_{Ag} p_A \leq \frac{k_{Bi}}{b} C_B \quad (11)$$

در صورت برقراری این شرط و پس از ترکیب آن با معادله ۲ مشخص میشود که حوزه واکنش به داخل سطح مشترک کشیده شده و در آنجا باقی خواهد ماند در چنین حالتی مقاومت

فاز گاز کنترل کننده بوده و سرعت واکنش با افزایش غلظت B هیچگونه تغییری نخواهد کرد. بعلاوه معادله ۶ بصورت زیر ساده خواهد گردید:

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_{Ag} p_A \quad (12)$$

کاربرد معادلات ۶ یا ۱۲ در هر مورد نیاز به دانستن غلظتهای ترکیب شوندهاگان و خواص فیزیکی سیالهای مورد استفاده دارد. ولی میتوان بطور تقریب تخمینی بصورت زیر در نظر گرفت. برای انتقال جرم یک مؤلفه از میان یک مایع خواهیم داشت:

$$D_1 \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \text{and} \quad x_0 \approx 10^{-2} \text{ cm}$$

بنابراین:

$$k_1 = \frac{D_1}{x_0} \approx 0.1 \text{ cm/sec} \quad (13)$$

از طرف دیگر برای فاز گازی:

$$D_g \approx 0.1 \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \text{and} \quad x_0 \approx 10^{-2} \text{ cm}$$

پس در مورد نیروی محرکه با بعد غلظت میتوانیم داشته باشیم:

$$k_g' = k_g RT = \frac{D_g}{x_0} \approx 10 \text{ cm/sec} \quad (14)$$

جایگزین ساختن این مقادیر در معادله ۱۱ مشخص مینماید که وقتی:

$$\frac{p_A}{RT} = C_{Ag} < \frac{10^{-4} C_{Bl}}{b} \quad (15)$$

باشد، شکل ساده شده معادله سرعت، یعنی معادله ۱۲ را باید بکار برد. بایستی بخاطر داشته باشیم که از معادله ۱۵ فقط مقادیر تقریبی حاصل خواهند شد.

همچنین باید توجه کرد که ثابت سرعت در هیچکدام از معادلات ۶ یا ۱۲ داخل نمیشود و لذا روشن است که واکنش کاملاً " بتوسط انتقال جرم کنترل میگردد و نیز با وجود آنکه معمولاً مقاومت فیلم مایع کنترل کننده است وقتی C_B باندازه کافی افزایش یابد،

همواره مقاومت واکنش به فاز گاز منتقل میشود .
 مثالهای ۱ تا ۴ روش استفاده از این روابط سرعت را نشان میدهند
 (معادلات سرعت واکنشهای تند ، حالات C و D)
 در مورد حالت C وقتی یک واکنش درجه دوم بین A و B انجام گیرد :

$$-r_{A,i} = -\frac{1}{V_i} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B \quad (16)$$

برای فیلم های گاز ومايع ميتوانيم بنويسيم :

$$-r_A'' = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Ai} C_{Ai} E \quad (17)$$

پس از حذف p_{Ai} و C_{Ai} با استفاده از معادله ۳ برای حالت C خواهیم داشت :

$$-r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Ai} E}} p_A \quad (18)$$

gas film liquid film

در رابطه فوق عامل افزایش E تابع پیچیده‌ای از k_i ، k ، b و C_B/C_{Ai} است . تاکنون رابطه جبری دقیقی برای E بدست داده نشده ولی یک راه حل تقریبی (۱۰٪⁺) بتوسط van Krevelens و Hoftijzer (۱۹۴۸) پیشنهاد گردیده است .

در حالت خاصی که C_B با اندازه کافی زیاد باشد بنحوی که بتوان آنرا ثابت فرض کرد ، واکنش در فاز مايع بصورت درجه اول مجازی در خواهد آمد یا :

$$-r_A = k C_A C_B = (k C_B) C_A = k_1 C_A$$

که در آن حالت عامل افزایش رابطه ساده‌ای بشکل زیر خواهد گردید .

$$E = \frac{\sqrt{D_{Ai} k C_B}}{k_{Ai}} = \frac{\sqrt{D_{Ai} k_1}}{k_{Ai}} \quad (19)$$

پس از حذف غلظت‌های میانی موجود در معادله ۱۷ با استفاده از معادله ۳ ، رابطه سرعت حالت D بصورت زیر نوشته خواهد شد :

$$-r_A'' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{\sqrt{D_{Ai}k_{Cl}C_B}}} p_A \quad (20)$$

gas film liquid film

باید توجه کرد که ضخامت فیلم در این معادله دخالت نمی‌نماید زیرا ترکیب شونده در تمام فیلم نفوذ نکرده و آنرا مورد استفاده قرار نمیدهد.

سرعت‌های متوسط، حالات E و F

این حالات مبین وضعیت‌هایی هستند که در آن واکنش‌توا ما " در داخل فیلم و ناحیه اصلی مایع انجام میگیرد.

برای نخستین بار Hatta (۱۹۲۹) تجزیه و تحلیل با ارزشی از این مسئله ارائه کرد، ولی در حال حاضر معادله عمومی سرعت برای این رژیم در دست نیست و در موارد خاص معادلات حاصل تا اندازه‌ای پیچیده هستند. خواننده برای کسب اطلاعات بیشتر و توضیحات مفصلتر در این مورد میتواند به کتابهای تخصصی مانند Sherwood و Pigford (۱۹۵۲)، Astarita (۱۹۶۷) و Danckwerts (۱۹۷۰) و نیز Kramers و Westerterp (۱۹۶۴) مراجعه نماید.

از نظر ما دانستن این مطلب که سرعت واکنش بستگی به وسعت سطح مشترک و حجم مایع دارد کافی است. بنابراین نسبت:

$$a_1 = \frac{S}{V_l} = \frac{\text{وسعت سطح مشترک}}{\text{حجم مایع}} \quad (21)$$

بعنوان یک پارامتر رژیم محسوب خواهد گردید.

معادله سرعت واکنش‌های کند، حالت G

در این حالت دو فیلم سیال و ناحیه اصلی مایع بصورت مقاومتهای پشت سرهم عمل مینمایند و بنابراین برای این مراحل میتوانیم بنویسیم:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) = k_{Al}(C_{Ai} - C_A) \quad (22)$$

$$-\frac{1}{V_i} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B \quad (23)$$

پس از ترکیب و حذف غلظت‌های میانی با استفاده از معادله ۳ خواهیم داشت:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}} + \frac{H_A a_i}{k C_B}} P_A$$

$$-\frac{1}{V_i} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a_i} + \frac{H_A}{k_{Al} a_i} + \frac{H_A}{k C_B}} P_A \quad (24)$$

gas	liquid	bulk
film	film	liquid

توجه کنید که نسبت سطح به حجم در این رابطه دخالت مینماید.

معادله سرعت واکنشهای بی‌نهایت کند، حالت H در این حالت غلظت‌های A و B موجود در مایع یکنواخت و سرعت واکنش مستقیماً با معادله زیر داده میشود:

$$-r_{A,i} = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k C_A C_B$$

باید توجه کرد که معادله سرعت بر حسب واحد حجم مایع بیان شده و فیلم هیچگونه مقاومتی ایجاد نمی‌نماید و بنابراین سطح مشترک در رابطه سرعت دخالت نخواهد نمود.

پارامتر تبدیل فیلم، M

برای تعیین آنکه واکنش کند یا تند است بایستی واحد سطح مشترک گاز - مایع را مورد توجه قرار داد، فرض میکنیم مقاومت فاز گاز ناچیز است و پارامتری بنام تبدیل فیلم بصورت زیر در نظر میگیریم:

$$M = \frac{\text{حداکثر میزان تبدیل در فیلم}}{\text{حداکثر انتقال بوسیله نفوذ از میان فیلم}}$$

$$= \frac{k C_{A,i} C_{B,x_0}}{\frac{D_{Ai}}{x_0} C_{A,i}} = \frac{k C_B \mathcal{D}_{Ai}}{k_{Ai}^2} \quad (25)$$

اگر $M \gg 1$ باشد تمام واکنش در فیلم انجام میگیرد و مساحت سطح عامل کنترل کننده سرعت است. بالعکس اگر $M \ll 1$ باشد واکنشی در فیلم اتفاق نمی افتد و حجم کلی عامل کنترل کننده خواهد شد. بطور دقیق تر موارد زیر مشخص گردیده است:

۱- اگر $M > 4$ باشد واکنش در فیلم انجام میشود و با حالات B, C, D

سروکار خواهیم داشت.

۲- اگر $0.0004 < M < 4$ باشد با حالات میانی E, F, G سروکار داریم.

۳- اگر $M < 0.0004$ باشد با واکنش بی نهایت کند حالت H سروکار است.

در صورتیکه M بزرگ باشد بایستی دستگاه مجاور کننده های انتخاب کرد که سبب ایجاد سطح مشترک وسیعی گردد، نیروی لازم برای بهم زدن معمولا "مسئله مهمی در این قبیل سیستمها محسوب میشود. بالعکس اگر M خیلی کوچک باشد احتیاج به حجم زیادی از مایع خواهیم داشت و بهم زدن بمنظور تولید سطح مشترک وسیع متضمن هیچگونه سودی نخواهد بود.

جدول ۲ نمونه ای از نتایج مربوط به دستگاه های مجاور کننده مختلف را نشان میدهد و از جدول مذکور مشخص میشود که ستونهای پاششی یا سینی دار، دستگاه های مفیدی در مورد سیستمهای با واکنش سریع (یا M بزرگ) محسوب میشوند در حالیکه مجاورکننده های حبابی برای واکنشهای کند مورد استفاده قرار می گیرند (یا M کوچک).

استفاده از مقادیر حلالیت بعنوان کلیدی در تعیین رژیم سینتیکی

برای واکنشهایی که در فیلم انجام میگیرند، از ضریب توزیع فازها H میتوان دریافت که مقاومت فاز گاز احتمالا "قابل اهمیت میباشد و یا خیر.

برای نشان دادن این مطلب معادله مربوط به انتقال جرم مستقیم A را از میان فیلم های گاز و مایع مینویسیم:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}}} \Delta p_A \quad (26)$$

gas film liquid film

برای گازهایی با حلالیت ناچیز، H_A بزرگ است و بنابراین در صورتیکه تمام عوامل بدون تغییر بمانند معادله سرعت فوق نشان میدهد که مقاومت مایع قابل توجه

جدول ۲ - مشخصات دستگاه‌های محاور کننده گاز - مایع ، اقتباس از

Westerterp و Kramers (۱۹۶۴)

نوع محاور کننده	مساحت سطح مشترک	مساحت سطح مشترک	حجم مایع	حجم فیلم
	حجم مایع	حجم راکتور	حجم مایع	حجم فیلم
	m^2/m^3	m^2/m^3	m^3	m^3
ستون پاشی	~ ۱۲۰۰	~ ۶۰	~ ۵/۰۵	~ ۱۰-۲۰
ستون پر شده	۱۲۰۰	۱۰۰	۵/۰۸	۱۰-۱۰۰
ستون سینی دار	۱۰۰۰	۱۵۰	۵/۱۵	۴۰-۱۰۰
محاور کننده حبابی				
با بهم زن	۲۰۰	۲۰۰	۵/۹	۱۵۰-۱۸۰
محاور کننده حبابی	۲۰	۲۰	۵/۹۸	۴۰۰۰-۱۰۰۰۰

خواهد بود . عکس مطلب مذکور در مورد گازهایی با جلالیت زیاد صادق میباشد . بنابراین ملاحظه میکنیم که :

در مورد گازهای بسیار محلول مقاومت فیلم گاز کنترل کننده است .

در مورد گازهای کم محلول مقاومت فیلم مایع کنترل کننده است .

نظر باینکه جذب یک گاز بسیار محلول بسادگی میسر بوده و مقاومت اصلی در

فاز گاز قرار دارد ، افزودن یک فاز مایع محتوی جسم B بمنظور افزایش میزان جذب

موردی نخواهد داشت . بالعکس جذب یک گاز کم محلول مشکل بوده و مقاومت اصلی در

فاز مایع قرار خواهد داشت . و بنابراین انجام واکنشی در فاز مایع میزان جذب را بالا

خواهد برد .

پس نتیجه میگیریم که اگر واکنش کمک قابل توجهی بجذب گازی نماید ، انحلال

گاز مورد نظر ناچیز و احتمالاً مقاومت فاز مایع ، کنترل کننده میباشد .

مطالعه قرائن رژیم سینتیکی بروش تجربی

آنچه در این مورد لازم می‌باشد، دستگامی است که دارای قابلیت انعطاف کافی بمنظور مطالعه تغییرات متغیرها بطور مستقل و معلوم بوده و بتوان با استفاده از آن اثرات این تغییرات را بر روی سرعت واکنش بررسی نمود. اکنون کاربرد این اطلاعات را بمنظور تعیین رژیم سینتیکی با استفاده از یک محاور کننده ایده‌آل که به رآکتور مخلوط کننده با اثر مضاعف موسوم است مطابق شکل ۳ توضیح می‌دهیم.

مشخصات خاص این دستگاه بشرح زیر است.

جریان گاز و مایع بصورت مخلوط بوده و در نتیجه ترکیب نسبی در منطقه اصلی فازها یکساخت و شدت اختلاط در دو فاز را میتوان مستقلاً تغییر داد.

نسبت سطح به حجم را ممکنست با تغییر سطح مشترک تماس تغییر داد. غلظت ترکیب شونده‌ها را میتوان با تغییر شدت و یا ترکیب نسبی خوراک، ورودی بالا و پائین برد.

بدلیل وجود جریان مخلوط در دو فاز، سرعت‌های جذب و واکنش را ممکنست مستقیماً با استعاده از بیلان مواد بدست آورد، مثلاً "بر مبنای واحد حجم مایع برای سازنده B خواهیم داشت:

$$-r_{B,i} = -\frac{1}{V_i} \frac{dN_B}{dt} = \frac{C_{B0} X_B}{\tau_i} = \frac{v_i(C_{B0} - C_B)}{V_i} \quad (27)$$

و یا برای سازنده A بر مبنای حجم مایع داریم

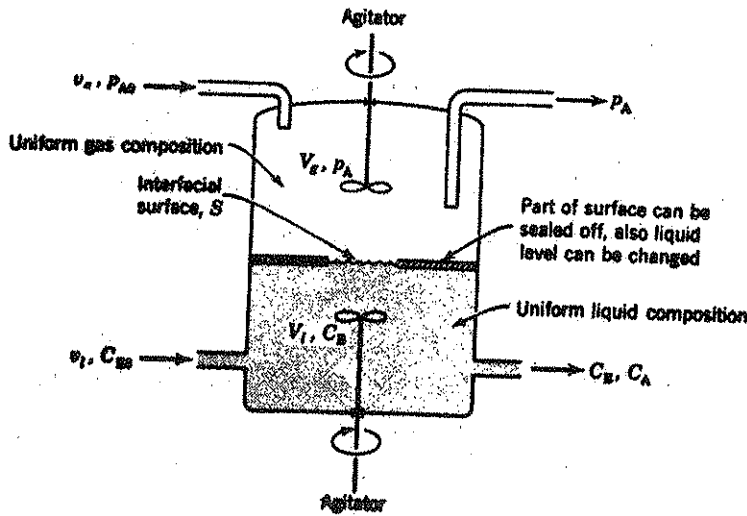
$$-r_{A,i} = -\frac{1}{V_i} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{r_{B,i}}{b} = \frac{v_{inerts} \pi}{RTV_i} \left[\left(\frac{p_A}{p_{inerts}} \right)_{in} - \left(\frac{p_A}{p_{inerts}} \right)_{out} \right] \quad (28)$$

به همین ترتیب بر مبنای واحد سطح برای سازنده B خواهیم داشت:

$$-r_B'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -r_{B,i} \cdot \frac{V_i}{S} = \frac{v_i(C_{B0} - C_B)}{S} \quad (29)$$

برای A:

$$-r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{r_B''}{b} = \frac{v_{inerts} \pi}{RTS} \left[\left(\frac{p_A}{p_{inerts}} \right)_{in} - \left(\frac{p_A}{p_{inerts}} \right)_{out} \right] \quad (30)$$



شکل ۳ - مجاور کننده ایده آل آزمایشی، واکتور مخلوط کننده با اثر
مضاعف که برای مطالعه سرعت سیستم های سیال - سیال
مناسب میباشد.

اکنون چگونگی انجام و تفسیر آزمایش با این دستگاه را بیان مینمائیم.
تفسیرات زیر را در متغیرهای سیستم فرض میکنیم:

افزایش اختلاط در فاز گاز - اگر در نتیجه این عمل سرعت جذب و یا واکنش
زیاد شود، مقاومت فاز گاز اهمیت خواهد داشت و در غیر اینصورت از مقاومت فاز گاز
میتوان صرف نظر نمود.

تغییر در V_l ، S و یا هر دو:

(الف) - اگر dN_A/dt مستقل از V_l ولی متناسب با S باشد، $M > 4$

بوده و با حالات A, B, C و یا D سروکار خواهیم داشت.

(ب) - اگر هر دو متغیر S و V_l تا حدودی بر dN_A/dt موثر باشند،

$0.0004 < M < 4$ و با حالات E, F, و G سروکار خواهیم داشت.

(ج) - اگر dN_A/dt متناسب با V_l ولی مستقل از S باشد $M < 0.0004$

و با حالت H سروکار داریم.

اکنون که دریافتیم سیستم مورد نظر در چه رژیم قرار دارد، میتوانیم حالت خاص مربوط به آنرا نیز با تغییر عوامل فیزیکی تعیین نمائیم. مسائل ۷ تا ۱۱ انتهای این فصل به تجزیه و تحلیل چنین مطالبی اختصاص داده شده است.

روشهای مربوط به تنظیم معادلات سرعت و تعیین مرحله کنترل کننده رژیمها را، که ذیلاً ذکر خواهد گردید میتوان در سایر حالات و موارد نیز بکار برد. ما این مطالب را در مورد سیستمهای زیر مختصراً توضیح میدهیم.

سرعت واکنشهای Slurry

در این واکنشگازی را که محتوی ترکیب شونده A میباشد بصورت خبابهایی از داخل مایع B که در آن کاتالیزر جامد بصورت معلق قرار دارد عبور میدهند و جسم A در سطح دانههای کاتالیزر با B ترکیب میشود. برای چنین سیستمهای مقاومتهای زیر بطور پشت سر هم عمل مینمایند. به شکل ۴ نگاه کنید.

مرحله ۱ - ترکیب شونده A برای رسیدن به سطح مشترک گاز - مایع بایستی از فیلم گاز عبور نماید.

مرحله ۲ - جسم A برای رسیدن به منطقه اصلی مایع میباید از فیلم مایع عبور کند.

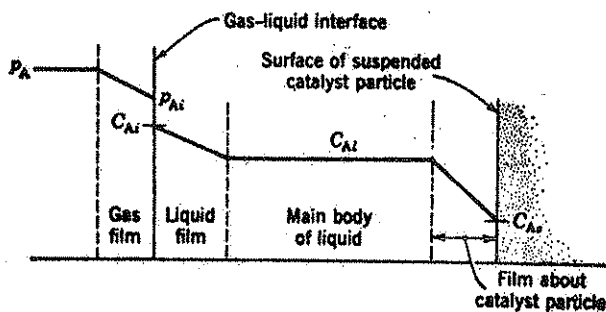
مرحله ۳ - جسم A برای رسیدن به سطح کاتالیزر بایستی از فیلم مایع محیط بردانههای کاتالیزر گذر نماید.

مرحله ۴ - جسم A در سطح دانههای کاتالیزر با مولفه مایع ترکیب میشود.

فرض میکنیم B باندازه کافی زیاد باشد بنحوی که واکنش سطحی را بتوان نسبت به A از درجه اول و با سرعت ثابت k_1 فرض نمود. همچنین عوامل زیر را در نظر میگیریم:

$$a_1 = \frac{\text{مساحت سطح مشترک}}{\text{حجم مایع}}$$

$$a_2 = \frac{\text{سطح دانههای کاتالیزر معلق}}{\text{حجم مایع}}$$



شکل ۴ - مقاومت‌های موجود در مقابل ترکیب شونده گازی برای رسیدن

به سطح دانه‌های معلق کاتالیزور در یک راکتور slurry

در نتیجه سرعت مراحل مختلف بصورت زیر بیان خواهد گردید:

$$\begin{aligned}
 -r_{A,i} &= -\frac{1}{V_i} \frac{dN_A}{dt} = k_{Ag} a_i (p_A - p_{Ai}) = k_{Ai} a_i (C_{Ai} - C_{Ai}) \\
 &= k'_{Ai} a_i (C_{Ai} - C_{As}) = k_1 a_s C_{As}
 \end{aligned} \quad (۲۱)$$

و پس از ترکیب خواهیم داشت:

$$-r_{A,i} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a_i} + \frac{H_A}{k_{Ai} a_i} + \frac{H_A}{k'_{Ai} a_s} + \frac{H_A}{k_1 a_s}} p_A \quad (۲۲)$$

gas-liquid interface catalyst surface

تشخیص آنکه مقاومت اولیه در سطح مشترک گاز - مایع و یا در سطح دانه‌های کاتالیزور قرار دارد بسیار مهم است. این مطلب با تغییر مساحت سطح مشترک گاز - مایع و مقدار کاتالیزور معلق در مایع بطور مجزا روشن میشود. و از این طریق میتوان بهترین حالت افزایش مقیاس فرآیند مورد نظر را تعیین کرد.

تنظیم معادله ۲۲ بشکل زیر در تطبیق نتایج سرعت مربوط به این سیستم بسیار

مفید میباشد.

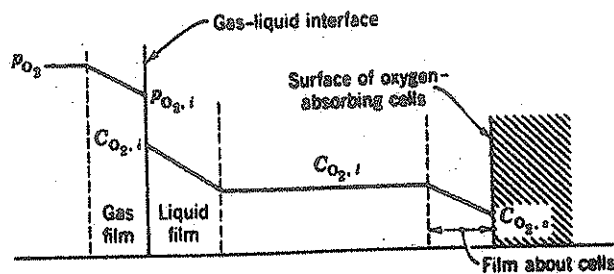
$$\frac{p_A}{-r_{A,i}} = \left(\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Ai}} \right) \frac{1}{a_i} + \left(\frac{H_A}{k'_{Ai}} + \frac{H_A}{k_1} \right) \frac{1}{a_s} = C_1 \frac{1}{a_i} + C_2 \frac{1}{a_s} \quad (۲۳)$$

فیدرئاسیون ترکیبات آلی را میتوان نمونه‌ای از کاربرد راکتورهای slurry دانست، و نظر باینکه در این مورد فیدرژن خالص بکار برده میشود، مقاومت فاز گاز وجود نخواهد داشت.

فرمانتاسیون در هوا

در این حالت اکسیژن موحود در فاز گاز بایستی به سطح سلولهای در حال رشد واقع در مایع برسد. از این نظر شکل معادله سرعت این وضعیت مشابهت زیادی با راکتور slurry دارد و شکل ۵ غلظتها و مقاومتهای موحود را نشان میدهد.

مسئله اساسی در این فرمانتورها رساندن و توزیع اکسیژن کافی جهت تنفس سلولها بوده و این امر مستلزم حفظ غلظت اکسیژن بمیزانی بالاتر از یک حد بحرانی است. باین منظور سطح مشترک گاز - مایع را بایستی بزرگ اختیار نمود. همچنین در این سیستمها غالبا "مقاومت فیلم مایع کنترل کننده میباشد.



شکل ۵ - مقاومت در برابر جذب اکسیژن بوسیله سلولها در یک فرمانتور هوایی.

تذکراتی در مورد سرعت واکنشها

سطح مشترک فازها معمولا " بصورت یک لایه ساکن (تئوری فیلمی) و یا سطحی - که بطور مداوم توسط نوعی مکانیسم گردابی تحدید میگردد (تئوریهای تحدید سطح) در نظر گرفته میشود. ولی مطالعات اخیر نشان داده است که وجود ناخالصی در مایع میتواند خواص و رفتار سطح مشترک را کاملا تغییر دهد. این ناخالصیها در سطح مشترک تجمع یافته و بواسطه اثر پیچیده نیروهای مربوطه به کشش سطحی به یک ناحیه فعال تبدیل میشود که در آن انشعابات سیال و جریانهای سریع مشاهده میشوند. این پدیده به اثر مارانگونی (Marangoni) موسوم است. غالبا " مقدار ناچیزی از ناخالصی سبب آغاز این اثر میگردد که معمولا با کاهش ضریب انتقال حریم همراه میباشد.

بخطرات دخالت اثر مارانگونی و با توجه باینکه مقادیر پارامترهای سیستم $(k, H_A, k_{11}, k_{22}, \text{ و غیره})$ اغلب نامعلوم هستند نتیجه میشود که در بسیاری از موارد بهترین وضعی که میتوان انتظار داشت تعیین رژیم واقعی سرعت (حالات A تا H) است و سپس بایستی از سادهترین شکل معادلات مربوطه این رژیم استفاده کرد. معمولاً اطلاعات فوق برای افزایش مقیاس و انتخاب بهترین دستگاههای مجاور کننده کافی است.

اگر بخواهند از واکنش شیمیائی بمنظور افزایش سرعت جذب یک گاز کم محلول استفاده نمایند (گازهای بسیار محلول نیازی به واکنش ندارند) مسلماً "احتیاج به یک ترکیب شونده مایع خواهند داشت که سرعت ترکیب آن زیاد باشد. در این وضعیت واکنش معمولاً "محدود به ناحیه سطح مشترک بوده و بنابراین با حالات A, B, C, یا D سروکار خواهد بود و در مقیاس صنعتی در این موارد معمولاً "از برج استفاده میکنند (به جدول ۲ و مباحث مربوط مراجعه کنید).

اگر واکنش را بمنظور تهیه محصولات آن انجام دهند مثل کلروراسیون هیدروکربورها و یا هیدروژناسیون هیدروکربورهای اشباع نشده، ممکنست با انواع واکنشهای کند و با سرعت و در نتیجه هر یک از رژیمهای A تا H سروکار پیدا نمایند.

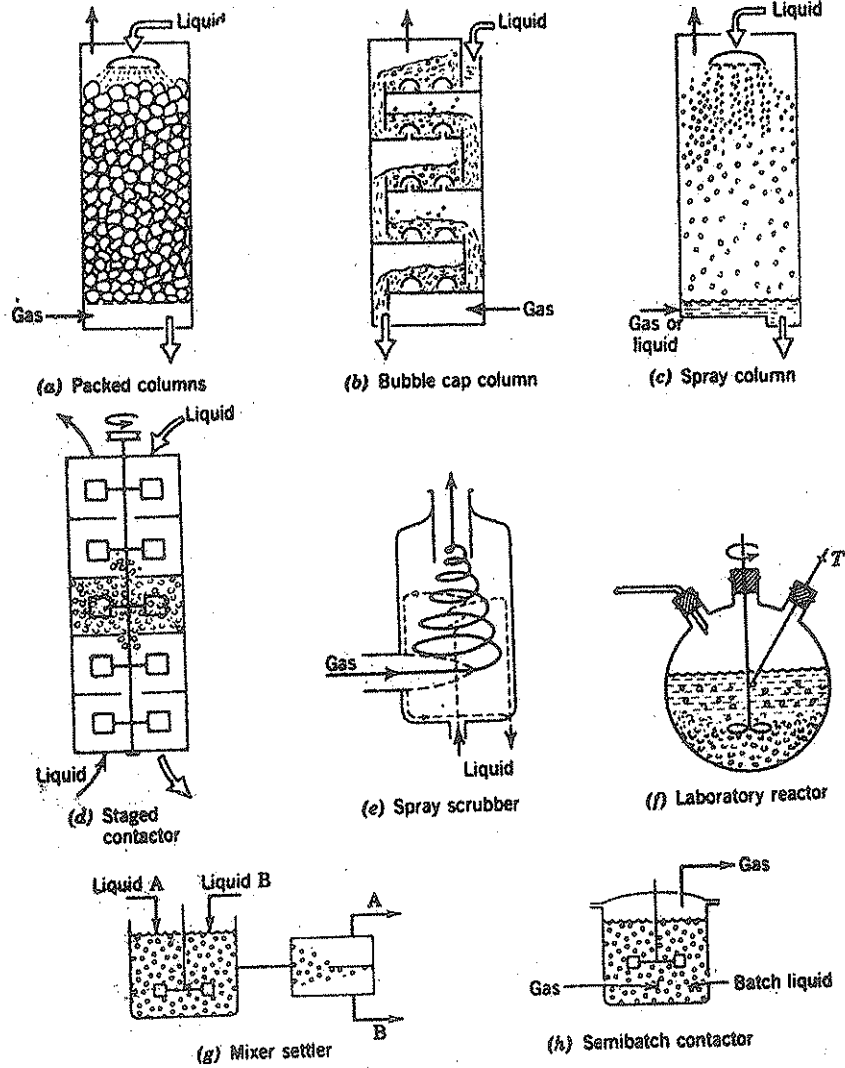
در مقیاس صنعتی برای واکنشهای کند اغلب از مجاور کنندههای حبابی استفاده میگردد.

گاریت در طراحی

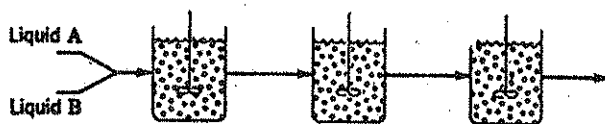
شکل ۱ انواع مختلف دستگاههای مجاور کننده سیال - سیال را نشان میدهد.

باید توجه کرد که در بسیاری از دستگاههای مورد استفاده a تا g حرایتهایی برقرار میشوند که میتوان آنها را plug موازی و یا معکوس فرض کرد. انواع دیگر مجاور کنندهها مانند ظروف اختلاط تک واحدی دستگاه توام مخلوط کننده - جدا کننده و یا مجموعه‌ای از واحدهای مذکور g تا z نیز به میزان وسیعی بکار برده میشوند.

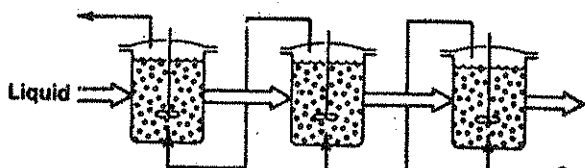
در انتخاب دستگاه بایستی تعیین شود که به مقادیر بزرگ S و یا V_{11} نیازی وجود دارد یا خیر و دانستن این مطلب مستلزم آگاهی از رژیم سینتیکی حاکم بر سیستم میباشد (حالات A تا H شکل ۱). عامل دیگری که اطلاع از آن ضروری است مسئله نیاز به جدا سازی A از فاز گاز به میزان زیاد است. پاسخ این دو سؤال نوع دستگاه مجاور کننده را مشخص نموده و نیز معین میکند که به سیستمهای چند واحدی و یا برج احتیاجی وجود دارد یا خیر.



شکل ۶ - دستگاه‌های مورد استفاده برای مجاورت فازهای سیال - سیال
 همراه با واکنش: (a - d) عملکردهای پرحی، (e - h) دستگاه‌های اختلاط تک واحدی بصورت ناپیوسته و پیوسته،
 (i) دستگاه‌های اختلاط چند واحدی با جریانهای موازی و
 (j) ظروف اختلاط چند واحدی با جریان معکوس.



(i) Cocurrent staged contactors



(j) Countercurrent staged contactors

دنباله شکل ۶

اکنون مراحل طراحی سیستمهایی که در آن فازها بایستی جریان plug معکوس و یا جریان مخلوط داشته باشند را با استفاده از اشکال ساده‌تر معادلات سرعت توضیح میدهیم. بدیهی است که روشهای مذکور را میتوان در مورد سایر معادلات سرعت نیز تعمیم داد.

در این فصل از علامات اختصاری زیر استفاده میکنیم:

a : سطح تماس فصل مشترک بازای واحد حجم برج

f : جزء حجمی فازی که در آن واکنش انجام میگردد.

i : هر یک از شرکت کنندگان در واکنش (ترکیب شونده یا محصول)

S, A, B, R : شرکت کنندگان در واکنش

U : مولفه بی اثر یا حامل در یک فاز. بنابراین ترکیب شونده، محصول و یا جسم

نفوذ کننده نمیتواند باشد.

T : کل مولها در فاز مایع

$Y_A = p_A/p_V$: مولهای جسم بی اثر در گاز / مولهای A

$X_A = C_A/C_V$: مولهای جسم بی اثر در مایع / مولهای A

G', L' : شدت جریان مولی تمام گاز و مایع بر حسب یک فوت مربع از سطح مقطع برج

$G = G'p_0/\pi$: شدت جریان مولی جسم بی اثر در فاز گاز بطرف بالای برج بازای

یک فوت مربع از سطح مقطع برج.

$L = L' C_A / C_T$: شدت جریان مولی جسم بی اثر در فاز مایع بطرف پایین برج بازای یک فوت مربع از سطح مقطع برج
با استفاده از این علامات اختصاری خواهیم داشت :

$$\begin{aligned} \pi &= p_A + p_B + \dots + p_U \\ C_T &= C_A + C_B + \dots + C_U \end{aligned} \quad (۲۴)$$

$$dY_A = d\left(\frac{p_A}{p_U}\right) = \frac{p_U dp_A - p_A dp_U}{p_U^2} \quad (۲۵)$$

$$dX_A = d\left(\frac{C_A}{C_U}\right) = \frac{C_U dC_A - C_A dC_U}{C_U^2} \quad (۲۶)$$

اکنون نحوه‌های مختلف تماس فازها را در نظر میگیریم .

برج‌های مناسب برای واکنشهای سریع ، حالات A, B, C یا D

انتقال جرم مستقیم بدون واکنش شیمیایی - برای تعیین ارتفاع برج بایستی در تمام موارد معادله سرعت را با رابطه بیلان مواد ترکیب نمود . معادله سرعت تابعی از غلظت‌های ترکیب شونده و بیلان مواد تغییرات غلظت ترکیب شونده‌گان داخل برج را بیکدیگر ارتباط میدهد .

عملکردی را در حالت مداوم و جریان معکوس در نظر میگیریم . در انتقال جرم مستقیم بدون واکنش شیمیایی تنها یک مؤلفه انتقالی وجود دارد و در نتیجه بیلان مواد در یک جزء حجم بصورت زیر برقرار خواهد گردید :

$$(۲۷ الف) \quad (A \text{ گرفته شده بوسیله مایع}) = (A \text{ خارج شده از گاز})$$

یا

$$\begin{aligned} GdY_A &= LdX_A = \frac{G\pi dp_A}{(\pi - p_A)^2} = \frac{LC_T dC_A}{(C_T - C_A)^2} \\ &= d\left(\frac{G'p_A}{\pi}\right) = d\left(\frac{L'C_A}{C_T}\right) = \frac{G' dp_A}{\pi - p_A} = \frac{L' dC_A}{C_T - C_A} \quad ((۲۷ ب)) \end{aligned}$$

در سیستمهای رقیق $C_A \ll C_T$ و $p_A \ll \pi$ بوده و در نتیجه $L \approx L'$ و $G \approx G'$ و معادله ۳۷ بشکل زیر ساده خواهد شد:

$$\frac{G}{\pi} dp_A = \frac{L}{C_T} dC_A \quad (38)$$

در هر نقطه داخل برج، شدت انتقال A بازای واحد سطح فصل مشترک با معادله زیر بیان میشود:

$$-r_A' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_{Ag}(p_A - p_{A1}) = k_{Al}(C_{A1} - C_A) \quad (39)$$

ترکیب بیلان مواد، معادله ۳۷، و رابطه سرعت، معادله ۳۹، امکان محاسبه ارتفاع برج را فراهم مینماید، بنابراین برای جذب بدون واکنش شیمیایی خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} h &= \frac{G}{a} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dY_A}{-r_A'} = G\pi \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{Ag}a(\pi - p_A)^2(p_A - p_{A1})} \\ &= LC_T \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{k_{Al}a(C_T - C_A)^2(C_{A1} - C_A)} \\ &= G' \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{k_{Ag}a(\pi - p_A)(p_A - p_{A1})} \\ &= L' \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{k_{Al}a(C_T - C_A)(C_{A1} - C_A)} \end{aligned} \quad (40)$$

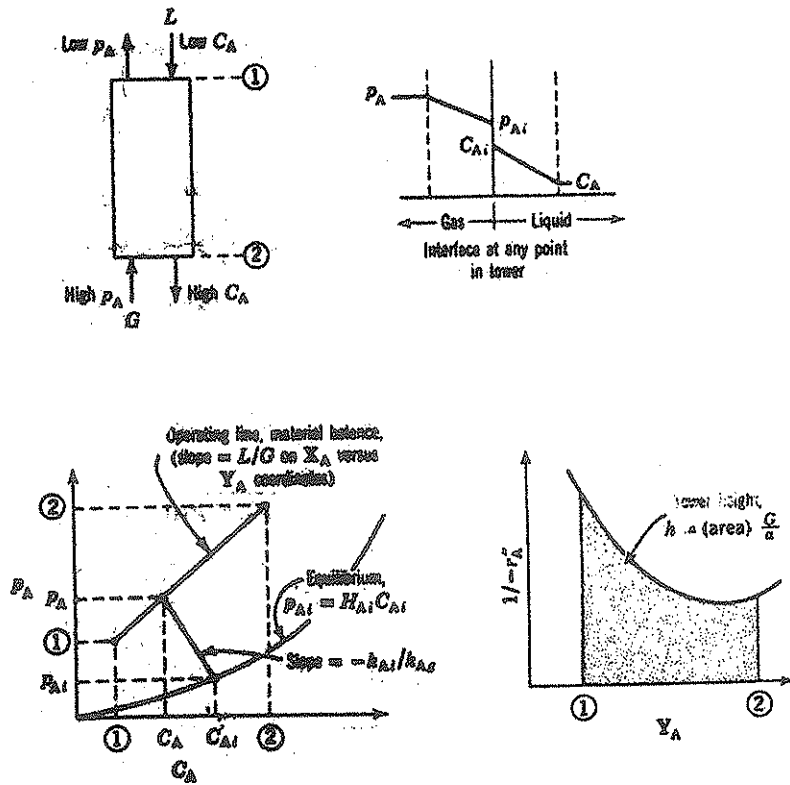
مجدداً " چون در سیستمهای رقیق $L \approx L'$ و $G \approx G'$ است نتیجه خواهد شد:

$$h = \frac{G}{\pi k_{Ag}a} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{p_A - p_{A1}} = \frac{L}{C_T k_{Al}a} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_{A1} - C_A} \quad (41)$$

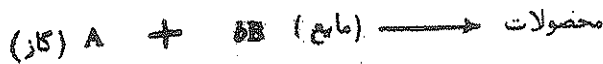
شکل ۷، مراحل طراحی سیستمهایی با جریان معکوس را نشان میدهد. برای عملکردهای با جریان موازی (جریان پائین رونده گاز) در تمام معادلات بجای G بایستی G - قرار داده شود.

انتقال جرم همراه با واکنش شیمیایی - در انتقال جرم همراه با واکنش شیمیایی، معادله سرعت شامل غلظتهای هر دو ترکیب شونده میباشد. بنابراین برخلاف جذب ساده و یا استخراج، بیلان مواد در این مورد بایستی غلظتهای هر دو ترکیب شونده را در داخل برج بیکدیگر ارتباط دهد.

روش طراحی در این حالت را میتوان با در نظر گرفتن یک واکنش تقریباً عمومی



شکل ۷ - روش طراحی برای انتقال جرم مستقیم بدون واکنش شیمیایی.



که سرعت آن بین متوسط تا بی نهایت تند تغییر نموده و جریان فازها بصورت plug و معکوس باشد، بخوبی توضیح داد. نظر باینکه واکنش محدود به ناحیه‌ای نزدیک فصل مشترک فازها است، تئوری فیلمی قابل استفاده بوده و معادله سرعت از بین رفتن ترکیب شونده‌ها با روابط ۱۲ و ۱۷ یا ۲۰ بیان میگردد.

بیلان مواد برای A و B با توجه باینکه از دو ترکیب شونده، فقط در فاز گاز و B فقط در فاز مایع وجود دارد نوشته خواهد شد. ثانیا "بازای هر یک مول از A که ترکیب شود B مول از B مصرف میرسد و بنابراین مطابق معادله ۸، بیلان مواد دبیراسیالی برای جریان معکوس بصورت زیر برقرار میشود:

$$(۴۲ الف) \quad (B \text{ خارج شده از مایع}) = \frac{1}{b} (A \text{ خارج شده از گاز})$$

$$G dY_A = -\frac{L dX_B}{b} = G d\left(\frac{p_A}{p_U}\right) = -\frac{L}{b} d\left(\frac{C_B}{C_U}\right) \quad \text{یا:}$$

$$= d\left(\frac{G' p_A}{\pi}\right) = -\frac{1}{b} d\left(\frac{L' C_B}{C_T}\right) \quad (۴۲ ب)$$

برای عملکردهای با جریان موازی (جریان پایین رونده گاز) در تمام روابط بحای G بایستی G - قرار داده شود.

اختلاف مهم در معادلات بیلان ماده همراه با واکنش شیمیایی و بدون واکنش شیمیایی از مقایسه روابط ۳۷ و ۴۲ روشن میگردد.

ترکیب نسبی مواد در هر نقطه داخل برج را برحسب شرایط انتهایی بالانتگرال گیری از معادله ۴۲ میتوان بدست آورد.

$$G(Y_A - Y_{A1}) = -\frac{L(X_B - X_{B1})}{b} = G\left(\frac{p_A}{p_U} - \frac{p_{A1}}{p_{U1}}\right) = -\frac{L}{b}\left(\frac{C_B}{C_U} - \frac{C_{B1}}{C_{U1}}\right)$$

$$= \frac{G' p_A}{\pi} - \frac{G' p_{A1}}{\pi} = -\frac{1}{b}\left(\frac{L' C_B}{C_T} - \frac{L' C_{B1}}{C_{T1}}\right) \quad (۴۳)$$

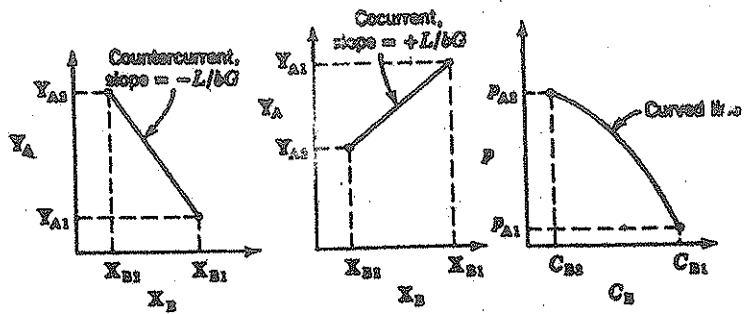
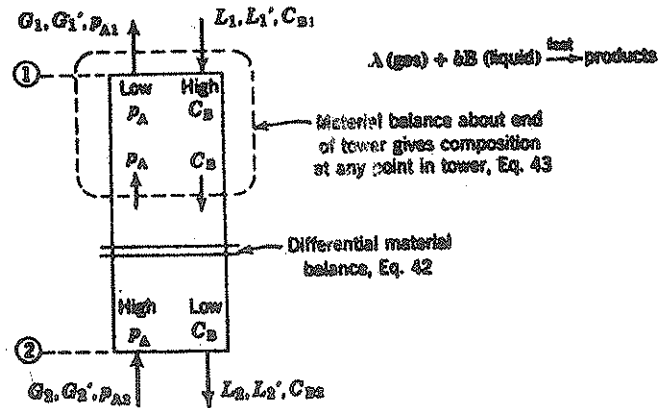
این روابط غلظتهای اجسام A و B موجود در فازها را در تمام برج بدست میدهد. مجدداً، در مورد جریانهای موازی بحای G ، G - قرار میدهم. در شکل ۸ بعضی از نمودارهای ترسیمی بیلان مواد نشان داده شده است. ولی در حالت کلی تنها یک نمودار بصورت خط مستقیم درمی آید.

در بعضی از حالات خاصی معادلات ۴۲ و ۴۳ ساده تر میشوند. مثلاً "وقتی تمام شرکت کنندگان در واکنش رقیق باشند $p_U \approx \pi$ و $C_U \approx C_T$ بوده و معادله دیفرانسیلی بیلان مواد بصورت زیر درخواهد آمد:

$$\frac{G}{\pi} dp_A = -\frac{L}{b C_T} dC_B \quad (۴۴)$$

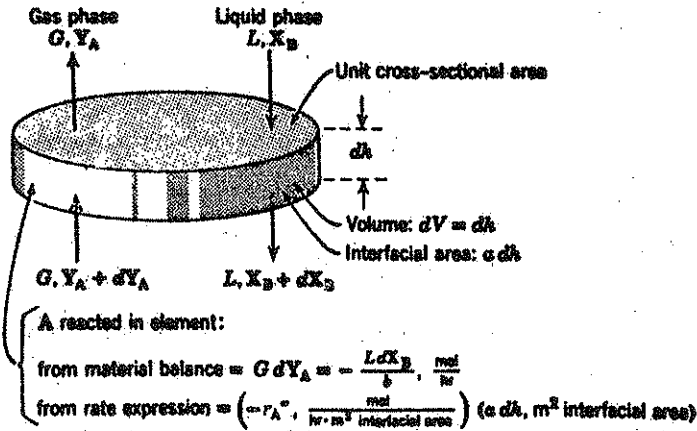
و در شرایط نقطه‌ای:

$$\frac{G}{\pi} (p_A - p_{A1}) = -\frac{L}{b C_T} (C_B - C_{B1}) \quad (۴۵)$$



شکل ۸ - طرز بدست آوردن بیلان مواد در برجها. خط مستقیم فقط در نمودار نسبت مولی حاصل میشود.

حالت خاص دیگر وقتی است که سازنده بی اثر و یا حامل وجود نداشته باشد. باین ترتیب هر فاز فقط محتوی یک ترکیب شونده خالص و محصولاتی خواهد بود که در آن فاز تجمع می یابند. در این حال L و G هر دو برابر صفر بوده و معادله بیلان مواد فقط شامل L' و G' میباشد. مثال ۵ یکی از اشکال ممکن بیلان مواد را نشان میدهد. ارتفاع برج از ترکیب معادله سرعت و بیلان مواد برای یک جزء بسیار کوچک از حجم برج مطابق شکل ۹ بدست می آید. باید توجه کرد که روابط سرعت یعنی معادلات ۶ و ۱۲، ۱۶، ۱۷ و ۲۰ بر حسب واحد سطح فصل مشترک بیان شده اند و بنابراین از بین رفتن مطابق رابطه زیر داده خواهد شد.



شکل ۹ - طرز بدست آوردن معادله طرح برج، وقتی واکنش محدود به ناحیه فصل مشترک گازها باشد.

$$\left(\frac{\text{مول ترکیب شده}}{\text{مساحت فصل مشترک (زمان)}} \right) \left(\frac{\text{مساحت فصل مشترک}}{\text{واحد حجم}} \right) (\text{ارتفاع جزء حجم})$$

$$= G dY_A = -\frac{L dX_B}{b}$$

$$= (-r_A) a dh \tag{۲۶}$$

پس از تنظیم و انتگرال گیری بر حسب A و B خواهیم داشت

$$h = G \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(-r_A) a} = \frac{L}{b} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(-r_A) a} \tag{۲۷}$$

که در رابطه فوق dY_A و dX_B بوسیله معادلات ۳۵ و ۳۶ داده میشوند. برای سیستمهای رقیق:

$$h = \frac{G}{\pi} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{(-r_A) a} = \frac{L}{b C_T} \int_{c_{B2}}^{c_{B1}} \frac{dc_B}{(-r_A) a} \tag{۲۸}$$

با قرار دادن معادله سرعت مثل روابط ۶، ۱۲، ۱۶ و ۱۷ یا ۲۰ در معادلات ۴۷ و ۴۸، ارتفاع برج محاسبه خواهد گردید. بدیهی است در بسیاری از موارد مقدار انتگرال را بایستی بروش ترسیمی و یا تحلیل عددی بدست آورد. مثال زیر طرز استفاده از این معادلات را نشان میدهد.

مثال ۱ - برج‌های مناسب برای عمل جذب مستقیم غلظت یک ناخالصی نامطلوب مثل A در هوا را بایستی بوسیله جذب در آب خالص از ۱/۰ درصد به ۰۲/۰ درصد برسانند. ارتفاع برج لازم برای عملکرد با جریان معکوس را بدست آورید. داده‌ها - از نظریکخواختی، کلیه کمیتها برحسب واحد مول، متر و ساعت بیان شده‌اند.

رای پرکن‌های مورد استفاده:

$$k_{\text{درد}} = 32,000 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{atm}$$

$$k_{\text{درد}} = 0.1/\text{hr}$$

قابلیت انحلال A در آب خالص برابر مقدار زیر است.

$$H_A = 125 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$

شدت جریان‌های مایع و گاز عبارتند از:

$$L \approx L' = 7 \times 10^6 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2$$

$$G \approx G' = 1 \times 10^6 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2 \quad \text{at } \pi = 1 \text{ atm}$$

حرم ویژه ملکولی مایع در تمام شرایط برابر است با:

$$C_T = 56,000 \text{ mol/m}^3$$

حل:

شکل E1 کمیت‌های معلوم در این نقطه را نشان میدهد. نظر باینکه با محلولهای رقیق سروکار است میتوان شکل ساده شده نیلان مواد یعنی معادله ۳۸ را بکار برد. پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$p_A - p_{A1} = \frac{L}{G} \frac{\pi}{C_T} (C_A - C_{A1})$$

یا:

$$p_A - 0.0002 = \frac{(7 \times 10^5)(1)}{(1 \times 10^5)(56,000)} (C_A - 0)$$

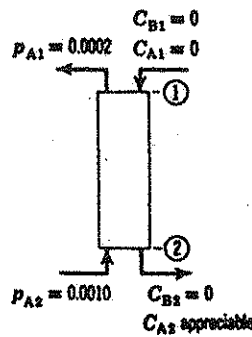
یا:

$$8000p_A - 1.6 = C_A$$

از رابطه فوق غلظت A موجود در محلول خروجی بدست می آید.

$$C_{A2} = 8000(0.0010) - 1.6 = 6.4 \text{ mol/m}^3$$

مقادیر مختلفی برای فشار جزئی A در برج انتخاب میکنیم سپس غلظت A موجود در مایع را حساب کرده و فشار جزئی تعادلی A مربوطه این غلظت را p_A^* بدست می آوریم. و آنگاه نیروی محرکه غلظتی کلی مربوطه جذب فیزیکی را محاسبه می نمائیم. این مراحل در جدول E1 مشاهده میشوند.



شکل E1

جدول E1

p_A	C_A	$p_A^* = H_A C_A$	$\Delta p = p_A - p_A^*$
0.0002	0	0	0.0002
0.0006	3.2	0.0004	0.0002
0.0010	6.4	0.0008	0.0002

ضریب کلی انتقال جرم بر مبنای حجم برج عبارتست از:

$$\frac{1}{K_{Ag}a} = \frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{La}a} = \frac{1}{32,000} + \frac{125 \times 10^{-6}}{0.1} = 0.001283$$

بنابراین:

$$K_{Ags} = 780 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}$$

ارتفاع برج با معادله ۴۱ داده میشود یا:

$$h = \frac{G}{\pi} \int \frac{dp_A}{(-r_A')a} = \frac{G}{\pi} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{K_{Ags} a \Delta p_A} = 1 \times 10^5 \int_{0.0002}^{0.0010} \frac{dp_A}{(780)(0.0002)} = 513 \text{ m}$$

تذکره - در اینجا فیلم مایع بیش از ۹۵ درصد مقاومت در مقابل انتقال حریم را ایجاد مینماید و بنابراین با خطای اندکی میتوان فرض کرد که این تحول بوسیله فیلم مایع کنترل میشود.

اکنون میخواهیم ببینیم که افزودن یک مایع قابل ترکیب با گاز چه اثری در عملکرد سیستم خواهد داشت.

مثال - برجهای مناسب برای غلظتهای زیاد ترکیب شونده مایع، حالت B جاذب غیر قابل ترکیب مثال ۱ را با یک مایع ترکیب پذیر که محتوی جسم B بغلظت زیاد میباشد. ($C_{B1} = 800 \text{ mol/m}^3$ یا تقریباً "۸/۰ نرمال)، تعویض مینمائیم. داده‌ها - واحد - موط:



که در فاز مایع انجام میگردد فوق‌العاده سریع است
فرض کنید که قابلیت نفوذ B و در آب یکسان میباشد. بنابراین:

$$k_{A1} = k_{B1} = k_i$$

حل

شکل E2 چگونگی جریانها را نشان میدهد. روش حل این مسئله به ترتیب زیر

است:

مرحله ۱ - رابطه بیلان مواد را برقرار و مقدار C_{B2} در جریان خروجی را محاسبه میکنیم.

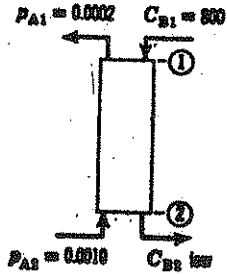
مرحله ۲ - تعیین میکنیم که کدام یک از دو شکل معادله سرعت را بایستی بکار

برد.

مرحله ۳ - ارتفاع برج را حساب مینمائیم .

مرحله ۱ - بهلان مواد - در مورد واکنش سریع در محلولهای رقیق از معادله ۴۵ خواهیم داشت :

$$p_A - p_{A1} = \frac{L\pi}{GbC_T} (C_{B1} - C_B)$$



شکل ۳۲

$$p_A - 0.0002 = \frac{(7 \times 10^3)(1)}{(1 \times 10^3)(56,000)} (800 - C_B)$$

یا :

$$8000p_A = 801.6 - C_B$$

بنابراین غلظت B خروجی از برج برابر است با

$$C_{B2} = 801.6 - 8000(0.0010) = 793.6 \text{ mol/m}^3$$

مرحله ۲ - شکل معادله سرعت مورد استفاده : هر دو انتهای برج را در نظر میگیریم :

$$\begin{cases} k_{A0}ap_A = (32,000)(0.0002) = 64 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2 \\ k_{i0}C_B = (0.1)(800) = 80 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2 \end{cases}$$

در بالای برج

$$\begin{cases} k_{A0}ap_A = 32 \\ k_{i0}C_B = 79.36 \end{cases}$$

در پایین برج

در هر دو انتهای برج $k_{A0}ap_A < k_{i0}C_B$ بنابراین مقاومت فاز گاز کنترل کننده بوده و معادله ۱۲ قابل استفاده است .

مرحله ۳ - ارتفاع برج - از معادلات ۴۸ و ۱۲ خواهیم داشت :

$$h = \frac{G}{\pi} \int \frac{dp_A}{(-r_A^2)a} = \frac{G}{\pi} \int_{p_{A2}}^{p_{A0}} \frac{dp_A}{k_{A0} a p_A} = 1 \times 10^5 \int_{0.0002}^{0.0010} \frac{dp_A}{32,000 p_A} = 5.0 \text{ m}$$

تذکر - با وجود آنکه در جذب فیزیکی فاز مایع کنترل کننده می باشد ، الزامی ندارد که وقتی هم جذب همراه با واکنش شیمیایی است فاز مایع همچنان کنترل کننده سیستم باقی بماند .

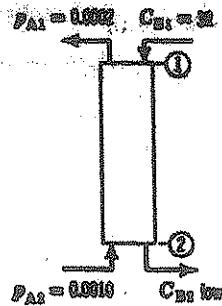
در حقیقت مشاهده میکنیم که در این حالت سرعت فرآیند فقط تحت تاثیر فاز گاز قرار میگیرد و واکنش شیمیایی تنها مقاومت فیلم مایع را حذف مینماید همچنین به بهبود قابل توجه عملکرد سیستم از ۵۰۰ متر به ۵ متر نیز بایستی توجه کرد .

مثال ۲ - برجهای مناسب برای غلظتهای کم ترکیب شونده مایع ، حالت A :

مثال ۲ را با فرض آنکه غلظت B در خوراک ورودی بجای $C_{B1} = 32 \text{ mol/m}^3$ برابر 800 mol/m^3 باشد ، مجدداً حل کنید .

حل :

شکل E3 جریانهای معلوم برج را نشان میدهد . این مسئله را با برقراری بیلان مواد ، مطالعه شکل معادله سرعت و استفاده از معادله عملکرد برای ارتفاع برج حل میکنیم .



شکل E3

مرحله ۱ - بیلان مواد - مطابق شکل ۲ ، برای هر نقطه داخل برج از معادله ۴۵ خواهیم داشت :

$$8000 p_A = 33.6 - C_B$$

بنابراین در انتهای برج

$$C_{B2} = 33.6 - (8000)(0.0010) = 25.6 \text{ mol/m}^3$$

مرحله ۲ - شکل مورد استفاده معادله سرعت - هر دو انتهای برج را در نظر میگیریم:

$$\begin{cases} k_{Ag}a p_A = 6.4 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^3 \\ k_{iA}C_B = 3.2 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^3 \end{cases} \quad \text{در بالای برج}$$

$$\begin{cases} k_{Ag}a p_A = 32 \\ k_{iA}C_B = 2.56 \end{cases} \quad \text{در پایین برج}$$

در هر دو انتهای برج $k_{Ag}p_A > k_{iA}C_B$ و بنابراین واکنش در داخل فیلم مایع انجام میگیرد و در نتیجه از معادله ۶ بایستی استفاده کرد یا:

$$-r_A' = \frac{H_A C_B + p_A}{1/k_{Ag} + H_A/k_i}$$

مرحله ۳ - ارتفاع برج - برای نقاط مختلفه برج مقدار $H_A C_B + p_A$ را مطابق جدول E3 بدست می آوریم.

جدول E3

p_A	C_B from Material Balance	$H_A C_B$	$p_A + H_A C_B$
0.0002	32.0	0.0040	0.0042
0.0006	28.8	0.0036	0.0042
0.0010	25.6	0.0032	0.0042

بنابراین ارتفاع برج از معادلات ۴۸ و ۶ محاسبه خواهد شد.

$$h = \frac{G}{\pi} \int \frac{dp_A}{(-r_A')a} = \frac{G}{\pi} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{1/k_{Ag} + H_A/k_i}{H_A C_B + p_A} dp_A$$

$$= 1 \times 10^5 \int_{0.0002}^{0.0010} \frac{(0.001283) dp_A}{0.0042} = 24.4 \text{ m}$$

مثال ۴ - برجهای مناسب برای غلظتهای متوسط ترکیب شونده مایع، حالات A و B مثال ۲ را با فرض آنکه در خوراک $C_B = 128 \text{ mol/m}^3$ باشد، محسدا

حل نمائید.

حل:

با مراجعه به شکل E4 ، مسئله را مطابق مثال قبل حل میکنیم .

مرحله ۱ - بهمان مواد - مطابق مثال ۲ و ۳ برای هر نقطه داخل برج داریم

$$C_B = 129.6 - 2000P_A \quad \text{با استفاده از این رابطه در انتهای برج: } C_B = 121.6$$

بدست میآید .

