

# طراحی راکتور پیشرفته

مرجع: طراحی راکتورهای شیمیایی، لون اشپیل  
ترجمه دکتر سهرابی

**Ref.: Chemical Reaction Engineering, Levenspiel**

مدرس: یگانه داودبیگی

(جلسه هجدهم)

**مقدمات طرح راکتور برای واکنش‌های نامتجانس، بررسی سیستم‌های دوفازی  
(سیال-سیال یا سیال-جامد)**

در سیستم‌های نامتجانس دو مساله بسیار حائز اهمیت است:

۱. سرعت کلی مصرف‌شونده به دو عامل سینتیک واکنش و انتقال جرم بستگی دارد که باید با همدیگر ادغام شوند (انتقال جرم یا نفوذ در یک فاز)
۲. نحوه تماس و اختلاط و حرکت فازها در سیستم‌های دوفازی : در سیستم‌های متجانس دو نوع جریان (mixed و plug) در نظر می‌گیریم. در سیستم‌های ناهمگن هرکدام از سیالات ممکن است بصورت mixed جریان داشته باشد و هر سیالی که بصورت mixed باشد می‌تواند رفتار ماکرو یا میکرو داشته باشد. بنابراین انواع نحوه‌های تماس امکان‌پذیر است.

واکنش‌های شیمیایی همراه با انتقال جرم:

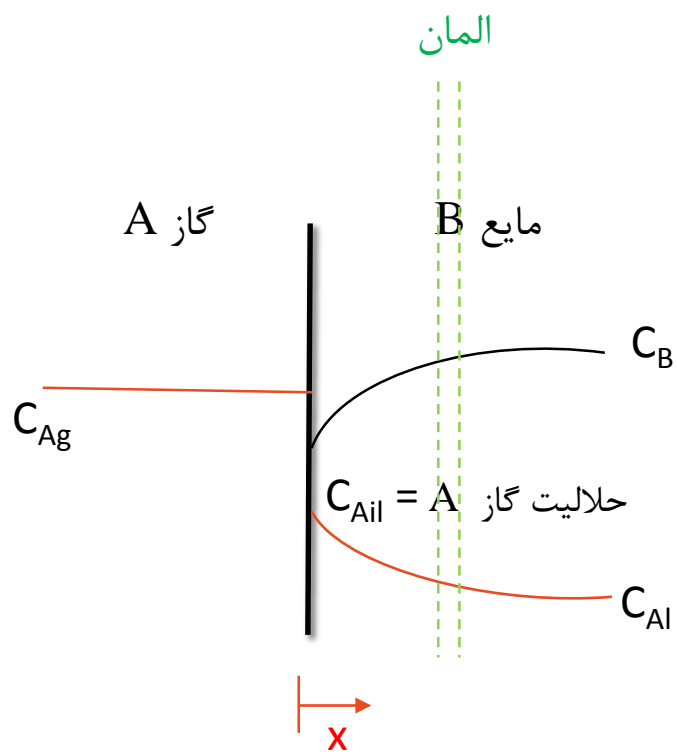
واکنش‌های دوفازی را از لحاظ مقایسه سرعت واکنش با سرعت انتقال جرم به سه دسته تقسیم می‌کنیم.

-واکنش‌های کند: واکنش‌های بسیار کند، کند و تا متوسط هم شامل می‌شود.

-واکنش‌های تند تا بسیار تند

-واکنش‌های آنی

واکنش‌های سیال-سیال کند: یعنی سرعت انتقال جرم یا نفوذ ترکیب شونده بسیار تندتر از سرعت واکنش شیمیایی ترکیب شوندگان می‌باشد. فرض کنید گاز A در مجاورت مایع B قرار می‌گیرد و واکنش در فاز متجانس B انجام می‌شود. A قبل از انجام واکنش باید در مایع حل شود. فرض می‌شود مایع B در فاز گاز نفوذ نمی‌کند. فرض: مقاومت در مقابل انتقال جرم در فاز گاز نداریم.



