

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

طراحی راکتور های شیمیایی در مهندسی شیمی

مدرس :
علیرضا نیکوکار

تهیه شده در آذر ماه ۱۳۸۴

فصل اول (واکنشهای همگن و ناهمگن)

۴ مروری بر مهندسی واکنشهای شیمیایی
۵ طبقه بندی واکنشهای شیمیایی
۶ متغیر هایی که سرعت واکنشها را تحت تاثیر قرار می دهند
۷ بیان سرعت واکنش
۸ سرعت واکنشهای شیمیایی (۷)
فصل دوم: واکنشهای ابتدایی و غیر ابتدایی و مکانیسم، (سینتیک واکنشهای همگن)	
۱۰ محاسبات و معادلات سرعت درواکنش های ابتدایی و غیر ابتدایی
۱۰ انواع ساده راکتور های شیمیایی
۱۰ معادله سرعت یک واکنش شیمیایی
۱۱ جمله تابع غلظت در معادله سرعت یک واکنش شیمیایی
۱۱ واکنشهای منفرد و چند گانه
۱۲ واکنشهای ابتدایی و غیر ابتدایی
۱۲ مولاریته و درجه واکنش
۱۳ ثابت سرعت واکنش k
۱۳ بیان پیشرفت یک واکنش ابتدایی (مقدماتی)
۱۵ بیان پیشرفت یک واکنش غیر ابتدایی
۱۹ آزمون مدل‌های سینتیکی
۲۰ جمله وابسته به دما در معادله سرعت یک واکنش
۲۲ جستجو برای یافتن مکانیسم
۲۴ پیش بینی سرعت واکنش بر اساس نظریه های تئوری
۲۵ استفاده از مقادیر پیش بینی شده در محاسبات طراحی

فصل سوم : طراحی راکتور های شیمیایی (Batch , plug , Mixed)

۲۶ محاسبه زمان اقامت، زمان پر شده و حجم و سایز در آنها
۲۷ راکتور کامل Batch
۲۸ زمان پر شدن و سرعت پر شدن
۲۹ راکتور مخلوط کننده مداوم با حالت پایدار
۳۲ راکتور plug در حالت پایدار
۳۶ زمان باقی ماندن و زمان پر شدن در سیستمهای جاری
۳۸ تمرینات
۵۲ منابع و مأخذ

فصل اول

واکنشهای همگن و ناهمگن (مروری بر مهندسی واکنشهای شیمیایی)

کلیه فرآیندهای شیمیایی صنعتی برای تولید اقتصادی یک محصول مطلوب از چند ماده اولیه، به صورت مراحل متوالی طراحی می شوند. مواد اولیه به صورت خام به چند واحد فرآورش فیزیکی وارد شده تا به صورت قابل استفاده برای واکنش های شیمیایی تبدیل شوند؛ سپس به درون راکتور فرستاده می شوند. محصولات واکنش برای تبدیل به محصولات مطلوب و کاربردی، مجدداً وارد مراحل فرآورش فیزیکی مانند: جداسازی، خالص سازی و غیره می شوند.

طراحی تجهیزات مورد استفاده در فرآورش فیزیکی در مبحث "عملیات واحد"^(۱) مورد مطالعه قرار می گیرند. اما مبحث اصلی این متن مربوط به مرحله فرآورش شیمیایی (راکتور شیمیایی) در یک فرآیند شیمیایی است.

از دیدگاه اقتصادی این مرحله ممکن است دارای اهمیت چندانی نباشد زیرا راکتور مورد استفاده در یک فرآیند می تواند یک مخزن اختلاط باشد. اما در بسیاری از موارد راکتور قلب یک فرآیند شیمیایی محسوب می شود، به نحوی که عملکرد آن می تواند اقتصادی بودن یا غیر اقتصادی بودن کل فرآیند را تحت تاثیر قرار دهد. طراحی یک راکتور شیمیایی یک امر ساده و معمولی نیست، زیرا برای تولید محصولات در یک فرآیند شیمیایی می توان انواع مختلف راکتور ها را مورد استفاده قرار داد. حالت بهینه عملیاتی یک راکتور تنها به هزینه پایین راکتور محدود نمی شود، زیرا ممکن است یک راکتور ارزان قیمت، محصولاتی را تولید کند که فرآورش نهایی آنها مستلزم هزینه های فراوان باشد. بنابراین در طراحی اقتصادی فرآیند ها، هزینه های کل فرآیند را باید مورد توجه قرار داد.

طراحی راکتور های شیمیایی نیازمند کسب دانش و اطلاعات تجربی و علمی از زمینه های مختلفی مانند: ترمودینامیک، سینتیک شیمیایی، مکانیک سیالات، انتقال جرم و مباحث اقتصادی است. در حقیقت مهندسی واکنشهای شیمیایی به کارگیری کلیه عوامل فوق در طراحی راکتور های مناسب است.

برای تعیین قابلیت های یک راکتور، نیازمند آن هستیم که سنتیک شیمیایی، الگوی تماس یا اختلاط مواد و نیز روابط عملکردی حاکم بر راکتور را مشخص کنیم. موضوع اصلی بسیاری از مباحث مطرح شده در این متن، یافتن ارتباط میان محصولات با مواد اولیه ورودی به یک راکتور به ازای الگوهای تماس و اختلاط مختلف و نیز سینتیک های گوناگون است. این ارتباط، در حالت کلی به صورت زیر بیان می شود:

$$(۱) \text{ خروجی} = \text{تابعی از (ورودی، سینتیک شیمیایی، الگوی تماس و اختلاط)}$$

تابع فوق معمولاً رابطه ی عملکردی نامیده می شود. حال دلیل اهمیت این تابع در چیست؟

با مشخص بودن تابع فوق می توان طراحی ها و شرایط مختلف را با هم مقایسه نمود و از میان آنها بهترین حالت را انتخاب کرد، سپس از آن برای تعمیم به مقیاس صنعتی راکتور استفاده نمود.

طبقه بندی واکنشهای شیمیایی

روشهای مختلفی برای طبقه بندی واکنشها وجود دارد. در مهندسی واکنشهای شیمیایی احتمالاً بهترین روش، دسته بندی بر اساس نوع و تعداد فازهای موجود است که بر طبق آن واکنشها را به دو دسته ی همگن و غیر همگن تقسیم می کنند. یک واکنش زمانی همگن نامیده می شود که تنها در یک فاز انجام شود. از سوی دیگر واکنشی غیر همگن است که برای انجام آن حداقل دو فاز موجود باشد. در مورد این دسته از واکنشها این موضوعات که واکنش در یک، دو یا تعداد بیشتر فاز انجام می شود؛ واکنش در مرز مشترک دو فاز روی می دهد یا اینکه واکنش دهنده ها و محصولات در تنها یک فاز یا در تمامی فازها توزیع شده اند، اهمیت چندانی ندارد. به عبارت دیگر آنچه در این موارد اهمیت دارد این است که برای انجام و پیشرفت واکنش، وجود حداقل دو فاز ضروری است.

در بعضی از موارد مانند واکنشهای آنزیمی، آنزیم نقش یک کاتالیزور را در تولید پروتئین و سایر محصولات ایفا می کند. از آنجا که آنزیمها خود پروتئینهایی با جرم مولکولی زیاد و ساختمان پیچیده ای در اندازه های کلوئیدی، 10-100nm، هستند بنابراین محلولهای محتوی آنزیمها سیستمهایی با رژیم میان حالت همگن و ناهمگن ایجاد می کنند. نمونه های دیگر که تشخیص همگن یا ناهمگن بودن واکنش در آنها دشوار است، واکنشهای بسیار سریع مانند احتراق گازها (شعله) است. در این موارد یک حالت شدیداً ناهمگن بر دما و ترکیب حاکم است، به نحوی که با دشواری می توان گفت با بیش از یک فاز سروکار داریم، زیرا هنگامی که تنها یک فاز موجود است، دما، فشار و ترکیب در سراسر فاز یکسان است.

پاسخ به این پرسش که در این گونه حالات مرزی چگونه باید واکنشها را به صورت صحیح دسته بندی نمود، آسان است. در این حالات دسته بندی مناسب بستگی دارد به رویکرد ما به هر کدام از حالات پیش رو که این نیز خود بستگی دارد به اینکه ما مناسبترین تعریف و بیان از سیستم را چه بیان و تعریفی می دانیم.

یک حالت میانی در این دسته بندیها، واکنشهای کاتالیزوری هستند که سرعت آنها تحت تاثیر موادی غیر از واکنش دهنده ها و محصولات قرار دارد. این مواد کاتالیزور^(۱) (کاتالیست) نامیده می شوند. مقدار کاتالیزور لازم برای تحت تاثیر قرار دادن سرعت واکنش، معمولاً زیاد نیست، کاتالیزورها به صورت مواد واسطه ای عمل کرده و باعث کاهش یا افزایش سرعت واکنشها می شوند، بدون اینکه خود تغییر کنند.

جدول ۱،۱ دسته بندی انواع واکنشهای شیمیایی را بر طبق دیدگاه مطرح شده در این فصل نشان می دهد که برای هر دسته از واکنشها در این جدول نمونه های واقعی نیز ذکر شده است.

جدول ۱،۱ دسته بندی واکنشهای شیمیایی (مفید در طراحی راکتور ها)

کاتالیزوری	غیر کاتالیزوری	
اکثر واکنشهای فاز مایع.	اکثر واکنش های فاز گازی.	همگن
واکنشهایی که در سیستم های کلوئیدی روی میدهد . واکنشهای آنزیمی و میکروبیولوژی	واکنش های سریع مانند احتراق در شعله .	
سنتز آمونیاک ، اکسید اسیون آمونیاک برای تولید اسید نیتریک. اکسید اسیون SO_2 به SO_3 . شکست برشهای نفتی .	احتراق زغال سنگ ، تسویه سنگهای معدنی ، اثر اسید بر جامدات ، جذب همراه با واکنش در سیستم گاز- مایع ، احیای سنگ آهن .	غیر همگن

متغیر هایی که سرعت واکنشها را تحت تاثیر قرار می دهند :

متغیر های زیادی سرعت واکنشها را تحت تاثیر قرار می دهند. در سیستمهای همگن دما، فشار و ترکیب متغیر های عمده هستند. در سیستمهای نا همگن، از آنجایی که بیش از یک فاز موجود است، موضوع کمی پیچیده تر می شود. مواد موجود در ترکیب واکنش ممکن است از یک فاز به فاز دیگر منتقل شوند. بنابراین نرخ انتقال جرم در طول واکنش دارای اهمیت است. به عنوان مثال در احتراق قطعات زغال سنگ، نفوذ اکسیژن در فیلم گازی که قطعه زغال سنگ را احاطه کرده است و نفوذ در لایه خاکستر موجود در سطح قطعات زغال سنگ می تواند سرعت واکنش را محدود کند. همچنین نرخ انتقال حرارت نیز ممکن است از عوامل تاثیر گذار باشد. به عنوان مثال در واکنشهای گرمایی که در سطح داخلی یک کاتالیزور جامد متخلخل روی می دهند، در صورتی که گرمای آزاد شده با سرعت کافی از محیط واکنش خارج نشود، یک توزیع دمای کاملاً غیر یکنواخت درون کاتالیزور ایجاد می شود که این خود باعث میشود در نقاط مختلف کاتالیزور، سرعت واکنشها با هم متفاوت باشد. هر چه سرعت انجام یک واکنش شیمیایی بیشتر باشد، نرخ انتقال حرارت و انتقال جرم دارای اثر بیشتری بر سرعت واکنش خواهند بود. در واکنشهای بسیار سریع مانند احتراق در شعله، نرخ انتقال حرارت و جرم عامل اصلی کنترل کننده سرعت واکنشها هستند. بنابراین در واکنشهای نا همگن، نرخ انتقال حرارت و جرم نقش مهمی در تعیین سرعت واکنش ها ایفا می کنند.

بیان سرعت واکنش

پرسش بعدی در این فصل این است که مفید ترین و مناسب ترین بیان برای سرعت یک واکنش به چه صورت است. برای پاسخگویی به این پرسش، سرعت واکنشها را بر حسب کمیت های مختلفی که همگی به هم ارتباط داشته و از نوع کمیت های شدتی^(۱) هستند بیان می کنیم. اما در ابتدا باید یکی از مواد حاضر در ترکیب واکنش مثل **I** را مشخص کرده و سرعت واکنش را بر حسب آن تعریف کنیم. اگر تغییر تعداد مول های این جز نسبت به زمان در اثر واکنش dN_i/dt باشد، سرعت واکنش به صورتهای زیر بیان می شود:

بر مبنای واحد حجم سیال ترکیب شونده:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مول های I تولید شده}}{\text{(حجم سیال)(زمان)}} \quad (2)$$

- بر مبنای واحد جرم در جامد، در سیستمهای سیال - جامد:

$$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مول های I تولید شده}}{\text{(جرم جامد)(زمان)}} \quad (3)$$

- بر مبنای واحد سطح مشترک در سیستمهای دارای دو سیال یا بر مبنای واحد سطح در سیستم های گاز - جامد:

$$r_i^n = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مول های I تولید}}{\text{(سطح)(زمان)}} \quad (4)$$

- بر مبنای واحد حجم جامد در سیستمهای گاز - جامد:

$$r_i^n = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مول های I تولید شده}}{\text{(حجم جامد) (زمان)}} \quad (5)$$

- بر مبنای واحد حجم راکتور اگر با آنچه بر مبنای واحد حجم سیال بیان شد ، تفاوت کند :

$$r_i'' = \frac{1}{V_r} = \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{تعداد مول های I تولید شده}}{\text{(حجم راکتور)(زمان)}} \quad (6)$$

در سیستم های همگن ، حجم سیال درون راکتور در اغلب موارد با حجم راکتور برابر است . در چنین حالتی V و V_r با یکدیگر برابر بوده و روابط (۲) و (۶) را می توان به جای یکدیگر به کار برد . در سیستمهای غیر همگن نیز ، تمامی تعاریف بالا وجود دارد و استفاده از یکی از این روابط بستگی به راحتی کاربرد آنها دارد .

