

طراحی راکتور پیشرفته

مرجع: طراحی راکتورهای شیمیایی، لون اشپیل
ترجمه دکتر سهرابی

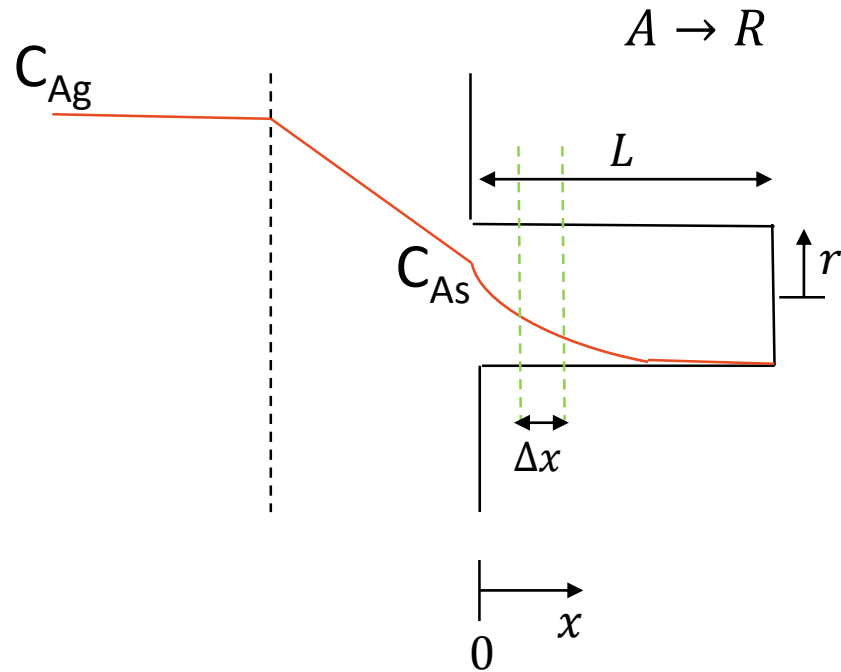
Ref.: Chemical Reaction Engineering, Levenspiel

مدرس: یگانه داودبیگی

(جلسه بیست و یکم)

هنگامی که مقاومت در برابر نفوذ جرم به حفره‌های کاتالیزور اهمیت یابد:

یک حفره از یک کاتالیزور را در نظر می‌گیریم. بهتر است این حفره را بصورت یک استوانه توخالی در نظر بگیریم (شعاع r و طول L).



فرض: در انتهای حفره واکنش نداریم.

فرض کنید واکنش $A \rightarrow R$ در شرایط ایزوترمال انجام می‌شود.

$$(-r_A'') = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_s \cdot C_A$$

ثابت سرعت به ازای سطح کاتالیزور (طول بر زمان)

می‌خواهیم پروفایل غلظت A را در داخل حفره بدست آوریم. (معادلات مانند تعیین تغییرات دما در پره‌هاست).

$$\text{موازنه جرم (مول) برای المان در حالت پایا} \quad -D \cdot \frac{dC_A}{dx} \bigg|_x (\pi r^2) - \left(-D \cdot \frac{dC_A}{dx} \right) \bigg|_{x+dx} (\pi r^2) = k_s \cdot C_A (2\pi r dx)$$

این معادلات را بر اساس وزن کاتالیزور، حجم کاتالیزور و ... نیز می‌توان نوشت. به عنوان مثال اگر بر اساس حجم بنویسیم:

