



مهندسان شیمی تهران  
www.ChemEng.ir

## جزوه

نام درس: سینتیک و طراحی راکتورهای شیمیایی

نام استاد: مدی



بر گزارکننده دوره های تخصصی مهندسی شیمی  
تولید محتوای آموزشی به صورت فیلم، متن و...



<https://telegram.me/chemicalengineering>



<https://www.instagram.com/chemeng.ir>

---

# سینتیک و طرح راکتور (Chemical Reaction Engineering)

مدرس:  
بیژن مدی

Email: [chemicalreaction.hut@gmail.com](mailto:chemicalreaction.hut@gmail.com)

---

# طراحی راکتورهای شیمیایی

---

□ در این درس به دنبال چه هستیم؟

- بررسی سینتیک واکنشهای شیمیایی

• اثر غلظت اجزاء

• اثر دما

• بدست آوردن سینتیک واکنش از داده های تجربی

- طراحی راکتورهای شیمیایی

• بررسی خصوصیات راکتورها (در حالت ایده آل)

• انتخاب راکتورها

• ترکیب بهینه راکتورها

## طراحی راکتورهای شیمیایی

- توالی فعالیتها در یک واحد فرایندی
- مثال: تولید بنزین با شکستن کاتالیستی اجزاء سنگین نفت
  - مرحله اول (جداسازی): تفکیک اجزاء نفت خام
  - مرحله دوم (واکنش): تولید بنزین توسط شکستن مولکولهای بزرگ
  - مرحله سوم (جداسازی): تفکیک اجزاء نامطلوب از محصول اصلی
- نتیجه: واکنشهای شیمیایی نقشی بسیار مهم در صنایع فرایندی دارند.



# طراحی راکتورهای شیمیایی

## □ علوم پیشنهاد

### - شیمی

- عمومی

- تجزیه

- شیمی-فیزیک (و ترمودینامیک)

### - پدیده های انتقال

- انتقال جرم

- انتقال حرارت

### - ریاضیات کاربردی

- حل تحلیلی

- برازش منحنی

- بهینه سازی



## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ نمونه هایی از محیطهای واکنش در اطراف ما

– دستگاه گوارش

• دهان، معده و روده

– دیگ غذا

• انواع واکنشهای ترکیب و تجزیه

– جنگل

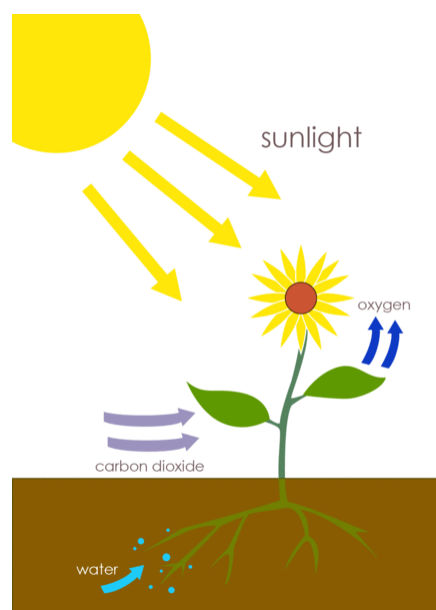
• برگ درختان (فتوسنتز)

• کف جنگل (پوسیدن بقایای موجودات زنده)

– موتور خودرو

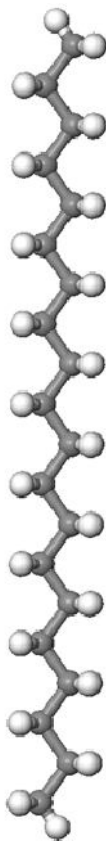
• واکنشهای احتراق

• کاتالیستهای تصفیه گازهای احتراق



www.wikipedia.com

## طراحی راکتورهای شیمیایی



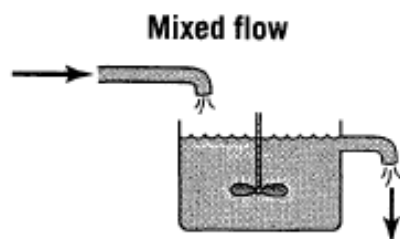
[www.doitpoms.ac.uk](http://www.doitpoms.ac.uk)

□ نمونه هایی از محیطهای واکنش در مهندسی شیمی

- کوره ها
  - واکنشهای احتراق
- راکتورهای پلیمریزاسیون
  - اغلب واکنشهای زنجیره ای
- مخازن تصفیه فاضلاب
  - واکنشهای خنثی سازی اسید-باز
  - واکنشهای بیولوژیک
- بیوراکتورها (Bioreactors)
  - تولید الکل، سرکه و ...
  - تولید پنسیلین

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ تعاریف مهم



– راکتور (Reactor)

• محیط انجام واکنش

– مثال: راکتور همزده

– سرعت (نرخ) واکنش (Reaction rate)

• رابطه ای که در آن سرعت انجام واکنش بر حسب غلظت اجزاء، دما، فشار و ... نشان داده می شود.

$$-r_A = kC_A \frac{\text{mol}}{\text{lit.min}}$$

– مثال: واکنش درجه اول مصرف جزء A

– ثابت سرعت (Rate constant-k)

• بخشی از معادله سرعت که تابع غلظت نیست.



## طراحی راکتورهای شیمیایی

---

- تقسیم بندی محیطهای انجام واکنش از نظر تعداد فازهای دخیل در واکنش
  - همگن (<sup>1</sup>Homogeneous)
    - واکنش تنها در یک فاز انجام می شود.
    - عموماً گاز یا مایع
    - بحث اصلی این درس
  - ناهمگن (<sup>2</sup>Heterogeneous)
    - واکنش بر روی سطح بین دو فاز
    - واکنش در عمق یک یا چند فاز
  
- با توجه به وجود مقاومتهای انتقال جرم و حرارت، از پدیده های انتقال در بحث واکنشهای ناهمگن استفاده می شود.

<sup>1</sup>/həʊməʊ'dʒiːniəs/

<sup>2</sup>/hetərəʊ'dʒiːniəs/

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ تقسیم بندی محیطهای انجام واکنش از نظر تعداد فازهای دخیل در واکنش

**Table 1.1** Classification of Chemical Reactions Useful in Reactor Design

	Noncatalytic	Catalytic
Homogeneous	Most gas-phase reactions	Most liquid-phase reactions
	Fast reactions such as burning of a flame	Reactions in colloidal systems Enzyme and microbial reactions
Heterogeneous	Burning of coal Roasting of ores Attack of solids by acids Gas-liquid absorption with reaction Reduction of iron ore to iron and steel	Ammonia synthesis Oxidation of ammonia to pro- duce nitric acid Cracking of crude oil Oxidation of SO <sub>2</sub> to SO <sub>3</sub>

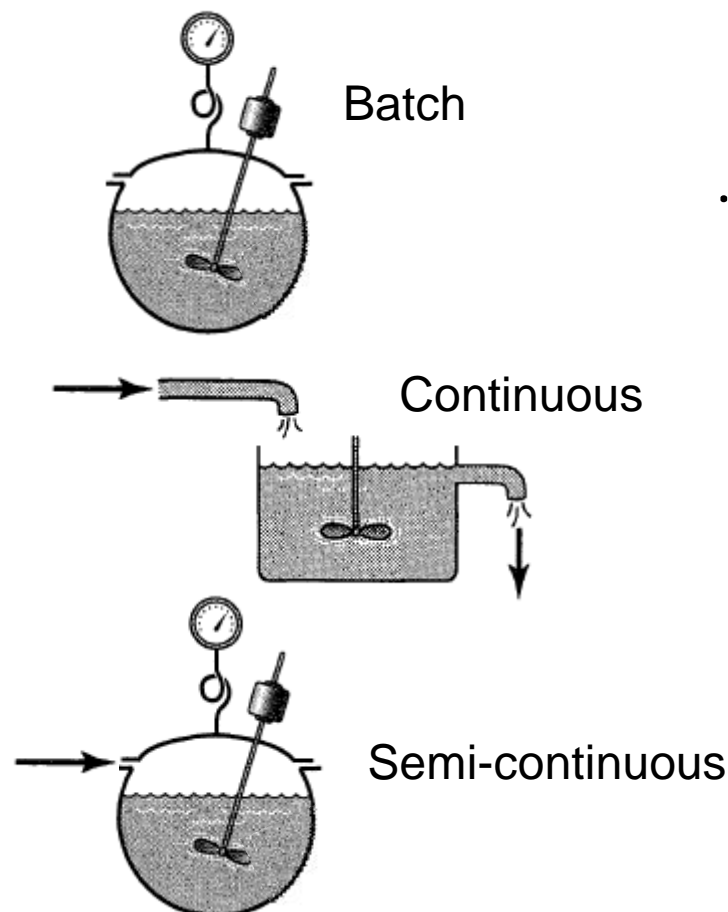
Levenspiel, Chapter 1, P 3

## طراحی راکتورهای شیمیایی

---

- پارامترهایی که بر سینتیک واکنش اثر می گذراند
  - غلظت اجزاء (معادلا فشار جزئی در واکنشهای گازی)
  - دما
  - فشار کل (در واکنشهای گازی)
  - سطح واکنش (در واکنشهای ناهمگن)
  - پدیده های انتقال (در واکنشهای ناهمگن یا محیطهای غیر ایده آل)
  - تابش
  - شدت میدان مغناطیسی
  
- در این درس تمرکز ما بر آثار دما و غلظت (معادلا فشار) است.

## طراحی راکتورهای شیمیایی



□ تقسیم بندی راکتورها از نظر نحوه راهبری

- عملیات منقطع (Batch)
  - در حین واکنش ورودی و خروجی قطع هستند.
  - متغیرها با زمان تغییر می کنند.
- عملیات پیوسته (Continuous)
  - در حین واکنش ورودی و خروجی باز هستند.
  - متغیرها نسبت به زمان تغییر نمی کنند.
- عملیات نیمه پیوسته (Semi-continuous)
  - بعضی از ورودیها یا خروجیها باز هستند.
  - متغیرها با زمان تغییر می کنند.

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ برای طراحی یک راکتور چه مطالبی را باید بدانیم؟

- سینتیک واکنش

• اثر غلظت

• اثر دما

• ثوابت سینتیکی

• ...

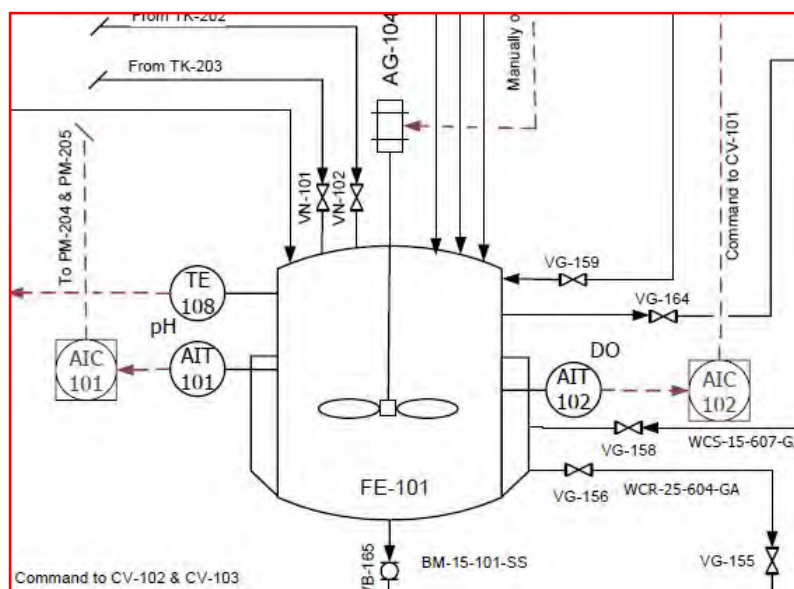
- نحوه تماس اجزاء

• اختلاط یا عدم اختلاط

- نحوه راهبری

• منقطع

• پیوسته



## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ تحلیل ابعادی سرعت واکنش

$$\text{سرعت واکنش} \equiv \frac{\text{مقدار ماده (مول)}}{\text{واحد زمان} \times \text{واحد حجم سیال}}$$

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

□ بیان ریاضی:

□ توجه: سرعت واکنش کمیت شدتی (Intensive) است.

– یعنی تابع مقدار ماده نیست.



## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ تحلیل ابعادی سرعت واکنش (ادامه)

□ توجه: در واکنشهای ناهمگن واحد حجم ممکن است با دیگر پارامترها جایگزین شود.

– مثال: واکنش روی سطح

$$\text{سرعت واکنش} \equiv \frac{\text{مقدار ماده (مول)}}{\text{واحد زمان} \times \text{واحد سطح}}$$

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ علامت سرعت واکنش

□ براساس استاندارد کتاب لونشپیل

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

– تولید ماده ا:

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

– مصرف ماده ا:

– بنابراین معادله سرعت واکنش بدون احتساب تولید یا مصرف همواره مثبت است.

□ توجه

– در بیان معادلات موازنه جرم، سرعت واکنش در شکل جملات تولید-مصرف ظاهر می شود.

$$\text{Accumulation} = \text{Input} - \text{Output} + \underbrace{\text{Generation} - \text{Consumption}}_{\text{Reaction rate}}$$





مهندسان شیمی تهران

www.ChemEng.ir

### مشاوره و پشتیبانی

مشاوره پشتیبانی ۲۴ ساعته

از طریق سایت و تلگرام



فایل های تصویری

تولید محتوای تصویری  
آموزشی مهندسی

دوره های آموزشی

برگزاری دوره های  
تخصصی مهندسی شیمی  
به صورت حضوری و مجازی



جزوات و کتاب های اختصاصی

ارائه جزوات، کتاب ها و نرم افزارهای  
تخصصی مهندسی شیمی



info@ChemEng.ir



021-36601980 , 0935-5930404



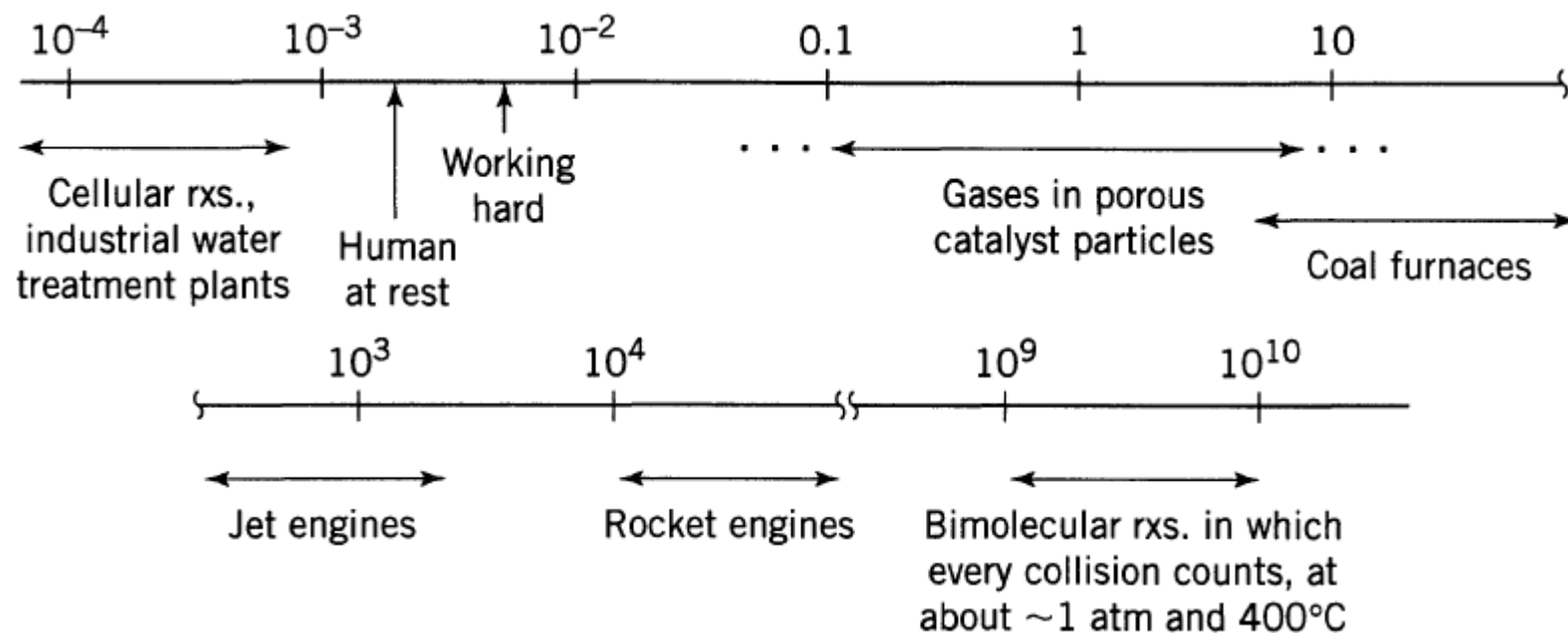
<https://telegram.me/chemicalengineering>



<https://www.instagram.com/chemeng.ir>

# طراحی راکتورهای شیمیایی

محدوده سرعت واکنشها □



**Figure 1.3** Rate of reactions  $-r_A''' = \frac{\text{moles of A disappearing}}{\text{m}^3 \text{ of thing} \cdot \text{s}}$



## طراحی راکتورهای شیمیایی

### □ نقش سرعت واکنشها در طراحی راکتورهای شیمیایی

- برای تولید میزان معینی از محصول:
  - هرچه سرعت واکنش بیشتر باشد حجم راکتور کوچکتر است.
  - هزینه سرمایه گذاری پایینتر است.
- در حجم ثابت راکتور:
  - هرچه سرعت واکنش بیشتر باشد میزان تولید بیشتر است.
  - سود آوری فرایند بیشتر است.
- رقابت در تولید محصولات مطلوب یا نامطلوب بر اساس سرعت واکنش تعیین می شود.
- برای واکنشهای بسیار سریع مقاومتهای انتقال جرم، حرارت و ... نیز اهمیت پیدا می کنند.
- ایمنی و کنترل واکنشهای بسیار سریع حساستر است.

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ مثال: واکنش احتراق در یک موتور هیدروژنی

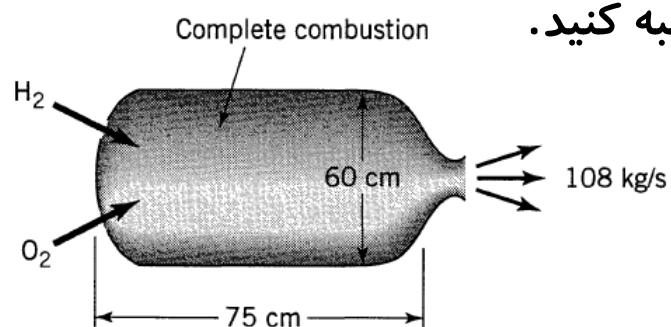
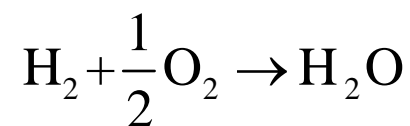


Figure E1.1

- سرعت واکنش را برای اکسیژن و هیدروژن محاسبه کنید.
- احتراق کامل و با نسبت‌های استوکیومتری
- واکنش شیمیایی:



Molecular weight: 2 gm 16 gm 18 gm

$$-r_{\text{H}_2} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} \quad \text{and} \quad -r_{\text{O}_2} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} \quad \text{هدف محاسبه:}$$

$$\text{H}_2\text{O produced/s} = 108 \text{ kg/s} \left( \frac{1 \text{ kmol}}{18 \text{ kg}} \right) = 6 \text{ kmol/s} \quad \text{مقدار محصول تولید شده:}$$

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ مثال: واکنش احتراق در یک موتور هیدروژنی (ادامه)

– با توجه به فرمول واکنش:

$$\text{H}_2 \text{ used} = 6 \text{ kmol/s}$$

$$\text{O}_2 \text{ used} = 3 \text{ kmol/s}$$

– سرعت واکنشها باید بر اساس حجم محیط واکنش محاسبه شود.

$$V = \frac{\pi}{4} (0.6)^2 (0.75) = 0.2121 \text{ m}^3$$

$$-r_{\text{H}_2} = -\frac{1}{0.2121 \text{ m}^3} \cdot \frac{6 \text{ kmol}}{\text{s}} = 2.829 \times 10^4 \frac{\text{mol used}}{(\text{m}^3 \text{ of rocket}) \cdot \text{s}}$$

$$-r_{\text{O}_2} = -\frac{1}{0.2121 \text{ m}^3} \cdot \frac{3 \text{ kmol}}{\text{s}} = 1.415 \times 10^4 \frac{\text{mol used}}{(\text{m}^3 \text{ of rocket}) \cdot \text{s}}$$

## طراحی راکتورهای شیمیایی

- مثال: یک انسان بالغ به وزن 75 kg در روز حدودا به 6000 kJ انرژی غذا نیاز دارد.  
 - با فرض اینکه تمامی غذا از گلوکوز قند تشکیل شده است، داریم:



- سرعت واکنشهای متابولیک انسان را برحسب مصرف اکسیژن محاسبه کنید.

$$-r_{\text{O}_2} = \frac{1}{V_{\text{body}}} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{\text{mol of O}_2 \text{ used}}{(\text{m}^3 \text{ of body}) \cdot \text{s}}$$

- دانسیته بدن انسان:

$$\rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ مثال (ادامه):

- حجم بدن انسان:

$$V_{\text{body}} = 75 \text{ kg} \times \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} = 0.075 \text{ m}^3$$

- محاسبه میزان مصرف اکسیژن:

$$\frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = - \frac{6000 \text{ kJ}}{\text{day}} \frac{1 \text{ mol glucose}}{2816 \text{ kJ}} \frac{6 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol glucose}} = -12.8 \frac{\text{mol O}_2}{\text{day}}$$

- در نهایت:

$$-r_{\text{O}_2} = \frac{1}{0.075 \text{ m}^3} \cdot \frac{12.8 \text{ mol O}_2 \text{ used}}{\text{day}} \frac{1 \text{ day}}{24 \times 3600 \text{ s}} = 0.002 \frac{\text{mol O}_2 \text{ used}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

## طراحی راکتورهای شیمیایی

□ مثال: محاسبه سرعت متوسط واکنش در واحد FCC (Fluid Catalytic Cracking)

– هدف: تولید بنزین با شکستن مولکولهای سنگینتر

– ورودی واحد:  $6000 \text{ m}^3$  نفت خام در روز

– دانسیته خوراک:  $900 \text{ kg/m}^3$

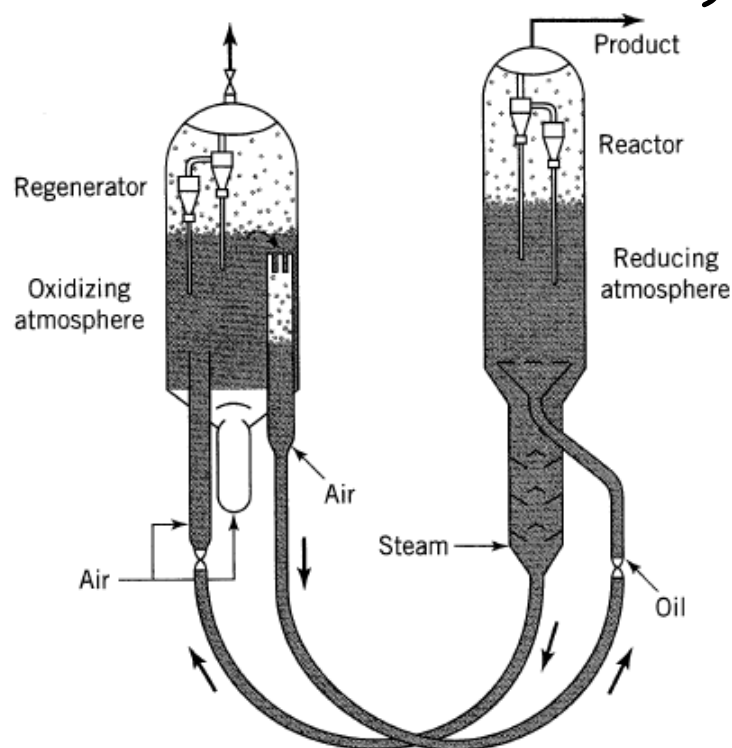
– ابعاد:  $10 \text{ m ID} \times 20 \text{ m height}$

– جرم کاتالیست:  $50000 \text{ kg}$

– با فرض تبدیل 60 درصد از خوراک

– مطلوب است محاسبه سرعت واکنش

• بر حسب جرم کاتالیست

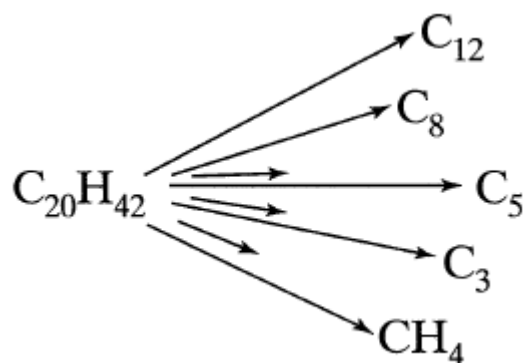


$$\frac{\text{kg feed}}{\text{kg cat} \cdot \text{s}}$$

Figure P1.3 The Exxon Model IV FCC unit.



## طراحی راکتورهای شیمیایی



□ مثال (ادامه):

- مجموعه واکنشهای دخیل در فرایند:
- آنچه در اینجا مورد نظر ماست سرعت کلی است.

$$-r_{oil} = \frac{1}{m_c} \frac{dN_{oil}}{dt} = 0.6 \times \frac{1}{50000 \text{ kg}} \times \frac{6000 \text{ m}^3/\text{day}}{24 \times 3600 \text{ s/day}} \times \frac{900 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3}$$

$$\rightarrow -r_{oil} = 7.5 \times 10^{-4} \frac{\text{kg feed}}{\text{kg cat} \cdot \text{s}}$$

- توجه: با این اطلاعات مسئله، یافتن ارتباط سرعت با غلظتها و دما مقدور نیست.



مهندسان شیمی تهران

www.ChemEng.ir

### مشاوره و پشتیبانی

مشاوره پشتیبانی ۲۴ ساعته

از طریق سایت و تلگرام



فایل های تصویری

تولید محتوای تصویری  
آموزشی مهندسی

دوره های آموزشی

برگزاری دوره های  
تخصصی مهندسی شیمی  
به صورت حضوری و مجازی



جزوات و کتاب های اختصاصی

ارائه جزوات، کتاب ها و نرم افزارهای  
تخصصی مهندسی شیمی



info@ChemEng.ir



021-36601980 , 0935-5930404



<https://telegram.me/chemicalengineering>



<https://www.instagram.com/chemeng.ir>

## سرفصل موضوعات

---

- فصل اول: مقدمه درس
- فصل دوم: سینتیک واکنشهای همگن
- فصل سوم: تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای منقطع
- فصل چهارم: مقدمه ای بر طراحی راکتورها
- فصل پنجم: راکتورهای ایده آل و واکنشهای منفرد
- فصل ششم: طراحی واکنشهای منفرد
- فصل هفتم: طراحی واکنشهای موازی
- فصل هشتم: طراحی واکنشهای پیچیده
- فصل نهم (در صورت امکان): اثرات فشار و دما



# ساعات تدریس

یکشنبه

- ساعت ۱۴ الی ۱۶

سه شنبه

- ساعت ۹:۳۰ الی ۱۰:۴۵

## تماس

□ طرح سوالات، نظرات و تحویل تکالیف از طریق ایمیل:

[chemicalreaction.hut@gmail.com](mailto:chemicalreaction.hut@gmail.com)

□ دسترسی به اسلایدها، منابع درسی، صورت تکالیف و اطلاعاتی ها از طریق وب سایت:

[www.chehut.ir](http://www.chehut.ir)

انجمن علمی مهندسی شیمی

دانشگاه صنعتی همدان

## منابع

---

- Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering. 3rd ed.*, John Wiley & Sons: New York, 1999.

- Fogler H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering. 4th ed.*, Prentice-Hall, 2005.

- لونشپیل اکتاو، طراحی راکتورهای شیمیایی، ترجمه مرتضی سهرابی، ویراسته طباطبایی، انتشارت جهاد دانشگاهی صنعتی امیر کبیر، چاپ دوم، ۱۳۷۴.

## نحوه ارزیابی و مقررات کلاس

---

درصد	تعداد	
۳۰	۲	کوئیز
۲۰	۳	تکلیف
۵۰	۱	امتحان
+۵ (اضافی)	-	حضور در کلاس

---

---

## فصل ۲

# سینتیک واکنشهای همگن

---

---



## سینتیک واکنشهای همگن

---

- در فصل قبل به اطلاعاتی که برای طراحی محیط واکنش یعنی راکتور نیاز داریم، اشاره کردیم.
  
- همانند بسیاری دیگر از شاخه های مهندسی در اینجا نیز هدف اولیه این مطالعات، افزایش بهره وری است.
  - کاهش هزینه احداث واحد
  - افزایش تولید
  - کاهش ضایعات
    - محصول بی کیفیت
    - محصولات جانبی
  - کاهش مخاطرات
    - پیشبینی رفتار سیستم در شرایط اضطراری

# سینتیک واکنشهای همگن

---

□ گفتیم که باید رابطه بین سرعت واکنش و پارامترهایی همچون غلظت و دما را بدست آوریم.

□ اهداف این فصل

- تشریح سینتیک واکنشهای شیمیایی
- بیان روابط کلی بین سرعت واکنش و غلظت و دما
- تعریف واکنشهای ابتدایی و پیچیده
- تحلیل مراحل واکنشهای پیچیده

## سینتیک واکنشهای همگن

□ بررسی آثار دما و غلظت بر سرعت واکنش

- این دو مهمترین عواملی هستند که بر سرعت واکنشهای همگن اثر می گذراند.
- اثر این عوامل برای به صورت دو تابع مجزا در نظر گرفته می شود:

$$\text{Reaction rate} \propto \left[ \begin{array}{c} \text{Temperature} \\ \text{dependent} \\ \text{term} \end{array} \right] \times \left[ \begin{array}{c} \text{Concentration} \\ \text{dependent} \\ \text{term} \end{array} \right]$$

$$r_A = kC_A^n = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_A^n$$

$\left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right) \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-n} \text{s}^{-1} \quad \left( \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right)$

□ مثال:

## سینتیک واکنشهای همگن

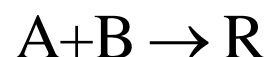
□ بررسی آثار غلظت

□ با توجه به اثر غلظت بر سرعت واکنش، واکنشها به دو دسته تقسیم می شوند:

– واکنشهای ابتدایی (Elementary reactions)

- در این واکنشها فرض می کنیم سرعت واکنش متناسب با تعداد برخورد مولکولهای واکنش دهنده است.
- از طرف دیگر در دمای ثابت تعداد برخوردها متناسب با غلظت واکنش دهنده ها است.

□ مثال:



– اگر چنین واکنشی ابتدایی باشد داریم:

$$-r_A = -r_B = r_R = kC_A C_B$$

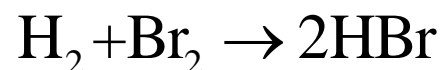
□ واکنشهایی که سرعت واکنش با استوکیومتری تطابق دارد، واکنشهای ابتدایی هستند.

## سینتیک واکنشهای همگن

□ بررسی آثار غلظت

– واکنشهای غیر ابتدایی (Non-elementary reactions)  
 • وقتی سرعت واکنش ارتباطی با استوکیومتری نداشته باشد.

□ مثال:



– اگر چنین واکنشی ابتدایی بود:

$$r_{\text{HBr}} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]$$

– اما در عمل چنین سینتیکی گزارش شده است:

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



# سینتیک واکنشهای همگن

## □ تعاریف مهم

- درجه واکنش (Order of reaction)
- برای واکنشهایی به فرم زیر تعریف می شود:

$$r = k C_A^a C_B^b C_C^d$$

## □ مثال:

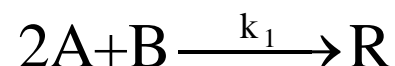
- درجه واکنش نسبت به جزء A: a
- درجه واکنش نسبت به جزء B: b
- درجه واکنش نسبت به جزء C: c
- درجه کلی واکنش: n = a + b + c
- درجه واکنش می تواند مثبت، منفی یا حتی کسری باشد.

## سینتیک واکنشهای همگن

□ تعریف مهم

– مولکولاریته (Molecularity)

- تعداد مولکولهایی که در واکنش دخالت دارند.
- این مولکولها در برخورد هزمان با یکدیگر منجر به تولید محصول می شوند.
- برای واکنشهای ابتدایی تعریف می شود.



□ مثال:

• مولکولاریته این واکنش ۳ است.

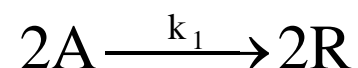
– مولکولاریته ۱، ۲ یا ندرتا ۳ می تواند.

□ سؤال: چرا مولکولاریته بیشتر از ۳ گزارش نشده است؟

## سینتیک واکنشهای همگن

□ چند نکته

- معادله سینتیک واکنشهای ابتدایی معمولا طوری نوشته می شود که بیانگر مولکولاریته و درجه واکنش باشد.

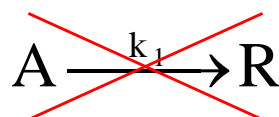


□ مثال:

- چنین معادله ای نتیجه می دهد:

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

- در این درس بیان این واکنش به صورت زیر درست نیست:





## سینتیک واکنشهای همگن

□ چند نکته

- در صورتی که چند واکنش دهنده یا محصول با نسبتهای استوکیومتری متفاوت در واکنش نقش داشته باشند، ثابت سرعت باید برای هر یک از اجزاء تعیین شود.



□ مثال:

- چنین معادله ای نتیجه می دهد:

$$-r_B = k_B C_B C_D^2 \quad -r_D = k_D C_B C_D^2 \quad r_T = k_T C_B C_D^2$$

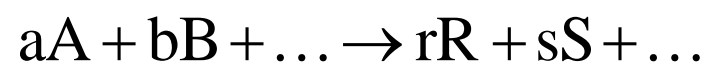
- اما با توجه به استوکیومتری:

$$-r_B = -\frac{1}{2}r_D = \frac{1}{3}r_T \rightarrow k_B = \frac{1}{2}k_D = \frac{1}{3}k_T$$

## سینتیک واکنشهای همگن

□ چند نکته

- اگر واکنش کلی زیر را داشته باشیم:



- با توجه به استوکیومتری رابطه زیر بین سرعتها برقرار است:

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

# سینتیک واکنشهای همگن

---

□ تعاریف مهم

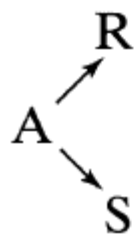
- واکنشهای منفرد (Single reactions)
  - واکنشهایی که تنها توسط یک معادله سرعت یا استوکیومتری بیان شوند.
- واکنشهای چندگانه (Multiple reactions)
  - واکنشهایی که توسط چند معادله سرعت یا استوکیومتری بیان شوند.