با توجه به روابط (۲) تا (۶) می توان میان بیان های مختلف یک معادله سرعت واکنش ، ارتباط برقرار کرد :

$$R'''' = (\text{حجم راکتور}). r_i'''' = (\text{حجم جامد}). r_i'' = (\text{سطح جامد}). r_i' = (\text{جرم جامد}). r_i = (\text{حجم سیال}). R''''$$

یا

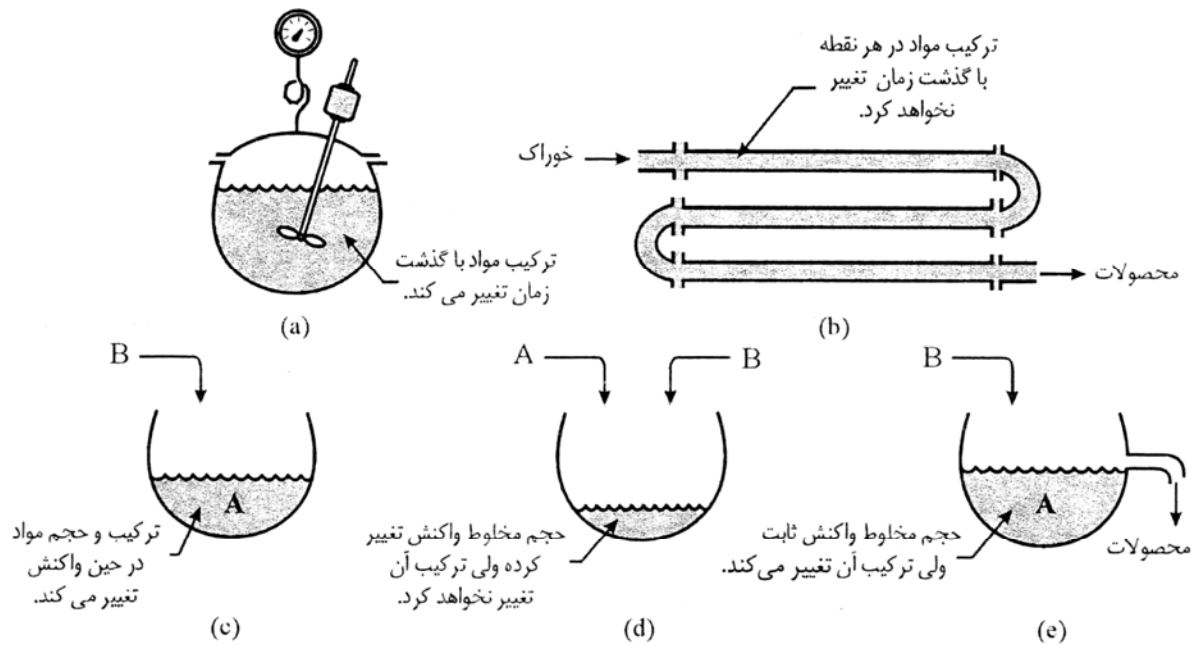
$$Vr_i = Wr_i' = Sr_i'' = V_s r_i''' = V_r r_i'' = V_r r_i'$$

سرعت واکنشهای شیمیایی (۷)

بعضی از واکنشهای شیمیایی بسیار سریع اتفاق می افتند و بعضی دیگر بسیار آهسته . به عنوان مثال در تولید اتیلن که از مهمترین مواد مصرفی در صنایع پلاستیک است و یا در تولید گازوئیل از نفت خام ، آنچه مطلوب طراحان می باشد این است که مرحله واکنش در کسری از ثانیه روی دهد ، در حالی که در تصفیه فاضلاب های صنعتی انجام واکنش های مورد نظر ممکن است روزها به طول بیانجامد .

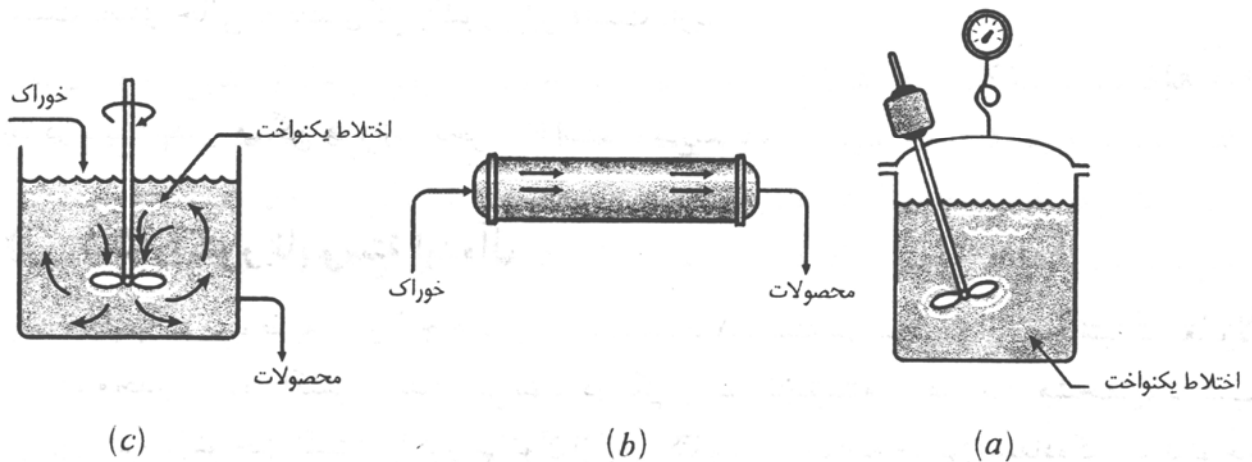
همان گونه که مشخص است زمان لازم برای انجام واکنشها در موتور موشک و در تصفیه فاضلاب از یک ثانیه تا ۳ سال تغییر می کند . با توجه به چنین محدوده وسیعی از زمانهای واکنش ، بدیهی به نظر می رسد که در این موارد طراحی راکتور ها نیز با یکدیگر کاملاً متفاوت باشد .

انواع راکتورها در شکل ۱-۴ نشان داده شده است :



شکل ۴.۱ دسته بندی کلی راکتورهای شیمیایی: (a) راکتورهای ناپیوسته (b) راکتورهای با جریان مداوم از سیال در حالت پایا (c)، (d) و (e) گونه های مختلف راکتورهای نیمه پیوسته

شکل ۱-۵ سه گونه ی متداول از راکتورهای ایده آل را نشان می دهد :



شکل ۵.۱ سه گونه متداول از راکتورهای ایده آل : (a) راکتور ناپیوسته یا BR (b) راکتور لوله ای یا PFR (c) راکتور اختلاط کامل یا MFR

فصل دوم

واکنشهای ابتدایی و غیر ابتدایی و مکانیسم ، محاسبات و معادلات سرعت در آنها

سینتیک واکنشهای همگن

انواع ساده راکتورهای شیمیایی

راکتورهای ایده آل معمولاً دارای ۳ نوع جریان یا الگوی تماس ایده آل هستند . در مباحث این کتاب در حد امکان تلاش شده است تا عملکرد راکتورهای واقعی را با این سه وضعیت مطابقت دهیم . البته باید توجه داشت که این سه وضعیت از آن جهت که به راحتی قابل بررسی و تجزیه و تحلیل می باشند ، مطلوب هستند (روابط عملکردی برای این سه وضعیت با سهولت قابل دستیابی است) . از سوی دیگر معمولاً یکی از این سه وضعیت ، بهترین الگوی ممکن است (بیشتر هر آنچه که مورد نیاز است را تامین می کند) . در ادامه راکتورهای با جریان برگشتی ، راکتورهای چند مرحله ای و سایر الگوهای تماس و اختلاط را مطرح خواهیم کرد و به عملکرد واقعی راکتور ها و انحراف عملکرد آنها از حالت ایده آل نیز اشاره خواهیم داشت .

معادله سرعت یک واکنش شیمیایی

واکنش تک فازی $aA + bB \rightarrow rR + sS$ را در نظر بگیرید . مناسبترین روش برای بیان سرعت واکنش برای ترکیب شونده A به صورت زیر است: (توجه کنید که r_A یک معیار شدتی^(۱) است و علامت منفی نشان دهنده مصرف ماده A در اثر واکنش است.)

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{(مقداری از A که در اثر واکنش تبدیل می شود)}}{\text{(حجم)(زمان)}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (۱)$$

علاوه بر این می توان سرعت واکنش بر تمامی ترکیبات موجود در مخلوط واکنش را به یکدیگر ارتباط داد :

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

تجربیات نشان می دهد که سرعت یک واکنش شیمیایی تحت تاثیر ترکیب و انرژی مواد شرکت کننده در واکنش قرار دارد . منظور از انرژی ، دمای مواد شرکت کننده در واکنش (انرژی جنبشی تصادفی مولکول ها) ، شدت نور و تابش درون سیستم (که ممکن است بر انرژی پیوندی میان اتم ها تاثیر گذارد) ، شدت میدان مغناطیسی و غیره است . از میان عوامل فوق معمولاً دما بیش از سایرین مورد نظر می باشد و بهتر این است اثر دما بر سرعت واکنش را به عنوان مهمترین اثر انرژی مورد بررسی قرار دهیم .

اکنون به بررسی جملات تابع دما و تابع غلظت در معادله سرعت یک واکنش شیمیایی می پردازیم :

۱-۲ جمله تابع غلظت در معادله سرعت یک واکنش شیمیایی

پیش از آنکه بتوانیم جمله تابع غلظت در معادله یک واکنش شیمیایی را بدست آوریم، باید به تفاوت های میان انواع مختلف واکنشهای شیمیایی اشاره کنیم. واکنشهای شیمیایی بر مبنای شکل و تعداد معادلات سنتیکی که برای بیان پیشرفت واکنش بکار می روند ، با هم تفاوت دارند . همچنین از آنجایی که در این قسمت به دنبال یافتن جمله تابع غلظت هستیم ، دمای سیستم را در مقداری معین ، ثابت فرض می کنیم .

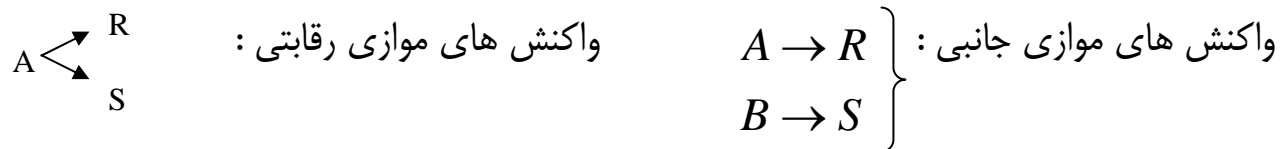
واکنش های منفرد و چند گانه

پیش از هر چیز ، هنگامی که ترکیب شوندهاگان برای تولید محصولات با یکدیگر واکنش می دهند ، می توان با آزمون استوکیومتری (ترجیحا در چند دمای مختلف) براحتی مشخص کرد که آیا با یک واکنش منفرد روبرو هستیم یا یک واکنش چند گانه ؟ هنگامی که تنها یک رابطه استوکیومتری (معادله شیمیایی) و یک معادله سرعت برای بیان پیشرفت واکنش کفایت می کند ، واکنش را واکنشی منفرد می نامند . از سوی دیگر هنگامی که پیش از یک رابطه استوکیومتری برای بیان تغییرات مشاهده شده در حین واکنش لازم باشد ، به بیش از یک معادله سرعت برای بیان تغییر ترکیب تمام مواد شرکت کننده در حین واکنش لازم باشد ، به بیش از یک معادله سرعت برای بیان تغییر ترکیب تمام مواد شرکت کننده در واکنش نیاز است و واکنش را واکنشی چند گانه می نامند . واکنش های چند گانه را می توان به گونه های مختلفی تقسیم بندی کرد :

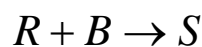
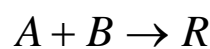
واکنش های متوالی (پشت سر هم)



واکنش های موازی که به دو صورت کلی وجود دارند :



واکنش های پیچیده مانند :



که در آن واکنش نسبت به ترکیب شونده B موازی و نسبت به ترکیب شوندهاگان A و R و محصول S متوالی است.

واکنشهای ابتدایی و غیر ابتدایی

واکنشی منفرد با رابطه استوکیومتری $A + B \rightarrow S$ را در نظر بگیرید .

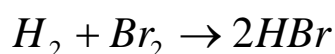
با فرض این موضوع که برخورد یا فعل و انفعال متقابل یک مولکول A با یک مولکول B ، مکانیسم کنترل کننده سرعت واکنش فوق است ، تعداد برخوردهای مولکولی A با B متناسب با سرعت واکنش خواهد بود .

اما در یک دمای مشخص ، تعداد برخوردهای متناوب میان مولکولهای متناسب است با غلظت ترکیب شونده در مخلوط واکنش و در نتیجه سرعت تبدیل A را می توان توسط معادله زیر مشخص کرد :

$$-r_A = kC_A C_B$$

این دسته از واکنش ها که برای آنها سرعت واکنش مطابق با رابطه استوکیومتری واکنش است ، واکنش های ابتدایی یا مقدماتی نامیده می شوند .

هنگامی که هیچ گونه تطابق و ارتباط مستقیمی میان رابطه استوکیومتری و معادله سرعت یک واکنش وجود ندارد، واکنش غیر ابتدایی خواهد بود . نمونه متداولی از این گونه واکنش ها ، واکنش میان هیدروژن و برم است :



که سرعت انجام واکنش آن توسط معادله زیر بیان می شود :

$$r_{HBr} = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_2 + [HBr] / [Br_2]} \quad (3)$$

در حقیقت می توان یک واکنش غیر ابتدایی را نتیجه یکسری فعل و انفعال مقدماتی میان ترکیب شونده در نظر گرفت که در نهایت به صورت یک واکنش نمایان شده اند . دلیل این امر که ظاهراً به جای دو یا چند واکنش تنها یک واکنش نمایان شده است این است که میزان مواد واسطه ای تولید شده در حین فعل و انفعالات تا حد صرف نظر کردن ، کم بوده و بنابراین اثر این مواد واسطه ای قابل مشاهده نخواهد بود . این موضوع در ادامه مورد بررسی بیشتری قرار خواهد گرفت.

مولاریته و درجه واکنش

مولکولاریته یک واکنش ابتدایی عبارت است از تعداد مولکول هایی که در آن واکنش شرکت می کنند و معمولاً مقدار آن برابر با یک ، دو و بندرت سه است . لازم به ذکر است که مفهوم مولکولاریته تنها درباره واکنشهای ابتدایی صادق است.

در اغلب موارد ، سرعت پیشرفت یک واکنش که شامل مواد D, \dots, B, A است ، را می توان توسط رابطه ای به شکل عمومی زیر بیان نمود :

$$-r_A = kC_A^a.C_B^b \dots C_D^d \quad \text{و} \quad a + b + \dots = n \quad (4)$$

که در این رابطه d, \dots, b, a لزوماً برابر با ضرایب مواد D, \dots, B, A در رابطه استوکیومتری نخواهند بود . d, \dots, b, a ، و سایر توان های غلظت موجود در معادله (۴) را درجه واکنش می نامیم .