$$D \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + (-r_A) \quad \text{موازنه جرم بر روی المان در فاز مایع}$$

$$\text{If } (-r_A) = kC_A^n$$

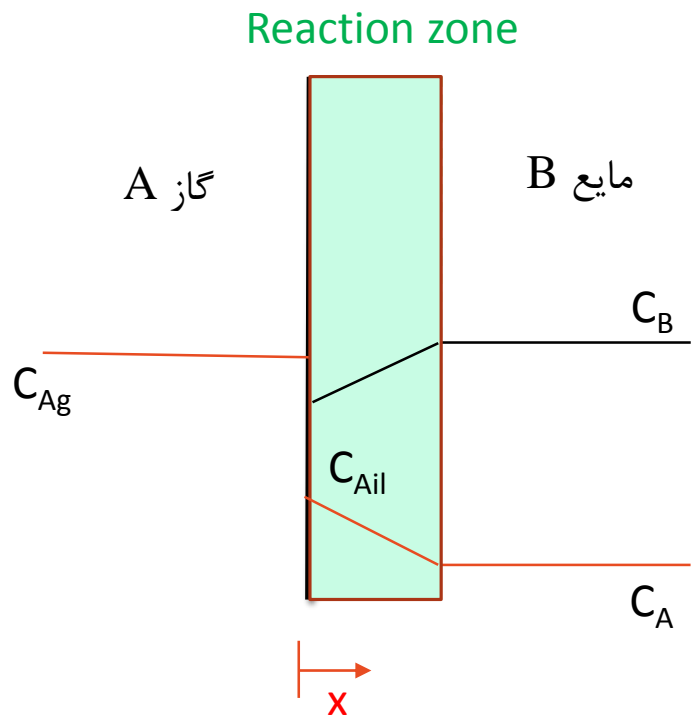
با فرض  $n=1$  و با حل تحلیلی خواهیم داشت:

$$C_{Al} = aC_{Ail}\sqrt{D \cdot k} \left[ kt + 0.5\operatorname{erf}\sqrt{kt} + \sqrt{\frac{kt}{\pi}} e^{-kt} \right] \quad \text{a: سطح انتقال جرم در واحد حجم مایع}$$

برای  $n>1$  مساله را باید به روش عددی حل کنیم.

واکنش‌های تند: یعنی ترکیب‌شوندگان نمی‌توانند برای مدت طولانی کنار همدیگر قرار گیرند (مقاومت در فاز گاز نداریم)

چنین سیستمی به دلیل تند بودن سرعت واکنش، سریع به شرایط پایا می‌رسد، بنابراین با فرض پایا بودن خواهیم داشت:



تجمع A نداریم  $S.S \rightarrow$

موازنه جرم برای یک المان در حوزه واکنش

$$\left\{ \begin{array}{l} D \cdot \frac{d^2 C_A}{dx^2} = (-r_A) \\ B.C. \left\{ \begin{array}{l} x = 0 \rightarrow C_{Al} = C_{Ail} \\ x = \infty \rightarrow C_A = 0, \frac{dC_A}{dx} = 0 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

برای حل این معادله به جهت سهولت یک تغییر متغیر در نظر می‌گیریم:

$$\varphi = \frac{dC_A}{dx} \rightarrow \frac{d\varphi}{dx} = \frac{d^2 C_A}{dx^2}$$

$$D \cdot \frac{d^2 C_A}{dx^2} = D \cdot \frac{d}{dx} \left( \frac{dC_A}{dx} \right) = D \cdot \frac{d}{dx} (\varphi) = D \cdot \frac{d\varphi}{dC_A} \cdot \frac{dC_A}{dx} = D \cdot \varphi \cdot \frac{d\varphi}{dC_A}$$

$$D \cdot \frac{d^2 C_A}{dx^2} = (-r_A) \rightarrow D \varphi \cdot \frac{d\varphi}{dC_A} = (-r_A) \rightarrow D \int \varphi \cdot d\varphi = \int (-r_A) \cdot dC_A$$

$$\rightarrow D \frac{\varphi^2}{2} = \int_0^{C_A} (-r_A) dC_A \rightarrow \varphi = \frac{dC_A}{dx} = - \star \sqrt{\frac{2}{D} \int_0^{C_A} (-r_A) \cdot dC_A}$$

★ چون تغییرات غلظت منفی است و زیر رادیکال مثبت است پس یک علامت منفی می‌گذاریم.