# سینتیک واکنشهای همگن

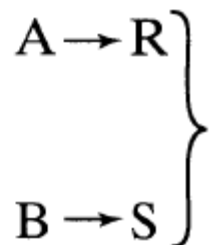
□ دسته بندی واکنشهای چند گانه



– واکنشهای سری (Series reactions)



and



– واکنشهای موازی (Parallel reactions)

competitive

side by side



– واکنشهای پیچیده

• ترکیبی از موارد فوق

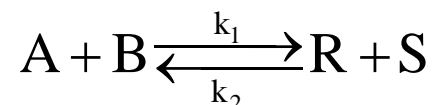
– در مثال فوق واکنشها نسبت به B موازی و نسبت به سایر اجزاء سری هستند.



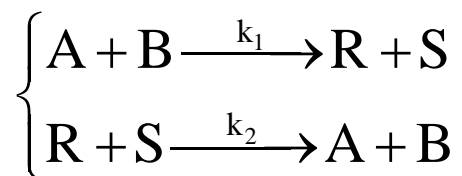
## سینتیک واکنشهای همگن

□ دسته بندی واکنشهای چندگانه (ادامه)

- واکنشهای برگشت پذیر (Reversible reactions)



- واکنشهای برگشت پذیر را می توان ترکیبی از واکنشهای منفرد در نظر گرفت.



## سینتیک واکنشهای همگن

□ چند نکته

– بُعد ثابت سرعت واکنش  $k$  با توجه به رابطه سرعت تغییر می کند.

$$r_A = kC_A^n$$

□ مثال:

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}\right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^{1-n} \text{ s}^{-1}$$

– در بررسی سرعت واکنشها از سایر متغیرهای مرتبط با غلظت ممکن است استفاده کنیم.

• بعد ثابت سرعت واکنش متعاقبا تغییر می کند.

• مثال: فشار جزئی

$$-r_A = k p_A p_B$$

– تسهیل در نمادگذاری غلظت

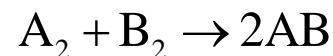
$$C_A \equiv [A]$$

## سینتیک واکنشهای همگن

□ بدست آوردن مکانیزم واکنشهای غیر ابتدایی

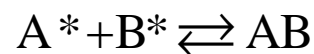
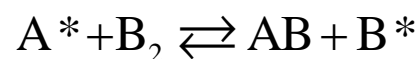
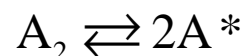
- در بررسی واکنشهای غیر ابتدایی، آنها را **مجموعه ای از واکنشهای ابتدایی** فرض می کنیم.

□ مثال:



- فرض کنید می دانیم که این واکنش غیر ابتدایی است.

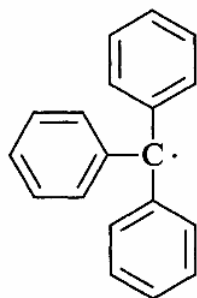
- می توانیم مجموعه ای از واکنشهای ابتدایی زیر را در نظر بگیریم:



- ترکیبات ستاره دار ترکیبات واسطه هستند که ممکن است در مقادیر بسیار اندک تشکیل شوند و قابل مشاهده یا اندازه گیری نباشند.

## سینتیک واکنشهای همگن

Triphenylmethyl  
(A stable radical)



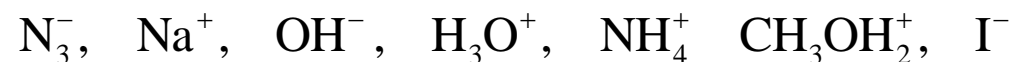
□ بعضی از ترکیبات واسطه مهم

1. رادیکالهای آزاد (Free radicals)

• اغلب ناپایدار هستند.

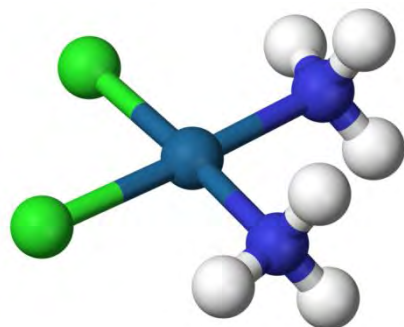


2. یونها و ترکیبات قطبی ناپایدار





## سینتیک واکنشهای همگن



Cisplatin

[http://en.wikipedia.org/wiki/Coordination\\_complex](http://en.wikipedia.org/wiki/Coordination_complex)

□ بعضی از ترکیبات واسطه مهم

3. کمپلکسهای گذرا (Transition complexes)

- ترکیبی ناپایدار از چندین مولکول
- در اثر برخورد مولکلهای ایجاد می شوند.

4. مولکولهای فعال با نیمه عمر پایین

- مثلا در یک واکنش سری که سرعت مصرف ماده میانی بسیار بیشتر از سرعت تولید آن است.

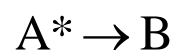
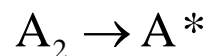


## سینتیک واکنشهای همگن

### □ مکانیزمهای واکنشهای غیر ابتدایی

1. واکنشهای غیر زنجیره ای (*Nonchain reactions*)

- در این واکنشها ماده واسطه در واکنش اول تولید و در واکنش دوم مصرف می شود.



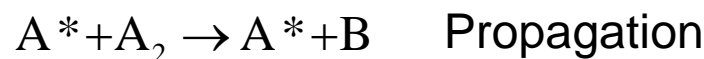
2. واکنشهای زنجیره ای (*Chain reactions*)

• مرحله شروع (Initiation): مواد واسطه در این مرحله تولید می شوند.

• مرحله انتشار (Propagation): مواد واسطه با مواد اولیه ترکیب می شوند.

- طول زنجیره ها در این مرحله زیاد می شود.

• مرحله اختتام (Termination): مواد واسطه از چرخه واکنش خارج می شوند.





# سینتیک واکنشهای همگن

□ بررسی چند واکنش پیچیده

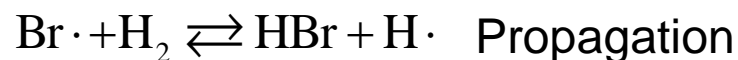
1. رادیکالهای آزاد، واکنشهای زنجیره ای

- واکنش هیدروژن با برم  

$$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$$

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

- این واکنش را توسط مکانیزم زیر می توان توجیه کرد:



## سینتیک واکنشهای همگن

□ بررسی چند واکنش پیچیده (ادامه)

2. ماده واسطه مولکولی، واکنش غیر زنجیره ای

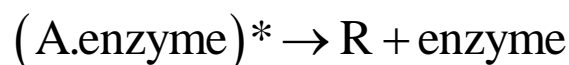
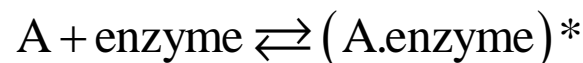


– برای چنین واکنشهایی معادله سرعت زیر ارائه شده است:

$$r_R = \frac{k[A][E_0]}{[M] + [A]}$$

Constant  $\curvearrowright$

– این واکنش را توسط مکانیزم زیر می توان توجیه کرد:



– در چنین واکنشهایی غلظت ماده واسطه ممکن است به حدی برسد که قابل اندازه گیری باشد.

– در این حالت فرضیات خاصی برای حل مسئله مورد نیاز است.

## سینتیک واکنشهای همگن

□ بررسی چند واکنش پیچیده (ادامه)

3. کمپکسهای گذرا، واکنش غیر زنجیره ای



– این واکنش در شرایط مختلف رفتار درجه ۱، ۲ یا ترکیبی از اینها نشان می دهد.

– چنین رفتاری با در نظر گرفتن تولید برخی ترکیبات واسطه پر انرژی توجیه می شود.



## سینتیک واکنشهای همگن

□ فرضیات سینتیکی مواد واسطه

- حالت ۱: حالت پایای تقریبی (Steady state approximation)
- در این حالت مقدار ماده واسطه آنچنان ناچیز است که قابل مشاهده نیست.
- از طرف دیگر نرخ تغییرات ماده واسطه را می توان ناچیز در نظر گرفت:

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

- یعنی نرخ تولید و مصرف ماده واسطه تقریباً صفر است.



# سینتیک واکنشهای همگن

□ فرضیات سینتیکی مواد واسطه (ادامه)

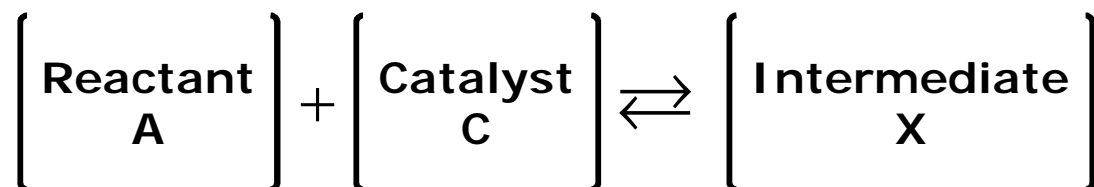
– حالت ۲: تعادل تقریبی

- فرض کنید کاتالیستی در محیط همگن وجود دارد.
- این کاتالیست در مقادیر قابل توجه با واکنش دهنده ها در حال واکنش است.
- در این حالت می توان فرض کرد:

$$[C] + [X] = [C_0]$$

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

- و همچنین می توان فرض کرد:
- یا معادلا در حالت تعادل هستیم:





## سینتیک واکنشهای همگن

□ فرضیات سینتیکی مواد واسطه (ادامه)

– حالت ۲: تعادل تقریبی (ادامه)

• با توجه به تعادل داریم:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[X]}{[A][C]}$$

□ نکات و فرضیات حل مسائل مربوط به بدست آوردن مکانیزم

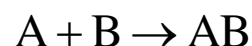
1. تمام واکنشها از واکنشهای ابتدایی تشکیل شده اند.
2. معمولاً سعی می شود غلظت ماده واسطه از معادلات حذف شود.
3. از بعضی ثوابت در مقابل دیگر ثوابت می توان صرف نظر کرد.



## سینتیک واکنشهای همگن

□ مثال: در جستجوی مکانیزم یک واکنش

– واکنش برگشت ناپذیر زیر از نظر سینتیکی بررسی شده است:



– نتایج آزمایش به خوبی نشان می دهند که سرعت واکنش از معادله زیر پیروی می کند:

$$r_{AB} = kC_B^2$$

– چه مکانیزمی برای این واکنش پیشنهاد می کنید اگر:

- واکنش از نوع زنجیره ای نباشد.
- ماده واسطه ترکیبی از مولکولهای واکنش دهنده است.

□ حل:

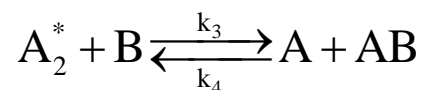
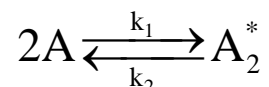
– بدیهی است که واکنش غیر ابتدایی است.

## سینتیک واکنشهای همگن

□ مثال: در جستجوی مکانیزم یک واکنش (ادامه)

– مدل ۱:

• مکانیزم زیر را فرض می کنیم:



• سرعت واکنش تولید و مصرف  $A_2^*$  را محاسبه می کنیم.

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A][AB]$$

• با توجه به مطالب قبلی می توان سرعت واکنش ماده واسط را صفر در نظر گرفت:

$$r_{A_2^*} \cong 0 \quad (\text{Steady state approximation})$$

## سینتیک واکنشهای همگن

□ مثال: در جستجوی مکانیزم یک واکنش (ادامه)

- بنابراین می توان غلظت ماده واسطه را بر حسب سایر اجزاء بدست آورد:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2}k_1[A]^2 + k_4[A][AB]}{k_2 + k_3[B]}$$

- اگر این مقدار را در معادله سرعت AB جایگذاری کنیم:

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A][AB]}{k_2 + k_3[B]}$$

- که این رابطه سرعت واکنش را بر حسب مقادیر قابل اندازه گیری ارائه می دهد.
- بدیهی است که این رابطه با رابطه تجربی بدست آمده از آزمایش سازگار نیست.

## سینتیک واکنشهای همگن

□ مثال: در جستجوی مکانیزم یک واکنش (ادامه)

- فرض مهم: در حالت کلی می توان برخی ثوابت را به طور مناسب کوچک در نظر گرفت.
- مثلاً اگر  $k_2$  خیلی کوچک در نظر گرفته شود:

$$r_{AB} = \frac{1}{2}k_1[A]^2$$

- اما این رابطه با نتایج تجربی سازگار نیست. پس فرضیات ما غلط است.
- اگر  $k_4$  کوچک فرض شود هم به نتیجه مطلوب نمی رسیم:

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

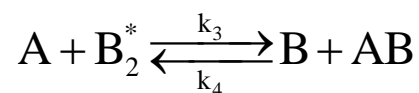
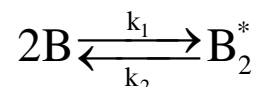
- بنابراین نتیجه می گیریم که فرض اولیه اشتباه بوده است.

## سینتیک واکنشهای همگن

□ مثال: در جستجوی مکانیزم یک واکنش (ادامه)

– مدل ۲:

• مکانیزم زیر را فرض می کنیم:



• که در نتیجه:

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[A][B]^2 - k_2k_4[B][AB]}{k_2 + k_3[A]}$$

• که اگر همان فرض کوچک بودن  $k_2$  را لحاظ کنیم به نتیجه مطلوب می رسیم:

$$r_{AB} = k[B]^2$$

## سینتیک واکنشهای همگن

### □ بررسی آثار دما

– گفتیم که برای اغلب واکنشها به خصوص واکنشهای ابتدایی آثار غلظت و دما به صورت دو عامل جدا ظاهر می شوند.

□ اثر دما بر اساس قانون آرنیوس (Arrhenius' law)

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

- که  $k_0$  فاکتور برخورد (Frequency factor) گفته می شود.
- $E$  انرژی فعالسازی (Activation energy) است.
- در غلظت یکسان اما در دماهای مختلف قانون آرنیوس به صورت زیر نوشته می شود:

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

# سینتیک واکنشهای همگن

□ رسم مقادیر  $k$  بر حسب  $1/T$

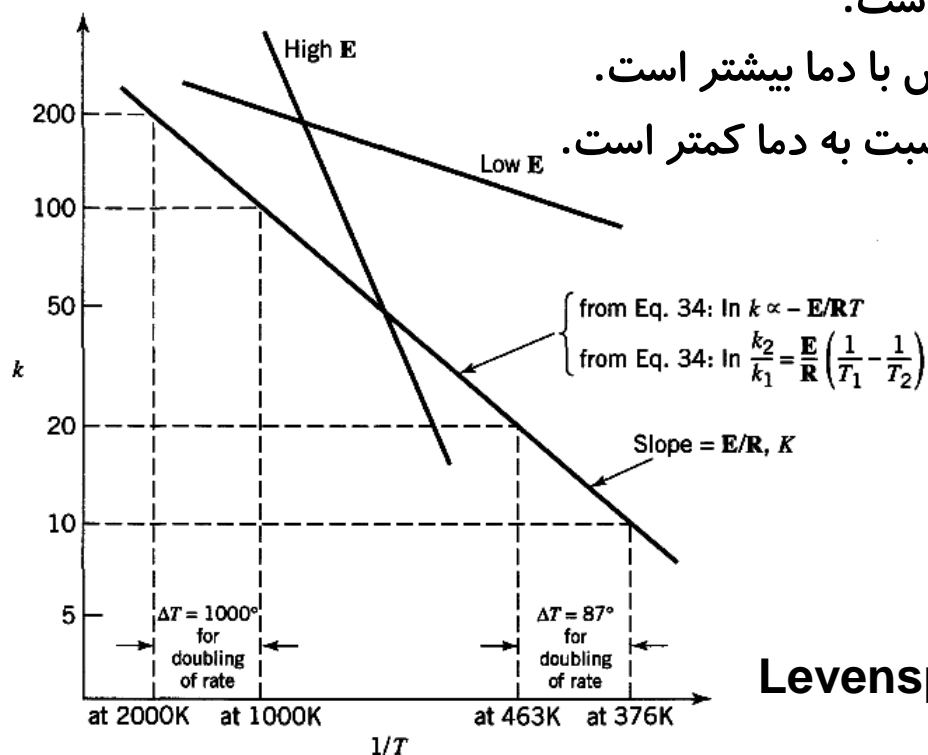
– حاصل ترسیم در دستگاه لگاریتمی خط راست است با شیب  $-E/R$ .

– هرچه انرژی اکتیواسیون بیشتر باشد شیب بیشتر است.

• به عبارت دیگر میزان تغییرات سرعت واکنش با دما بیشتر است.

– هرچه دما بالاتر باشد، حساسیت سرعت واکنش نسبت به دما کمتر است.

– تغییرات دما اثری بر  $k_0$  ندارد.



Levenspiel, Chapter 2, P 28

## سینتیک واکنشهای همگن

□ بررسی تغییرات سرعت واکنش در دماهای مختلف برای مقادیر مختلف E

**Table 2.1** Temperature Rise Needed to Double the Rate of Reaction for Activation Energies and Average Temperatures Shown<sup>a</sup>

Average Temperature	Activation Energy <b>E</b>			
	40 kJ/mol	160 kJ/mol	280 kJ/mol	400 kJ/mol
0°C	11°C	2.7°C	1.5°C	1.1°C
400°C	65	16	9.3	6.5
1000°C	233	58	33	23
2000°C	744	185	106	74

<sup>a</sup> Shows temperature sensitivity of reactions.

**Levenspiel, Chapter 2, P 28**



## سینتیک واکنشهای همگن

□ مثال: برای پاستوریزه کردن شیر در دمای  $63^{\circ}\text{C}$  به  $30$  دقیقه زمان نیاز است. اما این کار در دمای  $74^{\circ}\text{C}$  تنها به  $15$  ثانیه زمان نیاز دارد. انرژی فعالسازی واکنش پاستوریزه کردن را پیدا کنید.

$$t_1 = 30 \text{ min at } T_1 = 63^{\circ}\text{C}$$

$$t_2 = 15 \text{ sec at } T_2 = 74^{\circ}\text{C}$$

- در چنین شرایطی بدون تشریح فرضیات، باید از قانون آرنیوس استفاده کرد.

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

- سرعت واکنش متناسب است با عکس زمان واکنش. بنابراین:

$$\ln \frac{30}{0.25} = -\frac{E}{8.314} \left( \frac{1}{336} - \frac{1}{347} \right)$$

- در نتیجه:

$$E = 422 \text{ KJ/mol}$$



# سینتیک واکنشهای همگن

## □ نکات

- تعیین خصوصیات واکنشها نیاز به اطلاعات و تجربه وسیع دارد.
- در اینجا به نکاتی مهم برای رد یا قبول فرضیات سینتیکی اشاره می کنیم.

## □ نشانه های وجود یک واکنش پیچیده

۱. استوکیومتری پیچیده یا استوکیومتری که با شرایط واکنش تغییر می کند.



۲. مولکولاریته بزرگتر از ۳



۳. عدم همخوانی استوکیومتری با نتایج آزمایش

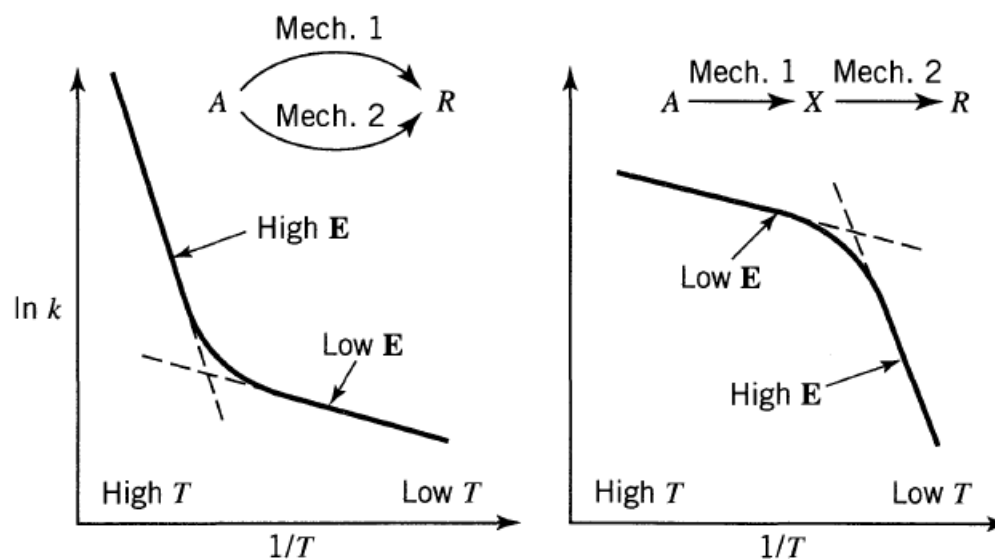
۴. اختلاف قابل توجه مقادیر ثابت واکنش حاصل از آزمایش و تئوریهای مربوطه

# سینتیک واکنشهای همگن

□ نشانه های وجود یک واکنش پیچیده (ادامه)

۵. تغییرات در انرژی فعالسازی ظاهری ( $E_{obs}$ ) با دما

- در واکنشهای موازی با افزایش دما  $E_{obs}$  افزایش می یابد.
- در واکنشهای سری با افزایش دما  $E_{obs}$  کاهش می یابد.



## سینتیک واکنشهای همگن

□ نکات (ادامه)

- اصل برگشت پذیری میکروسکوپی:

۱. یک مکانیزم باید برای هر دو جهت واکنش قابل توجیه باشد.

- مثال:  $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

• اگر واکنش رفت ابتدایی تلقی شود، واکنش برگشت نیز باید ابتدایی باشد که منطقی نیست.

۲. تغییراتی همچون گسستن پیوندها، تقسیم مولکولها یا تشکیل آنها تک به تک و به صورت واکنشهای ابتدایی اتفاق می افتد.

## سینتیک واکنشهای همگن

### □ سخن آخر

- حتی با علم کنونی امکان پیشبینی کلیه خواص واکنشهای شیمیایی وجود ندارد.
- برای مقاصد عملی به ناچار به انجام آزمایش متوسل می شویم.
- در فصول آینده جزئیات بیشتری از روشهای تحلیل داده های تجربی ارائه خواهد شد.



---

## فصل ۳

# تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای منقطع

---

## تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای منقطع

---

### □ اهداف فصل

- در اینجا می خواهیم با استفاده از نتایج آزمایش و به کمک روشهای ریاضی پارامترهای مجهول سینتیکی را بدست بیاوریم.
- تمرکز فصل بر نتایج حاصل از راکتورهای منقطع است.

### □ روش کلی انجام کار

۱. بدست آوردن فرم معادله سرعت واکنش به کمک تئوری یا آزمایش
۲. محاسبه پارامترهای مجهول

### □ توجه

- روش محاسبه عموماً شامل حدت و خطا است.

## تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای منقطع

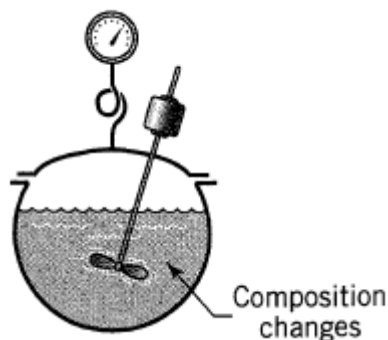
□ برای تحلیل می توان از دو نوع محیط واکنش استفاده کرد:

– محیطهای واکنش منقطع (Batch reactors)

• موضوع این فصل

– محیطهای واکنش پیوسته (Flow reactors)

• موضوع فصلهای بعدی



□ راکتور منقطع چیست؟

– محفظه ای بدون جریان ورودی و خروجی

– مواد در ابتدای واکنش به داخل راکتور ریخته می شوند.

– عموماً در دما و حجم ثابت

– کاملاً همزده (Well mixed)



## تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای منقطع

□ چه کمیتی را اندازه گیری کنیم؟

– غلظت

– فشار

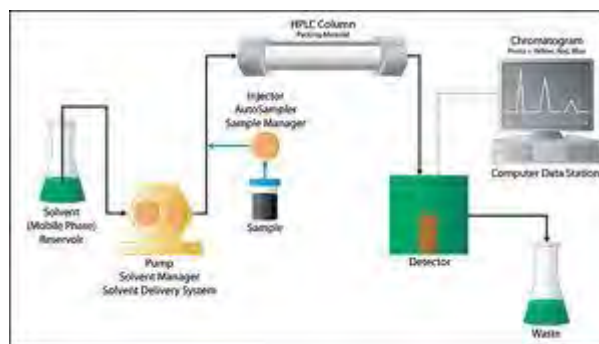
– حجم

– سایر کمیات

• جذب نور

• رسانایی

• pH



A high-performance liquid chromatography (HPLC) unit

□ توجه

– اندازه گیری غلظت در حالت کلی دشوار و پر هزینه است. بنابراین سعی می شود کمیت‌هایی که در ارتباط مستقیم با غلظت هستند، اندازه گیری شوند.

## تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای منقطع

□ روشهای تحلیل داده ها

– روش انتگرالی (Integral)

1. یک معادله خاص سینتیکی حدث زده می شود.
2. از معادله سینتیکی انتگرال گرفته می شود.
3. حاصل انتگرال به فرم مناسب رسم می شود.
4. مجهولات به کمک برازش محاسبه می شوند.
5. در صورت قابل قبول بودن برازش، رابطه سینتیکی را می پذیریم.

– روش دیفرانسیلی (Differential)

1. محاسبه عبارت:  $r = (1/V)(dN/dt)$
2. محاسبه پارامترهای مجهول به کمک برازش منحنی یا روشهای دیگر

## تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای منقطع

---

□ مزایا و معایب هر یک از روشها

– روش انتگرالی (Integral)

- محدود به یک معادله خاص
- نسبتا ساده
- برای روابط سینتیکی ساده

• مناسب برای داده های پراکنده و آلوده به نویز

– روش دیفرانسیلی (Differential)

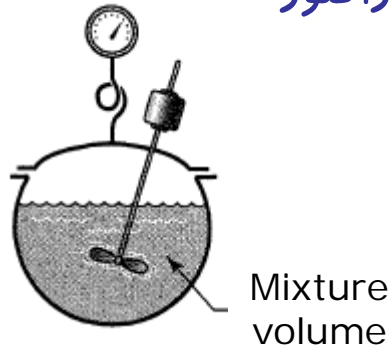
- برای سیستمهای پیچیده تر بدون نیاز به پیش فرض رابطه سینتیکی
- نیازمند حجم بیشتری از داده ها
- نیازمند اطلاعات دقیقتر

□ توجه: معمولا در ابتدا روش انتگرالی توصیه می شود.

## راکتور منقطع در حجم ثابت

□ راکتور منقطع در حجم ثابت (Constant-volume batch reactor)

□ توجه: در این مبحث منظور از حجم، حجم مخلوط واکنش است نه کل راکتور



– در حالت کلی برای این نوع راکتور داریم:

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

– اما برای حالت حجم ثابت می توان نوشت:

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

## راکتور منقطع در حجم ثابت

□ راکتور منقطع در حجم ثابت (ادامه)

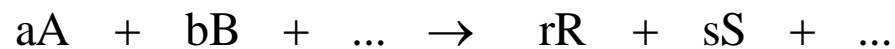
- برای گاز ایده آل:

$$C_i = \frac{p_i}{RT} \Rightarrow r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt}$$

□ حالت خاص: گاز ایده آل با تغییر تعداد مولها

- برای چنین حالتی، یک روش ساده وجود دارد.

- واکنش کلی زیر را در نظر بگیرید:



$$\text{At time } t=0: \quad N_{A0} \quad N_{B0} \quad \dots \quad N_{R0} \quad N_{S0} \quad N_{\text{inert}}$$

$$\text{At time } t=t: \quad N_{A0} - ax \quad N_{B0} - bx \quad \dots \quad N_{R0} + rx \quad N_{S0} + sx \quad N_{\text{inert}}$$

## راکتور منقطع در حجم ثابت

□ حالت خاص: گاز ایده آل با تغییر تعداد مولها (ادامه)

– تعداد کل مولها در ابتدای واکنش:

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

– تعداد کل مولها در زمان  $t$ :

$$N = N_{A0} - ax + N_{B0} - bx + \dots + N_{R0} + rx + N_{S0} + sx + \dots + N_{\text{inert}}$$

– که می توان نوشت:

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

– بنابر تعریف:

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

## راکتور منقطع در حجم ثابت

□ حالت خاص: گاز ایده آل با تغییر تعداد مولها (ادامه)

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

- از طرف دیگر، برای گاز ایده آل داریم:

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

- با جایگذاری X از معادلات قبلی:

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

- با ضرب طرفین در RT:

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

- که می توان نوشت:

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

- به طور مشابه برای محصول R:

- در این روابط  $\pi_0$  و  $\pi$  به ترتیب فشار کل اولیه و نهایی سیستم هستند.

## راکتور منقطع در حجم ثابت

---

□ حالت خاص: گاز ایده آل با تغییر تعداد مولها (ادامه)

– توجه:

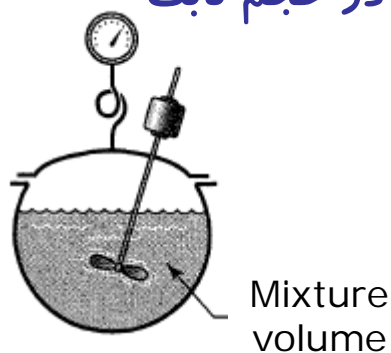
- در این روابط استوکیومتری باید دقیقا مشخص باشد.
- این روابط قابل اعمال به روابط سینتیکی چندگانه نیست.
- از روی تغییرات  $\pi$  می توان تغییرات  $\rho_A$  و در نتیجه سرعت واکنش را بدست آورد.



## میزان تبدیل

□ تعریف: میزان تبدیل (Conversion- $X_A$ ) برای راکتورهای منقطع در حجم ثابت

- میزانی از واکنش دهنده A که به محصولات تبدیل شده است:



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

$$0 \leq X_A \leq 1$$

- در حجم ثابت می توان نوشت:

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

- به فرم دیگر:

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

## میزان تبدیل

□ برای بیان معادلات سینتیکی بر حسب تبدیل:

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

□ تعریف میزان تبدیل (Conversion- $X_A$ ) در حالت کلی

$$X_A \equiv \frac{\text{مقداری از A که واکنش داده است}}{\text{مقداری از A که وارد راکتور شده است}}$$

$$0 \leq X_A \leq 1$$

- برای راکتورهای جریان‌ی مقدار ورود و مصرف را می‌توان بر حسب زمان تعریف کرد.
- سایر اشکال تعریف میزان تبدیل در بخشهای دیگر درس ارائه خواهد شد.

## روش انتگرالی

□ تفسیر نتایج آزمایش به کمک روش انتگرالی

- تأکید می شود هدف ما بدست آوردن پارامترهای مجهول یک رابطه سینتیکی است.
- در اغلب موارد فرم معادله سینتیکی باید از ابتدا حدت زده شود.

□ معادله درجه اول تک مولکولی و برگشت ناپذیر



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

- پارامتر مجهول:  $k$

$$\frac{dC_A}{C_A} = -kdt$$

- می توان نوشت:

- از طرفین معادله انتگرال می گیریم:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t -kdt \Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt$$

## روش انتگرالی

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

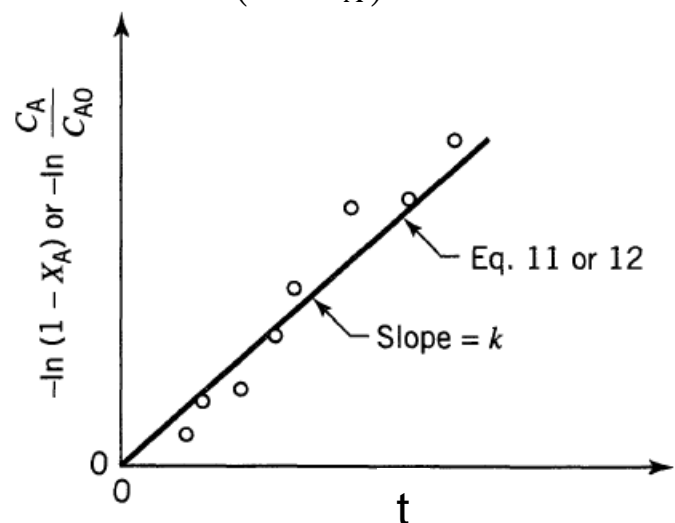
□ معادله درجه اول تک مولکولی و برگشت ناپذیر (ادامه)

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

- مشابه بر حسب میزان تبدیل می توان نوشت:

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

- به طریق مشابه:



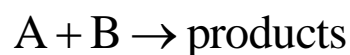
- روش ترسیمی محاسبه k:

- اگر برازش خوب بود فرض سینتیکی درست است.

• مقدار k نیز بدست می آید.

Levenspiel, Chapter 3, P 42.

## روش انتگرالی



□ معادله درجه دوم دو مولکولی و برگشت ناپذیر

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

- توجه کنید که مقدار مصرف شده از A و B برابر و در هر لحظه مساوی  $C_{A0}X_A$  است.

- بنابراین رابطه فوق را می توان بر حسب  $X_A$  باز نویسی کرد:

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

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2 (1 - X_A)(M - X_A) \quad \text{- باز هم باز نویسی:}$$

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = kC_{A0} \int_0^t dt \quad \text{- باز نویسی و نوشتن به فرم انتگرالی:}$$

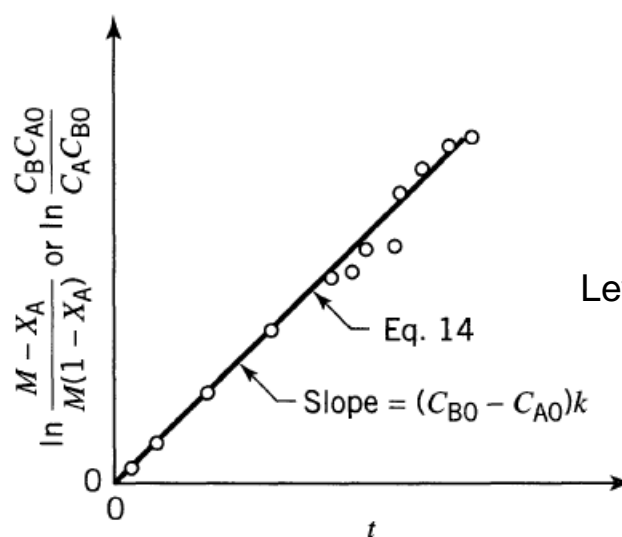
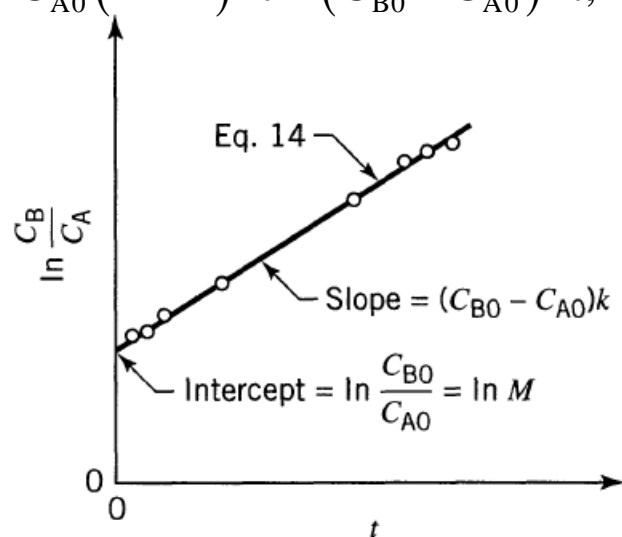
## روش انتگرالی

□ معادله درجه دوم دو مولکولی و برگشت ناپذیر

- پس از تفکیک کسرها و انتگرالگیری، نتیجه را به چند فرم می توان نوشت:

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

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



Levenspiel, Chapter 3, P 43.