بنابر این واکنش فوق از درجه اول است و در آن a نسبت به واکنش دهنده A و b نسبت به واکنش دهنده B و n به صورت کلی است .

از آنجایی که درجه یک واکنش شیمیایی نسبت به معادله سرعت آن واکنش، معمولاً به صورت تجربی مشخص می شود ، می توان مقداری غیر صحیح را نیز به خود پذیرد . اگر چه مولکولاریته همواره مقدار صحیحی است ، زیرا مولکولاریته را مکانیسم یک واکنش تعیین می کند و تنها مربوط به واکنشهای ابتدایی است . برای معادلات سرعتی به شکل رابطه (۳) ، عبارت درجه واکنش مفهوم مشخصی به دنبال نخواهد داشت .

ثابت سرعت واکنش k

هنگامی که معادله سرعت برای یک واکنش شیمیایی همگن به صورت رابطه (۴) بیان می شود ، واحد (آنالیز ابعادی) ثابت سرعت واکنش k (اگر واکنش از درجه n باشد) برابر است با :

$$k \text{ (غلظت)}^{n-1} \cdot (\text{زمان})^{-1} \quad (5)$$

که برای یک واکنش از درجه اول به صورت زیر ساده می شود :

$$k \text{ (زمان)}^{-1} \quad (6)$$

بیان پیشرفت یک واکنش ابتدایی (مقدماتی)

در بیان سرعت یک واکنش می توان به جای غلظت ، از هر کمیتی که معادل با غلظت باشد (مثلاً فشار جزئی) استفاده کرد . به عنوان مثال هنگامی که از فشار جزئی سازندگان بجای غلظت آن ها استفاده شود ، داریم :

$$R_A = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b \dots p_D^d$$

کمیت هایی که می توان از آنها به جای غلظت در بیان معادله سرعت یک واکنش استفاده کرد تاثیری بر درجه واکنش ندارد اما ثابت سرعت واکنش k را تغییر خواهند داد .

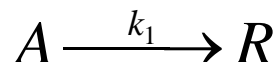
برای رعایت اختصار ، معادلات سرعتی که برای بیان پیشرفت یک واکنش ابتدایی استفاده می شوند ، همزمان مولکولاریته و ثابت سرعت را نشان می دهند . به عنوان مثال :



یک واکنش برگشت ناپذیر دو مولکولی از درجه دو را مشخص می کند که دارای ثابت سرعت k_1 است . معادله سرعت چنین واکنشی به صورت زیر است :

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

باید توجه داشت که رابطه (7) را نمی توان به صورت زیر به اصطلاح " ساده " کرد :



زیرا در این صورت معادله سرعت واکنش فوق به شکل زیر تبدیل خواهد شد :

$$-r_A = r_R = k_1 C_A$$

از این رو باید میان معادله ای که برای نمایش یک واکنش شیمیایی ابتدایی بکار می رود و یک رابطه استوکیومتری شیمیایی تفاوت قایل شویم . همچنین باید توجه داشت که در بسیاری از موارد نمی توان برای بیان پیشرفت یک واکنش ابتدایی مانند آنچه در رابطه (7) نشان داده شده است ، از یک ثابت سرعت کلی استفاده کرد ؛ بلکه باید جسمی که ثابت سرعت مربوط به آن است را مشخص کنیم . به عنوان مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



در صورتی که سرعت واکنش فوق نسبت به ترکیب شونده B سنجیده می شود :

$$-r_B = k_B \cdot C_B \cdot C_D^2$$

و در صورتی که سرعت همان واکنش نسبت به ترکیب شونده D سنجیده می شود :

$$-r_D = k_D \cdot C_B \cdot C_D^2$$

و اگر نسبت به محصول T بیان شود :

$$R_T = k_T \cdot C_B \cdot C_D^2$$

اما به کمک استوکیومتری (ضرایب ترکیبات در رابطه شیمیایی واکنش) یعنی در رابطه (8) داریم :

$$-r_B = -\frac{1}{2} r_D = \frac{1}{3} r_T \quad (8)$$

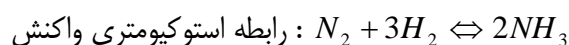
$$k_B = \frac{1}{2}k_D = \frac{1}{3}k_T \quad (9)$$

اما رابطه (۸) مشخص نمی سازد که کدام یک از این سه مقدار (k_B, k_D, k_T) مورد نظر است؟ از اینرو برای جلوگیری از هر گونه ابهام یا اشتباه احتمالی، در مواقعی که رابطه شیمیایی استوکیومتری شامل چند ماده مختلف با ضرایب متفاوت است باید جسم مورد نظر را مشخص کنیم.

در جمع بندی آنچه تا کنون گفته شد باید خاطر نشان کنیم که خلاصه نویسی بیش از اندازه یک معادله سرعت می تواند ابهام برانگیز بوده و به دنبال آن معادله سرعت واکنش را به صورت کامل بیان کنیم و واحد (بعد) k را مشخص سازیم.

بیان پیشرفت یک واکنش غیر ابتدایی

یک واکنش غیر ابتدایی واکنشی است که استوکیومتری آن با سینتیک آن مطابقت نداشته باشد، به عنوان مثال:

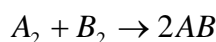


$$r_{NH_3} = k_1 \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]} - k_2 \frac{[NH_3]^3}{[N_2]^2}$$

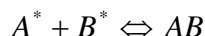
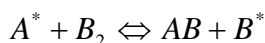
عدم تطابق میان استوکیومتری یک واکنش و معادله سرعت واکنش آن نشان دهنده این واقعیت است که برای بیان سینتیک آن واکنش باید از مدل واکنشهای چند مرحله ای استفاده کرد.

مدلهای سینتیکی برای واکنشهای غیر ابتدایی

برای بیان سینتیک واکنشهای غیر ابتدایی فرض می کنیم که یک واکنش غیر ابتدایی در عمل، نتیجه ای از انجام یک سری واکنشهای ابتدایی است. ولی از آنجا که به علت ناچیز بودن مواد واسطه ای تولید شده در این واکنشهای ابتدایی قادر به مشاهده یا اندازه گیری آنها نیستیم، تنها ترکیب شوندهگان اصلی و محصولات نهایی را به عنوان مخلوط واکنش در نظر می گیریم، به گونه ای که گویا تنها یک واکنش منفرد روی داده است. به عنوان مثال اگر سینتیک واکنش زیر:



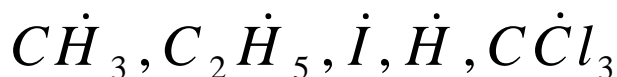
مشخص سازد که واکنش از نوع غیر ابتدایی است، می توان برای بیان این سینتیک مجموعه ای از مراحل ابتدایی زیر را در نظر گرفت:



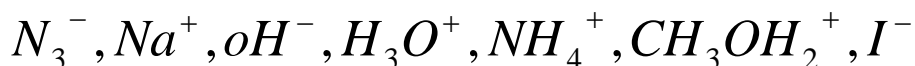
علامت * نشان دهنده وضعیتی است که جسم واسطه تولید شده، قابل مشاهده نخواهد بود. برای امتحان چنین فرضیه ای باید مشخص شود که آیا معادله سرعتی که بر اساس سینتیک فوق بدست می آید با نتایج تجربی مطابقت دارد یا خیر.

مشخصات مواد واسطه ای تولید شده در واکنشها را می توان از علم شیمی بدست آورد. این مواد واسطه ای را می توان به صورت زیر تقسیم بندی نمود:

رادیکالهای آزاد. اتم های آزاد یا اجزای بزرگتری از مولکولهای پایدار که دارای یک یا تعداد بیشتری از الکترون های غیر مزدوج هستند، رادیکالهای آزاد نامیده می شوند. در علم شیمی الکترون های غیر مزدوج را با نمایش یک نقطه روی فرمول شیمیایی اجسام مشخص می سازند. برخی از رادیکالهای آزاد نسبتاً پایدار هستند، مانند: تری فنیل متیل اما در حالت کلی رادیکالهای آزاد ناپایدار و بسیار فعال هستند مانند:



یون ها و اجسام قطبی. اتم ها، مولکول ها یا اجزایی از مولکول ها که دارای بار الکتریکی باشند، یون نامیده می شوند. این اجسام می توانند به صورت مواد واسطه ای فعال در واکنش ها ظاهر شوند، مانند:



مولکول ها. واکنش های متوالی زیر را در نظر بگیرید:

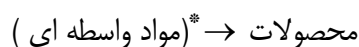
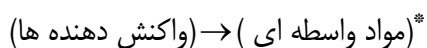


معمولاً این واکنشها را به عنوان واکنشهای چند گانه در نظر می گیرند. اما اگر محصول میانی R بسیار فعال باشد طول عمر بسیار کمی داشته و در نتیجه غلظت آن در مخلوط واکنش بسیار کم است. در چنین وضعیتی R قابل مشاهده و اندازه گیری نبوده و می توان آن را به صورت یک واسطه فعال در نظر گرفت.

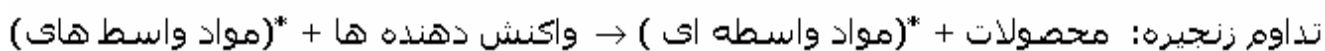
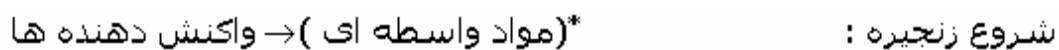
پیچیده های گذرا (انتقالی): برخوردهای متعدد و فراوان میان مولکولهای اجسام ترکیب شونده در یک واکنش، باعث می شود انرژی میان مولکولهای بخصوصی توضیح شود و به عبارت دیگر انرژی به صورت متعادل میان تمام مولکول ها توزیع نخواهد شد. این امر خود باعث تغییر شکل پیوندها، به وجود آمدن مولکولهای ناپایدار یا پدید آمدن مجموعه ای ناپایدار از چند مولکول شود که این مجموعه ناپایدار می تواند در اثر تجزیه به محصول نهایی و یا در اثر برخوردهای دیگر به مولکول هایی در حالت معمولی تبدیل شود. این حالات ناپایدار در اصطلاح پیچیده های گذرا نامیده می شوند.

واکنش هایی که دارای چهار نوع ماده واسطه فوق هستند، به دو صورت انجام می شوند:

واکنش های غیر زنجیره ای . در واکنش های غیر زنجیره ای ، مواد واسطه ای در یک واکنش اولیه تولید شده و با ادامه واکنش به محصول تبدیل خواهند شد ، یعنی :



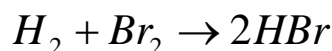
واکنشهای زنجیره ای؛ در واکنشهای زنجیره ای، ماده واسطه در یک واکنش اولیه تولید می شود که به این واکنش اولیه، مرحله شروع زنجیره گفته می شود. با ادامه واکنش، این ماده واسطه با سایر ترکیب شوندها وارد فعل و انفعال شده و محصولات یا سایر مواد واسطه ای را به وجود می آورند . این مرحله را در اصطلاح مرحله تداوم زنجیره می نامند . سرانجام ماده واسطه در مرحله پایان زنجیره از میان می رود . به عبارت دیگر :



مهمترین مرحله در واکنشهای زنجیره ای مرحله تداوم زنجیره است . در این مرحله مواد واسطه ای مصرف نمی شوند بلکه همان کاتالیزور ، به ترتیب ترکیب شوندها به محصولات کمک می کنند . بنابراین هر مولکول واسطه ای می تواند پیش از نابود شدن ، زنجیره بلندی از واکنشها را در اصطلاح ، کاتالیز کند .

نمونه های زیر مثال هایی از مکانیسم های مختلف هستند :

۱- رادیکالهای آزاد مکانیسم واکنش زنجیره ای واکنش



با معادله سرعت تجربی زیر

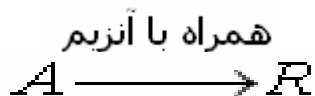
$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

را می توان با مکانیسم زنجیره ای زیر مشخص ساخت :



۲- مواد واسطه ای مولکولی - مکانیسم واکنش غیر زنجیره ای .

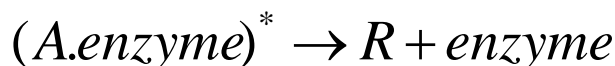
واکنشهای تخمیری که آنزیم ها به صورت کاتالیزور انجام آنها را تسریع می کنند ، در حالت کلی به صورت زیر نمایش داده می شوند :



با معادله سرعت تجربی زیر :

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

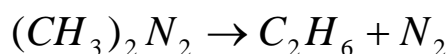
واکنشهای فوق با کمک مواد واسطه $(A.enzyme)^*$ به صورت زیر انجام می شوند :



در این گونه واکنشها غلظت ماده واسطه ممکن است تا آن حد بالا باشد که نتوان از آن صرف نظر کرد . در این حالت برای بررسی این واکنشها باید از روش پیشنهادی Michaelis و Menten که در سال ۱۹۱۳ پیشنهاد شده است ، استفاده کرد .

۳- پیچیده های گذرا - مکانیسم واکنش غیر زنجیره ای .

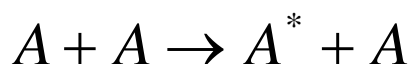
واکنش تجزیه خود به خود آزومتان :



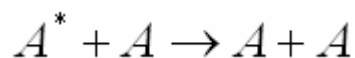
یا

بر حسب شرایط مختلف می تواند از درجه اول ، دوم یا دارای سینتیک واسطه ای (درجه واکنش بین یک و دو) باشد . این دسته از واکنشها را می توان با فرض وجود یک واکنش دهنده فعال و ناپایدار (با انرژی بالا) مانند A^* به صورت زیر نشان داد :

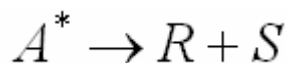
تشکیل مولکول با انرژی بالا



بازگشت مولکول واسطه به حالت پایدار در اثر برخورد با سایر مولکول ها



تجزیه خود به خود به محصولات واکنش



Lindemann در سال (۱۹۲۲) اولین بار این قبیل واسطه ها را معرفی نموده است .

