



دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

فصل ششم کتاب را مطالعه کنید.

https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about_me
mnlotfollahi@yahoo.com

Octave Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Third Edition, 1999.

Home works:

Chapter 6: Design for Single Reactions

Chapter 6: 4, 6, 7, 8, 10, 11, 14, 18, 19, 22, Due to

طرح راکتور برای واکنش های منفرد

راه های مختلفی برای تبدیل و ترکیب یک سیال وجود دارد:

برای پاسخ به این سوال باید عوامل متعددی را در نظر گرفت، مثلاً نوع واکنش، ظرفیت تولید، بهای دستگاه ها، راه اندازی آن ها، ایمنی، انعطاف پذیری، زمان عمر و دوام دستگاه ها، مدت زمانی که تولید محصول باید انجام گیرد، سادگی استفاده از دستگاه ها. با توجه به وفور امکان انتخاب سیستم و عوامل زیادی که باید منظور گردد، نمی توان روش و فرمول جالبی ارائه داد که بهترین سیستم را به دست دهد. تجربه همراه با قضاوت مهندسی و اطلاع کافی از خواص انواع مختلف سیستم های راکتور برای انتخاب یک طرح خوب لازم است و احتیاج به تذکر ندارد که انتخاب نهایی با توجه به جنبه اقتصادی فرآیند به عمل خواهد آمد.

مسلم است که انتخاب یک سیستم راکتور به دلیل مشخص شدن اندازه واحدها و نسبت تولید محصول، روی جنبه اقتصادی اثر خواهد گذاشت. اولین عامل یعنی **اندازه راکتور** در طرح های مختلف ممکن است تا صد برابر با یکدیگر تفاوت داشته باشند در حالی که دومین عامل یعنی **توزیع محصول** معمولاً مهمترین نکته است زیرا قابل تغییر و کنترل می باشد.

در این فصل ما با واکنش های منفرد سر و کار داریم. این واکنش ها آنهایی هستند که پیشرفتشان را می توان به وسیله فقط یک معادله سرعت همراه با معادلات شیمیایی و تعادل بیان کرد.

مقایسه بین راکتورها:

راکتور Batch

در ابتدا و قبل از آنکه به مقایسه راکتورهای جاری بپردازیم، به طور مختصر راکتور batch را مطالعه می نماییم. راکتور batch از نقطه نظر بهای اندک و قابلیت انعطاف (می توان به سرعت و به آسانی آن را متوقف کرد) دارای مزایایی می باشد. ولی در عین حال معایبی نیز مثل هزینه زیاد کارگر و کارکرد، زمان طولانی لازم برای خالی کردن، تمیز کردن و پر کردن مجدد، کنترل کیفیت محصول دارد. بنابراین می توان به طور کلی اظهار نظر کرد که **راکتور batch مناسب ترین وسیله برای تهیه مقدار کم محصول برای فراهم کردن تعداد زیادی محصول متنوع از یک دستگاه است.** برعکس برای تهیه و تبدیل مقدار زیادی از مواد در مقیاس وسیع استفاده از روش های مداوم همواره اقتصادی تر از روش batch است.

Mixed Versus Plug Flow Reactors, First- and Second-Order Reactions

مقایسه راکتور mixed با راکتور plug، واکنش های درجه اول و درجه دوم

برای انجام یک عمل معین نسبت اندازه راکتور mixed و plug بستگی به پیشرفت واکنش، معادله شیمیایی و شکل معادله سرعت دارد. به طور کلی مقایسه معادلات ۵-۱۱ و ۵-۱۷ این نسبت را به دست خواهد داد. ما این مقایسه را در مورد دسته بزرگی از واکنش ها که سرعت آن ها را بتوان به شکل یک معادله ساده از درجه n نشان داد، به عمل می آوریم.

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

که n مقداری بین صفر و سه است. برای راکتور mixed معادله ۵-۱۱ به صورت زیر نوشته خواهد شد:

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

و برای جریان plug معادله ۵-۱۷ به شکل زیر درخواهد آمد:

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

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

پس از تقسیم دو رابطه اخیر :

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

در حالت جرم ویژه ثابت و یا $\varepsilon=0$ معادله (۱) پس از انتگرال گیری خواهد شد:

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

یا:

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

برای سهولت مقایسه عملکرد راکتورهای plug و mixed معادلات ۱ و ۲ را به صورت ترسیمی در شکل (۱) نشان داده ایم.

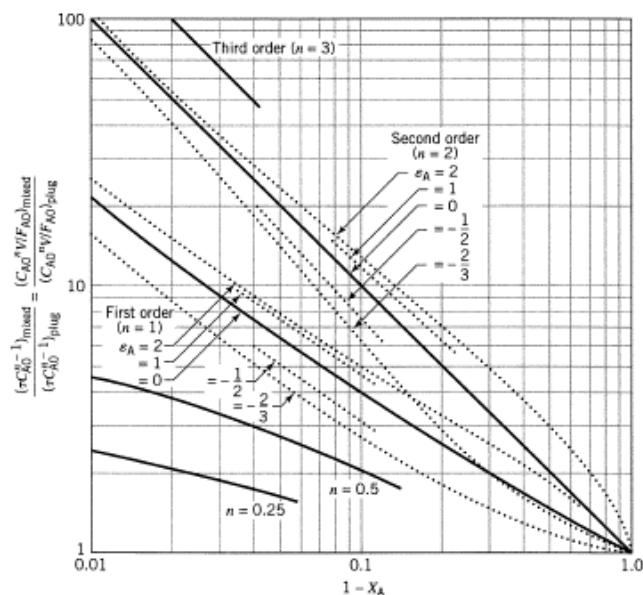


Figure 6.1 Comparison of performance of single mixed flow and plug flow reactors for the n th-order reactions

شکل ۱- مقایسه عملکرد راکتورهای منفرد mixed و plug برای واکنش های درجه n ام

در حالتی که ترکیب خوراک و شدت جریان ورودی به دو راکتور یکسان باشند، محور عرض ها در این شکل، مستقیماً نسبت حجم های لازم را در هر تبدیل مورد نظر به دست خواهد داد. همچنین شکل (۱) موارد زیر را نیز نشان می دهد:

۱- برای هر وظیفه مشخص و نیز در مورد تمام واکنش هایی که درجه سرعت آنها مثبت است، همواره حجم راکتور mixed لازم بزرگتر از راکتور plug می باشد. این نسبت با افزایش درجه واکنش بیشتر می گردد. واکنش های درجه صفر مستقل از نحوه جریان سیال هستند.

۲- وقتی درجه تبدیل کم باشد، عملکرد راکتور تنها به میزان اندکی تحت تاثیر چگونگی جریان قرار می گیرد، و وقتی درجه تبدیل به سمت صفر رود نسبت بین دو حجم نیز به سمت واحد میل می نماید. در درجات تبدیل بالا این نسبت به شکل سریعی افزایش یافته و در نتیجه در این حدود از تبدیل، نحوه جریان سیال بسیار مهم خواهد بود.

در صورتیکه مقادیر یکسانی از یک نوع خوراک به کار رود، محور عرض ها نسبت حجم های V_m/V_p یا نسبت زمان های پر شدن τ_m/τ_p با استفاده از این خطوط می توان انواع راکتورها، ابعاد آن ها و نیز حدود تبدیل در آنها را با هم مقایسه نمود.

در مورد این قبیل واکنش ها مشاهده می شود که برای انجام وظیفه معینی حجم راکتور mixed لازم همواره بزرگتر از راکتور plug می باشد.

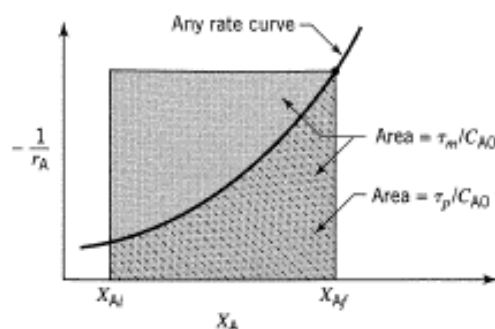


Figure 6.2 Comparison of performance of mixed flow and plug flow reactors for any reaction kinetics.

General Graphical Comparison

For reactions with arbitrary but known rate the performance capabilities of mixed and plug flow reactors are best illustrated in Fig. 6.2. The ratio of shaded and of hatched areas gives the ratio of space-times needed in these two reactors.

The rate curve drawn in Fig. 6.2 is typical of the large class of reactions whose rate decreases continually on approach to equilibrium (this includes all n th-order reactions, $n > 0$). For such reactions it can be seen that mixed flow always needs a larger volume than does plug flow for any given duty.

شکل ۶-۲ مقایسه عملکرد راکتور mixed و plug برای هر نوع معادله سرعت

مثال ۱ نحوه به کار بردن این منحنی ها را نشان می دهد.

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف اللهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

$$A \rightarrow \text{محصولات} \quad -r_A = kC_A^n$$

مثال ۱- محاسبه عملکرد راکتور با استفاده از نمودارهای طرح:

می خواهند واکنش : محصولات $A+B \rightarrow$ در فاز مایع با معادله سرعت زیر را

$$-r_A = (500 \text{ liter/mole.min}) C_A C_B$$

در یک راکتور لوله ای آزمایشگاهی که plug فرض می شود، تحت شرایط زیر انجام دهند.

$$V=0.1 \text{ liter} \quad \text{حجم راکتور}$$

$$u=0.05 \text{ liter/min} \quad \text{شدت جریان حجمی خوراک}$$

$$C_{A0} = C_{B0} = 0.01 \text{ mole/liter} \quad \text{غلظت مواد در خوراک}$$

الف) میزان تبدیل ترکیب شوندگان چقدر است؟

ب) برای به دست آوردن همان درجه تبدیل حالت الف، حجم راکتور لازم را که فرض می شود جریان در آن به صورت mixed است، حساب کنید.

ج) درجه تبدیلی که می توان در یک راکتور mixed به حجم برابر با راکتور plug به دست آورد چقدر است؟

حل:

در حالتی که مول های مساوی از دو سازنده مصرف شود، واکنش فوق به صورت یک فعل و انفعال درجه دوم به شکل زیر در خواهد آمد:



که می توان نمودارهای عملکرد شکل های ۱ و ۶ را در مورد آن به کار برد. شکل E-1 نحوه استفاده از این نمودار را نشان می دهد.

(الف) تبدیل در راکتور *plug* - زمان گنجایش عبارت است از

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{V}{v} = \frac{0.1 \text{ liter}}{0.05 \text{ liter/min}} = 2 \text{ min}$$

بنابراین مقدار عددی گروه بدون بعد واکنش درجه دوم عبارت خواهد شد از:

$$kC_{A0}\tau = (500 \text{ liter/mole.min})(2 \text{ min})(0.01 \text{ mole/liter}) = 10$$

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{V}{v} = \int_0^{x_A} \frac{C_{A0} dx_A}{kC_{A0}^2(1-x_A)^2} = \frac{1}{kC_{A0}} \left[\frac{1}{(1-x_A)} - 1 \right]$$

$$10 = \left[\frac{1}{(1-x_A)} - 1 \right]$$

$$X_A = X_B = 0.91 \quad \text{درجه تبدیل:}$$

(ب) اندازه راکتور *mixed* که برای به دست آوردن درجه تبدیلی برابر با حالت قبل مورد لزوم است -

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

برای مقادیر یکسانی از C_{A0} و F_{A0} محور عرض ها در شکل ۱ - ۶ مستقیماً نسبت حجم های دو راکتور V_m/V_p را به دست خواهد داد. بنابراین برای همان X_A خواهیم داشت:

$$\frac{V_m}{V_p} = 11$$

که در این حالت:

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}x_A}{kC_{A0}^2(1-x_A)^2}$$

$$V_m = (11)(0.1 \text{ liter}) = 1.1 \text{ liter}$$

(ج) میزان تبدیل یک راکتور mixed هم اندازه با راکتور plug -

در مورد چنین راکتوری بایستی همان خط $kC_{A0}T$ در شکل ۶ را در نظر گرفت. با حرکت در امتداد این خط از راکتور plug به mixed خواهیم داشت:

$$X_A = 0.73 \quad \text{درجه تبدیل:}$$

در این مثال از روش ترسیمی برای نشان دادن کاربرد نمودارها استفاده به عمل آمد. البته راه حل جبری نیز وجود دارد. مثال های زیر روش اخیر را در به دست آوردن بهترین شرایط عمل نشان می دهد.