## روش انتگرالی

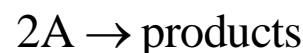
□ معادله درجه دوم دو مولکولی و برگشت ناپذیر (ادامه)

□ حالت استثنا  $C_{B0} \gg C_{A0}$

- اگر  $C_{B0}$  بسیار بزرگتر از  $C_{A0}$  باشد،  $C_B$  در طول آزمایش تقریباً ثابت می ماند.  
• واکنش درجه دو به یک واکنش شبه درجه یک تبدیل می شود.

□ حالت استثنا  $C_{A0} = C_{B0}$

- اگر مواد اولیه به نسبت استوکیومتری در راکتور قرار گرفته باشند، می توان نوشت:



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

- پس از انتگرالگیری:

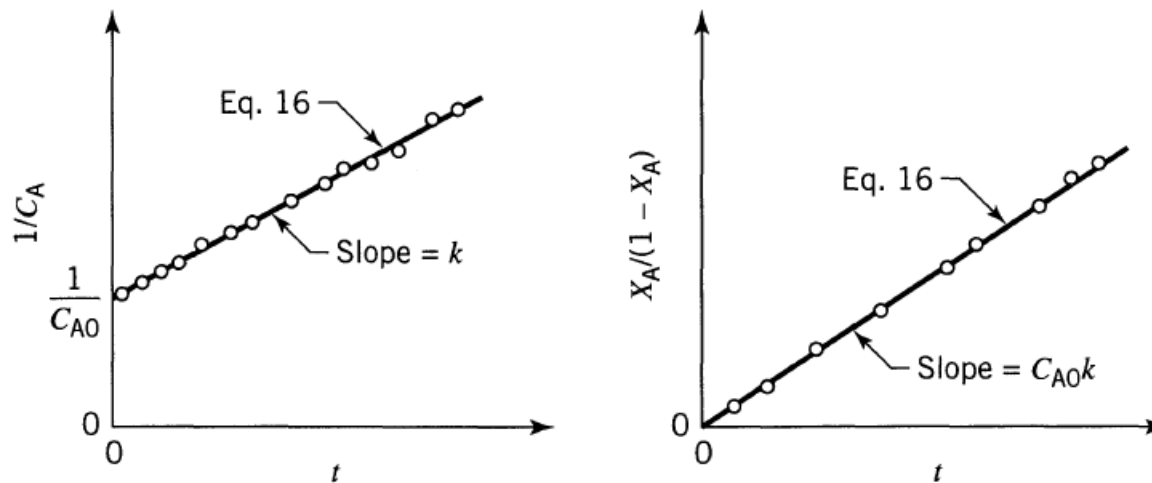
$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt$$

## روش انتگرالی

□ حالت استثنا  $C_{A0} = C_{B0}$  (ادامه):

- از نمودارهای رسم شده مشخص است که کار کردن با این حالت آسانتر است.

□ توجه: در حالت کلی استوکیومتری بر روش انتگرالی و شکل نهایی فرمولها اثر می گذارد.

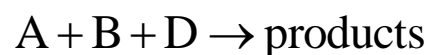


Levenspiel, Chapter 3, P 44.



## روش انتگرالی

□ معادله درجه سوم سه مولکولی و برگشت ناپذیر



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

$$-r_A = -C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^3 (1 - X_A) \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A \right) \left( \frac{C_{D0}}{C_{A0}} - X_A \right) \quad - \text{ یا بر حسب } X_A:$$

$$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{D0})} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B0} - C_{D0})(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_{B0}}{C_B} \quad - \text{ در نهایت:}$$

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

## روش انتگرالی

- معادله درجه سوم سه مولکولی و برگشت ناپذیر (ادامه)
- اغلب واکنشهای سه مولکولی از یکی از دو حالت زیر پیروی می کنند:

- حالت ۱:  $A + 2B \rightarrow \text{products}$  with  $-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2$

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

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

- بعد از انتگرالگیری:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(2C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0}C_B} + \ln \frac{C_{A0}C_B}{C_A C_{B0}} = (2C_{A0} - C_{B0})^2 kt \quad \text{for } M \neq 2 \\ \frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 8kt \quad \text{for } M = 2 \end{array} \right.$$

## روش انتگرالی

□ معادله درجه سوم سه مولکولی و برگشت ناپذیر (ادامه)



- بعد از انتگرالگیری:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0} C_B} + \ln \frac{C_{A0} C_B}{C_{B0} C_A} = (C_{A0} - C_{B0})^2 kt \quad \text{for } M \neq 1 \\ \frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2kt \quad \text{for } M = 1 \end{array} \right.$$

## روش انتگرالی

□ معادله درجه n

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

- معمولا وقتی مکانیزم واکنش مشخص نیست، از این معادله استفاده می شود.
- پس از انتگرالگیری:

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

- درجه واکنش n مستقیما قابل محاسبه نیست.
- روشهای بدست آوردن درجه واکنش (n):
  - حدت و خطا
  - روش نیمه عمر
  - روش دیفرانسیلی

## روش انتگرالی

□ معادله درجه  $n$  (ادامه)

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

□ بررسی حالت  $n > 1$ :

- در این حالت بر اساس حاصل انتگرال، غلظت  $A$  در زمان محدود صفر نمی شود.

□ بررسی حالت  $n < 1$ :

- در این حالت غلظت  $A$  در زمان  $t_e$  صفر و پس از آن منفی می شود:

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

- برای سیستمهای واقعی در غلظتهای بسیار پایین، درجه واکنش به یک میل می کند.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای درجه صفر

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

- سرعت واکنش تابع غلظت واکنش دهنده نیست.
- معمولا در غلظتهای بالا اتفاق می افتد.
- سرعت واکنش تابع سایر عوامل همچون شدت تابش، سطح کاتالیست و ... است.

- پس از حل:

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

در این حالت غلظت A تابع خطی زمان است.

## روش انتگرالی

□ بدست آوردن درجه کلی واکنشهای برگشت ناپذیر به روش نیمه عمر  $t_{1/2}$

– برای واکنش به فرم کلی



– اگر ترکیبات واکنش دهنده به نسبت استوکیومتری در راکتور قرار داده شوند:

– در تمام طول واکنش، واکنش دهنده ها به نسبت استوکیومتری باقی خواهند ماند:

$$\frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{C_B}{C_A} = \frac{\beta}{\alpha}$$

• در این حالت می توانیم غلظت همه واکنش دهنده ها را بر حسب A بنویسیم:

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

## روش انتگرالی

□ بدست آوردن درجه کلی واکنشهای برگشت ناپذیر به روش نیمه عمر  $t_{1/2}$  (ادامه)

- طبق تعریف:

$$-r_A = \tilde{k} C_A^n$$

$$\tilde{k} = k \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^b \dots \quad n = a + b + \dots$$

- پس از انتگرالگیری:

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1) \tilde{k} t \quad n \neq 1$$

□ تعریف: نیمه عمر واکنش  $t_{1/2}$

- زمانی که غلظت اولیه به نصف کاهش یابد:

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

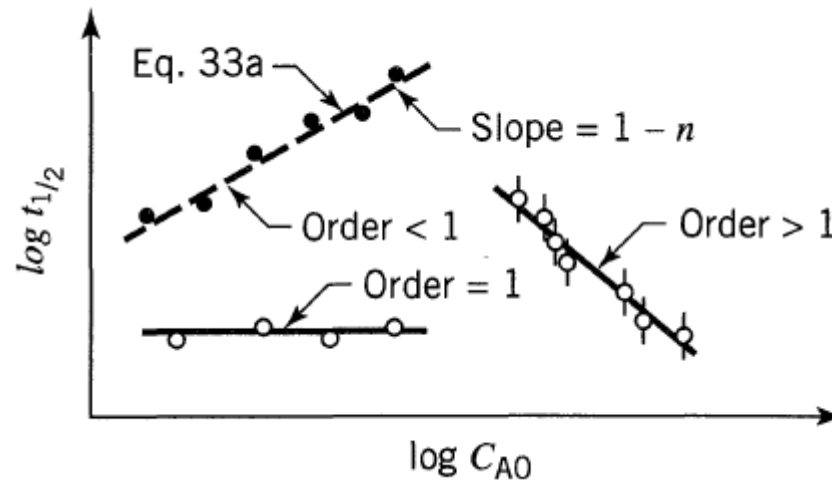


## روش انتگرالی

□ بدست آوردن درجه کلی واکنشهای برگشت ناپذیر به روش نیمه عمر  $t_{1/2}$  (ادامه)  
 - نیمه عمر واکنش  $t_{1/2}$ :

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

- این معادله نشان می دهد که در دستگاه لگاریتمی رسم  $t_{1/2}$  بر حسب  $C_{A0}$  خطی با شیب  $1-n$  می دهد.



Levenspiel, Chapter 3, P 49.

## روش انتگرالی

□ بدست آوردن درجه کلی واکنشهای برگشت ناپذیر به روش نیمه عمر  $t_{1/2}$  (ادامه)

– نیمه عمر واکنش  $t_{1/2}$ :

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

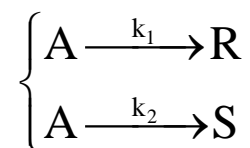
□ توجه

- برای واکنشهای با درجه  $n$  **بزرگتر** از ۱ ( $n > 1$ ) با افزایش  $C_{A0}$   $t_{1/2}$  **کاهش** می یابد.
- برای واکنشهای با درجه  $n$  **کوچکتر** از ۱ ( $n < 1$ ) با افزایش  $C_{A0}$   $t_{1/2}$  **افزایش** می یابد.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای موازی برگشت ناپذیر

- حالت ساده زیر را در نظر بگیرید که A در دو مسیر موازی تجزیه می شود:



- روابط سینتیکی برای سه جزء:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A \quad r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A \quad r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

- در اینجا دو مجهول وجود دارد و حداقل به دو معادله برای محاسبه آنها نیاز است.

• به عبارت دیگر حداقل غلظت دو جزء باید دنبال شود.

- توجه: در این مسئله  $C_A + C_R + C_S$  مقداری ثابت است.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای موازی برگشت ناپذیر (ادامه)

– از معادله  $r_A$  بدست می آوریم:

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

– که رسم این خط  $k_1 + k_2$  را می دهد.

– اما از تقسیم رابطه  $r_R$  بر  $r_S$  بدست می آید:

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

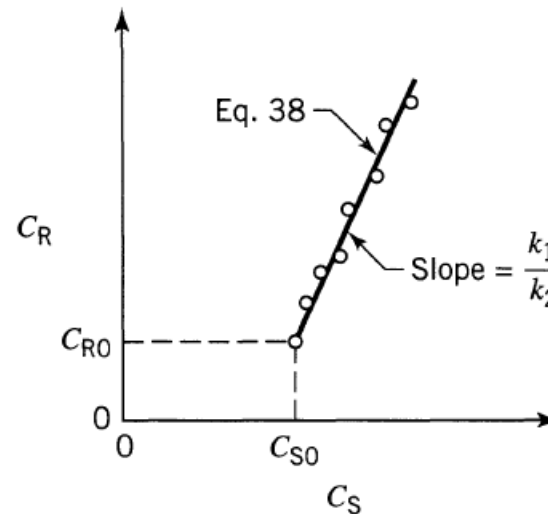
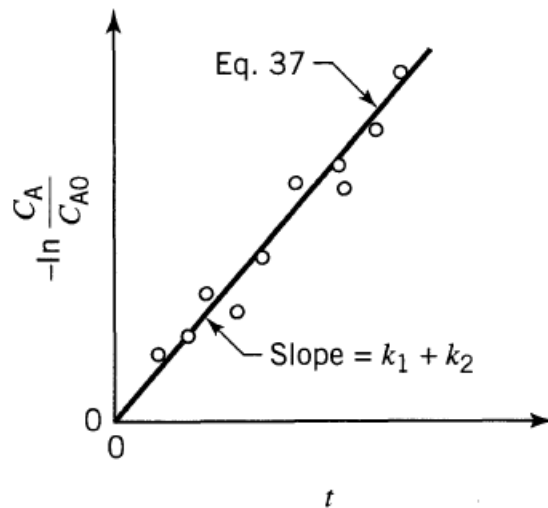
– که با انتگرالگیری بدست می آوریم:

$$\frac{C_R - C_{R0}}{C_S - C_{S0}} = \frac{k_1}{k_2}$$

## روش انتگرالی

□ واکنشهای موازی برگشت ناپذیر (ادامه)

- از رسم فرمول اول  $k_1 + k_2$  را بدست می آوریم.
- از رسم فرمول دوم  $k_1/k_2$  را بدست می آوریم.
- از مجموع نتایج،  $k_1$  و  $k_2$  مستقلا حاصل می شوند.

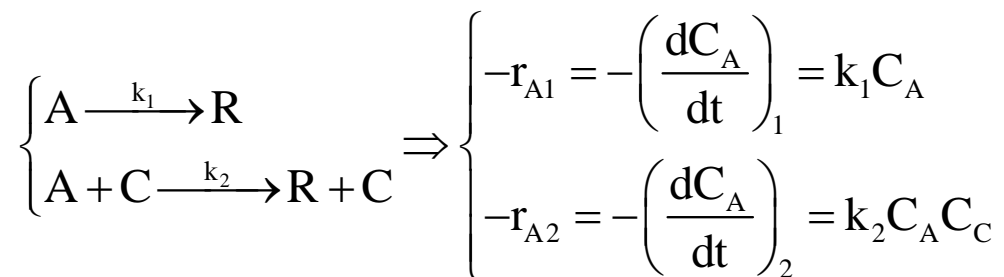


Levenspiel, Chapter 3, P 51.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای کاتالیستی همگن

- فرض کنید واکنش دهنده A به صورت خود به خودی و همچنین تحت تأثیر کاتالیست تجزیه می شود:



- در نتیجه:

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

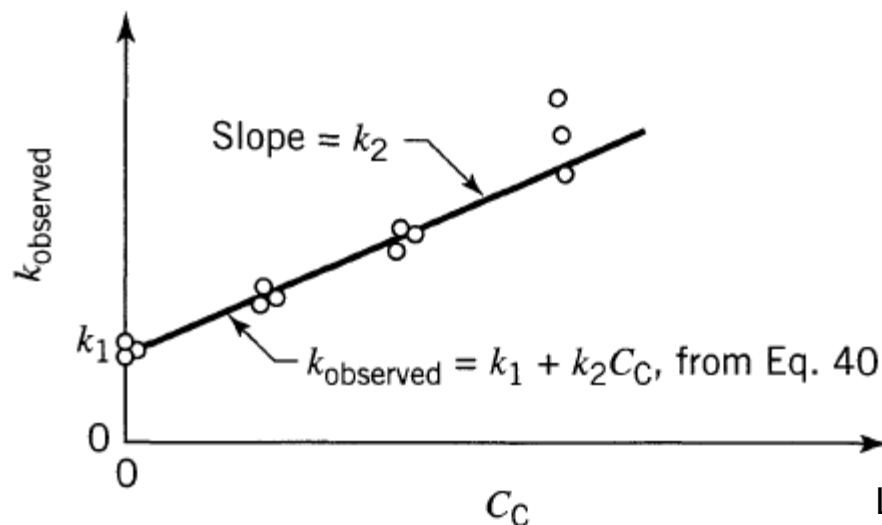
- از آنجایی که غلظت کاتالیست ثابت است، انتگرالگیری به آسانی انجام می شود:

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

## روش انتگرالی

□ واکنشهای کاتالیستی همگن (ادامه)

- در اینجا نیز مشابه حالت قبلی نمی توان مستقیما هر دو مجهول  $k_1$  و  $k_2$  را بدست آورد.
- باید آزمایش را در غلظتهای مختلف کاتالیست انجام داد.
- سپس با رسم  $k_{obs}$  بر حسب  $C_C$ ،  $k_1$  و  $k_2$  را حساب کرد.

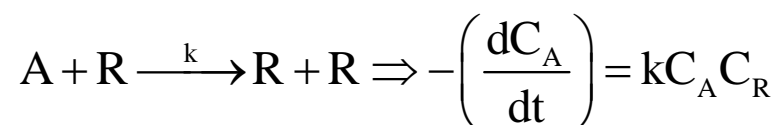


Levenspiel, Chapter 3, P 52.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای اتوکاتالیستی

- خود محصول واکنش نقش کاتالیست را دارد.



- با توجه به معادله سینتیکی باید غلظت محصول را نیز بدانیم.

- اما برای این سیستم مجموع  $C_A$  و  $C_R$  ثابت می ماند.

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

- در نتیجه  $C_R$  بر حسب  $C_A$  بدست می آید. بنابراین:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = kC_A (C_0 - C_A)$$



## روش انتگرالی

□ واکنشهای اتوکاتالیستی (ادامه)

- در نهایت پس از انتگرالگیری:

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

- با توجه به معادله فوق تنها یک مجهول وجود دارد و با ترسیم بدست می آید.

□ نکات

۱. توجه کنید که برای شروع واکنش مقداری از R باید وجود داشته باشد.

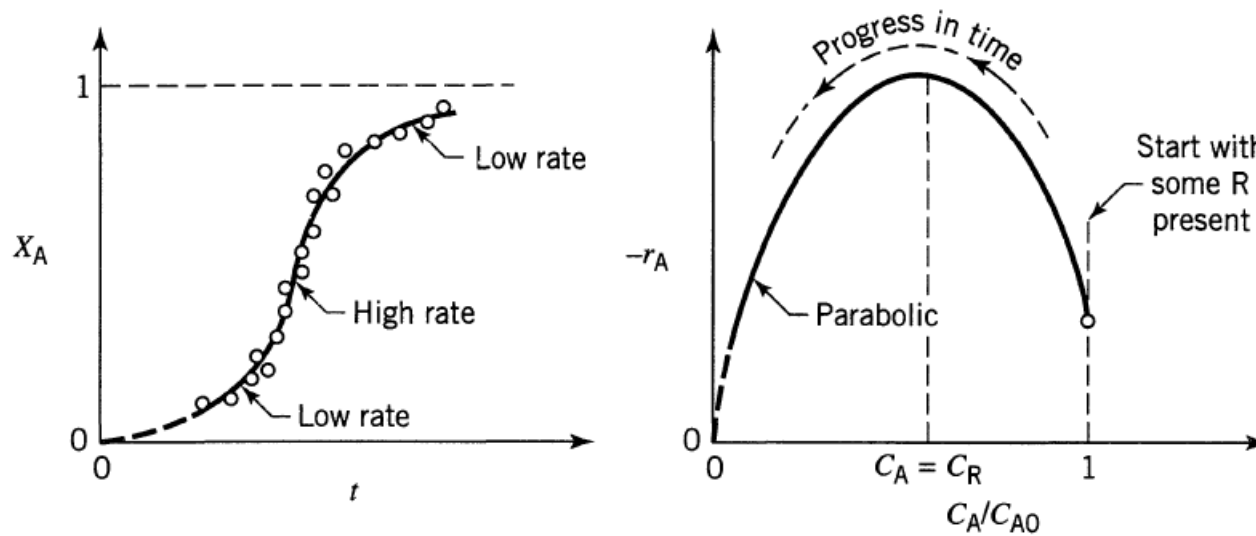
۲. معادله سرعت دارای ماکزیمم است که در نقطه زیر اتفاق می افتد:

$$C_A = C_R = \frac{C_{A0} + C_{R0}}{2}$$

## روش انتگرالی

□ واکنشهای اتوکاتالیستی (ادامه)

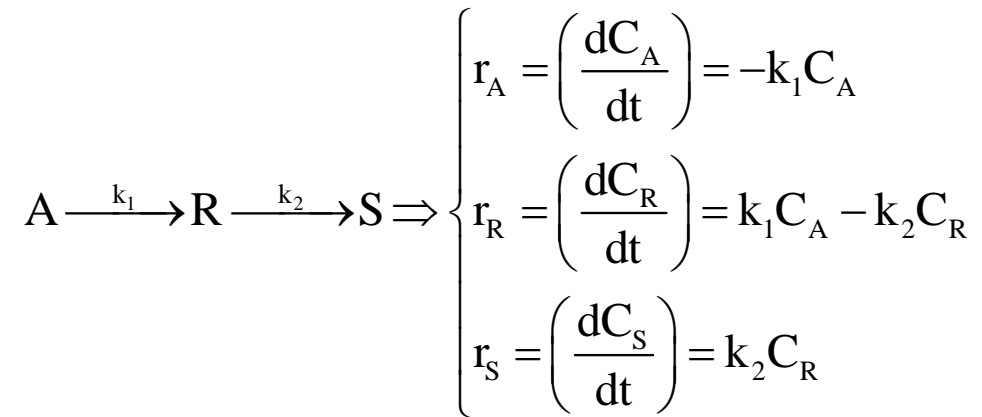
- بررسی گرافیکی:



Levenspiel, Chapter 3, P 53.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر



- برای محاسبه تغییرات غلظت A طبق معمول از معادله  $r_A$  انتگرال می گیریم:

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

## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر (ادامه)

– برای محاسبه تغییرات غلظت  $C_A$ ،  $R$  را از معادله قبلی در معادله دیفرانسیل مربوط به  $R$  جایگذاری می کنیم:

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

- فرض کنید در ابتدای واکنش غلظت  $R$  و  $S$  صفر است.
  - برای حل این معادله می توان از روش فاکتور انتگرال استفاده کرد:
  - توجه کنید که این معادله به فرم زیر می باشد:
- $$y' + Py = Q(t)$$
- برای چنین معادله ای فاکتور انتگرال به فرم زیر است:

$$e^{\int P dt}$$

## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر (ادامه)

– که برای معادله ما می شود:

$$e^{\int k_2 dt} = e^{k_2 t}$$

– طرفین معادله دیفرانسیل را در فاکتور انتگرال ضرب می کنیم:

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

– سمت چپ این معادله را به شکل زیر می نویسیم:

$$\frac{d}{dt} (e^{k_2 t} C_R) = k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1)t}$$

– از حل این معادله بدست می آوریم:

$$e^{k_2 t} C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A0} e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const.}$$

## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر (ادامه)

– با استفاده از شرط اولیه  $C_R = 0$  مقدار ثابت  $\text{const.}$  تعیین می شود:

$$\text{const.} = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

– در نهایت:

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

– برای محاسبه  $C_S$  از این رابطه استفاده می کنیم:

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

– که نتیجه می دهد:

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

## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر (ادامه)

- بررسی حالت  $k_2 \gg k_1$ :

• در این حالت مقاومت اصلی، مرحله اول واکنش است. بنابراین داریم:

$$C_S = C_{A0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad k_2 \gg k_1$$

- بررسی حالت  $k_1 \gg k_2$ :

• در این حالت مقاومت اصلی، مرحله دوم واکنش است. بنابراین داریم:

$$C_S = C_{A0} (1 - e^{-k_2 t}) \quad k_1 \gg k_2$$

• هر دو حالت فوق مشابه پاسخ واکنشهای تک مرحله ای درجه اول هستند.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر (ادامه)

– محاسبه نقطه ماکزیمم  $C_R$ :

- غلظت R ابتدا زیاد و سپس کم می شود.
- این نقطه تابعی از مقادیر  $k_1$  و  $k_2$  است.
- با مشتق گیری از رابطه  $C_R$  بدست می آوریم:

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

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

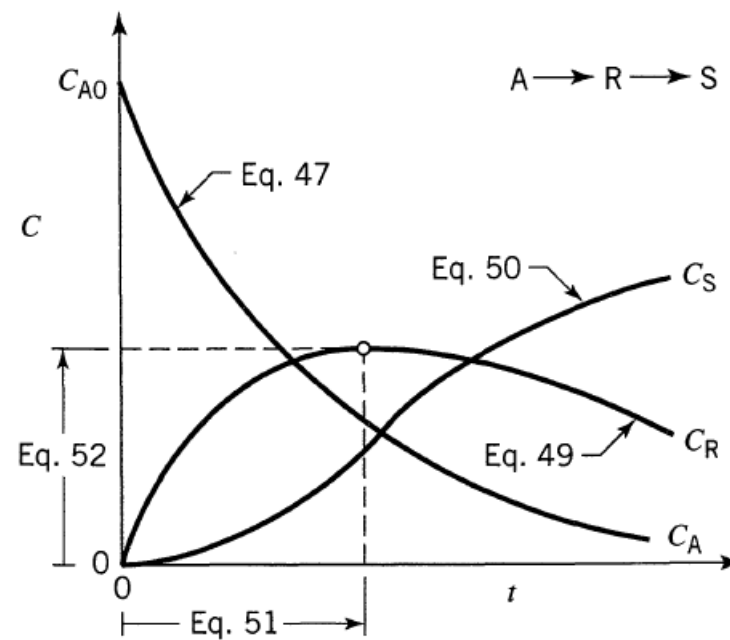
– نکته: بیشترین نرخ تغییرات S در نقطه ماکزیمم  $C_R$  اتفاق می افتد.



## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر (ادامه)

- بررسی گرافیکی:



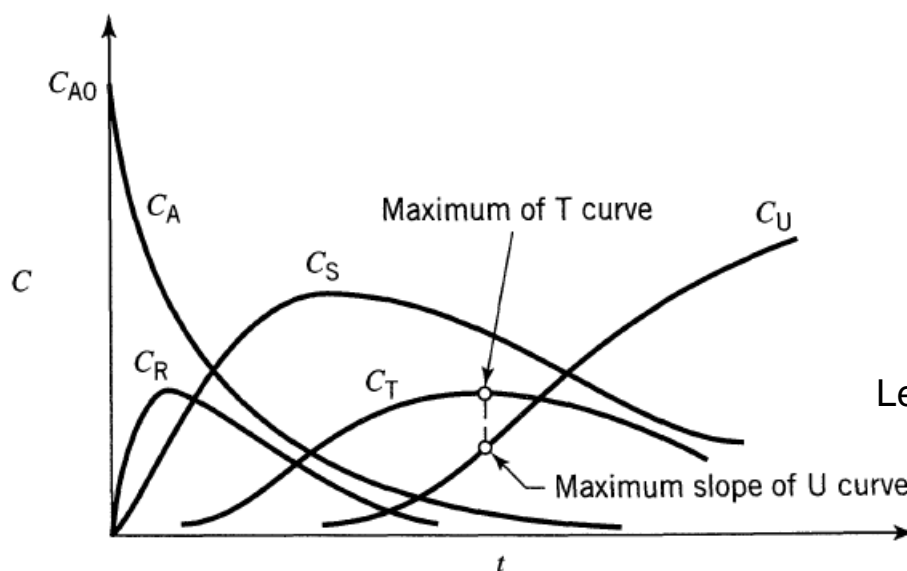
Levenspiel, Chapter 3, P 56.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای سری برگشت ناپذیر (ادامه)

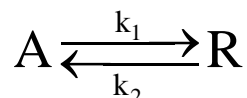


- چند واکنش سری:
- روش حل معادلات مشابه حالت قبلی اما دشوارتر است.
- بررسی گرافیکی:



Levenspiel, Chapter 3, P 57.

## روش انتگرالی

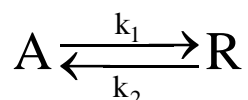


□ واکنشهای درجه اول برگشت پذیر

- در واقعیت هیچ واکنشی به طور کامل پیش نمی رود.
- اما اگر سرعت واکنش رفت بسیار بزرگتر از واکنش برگشت باشد، می توان واکنش را برگشت ناپذیر در نظر گرفت.
- برای واکنشهای برگشت پذیر با مسئله تعادل روبرو هستیم که ترمودینامیک آن را تشریح می کند.
- ثابت تعادل را به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$K_C = K = \frac{k_1}{k_2} = \text{const.}$$

## روش انتگرالی



□ واکنشهای درجه اول برگشت پذیر (ادامه)

- برای چنین واکنشی در هر لحظه داریم:

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R = k_1 C_{A0} (1 - X_A) - k_2 C_{A0} \left( \frac{C_{R0}}{C_{A0}} + X_A \right)$$

- اگر تعریف کنیم  $M = C_{R0}/C_{A0}$  داریم:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 (1 - X_A) - k_2 (M + X_A)$$

- می دانیم که در نقطه تعادل سرعت کلی واکنشها صفر می شود:

$$\frac{dX_A}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 (1 - X_{Ae}) - k_2 (M + X_{Ae}) = 0 \Rightarrow K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{M + X_{Ae}}{1 - X_{Ae}}$$

## روش انتگرالی

□ واکنشهای درجه اول برگشت پذیر (ادامه)

- به کمک معادله قبلی می توانیم رابطه سرعت واکنش را بازنویسی کنیم:

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

- انتگرالگیری از این معادله مشابه واکنشهای درجه اول برگشت ناپذیر است:

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

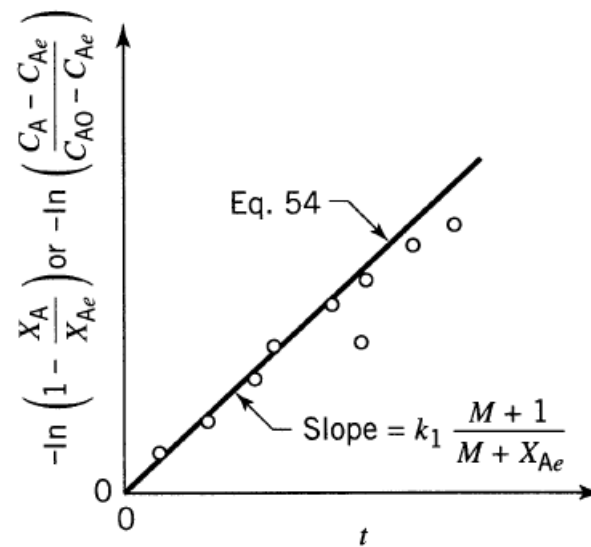
- اگر دقت کنیم، واکنش درجه اول برگشت ناپذیر حالت خاص این معادله است برای

$$C_{Ae} = 0 \quad \text{or} \quad X_{Ae} = 1 \quad \text{or} \quad K_C = \infty$$

## روش انتگرالی

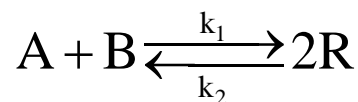
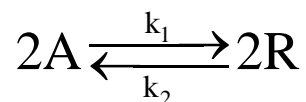
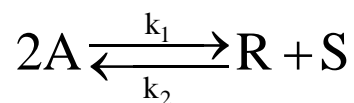
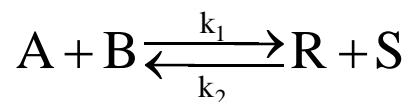
□ واکنشهای درجه اول برگشت پذیر (ادامه)

– بررسی گرافیکی:



Levenspiel, Chapter 3, P 57.

## روش انتگرالی



□ واکنشهای درجه دوم دو مولکولی برگشت پذیر

- برای همه واکنشهای مقابل:

- اگر شرایط زیر برقرار باشد:

$$\begin{cases} C_{A0} = C_{B0} \\ C_{R0} = C_{S0} = 0 \end{cases}$$

- معادله حاصل برای همه واکنشها به صورت زیر است:

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

## روش انتگرالی

---

□ واکنشهای برگشت پذیر در حالت کلی

- در حالت کلی بدست آوردن فرم بسته معادلات دشوار است.
- می توان از روش دیفرانسیلی استفاده کرد.



## روش انتگرالی

□ واکنشهای با درجات متغیر

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

- معادله سرعت مقابل را در نظر بگیرید:

- درجه این معادله و معادلات مشابه در غلظتهای مختلف تغییر می کند:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{dC_A}{dt} \approx \frac{k_1}{k_2} \quad \text{for } k_2 C_A \gg 1 \\ -\frac{dC_A}{dt} \approx k_1 C_A \quad \text{for } k_2 C_A \ll 1 \end{array} \right.$$

- در غلظتهای بالا درجه صفر

- در غلظتهای پایین درجه اول

- این نوع سینتیک مربوط به شرایطی است که اتصال واکنش دهنده به ماده ای محدود اما در مقدار ثابت، مرحله محدود کننده سرعت واکنش باشد.

- برای موادی همچون کاتالیست، آنزیم و ... صادق است.

## روش انتگرالی

□ واکنشهای با درجات متغیر (ادامه)

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

- با استفاده از روش انتگرالی

- برای خطی سازی و رسم منحنی از معادلات زیر استفاده می کنیم:

$$\frac{(C_{A0} - C_A)}{\ln(C_{A0}/C_A)} = -\frac{1}{k_2} + \frac{k_1}{k_2} \left( \frac{t}{\ln(C_{A0}/C_A)} \right)$$

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

- و یا:

## روش انتگرالی

□ مثال: بدست آوردن سینتیک با روش انتگرالی

– واکنش دهنده A در یک راکتور منقطع تجزیه می شود:



– مقادیر اندازه گیری شده غلظت A و زمان اندازه گیری در جدول زیر آمده است:

Time t (s)	Concentration $C_A$ (mol/lit)
0	$C_{A0} = 10$
20	8
40	6
60	5
120	3
180	2
300	1

## روش انتگرالی

□ مثال: بدست آوردن سینتیک با روش انتگرالی (ادامه)

- همانطور که گفته شد در روش انتگرالی ما ناچار به حدت و خطا هستیم.
- حدت اول: سینتیک درجه اول
- حدت دوم: سینتیک درجه دو
- افزودن عبارات لازم به جدول:

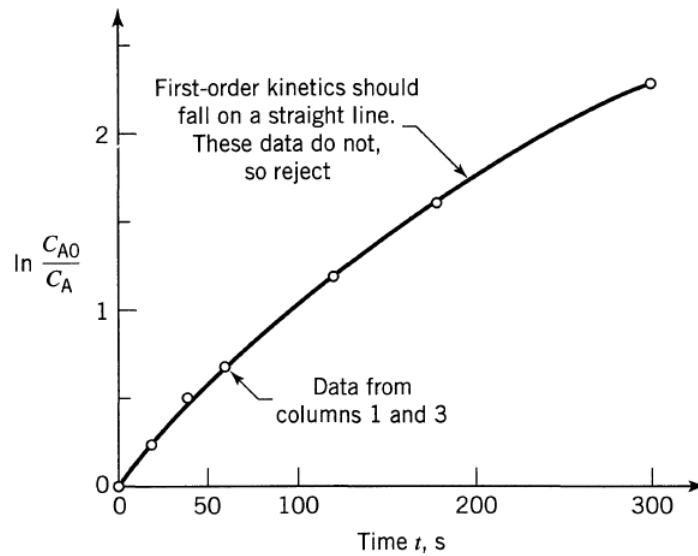
Time t (s)	$C_A$ (mol/lit)	$\ln(C_{A0}/C_A)$	$1/C_A$
0	$C_{A0}=10$	0	0.1
20	8	0.2231	0.125
40	6	0.511	0.167
60	5	0.6931	0.200
120	3	1.204	0.333
180	2	1.609	0.500
300	1	2.303	1.000

# روش انتگرالی

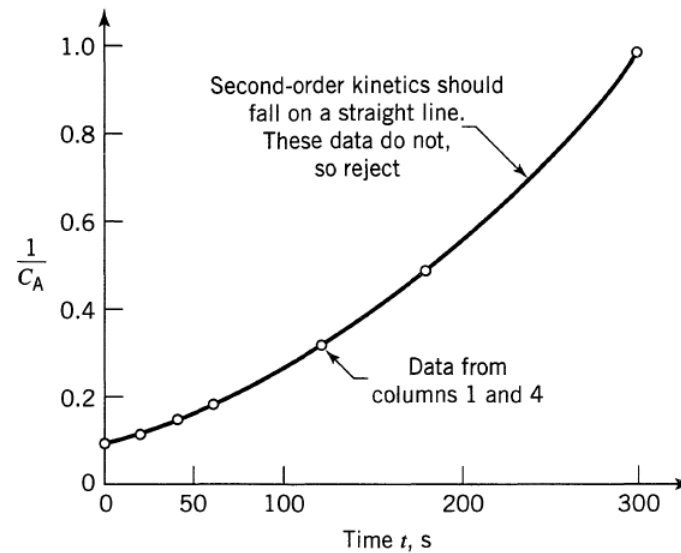
□ مثال: بدست آوردن سینتیک با روش انتگرالی (ادامه)

- رسم منحنی ها

• مشخص است که هیچ کدام از منحنی ها خط نیستند. پس فرضها غلط بودند.