مرحله ۲ - شکل معادله سرعت مورد استفاده - هر دو انتهای برج را در نظر میگیریم .

$$\begin{cases} k_{Aa}P_A = 6.4 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^2 \\ k_{Bb}C_B = 12.8 \text{ mol/hr}\cdot\text{m}^2 \end{cases} \quad \text{در بالای برج}$$

$$\begin{cases} k_{Aa}P_A = 32 \\ k_{Bb}C_B = 12.16 \end{cases} \quad \text{در پایین برج}$$

در بالای برج $k_{Aa}P_A < k_{Bb}C_B$ و بنابراین از معادله ۱۲ باید استفاده کرد .

در پایین برج $k_{Aa}P_A > k_{Bb}C_B$ و بنابراین معادله ۶ را با پستی بکار برد .

اکنون شرایطی را بدست میآوریم که ناحیه واکنش در فصل مشترک فازها قرار

گیرد و شکل معادله سرعت تغییر نماید . این حالت وقتی اتفاق میافتد که:

$$k_{Aa}P_A = k_{Bb}C_B \quad 3.2 \times 10^5 P_A = C_B$$

از حل معادله فوق و بهمان مواد روشن میشود که تغییر در $P_A = 0.000395$ صورت میگیرد .

مرحله ۳ - ارتفاع برج - سرعت واکنش از جدول E4 بدست میآید و همچنانکه انتظار

میروود در نقطه $P_A = 0.000395$ سرعتهای محاسبه شده از معادلات ۶ و ۱۲

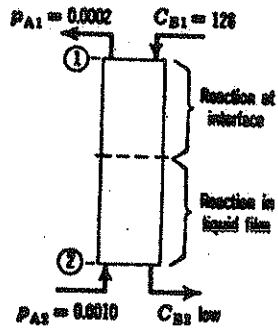
بکسان خواهند بود .

ارتفاع برج را با انتگرال گیری بروش ترسیمی و با عبوری بترتیب زیر میتوان

بدست آورد .

قسمت تحتانی h + قسمت فوقانی h = h

$$\begin{aligned} &= \frac{G}{\pi} \int_{0.0002}^{0.000395} \frac{dP_A}{k_{Aa}P_A} + \frac{G}{\pi} \int_{0.000395}^{0.0010} \frac{1/k_{Bb}C_B + H_A k_{Aa}}{P_A + H_A C_B} dP_A \\ &= \frac{(1 \times 10^5)}{(32,000)} \left(\ln \frac{3.95}{2} \right) + (1 \times 10^5) \frac{(1/780)(0.000605)}{(0.0162)} \\ &= 2.1 + 4.8 = 6.9 \text{ m} \end{aligned}$$

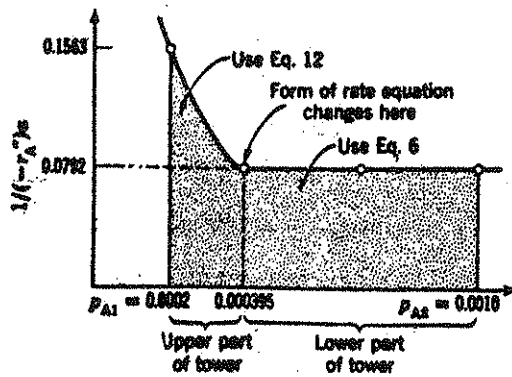


شکل E4a

حدول E4

P_A	C_B	$H_A C_B$	$P_A + H_A C_B$	$K_{La} a$	$(-r_A') a$	$\frac{1}{(-r_A') a}$
0.0002				32,000	6.4	0.1563
0.000395				32,000	12.64	0.0792
0.000395	126.4	0.0158	0.0162	780	12.64	
0.0007	124.0	0.0155	0.0162	780	12.64	0.0792
0.0010	121.6	0.0152	0.0162	780	12.64	0.0792

در شکل E4b خلاصه حل مسئله مشاهده میشود.



شکل E4b

تفکر - در این مثال ملاحظه میگرد که دو ناحیه کاملاً مشخص وجود دارد. شرایط ممکنست بنحوی باشد که حتی ناحیه سوم نیز تشکیل شود. مثلاً "اگر مایع ورودی محتوی مقدار غیر کافی از ترکیب شونده باشد، نقطه‌ای در برج بوجود خواهد آمد که تمام ترکیب

شونده قبل از رسیدن آن نقطه بمصرف خواهد رسید. در زیر این نقطه فقط جذب فیزیکی در مایع فاقد جسم ترکیب شونده انجام نخواهد گرفت. روشهای حل این مثالها متفقا^۲ میتواند بطور مستقیم در مورد حالت سه ناحیه‌ای مورد استفاده قرار گیرد. Hofstijzer و van Krevelens (۱۹۴۸) وضعیتهای حقیقی را که عملاً با این سه ناحیه مشخص سروکار میباشد مورد بحث و بررسی قرار داده‌اند.

از مقایسه نتایج این چهار مثال بخوبی روشن میشود که تا چه حدی واکنش شیمیایی در بالا بردن قدرت جذب میتواند موثر باشد.

برجهای مناسب برای واکنشهای کند

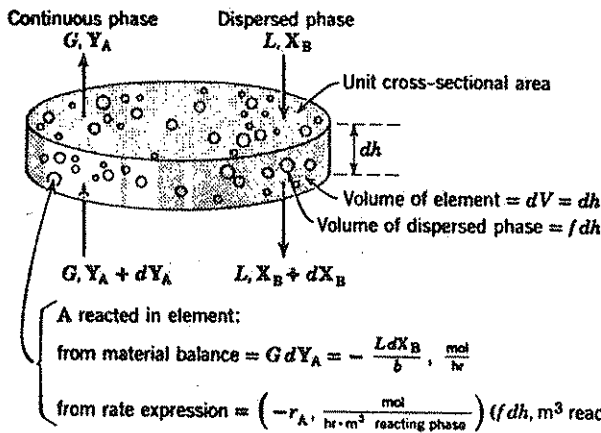
وقتی واکنش در مقایسه با انتقال جرم بسیار کند باشد، بهتر است ضمای اندازه گیری سرعت بجای واحد سطح فصل مشترک، واحد حجم فازی که در آن واکنش انجام میگردد در نظر گرفته شود.

تعمین ارتفاع برج معمولاً بدلیل پیچیدگی بیلان مواد مشکل است زیرا ترکیب شونده‌ها ممکنست همزمان قابل توجهی در هر دو فاز وجود داشته باشند باین ترتیب که بتوسط یک فاز به بالای برج و بوسیله فاز دیگر بهائین برج حمل شوند. در این حالت معمولاً از روشهای طراحی عمل استخراج (نمودار مثلثی، نمودار Janecke و غیره) استفاده بعمل میآید. علی رغم این مشکل معادله طراحی واکنش زیر را مورد بررسی قرار میدهیم.

محصولات \longrightarrow (مایع) bB + (گاز) A

ضمناً محدودیت‌هایی باین شرح نیز در نظر میگیریم. جسم B در فاز گاز حل نمیشود و مقدار A ترکیب نشده در مایع در مقایسه با A موجود در فاز گاز ناچیز است. در نتیجه جسم B ترکیب نشده موجود در مایع بسمت پایین و A ترکیب نشده موجود در فاز گاز بسمت بالای برج جریان می‌یابند و بیلان مواد مطابق معادله ۴۲ برقرار میگردد.

با توجه باینکه هر مول A پس از ترکیب در فاز مایع بوسیله یک مول تازه در فاز گاز جانشین میشود، از ترکیب بیلان مواد با معادله سرعت مانند معادله ۴۶ خواهیم داشت: (به شکل ه نگاه کنید)



شکل ۵ (مراحل تعیین معادله طرح عملکرد برج برای واکنشهای کند که فقط در فاز پراکنده انجام میشوند. سرعت واکنش بر مبنای واحد حجم مخلوط سیال اندازه‌گیری میگردد.

$$\left(\frac{\text{مولهای A توکب شده}}{(\text{حجم مایع}) (\text{زمان})} \right) \left(\frac{\text{حجم فاز مایع}}{\text{حجم کل}} \right) (\text{ارتفاع جزء حجمی})$$

$$= G dY_A = - \frac{L dX_B}{b}$$

$$= (-r_A) f dh$$

بدلیل آنکه مبنای محاسبه، واحد حجم مخلوط سیال میباشد، در معادله ۴۹ جزء حجمی فازی که در آن واکنش انجام میگردد یعنی f بحای مساحت فصل مشترک، واحد حجم، نظیر معادله ۴۶، ظاهر گردیده است. پس از انتگرال گیری، معادله طرح مطلوب حاصل خواهد شد.

$$h = \frac{G}{f} \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{-r_A} = \frac{L}{bf} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{-r_A} \quad (50)$$

که مقادیر dY_A و dX_B بوسیله معادلات ۳۵ و ۳۶ داده میشوند و $-r_A$ رابطه مناسب سرعت با بعد حجمی مثل معادله ۱۶ میباشد.

اشکال مختلفی از معادله ۵۰ را میتوان برای وضعیتهای فیزیکی خاص مورد استفاده قرار داد و این بواسطه شکلهای گوناگون رابطه بیلان مواد است.

بعنوان مثال یک برج پاششی را در نظر میگیریم که در آن جسم B بصورت قطرات مایع رقیق و A بشکل گاز جریان داشته باشد و سرعت واکنش با معادله ۱۶ داده شود. اگر شرایط بنحوی باشد که غلظت A موجود در فاز گاز در تمام برج تقریباً یکسان بماند معادله ۵ بصورت زیر درخواهد آمد:

$$h \approx \frac{L}{bf} \int \frac{d(C_B/C_T)}{k C_A C_B} = \frac{L}{bf k C_A C_T} \int_{C_{B0}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{C_B} = \frac{L H_A}{bf k p_A C_T} \ln \frac{C_{B1}}{C_{B0}} \quad (5)$$

در مثال زیر شکل دیگری از معادله عملکرد را که بواسطه نوع خاص پیلان مواد - حاصل میشود، مورد بررسی قرار میدهم.

مثال ۵ - برجهای ضاسب برای واکنشهای کند، حالت H

میخواهند بنزن را در برجی بتوسط جریان معکوس گاز کلر خالص کوره نمایند.

واکنش:



آهسته، ابتدائی و برگشت پذیر بوده و در فاز مایع بین بنزن و گاز کلر محلول انجام میگردد.

در صورتیکه مفروضات زیر برقرار باشند:

جرم ویژه ملکولی ثابت مایع، C_T ثابت

فشار ثابت در فاز گاز، π ثابت

جریان plug هر دو فاز

مقدار ناچیز کلر محلول و ترکیب نشده در مایع

انحلال اندک HCl در مایع

H_A ثابت

صرفنظر از واکنش بین Cl_2 و C_6H_5Cl

رابطهای برای تعیین ارتفاع برج بصورت تابعی از متغیرهای سیستم بدست آورید.

حل:

فرض میکنیم: A = کلر، B = بنزن، R = منوکلروبنزن

S = اسید کلرئیدریک

اولاً "بیلان مواد را نمیتوان برحسب L و G نوشت زیرا جسم بی اثر وجود ندارد. ولی میدانیم بازای هر مول از کلر مصرف شده یک مول HCl بوجود آمده و وارد فاز گاز میگردد. بهمین ترتیب شدت جریان مولی مایع بدون تغییر باقی خواهد ماند زیرا در مقابل هر مول بنزن ترکیب شده یک مول کلروبنزن تشکیل میشود. بنابراین شدت جریان کلی مولی گاز و مایع ثابت میماند و بیلان مواد معادله ۴۲، بصورت زیر درخواهد آمد.

$$d\left(\frac{G'p_A}{\pi}\right) = -\frac{1}{b} d\left(\frac{L'C_B}{C_T}\right)$$

$$\frac{G'}{\pi} dp_A = -\frac{L'}{C_T} dC_B \quad (i)$$

پس از ترکیب با رابطه سرعت که بمبنای واحد حجم فاز مداوم و یا فازی که در آن واکنش انجام میگردد بیان شده است یعنی:

$$-r_A = -r_B = kC_A C_B$$

خواهیم داشت:

$$\frac{G'}{\pi} dp_A = -\frac{L'}{C_T} dC_B = kC_A C_B / dh$$

که در معادله فوق \bar{E} حجم جزئی فاز مایع و یا فاز داخل ترکیب میباشد. با تنظیم مجدد و انتگرال گیری، ارتفاع برج خواهد شد:

$$h = \frac{G'H_A}{kf\pi} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{p_A C_B} = \frac{L'H_A}{kfC_T} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{p_A C_B} \quad (ii)$$

که p_A و C_B بوسیله بیلان مواد بیکدیگر مربوط هستند. پس از انتگرال گیری از معادله دیفرانسیلی بیلان مواد (i)، برای هر نقطه برج خواهیم داشت:

$$C_B = C_T - \frac{G'C_T}{L'\pi} (p_A - p_{A1}) \quad (iii)$$

با قرار دادن معادله (iii) در (ii) و انتگرال گیری بروش جبری:

$$h = \frac{-G'H_A}{fC_T k[\pi + (G'/L')p_{A1}]} \ln \frac{p_{A1}[\pi - (G'/L')(\pi - p_{A1})]}{\pi^2}$$

و یا برحسب مول جزئی.

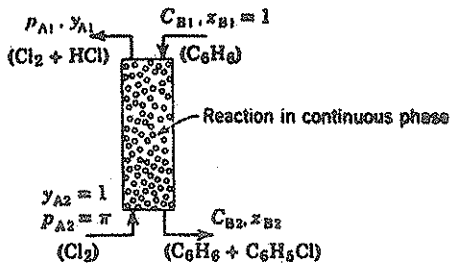
(۵۲)

$$h = \frac{-G'H_A}{f\pi C_T k [1 + (G'/L')y_{A1}]} \ln y_{A1} \left[1 - \frac{G'}{L'}(1 - y_{A1}) \right]$$

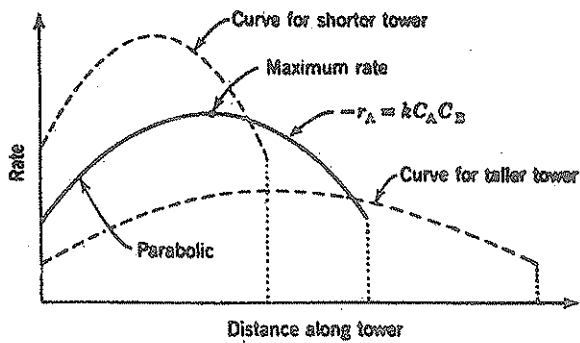
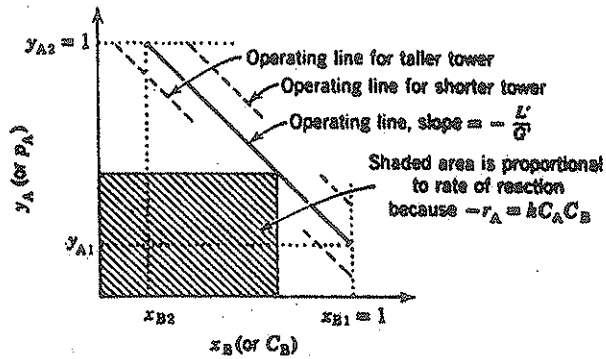
که:

$$y_A = \frac{P_A}{\pi} \quad x_A = \frac{C_A}{C_T}$$

تکلی ES نشان میدهد که سرعت واکنش در ناحیه میانی برج بهد اکثر خود رسیده و در هر دو انتهای برج که غلظت یکی از ترکیب شوندهها بسیار کم است نزول مینماید.

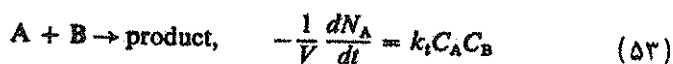


شکل ۵۵



دستگاههای توأم مخلوط کننده - جدا کننده (جریان مخلوط هر دو فاز) دستگاههای مخلوط کننده - جدا کننده سیستمهای صنعتی هستند که بمنظور ایجاد تماس شدید و سپس جداسازی سیالهای نامحلول در یکدیگر مورد استفاده قرار میگیرند. هر یک از این واحدها را میتوان بصورت یک مجاور کننده ایده آل و یا یک رآکتور مخلوط کننده در نظر گرفت. برای سیستمهای گاز - مایع که اختلاف حرم ویژه زیاد می باشد لزومی به دستگاههای جدا کننده نیست. دستگاههای مخلوط کننده - جدا کننده اغلب برای واکنشهای کند بکار برده میشوند.

در شکل ۶ مجاور کننده تک واحدی و در شکلهای ۱ و ۶، ۶ مجاور کننده های چند واحدی با جریانهای موازی و معکوس مشاهده میشوند. برای تعیین معادلات عملکرد سیستم های چند واحدی فرض میکنیم که روابط شیمیایی و سرعت واکنش بطور تقریب بصورت زیر بیان شوند:



که در معادله فوق C_A غلظت جسم و C_B غلظت جسم B در جریانهای مربوط است.

در رابطه فوق k_i ثابت سرعت حقیقی نبوده و بلکه کمیتی مرکب است که در بررسی ده سرعت واقعی، نسبت حجمی فازها و وضعیت پراکندگی و غیره میباشد. اکنون فرض میکنیم که B سازندهای بیشتر از ترکیب شونده دیگر باشد. در سیستمهای تک فازی، نسبت جریان مولی خوراک، نوع معادله سرعت را معین مینماید و وقتی نسبت مذکور برابر واحد باشد، معادله عملکرد شکل سادهای پیدا خواهد کرد. ولی در حالتیکه با فازهای غیر محلول سروکار است سه عامل ممکنست بطور مستقل

تغییر نمایند که عبارتند از:

$\frac{C_{B0}}{C_{A0}}$,	نسبت غلظتها در خوراک
$\frac{F_{B0}}{F_{A0}}$,	نسبت مولی خوراک
$\frac{V_B}{V_A}$,	نسبت حجمی فازها

و این مطلب نسبت به چیدگی خواهد گردید. ساده ترین حالت وقتی مشاهده

میشود که:

$$i_A = i_B \quad (52)$$

$$F_{A0} = F_{B0} \quad (55)$$

و اگر تماس فازهای غیر محلول بصورت معکوس انجام گیرد، معادله عملکرد را در حالت کلی تنها میتوان بطریق تحلیل عددی حل کرد. ولی برای واکنشهای درجه دوه (معادله ۵۳) راه حل جبری وجود دارد. در مورد دستگاههای N واحدی هم انداز، مطابق شکل ۱۱، Ahluwalia و Levenspiel (۱۹۶۸) رابطه زیر را بدست داده اند.

$$V_{total} = \frac{Nv_A}{C_{B0}k_iL_3} \left[\left(\frac{L_2}{L_1} \right)^{2N} - 1 \right] \quad (56)$$

که

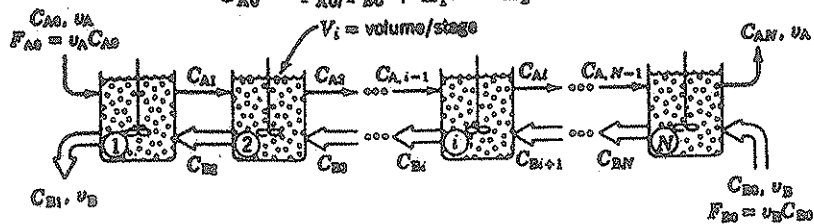
$$L_1 = 1 - \frac{F_{A0}}{F_{B0}} X_A \quad (57)$$

$$L_2 = \frac{1}{1 - X_A} \quad (58)$$

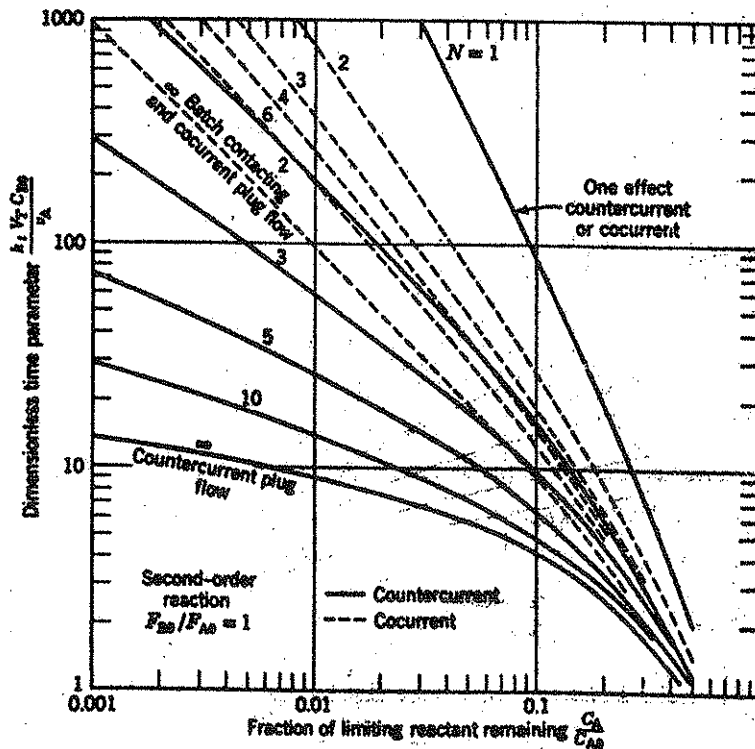
$$L_3 = 1 + \frac{F_{A0}}{F_{B0}} (1 - X_A) \quad (59)$$

برای غلظتهای میانی مربوط به واحدهای پشت سر هم داریم:

$$\frac{C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{L_3}{F_{A0}/F_{B0} + L_1^{(N-1)} L_2^{(N-1)}} \quad (60)$$



شکل ۱۱ - علامت اختصاری برای مجاور گندهای N واحدی با جریانهای مخلوط معکوس



شکل ۱۲ - منحنی میزان تبدیل کلی بر حسب زمان (بدون بعد) برای تماس فازهای غیر محلول و واکنشی مطابق معادله ۵۳. اقتباس

از Ahluwalia (۱۹۶۷)

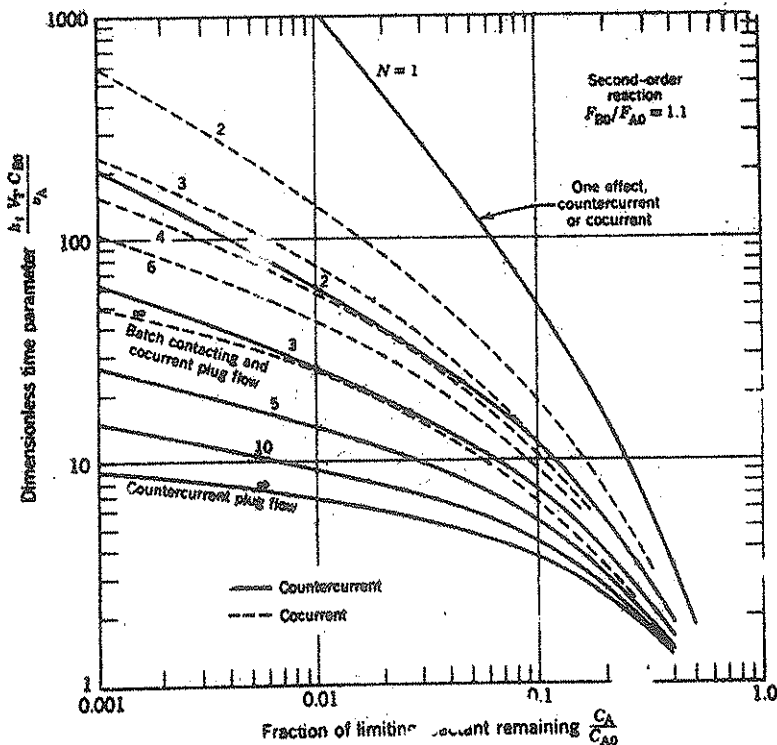
$$\frac{C_{B1}}{C_{A0}} = \frac{L_2}{1 + (F_{A0}/F_{B0})L_1^{-(N-1)/N} L_2^{-1/N}} \quad (61)$$

این معادلات همچنین نشان میدهند که برای تعداد مشخصی از واحدهای پشت سرهم، سیستمهای هم اندازه کمترین حجم کلی را خواهند داشت.

نمودارهای عملکرد این قبیل سیستمها توسط Ahluwalia (۱۹۶۷) بدست

داده شده اند و منحنیهای ۱۲ تا ۱۵ فقط نمونههایی از این نمودارها هستند.

این نمودارها امکان مقایسه سریع بین عملکردهای چند واحدی با جریانهای موازی و معکوس، جریان plug، مخلوط کننده - جدا کننده تک واحدی، و رآکتورهای ناپهوسته رافراهم نموده و حالتی کلی تر از نمودارهای Jenney (۱۹۵۵) که فقط محدود به شرایط معادله ۵۴ هستند بشمار میروند.



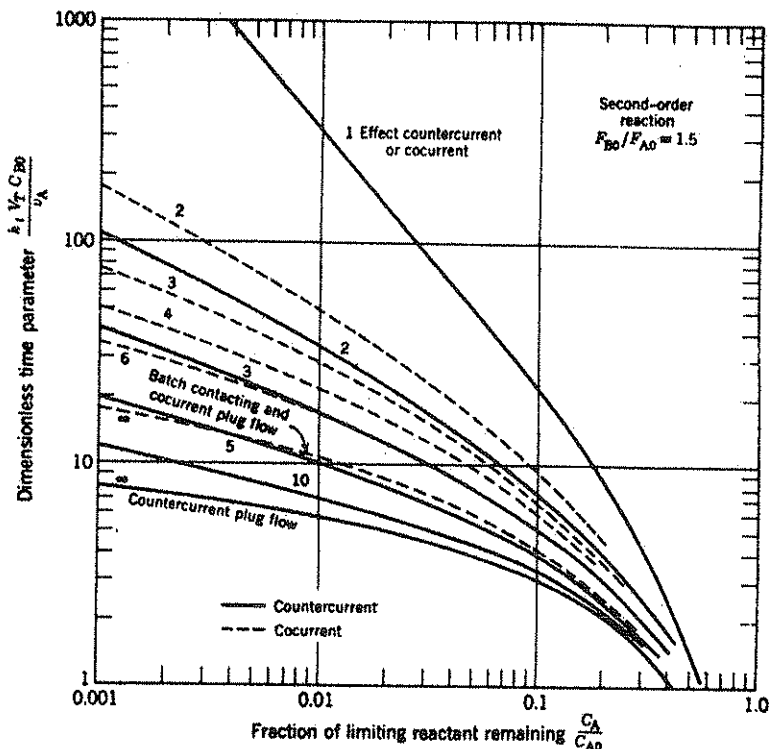
شکل ۱۳ - منحنی تغییرات میزان تبدیل کلی برحسب زمان (بدون بعد در مورد مجاورت فازهای غیر محلول و واکنشی بمعادله ۵۳ اقتباس از Ahluwalia (۱۹۶۷)

در تمام این محاسبات، یک فرض کلی وجود دارد باین معنی که فقط مقدار ناچیزی از A ترکیب نشده همراه با جریان B از واحدی به واحد دیگر جاری میشود و همین مطلب در مورد جسم B در جریان A نیز صادق است.

مثال ۶ - عملکردهای چند واحدی

ترکیب شونده‌های A و B در فازهای جداگانه‌ای قرار دارند و وقتی این فازها در یک رآکتور مخلوط‌کننده تک واحدی یا یکدیگر محاور شوند، واکنش:





شکل ۱۴ - منحنی تغییرات میزان تبدیل کلی بر حسب زمان (بدون بعد) در مورد تماس فازهای غیرمحلول و واکنشی بمعادله ۰.۵۳ اقتباس

از Ahluwalia (۱۹۶۷)

با معادله سرعت زیر با هستگی انجام خواهد گردید:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_1 C_A C_B$$

برای خوراکی با مولهای مساوی از A و B میزان تبدیل ۹۵ درصد است. میخواهیم با همین خوراک و با استفاده از سه رآکتور مخلوطکننده پشت سر هم که حجم هر یک برابر واحد اولیه باشد، میزان تبدیل را به ۹۹ درصد برسانیم. (الف) در صورتیکه سیالها را بصورت موازی با یکدیگر مجاور نمائیم، میزان تولید چه مقدار افزایش پیدا خواهد کرد؟

پس از تنظیم و انتگرال گیری و با توجه به اینکه C_A ثابت است نتیجه خواهد شد:

$$-\int_{C_{B0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = kC_A \int_0^t dt$$

$$t = \frac{1}{kC_A} \ln \frac{C_{B0}}{C_B}$$

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = e^{-C_A kt} = e^{-v_A t / K_A} \quad (۶۲)$$

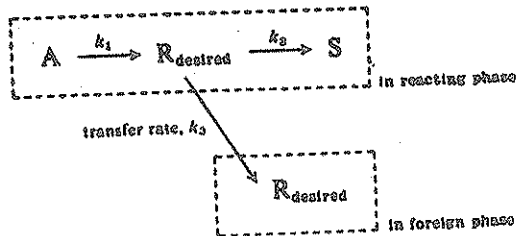
معادله ۵۱ و رابطه اخیر کاملاً یکسان میباشند، فقط اولی مربوط به جریان piug و دیگری مربوط به تماس فیور پیوسته مایع با یک فاز پکنواخت گاز است.

تقطیر همراه با واکنش شیمیایی و واکنشهای استخراجی

در این فصل تا بحال دو خاصیت تماسهای سیال - سیال را در نظر گرفته ایم که یکی کمک به فرآیندهای جداسازی و دیگری وسیله ای برای تولید محصول مطلوب میباشد. اکنون خاصیت سوم را مطالعه میکنیم که عبارت از بهبودی توزیع محصولات واکنشهای متجانس است.

برای توضیح این مطلب فرض میکنیم یک واکنش کاتالیستی متجانس وجود دارد که در آن A به R و سپس به S تبدیل میشود و R محصول مطلوب است اگر R در یک فاز نامحلول در سیستم اصلی قابل انحلال باشد، میتوان چنین فازی را عمداً به رآکتور افزود و R را در ضمن تولید استخراج کرد و باین ترتیب به نحوه توزیع محصول بهبودی بخشید.

این روش را ممکنست بصورت زیر نشان داد:



(۶۳)

حل:

(الف) جریانهای موازی، سیستم سه واحدی (به شکل E6a توجه کنید) با استفاده از شکل ۱۲ برای یک رآکتور مخلوط‌کننده و در حالت ۹۵ درصد تبدیل خواهیم داشت:

$$\left(\frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=1} = 380$$

برای جریانهای موازی در سه رآکتور و در حالت ۹۹ درصد تبدیل، از همان شکل نتیجه خواهد شد:

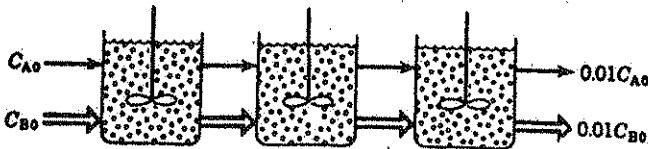
$$\left(\frac{k_t V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=3} = 380$$

زمان اقامت در هر دو حالت یکسان است ولی حجم سیستم در جریان موازی سه برابر دیگری است، و بنابراین میزان تولید نیز سه برابر میباشد.

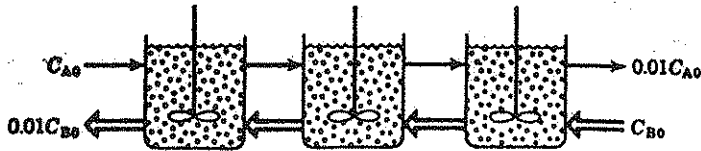
همچنین بایستی توجه کرد که اگر در کلیه واحدها $\tau_A = \tau_B$ باشد، عملکردهای جریانهای موازی را میتوان با استفاده از روشها و نمودارهای موجود در فصل ششم (کتاب اول) مورد بررسی قرار داد. باین ترتیب از شکل ۶-۶ نیز خواهیم داشت:

$$k\tau C_{A0} = 380$$

(ب) جریانهای معکوس، سیستم سه واحدی - (به شکل E6b توجه کنید) با استفاده از شکل ۱۲ برای حالت ۹۵ درصد تبدیل نتیجه خواهد شد:



شکل E6a



شکل E6b

$$\left(\frac{k_1 V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=1} = 380$$

و برای سه رآکتور با جریانهای معکوس سیالها از همان شکل خواهیم داشت:

$$\left(\frac{k_1 V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{N=3} = 63$$

$$\frac{F_{99\%}}{F_{95\%}} = \frac{v_{99}}{v_{95}} = \frac{V_{99}/63}{V_{95}/380} = \frac{3/63}{1/380} = 18 \quad \text{پس از تعیین نسبتها:}$$

بنابراین اگر جریانهای معکوس مورد استفاده قرار گیرد میزان تولید ۱۸ برابر خواهد گردید و باین ترتیب استفاده از روش مذکور ۶ برابر مؤثرتر از حالت جریانهای موازی میباشد.

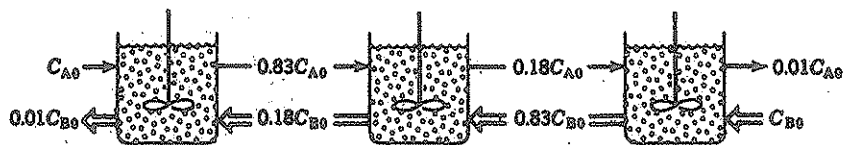
(ج) میزانهای تبدیل میانی سیستم - ابتدا، جریانهای خروجی از واحد ۱ را در نظر میگیریم. از معادلات ۵۸، ۵۷ و ۵۹ نتیجه خواهد شد:

$$L_1 = 0.01, \quad L_2 = 100, \quad L_3 = 1.01$$

و پس از جایگزین کردن در معادلات ۶ خواهیم داشت:

$$\frac{C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{1.01}{1 + (0.01)^{2/3}(100)^{1/3}} = 0.83$$

بطور خلاصه ملاحظه مینمائیم که میزان تبدیل جزئی اجسام A و B در دو-واحد موزی ۱۷ درصد است و بنابراین میزان تبدیل در واحد میانی ۶۵ درصد خواهد شد. غلظتهای مختلف اجسام در این حالت در شکل E6c نشان داده شده است.



شکل E6c

(د) جریانهای plug معکوس - از شکل ۱۲ نتیجه میشود:

$$\left(\frac{k_i V_T C_{B0}}{v_A}\right)_{\text{plug}} = 9.2$$

و پس از تعیین نسبتها:

$$\frac{F_{\text{plug}}}{F_{05\%}} = \frac{v_{\text{plug}}}{v_{05}} = \frac{V_{\text{plug}}/9.2}{V_{05}/380} = \frac{3/9.2}{1/380} = 124$$

بنابراین در صورت استفاده از جریانهای plug معکوس، میزان تولید ۱۲۴ برابر خواهد گردید.

باید توجه کرد که معادله طرح حاصل در مثال ۵ در این مورد نیز قابل استفاده است. باین ترتیب برای یک برش عرضی از برج با اندازه یک فوت، $h = V$ بوده و با فرض $G' = L'$ و $y_{A1} = 0.01$ معادله ۵۲ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\frac{V_T C_T k}{G' H_A} = \frac{k_i V_T C_{B0}}{v_A} = \frac{\ln y_{A1} [1 - (G'/L')(1 - y_{A1})]}{1 + (G'/L')y_{A1}} = \frac{2 \ln 1.01}{1.01} = 9.12$$

که با نتایج حاصل از نمودارها کاملاً "توافق دارد"

راههای تماس فازها به صورت نیمه پیوسته

در یک عملکرد نیمه پیوسته که یک سیال را بطور مداوم از ظرفی که محتوی سیال دوم است عبور میدهند، ممکنست تعیین زمان تماس لازم برای انجام میزان مشخصی از واکنش ضروری باشد.

روش بررسی مجدداً "بستگی به شکل بیلان مواد دارد. مثلاً" سیستمی را در نظر میگیریم که در آن حبابهای گاز از ظرفی محتوی مایع عبور میکنند. ترکیب شونده A در فاز گاز وجود دارد و عبور سریع آن از ظرف سبب میشود که غلظت A در گاز بمیزان قابل توجهی کاهش نیابد. ولی در عین حال جسم A با هستگی حذب و یا جسم B موجود در مایع ترکیب میشود و بهم زن ترکیب تنسی مواد را در تمام مایع بکنواخت نگاه میدارد. با گذشت زمان از غلظت B کاسته خواهد شد ولی غلظت A بدون تغییر باقی می ماند. اگر واکنش نسبت بهر دو جسم A و B از درجه اول باشد، خواهیم داشت:

$$-r_B = -\frac{1}{V_t} \frac{dN_B}{dt} = k C_A C_B$$

پس از تنظیم و انتگرال گیری و با توجه به اینکه C_A ثابت است نتیجه خواهد

شد:

$$-\int_{C_{B0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = kC_A \int_0^t dt$$

یا:

$$t = \frac{1}{kC_A} \ln \frac{C_{B0}}{C_B}$$

یا:

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = e^{-C_A kt} = e^{-C_A k t \tau} \quad (۶۲)$$

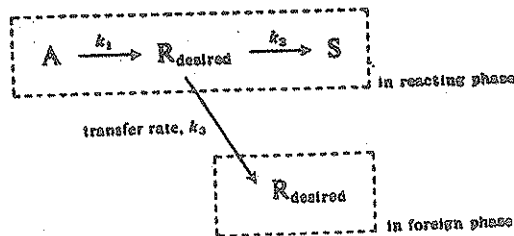
معادله ۵۱ و رابطه اخیر کاملاً یکسان میباشند، فقط اولی مربوط به جریان plug و دیگری مربوط به تماس ضریب پیوسته مایع با یک فاز یکخواخت گاز است.

تقلیر همراه با واکنش شیمیائی و واکنشهای استخراجی

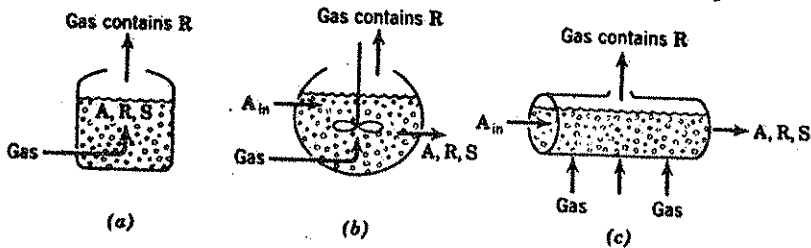
در این فصل تا بحال دو خاصیت تماسهای سیال - سیال را در نظر گرفته ایم که یکی کمک به فرآیندهای جداسازی و دیگری وسیله ای برای تولید محصول مطلوب میباشد. اکنون خاصیت سوم را مطالعه میکنیم که عبارت از بهبودی توزیع محصولات واکنشهای متجانس است.

برای توضیح این مطلب فرض میکنیم یک واکنش کاتالستی متجانس وجود دارد که در آن A به R و سپس به S تبدیل میشود و R محصول مطلوب است اگر R در یک فاز نامحلول در سیستم اصلی قابل انحلال باشد، میتوان چنین فازی را عمداً به رآکتور افزود و R را در ضمن تولید استخراج کرد و باین ترتیب به نحوه توزیع محصول بهبودی بخشید.

این روش را ممکنست بصورت زیر نشان داد:



در شکل ۱۶ انواع رآکتورهاییکه در آنها گاز بعنوان فاز دوم بکار برده میشود مشاهده میگرددند .



شکل ۱۶ - واکنش، استخراجی در مایع (a) سیستم ناپیوسته ، (b) جریان مخلوط ، (c) جریان plug . واکنش: $A \rightarrow R \rightarrow S$ در فاز مایع انجام میگیرد و از گاز بعنوان فاز خارجی استفاده میکنند .

میتوان نشان داد (به مسئله p29 مراجعه کنید) که اگر $k_3 > k_1$ باشد تولید R وقتی حداکثر خواهد رسید که واکنش تا پایان انجام گیرد و در اینصورت نسبت R (در فاز خارجی) به S ایجاد شده برابر k_3/k_2 خواهد بود. نظریاتیکه k_1 و k_2 مراحل شیمیائی و k_3 یک مرحله فیزیکی است، مقادیرنسبی آنها را ممکنست بسادگی تغییر داد. کاهش k_1 و k_2 نسبت به k_3 بهبودی بسیار زیادی را در توزیع محصولات سبب خواهد گردید.

بعنوان مثال واکنش متجانسی را در فاز مایع فرض میکنیم که در یک رآکتور ناپیوسته انجام میگردد و $k_1 = 1$ و $k_2 = 4$ میباشد. از فصل هفتم داریم:

$$\frac{C_{R, \max}}{C_{A0}} = 16\%$$

ولی در صورتیکه گازی را بشکل حباب از میان رآکتور عبور دهند تا R را همراه خود خارج نماید، و اگر شدت انتقال حجمی R از مایع به گاز $k_3 = 6$ باشد چون $k_3 > k_1$ است نتیجه خواهد شد:

$$\frac{C_{R, \max}}{C_{A0}} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} = \frac{6}{4 + 6} = 60\%$$

برای بهبودی حتی بیشتر توزیع محصولات، اگر دمای راکتور را کاهش دهیم تا $k_1 = 0.1$ و $k_2 = 0.4$ گردد، چون k_3 تغییری نمی‌نماید خواهیم داشت:

$$\frac{C_{B,max}}{C_{A0}} = \frac{6}{6 + 0.4} = 94\%$$

این مثال بخوبی نشان میدهد که چگونه با تبدیل یک سیستم متجانس به نامتجانس ممکنست بهبودی قابل توجهی در توزیع محصولات ایجاد نمود.

تعمیم روش مذکور به واکنشهای دیگر و حالتهای که هر دو جسم A و R در یک فاز خارجی محلول هستند چندان مشکل نیست و در مسائل ۳۲ - ۳۰ تعدادی از این وضعیت‌ها بررسی خواهد گردید. پلیمریزاسیون کلوئیدی یک واکنش مهم صنعتی است که در آن اصول فوق مورد استفاده قرار میگیرد.

با اعلان نظریه بهبودی شایانی که استفاده از این طریق بدنیهال خواهد داشت، جای شگفتی است که تاکنون چنین فرآیندهائی مورد توجه کافی قرار نگرفته است. پس بطور کلی هرگاه توزیع محصولات یک واکنش چندگانه متجانس نامطلوب باشد،

بایستی محاورت

سیستم مذکور را با یک فاز نامحلول خارجی بررسی نمود. در چنین وضعیتی روابط تعادل فازها (قابلیت انحلال یا فشار بخار) بمنظور تشخیص آنکه استفاده از عملکرد مذکور مفید است یا خیر باید در نظر گرفته شود.

وقتی دو فاز نامحلول در یکدیگر گاز و مایع باشند، فرآیند، تقطیر همراه با واکنش و اگر هر دو فاز مایع باشند، عملکرد، واکنش استخراجی نامیده میشود.

تذکر

در این فصل تنها مطالعه‌ای سطحی از مبحث بسیار پیچیده محاورت دو فاز سیال بعمل آمد. بدیهی است که این بررسی میتواند از جهات مختلف تعمیم یابد. مثلا " یک زمینه وسیع در این مورد مطالعه سرعت واکنشهای منفرد یا همزمان و نیز تجزیه و تحلیل واکنشهای چندگانه مانند فرمانتاسیون (به مقالات Aiba و همکاران (۱۹۶۵) مراجعه شود) و پلیمریزاسیون است. مطالعه این مبحث دشوار ولی بسیار مهم است.

زمینه دیگر، بررسی روشهای طراحی سیستمهایی است که مقادیر قابل توجهی از A و B ترکیب نشده در هر دو فاز وجود دارد، یا سیستمهایی که واکنش در هر دو

فاز انجام میشود و با واکنشهای کندی که در آنها مقاومت انتقال حرم دخالت مینماید (حالت G). Trambouze و همکاران (b و a (۱۹۶۱) پیشرفتهای قابل ملاحظه‌ای در این مباحث نموده‌اند.

بالاخره لازمست که خواص و مشخصات واکنشهای استخراجی کاملاً "روشن و طبقه بندی شود و اینکاری است که در آینده بایستی انجام پذیرد.

مراجع

- Ahluwalia, M. S., M.S. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1967.
 ———, and Levenspiel, O., *Can. J. Chem. Eng.*, **46**, 443 (1968).
 Aiba, S., Humphrey, A. E., and Millis, N. F., *Biochemical Engineering*, Academic Press, New York, 1965.
 Astarita, G., *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
 Danckwerts, P. V., *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York, 1970.
 Danckwerts, P. V., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 300 (1950); *A.I.Ch.E. Journal*, **1**, 456 (1955).
 Hatta, S., *Technol. Repts. Tôhoku Univ.*, **10**, 119 (1932), from Sherwood and Pigford (1952).
 Higbie, R., *Trans. A.I.Ch.E.*, **31**, 365 (1935).
 Jenney, T. M., *Chem. Eng.*, **62**, 198 (Dec. 1955).
 Kramers, H., and Westerterp, K. R., *Elements of Chemical Reactor Design and Operations*, Netherlands University Press, Amsterdam, 1963.
 Lewis, W. K., and Whitman, W. G., *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1215 (1924).
 Sherwood, T. K., and Holloway, F. A. L., *Trans. A. I. Ch. E.*, **36**, 21 (1940).
 ———, and Pigford, R. L., *Absorption and Extraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1952.
 Teller, A. J., *Chem. Eng.*, **67**, 111 (July 11, 1960).
 Trambouze, P., *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 116 (1961a); with Trambouze, M. T., and Piret, E. L., *A.I.Ch.E. Journal*, **7**, 138 (1961b).
 van Krevelens, D. W., with Hofstijzer, P., and van Hooren, C. J., *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 563, 587, 133 (1948); *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 145 (1953).

مسائل فصل نهم

مسائل این فصل بترتیب زیر طبقه بندی شده اند:

مسائل ۱ تا ۱۱ سرعت واکنشهای گاز-مایع

مسائل ۱۲ تا ۱۸ - طراحی برجها

مسائل ۱۹ تا ۲۸ - رآکتورهای چند واحدی و ناپیوسته

۱- میخواهند CO_2 موجود در هوا را بوسیله تماس با آب بطریق معکوس در ۲۵ درجه سانتیگراد جدا نمایند.

(الف) مقاومتهای نسبی فیلمهای گاز و مایع را در این عملکرد بدست آورید.

(ب) سادهترین معادله سرعتی را که در طراحی برج بکار خواهید برد مشخص

نمائید.

(ج) در این عملکرد جدا سازی آیا تصور میکنید که حذف همراه با واکنش شیمیائی

مؤثر باشد؟ چرا؟

با استفاده از منابع موجود اطلاعات زیر در مورد توزیع CO_2 بین هوا و آب

حاصل گردیده است:

$$k_g a = 80 \text{ mol/hr} \cdot \text{liter} \cdot \text{atm}$$

$$k_l a = 25/\text{hr}$$

$$H = 30 \text{ atm} \cdot \text{liter/mol}$$

۲- می‌خواهیم از محلول NaOH بمنظور تسهیل جدا کردن CO₂ از هوا در ۲۵ درجه سانتیگراد استفاده نمائیم (به داده‌های مسئله قبل مراجعه کنید)
(الف) نوع معادله سرعت لازم را مشخص نمائید در صورتیکه $p_{CO_2} = 0.01 \text{ atm}$ و محلول NaOH دو نرمال باشد.

(ب) سرعت جذب در این حالت چه مقدار بیش از جذب فیزیکی با آب خالص خواهد بود؟
فرض میشود که واکنش آنی بوده و به معادله زیر باشد:



۳- مسئله قبل را با فرض آنکه $p_{CO_2} = 0.2 \text{ atm}$ و محلول NaOH ۰/۲ نرمال باشد مجدداً حل کنید.

۴- می‌خواهند ئیدرژن سولفور (۱/۰ درصد) موجود در یک گاز حامل به فشار ۲۵ اتمسفر را بوسیله محلول 0.25 mol/liter متانول آمین (MEA) در ۲۵ درجه سانتیگراد جذب نمایند. نوع معادله سرعتی که در این شرایط قابل استفاده است بدست آورده و تعیین کنید که سرعت جذب چه اندازه بیشتر از جذب فیزیکی مستقیم در آب خالص خواهد بود.

داده‌ها - ئیدرژن سولفور و متانول آمین بصورت زیر با یکدیگر ترکیب میشوند:



و چون این واکنش در حقیقت خنثی شدن اسید با باز است، میتوان آنرا غیر بازگشتی و آنی محسوب کرد. همچنین با استفاده از نتایج Danckwerts (۱۹۷۰) خواهیم داشت:

$$k_{A1}a = 0.030/\text{sec}$$

$$k_{A0}a = 6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$$

$$D_{A1} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{B1} = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$H_A = 0.115 \text{ atm} \cdot \text{liter/mol} \text{—for } H_2S \text{ in water}$$

۵- یک گاز بسیار محلول در آب مانند آمونیاک را در نظر میگیریم. برای این گاز در ۱۰ درجه سانتیگراد:

$$H \approx 0.01 \text{ atm} \cdot \text{liter/mol}$$

همچنین گازهای کم محلول دیگری مثل منوکسید کربن، اکسیژن، شیدروژن، متان، اتان، اکسید نیترو و ازت را در نظر میگیریم که برای آنها

$$H \approx 1000 \text{ atm} \cdot \text{liter/mol}$$

در مورد جذب فیزیکی مستقیم این گازها در آب و با فرض آنکه واکنشی انجام نگیرد:

(الف) مقاومتهای نسبی فیلمهای گاز و مایع را بدست آورید.

(ب) کدامیک از مقاومتها فرآیند جذب را کنترل مینماید.

(ج) نوع معادله سرعتی که در این دو حالت بایستی مورد استفاده قرار گیرد مشخص کنید.

(د) قابلیت انحلال اندک یک گاز کم محلول چه اثری در سرعت جذب آن در آب دارد.

(ه) در کدام حالت (گاز کم محلول یا بسیار محلول) واکنش شیمیائی تاثیر بیشتری در افزایش سرعت جذب دارد و چرا؟

برای حل مسئله فوق از مقادیر تقریبی k_g و k_L که در این فصل داده شده استفاده نمایید.

۶- جذب یک باز، A ، بوسیله آب را در یک برج پر شده در نظر میگیریم در ناحیهای که گاز بوسیله آب خالص جذب میشود، سرعت کلی بر مبنای واحد حجم برج بصورت زیر بیان میگردد:

$$-r_A = (-r_A^0)a = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = K_{Ag}ap_A$$

که در رابطه فوق $K_{Ag}a$ عبارت از ضریب کلی بر مبنای واحد حجم برج است.

(الف) اکنون فرض میکنیم که یک اسید B بمنظور تسهیل در جذب به آب افزوده شود. در صورتیکه واکنش آنی باشد تغییرات $K_{Ag}a$ را با قدرت اسید بدست آورده و آنرا بوسیله یک منحنی ($K_{Ag}a$ بر حسب قدرت اسید) نشان دهید. همچنین مشخصی نمایید که چگونه از منحنی مذکور میتوان ضرائب انتقال حرم جذب فیزیکی را تعیین کرد.

(ب) Sherwood و Holloway (۱۹۴۰) نتایج زیر را برای جذب گاز آمونیاک در محلول اسید بفلظت های مختلف در ۲۵ درجه سانتیگراد بدست داده اند:

$K_{Ag}a$, mol/hr · liter · atm	300	310	335	350	380	370
Acid normality	0.4	1.0	1.5	2.0	2.8	4.2

با استفاده از این نتایج سهم فیلم گاز را (بصورت درصد) در مقاومت کلی انتقال جرم برای جذب فیزیکی آمونیاک در هوا مشخص کنید.

۷- آزمایشهای مقدماتی در مورد جذب A در B قابل ترکیب که با استفاده از یک راکتور مخلوط کننده با اثر مضاعف انجام گردیده، نشان داده که اگر نسبت حجمی، سطح فصل مشترک و شدت اختلاط یکسان بماند، سرعت واکنش با معادله زیر داده میشود:

$$-r_A'' \propto p_A C_B$$

(الف) این نتایج با کدام رژیم سینتیکی تطبیق مینماید؟

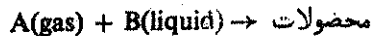
(ب) اگر بیش از یک رژیم قابل تطبیق با نتایج فوق باشد، برای تشخیص رژیم صحیح، چه آزمایشهای اضافی لازمست؟

۸- مسئله قبل را با این تغییر که معادله سرعت بصورت زیر باشد، مجدداً

حل کنید.

$$-r_A'' \propto \frac{p_A C_B}{\text{const.} + C_B}$$

۹- برای مطالعه سرعت جذب A در یک محلول قابل ترکیب از یک راکتور مخلوط کننده با اثر مضاعف مطابق شکل ۲ استفاده مینمایند. واکنش نسبتاً "سریع و معادله شیمیائی آن بصورت زیر است:



در یک آزمایش نمونه در ۱۵/۵ درجه سانتیگراد و فشار یک اتمسفر و مساحت فصل مشترک ۱۰۰ سانتیمتر مربع، نتایج زیر حاصل گردیده است.

$$\text{گاز ورودی: } p_A = 0.5 \text{ atm, } v = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$\text{گاز خروجی: } v = 15.79 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$\text{مایع ورودی: } C_B = 0.20 \text{ mol/liter, } v = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$$

از این آزمایش کمیت های زیر را محاسبه نمایید:

(الف) C_B خروجی از راکتور

(ب) سرعت جذب

(ج) سرعت واکنش

۱۰- جذب گاز A در یک محلول قابل ترکیب B بصورت زیر انجام میگردد:



قابلیت نفوذ A و B در آب یکسان و ضریب توزیع A بین دو فاز برابر.

$$H_A = 2.5 \text{ atm} \cdot \text{liter/mol}$$

میباشد.

چند آزمایش در یک رآکتور مخلوط کننده با اثر مضامف مطابق شکل ۳ که دارای سطح مشترک ۱۰۰ سانتیمتر مربع است انجام میدهند. غوراکنهای ورودی و خروجیهای دیگر بنحوی تنظیم میشوند که شرایط داخل رآکتور و سرمتهای محاسبه شده برقرار زیر باشند:

Run	P_{A_0} , atm	C_{B_0} , mol/cm ³	$-r_A'$, mol/sec.cm ²
1	0.05	10×10^{-6}	15×10^{-6}
2	0.02	2×10^{-6}	7×10^{-6}
3	0.10	4×10^{-6}	22×10^{-6}
4	0.01	4×10^{-6}	4×10^{-6}

در مورد معادله سرعت و رژیم این جذب و واکنش چه نظری میتوان ارائه کرد.
 ۱۱- از یک رآکتور مخلوط کننده با اثر مضامف مطابق شکل ۳ جهت مطالعه سرعت یک واکنش slurry استفاده میکنند. در این واکنش، فاز مایع محتوی قطعات کاتالیزر بحالت تعلیق و ترکیب شونده B غلظت زیاد را با ترکیب شونده گازی خالص A در یک آتسنفر مجاور می نمایند. نتایج زیر درحالتی که حجم مایع ۲۰۰ سانتیمتر مکعب است حاصل میشود.

با توجه باینکه مرحله شیمیایی در سطح کاتالیزر سریع است، معادلهای برای سرعت واکنش بطنای واحد حجم slurry بدست آورده و مقاومت کنترل کننده را در صورت وجود مشخص نمایند.

۱۲- واکنشهای بی نهایت سریع مربوط به مثالهای ۱ تا ۴ را در نظر میگیریم. اگر قدرت اسیدی مایع جذب را افزایش دهیم، به نقطه ای خواهیم رسید که از آن پس بالا بردن غلظت اسید اثری در شدت کلی انتقال حریم و ارتفاع برج نخواهد داشت. این غلظت را بدست آورید.

شماره آزمایش	سطح مشترک گاز - مایع (سانتیمتر مربع)	گرم کاتالیزر سانتیمتر مکعب مایع	سرعت بمبنای واحد سطح فصل مشترک -۲%
۱	۱۰	۰/۱	۱۰
۲	۱۰	۰/۵	۲۵
۳	۵۰	۰/۱	۲/۵
۴	۵۰	۰/۵	۱۰

۱۳ - مثالهای ۱ و ۲ را با فرض آنکه جریانهای سیال در داخل برج بصورت موازی باشد، مجدداً حل نمایید.

۱۴ - مثال ۲ را با فرض آنکه اسیدرقیقی بفلظت $C_B = 3.2 \text{ mol/m}^3$ مورد استفاده قرارگیرد مجدداً حل کنید.

۱۵ - مثالهای ۳ و ۴ را با فرض آنکه جریانهای سیال در داخل برج بصورت موازی باشد مجدداً حل نمایید.

۱۶ - میخواهند ناخالصی A موجود در گازی را بطریق تماس معکوس آن با مایعی محتوی ترکیب شونده‌ای بفلظت $C_B = 3.2 \text{ mol/m}^3$ از ۱ درصد به ۲ ppm تقلیل دهند.

$$k_{A,a} = 32,000 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}$$

$$k_{A,a} = k_{B,a} = 0.5/\text{hr}$$

$$L = 7 \times 10^5 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2$$

$$G = 1 \times 10^5 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^2$$

$$H_A = 1.125 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$

$$C_T = 56,000 \text{ mol/m}^3$$

واکنش بصورت: $A + B \rightarrow$ محصولات
 الف) ارتفاع برج لازم را بدست آورید.
 ب) داده و سریع میباشد.

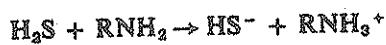
(ب) چه توصیه‌هایی (در مورد غلظت ترکیب شونده موجود در فاز مایع) بمنظور کمک به بهبود فرآیند مینمائید؟

(ج) در چه غلظتی از B ورودی ارتفاع برج حداقل خواهد رسید؟ این ارتفاع را محاسبه کنید.

۱۷- نئیدرژن سولفور موجود در گازی را میخواهند بوسیله تماس آن با مایعی محتوی 0.25 mol/liter متانول آمین (MEA) در یک برج پر شده از ۱ درصد به ۱ ppm برسانند.

مقدار قابل قبولی برای L/G و ارتفاع سرج بدست آورید.

داده‌ها: H_2S و MEA بموجب واکنش زیر با یکدیگر ترکیب میشوند:



و چون واکنش خنثی شدن اسید با باز می‌باشد میتوان آنرا غیر بازگشتی و آنی فرض کرد. سرج را برابری آنرا با گاز را برابر:

$$G = 3 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

فرض نمائید. هرچنین با استفاده از نتایج Danckwerts (۱۹۷۰) داریم:

$$k_{A1}a = 0.03 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{A0}a = 6 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$$

$$\mathcal{D}_{A1} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\mathcal{D}_{B1} = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$H_A = 0.115 \text{ liter} \cdot \text{atm/mol} \text{—for } \text{H}_2\text{S} \text{ in water}$$

۱۸- فرض میکنیم تبدیل بنزن به منوکلروبنزن که در فرآیندی با جریان plug معکوس انجام میگردد، ۵۰ درصد باشد. خوراک ورودی، بنزن و گاز کلر خالص با نسبت $L'/G' = 1$ است. (به مثال ۵ مراجعه شود) در صورتیکه ارتفاع برج را دو برابر نمائیم، افزایش میزان تبدیل چقدر خواهد گردید؟ فرض میکنیم هیچ نوع واکنش جانبی انجام نشود.