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0}x_A}{kC_{A0}^2(1-x_A)^2}$$

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{0.1}{0.05} = \frac{x_A}{500 * 0.01(1-x_A)^2}$$

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

$$X_A = 0.73 \quad \text{درجه تبدیل:}$$

مثال ۲ - تعیین بهترین اندازه راکتور

یکصد مولکول گرم R در ساعت را بایستی از خوراکی متشکل از یک محلول اشباع از A

$(C_{A0} = 0.1 \frac{\text{mole}}{\text{liter}})$ در یک راکتور *mixed* تهیه کرد. واکنش عبارت است از :

$A \rightarrow R$

$$r_R = (0.2 \text{hr}^{-1}) C_A$$

بهای جسم A به غلظت $C_{A0} = 0.1 \text{ mole/liter}$ برابر :

$$\$A = \$0.5/\text{mole } A$$

است.

بهای راکتور به انضمام هزینه های نصب دستگاه های اصلی متعلقات، کارگر، استهلاک و غیره برابر:

$$\$m = \$0.0.1/\text{hr.liter} \text{ است.}$$

اندازه راکتور، شدت جریان خوراک و درجه تبدیل لازم را برای بهترین عملکرد راکتور به دست آورید.

بهای تمام شده به ازای واحد جرم R را در تحت این شرایط در صورتی که A ترکیب نشده دور ریخته

شود، محاسبه نمایید.

حل:

این مثال در واقع یک مسئله بهینه سازی است که بایستی تعادلی بین درجه تبدیل زیاد (بهای اندک ترکیب شونده) در یک راکتور حجیم (هزینه زیاد دستگاه) از یک طرف و درجه تبدیل کم در یک راکتور کوچک از طرف دیگر برقرار شود. برای حل این مسئله باید تابع هزینه کل عمل را به دست آورده و آن را به حداقل رسانید. هزینه کل به مبنای ساعت عبارت است از:

(حجم راکتور. ساعت / هزینه) (حجم راکتور) + (بهای واحد جسم ترکیب شونده) (شدت جریان خوراک) = $t \$$

$$= F_{A0} \cdot \$A + V \cdot \$m$$

اکنون مقادیر متغیرهای موجود در معادله فوق را مشخص می نمائیم. در مورد یک واکنش درجه اول، معادله ۵-۱۱ مقدار V را به دست می دهد.

$$V = \frac{F_{A0} X_A}{k C_{A0} (1 - X_A)}$$

با توجه به اینکه میزان تولید R عبارت است از:

$$F_R = F_{A0} X_A = 100 \text{ mole/hr}$$

می توانیم بین دو رابطه اخیر F_{A0} را حذف کرده و تابع هزینه کل را بر حسب فقط یک متغیر بنویسیم.

یعنی :

$$\begin{aligned} \$t &= \frac{F_R}{k C_{A0} (1 - X_A)} \$m + \frac{F_R}{X_A} \$A \\ &= \frac{100}{(0.2)(0.1)(1 - X_A)} (0.01) + \frac{100}{X_A} (0.5) \\ &= \frac{50}{1 - X_A} + \frac{50}{X_A} \end{aligned}$$

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

برای پیدا کردن شرایط حداقل هزینه عمل از این رابطه دیفرانسیل گرفته و آن را برابر صفر قرار می دهیم یعنی :

$$\frac{d(\$t)}{dx_A} = 0 = \frac{50}{(1-X_A)^2} - \frac{50}{X_A^2}$$

$$X_A = 0.5 \quad \text{یا}$$

بنابراین بهترین شرایط عمل عبارتند از :

$$X_A = 0.5 \quad \text{درجه تبدیل:}$$

شدت جریان خوراک:

$$F_{A0} = \frac{F_R}{X_A} = \frac{100}{0.5} = \frac{200 \text{ mole A}}{\text{hr}} \quad \text{or} \quad v = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} = 2000 \text{ liter/hr}$$

اندازه راکتور:

$$V = \frac{F_{A0} X_A}{k C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{100}{(0.2)(0.1)(0.5)} = 10000 \text{ liter}$$

بهای تمام شده محصول:

$$\$2.00/\text{mole R} \frac{\$t}{F_R} = \frac{V \$b + F_{A0} \$A}{F_R} = \frac{10000(0.01) + 200(0.5)}{100} =$$

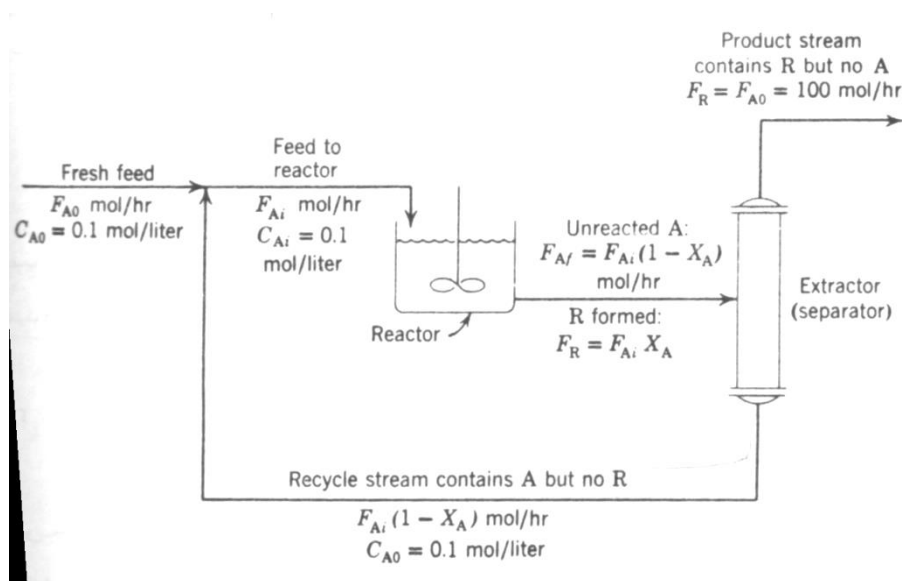
مثال ۳- پیدا کردن بهترین اندازه برای راکتور واحد بازیابی

فرض می کنیم تمام A ترکیب شده موجود در جریان خروجی مربوط به مثال ۲، بازیابی شده و به غلظت اولیه $C_{A0}=0.1 \text{ mole/liter}$ با صرف هزینه کلی $\$r=\$0.125/\text{mole}$ برسد. (شکل E3) در صورت استفاده از این مقدار A بازیابی شده به صورت جریان برگشتی، بهترین شرایط عمل و بهای تمام شده واحد جرم R را به دست آورید.

حل:

حل مسئله عبارت از پیدا کردن تعادل بین بهای کم راکتور و هزینه زیاد جریان برگشتی از یک طرف و بهای زیاد راکتور و هزینه اندک جریان برگشتی از طرف دیگر است. با مراجعه به شکل ضمیمه که تمام جریان ها را بر حسب F_{A0} یعنی شدت جریان مولی در ساعت به دست می دهد، رابطه زیر را با توجه به موازنه مواد می توان نوشت:

$$F_R = F_{Ai}X_A = F_{A0} = 100 \text{ mole/hr}$$



دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

E3

بنابراین هزینه کلی در ساعت از رابطه زیر حاصل می شود:

+ (بهای واحد جرم ترکیب شونده تازه) (شدت جریان ترکیب شونده تازه) $\$t$

+ (هزینه ساعتی بر حسب واحد حجم راکتور) (حجم راکتور)

(شدت جریان جسم بازیابی شده) (بهای واحد جرم ترکیب شونده بازیابی شده)

$$= V\$m + F_{A0}\$A + F_{At}(1 - X_A)\$r$$

در صورتیکه F_{At} شدت جریان کلی خوراک به داخل راکتور فرض شود خواهیم داشت:

$$V = \frac{F_{At}X_A}{kC_{A0}(1-X_A)}$$

با حذف F_{At} بین رابطه اخیر و موازنه مواد، معادله هزینه کلی را می توان بر حسب فقط یک متغیر X_A بر قرار نمود. یعنی:

$$\$t = \frac{F_{A0}}{KC_{A0}(1-X_A)} \$m + F_{A0}\$A + \frac{F_{A0}}{X_A} (1 - X_A)\$r$$

حل:

$$= \frac{100}{(0.2)(0.1)(1-X_A)} (0.01) + 100(0.5) + 100 \left(\frac{1-X_A}{X_A} \right) (0.125)$$

$$= \frac{50}{1-X_A} + 50 + 12.5 \left(\frac{1-X_A}{X_A} \right)$$

با دیفرانسیل گیری از معادله اخیر و برابر قرار دادن آن با صفر، شرایطی که تحت آنها هزینه ها به حداقل خواهد رسید به دست می آید.



$$\frac{d\$t}{dX_A} = 0 = \frac{50}{(1-X_A)^2} - \frac{12.5}{X_A^2}$$

$$X_A = 0.33$$

یا

بنابراین برای بهترین حالت عملکرد:

$$X_A = 0.33$$

درجه تبدیل در راکتور:

$$V = \frac{100}{(0.2)(0.1)(0.67)} = 7500 \text{ litres}$$

اندازه راکتور:

شدت جریان ها به داخل راکتور:

$$F_{At} = \frac{F_{A0}}{X_A} = 300 \text{ mol A/h} \quad \text{or} \quad v = 3000 \text{ liter/hr}$$

شدت جریان برگشتی:

$$F_{At} - F_{A0} = 200 \text{ mol A/hr} \quad \text{or} \quad v' = 2000 \text{ liter/hr}$$

بهای تمام شده محصول:

$$\frac{\$t}{F_R} = \frac{\frac{50}{0.67} + 50 + 12.5 \left(\frac{0.67}{0.33} \right)}{100} = 1.50 \$/\text{mol R}$$

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

۲-۶ سیستمهای متشکل از چند راکتور:

اتصال راکتورهای plug به صورت سری یا موازی

تعداد N راکتور plug را که به صورت سری به هم متصل هستند در نظر گرفته و فرض می کنیم که: $X_1, X_2, \dots, X_N$ به ترتیب درجات تبدیل جسم A خروجی از راکتورهای 1, 2, ..., N باشند. با مبنا قرار دادن شدت خوراک ورودی به اولین راکتور، موازنه جرم در مورد راکتور i ام با توجه به معادله ۵-۱۸ خواهد شد:

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

برای N راکتور سری داریم:

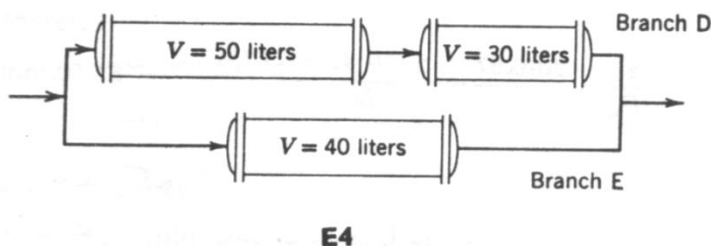
$$\begin{aligned} \frac{V}{F_A} &= \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_0} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_N}{F_0} \\ &= \int_{X_0=0}^{X_1} \frac{dX}{-r} + \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r} + \dots + \int_{X_{N-1}}^{X_N} \frac{dX}{-r} = \int_0^{X_N} \frac{dX}{-r} \end{aligned}$$

بنابراین با استفاده از N راکتور plug که به صورت سری به یکدیگر اتصال دارند و حجم کلی آنها برابر V است همان تبدیلی که از یک راکتور plug به حجم V انتظار می رود می توان به دست آورد. در مورد چند راکتور plug با اتصال موازی و یا به طور کلی در هر نوع ترکیب به صورت موازی-سری، کل سیستم را می توان همانند یک راکتور plug با حجمی برابر با حجم تمام واحدهای جداگانه در نظر گرفت در صورتیکه خوراک در سیستم به نحوی تقسیم می شود که جریانهای سیالی که به یکدیگر برخورد می کنند دارای ترکیب مشابه باشند. بنابراین در مورد راکتورهای موازی، $\frac{V}{F}$ یا τ در تمام مسیرهای موازی باید یکسان باشند. هر روش دیگر تغذیه سیستم معمولاً با بهره کمتری همراه است.