آن چیزی که در فاز B وارد می‌شود تماماً واکنش کرده بنابراین:

شامل سینتیک واکنش و انتقال جرم

$$\text{rate} = -D \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} = -D \varphi_{x=0} = D \sqrt{\frac{2}{D} \int_0^{C_{Ail}} (-r_A) \cdot dC_A}$$

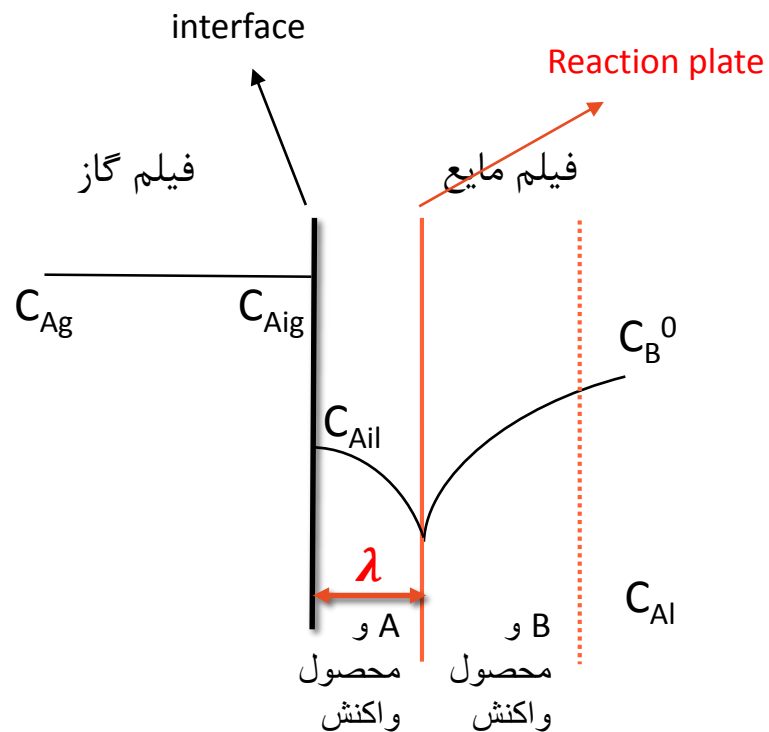
ریت واکنش هموزن A

$$\frac{\text{mole}}{\text{area} \times \text{time}} \text{ rate} = \sqrt{2D \int_0^{C_{Ail}} (-r_A) \cdot dC_A}$$

$$\frac{\text{mole}}{\text{volume} \times \text{time}} \text{ rate} = a \sqrt{2D \int_0^{C_{Ail}} (-r_A) \cdot dC_A}$$

$$H = \frac{C_{Ail}}{C_{Aig}} = \frac{C_{Ail}}{C_{Ag}} \quad \text{ضریب توزیع همان حلالیت } C_{Ail}$$

در اکثر موارد صفحه واکنش و interface بر روی همدیگر واقع هستند ولی هنگامی که مقدار فاز B محدود باشد صفحه واکنش شروع به حرکت می‌کند. Moving boundary



$$\text{موازنه جرم برای یک المان} \quad \left\{ \begin{array}{l} x < \lambda \rightarrow D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \\ x = \lambda \rightarrow D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} = \text{rate واکنش در سطح مشترک} \\ x > \lambda \rightarrow D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} = \frac{\partial C_B}{\partial t} \end{array} \right.$$

$$B.C. \begin{cases} x = 0, \forall t \rightarrow C_A = C_{Ail} \\ x = \infty, \forall t \rightarrow C_B = C_B^0 \\ t = 0, \forall x \rightarrow C_A = 0, C_B = C_B^0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{غلظت بالك} \\ \text{هنوز واکنش شروع نشده} \end{array}$$

حل معادله  $\rightarrow$  
$$\left\{ \begin{aligned} rate &= \frac{a \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \cdot C_{Ail}}{\operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_A}}} \\ \lambda &= 2\sqrt{\alpha t} \end{aligned} \right.$$
  $D_B$  در  $\alpha$  مستتر است