۱۹- واکنش بین A موجود در فاز آبدار $v_A = 2 \text{ liters/min}$

و B که در فاز آلی وجود دارد $(C_{A0} = 1.5 \text{ mol/liter}, v_B = 4.5 \text{ liters/min})$

در یک رآکتور مخلوط کننده منفرد بحجم ۱۰۰ لیتر انجام میشود. ۲۰ درصد حجم ظرف بوسیله فاز آبدار و بقیه بوسیله فاز آلی اشغال میگردد و در تحت این شرایط سرعت واکنش کند و با رابطه زیر داده میشود:

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \left(0.4 \frac{\text{liter}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right) C_A C_B$$

(الف) میزانهای تبدیل A و B را در رآکتور با استفاده از نمودارهای داده شده در این فصل بدست آورید.

(ب) میزانهای تبدیل A و B را با استفاده از معادله عملکرد رآکتور مخلوط کننده محاسبه کرده و صحت راه حل قسمت الف را تحقیق نمایید.

۲۰ - مسئله ۱۹ را با فرض آنکه نسبت حجم دو فاز معکوس شود یعنی ۸۰ درصد فاز آبدار و ۲۰ درصد فاز آلی باشد مجدداً حل کنید. همچنین فرض نمایید که واکنش فقط در فاز آلی انجام گیرد.

۲۱ - اگر رآکتور ۱۰۰ لیتری مسئله قبل را با دو رآکتور مخلوط کننده ۵۰ لیتری تعویض نمایید، ترکیب نسبی جریان خروجی را محاسبه کنید.

(الف) در صورتیکه جریانها معکوس باشند.

(ب) در صورتیکه جریانها موازی باشند.

۲۲ - از تماس دو جسم A و B نامحلول در یکدیگر بطریق معکوس در دو رآکتور مخلوط کننده هم اندازه، میزان تبدیل A ۹۰ درصد و میزان تبدیل B ۶۰ درصد میشود. میزان تبدیل در بین دو واحد چه مقدار است.

۲۳ - A و B نامحلول در یکدیگر را وارد یک رآکتور ناپیوسته ۱۰ لیتری مینمایند. پس از یک ساعت میزان تبدیل A ۹۸ درصد میشود. مقدار عددی ثابت سرعت موجود در رابطه زیر را بدست آورید.

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = k_f C_A C_B$$

برای فاز A : $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}, \quad V_A = 6 \text{ liters}$

برای فاز B : $C_{B0} = 2 \text{ mol/liter}, \quad V_B = 4 \text{ liters}$

۲۴ - میخواهند اجسام A و B نامحلول در یکدیگر را در سیستمی متشکل از ۳ رآکتور مخلوط کننده با جریان معکوس ترکیب نمایند. جریانهای خوراک، بقرار زیر میباشد:

برای جریان A : $C_{A0} = 2 \text{ mol/liter}, \quad v_A = 100 \text{ liters/hr}$

برای جریان B : $C_{B0} = 2.5 \text{ mol/liter}, \quad v_B = 120 \text{ liters/hr}$

در نسبت حجمی مورد نظر، سرعت واکنش با رابطه زیر داده میشود:

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \left(2.76 \frac{\text{liters}}{\text{mol} \cdot \text{hr}}\right) C_A C_B$$

اندازه واحدها را برای آنکه میزان تبدیل A ۹۵ درصد گردد بدست آورید.
۲۵- اجسام A و B در فازهای جداگانه‌ای موجود هستند. برای خوراکتی
متشکل از مولهای مساوی A و B که بطریق معکوس در سه رآکتور مورد ترکیب قرار میگیرد،
میزان تبدیل A ۹۹ درصد است.

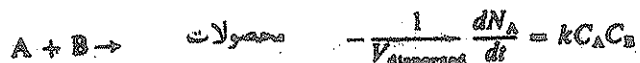
(الف) میخواهند رآکتور چهارمی به سیستم فعلی اضافه نمایند. برای همان
میزان تبدیل افزایش تولید چه مقدار خواهد گردید؟

(ب) میزان تبدیل در هر واحد را بدست آورده و ترکیب نسبی سیالهای خروجی
از هر واحد را بر روی شکلی مشخص نمایید.

۲۶- سیستم متشکل از سه رآکتور مسئله قبل را در نظر میگیریم.

(الف) اگر نسبت شدتهای جریان بدون تغییر بخاند ولی C_{B0} را ۵۰ درصد
افزایش دهیم بطوریکه بازای هر مول A ۱/۵ مول B وارد واحد گردد، چه اثری در مقدار
A مورد ترکیب ایجاد خواهد شد.

(ب) ترکیب نسبی سیالهای خروجی از هر واحد را روی شکلی مشخص نمایید.
۲۷- دو جریان سیال را در یک مخلوط کننده - جداکننده با یکدیگر مجاور
و ترکیب مینمایند. فاز مداوم متشکل از ترکیب شونده خالص B بوده و میزان انحلال
آن در فاز B که محتوی ترکیب شونده B است ناچیز میباشد. سرعت واکنش کند و منحصر
به فاز پراکنده و بصورت زیر است.



A خالص بطور مداوم برگشت شده و محصولات واکنش در فاز پراکنده باقی میمانند.

(الف) با فرض برقراری جریان مخلوط و زمان اقامت بسیار کم در جدا کننده،
رابطه‌ای برای غلظت B در جریان خروجی از مخلوط کننده - جداکننده بر حسب کمتهای
 k, C_{B0}, k_p و غلظت ثابت A در فاز پراکنده بدست آورید.

(ب) ثابت سرعت واکنش را (بر حسب ابعاد مول، لیتر، دقیقه) با استفاده

از اطلاعات تجربی زیر محاسبه نمایید.

$$\text{شدت جریان فاز 'B' } = 0.2 \text{ cm}^3/\text{sec}$$

جزء فاز پراکنده در رآکتور = ۲۴ درصد

حجم سیال در رآکتور = ۱۵۰۰ سانتیمتر مکعب

$$\text{غلظت A در فاز پراکنده} = 2.7 \times 10^{-8} \text{ mol/liter}$$

$$\text{غلظت B در فاز پراکنده ورودی} = 0.02 \text{ mol/liter}$$

$$\text{غلظت B در فاز پراکنده خروجی} = 0.0125 \text{ mol/liter}$$

۲۸ - در مورد یک واکنش کند از درجه دوم مطابق معادله ۵۳ بین اجسام A و B

که در فازهای مختلف قرار دارند، نحوه محاورت بصورت plug معکوس مؤثرتر

است یا موازی؟

صحت این نتیجه را با مقایسه حجمهای رآکتور لازم برای تبدیل ۹۹ درصد حجم

محدود کننده در حالات زیر تحقیق نمایید:

(الف) خوراکی با مولهای مساوی از A و B

(ب) خوراکی متشکل از A و B به نسبت ۱.5 mol B/mol A

(ج) خوراکی با میزان B بسیار زیادتر از A

۲۹ - فرض میکنیم واکنش بهشت برهم تبدیل A به R و به S در یک رآکتور

ناپیوسته انجام گیرد. و نیز فرض می‌نمایم که R را بتوان بوسیله عبور حبابهای گاز

از مایع جدا کرد. (به شکل a ۱۶ نگاه کنید). باین ترتیب در صورتیکه واکنشها در

تمام موارد خطی باشند، مطابق معادله ۶۳ خواهیم داشت:



(الف) رابطهای برای تعیین زمانی که مقدار R حداکثر ممکن میرسد بدست

آورید.

(ب) با استفاده از رابطه مذکور نشان دهید که وقتی $k_2 > k_1$ است، برای

بدست آوردن حداکثر مقدار R بایستی واکنش را به پایان رسانید. توجه کنید که در

تحت این شرایط تمام R تولید شده به فاز گاز منتقل خواهد شد.

(ج) تولید نسبی R در این حالت چه مقدار است؟

- ۳۰- مسئله ۲۹ را در مورد رآکتور محاور کننده حیابی که از داخل آن مایع بصورت جریان مخلوط عبور مینماید مجدداً حل کنید. (به شکل B ۱۶ مراجعه نمائید).
- ۳۱- فرض میکنیم واکنش متجانس پشت سر هم - موازی و ابتدائی زیر:



در یک رآکتور ناپهوسته که در آن $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ و $C_{B0} = 10 \text{ mol/liter}$ است انجام گیرد.

- (الف) نسبت $C_{R_{\text{max}}}/C_{A0}$ را در رآکتور ناپهوسته بدست آورید.
- فرض کنید تنها جسم موجود در واکنش که دارای فشار بخار قابل ملاحظه میباشد، R است. همچنین اگر گاز را بصورت حیاب و بشدت از میان رآکتور عبور دهند ضریب انتقال R بین فازهای گاز - مایع برابر:

$$K_{R,i} a_i = 80 \text{ min}^{-1}$$

خواهد شد.

- (ب) نسبت $C_{R_{\text{max}}}/C_{A0}$ خروجی را در تحت این شرایط بدست آورید.
- (ج) اگر C_{B0} را از ۱۰ به ۱ کاهش دهیم چه اثری در کمیت $C_{R_{\text{max}}}/C_{A0}$ قسمت (ب) خواهد داشت.
- (د) اگر دما نقصان یابد بنحویکه $k_1 = 0.3$ و $k_2 = 1$ گردد ولی $K_{R,i} a_i$ بدون تغییر بماند، چه تفاوتی در $C_{R_{\text{max}}}/C_{A0}$ قسمت (ب) ایجاد خواهد شد.

فصل چهاردهم

و انشایی که بآء حالت کاتیرور جا

انجام میگردد

۱۰۲ صفحه

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

{

واکنشهایی که با دخالت کاتالیزر جامد انجام می‌گیرند

سرعت بسیاری از واکنشها بتوسط موادی که جزء ترکیب شوندگان و یا محصولات واکنش محسوب نمیشوند تحت تاثیر قرار می‌گیرند. این مواد که به کاتالیزر موسوم میباشند ممکنست سبب کاهش سرعت واکنشی شوند که در اینصورت کاتالیزر منفی تلقی خواهند گردید. و یا برعکس ممکنست افزایش سرعت واکنشی را موجب شوند که در آنصورت کاتالیزر مثبت نامیده خواهند شد. کاتالیزرها بشکل جامد و یا سیال میباشند. طراحی واکنشهایی که با دخالت کاتالیزر سیال انجام می‌گیرند بسادگی میسر بوده و در فصول مربوطه به سیستمهای سیال بررسی شدند. در این فصل و نیز فصل آینده واکنشهایی را مطالعه خواهیم کرد که همراه با کاتالیزر جامد انجام میشوند. در فصل حاضر کاتالیزرهای رادر نظر خواهیم گرفت که فعالیت و اثر آنها بمرور زمان و یا بواسطه استعمال، تغییری نمیکنند در حالیکه در فصل پانزدهم مطالعه خود را در مورد کاتالیزرهای که فعالیت آنها با زمان و یا در اثر استعمال تغییر مینمایند تعمیم خواهیم داد.

واکنشهای همراه با کاتالیزر جامد معمولاً " شامل گسستگی و یا تولید ملکولهای با انرژی زیاد میباشند. این قبیل واکنشها نقش مهمی در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مثل تولید متانول، آمونیاک، اسید سولفوریک و مواد پتروشیمی مختلف ایفاء می‌نمایند. اگر یک برش کوچک نفت طبیعی را در نظر بگیریم، بعلت آنکه چنین برشی متشکل از مواد متنوعی است که مهمترین آنها شیدروکربورها میباشند، تحزیه و ترکیب آن در تحت شرایط حدی باعث بروز تغییرات مختلفی خواهد شد که بطور همزمان انجام گرفته و در اثر آن مواد گوناگونی ایجاد می‌گردند که بعضی مطلوب و برخی نامطلوب هستند. با وجود آنکه یک کاتالیزر بسادگی میتواند سرعت واکنشی را هزار یا یک میلیون برابر سریعتر نماید، معهذا هنگامی که با واکنشهای متنوعی سروکار باشد مهمترین خاصیت کاتالیزر، قدرت انتخاب آن (*selectivity*) خواهد بود و این بدان معنی است که کاتالیزر تنها سرعت واکنشهای خاصی را که اغلب منفرد هستند تحت تاثیر قرار داده و تغییری در سرعت بقیه واکنشها ایجاد نخواهد کرد. بنابراین در صورت وجود یک کاتالیزر مناسب میتوان از یک خوراک معلوم، محصولاتتی که محتوی مواد مطلوب و مورد نظر میباشند حاصل نمود.

مطالب زیر کلیاتی درباره خواص کاتالیزرها بدست میدهد

۱- طرز انتخاب کاتالیزر برای تسریع در انجام واکنش خاصی هنوز بدرستی

مشخص نمیشود. بنابراین برای تهیه یک کاتالیزر مناسب با پستی از طریق حدس و خطا اقدام کرد.

۲- تهیه مصنوعی یک کاتالیزر از مواد شیمیایی تشکیل دهنده آن الزما " حامدی با خواص کاتالیزر اصلی ایجاد نخواهد نمود.

۳- از این مطلب چنین مستفاد میشود که ساختمان فیزیکی و یا بلوری کاتالیزر بهینه فعالیت خاصی آن است و نظر مذکور با توجه باینکه بالاتر بردن دمای کاتالیزر از یک حد بحرانی ممکنست از بین رفتن موقت و یا دائمی اثر آنرا باعث شود تا باید می گردد. باین دلیل تحقیقات فعلی در مورد کاتالیزرها روی ساختمان سطح مواد حامد تمرکز یافته است.

۴- برای توضیح عمل کاتالیزر فرض شده است که ملکولهای ترکیب شونده بنوعی ضمیر می نمایند، مثلاً " جذب انرژی میکنند و یا تحت تاثیر قرار می گیرند و در نتیجه تولید مواد واسطه در نواحی نزدیک به سطح کاتالیزر می گردد. تئوریهای مختلفی بمنظور تشریح جزئیات این اعمال وضع شده است. در یکی از تئوریها فرض میشود که همبستگی ملکول ترکیب شونده با یکناحیه از سطح کاتالیزر سبب ایجاد مواد واسطه ای میگردد. به عبارت دیگر ملکولها بنحوی با سطح کاتالیزر اتصال می یابند. در تئوری دیگر فرض میشود که ملکولها به محیط نزدیک به سطح کاتالیزر منتقل شده و تحت تاثیر نیروهای سطحی قرار میگیرند. دیده می شود در این فرضیه هم ملکولها متحرک هستند ولی بدیهی است که تغییر حالت پیدا کرده اند. در تئوری سوم فرض بر اینست که یک کمپلکس فعال یا ریشه آزاد در سطح کاتالیزر جامد ایجاد می گردد، و این ریشه آزاد سپس بداخل جریان اصلی گاز منتقل شده و قبل از تجزیه شدن سبب بروز واکنشهای زنجیری بین ملکولهای تازه میشود. برخلاف دو تئوری اول که وقوع واکنش را در حوالی سطح کاتالیزر فرض می نمایند، این تئوری سطح کاتالیزر را فقط تولید کننده بنیانهای آزاد و انجام واکنش و در فاز گاز در نظر می گیرد.

۵- از نظر تئوری حالت واسطه، کاتالیزر سبب کاهش انرژی پتانسیل در مسیری میشود که ترکیب شونده ها برای تبدیل شدن به محصولات واکنش باید از آن عبور نمایند. از فصل دوم میدانیم که این امر بنحوی خود سبب افزایش سرعت واکنش خواهد گردید. در شکل ۱ چگونگی کاهش انرژی پتانسیل مسیر واکنش نشان داده شده است.

۶- با وجود آنکه یک کاتالیزر ممکنست باعث افزایش سرعت واکنشی گردد، هیچگاه

نمی‌تواند حالت تعادلی و با نقطه پایان واکنش را مشخص نماید. این مطلب فقط بتوسط قواعد ترمودینامیکی روشن می‌شود. بنابراین ثابت تعادل واکنش در هر حال ثابت مانده و بستگی به حضور و یا عدم حضور کاتالیزر نخواهد داشت.

۷- نظر بآنکه سطح جامد موجب فعالیت کاتالیزوری است، موادی با سطح آزاد زیاد که بسادگی قابل استفاده باشند مورد نیاز خواهند بود. بوسیله روشهای مختلفی میتوان سطح فعالی بوسعت یک میدان بازی در هر سانتیمتر مکعب از حجم کاتالیزر ایجاد کرد.

با وجود اینکه مسائل متعددی در مورد کاتالیزرهای جامد موجود است، تنها آنها را در نظر خواهیم گرفت که در بدست آوردن معادلات لازم در طراحی ظاهر می‌شوند. عبارت دیگر فرض می‌کنیم که همواره کاتالیزر مناسبی برای واکنش مورد نظر در اختیار داریم و فقط خواص سینتیکی ترکیب شونده‌ها را در حضور این کاتالیزر تعیین نموده و از این نتایج در طراحی استفاده خواهیم کرد.

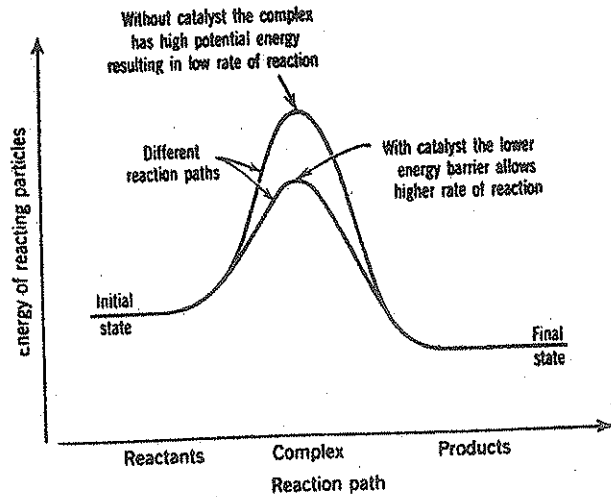
بنابراین باز هم در اینجا مطابق واکنشهای ناهمگون غیر کاتالیستی از یک سو و دومی‌های بهره خواهیم برد. یعنی تعیین معادله سرعت واکنش و استفاده از اطلاعات حاصل در طراحی.

معادله سرعت

در واکنشهایی که با دخالت کاتالیزر جامد صورت می‌گیرند، وجود سطح کاتالیزر در مجاورت ملکولهای گاز بنحوی باعث افزایش سرعت واکنش میشود. اگر کاتالیزر بشکل دانه‌های متخلخل باشد، واکنش در تمام سطح مشترک گاز، جامد در خارج و نیز داخل دانه‌ها انجام خواهد گردید. برای چنین سیستمهایی باید پذیرفت که واکنش کم و بیش در سراسر دانه‌های کاتالیزر انجام میگردد و این برخلاف مدل هسته ترکیب نشده و حبه پشرونده واکنش است که مبین واکنشهای گاز - جامد غیر کاتالیستی مذکور در فصل ۱۲ میباشد.

برای بدست آوردن معادلات سرعت واکنشهای کاتالیستی با پدیده‌های مختلفی را که ایجاد مقاومت در برابر واکنش مینمایند در نظر گرفت. در مورد یک دانه متخلخل کاتالیزر این مراحل بقرار زیر میباشد:

مقاومت فیلم گاز - ترکیب شونده‌ها از قسمت اصلی سیال تا سطح خارجی کاتالیزر



شکل ۱ - نمودار اثر یک کاتالیزور

نفوذ میکنند.

مقاومت در برابر نفوذ بداخل حفره‌های کاتالیزور - بواسطه آنکه سطح داخلی کاتالیزور بسیار وسیعتر از سطح خارجی است، قسمت اعظم واکنش در داخل دانه‌ها انجام میگیرد و بنابراین ترکیب شونده‌ها از میان خلل و فرج بدرون دانه‌ها نفوذ مینمایند. مقاومت پدیده‌های سطحی، ملکولهای ترکیب شونده در ضمن حرکات بدون نظم خود، در نقطه‌ای با سطح کاتالیزور همبسته میشوند و پس از ترکیب محصولاتی ایجاد مینمایند که وارد فاز سیال موجود در خلل و فرج کاتالیزور می‌گردد. مقاومت در برابر نفوذ محصولات بخارج از خلل و فرج - محصولات واکنش سپس به بیرون از دانه‌های کاتالیزور نفوذ مینمایند.

مقاومت فیلم در برابر محصولات - محصولات واکنش از دهانه حفره‌های کاتالیزور وارد جریان اصلی گاز میشوند.

مقاومت در برابر جریان حرارت، در مورد واکنشهای تند که همراه با آزاد شدن و یا جذب مقادیر قابل توجه حرارت میباشد، ممکنست شدت جریان حرارت به داخل و یا به خارج از حوزه واکنش باندازه لازم سریع نباشد تا دمای دانه کاتالیزور ثابت باقی بماند. در چنین حالتی دانه کاتالیزور سرد یا گرم شده و سرعت واکنش را تحت تاثیر قرار میدهد. باین ترتیب مقاومت در برابر انتقال حرارت در اطراف فیلم گاز و یا داخل

دانه کاتالیزر می‌تواند در سرعت واکنش مؤثر باشد. این اثرات حرارتی بعداً "مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. در ابتدا فقط مقاومتهای انتقال جرم را در نظر می‌گیریم. مسلمست مانند سیستمهای ناهمگونی که در فصول ۱۲ و ۱۳ مطالعه شد، در هر مولد لزومی به اعمال کلیه حملات مربوط به انتقال جرم نمیشد و اغلب میتوان از دو مرحله آخر صرف‌نظر کرد و یا اثرات آنها را در دو جمله اول گنجانید. مثلاً "اگر تعداد ملکولها در ضمن واکنش ثابت بماند، نفوذ محصولات بخارج از کاتالیزر را ممکنست به سادگی با فرض پدیده نفوذ متقابل ترکیب شونده بداخل خلل و فرج کاتالیزور بجای نفوذ ترکیب شونده از میان یک سیال ساکن در نظر گرفت.

یک حفره موجود در یک دانه کاتالیزر را با سه مقاومت مربوط مطابق شکل ۲ در نظر میگیریم بعلت آنکه تمام این مقاومتها بصورت پشت سر هم یا موازی عمل نمایند نمیتوان آنها را بروش ساده مذکور در فصل ۱۱ با یکدیگر ترکیب کرد. از شکل ۲ مشاهده می‌شود که مقاومتهای فیلم و سطح، پشت سر هم عمل میکنند و مرحله نفوذ به خلل و فرج است که سبب پیچیدگی میشود زیرا بنحوی داده‌ای با مراحل دیگر ارتباط ندارد. در نتیجه همانطور که نشان خواهیم داد مقاومتهای فیلم و واکنش سطحی را ممکنست بطور مجزا از یکدیگر مورد بررسی قرار داد حال آنکه مقاومت نفوذ به خلل و فرج را هرگز نمیتوان مستقلاً "مطالعه کرد.

اکنون اشکال مختلف معادله سرعت را وقتی یکی از مقاومتها بزرگ یا مسلط بر واکنش باشد در نظر میگیریم

مقاومت فیلم کنترل کننده است

اگر مقاومت فیلم گاز خیلی بزرگتر از مقاومتهای دیگر باشد، سرعت واکنش بتوسط جابجائی ترکیب شونده تا سطح کاتالیزر یعنی پدیده انتقال جرم بین گاز و جامد با ضریب k_0 محدود خواهد گردید. باین ترتیب سرعت واکنش بمینای واحد سطح خارجی قطعه کاتالیزر، S_{ox} ، با عبارت زیر داده میشود:

$$-\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_A}{dt} = k_0(C_{A0} - C_{Ae}) \quad (1)$$

در رابطه فوق، C_{A0} غلظت ترکیب شونده A در جریان گاز و C_{Ae} غلظت تعادلی

آن در سطح کاتالیزر میباشد.

مقادیر ضریب انتقال جرم در مورد روشهای مختلف تماس فازها در محلات و کتابهای علمی بصورت روابط بدون بعد تجربی یا نیمه تجربی مثل معادله ۲۲ - ۱۲ داده شده است.

بعلت آنکه در عملکردهای دمای بسیار بالا معمولا "مقاومت فیلم کنترل کننده می باشد، سرعت های کلی واکنشهای گاز - حامد کاتالیستی و غیر کاتالیستی در چنین رزیمهایی یکسان خواهند بود.

پدیده های سطحی کنترل کننده میباشند

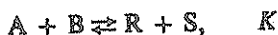
بعلت اهمیت صنعتی بسیار زیاد واکنشهای کاتالیستی، کوششهای فراوانی در

ارائه تئوریهایی که با استفاده از آنها بتوان معادلات سرعت را بدست آورد، انجام شده است. در مفیدترین تئوریها از نظر این فصل فرض میشود که واکنش در نقاط فعالی واقع در سطح کاتالیزر صورت بگیرد. باین ترتیب سه مرحله بطور پشت سر هم در سطح قطعه انجام خواهند گرفت.

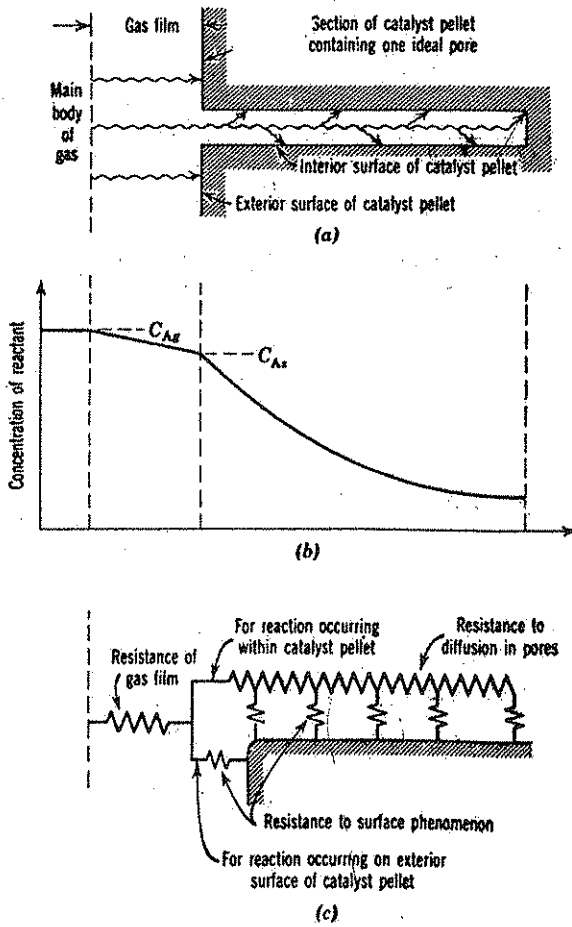
مرحله ۱ - ملکول در سطح کاتالیزر جذب و به یک نقطه فعال متصل می شود.
 مرحله ۲ - ملکول مورد نظر با ملکول دیگری واقع در نقطه فعال مجاور ترکیب می گردد (مکانیسم دو نقطه ای)؛ یا با ملکولی در جریان اصلی گاز فعل و انفعال مینماید (مکانیسم تک نقطه ای) و با در همان نقطه تجزیه میشود (مکانیسم تک نقطه ای).
 مرحله ۳ - محصولات از سطح کاتالیزر جدا و نقطه فعال را آزاد میکنند.
 علاوه فرض می شود که تمام ملکولها، ترکیب شونده های آزاد و محصولات آزاد و همچنین ترکیب شونده ها، مواد واسطه و محصولات متصل به نقاط فعال که در این سه مرحله شرکت می نمایند، با یکدیگر در حال تعادل می باشند.

کلیه معادلات سرعتی که از مکانیسمهای مختلف حاصل می شوند بصورت زیر هستند:

$$\text{سرعت واکنش} = \frac{(\text{رابطه سرعت (نیروی محرکه یا حابجایی حالت تعادل)})}{(\text{رابطه مقاومت})}$$



مثلا " در مورد واکنش "



شکل ۲ - مدل واکنش مداوم برای کاتالیزرهای متخلخل. (a) نمایش یک حفره در قطعه کاتالیزر، (b) غلظت ترکیب شونده‌ها در حوالی یک حفره، (c) نمایش مقاومتها بصورت یک مدار الکتریکی.

که با حضور جسم حامل بی اثر U انجام می‌گیرد، اگر جذب سطحی A کنترل کننده باشد، معادله سرعت با عبارت زیر بیان خواهد شد:

$$-r_A'' = \frac{k(p_A - p_R p_S / K p_B)}{1 + K_{RS} p_R p_S + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_U p_U}$$

اگر واکنش بین ملکولهای A و B که متصل به نقاط فعال محاور هم هستند ، کنترل کننده باشد ، معادله سرعت به شکل زیر در خواهد آمد :

$$-r_A^0 = \frac{k(p_A p_B - p_R p_S / K)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_S p_S + K_U p_U)^2}$$

و اگر رها شدن R از سطح کاتالیزر کنترل کننده باشد :

$$-r_A^0 = \frac{k(p_A p_B / p_S - p_R / K)}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_A p_B / p_S + K_S p_S + K_U p_U}$$

در مورد هر مکانیسم واکنش و عوامل کنترل کننده آن ، معادله سرعتی شامل سه تا هفت ضریب ثابت یعنی مقادیر K وجود دارد . بدلائلی که بعداً " روشن خواهد شد ما تمایلی با استفاده از این نوع معادلات نداریم و بهمین دلیل طرز بدست آوردن آنها را نیز مطالعه نخواهیم کرد . خواننده جهت کسب اطلاعاتی در این باره میتواند به Hougén و Watson (۱۹۴۷) ، Corrigan (۱۹۵۵، ۱۹۵۴) و Walas (۱۹۵۹) و غیره مراجعه نماید .

بسیاری از واکنشهای کاتالیستی را میتوان بر حسب زمان تماس یا زمان پر شدن به صورت معادلات نسبتاً ساده سرعت درجه اول یا درجه n ام بیان کرد . (به Lago و Prater (۱۹۵۶) نگاه کنید) حال که چنین است چرا بایستی بدنبال انتخاب روابط پیچیدهتر سرعتی باشیم که از مکانیسم واکنش حاصل می گردند و چرا از سادهترین معادله تحریبی سرعت که با نتایج آزمایشی توافق دارد استفاده نکنیم ؟ در زیر خلاصهای از فوائد و مضرات استفاده از روابط ساده تحریبی را مورد بحث قرار می دهیم .

واقعیت و قابلیت تخمین - محکم ترین دلیل کوشش برای تعیین مکانیسم واقعی واکنش آنستکه در صورت بدست آمدن چنین مکانیسمی ، برون یابی به شرایط جدید و مطلوب تر عملکرد با اطمینان بیشتری انجام خواهد گرفت . این یک دلیل بسیار قوی است . دلایل دیگر مثل افزایش وسط اطلاعات مربوطه کاتالیزر یا هدف نهائی تولید کاتالیزرهای بهتر در آینده ، مسلماً مورد توجه مهندس طراحی که هم اکنون یک کاتالیزر مشخص در اختیار دارد نخواهد بود .

مسائل موجود در تعیین مکانیسم - برای اثبات آنکه یک مکانیسم واقعی در دست

است، باید نشان دهیم که دسته منحنی‌های مربوط به معادله سرعت حاصل از مکانیسم مذکور، بهتر از هر دسته دیگر با نتایج تجربی توافقی دارد. بنحویکه بتوان منحنی‌های دیگر را مردود شمرد. اینکار در صورت زیاد بودن تعداد پارامترها (سه تا هفت) بطوریکه مقادیر آنها را بتوان برای هر مکانیسم کنترل‌کننده سرعت انتخاب کرد، احتیاج به یک برنامه متوسط تحقیقی و در دست داشتن نتایج دقیق و قابل تکرار دارد که خود مسئله مهمی میباشد. باید توجه داشت انتخاب مکانیسمی که با نتایج تجربی توافقی داشته باشد و یا حتی بهترین تطبیق را بنماید به تنهایی کافی نیست. عدم تطبیق در پاراهای موارد ممکنست آنقدر حزی باشد که بتوان آنرا ناشی از خطای آزمایش بحساب آورد. از نظر آماری این تفاوتها شاید "قابل توجه" محسوب نگردد، در صورتیکه توافقی مکانیسمهای مختلف با نتایج تجربی بیک اندازه باشد، باید توجه کرد که معادله منتخب فقط همین یکی از روابط قابل تطبیق مناسب است و الزاما "معادله‌ای که نمایشگر واقعیت باشد نخواهد بود. در اینصورت دلیلی وجود ندارد که از ساده‌ترین و آسانترین معادله با تطابق رضایت بخش استفاده بعمل نیاید. در واقع بجز مواردی که دلائل قاطعی وجود دارد، همواره از بین دو معادله که تطبیق آنها با نتایج تجربی یکسان است بایستی آنرا انتخاب کرد که ساده‌تر است. در تجزیه و تحلیل آماری و انتقاد Chou (۱۹۵۸) بر مثالی از Watson و Hougen (۱۹۲۷)، ۱۸ مکانیسم مختلف برای تشریح مشکلات و بدست آوردن مکانیسم صحیح از نتایج تجربی سرعت مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده است که حتی با بهترین برنامه آزمایشی، میزان خطاهای تجربی هرگونه تفاوتی در مکانیسمهای گوناگون را تحت الشعاع قرار خواهد داد.

بنابراین بندرت ممکنست مکانیسمی با اطمینان کافی از صحت آن بدست آورد. خطرات برون یابی - علی‌رغم مشکلات مذکور در فوق فرض میکنیم مکانیسم صحیح واکنشی را در اختیار داشته باشیم. حتی در این حالت هم برون یابی بنواحی نامعلوم خطرناک است زیرا ممکنست مقاومت‌های دیگری در این قسمت‌ها فعال بوده و در نتیجه شکل معادله سرعت را تغییر دهند.

مسائل موجود در ترکیب مقاومتها - مجدداً "فرض میکنیم مکانیسم صحیح واکنش و معادله سرعت مربوط به پدیده سطحی در دست است. ترکیب این مرحله با مراحل دیگر مثل نفوذ فیلمی یا حفرهای بیشتر جنبه تجربی خواهد داشت و وقتی چنین کاری الزامی باشد، بهترین راه جانشین ساختن معادله سرعت چند پارامتری با رابطه درجه اول معادل

آنست که بتوان با مراحل دیگر واکنش ترکیب و رابطه کلی سرعت را بدست آورد. خلاصه - از بحث فوق نتیجه میشود که در تمام موارد باید از سادهترین نوع معادله سرعت که بنحو رضایت بخشی مبین نتایج تجربی باشد استفاده بعمل آید. برای مطالعه مطالبی که صحت فرض نقاط فعال، انواع معادلات سرعتی که باید در طراحی راکتورها بکار رود و کاربرد حقیقی تئوری نقاط فعال را مورد سؤال قرار میدهد به نظریاتی که توسط Weller (۱۹۵۶) و Boudart (۱۹۵۶) ارائه شده است مراجعه نمائید.

نوع معادلات سرعتی که وقتی پدیدههای سطحی کنترل کننده باشند باید مورد استفاده قرار داد - برای استفاده در طراحی معمولاً "میتوان نتایج تجربی را بنحو رضایت بخشی با معادله سرعت درجه اول برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر:

$$-r_A = kC_A \quad \text{یا} \quad -r_A = k(C_A - C_{Ae})$$

یا با سرعت درجه n ام برگشت ناپذیر:

$$-r_A = kC_A^n$$

و یا روابط ساده - به دیگری که از تئوری نقاط فعال حاصل میشوند:

$$-r_A = \frac{kC_A}{1 + k_1C_A} \quad \text{یا} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{1 + k_1C_A}$$

$$-r_A = \frac{kC_A}{(1 + k_1C_A)^2} \quad \text{یا} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{(1 + k_1C_A)^2}$$

تطبیق داد. در صورتیکه بیش از یک ترکیب شونده در واکنش دخالت نماید باید از روابط مشابهی استفاده نمود.

تخمین کیفی منشأ از تئوری نقاط فعال - ارزش حقیقی این تئوری در طراحی اینستکه بطور کیفی مشخص میکند که در برون یابی به شرایط جدید عملکرد چه اتفاقاتی ممکنست روی دهد. ملکولهایی را در نظر میگیریم که ابتداء جذب سطحی شده، سپس داخل واکنش می شوند و بالاخره از سطح کاتالیزورها میگردند. از نتایجی که در مورد جذب سطحی بدست آمده میدانیم که بالا بردن فشار منجر به افزایش مقدار مواد جذب شده می شود. بنابراین اگر عمل جذب سطحی کنترل کننده سرعت باشد، بالا بردن غلظت ترکیب شونده سبب افزایش سرعت واکنش خواهد گردید.

اکنون فرض میکنیم رها شدن (desorption) کنترل کننده سرعت باشد.

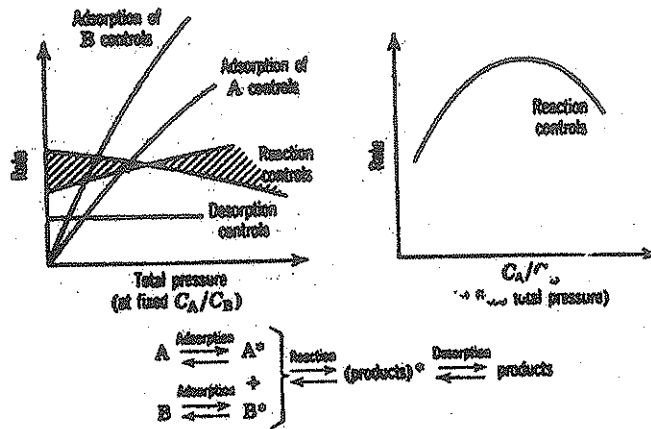
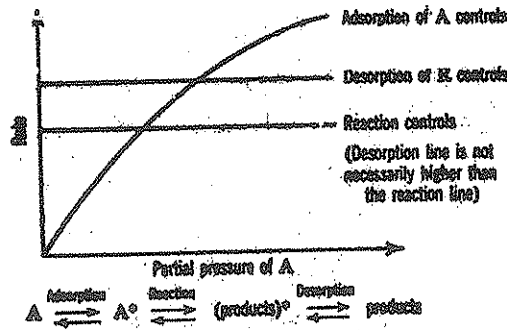
بعلت برقرار بودن حالت تعادل بین ملکولهای متصل به نقاط فعال و ملکولهای آزاد محصولات، پدیده رها شدن با افزایش غلظت ترکیب شونده‌ها تغییر نمی‌خواهد کرد. و بنابراین با این عمل هیچگونه افزایشی در سرعت واکنش ایجاد نخواهد شد.

وقتی واکنش شیمیائی کنترل کننده باشد، مساعده میشود که تمام نقاط فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند. حالات متعددی را میتوان در نظر گرفت. مثلاً "تجزیه جسم A را که بوسیله مکانیسم تک نقطه‌ای صورت می‌گیرد بررسی می‌نمائیم. افزایش غلظت ترکیب شونده در فضای محیط بر سطح کاتالیزر باعث سریعتر شدن واکنش خواهد گردید زیرا سطح کاتالیزر از جسم A اشباع می‌باشد.

اکنون مکانیسم دو نقطه‌ای را در مورد واکنش: محصولات $A + B \rightarrow$ در نظر می‌گیریم. در این مکانیسم فرض می‌شود که ملکول A موجود در یک نقطه فعال با ملکول B موجود در نقطه مجاور پس از تماس ترکیب می‌گردد. بنابراین اگر میزان A موجود در سطح کاتالیزر خیلی بیشتر از B باشد، سرعت واکنش تابعی از غلظت B جذب شده در سطح خواهد بود. افزایش C_B یا کاهش C_A موجب ازدیاد ملکولهای B و در نتیجه بالا رفتن سرعت واکنش خواهد شد. افزایش C_A سبب ازدحام A در سطح کاتالیزر و دور نگاه داشتن بیشتر B و در نتیجه کاهش سرعت واکنش خواهد گردید. نتایج فوق در شکل ۳ خلاصه شده است. حالات دیگر را نیز میتوان به ترتیب مشابهی مورد مطالعه قرار داد.

اثر تغییر در فشار سیستم - تئوری نقاط فعال امکان پیش بینی اتفاقاتی که ممکنست در اثر افزایش یا کاهش فشار عملکرد رخ دهد، میسر می‌سازد. بطور کلی در فشارهای بسیار پائین و وقتی جذب سطحی کنترل کننده باشد، با واکنش درجه اول سروکار خواهیم داشت. در فشارهای بالاتر، سطح کاتالیزر بتدریج بوسیله ملکولها اشباع خواهد شد و اگر واکنش بین ملکولها باندازه کافی سریع نباشد، واکنش سطحی کنترل کننده گردیده و باعث ثابت ماندن و یا حتی افت سرعت واکنش میشود. اگر واکنش بین ترکیب شونده‌های موجود در سطح کاتالیزر تند بوده ولی رها شدن محصولات با سرعت کافی انجام نگیرد. سطح بوسیله ملکولهای محصول اشباع و پدیده رها شدن کنترل کننده سرعت خواهد شد و در این حالت هم سرعت واکنش ثابت خواهد ماند.

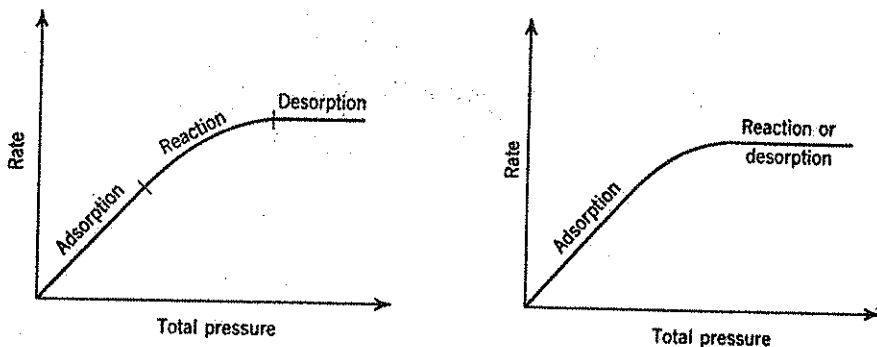
اثر فشار بر سرعت واکنش مطابق آنچه از تئوری نقاط فعال پیش بینی می‌شود در



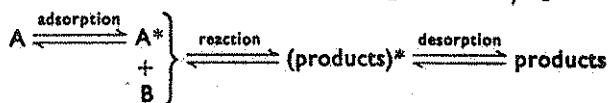
شکل ۳ - تغییر سرعت واکنش بر حسب نسبت غلظت‌های ترکیب شونده‌ها و فشار کل برای مکانیسمهای کنترل کننده مختلف.

شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. از این شکلها مشاهده می‌گردد که در فشار پایین سرعت کلیه واکنشها بطور تقریباً از درجه اول پیروی می‌نماید. در فشارهای بالاتر، سرعت ثابت مانده و از درجه صفر خواهد شد و حتی ممکنست کاهش یابد مطالب فوق با حرئیات سینتزی توسط Yang و Hougen (۱۹۵۰) مورد مطالعه قرار گرفته است. نامبردگان در بررسی خود از نتایج سرعت‌های اولیه سود برده‌اند.

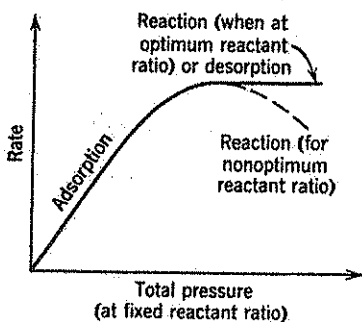
وقتی مقاومت در برابر نفوذ به حفره‌های کاتالیزور اهمیت یابد حفره منفرد استوانه‌ای، واکنش درجه اول - مطابق شکل ۶ یک حفره منفرد



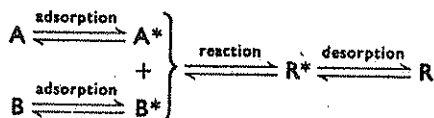
شکل ۴ - تغییرات مکانیسم کنترل کننده سرعت بصورت تابعی از غلظت ترکیب شونده یا فشار کل در مورد واکنش، بین دو ترکیب شونده با مکانیسم تک نقطه‌ای.

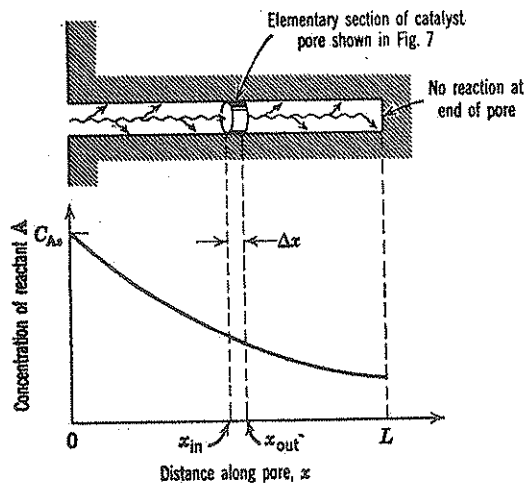


و نسبت ثابت غلظت ترکیب شونده‌ها و یا برای فعل و انفعال یک ترکیب شونده منفرد



شکل ۵ - تغییر در مکانیسم کنترل کننده برای مکانیسم دو نقطه‌ای.





شکل ۶ - نمودار یک حفره استوانه‌ای در یک قطعه کاتالیزور.

استوانه‌ای را در نظر می‌گیریم که ترکیب شونده A بداخل آن نفوذ کرده و واکنش درجه اول زیر



در دیواره‌های حفره انجام بگیرد و محصول واکنش از حفره به خارج نفوذ نماید. این مدل ساده را بعداً "تعمیم خواهیم داد.

شدت جریان مواد بداخل و خارج یک برش از حفره کاتالیزور با حزیات آن در شکل ۷ منعکس گردیده است. در حالت مداوم و پایدار بیلان حرم جسم A در این مقطع بصورت زیر خواهد بود:

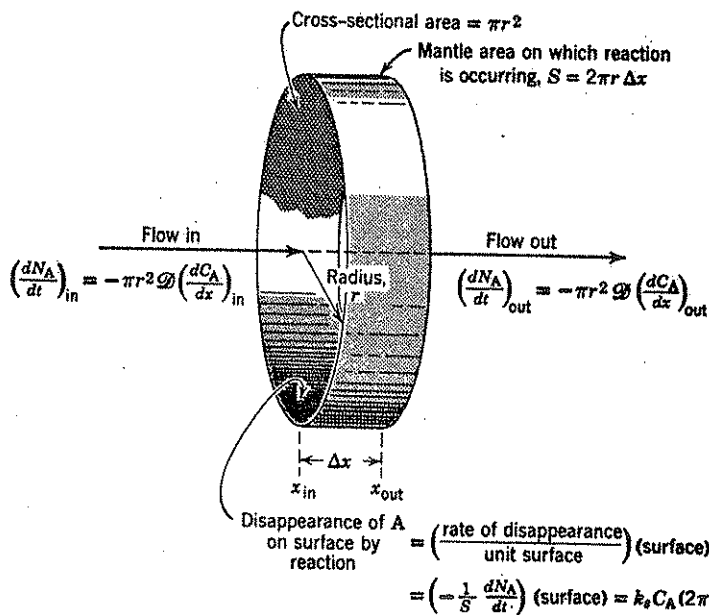
$$0 = \text{از بین رفتن در اثر واکنش} + \text{ورودی} - \text{خروجی} \quad (۴-۱)$$

و یا بر حسب مقادیر نشان داده شده در شکل ۷:

$$-\pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} + \pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in} + k_s C_A (2\pi r \Delta x) = 0$$

پس از تنظیم:

$$\frac{\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} - \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in}}{\Delta x} - \frac{2k_s}{\mathcal{D}r} C_A = 0$$



شکل ۷ - برقراری بیلان مواد در اطراف یک برش از حفره دانه کاتالیزر.

و تعیین حد رابطه فوق وقتی Δx بسمت صفر برود (به معادله بالای رابطه ۴ - ۹ نگاه کنید) خواهیم داشت:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k_s}{\mathcal{D}r} C_A = 0 \quad (3)$$

توجه کنید که واکنش شیمیایی درجه اول بر حسب واحد سطح حفره کاتالیزر بیان شده و بنابراین k_s دارای بعد طول بر زمان است. بطور کلی روابط بین ثابتهای سرعت به میناهای مختلف را میتوان بصورت زیر نشان داد:

$$\left(k, \frac{1}{hr}\right) \left(\text{volume}, \frac{m^3}{m^3}\right) = \left(k_m, \frac{m^3}{hr \cdot kg}\right) \left(\text{mass of catalyst}, kg\right) = \left(k_s, \frac{m}{hr}\right) \left(\text{surface of catalyst}, m^2\right)$$

یا:

$$kV = k_m W = k_s S \quad (4)$$

و بنابراین برای حفره استوانه‌ای شکل کاتالیزر خواهیم داشت:

$$k = k_s \left(\frac{\text{surface}}{\text{volume}} \right) = k_s \left(\frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \right) = \frac{2k_s}{r} \quad (۵)$$

برحسب واحدهای حجمی، معادله ۳ بشکل زیر در خواهد آمد:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{\mathcal{D}} C_A = 0 \quad (۶)$$

این رابطه که اغلب با آن برخورد میشود، یک معادله دیفرانسیل خطی است که حل عمومی آن به قرار زیر است:

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \quad (۷)$$

$$m = \sqrt{\frac{k}{\mathcal{D}}} = \sqrt{\frac{2k_s}{\mathcal{D}r}} \quad \text{که:}$$

M_1 و M_2 دو ثابت معادله هستند. بخاطر تعیین این ثابتها است که حل معادله را تنها محدود به این سیستم مینمائیم. و این عمل را با تشریح مدل انتخابی یعنی روشی که محتاج به یک تصویر روشن از نکاتی است که مدل مذکور بایستی منعکس کننده آن باشد، انجام میدهیم. این مشخصات به شرایط مرزی مسئله موسوم هستند و نظر باینکه دو ثابت وجود دارد، بایستی دو شرط مرزی نیز تعیین شود. با مطالعه محدودیت‌های فیزیکی حفره، مورد نظر، ملاحظه خواهیم کرد که شرایط زیر همواره صادق میباشند. اولاً در مدخل حفره:

$$C_A = C_{A0}, \quad \text{at } x = 0 \quad (\text{الف } ۸)$$

ثانیاً بدلیل آنکه هیچ نوع شار یا حرکت مواد در انتهای حفره وجود ندارد:

$$\frac{dC_A}{dx} = 0, \quad \text{at } x = L \quad (\text{ب } ۸)$$

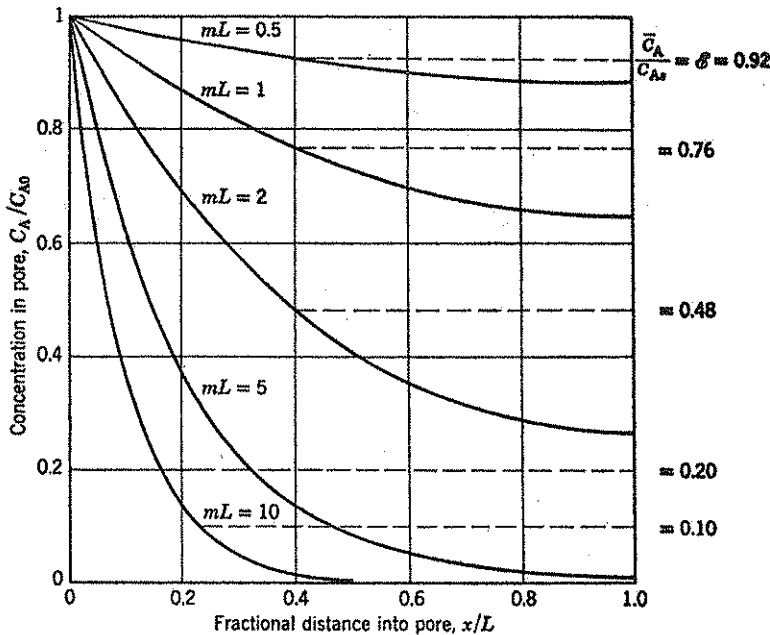
پس از تغییراتی در معادلات ۷ و ۸ خواهیم داشت:

$$M_1 = \frac{C_{As}e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \quad M_2 = \frac{C_{As}e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \quad (9)$$

بنابراین گرادپان غلظت ترکیب شونده در داخل حفره با معادله زیر داده میشود:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \quad (10)$$

چگونگی افت تدریجی غلظت در هنگام نفوذ بداخل حفره در شکل ۸ نشان داده شده است و دیده میشود که این پدیده تابع یک کمیت بدون بعد، mL است که به مدول *Thiele* معروف میباشد.



شکل ۸ - چگونگی توزیع و مقدار متوسط غلظت ترکیب شونده در داخل یک حفره کاتالیزر بصورت تابعی از پارامتر mL

برای تعیین معیاری که بتوان بدانوسيله اثر مقاومت در مقابل نفوذ حفره‌ای را در کاهش سرعت واکنش اندازه‌گیری کرد، کمیت \mathcal{E} را که به عامل تاثیر موسوم است به صورت زیر تعریف مینمائیم:

$$\mathcal{E} = \frac{\text{سرعت واقعی واکنش در داخل حفره}}{\text{سرعت واکنش اگر بتوسط نفوذ حفره‌ای محدود نگردد}}$$

$$= \frac{\bar{r}_{A, \text{ with diffusion}}}{\bar{r}_{A, \text{ without diffusion}}} \quad (11)$$

در حالت خاص واکنشهای درجه اول $\mathcal{E} = \bar{C}_A / C_{A0}$ زیرا سرعت متناسب با غلظت است. رابطه زیر سرعت متوسط واکنش در داخل حفره را که از معادله ۱۰ حاصل شده بدست می‌دهد.

$$\mathcal{E}_{\text{first order}} = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (12)$$

این معادله بصورت خطی در شکل ۹ نشان داده شده است. از روی شکل مذکور میتوان تشخیص داد که نفوذ حفره‌ای بچه نحو سرعت واکنش را تحت تاثیر قرار میدهد. پس از بررسی روشن میشود که این مطلب بستگی به بزرگ یا کوچک بودن کمیت mL دارد. اگر mL کوچک یا $mL < 0.5$ باشد، $\mathcal{E} \approx 1$ بوده و غلظت ترکیب شونده در داخل حفره افت قابل ملاحظه‌ای نخواهد داشت و بنابراین نفوذ حفره‌ای مقاومت ناچیزی در مقابل واکنش اعمال خواهد کرد. صحت مطلب فوق را بنحو دیگری نیز میتوان تحقیق نمود. باین معنی که کوچک بودن کمیت $mL = L\sqrt{k_1/D}$ مبین حفره کوتاه یا کند بودن واکنش و یا نفوذ سریع می‌باشد و هر سه عامل سبب کاهش مقاومت در مقابل نفوذ هستند. در صورتیکه mL بزرگ باشد $mL > 5$ مشاهده میکنیم که $\mathcal{E} = 1/mL$ و غلظت ترکیب شونده ضمن نفوذ بداخل حفره بسرعت نزول کرده و به صفر خواهد رسید و بنابراین پدیده نفوذ، سرعت واکنش را به شدت تحت تاثیر قرار خواهد داد. این شرایط به مقاومت قوی حفره‌ای موسوم است.

خلاصه - در مورد حفرات بطور کلی و واکنشهای درجه اول و بر حسب غلظت ترکیب شونده در دهانه حفره، C_{A0} ، خواهیم داشت:

بطور عمومی:

$$-r_A = k\bar{C}_A = kC_{As}\mathcal{E} \quad (13)$$

$$\mathcal{E} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad \text{و} \quad mL = L\sqrt{\frac{k}{\mathcal{D}}} \quad \text{که:}$$

در حالتیکه مقاومتی در برابر نفوذ حفره‌ای موجود نباشد ($mL < 0.5$)

$$-r_A = kC_{As} \quad (14)$$

برای مقاومت حفره‌ای قوی ($mL > 5$)

$$-r_A = \frac{kC_{As}}{mL} = \frac{(k\mathcal{D})^{1/2}}{L} C_{As} \quad (15)$$

از بحثی که درباره شکل ۲ داشتیم باین نتیجه رسیدیم که مقاومت در برابر نفوذ حفره‌ای با مقاومت واکنش سطحی بطور پشت سر هم عمل می‌نمایند و در نتیجه نمیتوان آنرا مستقل از دیگری مورد بررسی قرار داد.

در وهله اول اینطور بنظر میرسد که در معادله ۱۳ بحای نفوذ حفره‌ای میتوان از یک عامل تصحیح یعنی \mathcal{E} استفاده نمود. این مطلب صحیح است ولی عامل \mathcal{E} علاوه بر آنکه شامل یک حمله نفوذی میباشد، محتوی یک حمله مربوط به واکنش سطحی به صورت ثابت سرعت نیز هست. بنابراین نفوذ حفره‌ای هرگز نمیتواند به آن مفهوم که سرعت واکنش را معین نماید عامل کنترل کننده باشد

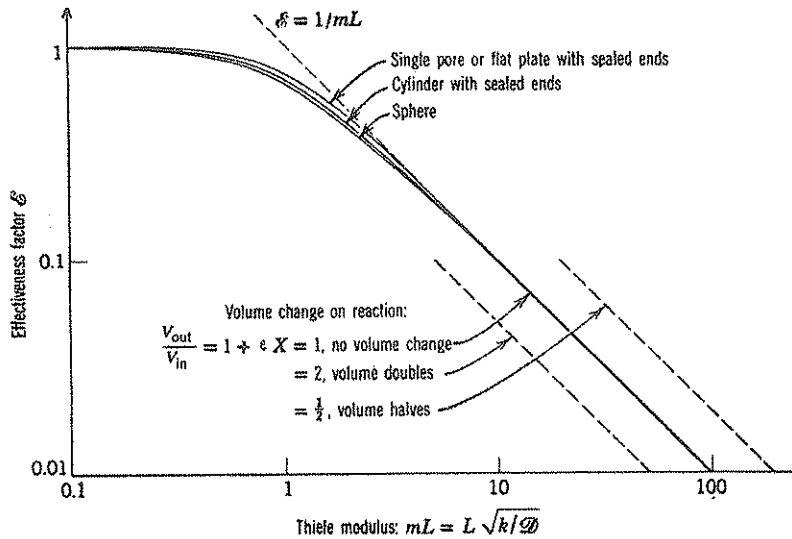
مابرای بدست آوردن روابط مربوط به نفوذ ترکیب شونده بداخل یک حفره استوانه‌ای شکل که همراه با یک واکنش درجه اول غیر بازگشتی است وارد جزئیات زیادی شدیم زیرا باین ترتیب طرز محاسبه اثر مقاومت حفره‌ای که غیر قابل جمع نیز میباشد روشن گردید. با کاهش محدودیتهای این محاسبه، تعدادی روابط عمومی مفید حاصل خواهد شد که آنها را بدون اثبات ولی با ذکر منابع و مراجع ارائه خواهیم کرد.

مخلوط قطعات با اشکال و اندازه‌های مختلف - در مورد بستری از قطعات کاتالیزر با ابعاد و اشکال مختلف Aris (۱۹۵۷) نشان داده است که مقدار متوسط عامل تاثیر

با عبارت زیر بیان میشود .

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 f_1 + \epsilon_2 f_2 + \dots \quad (16)$$

که f_1 و f_2 ... حجم جزئی قطعات باندازه‌های ۱ و ۲ و ... در مخلوط میباشد .