First order

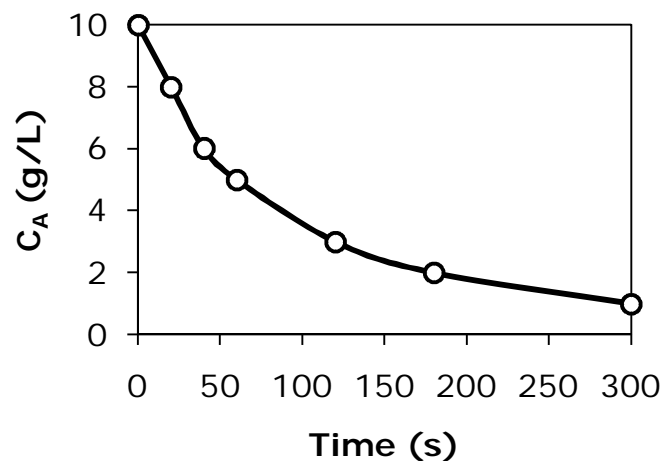


Second order

## روش انتگرالی

□ مثال: بدست آوردن سینتیک با روش انتگرالی (ادامه)

- حدث سوم: سینتیک درجه  $n$
- همانطور که قبلا گفته شد نمی توانیم  $n$  را به طور مستقیم محاسبه کنیم.
- از روش نیمه عمر به شکل زیر می توان استفاده کرد:
  - ابتدا منحنی  $C_A$  را بر حسب زمان رسم می کنیم.
  - به کمک منحنی (یا هر روش دیگر) جدول زیر را تشکیل می دهیم:

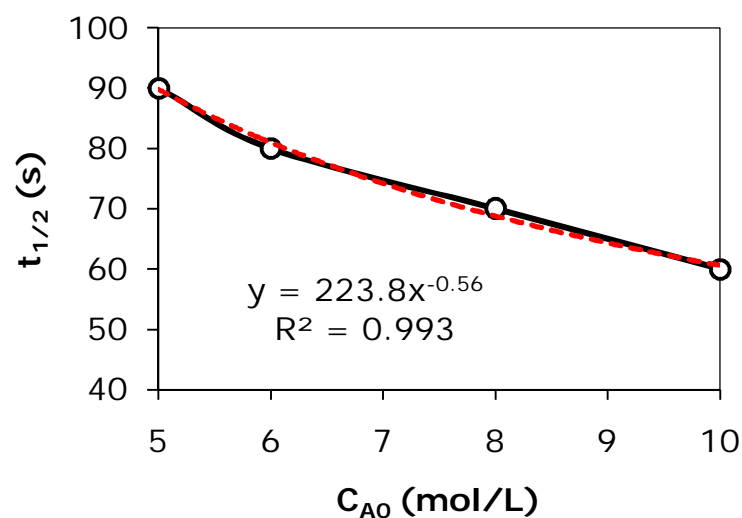


$C_{A0}$ (mol/lit)	$t_{1/2}$ (s)
10	60
8	70
6	80
5	90

## روش انتگرالی

□ مثال: بدست آوردن سینتیک با روش انتگرالی (ادامه)

- حال  $t_{1/2}$  را بر حسب  $C_{A0}$  رسم می کنیم.



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

- در نتیجه:

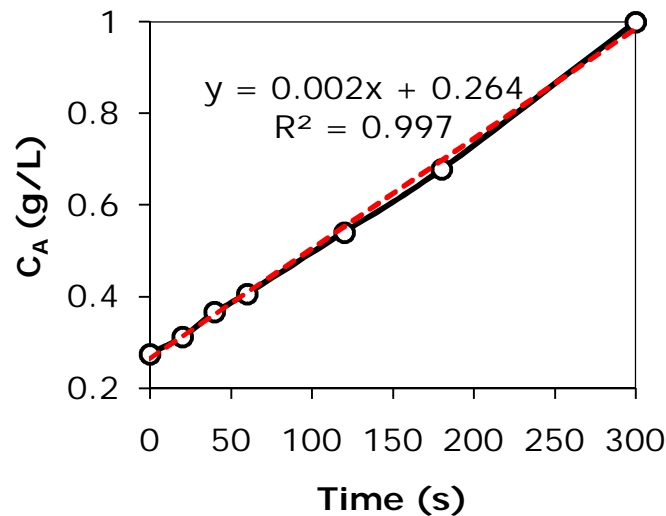
$$1 - n = -0.56 \Rightarrow n = 1.56$$

## روش انتگرالی

□ مثال: بدست آوردن سینتیک با روش انتگرالی (ادامه)

- با داشتن درجه واکنش می توان ثابت  $k$  را نیز بدست آورد.

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



Time t (s)	$C_A$ (mol/lit)	$C_A^{1-n}$
0	10	0.275
20	8	0.312
40	6	0.367
60	5	0.406
120	3	0.540
180	2	0.678
300	1	1



## روش انتگرالی

□ مثال: بدست آوردن سینتیک با روش انتگرالی (ادامه)

$$(1.56 - 1)k = 0.002 \Rightarrow k = 0.0036 \frac{\text{lit}^{0.56}}{\text{mol}^{0.56} \cdot \text{s}}$$

$$-r_A = \left( 0.0036 \frac{\text{lit}^{0.56}}{\text{mol}^{0.56} \cdot \text{s}} \right) C_A^{1.56} \frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{s}}$$

## روش دیفرانسیلی

□ تفسیر نتایج آزمایش به کمک روش دیفرانسیلی

- در این روش مستقیماً با معادله سرعت واکنش سر و کار داریم.

$$r_i = \frac{dC_i}{dt}$$

□ مراحل روش دیفرانسیلی

۱.  $C_A$  را بر حسب  $t$  رسم کنید و یک منحنی هموار را از میان نقاط عبور دهید.

۲. شیب منحنی را در نقاط مناسب محاسبه کنید. سرعت واکنش  $dC_A/dt = -r_A$  است.

## روش دیفرانسیلی

□ مراحل روش دیفرانسیلی (ادامه)

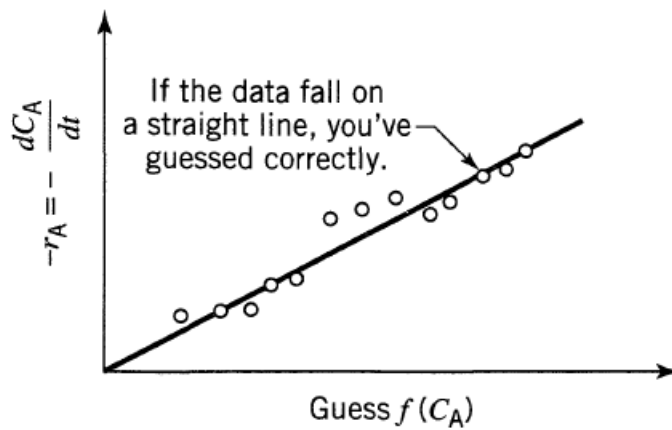
۳. بدست آوردن معادله سرعت با یکی از روشهای زیر:

$$-r_A = kf(C_A)$$

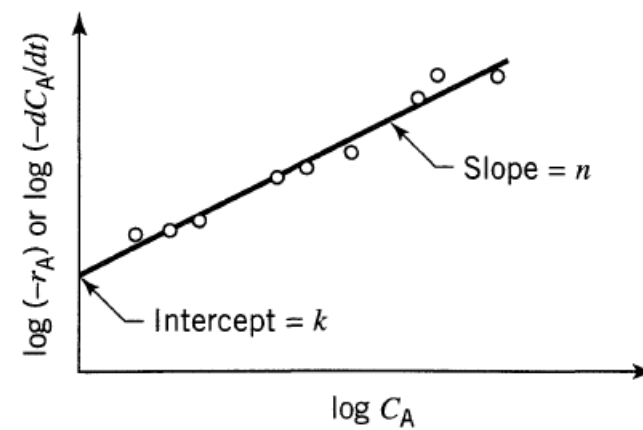
(الف) آزمایش انواع فرمولهای از پیش تعیین شده

$$-r_A = kC_A^n$$

(ب) آزمایش واکنش درجه  $n$  با رسم لگاریتمی



(الف)



(ب)

Levenspiel, Chapter 3, P 64.

## روش دیفرانسیلی

□ توجه

- برای بعضی از روابط سرعت، محاسبه پارامترها به کمی تغییر در روش رسم نیاز دارد.

□ مثال: رابطه سرعت با درجه متغیر:

$$-r_A = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

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

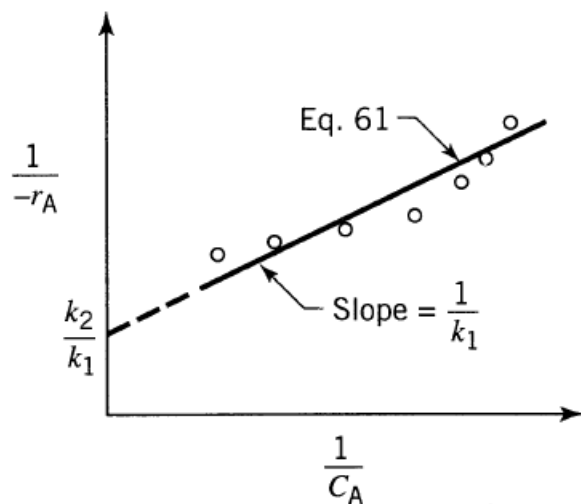
- می توانیم بنویسیم:

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

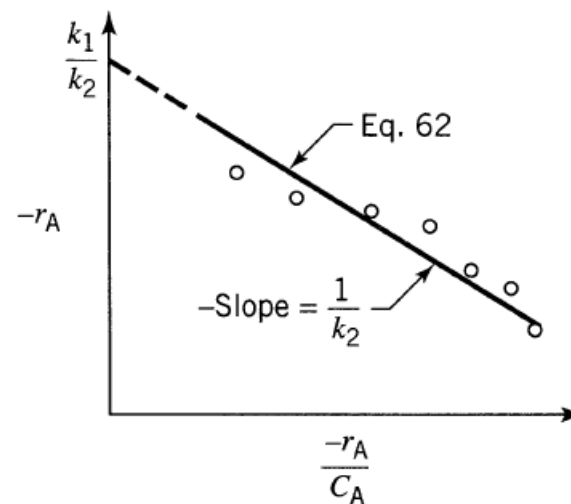
- یا می توانیم بنویسیم:

## روش دیفرانسیلی

□ مثال: رابطه سرعت با درجه متغیر (ادامه):



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



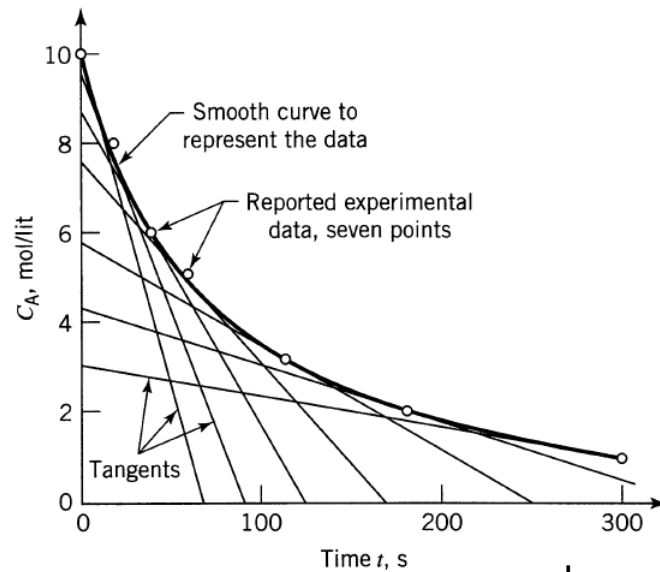
$$(-r_A) = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{k_2} \left[ \frac{(-r_A)}{C_A} \right]$$

Levenspiel, Chapter 3, P 65.

# روش دیفرانسیلی

□ مثال: حل مجدد مسئله زیر به روش دیفرانسیلی:

- منحنی  $C_A$  را بر حسب  $t$  رسم می کنیم.
- مماس بر منحنی را در نقاط مناسب بدست می آوریم.



Time $t$ (s)	Concentration $C_A$ (mol/lit)
0	$C_{A0} = 10$
20	8
40	6
60	5
120	3
180	2
300	1

Levenspiel, Chapter 3, P 65.

## روش دیفرانسیلی

□ مثال: حل مجدد مسئله زیر به روش دیفرانسیلی (ادامه):

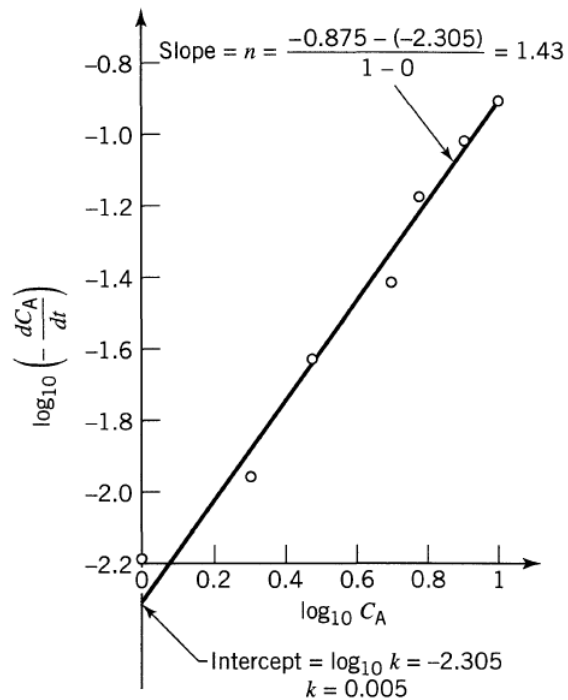
– تشکیل جدول زیر:

Column 1	Column 2	Column 3	Column 4	Column 5
Time $t, s$	Concentration $C_A, \text{mol/liter}$	Slope, from Fig. E3.2a $(dC_A/dt)$	$\log_{10} (-dC_A/dt)$	$\log_{10} C_A$
0	10	$(10 - 0)/(0 - 75) = -0.1333$	-0.875	1.000
20	8	$(10 - 0)/(-3 - 94) = -0.1031$	-0.987	0.903
40	6	$(10 - 0)/(-21 - 131) = -0.0658$	-1.182	0.778
60	5	$(8 - 0)/(-15 - 180) = -0.0410$	-1.387	0.699
120	3	$(6 - 0)/(-10 - 252) = -0.0238$	-1.623	0.477
180	2	$(4 - 1)/(24 - 255) = -0.0108$	-1.967	0.301
300	1	$(3 - 1)/(-10 - 300) = -0.0065$	-2.187	0.000

Levenspiel, Chapter 3, P 66.

## روش دیفرانسیلی

□ مثال: حل مجدد مسئله زیر به روش دیفرانسیلی (ادامه):



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

$$\Rightarrow \log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log k + n \log C_A$$

Intercept      Slope

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \Rightarrow \left(0.005 \frac{\text{lit}^{0.43}}{\text{mol}^{0.43} \cdot \text{s}}\right) C_A^{1.43} \frac{\text{mol}}{\text{lit} \cdot \text{s}}$$

Levenspiel, Chapter 3, P 67.



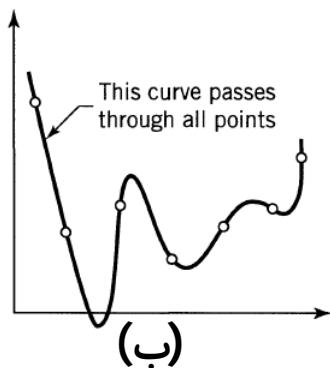
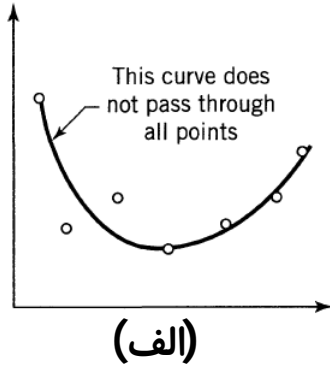
## روش دیفرانسیلی

□ احتیاط: میزان داده های آزمایشگاهی باید بیشتر از تعداد پارامترهای یک مدل باشد.

– مثلا به شکلهای زیر نگاه کنید. کدام شکل صحیح به نظر می آید؟

• شکل الف برآزش بهتری را نشان می دهد.

• در شکل ب دچار بیش برآزش (Overfitting) هستیم.



□ بیش برآزش (Overfitting)

– در این حالت خطای مدلسازی بر روی داده های مورد آزمایش کم

است اما مدل توان پیشبینی داده های جدید را ندارد.

– یعنی برای داده های جدید خطا به طور ناگهانی زیاد می شود.

– معمولا مدل های پیچیده بر روی داده های معدود دچار چنین مشکلی می شوند.

## واکنش در حجم متغیر

### □ واکنش در حجم (دانسپته) متغیر

- شکل زیر را در نظر بگیرید که در آن فشار محیط واکنش ثابت است اما حجم آن آزادانه تغییر می کند.
- برای چنین سیستمی تغییرات حجم باید در معادلات سینتیکی لحاظ شوند.
- در چنین سیستمهایی می توان از تغییرات حجم برای تحلیل پیشرفت واکنش استفاده کرد.



$V_0$  = Initial volume

$V$  = Final volume

□ توجه: در اینجا تغییرات حجم معادل با تغییرات دانسیته است.

## واکنش در حجم متغیر

□ فرض: تغییرات حجم نسبت به میزان تبدیل خطی است:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad \text{or} \quad X_A = \frac{V - V_0}{V_0 \varepsilon_A} \quad \text{or} \quad dX_A = \frac{dV}{V_0 \varepsilon_A}$$

– که طبق تعریف  $\varepsilon_A$  میزان نسبی تغییر حجم بین حالت آغاز واکنش ( $X_A = 0$ ) و کامل شدن واکنش ( $X_A = 1$ ) است.

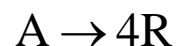
$$\text{Fractional change in volume} = \varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}}$$

□ توجه: در این روش تغییرات حجم را متناسب با تغییرات مولهای موجود در محیط واکنش در نظر می گیریم.

– مثلا اگر تعداد مولها ۲ برابر شود، حجم هم ۲ برابر می شود.

## واکنش در حجم متغیر

□ مثال: واکنش زیر را در نظر بگیرید:



– اگر با A خالص شروع کنیم در انتهای واکنش حجم ۴ برابر می شود. بنابراین:

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

– اما اگر ۵۰ درصد گاز خنثی در محیط واکنش باشد:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Initial volume} = 0.5 + 0.5 = 1 \\ \text{Final volume} = 4 \times 0.5 + 0.5 = 2.5 \end{array} \right\}$$

Product
Inert

$$\varepsilon_A = \frac{2.5-1}{1} = 1.5 \quad \text{– در نتیجه:}$$

## واکنش در حجم متغیر

□ تعمیم روابط

- رابطه زیر در همه شرایط صادق است:

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

- با استفاده از روابط قبلی داریم:

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

- بنابراین:

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

## واکنش در حجم متغیر

□ تعمیم روابط (ادامه)

- برای رابطه سرعت واکنش مصرف  $A$  داشتیم:

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

- با جایگذاری مقادیر  $N_A$  و  $V$  بدست می آوریم:

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

- و یا بر حسب حجم و تغییرات آن:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{V\varepsilon_A} \frac{dV}{dt} = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(\ln V)}{dt}$$

□ تمرین: رابطه فوق را اثبات کنید.



## واکنش در حجم متغیر

### □ روش دیفرانسیلی

- کلیات روش مشابه حالت حجم ثابت است.
- اما جرئیات اندکی تفاوت دارد.
- در اینجا باید جمله  $dC_A/dt$  با جملات زیر جایگزین شود:

$$\frac{C_{A0}}{V\varepsilon_A} \frac{dV}{dt} \quad \text{or} \quad \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(\ln V)}{dt}$$

- که به معنی رسم  $\ln V$  و محاسبه شیب منحنی است.

## واکنش در حجم متغیر

□ روش انتگرالی

– متأسفانه فقط بعضی فرمولهای ساده را می توان به این روش بررسی کرد.

□ واکنشهای درجه صفر

– برای این واکنشها داریم:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(\ln V)}{dt} = k$$

– انتگرالگیری نتیجه می دهد:

$$\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = kt$$



## واکنش در حجم متغیر

□ واکنشهای درجه اول تک مولکولی

- برای این واکنشها داریم:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(\ln V)}{dt} = kC_A = kC_{A0} \left( \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right)$$

- می توانیم  $X_A$  را بر حسب  $V$  بنویسیم:

$$X_A = \frac{V - V_0}{V_0 \varepsilon_A}$$

- پس از انتگرالگیری :

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

## واکنش در حجم متغیر

□ واکنشهای درجه دوم دو مولکولی

– برای این واکنشها داریم:

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A} \frac{d(\ln V)}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2 \left( \frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A} \right)^2$$

– پس از انتگرالگیری (به دشواری):

$$\frac{(1+\varepsilon_A)\Delta V}{\varepsilon_A V_0 - \Delta V} + \varepsilon_A \ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0} \right) = kC_{A0}t$$

## آثار دما

### □ بررسی آثار دما

– همانطور که در فصل دو گفته شد، یک معادله کلی سینتیکی به شکل زیر نوشته می شود:

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

– که معمولا  $k$  را تابع دما در نظر می گیریم.

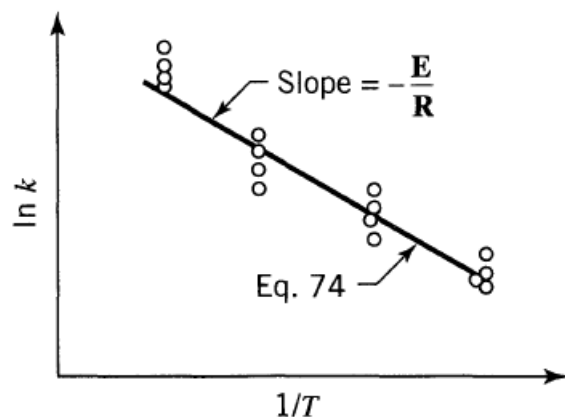
– اگر قانون آرنیوس برقرار باشد:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad E \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$$

# آثار دما

## □ بررسی آثار دما (ادامه)

- مشابه آثار غلظت برای بدست آوردن  $E$  می توانیم لگاریتم مقادیر  $k$  را بر حسب  $1/T$  رسم کنیم.
- در صورتی که فقط دو نقطه داشته باشیم از فرمولهای فصل ۲ استفاده می کنیم:



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

Levenspiel, Chapter 3, P 72.

## □ توجه

- همانطور که در فصل ۲ گفته شد، تغییر در انرژی فعالسازی می تواند به معنی تغییر در مکانیزم محدود کننده سرعت واکنش است.

## آثار دما

□ نکته

– اگر به جای غلظت از فشار برای محاسبه سینتیک استفاده شود، باید ابتدا معادلات را بر حسب غلظت بنویسیم و سپس اثرات دما را بررسی کنیم.

□ مثال: سینتیک واکنشی در دو دمای مختلف در زیر داده شده است:

$$\begin{cases} -r_A = 2.3p_A^2 & \text{at } 400\text{K} \\ -r_A = 2.3p_A^2 & \text{at } 500\text{K} \end{cases} \quad \text{where} \quad \begin{cases} -r_A = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \\ p_A = [\text{atm}] \end{cases}$$

– اگر به ظاهر معادله نگاه کنیم به نظر می آید که انرژی فعالسازی صفر باشد.

– اما اگر معادله سرعت بر حسب غلظت نوشته شود:

$$p_A = C_A RT \Rightarrow -r_A = 2.3C_A^2 R^2 T^2 \Rightarrow \begin{cases} -r_A = 0.0025C_A^2 & \text{at } 400\text{K} \\ -r_A = 0.0039C_A^2 & \text{at } 500\text{K} \end{cases} \Rightarrow E = 7394 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

## تحلیل برازش

□ تحلیل برازش خطی با استفاده از مقدار  $R^2$  (Coefficient of determination)

- تعریف  $R^2$ :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y_{mi})^2}{\sum (y_i - \bar{y}_m)^2}$$

$y_{mi}$ : Measured value

$y_i$ : Model output

$\bar{y}_m$ : Average measured value

- مقداری معمولاً بین صفر و ۱ که هرچه به ۱ نزدیکتر باشد برازش بهتر است.
- مقدار ۰/۹۹ در تحقیقات عملی یا آزمایشگاهی معمولاً مقدار مطلوب می باشد.

---

---

# فصلهای ۴ و ۵

## مقدمه ای بر طراحی راکتورها

---

---

# مقدمه ای بر طراحی راکتورها

---

## □ اهداف فصل

- مدلسازی راکتورهای ایده آل
- تعمیم معادلات مرتبط با میزان تبدیل و سایر پارامترها



## مقدمه ای بر طراحی راکتورها

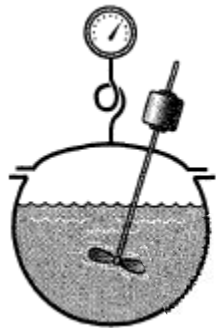
---

- همانطور که در فصل ۱ گفته شد بر اساس نوع راهبری سه دسته راکتور داریم:
  - راکتور منقطع (Batch)
  - راکتور پیوسته (Continuous)
  - راکتور نیمه پیوسته (Semi-continuous)
  
- بر اساس نحوه ورود و خروج جریانها نیز راکتورها را می توان به سه دسته تقسیم کرد:
  - راکتور منقطع (Batch)
  - راکتور جریان حالت پایا (Steady state flow)
  - راکتور جریان حالت ناپایا (Unsteady state flow)
- توجه:
  - در این درس در مورد راکتورهای منقطع و دو نوع راکتور جریان حالت پایا بحث می کنیم.

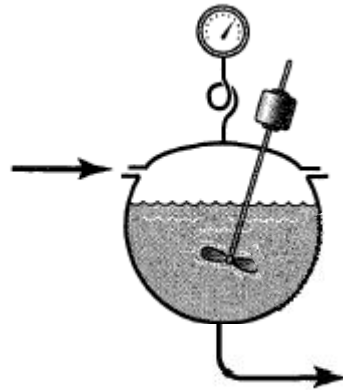
# راکتورهای ایده آل

□ ما در محدوده این درس از سه مدل ایده آل استفاده می کنیم:

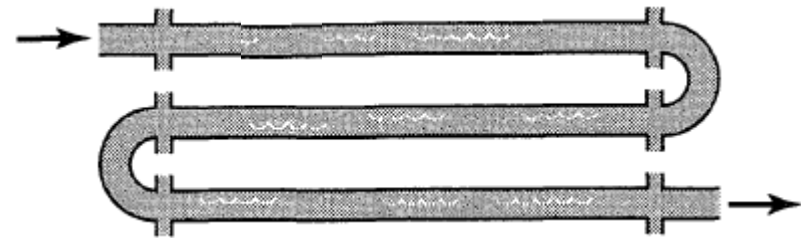
- ۱: راکتور منقطع (Batch Reactor)
- ۲: راکتور پیوسته همزده (Continuous Stirred Tank Reactor-CSTR)
- ۳: راکتور پلاگ یا جریان قالبی (Plug Flow Reactor-PFR)



Batch  
Reactor

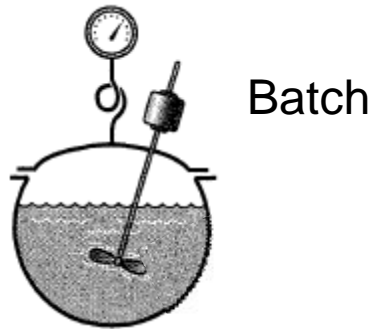


Continuous Stirred Tank  
Reactor (CSTR)



Plug Flow  
Reactor (PFR)

# راکتورهای ایده آل



## □ مدل ۱: راکتور منقطع (Batch Reactor)

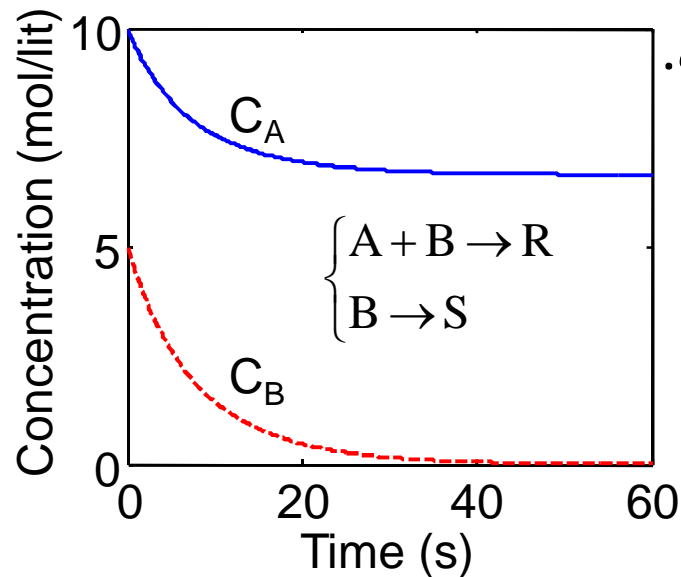
- محفظه ای بدون ورودی و خروجی
- اختلاط کامل

• غلظت در تمام نقاط راکتور یکسان است.

• دما در تمام نقاط راکتور یکسان است.

• سرعت واکنش در تمام نقاط راکتور یکسان است.

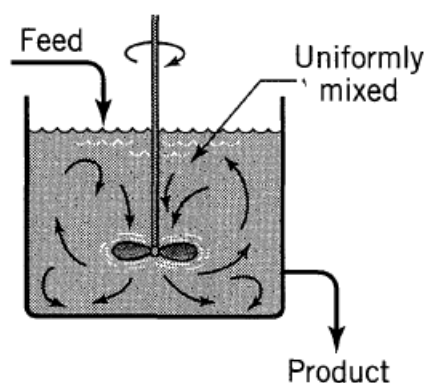
- کلیه متغیرها تابع زمان هستند.



$$\frac{d}{dt} \neq 0$$

# راکتورهای ایده آل

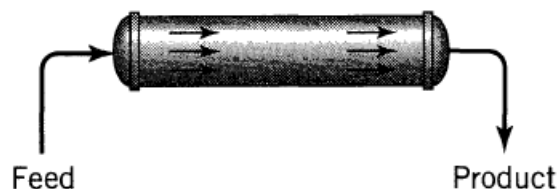
□ مدل ۲: راکتور پیوسته همزده (Continuous Stirred Tank Reactor-CSTR)



$$\frac{d}{dt} = 0$$

- دارای ورودی و خروجی با میزان ثابت
- اختلاط کامل
- غلظت در تمام نقاط راکتور یکسان است.
- **غلظت خروجی مساوی با غلظت محتویات راکتور**
- دما در تمام نقاط راکتور یکسان است.
- سرعت واکنش در تمام نقاط راکتور یکسان است.
- تغییرات با زمان وجود ندارد.
- در حالت پایا (Steady state) هستیم.
- سایر نامها
- راکتور جریان همزده (Mixed Flow Reactor-MFR)

# راکتورهای ایده آل



## □ مدل ۳: راکتور پلاگ (Plug Flow Reactor-PFR)

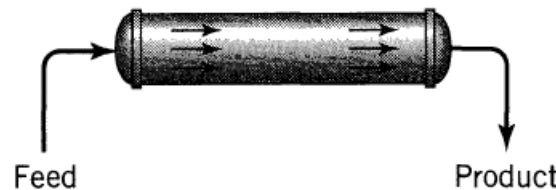
- دارای ورودی و خروجی با میزان ثابت
- تغییرات در راستای طول راکتور:
  - غلظت در طول راکتور تغییر می کند.
  - بسیار شبیه تغییرات در راکتور منقطع
  - دما معمولا در تمام جهات یکسان فرض می شود.
  - سرعت واکنش در طول راکتور تغییر می کند.
- تغییرات با زمان وجود ندارد.
- در حالت پایا (Steady state) هستیم.
- سایر نامها
  - راکتور لوله ای (Tubular reactor)

$$\frac{\partial}{\partial t} = 0$$

## راکتورهای ایده آل

□ نکته:

- شرط لازم و کافی برای اینکه جریان قالبی برقرار باشد:
- زمان ماند (Residence time) برای همه ذرات سیال یکسان باشد.
- شرط لازم مستقیماً از تعریف جریان قالبی نتیجه می شود.
- اما شرط کافی تنها توسط قانون دوم ترمودینامیک قابل توجیه است.



□ سؤال: فرضیات فوق منطبق با الگوی جریان آرام است یا آشفته؟

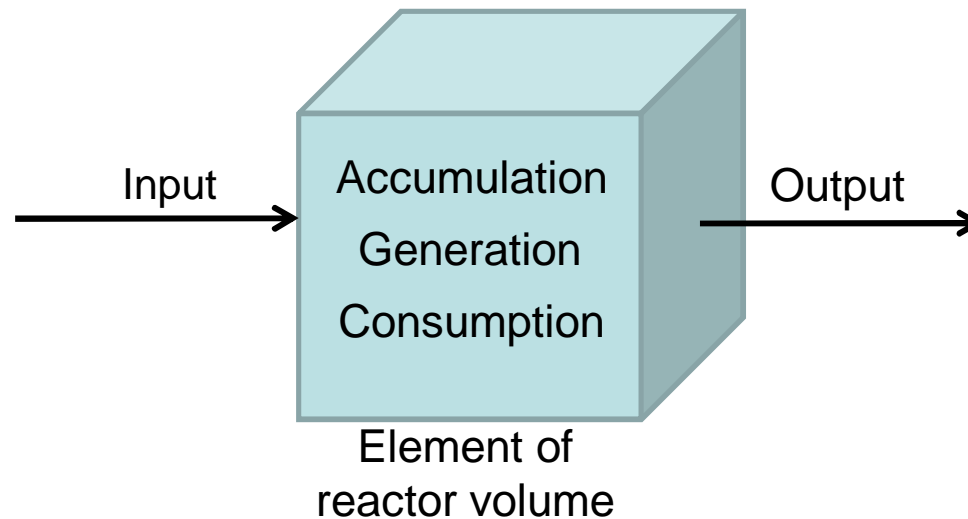
# راکتورهای ایده آل

□ موازنه جرم (برای اجزاء)

– موازنه جرم مبنای مدلسازی ما برای بیان ریاضی راکتورهای ایده آل است.

