



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

فصل هشتم کتاب را مطالعه کنید.

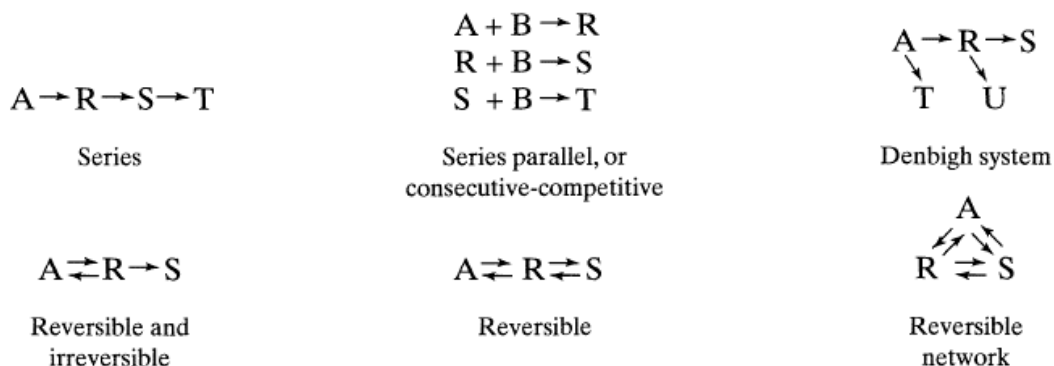
https://mnlotfollahi.profile.semnan.ac.ir/#about_me
mnlotfollahi@yahoo.com

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

Home works:

Chapter 8: Potpourri (variety) of Multiple Reactions

Chapter 8: 1, 2, 3, 4, 7, 9, 13, 19, 20, Due to



We develop or present the performance equations of some of the simpler systems and point out their special features such as maxima of intermediates.

8.1 IRREVERSIBLE FIRST-ORDER REACTIONS IN SERIES

For easy visualization consider that the reactions



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

طرح راکتور برای واکنش های چند گانه

واکنش های پشت سر هم

واکنش های پشت سر هم درجه اول

برای سهولت مطلب واکنش زیر را در نظر گرفته



و فرض می کنیم که تنها در حضور نور انجام گیرد. یعنی به محض قطع نور، متوقف شود و نیز معادلات سرعت آن را به صورت زیر تصور می نماییم.

$$r_A = k_1 C_A \quad (۱۵)$$

$$r_R = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (۱۶)$$

$$r_S = k_2 C_R \quad (۱۷)$$

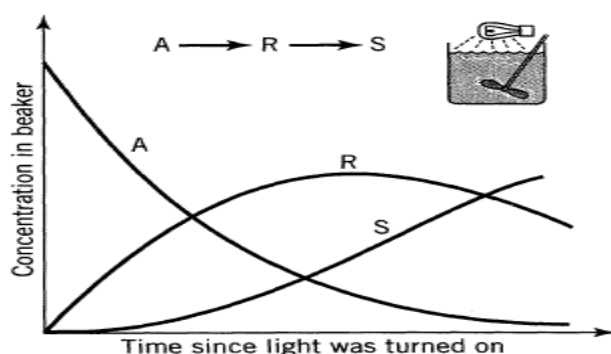
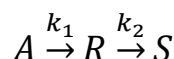


Figure 8.1 Concentration-time curves if the contents of the beaker are irradiated uniformly.

شکل ۱ - منحنی های غلظت - زمان در صورتیکه محتویات ظرف بطور یکنواخت تحت تشعشع قرار گیرد.

بحث کیفی در مورد توزیع محصولات- دو روش مختلف زیر را برای فعل و انفعال A که در ظرفی قرار دارد در

نظر می گیریم.



در روش اول تمام محتویات ظرف در معرض تابش نور قرار می گیرد و در روش دوم جریان کوچکی از A را به طور مداوم از ظرف خارج نموده ، تحت تشعشع قرار داده و سپس به ظرف باز می گردانیم.

آیا نحوه ی توزیع محصولات واکنش در این دو حالت با یکدیگر متفاوت است؟ و آیا می توان به این پرسش در مورد هر ثابت سرعتی به طور کیفی پاسخ داد؟

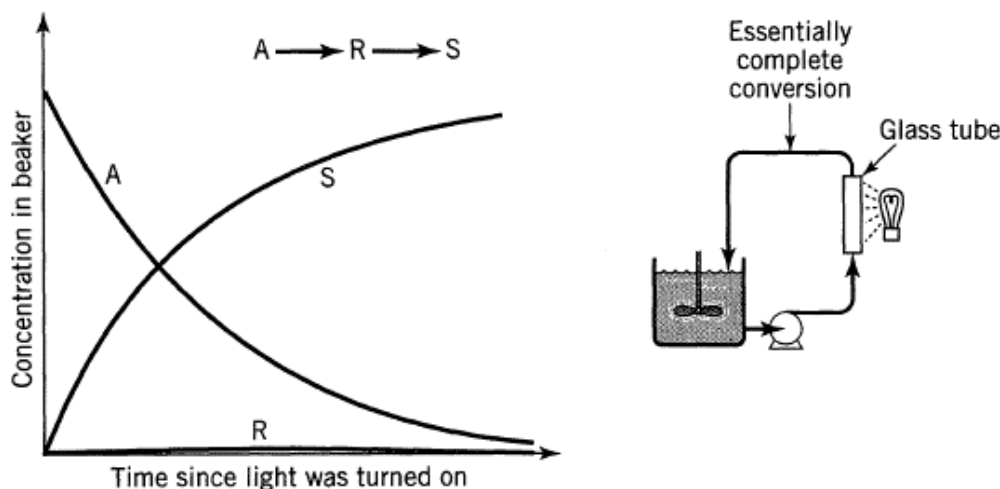


Figure 8.2 Concentration-time curves for the contents of the beaker if only a small portion of the fluid is irradiated at any instant.

شکل ۶- منحنی های غلظت - زمان برای محتویات ظرف در صورتیکه در هر لحظه جزئی از سیال تحت اثر نور قرار گیرد.

