

طراحی راکتور پیشرفته

مرجع: طراحی راکتورهای شیمیایی، لون اشپیل
ترجمه دکتر سهرابی

Ref.: Chemical Reaction Engineering, Levenspiel

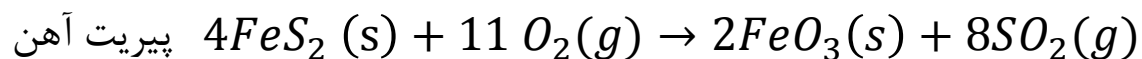
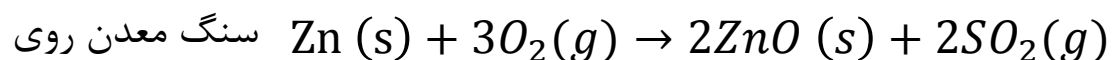
مدرس: یگانه داودبیگی

(جلسه نوزدهم)

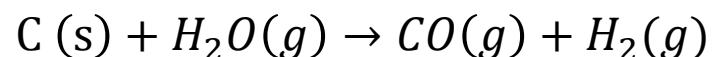
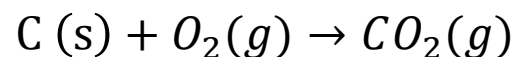
این مساله بر این اساس بود که قطعه B از یک طرف نامحدود است، در مثال‌های عملی جامد مورد نظر ما محدود می‌باشد. مثلاً کره که خود به دو حالت با دو مدل تقسیم‌بندی می‌شود:

- جسم کروی کاملاً compact است و اصلاً متخلخل نیست و گاز A و B بصورت سطحی واکنش کرده و مدل آن مانند مثال فوق است.
- جسم کروی B کاملاً متخلخل است. در این حالت A به داخل جامد B نفوذ کرده و واکنش در تمام حجم B انجام می‌شود. کل واکنش در کل حجم قطعه صورت می‌گیرد که این را، مدل پیش رونده گویند. اغلب واکنش‌های کاتالیستی به این صورت می‌باشند.

۱- لایه خاکستر به B چسبیده است پس کل حجم قطعه ثابت است. مثال:



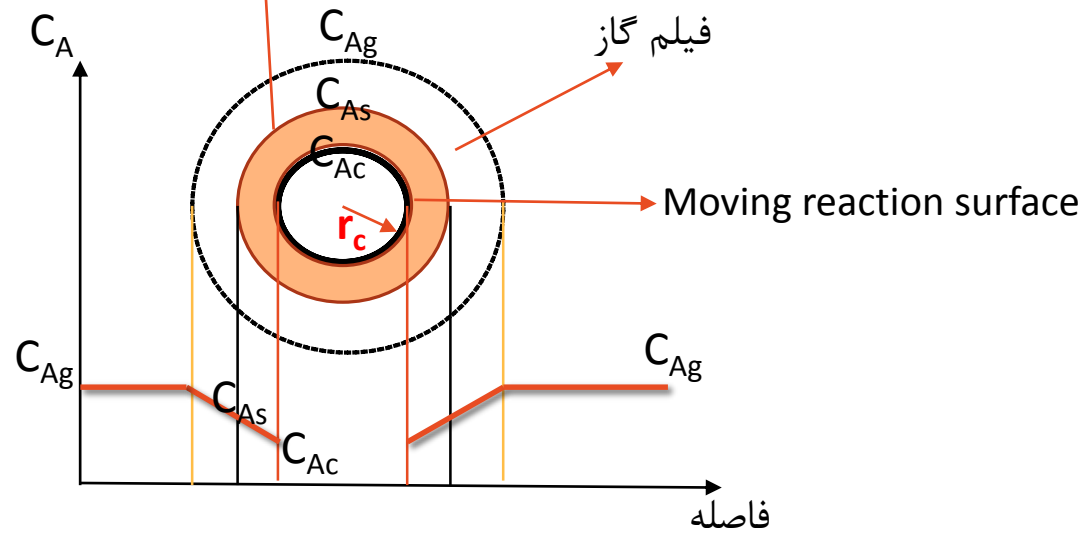
۲- لایه خاکستر یا محصولات واکنش از B جدا می‌شود و مقاومت فاز خاکستر را نداریم و حجم هسته یا قطعه کوچک می‌شود تا به صفر برسد. مثال:



مدل هسته ترکیب نشده برای جامدات کروی با ابعاد غیر قابل تغییر:

مانند سوختن آهن با اکسیژن

۳ مقاومت داریم:



محصول جامد $A + bB \rightarrow$ واکنش : فرض

در ادامه معادلات را در حالت ساده کننده، هنگامی که فقط یکی از مقاومت‌ها کنترل کننده باشد می‌نویسیم.