□ حالت کلی:

$$\text{Accumulation} = \text{Input} - \text{Output} + \underbrace{\text{Generation} - \text{Consumption}}_{\text{Reaction rate}}$$



## راکتور منقطع

### □ بیان ریاضی راکتور منقطع

- برای این راکتور جملات ورودی و خروجی حذف می شوند.
- اما جمله انباشت، تولید و مصرف و در نتیجه تغییرات با زمان وجود دارند.
- چون غلظت در سرتاسر این راکتور یکسان است، موازنه جرم را حول کل راکتور می نویسیم:

$$\text{Acc.} = \text{Input} - \text{Output} + \underbrace{\text{Gen.} - \text{Cons.}}_{\text{Reaction rate}}$$

=0                      =0

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d(V C_A)}{dt} = V r_A$$

$$\frac{d(N_{A0}(1-X_A))}{dt} = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -V r_A$$

- یا



## راکتور منقطع

□ بیان ریاضی راکتور منقطع (ادامه)

– پس از باز آرایبی و انتگرالگیری:

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

– از این معادله زمان رسیدن به درصد تبدیل مطلوب بدست می آید.

– برای حالت دانسیته (حجم) ثابت:

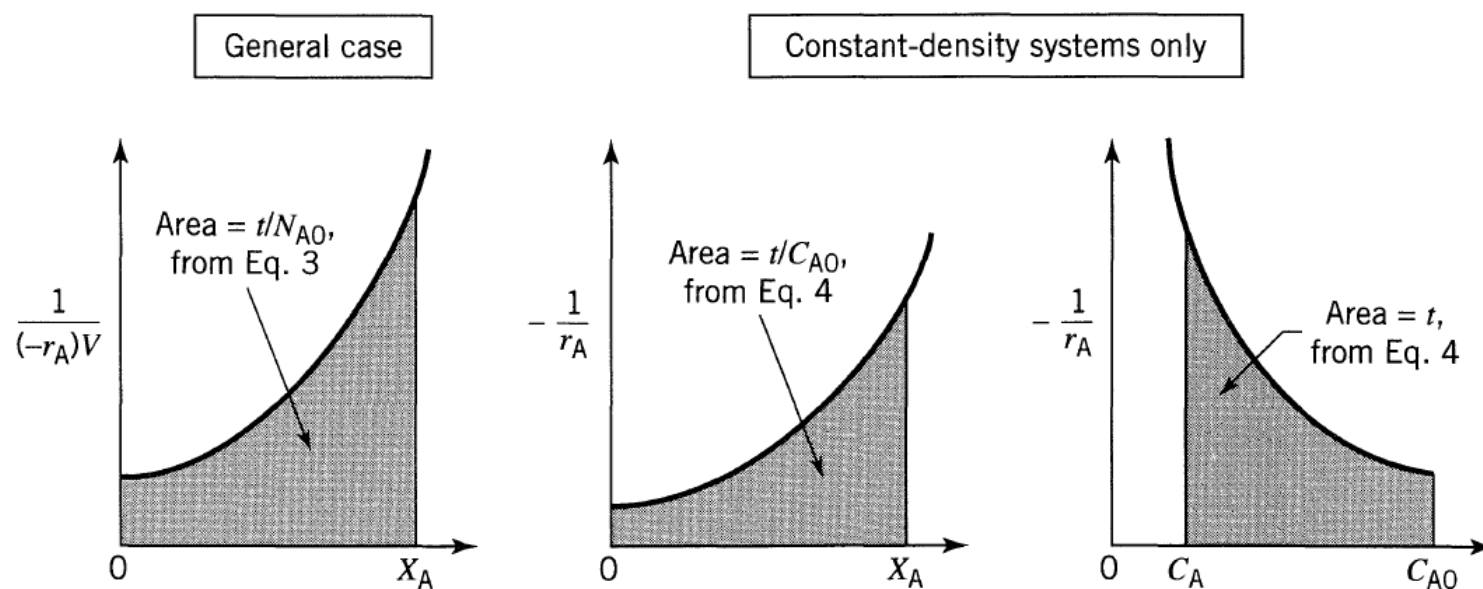
$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad \text{for } \varepsilon_A = 0$$

– برای تغییرات خطی حجم با درصد تبدیل:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A) V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A) (1 + \varepsilon_A X_A)}$$

## راکتور منقطع

□ بیان ریاضی راکتور منقطع (ادامه)  
 - محاسبه زمان واکنش از طریق رسم



Levenspiel, P 92, Fig. 5.2.

## تعاریف مهم

□ زمان پر شدن (Space-time  $\tau$ )

– زمان لازم برای واکنش یک حجم از راکتور در شرایط معین

$$\tau = \frac{V}{v_0}$$

– که  $V$  حجم راکتور و  $v_0$  شدت جریان ورودی به راکتور است.

□ سرعت پر شدن (Space-velocity  $s$ )

– تعداد حجمهایی از راکتور که در واحد زمان واکنش می دهد.

## تعاریف مهم

□ توجه:

– در این درس رابطه زیر بین زمان پر شدن و سرعت پر شدن برقرار است:

$$s = \frac{1}{\tau}$$

□ مثال:

– سرعت پر شدن  $5 \text{ hr}^{-1}$  یعنی در هر ساعت پنج برابر حجم راکتور از خوراک در شرایط معلوم وارد راکتور شده و واکنش می دهد.

– زمان پر شدن  $2 \text{ min}$  یعنی زمان پر شدن و واکنش یک حجم از راکتور ۲ دقیقه است.

□ نکته:

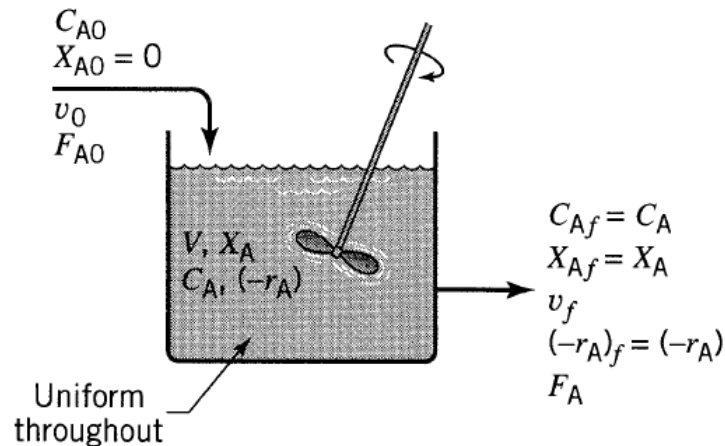
– در عمل زمان پر شدن بر اساس شرایط ورودی به راکتور تعریف می شود.

– اما سرعت پر شدن بر اساس حالات استاندارد برای گاز یا مایع تعریف می شود.

## راکتور همزده

### □ بیان ریاضی راکتور همزده (CSTR)

- برای این راکتور جملات ورودی و خروجی وجود دارند.
- در حالت پایا جمله انباشت و در نتیجه تغییرات با زمان حذف می شوند.
- چون غلظت در سرتاسر این راکتور یکسان است، موازنه جرم را حول کل راکتور می نویسیم:



Levenspiel, P 94, Fig. 5.3.

$$0 = F_{A0} - F_A + Vr_A$$

- برای راکتورهای جریان داریم:

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A)$$

- در نتیجه:

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

## راکتور همزده

□ بیان ریاضی راکتور همزده (CSTR) (ادامه)

– فرمهای دیگر نمایش (برای هر  $\varepsilon_A$ ):

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

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

– اگر مقداری از ماده اولیه قبل از ورود به راکتور تبدیل شده باشد:

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

## راکتور همزده

□ بیان ریاضی راکتور همزده (CSTR) (ادامه)  
 - برای حالت دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):

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

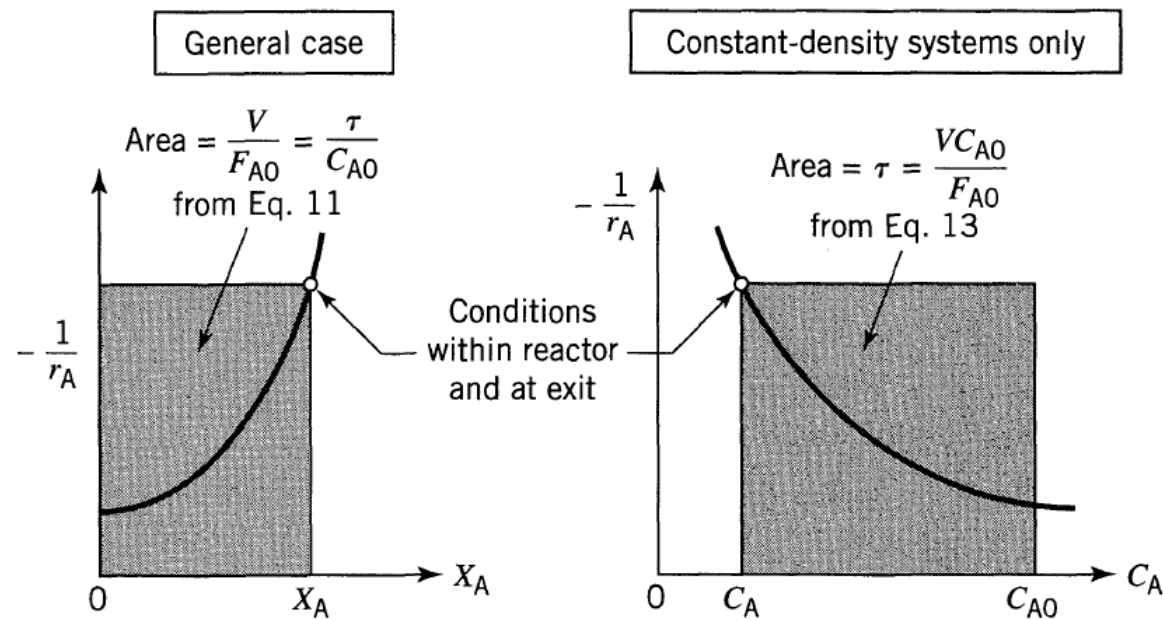
$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A}$$

## راکتور همزده

□ بیان ریاضی راکتور همزده (CSTR) (ادامه)

– در معادلات قبلی چهار مجهول وجود دارند که با دانستن سه پارامتر چهارمین پارامتر قابل محاسبه است.



Levenspiel, P 95, Fig. 5.4.



## راکتور همزده

□ واکنش درجه اول در راکتور همزده (CSTR)

- دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):

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

- دانسیته متغیر ( $v = v_0(1 + \varepsilon_A X_A)$ )

$$k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A}$$

□ توجه:

- در راکتورهای جریان‌ی اثر تغییر حجم (دانسیته) بر شدت جریان خوراک اعمال می‌شود نه حجم راکتور.

$$v = v_0(1 + \varepsilon_A X_A)$$

↑
↑

شدت جریان حجمی در  $X_A$       شدت جریان حجمی در ابتدای ورود به راکتور

## راکتور همزده

□ واکنش درجه دوم در راکتور همزده (CSTR)

– دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):

$$kt = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^2} \quad \text{or} \quad C_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4ktC_{A0}}}{2kt}$$

– برای حالت دانسیته متغیر حل معادلات به فرم بسته دشوار است.

□ توجه:

– همانند راکتورهای منقطع، معادلاتی که بر حسب مول نوشته می شوند در همه حالات دانسیته ثابت و متغیر صادق هستند.

## راکتور همزده

□ مثال: نتایج زیر حاصل از واکنش  $2A \rightarrow R$  گاز خالص A ( $C_{A0} = 100 \text{ mmol/lit}$ ) به صورت پایا در یک راکتور همزده به حجم  $V = 0.1 \text{ lit}$  بدست آمده اند. رابطه سرعت این واکنش را بیابید.

Run number	1	2	3	4
$v_0$ , liter/hr	10.0	3.0	1.2	0.5
$C_{Af}$ , millimol/liter	85.7	66.7	50	33.4

– با توجه به اینکه دانسیته متغیر است، ابتدا باید  $\varepsilon_A$  را محاسبه کنیم:

$$\varepsilon_A = \frac{1-2}{2} = -0.5$$

– از فصل ۳ داشتیم:

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

## راکتور همزده

□ مثال (ادامه):

– اما این روابط همیشه صادق هستند:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad \text{and} \quad -r_A = \frac{F_{A0}X_A}{V} = \frac{v_0 C_{A0}X_A}{V}$$

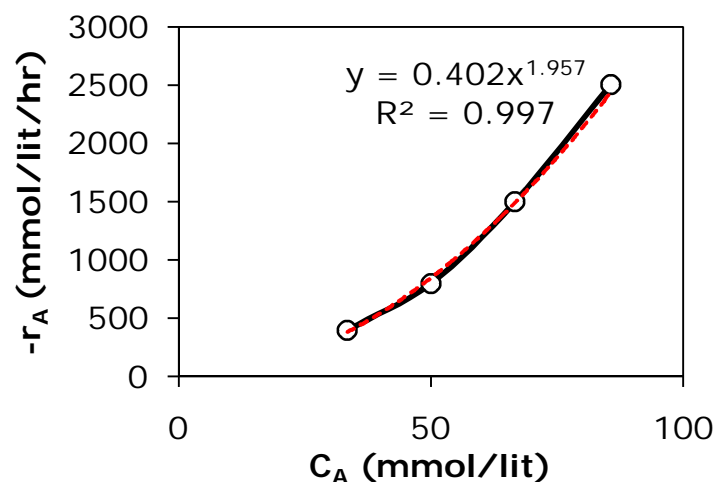
– بنابراین مقادیر  $(-r_A)$  و  $X_A$  را نیز به جدول اضافه می کنیم:

$v_0$ (mmol/lit)	$C_A$ (mmol/lit)	$X_A$	$(-r_A) = v_0 C_{A0} X_A / V$ (mmol/lit/hr)
10.0	85.7	0.25	2502
3.0	66.7	0.5	1499
1.2	50	0.67	800
0.5	33.4	0.8	399.8

## راکتور همزده

□ مثال (ادامه):

- مقادیر  $(-r_A)$  را بر حسب  $C_A$  رسم می کنیم:
- یک تابع به صورت  $(-r_A) = kC_A^n$  در نظر می گیریم.
- با استفاده از نتایج برازش:



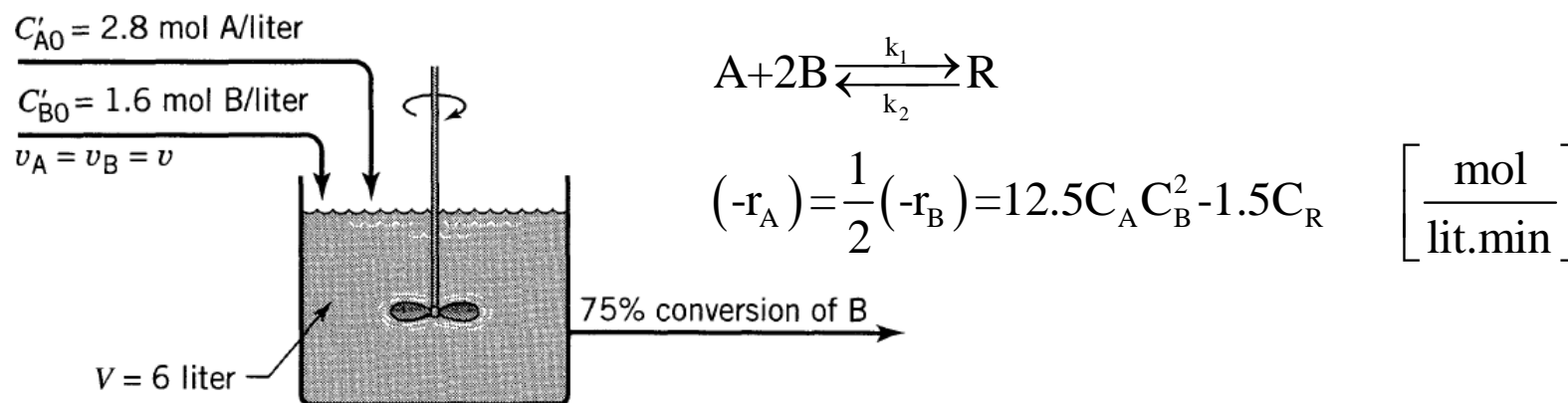
$$(-r_A) = 0.402c_A^{1.96} \Rightarrow \begin{cases} n \approx 2 \\ k = 0.402 \frac{\text{lit}}{\text{mmol.hr}} \end{cases}$$

□ توجه:

- در صورتی که اشتباهی از تغییرات دانسیته صرف نظر می کردیم  $n = 1.6$  بدست می آمد که اختلاف قابل توجهی با مقدار صحیح داشت.

## راکتور همزده

- مثال: واکنش ابتدایی و برگشت پذیر زیر در فاز مایع در یک راکتور همزده به حجم 6 lit در حالت پایا در حال انجام است.
- دو جریان ورودی از A (2.8 mol/lit) و B (1.6 mol/lit) با شدت جریان مساوی به راکتور وارد می شوند.
  - برای رسیدن به 75% از تبدیل در جزء محدود کننده شدت جریان ورودی چقدر باید باشد؟



Levenspiel, P 99, Fig. E5.3.

## راکتور همزده

□ مثال (ادامه):

- با توجه به استوکیومتری و غلظت‌های ورودی، جزء محدود کننده B است.
- یعنی ابتدا جزء B به طور کامل ناپدید می شود. بنابراین:

$$X_B = 0.75$$

- محاسبه غلظت‌های ورودی بر اساس شرایط ورود به راکتور:

$$C_{A0} = \frac{C'_{A0}}{2} = 1.4 \quad C_{B0} = \frac{C'_{B0}}{2} = 0.8 \quad C_{R0} = 0 \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right]$$

- از طرف دیگر داریم:

$$C_A = C_{A0} - \frac{C_{B0} X_B}{2} \quad C_B = C_{B0} (1 - X_B) \quad C_R = \frac{C_{B0} X_B}{2} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right]$$

## راکتور همزده

□ مثال (ادامه):

- در نتیجه:

$$C_A = 1.4 - \frac{0.8 \times 0.75}{2} = 1.1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \quad C_B = 0.8(1 - 0.75) = 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

$$C_R = \frac{0.8 \times 0.75}{2} = 0.3 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

- داشتیم:

$$(-r_B) = 25C_A C_B^2 - 3C_R \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{lit.min}} \right]$$

- بنابراین:

$$(-r_B) = 25 \times 1.1 \times 0.2^2 - 3 \times 0.3 = 0.2 \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{lit.min}} \right]$$



## راکتور همزده

□ مثال (ادامه):

- برای حالت دانسیته ثابت داشتیم:

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{B0} - C_B}{(-r_B)} \Rightarrow \frac{6}{v} = \frac{0.8 - 0.6}{0.2}$$

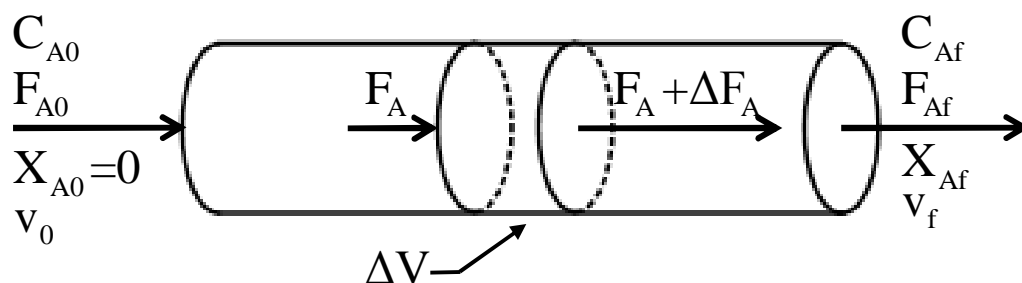
$$\Rightarrow v = 6 \text{ lit/min}$$

- یعنی شدت جریان هر یک از ورودیها باید 3 lit/min باشد.

## راکتور پلاگ

### □ بیان ریاضی راکتور پلاگ (PFR)

- برای این راکتور جملات ورودی و خروجی وجود دارند.
- در حالت پایا جمله انباشت و در نتیجه تغییرات با زمان حذف می شوند.
- چون غلظت در سرتاسر این راکتور یکسان نیست، موازنه جرم را حول یک المان دیفرانسیلی از حجم راکتور می نویسیم.
- اما غلظت و سایر متغیرها در المان ثابت هستند.



- موازنه جرم (مولی) حول المان:

$$0 = F_A - (F_A + \Delta F_A) + \Delta V r_A$$

# راکتور پلاگ

□ بیان ریاضی راکتور پلاگ (PFR) (ادامه)

$$0 = F_A - (F_A + \Delta F_A) + \Delta V r_A$$

– با کوچک نمودن المان می توان نوشت:

$$\Delta V \rightarrow 0 \Rightarrow 0 = F_A - (F_A + dF_A) + dV r_A$$

$$\Rightarrow dF_A = dV r_A$$

– برای راکتورهای جریانی می توان نوشت:

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A) \Rightarrow dF_A = -F_{A0} dX_A$$

– بنابراین

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

– سرانجام

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

## راکتور پلاگ

□ بیان ریاضی راکتور پلاگ (PFR) (ادامه)

- فرمهای دیگر نمایش (برای هر  $\varepsilon_A$ ):

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

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

- اگر مقداری از ماده اولیه قبل از ورود به راکتور تبدیل شده باشد:

$$\tau = C_{A0} \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

## راکتور پلاگ

□ بیان ریاضی راکتور پلاگ (PFR) (ادامه)  
- برای حالت دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):

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

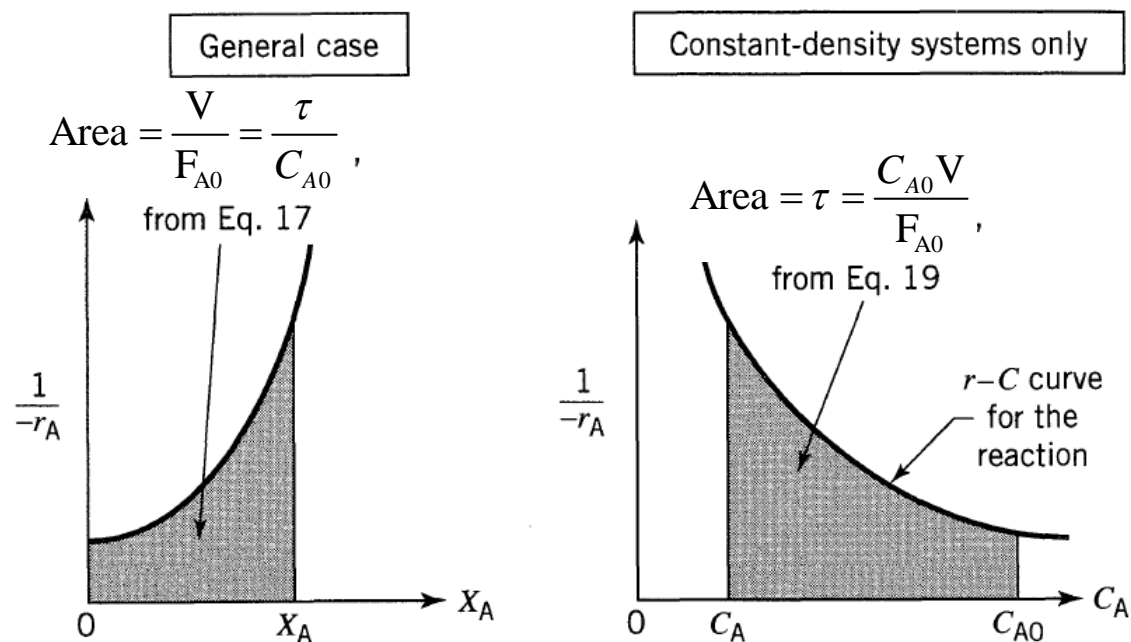
$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

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

# راکتور پلاگ

□ بیان ریاضی راکتور پلاگ (PFR) (ادامه)

– در معادلات قبلی چهار مجهول وجود دارند که با دانستن سه پارامتر چهارمین پارامتر قابل محاسبه است.



Levenspiel, P 103, Fig. 5.6.

## راکتور پلاگ

### □ حل معادلات راکتور پلاگ

- در کل بدست آوردن فرم بسته معادلات برای راکتور پلاگ دشوارتر است.
- برای حالات پیچیده نیاز به انتگرالگیری عددی یا گرافیکی است.
- برای حالات ساده تر فرم بسته معادلات را می توانیم بدست آوریم.

### □ واکنش درجه صفر با هر $\varepsilon_A$ ثابت

$$k\tau = \frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = C_{A0}X_A$$

### □ واکنش درجه اول برگشت ناپذیر با هر $\varepsilon_A$ ثابت

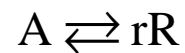


$$k\tau = -(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) - \varepsilon_A X_A$$

## راکتور پلاگ

□ حل معادلات راکتور پلاگ (ادامه)

□ واکنش درجه اول برگشت پذیر با هر  $\varepsilon_A$  ثابت



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

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

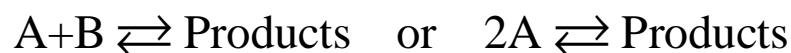
$$M = \frac{C_{A0}}{C_{B0}}$$



## راکتور پلاگ

□ حل معادلات راکتور پلاگ (ادامه)

□ واکنش درجه دوم برگشت ناپذیر با هر  $\varepsilon_A$  ثابت  
 - A و B باید در غلظتهای مساوی وارد راکتور شوند.



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

□ توجه

- با قرار دادن  $\varepsilon_A = 0$  در فرمولهای فوق به حالت دانسیته ثابت می رسیم.

## راکتور پلاگ

□ شباهت راکتور پلاگ و راکتور منقطع

- به فرمولهای زیر دقت کنید:
- آیا می توانید بگویید این فرمولها مربوط به چه سیستمهایی هستند؟

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

راکتور پلاگ  
واکنش درجه اول  
دانسیته ثابت

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

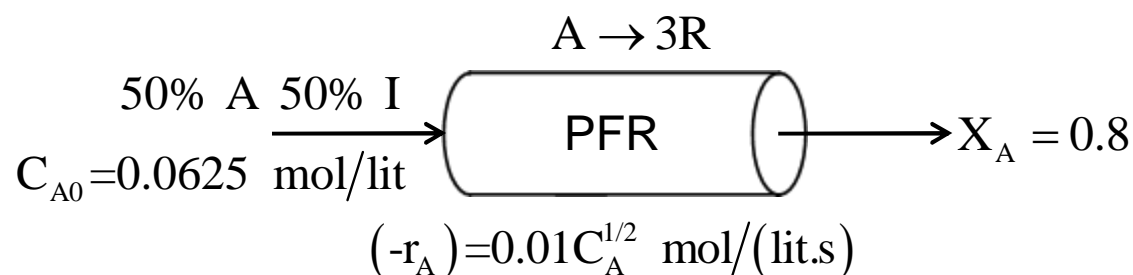
راکتور منقطع  
واکنش درجه اول  
دانسیته ثابت

□ توجه

- در حالت دانسیته (حجم) ثابت کلیه فرمولهای راکتور پلاگ و منقطع معادل هستند.

## راکتور پلاگ

- مثال: واکنش گازی همگن زیر در یک راکتور پلاگ در حال انجام است. در صورتی که خوراک ترکیبی از 50 % A و 50 % ماده خنثی باشد. زمان پرشدن (Space-time) را برای 80 % تبدیل محاسبه نمایید.



□ حل:

- از آنجایی که واکنش گازی است و تعداد مولها در حین واکنش تغییر می کند باید  $\varepsilon_A$  را محاسبه نماییم.

$$\varepsilon_A = \frac{1.5 + 0.5 - 1}{1} = 1$$

## راکتور پلاگ

□ مثال (ادامه):

- معادله سرعت واکنش را بر حسب میزان تبدیل می نویسیم:

$$(-r_A) = 0.01 \left( 0.0625 \left( \frac{1 - X_A}{1 + X_A} \right) \right)^{1/2}$$

- در حالت کلی داشتیم:

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

- در نتیجه:

$$\tau = 0.0625 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{0.01 \left( 0.0625 \left( \frac{1 - X_A}{1 + X_A} \right) \right)^{1/2}}$$

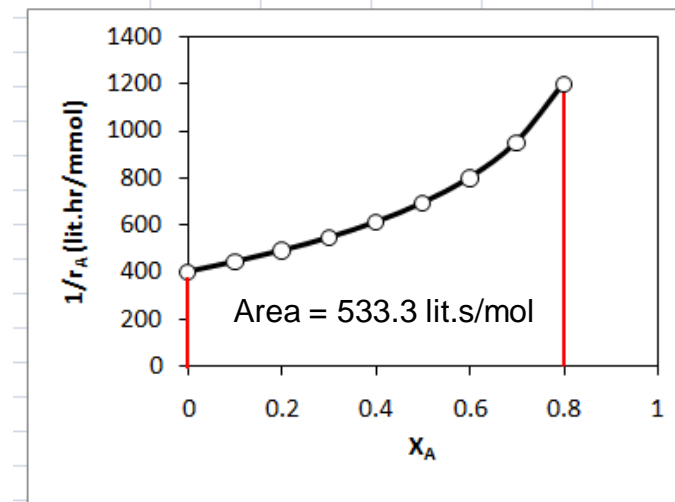
# راکتور پلاگ

□ مثال (ادامه):

- حل عددی انتگرال

- برای این کار جدول مقابل را تشکیل می دهیم:
- از هر یک از روشهای عددی محاسبه انتگرال می توانیم استفاده کنیم.

$X_A$	$r_A$ (mol/lit/s)	$1/r_A$ (lit.s/mol)
0	0.0025	400
0.1	0.00226	442.2
0.2	0.00204	489.9
0.3	0.00183	545.1
0.4	0.00164	611
0.5	0.00144	692.8
0.6	0.00125	800
0.7	0.00105	952.2
0.8	0.00083	1200



## راکتور پلاگ

□ مثال (ادامه):

– سرانجام:

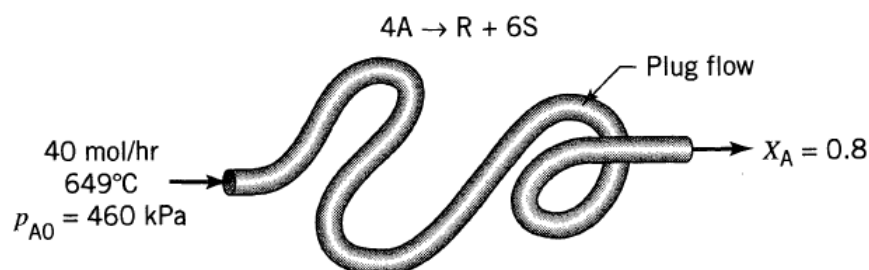
$$\tau = 0.0625 \times 533.3 = 33.3 \text{ s}$$

– اما انتگرال حاصل جواب تحلیلی هم داشت که از این روش نیز می توان استفاده کرد:

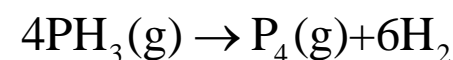
$$\int \frac{dX_A}{\left(\frac{1-X_A}{1+X_A}\right)^{1/2}} = \arcsin X_A - (1-X_A^2)^{1/2}$$

## راکتور پلاگ

- مثال: تجزیه گاز فسفین در محیط همگن در دمای  $649\text{ }^\circ\text{C}$  طبق واکنش زیر انجام می شود. برای  $80\%$  تبدیل، حجم راکتور پلاگی را بدست آورید که در دمای فوق و فشار  $460\text{ kPa}$  با شدت جریان ورودی  $40\text{ mol/hr}$  ماده اولیه خالص عمل نماید.



Levenspiel, P 106, Fig. E5.5.



$$-r_{\text{PH}_3} = (10/\text{hr}) C_{\text{PH}_3}$$

□ حل:

- جزء فسفین را با علامت A نمایش می دهیم.
- از آنجایی که واکنش گازی است و تعداد مولها حین واکنش تغییر می کند باید  $\varepsilon_A$  را محاسبه نماییم.

$$\varepsilon_A = \frac{7-4}{4} = 0.75$$

## راکتور پلاگ

□ مثال (ادامه):

- توجه کنید که  $C_{A0}$  مشخص نیست.
- با فرض ایده آل بودن گاز می توان  $C_{A0}$  را محاسبه کرد.

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{460 \times 10^5}{8.314 \times (649 + 273.15)} = 60 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

- از قبل برای واکنش درجه اول داشتیم:

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

- پس از جایگذاری مقادیر:

$$\tau = \frac{-(1 + 0.75) \ln(1 - 0.8) - 0.75 \times 0.8}{10} = 0.221 \text{ hr}$$

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} \Rightarrow V = \frac{40}{60} \times 0.221 = 0.147 \text{ m}^3$$



## راکتور پلاگ

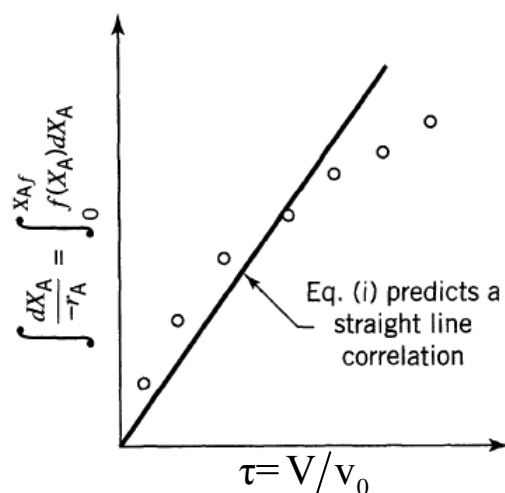
### □ بررسی سینتیک واکنشها با استفاده از راکتور پلاگ

- توجه کنید که از راکتور پلاگ نیز می توان برای بررسی های سینتیکی استفاده کرد.

$$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \int_0^{X_A} f(X_A) dX_A$$

- می توانیم سمت راست معادله را بر حسب  $\tau$  های مختلف رسم کنیم.

- در صورتی که حاصل یک خط باشد، سینتیک مفروض با آزمایش همخوانی دارد.



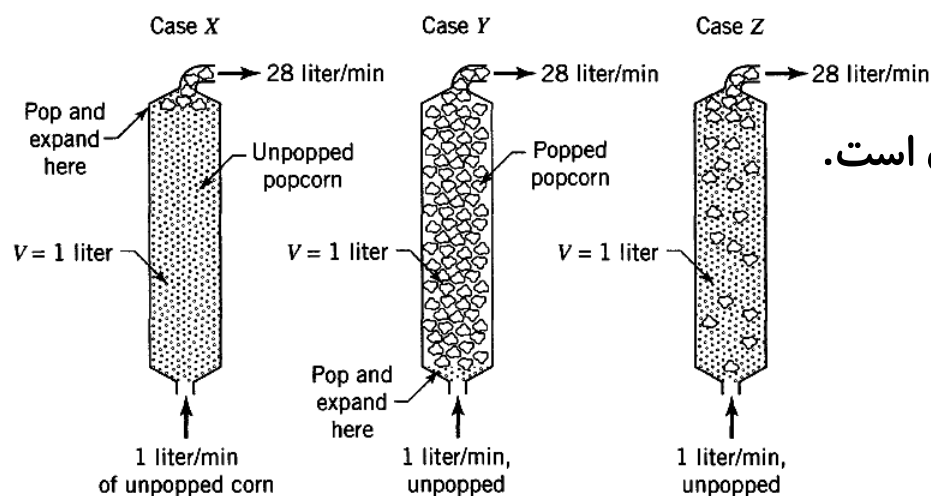
Levenspiel, P 108, Fig. E5.6.