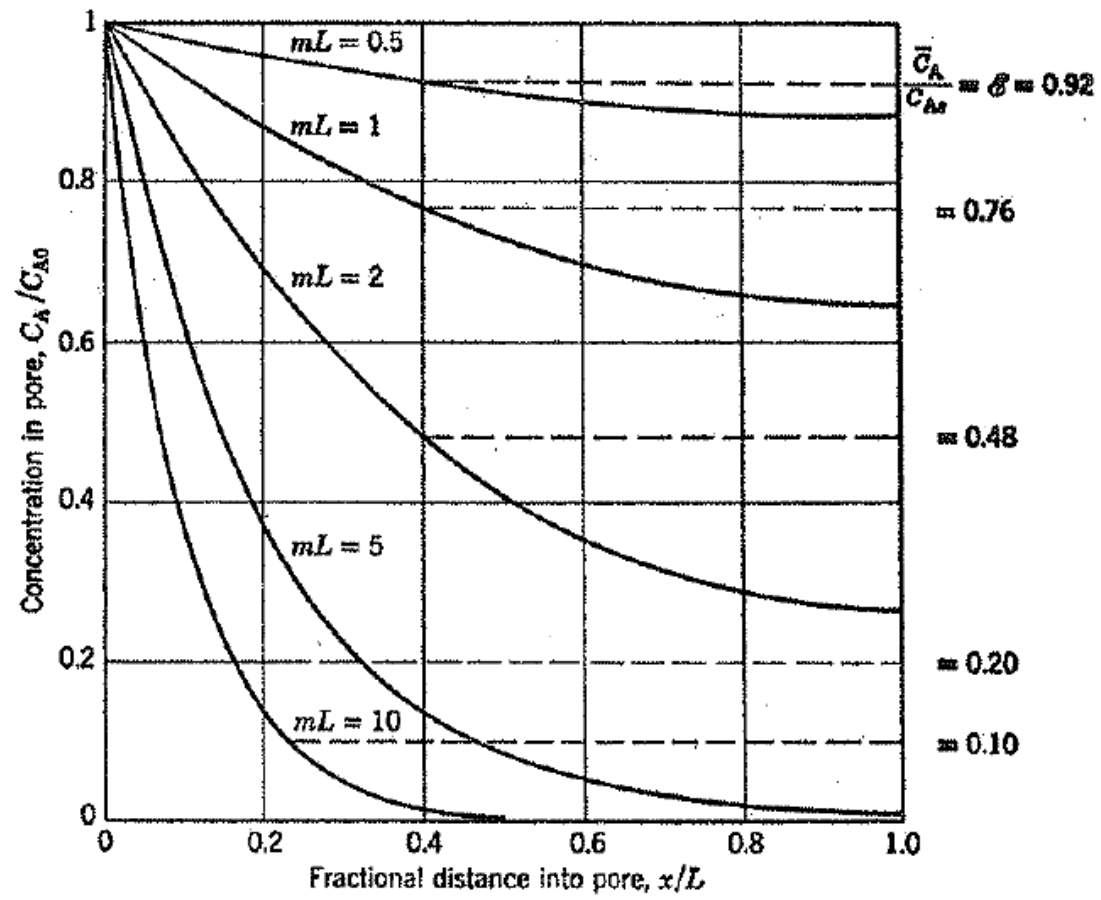
$$\frac{dN_A}{dt} = k_s \cdot S \cdot C_A = k_v \cdot V \cdot C_A \quad k_s = k_v \cdot \frac{V}{S} = \frac{\pi r^2 dx}{2\pi r dx} \cdot k_v = \frac{r}{2} \cdot k_v$$

$$\text{معادله دیفرانسیل} \quad \frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k_v}{D} \cdot C_A = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{معادله مشخصه} \quad Dm^2 - k_v = 0$$

$$m = \pm \sqrt{k/D} \quad \rightarrow \quad C_A = M_1 \cdot e^{\sqrt{\frac{k_v}{D}} \cdot x} + M_2 \cdot e^{-\sqrt{\frac{k_v}{D}} \cdot x} \quad B.C. \begin{cases} x=0 & C_A = C_{As} \\ x=L & \frac{dC_A}{dx} = 0 \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \frac{C_A(x)}{C_{As}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}}$$

$$\frac{C_A(x)}{C_{As}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL}$$

$$mL = \sqrt{\frac{k_v}{D}} \cdot L \equiv \text{Thiele module} = \phi \quad \text{که در آن } mL \text{ یک کمیت بدون بعد است.}$$



هرچه mL بیشتر باشد، غلظت در داخل حفره کمتر است.

جهت دستیابی به معیاری از اثر مقاومت نفوذ حفره‌ای در کاهش سرعت کلی واکنش از کمیت ضریب تاثیر ε (ضریب کارایی) استفاده می‌کنیم (مانند راندمان پره در انتقال حرارت)

سرعت واقعی، در داخل حفره چون غلظت یک مقدار ثابتی نیست بنابراین یک مقدار متوسط تعریف می‌کنیم. سرعت متوسط

$$\varepsilon = \text{Effectiveness factor} = \frac{\text{سرعت واکنش وقتی نفوذ حفره‌ای موجود باشد (سرعت واقعی واکنش در حفره)}}{\text{سرعت واکنش اگر نفوذ حفره‌ای مطرح نباشد}} = \frac{(-r_A)}{(-r_A)_s} = \frac{(\overline{-r_A})}{(-r_A)_s}$$

سرعت هنگامی که تمام سطح توسط غلظت C_{As} اشغال شده باشد.

$$\varepsilon = \frac{(\overline{-r_A})}{(-r_A)_s} = \frac{\frac{1}{L} \int_0^L k_s \cdot C_{A(x)} \cdot dx}{k_s \cdot C_{As}} = \frac{\overline{C_{A(x)}}}{C_{As}} = \frac{\int_0^L \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} dx}{L}$$

برای واکنش درجه یک:

$$\longrightarrow \varepsilon = \frac{\tanh mL}{mL} = (\phi = mL) \text{ تابعی از ضریب تیل}$$

دو حالت حدی داریم: (صفحه بعد)

دو حالت حدی داریم:

۱. اگر ضریب تیل کم باشد.