شکل ۹ - عامل تاثیر بصورت تابعی از پارامتر mL برای اشکال مختلف

کاتالیزر و تغییر حجم در ضمن واکنش. اقتباس از Aris (۱۹۵۷)

و Thiele (۱۹۳۹)

تغییر حجم مولی - کاهش حرم ویژه سیال (انبساط) در ضمن واکنش که همراه با افزایش جریان خروجی ملکولها از حفره‌ها میباشد ، نفوذ ترکیب شونده‌ها را بداخل خلل و فرج مشکلتر ساخته و در نتیجه از مقدار ϵ خواهد کاست . بالعکس انقباض حجمی منجر به تشدید جریان مولی بداخل حفره‌ها شده و ϵ را افزایش خواهد داد . Thiele (۱۹۳۹) نشان داده است که در مورد واکنشهای درجه اول این جریان سبب تغییر مکان منحنی ϵ بر حسب mL مطابق شکل ۹ خواهد گردید .

سرعت واکنشهای متفرقه - اگر حالت کلی مدول Thiele را در نظر بگیریم :

$$mL = \frac{(-r_{As})L}{\left[2\mathcal{D} \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} (-r_A) dC_A\right]^{1/2}} \quad (17)$$

مشاهده میشود که منحنی‌های \mathcal{D} برحسب mL برای تمام معادلات سرعت به منحنی مربوط به واکنش درجه اول بسیار نزدیک خواهد شد و مدول کلی در حالت‌های مختلف بصورت‌های زیر درخواهد آمد
برای واکنشهای درجه اول برگشت‌پذیر:

$$mL = L \sqrt{\frac{k}{\mathcal{D} X_{Ae}}} \quad (18)$$

برای واکنشهای برگشت ناپذیر درجه n ام:

$$mL = \sqrt{\frac{(n+1)kC_{As}^{n-1}}{2\mathcal{D}}} \quad (19)$$

دانه‌های متخلخل کاتالیزر - نتایج مربوط به یک حفره منفرد مستقیم را میتوان بطور تقریبی در مورد سایر دانه‌های متخلخل کاتالیزر با شکل‌های هندسی مختلف نیز بکار برد. در این حالت بجای ضریب نفوذ ملکولی \mathcal{D} بایستی از پارامتر نفوذ مؤثر سیال در جامدات، \mathcal{D}_e ، استفاده کرد. مقادیر \mathcal{D}_e برای نفوذ پاره‌ای از گازها و سیالات در جامدات متخلخل بتوسط Weisz ارائه شده است. بعلاوه از معیار مناسب طول برای جامدات مختلف بصورت زیر هم بایستی استفاده گردد.

برای صفحات مسطح بدون اثر انتهایی:

$$L = \text{نصف پهنا} \quad (20)$$

دانه استوانه‌ای شکل طویل:

$$L = \frac{R}{2} \quad (21)$$

دانه‌های گروهی:

$$L = \frac{R}{3} \quad (22)$$

دانه غیر مشخص:

$$L = \frac{\text{(حجم دانه)}}{\text{(سطح خارجی موجود برای نفوذ و ورود ترکیب شونده)}} \quad (23)$$

منحنی‌های دقیق θ برحسب mL برای دانه‌هایی با شکلهای هندسی مختلف بوسیله Aris (۱۹۵۷) ارائه شده و کلیه آنها با منحنی مربوط به حفره منفرد شکل ۹ با استثنای نواحی میانی تطبیق مینماید. ولی حتی در این مورد هم حداکثر تغییرات θ در تمام منحنی‌ها از ۱۸ درصد متجاوز نیست.

در مورد دانه‌های متخلخل کاتالیزر، سرعت واکنش را میتوان با نحاء مختلف مطابق معادلات ۳۴ و ۳۵ بیان کرد ولی در صورت سروکار داشتن با نفوذ حفره‌ای شدید (به بخش بعد مراجعه کنید) بایستی سرعت واکنش را بمنای واحد حجم دانه کاتالیزر r_A^m - در نظر گرفت.

بررسی اثرات حاصل از مقاومت شدید حفره‌ای در کاتالیزر - فرض میکنیم سرعت واکنش برای کاتالیزر مورد نظر و در یک محیط مشخص قابل اندازه‌گیری باشد، می‌خواهیم ببینیم که آیا از این نتایج میتوان تشخیص داد که مقاومت حفره‌ای در واکنش دخالت نموده و سبب کند شدن سرعت میگردد یا خیر؟

برای یافتن پاسخ ابتداءً فرض میکنیم که حداقل نوع کلی معادله سرعت و یا درجه واکنش معلومست. البته ممکنست ثابت سرعت در دست نباشد. همچنین فرض میکنیم مقاومت در برابر نفوذ فیلمی ناچیز و در نتیجه $C_{As} = C_{Ag}$ است.

واکنشهای درجه اول - پس از بیان معادله ۱۳ برحسب واحد حجم دانه‌های کاتالیزر و حذف کمیت نامعلوم ثابت سرعت واکنش، k ، رابطه کلی زیر حاصل خواهد گردید.

$$\frac{(-r_A^m)L^2}{D_e C_{Ag}} = \theta (mL)^2 \quad (24)$$

در صورتیکه مقاومت در برابر نفوذ حفره‌ای ناچیز باشد، از شکل ۹ مشاهده میشود که $mL < 1$ و $\mathcal{E} = 1$ خواهد گردید. در این رژیم معادله ۲۴ به صورت زیر در خواهد آمد.

در غیاب مقاومت حفره‌ای:

$$\frac{(-r_A^*)_{\text{obs}} L^2}{\mathcal{D}_e C_{A0}} < 1 \quad (25)$$

بالعکس در حالتیکه مقاومت شدید در برابر نفوذ حفره‌ای وجود داشته باشد $mL > 1$ و $\mathcal{E} = 1/mL$ و بنابراین معادله ۲۴ خواهد شد:

برای مقاومت شدید حفره‌ای:

$$\frac{(-r_A^*)_{\text{obs}} L^2}{\mathcal{D}_e C_{A0}} > 1 \quad (26)$$

برای استفاده از این قاعده ساده که نخستین بار بوسیله Prater و Weisz (۱۹۵۴) ارائه شده تنها به سرعت تجربی، غلظت در جریان اصلی و مقیاسهای اندازه‌گیری کاتالیزر نیاز وجود دارد.

واکنشهای متفرقه — اگر سرعت واکنش بصورت کلی $-r_A^* = k \cdot f(C)$ بوده و رابطه عمومی مدول Thiele یعنی معادله ۱۷ را در معادله ۲۴ قرار دهیم، قواعد فوق بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\left. \begin{array}{l} \text{در مورد مقاومت حفره‌ای ناچیز} \quad \dots < 1 \\ \frac{(-r_A^*)_{\text{obs}} L^2 f(C_{A0})}{2\mathcal{D}_e \int_{C_{A0}}^{C_A} f(C_A) dC_A} \\ \text{در مورد مقاومت شدید حفره‌ای} \quad \dots > 1 \end{array} \right\} (27)$$

این روابط و مطالب مربوط به آنها توسط Bischoff (۱۹۶۷) بررسی گردیده است.

اثرات حرارتی حین واکنش

اگر واکنش آنقدر سریع باشد که حرارت آزاد شده (یا جذب شده) در دانه‌ها را نتوان با شدت لازم خارج کرد تا دمای دانه‌ها نزدیک به دمای سیال باقی بماند، اثرات حاصل از ثابت ماندن درجه حرارت در واکنش دخالت خواهد نمود. در چنین حالتی اثر دما به دو صورت ظاهر خواهد شد.

ΔT داخل دانه کاتالیزر - ممکنست در داخل دانه تغییرات دما وجود داشته باشد.

ΔT فیلم - تمام قطعه کاتالیزر ممکنست گرم‌تر (یا سردتر) از سیال احاطه کننده آن باشد.

در واکنشهای گرمازا، حرارت آزاد، و تمام قطعات کاتالیزر گرم‌تر از سیال مجاور خواهند شد و بنابراین سرعت واکنش غیرایزوترمال همواره بیشتر از سرعت واکنش ایزوترمال که در شرایط جریان اصلی اندازه‌گیری شود خواهد گردید. بهمین ترتیب در واکنش گرماگیر سرعت واکنش غیر ایزوترمال کندتر از سرعت واکنش ایزوترمال خواهد شد زیرا قطعات کاتالیزر سردتر از سیال مجاور میباشند.

اولین نتیجه حاصل: اگر اثرات نامطلوب ضربه حرارتی یا تحجر سطح کاتالیزر و یا کاهش قدرت انتخاب در دماهای بالا حاصل نشود، در مورد واکنشهای گرمازا بایستی از عملکرد غیر ایزوترمال استفاده بعمل آید. بالعکس در واکنشهای گرماگیر از این نوع عملکرد باید پرهیز کرد.

در وهله بعد بایستی اثر سیستم غیر ایزوترمال را بررسی نمود و این مطلب در محاسبات زیر روشن میشود. برای محاسبه ΔT فیلم، شدت خروج حرارت از میان فیلم را با میزان تولید گرما در اثر واکنش در داخل دانه کاتالیزر مساوی یکدیگر قرار میدهیم. بنابراین:

$$Q_{\text{generated}} = (V_{\text{pellet}})(-r_{A,\text{obs}}^{\text{eff}})(-\Delta H_r)$$

$$Q_{\text{removed}} = hS_{\text{pellet}}(T_g - T_g)$$

و پس از ترکیب خواهیم داشت:

$$\Delta T_{\text{film}} = (T_g - T_g) = \frac{L(-r_{A,\text{obs}}^{\text{eff}})(-\Delta H_r)}{h} \quad (28)$$

که در رابطه فوق L طول مشخصه دانه‌های کاتالیزر میباشد.

رابطه مطلوب برای ΔT داخل قطعات کاتالیزر را بروش ساده Prater (۱۹۵۸) در مورد هر شکل هندسی کاتالیزر و هر نوع سرعت واکنش میتوان بدست آورد. نظر باینکه تغییرات دما و غلظت در داخل قطعات کاتالیزر با یک نوع معادله دیفرانسیل (معادله لاپلاس) داده میشود، Prater نشان داد که توزیع T و C_A نیز بایستی بیک شکل انجام گیرد، بنابراین برای هر نقطه داخل دانه کاتالیزر خواهیم داشت:

$$-k_{\text{eff}} \frac{dT}{dx} = \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dx} (-\Delta H_r)$$

و برای تمام قطعه بطور کلی

$$\Delta T_{\text{particle}} = (T_{\text{center}} - T_s) = \frac{\mathcal{D}_e (C_{As} - C_{A,\text{center}}) (-\Delta H_r)}{k_{\text{eff}}} \quad (29)$$

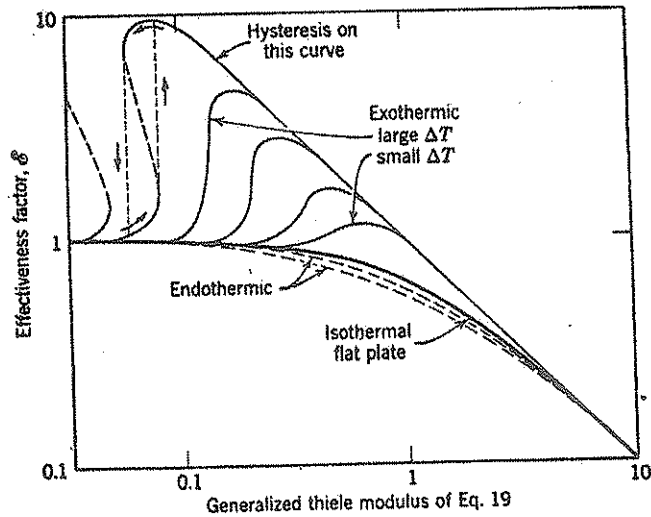
که k_{eff} ضریب هدایت حرارتی مؤثر در داخل قطعه کاتالیزر میباشد. در مورد گرادیان درجه حرارت در داخل قطعات، منحنی‌های عامل حرارتی مؤثر غیر ایزوترمال بوسیله Carberry (۱۹۶۱) و Weisz و Hicks (۱۹۶۲) و دیگران ارائه گردیده است. (برای اطلاع از مراجع دیگر به Bischoff (۱۹۶۷) مراجعه نمایید).

در شکل ۱۰ این منحنی‌ها بصورت بدون بعد ارائه شده و مشاهده میگردد که با استثنای یک مورد مشابهت زیادی با منحنی ایزوترمال شکل ۹ دارند. باین ترتیب که فقط برای واکنشهای گرمازا که مقاومت حفره‌ای شروع به دخالت مینماید عامل تاثیر ممکنست بزرگتر از واحد شود و این مطلب با توجه به بحث فوق غیر منتظره نیست.

ولنی در مورد سیستمهای گاز-جامد Hutchings و Carberry (۱۹۶۶) و McGreavy و همکاران (۱۹۷۰، ۱۹۶۹) نشان داده‌اند که اگر واکنش آنقدر سریع نباشد که سبب بروز اثرات غیر ایزوترمال گردد، نیمرخ دما در درجه اول در اطراف فیلم گاز و نه در داخل قطعه کاتالیزر، بوجود خواهد آمد. باین ترتیب قبل از آنکه ΔT قابل ملاحظه‌ای در داخل قطعه حاصل شود، ΔT بزرگی در اطراف فیلم مشاهده خواهد گردید.

اکنون مراحل مختلفی که با شدت یافتن اثر حرارتی در واکنشهای گرمازا بطور

پشت سر هم صورت میگیرند مورد مطالعه قرار میدهیم. این مراحل را ممکنست منتج از بالا رفتن سرعت واکنش و یا افزایش دمای سیال T_p دانست. در شکل های ۱۱ و ۱۲ مراحل مذکور مشخص شده اند. در تمام حالات عامل تاثیر ارتباط با قطعه حامدی دارد



شکل ۱۰ - منحنی عامل تاثیر غیر ایزوترمال برای تغییرات دما در داخل

قطعه کاتالیزر. اقتباس از Bischoff (۱۹۶۷).

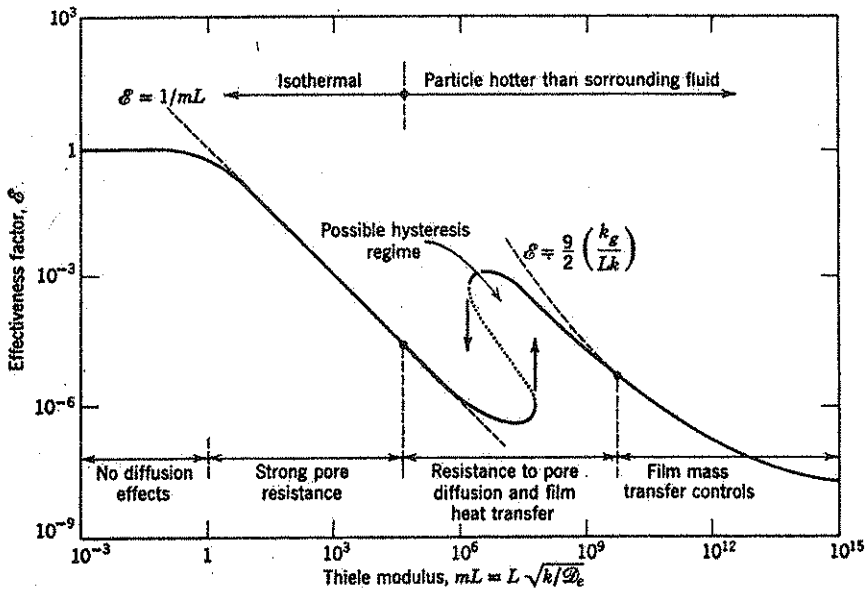
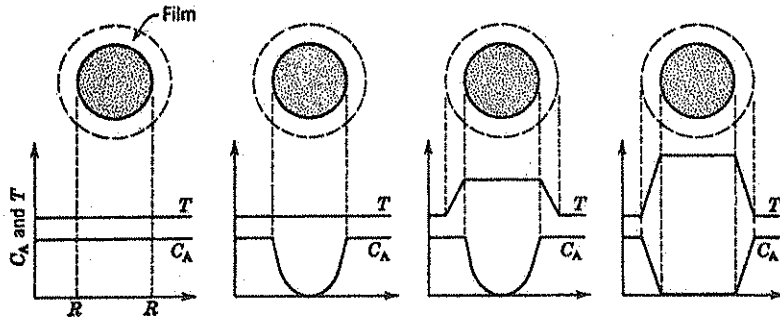
که بطور یکنواخت در ترکیب شونده سیال به دمای T_p غوطه ور میباشد. بنابراین در عامل تاثیر دو پدیده از بین رفتن ترکیب شونده در داخل کاتالیزر و اثرات غیر ایزوترمال توأماً منظور میگردد.

۱- در واکنشهای بسیار کند، غلظت مواد در تمام قطعه کاتالیزر یکنواخت و حرارت تولید شده با سرعت کافی خارج میشود بنحویکه دمای قطعه و دمای گاز یکسان خواهد گردید.

۲- در واکنشهایی که با سرعت بیشتری صورت میگیرند، مقاومت جفرهای اولین پدیده غیر یکنواختی است که شروع به دخالت مینماید. با وجود این دما حالت نزدیک به یکنواختی خواهد داشت و لذا عامل تاثیر ایزوترمال که در بخش گذشته بررسی گردید در این محدوده نیز صادق خواهد بود.

۳- در واکنشهای باز هم سریعتر، قطعات کاتالیزر که در دمای یکنواختی قرار دارند بتدریج داغتر از گاز احاطه کننده میشوند، اثرات نفوذ جفرهای مؤثرتر گردیده و

قسمت اعظم واکنش در پوسته نازکی نزدیک به سطح کاتالیزر انجام خواهد گردید. در این شرایط شدت تولید حرارت ممکنست سرعت خروج گرما را کاملاً تحت الشعاع قرار داده و موجب بروز اثرات اتوترمال (به فصل هشتم مراجعه شود) که همراه با جهش دما و پدیده هیستریزیس است، گردد.



شکل ۱۱ - (فوقانی) و ۱۲ (تحتانی) - رژیمهای مختلف کنترل کننده

واکنشهای بسیار گرمازا که با کاتالیزرهای متخلخل انجام

میگیرند. اقتباس از Cresswell و McGreavy

(b) (۱۹۶۹).

۴- بالاخره در مورد واکنشهای بسیار تند، قطعات کاتالیزر آنقدر داغ خواهند شد که ترکیب شونده‌ها بمحض رسیدن به سطح خارجی فعل و انفعال مینمایند این رژیم توزیع ترکیب شونده‌ها یک مرحله کند و انتقال حرم از بین فیلم گاز، کنترل کننده سرعت واکنش خواهد گردید.

با وجود آنکه منحنی معمولی ϕ برحسب mL مطابق شکل ۱۲ مراحل مذکور را بخوبی نشان میدهد، McGreavy و Thornton (b) (۱۹۷۰) استفاده از منحنی دیگری را که عبارت از تغییرات ϕ برحسب T_0 باشد توصیه کرده‌اند. آنان چنین نموداری را در طراحی برحهای پیر شده با عملکرد غیر ایزوترمال بسیار مناسب یافته‌اند.

در واکنشهای گرماگیر وضع کمی ساده‌تر است. افزایش سرعت ابتدای سب بروز نفوذ ایزوترمال میشود. و واکنشهای سریعتر سرد شدن قطعات کاتالیزر و در نتیجه کاهش سرعت را بدنبال خواهد داشت و باین ترتیب بیک حد اکثر سرعت پایدار خواهیم رسید.

ترکیب مقاومتها در مورد قطعات کاتالیزور با دمای ثابت

بعلت آنکه اثر کلی مقاومت فیلمی، مقاومت حفراهی و واکنش درجه اول پدیده‌های خطی هستند، آنها را میتوان بوسیله روشی که در فصل ۱۱ تشریح شد، بسادگی با یکدیگر ترکیب کرد. باین ترتیب در مورد فیلم گاز داریم:

$$-\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_A}{dt} = k_g(C_{Ag} - C_{As})$$

در حالیکه در مورد نفوذ و واکنش در سطوح داخلی کاتالیزر بر مبنای حجم قطعات V_p و با صرف نظر از سهم کوچک واکنش در سطوح خارجی کاتالیزر خواهیم داشت:

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = kC_{As}\phi \quad (۱۲)$$

از ترکیب این دو رابطه و حذف غلظت نامعلوم سطحی نتیجه میشود:

$$-\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{S_{ox}/k\phi V_p + 1/k_g} C_{Ag}$$

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k\phi + V_p/k_g S_{ox}} C_{Ag} \quad (۳۰) \quad \text{یا}$$

معادله فوق برای قطعات کروی شکل به شعاع R بصورت زیر در خواهد آمد:

$$-\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{3/k_g R + 1/k_g} C_{A0}$$

یا:

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k_g + R/3k_g} C_{A0} \quad (31)$$

توجه کنید که در معادلات ۳۰ و ۳۱، k ثابت سرعت درجه اول بمبنای واحد حجم قطعات است، در حالیکه k_g ضریب انتقال حرم بمبنای واحد سطح خارجی قطعات کاتالیزر میباشد. اگر سرعت واکنش به میناهای دیگری بیان شود، بایستی دقت کافی در تبدیل آحاد بعمل آید.

سطوح داخلی و خارجی - تاکنون بعلت کوچک بودن نسبی سطح خارجی کاتالیزر از اثر آن در واکنش کلی صرفنظر کرده‌ایم. ولی اگر واکنش باندازه‌ای سریع باشد که ترکیب شونده فرصت کافی جهت نفوذ بدرون قطعات کاتالیزر را پیدا نکند، چنین فرضی اشتباه بوده و در محاسبه سرعت کلی بایستی سهم‌های مربوط به سطوح داخلی و خارجی را توأماً در نظر گرفت. با مراجعه به شکل ۲ مشاهده خواهیم کرد که اثر کلی تمام مقاومتها بصورت زیر است:

$$-\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_g(V_p/S_{ox})[S_{in}/(S_{ox} + S_{in})] + k_s}} C_{A0}$$

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{V_p}{k_g S_{ox}} + \frac{1}{k_g[S_{in}/(S_{in} + S_{ox})] + k_s(S_{ox}/V_p)}} C_{A0} \quad (32)$$

یا:

Resistance of:	gas	reaction	reaction
	film	in interior	on exterior

$$k_s(S_{in} + S_{ox}) = kV_p \quad \text{که:}$$

$$g \frac{S_{in}}{S_{ox}} \ll 1 \quad \text{وقتی:}$$

باشد، واکنش در سطح خارجی کاتالیزر، واکنش حفره‌ای را تحت الشعاع قرار داده و

معادله ۳۲ بشکل زیر خلاصه خواهد شد:

$$-\frac{1}{S_{ox}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k_g + 1/k_s} C_{A0} \quad (۳۳)$$

معادله ۳۳ واکنش با قطعات کاتالیزر غیر متخلخل را بیان مینماید.

معادله ۳۲ نیز در شرایط مناسب به روابطی که قبلاً در مورد واکنشهای ایزوترمال درجه اول وقتی مقاومتهای مشخصی کنترل کننده سرعت بودند حاصل گردید، خلاصه خواهد شد.

با مقایسه مقادیر نسبی جملات اصلی موحود در رابطه مذکور میتوان مقاومت کنترل کننده واکنش را شناسائی نمود.

روشهای تجربی بدست آوردن سرعت واکنش

از هر نوع راکتور بشرط معلوم بودن نحوه تماس فازها در آن، میتوان برای مطالعه سرعت واکنشهای کاتالیستی استفاده کرد. نظر باینکه در این واکنشها یک فاز سیال وجود دارد، محاسبه سرعت مطابق واکنشهای متجانس انجام خواهد گرفت. تنها بایستی اطمینان حاصل نمود که معادله عملکرد مورد استفاده از نظر ابعاد صحیح و جملات آن دقیقاً مشخص شده است. دلیل این احتیاط امکان استفاده از میناهای مختلفی برای بیان سرعت واکنش میباشد (حجم تهی یا حجم کلی یا حجم دانهها، سطح یا حرم کاتالیزر). بعنوان توضیح، برای سیستمهای ناپیوسته با حجم ثابت معادله ۳ - ۵ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\frac{t}{C_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{V}{W} \int \frac{dX_A}{-r_A'} = \frac{V}{S} \int \frac{dX_A}{-r_A''} = \frac{V}{V_p} \int \frac{dX_A}{-r_A'''} = \frac{V}{V_r} \int \frac{dX_A}{-r_A''''} \quad (۳۴)$$

برای سیستمهای مداوم plug معادله ۱۷ - ۵ بشکل زیر بیان خواهد شد:

$$F_{A0} dX_A = -r_A dV = -r_A' dW = -r_A'' dS = -r_A''' dV_p = -r_A'''' dV_r \quad (۳۵)$$

و برای جریان مخلوط یا دوره‌ای از معادلات مربوط بآنها بایستی استفاده بعمل آید.

از نظر سهولت کار سیستمهایی را که ابعاد آنها W و r_A' - می باشد بوسیله رسم خط چین در زیر جملات مربوطه در معادلات ۳۴ و ۳۵ مشخص کرده ایم و از این پس منحصرآ " سیستمهای فوق را بکار خواهیم برد. البته میتوانیم از سیستمهایی با ابعاد دیگر نیز استفاده نماییم.

روش تجربی مطالعه واکنشهای کاتالیستی معمولاً شامل اندازه‌گیری میزان تبدیل گازی است که از میان یکدسته کاتالیزر جامد بطور مداوم عبور میکند. از هر نوع جریان بشرط معلوم بودن آن میتوان استفاده کرد، در غیر اینصورت سرعت واکنش قابل محاسبه نخواهد بود. حتی ممکنست رآکتورهای ناپیوسته را هم بکار برد و ما بترتیب دستگاههای زیر را مورد بررسی قرار میدهمیم.

رآکتور دیفرانسیلی (جاری)

رآکتور انتگرال (جریان *plug*)

رآکتور مخلوط‌کننده

رآکتور ناپیوسته

رآکتور دیفرانسیلی - یک رآکتور دیفرانسیلی جاری با فرض ثابت بودن سرعت واکنش در تمام نقاط داخل آن مشخص میشود. با توجه باینکه سرعت واکنش تابع غلظت است، بنظر میرسد که چنین فرضی تنها در مورد میزانهای تبدیل کم و یا رآکتورهای کوچک کم عمق صادق باشد. ولی همیشه اینطور نیست. مثلاً " در مورد واکنشهای کند اگرچه در رآکتورهای بزرگ هم انجام بگیرد و یا واکنشهای درجه صفر که با تغییرات زیاد ترکیب نسبی مواد نیز همراه باشد، فرض مذکور صدق مینماید.

برای هر آزمایش در یک رآکتور دیفرانسیلی، معادله عملکرد جریان *plug* بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A,in}}^{X_{A,out}} \frac{dX_A}{-r_A'} = \frac{1}{(-r_A')_{ave}} \int_{X_{A,in}}^{X_{A,out}} dX_A = \frac{X_{A,out} - X_{A,in}}{(-r_A')_{ave}}$$

و سرعت متوسط در هر آزمایش نیز بترتیب زیر مشخص میشود:

$$(-r_A')_{ave} = \frac{F_{A0}(X_{A,out} - X_{A,in})}{W} = \frac{F_{A,in} - F_{A,out}}{W} \quad (36)$$

باین ترتیب از هر آزمایش مقداری برای سرعت واکنش ازای غلظت متوسط در

داخل رآکتور حاصل میگردد و از چندین آزمایش پشت سر هم یکدسته نتایج مربوط به سرعت غلظت بدست خواهد آمد که با استفاده از آنها میتوان معادله سرعت واکنش را مشخص نمود.

مراحل روش پیشنهادی بترتیب زیر میباشد:

- ۱- تعدادی آزمایش پشت سرهم با غلظتهای متفاوت $C_{A,in}$ انجام میدهم.
- ۲- بالاترین مقدار $C_{A,in}$ را بعنوان مبنای محاسبه F_{A0} و میزان تبدیل در نظر گرفته و آنرا C_{A0} می نامیم.
- ۳- در هر آزمایش مقادیر F_{A0} , W , $X_{A,in}$, $X_{A,out}$ و $C_{A,ave}$ را بدست می آوریم.

۴- از معادله ۳۶ سرعت واکنش در هر آزمایش را محاسبه میکنیم.

- ۵- باین ترتیب یکدسته نتایج سرعت - غلظت در اختیار خواهیم داشت.
- با استفاده از روش تجزیه و تحلیل دیفرانسیلی مذکور در فصل سوم و اطلاعات بدست آمده، معادله سرعت واکنش را تعیین میکنیم.
- در مثال ۲ این روش تشریح گردیده است.

رآکتور انتگرال - اگر تغییرات سرعت واکنش در داخل رآکتور باندازه ای زیاد باشد که مجبور بمنظور نمودن این تغییرات در روش مطالعه واکنش باشیم، در آنصورت با یک رآکتور انتگرال سروکار خواهیم داشت. نظر باینکه سرعت تابع غلظت میباشد، چنین نوساناتی معمولاً "هنگامی مشاهده خواهد شد که ترکیب نسبی سیال ترکیب شونده در هنگام عبور از رآکتور دچار تغییرات شدید گردد. برای بدست آوردن معادله سرعت واکنش ممکنست یکی از دو روش زیر را بکار برد.

الف - تجزیه و تحلیل انتگرال - در این روش یک مکانیسم مشخص و معادله سرعت مربوط بآن که از انتگرال گیری معادله دیفرانسیلی سرعت در شرایط رآکتور جاری حاصل میشود مورد آزمایش قرار میگردد. مراحل این روش بقرار زیر است:

- ۱- تعدادی آزمایش در یک رآکتور بستر پر شده با غلظت ثابت خوراک ورودی C_{A0} و مقادیر مختلف W و یا F_{A0} انجام میدهم بنحویکه متغیرهای W/F_{A0} و $X_{A,out}$ حدود وسیعی را در برگیرند.
- ۲- معادله سرعتی انتخاب کرده و با استفاده از آن از معادله عملکرد رآکتور plug انتگرال میگیریم.

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r'_A} \quad \text{مشابه با معادله (۱۷-۵)}$$

۳- در هر آزمایش مقادیر عددی جملات هر دو طرف این معادله را تعیین مینمائیم .

۴- تغییرات یکی از جملات فوق را بر حسب دیگری رسم نموده و خطی بودن منحنی حاصل را تحقیق میکنیم .

معادلات ۲۰-۵ و ۲۳-۵ شکلهای انتگرال گرفته شده معادله ۱۷-۵ برای روابط ساده سرعت میباشد و در مثال a ۳ طرز استفاده از این روش تشریح گردیده است .

ب- تجزیه و تحلیل دیفرانسیلی - تجزیه و تحلیل انتگرال روش مستقیم و سریعی جهت امتحان روابط ساده تر سرعت بشمار میرود . ولی در مورد روابط پیچیده تر سرعت معادلات حاصل از انتگرال گیری کاربرد اندکی خواهند داشت . در این حالات استفاده از روش دیفرانسیلی که در آن سرعت واکنش را مستقیماً " از دیفرانسیل گیری منحنی مربوط بدست می‌آورند مناسب تر است . این روش کاملاً " مشابه با طریقی است که در فصل سوم بیان گردید .

از تنظیم معادله ۱۶-۵ رابطه‌ای حاصل میشود که از آن در محاسبه سرعت واکنش در راکتورهای انتگرال استفاده می‌نمایند .

$$-r'_A = \frac{dX_A}{dW/F_{A0}} = \frac{dX_A}{d(W/F_{A0})} \quad (۲۷)$$

مراحل روش فوق بقرار زیر میباشد .

۱- چند آزمایش در یک راکتور بستر پیر شده با غلظت ثابت خوراک ورودی C_{A0} و مقادیر مختلف F_{A0} و یا W انجام میدهم بنحویکه متغیرهای W/F_{A0} و X_A حدود وسیعی را شامل شوند .

۲- منحنی $X_{A,out}$ را بر حسب W/F_{A0} رسم می‌نمائیم .

۳- بهترین منحنی ممکن را که از مبدأ مختصات نیز بگذرد از نقاط به عرض و طول

$X_{A,out}$ و W/F_{A0} عبور میدهم .

معادله ۳۷ نشان میدهد که سرعت واکنش بازای هر X_A شیب مماس بر منحنی

فوق در آن نقطه بوده و بنابراین در مقادیر مختلف X_A شیب‌های مماس بر منحنی

(سرعت واکنش) و نیز غلظت‌های مربوطه، C_A ، را میتوان بدست آورد. باین ترتیب نتایجی که شامل سرعت واکنش بازای غلظت‌های مربوطه میباشد حاصل خواهد شد که آنها را میتوان مطابق روشهای مذکور در فصل ۳ برای تعیین معادله سرعت مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. در مثال (۳ b) این روش تشریح گردیده است.

رآکتور مخلوط کننده - در یک رآکتور مخلوط کننده ترکیب نسبی سیال در تمام قسمت‌های رآکتور بایستی یکنواخت باشد و با وجود آنکه در وهله اول برقراری چنین حالت دلخواهی در مورد سیستم‌های گاز - جامد (باستثنای تماس بصورت دیفرانسیلی) بعید بنظر میرسد، معضدا اینگونه اختلاط در عمل امکان پذیر میباشد. یکی از دستگاه‌های ساده آزمایشی که بوسیله آن میتوان چنین حالت ایده‌آلی را بوجود آورد، بوسیله Carberry (۱۹۶۴) طراحی شده است. این دستگاه به رآکتور مخلوط کننده سبکی شکل موسوم است و مشخصات آن در شکل ۱۳ مشاهده میشود. مراجع مربوط، متغیرهای طرح و کاربرد رآکتورهای سبکی شکل بوسیله Carberry (۱۹۶۹) بدست داده شده است. یکی دیگر از دستگاه‌هایی که در آن جریان نزدیک به مخلوط را میتوان بوجود آورد رآکتور دوره‌ای میباشد که در بخش بعد مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

معادله عملکرد رآکتور مخلوط کننده عبارت است از:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_{A,out}}{-r'_{A,out}}$$

که از آن سرعت واکنش بدست می‌آید.

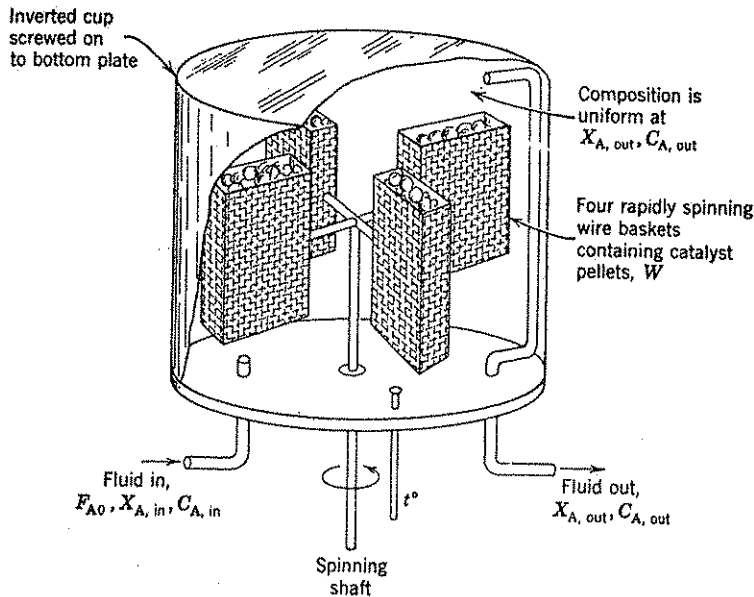
$$-r'_{A,out} = \frac{F_{A0} X_{A,out}}{W} \quad (38)$$

باین ترتیب از هر آزمایش مقداری برای سرعت واکنش بازای ترکیب نسبی سیال خروجی از رآکتور حاصل خواهد شد.

مثالهای (۱-۵) - ۲ - ۳ - ۵ طرز استفاده از نتایج مذکور را نشان میدهند.

رآکتور دوره‌ای - مطابق تجزیه و تحلیل رآکتورهای انتگرال بروش انتگرال در مورد رآکتور دوره‌ای نیز بایستی یک معادله مشخص سرعت را امتحان کرد. باین ترتیب که معادله مذکور را در معادله عملکرد رآکتور دوره‌ای قرار داده و انتگرال میگیریم.

$$\frac{W}{F_{A0}} = (R + 1) \int_{X_{A,i}}^{X_{A,f}} \frac{dX_A}{(R/R + 1)X_{A,i} - r_A} \quad (۶-۲۱)$$



شکل ۱۳ - مشخصات رآکتور مخلوط‌کننده سبیدی شکل آزمایشی.

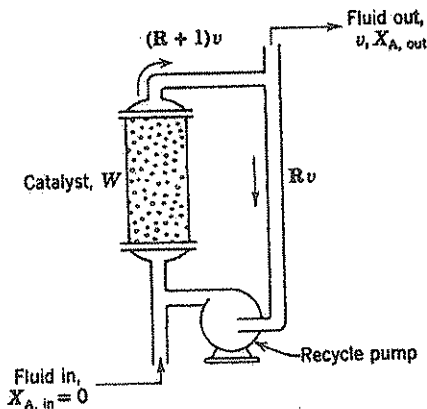
و آنگاه خطی بودن منحنی تغییرات یکطرف معادله فوق را بر حسب طرف دیگر تحقیق مینمائیم. در شکل ۱۴ مشخصات کلی یک رآکتور دوره‌ای آزمایشی مشاهده میشود. اگر نسبت جریان برگشتی بزرگ باشد، نحوه جریان بحالت مخلوط نزدیک، میشود و در نتیجه روشهای مربوطه به رآکتور مخلوط‌کننده (مجاوبه مستقیم سرعت واکنش از هر آزمایش) را میتوان مورد استفاده قرار داد.

باین ترتیب بالا بردن نسبت جریان برگشتی، راهی برای تولید جریان مخلوط در دستگاهی است که اساساً "جریان سیال در آن بصورت plug میباشد.

Perkins و Rase (۱۹۵۸)، و Livbjerg و Villadsen (۱۹۷۱)

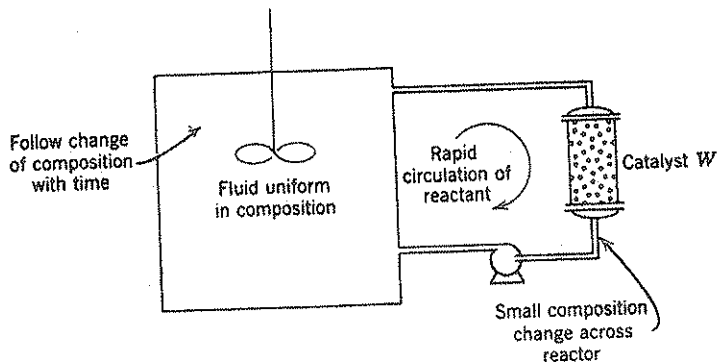
اطلاعات دقیقتری در مورد این سیستم ارائه داده‌اند.

رآکتور ناپیوسته - در شکل ۱۵ مشخصات اصلی یک رآکتور آزمایشی که در آن توده‌ای از کاتالیزر با توده‌ای از سیال ترکیب میشود، مشاهده میگردد. در این سیستم



شکل ۱۴ - رآکتور دوره‌ای آزمایشی، وقتی نسبت جریان برگشتی بزرگ باشد، نحوه جریان بحالت مخلوط بسیار نزدیک میشود.

تغییرات غلظت با زمان مورد نظر بوده و نتایج با استفاده از معادله ۳۴ مورد تجزیه و تحلیل و تفسیر قرار میگیرند. روش کار و آزمایش همانی است که درباره رآکتورهای ناپیوسته متجانس گفته شد. برای اطمینان از صحت نتایج بایستی ترکیب نسبی سیال در تمام سیستم و در هر لحظه یکنواخت باقی بماند و این امر مستلزم آنستکه میزان تبدیل برای هر عبور کاتالیزر کوچک باشد. رآکتور دوره‌ای فاقد جریان عبوری بصورت یک رآکتور ناپیوسته عمل خواهد کرد و این نوع رآکتور بوسیله Butt و همکاران (۱۹۶۲) مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۱۵ - رآکتور ناپیوسته (توده‌ای از کاتالیزر و توده‌ای از سیال) مناسب برای واکنشهای کاتالیستی.

مقایسه راکتورهای آزمایشی با یکدیگر

۱- در راکتورهای انتگرال امکان تغییرات قابل ملاحظه دما از نقطه‌ای به نقطه دیگر مخصوصاً "در مورد سیستمهای گاز-جامد، حتی با خنک کردن دیواره‌های راکتور، وجود دارد. چنین وضعیتی میتواند نتایج سرعت حاصل از این قبیل راکتورها را تعیین معادله سرعت ضروری است کاملاً بی‌ارزش سازد. در این مورد راکتور سیدی مناسبترین سیستم میباشد.

۲- راکتور انتگرال در مدلسازی برای عملکرد واحدهای بزرگتر بستر پر شده همراه با تمام اثرات انتقال حرارت و حرم مربوط به آنها بخصوص در سیستمهایی که خوراک و محصول، مواد متنوعی را تشکیل میدهند بسیار مفید است.

۳- نظر باینکه با راکتورهای دیفرانسیلی مخلوط‌کننده، سرعت واکنش را میتوان مستقیماً بدست آورد، در مطالعه و تجزیه و تحلیل سیستمهای پیچیده مفیدتر از انواع دیگر میباشد. استفاده از راکتورهای انتگرال با استثنای مواردی که با واکنشهای ساده سروکار میباشد بسیار مشکل و غیرعملی است.

۴- به علت لزوم پائین بودن میزان تبدیل در راکتورهای دیفرانسیلی، اندازه گیری ترکیب نسبی مواد با دقت بیشتری نسبت به سایر انواع راکتورها بایستی انجام گیرد.

۵- راکتورهای دوره‌ای با جریان برگشتی، R ، کوچک دارای بسیاری از موارد نامطلوب راکتورهای انتگرال است حال آنکه در صورت بزرگ بودن R بصورت یک راکتور مخلوط‌کننده عمل نموده و مزایای این نوع راکتور را حائز خواهد گردید. برای حداقل رساندن اثرات حرارتی بایستی از قرار گرفتن کاتالیزر در یک ناحیه پرهیز، و آنرا در تمام مدار جریان برگشتی توزیع کرد.

۶- در بررسی عوامل فیزیکی انتقال حرارت و حرم، راکتورهای انتگرال مشابهت بسیار نزدیکی با بسترهای ثابت بزرگ دارند ولی راکتورهای سیدی، دوره‌ای و ناپیوسته در بدست آوردن حدود این اثرات و پرهیز از رژیمهایی که این قبیل اثرات در آنها دخالت مینماید و نیز مطالعه سرعت واکنشهایی که بوسیله چنین پدیده‌هایی دچار کندي نمیشود بسیار مناسب میباشد.

۷- راکتورهای ناپیوسته مانند راکتورهای انتگرال دارای اثرات جمعی و بنابراین در مطالعه واکنشهای چندگانه مفیدتر هستند. با راکتورهای ناپیوسته بررسی واکنشهایی

که فاقد مقاومتهای انتقال حرارت و حرم میباشند آسانتر است. (فقط کافی است که سرعت گردش را افزایش دهند) همچنین کند کردن سرعت واکنش نیز بوسیله این قبیل رآکتورها سادهتر انجام میگردد (استفاده از مقدار بیشتر سیال و یا مقدار کمتر کاتالیزر). ولی مدلسازی بسترهای پر شده با تمام پیچیدگیهای آن با استفاده از رآکتورهای انتگرال جاری به بهترین نحو میسر میباشد.

۸ - بعلت سهولت تفسیر نتایج حاصل از رآکتورهای مخلوطکننده، برای مطالعه سرعت واکنشهایی که با دخالت کاتالیزر حامد انجام میگیرند، این قبیل رآکتورها شاید مناسبترین نوع باشند.

تعیین مقاومتهای کنترلکننده و معادله سرعت

تفسیر نتایج حاصل از آزمایشها اگر بیش از یک مقاومت در سرعت واکنش دخالت نماید بسیار مشکل خواهد شد. برای پرهیز از چنین مسئلهای بایستی ابتداء بوسیله آزمایشهای اولیه حدود عملکرد و شرایطی که در آنها مقاومتهای مختلف فعال هستند، مشخص نمود. این امر امکان انتخاب شرایطی را فراهم خواهد کرد که مقاومتها بطور جداگانه مورد بررسی قرار گیرند.

مقاومت فیلمی - ابتداء بهتر است تحقیق شود که در نظر گرفتن هر نوع مقاومت فیلمی (برای انتقال حریم یا حرارت) ضروری است یا خیر. این امر از طرق مختلف امکان پذیر میباشد.

۱ - بوسیله آزمایشهایی باید ملاحظه شود که آیا میزان تبدیل در سرعتهای مختلف گاز وزمان پر شدن ثابت تغییر مینماید یا خیر. این مطلب با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزر وزمان پر شدن ثابت که بوسیله تغییر سرعت گردش در رآکتورهای سیدی یا تغییر شدت جریان برگشتی در رآکتورهای دورهای یا غیر پیوسته حاصل میشود، امکان پذیر است.

۲ - در صورت در دست بودن نتایج، میتوان با استفاده از معادله ۲۸ تحقیق کرد که آیا مقاومت فیلمی در برابر انتقال حرارت مهم است یا خیر و نیز از مقایسه ثابت سرعت درجه اول بیمینای حجم قطعات با ضریب انتقال حریم مربوطه نوع جریان مثل معادله ۲۴ - ۱۲، مشخص کرد که آیا مقاومت فیلمی در برابر انتقال حریم اهمیت دارد یا خیر. باین ترتیب بایستی:

$$(۳۹) \quad k_p S_{ox} \quad \text{را با} \quad k_{obs} V_p$$

مقایسه نمود.

اگر مقادیر عددی هر دو جمله بیک میزان باشد باید گمان برد که مقاومت فیلمی در سرعت واکنش اثر میگذارد. بالعکس اگر $k_{obs} V_p$ بمراتب کوچکتر از $k_p S_{ox}$ باشد میتوان از مقاومت در برابر انتقال جرم از میان فیلم صرفنظر نمود. در مثال ۱ این نوع محاسبه تشریح گردیده است.

۳- همانطور که در بخش مربوط به اثرات دما گفته شد، اگر سرعت واکنش در اثر انتقال حرارت افزایش یابد، مسلماً "نوع اول مقاومت فیلمی در سرعت دخالت مینماید و در صورتیکه این افزایش بواسطه انتقال جرم باشد، مقاومت فیلمی در سرعتهای خیلی بالاتر مداخله خواهد کرد. این مطلب نیز بخوبی و همراه با محاسبه عددی در مثال ۱ نشان داده شده است.

اثرات غیر ایزوترمال - میتوان انتظار داشت که شیب دما در اطراف فیلم گاز و یا داخل قطعات کاتالیزر بوجود آید. ولی با توجه به مباحث گذشته میدانیم که در سیستمهای گاز - جامد، شیب درجه حرارت در اطراف فیلم گاز اثری است که دخالت آن در سرعت واکنش بهشتین امکان را دارا میباشد. در نتیجه اگر آزمایش نشان دهد که مقاومت فیلم گاز موجود نیست میتوان گمان برد که قطعه کاتالیزر در دمای سیال احاطه کننده آن قرار داشته باشد و بنابراین شرایط ایزوترمال برقرار خواهد بود. (به مثال ۱ مراجعه کنید).

مقاومت حفره‌ای - بهترین شرایط برای مطالعه مقاومت حفره‌ای وقتی است که مقاومت فیلمی وجود نداشته باشد یا $C_{As} = C_{Ap}$ در چنین حالتی میتوان اطمینان داشت که اثرات غیر ایزوترمال دخالتی نمی‌نمایند.

اکنون فرض میکنیم که چنین رژیم برقرار باشد و در نتیجه سهم مقاومت فیلمی را بوسیله عامل تاثیر در معادله سرعت منظور مینمائیم. پس بمنای واحد جرم کاتالیزر خواهیم داشت:

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = k C_{As} \mathcal{E}$$

که در رابطه فوق \mathcal{E} تابعی از mL مطابق شکل ۹ و یا معادله ۱۳ میباشد.

دو بستر از قطعات کاتالیزر به اندازه‌های R_1 و R_2 را در نظر میگیریم. در شرایطی که مقاومت در برابر نفوذ حفره‌ای ناچیز باشد، $\mathcal{E} = 1$ و بنابراین در مورد دو بستر خواهیم داشت:

$$\frac{-r'_{A1}}{-r'_{A2}} = \frac{kC_{A0}\mathcal{E}_1}{kC_{A0}\mathcal{E}_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} = 1 \quad (40)$$

باین ترتیب سرعت واکنش بر مبنای واحد حرم بستری برای هر دو بستر یکسان بوده و مستقل از اندازه قطعات است.

در حالتیکه مقاومت حفره‌ای شدید باشد $\mathcal{E} = 1/mL$ و بنابراین برای هر دو اندازه قطعات خواهیم داشت:

$$\frac{-r'_{A1}}{-r'_{A2}} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} = \frac{mL_2}{mL_1} = \frac{R_2}{R_1} \quad (41)$$

یعنی سرعت واکنش با اندازه قطعات نسبت معکوس دارد.

چگونه میتوان حالت میانی این دو ناحیه را تعیین کرد؟ اگر سرعت واکنش در آزمایشهای اولیه و با قطعاتی به اندازه‌های مختلف، یکسان بدست آید یعنی مقاومت در برابر نفوذ حفره‌ای ناچیز باشد، بایستی شرایط آزمایشها را بنحوی تغییر داد که در آنها مقاومت نفوذی نسبت به مقاومت واکنش شیمیائی بتدریج از اهمیت نسبی بیشتری برخوردار گردد. عبارت دیگر بایستی آزمایشها را تدریجاً "با قطعات بزرگتر و در دماهای بالاتر انجام داد تا سرانجام تفاوت سرعتهای واکنش در دو بستر آغاز شود. بالعکس اگر از ابتداء در ناحیه مقاومت قوی نفوذی قرار گیریم، آزمایشهای بعدی را میباید با قطعات کوچکتر و در دماهای پائین‌تر انجام دهیم. باین ترتیب تغییرات \mathcal{E} بر حسب mL بدست آمده و تطبیق داده خواهند شد.

در ناحیه مقاومت قوی نفوذی، واکنشهای از درجات مختلف نحو غیر منتظره‌ای عمل می‌نمایند. از ترکیب معادله سرعت درجه n ام با مدول عمومی معادله ۱۹ خواهیم

$$\begin{aligned} -r'_A &= kC_{A0}^n \mathcal{E} = kC_{A0}^n \cdot \frac{1}{mL} = kC_{A0}^n \cdot \frac{1}{L} \sqrt{\frac{2\mathcal{D}_e}{(n+1)kC_{A0}^{n-1}}} \quad \text{داشت:} \\ &= \left(\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k\mathcal{D}_e}{L^2} \right)^{1/2} C_{A0}^{(n+1)/2} \quad (42) \end{aligned}$$

باین ترتیب واکنش درجه n ام مطابق واکنشی از درجه $(n + 1)/2$ عمل خواهد کرد یا:

واکنش درجه صفر بصورت درجه $\frac{1}{2}$

واکنش درجه ۱ بدون تغییر

واکنش درجه ۲ بصورت درجه $1/5$

واکنش درجه ۳ بصورت درجه ۲

در خواهند آمد.

بعلاوه وابستگی واکنشها به دما بوسیله این مقاومت قوی نفوذی تحت تاثیر قرار خواهد گرفت. از معادله ۴۲ ثابت سرعت مشاهده شده^۹ واکنش درجه n ام بصورت زیر

بدست خواهد آمد:

$$k_{\text{obs}} = \left(\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k \mathcal{D}_e}{L^2} \right)^{1/2}$$

پس از گرفتن لگاریتم و سپس مشتق نسبت به دما و با توجه باینکه سرعت واکنش

و بمیزان کمتری فرآیند نفوذی تابع دما هستند، خواهیم داشت:

$$\frac{d(\ln k_{\text{obs}})}{dT} = \frac{1}{2} \left[\frac{d(\ln k)}{dT} + \frac{d(\ln \mathcal{D}_e)}{dT} \right] \quad (43)$$

با فرض آنکه وابستگی واکنش و پدیده نفوذ به دما هر دو از قانون آرینوس تبعیت نمایند*

$$k = k_0 e^{-E_{\text{true}}/RT} \quad \text{و} \quad \mathcal{D}_e = \mathcal{D}_{e0} e^{-E_{\text{diff}}/RT}$$

پس از جایگزینی در معادله ۴۳.

$$E_{\text{obs}} = \frac{E_{\text{true}} + E_{\text{diff}}}{2} \quad (44)$$

* - اگر فواصل دما خیلی زیاد نباشد میتوان قانون آرینوس را در مورد هر

فرآیندی منظور نمود و لذا با توجه به فاصله دما در واکنشهای شیمیایی استفاده از رابطه

مذکور در پدیده‌های نفوذی شکالی تولید نخواهد کرد.

نظر باینکه انرژی فعالیت برای واکنشهای در فاز گاز معمولا " زیاد و مثلا " بین - ۲۰ تا ۶۰ کیلوکالری است ، حال آنکه این انرژی در مورد پدیده نفوذی اندک میباشد (در حدود ۱ کیلو کالری در دمای معمولی و یا ۴ کیلوکالری در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) میتوان بطور تقریبی نوشت :

$$E_{obs} \approx \frac{E_{true}}{2} \quad (45)$$

این نتایج نشان میدهند که انرژی فعالیت مشاهده شده در مورد واکنشهایی که تحت تاثیر مقاومت قوی نفوذی قرار دارند تقریباً " برابر نصف انرژی فعالیت حقیقی میباشد .

بطور خلاصه - وجود مقاومت قوی در مقابل نفوذ حفره‌ای را میتوان بطرق زیر تعیین کرد :

۱ - بوسیله محاسبه در صورت معلوم بودن ϕ_e (معادلات ۲۵ ، ۲۶ و ۲۷ مراجعه کنید) .

۲ - از مقایسه سرعتهای واکنش با قطعات باندازه‌های مختلف .

۳ - با توجه به افت انرژی فعالیت واکنش در اثر افزایش دما و تغییر احتمالی درجه واکنش .

واکنش شیمیائی - معادلات مختلف سرعت بمبنای مدل‌های نقاط فعال را میتوان بوسیله روشهای Yang و Hougen (۱۹۵۰) یا Corrigan (۱۹۵۵) بدست آورد . ولی نظر باینکه چنین کاری مستلزم تعقیب یک برنامه مفصل تحقیقاتی بوده و بهر حال اگر منظور کردن مقاومت‌های نفوذی ضروری باشد ، معادلات حاصل بایستی بتوسط روابط خطی جایگزین گردند ، بنابراین وقتی پدیده‌های سطحی کنترل‌کننده سرعت هستند ، برای تعیین رابطه سرعت از معادلات تجربی ساده‌تر استفاده خواهیم کرد . در صورت موجود نبودن نفوذ فیلمی و حفره‌ای ، سرعت واکنش سطحی را میتوان مستقیماً " بدست آورد .

توزیع محصولات در واکنشهای چندگانه

در اغلب موارد واکنشهایی که با دخالت کاتالیزر حامد انجام میشوند ، چندگانه هستند یعنی واکنش ابتداء بصورت رقابتی صورت گرفته و محصولات حاصل از این واکنش

نیز مجدداً "تجزیه می‌گردد". در تمام محصولات تولید شده معمولاً "فقط یکی مطلوب بوده و تشکیل همین ماده است که باید حداکثر برسد و در چنین حالاتی است که مسئله توزیع محصولات بالاترین اهمیت را حائز خواهد گردید.

قواعد معمولی برای حداکثر رساندن یک محصول مورد نظر در واکنشهای متجانس، در مورد واکنشهایی که با کاتالیزور جامد انجام می‌گیرند نیز عیناً "قابل اجرا است. این قواعد با توجه به نوع جریان رآکتور در فصل هفتم ارائه گردیدند. بطور مختصر، در واکنشهای موازی کلید به حداکثر رساندن تولید جسم مطلوب، نگاه داشتن غلظت بمیزان لازم (کم یا زیاد) در داخل رآکتور میباشد در حالیکه برای واکنشهای پشت سر هم بایستی از مخلوط شدن سیالهایی با غلظتهای مختلف جلوگیری نمود.

در واکنشهای کاتالیستی بعلت وجود مقاومت نفوذی ممکنست غلظت سیال در داخل خلل و فرج کاتالیزور سیال احاطه کننده قطعات متفاوت باشد. این مطلب میتواند سبب تفاوت نحوه توزیع محصولات در این وضعیت با حالتی که عدم تجانس وجود ندارد گردد. در اینجا تفاوت بین توزیع حقیقی محصولات (در سطح فعال کاتالیزور) و توزیع مشاهده شده (مواد خروجی از کاتالیزور که وارد جریان اصلی گاز میشوند) زادر نظر میگیریم با دانستن دلیل این تفاوت میتوان روش کنترل شرایط عملکرد را برای حصول بهترین میزان تولید محصول مطلوب انتخاب نمود.

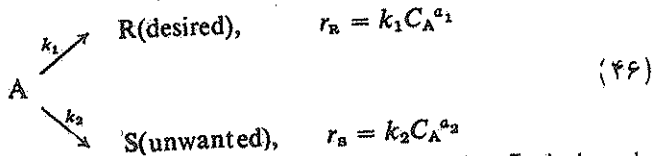
در مورد تولید پاره‌ای میتوان گفت، که تولید پاره‌ای کلی Φ از تولید پاره‌ای آنی قابل مشاهده φ_{obs} بدست می‌آید و مقدار اخیر وابسته به تولید پاره‌ای آنی حقیقی φ_{true} واکنشی است که در سطوح داخلی کاتالیزور انجام میگیرد، یعنی

$$\varphi_{true} \xrightarrow[\text{سرعت واکنش}]{\text{خواص کاتالیزور}} \varphi_{obs} \xrightarrow[\text{در فصل هفتم}]{\text{روشهای مذکور}} \Phi$$

اکنون میخواهیم ببینیم که چگونه نفوذ حفره‌ای شدید، تولید پاره‌ای آنی حقیقی را در واکنشهای مختلف تغییر میدهد. محاسبات مربوط به تولید پاره‌ای واکنشها در رآکتورهای گوناگون در فصل هفتم ارائه گردیدند. بعلاوه مقاومت فیلمی در برابر انتقال جرم را نیز در نظر نخواهیم گرفت زیرا اثر آن در سرعت واکنش بسیار بعید است.