## زمان پر شدن و زمان نگهداشت

□ تفاوت بین زمان پر شدن ( $\tau$ ) و زمان نگهداشت ( $\bar{t}$ )

- همانطور که گفته شد، زمان پر شدن بر حسب شرایط ورودی تعریف می شود بدون توجه به آنچه در داخل راکتور اتفاق می افتد.
- اما زمان نگهداشت، زمان ماند (Residence time) متوسط مولکولها در راکتور است با توجه به شرایط درون راکتور.

□ مثال: تولید ذرت بو داده در سه حالت مختلف

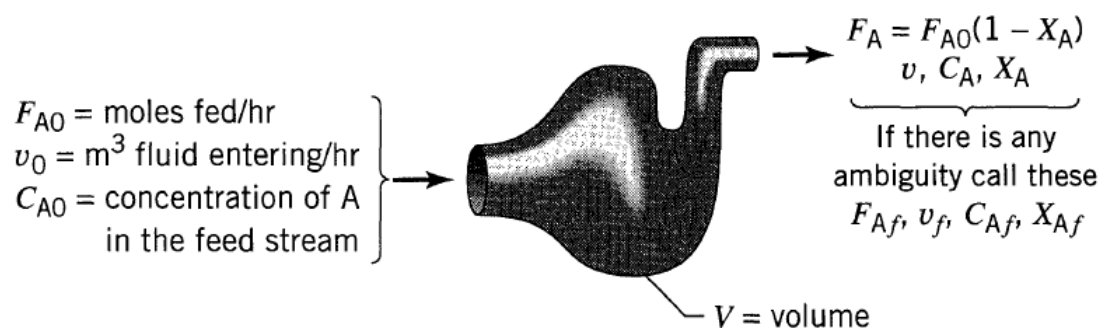


Levenspiel, P 109, Fig. E5.7.

- برای هر سه حالت زمان پر شدن یکسان است.
- اما زمان نگهداشت متفاوت است.

## تعمیم معادلات

- تعمیم معادلات مرتبط با میزان تبدیل و سایر پارامترها
- ما در این درس با دو پارامتر میزان تبدیل ( $X_A$ ) و غلظت ( $C_A$ ) به عنوان مهمترین معیارهای سنجش عملکرد راکتورها درگیر هستیم.
  - در اینجا به مهمترین روابط بین این دو متغیر در سیستمهای با دانسیته ثابت و متغیر اشاره می شود.
  - توجه: همواره می توان از معادلات مولی برای محاسبات یا اثبات فرمولها استفاده کرد.



Levenspiel, P 86, Fig. 4.5.

## تعمیم معادلات

□ حالت ۱: سیستمهای منقطع و جریانی در دانسیته ثابت

$$\left\{ \begin{array}{l} X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \text{and} \quad dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A0}} \\ \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A \quad \text{and} \quad dC_A = -C_{A0} dX_A \end{array} \right. \quad \text{for } \varepsilon_A = 0$$

– برای چنین سیستمهایی روابط زیر صادق هستند.



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

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

## تعمیم معادلات

□ حالت ۲: سیستمهای منقطع و جریانی، فاز گاز در فشار و دمای ثابت

- توجه: عامل تغییر در دانسیته، تغییر در تعداد مولهاست.

$$\left\{ \begin{array}{l} X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} + \varepsilon_A C_A} \quad \text{and} \quad dX_A = -\frac{C_{A0}(1 + \varepsilon_A)}{(C_{A0} + \varepsilon_A C_A)^2} dC_A \\ \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad \text{and} \quad \frac{dC_A}{C_{A0}} = -\frac{1 + \varepsilon_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2} dX_A \end{array} \right. \quad \text{for} \quad \varepsilon_A = \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}} \neq 0$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_A X_A = \varepsilon_B X_B \\ \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A a} = \frac{C_{B0}}{\varepsilon_B b} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{(r/a)X_A + C_{R0}/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \\ \frac{C_I}{C_{I0}} = \frac{1}{1 + \varepsilon_A X_A} \end{array} \right.$$

## تعمیم معادلات

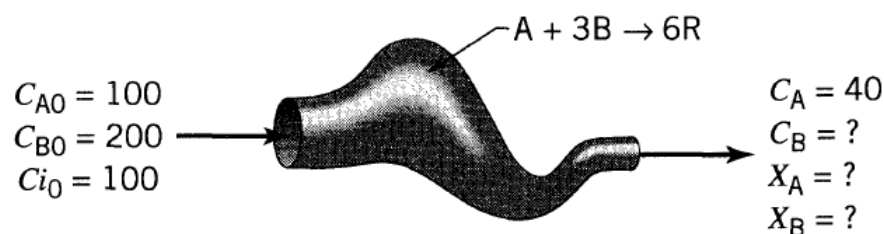
□ حالت ۳: سیستمهای منقطع و جریانی، فاز گاز در فشار و دمای متغیر

- با فرض ایده آل بودن فاز گاز  $aA + bB \rightarrow rR$   $a + b \neq r$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T\pi_0}{T_0\pi} \right)}{1 + \varepsilon_A \frac{C_A}{C_{A0}} \left( \frac{T\pi_0}{T_0\pi} \right)} \quad \text{or} \quad \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0\pi}{T\pi_0} \right) \\
 \\
 X_A = \frac{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{C_B}{C_{A0}} \left( \frac{T\pi_0}{T_0\pi} \right)}{\frac{b}{a} + \varepsilon_A \frac{C_B}{C_{A0}} \left( \frac{T\pi_0}{T_0\pi} \right)} \quad \text{or} \quad \frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b}{a} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0\pi}{T\pi_0} \right) \\
 \\
 \\
 \frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{\frac{C_{R0}}{C_{A0}} + \frac{r}{a} X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \left( \frac{T_0\pi}{T\pi_0} \right)
 \end{array} \right.$$

## تعمیم معادلات

□ مثال: خوراکی با مشخصات نشان داده شده در شکل زیر در فاز گاز وارد یک راکتور جریانی در حالت پایا می شود. در صورتی که  $C_A = 40$  باشد سایر کمیتها در خروجی راکتور را محاسبه کنید. دما و فشار را ثابت فرض کنید.



Levenspiel, P 88, Fig. E4.1.

□ حل:

- از آنجایی که واکنش گازی است و تعداد مولها حین واکنش تغییر می کند باید  $\varepsilon_A$  و  $\varepsilon_B$  را محاسبه نماییم.
- فرض کنید جریان ورودی شامل 400 حجم گاز بر واحد زمان است.

## تعمیم معادلات

$$\begin{cases} \text{At } X_A=0 & V=100A+200B+100I=400 \\ \text{At } X_A=1 & V=0A-100B+100I+600R=600 \end{cases} \Rightarrow \varepsilon_A = \frac{600-400}{400} = \frac{1}{2} \quad \square \text{ مثال (ادامه):}$$

– توجه: از آنجایی که اثر غلظت B خطی است، در محاسبه  $\varepsilon_A$  فرض کردیم غلظت این جزء می تواند منفی شود.

$$\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A a} = \frac{C_{B0}}{\varepsilon_B b} \Rightarrow \frac{100}{\frac{1}{2} \times 1} = \frac{200}{\varepsilon_B \times 3} \Rightarrow \varepsilon_B = \frac{1}{3}$$

– با استفاده از فرمولهای حالت ۲:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} + \varepsilon_A C_A} = \frac{100 - 40}{100 + \frac{1}{2} \times 40} = 0.5$$

$$\frac{C_{A0} X_A}{a} = \frac{C_{B0} X_B}{b} \Rightarrow \frac{100 \times 0.5}{1} = \frac{200 \times X_B}{3} \Rightarrow X_B = 0.75$$

$$C_B = C_{B0} \left( \frac{1 - X_B}{1 + \varepsilon_B X_B} \right) = 200 \left( \frac{1 - 0.75}{1 + (1/3) \times 0.75} \right) = 40$$



## خلاصه معادلات

**Table 5.1** Performance Equations for  $n$ th-order Kinetics and  $\varepsilon_A = 0$

	Plug Flow or Batch	Mixed Flow
$n = 0$ $-r_A = k$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$ <b>(20)</b>	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = X_A$
$n = 1$ $-r_A = kC_A$	$k\tau = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1 - X_A}$ <b>(3.12)</b>	$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A}$ <b>(14a)</b>
$n = 2$ $-r_A = kC_A^2$	$k\tau C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{X_A}{1 - X_A}$ <b>(3.16)</b>	$k\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_A^2} = \frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)^2}$ <b>(15)</b>
any $n$ $-r_A = kC_A^n$	$(n - 1)C_{A0}^{n-1}k\tau = \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{1-n} - 1 = (1 - X_A)^{1-n} - 1$ <b>(3.29)</b>	$k\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = \frac{X_A}{C_{A0}^{n-1}(1 - X_A)^n}$
$n = 1$ $A \xrightleftharpoons[2]{1} R$ $C_{R0} = 0$	$k_1\tau = \left(1 - \frac{C_{Ae}}{C_{A0}}\right) \ln \left(\frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}}\right) = X_{Ae} \ln \left(\frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}\right)$	$k_1\tau = \frac{(C_{A0} - C_A)(C_{A0} - C_{Ae})}{C_{A0}(C_A - C_{Ae})} = \frac{X_A X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A}$
General rate	$\tau = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_{Ae}} \frac{dX_A}{-r_A}$ <b>(19)</b>	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_{Af}} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_{Af}}$ <b>(13)</b>

## خلاصه معادلات

**Table 5.2** Performance Equations for  $n$ th-order Kinetics and  $\varepsilon_A \neq 0$

	Plug Flow		Mixed Flow
$n = 0$ $-r_A = k$	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = X_A$	<b>(20)</b>	$\frac{k\tau}{C_{A0}} = X_A$
$n = 1$ $-r_A = kC_A$	$k\tau = (1 + \varepsilon_A)\ln\frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon_A X_A$	<b>(21)</b>	$k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{1 - X_A}$ <b>(14b)</b>
$n = 2$ $-r_A = kC_A^2$	$k\tau C_{A0} = 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A)\ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$	<b>(23)</b>	$k\tau C_{A0} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^2}{(1 - X_A)^2}$ <b>(15)</b>
any $n$ $-r_A = kC_A^n$			$k\tau C_{A0}^{n-1} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^n}{(1 - X_A)^n}$
$n = 1$ $A \xrightleftharpoons[2]{1} rR$ $C_{R0} = 0$	$\frac{k\tau}{X_{Ae}} = (1 + \varepsilon_A X_{Ae})\ln\frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A} - \varepsilon_A X_A$	<b>(22)</b>	$\frac{k\tau}{X_{Ae}} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{X_{Ae} - X_A}$
General expression	$\tau = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$	<b>(17)</b>	$\tau = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A}$ <b>(11)</b>



# فصل ۶

## طراحی برای واکنشهای منفرد

---

## مقدمه

### مقدمه □

- انتخاب بهترین شرایط برای انجام یک واکنش تابع پارامترهای مختلفی است.
- به خصوص، انتخاب نوع راکتور تأثیر بسیار مهمی در نتیجه کار دارد.
- آنچه که بیشترین اهمیت را در این بحث دارد:
  - افزایش تولید در حجم ثابت
    - میزان تبدیل بیشتر
    - میزان خوراک بیشتر
  - کاهش حجم در میزان تولید ثابت
    - راکتور کوچکتر به معنای هزینه سرمایه گذاری کمتر است.

## مقدمه

### مقدمه □

- در این فصل فقط سه پارامتر را در نظر می گیریم:
  - نوع واکنش
  - نوع راکتور
  - توالی راکتورها
- در این فصل با یک واکنش سر و کار داریم.
  - مسئله توزیع محصولات مطرح نمی شود.
  - البته واکنش می تواند از هر نوع و درجه ای باشد.

## مقدمه

### مقدمه □

- همانطور که قبلا دیدیم، راکتور منقطع از نظر تئوری عملکردی مشابه راکتور پلاگ دارد.
- اما به هر صورت در عمل راکتور پیوسته از نظر تولید برتر از راکتور منقطع مشابه است.
  - هزینه و زمان بارگذاری، تخلیه، نظافت و ... راکتور منقطع باید لحاظ شود.
- بنابراین در این فصل و فصلهای آتی تمرکز ما بر راکتورهای جریانیه است:
  - راکتور همزده
  - راکتور پلاگ
  - راکتور پلاگ با جریان بازگشتی
  - ترکیبی از راکتورهای فوق



## مقدمه

### □ کلیات فصل

- مقایسه راکتور پلاگ و راکتورهای همزده
- ترکیب راکتورها
- راکتور پلاگ با جریان بازگشتی
- واکنشهای اتوکاتالیستی



## مقایسه راکتور همزده و پلاگ

□ مقایسه راکتور همزده (CSTR) و پلاگ (Plug)، واکنشهای درجه n

- تمرکز ما بر واکنشهای از نوع زیر است:

$$-r_A = kC_A^n$$

- از فصل قبل برای راکتورهای همزده داشتیم:

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

- در نتیجه:

$$\tau_m = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}} \frac{X_A (1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}$$



## مقایسه راکتور همزده و پلاگ

- از طرف دیگر برای راکتورهای پلاگ داشتیم:

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

- پس از بازآرایی و تقسیم معادلات:

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

## مقایسه راکتور همزده و پلاگ

- در صورتی که دانسیته ثابت باشد ( $\varepsilon_A = 0$ ):

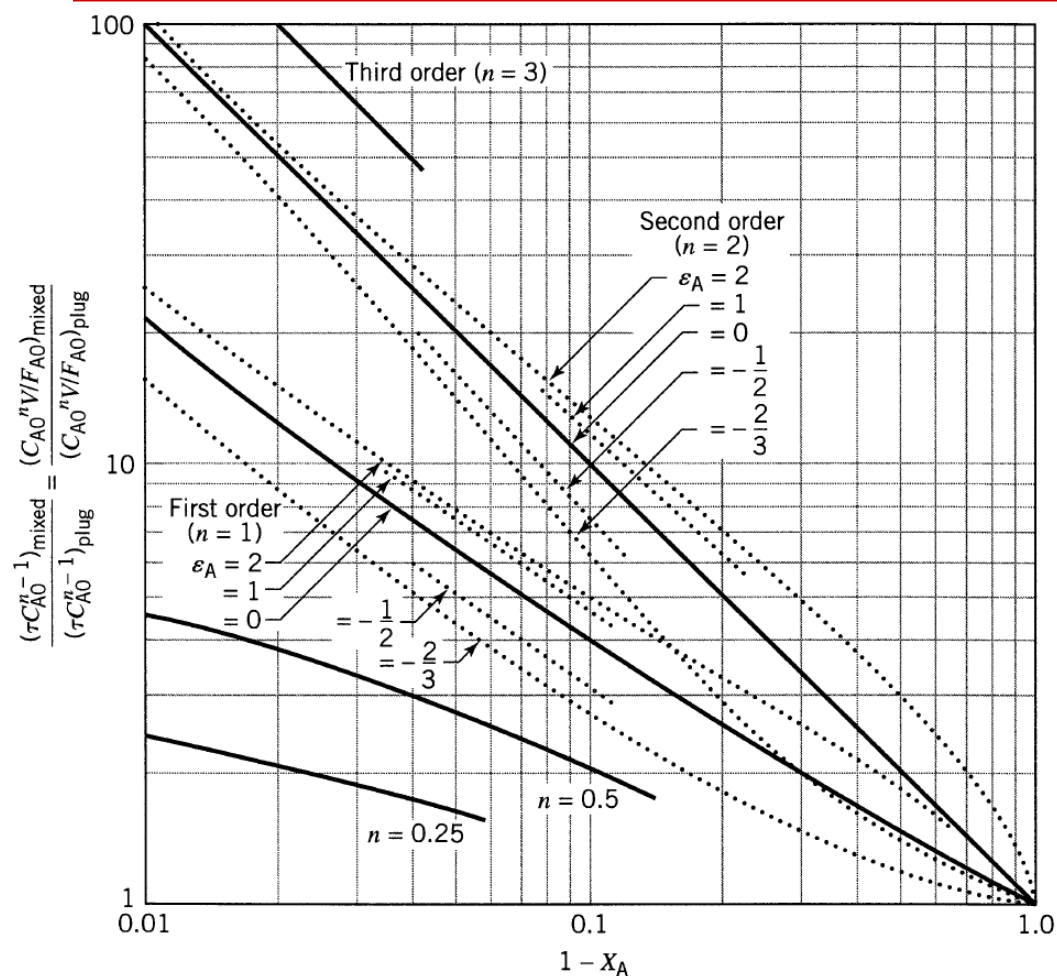
- برای  $n \neq 1$ :

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

- برای  $n = 1$ :

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

# مقایسه راکتور همزده و پلاگ



□ رسم روابط برای حالت کلی  $\varepsilon_A \neq 0$ :

– از این شکل برای مقایسه سریع راکتور همزده و پلاگ می توان استفاده کرد.

– اگر شدت جریان و غلظت خوراک یکسان باشد، محور عمودی نسبت حجم دو راکتور را می دهد.

Levenspiel, P 122, Fig. 6.1.



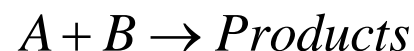
## مقایسه راکتور همزده و پلاگ

### □ نتایج بررسی شکل

- برای کلیه مقادیر تبدیل و هر درجه واکنش مثبت، راکتور همزده بزرگتر از راکتور پلاگ خواهد بود.
- هرچه میزان تبدیل بیشتر می شود، اختلاف حجم بین دو راکتور بیشتر می شود. در میزان تبدیل بالا اختلاف راکتورها به سرعت افزایش می یابد.
- تغییرات دانسیته بر طراحی اثر می گذارد، اما نسبت به نوع راکتور اهمیت ثانویه دارد.



## مقایسه راکتور همزده و پلاگ



□ بررسی واکنش درجه دو دو مولکولی

$$-r_A = kC_A C_B$$

- حالت ۱: اگر غلظت ورودی A و B یکسان باشد، این واکنش معادل واکنش زیر است:

$$-r_A = kC_A^2$$

- حالت ۲: اگر غلظت ورودی B به مراتب بیشتر از A باشد، این واکنش یک واکنش شبه درجه اول است:

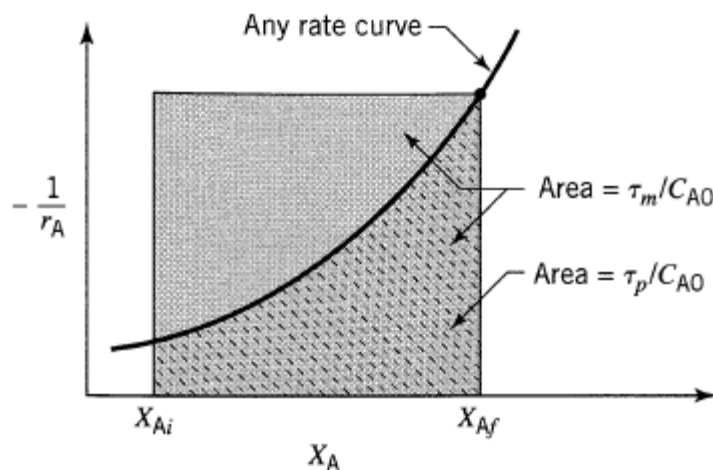
$$-r_A = k'C_A$$

- حالت ۳: هیچکدام از حالات فوق: در حالت کلی منحنی نسبت عملکرد واکنش اصلی بین منحنی های حالات ۱ و ۲ قرار می گیرد.

## مقایسه راکتور همزده و پلاگ

### □ مقایسه راکتور همزده و پلاگ در حالت کلی

- در صورتی که بخواهیم این دو راکتور را در حالت کلی با هم مقایسه کنیم، باید از شکلی مشابه شکل زیر استفاده کنیم:
- از فصول قبل به خاطر داریم که:



Levenspiel, P 124, Fig. 6.2.

$$C_{A0} \times \text{سطح مستطیل} = \text{زمان پرشدن راکتور همزده}$$

$$C_{A0} \times \text{سطح زیر منحنی} = \text{زمان پرشدن راکتور پلاگ}$$

## ترکیب راکتورها

### □ ترکیب سری راکتورهای پلاگ

- فرض کنید N راکتور پلاگ پشت سر هم قرار گرفته باشند.
- اگر مبنا خوراک ورودی به راکتور اول باشد، برای راکتور A داریم:

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

- در نتیجه برای N راکتور پشت سر هم:

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

## ترکیب راکتورها

□ ترکیب سری راکتورهای پلاگ (ادامه)

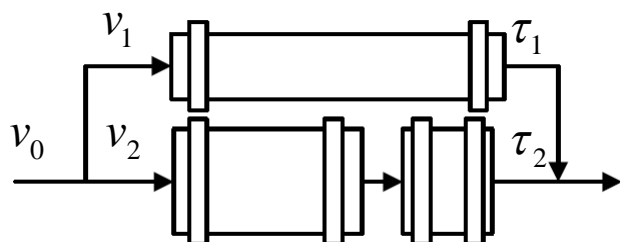
□ نتیجه

– عملکرد  $N$  راکتور پلاگ پشت سر هم دقیقاً معادل یک راکتور پلاگ با حجمی معادل حجم کل  $N$  راکتور است.

□ ترکیب سری و موازی راکتورهای پلاگ

– در این حالت نیز در صورتی که توزیع خوراک بین جریانهای موازی به نحوی باشد که زمان پر شدن برای بخشهای موازی یکسان باشد، عملکرد کل سیستم مشابه یک راکتور پلاگ با حجمی معادل با  $N$  راکتور سری یا موازی است.

– مثلاً برای شکل مقابل باید داشته باشیم:



$$\tau_1 = \tau_2$$



## ترکیب راکتورها

□ مثال: عملکرد چند راکتور پلاگ سری و موازی

- مجموعه راکتورهای سری و موازی شکل زیر را در نظر بگیرید.
- شاخه D شامل دو راکتور 50 و 30 لیتری و شاخه E شامل یک راکتور به حجم 40 لیتر است.
- چه کسری از خوراک باید از شاخه D عبور کند؟

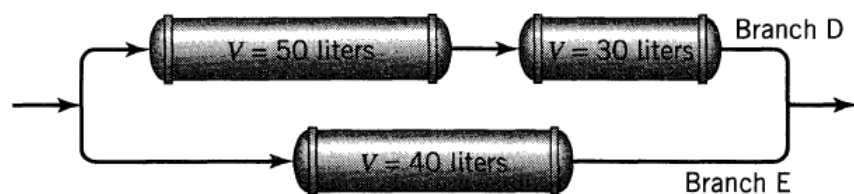


Figure E6.1

□ حل:

- شاخه D شامل دو راکتور سری است بنابراین می توان نوشت:

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



## ترکیب راکتورها

□ مثال (ادامه):

– از طرف دیگر اگر بخواهیم زمان پر شدن برای دو شاخه یکسان باشد:

$$\left(\frac{V}{v}\right)_D = \left(\frac{V}{v}\right)_E \rightarrow \frac{v_D}{v_E} = \frac{V_D}{V_E}$$

– در نتیجه:

$$\frac{v_D}{v_E} = \frac{80}{40} = 2 \rightarrow v_D = \frac{2}{3}v_0$$

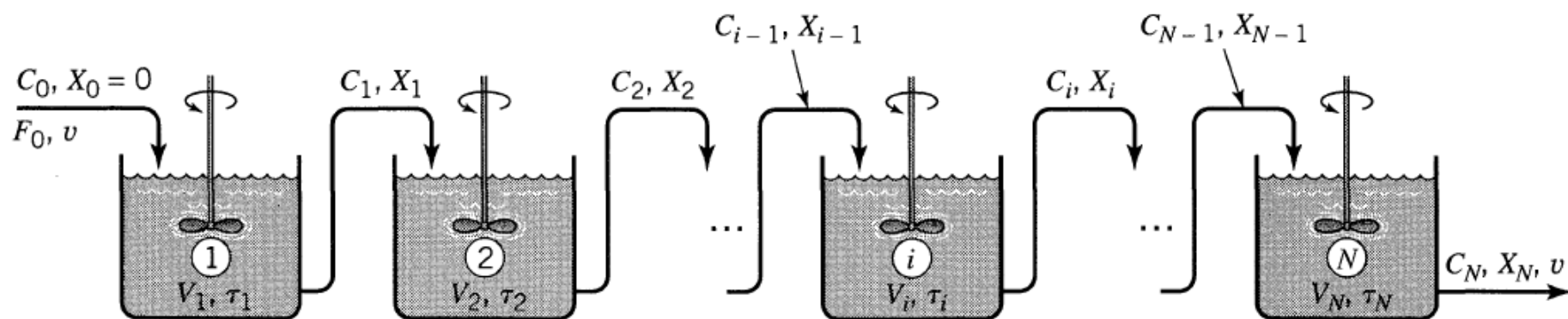
□ توجه:

- حالت بهینه اتصال راکتورهای پلاگ به صورت سری یا موازی، به معنی آن است که ترکیب خروجی شاخه ها یکسان باشد.
- که این به همان معنی مساوی بودن زمان پر شدن برای همه شاخه ها است.

## ترکیب راکتورها

□ ترکیب راکتورهای همزده هم حجم متوالی

- فرض کنید  $N$  راکتور همزده متوالی (سری) داشته باشیم.
- در این راکتورها غلظت به صورت پله ای کاهش می یابد.
- می خواهیم روابط کمی برای این مجموعه از راکتورها بدست آوریم.
- فرض می کنیم تغییرات دانسیته ناچیز باشد ( $\varepsilon = 0$ ).



Levenspiel, P 126, Fig. 6.4.



## ترکیب راکتورها

□ ترکیب راکتورهای همزده هم حجم (ادامه)

– با استفاده از مطالب فصلهای قبل برای راکتور Nام می توان نوشت:

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

□ واکنش درجه اول در دانسیته ثابت

– با توجه به اینکه دانسیته ثابت است:

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

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

## ترکیب راکتورها

□ واکنش درجه اول در دانسیته ثابت (ادامه)

- با نوشتن معادلات برای کلیه راکتورها و حذف متغیرهای میانی:

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

- یا بر حسب زمان پر شدن:

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



## ترکیب راکتورها

□ واکنش درجه اول در دانسیته ثابت (ادامه)

□ حالت حدی

– اگر در معادله قبل  $N$  به بینهایت میل کند داریم:

$$\tau_{N \text{ reactors}} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}$$

– آیا این معادله آشنا به نظر نمی آید؟

– برای راکتور پلاگ و واکنش درجه اول داشتیم:

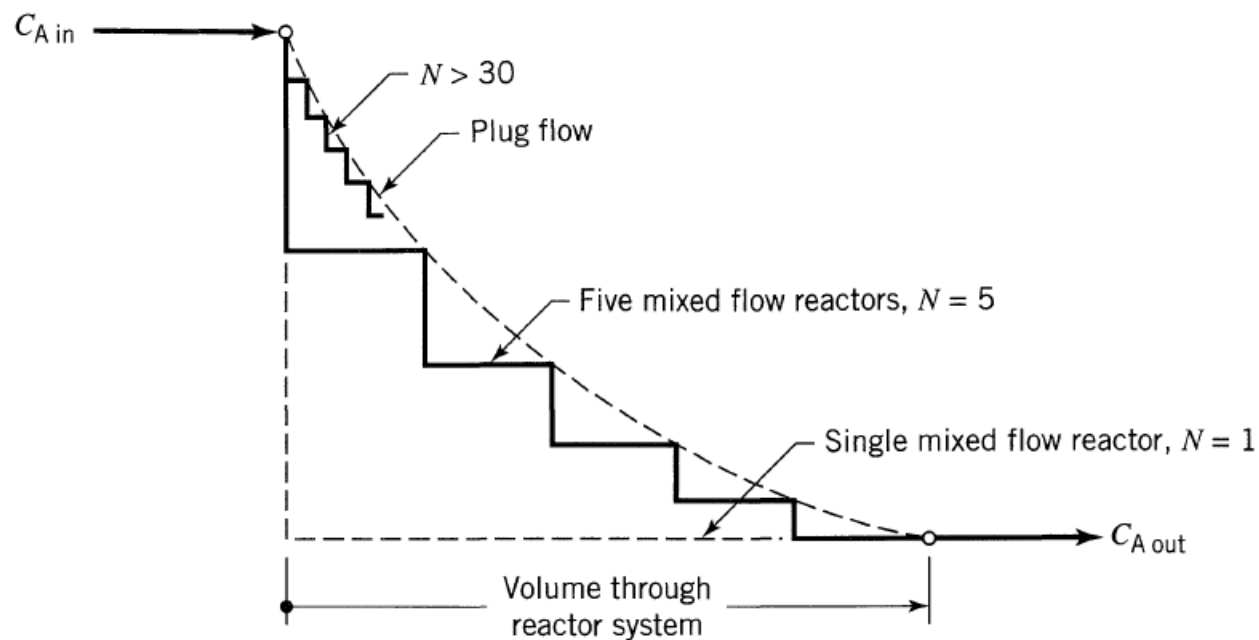
$$\tau_p = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}$$

– بدیهی است که این دو معادله یکسان هستند.

## ترکیب راکتورها

□ حالت حدی (ادامه)

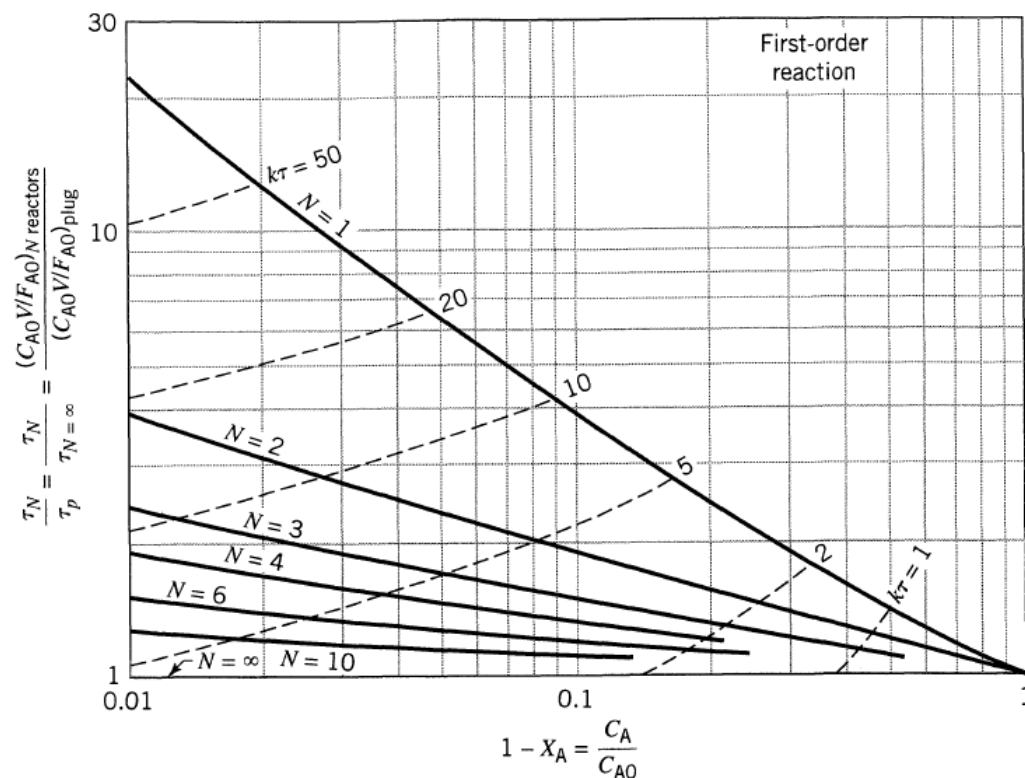
- بیان گرافیکی حالت حدی
- با افزایش تعداد راکتورهای همزده رفتار مجموعه این راکتورها به یک راکتور پلاگ هم حجم میل می کند.



Levenspiel, P 126, Fig. 6.3.

## ترکیب راکتورها

□ مقایسه  $N$  راکتور همزده سری و یک راکتور پلاگ معادل، واکنش درجه اول و دانسیته ثابت



- محور عمودی: نسبت زمان پرشدن  $N$  راکتور همزده به یک راکتور پلاگ هم حجم
- خطوط خط چین: مقادیر  $k\tau_N$

Levenspiel, P 128, Fig. 6.5.





## ترکیب راکتورها

- مقایسه N راکتور همزده سری و یک راکتور پلاگ معادل، واکنش درجه دوم و دانسیته ثابت
- برای N راکتور پشت سر هم، غلظت خروجی از آخرین راکتور:

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

- و برای راکتور پلاگ:

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

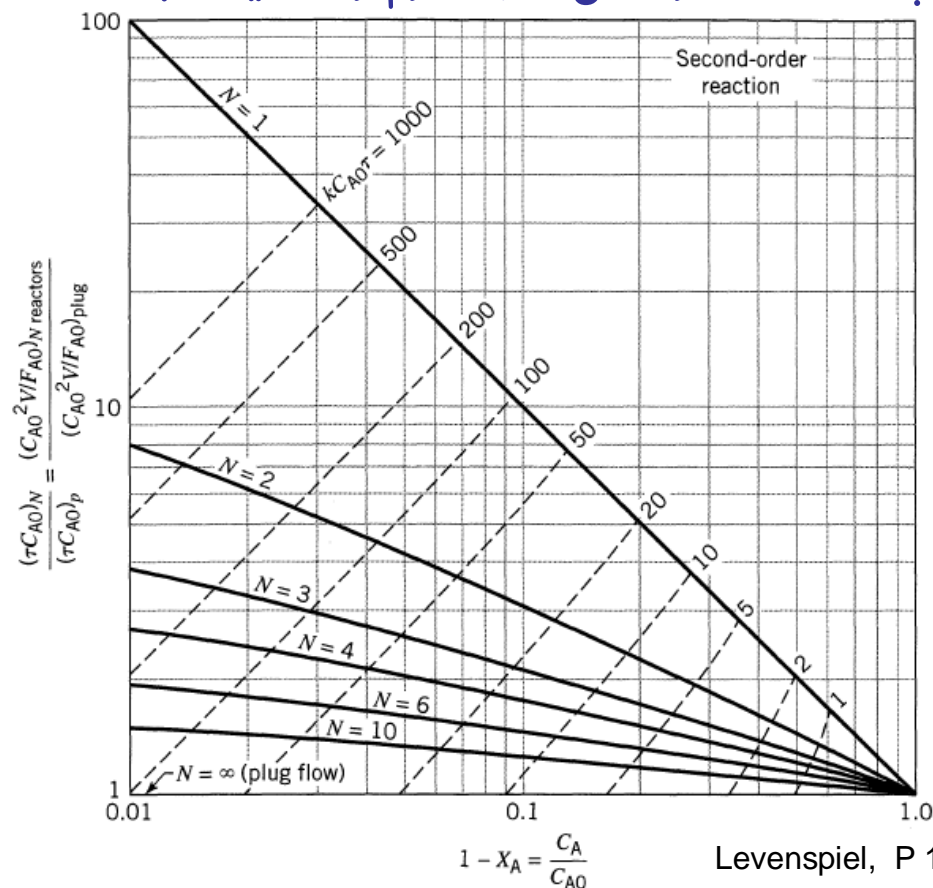
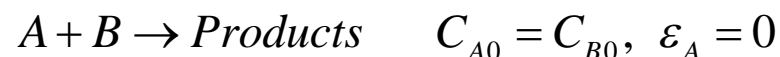
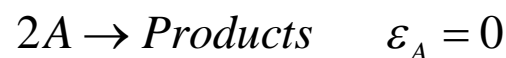
□ توجه

- فرمولهای فوق با فرض  $C_{A0} = C_{B0}$  قابل تعمیم به واکنشهای دو مولکولی نیز هستند.