در ظرف اول وقتی محتویات آن به طور یکسان تحت اثر نور قرار گیرد، اولین ذره نور تنها A را تحت تاثیر قرار خواهد داد زیرا در ابتدا فقط A وجود دارد، نتیجه تشکیل ملکول R است. ذره بعدی نور A و R را به رقابت با یکدیگر بر خواهد انگیزد ولی چون مقدار A بسیار زیاد تر از R است قسمت اعظم انرژی را جذب نموده و مقادیر بیشتری R تولید خواهد کرد. بنابراین غلظت R به تدریج افزایش یافته و غلظت A پایین خواهد آمد. این تحول آن قدر ادامه خواهد یافت تا غلظت A به مقدار قابل توجهی رسیده و به تواند با A به رقابت بپردازد. وقتی چنین حالتی روی دهد غلظت R به ماکزیمم خود رسیده است. و پس از آن سرعت تجزیه R بیشتر از سرعت تولید آن گردیده و در نتیجه از غلظت R کم خواهد شد. شکل معمولی منحنی غلظت زمان در این حالت در شکل ۱ نموده شده است.

در روش دوم، جزء کوچکی از محتویات بشر به طور پیوسته از آن جدا شده و تحت تاثیر نور قرار گرفته و سپس به ظرف باز می گردد با وجود آن که مقدار کلی جذب نور در دو روش یکسان است معهذاً شدت تشعشع رسیده به جزء کوچک سیال در حالت دوم به مراتب بیش تر از اول بوده و ممکن است در صورتی که شدت جریان سیال زیاد نباشد تبدیل A به طور کامل انجام گیرد. در چنین حالتی A از ظرف خارج شده و S به آن باز می گردد. بنابراین با گذشت زمان غلظت A به آهستگی کم شده و S افزایش می یابد و R وجود نخواهد داشت. این تغییرات در شکل ۲ نشان داده شده است.

نحوه توزیع محصولات واکنش در این دو روش کاملاً متفاوت است و دو حالت جدی را نشان می دهد، در یکی حداکثر R ممکن بوجود می آید و در دیگری به میزان حداقل حاصل گردیده و یا اصلاً ایجاد نمی شود. در واکنش های پشت سر هم نحوه اختلاط سیالهایی با غلظت متفاوت کلید تشکیل جسم میانی می باشد. حداکثر مقدار هر جسم و یا اجسام میانی وقتی حاصل می شود که از مخلوط شدن سیالهایی با ترکیب های نسبی متفاوت و یا درجات تبدیل مختلف جلوگیری به عمل آید.

نظر به آنکه جسم میانی غالباً محصول مطلوب واکنش است ، این قانون به ما اجازه می دهد که تاثیر سودمندی سیستم های متفاوت راکتور را ارزیابی نماییم. مثلاً در راکتور های **plug** و **batch** حداکثر مقدار **R** تولید خواهد شد زیرا در این راکتور عمل اختلاط سیال های متفاوت انجام نمی گیرد. بالعکس در راکتور **mixed** مقدار تولید **R** کم است چون در این حالت خوراک تازه از **A** خالص به طور مداوم با محتویات ترکیب شده داخل راکتور مخلوط می گیرد.

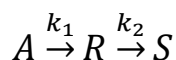
مثال های زیر این نکته را به خوبی روشن می نماید و پس از آن این مطلب را به طور کمی بررسی خواهیم کرد.

مثال- روش اختلاط مطلوب برای واکنش های پشت سر هم.

d) Turbulent vs. Laminar

مطالعه کمی ، راکتور **plug** و یا **Batch**

در فصل سوم معادلاتی که تغییرات غلظت سازندگان واکنش تک ملکولی و پشت سر هم زیر را در یک راکتور **batch** بدست می داد ، ارائه شد:



در آن مطالعه فرض کردیم که خوراک ورودی محتوی اجسام **R** و **S** نباشد. در صورتی که زمان واکنش را با زمان پر شدن گنجایش تعویض نماییم ، معادلات حاصل در مورد راکتور های **plug** نیز صادق خواهند بود.

بنابراین

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

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1\tau} \quad (3.47)$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \quad (3.49)$$

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

حداکثر غلظت جسم میانی و زمان رسیدن به آن با روابط زیر داده می شوند.

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} \quad (3.52)$$

$$T_{p,opt} = \frac{1}{k_{log\,mean}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (3.51)$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1\tau} \quad (3.47) \text{ or } (6)$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \quad (3.49) \text{ or } (7)$$

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

The maximum concentration of intermediate and the time at which it occurs is given by

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} \quad (3.52) \text{ or } (8)$$

$$\tau_{p,opt} = \frac{1}{k_{log\,mean}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (3.51) \text{ or } (9)$$

در این نقطه همچنین سرعت تولید S نیز حداکثر خواهد بود.