آزمون مدل‌های سینتیکی

دو ویژگی بخصوص می تواند جستجو برای یافتن مکانیسم صحیح واکنشها را دشوار سازد . اولین ویژگی اینکه یک واکنش ممکن است مطابق با دو یا چند مکانیسم متفاوت انجام شود ، مثلا مطابق با مکانیسم رادیکال های آزاد و مکانیسم یونی که سرعت نسبی واکنش در هر مکانیسم با شرایط واکنش تغییر کند. دومین ویژگی آنکه بیش از یک مکانیسم بتواند با داده های تجربی موجود سازگاری داشته باشد . یافتن راه حل برای غلبه بر این دو مشکل کار دشواری بوده و نیازمند داشتن اطلاعات کافی و مناسبی از ویژگیهای شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش دارد . اما در حال حاضر با کنار گذاردن این موضوعات بحث خود را به چگونگی آزمون مدل های سینتیکی برای تعیین میزان سازگاری با داده های تجربی موجود برای چند واکنش ابتدایی معطوف می کنیم . البته در مورد این واکنشهای ابتدایی فرض می کنیم هر دو گونه از مواد واسطه ای وجود دارند :

گونه اول . غلظت گونه واسطه ای X (که قابل مشاهده و اندازه گیری نیست) در مخلوط واکنش آنقدر کم است که می توان سرعت تغییرات غلظت آن در طول زمان را برابر صفر در نظر گرفت :

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

مقدار X در مخلوط واکنش ناچیز است \Leftarrow

این فرض تقریب حالت پایا نامیده می شود . این فرض را می توان درباره مکانیسمهای نوع ۱ و ۲ که بیشتر تشریح شد بکار گرفت . همچنین کاربردی از آن در مثال ۲,۱ نشان داده شده است .

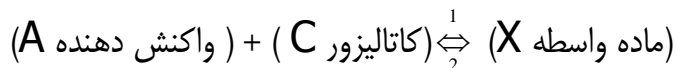
گونه دوم . هنگامی که یک کاتالیزور همگن با غلظت اولیه C_0 به دو صورت کاتالیزر آزاد با غلظت C و یا کاتالیزور ترکیبی (که بمیزان مشخص برای تولید ماده واسطه X ترکیب شده است) در مخلوط واکنش حضور داشته باشد . با نوشتن موازنه برای آن خواهیم داشت :

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

هم چنین می توان فرض کرد که :

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

یا اینکه ماده واسطه در تعادل با سازندگان خود است، یعنی:



که در آن

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

۲-۲ جمله وابسته به دما در معادله سرعت یک واکنش

وابستگی به دما مطابق قانون آرنیوس (Arrhenius law)

برای بسیاری از واکنش ها بویژه واکنشهای ابتدایی، معادله سرعت واکنش را می توان به صورت حاصل ضرب یک جمله وابسته به دما در یک جمله وابسته به ترکیب (غلظت) بیان کرد :

$$\begin{aligned} r_i &= f_1(\text{دما}) \cdot f_2(\text{غلظت}) \\ &= k \cdot f_2(\text{غلظت}) \end{aligned} \quad (33)$$

برای این گونه از واکنش ها جمله وابسته به دما، یا همان ثابت سرعت واکنش، تقریباً در تمامی حالات از قانون آرنیوس پیروی می کنند :

$$K = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (34)$$

در این رابطه k_0 ضریب فراوانی (Frequency factor) یا ضریب تابع نمایی (pre – exponential factor) نامیده شده و E انرژی فعالیت واکنش است. شکل آرنیوسی ثابت سرعت واکنش در محدوده زیادی از دما با داده های تجربی منطبق بوده و از جهات گوناگون تقریب بسیار خوبی برای نشان دادن وابستگی ثابت سرعت واکنش به دما بشمار می آید.

مطابق قانون در دو دمای متفاوت که غلظت ها برابر هستند، با شرایط ثابت بودن مقدار E خواهیم داشت :

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

مقایسه میان نظریه های موجود با قانون آرنیوس

رابطه (۳۶)

$$k = k_0^1 \cdot T^m \cdot e^{-E/RT}, \quad 0 \leq m \leq 1$$

به صورت کلی وابستگی ثابت سرعت واکنش به دما را بر اساس نظریه های حالت گذرا transition state و برخورد بررسی می کند. در حالت پیچیده تر m می تواند مقداری حتی در حدود ۳ یا ۴ داشته باشد. از آنجایی که جمله نمایی $e^{-E/RT}$ نسبت به جمله T^m ، حساسیت بیشتری به دما دارد، لذا از تغییرات T^m نسبت به تغییرات دما صرف نظر شده و در نتیجه خواهیم داشت:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (۳۴)$$

که نشان می دهد قانون آرنیوس در دو نظریه برخورد و حالت گذرا نیز تقریب مناسبی از وابستگی به دما است.

انرژی فعالیت و وابستگی به دما

وابستگی سرعت واکنش ها به دما بوسیله انرژی فعالیت و سطح دمای واکنش، مطابق آنچه در جدول ۱-۲ ارائه شده، معین می شود.

این یافته ها را می توان در چهار مطلب زیر خلاصه و جمع بندی کرد: جدول ۱-۲

افزایش دمای مورد نیاز برای دو برابر شدن سرعت واکنش برای دماهای متوسط و انرژی های فعالیت

ارائه شده در جدول ۱-۲

انرژی فعالیت E		دمای متوسط		
400 kJ/mol	280 kJ/mol	160 kJ/mol	40 kJ/mol	
1.1 °C	1.5 °C	2.7 °C	11 °C	0 °C
6.5	9.3	16	65	400 °C
23	33	58	233	1000 °C
74	106	185	744	2000 °C

۱. مطابق با قانون آرنیوس ، نمودار $\ln k$ بر حسب $\frac{1}{T}$ به صورت یک خط راست خواهد بود که شیب آن برای مقادیر زیاد E ، زیاد و برای مقادیر کم E ، کم است .
۲. واکنش های که انرژی فعالیت بالایی دارند حساسیت زادی نسبت به دما داشته ، در حالی که واکنشهای با انرژی فعالیت پایین حساسیت کمتری نسبت به دما دارند .
۳. در مورد تمامی واکنشهای شیمیایی حساسیت به دما در دما های پایین بیشتر از حساسیت به دما در دما های بالا است .
۴. مطابق با قانون آرنیوس مقدار ضرایب فراوانی k_0 تاثیری در حساسیت واکنش نسبت به دما ندارد.

۲-۳ جستجو برای یافتن مکانیسم

هر چقدر میزان آگاهی های ما درباره آنچه در طول واکنش روی می دهد ، نوع اجسام ترکیب شونده و چگونگی واکنش آنها بیشتر باشد ، توانایی و اطمینان ما در طراحی مناسب راکتورهای شیمیایی بیشتر خواهد بود . بنابر این ضروری به نظر می رسد تا حد امکان عواملی که یک واکنش را تحت تاثیر قرار می دهند (با در نظر گرفتن محدودیتهای زمانی و اقتصادی) شناسایی کنیم .

یک واکنش را از سه جنبه می توان بررسی کرد ؛ استوکیومتری ، سینتیک و مکانیسم . در حالت کلی ابتدا استوکیومتری واکنش مطالعه شده و سپس سینتیک واکنش بررسی می شود . پس از بدست آوردن معادله سرعت تجربی ، مکانیسم مناسب برای آن جستجو خواهد شد . معمولاً هنگام مطالعه هر یک از این زمینه ها ، اطلاعات قابل استفاده در زمینه های دیگر نیز بدست خواهد آمد . به عنوان مثال ممکن است نظریات ما درباره استوکیومتری واکنش بر جمع بندی آنچه از داده های سینتیکی نتیجه شده است ، تاثیر گذارد و یا روابط سینتیکی حاکم ، از مطالعه مکانیسم آن واکنش بدست آید . تاثیر متقابل این عوامل ، امکان ارائه یک برنامه تجربی مشخص و مستقیم برای مطالعات مربوط به واکنش را دشوار کرده است . بنابر این برای انجام بررسی های دقیق درباره واکنش های شیمیایی ؛ علاوه بر داشتن ادراک علمی ، و وجود یک برنامه تجربی که بتوان با کمک آن مزایای یک فرضیه علمی را بر دیگر فرضیه های موجود مشخص کرد ، ضروری به نظر می رسد .

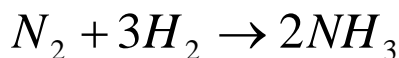
با وجود آنکه پرداختن به جزئیات چنین برنامه ای خارج از حوصله است ، اما در اینجا نکاتی را که به طور معمول در برنامه های تحقیقاتی مورد استفاده قرار می گیرند ، ذکر می کنیم :

۱. استوکیومتری یک واکنش شیمیایی مشخص می کند که آیا واکنش ما منفرد است یا خیر . به عنوان مثال واکنشی با استوکیومتری پیچیده :



یا معادله شیمیایی که ضرایب آن با میزان پیشرفت واکنش و نیز با تغییر شرایط واکنش تغییر کند ، بیانگر وجود یک واکنش چندگانه است .

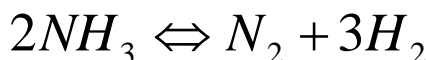
۲. استوکیومتری یک واکنش شیمیایی مشخص می کند که آیا واکنش منفرد مورد نظر از نوع واکنشهای ابتدایی است یا خیر ؟ زیرا تا کنون وجود واکنش ابتدای که دارای مولکولاریته بیشتر از ۳ باشد ، گزارش نشده است . به عنوان مثال واکنش زیر یک واکنش ابتدایی نیست :



۳. مقایسه میان رابطه استوکیومتری و روابط سینتیکی تجربی ، می تواند به ما در تشخیص این امر که آیا واکنش مورد نظر ابتدایی است یا خیر کمک کند .

۴. در صورتی که تفاوت میان مقدار محاسبه شده برای ضریب فراوانی از نظریه های حالت گذرا و برخورد و مقدار تجربی آزمایش شده برای همان کمیت زیاد باشد ، واکنش مورد بررسی احتمالاً غیر ابتدایی است . البته این امر در همه موارد صادق نیست ، مثلاً بعضی از واکنش های ایزومتری شدن دارای ضریب فراوانی بسیار کوچکی بوده در حالی که واکنش هایی ابتدا هستند .

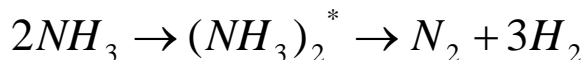
۵. دو مسیر متفاوت برای یک واکنش ساده برگشت پذیر در نظر بگیرید . اگر یکی از مسیر ها برای واکنش رفت مناسب باشد همین مسیر برای واکنش برگشت نیز ترجیح داده می شود . این ویژگی به عنوان اصل برگشت پذیری میکروسکوپی نامیده می شود. به عنوان مثال واکنش رفت برای واکنش را در نظر بگیرید :



در نگاه اول به نظر می رسد که طی یک واکنش دو مولکولی ابتدایی ، دو مولکول آمونیاک با یکدیگر ترکیب شده و مستقیماً به چهار مولکول محصول تبدیل می شوند . مطابق اصل برگشت پذیری میکروسکوپی ، واکنش برگشت نیز یک واکنش ابتدایی بوده که در طی آن سه مولکول هیدروژن با یک مولکول نیتروژن ، مستقیماً ترکیب می شوند. اما از آنجایی که چنین فعل و انفعالی غیر قابل قبول است ، مکانیسم دو مولکولی واکنش رفت نیز غیر قابل قبول خواهد بود .

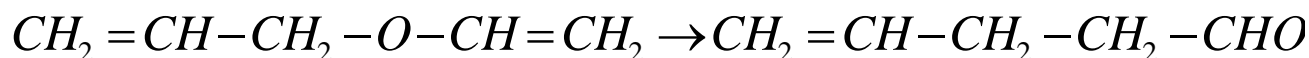
۶. اصل برگشت پذیری میکروسکوپی همچنین بر این ویژگی دلالت می کند که تغییراتی مانند گسستگی بندهای شیمیایی ، ترکیب (سنتز) مولکولی ، شکاف یا چند شاخه شدن مولکول ها به صورت همزمان روی نخواهد داد ؛ به گونه ای که در هر لحظه تنها احتمال وقوع یکی از این تغییرات وجود دارد و این تغییرات نیز به صورت یک مرحله ابتدایی در مکانیسم واکنش ، منظور می شود .

مطابق دیدگاه فوق ، شکاف همزمان $(NH_3)_2^*$ به چهار مولکول محصول در واکنش زیر :



باید توجه داشت که اصل برگشت پذیری میکروسکوپی در باره فعل و انفعالاتی که شامل انتقال و جابجایی چگالی الکترونی (Electron density) در طول یک مولکول است، معتبر نیست.

به عنوان مثال تبدیل:



۷. در واکنش های چند گانه، یک تغییر محسوس در انرژی فعالیت ظاهری [e_{obs}] نسبت به دما، دلالت بر تغییر مکانیسم کنترل کننده واکنش دارد. بنابراین در صورت افزایش دما، مقدار E_{obs} برای واکنش ها یا مراحل موازی افزایش یافته و برای واکنش ها یا مراحل متوالی کاهش خواهد یافت. به طور عکس با کاهش دما، مقدار E_{obs} در واکنش های موازی کاهش و در واکنش های سری افزایش خواهد یافت.

۲-۴ پیش بینی سرعت واکنش بر اساس نظریه های تئوری

جمله وابسته به غلظت

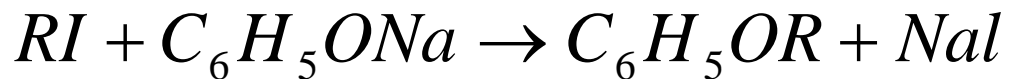
در صورتی که بتوان برای یک واکنش مسیر های مختلفی در نظر گرفت (مثلا یک واکنش هم در حضور و هم در عدم حضور کاتالیزور انجام شود)، آن واکنش مطابق تمام این مسیر های رقابتی قابل انجام است، اما بدیهی است که بیشتر از مسیری روی می دهد که کمترین مقاومت را برای انجام آن واکنش فراهم سازد. تنها با معلوم بودن انرژی تمام اجسام واسطه ای که ممکن است در طول واکنش تولید یا مصرف شوند، این امکان وجود دارد که بتوان مسیر اصلی انجام واکنش و در نتیجه سرعت متناظر با آن مسیر را مشخص کرد. اما از آنجایی که با سطح دانش کنونی نمی توان این اطلاعات را کسب کرد، به دست آوردن یک تخمین اولیه از جمله وابسته به غلظت امکان پذیر نیست. در عمل برای مطالعه انرژی اجسام واسطه از شکل تجربی معادله سرعت که توسط آزمایش به دست آمده است استفاده می شود.

جمله وابسته به دما

با فرض معلوم بودن مکانیسم یک واکنش و بدون توجه به اینکه واکنش، ابتدایی است یا خیر می توان مقادیر ضریب فراوانی و انرژی فعالیت را برای ثابت سرعت واکنش پیش بینی کرد.