مثال ۴ - عملکرد ترکیبی از چند راکتور plug

مجموعه راکتورهایی که در شکل E4 مشاهده می شود، شامل ۳ راکتور plug است که در دو شاخه موازی

قرار دارند. شاخه D متشکل از راکتوری به حجم ۵۰ لیتر است که به دنبال آن راکتوری با حجم ۳۰ لیتر



قرار گرفته است و شاخه E دارای یک راکتور به حجم ۴۰ لیتر می باشد. چه جزئی از خوراک ورودی باید

وارد شاخه E گردد؟

حل:

شاخه D متشکل از دو راکتور به شکل سری است، بنابراین می توان این شاخه را به صورت یک راکتور

منفرد با حجم : $V_D = 50 + 30 = 80$ liters در نظر گرفت.

اما در مورد راکتورهای موازی، در صورتیکه بخواهند میزان تبدیل در تمام شاخه ها یکسان باشد باید مقدار

$$\left(\frac{V}{F}\right)_E = \left(\frac{V}{F}\right)_D \quad \text{بنابراین :} \quad V/F$$

$$\frac{F_D}{F_E} = \frac{V_D}{V_E} = \frac{80}{40} = 2$$

یعنی دوسوم خوراک باید وارد شاخه D شود.

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

راکتورهای MIXED هم حجم در اتصال سری

در جریان plug غلظت ترکیب شونده در طول سیستم به تدریج کاهش می یابد ولی در راکتور mixed غلظت به طور ناگهانی افت می کند. به این دلیل در مورد واکنشهایی که سرعت آنها با افزایش غلظت ترکیب شونده زیاد می شود مانند واکنشهای برگشت ناپذیر درجه n ام $n > 0$ راکتور plug دارای بهره بیشتری از راکتور mixed خواهد بود.

سیستمی متشکل از N راکتور mixed را که به شکل سری با یکدیگر ارتباط دارند، در نظر می گیریم. با وجود آنکه غلظتها در داخل هر راکتور یکنواخت می باشد مسلم است که تغییراتی در ضمن انتقال سیال از راکتوری به راکتور دیگر صورت می گیرد. سقوط پلکانی غلظت که در شکل ۳ دیده می شود نشان می دهد که هر چه تعداد واحدهای پشت سر هم بیشتر باشد، خواص سیستم به حالت plug نزدیکتر می شود. اثبات این مطلب بعداً گفته خواهد شد.

اکنون رفتار سیستمی متشکل از N راکتور mixed هم اندازه را از نظر کمی بررسی می نماییم. تغییرات جرم ویژه را ناچیز فرض می کنیم، بنابراین $\varepsilon = 0$ و $t = \tau$. اصولاً در مورد راکتور mixed به دست دادن معادلات بر حسب غلظت مناسب تر از درجه تبدیل می باشد و به همین دلیل از روش اول استفاده می کنیم. معانی علامات اختصاری، در شکل ۴ نشان داده شده است و اندیس i مربوط به راکتور ام می باشد. واکنشهای درجه اول - با استفاده از معادله ۱۲-۵ موازنه جرم جسم A را در اطراف راکتور ام به صورت زیر برقرار می نماییم:

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

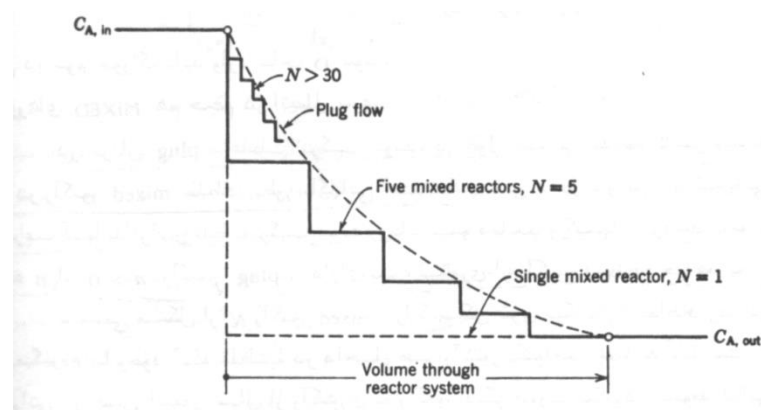
چون $\varepsilon = 0$ است رابطه اخیر را بر حسب غلظت نیز می توان نوشت:

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

$$\tau_i = \frac{C_0 \left[\left(1 - \frac{C_i}{C_0}\right) - \left(1 - \frac{C_{i-1}}{C_0}\right) \right]}{k C_i} = \frac{C_{i-1} - C_i}{k C_i}$$

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k\tau_i \quad (\Delta) \quad \text{یا}$$

زمان پر شدن τ (یا زمان متوسط اقامت t) در مورد تمام راکتورهای هم اندازه به حجم V یکسان می باشد.



شکل ۳- پروفیل غلظت در سیستمی مرکب از N راکتور mixed در مقایسه با یک راکتور جاری.

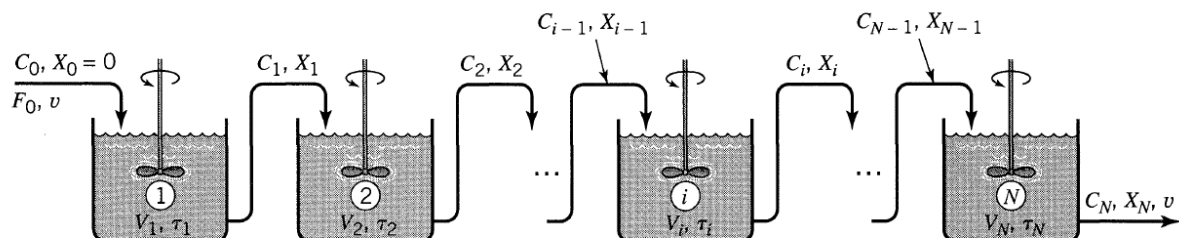


Figure 6.4 Notation for a system of N equal-size mixed reactors in series.

شکل ۴-علامات اختصاری برای سیستمی متشکل از N راکتور mixed هم اندازه با اتصال پشت سر هم.

بنابراین:

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

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

$$\frac{C_0}{C_N} = \frac{1}{1 - X_N} = \frac{C_0}{C_1} \frac{C_1}{C_2} \dots \frac{C_{N-1}}{C_N} = (1 + k\tau_i)^N \quad (۶ \text{ الف})$$

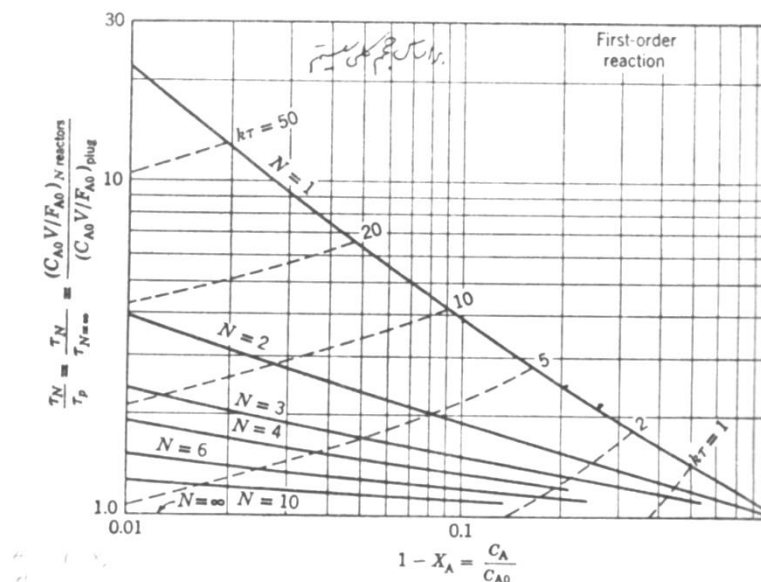
پس از تنظیم مجدد معادله برای تمام سیستم خواهیم داشت:

$$\tau_{N \text{ reactors}} = N\tau_i = \frac{N}{K} \left[\left(\frac{C_0}{C_N} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (۶ \text{ ب})$$

در حد یعنی وقتی $N \rightarrow \infty$ این معادله به رابطه راکتور plug تبدیل می گردد:

$$\tau_p = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} \quad (۷)$$

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد



شکل ۵- مقایسه عملکرد سیستمی مرکب از N راکتور mixed هم اندازه با اتصال سری با یک راکتور

plug در مورد واکنش درجه اول : $\epsilon=0$ و $A \rightarrow R$

در حالتی که شدت و نوع خوراک یکسان باشد، محور عرضها مستقیماً نسبت $\frac{V_N}{V_P}$ را به دست می دهد.

با استفاده از معادلات (۶) و (۷) می توان عملکرد N راکتور سری را با یک راکتور plug و یا با یک راکتور mixed منفرد مقایسه نمود. این مقایسه در مورد واکنشهای درجه اول که تغییرات جرم ویژه در آنها ناچیز می باشد در شکل ۶ به عمل آمده است.

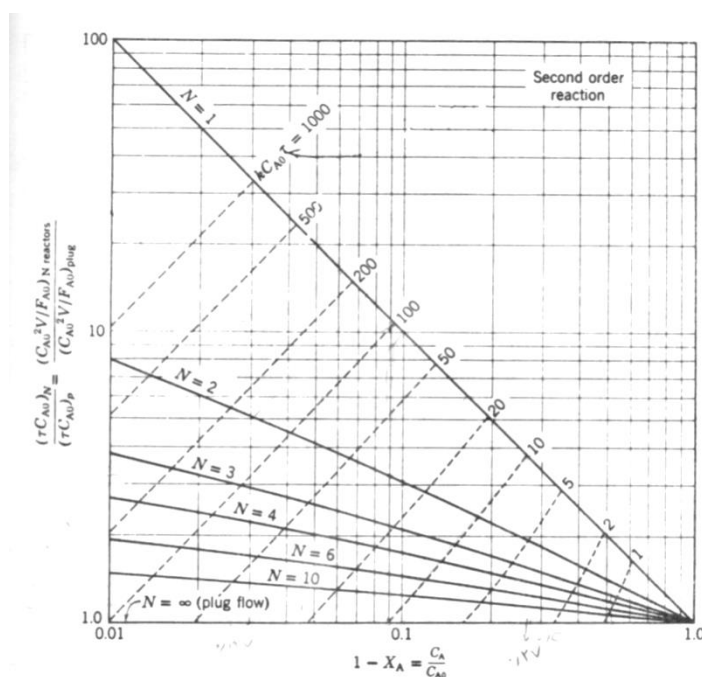
واکنشهای درجه دوم- می توان عملکرد یک سری راکتورهای mixed را در مورد واکنش دو مولکولی درجه دوم در حالی که هیچ یک از ترکیب شوندگان به میزان اضافی به کار برده نشوند با روشی مشابه با واکنشهای درجه اول ارزیابی نمود. به این ترتیب برای راکتور سری خواهیم داشت:

$$C_N = \frac{1}{4k\tau_i} \left(-2 + 2 \sqrt{-1 + 2 \sqrt{-1 + 2 \sqrt{1 + 4C_0 k \tau_i}}} \right)^N \quad (الف ۸)$$

در حالتی که برای راکتور plug داریم:

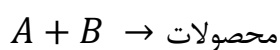
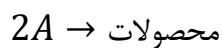
$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 k \tau_p \quad (ب ۸)$$

نتایج در شکل ۶ نشان داده شده اند.



