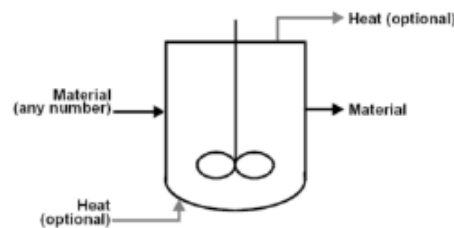


راکتورها - Reactors

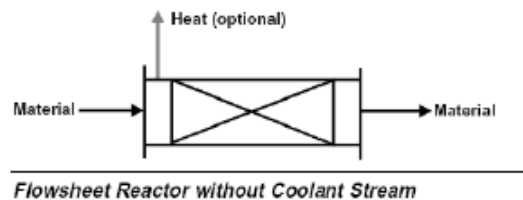
❖ واکنش های سینتیکی

از این نوع واکنش ها بیشتر در راکتور های Plug و CSTR استفاده می شود. این واکنش ها دارای سینتیکی مشابه با واکنش های کاتالیستی (بستر ثابت و یا سیال) هستند. این واکنش ها معمولاً دارای سه ترم سینتیک (ترم سرعتی) ، پتانسیل (ترم نیروی محرکه) و جذب (ترم مقاومتی) می باشند. دلیل وجود این ترم ها وجود مکانیزم جذب و واکنش در روی کاتالیست می باشد. معادله کلی واکنش که در بر دارنده ترم های بالا باشد به صورت زیر است که در ASPEN هم این معادله استفاده می شود:

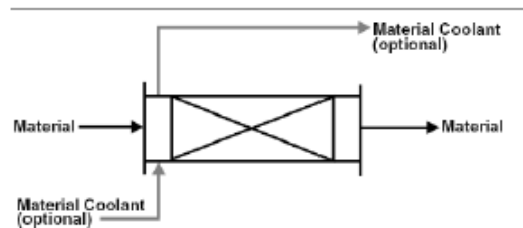
RCSTR برای واکنش های سینتیکی و تعادلی و مدل RPlug برای واکنش های سینتیکی مناسب هستند. در مدل RCSTR مخلوط شدن به صورت کامل فرض می شود. در نتیجه ترکیب درصد مواد درون راکتور با خروجی از راکتور برابر است.



انواع حالت های مختلف راکتور RPlug مطابق شکل زیر است:



Flowsheet Reactor without Coolant Stream



Flowsheet Reactor with Coolant Stream

همانطور که قبلاً هم اشاره شد برای این راکتورها واکنش ها در پوشه Reaction در Data Browser تعریف می شوند. این پوشه شامل دو زیر پوشه Chemistry و Reaction است:

پوشه Reaction :

از این پوشه برای تعریف واکنش های غیر الکترولیتی استفاده می شود که در راکتور های سینتیکی (RBatch, RCSTR, RPlug), تقطیر واکنشی (reactive distillation) در سیستم های (RadFrac, RateFrac, BatchFrac) و محاسبات مربوط به شیرهای اطمینان (Pressure Relief) در سیستم های واکنشی کاربرد دارند. انواع واکنش های سینتیکی شدتی (rate-based reactions) که می توان تعریف کرد عبارتند از:

راکتورها - Reactors

- ☐ Power Law kinetic model
- ☐ Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) kinetic model (not applicable to reactive distillation systems)
- ☐ User-defined kinetic model

سایر مدل هایی از قبیل :

(Emulsion, Free-rad, Ionic, segment-Bas, Step-growth, Ziegler-Nat)

که در این قسمت قابل انتخابند مربوط به مدل های مختلف سینتیک های واکنش های پلیمریزاسیون می باشند که قابل استفاده در محیط Polymer Plus می باشند.

- واکنش های Power Law

این دسته از واکنش ها به دلیل اینکه در معادله سرعت آنها غلظت، مولاریته، ضریب فعالیت و ... به صورت توانی ظاهر می شوند، به واکنش های توانی معروفند و به دو دسته زیر تقسیم می شوند:

❖ واکنش های تعادلی

که شکل کلی این واکنش ها به صورت $\ln K_{eq} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT$ است.

❖ واکنش های سینتیکی

که شکل کلی این واکنش ها به صورت $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$ است.