اما اگر خوش شانس باشیم، مقداری که برای ضریب فراوانی بر مبنای نظریه حالت گذرا یا نظریه برخورد پیش بینی می کنیم ممکن است تا حدود ۱۰۰ برابر مقدار واقعی اختلاف داشته باشد! اگرچه در بعضی حالات بخصوص، خطای پیش بینی ها ممکن است از این مقدار هم بیشتر باشد. قابلیت اعتماد پذیری مقادیری که با استفاده از نظریه حالت گذرا برای انرژی فعالیت دست می آید بسیار کم بوده و بهتر است مقدار حقیقی برای انرژی فعالیت را با استفاده از شبیه سازی تجربی واکنش بدست آورد. به عنوان مثال انرژی های فعالیت برای واکنش های همگن زیر همواره بین

۹۰ تا 98 kj خواهد بود :



که R عبارت است از :

CH₃ C₇H₁₅ Iso - C₃H₇ Sec - C₄H₉

C₂H₅ C₈H₁₇ Iso - C₄H₉ Sec - C₆H₁₃

C₃H₇ C₁₆H₃₃ Iso - C₅H₁₁ Sec - C₈H₁₇

C₄H₉

استفاده از مقادیر پیش بینی شده در محاسبات طراحی

با وجود آنکه نتایج حاصل از پیش بینی های تئوری همواره نیاز به تصحیح و بازبینی مجدد دارند اما این تخمین ها و نتایج می تواند ما را در شناخت اولیه از شکل و انرژی اجسام واسطه مختلف یاری کرده و تصور بهتری از ساختمان شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش به ما می دهد ، ولی باید توجه داشت که پیش بینی های تئوری با یافته های تجربی و آزمایشگاهی حتی کمتر از ۵۰٪ سازگاری دارند . به علاوه از پیش نمی توان تعیین کرد که آیا پیش بینی تجربی با پیش بینی تئوری همخوانی دارد یا اینکه به میزان ۱۰٪ برابر با هم اختلاف دارند . بنابراین برای اهداف مهندسی نباید بر اطلاعات تئوری تکیه کردو تنها باید از نتایج آزمایشگاهی و معادلات سرعت تجربی استفاده شود ، اما می توان از اطلاعات تئوری برای تحلیل حساسیت یک معادله سرعت داده شده نسبت به تغییرات دما و نیز برای تعیین حد بالایی سرعت یک واکنش استفاده کرد .

طراحی تجهیزات فرآیندی تنها بر پایه داده های تجربی و آزمایشگاهی انجام می شود .

طراحی راکتورهای شیمیایی (Batch , plug , Mixed) و محاسبه زمان

اقامت، زمان پر شده و حجم و سایز در آنها

در راکتور های Batch ، ترکیب شونده را که ابتدا وارد ظرف کرده اند بشدت مخلوط کرده و سپس می گذارند تا عمل ترکیب به مدت معینی انجام گیرد ، سپس مخلوط حاصل را تخلیه می نمایند . این یک عمل غیر مداوم بوده و غلظت اجسام با زمان تغییر می کند ، معهذ در هر لحظه ترکیب نسبی اجسام در داخل راکتور یکنواخت می باشد .

اولین نوع راکتورهای جاری با حالت پایدار را به نام های گوناگون جریان قالبی plug flow حلزونی ، پیستونی ، لوله ای کامل و راکتور جاری با عدم اختلاط می نامند. ما این راکتور Plug flow و نحوه جریان سیال به این شکل را نیز plug flow می نامیم . چنین جریانی به این ترتیب مشخص می شود که اجزای سیال در داخل راکتور کاملاً منظم بوده و هیچ جزء از اجزای دیگر سبقت نمی گیرد و مخلوط نمی شود . البته ممکن است اختلاط شعاعی در یک جریان plug وجود داشته باشد ، اما نبایستی هیچ گونه اختلاط یا نفوذ در طول مسیر جریان مشاهده شود .

شرط لازم و کافی برای یک جریان plug آن است که زمان اقامت برای تمام اجزای سیال یکسان باشد .

نوع دیگر راکتور جاری با حالت پایدار و کامل به نامهای مختلف راکتور مخلوط کننده (Mixed) و Stirred tank backmix یا CFSTR (constant flow stirred tank reactor) موسوم بوده و همچنان که از این اسامی مشهود است محتویات این نوع راکتورها بخوبی مخلوط شده و در تمام راکتور یکنواخت می باشد . بنابراین ترکیب نسبی جریان خروجی از راکتور با سیال موجود در آن یکسان است . ما این قبیل جریان ها را Mixed flow یا جریان مخلوط شدنی و راکتور های مربوط را نیز Mixed می نامیم .

این سه نوع راکتور کامل را می توان به سادگی مورد مطالعه قرار داد . بعلاوه بهترین نحوه مجاورت ترکیب شونده نیز به وسیله یکی از این جریانها معین خواهد شد . با این دلایل سعی می شود که راکتور های حقیقی را به نحوی طرح نمایند که تا حد امکان به این حالتها کامل نزدیک شود و بیشتر مندرجات کتاب حاضر نیز بر این اصول استوار گردیده است .

در مطالبی که از این پس ذکر خواهد شد ، باید به این نکته توجه کرد که V ، که اصطلاحاً حجم راکتور نامیده می شود ، در واقع عبارت از حجم سیال موجود در آن می باشد ، وقتی که این حجم با حجم داخلی راکتور متفاوت باشد V_r را برای نشان دادن حجم داخلی راکتور و V را به عنوان حجم سیال موجود در آن بکار می برد . مثلاً در راکتور های محتوی کاتالیزور جامد ، اگر فضای تهی موجود را با ϵ نشان دهیم خواهیم داشت :

$$V = \epsilon V_r$$

ولی در سیستمهای متجانس تنها V را بکار خواهیم برد .

راکتور کامل Batch

ابتدا موازنه جرم را برای یک سازنده A می نویسیم . در این مورد معمولا سازنده محدود کننده واکنش را در نظر می گیریم . نظر به آنکه در یک راکتور batch در هر لحظه ترکیب نسبی اجسام در تمام راکتور یکنواخت می باشد ، می توان موازنه حرم را در مورد کل راکتور بر قرار نمود . با توجه به آنکه در طول واکنش هیچ جریان سیالی داخل یا خارج راکتور نمی شود ، معادله ۱-۴ در مورد سازنده به شکل زیر نوشته خواهد شد .

تجمع + از بین رفتن + خروجی = ورودی

یا :

در داخل A سرعت از بین رفتن جسم راکتور به واسطه واکنش شیمیایی	=	در A مقیاس تجمع جسم داخل راکتور
--------------------------------------------------------------	---	---------------------------------

با قرار دادن مقادیر مربوط در معادله ۱ خواهیم داشت :

$$\text{تجمع} = \text{A moles / time} = \frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1 - X_A)]}{dt} = -N_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

(حجم سیال) (مول های A ترکیب شده) / (زمان)(حجم سیال)

با قرار دادن در معادله ۱ ،

$$(-r_A)V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (2)$$

پس از مرتب کردن و انتگرال گیری خواهیم داشت :

$$t = N_{A0} \int_0^{X_a} \frac{dX_a}{(-r_A)V} \quad (3)$$

این یک معادله عمومی بوده و زمان لازم را برای حصول درجه تبدیل X_A در یک عمل ایزوترمال بدست می دهد .
حجم سیال ترکیب شونده و معادله سرعت واکنش داخل انتگرال باقی می ماند زیرا بطور کلی مقادیر آنها با پیشرفت فعل و انفعال تغییر می کند .

این معادله در چندین موارد ساده تر می شود . در صورتی که جرم ویژه سیال ثابت بماند خواهیم داشت :

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (4)$$

برای تمام واکنشهایی که تغییر حجم مخلوط ترکیب شونده متناسب با درجه تبدیل باشد مانند واکنشهای ساده در فاز گاز که همراه با تغییرات بسیار زیاد جرم ویژه هستند معادله ۳ ه شکل زیر نوشته خواهد شد .

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (5)$$

معادلات ۲ تا ۵ همگی با اشکال دیگری در فصل سوم بدست آمدند . این معادلات در مورد عمل ایزو ترمال و یا غیر ایزو ترمال صادق می باشد . در حالت اخیر باید تغییرات سرعت با دما و تغییرات دما با درجه تبدیل مشخص باشد تا بتوان معادله مربوط را حل نمود . شکل ۲ نمایش ترسیمی دو نوع از این معادلات را نشان می دهد .

زمان پر شدن و سرعت پر شدن

همانطوری که زمان واکنش t مقیاس طبیعی اندازه گیری سرعت تحول در یک راکتور batch میباشد ، زمان پر شدن و سرعت پر شدن نیز مقیاس های مناسب اندازه گیری در راکتور های جاری می باشند . این دو کمیت به صورت زیر تعریف می شوند :

(۶)

$$t = \frac{1}{S} = \boxed{\begin{array}{l} \text{زمان لازم برای انجام تغییرات مورد} \\ \text{نظر در خوراک به میزانی برابر با} \\ \text{حجم راکتور که در شرایط معلوم} \\ \text{اندازه گیری شده است .} \end{array}} = [\text{Time}]$$

(۷)

$$t = \frac{1}{S} = \boxed{\begin{array}{l} \text{چند برابر حجم راکتور از} \\ \text{خوراک که در واحد زمان} \\ \text{مورد عمل قرار می گیرد.} \end{array}} = [\text{Time}^{-1}]$$

بنا براین سرعت پر شدن برابر با 5 hr^{-1} یعنی در یک ساعت ۵ برابر حجم راکتور از خوراک در شرایط معلوم وارد راکتور می شود. زمان پر شدن ۲ دقیقه یعنی در هر دو دقیقه مقداری از خوراک برابر با حجم راکتور در شرایط معلوم مورد عمل قرار می گیرد.

می توان به نحو دلخواه دما، فشار و حالت (گاز، مایع، و یا جامد) مینا را برای اندازه گیری حجم مواد ورودی به راکتور معین کرد. بنابراین مسلم است که مقادیر سرعت پر شدن یا زمان پر شدن بستگی به شرایط انتخاب شده خواهد داشت. در صورتیکه مینا را همان حالت ورودی به داخل راکتور فرض نمائیم، رابطه بین S یا T و سایر متغیرهای وابسته خواهد شد:

ممکن است بهتر باشد که شدت جریان حجمی خوراک ورودی نسبت به یک مینای استاندارد سنجیده شود بویژه وقتی که راکتور را در دماهای متعددی بکار می برند. مثلاً اگر مواد ورودی به داخل راکتور در دماهای بالای گازی شکل بوده ولی در شرایط استاندارد مایع باشد بایستی شرایط استاندارد به دقت توضیح داده شود. رابطه بین سرعت پر شدن و زمان پر شدن برای شرایط ورودی و شرایط استاندارد به صورت زیر است:

$$\tau' = \frac{1}{S'} = \frac{C'_{A0} V}{F_{A0}} = \tau \frac{C'_{A0}}{C_{A0}} = \frac{1}{S} \frac{C'_{A0}}{C_{A0}} \quad (9)$$

در بیشتر حالات با سرعت پر شدن و زمان پر شدن که به مینای شرایط خوراک ورودی معین شده اند؛ سرو کار داریم ولی مسلم است تغییر آنها به هر مبنایی به سادگی میسر می باشد.

راکتور مخلوط کننده مداوم با حالت پایدار

معادله عملکرد یک راکتور مخلوط کننده با استفاده از معادله ۱-۴ که موازنه جرم یک سازنده معین را در یک جزء حجمی بدست می دهد مشخص می شود. ولی چون ترکیب مواد در تمام راکتور یکسان است می توان این موازنه را در مورد تمام راکتور تعمیم داد. با در نظر گرفتن ترکیب شونده A معادله ۱-۴ خواهد شد.

تجمع + از بین رفتن در اثر واکنش + خروجی = ورودی

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، اگر $F_{A0} = v_0 C_{A0}$ عبارت از جریان مولی سازنده A به داخل راکتور باشد. با در نظر گرفتن تمام راکتور خواهیم داشت:

$$\text{ورودی } A, \text{ moles / time} = F_{A0} (1 - X_{A0}) = F_{A0}$$

$$\text{خروجی } A, \text{ moles / time} = F_A = F_{A0} (1 - X_A)$$

$$\begin{aligned} \text{از بین رفتن } A \text{ بوسیله واکنش} \\ \text{شیمیایی} \\ \text{moles / time} \end{aligned} = (-r_A) V = \frac{\text{(مول های } A \text{ ترکیب شده)}}{\text{(زمان)(حجم سیال)}}$$

با قرار دادن در معادله ۱۰ خواهیم داشت :

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

که پس از مرتب کردن خواهد شد :

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

یا :

$$\tau = \frac{1}{S} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} \quad (11)$$

که r_A و X_A را در شرایط جریان خروجی که معادل با شرایط داخل راکتور می باشد معین می نمایند . بطور کلی ، اگر خوراک ورودی به داخل راکتور که آن را با زیرنویس نشان می دهیم و درجه تبدیل نسبت به آن سنجیده می شود ، قبل از ورود اندکی تبدیل شده باشد (که با اندیس I نموده شده) و در شرایطی که با اندیس ، f مشخص شده از راکتور خارج شود خواهیم داشت :

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{(-r_A)_f} = \frac{X_{Af} - X_{Ai}}{(-r_A)_f} \quad \text{یا :}$$

$$\tau = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}(X_{Af} - X_{Ai})}{(-r_A)_f} \quad (12)$$

یکی از مواردی که این شکل معادله در آن مورد استفاده قرار می گیرد؛ در حالت خاصی که با سیستمهای دارای جرم ویژه ثابت سرو کار باشد ، $X_A = 1 - C_A / C_{A0}$ و در نتیجه معادله عملکرد راکتور Mixed را می توان بر حسب غلظت نیز نوشت یا :

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

$$\tau = \frac{V}{\nu} = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \quad (13)$$

این روابط چهار کمیت F_{A0} , V , $-r_A X_A$ را به صورت ساده ای به یکدیگر ارتباط می دهد و با دانستن سه کمیت، چهارمین کمیت مستقیماً محاسبه خواهد شد. بنابراین اندازه راکتور لازم برای انجام یک عمل معین و نیز درجه تبدیل در یک راکتور مشخص با استفاده از روابط فوق به سادگی بدست می آید. در مطالعه سرعت واکنش ها ، هر آزمایشی که با این نوع راکتور در حالت پایدار انجام گیرد مستقیماً و بدون نیاز به محاسبه انتگرال، سرعت فعل و انفعال را در شرایط داخل راکتور بدست خواهد داد. سادگی تفسیر نتایج حاصل از یک راکتور مخلوط کننده، کاربرد آن را در مطالعات سینتیکی بسیار مطلوب جلوه می دهد بویژه وقتی با واکنشهای پیچیده سروکار باشد (مثل واکنشهای چند گانه و واکنشهایی که با کاتالیزور جامد انجام می گیرند).