شکل ۶ - مقایسه عملکرد سیستمی متشکل از N راکتور mixed هم اندازه با اتصال سری با یک راکتور

plug در مورد واکنش های درجه دوم ابتدایی به شکل



$$C_{A0} = C_{B0}$$

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

اگر میزان انبساط ناچیز باشد. در حالتی که شدت و نوع خوراک یکسان فرض شود محور عرضها مستقیماً
نسبت حجمها یعنی V_N/V_P یا نسبت زمانهای پر شدن τ_N/τ_P را به دست می دهد.

شکلهای ۵ و ۶ درک قبلی ما را با نشان دادن اینکه حجم سیستم لازم برای رسیدن به تبدیل معینی با
افزایش تعداد راکتورهای mixed به حجم راکتور plug نقصان می یابد تأیید می کند. بیشترین تغییر وقتی
به وجود می آید که یک راکتور mixed به دومی افزوده شود.

راکتورهای mixed با اندازه های متفاوت با اتصال پشت سر هم

در مطالعه واکنش های متفرقه در راکتورهای mixed به اندازه های مختلف به دو نوع سؤال باید پاسخ داده
شود:

میزان تبدیل در جریان خروجی از یک سیستم راکتورهای مشخص را چگونه باید محاسبه نمود و پرسش
معکوس بهترین طرح و ترکیب راکتورها برای به دست آوردن یک تبدیل معلوم کدام است؟ به ترتیب به این
سؤالاها پاسخ می دهیم.

به دست آوردن میزان تبدیل در یک سیستم معلوم - یک روش ترسیمی برای به دست آوردن ترکیب نسبی
مواد خروجی از یک راکتور mixed به اندازه های مختلف برای واکنشهایی که تغییر جرم ویژه در آنها ناچیز
است به وسیله Jones (۱۹۵۱) ارائه گردیده است.

برای به کار بردن این روش تنها معلوم بودن منحنی تغییرات r_A بر حسب C_A که مبین سرعت واکنش در غلظت های مختلف می باشد کافیست.

اکنون طرز استفاده از این روش را با در نظر گرفتن سه راکتور mixed به صورت اتصال سری و با حجم ها، شدت جریانهای خوراک، غلظتها و زمان های گنجایش (که برابر با زمان اقامت است زیرا $\varepsilon = 0$) و شدتهای خروجی مطابق آنچه در شکل ۷ نموده شده نشان می دهیم. با در نظر گرفتن معادله ۱۱-۵ و با توجه به اینکه $\varepsilon = 0$ است می توانیم برای جسم A در اولین راکتور رابطه زیر را بنویسیم :

$$\tau_1 = i_1 = \frac{V_1}{\nu} = \frac{C_0 - C_1}{(-r)_1}$$

یا

$$-\frac{1}{\tau_i} = \frac{(-r)_1}{C_1 - C_0} \quad (9)$$

به همین ترتیب با استفاده از معادله ۱۲-۵ در مورد راکتور i ام خواهیم داشت:

$$-\frac{1}{\tau_i} = \frac{(-r)_i}{C_i - C_{i-1}} \quad (10)$$

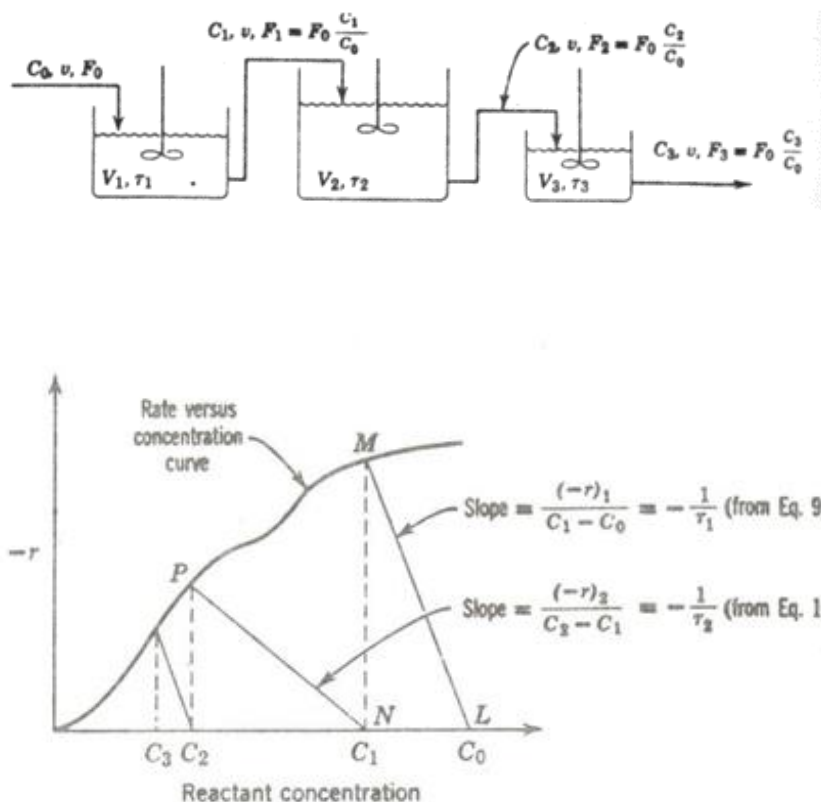
ابتدا باید منحنی تغییرات $-r$ بر حسب C را برای جسم A رسم نمود. فرض می کنیم این منحنی مطابق شکل ۸ باشد. برای پیدا کردن غلظتها در اولین راکتور باید توجه کرد که غلظت ورودی C_0 معلوم است (نقطه L) و C_1 و $(-r)_1$ مختصات نقطه ای روی منحنی هستند که باید به دست آید (نقطه M) و نیز شیب خط :

$$LM = \frac{MN}{NL} = (-r)_1 / (C_1 - C_0) = -(1/\tau_1)$$

بنا بر این از نقطه C_0 خطی با شیب $-(1/\tau_1)$ - رسم می کنیم تا منحنی را قطع نماید. این عمل C_1 را به دست می دهد. به همین ترتیب از روی معادله ۱۰ در می یابیم که خطی به شیب $-(1/\tau_1)$ - که از نقطه P رسم شود و

منحنی را در نقطه N قطع کند غلظت C_2 خروجی از راکتور دوم را مشخص می نماید. این عمل تا آنجا که لازم است تکرار خواهد شد.

با تغییرات اندکی این روش ترسیمی را می توان در مورد واکنش هایی که همراه با تغییرات قابل ملاحظه جرم ویژه هستند نیز تعمیم داد.



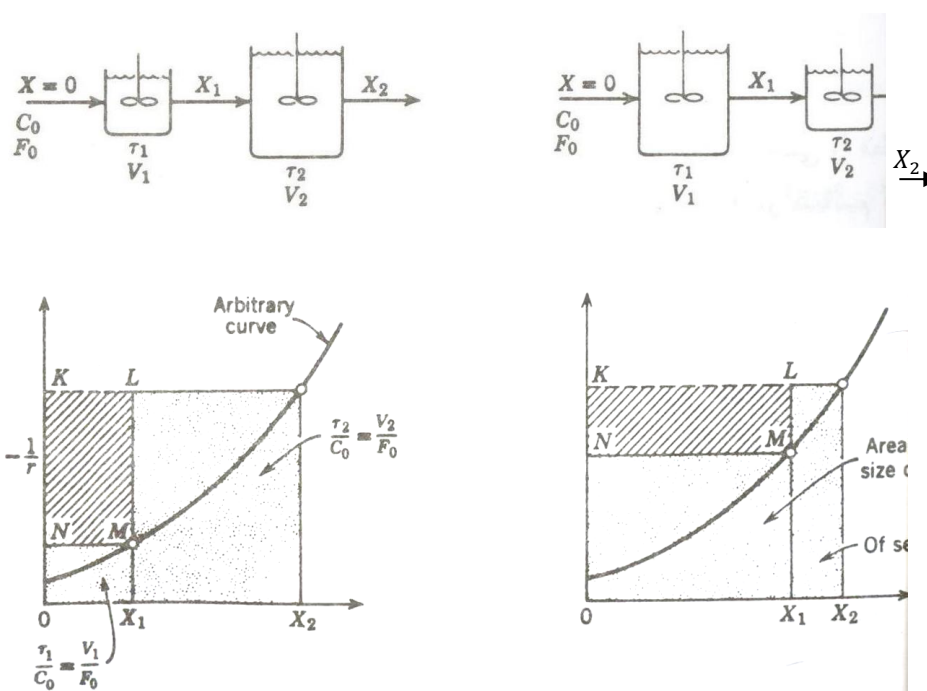
شکل ۸- روش ترسیمی محاسبه غلظت ها در یک سری راکتور *mixed*

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم: طرح راکتور برای واکنش های منفرد

مشخص کردن بهترین سیستم ها برای به دست آوردن یک میزان تبدیل معلوم - فرض کنید

می خواهیم حداقل اندازه دو راکتور *mixed* را که پشت سر هم قرار گرفته اند برای آنکه خوراک مشخصی را به میزان معینی تبدیل نماید به دست آوریم. سرعت واکنش را معلوم اختیار می کنیم. معادلات اصلی عملکرد، یعنی روابط ۵-۱۱ و ۵-۱۲ به ترتیب در مورد راکتور اول و دوم به صورت زیر نوشته می شوند:

$$\frac{\tau_1}{C_0} = \frac{X_1}{(-r)_1}$$



شکل ۹- نمایش ترسیمی متغیر ها برای دو راکتور *mixed* با اتصال پشت سرهم

$$\tau_2 = \frac{X_2 - X_1}{(-r)_2}$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

این روابط در مورد دو آرایش ممکن راکتورها و میزان تبدیل نهائی یکسان X_2 در شکل ۹ نشان داده شده اند. باید توجه کرد که با تغییر میزان تبدیل میانی X_1 نسبت اندازه های دو واحد (که به وسیله دو سطح سایه دار مشخص شده) و نیز حجم کلی دو راکتور لازم (تمام سطح سایه دار) تفاوت می نمایند.

در شکل ۹ مشخص است که وقتی مستطیل $KLMN$ بزرگترین مقدار را داشته باشد حجم کلی دو راکتور به حداقل خواهد رسید (تمام سطح سایه دار کمترین مقدار را خواهد داشت) این نکته منجر به مسئله پیدا کردن X_1 (یا نقطه M روی منحنی) به نحوی که سطح مستطیل مذکور حداکثر مقدار ممکن را داشته باشد می گردد. مسئله کلی زیر را در نظر می گیریم.

ماکزیمم کردن سطح مستطیل- در شکل ۱۰ بین محورهای x و y مستطیلی بنا می کنیم که یک راس آن $M(x,y)$ روی منحنی قرار گیرد. بنابراین سطح مستطیل برابر است با:

$$A=xy \quad (13)$$

این سطح وقتی ماکزیمم می گردد که

$$dA=0=ydx+xdy$$

یا وقتی:

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x} \quad (14)$$

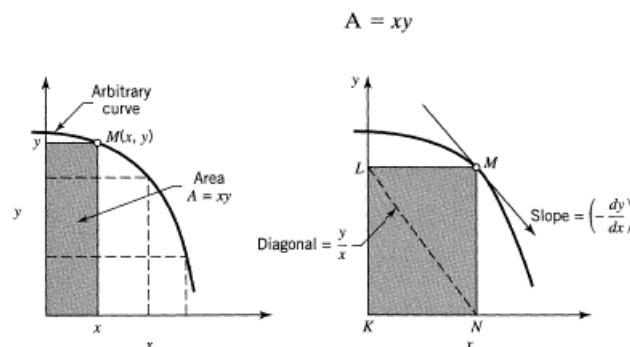


Figure 6.10 Graphical procedure for maximizing the area of a rectangle.