(d) Continuous stirred tank reactors, CSTR

In a CSTR, one or more reactants, for example in solution or as a slurry, are introduced into a reactor equipped with an impeller (stirrer) and the products are removed continuously. The impeller stirs the reagents vigorously to ensure good mixing so that there is a uniform composition throughout. The composition at the outlet is the same as in the bulk in the reactor. These are exactly the opposite conditions to those in a tubular flow reactor where there is virtually no mixing of the reactants and the products.

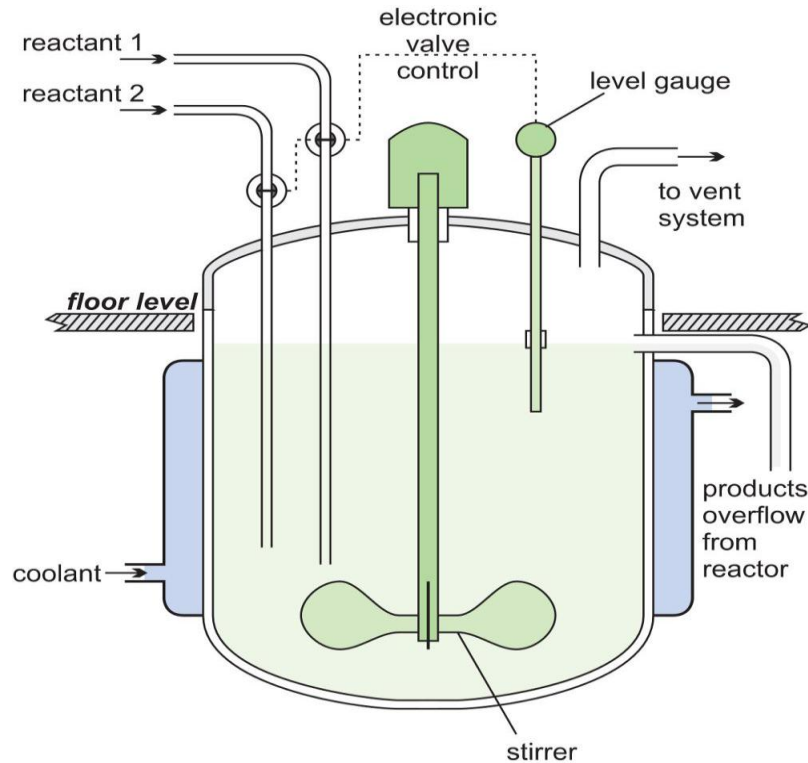


Figure 9 A line diagram illustrating a continuous stirred tank reactor.

A steady state must be reached where the flow rate into the reactor equals the flow rate out, for otherwise the tank would empty or overflow. The residence time is calculated by dividing the volume of the tank by the average volumetric flow rate. For example, if the flow of reactants is $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ and the tank volume is 1 m^3 , the residence time is $1/10 \text{ h}$, i.e. 6 minutes.



Figure 10 A CSTR reactor, used to make poly(ethene) in bulk.

By kind permission of Total.

A CSTR reactor is used, for example in the production of the amide intermediate formed in the process to produce [methyl 2-methylpropenoate](#). Sulfuric acid and 2-hydroxy-2-methylpropanonitrile are fed into the tank at a temperature of 400 K. The heat generated by the reaction is removed by cooling water fed through coils and the residence time is about 15 minutes.

Heat exchangers

Most chemical reactions are faster at higher temperatures and heat exchangers are frequently used to provide the heat necessary to increase the temperature of the reaction.

A common heat exchanger is the shell and tube type (Figures 12 and 13) where one part of the process flows through a tube and the other part around the shell.

A good example where heat exchange is important is in the manufacture of sulfur trioxide from sulfur dioxide in the [Contact Process](#) where the excess heat is used to warm incoming gases.