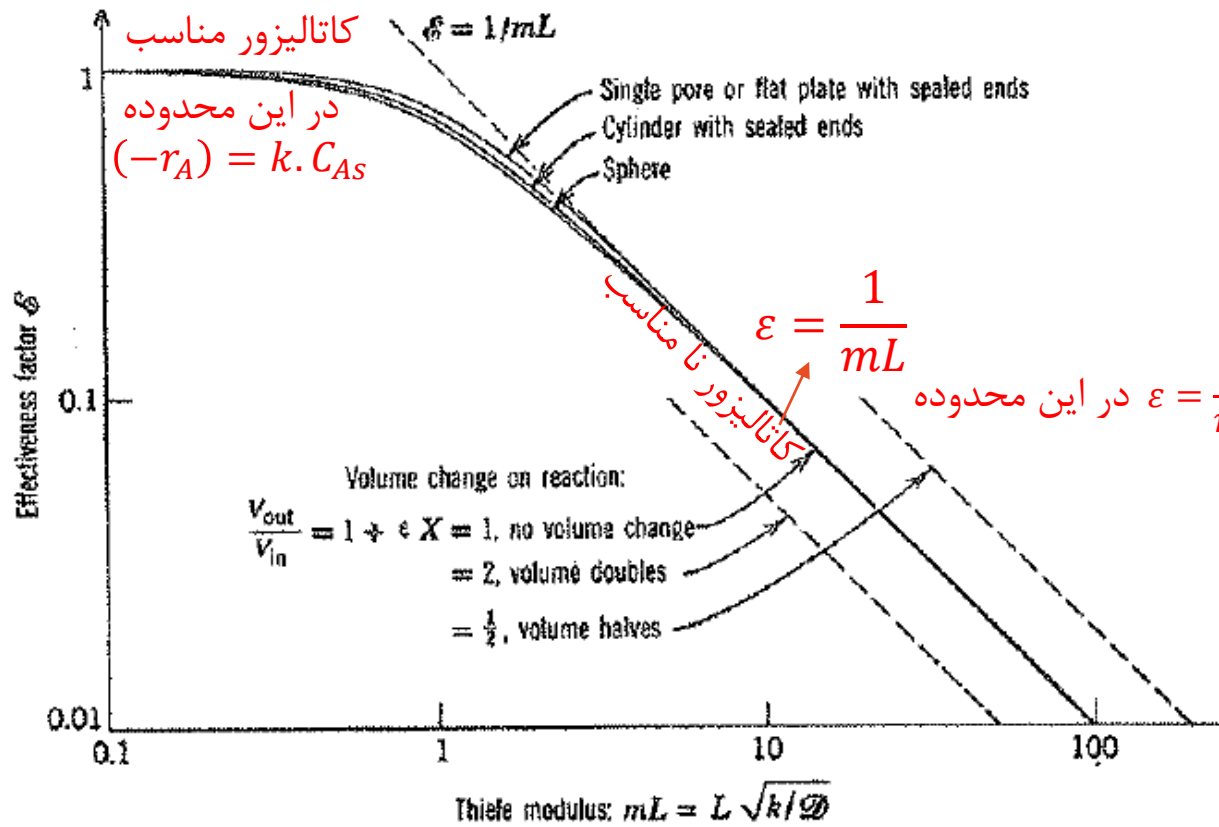
$$\begin{cases} \phi = mL \rightarrow 0 \\ mL < 0.5 \end{cases} \quad \therefore \tan mL = mL \rightarrow \varepsilon = 1 \rightarrow \overline{C_A} = C_{As}$$

غلظت در طول حفره ثابت است. در اصطلاح: مقاومت در مقابل نفوذ حفره‌ای وجود ندارد.

۲. اگر ضریب تیل زیاد باشد

$$\begin{cases} \phi \rightarrow \infty \\ mL > 5 \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \therefore \tan mL \cong 1 \rightarrow \varepsilon = \frac{1}{mL} \rightarrow \log \varepsilon = -\log mL$$
$$\begin{cases} mL \rightarrow \infty \\ \varepsilon \rightarrow 0 \end{cases}$$

در این حالت مقاومت شدید در برابر نفوذ حفره‌ای داریم.



هنگامی که مقاومت در برابر نفوذ زیاد باشد.