## ترکیب راکتورها

□ مقایسه N راکتور همزده سری و یک راکتور پلاگ معادل، واکنش درجه دوم و دانسیته ثابت

- رسم نسبت زمان پرشدن



Levenspiel, P 129, Fig. 6.6.

- محور عمودی: نسبت زمان پرشدن N راکتور همزده به یک راکتور پلاگ هم حجم
- خطوط خط چین: مقادیر  $kC_{A0}\tau_N$



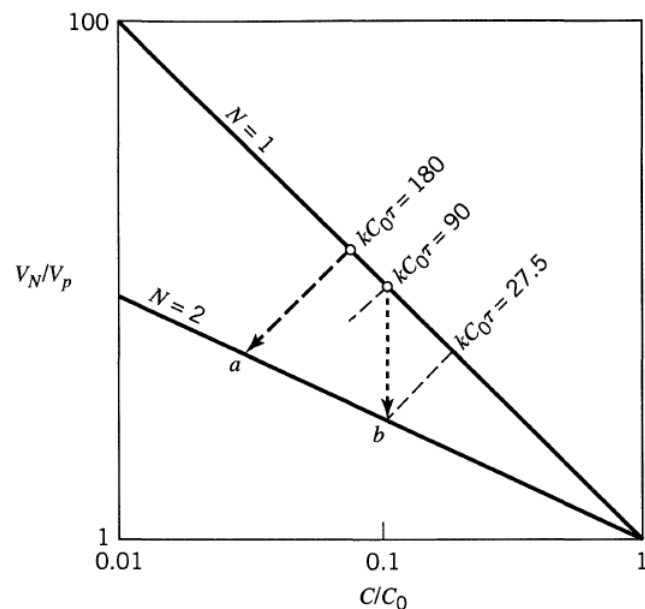
## ترکیب راکتورها

### □ نکات واکنشهای درجه اول و دوم

- در میزان خوراک و تبدیل ثابت، حجم مجموعه راکتورهای همزده با افزایش تعداد آنها کاهش یافته و به حجم راکتور پلاگ نزدیک می شود.
- بزرگترین تغییر در هنگام افزایش دومین راکتور به مجموعه راکتورها اتفاق می افتد.
- سری قرار دادن دو راکتور همزده بهتر از موازی قرار دادن آنها است.

## ترکیب راکتورها

- مثال: در حال حاضر 90 % ماده اولیه توسط یک واکنش درجه دوم در یک راکتور همزده تبدیل می شود. قرار است یک راکتور همزده مشابه به این سیستم اضافه شود.
- الف) در مقدار خوراک مساوی، افزایش راکتور دوم چه اثری بر میزان تولید خواهد داشت؟
- ب) برای همان 90 % تبدیل، چه مقدار بر میزان خوراک می توان افزود؟



Levenspiel, P 130, Fig. E6.2.

□ حل:

- شکل مقابل به حل مسئله کمک می کند.
- الف) با استفاده از نمودار برای حالت اولیه داریم:

$$(kC_0\tau)_1 = 90$$

- و در حالت دوم:

$$\begin{cases} V_2 = 2V_1 \Rightarrow \tau_2 = 2\tau_1 \Rightarrow (kC_0\tau)_2 = 180 \\ v_{02} = v_{01} \end{cases}$$



## ترکیب راکتورها

□ مثال (ادامه):

– حال با داشتن مقدار  $kC_0\tau$  جدید و  $N=2$  با استفاده از نمودار میزان تبدیل جدید را بدست می آوریم:

$$X_{A2} = 97.4\%$$

– (ب) برای این حالت روی همان خط  $X_{A1} = 90\%$  حرکت می کنیم:  
– که با داشتن  $N=2$  با استفاده از نمودار بدست می آید:

$$(kC_0\tau)_2 = 27.5$$

– بنابراین:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{27.5}{90} = 0.306$$

$$\Rightarrow \frac{2V_1/v_{02}}{V_1/v_{01}} = 0.306 \Rightarrow v_{02} = 6.6v_{01}$$



## ترکیب راکتورها

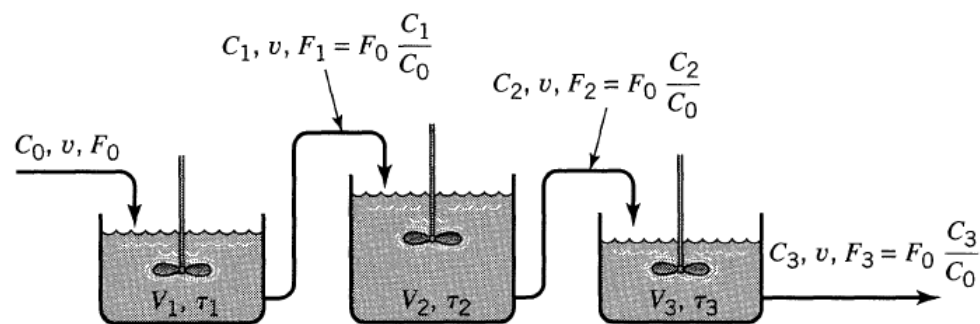
□ ترکیب سری راکتورهای همزده با حجمهای مختلف

– برای واکنشهای نامعین با دو سؤال روبرو هستیم:

- چگونه ترکیب خروجی از مجموعه ای از راکتورها با حجمهای مختلف را بدست آوریم؟
- چگونه بهترین آرایش راکتورها را برای یک ترکیب درصد معین بدست آوریم؟

## ترکیب راکتورها

- بدست آوردن ترکیب خروجی از مجموعه ای از راکتورهای همزده
- جونز (۱۹۵۱)<sup>۱</sup> برای حالت دانسیته ثابت روشی ترسیمی پیشنهاد کرده است.
  - در این روش از منحنی ۲ بر حسب C استفاده می کنیم.
- این روش را با یک مثال توضیح می دهیم:
- فرض کنید سه راکتور همزده با زمانهای ماند  $\tau_1$ ،  $\tau_2$  و  $\tau_3$  داشته باشیم.



Levenspiel, P 131, Fig. 6.7.

1- Jones, R. W., *Chem. Eng. Progr.*, 47,46 (1951).

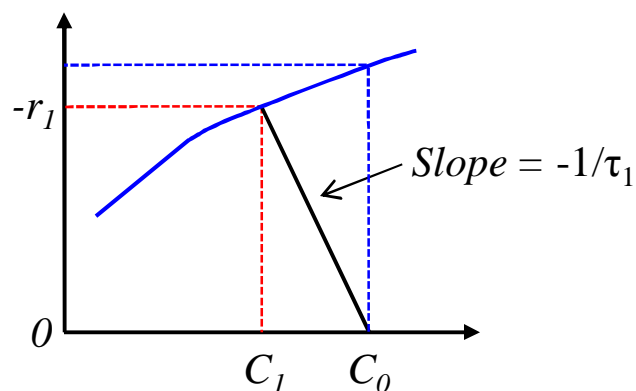
## ترکیب راکتورها

□ بدست آوردن ترکیب خروجی از مجموعه ای از راکتورهای همزده (ادامه)

– برای راکتور اول می توان نوشت:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v} = \frac{C_0 - C_1}{-r_1} \Rightarrow -\frac{1}{\tau_1} = \frac{-r_1}{C_1 - C_0}$$

– از روی شکل مشخص است که شیب پاره خط برابر با منفی عکس زمان پر شدن راکتور اول یعنی  $\tau_1$  است.





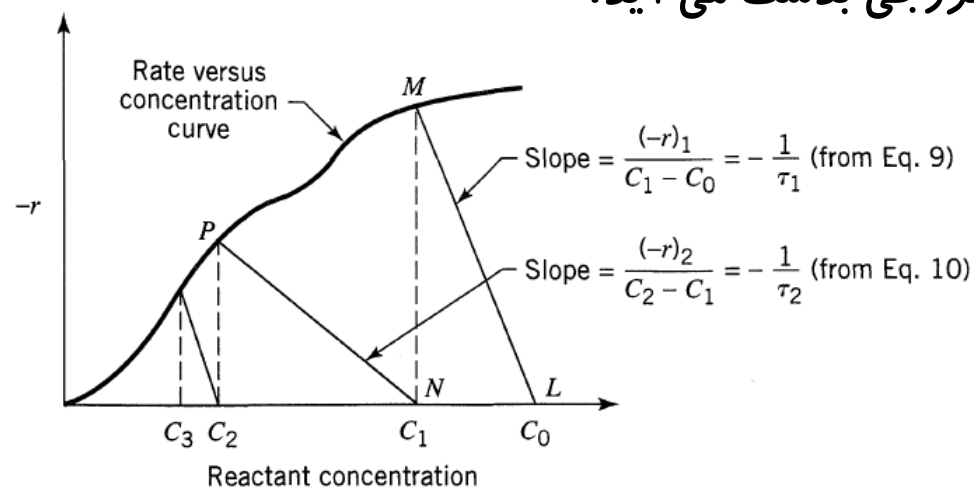
## ترکیب راکتورها

□ بدست آوردن ترکیب خروجی از مجموعه ای از راکتورهای همزده (ادامه)

– به همین ترتیب برای راکتورهای بعدی می توان نوشت:

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

– با ادامه روش در نهایت غلظت خروجی بدست می آید.



Levenspiel, P 132, Fig. 6.8.



## ترکیب راکتورها

□ بدست آوردن ترکیب بهینه راکتورهای همزده برای خروجی معین

- بحث را با یک مثال آغاز می کنیم.
- فرض کنید برای دو راکتور همزده می خواهیم کمترین حجم را برای میزان خوراک و درصد تبدیل معین بدست آوریم.
- با داشتن سینتیک برای راکتور اول می توان نوشت:

$$\frac{\tau_1}{C_0} = \frac{X_1}{-r_1}$$

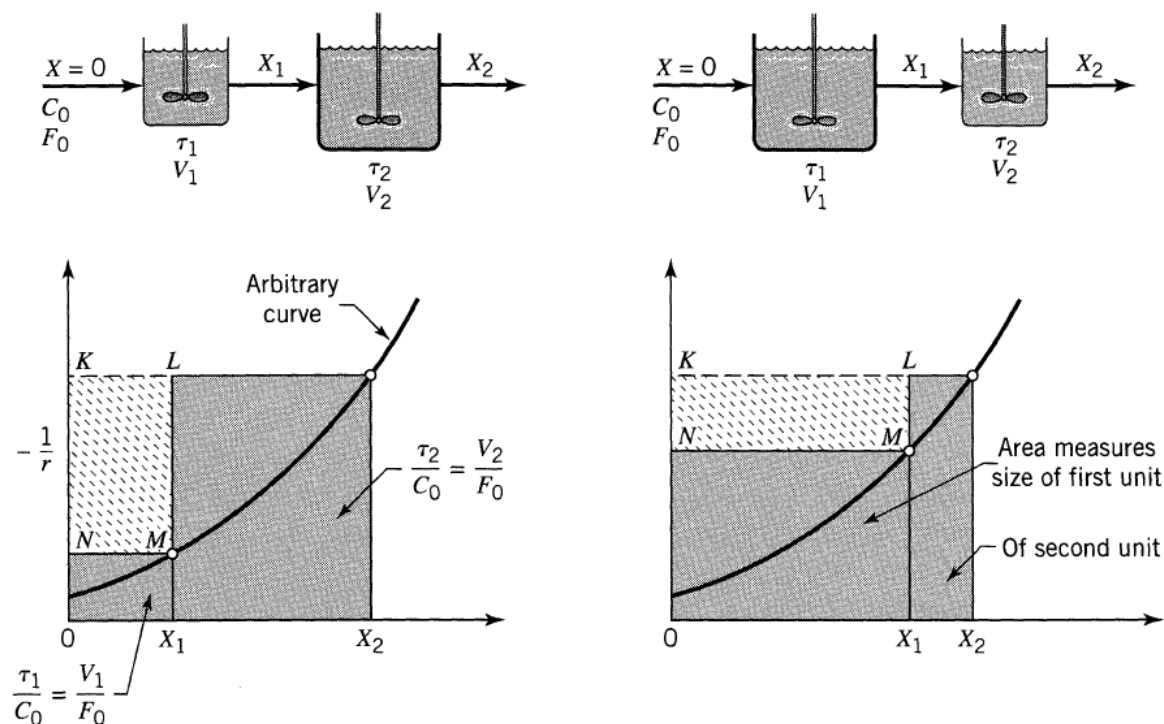
- و برای راکتور دوم می توان نوشت:

$$\frac{\tau_2}{C_0} = \frac{X_2 - X_1}{-r_2}$$

## ترکیب راکتورها

□ بدست آوردن ترکیب بهینه راکتورهای همزده برای خروجی معین (ادامه)

- روابط قبل را بر روی شکل نشان می دهیم.



Levenspiel, P 133, Fig. 6.9.



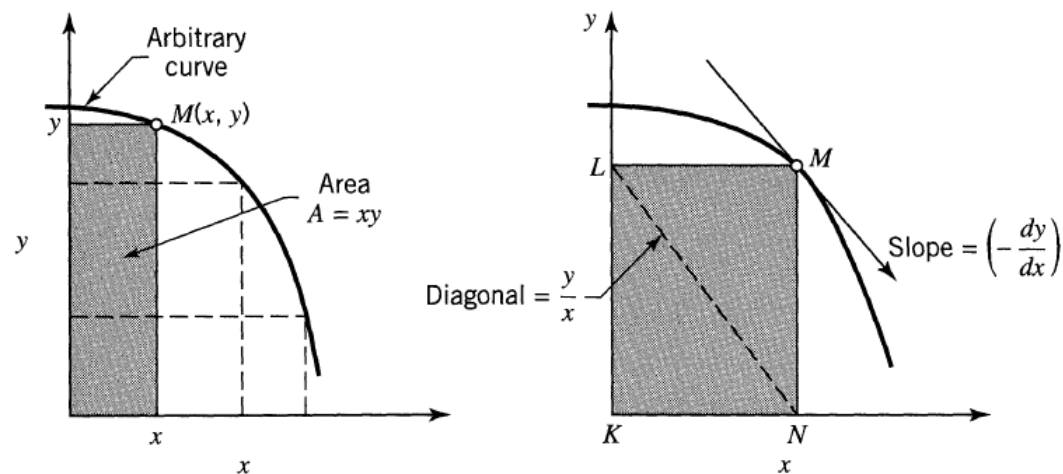
## ترکیب راکتورها

- بدست آوردن ترکیب بهینه راکتورهای همزده برای خروجی معین (ادامه)
- همانطور که قبلا گفتیم، هر یک از مستطیلهای نشان داده شده در شکل قبل برابر با  $\tau_i/C_0$  است.
- با توجه به شکل اگر قرار باشد حجم دو راکتور مینیوم شود، حاصل جمع مساحت دو مستطیل باید مینیوم باشد.
- این معادل ماکزیمم شدن سطح مستطیل KLMN است.
- برای حل این مسئله به مقداری اطلاعات ریاضی احتیاج داریم.

## ترکیب راکتورها

- بدست آوردن ترکیب بهینه راکتورهای همزده برای خروجی معین (ادامه)
- مطابق شکل زیر فرض کنید نقطه  $(x, y)$  بر روی منحنی  $M$  حرکت می کند.
  - می خواهیم سطح مستطیل نشان داده شده را ماکزیم کنیم:

$$A = xy$$



Levenspiel, P 133, Fig. 6.10.

## ترکیب راکتورها

□ بدست آوردن ترکیب بهینه راکتورهای همزده برای خروجی معین (ادامه)

– این سطح وقتی ماکزیمم می شود که داشته باشیم:

$$dA = 0 = ydx + xdy$$

– یا به عبارت دیگر:

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$$

– از این تساوی درمی یابیم که نقطه ماکزیمم در جایی اتفاق می افتد که مماس بر منحنی موازی با قطر NL مستطیل است.

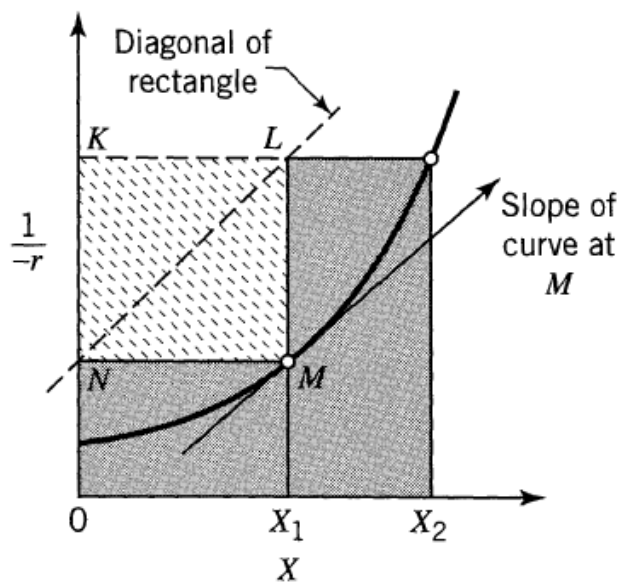
– وجود و تعداد چنین نقاطی تابع شکل منحنی است.

• یعنی ممکن است هیچ نقطه بهینه یا چند نقطه بهینه وجود داشته باشند.

– معادلا، برای سینتیکیهای از درجه  $n > 0$  می توان ثابت کرد که یک و فقط یک نقطه بهینه وجود دارد.

## ترکیب راکتورها

- بدست آوردن ترکیب بهینه راکتورهای همزده برای خروجی معین (ادامه)
- برای واکنشهای درجه  $n > 1$  راکتور کوچکتر باید در ابتدا قرار بگیرد.
  - برای واکنشهای درجه  $n < 1$  راکتور بزرگتر باید در ابتدا قرار بگیرد.
  - برای واکنشهای درجه  $n = 1$  سایز دو راکتور باید مساوی باشد.



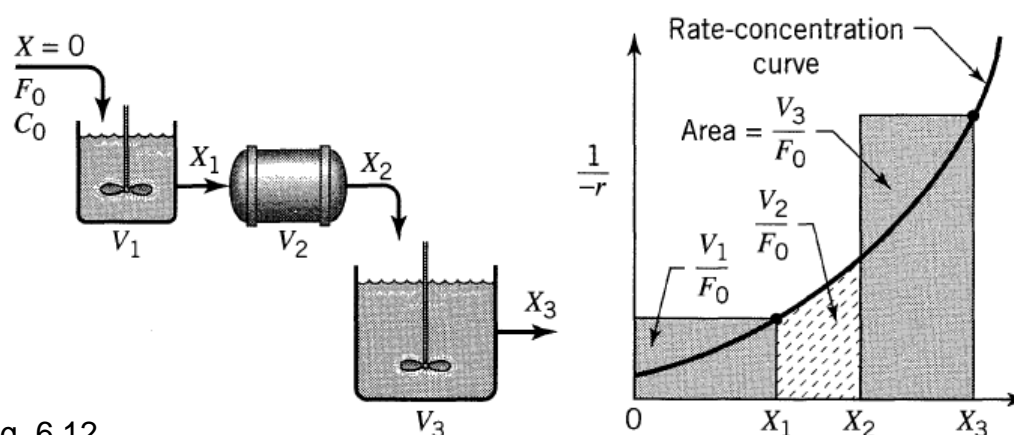
Levenspiel, P 134, Fig. 6.11.

## ترکیب راکتورها

### □ توالی چند راکتور ایده آل مختلف

- اگر چند راکتور مختلف به صورت سری قرار گرفته باشند، می توان روابطی را که برای راکتورهای منفرد بدست آوردیم به آن مجموعه تعمیم دهیم.
- مثلا اگر مجموعه ای از یک راکتور همزده، یک راکتور پلاگ و یک راکتور همزده دیگر به صورت سری قرار گرفته باشند، می توان نوشت:

$$\frac{V_1}{F_0} = \frac{X_1 - X_0}{-r_1}, \quad \frac{V_2}{F_0} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r}, \quad \frac{V_3}{F_0} = \frac{X_3 - X_2}{-r_3}$$



Levenspiel, P 135, Fig. 6.12.



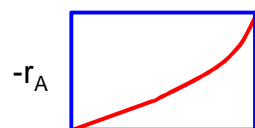
## ترکیب راکتورها

### □ آرایش بهینه چند راکتور ایده آل مختلف

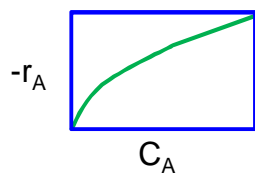
- تعیین آرایش بهینه راکتورها در حالت کلی تابع سینتیک واکنش و میزان تبدیل است.
- در اینجا مهمترین حالات سینتیکی را بررسی می کنیم.

### □ حالت ۱: واکنشهایی که منحنی **سرعت-غلظت** آنها یکنوای صعودی است ( $n > 0$ ).

- در چنین شرایطی در حالت کلی راکتورها باید به صورت سری متصل شوند.
- دو وضعیت زیر باید جداگانه بررسی شوند:



- الف) اگر منحنی **سرعت-غلظت** مقعر (Concave) باشد ( $n > 1$ ):
  - باید غلظت را در حد امکان بالا نگاه داشت.



- ب) اگر منحنی **سرعت-غلظت** محدب (Convex) باشد ( $0 < n < 1$ ):
  - باید غلظت را در حد امکان پایین نگاه داشت.



## ترکیب راکتورها

□ آرایش بهینه چند راکتور ایده آل مختلف (ادامه)

□ حالت ۲: اگر منحنی **سرعت-غلظت** دارای ماکزیمم یا مینییم باشد.

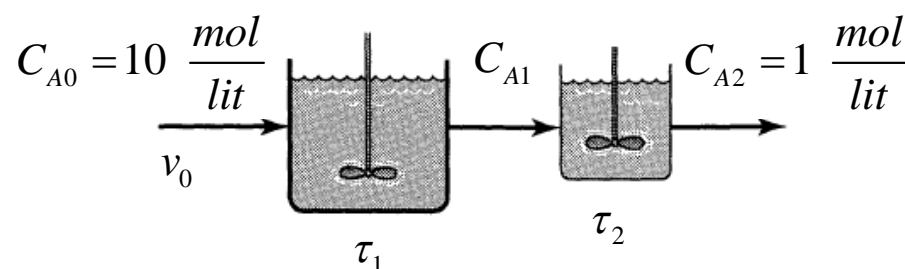
- در چنین شرایطی انتخاب آرایش راکتورها تابع شکل منحنی، میزان تبدیل و نوع راکتورهای مورد نظر است.
- این حالت را توسط چند مثال بررسی می کنیم.

□ مثال: توالی سه راکتور همزده کوچک، پلاگ و همزده بزرگ

- برای حالت (الف) ( $n > 1$ ) ترتیب راکتورها باید همزده کوچک، پلاگ و همزده بزرگ باشد.
- برای حالت (ب) ( $n < 1$ ) ترتیب راکتورها باید همزده بزرگ، پلاگ و همزده کوچک باشد.

## ترکیب راکتورها

□ مثال: مطلوب است محاسبه حجم بهینه دو راکتور همزده متوالی در دو حالت زیر:



$$-r_A = kC_A^{1/2} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{lit.s}} \right] \quad \square \text{ الف)}$$

$$-r_A = kC_A^2 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{lit.s}} \right] \quad \square \text{ ب)}$$

□ حل:

$$\tau_1 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{-r_{A1}}$$

$$\tau_2 = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{-r_{A2}}$$

- برای چنین مسئله ای داریم:

- در اینجا هدف مینیمم کردن حاصل جمع عبارات فوق است:

$$\text{Minimize } \tau = \tau_1 + \tau_2 = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{-r_{A1}} + \frac{C_{A1} - C_{A2}}{-r_{A2}}$$

## ترکیب راکتورها

□ مثال (ادامه):

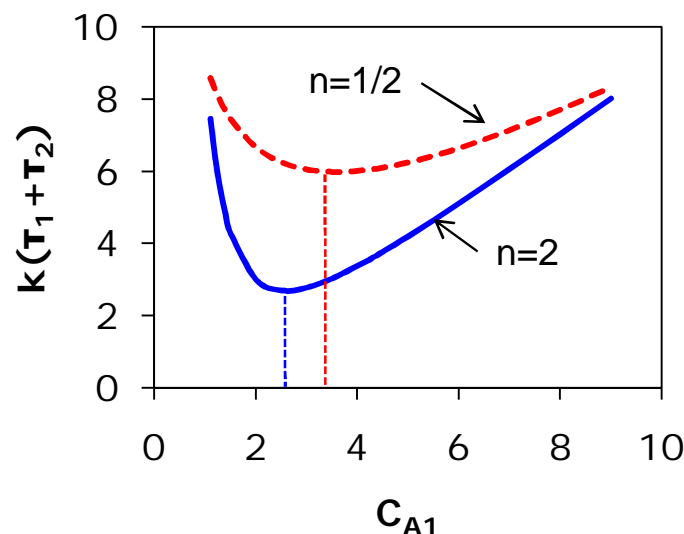
- تنها مجهول معادله فوق غلظت میانی یعنی  $C_{A1}$  است.
- اگر شکل معادلات حاصل ساده بود می توانستیم به روش تحلیلی با مشتق گرفتن نقطه مینیمم را بدست آوریم.
- برای این مسئله داریم:

$$k\tau = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A1}^n} + \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{A2}^n}$$

- اما با توجه به دشواری مشتق گیری از این معادله می توانیم سمت راست این معادله را در مقادیر مختلف  $C_{A1}$  محاسبه و رسم نماییم.

## ترکیب راکتورها

□ مثال (ادامه):



- بنابراین به کمک جدول یا نمودار بدست می آوریم:

$$\begin{cases} n = 1/2: C_{A1} = 3.6 \Rightarrow k\tau_1 = 3.4 \text{ and } k\tau_2 = 2.6 \\ n = 2: C_{A1} = 2.7 \Rightarrow k\tau_2 = 1.2 \text{ and } k\tau_1 = 1.5 \end{cases}$$

- از نتایج مشخص است که:

- برای حالت  $n = 1/2$  راکتور اول بزرگتر و راکتور دوم کوچکتر باید باشد.
- برای حالت  $n = 2$  راکتور اول کوچکتر و راکتور دوم بزرگتر باید باشد.

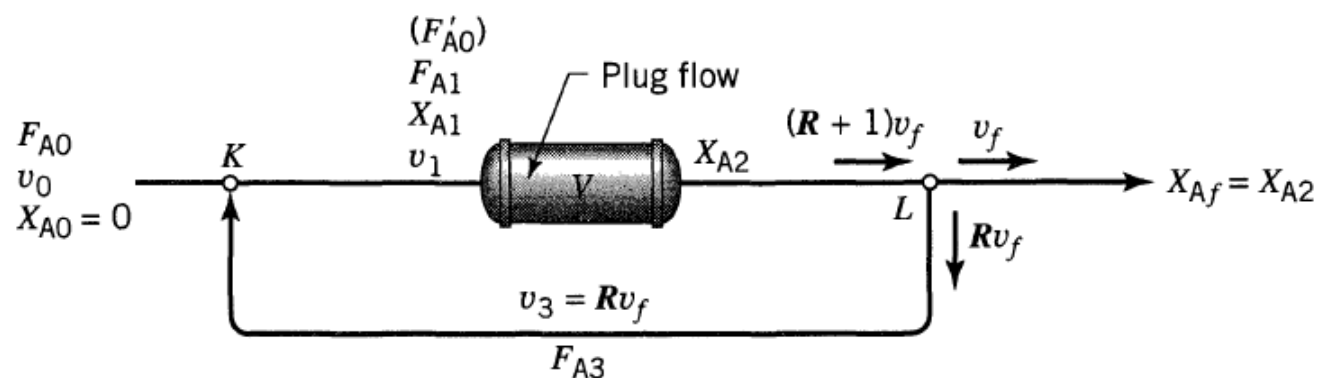
## جریان بازگشتی

□ راکتور پلاگ با جریان بازگشتی

– در بعضی از شرایط بهتر است که بخشی از جریان خروجی از راکتور پلاگ را مجدداً به ورودی راکتور بازگرداند.

□ تعریف نسبت جریان بازگشتی (Recycle ratio)

$$R = \frac{\text{حجم جریان بازگشتی}}{\text{حجم جریان خروجی از سیستم}}$$



Levenspiel, P 136, Fig. 6.3.

## جریان بازگشتی

### توجه □

- مقدار جریان بازگشتی از صفر تا بینهایت می تواند تغییر کند.
- برای حالت  $R=0$  سیستم همان راکتور پلاگ است.
- می توان حدث زد همچنانکه نسبت جریان بازگشتی افزایش می یابد، رفتار سیستم از حالت پلاگ به حالت همزده میل می کند.
- در حالت حدی ( $R=\infty$ ) رفتار سیستم به حالت راکتور همزده ایده آل می رسد.
- میزان نسبت جریان بازگشتی معیاری از میزان اختلاط (Backmixing) است.
- مبنای محاسبه نسبت جریان بازگشتی حجم است.
- بنابراین در صورت وجود، تغییرات حجم باید لحاظ شود.

## جریان بازگشتی

□ فرمولاسیون

- با توجه به شکل قبلی:

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

- که  $F'_{A0}$  حاصل جمع خوراک تازه و جریان بازگشتی بدون احتساب تبدیل است.

$$F'_{A0} = \left( \begin{array}{l} \text{مقدار ماده اولیه در جریان بازگشتی} \\ \text{بدون احتساب تبدیل} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{مقدار ماده اولیه در خوراک تازه} \end{array} \right)$$

- به عبارت دیگر:

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



## جریان باز گشتی

□ فرمولاسیون (ادامه)

- از قبل داشتیم:

$$X_{A1} = \frac{1 - C_{A1}/C_{A0}}{1 + \varepsilon_A C_{A1}/C_{A0}}$$

- با فرض ثابت بودن فشار، دو جریان ورودی مستقیماً قابل اختلاط هستند. بنابراین:

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

- از ترکیب معادلات فوق بدست می آوریم:

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

## جریان باز گشتی

□ فرمولاسیون (ادامه)

- سرانجام بدست می آوریم:

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = (R+1)C_{A0} \int_{X_{A1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \text{any } \varepsilon_A$$

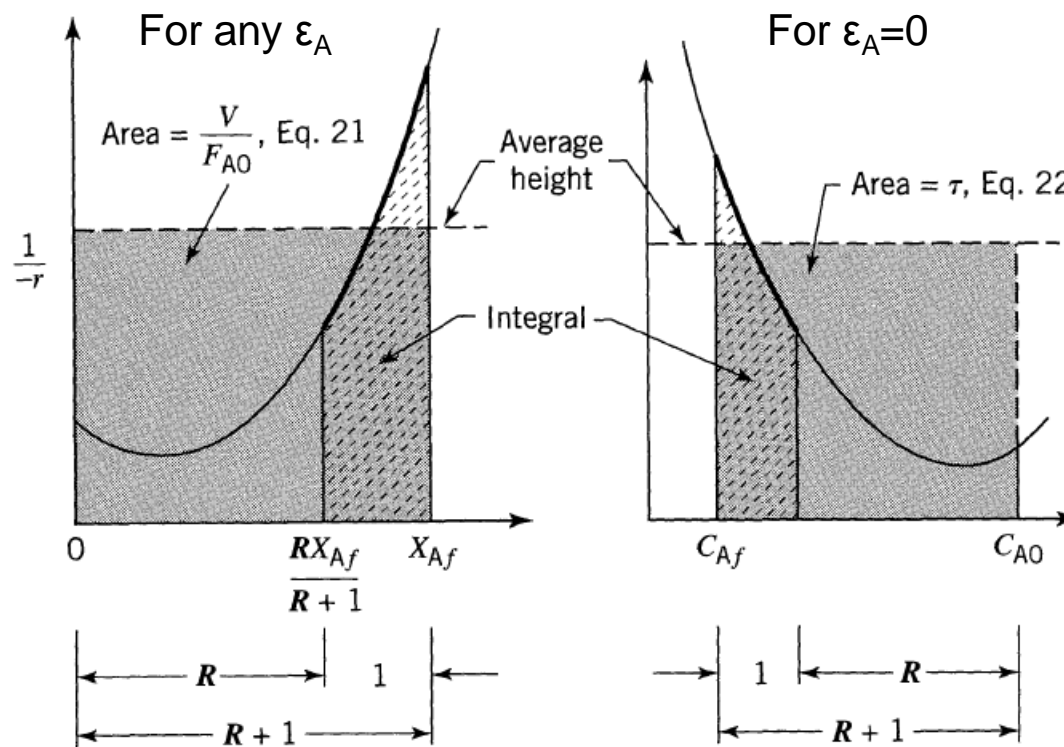
- برای حالت خاص دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(R+1) \int_{C_{A1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad \varepsilon_A = 0$$

$$C_{A1} = \frac{C_{A0} + RC_{Af}}{R+1}$$

# جریان باز گشتی

بیان ترسیمی: □



Levenspiel, P 137, Fig. 6.14.

# جریان باز گشتی

□ بررسی حالات حدی:

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

$R = 0$

↓

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

Plug flow

$R = \infty$

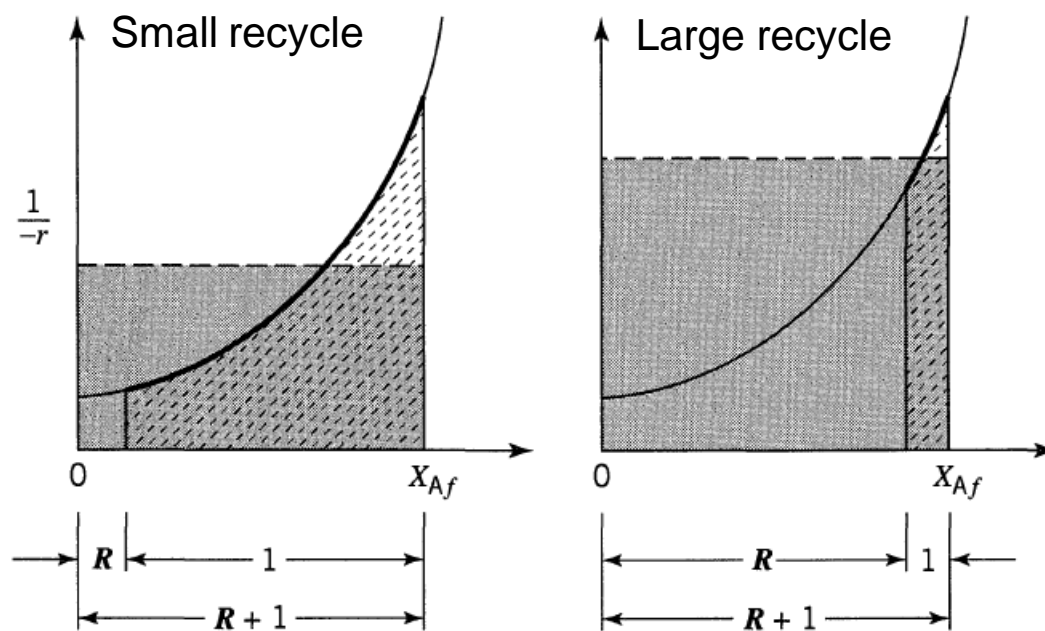
↓

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

Mixed flow

# جریان باز گشتی

بررسی ترسیمی حالات حدی: □



Levenspiel, P 138, Fig. 6.15.