The heat from the reaction is transferred to incoming gases across the tube wall (Figure 12) and the rate of heat transfer is proportional to:

- i) the temperature difference between the hot gases and the incoming gases and
- ii) the total surface area of the tubes

راکتورها - Reactors

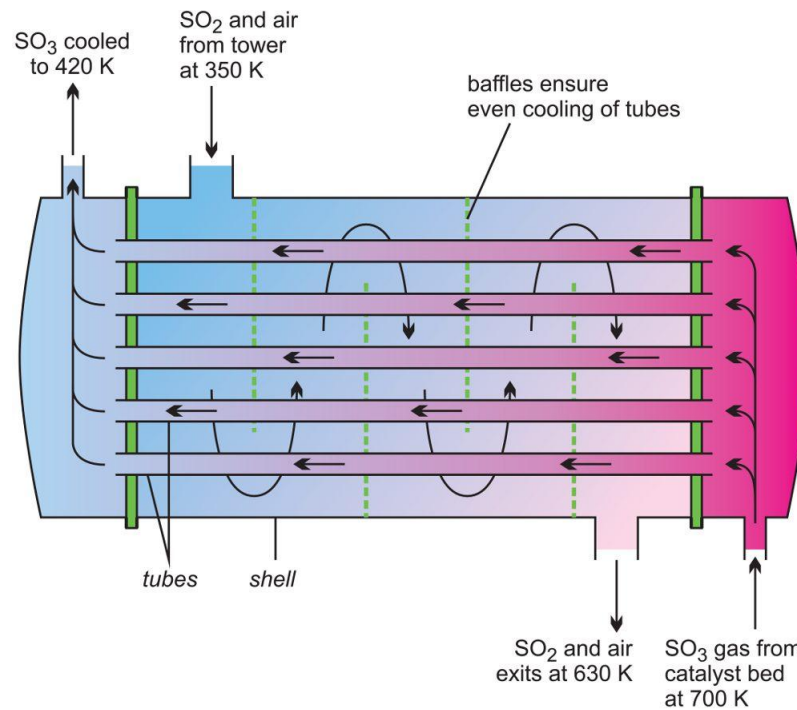


Figure 12 Illustrating a heat exchanger used in the manufacture of sulfur trioxide.

Thus the rate of heat transfer required will determine the size of the exchanger but when a chemical reaction also occurs in the exchanger (as in the case of tubular reactors), it is important to take into account the residence time of the materials (whether they be gases or liquids) in the heat exchanger.



راکتورها - Reactors





Figure 4 A tubular reactor used in the **production of methyl 2-methylpropenoate**. The reactor is heated by high pressure steam which has a temperature of 470 K and is fed into the reactor at point 1 and leaves the reactor at point 2. The reactants flow through the tubes.

Tubular reactors are used, for example, in the **steam cracking** of ethane, propane and butane and naphtha to produce alkenes.

(c) Fluid bed reactors

A fluid bed reactor is sometimes used whereby the catalyst particles, which are very fine, sit on a distributor plate. When the gaseous reactants pass through the distributor plate, the particles are carried with the gases forming a fluid (Figure 6). This ensures very good mixing of the reactants with the catalyst, with very high contact between the gaseous molecules and the catalyst and a good heat transfer. This results in a rapid reaction and a uniform mixture, reducing the variability of the process conditions.

One example of the use of fluid bed reactors is in the [oxychlorination of ethene to chloroethene](#) (vinyl chloride), the feedstock for the polymer poly(chloroethene) (PVC). The catalyst is copper(II) chloride and potassium chloride deposited on the surface of alumina. This support is so fine, it acts as a fluid when gases pass through it.

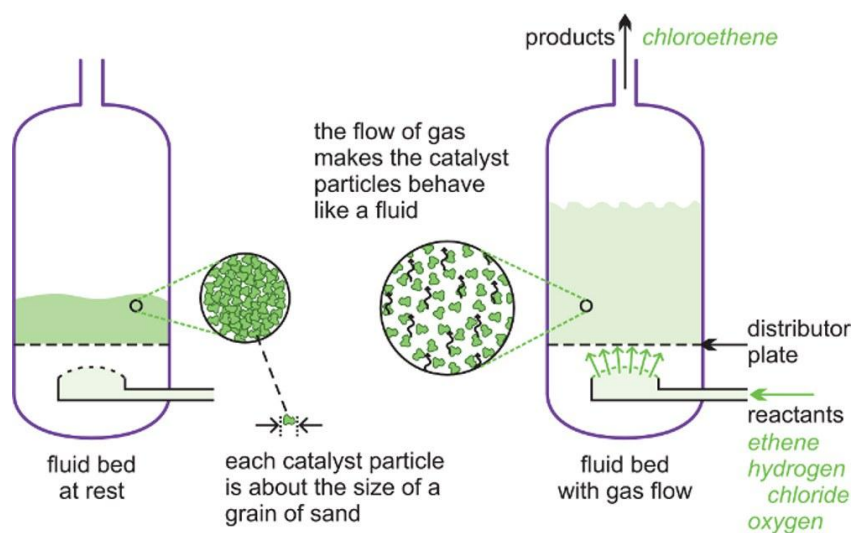
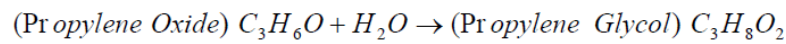