در مورد هر شکل خاصی از معادلات سرعت روابط مربوطه را می توان مستقیماً برقرار نمود .

به عنوان مثال ، برای سیستمهای دارای جرم ویژه ثابت $C_A / C_{A0} = 1 - X_A$ و بنابراین روابط عملکرد برای یک واکنش درجه اول خواهد شد :

$$k\tau = \frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} \quad \text{برای } \varepsilon_A = 0$$

از طرف دیگر با فرض انبساط خطی :

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A), \quad \frac{C_A}{C_{A0}} = 1 + \varepsilon_A X_A$$

بنابراین برای واکنش های درجه اول معادله عملکرد عبارتست از :

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

روابط مشابهی برای هر شکل دیگر از معادله سرعت می توان به دست آورد و ممکن است آنها بر حسب غلظت و یا درجه تبدیل بیان نمود . معادلات نوشته شده بر حسب درجه تبدیل برای سیستم هایی که جرم ویژه متغیر دارند بسیار مطلوب است حال آنکه در مورد سیستم های با جرم ویژه ثابت میزان استفاده از هر دو شکل یکسان خواهد بود.

راکتور plug در حالت پایدار

در یک راکتور Plug ترکیب نسبی سیال در مسیر جریان از نقطه ای به نقطه ای دیگر تغییر می نماید و در نتیجه موازنه جرم هر سازنده را بایستی در اطراف یک جزء بسیار زیادی از حجمی یعنی dv برقرار نمود. مثلاً در مورد ترکیب شونده A معادله ۱-۴ به صورت زیر در خواهد آمد:

$$(۱۰) \quad \text{تجمع} + \text{از بین رفتن جسم در اثر واکنش} + \text{خروجی} = \text{ورودی}$$

برای تغییر حجم از dv استفاده می شود:

$$\text{ورودی } A, \text{ moles/time} = f_A$$

$$\text{خروجی } A, \text{ moles/time} = F_A + dF_A$$

$$\text{Moles/time} = (-r_A)dv \quad \text{از بین رفتن } A \text{ در اثر واکنش}$$

$$(-r_A)V = \frac{\text{مول های } A \text{ ترکیب شده}}{\text{(زمان)(حجم سیال)}} \quad \text{(جزء حجمی)}$$

با قرار دادن این سه جمله در معادله ۱۰، خواهیم داشت:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dv$$

با توجه به آنکه:

$$dF_A = d[F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0}dX_A$$

پس از جایگزینی خواهد شد:

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dv \quad (۱۶)$$

این رابطه موازنه جسم **A** را در یک جزء دیفرانسیلی dv از راکتور بدست می دهد . برای تعیین عملکرد کل راکتور باید از این معادله انتگرال گرفته شود . می دانیم F_{A0} ، یعنی شدت جریان خوراک ثابت است ولی r_A مسلماً به غلظت مواد و یا درجه تبدیل بستگی خواهد داشت ، پس از تنظیم مجدد خواهیم داشت :

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

$$\frac{v}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \text{بنابراین :}$$

یا :

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (17)$$

معادله ۱۷ امکان محاسبه حجم راکتور را برای شدت جریان معلومی از خوراک و درجه تبدیل مطلوب میسر می سازد . با مقایسه معادلات ۱۱ و ۱۷ روشن می شود که در راکتور **plug** ، r_A تغییر می نماید ، حال آنکه در راکتور **Mixed** ، r_A ثابت است .

می توان رابطه عمومی تری برای راکتور **plug** بدست آورد . در صورتی که خوراک ورودی که درجه پیشرفت واکنش را نسبت به آن در نظر می گیریم و با اندیس \bullet نشان می دهیم قبلاً کمی تغییر پذیرفته باشد (که با اندیس **I** مشخص شده) و با درجه تبدیلی که آن را بوسیله f بیان م کنیم از راکتور خارج شود خواهیم داشت :

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{V}{C_{A0} v_0} = \int_{X_{Af}}^{X_{A0}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

یا :

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_{A0}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (18)$$

یکی از مواردی که این شکل از معادله در آن بکار می رود در صفحه ۱۷۴ بحث کرده است .

برای حالت خاصی که جرم ویژه سیستم ثابت باشد داریم :

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

و در نتیجه معادله عملکرد راکتور را می توان بر حسب غلظت بیان نمود یا :

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}$$

یا :

$$\tau = \frac{V}{\nu_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Ai}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (19)$$

معادلات ۱۷ تا ۱۹ را ممکن است بر حسب غلظت یا درجه تبدیل بدست داد . برای سیستم های با جرم ویژه متغیر متناسب تر است که از درجه تبدیل استفاده شود ولی در سیستم های با جرم ویژه ثابت هیچ کدام مزیتی بر دیگری ندارد . معادلات عملکرد ، مقادیر سرعت واکنش ، پیشرفت واکنش ، حجم راکتور و شدت جریان خوراک را به یکدیگر ارتباط می دهند و با دانستن سه مقدار ، چهارمی را می توان بدست آورد .

شکل ۶ این معادلات عملکرد را به صورت ترسیمی نشان داده و روشن می کند که زمان پر شدن گنجایش را برای هر حالتی می توان با استفاده از انتگرال گیری عدد و یا ترسیمی محاسبه کرد ، برای برخی از حالات ساده معادلات سرعت ، انتگرال گیری جبری ، میسر و مطلوب است . برای انجام این کار باید معادله مربوطه به r_A را در رابطه ۱۷ قرار داده و انتگرال گرفت . برخی از معادلات ساده تر در این مورد ذیلاً مورد بحث قرار می گیرد :

واکنش های متجانس درجه ۰ و با ε_A ثابت :

$$k\tau = \frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = C_{A0}X_A \quad (20)$$

واکنش های درجه یک برگشت ناپذیر ، محصولات $A \rightarrow$ و با ε_A ثابت است :

$$k\tau = -(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) \varepsilon_A X_A \quad (21)$$

واکنشهای درجه یک برگشت پذیر ، $A \rightleftharpoons rR$ ، $C_{R0} / C_{A0} = M$ بامعادله سرعت تقریبی و یا تحقیقی
 $-r_A = k_1 C_A - k_2 C_R$ و درجه تبدیلی تعادلی X_{Ae} ، ε_A ثابت :

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

واکنشهای درجه دوم برگشت ناپذیر ، محصولات $A + B \rightarrow$ با شدت جریان مساوی از دو خوراک یا :
 $\varepsilon_A, 2A \rightarrow$ ثابت :

$$C_{A0} k \tau = 2\varepsilon_A (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A} \quad (22)$$

در حالتی که جرم ویژه ثابت بماند ، ε_A را برابر صفر قرار می دهیم و رابطه ساده تری حاصل خواهد شد . با مقایسه روابط مربوط به راکتور های **batch** در فصل سوم و معادلات مربوط به راکتور **plug** خواهیم دید که :

(۱) برای سیستم های با جرم ویژه ثابت (راکتور **plug** با حجم ثابت و راکتور **plug** با جرم ویژه ثابت) معادلات عملکرد کاملاً یکسان هستند و τ در مورد راکتور **plug** ، معادل با **t** برای راکتور **batch** بوده و روابط موجود را میتوان بجای یکدیگر بکار برد .

(۲) برای سیستم هایی با جرم ویژه متغیر ، رابطه مستقیمی بین معادلات راکتور های **plug** و **batch** وجود نداشته و در هر مورد خاصی از معادله صحیح مربوط باید استفاده به عمل آید . در این حالت روابط عملکرد را نمیتوان بجای یکدیگر بکار برد .

زمان باقی ماندن و زمان پر شدن در سیستمهای جاری

برای نشان دادن تفاوت بین زمان باقی ماندن (یا زمان متوسط اقامت) و زمان پر شدن برای یک راکتور جاری حالت ساده زیر را که در شکل ۷ نموده شده در نظر می گیریم .

حالت ۱ - فرض می کنیم یک جسم گازی به میزان 1 liter/sec وارد یک راکتور Mixed شود . معادله شیمیایی تجزیه عبارت است از $A \rightarrow 3R$ درجه تبدیل ۵۰٪ است . در تحت چنین شرایطی شدت جریان خروجی 2 liter/sec میباشد . به موجب تعریف ، زمان پر شدن برای چنین عملی خواهد شد :

$$\tau_{Mixed} = \frac{V}{v_0} = \frac{1 \text{ liter}}{1 \text{ liter / sec}} = 1 \text{ sec}$$

ولی نظر به آنکه حجم هر جزء سیال به محض ورود به راکتور به دو برابر افزایش پیدا می کند ، زمان باقی ماندن یا زمان متوسط اقامت عبارتست از :

$$\bar{t}_{Mixed} = \frac{V}{v_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{V}{v_f} = \frac{1 \text{ liter}}{2 \text{ liter / sec}} = \frac{1}{2} \text{ sec}$$

حالت ۲ - فرض می کنیم که شرایط قبلی در مورد یک راکتور plug بر قرار باشد . در این صورت مجدداً به موجب تعریف ، زمان پر شدن عبارت است از :

$$\tau_{Mixed} = \frac{v}{v_0} = \frac{1 \text{ liter}}{1 \text{ liter / sec}} = 1 \text{ sec}$$

ولی نظر به آنکه جریان گاز تدریجاً در ضمن عبور از راکتور فعل و انفعال می نماید ، به تدریج به حجم آن نیز افزوده می گردد . مسلم است که این افزایش حجم نه بلافاصله پس از ورود و نه به طور ناگهانی در ضمن خروج از راکتور صورت می گیرد .

$$\bar{t}_{plug} = \frac{1}{2} \sim 1 \text{ sec}$$

لذا :

مقدار دقیق زمان باقی ماندن با توجه به سرعت واکنش در سیستم معین می شود .

حالت ۳ - اگر سیستم مورد مطالعه مایع باشد ، افزایش حجم بسیار ناچیز خواهد بود یعنی به ازای هر لیتر مایع ورودی یک لیتر مایع نیز از راکتور خارج می شود و بنابراین زمان باقی ماندن و زمان پر شدن کاملاً یکسان خواهد گردید .

$$\bar{t} = \tau = 1 \text{ sec}$$

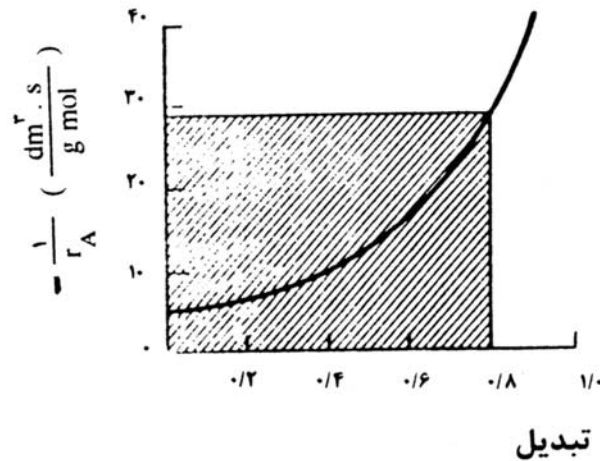
این مثالها نشان می دهد که \bar{t} و τ همواره یکسان نیستند . اکنون ببینیم که کدامیک از این دو ، مقیاس معمولی عملکرد سیستم های جاری میباشند . در سیستم های ناپیوسته مسلم است که زمان واکنش حائز اهمیت است و لذا ممکن است با توجه به قرائن ، زمان باقی ماندن را برای سیستمهای جاری مهم تلقی کرد . ولی در معادلات عملکردی که در این فصل بدست آمد ، روابط ۱۱ تا ۱۹ ، زمان باقی ماندن وجود ندارد در حالی که زمان پر شدن یا V/F_{A0} در آنها وارد می شود . بنابراین بنظر می رسد که τ یا V/F_{A0} مقیاس مناسبی برای عملکرد سیستمهای جاری باشد .

مثالهای ساده فوق نشان می دهد که در مورد سیالات با جرم ویژه ثابت زمان پر شدن معادل زمان باقی ماندن بوده و لذا این دو را می توان بجای یکدیگر بکار برد . این حالت خاص عملاً تمام واکنشهای فاز مایع را شامل میگردد . ولی برای سیالات با جرم ویژه متغیر ، مثلاً واکنشهای گازی غیر ایزوترمال و یا واکنشهای گازی که همراه با تغییر تعداد مولکول ها می باشد لازم است که تفاوتی بین \bar{t} و τ قائل گردیده و در هر مورد از مقیاس صحیح استفاده نمود .