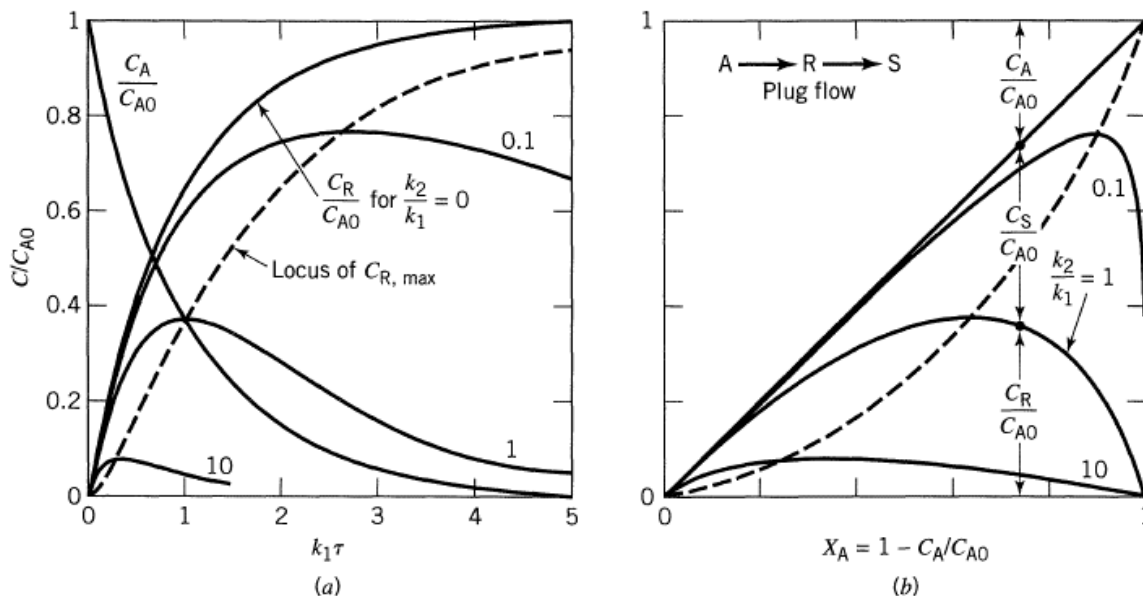


Figure 8.3a, b Behavior of unimolecular-type reactions

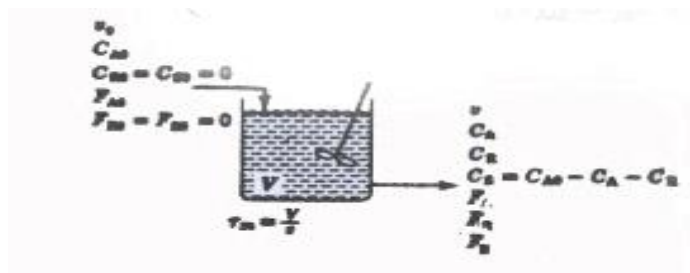
شکل ۳- مشخصات واکنش های تک ملکولی $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ در یک راکتور plug (a) منحنی غلظت- زمان و (b) غلظت های نسبی اجزاء واکنش.

شکل ۷a که برای مقادیر مختلف k_2/k_1 تهیه شده است نشان می دهد که چگونه این نسبت ، منحنی های مربوط به جسم میانی R را کنترل می نماید. شکل ۷b ، منحنی مستقل از زمان غلظت های اجسام موجود در واکنش به یکدیگر ارتباط می دهد.

مطالعه کمی راکتور mixed

می خواهیم منحنی های غلظت- زمان را برای واکنش پشت سرهم مورد بحث که در یک راکتور mixed انجام می گیرد بدست آوریم. در این مورد از شکل ۸ کمک می گیریم و فرض می نماییم که خوراک ورودی محتوی S و R نباشد.

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



شکل ۴- متغیرهای مربوط به واکنش های پشت سر هم (R و S در خوراک موجود نیستند) که در یک راکتور mixed انجام می گیرد.

موازنه مواد مربوط به هر سازنده در حالت مداوم عبارت است از:

$$\text{ازبین رفتن در اثر واکنش} + \text{خروجی} = \text{ورودی} \quad (۱-۴)$$

که در مورد ترکیب شونده A خواهد شد:

$$F_{A0} = F_A + (-r_A)V \quad \text{یا}$$

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

با توجه به اینکه:

$$\frac{V}{v} = \tau_m = \bar{t} \quad (۱۸)$$

پس از تنظیم خواهیم داشت:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1+k_1\tau_m} \quad (۱۹)$$

برای محصول R معادله موازنه جرم (۱-۴) خواهد داشت.

$$vC_{R0} = vC_R + (-r_R)V \quad \text{یا}$$

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

از معادلات ۱۸ و ۱۹ نتیجه می شود:

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

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

$$\frac{C_R}{C_{AO}} = \frac{k_1}{(1+k_2\tau_m)(1+k_1\tau_m)} \quad (20)$$

مقدار C_S به سادگی و با توجه به رابطه زیر بدست خواهد آمد:

$$C_A + C_R + C_S = C_{AO} = \text{ثابت}$$

در نتیجه:

C_S is found by simply noting that at any time

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

hence

$$\frac{C_S}{C_{AO}} = \frac{k_1 k_2 \tau_m^2}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)} \quad (14)$$

The location and maximum concentration of R are found by determining $dC_R/d\tau_m = 0$. Thus

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

$$\frac{C_S}{C_{AO}} = \frac{k_1 k_2 \tau_m^2}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)} \quad (21)$$

غلظت ماکزیمم و زمان پر شدن گنجایش مربوط به R با محاسبه $dC_R/d\tau_m = 0$ حاصل خواهد گردید.

$$\begin{aligned} \frac{dC_R}{d\tau_m} &= 0 \\ &= \frac{C_{AO} k_1 (1 + k_1 \tau_m) (1 + k_2 \tau_m) - C_{AO} k_1 \tau_m [k_1 (1 + k_2 \tau_m) + (1 + k_1 \tau_m) k_2]}{(1 + k_1 \tau_m)^2 (1 + k_2 \tau_m)^2} \end{aligned}$$

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

که به عبارت زیر ساده می شود:

(۲۲)

$$\tau_{m.opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

غلظت R در این لحظه با قرار دادن معادله ۲۲ در ۲۰ بدست می آید.

$$\frac{C_{R,max}}{C_{AO}} = \frac{1}{[(k_2/k_1)^{0.5} + 1]^2} \quad (۲۳)$$

منحنی های غلظت-زمان برای مقادیر مختلف k_1/k_2 در شکل a ۹ داده شده اند. منحنی مستقل از غلظت ، شکل b ۹ ، غلظت های اجسام مختلف را به یک دیگر ارتباط می دهد.

نکاتی در مورد نحوه عملکرد، مطالعات سرعت و طراحی

شکل ۵ منحنی های عمومی زمان- غلظت را در راکتور های plug و mixed نشان داده و چگونگی پیشرفت واکنش را به دست می دهد. مقایسه این منحنی ها نشان می دهد که به استثنای وقتی که $k_1 = k_2$ است زمان لازم برای تشکیل حداکثر مقدار R در راکتور plug همواره کم تر از راکتور mixed می باشد و هر چه نسبت k_2/k_1 از واحد دورتر شود این تفاوت بزرگتر خواهد گردید.