Figure 6 A diagram to illustrate a fluid bed reactor. On the left hand side, the particles are at rest. On the right hand side, the particles are now acting as a fluid, as the gaseous reactants pass through the solid.

راکتورها - Reactors

تمرین ۲:

واکنش تولید پروپیلن گلیکل (۱ و ۲ پروپان دی ال) از پروپیلن اکسید و آب در یک راکتور CSTR با مشخصات داده شده ، در هر دو فاز مایع سبک و سنگین اتفاق می افتد:



$$-r_{(C_3H_6O_2)} = 9.15 \cdot 10^{22} \exp(-155600(kJ / kgmol) / RT) \cdot C_{(C_3H_6O)}^2$$

PP: Wilson

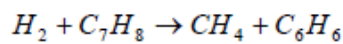
مشخصات جریان خوراک	
دما (C)	۲۳/۹
فشار (bar)	۳
پروپیلن اکسید (mole flow) $\left(\frac{kgmole}{hr}\right)$	۱۸/۷۱۲
آب (mole flow) $\left(\frac{kgmole}{hr}\right)$	۱۶۰

مشخصات راکتور	
دما (C)	۸۰
فشار (bar)	۳
حجم راکتور m ³	۱/۱۳۵۶

مطلوبست نمایش درصد تبدیل اکسید پروپیلن و نمودار تغییرات اکسید پروپیلن تبدیل نشده با افزایش آب خوراک ورودی؟ چرا با افزایش آب ورودی میزان تبدیل کاهش می یابد؟
بازه تغییرات دبی آب را بین $\left(\frac{kgmole}{hr}\right)$ ۵۰۰-۱۶۰ با طول گام ۱۰ در نظر بگیرید.

تمرین ۳:

واکنش تولید بنزن از تولوئن در یک راکتور آدیاباتیک PFR با مشخصات داده شده زیر ، در فاز گازی انجام می شود:



$$-r_{(C_7H_8)} = 6.3 \cdot 10^{10} \exp(-52000(col / mol) / RT) \cdot C_{(H_2)}^{0.5} \cdot C_{(Tol)}^1$$

PP: PR

مشخصات جریان خوراک	
دما (F)	۱۲۰۰
فشار (Psi)	۴۹۴
هیدروژن (mole flow) $\left(\frac{lbmole}{hr}\right)$	۲۰۴۹/۰۷۷
متان (mole flow) $\left(\frac{lbmole}{hr}\right)$	۳۰۲۰/۸۰۱
بنزن (mole flow) $\left(\frac{lbmole}{hr}\right)$	۳۹/۸۴۶
تولوئن (mole flow) $\left(\frac{lbmole}{hr}\right)$	۳۶۲

مشخصات راکتور	
افت فشار (psi)	۵
قطر راکتور ft	۱۰

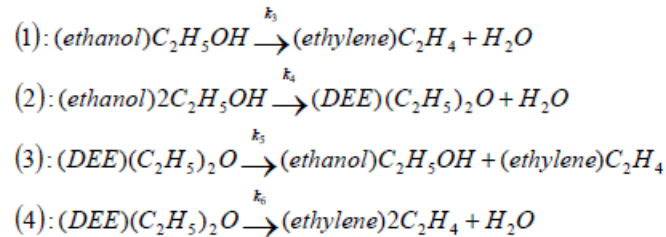
مطلوبست تعیین طول مناسب راکتور به طوری که میزان تبدیل تولوئن ۷۵٪ باشد.

راهنمایی: :بازه تغییرات طول راکتور را بین ۱۰۰-۲۰ فوت در نظر بگیرید. حدس اولیه برای طول راکتور را ۱۰۰ فوت در نظر بگیرید.