تجزیه ترکیب شوندند: اُحد از دو مسیر -

تجزیه حسمی از دو مسیر موازی را در نظر میگیریم:



تولید پاره‌ای آنی این واکنش در هر جزء از سطح کاتالیزر بصورت زیر است:

$$\varphi_{\text{true}} \left(\frac{R}{R+S} \right) = \frac{r_R}{r_R + r_S} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_A^{a_2 - a_1}} \quad (47 \text{ الف})$$

را برای واکنشهای درجه اول:

$$\varphi_{\text{true}} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)} \quad (47 \text{ ب})$$

مقاومت شدید در برابر نفوذ حفره‌ای - در تحت این شرایط داریم:

$$r_R = k_1 C_{A0}^{a_1} \cdot \theta_1 = k_1 C_{A0}^{a_1} \cdot \frac{1}{mL}$$

و پس از ترکیب با معادله ۴۲:

$$r_R \cong k_1 C_{A0}^{a_1} \cdot \frac{1}{L} \left[\frac{4\mathcal{D}}{(a_1 + a_2 + 2)(k_1 + k_2) C_{A0}^{a_2 - a_1}} \right]^{1/2}$$

با استفاده از رابطه مشابهی برای r_S و جایگزین ساختن هر دو معادله در رابطه φ خواهیم داشت:

$$\varphi_{\text{obs}} \cong \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_{A0}^{(a_2 - a_1)/2}} \quad (48 \text{ الف})$$

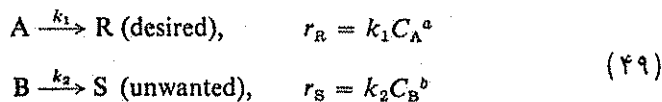
و برای واکنشهای درجه اول و وقتی درحالت واکنش تجزیه در هر دو مسیر موازی یکسان باشد:

$$\varphi_{\text{obs}} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)} \quad (48 \text{ ب})$$

این نتیجه قابل انتظار است زیرا با توجه به قواعد مذکور در فصل هفتم روشن میشود که توزیع محصولات در واکنشهای رقابتی هم‌درجه تحت تاثیر تغییر غلظت A موجود در خلل و فرج کاتالیز قرار نخواهد گرفت.

تجزیه دوش به دوش ترکیب شونده

خوراکی متشکل از دو سازنده را در نظر می‌گیریم که هر دو پس از تماس با کاتالیزور جامد مطابق روابط زیر ترکیب میشوند:



بنابراین تولید پاره‌ای آنی محصول مطلوب عبارتست از:

$$\varphi_{\text{true}} \left(\frac{R}{R+S} \right) = \frac{1}{1 + (k_2 C_B^b / k_1 C_A^a)} \quad (۵۰ \text{ الف})$$

و یا برای واکنشهای درجه اول:

$$\varphi_{\text{true}} = \frac{1}{1 + (k_2 C_B / k_1 C_A)} \quad (۵۰ \text{ ب})$$

مقاومت شدید در برابر نفوذ حفره‌ای - در تحت این رژیم سرعت قابل مشاهده واکنش همانطور که در معادله ۴۲ ارائه شده بصورت زیر میباشد:

$$r_R = k_1 C_{A_0}^a \cdot \mathcal{E}_A = \left(\frac{2}{a+1} \cdot \frac{k_1 \mathcal{D}_B}{L^2} \right)^{1/2} C_{A_0}^{(a+1)/2}$$

$$r_B = k_2 C_{B_0}^b \cdot \mathcal{E}_B = \left(\frac{2}{b+1} \cdot \frac{k_2 \mathcal{D}_B}{L^2} \right)^{1/2} C_{B_0}^{(b+1)/2}$$

بنابراین تولید پاره‌ای قابل مشاهده عبارتست از:

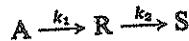
$$\varphi_{\text{obs}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{a+1}{b+1} \frac{k_2 \mathcal{D}_B C_{B_0}^{b+1}}{k_1 \mathcal{D}_A C_{A_0}^{a+1}} \right)^{1/2}} \quad (۵۱ \text{ الف})$$

در مورد واکنشهای درجه اول رابطه فوق بشکل زیر درخواهد آمد:

$$\varphi_{obs} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_2 \mathcal{D}_B}{k_1 \mathcal{D}_A}\right)^{1/2} \frac{C_{B0}}{C_{A0}}} \approx \frac{1}{1 + \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \frac{C_{B0}}{C_{A0}}} \quad (51 \text{ ب})$$

واکنشهای پشت سر هم

بعنوان یک نمونه از واکنشهایی که در آنها محصول مطلوب محدا " تجزیه میشود واکنشهای درجه اول را در نظر میگیریم :



اگر واکنش سطحی مرحله محدود کننده سرعت واکنش باشد، C_A در داخل قطعات کاتالیزرافت نمی نماید و بنابراین سرعت حقیقی مشاهده خواهد گردید:

$$\varphi_{obs} = \varphi_{true} \quad \text{یا} \quad \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{obs} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{true} \quad (52)$$

مقاومت شدید در برابر نفوذ حفرهای - تجزیه و تحلیلی مشابه با آنچه در صفحات قبل بیان گردید و استفاده از معادلات مناسب سرعت، نسبت غلظتهای موحود در جریان اصلی گاز (یا دهانه حفره ها) را در هر نقطه از رآکتور بدست خواهد داد. بنابراین رابطه دیفرانسیلی مربوطه بصورت زیر در خواهد آمد (برای جزئیات بیشتر و مقایسه با معادله ۲۲-۷ به Wheeler (۱۹۵۱) مراجعه کنید).

$$\frac{dC_{R0}}{dC_{A0}} = -\frac{1}{1 + \gamma} + \gamma \frac{C_{R0}}{C_{A0}}, \quad \gamma = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \quad (53)$$

برای جریان مخلوط، انتگرال گیری با فرض $C_{R0} = 0$ رابطه زیر را حاصل خواهد کرد.

$$C_{R0} = \frac{1}{1 + \gamma} \cdot \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{A0})}{C_{A0} + \gamma(C_{A0} - C_{A0})} \quad (54)$$

برای جریان plug، انتگرال گیری با فرض $C_{R0} = 0$ معادله زیر را بدست خواهد داد:

$$\frac{C_{R0}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + \gamma} \cdot \frac{1}{1 - \gamma} \left[\left(\frac{C_{A0}}{C_{A0,0}}\right)^\gamma - \frac{C_{A0}}{C_{A0,0}} \right] \quad (55)$$

مقایسه معادلات ۵۴ و ۵۵ با روابط مشابه برای حالتی که مقاومت حفرهای وجود

ندارد یعنی معادلات ۷-۳۳ و ۷-۳۶ نشان میدهد که توزیع A و R با واکنشی داده میشود که دارای ریشه دوم نسبت به k واقعی بوده و نیز C_{Rg} مربوط به آن بر $1 + \gamma$ تقسیم شده است. حداکثر تولید R نیز بهمین ترتیب تغییر خواهد کرد. بنابراین در مورد جریان plug معادله ۷-۵۲ به شکل زیر در خواهد آمد.

$$\frac{C_{Rg,max}}{C_{A0}} = \frac{\gamma^{1/2}}{1 + \gamma}, \quad \gamma = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \quad (56)$$

و در مورد جریان مخلوط معادله ۷-۳۳ بصورت زیر تغییر خواهد نمود:

$$\frac{C_{Rg,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{(1 + \gamma)(\gamma^{1/2} + 1)^2} \quad (57)$$

جدول ۱ نشان میدهد که در صورت وجود مقاومت شدید در برابر نفوذ حفره‌ای تولید R تقریباً "به نصف کاهش خواهد یافت".

جدول ۱ - نقش نفوذ حفره‌ای در مورد واکنشهای پشت سرهم درجه اول

Plug	$C_{Rg,max}/C_{A0}$			$C_{Rg,max}/C_{A0}$		
	در جریان	مقاومت شدید	درصد نقصان	در جریان	مقاومت شدید	درصد نقصان
$\frac{1}{8}$	بدون مقاومت	مقاومت شدید	درصد نقصان	بدون مقاومت	مقاومت شدید	درصد نقصان
$\frac{1}{8}$	0.936	0.650	30.6	0.790	0.486	38.5
$\frac{1}{4}$	0.831	0.504	39.3	0.640	0.356	44.5
$\frac{1}{2}$	0.630	0.333	47.6	0.444	0.229	48.5
1	0.368	0.184	50	0.250	0.125	50
4	0.157	0.083	47.2	0.111	0.057	48.5
16	0.051	0.031	38.2	0.040	0.022	44.5

برای اطلاعات بیشتر در مورد تغییر توزیع محصولات واکنش که بواسطه اثرات نفوذی ایجاد میشود، به Wheeler (۱۹۵۱) مراجعه نمایید.

تعمیم بررسی به کاتالیزورهای حقیقی تاکنون ما فقط دانه‌های کاتالیزری که ابعاد حفره‌های آن یکسان بود در نظر گرفتیم. ولی کاتالیزورهای حقیقی دارای خلل و فرجی با اندازه‌های گوناگون میباشند. یک مثال مناسب در این مورد دانه‌هایی است که از فشردن خاکه‌های متخلخل ایجاد میشوند. در اینحالت حفره‌های نسبتاً "بزرگ بین خاکه‌ها و خللهای کوچک در داخل قطعات تولید خواهد گردید.

بعنوان تقریب اول میتوان چنین ساختمانهایی را متشکل از حفراتی به دو اندازه مختلف مطابق شکل ۱۶ در نظر گرفت.

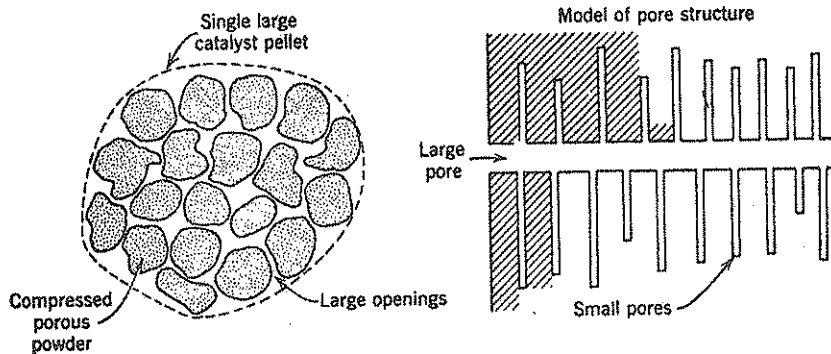
اگر درجه انشعاب یک ساختمان متخلخل را با α نشان دهیم که:

$\alpha = 0$ مبین یک قطعه غیر متخلخل

$\alpha = 1$ مبین قطعهای با حفراتی بیک اندازه

$\alpha = 2$ مبین قطعهای با حفراتی به دو اندازه مختلف و غیره

باشد، میتوان هر دانه متخلخل را بوسیله مقداری که به α داده میشود مشخص نمود.



شکل ۱۶ - یک ساختمان متخلخل مرکب از حفراتی به دو اندازه مختلف

بعنوان مدل دانه‌های حاصل از فشردن خاکه متخلخل

در مورد حفرات یک اندازه و هنگامیکه نفوذ شدید حفره‌ای موجود باشد، میدانیم که سرعت قابل مشاهده واکنش، انرژی فعالیت و نسبت k_c در واکنشهای چندگانه با مقادیر حقیقی آنها متفاوت خواهد بود.

بنابراین

$$\alpha = 1 \quad \text{برای} \quad \begin{cases} E_{\text{obs}} = \frac{1}{2}E_{\text{diff}} + \frac{1}{2}E \\ n_{\text{obs}} = 1 + \frac{n-1}{2} \\ \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{\text{obs}} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2} \dots \end{cases} \quad (58)$$

Carberry (1962 a و 1962 b) و Tartarelli (1968) و دیگران این نوع تجزیه و تحلیل را در مورد مقادیر دیگر α و نیز واکنشهای برگشت پذیر تعمیم داده‌اند. مثلاً "برای حفراتی به دو اندازه مختلف و وقتی قسمت اعظم واکنش در حفره‌های کوچکتر انجام بگیرد (بنابراین فضای خیلی بیشتر) در حالی که هر دو نوع حفره مقاومت شدید - نفوذی از خود نشان دهند، خواهیم داشت:

$$\alpha = 2 \quad \text{برای} \quad \begin{cases} E_{\text{obs}} = \frac{3}{4}E_{\text{diff}} + \frac{1}{4}E \\ n_{\text{obs}} = 1 + \frac{n-1}{4} \\ \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{\text{obs}} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/4} \dots \end{cases} \quad (59)$$

برای واکنشهای دوش به دوش ...
یا بطور کلی برای یک ساختمان متخلخل دلخواه:

$$\alpha \quad \text{برای هر مقدار} \quad \begin{cases} E_{\text{obs}} = \left(1 - \frac{1}{2^\alpha}\right)E_{\text{diff}} + \frac{1}{2^\alpha}E \\ n_{\text{obs}} = 1 + \frac{n-1}{2^\alpha} \\ \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{\text{obs}} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2^\alpha} \end{cases} \quad (60)$$

این یافته‌ها نشان میدهد که با مقادیر بزرگ α ، عمل نفوذ نقش بسیار مهمی ایفاء مینماید، انرژی فعالیت قابل مشاهده در مقابل نفوذ کاهش می‌یابد و درجه واکنش بسمت واحد میل میکند. بنابراین در مورد یک ساختمان متخلخل مفروض و α نامعلوم تنها تخمین قابل اتکاء برای نسبت واقعی k از آزمایشهایی در تحت شرایطی که نفوذ حفره‌ای مهم نیست حاصل خواهد گردید. بالعکس، تعیین نسبتهای k در دو حالت متضاد یعنی وقتی مقاومت حفره‌ای شدید و مقاومت حفره‌ای ناچیز موجود است مقدار α را بدست خواهد داد و این مطلب ساختمان هندسی کاتالیزور را تا اندازه‌ای روشن خواهد کرد.

مثال ۱ - تعیین مکانیسم کنترل کننده سرعت

آزمایش اندازه‌گیری سرعت تحزیه جسم A را با یک کاتالیزر مشخص انجام می‌دهند (به اعداد مهم موجود در صورت زیر توجه کنید)

(الف) - آیا ممکنست سرعت واکنش تحت تاثیر مقاومت فیلمی در برابر انتقال جرم قرار گیرد؟

(ب) - آیا میتوان این آزمایش را در رژیم نفوذ حفره‌ای شدید انجام داد؟

(ج) - آیا تغییرات دما در داخل قطعه کاتالیزر یا در اطراف فیلم گاز قابل انتظار است؟

داده‌ها - برای قطعات کروی شکل:

$$d_p = 2.4 \text{ mm} \quad L = R/3 = 0.4 \text{ mm} = 4 \times 10^{-4} \text{ m cat}$$

$$\mathcal{D}_e = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{hr} \cdot \text{m cat}, \quad (\text{ضریب نفوذ موثر جرمی})$$

$$k_{\text{eff}} = 0.4 \text{ kcal/hr} \cdot \text{m cat} \cdot ^\circ\text{K}, \quad (\text{ضریب موثر هدایت حرارتی})$$

رای فیلم گاز احاطه کننده "ه" (با استفاده از نتایج ثبت شده محققین):

$$h = 40 \text{ kcal/hr} \cdot \text{m}^2 \text{ cat} \cdot ^\circ\text{K}, \quad (\text{ضریب انتقال حرارت})$$

$$k_g = 300 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2 \text{ cat}, \quad (\text{ضریب انتقال جرم})$$

برای واکنش:

$$\Delta H_r = -40 \text{ kcal/mol A (exothermic)}$$

$$C_{A0} = 20 \text{ mol/m}^3 \text{ (at 1 atm and } 336^\circ\text{C)}$$

$$-r_{A,\text{obs}} = 10^5 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3 \text{ cat}$$

فرض میکنیم واکنش از درجه اول است.

حل

(الف) - انتقال جرم فیلمی - با استفاده از معادله ۳۹ و قرار دادن مقادیر عددی

در آن خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \frac{\text{سرعت قابل مشاهده}}{\text{سرعت واکنش در صورتیکه مقاومت فیلمی کنترل کننده باشد}} &= \frac{k_{\text{obs}} V_p}{k_g S_{\text{ex}}} = \frac{(-r_{A,\text{obs}}/C_{A0})(\pi d_p^3/6)}{k_g(\pi d_p^2)} = \frac{-r_{A,\text{obs}}}{C_{A0} k_g} \cdot \frac{d_p}{6} \\ &= \frac{10^5 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3 \text{ cat}}{(20 \text{ mol/m}^3)(300 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2 \text{ cat})} \cdot \frac{2.4 \times 10^{-3} \text{ m cat}}{6} \\ &= \frac{1}{150} \end{aligned}$$

سرعت قابل مشاهده بمراتب کوچکتر از شدت حدی انتقال حریم فیلمی میباشد و بنابراین مقاومت در برابر انتقال حریم فیلمی مسلماً "تأثیری در سرعت واکنش نخواهد داشت".

(ب) - نفوذ شدید حفره‌ای - معادلات ۲۵ و ۲۶ آزمایشی برای نفوذ شدید حفره‌ای میباشد. یعنی:

$$\frac{(-r_A^{\text{obs}})_{\text{obs}} L^2}{D_e C_{A0}} = \frac{(10^5 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3 \text{ cat})(4 \times 10^{-4} \text{ m cat})^2}{(5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{hr} \cdot \text{m cat})(20 \text{ mol/m}^3)} = 16$$

این کمیت بزرگتر از واحد بوده و در نتیجه نفوذ حفره‌ای سرعت واکنش را تحت تأثیر قرار داده و آنرا کند مینماید. عملکردهای غیر ایزوترمال - تخمین حد بالایی تغییرات دما با استفاده از معادلات ۲۸ و ۲۹ میسر میباشد. باین ترتیب در داخل یک قطعه خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{max, pellet}} &= \frac{D_e (C_{A0} - 0)(-\Delta H_r)}{k_{\text{eff}}} \\ &= \frac{(5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{hr} \cdot \text{m cat})(20 \text{ mol/m}^3)(40 \text{ kcal/mol})}{(0.4 \text{ kcal/hr} \cdot \text{m cat} \cdot ^\circ\text{K})} \\ &= 0.1^\circ\text{C} \end{aligned}$$

در اطراف فیلم گاز:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{max, film}} &= \frac{L(-r_A^{\text{obs}})(-\Delta H_r)}{h} \\ &= \frac{(4 \times 10^{-4} \text{ m})(10^5 \text{ mol/hr} \cdot \text{m}^3)(40 \text{ kcal/mol})}{(40 \text{ kcal/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{K})} \\ &= 40^\circ\text{C} \end{aligned}$$

این تخمین‌ها نشان میدهد که دمای قطعات تقریباً "یکنواخت است ولی ممکنست از سیال احاطه کننده بمراتب گرم‌تر باشند".

در محاسبات مسئله فوق از ضرایبی استفاده شد که در سیستمهای حقیقی گاز حامد عملاً مشاهده میشوند و نتایج حاصل، مباحث مذکور در این فصل را مورد تأیید قرار داد.

مثال ۲ - معادله سرعت حاصل از یک راکتور دیفرانسیلی



واکنش کاتالستی:

رادرفشار ۳/۲ اتمسفر و دمای ۱۱۷ درجه سانتیگراد در یک رآکتور plug محتوی ۰/۰۱ کیلوگرم کاتالیزر و با خوراک متشکل از اندکی محصول و ۲ لیتر در ساعت جسم A خالص ترکیب نشده انجام میدهند. نتایج حاصل بقرار زیر است:

Run	1	2	3	4
$C_{A,in}$, mol/liter	0.100	0.080	0.060	0.040
$C_{A,out}$, mol/liter	0.084	0.070	0.055	0.038

معادله سرعتی که با نتایج فوق تطبیق نماید بدست آورید.

حل

نظر باینکه حداکثر نوسانات حول غلظت متوسط ۸ درصد است (آزمایش ۱)، میتوان رآکتور فوق را دیفرانسیلی در نظر گرفته و برای بدست آوردن سرعت واکنش از معادله ۳۶ استفاده کرد.

با فرض جسم خالص A در ۳/۲ اتمسفر و ۱۱۷ درجه سانتیگراد بعنوان مبنای میزان تبدیل در تمام آزمایشها خواهیم داشت:

$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{3.2 \text{ atm}}{(0.082 \text{ liter} \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K})(390^\circ\text{K})} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{liter}}$$

$$F_{A0} = C_{A0}v = \left(0.1 \frac{\text{mol A}}{\text{liter}}\right) \left(20 \frac{\text{liter}}{\text{hr}}\right) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}$$

زیرا تغییرات جرم ویژه در ضمن واکنش، غلظت و میزان تبدیل بصورت زیر با یکدیگر ارتباط دارند:

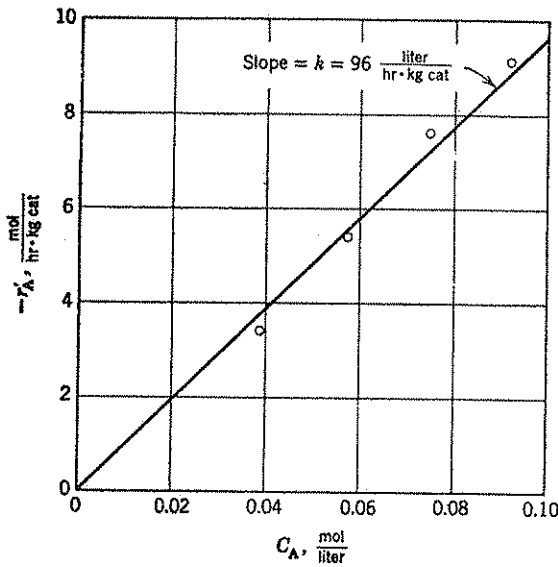
$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \epsilon_A X_A} \quad \text{یا} \quad X_A = \frac{1 - C_A/C_{A0}}{1 + \epsilon_A(C_A/C_{A0})}$$

بر اساس مبنای انتخاب شده $\epsilon_A = 3$ است (A خالص)

جدول E2 جزئیات محاسبه را نشان میدهد. از رسم تغییرات X_A - بر حسب C_A مطابق شکل E2 خط مستقیمی حاصل میشود که از مبدا مختصات میگذرد و مبنی واکنش درجه اول میباشد.

E2 جدول

$\frac{C_{A,in}}{C_{A0}}$	$\frac{C_{A,out}}{C_{A0}}$	$C_{A,av}$ mol/liter	$X_{A,in} = \frac{1 - \frac{C_{A,in}}{C_{A0}}}{1 + \epsilon_A \frac{C_{A,in}}{C_{A0}}}$	$X_{A,out} = \frac{1 - \frac{C_{A,out}}{C_{A0}}}{1 + \epsilon_A \frac{C_{A,out}}{C_{A0}}}$	$\frac{\Delta X_A}{X_{A,out} - X_{A,in}}$	$-r'_A = \frac{\Delta X_A}{W/F_{A0}}$
1	0.84	0.092	$\frac{1-1}{1+3} = 0$	$\frac{1-0.84}{1+3(0.84)} = 0.0455$	0.0455	$\frac{0.0455}{0.01/2} = 9.1$
0.8	0.70	0.075	0.0588	0.0968	0.0380	7.6
0.6	0.55	0.0575	0.1429	0.1698	0.0269	5.4
0.4	0.38	0.039	0.2727	0.2897	0.0170	3.4



E2. شکل

بنابراین سرعت واکنش برحسب $\text{hr} \cdot \text{kg cat}$ / مولهای A ترکیب شده با استفاده از شکل مذکور بصورت زیر بدست می‌آید:

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \left(96 \frac{\text{liters}}{\text{hr} \cdot \text{kg cat}} \right) \left(C_A, \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \right)$$

مثال ۳ - تعیین معادله سرعت با یک رآکتور انتگرال



را در یک رآکتور plug و با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزر و ۲۰ لیتر در ساعت جسم A خالص در ۳/۲ اتمسفر و ۱۱۷ درجه سانگراد انجام میدهند و غلظتهای A موجود در جریان خروجی از آزمایشهای مختلف بصورت زیر ثبت میگردد.

شماره آزمایش	1	2	3	4	5
کاتالیزر مصرف شده، کیلوگرم	0.020	0.040	0.080	0.120	0.160
$C_{A,out}$, mol/liter	0.074	0.060	0.044	0.035	0.029

(a) - معادله سرعت این واکنش را با استفاده از روش انتگرال بدست آورید

(b) - قسمت (a) را با استفاده از روش دیفرانسیل تکرار نمایید.

حل:

(a) - تجزیه و تحلیل انتگرال - از مثال ۲ برای تمام آزمایشها داریم:

$$C_{A0} = 0.1 \text{ mol/liter}$$

$$F_{A0} = 2 \text{ mol/hr}$$

$$\epsilon_A = 3$$

نظر باینکه غلظت در ضمن واکنش تغییرات قابل توجهی مینماید، رآکتور آزمایشی را بایستی بصورت انتگرال فرض نمود.

بعنوان اولین حدس معادله سرعت را درجه اول فرض مینمائیم و اگر با نتایج موجود وفق نداد صورتهای ساده دیگر را امتحان میکنیم تا رابطه مطلوب پیدا شود. معادله عملکرد رآکتور plug با ابعاد و واحدهای مربوطه بصورت زیر نوشته میشود.

$$\frac{W, \text{ kg cat}}{F_{A0}, \frac{\text{mol A}}{\text{hr}}} = \int_{x_A=0}^{x_A=0.35} \frac{dX_A, \frac{\text{mol A reacted}}{\text{mol A fed}}}{-r'_A, \frac{\text{mol A reacted}}{\text{hr} \cdot \text{kg cat}}}$$

در مورد واکنشهای درجه اول و با واحدهای هماهنگ معادله فوق بشکل زیر در خواهد آمد:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \frac{1}{kC_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1 + \epsilon_A X_A}{1 - X_A} dX_A$$

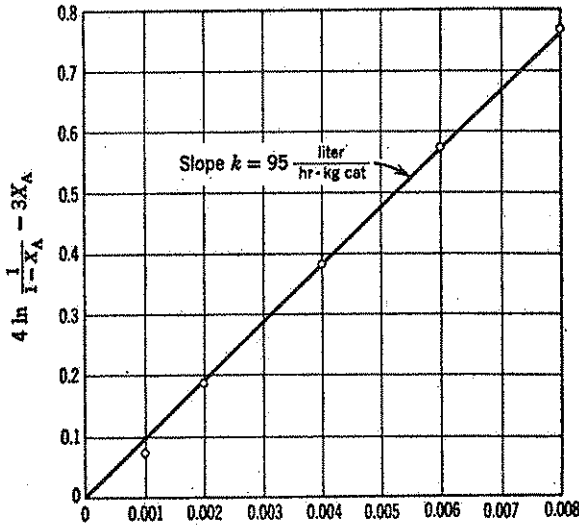
با استفاده از معادله ۲۲ - ۵ مقدار انتگرال خواهد شد:

$$k \frac{C_{A0}W}{F_{A0}} = (1 + \epsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \epsilon_A X_A$$

و پس از قرار دادن مقادیر عددی e_A, C_{A0} و F_{A0} خواهیم داشت:

$$\left(4 \ln \frac{1}{1 - X_A} - 3X_A\right) = k \left(\frac{W}{20}\right)$$

دو جمله موجود در پرانتز با یکدیگر متناسب هستند و k نسبت تناسب می‌باشد. پس از تعیین این جملات برای نقاط مختلف مطابق جدول E3a و رسم آن (شکل E3a) مشاهده خواهیم کرد که دلیلی برای خطی نبودن این رابطه وجود ندارد. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که معادله سرعت درجه اول با نتایج موجود تطبیق مینماید



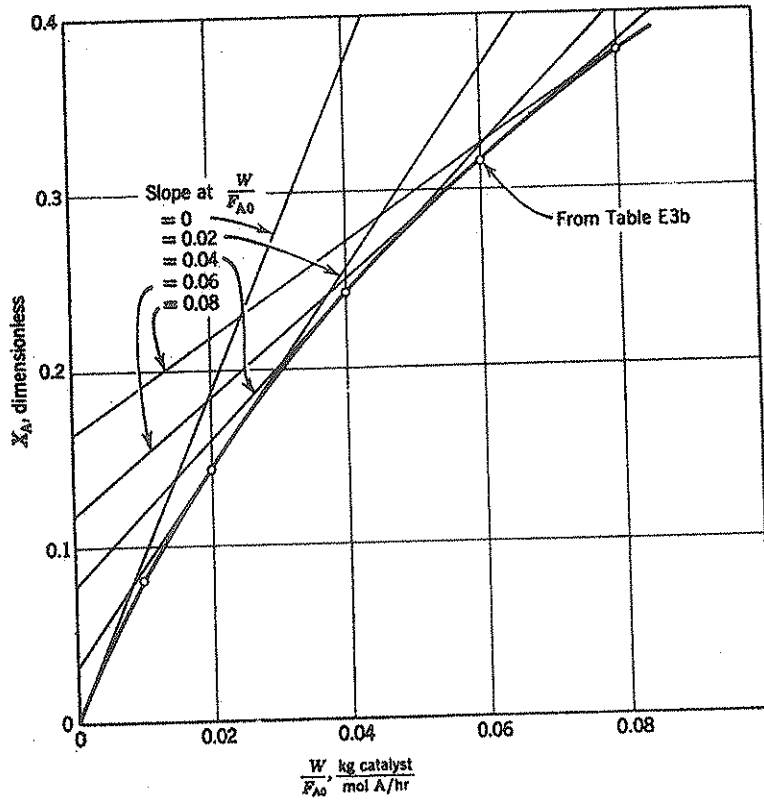
$$\frac{C_{A0}W}{F_{A0}} = \frac{W}{20} \cdot \frac{\text{hr} \cdot \text{kg cat}}{\text{liter}}$$

شکل E3a

پس از محاسبه k با استفاده از شکل E3a، معادله سرعت بصورت زیر حاصل خواهد

$$-r_A = \left(95 \frac{\text{liters}}{\text{hr} \cdot \text{kg cat}}\right) \left(C_A, \frac{\text{mol}}{\text{liter}}\right)$$

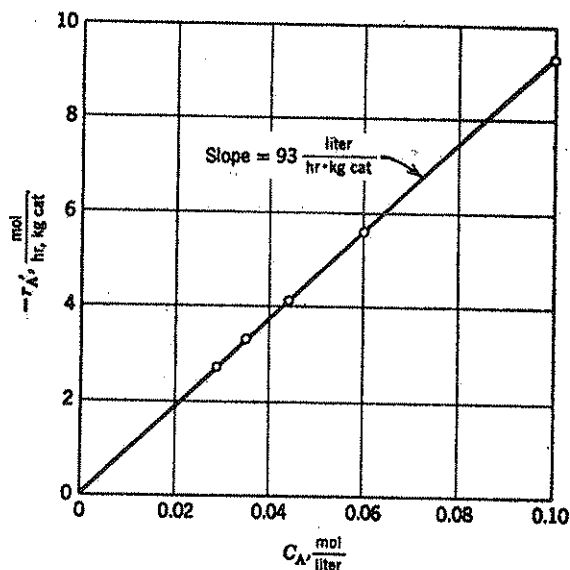
گردید:



شکل E3b

جدول E3a

X_A (from Table E3b)	$4 \ln \frac{1}{1-X_A}$	$3X_A$	$(4 \ln \frac{1}{1-X_A} - 3X_A)$	$W, \text{ kg}$	$\frac{W}{20}$
0.0808	0.3372	0.2424	0.0748	0.02	0.001
0.1429	0.6160	0.4287	0.1873	0.04	0.002
0.2415	1.1080	0.7245	0.3835	0.08	0.004
0.317	1.5268	0.951	0.5758	0.12	0.006
0.379	1.908	1.137	0.771	0.16	0.008



E3c شکل

(b) - تجزیه و تحلیل بروش دیفرانسیل - معادله ۳۷ نشان میدهد که سرعت واکنش بوسیله شیب منحنی X_A بر حسب W/F_{A0} داده میشود. تهیه جدولی (جدول E3b) بر مبنای شیب منحنی‌های موجود در شکل E3b مشخص میکند که چگونه میتوان سرعت واکنش را برای مقادیر مختلف C_A بدست آورد، و سپس رابطه خطی بین $-r_A$ و C_A موجود در شکل E3c معادله سرعت را بصورت زیر معین خواهد نمود.

$$-r_A = \left(93 \frac{\text{liters}}{\text{hr} \cdot \text{kg cat}}\right) \left(C_A, \frac{\text{mol}}{\text{liter}}\right)$$

مثال ۴ - تعیین اندازه رآکتور با استفاده از معادله سرعت واکنش کاتالیستی مذکور در مثال ۲ را در نظر میگیریم. با استفاده از معادله سرعت مربوطه به این واکنش، مقدار کاتالیزر لازم برای یک رآکتور بستر پر شده (با فرض جریان plug) که تبدیل A را به R بمیزان ۳ درصد از خوراکی بشدت جریان ۲۰۰۰ مول در ساعت A خالص در ۳/۲ اتمسفر و ۱۱۷ درجه سانتیگراد فراهم نماید بدست آورید.

حل:

مقدار کاتالیزر لازم با معادله عملکرد رآکتور plug داده میشود و پس از قرار دادن رابطه سرعت درجه اول در معادله مذکور خواهیم داشت:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{kC_A} = \frac{1}{kC_{A0}} \int_0^{x_A} \frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} dX_A$$

با استفاده از معادله ۲۲ - ۵ برای تعیین انتگرال نتیجه میگیریم

$$W = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \left[(1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A \right]$$

از قرار دادن کلیه مقادیر حاصل از مثال ۲ در رابطه فوق نتیجه نهائی حاصل - خواهد شد. یا:

$$W = \frac{2000 \frac{\text{mol A}}{\text{hr}}}{\left(\frac{96 \frac{\text{liter}}{\text{hr} \cdot \text{kg cat}} \right) \left(0.1 \frac{\text{mol A}}{\text{liter}} \right)} \left(4 \ln \frac{1}{0.65} - 1.05 \right)$$

$$= 140 \text{ kg catalyst}$$

مثال ۵ - تعیین اندازه رآکتور با استفاده از نتایج سرعت - غلظت
فرض کنید نتایج سرعت - غلظت زیر برای واکنش مذکور در مثال ۲ در دست باشد:

C_A , mol/liter	0.039	0.0575	0.075	0.092
$-r_A$, mol A/hr · kg cat	3.4	5.4	7.6	9.1

مستقر ما از این نتایج و بدون استفاده از معادله سرعت اندازه یک بستر پر شده را که برای تبدیل ۳۵ درصد از خوراک بمیزان ۲۰۰۰ مول در ساعت A خالص به دمای ۱۱۷ درجه سانتیگراد (یا $C_{A0} = 0.1 \text{ mol/liter}$, $\varepsilon_A = 3$) لازمست بدست آورید.

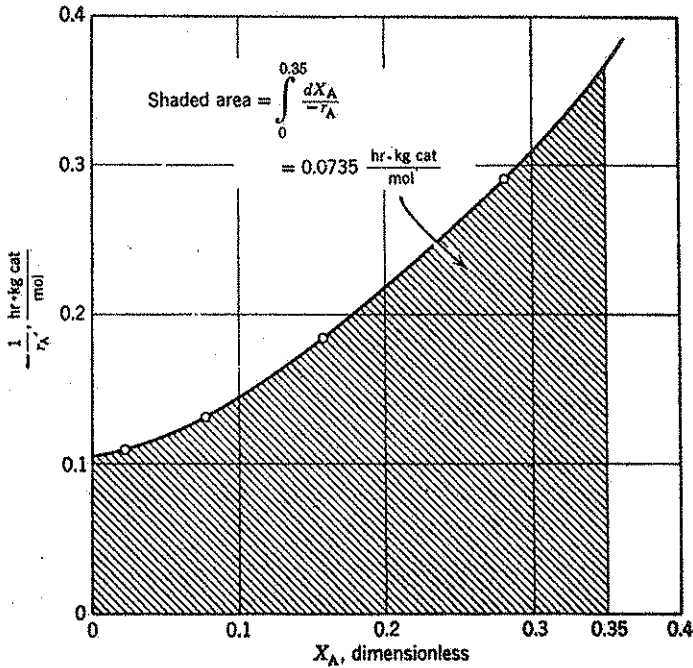
توجه: اطلاعات مربوط به سرعت، نظیر نتایج فوق را میتوان با استفاده از یک رآکتور دیفرانسیل (به جدول E2 مراجعه کنید)، یک رآکتور انتگرال (به جدول E3b نگاه کنید) و یا هر نوع رآکتور آزمایشی دیگر حاصل نمود.

جدول E3b

W	$\frac{W}{F_{A0}}$	$\frac{C_{A,out}}{C_{A0}}$	$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}}}{1 + \epsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}}}$	$-r'_A = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)}$ (from Fig. E3b)
0	0	1	0	$\frac{0.4}{0.043} = 9.3$
0.02	0.01	0.74	0.0808	—
0.04	0.02	0.60	0.1429	5.62
0.08	0.04	0.44	0.2415	4.13
0.12	0.06	0.35	0.317	3.34
0.16	0.08	0.29	0.379	2.715

حل: تعیین مقدار کاتالیزور لازم بدون استفاده از روابط حبری سرعت - غلظت، نیاز به انتگرال گیری تزییمی از معادله عملکرد رآکتور plug دارد یا:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{0.35} \frac{dX_A}{-r'_A}$$



E5 شکل

مقادیر $1/r_A$ برحسب X_A در جدول E5 معین گردیده و در شکل E5 رسم شده اند.

از انتگرال گیری ترسیمی نتیجه خواهد شد:

$$\int_0^{0.35} \frac{dX_A}{-r_A} = 0.0735$$

بنابراین:

$$W = \left(2000 \frac{\text{mol A}}{\text{hr}}\right) \left(0.0735 \frac{\text{hr} \cdot \text{kg cat}}{\text{mol A}}\right) = 147 \text{ kg cat}$$

جدول E5

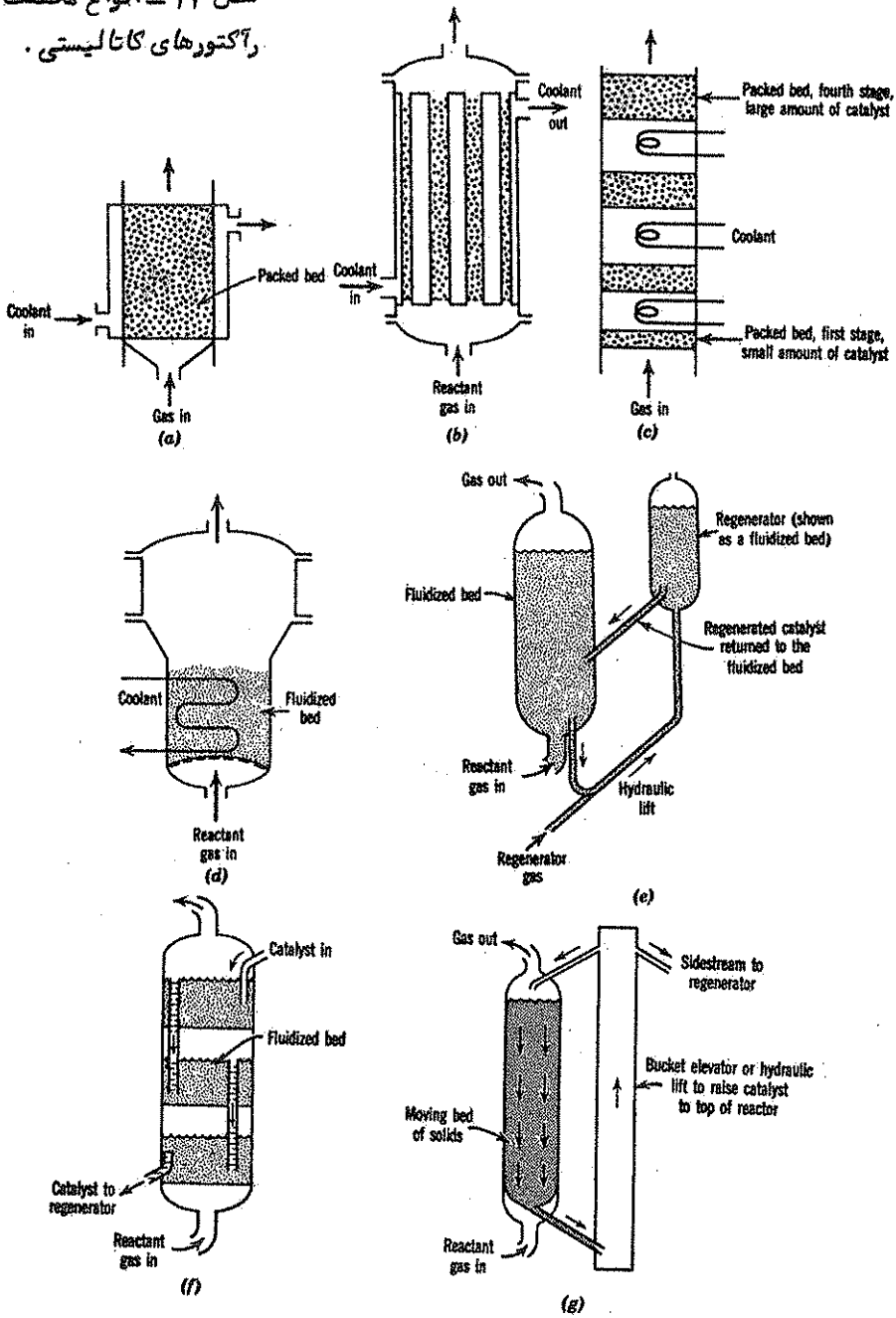
$-r'_A$ (given)	$\frac{1}{-r'_A}$	C_A (given)	$X_A = \frac{1 - C_A/0.1}{1 + 3C_A/0.1}$
3.4	0.294	0.039	0.2812
5.4	0.186	0.0575	0.1563
7.6	0.1316	0.075	0.0778
9.1	0.110	0.092	0.02275

کاربرد در طراحی

یک ترکیب شونده گازی شکل را میتوان بطرق مختلف با کاتالیزورهای جامد محاور ساخت. بدیهی است که هر روش مزایا و معایب خاصی را دارا میباشد. شکل ۱۷ تعدادی از این روشها را نشان میدهد. بطور کلی نحوه‌های مجاورت به دو دسته تقسیم شده‌اند، رآکتورهای بستر ثابت شکلهای a و b و c و رآکتورهای بستر سیال شکلهای d و e و f. رآکتور بستر متحرک g یک حالت میانی است که دربرگیرنده سرخی از مزایا و معایب رآکتورهای بستر ثابت سیال میباشد. اکنون سودمندی هر کدام را با یکدیگر مقایسه مینمائیم.

۱- در عبور از بسترهای ثابت جریان گاز بحالت plug نزدیک میشود و کاملاً با بسترهای سیال حیاتی تفاوت خواهد داشت. در نوع اخیر جریان سیال پیچیده بوده و بخوبی روشن نمیشود. ولی مسلمست که از جریان plug بسیار دور بوده و همراه با جریانهای فراوان جانبی است. این چنین عملکردی از نقطه نظر آنکه برای ایجاد تماس موثر و تبدیل زیاد جریان گاز نیاز به مقادیر بسیار زیادی کاتالیزر دارد، نامطلوب و سب

شکل ۱۷ - انواع مختلف رآکتورهای کاتالیستی.



کم شدن مقدار جسم میانی در واکنشهای پشت سر هم خواهد گردید. بنابراین اگر تماس مؤثر فازها در یک رآکتور از اولویت برخوردار باشد، رآکتور بستر ثابت مرجح خواهد بود.

۲- کنترل مؤثر دما در بسترهای ثابت بزرگ مشکل است زیرا مشخصه این قبیل سیستمها ضریب هدایت حرارتی کم و تولید یا جذب گرمای زیاد میباشد. بنابراین در واکنشهای خیلی گرمازا احتمال ایجاد نقاط داغ یا جبهه متحرک داغ وجود دارد که ممکنست بکلی سبب از بین رفتن کاتالیزر گردد. برخلاف این نکته، اختلاط سریع جامدات در بسترهای سیال امکان کنترل آسان و قابل اطمینانی را بخصوص در مورد عملکردهای ایزوترمال فراهم مینماید. پس اگر لازم باشد که عملکرد بدلیل طبیعت انفجاری واکنش و یا بلحاظ توزیع محصولات در فاصله کوچکی از دما انجام شود، بستر سیال ترجیح خواهد داشت.

۳- در بسترهای ثابت نمیتوان از قطعات بسیار کوچک کاتالیزر بعلت انسداد و بافت زیاد فشار استفاده کرد حال آنکه امکان بکار بردن قطعات کوچک در بسترهای سیال کاملاً وجود دارد. بنابراین در مورد واکنشهای خیلی سریع که نفوذ حفره‌ای و فیلمی ممکنست بر سرعت اثر بگذارند، بستر سیال بعلت مجاورت شدید گاز - جامد و وجود قطعات کوچک استفاده بسیار مؤثرتری را از کاتالیزر میسر میسازد.

۴- اگر لازم باشد که کاتالیزر را بطور مرتب مورد ترکیب قرار دهند (احیاء نمایند) زیرا که فعالیت خود را سریعاً از دست میدهد، حالت سیلان مایعی شکل سیستم امکان پمپ کردن آنرا از واحدی به واحد دیگر فراهم خواهد نمود. این نحوه مجاورت در بستر سیال مزیت بسیار زیاد آنرا در مقایسه با عملکردهای بستر ثابت و با چنین جامداتی روشن مینماید.

با در نظر گرفتن این نکات، اکنون شکل ۱۷ را بررسی مینمائیم. شکل a ۱۷- یک نمونه از رآکتور بستر ثابت را همراه با کلیه مزایا و معایب آن نشان میدهد. شکل b ۱۷ مشخص میکند که چگونه مشکل نقاط داغ را ممکنست با افزایش سطح خنک کننده بمیزان قابل توجهی کاهش داد. شکل c ۱۷ نشان میدهد که چطور خنک کردن داخلی امکان کنترل بیشتر دما را میسر میسازد. توجه کنید در واحد اول که واکنش سریعترین سرعت را داراست، میزان تبدیل را با کم کردن مقدار کاتالیزر نسبت به سایر واحدها پائین نگاه میدارند. واحدهائی از این قبیل را ممکنست متفقاً "در یک سیستم" شکل و یا بصورت مجزا و با قرار دادن تبدلهای حرارتی بین واحدها مورد استفاده قرار داد.

در شکل ۱۷ d یک رآکتور سیال، مناسب برای کاتالیزورهای پایدار که نیازی به احیاء مجدد آنها نیست مشاهده میشود در این دستگاه لوله‌های مبدل حرارتی را بمنظور خروج یا افزودن گرما و کنترل دما در داخل بستر قرار میدهند. عملکرد با کاتالیزورهایی که فعالیت خود را بتدریج از دست داده و بایستی بطور مداوم از سیستم خارج و احیاء شوند در شکل ۱۷ e مشاهده میگردد. شکل ۱۷ f یک واحد سه مرحله‌ای با جریان معکوس را نشان میدهد که بمنظور رفع نقص بسترهای سیال از نظر نحوه محاورت فازها طراحی شده است. در شکل ۱۷ g یک رآکتور بستر متحرک دیده میشود. چنین واحدهایی مزایای بسترهای ثابت یعنی جریان plug و معایب آن یعنی قطعات بزرگ کاتالیزر را دارا میباشند ولی در عین حال برتری بسترهای سیال از نظر بهای اندک کاتالیزر را هم حائز هستند.

برای انجام مناسبترین طراحی عوامل متعددی را باید در نظر گرفت و حتی ممکنست بهترین طرح استفاده از دو نوع رآکتور مختلف پشت سرهم باشد. مثلاً " برای بدست آوردن تبدیل بالا در یک واکنش بسیار گرمازا ممکنست استفاده از یک بستر سیال و یک بستر ثابت دنبال هم را مورد بررسی قرار دهیم.

مشکلات اساسی طراحی رآکتورهای کاتالیستی را میتوان در موارد زیر خلاصه نمود: چگونه می‌باید عملکرد غیر ایزوترمال بسترهای ثابت را جبران کرد و بطور بایستی با جریان غیر ایده‌آل گاز در بسترهای سیال مقابله نمود.

یک بستر ثابت همراه با مبادله حرارت را در نظر میگیریم (شکلهای a ۱۷ و b ۱۷). شکل ۱۸ نوع حرکت حرارت و جرم را در یک لوله پر شده وقتی دیواره‌های آن خنک میشود درمورد یک واکنش گرمازا نشان میدهند. محور مرکزی لوله گرم‌تر از دیواره‌ها بوده و واکنش تندتر و ترکیب‌شونده‌ها زودتر از قسمتهای دیگر بمصرف خواهند رسید و بنابراین گرادیان‌های شعاعی با شکل مختلف ایجاد خواهند گردید.

در تجزیه و تحلیل دقیق این حالت باید پراکندگی‌های شعاعی هم زمان حرارت و ماده و احتمالاً "پراکندگی محوری" را هم در نظر گرفت. در تنظیم یک مدل ریاضی بررسی نکات زیر ضروری است: تا چه حد میتوان مسائل را آسان تر کرد؟ آیا نتایج حاصل با حالت واقعی تطبیق مینماید؟ آیا مدل مذکور حالت ناپایدار و نیز نقاط داغ را مشخص میکند؟ این سئوالات بتوسط دهها محقق مطالعه و راه‌حلهایی هم که بنا به ادعای آنان کاملاً " دقیق میباشند ارائه گردیده است. ولی از نظر طرح و امکان تخمین، وضعیت موجود، در حال حاضر

نیز مطابق دلخواه نیست. رسیدگی بمسئله فوق بسیار مشکل بوده و در اینجا مطرح نخواهد شد. Froment (۱۹۷۰) بررسی جالبی از وضعیت فعلی بعمل آورده است.

راکتور بستر پر شده چند واحدی آدیاباتیک مطابق شکل C ۱۷ حالت متفاوتی را ارائه مینماید. نظر باینکه در حوزه واکنش انتقال حرارتی وجود ندارد، دما و میزان تبدیل با رابطه ساده‌ای بیکدیگر مربوط بوده و از روشهای مذکور در فصل هشتم میتوان مستقیماً استفاده کرد.

ما حالات گوناگونی از طرز قرار گرفتن واحدها و انتقال حرارت را در نظر خواهیم گرفت تا نشان دهیم که راکتور مذکور کاملاً "قابلیت انعطاف داشته و میتوان آنرا در شرایط نزدیک به بهترین مورد استفاده قرار داد.

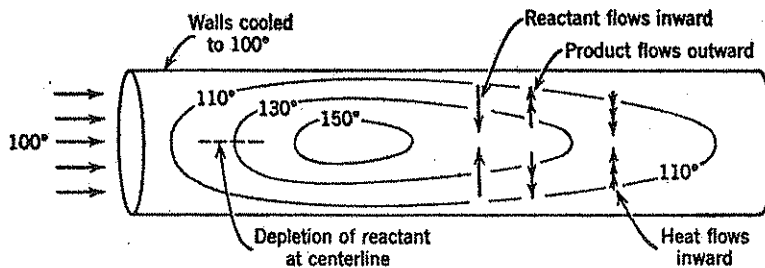
طراحی بسترهای سیال‌گازی در حال حاضر نیز قابل اتکاء نمیشد زیرا انواع جریان موجود در بستر را نمیتوان با اطمینان مشخص نمود. در این گونه تماس امکان توزیع نامناسب گاز، ته‌نشین شدن جامدات و سایر موارد نامطلوب وجود دارد. علی‌رغم این مشکل و بمنظور نشان دادن روش کار، در انتهای فصل حاضر خلاصه‌ای از چگونگی تعیین یک مدل که با نقصهای اساسی تماس غیر ایده‌آل فازها در این نوع راکتورها مقابله نماید ارائه خواهیم کرد.

راکتورهای بستر پر شده چند واحدی آدیاباتیک

با مبادله مناسب حرارت و جریان صحیح گاز، راکتور بستر پر شده چند واحدی

آدیاباتیک بصورت سیستم قابل انعطافی درخواهد آمد که بوسیله آن میتوان تقریباً هر مسیر دلخواه دما را تعقیب نمود. محاسبه و طرح چنین سیستمی ساده بوده و انتظار می‌رود که عملکردهای حقیقی با آنچه محاسبات نشان میدهد تطبیق نمایند.

ما نحوه طراحی را با در نظر گرفتن واکنش منفرد $A \rightarrow R$ که معادله سرعت آن بطور دلخواه فرض میشود تشریح خواهیم نمود. این روش را بدون اشکال میتوان در مورد هر نوع واکنش دیگر تعمیم داد. ابتداءً راه‌های مختلف کار با این راکتورها را بررسی کرده و پس از مقایسه آنها نشان خواهیم داد که در چه هنگام یکی را بر انواع دیگر باید مرجح شمرد.



شکل ۱۸ - میدان درجه حرارت در یک رآکتور بستر پیر شده در مورد یک واکنش گرمایزا. در این شکل می‌شاهده میشود که چگونه میدان مذکور تولید جریانهای شعاعی حرارت و ماده مینماید.

بسترهای پیر شده چند واحدی با خنک کن بین واحدها *

دلایل مذکور در فصل هشتم نشان داد که شرایط انجام یک واکنش بایستی بنحوی در نظر گرفته شود که عملکرد در بهترین مسیر دما پیش رود. مطابق شکل ۱۹ بعلت وجود واحدهای متعدد چنین مطلبی ممکن میباشد.

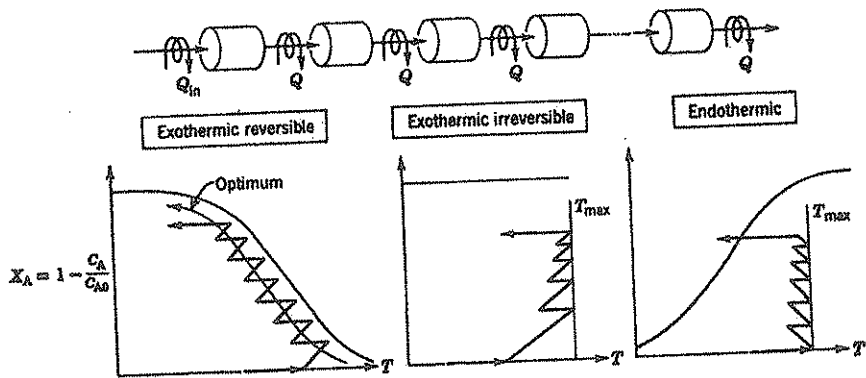
در مورد تعداد معلومی از واحدها، اپتیمم کردن شرایط عملکرد به حداقل رساندن مقدار کاتالیزر لازم محدود میگردد. اکنون این روش را درباره عملکرد واکنشهای برگشت پذیر گرمایزا در یک رآکتور دو واحدی تشریح مینمائیم. طبق بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل مذکور بایستی سطح کل زیر منحنی $1/2_A$ بر حسب X_A حداقل برسد.

در تعیین بهترین شرایط سه متغیر وجود خواهد داشت که میتوان مقادیر آنها را بطور دلخواه در نظر گرفت، درجه حرارت ورودی (نقطه T_a)، مقدار کاتالیزر مورد استفاده در اولین واحد (نقطه b در طول خط آدیاباتیک) و میزان خنک کردن (محل نقطه c در طول خط bc). خوشبختانه میتوان این جستجوی سه بعدی را (۵ بعدی

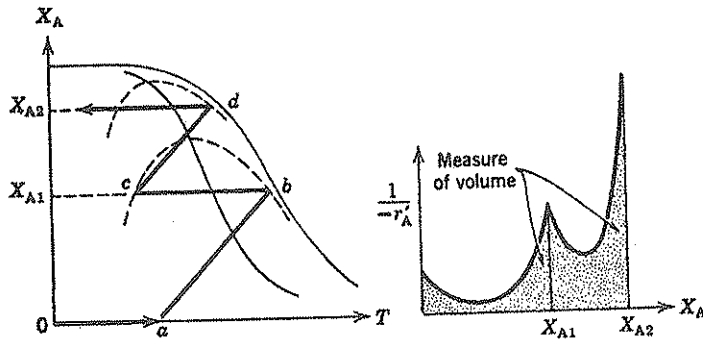
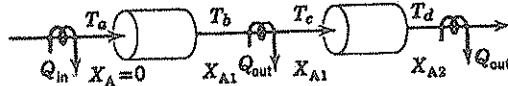
برای سه واحد و غیره) به یک جستجوی یک بعدی که در آن بایستی فقط مقدار T_a حدس

(* -) این بخش دنباله مطالب مذکور در صفحات ۲۴۸ تا ۲۵۸ فصل هشتم

(کتاب اول) میباشد و لذا توصیه میشود که خواننده قبل از مطالعه بخش حاضر، بآن قسمت مراجعه نماید.



شکل ۱۹ - در تصویر فوق مشاهده میشود که چگونه عملکرد بستری پر شده چند واحدی را میتوان به مناسبترین مسیر دما نزدیک نمود.



شکل ۲۰ - رآکتور بستری پر شده دو واحدی در شرایط مطلوب عملکرد

زده شود تغلیل داد. روش کار برقرارزیر است:

۱ - مقداری برای T_e حدس میزنیم

۲ - در طول خط آدیاباتیک حرکت میکنیم تا شرط زیر برقرار شود:

$$\int_{in}^{out} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{-r'_A} \right) dX_A = 0 \quad (61)$$

با این عمل محل نقطه b موجود در شکل ۲۰ بدست خواهد آمد. همچنین مقدار کاتالیزور مورد نیاز در واحداول و نیز دمای خروجی از آن واحد معین خواهد گردید. ولی در طراحی اولیه ممکنست استفاده از شرط ۶۱ زیاد آسان نباشد. روش ساده دیگر حدس و خطا است. در صورتیکه شرایط مربوط به سرعت‌های کم را کنار بگذاریم معمولاً "با دو یا سه حدس دقیق میتوان نتایج مطلوبی نزدیک بحالت اپتیمم بدست آورد.

۳- سیستم را تا نقطه c که سرعت واکنش در آن برابر با نقطه b است سرد میکنیم. بنابراین:

$$(-r'_A)_{\text{leaving a reactor}} = (-r'_A)_{\text{entering the next reactor}} \quad (62)$$

۴- از نقطه c در طول مسیر آدیاباتیک حرکت میکنیم تا شرط معادله ۶۱ برقرار شده و در نتیجه نقطه d حاصل شود.

۵ الف- اگر نقطه d منطبق بر میزان تبدیل نهائی مطلوب باشد، مقدار T_e درست حدس زده شده است. و بنابراین انتقال حرارت بین واحدها و توزیع کاتالیزور در واحدها (که بوسیله سطح زیر منحنی‌های $1/(-r'_A)$ برحسب X_A داده میشود) بنحوی است که حجم کل کاتالیزور را به حداقل خواهد رسانید.

۵ ب- اگر نقطه d بر میزان تبدیل نهائی مطلوب واقع نشود، مقدار دیگری برای دمای ورودی T_e حدس میزنیم. معمولاً "با سه حدس به حالت اپتیمم بسیار نزدیک خواهیم شد.

در حالتیکه تعداد واحدها سه و یا بیشتر باشد، روش محاسبه تعمیم مستقیم طریق مذکور در فوق بوده و در آنصورت نیز فقط جستجوی یک بعدی ضروری است. این روش برای نخستین بار بوسیله Konoki (a ۱۹۵۶) و اندکی بعد مستقلاً "بتوسط Horn (a ۱۹۶۱) ارائه گردید.