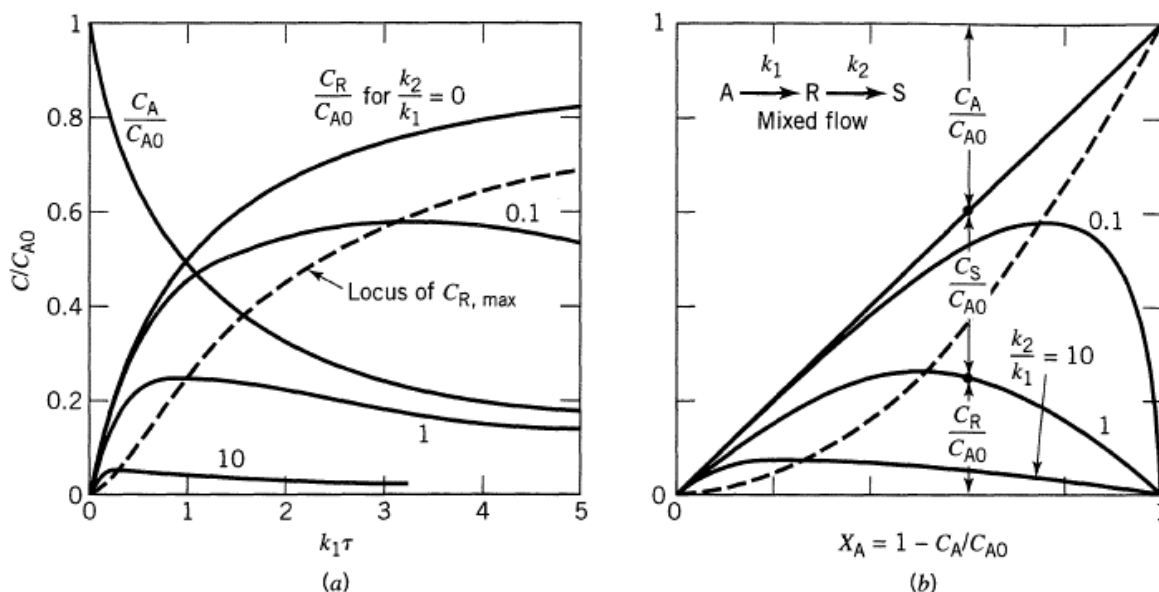
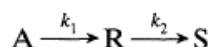


Figure 8.5a, b Behavior of unimolecular-type reactions



شکل ۵- مشخصات واکنش های تک ملکولی پشت سر هم : $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ در یک راکتور mixed (a) : منحنی های غلظت زمان و (b) غلظت های نسبی سازندگان.

مقدار C_S را می توان با استفاده از منحنی ها از تفاضل C_{A0} و $C_A + C_R$ محاسبه کرد برای زمان های کوچک مقدار S تولید شده اندک است. وقتی که $\tau \gg \tau_{opt}$ منحنی C_S به صورت مجانب منحنی مربوط به یک واکنش یک مرحله در خواهد آمد. و بنابراین تولید S را ممکن است به صورت یک واکنش یک مرحله ای با ثابت سرعت k_2 تصور نمود که دارای یک زمان مرده (induction period) است و این زمان مرده با بالا رفتن زمان واکنش تقریباً بدون اهمیت خواهد گردید.

شکل ۶- منحنی های تولید نسبی جسم واسطه R را به صورت تابعی از میزان تبدیل و نسبت ثابت های سرعت به دست می دهد. این منحنی ها به خوبی نشان می دهند که تولید نسبی R در هر میزان تبدیلی از A در راکتور plug

بزرگ تر از راکتور های mixed می باشد. دومین مطلب مهم در مورد این منحنی ها انتخاب درصد تبدیل A است. اگر در یک واکنش نسبت k_2/k_1 خیلی کوچکتر از واحد باشد، باید طراحی راکتور را بر اساس میزان تبدیل زیاد A انجام داد و جسم ترکیب نشده را به دور ریخت ولی اگر k_2/k_1 بزرگتر از واحد باشد تبدیل نسبی، حتی در میزان های تبدیل کم به سرعت سقوط می کند. بنابراین برای جلوگیری از حصول S به جای R مطلوب بایستی طراحی را بر اساس تبدیل کم A و جریان مجدد (recycle) جسم ترکیب نشده انجام داد.

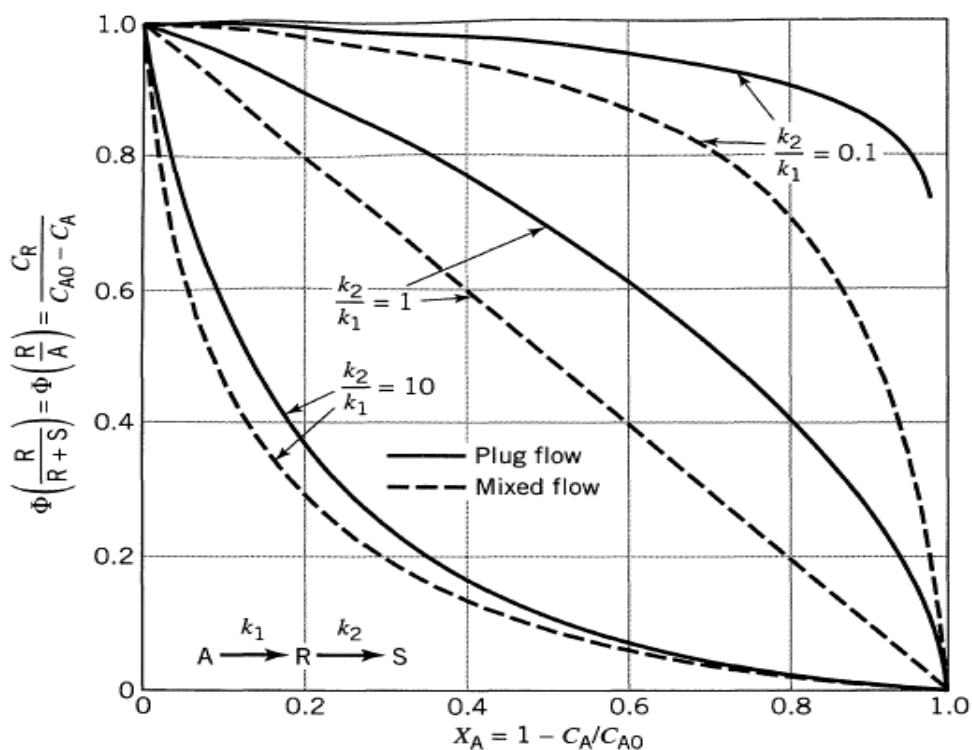
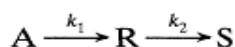
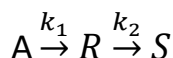