شکل ۱۰- روش ترسیمی ماکزیمم کردن سطح یک مستطیل

به عبارت دیگر این شرط نشان می دهد سطح مستطیل وقتی ماکزیمم است که نقطه M در محلی قرار گیرد که شیب مماس بر منحنی در آن نقطه با ضریب زاویه قطر NL مستطیل برابر باشد. با توجه به شکل منحنی ممکن است بیش از یک نقطه یافت شود و یا اصلاً نقطه مناسبی وجود نداشته باشد. در مورد واکنش های درجه n ام $n > 0$ همیشه فقط یک نقطه مناسب پیدا می شود.

ما از این روش ماکزیمم کردن سطح مستطیل در فصول بعدی استفاده خواهیم کرد. اکنون به مسئله خود بازمیگردیم.

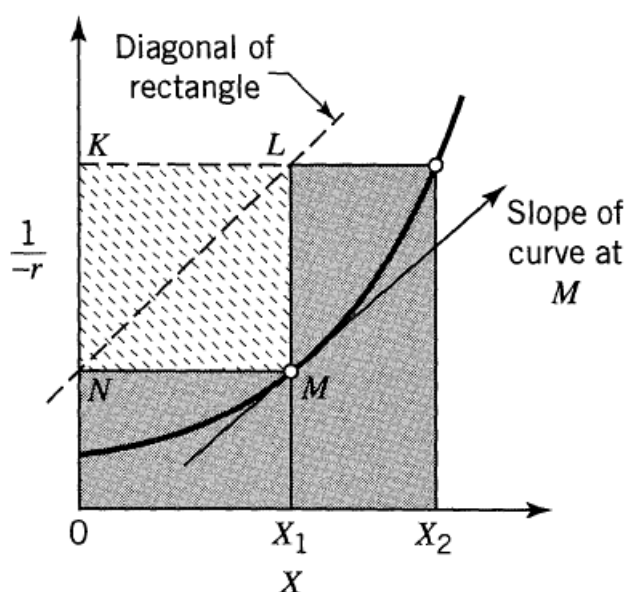


Figure 6.11 Maximization of rectangles applied to find the optimum intermediate conversion and optimum sizes of two mixed flow reactors in series.

شکل ۱۱- ماکزیمم کردن سطح مستطیل برای به دست آوردن بهترین تبدیل میانی و بهترین اندازه دو راکتور *mixed* پشت سرهم

بهترین نسبت اندازه های دو راکتور وقتی حاصل می شود که شیل مماس بر منحنی سرعت در نقطه M با ضریب زاویه قطر NL برابر می شود. بهترین محل نقطه M در شکل ۱۱ نشان داده شده است که میزان تبدیل میانی X_1 و اندازه واحد های لازم را نیز مشخص می نماید.

به طور کلی بهترین نسبت اندازه های دو راکتور $mixed$ پشت سر هم بستگی به سرعت واکنش و میزان تبدیل دارد. در حالت خاص واکنش های درجه اول راکتورهایی به اندازه های یکسان بهترین سیستم را تشکیل می دهد و در مورد واکنش های با درجه $n > 1$ راکتور کوچکتر و برای $n < 1$ راکتور بزرگتر باید مقدم قرار گیرد. (به مسئله ۷ رجوع شود).

انواع متفاوت راکتورها با اتصال پشت سر هم

در صورتی که راکتورهای متفاوتی به صورت سری به یکدیگر به هم متصل شوند، مثلاً اگر سیستمی متشکل از راکتور $mixed$ و سپس یک راکتور $plug$ و بالاخره یک راکتور $mixed$ دیگر را در نظر بگیریم، برای سه راکتور می توانیم بنویسیم :

$$\frac{V_1}{F_0} = \frac{X_1 - X_0}{(-r)_1}, \quad \frac{V_2}{F_0} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{-r}, \quad \frac{V_3}{F_0} = \frac{X_3 - X_2}{(-r)_3}$$

این روابط به صورت ترسیمی در شکل ۱۲ نشان داده شده اند و از روی آن می توان میزان تبدیل کلی سیستم و یا تبدیل های میانی را به دست آورد. دانستن میزان تبدیل های میانی برای مشخص کردن نقش مبدل های حرارتی بین واحد ها ضروری می باشد.

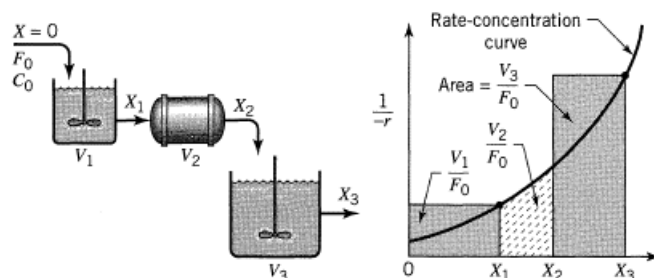


Figure 6.12 Graphical design procedure for reactors in series.

شکل ۱۲- روش طرح راکتورهای پشت سرهم به طریق ترسیمی

بهترین آرایش یک دسته از راکتورهای کامل - در مورد موثرترین طرز استفاده از یک دسته از راکتورهای ایده آل، قوانین زیر موجود می باشد:

۱- برای واکنش هایی که در آن ها منحنی سرعت بر حسب غلظت صعودی است (هر واکنش درجه $n > 1$ ، n ام) راکتورها باید به صورت سری به یکدیگر متصل شوند. اتصال باید به نحوی انجام گیرد که اگر منحنی سرعت-غلظت مقعر است $n > 1$ غلظت ترکیب شوندگان زیاد و اگر منحنی محدب است $n < 1$ غلظت تا حد امکان کم باشد. مثلاً در مورد حالتی که در شکل ۱۲ رسم شده ترکیب اتصال واحد ها وقتی که $n > 1$ است، باید از این قرار باشد:

ابتدا راکتور *plug* بعد از راکتور *mixed* کوچک و بالاخره راکتور بزرگتر و وقتی $n < 1$ است، واحدها به صورت عکس حالت اول باید به هم متصل شوند.

۲- در مورد واکنش هایی که منحنی سرعت غلظت آن ها دارای یک حداکثر و یا حداقل است، آرایش واحدها بستگی به شکل منحنی ، میزان تبدیل مطلوب و واحدهای موجود خواهد داشت. و هیچ قانون ساده ای را نمی توان وضع کرد.

۳- مطالعه منحنی تغییرات $1/(-r_A)$ بر حسب C_A در مورد هر نوع واکنش و یا سیستم راکتورها، راه ساده ای برای به دست آوردن بهترین آرایش می باشد.

راکتور دوره ای RECYCLE

در برخی از موارد سودمند است که جریان خروجی از یک راکتور *PLUG* را تقسیم کرده و یک قسمت از آن را به ورودی راکتور بازگردانند. فرض می کنیم که نسبت جریان برگشتی (*recycle ratio*) با عبارت زیر داده شود:

$$R = \frac{\text{حجمی از سیال که به ورودی راکتور باز گردانده می شود}}{\text{حجم سیال خروجی از سیستم}}$$

این نسبت را می توان از صفر تا بینهایت تغییر داد. از این مطلب این نتیجه گرفته می شود که با افزایش نسبت جریان برگشتی، مشخصات و رفتار سیستم از حالت جریان *plug* ($R=0$) به جریان *mixed* ($R=\infty$) تبدیل می گردد. بنابراین عمل جریان برگشتی وسیله ای برای به دست آوردن درجات مختلف اختلاط (*backmixing*) از یک راکتور *plug* می باشد.

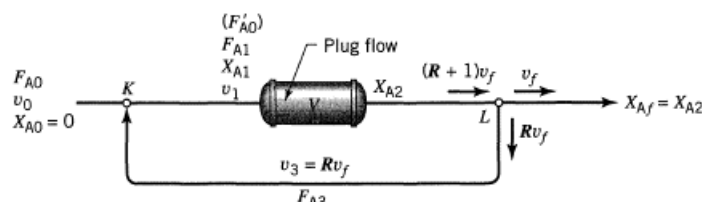


Figure 6.13 Nomenclature for the recycle reactor.

شکل ۱۳-علامات اختصاری برای راکتور دوره ای

ترکیب معادلات ۱۸ و ۱۹ X_{A1} را بر حسب مقادیر قابل اندازه گیری به دست می دهد.

$$X_{A1} = \left(\frac{R}{R+1} \right) X_{Af} \quad (20)$$

و بالاخره با جایگزین کردن معادلات ۱۷ و ۲۰ در معادله ۱۶، رابطه قابل استفاده ای برای عملکرد راکتور دوره ای در مورد هر نوع معادله سرعت و هر مقدار ε حاصل می شود.

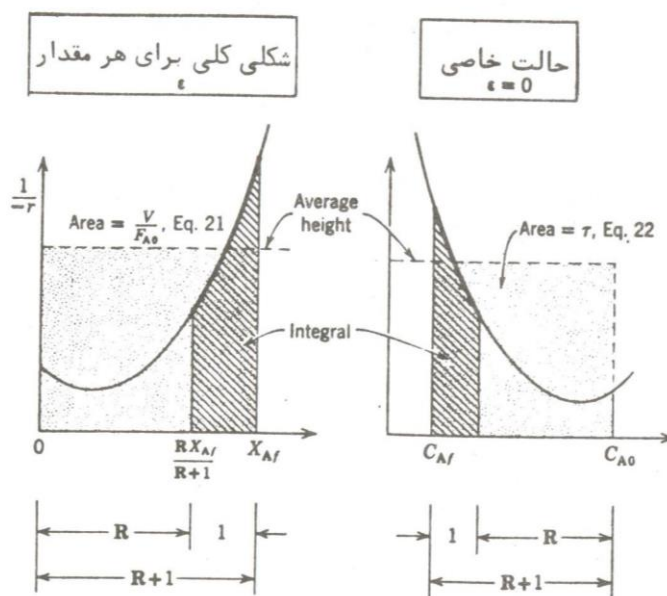
$$\frac{V}{F_{A0}} = (R + 1) \int_{\left(\frac{R}{R+1} \right) X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

برای حالت خاصی که تغییرات جرم ویژه ناچیز است رابطه اخیر را بر حسب غلظت نیز میتوان نوشت:

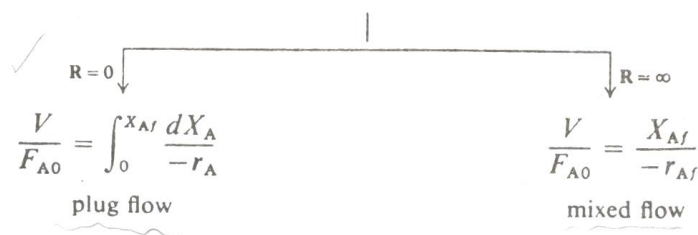
$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = -(R+1) \int_{\frac{C_{A0}+RC_{Af}}{R+1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

روابط اخیر به صورت ترسیمی در شکل ۱۴ نشان داده شده اند.