## مدل‌های مختلف سرعت واکنش‌های دوفازی:

اگر در سیستم مورد نظر واکنش شیمیایی همراه با انتقال جرم داشته باشیم دو حالت پیش می‌آید:

$$(-r_A)_{net} = \sum_{\text{مسیرهای مختلف}} (-r_A)_i$$

در پدیده‌های موازی

$$(-r_A) = (-r_A)_i = (-r_A)_1 = (-r_A)_2 = \dots$$

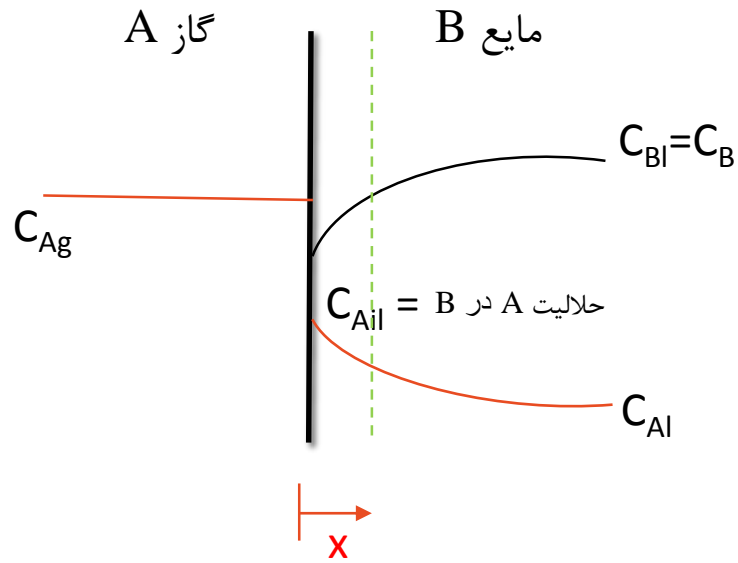
در پدیده‌های سری (در واکنش‌های نامتجانس)

مثلاً ماده  $A$  باید از یک فاز به فاز دیگر نفوذ کند و بعداً ترکیب شود. اگرچه ممکن است میزان (ریت) انتقال جرم  $A$  خیلی زیادتر از میزان مصرف  $A$  در واکنش شیمیایی باشد ولی در حالت پایا سرعت یا ریت این دو پدیده یکسان می‌شود به عبارتی ریت کلی توسط ریت پدیده آهسته کنترل می‌شود. مانند این است که یک اتوبان شلوغ داریم و سرعت همه وسایل نقلیه یکسان می‌شود (پتانسیل برای سرعت‌های بالاتر وجود دارد ولی همه آن‌ها به اندازه کمترین سرعت کم می‌شوند).

جهت ادغام معادلات سرعت ریت‌ها باید دارای ابعاد یکسان باشند که معمولاً بر واحد سطح تماس است.



همان واکنش بین  $A$  و  $B$  را در نظر بگیریم: گاز  $A$  وارد مایع  $B$  شده و در آن واکنش می‌دهد.



$$\text{ریت انتقال جرم در فاز مایع} = k_l(C_{Ail} - C_{Al}) \quad \frac{\text{mole}}{\text{area} \times \text{time}}$$

$$\text{ریت واکنش (قبلاً خواندیم)} = (-r_A'') = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_a C_A C_B \quad \frac{\text{mole}}{\text{area} \times \text{time}}$$

بر واحد سطح تماس

اگر بخواهیم ریت واکنش را بر مبنای واحد حجم بیان کنیم از سطح بر واحد حجم  $\left(a \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}\right]\right)$  استفاده می‌کنیم.

$$\text{ریت انتقال جرم بر واحد حجم مخلوط} = k_l \cdot a(C_{Ai} - C_{Al}) \quad \text{ریت واکنش بر واحد حجم} = (-r_A) = k_v C_A C_B$$

$$\text{در حالت پایا} \quad k_l \cdot a(C_{Ail} - C_{Al}) = k_v C_{Al} C_{Bl} \longrightarrow C_{Al} = \frac{k_l \cdot a C_{Ail}}{k_l \cdot a + k C_{Bl}} \longrightarrow (-r_A) = k C_{Al} C_{Bl} = \frac{k \cdot k_l \cdot a C_{Ail} \cdot C_B}{k_l \cdot a + k C_B}$$

معادله سرعت واکنش شامل جملات ثابت سینتیکی واکنش و ضریب انتقال جرم

$$(-r_A) = kC_{Al}C_{Bl} = \frac{k \cdot k_l \cdot aC_{Ail} \cdot C_B}{k_l \cdot a + kC_B}$$

دو حالت حدی:

- اگر واکنش شیمیایی کند باشد:

همان حالیت A در B که مقداری ثابت است.