Figure 8.6 Comparison of the fractional yields of R in mixed flow and plug flow reactors for the unimolecular-type reactions



شکل ۶ - مقایسه تبدیل نسبی R در یک راکتور mixed با plug در مورد واکنش های تک ملکولی پشت سر هم. A



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

در چنین حالتی مقدار قابل توجهی از اجسام را در جداکننده A-R باید مورد عمل قرار داد و بازگردانید و این قسمت در برآورد اقتصادی فرآیند نقش عمده ای را ایفا خواهد کرد.

واکنش های پشت سر هم برگشت ناپذیر از درجات مختلف

منحنی های غلظت-زمان را برای واکنش های پشت سر هم از درجات مختلف می توان بدست آورد. در مورد راکتورهای plug و یا batch این عمل با حل معادلات دیفرانسیلی سرعت حاصل خواهد شد ، حال آنکه در مورد راکتور mixed تنها با معادلات جبری سروار خواهیم داشت. در هر دو مورد حل دقیق معادلات ممکن است بسیار دشوار باشد و لذا روش های تحلیل عددی بهترین وسیله برای حل این قبیل معادلات هستند ، در تمام موارد منحنی های حاصل مشخصاتی مشابه با معادلات پشت سرهم درجه اول دارند و بنابراین می توان نتایجی که از این قبیل واکنش ها بدست آوردیم در مورد سایر واکنش ها تفهیم داد.

منحنی های توزیع محصولات برای این قبیل واکنش ها عمومیت ندارند زیرا تابع غلظت ترکیب شونده در خوراک ورودی می باشند. مانند خاصیت واکنش های موازی افزایش غلظت به نفع واکنش درجه بالاتر و کاهش غلظت به نفع واکنش درجه کم تر است. این مسئله سبب جابجایی $C_{R,max}$ گردیده و از این خاصیت برای بهبود توزیع محصولات واکنش می توان استفاده نمود.

واکنش های برگشت پذیر پشت سر هم و یا موازی

حل معادلات سرعت واکنش های چند گانه برگشت پذیر حتی از درجه اول مشکل است. لذا ما فقط مشخصات عمومی چند نوع از آنها را نشان خواهیم داد. واکنش های چند گانه برگشت پذیر زیر را در نظر می گیریم:

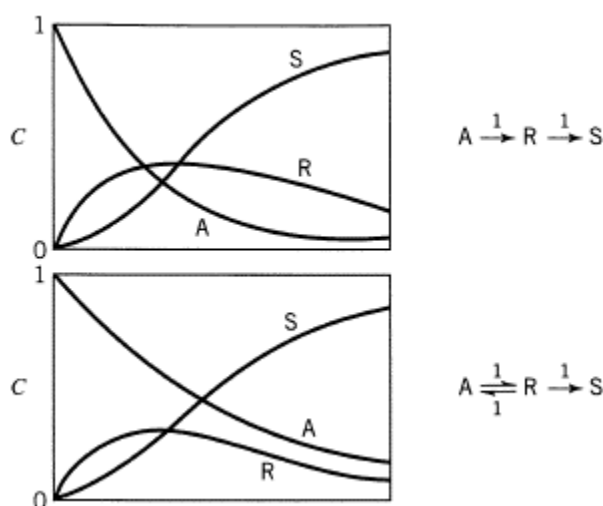


U

شکل های ۱۱ و ۱۲ منحنی های غلظت- زمان تشکیل دهندگان واکنش را در راکتور های mixed و یا plug برای مقادیر مختلف ثابت سرعت ثابت سرعت بدست می دهند.

شکل ۱۱ نشان می دهد که غلظت جسم واسطه در یک واکنش پشت سرهم برگشت پذیر الزاما از یک مقدار ماکزیم عبور نمی کند. حال آنکه از شکل ۲ روشن می شود که غلظت یک محصول در واکنش های موازی برگشت پذیر ممکن است به یک مقدار ماکزیم برسد.

یعنی همان وضعیتی که در مورد جسم واسطه واکنش های پشت سرهم برگشت ناپذیر دیده می شود. مقایسه این شکل ها نشان می دهد که بسیاری از منحنی ها شبیه به یک دیگر هستند و در نتیجه تعیین مکانیسم صحیح با استفاده از نتایج تجربی به خصوص وقتی که نتایج سرعت تا اندازه های پراکنده باشد دشوار است. شاید بهترین راه برای تشخیص واکنش های موازی از پشت سرهم مطالعه سرعت های اولیه یعنی نتایجی که در تبدیل های بسیار پایین