تمرینات

مثال ۱- تعیین حجم یک واکنشگاه CSTR و یک واکنشگاه PFR

اولاً: اثبات کنید هنگامیکه منطقه هاشور خورده در شکل ۲۰ در F_{A_0} ضرب شود، حجم واکنشگاه CSTR لازم را برای رسیدن به تبدیل ۸۰ درصد بدست می‌دهد؟ ($X = 0.8$)



شکل ۲۰

حل:

رابطه (۱۳) حجم یک واکنشگاه CSTR را بر حسب تابعی از F_{A_0} ، X و $(-r_A)$ بدست می‌دهد به عنوان مثال:

$$V = \frac{F_{A_0} X}{(-r_A)} \quad (13)$$

که شکل جبری آن چنین می‌باشد:

$$V = F_{A_0} \left(\frac{1}{-r_A} \right) X$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \left(\frac{1}{-r_A} \right) (0.8)$$

در یک CSTR با فرض اختلاط ایده آل (کامل)، چون ترکیب سازندگان مخلوط، دما و مقدار تبدیل در جریان خروجی کاملاً مشابه با سیال درون واکنشگاه است. بنابراین نیاز به تعیین مقدار $(-r_A)$ یا معکوس آن می باشد وقتی که $X = 0.8$ است با مراجعه به شکل (۲۰)، مشاهده می شود به ازاء مقدار تبدیل $X = 0.8$ ، $\frac{1}{-r_A} = 27.5$ می باشد، بنابراین:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = (27.5)(0.8) = 22 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}}$$

در شکل (۲۰) مقدار $\frac{V}{F_{A_0}}$ برابر با مساحت مستطیلی به عرض $(\frac{1}{-r_A} = 27.5)$ و طول $(X = 0.8)$ می باشد. (این مستطیل در شکل هاشور خورده است) اگر سرعت جریان مولی ورودی گونه F_{A_0} ، ۲۰ مول بر ثانیه باشد حجم لازم واکنشگاه CSTR برای رسیدن به تبدیل ۸۰ درصد برابر است با:

$$V = 20 \frac{\text{مول}}{\text{ثانیه}} \times 22 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}}$$

$$V = 440 \text{ dm}^3 \Rightarrow 440 \text{ Liter}$$

ثانیاً: معادله طراحی برای واکنشگاه جریان لوله ای (PFR):

$$F_{A_0} \frac{dX}{dV} = -r_A \quad (15)$$

با انتگرال گیری و مرتب کردن رابطه (۱۵) خواهیم داشت:

$$V = F_{A_0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (16)$$

مقدار عددی انتگرال رابطه (۱۶) می تواند از طریق سطح زیر منحنی، $\frac{1}{-r_A}$ بر حسب X در (شکل ۲۱)

بدست آید. از حاصل ضرب این سطح در F_{A_0} حجم لازم واکنشگاه لوله‌ای جهت رسیدن به تبدیل معین (برای

گونه A) بدست می‌آید. برای تبدیل ۸۰ درصد، سطح هاشور خورده تقریباً برابر با $10 \frac{dm^3 \cdot Sec}{mole}$

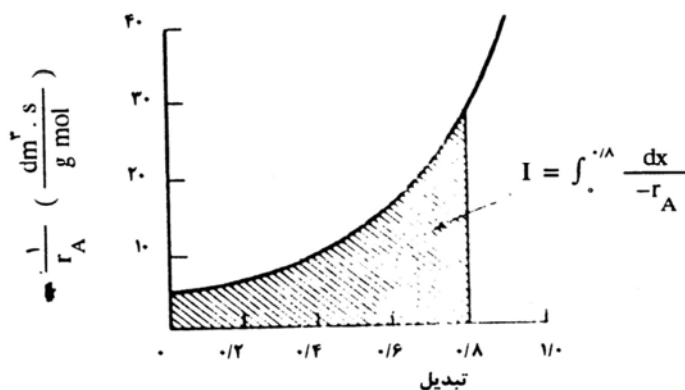
خواهد بود. حجم واکنشگاه لوله‌ای می‌تواند از حاصل ضرب این سطح (بر حسب $\frac{dm^3 \cdot Sec}{mole}$) در F_{A_0}

(بر حسب $\frac{mole}{Sec}$) بدست آید. بدین ترتیب برای یک سرعت جریان مولی ورودی $20 \frac{mole}{Sec}$ ، حجم

لازم PFR برای رسیدن به تبدیل ۸۰ درصد، $200 dm^3$ خواهد بود.

چگونگی تعیین سطح زیر منحنی از طریق انتگرال‌گیری ترسیمی و روشهای عددی مربوطه در ضمیمه

(الف) ارائه شده است.



شکل ۲۱

مثال ۲- مقایسه اندازه‌های واکنشگاه‌های CSTR و PFR:

یک مقایسه بین حجم‌های واکنشگاه CSTR و جریان لوله‌ای انجام دهید که با روش یکسان عمل

می‌کنند:

برای این منظور می‌توان از اطلاعات شکل (۱۹) جهت آگاهی از این که کدام واکنشگاه با حجم کمتری

امکان رسیدن به تبدیل ۶۰ درصد را فراهم می‌نماید، بهره‌گرفت. با فرض این که شرایط ورودی خوراک برای هر

دو واکنشگاه یکسان بوده و سرعت جریان مولی ورودی $5 \frac{mole}{Sec}$ در نظر گرفته شود.

- برای CSTR خواهیم داشت:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \left(\frac{1}{-r_A} \right) X = (16)(0.6) = 9.6 \frac{dm^3 \cdot Sec}{mole}$$

این مقدار معادل سطح مستطیلی در نمودار $(X, \frac{1}{-r_A})$ با مختصات $(0, 0)$ ، $(0, 0.16)$ ، $(0.16, 0.16)$ و $(0.16, 0)$ می باشد. اما حجم لازم CSTR برای رسیدن به تبدیل ۶۰ درصد عبارت است از:

$$V = \left(\frac{5 \text{ mole}}{\text{Sec}} \right) \left(9.6 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}} \right) = 48 \text{ dm}^3$$

- برای واکنشگاه PFR خواهیم داشت:

$$F_{A_0} \frac{dX}{dV} = -r_A \quad (15)$$

با انتگرال گیری در محدوده تبدیل و مرتب کردن آن خواهیم داشت:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{0.16} \frac{dX}{-r_A} = 5.1 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}}$$

(معادل مساحت زیر منحنی بین $X = 0$ و $X = 0.16$)

حجم PFR لازم برای رسیدن به تبدیل ۶۰ درصد عبارت است از:

$$V = \left(5 \frac{\text{mole}}{\text{Sec}} \right) \left(5.1 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}} \right) = 25.5 \text{ dm}^3$$

بدین ترتیب مشاهده می شود که برای سرعت جریان های F_{A_0} مشابه، واکنشگاه PFR حجم کوچکتری را نسبت به CSTR در رسیدن به تبدیل ۶۰ درصد نیاز خواهد داشت. برای واکنش های ایزوترمال با مرتبه بزرگتر از صفر، در طراحی ها، واکنشگاه PFR همواره نیاز به حجم کوچکتری از CSTR در تبدیل یکسان خواهد داشت.

مثال ۳ - استفاده از قانون گاز ایده‌آل جهت محاسبه C_{A_0}

هرگاه مخلوط گازی شامل ۵۰ درصد از گونه A و ۵۰ درصد از ماده خنثی، تحت فشار ۱۰ اتمسفر (۱۰۱۳ Kpa) با سرعت جریان $6 \text{ dm}^3 / \text{Sec}$ و دمای 300°F وارد واکنشگاه شود. غلظت ورودی « C_{A_0} »

برای گونه A و سرعت جریان مولی ورودی « F_{A_0} » را بدست آورید. در صورتی که ثابت گازهای ایده‌آل $R = 0.082 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$ باشد.

حل:

قانون گازهای ایده‌آل را می‌توان به شکل زیر نوآرایی نمود:

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT_0} = \frac{y_{A_0} P_0}{R T_0}$$

که در آن:

P_{A_0} فشار جزئی ورودی گونه A (۵ اتمسفر)، P_0 فشار کل ورودی (۱۰ اتمسفر)، y_{A_0} کسر مولی اولیه گونه A (۰/۵)، و T_0 دمای ورودی ($300^\circ \text{F} \leq 149^\circ \text{C} \leq 422/2^\circ \text{K}$) است بنابراین برای C_{A_0} خواهیم داشت:

$$C_{A_0} = \frac{(0.5)(10) \text{ atm}}{0.082 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mole} \cdot \text{K}} (422/2^\circ \text{K})} = 0.14442 \frac{\text{mole}}{\text{dm}^3}$$

$$PV = n RT$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{n}{V} = C$$

با در نظر گرفتن اعداد معنی دار ، خواهیم داشت :

$$C_{A_0} = 0.144 \frac{\text{mole}}{\text{dm}^3} \Rightarrow 0.144 \frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3} \Rightarrow 0.144 \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$$

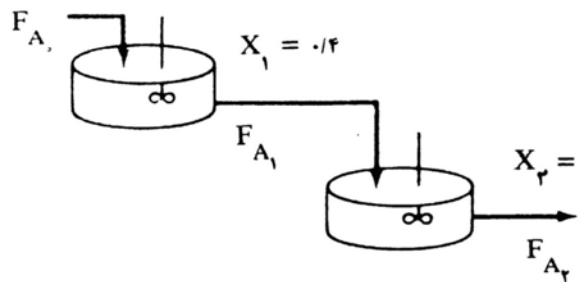
سرعت جریان مولی ورودی « F_{A_0} » ، دقیقاً از حاصلضرب سرعت جریان حجمی ورودی « v_0 » و غلظت ورودی گونه A یعنی C_{A_0} بدست می آید.

$$F_{A_0} = C_{A_0} v_0 = \left(0.1442 \frac{\text{mole}}{\text{dm}^3} \right) \left(610 \frac{\text{dm}^3}{\text{Sec}} \right)$$

$$F_{A_0} = 0.867 \frac{\text{mole}}{\text{Sec}}$$

اکنون با استفاده از مقدار F_{A_0} به همراه (شکل ۲۴) اندازه هر کدام از سه واکنشگاه تعیین می گردد. اولین آرایه مربوط به دو واکنشگاه CSTR به صورت متوالی را (شکل ۲۵) نشان می دهد. در این حالت سرعت مصرف شدن گونه A ، نسبت به میزان تبدیل X_1 ، $-r_{A_1}$ بوده و حجم لازم برای رسیدن به این تبدیل برابر است با :

$$V_1 = F_{A_0} \left(\frac{1}{-r_{A_1}} \right) X_1 \quad (19)$$



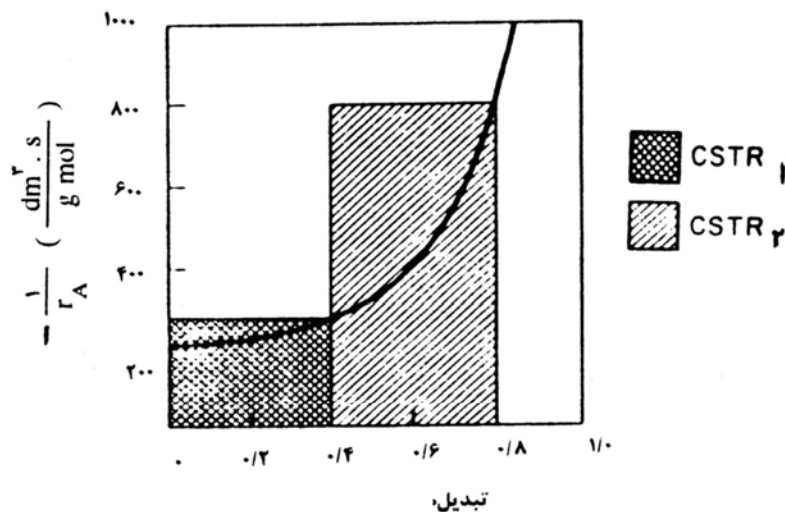
شکل ۲۵

در واکنشگاه دوم ، سرعت مصرف شدن گونه A ، $-r_{A_2}$ و با در نظر گرفتن جریان خروجی از واکنشگاه ، مقدار تبدیل ، X_2 می باشد. حجم لازم برای افزایش تبدیل ، در واکنشگاه دوم از X_1 به X_2 مانند حالت قبل از طریق رابطه (۱۸) قابل دستیابی است.

$$V_2 = \frac{F_{A_0} (X_2 - X_1)}{-r_{A_2}} \quad (18)$$

مثال ۲- مقایسه حجم واکنشگاههای CSTR در حالت متوالی

برای دو واکنشگاه CSTR در حالت متوالی که تبدیل در واکنشگاه اول ۴۰ درصد است. چه حجم کلی برای دو واکنشگاه لازم است تا تبدیل کلی گونه A وارد شده به واکنشگاه اول ، حدود ۸۰ درصد باشد. اگر F_{A_2} سرعت جریان مولی A خارج شده از آخرین واکنشگاه در سری برابر ، $F_{A_0} = 0.2 F_{A_0}$ باشد.



شکل ۲۶

برای واکنشگاه اول ، با استفاده از (شکل ۲۶) و جدول (۲) اگر $F_{A_0} = 0.1867 \frac{\text{mole}}{\text{Sec}}$ باشد ، هنگامیکه $X = 0.4$ است خواهیم داشت :

$$\frac{1}{-r_A} = 250 \cdot \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}}$$

$$\frac{1}{-r_A} = 250 \cdot \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}}$$

بنابراین :

$$V_1 = F_{A_0} \left(\frac{1}{-r_{A_1}} \right) X = 0.1867 \left(\frac{1}{-r_A} \right) (0.4) = (0.1867) (250) (0.4)$$

$$V_1 = 186.7 \text{ dm}^3 \text{ (Liters)}$$

برای واکنشگاه دوم هنگامیکه $X_2 = 0.8$ است و در نتیجه $\left(\frac{1}{-r_{A_2}} \right) = 800 \cdot \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}}$ می باشد می توان نوشت :

$$V_2 = F_{A_0} \left(\frac{1}{-r_{A_2}} \right) (X_2 - X_1)$$

$$V_2 = (0.1867 \frac{\text{mole}}{\text{Sec}}) \left(800 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{Sec}}{\text{mole}} \right) (0.8 - 0.4)$$

$$V_2 = 277.4 \text{ dm}^3 \text{ (Liters)}$$

لازم به یادآوری است که برای واکنشگاههای متوالی CSTR ، سرعت $-r_{A_1}$ با مقدار تبدیل 0.4 و سرعت $-r_{A_2}$ با مقدار تبدیل 0.8 ارزیابی گردیده است و در این شرایط حجم کلی عبارتست از :

$$V = V_1 + V_2 = 364 \text{ dm}^3 \text{ (liters)}$$

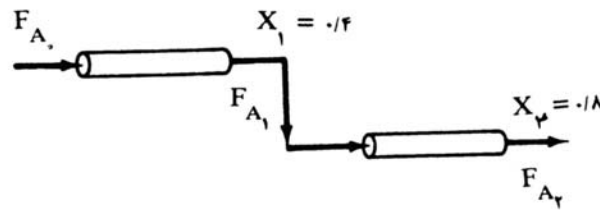
اما حجم لازم برای رسیدن به تبدیل 80 درصد در یک واکنشگاه CSTR برابر خواهد بود با :

$$V = F_{A_0} \left(\frac{1}{-r_A} \right) (X) = (0.1867) (800) (0.8) = 555 \text{ dm}^3 \text{ (liters)}$$

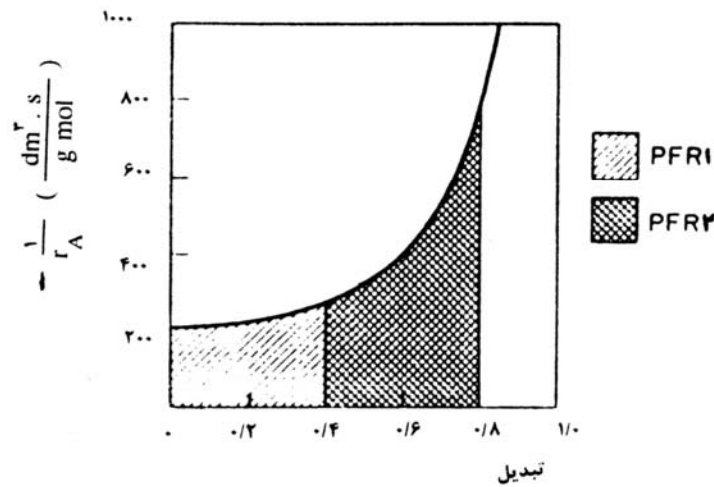
نکته قابل توجه در (مثال 4) آن است که مجموع حجم های دو واکنشگاه CSTR (364 لیتر) خیلی کمتر از حجم یک واکنشگاه CSTR (555 لیتر) برای رسیدن به مقدار تبدیل یکسان می باشد. این حالت برای دو واکنشگاه متوالی PFR (طبق شکل 27) امکان پذیر نیست زیرا با ملاحظه شکل 28 و رابطه :

$$\int_0^{x_2} \frac{dX}{-r_A} = \int_0^{x_1} \frac{dX}{-r_A} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{dX}{-r_A}$$

می‌توان دریافت که با قرار دادن دو PFR متوالی یا استفاده از یک PFR پیوسته، حجم کل مورد نیاز واکنشگاه برای رسیدن به تبدیل یکسان، برابر خواهد بود.