تعمیم: در حالت کلی ضریب یا مدول تیل بصورت زیر تعریف می شود:

$$\phi = mL = \frac{(-r_A'').L}{\left[2D \int_{C_{Ae}}^{C_{As}} (-r_A'') dC_A\right]^{1/2}}$$

ریت واکنش بر اساس حجم کاتالیزور

نتایج حاصل از یک حفره منفرد را می‌توان بطور تقریبی برای سایر دانه‌های کاتالیزور با شکل‌های هندسی مختلف نیز بکار برد ولی دو پارامتر را باید تصحیح نمود: یکی طول مشخصه کاتالیزور:

$$\text{طول مشخصه کاتالیزور} = L = \frac{V}{S} = \frac{\text{حجم دانه کاتالیزور}}{\text{سطح خارجی دانه کاتالیزور}}$$

تمرین: طول مشخصه را برای کاتالیزورهای کروی و استوانه‌ای با قطر d و صفحه‌ای مسطح با پهنای d بدست آورید

مورد دیگری که باید عوض کنیم: ضریب نفوذ مولکولی گاز در حفره کاتالیزور (D)، تبدیل به ضریب نفوذ موثر سیال در جامد متخلخل (D_e) می‌شود که بصورت تجربی برای جامدات و سیالات مختلف اندازه‌گیری شده و در مراجع موجود است.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 \quad \text{مخلوط}$$

↓ ↓
جزء حجمی قطعات مختلف کاتالیزور

اگر مخلوطی از دانه‌های کاتالیزور به ابعاد مختلفی داشته باشیم:

مثال: نفوذ همراه با واکنش شیمیایی در یک کاتالیزور متخلخل کروی:

$$\left(+D_e(4\pi r^2) \frac{dC_A}{dr} \right)_{r+dr} - \left(+D_e(4\pi r^2) \frac{dC_A}{dr} \right)_r = k_v C_A (4\pi r^2 dr) \quad \longrightarrow \quad \frac{d}{dr} \left[D_e r^2 \frac{dC_A}{dr} \right] = k_v r^2 C_A = k_s \cdot a_v \cdot r^2 \cdot C_A$$

$$\longrightarrow D_e \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = k_s \cdot a_v \cdot C_A \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} D_e \cdot \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} = k_s \cdot a_v \cdot C_A \\ r = R \rightarrow C_A = C_{As} \\ r = 0 \rightarrow \frac{dC_A}{dr} = 0 \end{cases}$$

تغییر متغیر $\frac{C_A(r)}{C_{As}} = \frac{f(r)}{r} \rightarrow \frac{d^2 f}{dr^2} - \left(\frac{k_s \cdot a_v}{D_e} \right) f = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{C_A(r)}{C_{As}} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\sinh \sqrt{\frac{k_s \cdot a_v}{D_e}} \cdot r}{\sinh \sqrt{\frac{k_s \cdot a_v}{D_e}} \cdot R}$

$$\frac{C_A(r)}{C_{As}} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\sinh \left[\sqrt{\frac{k_s \cdot a_v}{D_e}} \cdot \frac{R}{3} \cdot \frac{3}{R} \cdot r \right]}{\sinh \left[\sqrt{\frac{k_s \cdot a_v}{D_e}} \cdot 3 \cdot \frac{1}{3} \cdot R \right]} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\sinh \left[3\phi \cdot \frac{r}{R} \right]}{\sinh[3\phi]}$$

$$\phi = \sqrt{\frac{k_v}{D_e}} \cdot L = \sqrt{\frac{k_v}{D_e}} \cdot \frac{R}{3} \quad \text{برای کره}$$

تعیین مقاومت‌های کنترل‌کننده در واکنش کاتالیستی و معادله سرعت:

۱. مقاومت فیلمی (نفوذ خارج دانه‌ای):

میزان درصد تبدیل یا غلظت A خروجی را در این نوع راکتور اندازه می‌گیریم. اگر با تغییر سرعت چرخش کاتالیزور X_A ثابت ماند یعنی مقاومت فیلمی نداریم، اگر X_A متغیر بود یعنی مقاومت فیلم داریم. چون سرعت چرخش Re را عوض می‌کند و تغییر Re ضریب انتقال جرم را عوض می‌کند. در راکتور معمولی دبی گاز را عوض کنیم به شرطی که زمان اقامت ثابت بماند اگر X_A عوض شود مقاومت داریم. معمولاً مقاومت در گاز نداریم یعنی گاز به خوبی نفوذ می‌کند.

۲. مقاومت حفره‌ای (نفوذ داخل دانه‌ای):

اگر مقاومت فیلمی ناچیز باشد یعنی نفوذ خارج دانه‌ای خوب انجام گیرد به راحتی می‌توان مقاومت حفره‌ای را تعیین کرد.

$$C_{Ag} = C_{As}$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \frac{(-r_A''')}{k_v \cdot C_{As}} = \frac{(-r_A''')}{k_v \cdot C_{Ag}} \\ \phi^2 &= (mL)^2 = \frac{k_v}{D_e} \cdot L^2 \end{aligned} \right\} \text{در هم ضرب} \quad \frac{(-r_A''') \cdot L^2}{D_e \cdot C_{Ag}} = \varepsilon (mL)^2$$