بررسی هزینه‌های کلی، تعداد واحدهای لازم را معین خواهد نمود. بنابراین ابتداء تعداد واحدها را برابر یک، دو و غیره در نظر میگیریم تا کمترین هزینه عملکرد مشخص و از آنجا تعداد واحدها بدست آید.

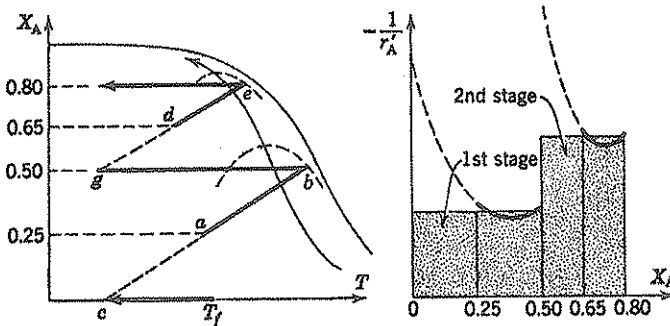
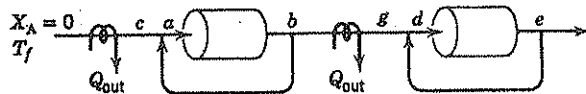
شرایطی مشابه با معادلات ۶۱ و ۶۲ در مورد اغلب طرق مجاورت فازها ارائه شده است. ولی استفاده از این شرایط وقت گیرتر از معادلات ۶۱ و ۶۲ میباشد باین ترتیب

بوسیله چند حدس و دور ماندن از نواحی سرعت‌های کم به عملکردهای مطلوب بسیار نزدیک خواهیم گردید و این روشی است که توصیه میشود .

اکنون دو حالت دیگر منعکس در شکل ۱۹ را بررسی مینمائیم . در مورد واکنش‌های برگشت پذیر گرمازا عملکرد در شرایط اپتیمم بوسیله Konoki (b ۱۹۵۶) تشریح گردیده است ، ولی برای واکنش‌های گرماگیر شرایط اپتیمم تاکنون مشخص نشده و باید در آینده مورد مطالعه قرار گیرد .

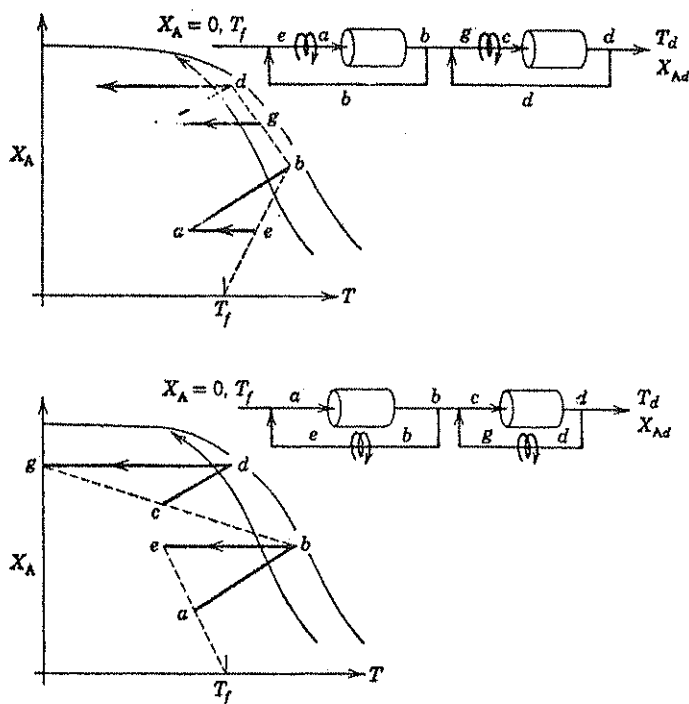
در تمام این حالات روش حدس و خطا و دور ماندن از نواحی سرعت‌های کم توصیه میشود .

بسترهای پر شده چند واحدی با جریان برگشتی - این سیستم قابل انعطاف بوده و بوسیله آن میتوان جریان را بحالت مخلوط نزدیک و در نتیجه از نواحی سرعت‌های کم پرهیز نمود . در شکل ۲۱ یک عملکرد دو واحدی با نسبت برگشت $R = 1$ و دمای T_f خوراک مشاهده میشود . تعمیم به سیستمهای سه واحدی و بیشتر مستقیماً " میسر است .



شکل ۲۱ - رآکتور بستری پر شده دو واحدی با جریان برگشتی در مناسبترین شرایط عملکرد . میزانهای تبدیل داده شده ممین نسبت برگشتی $R = 1$ در هر دو واحد میباشد .

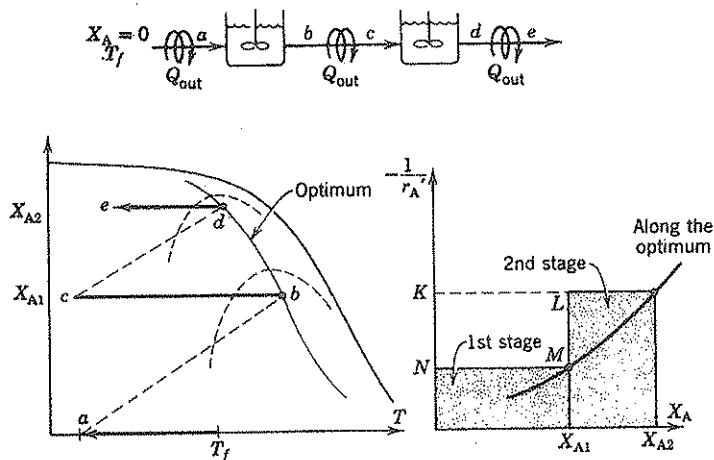
Konoki (۱۹۶۱) شرایط عملکردهای اپتیمم را بدست داده است ولی در طراحی مقدماتی چند حدس مناسب، کفایت تا ما را به شرایط اپتیمم بسیار نزدیک نماید. در عملکردهایی که با جریان برگشتی همراه هستند، میدلهای حرارتی را در نقاط مختلفی میتوان قرارداد بدون آنکه در فعل و انفعالات داخل رآکتور تأثیری برجای گذارند. شکل ۲۱ یکی از این حالات را نشان میدهد و موارد دیگر در شکل ۲۲ نموده شده‌اند. بهترین وضعیت به نوع برپائی سیستم و حالتیکه بالاترین ضریب انتقال حرارت را دارا باشد بستگی دارد. (توجه کنید که شدت جریان سیال عبوری در ترتیب میدلهای حرارتی شکل ۲۲ a زیادتر از سیستم شکل ۲۲ b میباشد).



شکل ۲۲ - محللهای مختلف قرار گرفتن میدلهای حرارتی در حالیکه شرایط موجود در رآکتور مطابق شکل ۲۱ باقی بماند.

رآکتورهای مخلوط‌کننده چند واحدی - در حالتیکه جریان برگشتی خیلی زیاد باشد، خاصیت رآکتورهای دوره‌ای چند واحدی به حالت جریان مخلوط‌نزدیک می‌گردد. در این وضعیت همانطور که در شکل ۲۳ نشان داده شده است، رآکتورها بایستی در

مناسبترین مسیر درجه حرارت کار کنند و بهترین نحوه توزیع کاتالیزر در بین واحدها با به حداکثر رساندن مساحت مستطیلهای بدست خواهد آمد. (به شکل ۱۱ - ۶ و مسئله ۱۶ - ۶ مراجعه نمائید). در واقع بایستی توزیع کاتالیزر را بنحوی در نظر گرفت که مساحت مستطیل $KLMN$ حداکثر ممکن برسد و در اینصورت سطح هاشور خورده موجود در شکل ۲۳ حداقل خود رسیده است.



شکل ۲۳ - رآکتور مخلوط کننده دو واحدی در بهترین شرایط عملکرد (نسبت جریان برگشتی بی نهایت در بستریهای پر شده^۶ هند واحدی).

خنک کردن با تزریق سرما - یکی از روشهای حذف مبدلهای حرارتی بین واحدها، اضافه کردن مستقیم خوراک سرد بداخل واحد دوم و واحدهای بعدی رآکتور میباشد. این طریق در شکل ۲۴ مشاهده میشود. شرایط عملکرد اپتیمم برای سیستمی با ترتیب فوق بوسیله Konoki (۱۹۶۰) و با تغییراتی بتوسط Horn (b ۱۹۶۱) ارائه گردیده است. آنان دریافتند که میزان خنک کردن بین واحدها مجدداً "بوسیله معادله ۶۲ داده میشود و این مطلب در شکل ۲۴ نشان داده شده است.

در صورت تزریق سرما، محاسبه حجم رآکتور با استفاده از منحنی $1/r_A$ برحسب X_A پیچیده تر خواهد گردید زیرا در هر واحد مقدار متفاوتی از خوراک موجود خواهد بود. در تزریق سرما بمنظور خنک کردن میتوان از سیالهای بی اثر نیز استفاده کرد. اینکار هر دو منحنی $1/r_A$ برحسب X_A و T برحسب X_A را تحت تأثیر قرار

خواهد داد.

انتخاب سیستم برای مجاورت فازها - بعلت وجود روشهای متعدد تماس، اکنون مورد استعمال هر کدام و دلیل ترجیح داشتن یکی را بر دیگری مورد بررسی قرار میدهیم.

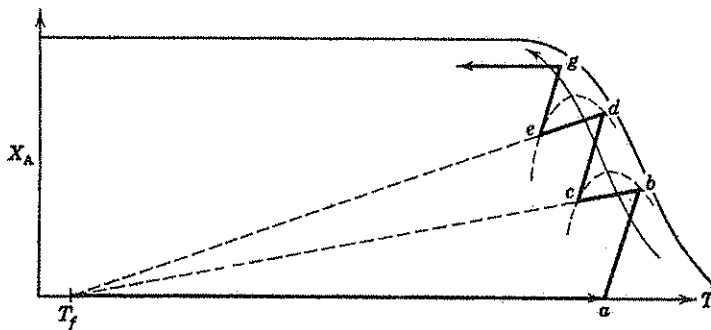
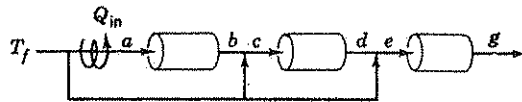
۱ - در واکنشهای گرماگیر همواره سرعت واکنش با افزایش میزان تبدیل کاهش می‌یابد. پس در این مورد باید از رآکتور plug بدون جریان برگشتی استفاده کرد (به فصل هشتم مراجعه شود). در واکنشهای گرمازا شیب خط آدیاباتیک نوع تماس لازم را مشخص خواهد نمود.

۲ - در صورت یکسان بودن سایر شرایط، خنک کردن بروش تزریق سرما از سایر طرق ارزانتر است زیرا وجود مبدلهای حرارتی در بین واحدها مورد لزوم نخواهد بود. البته روش مذکور تنها وقتی قابل استفاده است که دمای خوراک ورودی خیلی پائینتر از دمای واکنش بوده و بعلاوه درجه حرارت در ضمن واکنش نیز تغییر قابل توجهی ننماید. این شرایط را بترتیب زیر میتوان خلاصه کرد:

خنک کردن بروش تزریق سرما وقتی عملی است که:

$$T_{\text{reaction}} - T_f > \frac{C_p}{-\Delta H_r}$$

دو وضعیت مختلف راکه در یکی خنک کردن با تزریق سرما ممکن و در دومی امکان ناپذیر است، در شکل ۲۵ نشان داده‌ایم.



شکل ۲۴ - خنک کردن با تزریق سرما نیاز به مبدلهای حرارتی بین واحدها را منتفی مینماید.

۳- در واکنشهای گرمازا، اگر شیب خط آدیاباتیک کم باشد (افزایش شدید دما در ضمن واکنش) بهتر است از حدود دمای پائین که در آن سرعت واکنش بسیار آهسته است پرهیز گردد. بنابراین بایستی با بالا بردن نسبت جریان برگشتی بحالت جریان مخلوط نزدیک شد. بالعکس اگر شیب خط بزرگ باشد (افزایش اندک دما ضمن واکنش)، سرعت با پیشرفت واکنش کاهش یافته و باید از جریان plug استفاده نمود. بطور کلی در مورد ترکیب شونده‌های گازی خالص، شیب خط آدیاباتیک کوچک و برای گازهای رقیق و مایعات، بزرگ میباشد. بعنوان مثال ترکیب شونده‌ای را با $C_p = 10 \text{ cal/mol}$ و $\Delta H_r = -30,000 \text{ cal/mol}$ در نظر میگیریم و در این صورت برای جریان ترکیب شونده^۲ خالص گازی خواهیم داشت:

$$\text{شیب} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{10}{30,000} = \frac{1}{3000}$$

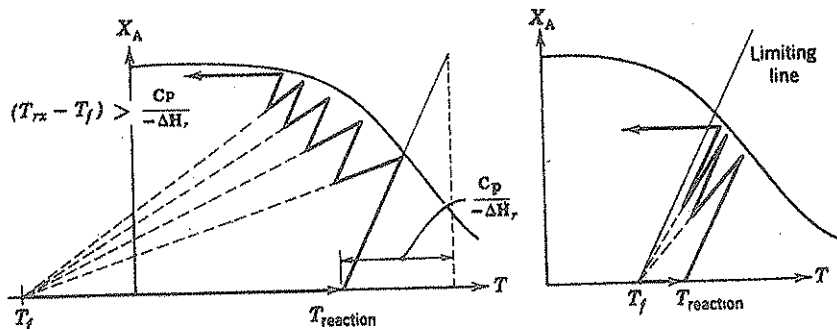
و برای جریان رقیق ۱ درصد ترکیب شونده^۲ گازی:

$$\text{شیب} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{1000}{30,000} = \frac{1}{30}$$

برای محلول مایع یک مولار:

$$\text{شیب} = \frac{C_p}{-\Delta H_r} = \frac{1000}{30,000} = \frac{1}{30}$$

خطوط آدیاباتیک برای موارد فوق در شکل ۲۲ رسم شده و نکته مذکور را روشن

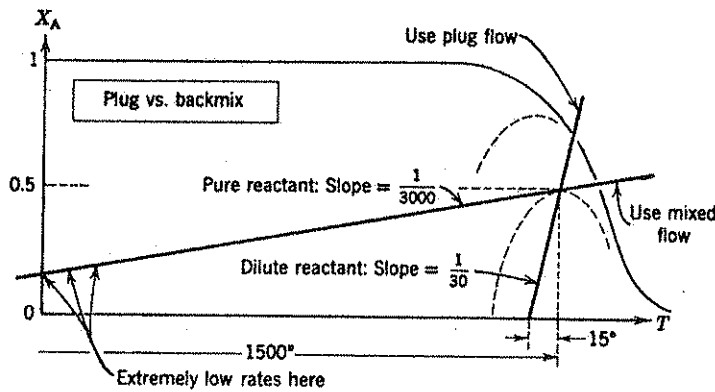


شکل ۲۵ - دو وضعیت مختلف که یکی خنک کردن با تزریق سرما میسر است و در دیگری نباید از این عمل استفاده شود.

مینماید .

۴ - برای واکنشهای گرمازا که در رآکتورهای چند واحدی انجام شود مطالب فوق را میتوان بصورت زیر خلاصه نمود :

در مورد گازهای خالص باید با استفاده از جریان برگشتی زیاد به جریان مخلوط نزدیک گردید .
 در مورد گازهای رقیق (یا مایعات) که گرم کردن قبلی خوراک ضرورتی نداشته باشد بایستی از جریان *plug* استفاده نمود .
 در مورد گازهای رقیق (یا مایعات) که گرم کردن قبلی خوراک بمنظور رساندن دمای آن به دمای واکنش ضروری باشد باید از روش تزریق سرما استفاده گردد .

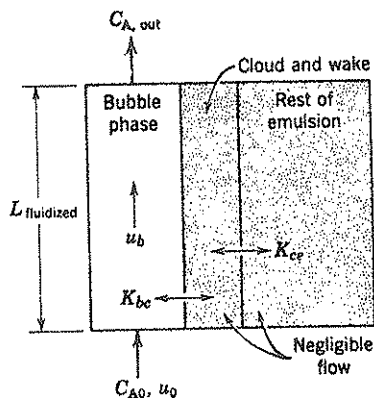


شکل ۲۶ - در این تصویر دلیل استفاده از جریان *plug* وقتی شیب خط آدیباتیک تند باشد (بستر پر شده با جریان برگشتی زیاد) و جریان مخلوط وقتی شیب کم باشد مشخص گردیده است .

رآکتور بستر سیال

بدون توجه به نوع واکنش، اگر مشخصات مناسبی از سرعت واکنش و جریان سیال در ظرف در دست باشد بایستی بتوان معادله عملکردی که با خواص سیستم تطابق قابل قبولی داشته باشد بدست آورد. در مورد رآکتورهای بستر سیال، تعیین مشخصات جریان همواره یک مشکل بوده است و در فصل نهم کوششهای متعددی را که در این زمینه انجام شده بررسی کردیم. اکنون طرز بدست آوردن معادله عملکرد را در مورد یک مدل هیدرو-دینامیکی یعنی مدل بستر حبابی که در فصل نهم ذکر گردید نشان میدهیم.

اگر شدت جریان گاز را نسبتاً زیاد فرض کنیم (بستر حبابی متلاطم همراه با حبابهای بزرگ متصاعد شونده) جریان گاز در فاز معلق و نیز حجم ابر باندازه‌ای ناچیز خواهد گردید که میتوان عبور گاز در این نواحی را نادیده گرفت. در نتیجه بطور تقریب جریان تنها در فاز حباب صورت گرفته و مدل شکل ۳۹ - ۹ به آنچه در شکل ۲۷ نشان داده شده خلاصه خواهد شد.



شکل ۲۷ - مدل بستر سیال حبابی مورد استفاده در سیستم واکنش

اگر واکنش را کاتالیستی درجه اول و با $\epsilon_A = 0$ فرض کنیم، یا:

$$-r_A''' = -\frac{1}{V_{solids}} \frac{dN_A}{dt} = kC_A \quad (62)$$

در مورد واکنش و مصرف شدن A در حبابهای گاز متصاعد شونده خواهیم داشت (به شکل ۲۷ مراجعه کنید)

$$\gamma_c = (1 - \epsilon_{mf}) \left[\frac{3u_{mf}/\epsilon_{mf}}{u_{br} - u_{mf}/\epsilon_{mf}} + \alpha \right] \quad (68)$$

9

$$\gamma_c = \frac{(1 - \epsilon_{mf})(1 - \delta)}{\delta} - (\gamma_c + \gamma_b) \quad (69)$$

پس از حذف کلیه غلظت‌های میانی در معادله ۶۵ نتیجه خواهد شد:

$$-r_{A,b} = \left[\gamma_b k + \frac{1}{\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c k + \frac{1}{\frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e k}}}} \right] C_A \quad (70)$$

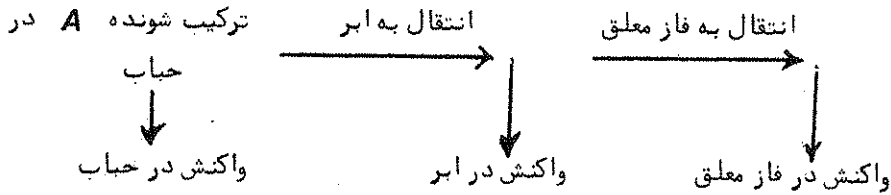
از انتگرال گیری برای جریان plug گاز در بستر، معادله عملکرد مطلوب حاصل خواهد گردید. یا:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \left[\gamma_b k + \frac{1}{\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c k + \frac{1}{\frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e k}}}} \right] \frac{L_{fluidized}}{u_b} \quad (71)$$

که تقریباً:

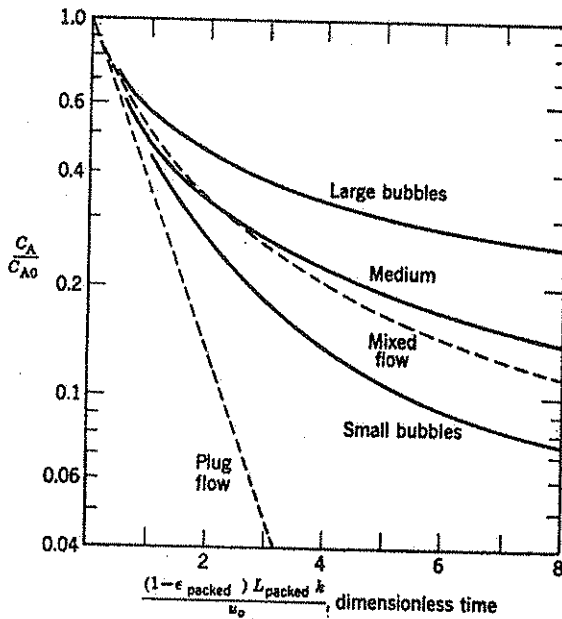
$$\frac{L_{fluidized}}{u_b} = \left(\frac{1 - \epsilon_{packed}}{1 - \epsilon_{mf}} \right) \frac{L_{packed}}{u_{br}} \quad (72)$$

و پنج جمله موجود در پرانتز مبین مقاومتهای پیچیدهٔ سری - موازی در برابر انتقال جرم و واکنش میباشند.



در مورد واکنشهای بسیار سریع (k بزرگ) مقدار خیلی کمی از A تا فاز معلق انتقال خواهد یافت و دو جمله موجود در پرانتز توفیق خواهند داشت ولی برای واکنشهای کند جمله آخر اهمیت فزاینده‌ای پیدا خواهد کرد.

نظر باینکه اندازه حباب کمیتهی است که کلیه مقادیر مربوط به سرعت واکنش با استثنای k را معین مینماید، میتوان عملکرد یک بستر سیال را بصورت تابعی از d_b مطابق شکل ۲۸ نشان داد. توجه کنید که اگر d_b بزرگ باشد بعلت تشدید جریان حبابی حبابهای گاز، عملکرد سیستم نامطلوب و از جریان مخلوط بمراتب پایین‌تر خواهد افتاد.



شکل ۲۸ - عملکرد یک بستر سیال بصورت تابعی از اندازه حباب، مطابق

معادله (۷۱).

اثر چنین جریانی در مورد واکنشهای چندگانه به مراتب شدیدتر است. مثلاً " در واکنشهای پشت سر هم کاهش تولید جسم واسطه معمولاً " بسیار چشمگیر میباشد. مثالهایی در تشریح این اثرات و مطالب و مسائل بیشتر در مورد این مدل را میتوان در مقالات Kunii و Levenspiel (۱۹۶۹) پیدا کرد.

تذکرات نهائی درباره رآکتورهای بستر سیال - نظر باینکه عملکرد در مقیاس اقتصادی مستلزم استفاده از مقادیر زیاد گاز میباشد لذا بایستی قطر بستر را بزرگ و سرعت گاز را بالا در نظر گرفت. هر دو عامل مذکور موجب بستر حبایی شدید و مولد حبایهای بزرگ گاز و جریانهایی جانبی فراوان و خواص نامطلوب دیگر هستند. بهمین دلیل گوششهای زیادی برای توضیح و مطالعه بسترهای سیال در تحت شرایط فوق بعمل آمده است.

اما از نقطه نظر طراحی بهتر است که بجای تشریح و کار در تحت این شرایط بطور کلی از چنین وضعیتی پرهیز گردد. باین منظور از نکات زیر میتوان استفاده نمود (به شکل ۲۹ مراجعه کنید).

۱- اجسامی را درون بستر قرار میدهیم تا از رشد حبای جلوگیری کرده و اندازه حبای را کوچک نماید.

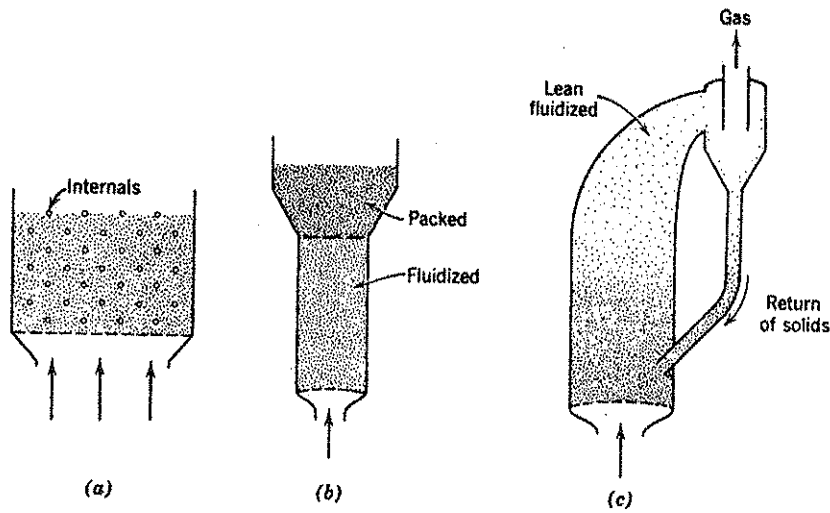
۲- از بستر پر شده سیال استفاده میکنیم که در این سیستم گاز ابتداء از قسمت سیال و سپس از قسمت پر شده عبور میکند.

۳- سرعت گاز را باندازه کافی بالا میگیریم تا جریان حامل احسام حامد (و برگشت آن) بوجود آید. در تحت این شرایط بستر بصورت یک فاز معلق رقیق عمل میکند که در آن حبایهای گاز و جریان جانبی قابل توجه ایجاد نخواهد گردید در نتیجه در این وضعیت سرعت گاز را میتوان بمیزان زیادی افزایش داد و با طراحی مناسب جریان گاز را بحالت plug نزدیک ساخت.

مثال ۶- میزان تبدیل در یک بستر سیال

در یک رآکتور بستر پر شده آزمایشگاهی $(L_m = 10 \text{ cm} \mid u_o = 2 \text{ cm/sec})$ میزان تبدیل واکنش درجه اول $A \rightarrow R$ برابر ۹۷ درصد است.

(الف) - میزان تبدیل در یک بستر سیال بزرگتر نیمه صنعتی $(u_o = 20 \text{ cm/sec})$ که در آن اندازه حبای ۸ سانتیمتر تخمین زده میشود چقدر $(L_m = 100 \text{ cm})$



شکل ۲۹ - طرحهایی برای جلوگیری از جریانهای جانبی در بستر همراه با حبابهای بزرگ: (a) اندازه حبابها بوسیله فضای موجود بین اجسام داخلی محدود میشود، (b) بستر پر شده امکان تبدیل زیاد را فراهم مینماید، (c) سیالیت رقیق در تمام سیستم.

خواهد گردید؟

(ب) - میزان تبدیل در یک بستر پر شده و در تحت همین شرایط چقدر خواهد

شد؟

داده‌ها: از آزمایش:

$$u_{mf} = 3.2 \text{ cm/sec}$$

$$\epsilon_{mf} = \epsilon_m = 0.5$$

از نتایج ثبت شده^۶ محققین دیگر:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_e = 0.204 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\alpha = 0.34$$

اندیس m را به بستر ثابت و یا شرایط راسب شدن در بستر نست میدهم.

حل

با فرض جریان plug در رآکتور بستر ثابت آزمایشگاهی، معادله عملکرد بصورت زیر درخواهد آمد:

$$\frac{V_s}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-r_A} = \int \frac{dX_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

و پس از انتگرال گیری:

$$-\ln(1 - X_A) = \frac{kC_{A0}V_s}{F_{A0}} = \frac{k(1 - \epsilon_m)L_m}{u_0} \quad (i)$$

از معادله فوق ثابت سرعت واکنش بدست میآید.

$$k = \frac{u_0}{L_m(1 - \epsilon_m)} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{2 \text{ cm/sec}}{(10 \text{ cm})(1 - 0.5)} \ln \frac{100}{3} = 1.4 \text{ sec}^{-1}$$

(الف) - عملکرد بستر سیال - معادله عملکرد بستر سیال بوسیله روابط ۷۱ و ۷۲ داده میشود. اکنون جملات این رابطه را معین میکنیم. از معادله ۸۶ - ۹ خواهیم داشت

$$u_{br} = 0.711(980 \times 8)^{1/2} = 63 \text{ cm/sec}$$

$$u_b = 20 - 3.2 + 63 = 79.8 \text{ cm/sec} \quad \text{از معادله ۶۹ - ۹}$$

$$\delta = \frac{20 - 3.2}{79.8} = 0.2105 \quad \text{از معادله ۷۰ - ۹}$$

$$K_{bc} = 4.5 \left(\frac{3.2}{8} \right) + 5.85 \left(\frac{0.204^{1/2} \times 980^{1/4}}{8^{5/4}} \right) = 2.892 \text{ sec}^{-1} \quad \text{از معادله ۷۶ - ۹}$$

$$K_{co} = 6.78 \left(\frac{0.5 \times 0.204 \times 79.8}{8^3} \right)^{1/2} = 0.855 \text{ sec}^{-1} \quad \text{از معادله ۷۷ - ۹}$$

$$\gamma_o = (1 - 0.5) \left[\frac{3(3.2)/0.5}{63 - 3.2/0.5} + 0.34 \right] = 0.34 \quad \text{از معادله ۶۸}$$

از معادله ۶۹ (نظر باینکه $\gamma_o \leq 0.01$ میتوان از آن صرفنظر کرد):

$$\gamma_e = \frac{(1 - 0.5)(1 - 0.2105)}{0.2105} - (0.34 + 0) = 1.53$$

از قرار دادن کلیه مقادیر فوق در معادلات ۷۱ و ۷۲ نتیجه خواهد شد: (محددا" توحه کنید که از γ_e میتوان صرفنظر نمود).

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \left[\sim 0 + \frac{1}{\frac{1}{2.892} + \frac{1}{(0.34)(1.4) + \frac{1}{\frac{1}{0.855} + \frac{1}{(1.53)(1.4)}}}} \right] \frac{100}{63}$$

$$= (0.79) \frac{100}{63} = 1.253$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-1.253} = 0.285 \quad \text{یا:}$$

$$X_{A,fluidized} = 71.5\% \quad \text{بنابراین میزان تبدیل:}$$

(ب) - عملکرد بستری پر شده - از معادله (۱) :

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{(1.4 \text{ sec}^{-1})(1 - 0.5)(100 \text{ cm})}{20 \text{ cm/sec}} = 3.5$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-3.5} = 0.03 \quad \text{پس:}$$

$$X_{A,packed} = 97\% \quad \text{یا.}$$

مراج

- Aris, R., *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 262 (1957).
Bischoff, K. B., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 525 (1967).
Boudart, M., *A.I.Ch.E. Journal*, **2**, 62 (1956).
Butt, J. B., Bliss, H., and Walker, C. A., *A.I.Ch.E. Journal*, **8**, 42 (1962).
Carberry, J. J., *A.I.Ch.E. Journal*, **7**, 350 (1961).
———, *A.I.Ch.E. Journal*, **8**, 557 (1962a).
———, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 675 (1962b).
———, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 39 (Nov. 1964).
———, *Catalysis Reviews*, **3**, 61 (1969).
Chou, C. H., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 799 (1958).
Corrigan, T. E., *Chem. Eng.*, **61**, 236 (Nov. 1954); **61**, 198 (Dec. 1954); **62**, 199 (Jan. 1955); **62**, 195 (Feb. 1955).
———, *Chem. Eng.*, **62**, 203 (May 1955); **62**, 227 (July 1955).
Froment, G. F., First International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Washington D.C., June 1970.
Hamilton, C. J., Fryer, C., and Potter, O. E., Proceedings Chemeca '70 Conference, Butterworths, Sydney, 1970.
Horn, F., *Z. Elektrochemie*, **65**, 295 (1961a).
———, *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 20 (1961b).
Hougen, O. A., and Watson, K. M., *Chemical Process Principles*, Part III, John Wiley & Sons, New York, 1947.
Hutchings, J., and Carberry, J. J., *A.I.Ch.E. Journal*, **12**, 20 (1966).
Konoki, K. K., *Chem. Eng. (Japan)*, **21**, 408 (1956a).
———, *Chem. Eng. (Japan)*, **21**, 780 (1956b).
———, *Chem. Eng. (Japan)*, **24**, 569 (1960).
———, *Chem. Eng. (Japan)*, **25**, 31 (1961).

- Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Chaps. 8 and 14, John Wiley & Sons, 1970.
- Livbjerg, H., and Villadsen, J., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1495 (1971).
- McGreavy, C., and Creswell, D. L., *Can. J. Ch.E.*, **47**, 583 (1969a).
- and ———, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 608 (1969b).
- McGreavy, C., and Thornton, J. M., *Can. J. Ch.E.*, **48**, 187 (1970a).
- , *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 303 (1970b).
- Perkins, T. K., and Rase, H. F., *A.I.Ch.E. Journal*, **4**, 351 (1958).
- Prater, C. D., *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 284 (1958).
- , and Lago, R. M., *Advances in Catalysis*, **8**, 293 (1956).
- Rowe, P. N., and Partridge, B. A., *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **43** T157 (1965).
- Tartarelli, R., *Chim. Ind. (Milan)*, **50**, 556 (1968).
- Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939).
- Walas, S., *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1959.
- Weisz, P. B., *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, No. 25, **55**, 29 (1959).
- , and Hicks, J. S., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 265 (1962).
- , and Prater, C. D., *Advances in Catalysis*, **6**, 143 (1954).
- Weller, S., *A.I.Ch.E. Journal*, **2**, 59 (1956).
- Wheeler, A., *Advances in Catalysis*, **3**, 250 (1951).
- Yang, K. H., and Hougen, O. A., *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 146 (1950).

مسائل فصل چهارم

مسائل

- مسائل این بخش بطور تقریب بصورت زیر طبقه بندی شده اند:
- مسائل ۱ تا ۱۰ کاربرد مستقیم معادلات عملکرد، ابتداء این مسائل بایستی حل شوند.
- مسائل ۱۱ تا ۲۰ - تفسیر آزمایشها بمنظور یافتن فاکتورهای مؤثر بر سرعت واکنش
- مسائل ۲۱ تا ۳۰ - مسائل مشکلتر متفرقه
- مسائل ۳۱ تا ۳۹ - رآکتورهای بستر پر شده چند واحدی آدیاباتیک
- مسائل ۴۰ تا ۴۴ - رآکتورهای بستر سیال
- ۱ - در هنگام بازدید از آزمایشگاههای Lumphead شماره به تماشای رآکتوری که در آن آزمایشهای مربوط به سرعت واکنشها انجام میگردد خواهند برد. این رآکتور مشکل از یک ستون شیشه‌ای بقطر داخلی ۵ سانتیمتر است که تا ارتفاع ۳۰ سانتیمتر از کاتالیزر فعال پر شده است. بنظر شما این رآکتور از نوع انتگرال است یا دیفرانسیل؟
- ۲ - میزان تبدیل یک واکنش درجه اول $e = 0$ که با دخالت کاتالیزر حامد در یک رآکتور مخلوط کننده سیدی انجام میشود، ۵۰ درصد است. اگر حجم رآکتور را سه برابر نمائیم و سایر عوامل، دما، مقدار کاتالیزر و ترکیب نسبی خوراک و شدت جریان ثابت بمانند، میزان تبدیل چقدر خواهد شد؟

۳- نتایج زیر را در مورد واکنش $A \rightarrow R$ را در یک رآکتور بستر پر شده آزمایشی با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزر و شدت جریان ثابت خوراک $F_{A0} = 10 \text{ kg-mol/hr}$ بدست آورده اند.

$W, \text{ kg cat}$	1	2	3	4	5	6	7
X_A	0.12	0.20	0.27	0.33	0.37	0.41	0.44

(الف) - سرعت واکنش را در تبدیل ۴۰ درصد پیدا کنید.

(ب) - در طراحی یک رآکتور بستر پر شده بزرگ با شدت جریان خوراک

$F_{A0} = 400 \text{ kmol/hr}$ چه مقدار کاتالیزر برای بدست آوردن ۴۰٪ درصد تبدیل مورد

لزومست.

(ج) - مقدار کاتالیزر لازم برای قسمت (ب) را در صورتیکه یک جریان برگشتی

از محصولات با شدت زیاد در رآکتور مورد استفاده قرار گیرد، محاسبه نمایید.

۴- واکنش درجه دوم $A \rightarrow R$ را در یک رآکتور دوره‌ای با جریان برگشتی زیاد

مورد بررسی قرار داده و نتایج زیر را بدست آورده اند:

حجم تهی رآکتور: ۱ لیتر

جرم کاتالیزر مورد استفاده: ۳ گرم

مشخصات خوراک رآکتور: $C_{A0} = 2 \text{ mol/liter}$ $v_0 = 1 \text{ liter/hr}$

مشخصات جریان خروجی: $C_{A.out} = 0.5 \text{ mol/liter}$

(الف) - ثابت سرعت واکنش را پیدا کنید (آحاد آنرا بیان نمایید).

(ب) - مقدار کاتالیزر لازم در یک رآکتور بستر پر شده را که برای تبدیل ۸۰

درصد از خوراکی با شدت جریان ۱۰۰۰ لیتر در ساعت و غلظت $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$

مورد لزومست بدست آورید.

(ج) - قسمت (ب) را مجدداً تکرار نمایید در صورتیکه رآکتور راه‌نست یک

قسمت کاتالیزر و چهار قسمت جامد بی‌اثر بر نمائیم. افزودن جامد بی‌اثر سب کمک به

حفظ شرایط ایزوترمال و حذف نقاط داغ خواهد گردید.

توجه: فرض کنید که شرایط ایزوترمال در تمام حالات برقرار میباشد.

۵- درجه واکنش و جرم کاتالیزر لازم برای تبدیل ۳۵ درصد از A به R در

خوراکی با شدت جریان ۲۰۰۰ مول در ساعت A خالص در ۱۱۷ درجه سانتیگراد $3/2$

آتمسفر بدست آورید. معادله شیمیائی این واکنش $A \rightarrow R$ بوده و نتایج مربوط آن در مثالهای ۲ داده شده است.

توجه: نتایج حاصل را با مثالهای ۲ و ۴ مقایسه نمایید. تفاوت موجود بعلت صرف نظر کردن از انبساط، e_A ، در این سیستم میباشد.

۶- مسئله ۵ را با استفاده از داده‌های مثال ۳ بحای مثال ۲ مجدداً حل کنید و نتایج حاصل را با مثالهای ۳ و ۴ مقایسه نمایید.

۷- آزمایشهای مربوط به سرعت واکنش $A \rightarrow 3R$ را که با دخالت کاتالیزر جامد انجام میگردد در یک رآکتور مخلوط‌کننده سیدی به حجم ۹۶۰ سانتیمتر مکعب محتوی ۱ گرم کاتالیزر به قطر $d_p = 3 \text{ mm}$ در ۸ آتمسفر و ۷۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار میدهند. خوراک که متشکل از A خالص است باشد تهای مختلف وارد رآکتور میشود و فشار جزئی A موجود در جریان خروجی را در هر آزمایش اندازه‌گیری مینمایند. نتایج حاصل بقرار زیر است:

شدت جریان خوراک، لیتر در ساعت	100	22	4	1	0.6
$P_{A,out}/P_{A,in}$	0.8	0.5	0.2	0.1	0.05

معادله‌ای که مبین سرعت واکنش با کاتالیزرهای با این اندازه باشد، بدست آورید.
۸- در ۷۰۰ درجه سانتیگراد سرعت تجزیه $A \rightarrow 3R$ را که با کاتالیزری با اندازه مشخص انجام میگردد بصورت زیر بدست آورده‌اند:

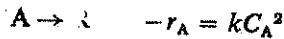
$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \left(10 \frac{\text{liter}}{\text{hr} \cdot \text{gm cat}}\right) C_A$$

(برای اطلاع از نتایجی که به معادله فوق منجر شده به مسئله قبل مراجعه نمایید) میخواهند یک واحد نیمه صنعتی بنا کنند. این واحد متشکل از یک رآکتور لوله‌ای به قطر داخلی ۲ سانتیمتر است که بوسیله مخلوط‌یکنواختی از ۲۵ درصد کاتالیزر فعال و ۷۵ درصد دانه‌های بی‌اثر بمنظور اطمینان از ثابت ماندن دما پر شده است. برای خوراکی به شدت ۴۰۰ مول در ساعت متشکل از ۵۰ درصد A و ۵۰ درصد گاز بی‌اثر در ۸ آتمسفر و ۷۰۰ درجه سانتیگراد طول رآکتور چقدر باید باشد تا نسبت $P_{A,out}/P_{A,in}$ برابر ۰/۱۱۱ گردد.

داده‌ها: دانه‌های کاتالیزر و اجسام بی‌اثر متخلخل هستند. قطر دانه‌ها

$d_p = 3 \text{ mm}$ و جرم ویژه آنها $\rho_p = 2 \text{ gm/cm}^3$ میباشد. فضای تهی کل بستر پر شده ۵۰ درصد است.

۹- تجزیه جسم گازی A که با دخالت کاتالیزر جامد انجام میگردد بصورت زیر است:



یک رآکتور لوله‌ای پر شده نیمه صنعتی بوسیله خوراکی از A خالص به شدت ۲ متر مکعب در ساعت در ۳۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۰ آس. تغذیه میشود. میزان تبدیل ۶۵ درصد است.

میخواهند در یک واحد بزرگتر ۱۰۰ متر مکعب در ساعت از خوراکی به فشار ۴۰ آتمسفر و به دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد متشکل از ۶۵ درصد A و ۴۰ درصد رقیق کننده را تا ۸۵ درصد تبدیل نمایند. حجم داخلی رآکتور مورد لزوم را بدست آورید.
۱۰- مسئله قبل را با فرض آنکه معادله تجزیه بصورت زیر باشد مجدداً حل کنید.



۱۱- قابل قبولترین تفسیر را در مورد مقاومت‌های کنترل کننده واکنشهایی که نتایج آن در جدول P11 ثبت گردیده و با استفاده از یک رآکتور مخلوط کننده سیدی و کاتالیزرهای متخلخل بدست آمده است، بیان نمائید. واکنش را ایزوترمال فرض کنید.

جدول P11

سرعت اندازه گرفته شده واکنش	شدت دوران سبدها	غلظت ترکیب شونده خروجی	قطر دانه‌ها
۳	زیاد	۱	۱
۱	کم	۱	۳
۱	زیاد	۱	۳

۱۲- مسئله قبل را با فرض آنکه کاتالیزر غیر متخلخل باشد مجدداً حل نمائید.

۱۳- از نتایج موجود در جدول P13 چه اطلاعاتی میتوان در مورد مقاومت‌های

کنترل کننده و تخلخل کاتالیزر بدست آورد در صورتیکه واکنش در یک رآکتور مخلوط کننده
جدول P13

سرعت اندازه گرفته شده واکنش	شدت جریان بزرگشتی	شدت جریان خوراک	قطر دانه ها	مقدار کاتالیزر
۴	زیاد	۱	۱	۱
۴	زیادتر از قبل	۴	۱	۴
۳	زیادتر از قبل	۱	۲	۱
۳	زیاد	۴	۲	۴

دوره‌ای انجام گرفته باشد. در تمام آزمایشها ترکیب نسبی جریان خروجی یکسان و دما ثابت بوده است.

۱۴- از نتایج موجود در جدول P14 چه اطلاعی میتوان در مورد مقاومتهای کنترل کننده و انرژی فعالیت بدست آورد در صورتیکه واکنش در یک رآکتور مخلوط کننده سببی انجام گرفته باشد. فرض کنید که دما در تمام دانه‌ها یکنواخت و برابر با دمای گاز احاطه کننده باشد.

جدول P14

دما °C	شدت دوران سیدها	قطر کاتالیزر	مقدار کاتالیزر	$C_{A,in}$	$C_{A,out}$	شدت جریان گاز
۲۴۴	کم	۱	۱۰	۵	۱	۵
۲۴۴	زیاد	۲	۶	۴	۱	۲
۳۷۲	زیاد	۲	۴	۲	۱	۸
۳۷۲	کم	۲	۹	۳	۱	۹

۱۵ - یک واکنش درجه اول گازی در غیاب مقاومت نفوذی بصورت زیر انجام

$$-r_A^* = 10^{-6} \text{ mol/sec} \cdot \text{cm}^3 \text{ cat}$$

میگیرد

$$C_A = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \text{ at 1 atm and } 400^\circ\text{C}$$

برای حصول اطمینان از اینکه نفوذ حفره‌ای در واکنش دخالت نکرده و سبب کم شدن آن نخواهد شد، اندازه دانه‌های کاتالیزر را چقدر باید در نظر گرفت.

$$(\mathcal{D}_0 = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec})$$

۱۶ - ئیدرژناسیون یک ئیدروکربور اشباع نشده در فاز مایع بوسیله کاتالیزری که بشکل دانه‌های متخلخل و بقطر ۳ میلی‌متر میباشد تسریع میگردد. واکنش نسبت به ترکیب شونده محدود کننده یعنی ئیدرژن تقریباً "از درجه اول بوده و امید میرود که سرعت واکنش کمیتهی در حدود $-r_{H_2}^* = 10^{-6} \text{ mol/sec} \cdot \text{cm}^3 \text{ cat}$ باشد.

با استفاده از نتایج مربوط به تعادل بخار - مایع، حلالیت ئیدرژن در ئیدرو-کربور سیال و در یک آتمسفر مقداری حدود 10^{-6} mol/cm^3 تخمین زده میشود. همچنین با فرض موجود بودن خواص ایده‌آل میتوان انتظار داشت که این حلالیت متناسب با فشار ئیدرژن موجود در بالای فاز مایع باشد. ضریب نفوذ مؤثر ترکیب شونده‌ها

$$\mathcal{D}_0 = 2 \times 10^{-6}$$

تخمین زده شده و بغلت آنکه سیستم مورد نظر مایع است، کمیت مذکور تقریباً "مستقل از غلظت سازندگان خواهد بود. با توجه باین اطلاعات فشار عملکرد را بدست آورید در صورتیکه بخواهیم نفوذ حفره‌ای وجود نداشته باشد.

۱۷ - (الف) چه جزئی از مقاومت کلی انتقال جرم و واکنش شیمیایی مربوط به فیلم گاز در یک تجزیه کاتالیستی خواهد بود، در صورتیکه سرعت مشاهده شده بر حسب حجم کاتالیزر بستر بشکل زیر باشد.

$$k = 4/\text{time}$$

و نیز مقاومت فیلم گاز که از تجزیه بدون بعد انتقال جرم حاصل میگردد، برابر:

$$k_0 = 5 \text{ mm/time}$$

فرض شود.

(ب) - اگر مقاومت فیلم گاز ناچیز باشد، سرعت تحریبی واکنش بر مبنای حریمی

بچه صورت بیان خواهد گردید؟

داده‌ها: تخلخل بستر = 0.33

قطر دانه‌های کروی کاتالیزر = 1 میلی‌متر

جرم ویژه کلی بستر = 2 gm/cm^3

۱۸- گمان می‌رود که واحد نیمه صنعتی مذکور در مسئله ۸ در تحت رژیم نفوذ حفره‌ای شدید قرار داشته باشد و اثرات دمای غیر ثابت در داخل دانه‌ها و فیلم گاز نیز در واکنش دخالت مینمایند. وجود این عوامل را تحقیق کرده و در صورت موجود بودن، تاثیر آنها را بر عملکرد راکتور بیان کنید.

داده‌ها: ضریب نفوذ موثر جرمی در دانه‌ها = $0.09 \text{ cm}^2/\text{hr}$

ضریب هدایت حرارتی موثر دانه‌ها = $1 \text{ kcal/hr} \cdot \text{m} \cdot ^\circ\text{K}$

ضریب انتقال حرارت بین دانه‌ها و سیال = $100 \text{ kcal/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{K}$

گرمای واکنش $(-\Delta H_r) = 20$ کیلو کالری برای واکنش: $A \rightarrow 3R$

۱۹- آزمایشهای با یک راکتور مخلوط کننده سبکی در مورد واکنش تجزیه

$R \rightarrow S$ که با دخالت کاتالیزر جامد انجام میگیرد، نتایج موجود در جدول P19 را بدست داده است.

جدول ۱۹:

اندازه دانه‌های متخلخل	دما	W/F_{50}	$C_{A, \text{in}}/C_{A, 0}$
۶ میلی‌متر	۳۰۰ °C	۲۵	۲۳ درصد
۱۲ میلی‌متر	۳۰۰ °C	۵۰	۲۳ درصد

در تحت بهترین شرایط ممکن (۳۰۰ درجه سانتیگراد) حداکثر غلظت R چقدر میتواند باشد؟ راه بدست آوردن آنها پیشنهاد نمایید.

۲۰- جدول P20 خلاصه‌ای از نتایج حاصل از سه رشته آزمایش با یک راکتور بستر پر شده و در مورد واکنش $S \rightarrow R \rightarrow A$ که با دخالت کاتالیزر جامد انجام میگیرد را بدست میدهد.

جدول P20

اندازه کاتالیزر متخلخل به میلیمتر	دمای آزمایش (درجه سانتیگراد)	W/F_{A0}	$C_{R, max}/C_{A0}$
۳	۳۰۰	۲۷	۰/۵
۶	۳۰۰	۵۴	۰/۵
۶	۳۲۰	۲۱	۰/۵

در نظر است آزمایشهای دیگری بین ۲۰۰ و ۳۴۰ درجه سانتیگراد بمنظور بدست آوردن شرایطی که در تحت آن تولید R حداکثر برسد انجام شود. شرایط عملکردی را که باید مورد بررسی قرار گیرد (اندازه کاتالیزر و دما) مشخص نمائید. تولید پاره‌ای R چقدر خواهد شد؟

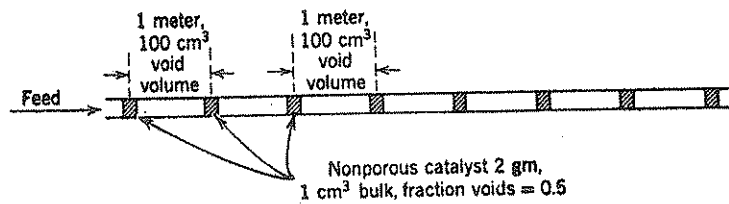
۲۱- بواسطه آنکه واکنش کاتالیستی $A \rightarrow R$ بسیار گرما زا بوده و سرعت آن بستگی زیادی به دما دارد، از یک رآکتور لوله‌ای طویل که داخل آب قرار دارد مطابق شکل P21 برای بدست آوردن نتایج سرعت در شرایط ایزوترمال استفاده مینمایند. جسم خالص A در صفر درجه سانتیگراد و یک اتمسفر فشار با شدت ۱۰ سانتیمتر مکعب در ثانیه وارد لوله شده و ترکیب نسبی جریان در نقاط مختلف مورد آزمایش قرار میگیرد.

(∞)	84	72	60	48	36	24	12	0
150	215	240	275	320	390	475	600	760

فشار جزئی A (میلیمتر جیوه) فاصله از محل ورود خوراک (متر)

(الف) مطلوبست اندازه یک رآکتور plug که در صفر درجه سانتیگراد و یک اتمسفر ۵۰ درصد از A را به R تبدیل نماید در صورتیکه شدت جریان خوراک متشکل از A خالص 100 kmol/hr باشد.

(ب) فرض کنید که نتایج فوق در مورد واکنشی بمعادله $A \rightarrow 2.5R$ حاصل شده باشد. حجم رآکتور لازم را برای همان شدت خوراک ورودی و میزان تبدیل قسمت (الف) محاسبه کنید.



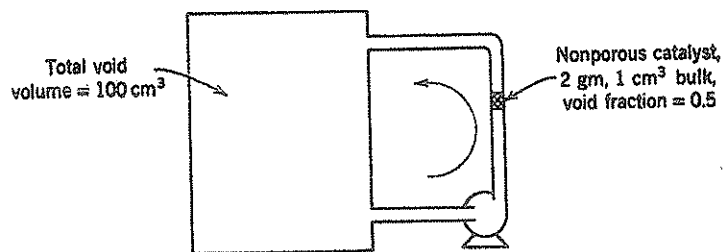
شکل P21

۲۲ - یک سیستم آزمایشی مدار بسته مطابق شکل P22 را برای مطالعه سرعت واکنش کاتالیستی $A \rightarrow R$ مورد استفاده قرار میدهند. جسم خالص A وارد سیستم شده و در صفر درجه سانتیگراد و ۱ اتمسفر با شدت $10 \text{ cm}^3/\text{sec}$ دوران مینماید. جریان گاز گاه گاهی تجزیه و نتایج زیر حاصل میشود.

زمان (دقیقه)	0	2	4	6	8	10	12	14	(∞)
فشار جزئی A (میلیمتر جیوه)	760	600	475	390	320	275	240	215	150

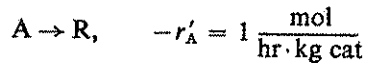
(الف) مطلوبست اندازه یک رآکتور plug که در صفر درجه سانتیگراد و یک اتمسفر ۵۰ درصد از A را به R تبدیل نماید در صورتیکه شدت جریان خوراک 100 kmol A/hr باشد.

(ب) قسمت (الف) را با تغییر زیر مجدداً حل کنید: یک گاز بی اثر با فشار جزئی یک اتمسفر در مدار بسته موجود است بطوریکه فشار کل سیستم در لحظه شروع آزمایش ۲ اتمسفر میباشد.



شکل P22

۲۳- از خوراکی محتوی ترکیب شونده A بغلظت $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ باید ۱۰۰ مول در ساعت R در یک رآکتور لوله‌ای پر شده^۶ از کاتالیزر تهیه شود. واکنش در بستر پر شده را میتوان از درجه صفر فرض کرد یا:



\$1/mol A بهای خوراک ورودی

\$1/hr · kg cat. مخارج رآکتور و کاتالیزر

A ترکیب نشده را نمیتوان بازیابی نمود.

(الف) میزان تبدیل اپتیمم و بهای تمام شده R را در این میزان تبدیل بدست

آورید.

(ب) اگر رآکتور بستر پر شده با یک جریان برگشتی زیاد همراه باشد قسمت (الف) را مجدداً حل کنید.

۲۴- (الف) در جدول P24 نتایج واکنش $A \rightarrow R \rightarrow S$ که با دخالت کاتالیزر جامد و بصورت ایزوترمال در یک رآکتور دوره‌ای آزمایشی انجام میگردد داده شده است. در تحت چه شرایطی (نوع مقاومت کنترل کننده، عملکرد با بستر پر شده یا بستر سیال) غلظت جسم میانی بحد اکثر ممکن خواهد رسید نسبت $C_{R,max}/C_{A0}$ چقدر برآورد میشود؟

جدول p24

اندازه کاتالیزر متخلخل (میلیمتر)	W/F_{A0}	$C_{R,max}/C_{A0}$
۳	۲۷	۰/۵
۶	۵۴	۰/۵

(ب) قسمت (الف) را مجدداً حل کنید در صورتیکه در هر دو آزمایش

$$W/F_{A0} = 27 \quad \text{و} \quad C_{R,max}/C_{A0} = 0.17 \quad \text{باشد.}$$

۲۵- واکنش درجه اول $A \rightarrow R \rightarrow S$ را که با دخالت کاتالیزر جامد انجام

میگیرد، در یک رآکتور دوره‌ای که نسبت جریان برگشتی سیال در آن حداقل ۵۰ برابر

جریان عبوری است مورد مطالعه قرار میدهند. خلاصه نتایج در جدول P25 مشاهده میشود. با استفاده از این نتایج میخواهند واحدی بنا نمایند که در آن حداکثر مقدار ممکن R از خوراکی مشابه با آنچه در آزمایشها بکار رفته بدست آید.

جدول P25

اندازه کاتالیزر (میلیمتر)	دمای آزمایش (درجه سانتیگراد)	$\tau' = WC_{A0}/F_{A0}$	$C_{R,max}/C_{A0}$
۳	۳۰۰	۳۰	۰/۱۷
۶	۳۰۰	۶۰	۰/۱۷
۶	۳۲۰	۳۰	۰/۱۷

(الف) انتخاب شما یک رآکتور بستر پر شده است یا بستر سیال
(ب) بین دانه‌های ۳ میلیمتری و ۶ میلیمتری کاتالیزر کدام را انتخاب میکنید.
(ج) در فاصله بین دو دمای ۲۸۰ و ۳۲۰ درجه سانتیگراد، درجه حرارت عملکرد را انتخاب نمائید.

(د) کمیت جرم - زمان مورد لزوم را تعیین کنید $\tau' = WC_{A0}/F_{A0}$
(ه) مقدار $C_{R,max}/C_{A0}$ مورد انتظار را تخمین بزنید
۲۶ - پدیده نفوذ تابع دما است. انرژی فعالیت این تحول را در دمای اطاق (حدود ۳۰۰ درجه کلوین) و نیز در دمای بالا (حدود ۱۲۰۰ درجه کلوین) با استفاده از اطلاعات زیر بدست آورید.

(الف) برای نفوذ ملکولی معمولی گازها: $\mathcal{D} \propto T^{3/2}$

(ب) برای نفوذ معمولی در مایعات: $\mathcal{D} \propto T$

(ج) برای نفوذ Knudsen در گازها: $\mathcal{D} \propto T^{1/2}$

۲۷ - سرعت واکنشهای متجانس و کاتالیستی - واکنش متجانس $R \rightarrow A$ را در یک رآکتور مخلوط کننده با بهم زن پاروئی که از جنس فولاد ضد زنگ میباشد (حجم فضای تهی در رآکتور $V = 0.8 \text{ liter}$ و سطح کل داخلی $S = 800 \text{ cm}^2$ است) با نتایج زیر مورد بررسی قرار میدهند.

$$\begin{array}{l|ll} \tau, \text{ sec} & 40 & 10 \\ C_{A, \text{out}}, \text{ millimol/liter} & 20 & 40 \end{array} \quad C_{A0} = 100$$

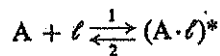
گمان می‌رود که سطح فولادی بصورت کاتالیزر عمل میکند. بمنظور تحقیق در این باره سطح داخلی رآکتور را افزایش داده ($S = 1500 \text{ cm}^2$, $V = 0.75 \text{ liter}$) و آزمایشهای بیشتری انجام می‌دهیم.

$$\begin{array}{l|ll} \tau, \text{ sec} & 26.7 & 7.5 \\ C_{A, \text{out}} & 20 & 40 \end{array} \quad C_{A0} = 100$$

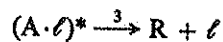
سرعت این تجزیه را پیدا نمایید و اگر واکنشهای متجانس و کاتالیستی تواما " صورت گیرند، سرعت هر دو تحول را (همراه با آحاد) ارائه کنید.

۲۸ - مکانیسم نقاط فعال - بمنظور تشریح روش تعیین سرعت واکنشها با استفاده از تئوری نقاط فعال، جذب سطحی را بعنوان کنترل کننده واکنش کاتالیستی $A \rightarrow R$ در نظر گرفته و مکانیسمهای ابتدائی زیر را نیز فرض میکنیم.

مرحله ۱ - یک ملکول ترکیب شونده A در فاز گاز بوسیله یک نقطه فعال جذب و ایجاد جسم واسطه $(A \cdot \ell)^*$ را مینماید. نظر باینکه جذب سطحی کنترل کننده است، حالت تعادلی بین ملکولهای آزاد و جذب شده A بوجود خواهد آمد.