راکتورها - Reactors

تمرین ۴:

سنتز دی اتیل اتر از اتانول روش غیر مستقیم تولید این ماده نامیده می شود. راکتور از نوع آدیاباتیک پلاگ است و واکنش های زیر در فاز گاز در آن انجام می شود:



$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{834.5e^{(-1770/RT)} \cdot P_{ETOH}}{1 + 1.2185 \cdot 10^{-6} e^{(41060/RT)} \cdot P_{ETOH} + 5.295 \cdot 10^{-6} e^{(33010/RT)} \cdot P_{DEE} + 3.573 \cdot 10^{-5} e^{(26200/RT)} \cdot P_{H_2O}} \\ r_2 &= \frac{58.1e^{(-23090/RT)} \cdot P_{ETOH}^2}{1 + 1.2185 \cdot 10^{-6} e^{(41060/RT)} \cdot P_{ETOH} + 5.295 \cdot 10^{-6} e^{(33010/RT)} \cdot P_{DEE} + 3.573 \cdot 10^{-5} e^{(26200/RT)} \cdot P_{H_2O}} \\ r_3 &= \frac{1.7876 \cdot 10^5 e^{(-31763/RT)} \cdot P_{DEE}}{1 + 1.2185 \cdot 10^{-6} e^{(41060/RT)} \cdot P_{ETOH} + 5.295 \cdot 10^{-6} e^{(33010/RT)} \cdot P_{DEE} + 3.573 \cdot 10^{-5} e^{(26200/RT)} \cdot P_{H_2O}} \\ r_4 &= \frac{31.44e^{(-31763/RT)} \cdot P_{DEE}}{1 + 1.2185 \cdot 10^{-6} e^{(41060/RT)} \cdot P_{ETOH} + 5.295 \cdot 10^{-6} e^{(33010/RT)} \cdot P_{DEE} + 3.573 \cdot 10^{-5} e^{(26200/RT)} \cdot P_{H_2O}} \end{aligned}$$

PP:UNIQUAC

مشخصات خوراک:

1		
Temperature	176.7	C
Pressure	2000	kPa
Molar Flow	600.0	kgmole/h
Comp Mole Frac (Ethanol)	0.9083	
Comp Mole Frac (Ethylene)	0.0367	
Comp Mole Frac (diE-Ether)	0.0091	
Comp Mole Frac (H2O)	0.0459	

- احاد انرژی اکتیواسیون $\frac{kJ}{kmol}$ است.
- افت فشار راکتور را برابر ۰/۷۵ بار در نظر بگیرید.
- راکتور از نوع multi tube و با تعداد ۱۰۰۰ لوله هر کدام با قطر ۷/۳۸ cm و طول ۳ m در نظر بگیرید.

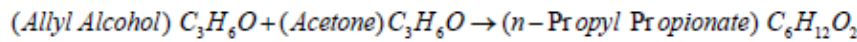
مطلوبست رسم منحنی تغییرات دما در طول راکتور

مطلوبست رسم تغییرات غلظت واکنشگرها و محصولات در طول راکتور

راکتورها - Reactors

تمرین ۵:

واکنش تولید نرمال پروپیل پروپیونات از آلایل الکل (۱ پروپین تری ال) و استن در یک راکتور RBatch با مشخصات داده شده ، در فاز مایع اتفاق می افتد:



$$-r_{(C_3H_6O_2)} = 25 \cdot 10^6 \exp(-60000(kJ/kgmol)/RT) \cdot C_{(Allyl-Alcohol)}^1 \cdot C_{(Acetone)}^{0.5}$$

PP: NRTL

مشخصات جریان خوراک Batch Charge	
دما (C)	۲۵
فشار (bar)	۱
آلایل الکل (mass flow) $\left(\frac{kg}{sec}\right)$	۰/۰۵
استن (mass flow) $\left(\frac{kg}{sec}\right)$	۰/۰۷

مشخصات راکتور	
دما (C)	۳۰
فشار (bar)	۰
زمان پایان واکنش (sec)	۱۹۰۰

فاصله بازه های زمانی بین نقاط پروفایل را برابر ۹۰ ثانیه در نظر بگیرید.