شکل ۲۷



شکل ۲۸

مثال ۵- تعیین اندازه واکنشگاههای PFR:

با استفاده از اطلاعات جدول ۲ و شکل ۲۴، حجم واکنشگاههای اول و دوم « V_1 و V_2 » را برای تبدیل حد واسط ۴۰ درصد و تبدیل نهائی ۸۰ درصد در واکنشگاههای متوالی PFR که در شکل ۲۷ نشان داده شده است، حساب نمایید. سرعت جریان مولی ورودی مشابه با مثال‌های قبل $0.867 \frac{\text{mole}}{\text{Sec}}$ می‌باشد.

حل :

علاوه بر روش انتگرال گیری گرافیکی می توان از روشهای عددی برای تعیین اندازه واکنشگاههای PFR استفاده کرد. در این مثال از روش سه نقطه ای سیمپسون (ضمیمه الف) برای تعیین مقدار انتگرال ها استفاده می شود.

$$\int_{X_0}^{X_r} f(X) dX = \frac{h}{3} [f(X_0) + 4f(X_1) + f(X_r)]$$

- برای اولین واکنشگاه به ازاء تبدیل ۴۰٪ :

$$X_0 = 0 \quad , \quad X_1 = 0.2 \quad , \quad X_r = 0.4$$

$$h = \frac{X_r - X_0}{2} = \frac{0.4}{2} = 0.2$$

$$V_1 = F_{A_0} \int_0^{0.4} \frac{dX}{-r_A} = F_{A_0} \frac{h}{3} \left[\frac{1}{-r_A(0)} + 4 \frac{1}{-r_A(0.2)} + \frac{1}{-r_A(0.4)} \right]$$

با انتخاب مقادیر مناسب از جدول ۲ می توان نوشت :

$$V_1 = (0.1867 \frac{\text{mole}}{\text{Sec}}) \left(\frac{0.2}{3} \right) [189 + 4(200) + 250] \frac{\text{Liter} \cdot \text{Sec}}{\text{mole}}$$

$$V_1 = 71.6 \text{ Lit. یا } \text{dm}^3$$

- برای واکنشگاه دوم با میزان تبدیل ۸۰٪ :

$$V_2 = F_{A_0} \int_{0.4}^{0.8} \frac{dX}{-r_A} = F_{A_0} \frac{h}{3} [f(X_0) + 4f(X_1) + f(X_r)]$$

$$X_0 = 0.4 \quad , \quad X_1 = 0.6 \quad , \quad X_r = 0.8$$

$$h = \frac{X_p - X_0}{r} = \frac{0.18 - 0.04}{2} = 0.07$$

$$V_r = F_{A_0} \frac{h}{r} \left[\frac{1}{-r_A(0.04)} + 4 \frac{1}{-r_A(0.06)} + \frac{1}{-r_A(0.18)} \right]$$

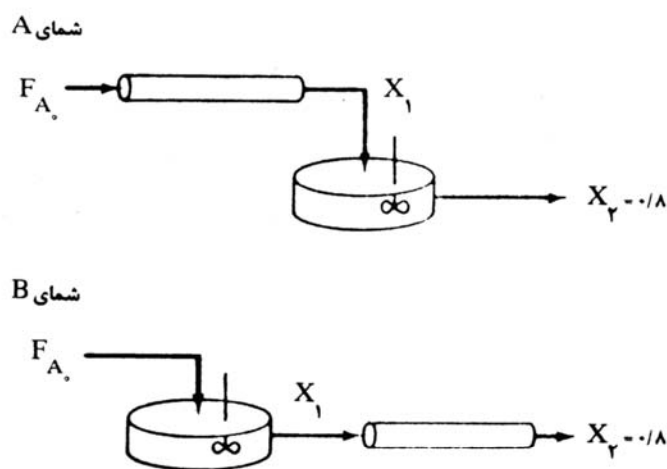
$$V_r = (0.1867 \frac{\text{mole}}{\text{sec}}) \left(\frac{0.07}{2} \right) [250 + 4(400) + 800]$$

$$V_r = 153 \text{ lit}$$

بنابراین حجم مجموعه عبارت کلی خواهد بود:

$$V = V_1 + V_r = 225 \text{ Liters} = 225 \text{ dm}^3$$

حالت نهائی می‌تواند ترکیبی از یک واکنشگاه CSTR و یک PFR به طور متوالی باشد. دو روش برای آرایش این حالت وجود دارد (شکل ۲۹). اگر اندازه هر کدام از واکنشگاهها ثابت باشد، بر حسب آنکه اولین واکنشگاه CSTR یا PFR است یک تبدیل نهائی متفاوت برای X_p بدست خواهد آمد. اگر تبدیلات در مناطق حدّ واسط و خروجی معین شده باشند، حجم‌های واکنشگاهی مشابه با مجموع آنها می‌تواند برای هر کدام از آرایش‌ها متفاوت باشد.



شکل ۲۹

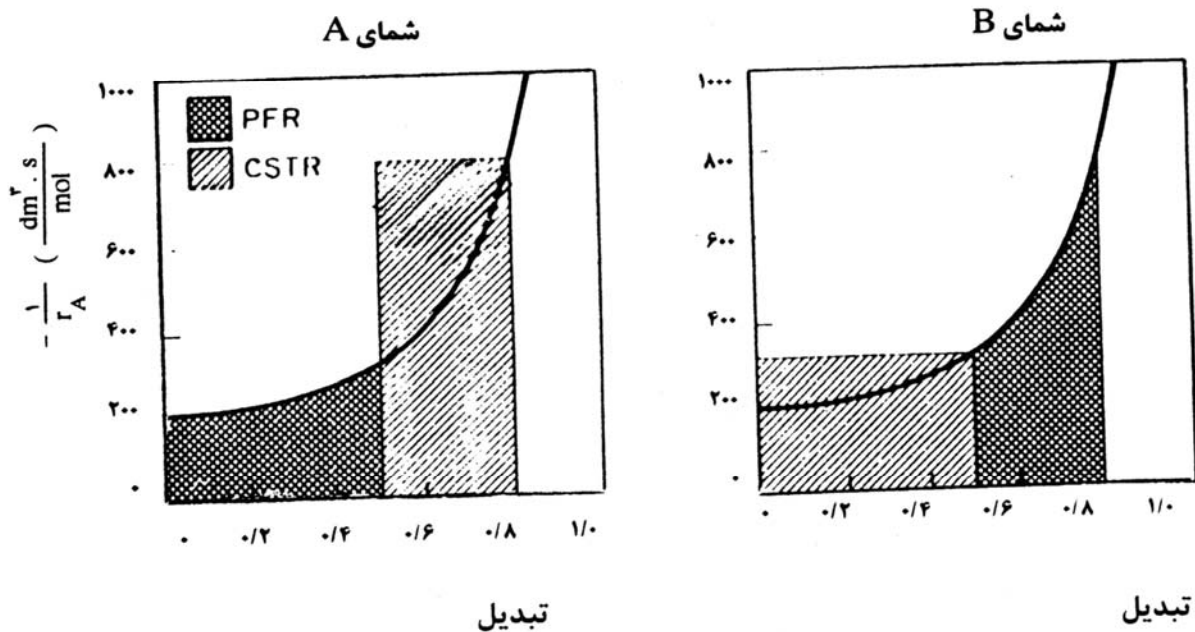
مثال ۶- مقایسه ترتیب در واکنشگاههای متوالی

حجم هر واکنشگاه و حجم کل نشان داده شده را در شکل (۲۹) بر اساس اطلاعات موجود در

جدول (۲) هنگامیکه تبدیل حد واسط ۵۰ درصد است حساب نمایید $(F_{A_0} = 0.1867 \frac{\text{mole}}{\text{Sec}})$

حل:

اگر با استفاده از شکل (۲۴)، شمای (۳۱) را رسم نمایم. در نتیجه، انتگرالهای طراحی معین می‌گردد:



شکل ۳۱

حالت الف)

$$\text{PFR: } F_{A_0} \frac{dX}{dV} = -r_A$$

با انتگرال‌گیری در فاصله مابین $X = 0$ و $X = 0.5$ خواهیم داشت:

$$V_1 = F_{A_0} \int_0^{0.5} \frac{dX}{-r_A} = F_{A_0} \frac{h}{3} [(f(X_0)) + 4f(X_1) + f(X_2)]$$

$$X_0 = 0, \quad X_1 = 0.25, \quad X_2 = 0.5$$

$$h = \frac{X_r - X_0}{r} = \frac{0.15 - 0}{r} = 0.125$$

$$V_1 = F_{A_0} \frac{0.125}{r} \left[\frac{1}{-r_A(0)} + 4 \frac{1}{-r_A(0.125)} + \frac{1}{-r_A(0.15)} \right]$$

$$V_1 = F_{A_0} \frac{0.125}{r} [189 + 4(211) + 30.3]$$

$$V_1 = 0.1867 \times 111$$

$$V_1 = 96/5 \text{ dm}^3 \text{ (liters)}$$

$$\text{CSTR : } V_r = F_{A_0} \frac{X_r - X_1}{-r_A} = 0.1867 (0.18 - 0.15) (800) = 2.08 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{ج}} = V_1 + V_r$$

$$V_{\text{ج}} = 96/5 + 2.08 = 20.4/5 \cong 20.5 \text{ dm}^3$$

(حالت ب)

$$\text{CSTR : } V_1 = F_{A_0} \frac{X_1}{-r_{A_1}} = 0.1867 (0.15) 30.3 = 131.4 \text{ dm}^3$$

$$\text{PFR : } V_r = F_{A_0} \int_{0.15}^{0.18} \frac{dX}{-r_A} = 0.1867 \frac{h}{r} \left[\frac{1}{-r_A(0.15)} + 4 \frac{1}{-r_A(0.165)} + \frac{1}{-r_A(0.18)} \right]$$

$$X_0 = 0.15 \quad , \quad X_1 = 0.165 \quad , \quad X_r = 0.18$$

$$h = \frac{X_r - X_0}{r} = \frac{0.18 - 0.15}{r} = 0.15$$

$$V_p = 0.1867 \frac{0.15}{3} [30.3 + 4(478) + 800]$$

$$V_p = 0.1867 \times 0.15 \times 3015 = 130.7 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{کل}} = 131.4 + 130.7 = 262.1 \cong 262 \text{ dm}^3$$

در حالت ب، حجم کل واکنشگاه برای تبدیل حد واسط ۵۰ درصد، مقدار کمتری بدست می‌آید. این نتیجه‌گیری در شکل (۳۱) نشان داده شده است. بنابر این همانطور که مشاهده می‌شود اندازه‌های نسبی واکنشگاه‌ها بستگی به مقدار تبدیل حد واسط در آنها خواهد داشت.

مثال‌های فوق نشان می‌دهد که اگر سرعت جریان مولی به واکنشگاه و سرعت واکنش به عنوان تابعی از میزان تبدیل در اختیار باشد می‌توان حجم لازم را برای رسیدن به تبدیل مورد نظر محاسبه کرد. سرعت واکنش نه تنها به تبدیل بلکه به غلظت‌های ابتدائی واکنشگرها، دما و فشار نیز بستگی دارد.

بنابر اطلاعات تجربی بدست آمده در آزمایشگاه که در جدول (۱) به عنوان $-r_A$ برای مقادیر X نشان داده شده است، تنها در مقیاس کلی برای واکنشگاه‌هایی قابل استفاده است که شرایط مشابه آزمایشگاهی اعم از دما، فشار و غلظت ابتدائی واکنشگرها را داشته باشند. این روابط مشروط، عموماً صحیح است و از اطلاعات آزمایشگاهی مستقیماً می‌توان برای تعیین اندازه واکنشگاه‌ها استفاده کرد. بدیهی است شرایط عملکرد در هر دو حالت باید کاملاً یکسان باشد.

بنابراین برای خواننده مهم است که بداند اگر سرعت واکنش به تنهایی به عنوان یک تابع از میزان تبدیل قابل دستیابی است $[-r_A = f(X)]$ و به کمک آن می‌توان برخی از محاسبات حدواسط و هم چنین طراحی انواع واکنشگاه‌های متفاوت یا ترکیبی از واکنشگاه‌های ترکیبی را انجام داد.

معمولاً اطلاعات آزمایشگاهی برای فرموله کردن قانون سرعت بکار رفته و سپس سرعت تبدیل واکنش با استفاده از وابستگی آن به قانون سرعت تعیین می‌گردد. در قسمت‌های قبل نشان داده شده است که با داشتن رابطه میان سرعت واکنش و میزان تبدیل می‌توان اندازه واکنشگاه‌های مختلف را بدست آورد. در فصول بعد خواهیم دید چگونه این ارتباط بین سرعت واکنش و میزان تبدیل از طریق قانون سرعت واستوکیومتری واکنش برقرار می‌گردد.

منابع و مأخذ

۱ - واکنشگاه های شیمیایی

نوشتهء دکتر مرتضی خسروی

۲ - طراحی راکتورهای شیمیایی

نوشتهء اولتا و لونشپیل

ترجمهء یوسف معتمد هاشمی

۳ - صراحی راکتورهای شیمیایی

نوشتهء دکتر مرتضی سهرابی