مرحله ۲ - جسم واسطه فوق‌گانه بگاه تجزیه و تولید محصول R را نموده و در نتیجه نقاط فعال را برای استفاده بعدی آزاد میکند.



بالاخره، تعداد کل نقاط فعال موجود در واحد سطح کاتالیزر ℓ_0 است. نقاط مذکور با بصورت آزاد هستند و یا ملکولهای A در آنها جذب سطحی گردیده‌اند. بنابراین:

$$\ell_0 = \ell + (A \cdot \ell)^*$$

نشان دهید که معادله سرعت حاصل از این مدل بشکل زیر میباشد:

$$-r_A = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

توجه: از مقایسه معادله فوق با رابطه سرعت واکنشهای آنزیمی (به مسئله P2.19 یا بحثی که بدنبال معادله ۶-۳ آمده است مراجعه کنید) شابهتی نزدیکی بین شکل تئوریهایی و روابط نهائی مذکور مشاهده خواهد گردید. دلیل این مطلب آنستکه در هر دو حالت

عامل کاتالیستی (آنزیم در یک حالت نقاط فعال در حالت دیگر) بمقدار مشخصی موجود بوده و به دو شکل فعال یا غیر فعال عمل مینماید.

۲۹- تجزیه کاتالیستی A در فاز گاز منجر با ایجاد محصولات متنوعی میشود که بمنظور سادگی، آنها را بصورت R (محصول مطلوب) و S (محصول نامطلوب) نشان میدهم.

در بهترین شرایطی که تولید R حداکثر میباشد، معادله شیمیایی واکنش را بشکل $A \rightarrow 0.8R + 3.2S$ میتوان نوشت. این واکنش با حضور کاتالیزر متخلخل کادمیوم فعال شده با WW در ۴۵۹ درجه سانتیگراد انجام میشود (تخلخل برابر ۰/۳۲۷). آزمایشهایی در یک ظرف بسته با حجم ثابت در ۴۵۹ درجه سانتیگراد و با استفاده از مخلوطی متشکل از ۵۰ درصد A و ۵۰ درصد جسم بی اثر نتایج زیر را بدست داده است.

زمان، ثانیه	0	30	60	90	120	150
فشار کل، میلیمتر حیوه	4.00	5.17	6.43	7.60	8.79	9.97

میخواهند ۶۰۰ مول در ساعت R را از خوراکی مرکب از A خالص (\$0.40/mol) متسفر

در یک رآکتور لوله‌ای پر شده تهیه نمایند. هر میزان فشار از یک آتمسفر تا ۲۰ آتمسفر مطلق را میتوان بکار برد بدیهی است بهای رآکتور و لوازم ضمیمه آن نه تنها به اندازه رآکتور بلکه به فشار انتخاب شده نیز بستگی خواهد داشت. مخارج کل در ساعت با رابطه زیر نشان داده میشود:

$$\pi > 1 \text{ atm} \quad (\text{فشار بر حسب آتمسفر}) \quad 0.6 \quad \$20.00 + (\$0.04/\text{lit})$$

این رابطه شامل مخارج تعویض کاتالیزر مسموم شده و غیره میباشد.

(الف) برای بهترین شرایط با فرض عملکرد ایزوترمال و جریان plug، فشار، تحول، میزان تبدیل جزئی A، اندازه رآکتور و مخارج تولید واحد R را بدست آورید (ب) خوراک محتوی ۲۵ درصد جسم بی اثر را بجای A خالص میتوان به بهای \$0.32/mol A خریداری نمود. این تغییر خوراک چه اثری در عملکرد خواهد داشت. (ج) اگر معادله شیمیایی واکنش بصورت $A \rightarrow 0.8R + 0.2S$ و معادله سرعت آن مطابق بند (الف) باشد، این مطلب بچه شکل در پاسخ قسمت (الف) تاثیر خواهد نمود.

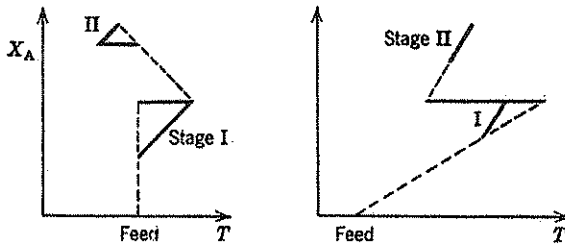
(د) اگر آزمایشهای با ردیاب نشان دهد که نحوه جریان در رآکتور را میتوان

تقریباً " بصورتی در نظر گرفت که یک ششم سیال بشکل جریان جانبی از رآکتور خارج شده و بقیه آن بحالت جریان معمولی plug پراکنده از میان دانه‌های کاتالیزر عبور نماید ، چه تغییری در پاسخ قسمت الف ایجاد خواهد گردید .

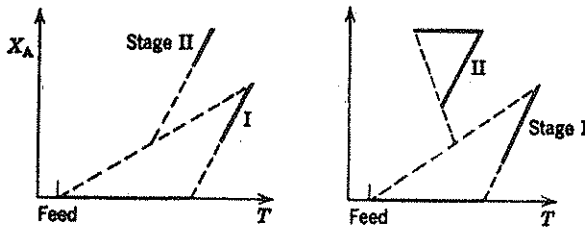
عدد رینولدز قطعات را ۳۵۰ ، اندازه قطعات را ۶ میلی‌متر و قطر رآکتور را ۱ متر فرض نمائید .

۳۰- جریان غیر کامل در یک بستر پر شده - گازی در هنگام تماس با یک کاتالیزر جامد بموجب واکنش ابتدائی $2A \rightarrow R + S$ تجزیه میشود .

سرعت این واکنش را در یک رآکتور که از دانه‌های کروی شکل بقطر ۲/۵ میلی‌متر بترتیب زیر پر شده است بررسی میکنند . لایه‌ای بضخامت ۴ سانتیمتر متشکل از دانه‌های بی اثر را بعنوان پایه در انتهای رآکتور قرار داده و بلافاصله پس از آن یک لایه یک سانتیمتری متشکل از دانه‌های کاتالیزر و سپس لایه‌ای بضخامت ۴ سانتیمتر از دانه‌های بدون اثر را قرار میدهند . برای شدتی از جریان گاز که مطابق با عدد رینولدز ۲۳ قطعات است ، میزان تجزیه ۹۹ درصد میباشد . میزان خطا در محاسبه ثابت سرعت درجه دوم را اگر جریان بصورت plug فرض شود بدست آورید . دما را در تمام سیستم ثابت بگیرید .



شکل P31

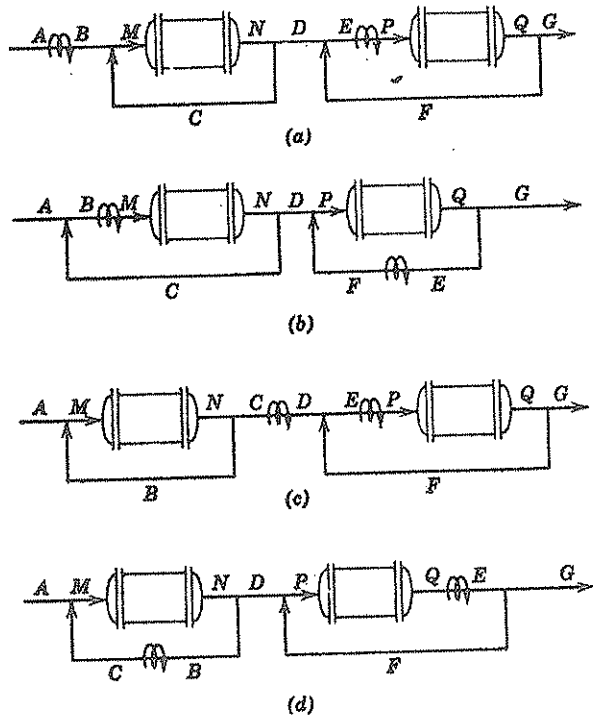


شکل P32

۳۱- شکل P31 نمودار وضعیتهای مختلف قرار گرفتن دو رآکتور دوره‌ای می‌باشد. (الف) ترتیب عملکردهای فوق را رسم نموده و محل‌های قرار گرفتن مبدل‌های حرارتی را نشان دهید و تعیین نمایید که مبدل‌های مذکور بایستی بصورت سیستم‌های گرم کننده عمل کنند یا سرد کننده و نیز نسبت جریان برگشتی را تخمین بزنید.

(ب) آیا ممکنست ترتیب قرار گرفتن مبدل‌های حرارتی را بمنظور بهره‌ز از منابع حرارتی خارجی و یا حذف یکی از دو مبدل بنحوی تغییر داد؟ اگر پاسخ مثبت است، طرز عمل را نشان دهید. البته توجه کنید در هر تغییری که پیشنهاد مینمائید شرایط داخل رآکتور باید ثابت بماند.

۳۲- شکل P32 نمایشگر ترتیب‌های گوناگون قرار گرفتن دو رآکتور می‌باشد. چگونه عملکردهای مذکور را رسم نموده و محل‌های قرار گرفتن مبدل‌های حرارتی را نشان دهید و چگونه تقسیم ۱۰۰ واحد از خوراک ورودی را در جریان‌های مختلف تعیین کنید.



شکل P33

۳۳- برای انجام واکنشهای گرمازا در رآکتورهای چند واحدی، میدلهای حرارتی را میتوان در نقاط مختلف قرار داد. در موردی که از دو رآکتور بستر پیر شده با جریان برگشتی مطابق شکل P33 استفاده شود، منحنی تغییرات X_A را بر حسب T رسم نموده و نقاط مهم را مشخص نمائید.

داده‌ها:

دمای خوراک و سیال خروجی از رآکتور اول را در هر چهار حالت مورد نظر یکسان فرض کرده و همچنین $R_1 = 2$, $R_2 = 1$, $X_{A1} = 0.6$, $X_{A2} = 0.9$ اختیار نمائید.

تذکر در مورد مسائل ۳۴ تا ۳۹- مثالهای ۱-۸ و ۲-۸ نمودار سرعت، دما و

میزان تبدیل را برای یک واکنش متجانس مشخص بدست میدهد که نتیجه در شکل E.2 فصل هشتم (کتاب اول) مشاهده میشود. فرض میکنیم نمودار مذکور مبین سرعت یک واکنش کاتالیستی در فاز مایع با $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ و $r_A', \text{ mol/min} \cdot \text{kg cat.}$ هم باشد.

در ۶ مسئله زیر چنین واکنشی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۳۴- در مورد واکنش مذکور در بالا ولی با خوراکی غلیظتر $C_{A0} = 10 \text{ mol/liter}$ به دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و فاصله مجاز دما بین ۵ تا ۹۵ درجه سانتیگراد، طرح قابل قبولی برای تبدیل ۸۰ درصد از خوراک فوق بشدت $F_{A0} = 1000 \text{ mol/min}$ بتوسط یک سیستم دو واحدی رآکتور بستر پیر شده آدیاباتیک همراه با میدلهای حرارتی مناسب ارائه نمائید. جواب را بصورت خلاصه در نموداری ترسیم و مقدار کاتالیزر لازم در هر واحد، دمای جریانها، و محل قرار گرفتن و وظیفه میدلهای حرارتی را مشخص کنید. از جریان برگشتی نباید استفاده بعمل آید.

۳۵- مسئله قبل را با یک تغییر مجدد "حل نمائید: میزان تبدیل جریان خروجی بجای ۸۰ درصد با پستی به ۹۰ درصد برسد.

۳۶- در مورد واکنش مذکور در مطلب قبل از مسئله ۳۴، و خوراکی بغلظت $C_{A0} = 10 \text{ mol/liter}$ به دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و فاصله مجاز مابین ۵ تا ۹۵ درجه سانتیگراد، طرح قابل قبولی بمنظور تبدیل ۸۰ درصد از خوراک فوق به شدت جریان $F_{A0} = 1000 \text{ mol/min}$ بتوسط سیستمی مرکب از دو واحد رآکتور بستر پیر شده آدیاباتیک با جریان برگشتی زیاد ارائه نمائید. جواب حاصل را در نموداری خلاصه کرده و مقدار کاتالیزر لازم در هر واحد، دمای جریانها، محل قرار گرفتن میدلهای حرارتی و وظیفه آنها را روی شکل مشخص کنید.

۳۷ - مسئله ۳۶ را با دو تغییر مجدداً " حل نمایید: حداکثر دمای مجاز عملکرد ۵۰ درجه سانتیگراد و از هر نوع سیستم رآکتور دو واحدی میتوان استفاده کرد.

۳۸ - مسئله ۳۶ را با دو تغییر مجدداً " حل نمایید: از هر نسبت جریان برگشتی تا حداکثر $R = 5$ میتوان استفاده کرد و فاصله مجاز دمای عملکرد بین ۲۵ تا ۹۵ درجه سانتیگراد میباشد.

۳۹ - واکنش مذکور در مطلب قبل از مسئله ۳۴ را میخواهند در یک رآکتور بستر پر شده سه واحدی همراه با جریان برگشتی زیاد، مبدل حرارتی مناسب و فاصله مجاز دمای عملکرد بین ۵ تا ۹۵ درجه سانتیگراد انجام دهند:

(الف) درصد توزیع کاتالیزر بین واحدها را پیدا کنید.

(ب) این نیازمندیها را با آنچه برای عملکرد در مسیر اپتیمم دما که با حداقل کاتالیزر انجام میگردد لازمست، مقایسه نمایید.

۴۰ - از مقایسه میزان تبدیل در بستر سیال مثال ۶ با میزان تبدیل جریان مخلوط گاز در رآکتور، چه نتیجهای حاصل میشود؟

۴۱ - ترکیب شونده گازی A بتوسط واکنش درجه اول $A \rightarrow R$ تجزیه میگردد و میزان تبدیل آن در یک بستر سیال حبابی ۵۰ درصد است. اگر مقدار کاتالیزر موجود در این بستر را دو برابر نمائیم و بقیه عوامل از جمله اندازه متوسط حباب بدون تغییر بماند، میزان تبدیل حاصل را تخمین بزنید.

۴۲ - در واحد نیمه صنعتی رآکتور بستر سیال مذکور در مثال ۶، میزان تبدیل $71/5$ درصد است. چه مقدار کاتالیزر اضافی مورد احتیاج است تا میزان تبدیل را بحد بستر پر شده یعنی ۹۷ درصد برساند. اندازه مؤثر حباب را بدون تغییر فرض نمائید.

۴۳ - (الف) در مثال ۶ چه جزئی از تبدیل کل در داخل حباب انجام میگردد و نیز چه جزئی از مقاومت باقیمانده در برابر واکنش مربوط به تبادل بین حباب و ابر میباشد.

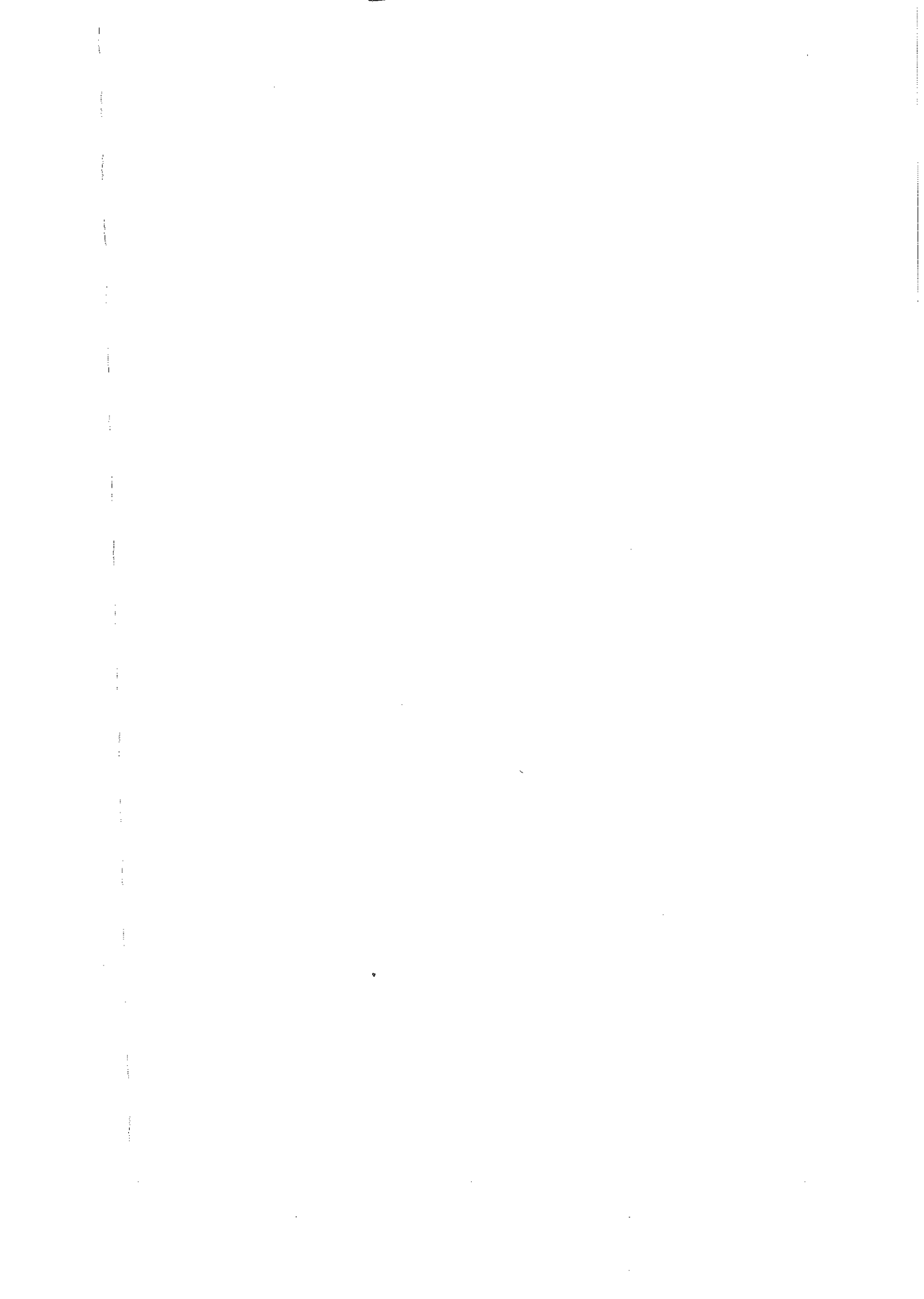
(ب) قسمت (الف) را با فرض آنکه ثابت سرعت ۱۰۰ برابر شود، مجدداً " حل کنید.

داده‌ها: $\gamma = 0/01$ در نظر بگیرید.

۴۴ - بمنظور دو برابر ساختن میزان عملکرد گاز در بستر سیال نیمه صنعتی مذکور در مثال ۶، سرعت گاز و ارتفاع بستر را دو برابر مینمایند. در تحت این شرایط، اندازه

موثر حیاب در حدود $17/5$ سانتیمتر تخمین زده میشود. میزان تبدیل مورد انتظار چقدر است؟

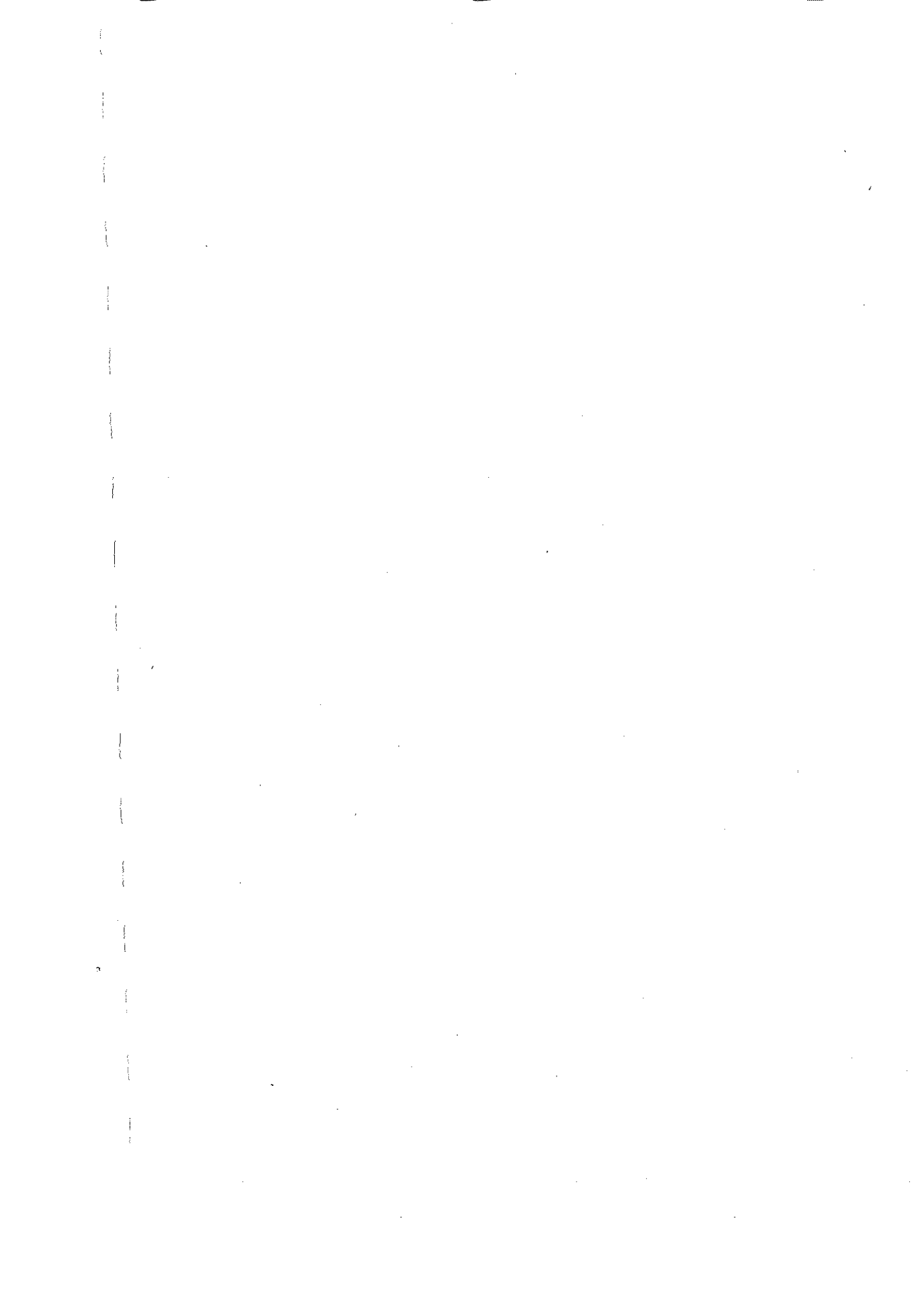
۴۵- آزمایشهای اولیه Rowe و Partridge (۱۹۶۵) در مورد بسترهای سیال حیابی نشان داد که نسبت اندازه دنیاله به اندازه حیاب $0.25 \sim 0.67 = \alpha$ میباشد. ولی تجربیات اخیر Hamilton و همکاران (۱۹۷۰) مشخص ساخت که نسبت مذکور برابر $1 \approx \alpha$ است. این تفاوت ممکنست بدلیل استفاده از روشهای مختلف برای اندازه گیری حجم دنیاله ونیز حامدات متفاوت ایجاد شده باشد. اکنون میخواهیم ببینیم که آیا تغییر α اثر مهمی در میزان تبدیل محاسبه شده ترکیب شونده گازی در بستر سیال خواهد داشت یا خیر. باین منظور مثال ۶ را با فرض آنکه α بجای $0/34$ برابر $1/02$ باشد مجدداً تکرار نمائید.



فضل ما بر دهم

کاتالیزور نانیکه غیر فعال شونده

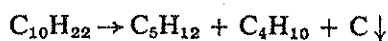
۳۹ صفحه



کاتالیزرهائی که غیر فعال میشوند

در فصل قبل فرض کردیم که اثر کاتالیزرها در تسریع واکنشهای شیمیائی با زمان تغییری نمی‌نماید. ولی اغلب اینطور نبوده و فعالیت کاتالیزر در ضمن مصرف کاهش می‌یابد. بعضی اوقات این کاهش بسیار سریع و در حدود فقط چند ثانیه حادث میشود و گاهی باندازه‌ای آهسته است که تجدید حیات و یا تعویض کاتالیزر پس از سالها مصرف ضرورت پیدا میکند. ولی بهر حال در صورتیکه کاتالیزرها غیر فعال شوند، تجدید حیات و یا تعویض آنها ضروریست.

اگر غیر فعال شدن سریع بوده و بعلت نشست حامد و انسداد فیزیکی سطح کاتالیزر صورت گیرد، به "چرکین شدن" موسوم است و خارج کردن این جامد، احیاء یا تجدید حیات نامیده میشود. راسب شدن کربن در هنگام کراکینگ کاتالستی یک مثال معمولی در مورد چرکین شدن است.



روی کاتالیزر

اگر سطح کاتالیزر بعلت جذب شیمیائی موادی در نقاط فعال آن بآهستگی تغییر شکل بدهد، چنین تحولی مسمومیت کاتالیزر گفته خواهد شد. باز پس دادن فعالیت کاتالیزر در صورت امکان فعال شدن مجدد نامیده میشود. اگر جذب سطحی برگشت پذیر باشد، ممکنست تنها تغییر در شرایط عملکرد جهت بازیابی فعالیت کاتالیزر کفایت کند و در صورتیکه جذب سطحی برگشت ناپذیر باشد با مسمومیت دائم کاتالیزر سروکار خواهیم داشت و چنین حالتی نیازمند به فعل و انفعال شیمیائی در سطح کاتالیزر و یا تعویض کامل آن میباشد.

غیر فعال شدن ممکنست بطور یکنواخت در تمام نقاط فعال دیده شود و یا بصورت انتخابی ایجاد گردد که در اینحالت نقاط فعالتر که قسمت اعظم فعالیت کاتالیزر مربوط بآنها است بیشتر مورد حمله قرار خواهند گرفت.

ما عنوان غیر فعال شدن را جهت هر نوع فساد کاتالیزر، خواه سریع و یا کند بکار خواهیم برد و هر قسم ماده‌ای که بر سطح کاتالیزر رسوب نموده و موجب کاهش فعالیت آن شود سم نامیده خواهد شد.

این فصل مقدمه کوتاهی بر عملکرد با کاتالیزر هائی است که فعالیت خود را بتدریج از دست میدهند و ما در این مطالعه نکات زیر را بترتیب در نظر خواهیم گرفت:

مکانیسم فساد کاتالیزر

شکل معادله سرعت فساد کاتالیزر

چگونگی تعیین معادله مناسب سرعت از نتایج تجربی

چگونگی تعیین مکانیسم سرعت با استفاده از نتایج تجربی

برخی نتیجه گیریها در طراحی

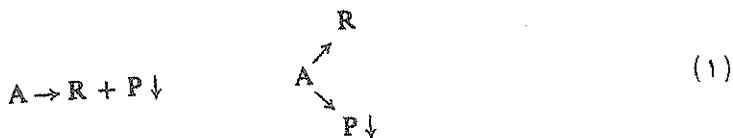
با وجود آنکه مطالب فوق اساساً "پیچیده" میباشد ولی از نقطه نظر آنکه حداقل در یک مطالعه مقدماتی مورد لزوم هستند اهمیت فراوان خواهند داشت.

مکانیسم غیر فعال شدن کاتالیزر

غیر فعال شدن یک دانه متخلخل کاتالیزر بستگی بعوامل مختلفی دارد که از آنجمله واکنشهای حقیقی فساد، وجود یا عدم نفوذ حفره‌های در مورد اجسام داخل ترکیب و سموم، طرز عمل سموم در سطح کاتالیزر و غیره را میتوان ذکر کرد. ما این عوامل را بترتیب زیر در نظر خواهیم گرفت.

واکنشهای فساد - بطور کلی فساد میتواند از چهار طریق ایجاد گردد. اول در ضمن واکنش ممکنست یک محصول جانبی تولید شود که رسوب نموده و عدم فعالیت سطحی را سبب گردد. این پدیده به غیر فعال شدن موازی موسوم است دوم محصول واکنش ممکنست تجزیه و یا مجدداً "داخل فعل و انفعال شده و ایجاد ماده‌ای کند که راسب گردیده و عدم فعالیت سطح کاتالیزر را موجب گردد. این تحول غیر فعال شدن پشت سر هم - نامیده میشود. سوم، ناخالصی موجود در خوراک ممکنست روی سطح کاتالیزر نشسته و آنرا غیر فعال نماید. این پدیده به غیر فعال شدن دوش به دوش معروف است. بطور کلی اگر ماده‌ای که بر روی سطح کاتالیزر رسوب نموده و آنرا غیر فعال میکند، P بنامیم، واکنشهای مذکور در فوق را بترتیب زیر میتوان نشان داد:

غیر فعال شدن موازی:



غیر فعال شدن پشت سر هم :



غیر فعال شدن دوش به دوش :



تفاوت عمده در این سه شکل از واکنشهای فساد در اینستکه میزان ایجاد رسوب بر سطح کاتالیزر تابع غلظتهای ترکیب شونده، محصول و سایر مواد موجود در خوراک است. نظر باینکه توزیع این اجسام در قسمتهای مختلف یک دانه کاتالیزر متفاوت میباشد محل و مقر عدم فعالیت بستگی به نوع واکنش فساد خواهد داشت.

نوع چهارم فساد کاتالیزر، شامل تغییر ساختمان و یا ایجاد رسوب بر سطح آن میباشد که در اثر قرار گرفتن کاتالیزر در شرایط بحرانی ایجاد میگردد. این نوع فساد فقط بستگی بزمان باقی ماندن کاتالیزر در دمای بالا دارد و بعلاوه آنکه در ایجاد آن مواد خارجی نقشی ایفاء نمی‌نمایند بنام غیر فعال شدن مستقل معروف میباشد

نفوذ حفره‌ای - در پیشرفت فساد دانه‌های کاتالیزر، نفوذ حفره‌ای ممکنست بسیار مؤثر باشد. ابتداء غیر فعال شدن موازی را در نظر میگیریم. از فصل چهاردهم میدانیم که ترکیب شونده ممکنست بطور یکنواخت در تمام قطعه کاتالیزر توزیع شود ($1 \leq mL < \infty$) و یا نزدیک بسطح خارجی آن قرارگیرد ($1 < mL < \infty$). بنابراین سم نیز بر کاتالیزر رسوب خواهد کرد. یعنی بطور یکنواخت در حالتی که نفوذ حفره‌ای موجود نباشد، و در سطح خارجی، در موردی که مقاومت شدید حفره‌ای مشاهده شود. در وضعیت حدی مقاومت بسیار شدید نفوذی، ابتداء غشاء نازکی در خارج دانه کاتالیزر مسموم میگردد. غشاء مذکور با گذشت زمان ضخیم تر شده و بداخل دانه کشیده میشود. این تحول را مدل غشائی مسمومیت مینامند.

اکنون غیر فعال شدن پشت سر هم را مورد بررسی قرار میدهیم. در حالت مقاومت شدید حفره‌ای، غلظت R در داخل دانه‌ها بزرگتر از غلظت آن در سطح خارجی کاتالیزر خواهد بود. نظر باینکه R منبع تولید سم میباشد، میزان نشست و در نتیجه غلظت -

سم در داخل دانه‌ها بیشتر از قسمت‌های دیگر خواهد گردید. پس در مورد غیر فعال شدن پشت سر هم، مسمومیت از داخل بخارج گسترش می‌یابد.

بالاخره، غیر فعال شدن دوش به دوش را در نظر میگیریم. بدون توجه به غلظت ترکیب شونده‌ها و محصولات، سرعت ترکیب سم موجود در خوراک با سطح کاتالیزر، محل نشست سم را مشخص خواهد نمود. در صورتیکه ثابت سرعت واکنش کوچک باشد، سم بطور یکنواخت به قسمت‌های مختلف کاتالیزر نفوذ کرده و بنحو یکسانی کلیه اجزاء سطحی آنرا غیر فعال مینماید. در مورد ثابت سرعت بزرگ، مسمومیت بمحض رسیدن سم به سطح کاتالیزر در قسمت خارجی دانه ایجاد خواهد گردید.

توضیحات فوق نشان میدهد که پیشرفت عدم فعالیت در کاتالیزر بطرق مختلفی بسته به نوع واکنش فساد و میزان عامل نفوذ حفره‌ای انجام میگیرد. در مورد مسمومیت‌های موازی و پشت سر هم، مدول Thiele واکنش اصلی، پارامتر مهم نفوذ حفره‌ای را تشکیل میدهد و برای واکنش‌های دوش به دوش، مدول Thiele مربوط به عدم فعالیت، پارامتر اصلی محسوب خواهد شد.

وجود اثرات مربوط به غیر یکنواختی دما در داخل دانه‌ها نیز ممکنست سبب تغییر شدت مسمومیت در نقاط مختلف کاتالیزر شود. بخصوص وقتی عدم فعالیت حاصل از تغییر شکل سطحی بواسطه دمای زیاد باشد.

در شکل ۱ خلاصه مطالب مذکور در فوق بصورت نمایش طرق مختلف غیر فعال شدن سطح کاتالیزر، مشاهده میگردد.

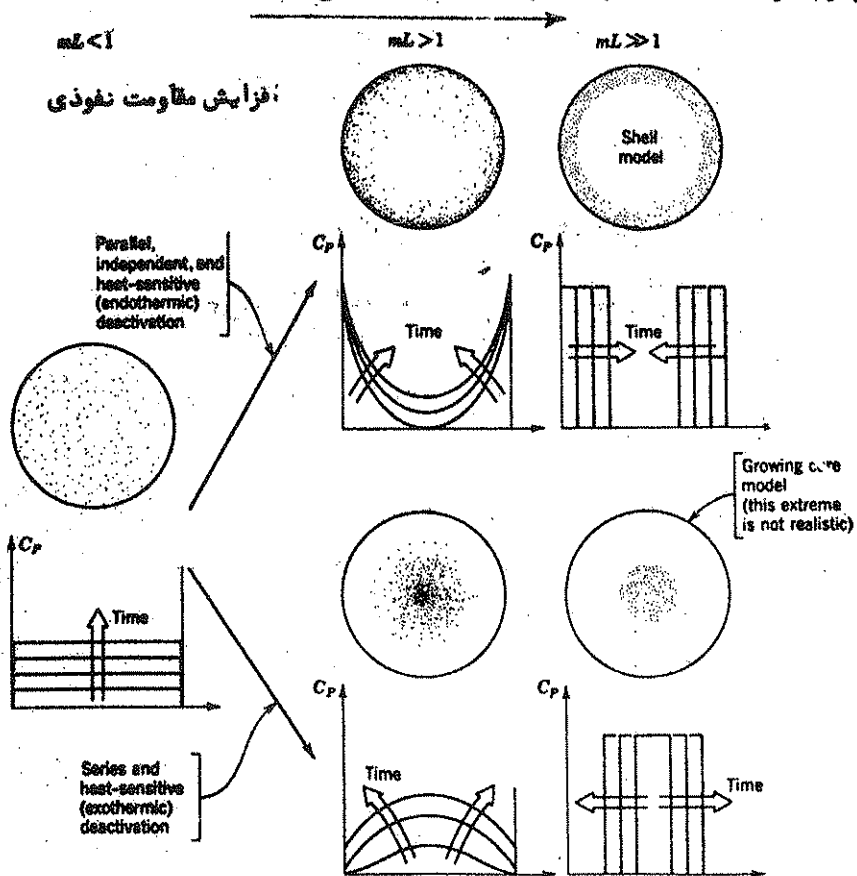
انواع حمله سموم به سطح کاتالیزر - یک قطعه از سطح فعال کاتالیزری را در یک محیط گازی در نظر میگیریم. نقاط فعال این سطح ممکنست در اثر پدیده‌های کاملاً متفاوتی غیر متحرک شوند. مثلاً "چنین تحولی میتواند بطور یکنواخت صورت گیرد، بعبارت دیگر کلیه نقاط، چه آنهایی که بسیار فعال هستند و نیز آندهاییکه کمی فعال میباشند بدون استثناء و تفاوت مورد حمله واقع گردند. بالعکس ممکنست نقاط بیشتر فعال ترجیحاً "مورد حمله قرار گرفته و غیر متحرک شوند. این حالات را بترتیب "حمله متجانس به نقاط فعال" و "حمله ترجیحی به نقاط فعال" مینامیم.

حمله متجانس به نقاط فعال مبین مسمومیت در اثر نشست مواد بر سطح کاتالیزر است مانند پدیده چرکین شدن، بالعکس حمله ترجیحی به نقاط فعال محتملاً "بواسطه

جذب شیمیایی مقادیر اندک سم حادث میگردد .

در جمله متجانس به نقاط فعال ممکنست عامل دیگری نیز موثر باشد . اگر نشست فیزیکی مواد بر سطح کاتالیزر تولید لایه رشد کننده متخلخلی را بنماید ، فعالیت کاتالیزر ممکنست بتدریج با مشکلتر شدن عمل نفوذ ترکیب شونده از میان این لایه ، کاهش پیدا کند .

دیگر عوامل موثر در فساد - عوامل متعدد دیگری ممکنست در تغییر فعالیت کاتالیزر موثر باشند . از آنجمله میتوان مسدود شدن دهانه خلل و فرج کاتالیزر بواسطه رسوب مواد جامد ، مسمومیت برگشت پذیر یا تعادلی که در این موارد همیشه مقداری از



شکل ۱ - محل نشست سم تحت تاثیر اثر نفوذی و نوع واکنش فساد قرار دارد .

فعالیت کاتالیزر باقی میماند، و بالاخره عمل احیاء (این عمل اغلب سطح خارجی را فعال ولی هسته کاتالیزر را بدون فعالیت باقی میگذارد) را ذکر کرد.

ولی مهم تر از همه، عدم فعالیت کاتالیزر ممکنست نتیجه فرآیندهای متعددی باشد که بطور همزمان صورت میگیرند، مثلاً "غیر متحرک شدن سریع نقاط بسیار فعال بوسیله سم P_1 که به نقاط کمتر فعال حمله نمیکند و سپس حمله آهسته تر سم P_2 به نقاط باقیمانده.

با وجود آنکه اثر کلیه این عوامل را در حالت حقیقی بایستی مورد رسیدگی قرار داد ولی در این مطالعه مقدماتی ما بیشتر به دو عامل اول توجه مینمائیم که عبارتند از: واکنش فساد و نفوذ حفره‌ای. در این بررسی مطلب را تا آنجا مطالعه خواهیم کرد که در حل کامل مسائل مورد احتیاج میباشد.

معادله سرعت

فعالیت یک دانه کاتالیزر را در هر لحظه میتوان بصورت زیر بیان کرد:

$$a = \frac{\text{سرعتی که دانه کاتالیزر، ترکیب شونده A را تبدیل مینماید}}{\text{سرعت ترکیب A با یک دانه از کاتالیزر تازه}} = \frac{-r'_A}{-r_{A0}} \quad (4)$$

سرعت واکنش A بر حسب سیال احاطه کننده دانه کاتالیزر تابعی بشکل زیر است:

$$(5) \quad \left[\text{فعالیت فعلی دانه کاتالیزر} \right] = f_6 \cdot \left[\begin{array}{c} \text{غلظت جریان} \\ \text{اصلی} \end{array} \right] \cdot f_5 \cdot \left[\begin{array}{c} \text{دمای جریان} \\ \text{اصلی} \end{array} \right] \cdot f_1 = \left[\text{سرعت واکنش} \right]$$

بهمین ترتیب سرعت غیر فعال شدن دانه کاتالیزر را میتوان بصورت زیر نشان

داد:

$$(6) \quad \left[\text{وضعیت فعلی دانه کاتالیزر} \right] = f_6 \cdot \left[\begin{array}{c} \text{غلظت جریان} \\ \text{اصلی} \end{array} \right] \cdot f_4 \cdot \left[\begin{array}{c} \text{دمای جریان} \\ \text{اصلی} \end{array} \right] \cdot f_2 = \left[\text{سرعت غیر فعال شدن} \right]$$

در مورد یک واکنش درجه n ام، و با فرض وابستگی آن به دما مطابق رابطه

آرینوس، و دمای ثابت دانه‌های کاتالیزر، معادله حرفی فوق بصورت زیر درخواهد آمد:

$$-r'_A = k \cdot C_A^{n_a} \cdot a = k_0 e^{-E/RT} \cdot C_A^{n_a} \cdot a \quad (7)$$

و در مورد غیر فعال شدن که معمولاً "تابع غلظت جسم i در فاز گاز است" خواهیم داشت:

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot C_i^{n_d} \cdot a^d = k_{d0} e^{-E_d/RT} \cdot C_i^{n_d} \cdot a^d \quad (8)$$

که در رابطه فوق d به درجه غیر فعال شدن موسوم است، n'_d معیار وابستگی غلظت و E_d انرژی فعالیت یا وابستگی غیر فعال شدن به دما می‌باشد.

در مورد دانه‌های متخلخل و در رژیمی که مقاومت نفوذی ناچیز است، k و به ترتیب ثابت حقیقی سرعت و درجه واکنش اصلی می‌باشند ولی در حالتیکه مقاومت شدید نفوذی موجود باشد، k و n فقط کمیت‌های قابل مشاهده‌ای خواهند بود که برای تخمین اثرات نفوذ حفره‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. (به معادلات ۴۲ و ۴۴ فصل چهاردهم مراجعه نمایید).

در پدیده غیر فعال شدن خواهیم دید که اثرات نفوذی، در درجه غیر فعال شدن منظور می‌گردد و باین ترتیب درجه d راهنمای مهمی در بررسی نقش نفوذ حفره‌ای بشمار میرود.

در مورد هر شکل از واکنشهای مختلف فساد، نوع خاصی از معادلات فوق قابل استفاده می‌باشد.

$$\left. \begin{array}{l} -r'_A = k C_A^{n_a} \\ -\frac{da}{dt} = k_d C_A^{n_d} a^d \end{array} \right\} \quad (9)$$

برای غیر فعال شدن موازی
($A \rightarrow R; A \rightarrow P \downarrow$)

$$\left. \begin{array}{l} -r'_A = k C_A^{n_a} \\ -\frac{da}{dt} = k_d C_R^{n_d} a^d \end{array} \right\} \quad (10)$$

برای غیر فعال شدن پشت سر هم
($A \rightarrow R \rightarrow P \downarrow$)

$$\left. \begin{array}{l} \text{برای غیر فعال شدن دوش به دوش} \\ (A \rightarrow R; P \rightarrow P \downarrow) \end{array} \right\} \begin{array}{l} -r_A' = k C_A^a C_B^b \\ -\frac{dA}{dt} = k_0 C_A^a C_B^b \end{array} \quad (11)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{برای غیرفعال شدن مستقل} \\ (\text{مستقل از فلظت}) \end{array} \right\} \begin{array}{l} -r_A' = k C_A^a \\ -\frac{dA}{dt} = k_0 C_A^a \end{array} \quad (12)$$

در برخی از واکنشها مانند ایزومریزاسیون و کراکینگ، غیر فعال شدن ممکنست در اثر ترکیب شونده و محصول تواما " ایجاد گردد. با:

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow R \\ A \rightarrow P \downarrow \\ R \rightarrow P \downarrow \end{array} \right\} -\frac{dA}{dt} = k_0 (C_A + C_R)^a C_B^b \quad (13)$$

نظر باینکه $C_A + C_R$ در مورد یک خوراک مشخص ثابت میباشد، این نوع غیر فعال شدن، بحالت غیر فعال شدن مستقل، مطابق معادله ۱۲ ساده خواهد شد. با وجود آنکه روابط درجه n م فوق کاملا " ساده هستند، معینا حالت عمومی داشته و در برگزیده بسیاری از معادلات فساد میباشند که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته اند.

تعیین معادله سرعت با استفاده از نتایج تجربی

دستگاههای آزمایشی برای مطالعه کاتالیزرهایی که غیر فعال میشوند به دو دسته تقسیم می گردند. در یک دسته توده های از جامد مورد استفاده قرار میگیرد و در دسته دیگر جریان مداومی از جامدات مورد بررسی واقع میشوند. در شکل ۲ تعدادی از این دستگاهها نشان داده شده است.

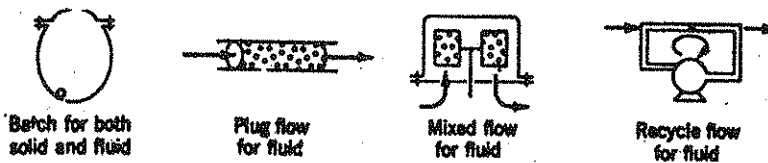
بدلیل سهولت، استفاده از دستگاههایی که باتوده های از جامد سروکار دارند - معمولا " ترجیح داده میشوند، ولی این وسایل تنها هنگامی مفید خواهند بود که پدیده غیر فعال شدن باندازه لازم کند باشد (در حدود دقیقه و یا بیشتر) تا کسب اطلاعات کافی درباره ترکیب نسبی متغیر سیال قبل از بی اثر شدن کاتالیزر میسر گردد. وقتی غیر فعال شدن خیلی سریع باشد (در حدود ثانیه و یا کمتر) بایستی از سیستمهای جاری استفاده بعمل آید. کاتالیزرهای مخصوص کراکینگ که زمان نیمه عمر فعالیت آنها تا حدود ۰/۱ ثانیه است جزء این دسته قرار میگیرند.

روش تعیین معادله سرعت در این موارد مشابه با واکنشهای متجانس است. یعنی ابتداء از ساده ترین شکل شروع کرده و صحت مطابقت آنرا با نتایج تجربی تحقیق مینمایند و اگر تطابق مطلوب نباشد، شکل دیگری اختیار نموده و این عمل را تکرار میکنند. مشکل اصلی در اینجا وجود یک عامل اضافی دیگر یعنی فعالیت کاتالیزور است که وابستگی در نظر گرفته شود. ولی بهر حال طرز کار یکسان میباشد یعنی همیشه عمل تطبیق دادن از ساده ترین صورت معادلات آغاز میگردد.

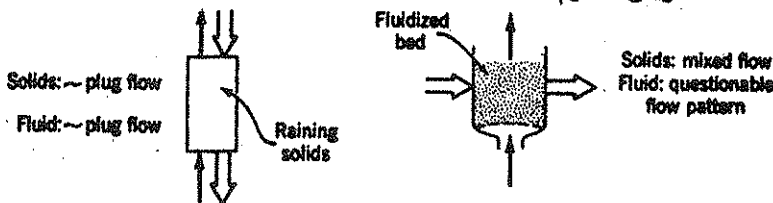
در بخشهای بعدی دستگاههایی که جامدات را بصورت غیر پیوسته مورد عمل قرار میدهند، با جزئیات بیشتری (با اقتباس از مقاله *Levenspiel* (۱۹۷۲)) مطالعه کرده و سپس سیستمهای جاری را بطور مختصر بررسی خواهیم نمود.

انتخاب نوع رآکتور ناپیوسته ویژه جامد بستگی به جمله غیر فعال شدن یعنی da/dt دارد که مستقل از غلظت باشد یا غیر. اگر جمله مذکور مستقل از غلظت باشد هر نوع سیستم ناپیوسته قابل استفاده بوده و تجزیه و تحلیل آن ساده است. ولی اگر وابسته به غلظت باشد، با استثنای یک رآکتور خاصی، در بقیه موارد تجزیه و تحلیل نتایج بسیار پیچیده و مشکل خواهد گردید.

تودهای از جامدات - در مورد غیر فعال شدن کند



جریان مداوم جامدات - در مورد غیر فعال شدن سریع



شکل ۲ - در حالت غیر فعال شدن کند میتوان از سیستمهای ناپیوسته جامدات استفاده کرد، ولی مطالعه غیر فعال شدن سریع مستلزم کاربرد جریان مداوم جامدات است.

ما این دو دسته از معادلات سرعت را بنوبت مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

تودهای از جامد - تعیین سرعت غیر فعال شدن مستقل

اکنون طرز تفسیر نتایج حاصل از آزمایشها را که در رآکتورهای ناپیوسته شکل انجام میگردد تشریح کرده و طریقه تعیین معادلات اساسی عملکرد این رآکتورها را که بوسیله تطبیق ساده‌ترین نوع معادلات مربوط به غیر فعال شدن مستقل با نتایج تجربی صورت می‌پذیرد، بیان خواهیم نمود.

$$-r'_A = kC_{Aa} \quad a_A = 0 \quad (۱۴ \text{ الف})$$

(۱۴ ب)

$$-\frac{da}{dt} = k_a a$$

معادلات فوق مبین یک واکنش درجه اول و غیر فعال شدن درجه اول که علاوه بر آن مستقل از غلظت میباشد، هستند.

یک توده از جامد - یک توده از سیال - در اینجا بایستی معادله‌ای که غلظت متغیر گاز را با زمان ارتباط دهد بدست آید. با فرض زمان بعنوان یک متغیر مستقل در تمام آزمایشها، روابط سرعتی که با معادله ۱۴ نشان داده شده بصورت زیر در خواهد آمد:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \left(-\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{kW}{V} C_{Aa} = k'' C_{Aa} \quad (۱۵)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_a a \quad (۱۶)$$

از انتگرال گیری معادله ۱۶ نتیجه خواهد شد:

$$a = a_0 e^{-k_a t}$$

و با فرض آنکه فعالیت اولیه برابر واحد باشد یا $a_0 = 1$ از رابطه فوق خواهیم داشت:

$$a = e^{-k_a t} \quad (۱۷)$$

از جایگزینی معادله ۱۷ در معادله ۱۵ نتیجه میگیریم:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'' e^{-k_a t} C_A$$

پس از جدا کردن و انتگرال گیری:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{k''}{k_d} (1 - e^{-k_d t}) \quad (18)$$

این رابطه نشان می‌دهد که حتی در زمان بی‌نهایت، غلظت ترکیب شونده در یک واکنش غیر بازگشتی به صفر نخواهد رسید بلکه بوسیله سرعت واکنش و غیر فعال شدن مشخص می‌شود یا:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_{A\infty}} = \frac{k''}{k_d} \quad (19)$$

از ترکیب دو رابطه فوق و تنظیم مجدد، نتیجه خواهد شد:

$$\ln \ln \frac{C_A}{C_{A\infty}} = \ln \ln \frac{C_{A0}}{C_{A\infty}} - k_d t \quad (20)$$

رسم یک منحنی مطابق شکل ۳، روشی برای آزمایش چنین معادله سرعتی است. راکتورهای ناپهوسته سیال - جامد، وقتی زمانهای مشخصه واکنش و غیر فعال شدن در یک حدود باشند، دستگاه‌های عملی و مناسبی محسوب میشوند اما اگر غیر فعال شدن خیلی کندتر باشد، مقدار $C_{A\infty}$ بسیار کوچک و اندازه‌گیری دقیق آن دشوار خواهد شد. خوشبختانه نسبت مذکور را میتوان با انتخاب صحیح مقدار W/V کنترل نمود. توده جامد، جریان مداوم و مخلوط سیال - از قرار دادن معادله (۱۴ الف) در رابطه عملکرد برای جریان مخلوط، خواهیم داشت:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{k_d C_A} \quad (21)$$

و پس از تنظیم:

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + k_d \left(\frac{W C_{A0}}{F_{A0}} \right) \quad (22)$$

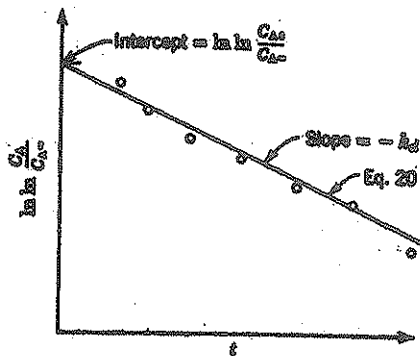
جمله موجود در پرانتز یک عامل ظرفیت است. از نظر تشابه با زمان پر شدن در سیستمهای متجانس، جمله مذکور را "جرم - زمان" مینامند. بنابراین:

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}}, \text{ [min]}$$

زمان پر شدن:

$$\tau' = \frac{C_{A0}W}{F_{A0}}, \left[\frac{\text{gm cat} \cdot \text{min}}{\text{liter}} \right] \quad (22)$$

جرم - زمان:



شکل ۲- آزمایش رابطه سرعت (معادله ۱۴) با استفاده از یک رآکتور ناپهوسته جامد - سیال.

از جایگزینی معادله ۲۲ در ۲۲ نتیجه خواهد شد:

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + k_d \tau' \quad (24)$$

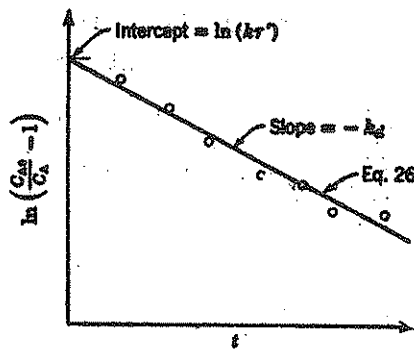
در این رابطه فعالیت با تابع زمانی تغییر مینماید. بمنظور حذف این کمیت از معادله (۲۴) انتگرال گرفته و در معادله ۲۴ قرار میدهیم. باین ترتیب:

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + k_d e^{-k_d \tau'} \quad (25)$$

با تنظیم مجدد ، شکل مفیدتری از معادله فوق حاصل میگردد .

$$\left(\frac{C_{A0}}{C_A} - 1\right) = \ln(kr') - k_d t \quad (26)$$

رابطه مذکور نشان میدهد که چگونه غلظت ترکیب شونده در محل خروج از سیستم با زمان افزایش می یابد . و منحنی موجود در شکل ۴ طرز آزمایش معادله سرعت را مشخص میکند . اگر نتایج بر روی یک خط مستقیم قرار گیرند ، شیب و محل تقاطع خط مزبور با محور مختصات ، دو ثابت سرعت موجود در معادله ۱۴ را بدست خواهد داد .



شکل ۴ - امتحان رابطه سرعت (معادله ۱۴) با استفاده از یک توده جامد و جریان مخلوط و مداوم سیالها .

باید تذکر داد که رابطه فوق و سایر معادلات مربوطه جریان ناپیوسته جامدات بر مبنای حالت مداوم مجازی استوار میباشد . بموجب این فرض تغییرات در شرایط باندازه ای کند صورت میگیرد که سیستم را در هر لحظه میتوان بحالت مداوم تصور کرد . نظر باینکه از یک توده جامد تنها هنگامی استفاده بعمل میآید که پدیده غیر فعال شدن زیاد سریع نباشد ، فرض مذکور قابل قبول بنظر میرسد .

توده ای از جامد ، جریان مداوم سیال بصورت *plug* - در حالت جریان *plug* ، معادله عملکرد ، پس از ترکیب با رابطه سرعت (۱۴ الف) بصورت زیر درخواهد آمد :

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-r'_A} = \int \frac{dX_A}{k_B C_A} = \frac{1}{k_B} \int \frac{dX_A}{C_A} \quad (27)$$

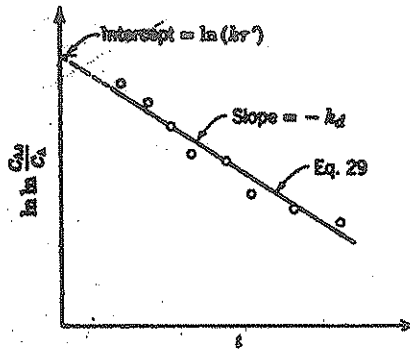
پس از انتگرال گیری و جایگزین ساختن a با استفاده از معادله ۱۷ نتیجه خواهد شد:

$$\frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \tau' = \frac{1}{ka} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{ke^{-k_f \tau'}} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (28)$$

و بعد از تنظیم مجدد:

$$\ln \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln(k\tau') - k_d t \quad (29)$$

شکل ۵ طرز امتحان روابط سرعتی که با معادله ۱۴ داده میشوند و نیز چگونگی تعیین ثابتهای سرعت را با استفاده از نتایج حاصل از این نوع رآکتورها نشان میدهد.



شکل ۵ - چگونگی امتحان رابطه سرعت (معادله ۱۴) با استفاده از یک

توده جامد و جریان مداوم سیال بصورت plug

توده‌ای از جامد، جریان متغیر سیال بصورت مخلوط (بمنظور ثابت نگاه داشتن

C_A) - در مورد جریان مداوم سیال در یک رآکتور مخلوط‌کننده رابطه زیر را بدست آوردیم:

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + ke^{-k_d \tau'}$$

برای ثابت نگاه داشتن C_A ، شدت جریان سیال بایستی با زمان یا هستگی تغییر نماید. در واقع باید کاهش یابد زیرا کاتالیزر بتدریج غیر فعال میشود. بنابراین در این حالت

متغیرها t و i هستند. پس از تنظیم مجدد معادله فوق خواهیم داشت:

$$\ln r' = k_d t + \ln \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k C_A} \right) \quad (۳۰)$$

شکل ۶ طرز امتحان روابط سرعتی را که با معادله ۱۴ داده میشوند نشان میدهد. در حقیقت وقتی صحت معادله ۱۴ و با هر نوع غیر فعال شدن مستقل دیگر مورد امتحان قرار میگیرد، استفاده از شدت جریان متغیر امتیاز خاصی بر شدت جریان ثابت نخواهد داشت. ولی برای مطالعه سرعت انواع دیگر غیر فعال شدن، این سیستم رآکتوری مفیدترین شکل ممکن خواهد بود زیرا نسبت انتزاع سه عامل C ، T و z از یکدیگر گردیده و امکان مطالعه آنها را بطور جداگانه میسر میسازد.

توده‌ای از جامد، جریان متغیر سیال به‌سورت plug (بمنظور ثابت نگاه داشتن C_{A0}) - برای یک رآکتور plug، معادله ۲۸ در هر لحظه قابل استفاده است. بنابراین با توجه باینکه r' و i دو متغیر هستند، از تنظیم معادله فوق خواهیم داشت:

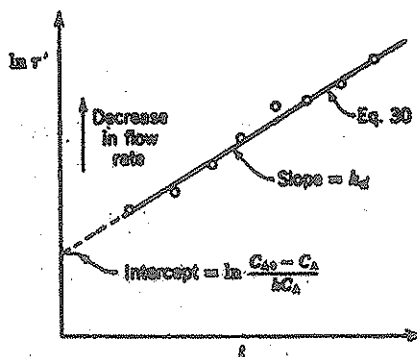
$$\ln r' = k_d t + \ln \left(\frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \right) \quad (۳۱)$$

شکل ۶ با یک تغییر (محل تقاطع خط با محور مختصات آخرین جمله معادله ۳۱ را بدست میدهد) چگونگی امتحان روابط سرعتی را که با معادله ۱۴ داده میشوند با استفاده از این دستگاه، مشخص مینماید.

تاکنون ما طرز استفاده از جریانهای ناپیوسته، plug و مخلوط سیال را بمنظور تعیین ثابت سرعت معادله خاصی (معادله ۱۴) تشریح کرده‌ایم. در این مورد از رآکتور دورهای شکل ۲ نیز میتوان سود جست ولی جز در حالتی که جریان برگشتی زیاد و در نتیجه خاصیت رآکتور مذکور به وضعیت رآکتور مخلوط‌کننده نزدیک باشد، استفاده از آن هیچ نوع مزیتی را در بر نخواهد داشت.