در دو حالت حدی جریان برگشتی بسیار ناچیز و بینهایت مشخصات سیستم به ترتیب به حالت plug و mixed تبدیل می گردد یا :

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



$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{\frac{R}{R+1} X_{Af} - r_A}$$

$R=0$
 $\downarrow$
 $\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$

 plug flow

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

 mixed flow

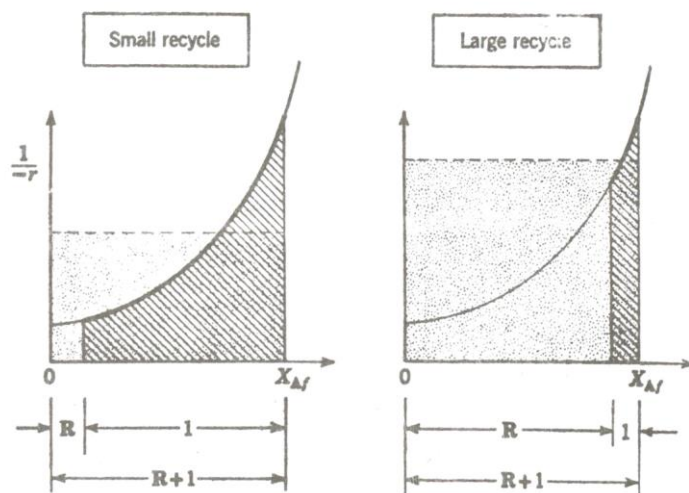
نزدیک شدن به این دو حال مرزی در شکل ۱۵ نموده شده است.

انتگرال گیری از معادله جریان برگشتی برای واکنشهای درجه یک و با $\varepsilon=0$ منجر به معادله ۲۳ می گردد.

$$\frac{k\tau}{R+1} = \ln \left[\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{(R+1)C_{Af}} \right] \quad (23)$$

و برای واکنش های درجه دوم به شکل: محصولات $2A \rightarrow$, $-r_A = KC_A^2$ و $\varepsilon_A = 0$ به معادله زیر منجر می شود:

$$\frac{KC_{A0}\tau}{R+1} = \frac{C_{A0}(C_{A0}-C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0}+RC_{Af})} \quad (24)$$



شکل ۱۵- نزدیک شدن به حالات مرزی - جریان plug ($R \rightarrow 0$) و mixed ($R \rightarrow \infty$)

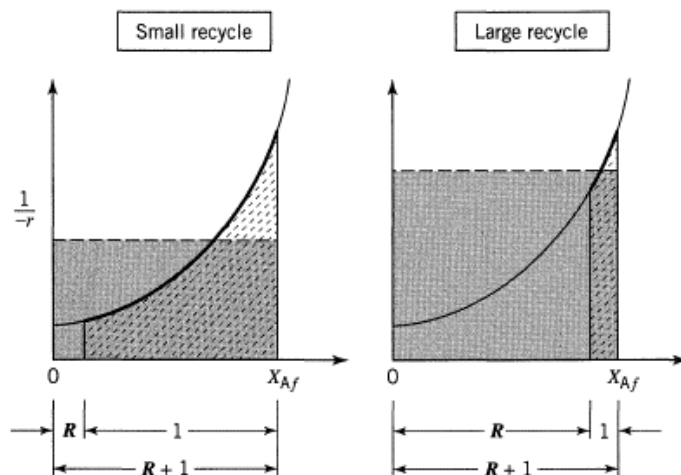


Figure 6.15 The recycle extremes approach plug flow ($R \rightarrow 0$) and mixed flow ($R \rightarrow \infty$).

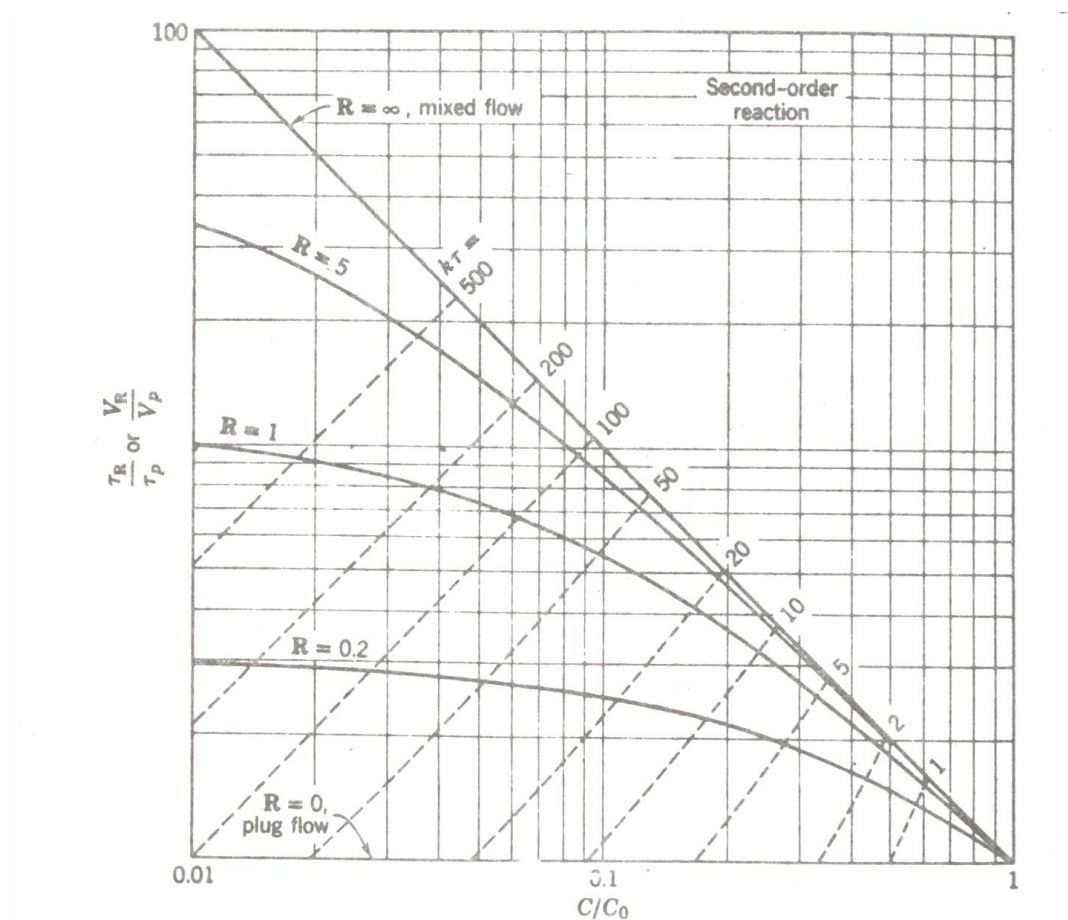
به دست آوردن معادلات مربوطه در حالتی که $\varepsilon_A \neq 0$ باشد نیز میسر است ولی این معادلات صورتهای مفصلتری خواهند داشت.

اشکال ۱۶ و ۱۷ حالت های میانی تبدیل جریان plug به mixed را با افزایش R نشان می دهد و مقایسه منحنی ها با منحنی های مربوط به N راکتور پشت سرهم (شکل های ۵ و ۶) برای عملکردهای یکسان نتایج زیر را حاصل می نماید:

No. of tanks	R for first-order reaction			R for second-order reaction		
	at $X_A = 0.5$	0.90	0.99	at $X_A = 0.5$	0.90	0.99
1	∞	∞	∞	∞	∞	∞
2	1.0	2.2	5.4	1.0	2.8	7.5
3	0.5	1.1	2.1	0.5	1.4	2.9
4	0.33	0.68	1.3	0.33	0.90	1.7
10	0.11	0.22	0.36	0.11	0.29	0.5
∞	0	0	0	0	0	0

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

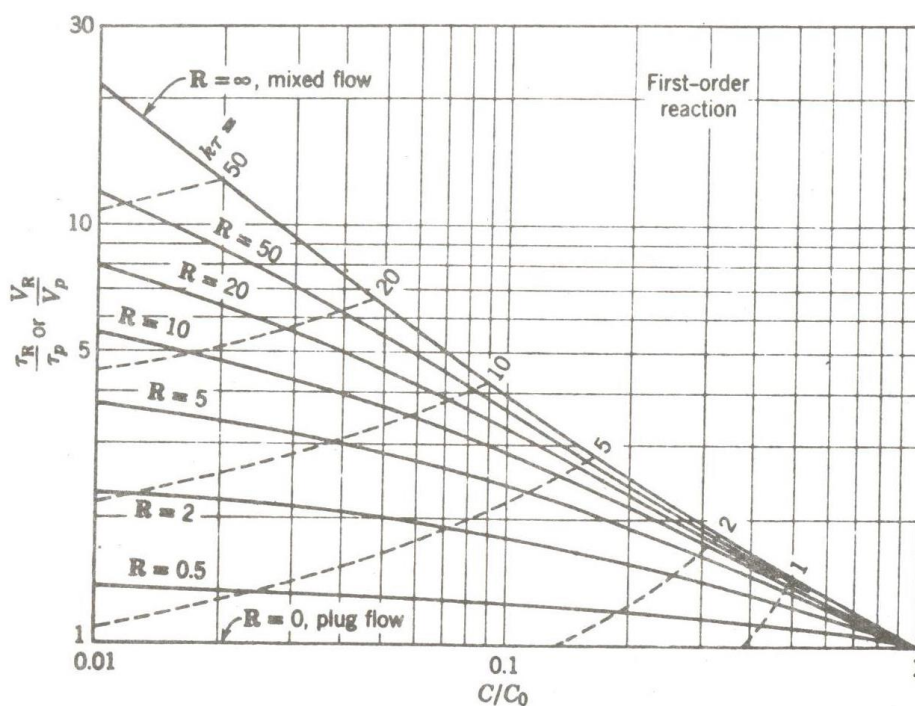
راکتور دوره ای وسیله مناسبی برای به دست آوردن جریان mixed از یک راکتور plug می باشد. مورد استفاده بیشتر آن در واکنشهای کاتالیزوری جامد و بستر ثابت است.
ما این مورد و سایر موارد استعمال رآکتورهای دوره ای را در فصول بعدی مطالعه خواهیم کرد.



شکل ۱۷- مقایسه عملکرد رآکتورهای recycle و plug برای واکنشهای درجه دوم ابتدایی

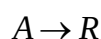
محصولات $2A \rightarrow \varepsilon = 0$

$A + B \rightarrow$ محصولات $C_{A0} = C_{B0}$ with $\varepsilon = 0$



شکل ۱۶ - مقایسه عملکرد رآکتورهای recycle و plug

$$\varepsilon = 0$$

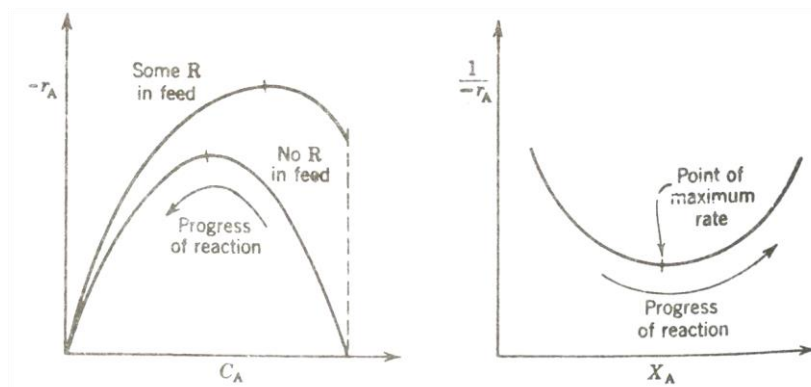


واکنش های اتوکاتالیزری:

وقتی جسمی توسط یک واکنش درجه اول یا دوم در یک رآکتور batch تجزیه شود در ابتدا که غلظت جسم زیاد است سرعت تجزیه نیز سریع می باشد. لذا این سرعت همراه با مصرف تدریجی جسم کاهش می یابد.

اما در یک واکنش اتوکاتالیزری سرعت واکنش در ابتدا اندک است زیرا مقدار

محصول کم می باشد، این سرعت با افزایش مقدار محصول بتدریج بحداکثر خود رسیده و سپس بدلیل بمصرف رسیدن ترکیب شونده مجدداً بسیار کند می شود.



شکل ۱۸ - نمونه عمومی منحنی سرعت بر حسب غلظت واکنش های اتوکاتالیزی



شکل ۱۸ حالت کلی این نوع واکنش را نشان می دهد.