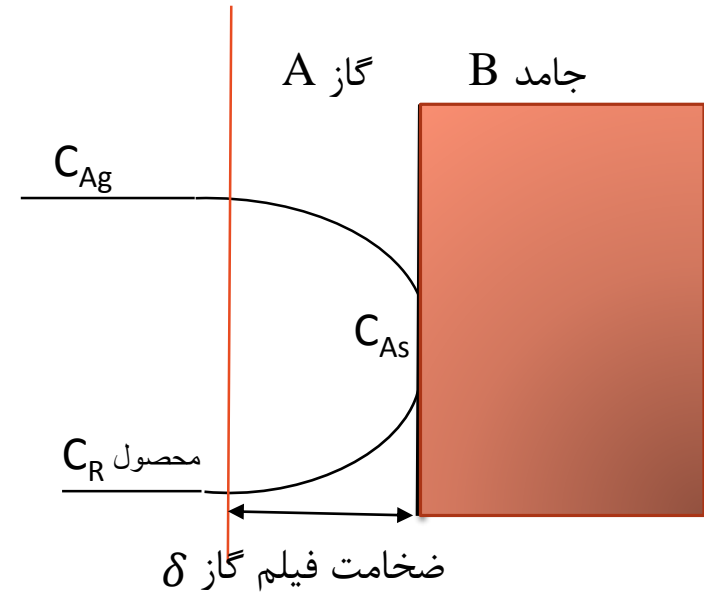
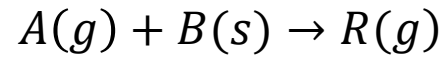
$$k_l \cdot a \gg kC_B \rightarrow (-r_A) = kC_{Ail}C_B$$

در واقع ترم انتقال جرم در معادله سرعت ظاهر نمی شود چون کنترل کننده، ریت کند است و فعل و انفعال بصورت **kinetic controlled** است.

- اگر واکنش شیمیایی تند باشد:

$$k_l \cdot a \ll kC_B \rightarrow k_l \cdot a(C_{Ail} - \overset{0}{C_{Al}}) = cte$$

فعل و انفعال بصورت **mass transfer controlled** است.



$$\text{ریت انتقال جرم} = \frac{D_A}{\delta} (C_{Ag} - C_{As}) = k_g (C_{Ag} - C_{As})$$

$$k_s \text{ ثابت سرعت بر مبنای سطح} \quad -r_A'' = k_s C_{As} \quad \text{ریت واکنش با فرض } n=1$$

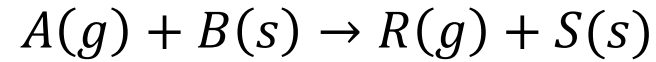
$$\text{در حالت پایدار} \quad k_g (C_{Ag} - C_{As}) = k_s C_{As} \rightarrow C_{As} = \frac{k_g}{k_g + k_s} C_{Ag}$$

$$\text{سرعت کلی واکنش بر مبنای غلظت قابل اندازه گیری} \quad k_s \left( \frac{k_g}{k_g + k_s} C_{Ag} \right) = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} C_{Ag}$$

مقاومت واکنش      مقاومت در فاز گاز

بصورت سری هستند

**مساله ۶ فصل ۱۱:** گاز محتوی A با یک جسم جامد نیمه بی‌نهایت B ترکیب می‌شود.



با پیشرفت واکنش سطح یا صفحه‌ای که واکنش در آن انجام می‌شود، به داخل جسم جامد نفوذ می‌کند و یک لایه از محصولات جامد را بر جای می‌گذارد.