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

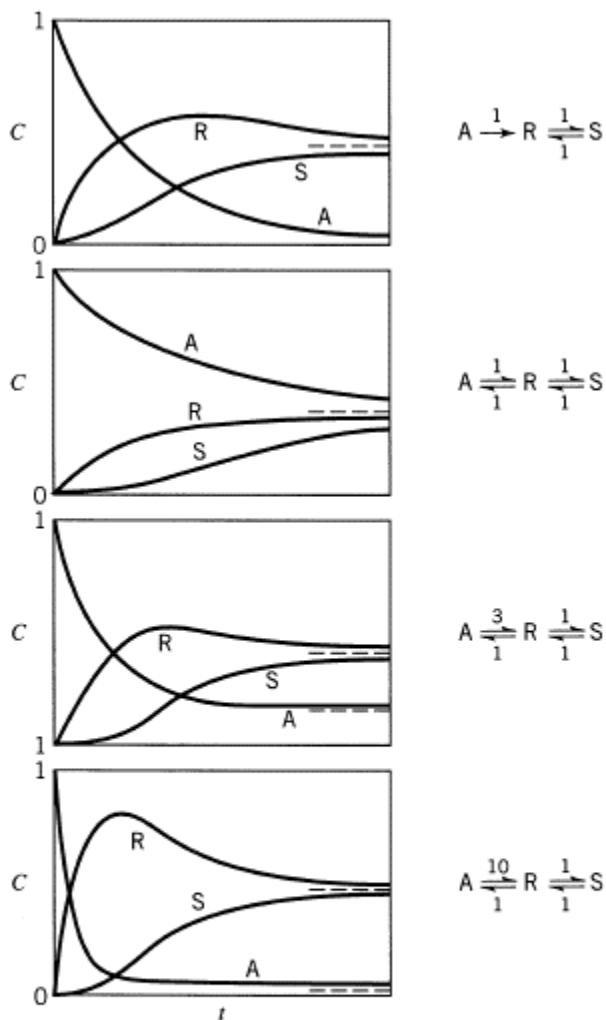
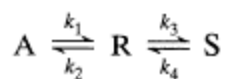
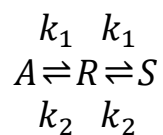


Figure 8.9 Concentration-time curves for the elementary reversible reactions

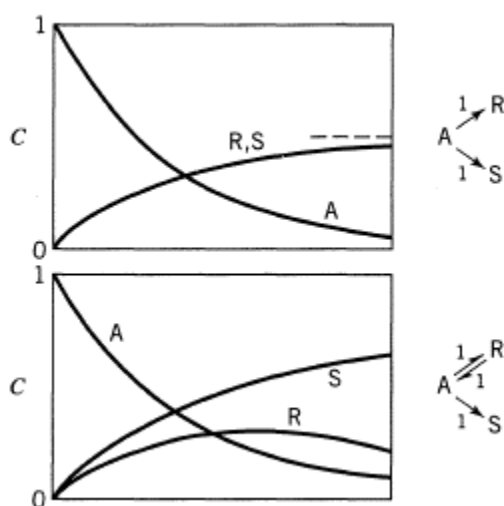


شکل ۱۱ - منحنی های زمان - غلظت برای واکنش های ابتدایی برگشت ناپذیر



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

ترکیب شونده حاصل می شود باشد. در واکنش های پشت سر هم ، منحنی غلظت- زمان مربوط به محصول S دارای شیب صفر است حال آنکه در واکنش های موازی چنین نیست.



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

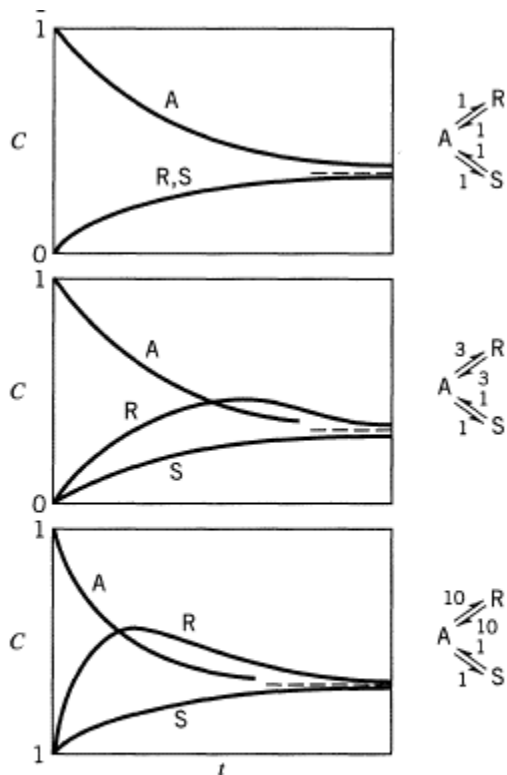


Figure 8.10 Concentration-time curves for the elementary reversible parallel reactions

شکل ۱۲- منحنی های غلظت - زمان برای واکنش های ابتدایی موازی برگشت پذیر:

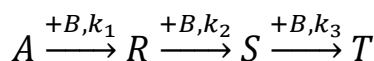
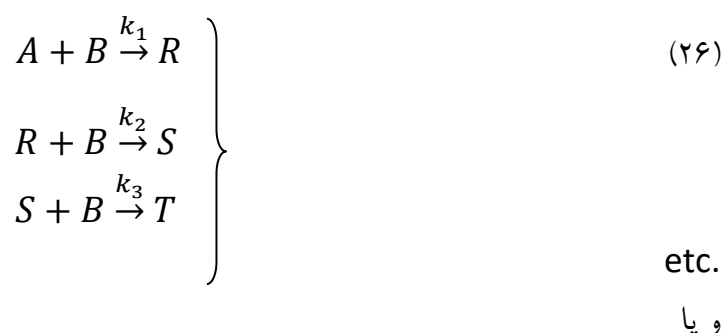
اقتباس از کتاب junge و همکاران (۱۹۵۸) صفحه ۲۰۷

واکنش های سری-موازی

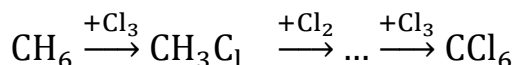
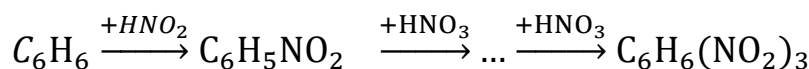
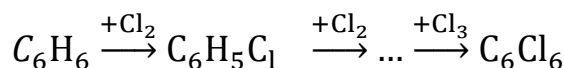
واکنش های چندگانه ای را که شامل تعدادی مراحل موازی و پشت سر هم باشد ، واکنش های سری - موازی می نامند. از نظر روش اختلاط، این واکنش ها بیش از انواع ساده تر جالب هستند زیرا روش های بیش تری را می توان انتخاب نمود که منجر به توزیع بسیار متفاوت محصولات گردد. بنابراین مهندس طراح با سیستم انعطاف پذیرتری سر

وکار داشته و بهتر می تواند از استعداد و قدرت خلاقه خود در انتخاب بهترین روش اختلاط استفاده کند. اکنون این مطلب را در مورد انواع دیگر واکنش های سری - موازی عمومیت خواهیم داد.