واکنش هایی که دارای این قبیل منحنی های سرعت بر حسب غلظت می باشند.

مسائل بسیار جالبی را در بهینه سازی (optimization) تشکیل می دهند:

در این مطالعه منحنی های $(-r_A)$ بر حسب X_A را با حداقل مشخصه آنها در نظر می گیریم.

مقایسه رآکتور plug با Mixed بدون جریان برگشتی - در مورد هر منحنی سرعت - غلظت مقایسه

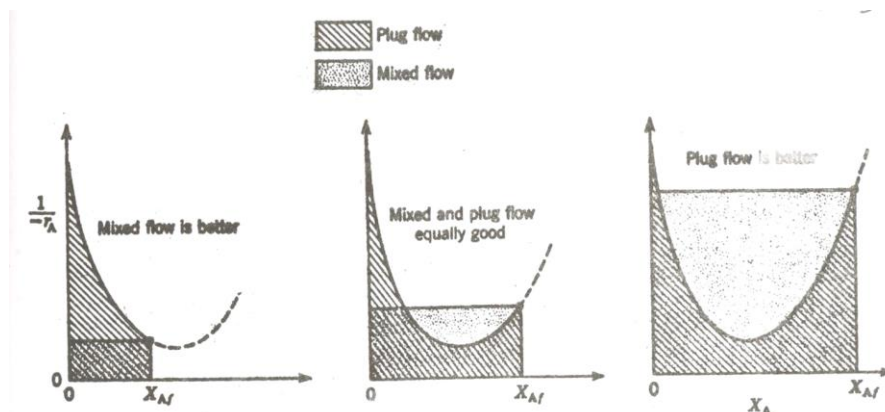
سطوح زیر منحنی در شکل ۱۹ نشان خواهد داد که کدامیک از رآکتورها برای انجام عمل مشخصی بر

دیگری رجحان دارند (یعنی حجم آن کوچکتر است) بنابراین نتیجه می گیریم:

۱. در تبدیل های پایین، رآکتور mixed بر plug برتری دارد.

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

۲. در تبدیل های بالاتر راکتور plug مرجح است.



شکل ۱۹ - در مورد واکنش های اتوکاتالیزری، در تبدیل های پایین تر راکتور mixed و در تبدیل های بالاتر راکتور plug مرجح هستند.

این نتایج با آنچه از واکنش های معمولی درجه n ($n > 0$) گرفته شد که در مورد آنها راکتور plug مزیت بیشتری بر راکتور mixed دارد، متفاوت است. به علاوه نظر به آن که وجود کمی از محصولات واکنش برای شروع آن ضروری است، با یک خوراک کاملاً خالص این قبیل فعل و انفعالات در راکتورهای plug انجام نخواهد گرفت. در چنین شرایطی خوراک را باید بطور مداوم از محصولات واکنش غنی ساخت، یعنی وضعیتی که استفاده از راکتور دوره ای را ایجاب می نماید.

راکتور دوره ای - وقتی بخواهند جسمی را به درجه تبدیل مطلوبی با استفاده از یک راکتور دوره ای

برسانند اینطور استنباط می شود که یک نسبت جریان برگشتی مناسبی وجود دارد که حجم راکتور و یا زمان پر شدن گنجایش را حداقل تقلیل می دهد. اکنون مقدار این جریان برگشتی R را بدست می آوریم.

مناسب ترین جریان برگشتی با دیفرانسیل گیری از معادله ۲۱ نسبت به τ یا V و برابر صفر قرار دادن آن محاسبه می گردد.

$$\frac{d(\tau / C_{A0})}{dR} = 0 \quad \text{for} \quad \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_{At} = \frac{R X_{Af}}{R+1}}^{X_{Af}} \frac{R+1}{(-r_A)} dX_A \quad (25)$$

این عمل شامل دیفرانسیل گیری از یک انتگرال می باشد. با استفاده از قواعد ریاضی اگر:

$$F(R) = \int_{a(R)}^{b(R)} f(x, R) dx \quad (26)$$

می توانیم رابطه زیر را برقرار نمائیم.

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

برای حالت مورد نظر ما یعنی معادله ۲۵ خواهیم داشت:

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

که:

$$\frac{dX_{At}}{dR} = \frac{X_{Af}}{(R+1)^2}$$

پس از ترکیب و تنظیم مجدد:

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

دانشگاه سیستان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

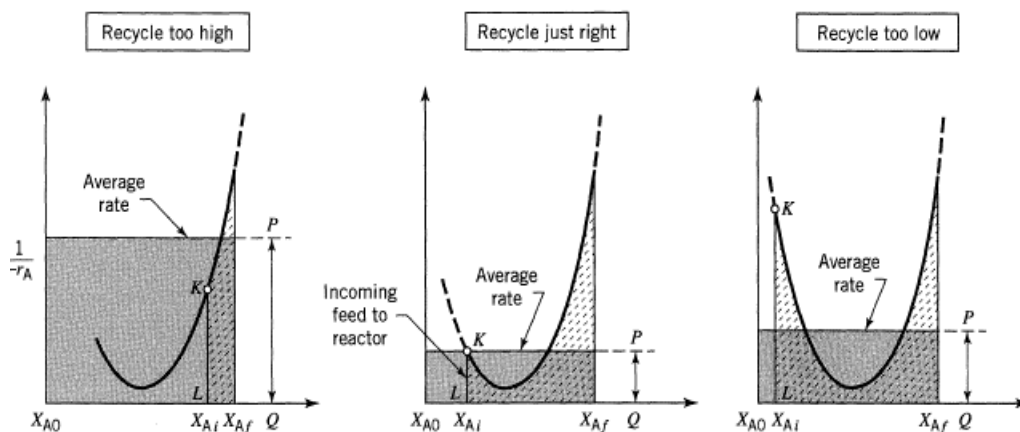


Figure 6.20 Correct recycle ratio for an autocatalytic reaction compared with recycle ratios which are too high and too low.

Occurrence of Autocatalytic Reactions The most important examples of auto

شکل ۲۰- مقایسه نسبت جریان برگشتی صحیح یا حالاتی که این نسبت خیلی زیاد و یا خیلی کم است.
به عبارت دیگر مناسب ترین جریان برگشتی، خوراکی را وارد رآکتور می نماید که مقدار $-1/r_A$ در آن (پاره
خط KL در شکل ۲۰) برابر مقدار متوسط $-1/r_A$ در داخل رآکتور است (PQ در شکل ۲۰). شکل ۲۰ این
مقدار مناسب را با حالتی که در آنها جریان برگشتی خیلی زیاد یا کم است مقایسه می نماید.

از مقایسه با یک رآکتور plug و یا mixed منفرد خواهیم داشت:

۱- برای بدست آوردن میزان تبدیلی کمتر از نقطه حداکثر سرعت، رآکتور از رآکتور mixed بهتر
است.

۲- برای تبدیل های بزرگتر از نقطه حداکثر سرعت) استفاده از یک رآکتور دوره ای بر رآکتور plug یا
mixed ترجیح دارد.

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

سیستم های متشکل از چند راکتور - برای بحداقل رساندن حجم کل، باید سیستمی را انتخاب نمود

که واکنش در حدود ترکیب نسبی مربوط به حداکثر سرعت پیش رود باین نقطه می توان در یک جهش و بدون عبور از غلظت های میانی مربوط به سرعت های پایین تر با استفاده از یک راکتور mixed دست یافت. در صورتی که به تبدیلی بیش از این مقدار احتیاج باشد باید بطور تدریجی تا غلظت نهایی پیش رفت و این عمل محتاج به یک راکتور plug می باشد. بنابراین برای رسیدن به نقطه ای دورتر از حداکثر سرعت، بهترین سیستم عبارت از یک راکتور mixed که در ترکیب نسبی مربوط به حداکثر سرعت عمل نماید و بدنبال آن یک راکتور plug است. این مطلب در شکل ۲۱ نشان داده شده است.

چنین سیستمی برتر از یک راکتور plug منفرد، یک راکتور mixed منفرد و یا یک راکتور دوره ای می باشد.

راکتور هایی که همراه با جداسازی و برگشت دادن ترکیب شونده تبدیل نشده می باشند

- اگر ترکیب شونده تبدیل نشده را بتوان از جریان محصولات خروجی جدا نموده و بداخل راکتور بازگرداند، برای رسیدن به هر میزان تبدیلی ممکن است عمل ترکیب را در یک مرحله بانجام رسانید. در چنین حالتی بهترین راه استفاده از یک راکتور mixed است که در ترکیب نسبی حداکثر سرعت عمل نماید مطابق آنچه در شکل ۲۱ نموده شده است.

حجم لازم در این حالت کمترین مقدار ممکنه را خواهد داشت معهذا جنبه اقتصادی کلی از جمله بهای جداسازی و جریان مجدد مواد بهترین طرح قابل استفاده را معین خواهد نمود.

دانشگاه سیستان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

وقوع واکنش های اتوکاتالیزری - مهمترین مثال برای این قبیل واکنش ها دسته بزرگ واکنش های تخمیری است که از اثر موجودات ذره بینی بر روی خوراک آلی ایجاد می شود.

در صورتی که بتوان آنها را واکنش های منفردی در نظر گرفت، روش های مذکور در این فصل را می توان مستقیماً در مورد آنها بکار برد. ولی اغلب میکرو ارگانیسم های مختلفی برای تشکیل محصولات گوناگون بر قابت با یکدیگر می پردازند - بوسیله روش های مذکور در فصل بعدی این حالت را می توان مطالعه نمود.

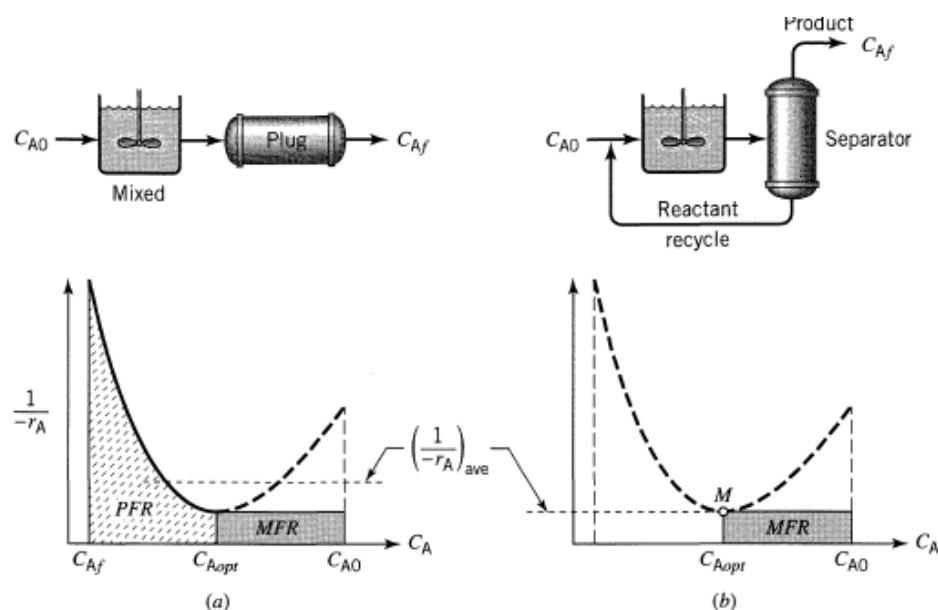


Figure 6.21 (a) The best multiple reactor scheme. (b) The best scheme when unconverted reactant can be separated and recycled.

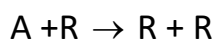
شکل ۲۱ - (a) بهترین طرح سیستم رآکتورهای چندتایی و (b) بهترین طرح برای حالتی که بتوان ترکیب شونده تبدیل نشده را جدا نموده و به رآکتور بازگرداند.