حالت ۱: وقتی نفوذ از میان فیلم گاز کنترل کننده سرعت واکنش باشد.

$\frac{\text{mole}}{\text{time}}$ میزان انتقال جرم $k_g S_{\text{external}}(C_{Ag} - \overset{0}{C_{As}}) = \frac{-dN_A}{dt}$ تعداد مول A واکنش کرده

$$\frac{dN_B}{dt} = b \frac{dN_A}{dt} = -b k_g (4\pi R^2) C_{Ag} \longrightarrow dN_B = -(4\pi R^2) \cdot b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \cdot dt$$

از طرفی $N_B = \frac{\rho_B \cdot V_B}{M_B} \rightarrow dN_B = \frac{\rho_B}{M_B} dV_B = \frac{\rho_B}{M_B} d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = \frac{4\pi\rho_B}{M_B} r_c^2 dr_c$

$$-\frac{\rho_B}{M_B R^2} \int_{r=R}^{r=r_c} r_c^2 dr_c = b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \int_0^t dt$$

حالت ۱: وقتی نفوذ از میان فیلم گاز کنترل کننده سرعت واکنش باشد.

تعداد مول A واکنش کرده $k_g S_{external} (C_{Ag} - \overset{0}{C_{As}}) = \frac{-dN_A}{dt}$ میزان انتقال جرم $\frac{\text{mole}}{\text{time}}$

$$\frac{dN_B}{dt} = b \frac{dN_A}{dt} = -b k_g (4\pi R^2) C_{Ag} \longrightarrow dN_B = -(4\pi R^2) \cdot b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \cdot dt$$

از طرفی $N_B = \frac{\rho_B \cdot V_B}{M_B} \rightarrow dN_B = \frac{\rho_B}{M_B} dV_B = \frac{\rho_B}{M_B} d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = \frac{4\pi\rho_B}{M_B} r_c^2 dr_c$

$$-\frac{\rho_B}{M_B R^2} \int_{r=R}^{r=r_c} r_c^2 dr_c = b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \int_0^t dt \longrightarrow t = \frac{\rho_B \cdot R}{3bM_B k_g \cdot C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3\right] \xrightarrow{\text{زمان مصرف کامل B}} \tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3bM_B k_g \cdot C_{Ag}}$$

$$1 - x_B = \frac{\text{مول (جرم یا حجم) B واکنش نکرده}}{\text{مول (جرم یا حجم) B اولیه}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

حالت ۲: وقتی نفوذ از میان لایه خاکستر کنترل کننده است:

قانون فیک برای یک المان کروی در داخل ash:

ضریب نفوذ در داخل جامد (مؤثر)

$$J_A = -D_e(4\pi r^2) \frac{dC_A}{dr}$$

تعداد مول A عبور کرده در واحد زمان

$$J_A \int_{r=R}^{r=r_c} \frac{dr}{r^2} = -4\pi D_e \int_{C_A=C_{Ag}}^{C_A=0} dC_A \quad \longrightarrow \quad J_A = \frac{C_{Ag}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) 4\pi D_e}$$

$$J_A = \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dV_B}{dt} = \frac{1}{b} \left(\frac{4\pi \rho_B r_c^2}{M_B} \right) \frac{dr_c}{dt}$$

تعداد مول A مصرفی در هر لحظه

حالت ۲: وقتی نفوذ از میان لایه خاکستر کنترل کننده است:

قانون فیک برای یک المان کروی در داخل ash:

ضریب نفوذ در داخل جامد (مؤثر)

$$J_A = -D_e(4\pi r^2) \frac{dC_A}{dr}$$

تعداد مول A عبور کرده در واحد زمان

$$J_A \int_{r=R}^{r=r_c} \frac{dr}{r^2} = -4\pi D_e \int_{C_A=C_{Ag}}^{C_A=0} dC_A \quad \longrightarrow \quad J_A = \frac{C_{Ag}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) 4\pi D_e}$$

$$J_A = \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dV_B}{dt} = \frac{1}{b} \left(\frac{4\pi \rho_B r_c^2}{M_B} \right) \frac{dr_c}{dt}$$

تعداد مول A مصرفی در هر لحظه

$$\left. \begin{aligned} J_A &= \frac{C_{Ag}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) 4\pi D_e} \\ J_A &= \frac{1}{b} \left(\frac{4\pi \rho_B r_c^2}{M_B} \right) \frac{dr_c}{dt} \end{aligned} \right\} -\frac{\rho_B}{M_B} \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 \cdot dr_c = b D_e C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$\longrightarrow t = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6b D_e M_B C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \xrightarrow{\text{زمان تبدیل کامل}} \tau = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6b D_e M_B C_{Ag}}$$

حالت سوم: وقتی واکنش شیمیایی کنترل کننده باشد.

$$\text{موازنه جرم} \quad -\frac{dN_A}{(4\pi r_c^2)dt} = k_s \cdot C_{Ag} = \frac{-\frac{1}{b} dN_B}{(4\pi r_c^2)dt}$$

$$k_s \cdot C_{Ag} = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{\rho_B}{bM_B} \cdot 4\pi r_c^2 \cdot \frac{dr_c}{dt} \quad \longrightarrow$$

حالت سوم: وقتی واکنش شیمیایی کنترل کننده باشد.

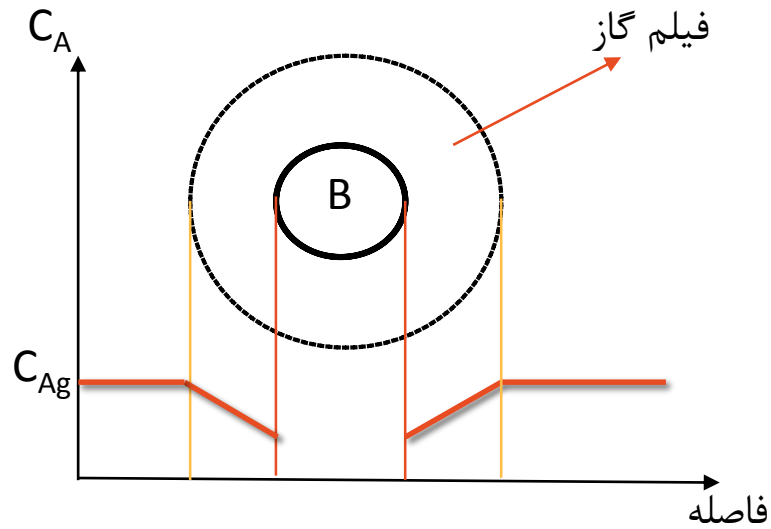
$$\text{موازنه جرم} \quad -\frac{dN_A}{(4\pi r_c^2)dt} = k_s \cdot C_{Ag} = \frac{-\frac{1}{b} dN_B}{(4\pi r_c^2)dt}$$

$$k_s \cdot C_{Ag} = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{\rho_B}{bM_B} \cdot 4\pi r_c^2 \cdot \frac{dr_c}{dt} \quad \longrightarrow \quad -\frac{\rho_B}{M_B} \int_{r_c=R}^{r_c=r_c} dr_c = b \cdot k_s \cdot C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$\longrightarrow t = \frac{\rho_B}{bk_s M_B C_{Ag}} (R - r_c) \quad \xrightarrow{\text{زمان تبدیل کامل}} \quad \tau = \frac{\rho_B \cdot R}{bk_s M_B C_{Ag}}$$

مدل هسته ترکیب نشده برای جامدات کروی کوچک شونده:

مانند سوختن کربن با اکسیژن



حالت ۱: وقتی واکنش شیمیایی کنترل کننده باشد:

مساله مانند حالت جامد با اندازه ثابت خواهد شد و همان معادلات صادق هستند (حالت سوم مورد قبلی)

حالت ۲: وقتی نفوذ از میان فیلم گاز کنترل کننده باشد:

$$k_g \cdot S_{ex} \cdot (C_{Ag} - C_{As}) = -\frac{dN_A}{dt}$$

میزان انتقال جرم

$$\frac{dN_B}{dt} = b \frac{dN_A}{dt} = -bk_g S_{ex} \cdot C_{Ag} = -bk_g (4\pi r^2) \cdot C_{Ag} \quad \star$$

$$dN_B = \frac{\rho_B}{M_B} \cdot dV_B = \frac{\rho_B}{M_B} \cdot d\left[\frac{4}{3}\pi r^3\right] = \frac{4\pi\rho_B}{M_B} r^2 \cdot dr \quad \star\star\star$$

از طرفی

$$\star\star\star \text{ و } \star \longrightarrow \frac{\rho_B}{M_B} r^2 dr = -bk_g r^2 C_{Ag} \cdot dt \quad \longrightarrow \quad \frac{\rho_B}{M_B} \int_{r=R}^{r=r} dr = -b \int k_g C_{Ag} \cdot dt$$

$$\text{حالت کلی} \quad \frac{k_g \cdot d_p \cdot y}{D} = 2 + 0.6Sc^{\frac{1}{2}}$$

$$k_g = \frac{2D}{d_p \cdot y} = \frac{D}{r \cdot y}$$

هنگامی که قطعه کوچک باشد و رژیم استوکس برقرار باشد (سیال خیلی آرام از روی ذره عبور کند). معادله ساده می‌شود:

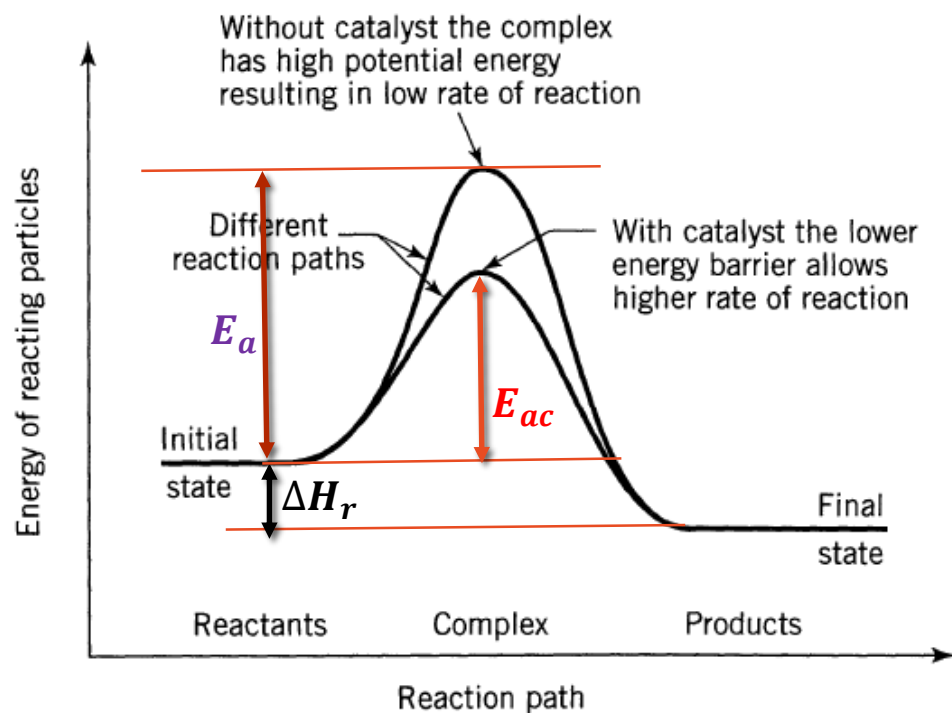
$$\frac{\rho_B}{M_B} dr = \frac{-bDC_{Ag}}{r \cdot y} \cdot dt \quad \longrightarrow \quad \int_{r=R}^r r \cdot dr = -\frac{-bC_{Ag} \cdot M_B \cdot D}{\rho_B \cdot y} \int_0^t dt \quad \longrightarrow \quad t = \frac{\rho_B \cdot y \cdot R^2}{2bC_{Ag} \cdot M_B \cdot D} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]$$