## جریان بازگشتی

□ جریان بازگشتی و واکنش درجه اول در دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):

$$\frac{k\tau}{R+1} = \ln \left[ \frac{C_{A0} + RC_{Af}}{(R+1)C_{Af}} \right]$$

□ جریان بازگشتی و واکنش درجه دوم در دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):

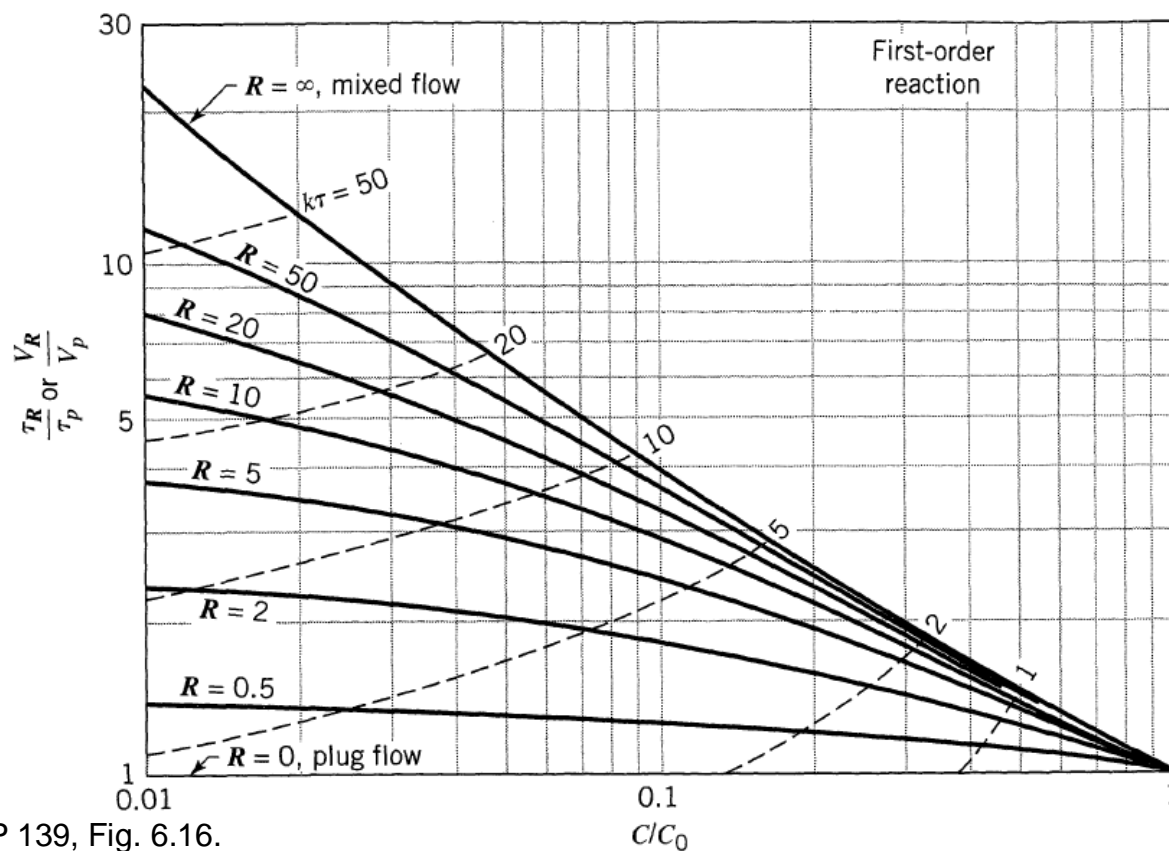


$$\frac{kC_{A0}\tau}{R+1} = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0} + RC_{Af})}$$

□ برای برخی دیگر از واکنشها نیز می توان روابطی مشابه بدست آورد.

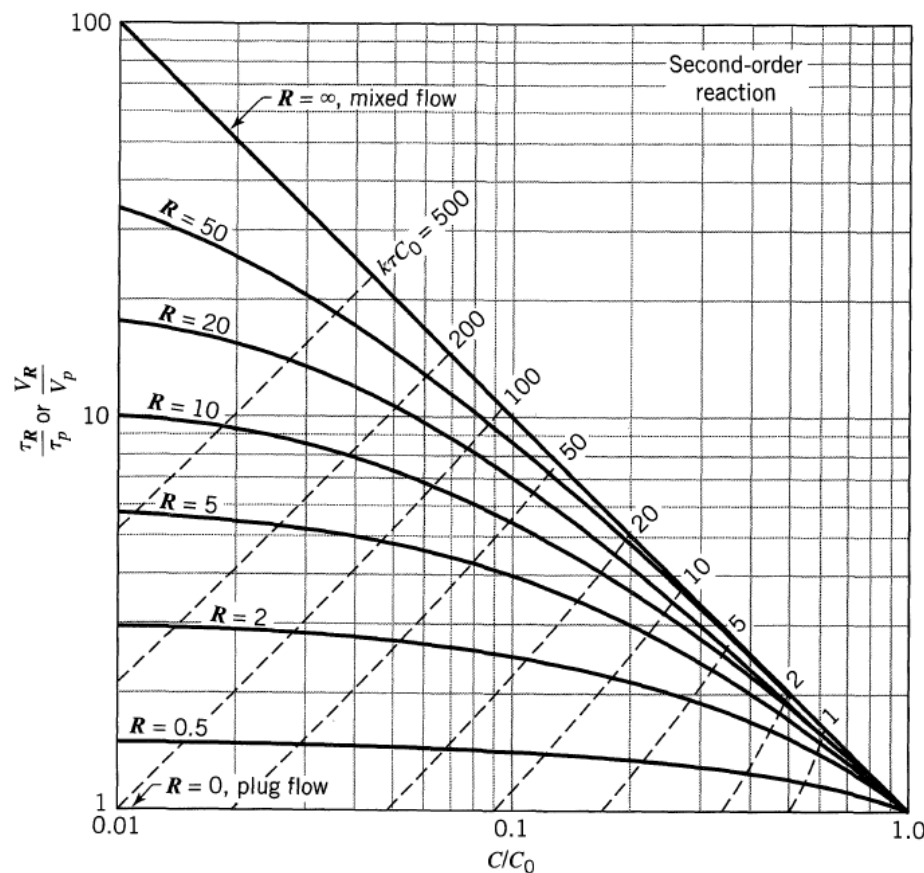
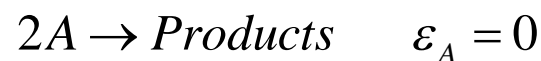
## جریان باز گشتی

□ مقایسه راکتور پلاگ با و بدون جریان باز گشتی: واکنش درجه اول در دانسیته ثابت ( $\epsilon_A = 0$ ):



# جریان بازگشتی

□ مقایسه راکتور پلاگ با و بدون جریان بازگشتی: واکنش درجه دوم در دانسیته ثابت ( $\varepsilon_A = 0$ ):



Levenspiel, P 140, Fig. 6.17.



## جریان بازگشتی

- مقایسه راکتور پلاگ با جریان بازگشتی و چند راکتور همزده متوالی در عملکرد مساوی
- برای این حالات هرچه تعداد راکتورهای همزده بیشتر می شود، میزان جریان بازگشتی مورد نیاز کمتر می شود.
  - هرچه میزان تبدیل بیشتر می شود، میزان جریان بازگشتی مورد نیاز نیز بیشتر می شود.

No. of tanks	<i>R</i> for first-order reaction			<i>R</i> for second-order reaction		
	at $X_A = 0.5$	0.90	0.99	at $X_A = 0.5$	0.90	0.99
1	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
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
$\infty$	0	0	0	0	0	0

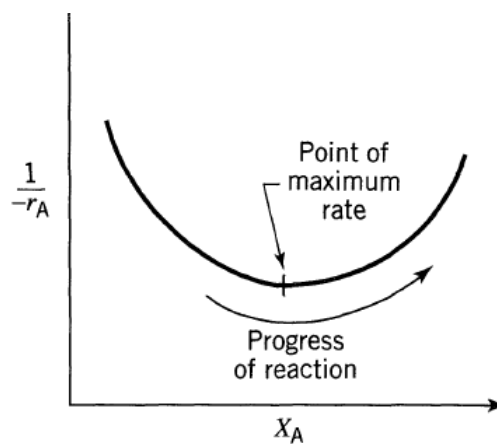
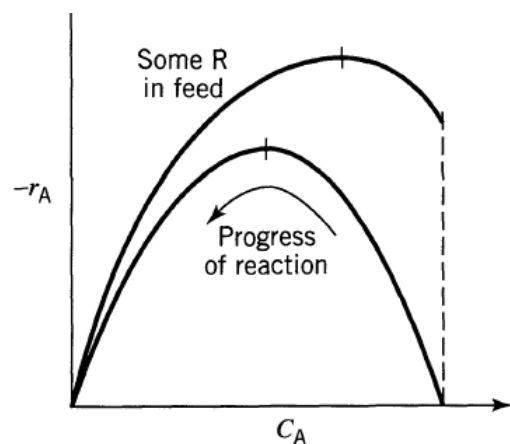
Levenspiel, P 139

## واکنشهای اتوکاتالیستی



### □ واکنشهای اتوکاتالیستی

- برای اغلب واکنشهایی که تاکنون بررسی کرده ایم، سرعت واکنش تابعیتی یکنوا از غلظت داشت.
- در واکنشهای اتوکاتالیستی:
  - در ابتدا سرعت واکنش پایین است.
  - سپس سرعت واکنش به حداکثر مقدار خود می رسد.
  - در نهایت سرعت واکنش مجددا کم می شود.

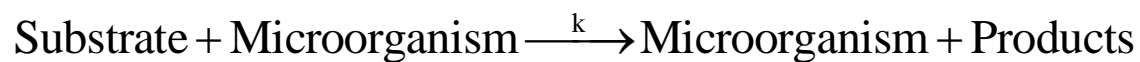


Levenspiel, P 141, Fig. 6.18.

# واکنشهای اتوکاتالیستی

□ نمونه هایی از واکنشهای اتوکاتالیستی

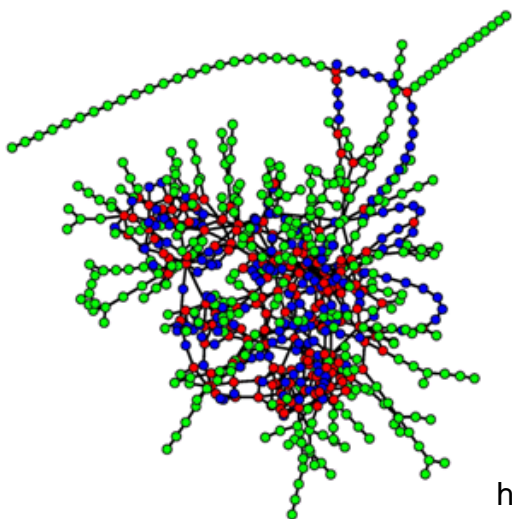
– واکنش میکروارگانیسما با ماده اولیه (سوبسترا)



– واکنشهای اتوترمال (Autothermal) (سوختن)

• گرما نقش محصول را دارد.

– واکنش اکسیژن با هموگلوبین



□ نکته

– براساس بعضی نظریه ها، واکنشهای اتوکاتالیستی

سرمنشا حیات بوده اند.

<http://www.ascentofhumanity.com/chapter6-6.php>



## واکنشهای اتوکاتالیستی

### □ مقایسه راکتورهای پلاگ و همزده برای واکنشهای اتوکاتالیستی

- بر خلاف واکنشهای درجه  $n > 0$  که راکتور پلاگ برای آنها مناسبتر بود، برای واکنشهای اتوکاتالیستی بر حسب شرایط هر یک از راکتورهای پلاگ یا همزده می توانند مناسبتر باشد.
- یعنی حجم کوچکتری داشته باشد یا محصول بیشتری تولید کند.

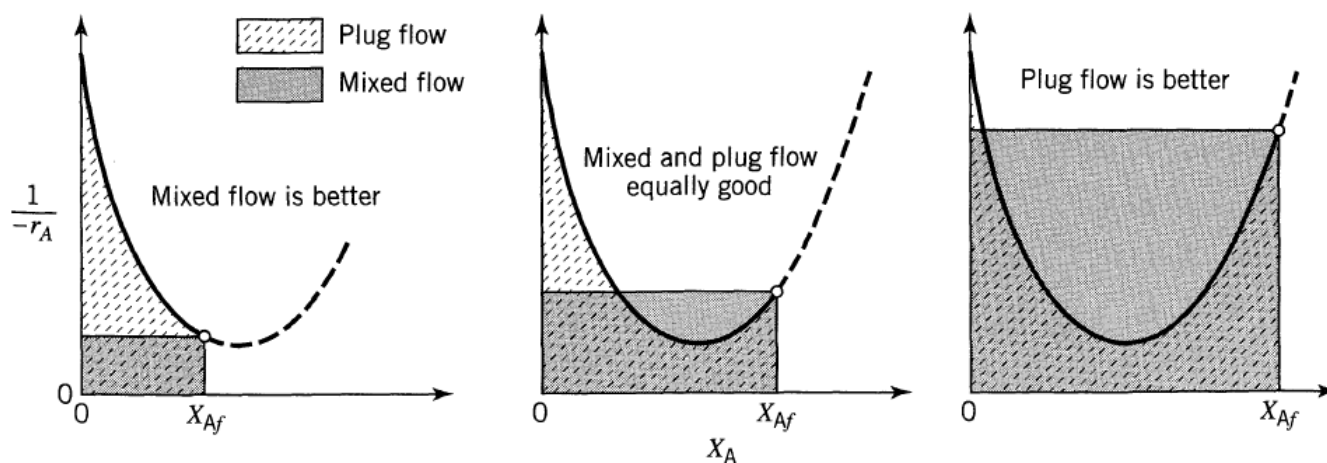
### □ توجه:

- برای چنین واکنشهایی یک راکتور پلاگ را نمی توان با خوراکی بدون محصول بکار برد.
- همین نکته بیانگر پتانسیل استفاده از راکتوری با جریان بازگشتی برای واکنشهای اتوکاتالیستی است.

## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ مقایسه راکتورهای پلاگ و همزده برای واکنشهای اتوکاتالیستی (ادامه)

- در میزان تبدیل پایین راکتور همزده بهتر از راکتور پلاگ است.
- در میزان تبدیل بالا راکتور پلاگ بهتر از راکتور همزده است.

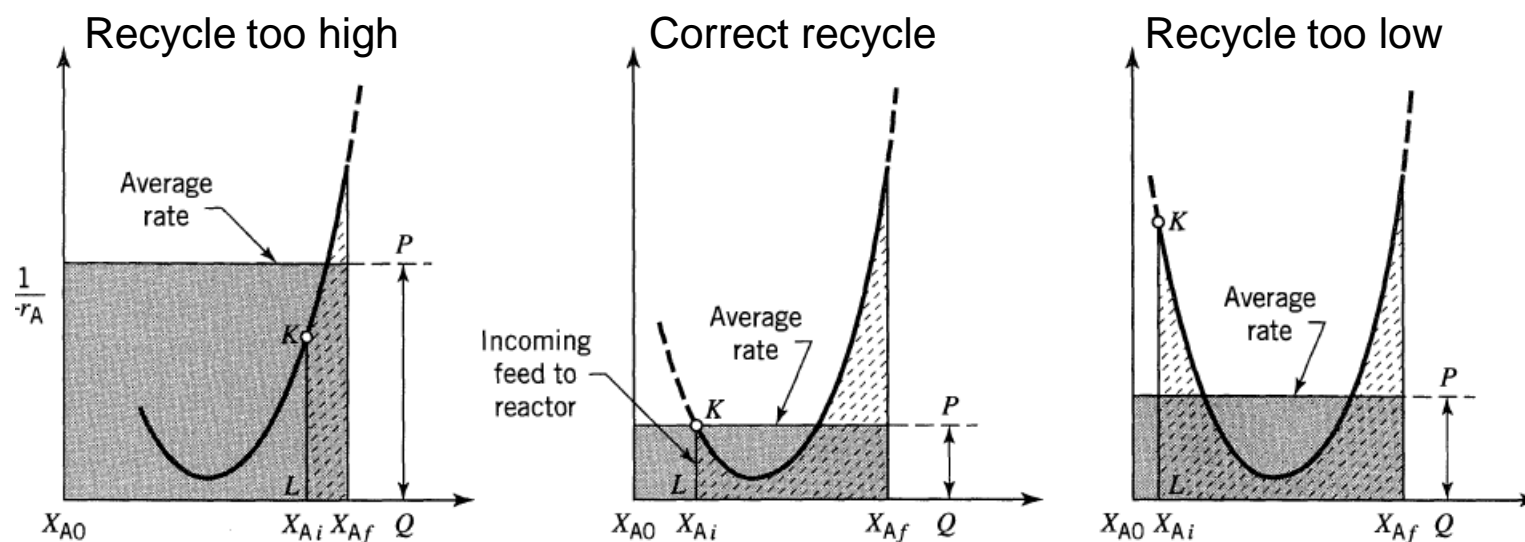


Levenspiel, P 141, Fig. 6.19.

## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ میزان جریان بازگشتی بهینه برای واکنشهای اتوکاتالیستی

- همانطور که اشاره کردیم، در نگاه اول راکتور پلاگ با جریان بازگشتی گزینه ای مناسب برای واکنشهای اتوکاتالیستی است.
- با توجه به شکل مشخص است که زمان ماند یا معادلا حجم راکتور تابعی از میزان جریان بازگشتی است.



Levenspiel, P 143, Fig. 6.20.

## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ میزان بهینه جریان بازگشتی برای واکنشهای اتوکاتالیستی

– از قبل داشتیم:

$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_{Ai} = \frac{R}{R+1} X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{R+1}{-r_A} dX_A$$

- برای محاسبه میزان بهینه باید از سمت راست معادله نسبت به R مشتق بگیریم.
- اما از آنجاییکه R در حدود انتگرال هم ظاهر شده، ابتدا باید از یک رابطه ریاضی کمک بگیریم:
- اگر تابعی داشته باشیم به شکل:

$$F(R) = \int_{a(R)}^{b(R)} f(x, R) dx$$

– مشتق این تابع نسبت به R خواهد بود:

$$\frac{dF}{dR} = \int_{a(R)}^{b(R)} \frac{\partial f(x, R)}{\partial R} dx + f(b, R) \frac{db}{dR} - f(a, R) \frac{da}{dR}$$



## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ میزان بهینه جریان بازگشتی برای واکنشهای اتوکاتالیستی (ادامه)

- بنابراین برای مسئله ما:

$$\frac{d(\tau/C_{A0})}{dR} = 0 = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} + 0 - \frac{R+1}{-r_A} \Big|_{X_{Ai}}, \quad \frac{dX_{Ai}}{dR} = \frac{X_{Af}}{(R+1)^2}$$

- در نهایت پس از بازآرایی:

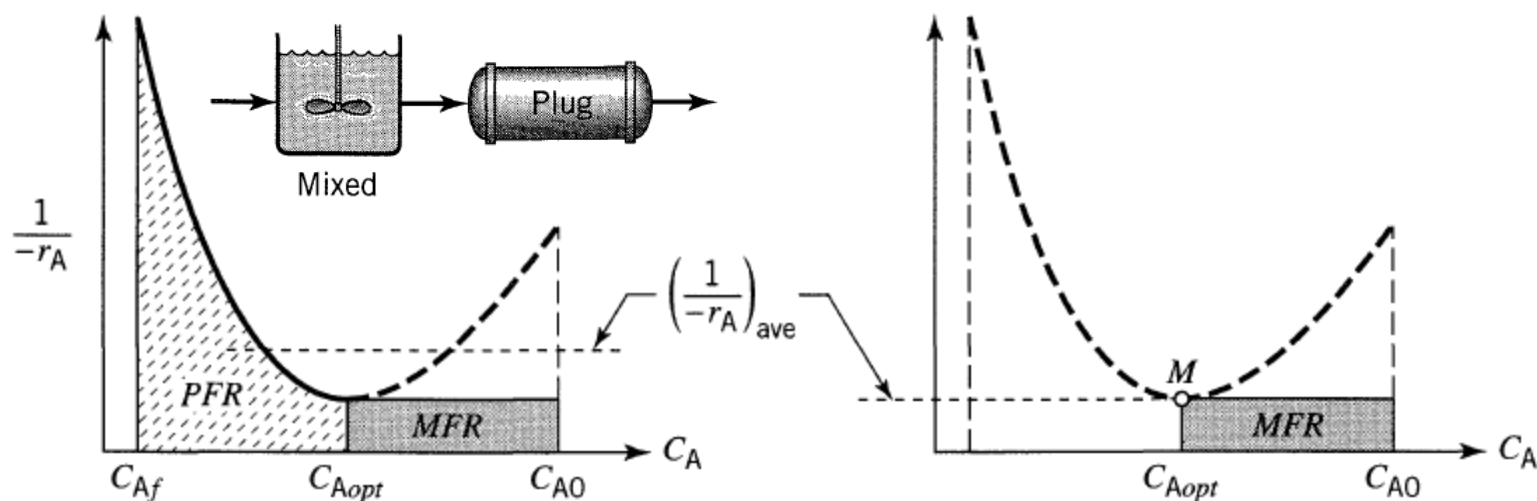
$$\frac{1}{-r_A} \Big|_{X_{Ai}} = \frac{\int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}}{(X_{Af} - X_{Ai})}$$

- نتیجه فوق بیانگر این است که ارتفاع متوسط باید منطبق بر عکس سرعت واکنش در  $X_{Ai}$  باشد.



## واکنشهای اتوکاتالیستی

- واکنشهای اتوکاتالیستی و ترکیب راکتورها
- برای چنین واکنشهایی همه انواع آرایشهای راکتورها را می توان در نظر گرفت.
- قاعده ۱:
- همواره باید در یک مرحله به نقطه  $M$  در شکل زیر رسید.





## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ واکنشهای اتوکاتالیستی و ترکیب راکتورها (ادامه)

□ قاعده ۲:

- در ترکیب راکتورها باید ابتدا از یک راکتور همزده و به دنبال آن از یک راکتور پلاگ استفاده کرد.

□ قاعده ۳:

- در صورتی که امکان جداسازی و بازیافت مواد وجود دارد، باید در نقطه  $M$  کار کرد. چنین آرایشی کمترین حجم را در مقابل هر سیستم دیگر نیاز دارد.

□ توجه:

- در تصمیم گیری نهایی مسائل اقتصادی همچون هزینه جداسازی و بازیافت را نیز باید لحاظ کنیم.

## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ مثال: در حضور یک آنزیم، ماده آلی مضر  $A$  که در جریانی از فاضلاب صنعتی وجود دارد به مواد بی خطر تجزیه می شود. نتایج زیر حاصل از آزمایش در یک راکتور همزده در غلظت ثابت از آنزیم هستند:

$C_{A0}$ (mmol/m <sup>3</sup> )	2	6	6	5	24	11	16	14
$C_A$ (mmol/m <sup>3</sup> )	0.5	1	2	3	4	6	8	10
$\tau$ , min	30	50	8	1	4	4	20	20

□ می خواهیم جریانی به میزان  $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$  را که در آن  $C_{A0} = 10 \text{ mmol/m}^3$  می باشد، تا میزان  $C_A = 1 \text{ mmol/m}^3$  تصفیه نماییم.

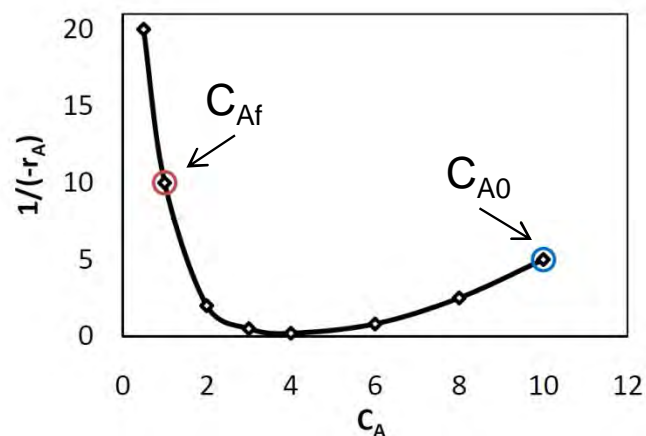
- الف) اگر بخواهیم از یک راکتور پلاگ با جریان بازگشتی استفاده نماییم، حجم راکتور و میزان بهینه جریان بازگشتی را محاسبه نمایید.
- ب) اگر بخواهیم از یک یا دو راکتور همزده متوالی استفاده کنیم، حجم راکتورها یا راکتورها را در این دو حالت بدست آورید.
- ب) اگر بخواهیم از یک راکتور پلاگ و یک راکتور همزده استفاده کنیم حجم هر یک چقدر خواهد بود؟

## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ حل:

– ابتدا باید مقادیر  $r_A$  را بدست آوریم.  
 – از آنجاییکه راکتور آزمایشگاهی همزده است، داریم:  $\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \Rightarrow -r_A = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau}$

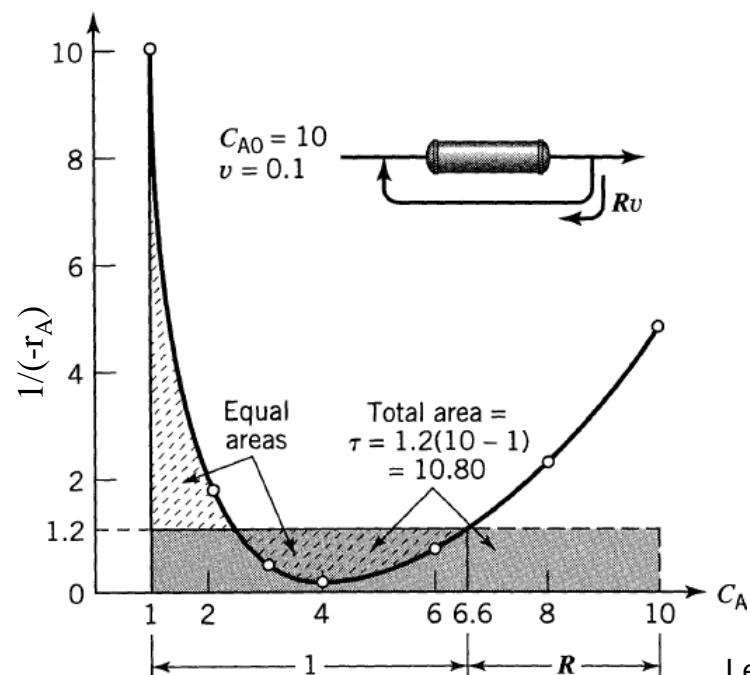
- پس از محاسبه منحنی  $1/(-r_A)$  بر حسب  $C_A$  را رسم می کنیم.  
 – از روی شکل مشخص است که رفتار سیستم مشابه واکنشهای اتوکاتالیستی است.  
 – بنابراین بهترین آرایش برای انجام واکنش، راکتور پلاگ با جریان بازگشتی است.



## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ مثال (ادامه):

- الف) جریان بازگشتی بهینه معادل با این است که ارتفاع متوسط سطح زیر انتگرال بر عکس سرعت در نقطه  $C_{A1}$  منطبق شود.
- بنابراین باید داشته باشیم:  $C_{A1} = 6.6$
- در نتیجه میزان  $R$  بهینه محاسبه می شود:



Levenspiel, P 145, Fig. E6.3a.

$$C_{A1} = \frac{C_{A0} + RC_{Af}}{R + 1}$$

$$6.6 = \frac{10 + R \times 1}{R + 1} \Rightarrow R = 0.607$$

## واکنشهای اتوکاتالیستی

□ مثال (ادامه):

- از طرف دیگر داشتیم:

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(R+1) \int_{C_{A1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

- یعنی برای محاسبه زمان پر شدن کافی است سطح زیر انتگرال در  $(R+1)$  ضرب شود.

- اما سطح زیر انتگرال برابر است با ارتفاع متوسط در  $(C_{A1}-C_{Af})$ .

- در نتیجه:

$$\tau = (0.607 + 1)(6.6 - 1)(1.2) = 10.8 \text{ min}$$

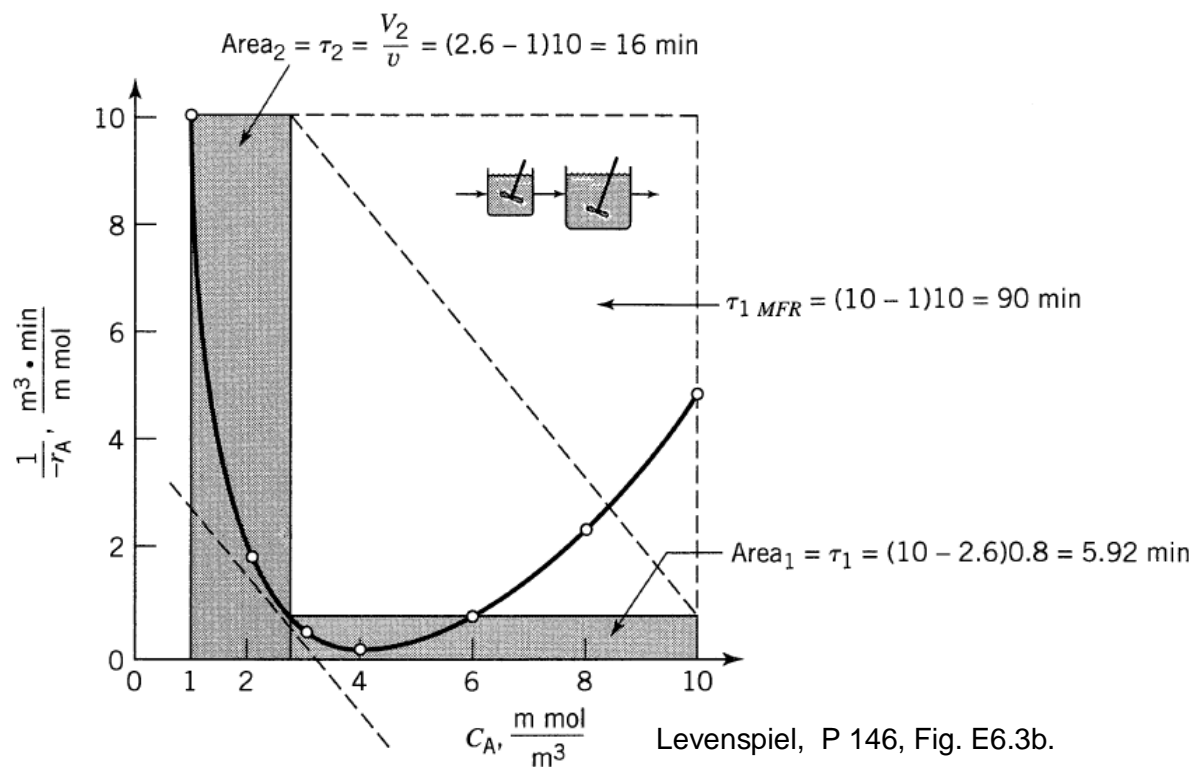
- در نهایت:

$$V = v_0 \tau = 0.1 \times 10.8 = 1.08 \text{ m}^3$$

$$v_R = v_0 R = 0.0607 \text{ m}^3 / \text{min}$$

## واکنشهای اتوکاتالیستی

- (ب) حال اگر بخواهیم از یک یا دو راکتور همزده استفاده کنیم:
- می توانیم از طریق ترسیم با مینیمم کردن مساحت دو مستطیل بهترین آرایش را بدست آورد.





## واکنشهای اتوکاتالیستی

- (ب) حال اگر بخواهیم از یک یا دو راکتور همزده استفاده کنیم:
- می توانیم از طریق ترسیم با مینیمم کردن مساحت دو مستطیل بهترین آرایش را بدست آورد.
- بنابراین برای دو راکتور:

$$\left. \begin{aligned} V_1 = v_0 \tau_1 = 0.1 \times 5.92 &= 0.59 \text{ m}^3 \\ V_2 = v_0 \tau_2 = 0.1 \times 16 &= 1.6 \text{ m}^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow V_{total} = 2.19 \text{ m}^3$$

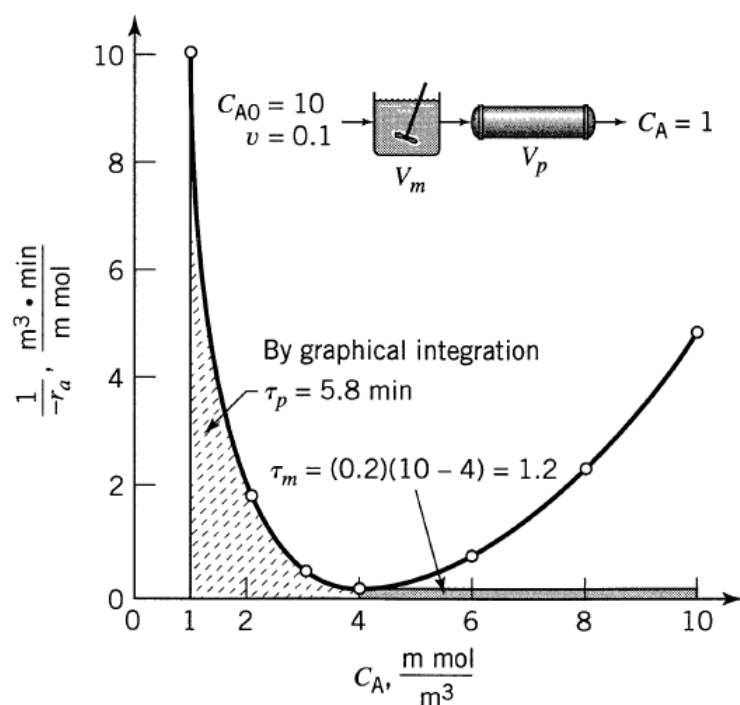
- اما برای یک راکتور

$$V = v_0 \tau_{1 \text{ CSTR}} = 0.1 \times 90 = 9 \text{ m}^3$$



## واکنشهای اتوکاتالیستی

- (ج) همانطور که قبلا گفته شد، برای واکنشهای اتوکاتالیستی ابتدا باید راکتور همزده و سپس راکتور پلاگ قرار بگیرد.
- برای راکتور همزده:



Levenspiel, P 146, Fig. E6.3c.

$$\left. \begin{aligned} V_{CSTR} &= v_0 \tau_{CSTR} = 0.1 \times 1.2 = 0.12 \text{ m}^3 \\ V_{PFR} &= v_0 \tau_{PFR} = 0.1 \times 5.8 = 0.58 \text{ m}^3 \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow V_{total} = 0.7 \text{ m}^3$$



## واکنشهای اتوکاتالیستی

### □ نتیجه گیری از مثال

- دو راکتور همزده بهتر از یک راکتور است.
- ترکیب راکتور همزده و پلاگ بهتر از دو راکتور همزده است.
- راکتور پلاگ با جریان بازگشتی از همه گزینه ها بهتر است.