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

در آن فصل تخمیر را بطور کلی مورد بحث قرار خواهیم داد. یک نوع دیگر از واکنش هایی که دارای خاصیت اتوکاتالیزری می باشند واکنش های گرمازا هستند (مثل احتراق گازهای سوختی) که بصورت آدیاباتیک و پس از ورود ترکیب شونده گان سرد بداخل سیستم صورت می گیرند. در چنین واکنش هایی که بنام اتوترمال موسومند حرارت حاصل را می توان به عنوان محصولی که سبب انجام واکنشی می شود در نظر گرفت. بنابراین در یک راکتور plug واکنش متوقف خواهد شد ولی در صورت اختلاط مواد، واکنش خودبخود صورت خواهد گرفت زیرا حرارت ایجاد شده توسط فعل و انفعال سبب افزایش دمای ترکیب شونده گان تازه و رسانیدن آنها به دمای واکنش می گردد واکنش های اتوترمال در سیستم های گازی که توسط کاتالیزورهای جامد تسریع می شود بسیار اهمیت داشته و در فصول بعدی مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

مثال ۶ - راکتورهای plug و mixed در واکنش های اتوکاتالیزری

می خواهیم سیستم های مختلف راکتورها را برای تبدیل A به R مورد مطالعه قرار دهیم. خوراک مورد نظر محتوی ۹۹٪ A و ۱٪ R بوده و محصول مطلوب بایستی شامل ۱۰٪ R و ۹۰٪ A باشد عمل ترکیب توسط یک واکنش ابتدایی صورت می گیرد.



و ثابت سرعت $k = 1 \text{ liter/mol.min}$ است. غلظت های مواد در طول واکنش عبارتند از:

$$C_{A0} + C_{R0} = C_A + C_R = C_0 = 1 \text{ mol.liter}$$

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

در چه زمان اقامتی می توان محصولی که در آن $C_R = 0.9 \text{ mol / liter}$ باشد بدست آورد (a) در یک راکتور plug (b) در یک راکتور mixed و (c) در یک سیستم با حجم حداقل و بدون استفاده از جریان بازگشتی.

در صورتی که مقدار A در مواد خروجی از راکتور بیشتر از حد مطلوب باشد فرض کنید بتوان خروجی را به دو قسمت تقسیم نمود که اولی محتوی محصول با ترکیب مطلوب ۹۰٪ R و ۱۰٪ A بوده و دومی شامل A خالص با غلظت ۱ mol/liter باشد و جریان اخیر را بداخل راکتور بازگردانند (d) در تحت این شرایط حداقل زمان اقامت لازم را برای راکتوری که با حداکثر بهره کار نماید بدست آورید.

حل

با وجود آن که به علت سادگی معادله سرعت این واکنش امکان حل مسئله بروش جبری میسر می باشد، از راه ترسیمی که در این فصل مورد بحث قرار گرفت به حل آن می پردازیم.
بعلاوه برای سهولت کار بجای میزان تبدیل از غلظت استفاده می نمائیم.

جدول E6 اعداد لازم برای رسم منحنی $-\frac{1}{r_A}$ بر حسب C_A می توان بدست آورد.

برای خوراکی که در آن $C_A = 0.1 \text{ mol / liter}$ $C_R = 0.9 \text{ mol / liter}$ باشد با استفاده از شکل E6 خواهیم داشت:

(a) برای راکتور plug

$$\tau_p = 6.8 \text{ min}$$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-
 فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

جدول E6

C_A	C_R	$-r_A = C_A C_R$	$-1/r_A$
0.99	0.01	0.0099	101.01
0.95	0.05	0.0475	21.05
0.90	0.10	0.09	11.11
0.70	0.30	0.21	4.76
0.50	0.50	0.25	4.00
0.30	0.70	0.21	4.76
0.10	0.90	0.09	11.11

(b) و برای راکتور mixed

$$\tau_m = 9.9 \text{ min}$$

(c) سیستم بدون بازگشتی که بهترین بهره را داشته باشد عبارت از یک راکتور mixed

($\tau_m = 2.0 \text{ min}$) است که بدنبال آن یک راکتور plug $\tau_p = 2.2 \text{ min}$ قرار گیرد و در نتیجه زمان

اقامت کل خواهد شد.

$$\tau_{m+p} = 4.2 \text{ min}$$

(d) برای سیستمی که شامل جداسازی محصول و جریان بازگشتی باشد: $\tau_{\min} = 2.0 \text{ min}$

دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

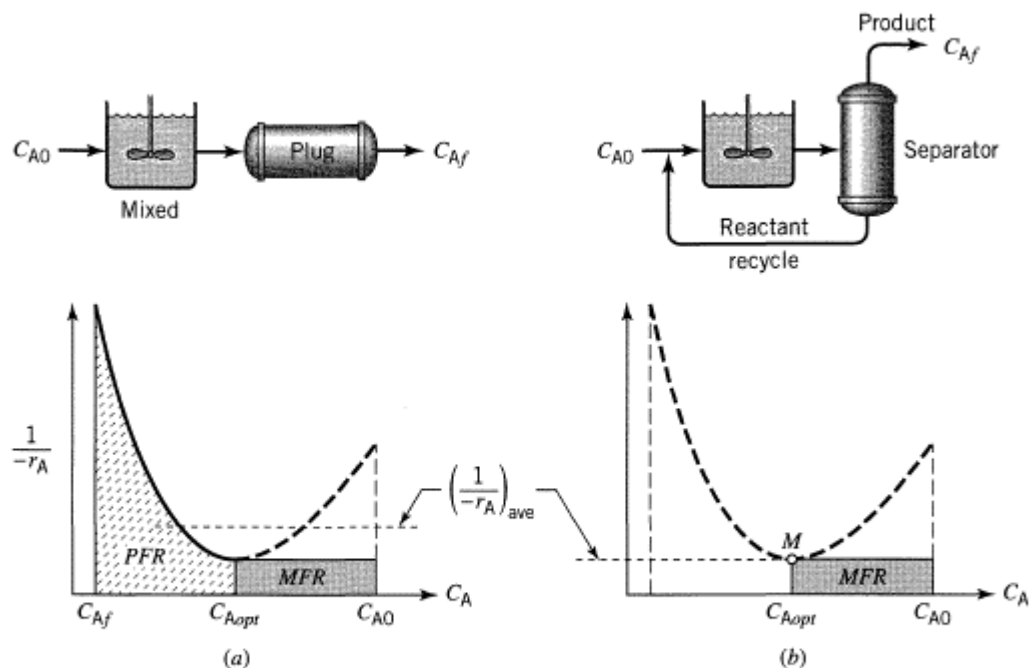
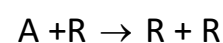


Figure 6.21 (a) The best multiple reactor scheme. (b) The best scheme when unconverted reactant can be separated and recycled.

مثال ۷- مناسب ترین مقدار جریان بازگشتی در یک واکنش اتوکاتالیزری:

جسم A بموجب یک واکنش اتوکاتالیزری ابتدایی ترکیب می شود:

$$k = 1 \text{ liter/mol.min}$$

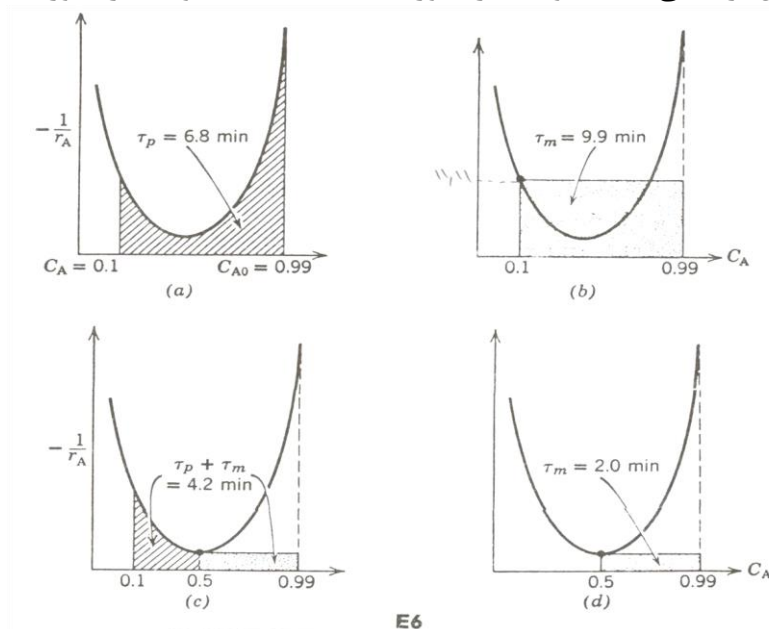


می خواهیم $F_{A0} = 1 \text{ mol/min}$ از خوراکی را که شامل فقط A می باشد $C_{A0} = 1 \text{ mol/liter}$ در

یک راکتور دوره ای تا ۹۹٪ تبدیل نمائیم (a) شدت جریان بازگشتی که اندازه راکتور لازم را حداقل برساند

بدست آورده و حجم راکتور را محاسبه کنید. و این اندازه اپتیمم را با حالات زیر مقایسه نمائید.

B راکتوری با نسبت جریان برگشتی $R = 4$ و (c) راکتور mixed یا $R = \infty$ و (d) راکتور plug یا $R = 0$



حل:

(a) در حالت جریان برگشتی اپتیمم در یک راکتور دوره ای معادله ۲۱ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_{X_{Af}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2 X_A (1-X_A)}$$

پس از انتگرال گیری و ساده کردن، معادله عملکرد راکتور بدست می آید:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{R+1}{kC_{A0}^2} \ln \frac{1+R(1-X_{Af})}{R(1-X_{Af})} \quad (i)$$

دانشگاه سمنان - دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز - دکتر لطف الهی - سینتیک و طرح راکتور -
فصل ششم : طرح راکتور برای واکنش های منفرد

برای پیدا کردن بهترین جریان برگشتی بایستی در معادله (i) مقدار V را نسبت به R حداقل نمود. به عبارت دیگر مقدار R را بنحوی در نظر می گیریم که در شرایط معادله ۲۸ صدق نماید. در مورد واکنش مورد نظر خواهیم داشت:

$$\ln \frac{1 + R(1 - X_{Af})}{R(1 - X_{Af})} = \frac{R + 1}{R[1 + R(1 - X_{Af})]}$$

با قرار دادن $X_{Af} = 0.99$ و ساده کردن معادله فوق خواهیم داشت.

$$\ln \frac{1 + 0.01R}{0.01R} = \frac{R + 1}{R(1 + 0.01R)}$$

حل این معادله از طریق حدس و خطا مقدار $R = 0.19$ را بدست می دهد و بنابراین حجم راکتور لازم از معادله (i) حاصل می شود:

$$V = 1.19 \ln \frac{1.0019}{0.0019} = 7.46 \text{ liters}$$

برای جریان برگشتی $R = 4$ در تحت این شرط از معادله عملکرد راکتور یعنی معادله (i) نتیجه می گیریم.

$$V = 5 \ln \frac{1.04}{0.04} = 16.3 \text{ liters}$$

برای راکتور mixed - معادله عملکرد برای چنین رابطه سرعتی از فصل پنجم بدست می آید.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{KC_{Af}C_{Rf}} = \frac{X_{Af}}{kC_{A0}^2 X_{Af}(1 - X_{Af})}$$

پس از جایگزین کردن مقادیر معلوم:

$$V = \frac{0.99}{0.99(0.01)} = 100 \text{ liter}$$



(b) برای راکتور plug- معادله عملکرد مطابق آنچه در فصل پنجم بیان گردید عبارتست از:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{KC_{A0}^2 X_A (1 - X_A)}$$

پس از قرار دادن مقادیر لازم خواهیم داشت:

$$V = \infty \text{liters}$$

این نتیجه نشان می‌دهد که چنین واکنشی در راکتوری که سیال در آن بصورت plug جریان داشته

باشد انجام نخواهد گرفت.