الف) مطلوبست درصد تبدیل آلایل الکل و استن و نمودار تغییرات دما در طول زمان در راکتور؟

ب) داده های تجربی از غلظت های آلایل الکل و نرمال پروپیل پروپیونات در داخل راکتور بر حسب زمان مطابق جدول زیر در دسترس است:

زمان (sec)	آلایل الکل (mole %)	پروپیل پروپیونات (mole %)
۶۰۰	۰/۳۰۱۴۹	۰/۱۹۷۴۵
۹۰۰	۰/۲۵۶۱۳	
۱۹۰۰	۰/۱۴۹۳۸	۰/۴۵۸۲

با استفاده از این اطلاعات و استفاده از امکانات Data Fit نرم افزار ثابت سینتیکی واکنش را اصلاح نموده و مقدار جدید آنرا گزارش نمایید. محدوده تغییرات ثابت سینتیکی را بین $10^6 - 10^8$ در نظر بگیرید.

۴-۵-۲-۴-۱- فقط محاسبات تعادل فازي :

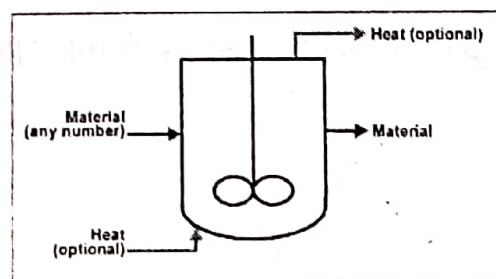
در این حالت راکتور گیبس تنها محاسبات مربوط به ثابت تعادل فازي را انجام خواهد داد.

۴-۵-۲-۴-۲- محاسبات تعادل فازي و شیمیایی

اگر این روش را انتخاب کنید در صفحه Products قادر خواهید بود محصولات موردنظر خود را انتخاب کنید.

۴-۵-۲-۴-۵- راکتور RCSTR :

راکتور RCSTR می تواند واکنش های تعادلی و کینتیکی را مدل کند. در این راکتور مخلوط شدن به صورت کامل فرض می شود. در نتیجه ترکیب درصد مواد درون راکتور با خروجی از راکتور برابر است.



شکل ۱۹

مثال : واکنش تولید پروپان دی آل از پروپیلن اکسید و آب در یک راکتور CSTR صورت می گیرد :

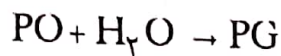


خوراکی شامل پروپیلن اکسید و آب در دمای $23/9^\circ\text{C}$ و فشار ۳ bar وارد یک راکتور CSTR می شود. معادله اکتیویته انتخابی برای واکنش داخل راکتور Wilson است. راکتور در فشار ۳ bar و دمای 80°C کار می کند. بررسی کنید که میزان پروپیلن اکسید (PO) تبدیل نشده با افزایش آب ورودی خوراک چگونه تغییر می کند؟

مشخصات راکتور و خوراک ورودی :

خوراک	حجم (m ³) : ۱/۱۳۵۶
دما (C)	۲۳/۹
فشار (bar)	۳
دبی مولی اجزا (kmol/hr)	
PO	۱۸/۷۱۲
H ₂ O	۱۶۰

واکنش تولید پروپان دی آل دارای فاکتور کینتیکی مشخص است.