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot y \cdot R^2}{2bC_{Ag} \cdot M_B \cdot D} \quad \text{زمان از بین رفتن کامل}$$

واکنش‌های کاتالیزوری جامد (کاتالیزورهای هتروژن)

تعریف کاتالیزور: کاتالیزور ماده‌ای است که امکان افزایش سرعت یک واکنش شیمیایی را می‌دهد بدون آنکه خود در جریان واکنش مصرف یا تولید شود.

کاتالیزور با ارائه یک مکانیزم متفاوت مسیر طی شده توسط واکنش را سهل‌تر کرده و باعث سریع‌تر شدن واکنش می‌شود.



اثر کاتالیزور $\Rightarrow E_a \downarrow \Rightarrow k = k_0 e^{-E_a/RT} \uparrow$

* کاتالیزور نمی‌تواند ΔH را عوض کند یعنی ثابت تعادل را جابجا کند فقط زودتر به تعادل می‌رسیم.

تقسیم‌بندی کاتالیزورها:

کاتالیست‌ها را می‌توان به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم نمود.

کاتالیزور همگن: وقتی که کاتالیزور و مواد واکنش‌دهنده همه در یک فاز باشند.

کاتالیزور ناهمگن: وقتی که کاتالیزور و مواد واکنش‌دهنده حداقل در دو فاز مجزا باشند که این دو فاز معمولاً جامد-مایع یا گاز-جامد است.

مکانیسم یک فرایند کاتالیستی ناهمگن: سیکل کامل یک واکنش کاتالیستی شامل پنج مرحله سری می‌باشد.

۱. نفوذ مواد اولیه واکنش از فاز سیال به سوی سطح کاتالیزور (فرایند انتقال جرم) (*Diffusion*)
 ۲. جذب مواد اولیه واکنش بر روی کاتالیزور (*Adsorption*)
 ۳. واکنش شیمیایی مواد اولیه در سطح کاتالیزور (*Reaction*)
 ۴. دفع محصولات یا فراورده‌های واکنش از سطح کاتالیزور (*Desorption*)
 ۵. نفوذ محصولات واکنش از سطح کاتالیزور به سوی فاز سیال (*Diffusion*)
- پدیده‌های سطحی یا پدیده‌های فیزیکوشیمیایی {

خود نفوذ مولکولی شامل دو مرحله است: } نفوذ از بالک به سطح خارجی دانه کاتالیزور (*External Diffusion*)
نفوذ داخل حفره‌ها و میکرو حفره‌ها (*Internal Diffusion*)

جذب سطحی خود بر دو نوع است: } جذب سطحی شیمیایی: پیوند کووالانسی *Chemisorption* یا *Chemical adsorption*
جذب فیزیکی: یعنی پیوند از نوع انواع نیروهای الکترواستاتیکی یا واندروالس است *Physical adsorption* یا *physisorption*

هر کدام از این مراحل می‌توانند کنترل‌کننده مصرف مواد اولیه باشند (کندترین مرحله عامل کنترل‌کننده است)
مقاومت‌های فیلم گاز و واکنش سطحی را می‌توان به طور مجزا از یکدیگر بررسی کرد. ولی مقاومت نفوذ به داخل خلل و فرج را نمی‌توان مستقیماً بررسی کرد.

کاتالیزورها معمولاً فلزات گرانبهایی هستند. اشکال آنها عدم تخلخل است. برای اینکه میزان مصرفشان را کم کنیم باید سطح بر واحد حجم زیادی داشته باشند. لذا از یک جامد متخلخل با سطح ویژه زیاد مثل Al_2O_3 استفاده کرده که اصطلاحاً به آن پایه کاتالیزور می‌گوییم و سپس فلز را به صورت لایه‌ای نازک بر روی پایه رسوب می‌دهند. مثل آبکاری.

به نقاطی که مولکول گاز در اثر تماس با آنها جذب سطحی شده و دچار تغییر انرژی می‌شود نقاط فعال گویند.