تا زمانیکه غیر فعال شدن مستقل از غلظت باشد، فعالیت و اثرات غلظت قابل انتزاع از یکدیگر بوده و از هر نوع دستگاه آزمایشی مذکور در فوق، نتایج قابل تفسیری میتوان بدست آورد. بنابراین تجزیه و تحلیل گفته شده را بدون هیچ اشکالی ممکنست در

مورد واکنشهایی از درجه دلخواه و غیر فعال شدنی از هر درجه n تا وقتی $n = 0$ باشد تعمیم داد. بالعکس، اگر غیر فعال شدن تابع غلظت با $0 < n < 1$ باشد، فعالیت و اثرات غلظت قابل انتزاع نموده و تجزیه و تحلیل مشکل خواهد شد مگر آنکه از وسائل مناسب آزمایشگاهی که بتواند این دو عامل را از یکدیگر جدا نماید استفاده گردد. ما این حالت را بعداً در نظر خواهیم گرفت.



شکل ۶ - چگونگی امتحان روابط سرعت (معادله ۱۴) با استفاده از یک توده جامد و جریان متغیر سیال، بمنظور ثابت نگاه داشتن C_A در یک رآکتور مخلوط کننده.

توده‌های از جامد؛ تعیین سرعت غیر فعال شدن موازی، پشت سر هم و دوش به دوش برای انتزاع فعالیت و اثرات غلظت از یکدیگر در هنگام مطالعه سرعت، باپستی دستگاهی انتخاب گردد که بوسیله آن امکان مطالعه درجه غیر فعال شدن بدون دخالت اثرات غلظت میسر باشد. بنابراین مسئله اصلی، ثابت نگاه داشتن حمله مربوط به غلظت در معادلات غیر فعال شدن یعنی ۹، ۱۰ یا ۱۱ و تعیین درجه غیر فعال شدن است. سپس اثرات غلظت مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. بعنوان مثال موارد زیر را میتوان ذکر نمود.

در مورد غیر فعال شدن موازی (معادله ۹) C_A را ثابت نگاهدارید

در مورد غیر فعال شدن پشت سر هم (معادله ۱۰) C_B را ثابت نگاهدارید.

در مورد غیر فعال شدن دوش به دوش (معادله ۱۱) C_B را ثابت نگاهدارید.

یک رآکتور مخلوط کننده با شدت جریان کنترل شده و متغیر خوراک قادر است کلیه نیازهای

فوق را در موارد مذکور برآورده نماید.

غیر فعال شدن موازی - اکنون روش تجزیه و تحلیل سرعت غیر فعال شدن موازی را با درجات دلخواه n, n' و p تشریح مینمائیم. با فرض C_A ثابت، معادله ۹- بصورت زیر درخواهد آمد:

$$-r'_A = (kC_A^n)^2 = k'_B \quad (۳۲)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_0 C_A^n)^2 = k'_0 C_A^{2n} \quad (۳۳)$$

بنابراین در مورد راکتور مخلوط‌کننده و معادله سرعت ۳۲ خواهیم داشت:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r'_A} = \frac{X_A}{k'_B} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} k'_B}$$

یا:

$$\tau' = \frac{C_{A0} - C_A}{k'_B} \quad (۳۴)$$

از انتگرال‌گیری معادله ۳۴ برای درجات مختلف غیر فعال شدن و جایگزینی در

معادله ۳۴ و تنظیم آن نتیجه خواهد شد:

برای غیر فعال شدن از درجه صفر:

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{k'}{C_{A0} - C_A} - \frac{k'k_2}{C_{A0} - C_A} \quad (۳۵)$$

برای غیر فعال شدن از درجه اول:

$$\ln \tau' = \ln \frac{C_{A0} - C_A}{k'} + k'_2 t \quad (۳۶)$$

برای غیر فعال شدن از درجه دوم:

$$\tau' = \frac{C_{A0} - C_A}{k'} + \frac{(C_{A0} - C_A)k_d}{k'} \quad (37)$$

برای غیر فعال شدن از درجه سوم :

$$\tau'^3 = \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k'}\right)^3 + \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k'}\right)^2 2k_d \tau' \quad (38)$$

برای غیر فعال شدن از درجه n ام :

$$\tau'^{n-1} = C_1 + C_2 \tau' \quad (39)$$

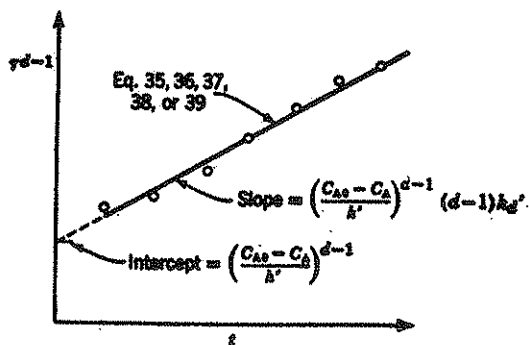
شکل ۷ روش امتحان غیر فعال شدن از درجه d ام را نشان میدهد. اگر نتایج بر روی یک خط مستقیم قرار گیرند، درجه حدس زده شده صحیح خواهد بود. شیب و محل تقاطع خط مذکور با محور مختصات ثابتهای k' و k'_d را بدست خواهد داد. پس از تعیین درجه غیر فعال شدن، وابستگی های غلظت و دما را میتوان مشخص نمود و اینکار زیاد مشکل نیست.

غیر فعال شدن پشت سر هم و دوش به دوش - مطالب مذکور در فوق طرز مطالعه غیر فعال شدن موازی را نشان داد. تجزیه و تحلیل در مورد غیر فعال شدن پشت سر هم در صورتیکه C_A که در این حالت C_B میباشد و همچنین در مورد غیر فعال شدن دوش به دوش، C_B و در صورت امکان C_A ، ثابت نگاهداشته شود، مشابه با غیر فعال شدن موازی خواهد گردید. در غیر فعال شدن دوش به دوش اگر C_A را هم نتوان ثابت نگاه داشت، باز تجزیه و تحلیل زیاد مشکل نخواهد بود.

رآکتورهای آزمایشگاهی با جریان مداوم جامد

در مورد غیر فعال شدن سریع، رآکتوری با جریانهای عبوری گاز و جامد بایستی مورد استفاده قرار گیرد. در شرایط مداوم و یکساخت و با معلوم بودن نحوه جریان (این مطلب معمولاً یکی از مشکلات چنین سیستمهایی میباشد) انتگرال گیری و امتحان بعضی از صورتهای ساده تر معادلات سرعت بدون اشکال زیادی ممکن است. باید توجه کرد

که جامد را میتوان محتوی ترکیب شونده‌های (فعالیت) فرض نمود که در رآکتور بمصرف رسیده و با نقصان می یابد. باین ترتیب چنین وضعیتی را ممکنست بصورت یک سیستم متجانس گاز-جامد در نظر گرفت که در آن جامد همانند یک سیال ماکرو و گاز بشکل یک سیال میکرو عمل مینماید.



شکل ۷- بدست آمدن یک خط مستقیم مبین آنستکه درجه غیر فعال شدن d انتخابی صحیح میباشد. نتایج از یک رآکتور مخلوط کننده با C_A ثابت حاصل شده اند.

مثالها و مسائل مذکور در انتهای این فصل طرز مطالعه سیستمهای متشکل از ترکیبهای مختلف معادلات سرعت و انواع رآکتورهای ناپوسته و جاری را تشریح مینماید.

تعیین مکانیسم فساد کاتالیزر با استفاده از نتایج تجربی

منبع اصلی اطلاعات مربوط به مکانیسم فساد، شیمی فعل و انفعالات و آگاهی از ناخالصیهای موجود در خوراک و مشاهده نشست کربن بر سطح کاتالیزر و غیره میباشد. اطلاعات اضافی دیگر از موارد زیر حاصل میگردد:

- ۱- مطالعه فیزیکی برش دانه‌ها این عمل طرز توزیع سم را مشخص خواهد کرد
- ۲- آزمایش با کاتالیزرهای بانداژه‌های مختلف؛ هرگونه تغییری در سرعت اولیه مبین وجود مقاومت در برابر نفوذ حفرهای ترکیب شونده میباشد، یا:
- ۳- آزمایشهای سرعت؛ موضوع بسیار مهم در اینجا تعیین درجه غیر فعال شدن است.

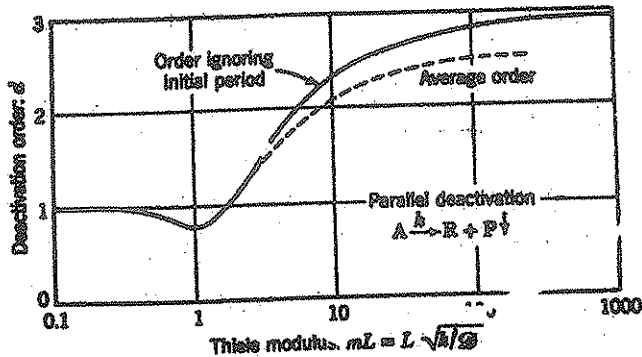
نکته سوم را بطور مختصر بررسی مینمائیم. در مورد غیر فعال شدن موازی،

درجه غیر فعال شدن تابع منحصر بفردی از مدول Thiele واکنش اصلی است و همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، این درجه با افزایش مقاومت نفوذی از ۱ تا ۳ صعود مینماید. بنابراین:

$$(mL)_A < 1 \dots d = 1$$

$$(mL)_A \gg 1 \dots d \rightarrow 3$$

از طرف دیگر، وقتی مدول Thiele بزرگ باشد، صدق مدل غشایی افزایش خواهد یافت (به شکل ۱ نگاه کنید) و در این حالت حدی، مطالعه نظری نشان داده که درجه غیر فعال شدن برابر ۳ است.



شکل ۸ - درجه غیر فعال شدن بستگی به مدول Thiele واکنش دارد. اقتباس از Khang (۱۹۷۱).

در مورد غیر فعال شدن دوشه دوش، مدول Thiele واکنش مسومیت در درجه اول اهمیت قرار دارد. بنابراین:

$$(mL)_{deact} < 1 \dots d = 1$$

$$(mL)_{deact} > 1 \dots d \rightarrow 3$$

در غیر فعال شدن پشت سر هم، درجه غیر فعال شدن در تمام موارد عملی حسابی در برابر نفوذ حفره‌ای نداشته و بدون تغییر باقی خواهد ماند. پس:

$$d \cong 1 \quad (mL)$$

Khang (۱۹۷۱) کلیه حالات فوق را از نظر کیفی مورد مطالعه قرار داده است.

باید تذکر داد که این بررسی با در نظر گرفتن مفروضات زیر بسیار ساده خواهد شد

- ۱ - تنها یک مکانیسم وجود دارد.
 - ۲ - اثرات غیر ایزوترمال موجود نیست.
 - ۳ - هیچگونه نفوذی از میان سم راسب شده انجام نمی‌گیرد. اگر چنین پدیده‌ای وجود داشته باشد، حتی در مورد رسوب بکنواخت، درجه غیرفعال شدن بجای ۱ برابر ۳ خواهد گردید.
 - ۴ - حمله متجانس به نقاط فعال - این فرض در مورد مسمومیت بوسیله جذب شیمیائی صادق نخواهد بود. حمله ترحیحی به نقاط فعال همراه با درجه غیر فعال شدن بزرگتری نسبت با آنچه در فوق نشان داده شده می‌باشد.
- حتی در صورت عدم اطمینان نسبت به مکانیسم فساد، معادلات سرعت مربوط به فساد و واکنش مهمترین معیار لازم در افزایش ایما دستگاه‌ها و طراحی محسوب میشوند.

طراحی

وقتی سیالی از میان توده‌های کاتالیزر که غیر فعال میشود عبور نماید، میزان تبدیل در ضمن واکنش بتدریج کاهش یافته و شرایط حالت مداوم را نمیتوان برقرار کرد. اگر شرایط با زمان باهستگی تغییر کند، میزان تبدیل متوسط را ممکنست با محاسبه میزان تبدیل حالت مداوم در زمانهای مختلف و جمع بندی آن نسبت به زمان بدست آورد. یا از نظر ریاضی:

$$\bar{X}_A = \frac{\int_0^{t_{run}} X_A(t) dt}{t_{run}} \quad (40)$$

وقتی میزان تبدیل خیلی کم شود، آزمایش خاتمه یافته و کاتالیزر را دور می‌زنند و با مجدداً "احیاء" میکنند و سیکل تکرار می‌گردد. در مثال ۲ این نوع محاسبه تشریح خواهد شد.

دو مسئله مهم و واقعی در کار با کاتالیزرهایی که غیر فعال میشوند وجود دارد که عبارتند از:

مسئله عملکرد: چگونه میتوان یک رآکتور را به‌بهترین نحو مورد استفاده قرار داد؟ نظر باینکه دما مهمترین متغیر مؤثر بر واکنش و غیر فعال شدن میباشد، مسئله

مورد نظر، به یافتن بهترین مسیر دما در ضمن آزمایش خلاصه خواهد گردید.
 مسئله احیاء کاتالیزر: چه موقعی باید فرآیند را متوقف کرده و کاتالیزر را دور
 ریخت و با احیاء نمود؟ پاسخ این سوال پس از حل مسئله اول در مورد زمانهای فرآیند
 و فعالیتهای نهائی کاتالیزر بدست خواهد آمد. (توجه: از هر زوج کمیت مربوط به زمان
 و فعالیت نهائی، میزان تبدیل وابسته بآنها مشخص خواهد گردید)
 مسئله عملکرد برای یک دسته از معادلات نسبتاً عمومی سرعت بطور جبری حل
 شده است:

$$-r'_A = k C_A^n = (k_0 e^{-E/RT}) C_A^n \quad (41)$$

$$\frac{dQ}{dt} = k_d Q^a = (k_{d0} e^{-E_d/RT}) Q^a \quad (42)$$

لازمست که به محدودیت موجود توجه کرد باین معنی که غیر فعال شدن مستقل
 از غلظت میباشد.

در مورد یک توده از جامد و جریان plug یا مخلوط سیال، تجزیه و تحلیل
 به دو نوع عملکرد از نظر دما منجر خواهد گردید، باین ترتیب که با دما را با زمان باید
 افزایش داد و یا در حداکثر دمای ممکن کار کرد. سیاست اتخاذ شده تا اندازه‌های بستگی
 به درجه واکنش و میزان تبدیل دارد ولی در درجه اول به انرژیهای فعالیت دو فرآیند
 یعنی واکنش و غیر فعال شدن وابسته است. بنابراین اگر غیر فعال شدن خیلی بیشتر از
 واکنش به دما حساسیت داشته باشد یا بویژه اگر:

$$E_d \geq E \left\{ 1 - \frac{n}{n-1} [1 - (1 - X_{A,out})^{n-1}] \right\} \quad \text{plug برای جریان} \quad (43)$$

و یا:

$$E_d \geq E \left\{ \frac{1 - 2X_A - (n-1)X_A^2}{[1 + (n-1)X_A]^2} \right\} \quad \text{برای جریان مخلوط} \quad (44)$$

مناسبترین سیاست افزایش دما با زمان بمنظور ثابت نگاه داشتن میزان تبدیل جریان
 خروجی از راکتور خواهد بود. این شرط عملکرد را بصورت زیر میتوان بیان نمود:

$$\left. \begin{array}{l} \text{ثابت در ضمن فرآیند} \\ X_{A,\text{out}} = \end{array} \right\} \text{یا:} \quad (45)$$

$$k_a = (k_0 e^{-E/RT})_a = \text{ثابت در ضمن فرآیند}$$

بنابراین ضمن نزول فعالیت، بایستی دما و در نتیجه k را افزایش داد تا جریان این نقصان بعمل آید. در اینجا نحوه عملکرد را در مورد یک میزان تبدیل مشخص در یک رآکتور جاری و خوراک معلوم توضیح می‌دهیم. ابتداء دما را برابر T_{initial} در نظر گرفته و از آنجا $X_{A,\text{out}}$ را بدست می‌آوریم. سپس بمنظور حفظ این میزان تبدیل، دما را بطور مرتب افزایش می‌دهیم. اگر بعلت نقصان فعالیت کاتالیزر، نتوان میزان $X_{A,\text{out}}$ را حفظ کرد، فرآیند را متوقف و کاتالیزر را احیاء می‌کنیم. اگر زمان عملکرد خیلی کوتاه و یا خیلی بلند باشد، میزان تبدیل و یا مقدار کاتالیزر را تنظیم مینمائیم. در هر حال میزان تبدیل در ضمن هر فرآیند باید ثابت بماند.

بنابراین اگر حساسیت غیر فعال شدن نسبت به دما خیلی کمتر از واکنش باشد (وقتی شرایط معادلات ۴۳ و ۴۴ برقرار نباشند) بهترین سیاست، استفاده از بالاترین دمای مجاز در قسمتی و یا در تمام مدت عملکرد است.

نکته‌ای را در مورد معادلات ۴۳ و ۴۴ باید در نظر داشت: اگر میزان تبدیل در حد بالایی باشد، ثابت نگاه داشتن آن برای هر مقدار انرژی فعالیت بهترین سیاست خواهد بود.

نتایج کیفی زیر بتوسط Szepe (۱۹۶۶) بدست آمده است.

سیستمهایی را در نظر می‌گیریم که در آنها غیر فعال شدن از معادله ۴۲ تبعیت نکرده و بخصوص غیر فعال شدن تابع غلظت باشد،

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_i^n a^e \quad (46)$$

در این حالت میزان غیر فعال شدن در نواحی مختلف رآکتور plug متفاوت خواهد بود و بنابراین برای مناسبترین عملکرد، هر نقطه رآکتور از نظر دما باید مشخصات معینی داشته باشد. بررسی چنین وضعیتی دشوار است.

ولی در حالتیکه جامدات مانند رآکتور بستر سیال با یک توده جامد و یا رآکتور بستر پر شده سیال بطور یکنواخت مخلوط شوند مسئله مذکور ساده‌تر خواهد گردید. نظر

با اینکه هر قطعه جامد در اطراف بستر حرکت درمیآید میتوان تصور کرد که با گازی با ترکیب نسبی متوسط مشخص تماس حاصل کند. در چنین وضعی معادله ۴۶ بصورت زیر ساده میگردد.

$$-\frac{da}{dt} = (k_0 C_A^2)^{0.5} = k_0 a^0 \quad (27)$$

و بهترین مسیر عملکرد مشابه با واکنشی که سرعت آن از معادلات ۴۱ و ۴۲ تبعیت میکند خواهد شد.

در مورد این قبیل مسائل میتوان تغییرات و تصمیمهای متعددی نظیر بدست آوردن مسیر واقعی دما با زمان، بعداکنتر رساندن عملکرد و باقی ماندن در حدود مشخصی از دما، بعداکنتر رساندن توزیع محصولات، بکار بردن صحیح راکتورهای ناپهوسته جامد و سیال و غیره را در نظر گرفت.

راه حلهای جبری برای تعداد محدودی از این مسائل بتوسط Szepo (۱۹۶۶)، Chau و همکاران (۱۹۶۷)، Ogunye و Ray (۱۹۶۸)، Lee و Crowe (۱۹۷۰) ارائه شده است. حل وضعیت عمومی تر در مورد واکنشهایی با سرعتهای دلخواه مشکل بوده و مستلزم استفاده از روش جستجوی عددی به منظور یافتن بهترین نتایج میباشد. به Ray و Ogunye (۱۹۷۱) مراجعه شود.

مثال ۱ - تعیین معادله سرعت با استفاده از راکتور سبیدی با جریان متغیر سرعت یک واکنش کاتالیتی بصورت $R \rightarrow A$ را در دمای T و در یک راکتور - سبیدی (جریان ناپهوسته جامد و جریان مخلوط گاز) که در آن ترکیب نسبی گاز علی رغم غیرفعال شدن کاتالیزر ثابت میماند، مطالعه میکنند. از نتایج حاصل از آزمایشهای سه ساعته زیر چه اطلاعی در مورد سرعتهای واکنش و غیرفعال شدن بدست میآید؟ توجه کنید که برای ثابت نگاهداشتن ترکیب نسبی گاز در راکتور، شدت جریان ترکیب شونده را باید در حدود ۵ درصد از مقدار اولیه آن کاهش داد.

داده ها

$$\begin{aligned} \text{آزمایش ۱} \\ C_{A0} &= 1 \text{ mol/liter} \\ X_A &= 0.5 \\ p &= 1 \text{ atm} \end{aligned}$$

زمان از آغاز آزمایش بر حسب ساعت
%, gm cat · min/liter

	0	1	2	3
	1	0	0	0

آزمایش ۲

$$C_{A0} = 2$$

$$X_A = 0.5$$

$$v = 2$$

بر حسب ساعت t | 0 1 2 3

$$r', \text{ gm cat} \cdot \text{min/liter} \quad | \quad 1 \quad e \quad e^2 \quad e^3$$

هیچگونه ناخالصی در خوراک موجود نبوده و کاتالیزر تحت تاثیر دما قرار نمیگیرد و بنابراین غیر فعال شدن نتیجه مکانیسم فساد بصورت موازی یا پشت سرهم بوده و این پدیده از طریق مکانیسم دوش به دوش و یا مستقل انجام نمیگیرد.

حل

ابتداءً با توجه به پیشرفت واکنش در هر آزمایش، درجه غیر فعال شدن را بدست می آوریم. سپس از مقایسه نتایج آزمایشها در غلظتهای مختلفه، بستگی غیر فعال شدن و نیز واکنش به غلظت حاصل خواهد شد. بستگی به دما (انرژیهای فعالیت) را بدلیل آنکه تمام نتایج در یک درجه حرارت بدست آمده نمیتوان تعیین نمود. بالاخره، معادله کلی سرعت را که امیدواریم با نتایج تطبیق نماید بصورت زیر در نظر میگیریم.

$$-r'_A = kC_A^n$$

$$-\frac{da}{dt} = k_e C_i^n e^i, \quad i = A \text{ or } R \quad (10 \text{ یا } 9)$$

برای سیستم رآکتوری مورد استفاده در اینجا، معادلات ۲۵ تا ۲۹ همین پیشرفت واکنش با درجات مختلف غیر فعال شدن میباشد. با توجه باینکه:

$$\ln 1 = 0, \quad \ln e = 1, \quad \ln e^2 = 2, \quad \ln e^3 = 3$$

و نیز از نتایج حاصل:

$$\ln r' \propto t$$

از بررسی آزمایش ۱ (با آزمایش ۲) مشخص میشود که غیر فعال شدن از درجه اول (معادله ۳۶) با نتایج موجود تطبیق مینماید. بنابراین معادله سرعت بصورت زیر خلاصه خواهد شد:

$$-r'_A = kC_A^n$$

$$-\frac{da}{dt} = k_e C_A^n e^i$$

سپس نتایج حاصل از دو غلظت A و R را با یکدیگر مقایسه مینمائیم. نظر باینکه چگونگی پیشرفت غیر فعال شدن مستقل از هرگونه اثر غلظت میباشد و نیز میزان

تبدیل پارهای ترکیب شونده، مستقل از غلظت است، بنابراین واکنش از درجه اول خواهد بود. پس معادله سرعت مطابق رابطه ۱۴ خواهد گردید:

$$\begin{aligned} -r_A' &= kC_A a \\ -\frac{da}{dt} &= k a \end{aligned} \quad (14)$$

از رسم منحنی تغییرات $\ln a$ بر حسب t نظیر شکل ۶، نتایج زیر حاصل خواهد شد:

$$\begin{aligned} \text{شیب منحنی} &= 1 = k a \\ 0 &= \ln \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k C_A} \right) \end{aligned}$$

پس از تعیین مقادیر k و $k a$ خواهیم داشت:

$$\left. \begin{aligned} -r_A' &= C_{Aa}, [\text{mol/liter} \cdot \text{min}] \\ -\frac{da}{dt} &= a, [\text{hr}^{-1}] \end{aligned} \right\}$$

میتوانستیم همین نتیجه را مستقیماً "بدر نظر گرفتن ساده‌ترین شکل معادله سرعت که همان معادله ۱۴ است و تحقیق صحت تطبیق آن با نتایج موجود بدست آوریم؛ مثال ۲ - چگونگی عملکرد راکتور با یک توده از کاتالیزری که غیر فعال می‌شود در ۷۳۰ درجه کلوین تبدیل ایزومر A به R (حاجبائی آنها در ملکول) با کمک یک کاتالیزر غیر فعال شونده بموجب واکنش درجه دوم زیر با هستگی انجام می‌گیرد:

$$-r_A' = k C_A^2 a = 200 C_A^2 a, [\text{mol A/hr} \cdot \text{gm cat}]$$

نظر باینکه ساختمان ملکولهای ترکیب شونده و محصول یکسان میباشد، غیر فعال شدن کاتالیزر، ناشی از هر دو جسم A و R خواهد بود. با موجود نبودن اثرات نفوذی، سرعت غیر فعال شدن بصورت زیر بدست آمده است:

$$-\frac{da}{dt} = k_d(C_A + C_R)a = 10(C_A + C_R)a, [\text{day}^{-1}]$$

میخواهیم از یک راکتور بستر پر شده محتوی $W = 1$ تن متریک کاتالیزر، بمدت ۱۲ روز و خوراکی مداوم از A خالص، $F_{A0} = 5 \text{ kmol/hr}$ در ۷۴۰ درجه کلوین و ۳ آتمسفر

$C_{A0} = 0.05 \text{ mol/liter}$ استفاده نمائیم .

(الف) - میزان تبدیل در هنگام شروع فرآیند چقدر است ؟

(ب) میزان تبدیل پس از اختتام فرآیند چه مقدار میباشد ؟

(ج) میزان تبدیل متوسط در طول مدت ۱۲ روز چه مقدار است ؟

حل

ابتداءً فعالیت کاتالیزر را در نظر میگیریم . بعلت آنکه $C_A + C_B = C_{A0} = 0.05 \text{ mol/liter}$ است معادله سرعت غیر فعال شدن را بصورت زیر میتوان نوشت :

$$-\frac{da}{dt} = \left(10 \frac{\text{liters}}{\text{mol} \cdot \text{day}}\right) \left(0.05 \frac{\text{mol}}{\text{liter}}\right) a = \left(0.5 \frac{1}{\text{day}}\right) a$$

انتگرال گیری، تغییرات a را با t برحسب روز بدست خواهد داد .

در هر لحظه : $a = e^{-0.5t}$ (i)

در لحظه اولیه : $a = 1$ (ii)

بعد از ۱۲ روز : $a = e^{-6} = \frac{1}{400}$ (iii)

سیس ایزومریزاسیون در بستو بر شده را در نظر میگیریم . مقدار جرم - زمان عبارتست از :

$$r' = \frac{WC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{(10^6 \text{ gm})(0.05 \text{ mol/liter})}{(5 \times 10^3 \text{ mol/hr})} = 10 \frac{\text{gm cat} \cdot \text{hr}}{\text{liter fluid}}$$

با توجه باینکه پدیده غیر فعال شدن کند است (فرض حالت مداوم را میتوان صادق (پنداشت) معادله عملکرد در هر لحظه را بعلت شباهت با رابطه ۱۹ - ۵ بصورت زیر میتوان نوشت :

$$r' = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r'_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_B C_A^2} = \frac{-1}{k_B} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2}$$

پس زاز انتگرال گیری و تنظیم خواهیم داشت :

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_B C_{A0} \tau} \quad (iv)$$

(الف) برای بدست آوردن میزان تبدیل در شروع فرآیند، معادله (ii) را در

(iv) قرار میدهیم . بنابراین پس از یکنواخت کردن ابعاد معادله نتیجه خواهد شد :

با مراجعه به جدول انتگرالها:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = \frac{1}{12} [t + 2 \ln(1 + 100e^{-0.8t})] \Big|_0^{12}$$

و پس از محاسبه رابطه فوق:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = 0.27 \quad X_A = 73\%$$

شکل E2 میزان تبدیل و فعالیت را بصورت تابعی از زمان مطابق آنچه از معادلات اخیر محاسبه شده نشان میدهد.

مثال ۳ - رآکتور همراه با جریان کاتالیزر تازه

رآکتوری با جریان مخلوط کاتالیزر و جریان plug یا مخلوط گاز را در نظر میگیریم. در این رآکتور گاز ترکیب میشود و کاتالیزر فعالیت خود را از دست میدهد و دو پدیده بوسیله معادلات زیر بیان میگردد:

$$A \rightarrow R, \quad -r'_A = kC_{AS} \quad (i)$$

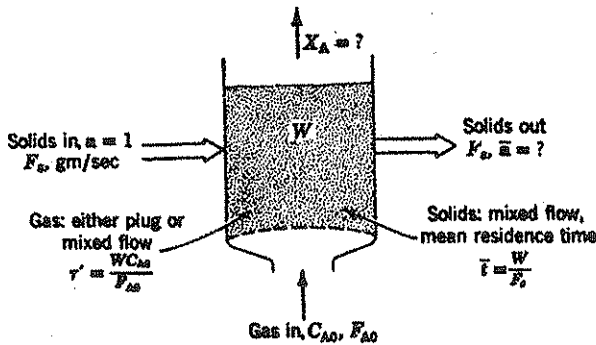
$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_{de} \quad (ii)$$

تبدیل پاره‌ای کار و فعالیت کاتالیزر خروجی را بر حسب متغیرهای سیستم بدست آورید.

(الف) برای جریان plug گاز

(ب) برای جریان مخلوط گاز

شکل E3 متغیرهای اصلی این سیستم مداوم و پایدار را نشان میدهد.



شکل E3

حل

برای حل این نوع مسائل ابتدا، رابطه‌ای در مورد فعالیت کاتالیزر بدست آورده و سپس معادله عملکرد گاز را نوشته و این دو را با هم ترکیب مینمائیم. در این مسئله رابطه ساده و روشنی حاصل میشود ولی در بیشتر موارد چنین نخواهد شد. مرحله ۱ - فاز جامد را در نظر میگیریم - فعالیت کاتالیزر را بصورت ترکیب شونده‌ای فرض میکنیم که تدریجاً "بمصرف میرسد". باین ترتیب برای جریان حامد بطور کلی (که یک سیال ماکرو فرض میشود) فعالیت خروجی با رابطه زیر بیان خواهد شد:

$$a = \int_0^W a \cdot E_z dt \quad (iii)$$

برای جریان جامد بصورت مخلوط، توزیع زمان عمر خروجی عبارتست از:

$$E_z = \frac{1}{T} e^{-t/T}$$

و از انتگرال گیری معادله (iii) در مورد هر شکل از قطعات کاتالیزر نتیجه خواهد شد:

$$a = e^{-k_d t}$$

دو رابطه اخیر را در معادله (iii) قرار میدهیم:

$$a = \int_0^W e^{-k_d t} \cdot \frac{1}{T} e^{-t/T} dt$$

انتگرال گیری معادله فوق، رابطه‌ای برای فعالیت جامدات در رآکتور و جریان خروجی بدست خواهد داد:

$$a = \frac{1}{1 + k_d T} = \frac{1}{1 + k_d W/F_0} \quad (iv)$$

با توجه باینکه غیر فعال شدن از درجه اول میباشد، سیال ماکرو را میتوان مطابق مشخصات سیال میکرو در نظر گرفت. (به فصل دهم مراجعه شود) بنا بر این در مورد جریان مخلوط، رابطه عملکرد ۱۳ - ۵ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$f = \frac{1 - a}{(\text{rate of deactivation})} = \frac{1 - a}{k_d a}$$

که دقیقاً مشابه معادله (iv) میباشد.

مرحله ۲ - فاز گاز را در نظر میگیریم - نظر باینکه گاز در تمام قسمتهای داخل رآکتور با کاتالیزری بفعالیت a برخورد مینماید (جریان حامدات بصورت مخلوط است)، معادله عملکرد گاز در حالت جریان plug بشکل زیر نوشته خواهد شد:

$$\frac{\tau'}{C_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-r'_A} = \int \frac{dX_A}{kC_{A0}\bar{a}}$$

پس از انتگرال گیری و تنظیم :

$$1 - X_A = e^{-k\tau'\bar{a}} \quad (v)$$

بطریق مشابهی در مورد جریان مخلوط گاز خواهیم داشت :

$$1 - X_A = \frac{1}{1 + k\tau'\bar{a}} \quad (vi)$$

مرحله ۳ - ترکیب روابط مربوط به گاز و جامد - در معادلات فوق برای فاز گاز ، بوسیله رابطه (iy) داده میشود . بنابراین پس از ترکیب روابط مذکور :

$$1 - X_{A,plug} = e^{-k\tau'(1+k_d\bar{a})} = e^{-R(1+R_d)}$$

$$1 - X_{A,mixed} = \frac{1}{1 + k\tau'(1 + k_d\bar{a})} = \frac{1 + R_d}{1 + R_d + R}$$

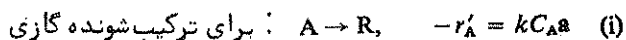
که :

$$R = k\tau' \quad \text{and} \quad R_d = k_d\bar{a}$$

گروه های سرعت درجه اول میباشد . نتیجه می گیریم که میزان تبدیل گاز تابعی از گروه های سرعت درجه اول مربوط به واکنش و غیر فعال شدن است .

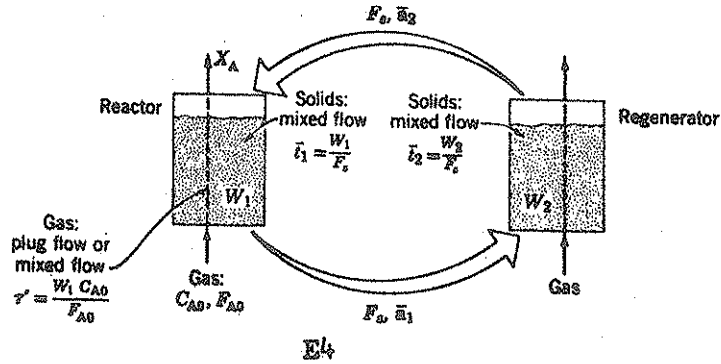
مثال ۴ - رآکتور با سیستم احیاء کننده کاتالیزری که غیر فعال میشود .

سیستمی متشکل از یک رآکتور و احیاء کننده که با گردش جامد بین واحدها همراه است را در نظر میگیریم . ترکیب شونده گازی در داخل رآکتور جریان یافته تبدیل به محصول گردیده و در عین حال موجب غیرفعال شدن سریع کاتالیزر میشود کاتالیزر مصرف شده را وارد واحد احیاء کننده مینمایند و کاتالیزر در آنجا قسمتی از فعالیت خود را در نتیجه مجاورت با گاز احیاء کننده بازیافته و بداخل رآکتور برمیگردد . فرض میکنیم که جریان جامد در دو واحد بصورت مخلوط بوده و سرعت فرآیند با معادلات زیر داده میشود :



$$(ii) \quad -\frac{da}{dt} = k_a a \quad \text{برای غیر فعال شدن}$$

$$(iii) \quad +\frac{da}{dt} = k_r(1-a) \quad \text{برای عمل احیاء}$$



میزان تبدیل پاره‌های ترکیب شونده، گازی و فعالیت جریان کاتالیزور را بر حسب متغیرهای سیستم در شرایط زیر بدست آورید:

(الف) اگر جریان گاز در دو واحد بصورت plug باشد.

(ب) اگر جریان گاز در دو واحد بصورت مخلوط باشد.

شکل 4 متغیرهای اصلی این سیستم مداوم و پایدار را نشان میدهد.

حل

مطابق مثال ۳ ابتدا، روابط مربوطه فعالیت کاتالیزور و میزان تبدیل گاز را نوشته و سپس آنها را با یکدیگر ترکیب مینمائیم.

مرحله ۱ - فاز جامد را در نظر میگیریم - با فرض آنکه حامد بصورت سیال میکرو عمل مینماید (این فرض صحیح است زیرا غیر فعال شدن و عمل احیاء هر دو فرآیندهایی خطی میباشند، به مثال ۳ و یا فصل دهم نیز مراجعه شود) و استفاده از روابط مربوطه جریان مخلوط یعنی معادله ۱۳ - ۵ خواهیم داشت:

$$\text{برای رآکتور: } i_1 = \frac{\bar{a}_1 - \bar{a}_2}{k_a \bar{a}_1}$$

$$\bar{t}_2 = \frac{\bar{a}_1 - \bar{a}_2}{k_r(1 - \bar{a}_2)} \quad \text{برای عمل احیاء}$$

پس از ترکیب و تنظیم مجدد، فعالیت کاتالیزر در رآکتور بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\bar{a}_1 = \frac{R_r}{R_d + R_d R_r + R_r} \quad \text{که} \quad \begin{cases} R_d = k_d \bar{t}_1 \\ R_r = k_r \bar{t}_2 \end{cases} \quad (iv)$$

مرحله ۲ - فاز گاز را در نظر میگیریم - مطابق مثال ۲ معادله عملکرد را برای گاز ترکیب شونده مینویسیم:

$$1 - X_{A, \text{plug}} = e^{-k_r \bar{a}_1} \quad (v)$$

$$1 - X_{A, \text{mixed}} = \frac{1}{1 + k_r \bar{a}_1} \quad (vi)$$

مرحله ۳ - ترکیب روابط مربوطه گاز و جامد - از جایگزین کردن رابطه (v) و (vi) مربوط به فعالیت کاتالیزر در معادلات (v) و (vi)، روابط مورد نظر بر حسب گروه‌های بدون بعد سرعت $R = k_r'$ و R_r, R_d بدست خواهند آمد.

$$1 - X_{A, \text{plug}} = e^{-RR_r/(R_d + R_d R_r + R_r)}$$

$$1 - X_{A, \text{mixed}} = \frac{1}{1 + RR_r/(R_d + R_d R_r + R_r)}$$

تذکر

سیستمهایی که جامد در آنها گردش مینماید غالباً "همراه با اثرات بسیار شدیدی حرارتی میباشد. مثلاً" کراکینگ کاتالستی سیال را در نظر میگیریم. عمل کراکینگ (واکنشی که در آن تئردروکربورهای با زنجیر طویل به ملکولهای سبکتر تبدیل میشوند) بسیار گرماگیر است و در نتیجه کربن بر سطح جامد نشست کرده و قطعات سرد خواهند شد. سپس این قطعات بداخل احیاء کننده جریان یافته و در آنجا کربن راسب شده سوخته و فعالیت کاتالیزر بازگردانده میشود و قطعات نیز گرم خواهند گردید و آنگاه مجدداً "بداخل رآکتور برمیگردند. بنابراین گردش جامد در این حالت بعنوان وسیله‌ای جهت دادن گرما به رآکتور بکار میرود.

همانطور که گمان میرود در این شرایط، وضعیت حرارتی، کنترل کننده سرعت

کلی فرآیند میباشد. این قبیل سیستمها بوسیله

با تفصیل بیشتری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. Levenspiel و Kuni (۱۹۶۹)

مراجعه

- Chou, A., Ray, W. H., and Aris, R., *Trans. I. Ch.E.*, 45, T153 (1967).
 Khang, S. J., M.S. Thesis, Oregon State University, 1971.
 Kunii, D., and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1969.
 Lee, S., and Crowe, C. M., *Can. J. Chem. Eng.*, 48, 192 (1970).
 Levenspiel, O., *J. Catal.*, in press, 1972.
 Ogunye A. F. and Ray, W. H., *Trans. I. Ch.E.*, 46, T225 (1968).
 ———, *A.I.Ch.E. Journal*, 17, 43 (1971).
 Szepe, S., Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology, 1966; also see Szepe, S., and Levenspiel, O., *Chem. Eng. Sci.*, 23, 881 (1968); "Catalyst Deactivation" Fourth European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Brussels, Sept. 1968, Pergamon, London, 1971.

سائل فصل ناپزدهم

اثل

مسائل این فصل بترتیب زیر طبقه بندی شده اند:

- مسائل ۱ تا ۹ - جریان غیر پیوسته جامد یا غیر فعال شدن کند.
 مسائل ۱۰ تا ۱۸ - جریان مداوم جامد یا غیر فعال شدن سریع.
 مسئله ۱۹ - متفاوت با بقیه.

۱ - از یک رآکتور دوره‌ای با جریان برگشتی زیاد بمنظور مطالعه سرعت یک واکنش کاتالیستی بازگشت ناپذیر بصورت $A \rightarrow B$ استفاده مینمایند. با شدت جریان ثابت خوراک $(r' = 2 \text{ kg} \cdot \text{sec}/\text{lit})$ نتایج زیر حاصل شده است:

زمان پس از شروع فرآیند به ساعت	۱	۲	۴
X_A	0.889	0.865	0.804

افت تدریجی میزان تبدیل مبین کاهش فعالیت کاتالیزور در ضمن فرآیند است. معادلات سرعت واکنش و غیر فعال شدن را که با نتایج موجود تطبیق نماید بدست آورید.

۲- دو آزمایش زیر را در یک رآکتور سیدی که مطابق مثال ۱ عمل مینماید، انجام میدهند. از این نتایج چه اطلاعی در مورد معادلات سرعت واکنش و غیر فعال شدن حاصل میگردد؟

آزمایش ۱

$$\begin{array}{l} C_{A0} = 1 \text{ mol/liter} \\ X_A = 0.5 \end{array} \quad \begin{array}{l} t, \text{ hr} \\ \tau', \text{ gm} \cdot \text{min/liter} \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & e & e^2 & e^3 \end{array} \right.$$

آزمایش ۲

$$\begin{array}{l} C_{A0} = 2 \text{ mol/liter} \\ X_A = 0.667 \end{array} \quad \begin{array}{l} t, \text{ hr} \\ \tau', \text{ gm} \cdot \text{min/liter} \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 1 & 3 \\ 2 & 2e & 2e^2 & 2e^3 \end{array} \right.$$

۳- نتایج زیر در مورد یک واکنش برگشت ناپذیر با کاتالیزری که غیر فعال میشود در یک رآکتور ناپیوسته (یک توده جامد - یک توده سیال) حاصل شده است در مورد سرعت این واکنش چه اطلاعی میتوان بدست آورد؟

$$\begin{array}{l} C_A \\ t, \text{ hr} \end{array} \left| \begin{array}{cccccc} 1.000 & 0.802 & 0.675 & 0.532 & 0.422 & 0.368 \\ 0 & 0.25 & 0.5 & 1 & 2 & \infty \end{array} \right.$$

۴- از یک رآکتور سیدی مطابق مثال ۱ نتایج زیر حاصل گردیده است. از این نتایج چه اطلاعی در مورد سرعت غیر فعال شدن و واکنش میتوان بدست آورد؟

آزمایش ۱

$$\begin{array}{l} C_{A0} = 1 \text{ mol/liter} \\ X_A = 0.5 \end{array} \quad \begin{array}{l} \tau \\ \tau \text{ gm} \cdot \text{min/liter} \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & e & e^2 & e^3 \end{array} \right.$$

آزمایش ۲

$$\begin{array}{l} C_{A0} = 3 \text{ mol/liter} \\ X_A = 0.667 \end{array} \quad \begin{array}{l} t, \text{ hr} \\ \tau', \text{ gm} \cdot \text{min/liter} \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 0 & 0.5 & 1 & 1.5 \\ 2 & 2e & 2e^2 & 2e^3 \end{array} \right.$$

۵- واکنش برگشت پذیر و کاتالستی.



در یک رآکتور ناپیوسته (یک توده جامد - یک توده سیال) و با کاتالیزری که غیر فعال میشود انجام میگردد. از نتایج زیر چه اطلاعی در مورد سرعت واکنش و غیر فعال شدن میتوان بدست آورد؟

t, hr	0	0.25	0.5	1	2	(∞)
$C_{A0}, \text{mol/liter}$	1.000	0.901	0.830	0.766	0.711	0.684

۶- با استفاده از آزمایشهای زیر که در یک رآکتور سبکی مطابق مثال ۱ انجام میگردد، چه اطلاعاتی در مورد سرعت واکنش و غیر فعال شدن میتوان حاصل نمود،

آزمایش ۱

$C_{A0} = 2 \text{ mol/liter}$	t, hr	0	1	2	3
$X_A = 0.5$	$r', \text{gm} \cdot \text{min/liter}$	1	e	e^2	e^3

آزمایش ۲

$C_{A0} = 20 \text{ mol/liter}$	t, hr	0	0.5	1	1.5
$X_A = 0.8$	$r', \text{gm} \cdot \text{min/liter}$	1	e	e^2	e^3

۷- یک رآکتور بستر پر شده را با کاتالیزر تازه در ۶۰۰ درجه کلوین مورد استفاده قرار میدهند. پس از چهار هفته وقتی دمایه ۸۰۰ درجه کلوین برسد، رآکتور را بمنظور احیا کاتالیزر متوقف مینمایند. بعلاوه، در هر لحظه دما در تمام رآکتور یکسان میباشد. با فرض بهترین عملکرد، فعالیت کاتالیزر را در زمان احیا شدن بدست آورید. داده‌ها - سر- واکنش با کاتالیزر تازه بصورت زیر بیان میشود:

$$-r_A = kC_A^2, \quad k = k_0 e^{-7000/T}$$

و سرعت غیر فعال شدن نامعلوم است.

۸- مثال ۲ را با یک تغییر مجدداً "حل نمائید: سرعت غیر فعال شدن با رابطه زیر داده میشود:

$$-\frac{da}{dt} = 200(C_A + C_B)a^2, [1/\text{hr}]$$

۹- در تحت شرایط مقاومت شدید نفوذی در ۷۰۰ درجه سانتیگراد، واکنش با کمک کاتالیزری که باآهنسنگی غیر فعال میشود بموجب سرعت درجه اول زیر انجام میگردد:

$$-r_A = 0.03C_A a, [\text{mol}/\text{gm} \cdot \text{min}]$$

غیر فعال شدن نتیجه جذب شدید و غیر قابل احتساب و جدا نشدن ناخالصیهای حزشی موجود در خوراک بوده و سرعت این پدیده از درجه سوم میباشد یا:

$$-\frac{da}{dt} = 3a^3, [1/\text{day}]$$

میخواهیم یک رآکتور بستر پر شده ($W = 10 \text{ kg}$) را با خوراکی از A تازه در 28°C و 700 درجه سانتیگراد به شدت جریان $v = 100 \text{ liters/min}$ تغذیه نمائیم تا هنگامی که فعالیت کاتالیزر به 10% درصد فعالیت اولیه برسد که در این صورت آنرا مجدداً "احیاء" و سیکل عمل را تکرار خواهیم کرد.

(الف) مدت زمان عملکرد این فرآیند چقدر است؟

(ب) مقدار متوسط میزان تبدیل را بدست آورید.

به تفاوت موجود بین شکل منحنی میزان تبدیل - زمان در این حالت با مثال ۲ که بواسطه اختلاف درجه غیر فعال شدن حاصل شده است توجه نمائید.

۱۰ - میخواهند کاتالیزری با زمان نیمه عمر فعالیت ۱ ثانیه را در یک سیستم کراکینگ با گردش جامد و احیاء کننده بکار برند. این سیستم روزانه 960 تن خوراک نفتی را مورد ترکیب قرار میدهد. میزان تبدیل تا وقتی فعالیت کاتالیزر در رآکتور به کمتر از 10% درصد کاتالیزر تازه نرسیده است قابل قبول میباشد. اگر رآکتور بستر سیال محتوی 50 تن کاتالیزر باشد که کاملاً "احیاء" میشود، شدت گردش جامدات بین رآکتور و احیاء کننده را بمنظور حفظ میزان فعالیت کاتالیزر در بستر بدست آورید.

۱۱ - میخواهیم یک سیستم FCC (کراکینگ کاتالستی سیال) را به منظور شکستن ملکولهای نفت در فاز بخار و بدست آوردن محصولات مفیدتر طرح نمائیم. سیستم متشکل از دو بستر سیال (رآکتور و احیاء کننده) و کاتالیزری بصورت دانه های نرم و به حالت معلق است که از واحدی به واحد دیگر جریان مییابد. بخار نفت بداخل رآکتور وارد شده و پس از تماس با کاتالیزر به ملکولهای کوچکتر شکسته میشود. در ضمن واکنش کربن بر روی کاتالیزر نشست کرده و آنرا غیر فعال میکند. در واحد احیاء کننده کربن را کاملاً میسوزانند و در نتیجه فعالیت کاتالیزر مجدداً "بازگردانده" میشود. در حال حاضر میزان تبدیل خوراک نفتی A برابر 50% درصد است و فعالیت متوسط کاتالیزر در رآکتور $0.01 = \eta$ است. میخواهیم بهینیم تغییرات زیر در شرایط عملکرد، چه اثری بر میزان تبدیل خواهد داشت.

(الف) اگر شدت جریان ترکیب شونده گازی را دو برابر نمائیم.

(ب) اگر شدت گردش کاتالیزر را دو برابر نمائیم.

(ج) اگر حجم رآکتور را دو برابر نمائیم.

توجه: عواملی که ذکر نشده اند (شدت جریان خوراک، حجم رآکتور، شدت

گردش) بدون تغییر باقی می‌مانند. همچنین جریان گاز را بصورت plug و جریان جامد را بصورت مخلوط فرض نمائید. بعلاوه معادلات سرعت بصورت زیر در نظر گرفته میشوند:

$$-r'_A = kC_A^2 \quad \text{سرعت واکنش}$$

$$-\frac{dm}{dt} = k_d a \quad \text{سرعت غیر فعال شدن}$$

۱۲ - مسئله قبل را با یک تغییر مجدداً حل کنید. جریان گاز بصورت مخلوط فرض میشود.

۱۳ - سیستم رآکتور - احیاء کننده و معادلات سرعت مذکور در مثال ۴ را در نظر بگیرید. اگر شدت جریان و میزان تبدیل گاز و نیز شدت گردش جامدات معلوم فرض شود می‌بایستی نسبت مشخصی بین حجمهای رآکتور و احیاء کننده وجود داشته باشد که در آن حالت موجودی کاتالیزر و در نتیجه حجم کل سیستم حداقل برسد. این نسبت را بدست آورید.

۱۴ - در مثال ۱۳ اگر سرعت غیر فعال شدن کاتالیزر تابع غلظت و به شکل زیر فرض شود:

$$-\frac{dm}{dt} = k_d C_A a$$

و بقیه عوامل بدون تغییر باقی بمانند، روابط نسبی میزان تبدیل فاز گاز بچه صورت در خواهد آمد.

۱۵ - از جریان مداوم جامدات وقتی استفاده مینمایند که فساد بسیار سریع و غیر فعال شدن بموجب مدل غشایی صورت گیرد و درجه غیر فعال شدن برابر ۳ و یا نزدیک بآن باشد. میخواهیم حالتی حقیقی تر را در اینجا بررسی کنیم. معادلات مربوطه میزان تبدیل گاز و فعالیت کاتالیزر خروجی از سیستمی مطابق مثال ۳ را با فرض آنکه روابط سرعت بصورت زیر باشند، بدست آورید.

$$A \rightarrow R, \quad -r'_A = kC_A^2 \quad \text{سرعت واکنش}$$

$$-\frac{dm}{dt} = k_d a \quad \text{سرعت غیر فعال شدن}$$

طرز تعیین ثابتهای سرعت را از حل معادلات مذکور توضیح دهید.

۱۶ - مسئله قبل را با فرض آنکه رابطه غیر فعال شدن بشکل زیر باشد مجدداً

$$\text{حل کنید: } -\frac{da}{dt} = k_2 C_A a^2$$

۱۷ - یک واکنش درجه اول گازی در سیستمی متشکل از واحدهای رآکتور واحیاء کننده همراه با گردش جامد کاتالیزر مطابق شکل E4 انجام میگردد. در این سیستم شرایط زیر وجود دارد:

$$\bar{a}_2 = \frac{3}{4} \quad \text{کاتالیزر ورودی به رآکتور}$$

$$\bar{a}_1 = \frac{3}{4} \quad \text{کاتالیزر خروجی از رآکتور}$$

$$63.2\% \quad \text{میزان تبدیل گاز A}$$

بدون آنکه شدت گردش ونحوه جریان گاز (که بصورت plug فرض میشود) تغییر نماند، میتوان با قرار دادن پره‌های عمودی در بستر جریان جامد دو واحد را از حالت مخلوط بصورت تقریباً "plug" درآورد. این عمل چه اثری بر میزان تبدیل گاز خواهد داشت؟ داده‌ها: معادلات سرعت را بصورت زیر فرض نمائید:

$$\text{سرعت غیر فعال شدن: } -\frac{da}{dt} = k_2 a^2$$

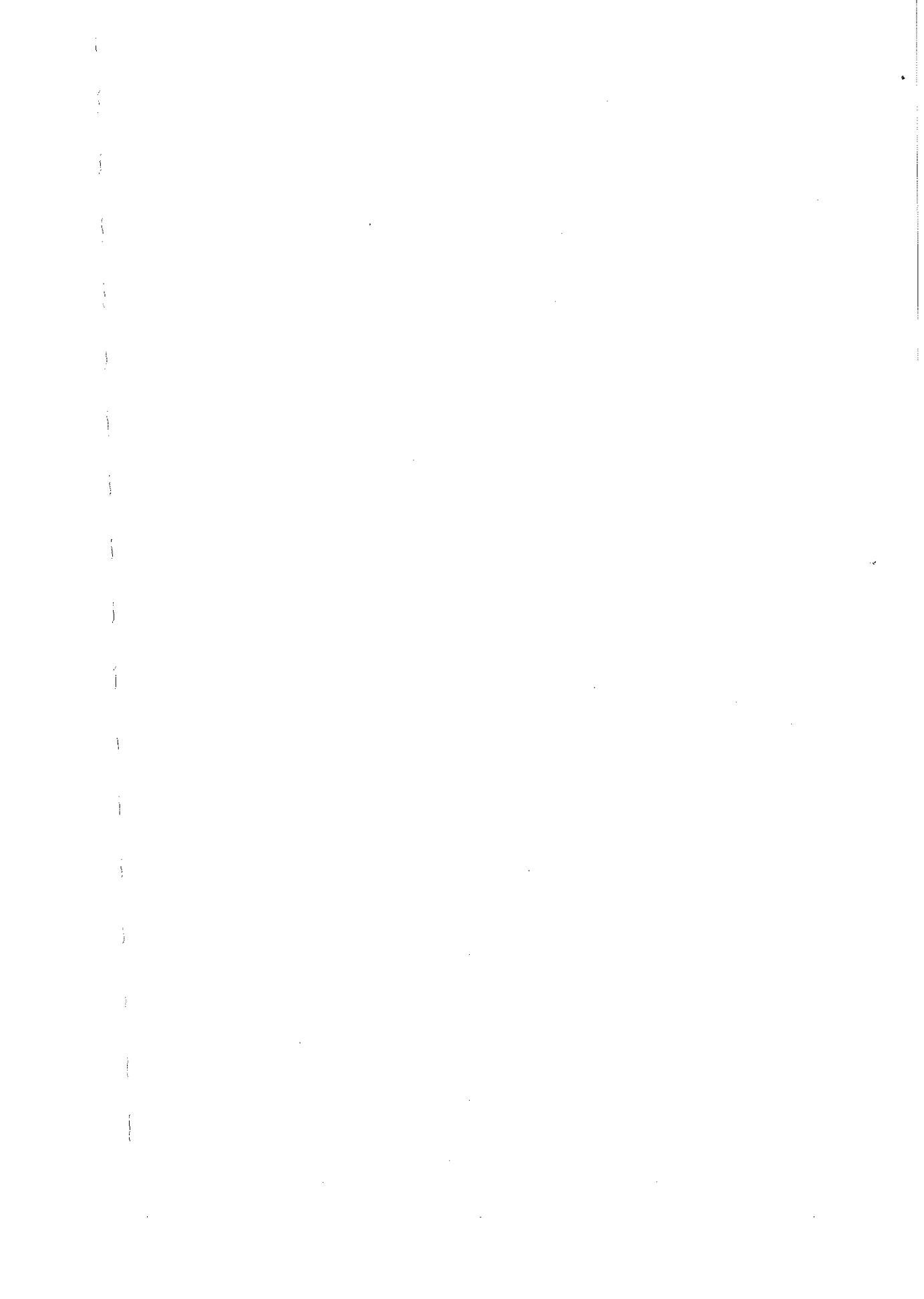
$$\text{سرعت احیاء: } -\frac{da}{dt} = k_1(1-a)$$

۱۸ - مسئله قبل را با فرض آنکه جریان گاز در هر دو واحد بصورت مخلوط باشد

مجدداً حل نمائید.

۱۹ - مبنای شیمیائی فعالیت و خستگی عضلانی را بشرح زیر میتوان توضیح داد.

وقتی عضله‌ای بحال استراحت و بدون خستگی باشد، قدرت آنرا در انجام کار (مثلاً کاب زدن به یک دوچرخه ورزشی) برابر W_0 در نظر میگیریم اما وارد آوردن فشار بر عضله ایجاد خستگی مینماید. از نظر شیمیائی فشار موجب تولید اسید لاکتیک در سلولهای عضلانی میگردد که جسم اخیر سبب کاهش قدرت عضله در انجام کار خواهد شد. اسید مذکور بعداً در اثر اکسیداسیون و تبدیل به CO_2 و H_2O در سلولها از بین خواهد رفت. یک مدل ساده سرعت که بتواند چنین تحولی را با تقریب اول بیان نماید بدست آورده و سپس طرز تعیین پارامترهای اصلی این مدل را بوسیله آزمایش نشان دهید. توجه: این فرآیند قسمتی از سیکل Krebs را تشکیل میدهد.



برخی از واژه‌های بکار رفته در کتاب

age distribution	توزیع زمان عمر
axial	محوری
back mixing	اختلاط معکوس
branching	انشعاب
coalescence	پیوستگی - اتصال
continuous phase	فاز مداوم
convolution	پیچ
diffusion steps	مراحل نفوذ
dispersion	پراکندگی - پخش شده
dispersed phase	فاز پراکنده
distribution coefficient	ضریب توزیع
eddy	گردابی
effectiveness factor	عامل تأثیر
elutriation	جابجایی
enhancement	اثرات انتهائی
enhancement	افزایش
fixed bed	بستر ثابت
fluidizing bed	بستر سیال
fouling	چرکین شدن
lateral	جانبی
longitudinal	طولی

mean	متوسط
mixed	مخلوط
mixer-settler	دستگاه توام مخلوط کننده - جداکننده
packed bed	بستر پر شده
process	فرآیند
radial	شعاعی
regeneration	احیاء - تجدید حیات
response	واکنش - عکس العمل
scale-up	بزرگ کردن مقیاس
segregation	جدا - انفصال
selectivity	قدرت انتخاب
self mixing	خود آمیختگی
spray column	ستون پاششی
staged reactors	راکتور چند واحدی
stimulus	محرک
streaks	رگه
tracer	ردیاب
turnover time	زمان پائین و بالا شدن
variance	ناهماهنگی
wake	دنیاله
weight-tim	جرم - زمان

الزکات العلم نشره / زکات علم نشر آن است. مولی علی (ع)

جهت بهره مندی از مطالب مفید آموزشی، پژوهشی و تبادل اطلاعات در حوزه مهندسی شیمی به جامع ترین گروه مهندسی شیمی ایران بپیوندید.

www.ICEG.ir



جهت عضویت بر روی لوگوی زیر یا اینجا کلیک نمایید.



Iranian Chemical Engineers Group

” حق مولف محفوظ است ”