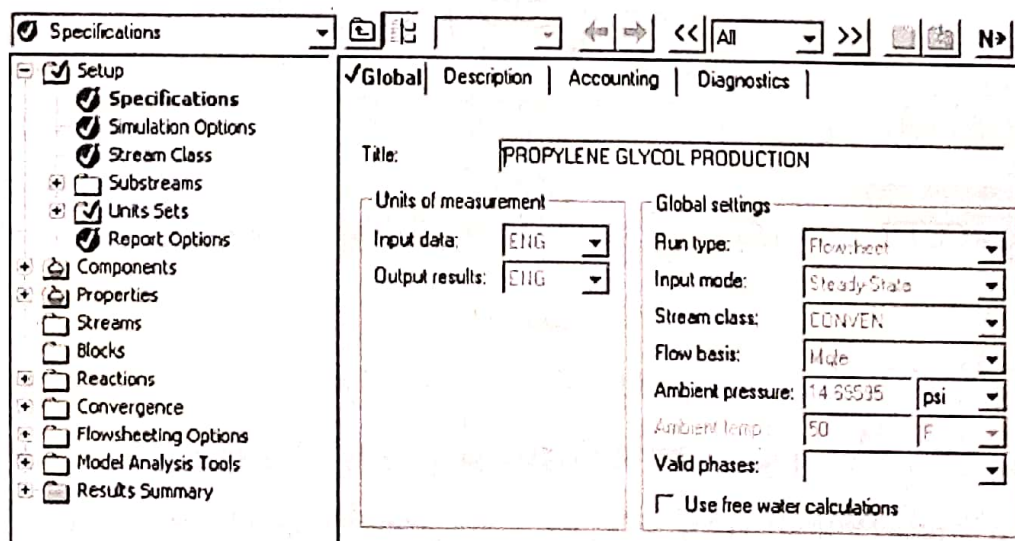


$$K = \text{Kinetic Factor} = k \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-E/R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

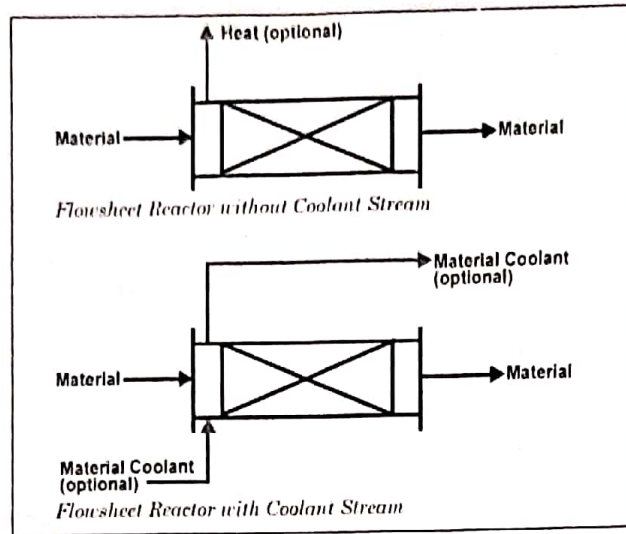
$$k = 9/15 \times 10^{22}, \quad n = 0, \quad E = 15560000 \text{ J/kmol}$$

$$-r = K [\text{PO}]^2$$

- از منوی Data، Setup را انتخاب کنید.
- در صفحه Setup Specification نوع اجرا را Flowsheet قرار دهید.



شکل ۲۰



شکل ۴۰

مثال: واکنش تولید بنزن از تولوئن ($H_2 + \text{Toluene} \rightarrow \text{Methane} + \text{Benzene}$) در یک راکتور پلاگ انجام می‌گیرد. مشخصات خوراک ورودی به راکتور در زیر داده شده است. راکتور به صورت آدیاباتیک کار می‌کند. قطر راکتور ۱۰ ft است اما طول راکتور دقیقاً مشخص نیست. طول راکتور باید طوری انتخاب شود که میزان تبدیل تولوئن ۷۵٪ باشد. رابطه سرعت و فاکتور کنیسیکی آن مشخص است. مطلوبست محاسبه طول راکتور لازم برای ۷۵٪ تبدیل تولوئن:

	خوراک	$L = 100 \text{ ft}$	
دما (F)	۱۲۰۰	Vapor	
فشار (Psi)	۴۹۴		$H_2 + \text{Toluene} \rightarrow \text{Methane} + \text{Benzene}$
دبی مولی اجزا	(lbmol/hr)		$r_1 = K [H_2]^{0.5} [\text{Toluene}]^1$
H_2	۲۰۴۹/۰۷۷		$K = 6/3 \times 10^{10} e^{-\frac{52000}{RT}} \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$
Methane	۳۰۲۰/۸۰۱		
Benzene	۳۹/۸۴۶		$2 \text{ Benzene} \rightarrow \text{Biphenyl} + H_2$
Toluene	۳۶۲		$r_2 = 5 \times 10^9 e^{-\frac{30000}{RT}} C_{\text{Benzene}}^2$
Biphenyl	۴/۱۷۷		

- از منوی Data، Setup را انتخاب کنید.

- در صفحه Setup Specification نوع اجرا را Flowsheet قرار دهید.

در صفحه Sensitivity Analysis اثر تغییر طول راکتور بر دبی مولی خروجی بنزن را