واکنشی را در نظر می گیریم که در طی آن یک ترکیب شونده بطور پشت سر هم مورد حمله یک عامل فعال قرار می گیرد. شکل کلی چنین واکنشی به صورت زیر خواهد بود.



که در آن A ترکیب شونده و B عامل فعال و R و S و T و غیره مواد حاصل از واکنش هستند. مثال هایی از این نوع واکنش را می توان هالوژناسیون پشت سر هم (یا نیتراسیون) هیدروکربورها مثل بنزن و یا متان که در طی آن منوهالو ، دی هالو ، تری هالو و غیره حاصل می شود ذکر نمود.

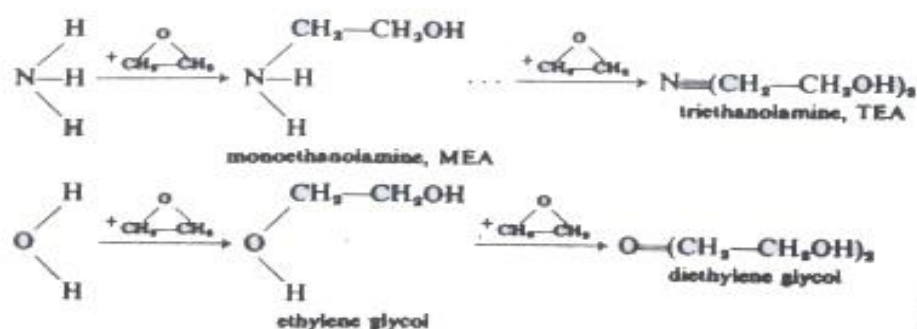


یک مثال مهم دیگر ، واکنش اضافه شدن اکسید های آلکن مثل اکسید اتیلن به اجسام پروتون دهنده مثل آمین ها ، الکل ها ، آب و هیدرازین می باشد که در نتیجه آن مشتقات منوالکوکسی ، دی آلکوکسی ، تری آلکوکسی و غیره بدست می آید. مثال هایی از این قبیل واکنش ها در زیر داده شده است.

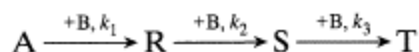


دانشگاه سمنان-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز- دکتر لطف الهی- سینتیک و طرح راکتور-

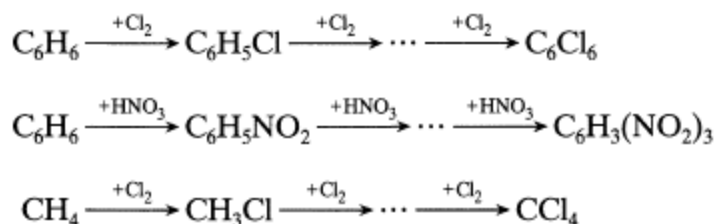
فصل هشتم: طرح راکتور برای واکنش های چند گانه



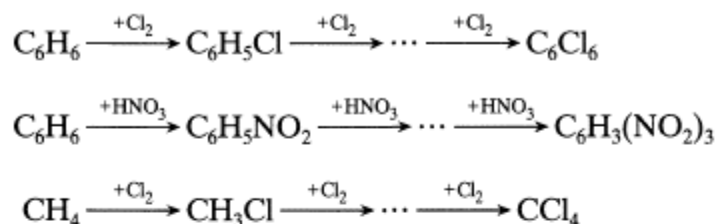
or



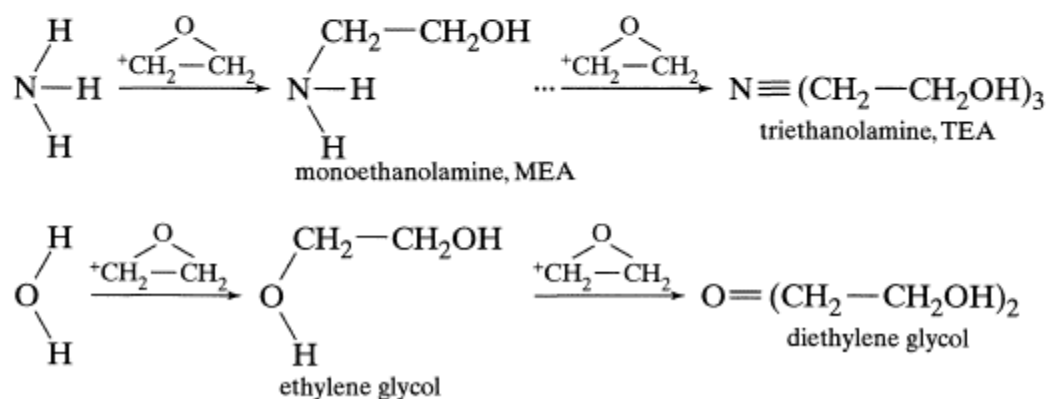
where A is the compound to be attacked, B is the reactive material, and R, S, T, etc., are the polysubstituted materials formed during reaction. Examples of such reactions may be found in the successive substitutive halogenation (or nitration) of hydrocarbons, say benzene or methane, to form monohalo, dihalo, trihalo, etc., derivatives as shown below:



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



Another important example is the addition of alkene oxides, say ethylene oxide, to compounds of the proton donor class such as amines, alcohols, water, and hydrazine to form monoalkoxy, dialkoxo, trialkoxy, etc., derivatives, some examples of which are shown below:



این واکنش ها اغلب دو ملکولی ، غیر بازگشتی و در نتیجه درجه دوم هستند. و در صورتیکه در فاز مایع صورت بگیرند با تغییر حجم همراه نخواهند بود.

ابتدا یک واکنش دو مرحله ای را در نظر می گیریم که مشتق یک استخلافی آن مورد نظر باشد. در واقع در یک واکنش n مرحله ای ، مرحله سوم و مراحل بعد از آن به میزان قابل توجهی انجام نمی گیرند و در صورتی که نسبت مول های A به B زیاد باشد می توان از آنها صرف نظر نمود. (به قسمت محاسبات که بعدا توضیح داده خواهد شد مراجع شود).