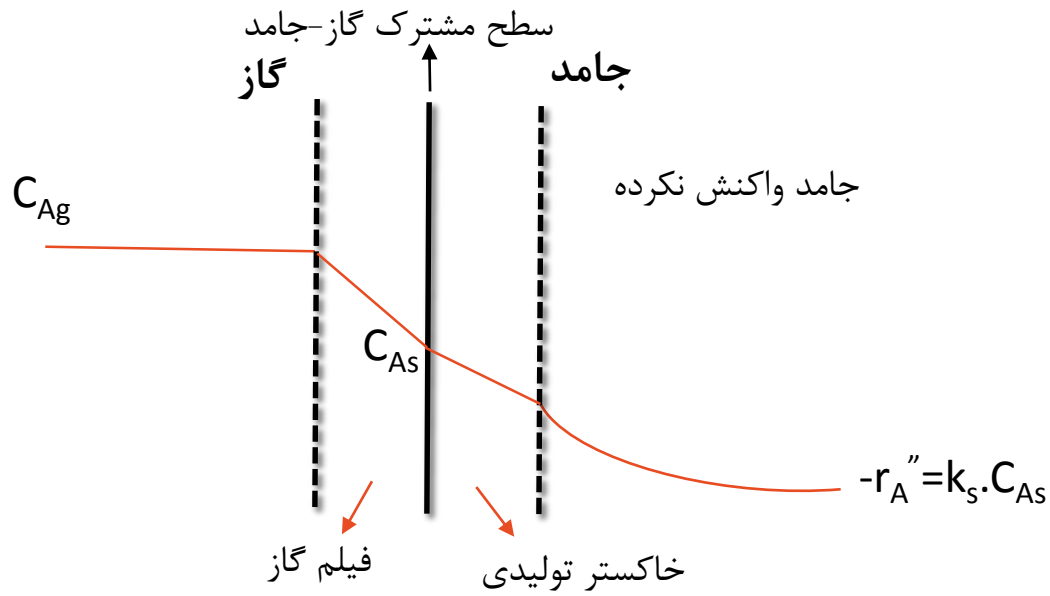
بنابراین در این تحول ۳ مقاومت سری: فیلم گاز-لایه جامد محصولات (خاکستر) و واکنش شیمیایی وجود دارد، سرعت افزایش ضخامت لایه خاکستر

متناسب است با سرعت واکنش در آن لحظه:

$$\frac{dl}{dt} = M(r'')$$

نشان دهید زمان لازم برای آنکه لایه خاکستر به ضخامت L برسد، برابر مجموع زمان‌هایی است که اگر هر یک از مقاومت‌ها به تنهایی عمل می‌کردند،

$$t_{actual} = t_{reaction\ alone} + t_{ash\ alone} + t_{film\ alone}$$



$$\text{میزان A منتقل شده به صفحه واکنش} = k_g(C_{Ag} - C_{As}) = \frac{D_e}{l}(C_{As} - C_{Ac}) = k_s C_{Ac} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{l}{D_e} + \frac{1}{k_s}} C_{Ag}$$

$$\frac{dl}{dt} = M(-r_A'') = \frac{MC_{Ag}}{\frac{1}{k_g} + \frac{l}{D_e} + \frac{1}{k_s}} \longrightarrow MC_{Ag} \int_{t=0}^t dt = \int_{l=0}^{l=L} \frac{l}{D_e} \cdot dl + \frac{1}{k_s} \int_{l=0}^{l=L} dl + \frac{1}{k_g} \int_{l=0}^{l=L} dl$$

$$\text{زمان اقامت جهت رسیدن به ضخامت L} \quad t_{total} = \frac{1}{MC_{Ag}} \left[ \left( \frac{l^2}{2D_e} \right) + \frac{L}{k_g} + \frac{L}{k_s} \right]$$

- اگر فیلم گاز کنترل کننده باشد (یعنی مقاومت گاز را داریم و مقاومت فلز در لایه واکنش را نداریم):

$$-r_A'' = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g} + \frac{l}{D_e} + \frac{1}{k_s}} = k_g \cdot C_{Ag}$$

$$\frac{dl}{dt} = M \cdot k_g \cdot C_{Ag} \rightarrow \int_0^L dl = M k_g C_{Ag} \int_0^t dt \rightarrow t_{film} = \frac{L}{M k_g C_{Ag}}$$

- اگر لایه خاکستر کنترل کننده باشد:

$$-r_A'' = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g} + \frac{l}{D_e} + \frac{1}{k_s}} = \frac{D_e \cdot C_{Ag}}{l}$$

$$\frac{dl}{dt} = \frac{M \cdot D_e \cdot C_{Ag}}{l} \rightarrow \int_{l=0}^L l \cdot dl = M D_e C_{Ag} \int_{t=0}^t dt \rightarrow t_{ash} = \frac{L^2}{2 M D_e C_{Ag}}$$

- اگر واکنش شیمیایی کنترل کننده باشد:

$$-r_A'' = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g} + \frac{l}{D_e} + \frac{1}{k_s}} = k_s \cdot C_{Ag}$$

$$\frac{dl}{dt} = M \cdot k_s \cdot C_{Ag} \rightarrow \int_0^L dl = M \cdot k_s \cdot C_{Ag} \int_0^t dt \rightarrow t_{Reaction} = \frac{L}{M k_s C_{Ag}}$$