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

بنابراین واکنش مورد نظر عبارت است از:



با فرض آنکه واکنش غیر بازگشتی، دو ملکولی و با جرم ویژه ثابت باشد، معادلات سرعت عبارت خواهند شد از:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B \quad (28)$$

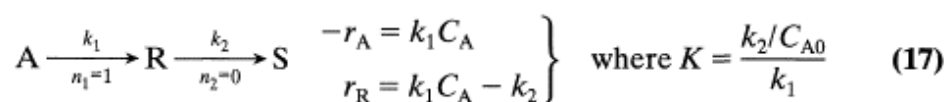
$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad (29)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B \quad (30)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B \quad (31)$$

8.2 FIRST-ORDER FOLLOWED BY ZERO-ORDER REACTION

Let the reactions be



For batch or plug flow with $C_{R0} = C_{S0} = 0$ integration gives

$$\boxed{\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 t}} \quad (18)$$

and

$$\boxed{\frac{C_R}{C_{A0}} = 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{C_{A0}} t} \quad (19)$$

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

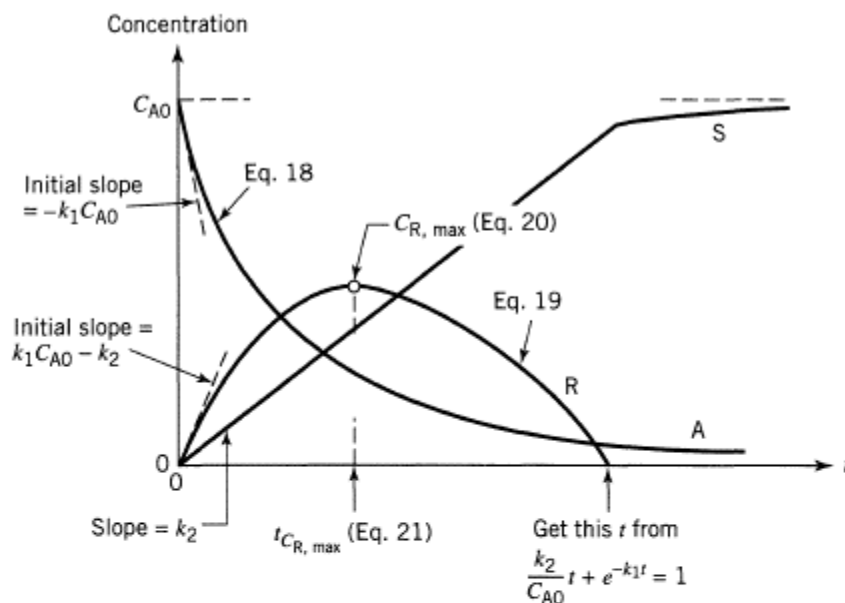


Figure 8.7 Product distribution for the reactions $A \xrightarrow{n=1} R \xrightarrow{n=0} S$

The maximum concentration of intermediate, $C_{R,max}$, and the time when this occurs is found to be

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = 1 - K(1 - \ln K) \quad (20)$$

and

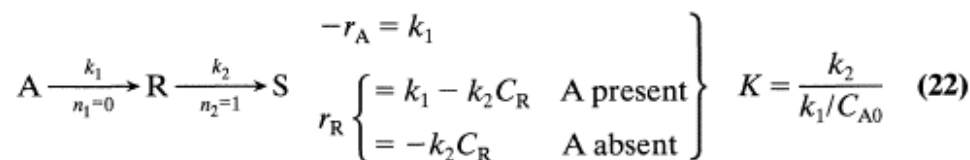


$$t_{R,max} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{K} \quad (21)$$

Graphically we show these findings in Fig. 8.7.

8.3 ZERO-ORDER FOLLOWED BY FIRST-ORDER REACTION

Let the reactions be



for batch or plug flow with $C_{R0} = C_{S0} = 0$ integration gives

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{k_1 t}{C_{A0}} \quad (23)$$

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

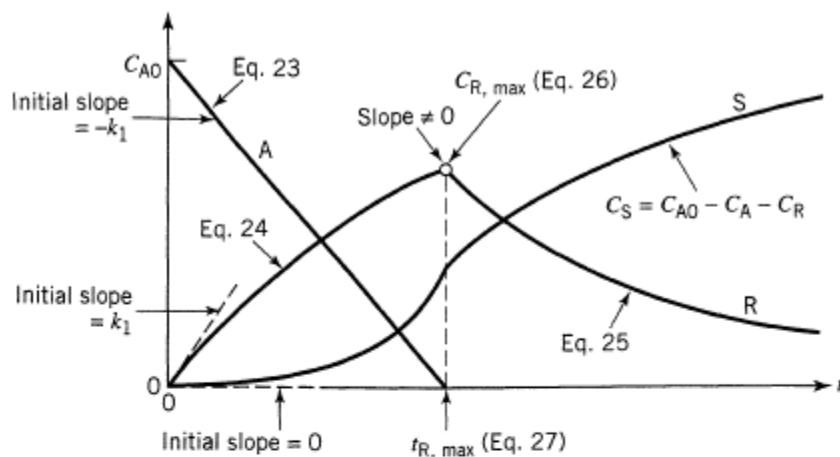


Figure 8.8 Product distribution for the reactions $A \xrightarrow{n=0} R \xrightarrow{n=1} S$

and

$$\frac{C_R}{C_{A0}} \begin{cases} = \frac{1}{K} (1 - e^{-k_2 t}) & t < \frac{C_{A0}}{k_1} \\ = \frac{1}{K} (e^{K - k_2 t} - e^{-k_2 t}) & t > \frac{C_{A0}}{k_1} \end{cases} \quad (24)$$

(25)

The maximum concentration of intermediate, $C_{R,max}$, and the time when this occurs is found to be

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1 - e^{-K}}{K} \quad (26)$$

and

$$t_{R,max} = \frac{C_{A0}}{k_1} \quad (27)$$

Graphically we show these findings in Fig. 8.8.