

طراحی راکتور پیشرفته

مرجع: طراحی راکتورهای شیمیایی، لون اشپیل
ترجمه دکتر سهرابی

Ref.: Chemical Reaction Engineering, Levenspiel

مدرس: یگانه داودبیگی

(جلسه بیست و دوم)

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.

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

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

برای واکنش درجه اول در حالت حدی داریم:

الف) مقاومت ناچیز در برابر نفوذ حفره‌ای:

$$\begin{matrix} \varepsilon \rightarrow 1 \\ mL < 1 \end{matrix} \longrightarrow \frac{(-r_A''') \cdot L^2}{D_e \cdot C_{Ag}} < 1$$

سمت چپ در آزمایشگاه قابل اندازه‌گیری است. اگر کوچک‌تر از یک بود مقاومت داخل دانه‌ای نداریم.

اگر دو بستر از قطعات کاتالیزور به اندازه‌های R_1 و R_2 داشته باشیم و در شرایط یکسان ریت‌ها را اندازه بگیریم:

برای دانه به قطر R_1

$$\frac{(-r_A''')_1}{(-r_A''')_2} = \frac{k_v \cdot C_{Ag} \cdot \varepsilon_1}{k_v \cdot C_{Ag} \cdot \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{1}{1} = 1$$

برای دانه به قطر R_2

برای واکنش درجه یک اگر دانه‌های کاتالیزور را عوض کردیم و سرعت واکنش (قابل اندازه‌گیری) تغییر نکرد، پس مقاومت در برابر نفوذ داخل دانه‌ای نداریم.

$$\varepsilon \rightarrow \frac{1}{mL} \longrightarrow \frac{(-r_A''') \cdot L^2}{D_e \cdot C_{Ag}} > 1$$

ب) مقاومت شدید در برابر نفوذ حفره‌ای:

سمت چپ را اندازه می‌گیریم اگر بزرگتر از یک شد: مقاومت شدیدی داریم.

حال اگر دو بستر از قطعات مختلف کاتالیزور به اندازه‌های R_1 و R_2 داشته باشیم و تحت شرایط یکسان ریت‌ها را اندازه بگیریم، داریم:

$$\frac{(-r_A''')_1}{(-r_A''')_2} = \frac{k_v \cdot C_{Ag} \cdot \varepsilon_1}{k_v \cdot C_{Ag} \cdot \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{1/(mL)_1}{1/(mL)_2} = \frac{L_2}{L_1} = \frac{R_2}{R_1} \quad \text{واکنش درجه ۱}$$

بنابراین اگر سرعت واکنش با اندازه کاتالیزور نسبت عکس داشت مقاومت شدید حفره‌ای داریم.

در اکثر کاتالیزورها این حالت را داریم.

حال اگر فعل و انفعال از درجه n باشد و مقاومت شدید حفره‌ای داشته باشیم:

$$(-r_A''') = k_v \cdot \bar{C}_A^n = k_v \cdot \varepsilon \cdot C_{As}^n = k_v \cdot C_{Ag}^n \cdot \varepsilon = k_v \cdot C_{Ag}^n \cdot \frac{1}{mL} = k_v \cdot C_{Ag}^n \cdot \frac{[2D_e \cdot k_v \cdot C_{Ag}^{n+1} / n + 1]}{k_v \cdot C_{Ag}^n \cdot L}$$

$$(-r_A''') = \left(\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k_v \cdot D_e}{L^2} \right)^{1/2} \cdot C_{Ag}^{\frac{n+1}{2}}$$

بنابراین واکنش درجه n هنگامی که مقاومت شدید حفره‌ای داریم مانند یک واکنش از درجه $\frac{n+1}{2}$ با ثابت سرعت ظاهری $k_{obs.} = \left(\frac{2}{n+1} \cdot \frac{k_v \cdot D_e}{L^2} \right)^{1/2}$ ★ مشاهده می‌شود.

$$\text{از طرفی} \begin{cases} k_v = k_{v0} \cdot e^{-\frac{E_{true}}{RT}} \\ D_e = D_{e0} \cdot e^{-\frac{E_{diff}}{RT}} \end{cases}$$

* وقتی تغییرات دما زیاد نباشد رابطه آرنیوس برای ضریب نفوذ نیز صادق است.

$$\star \longrightarrow \frac{d \ln k_{v(obs.)}}{dT} = \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dT} (\ln k_v) + \frac{d}{dT} (\ln D_e) \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{E_{true}}{RT^2} + \frac{E_{diff}}{RT^2} \right]$$

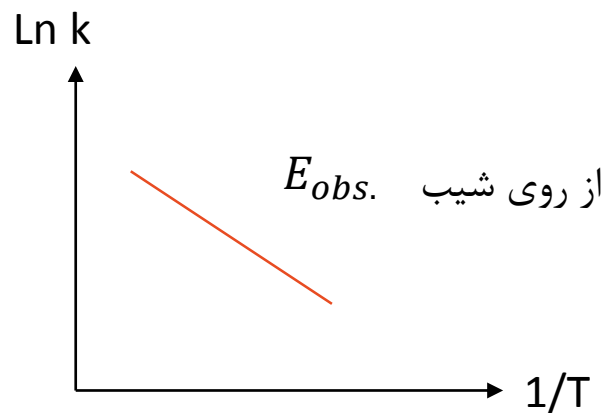
$$k_{v(obs.)} = k_{v0(obs.)} \cdot e^{-\frac{E_{obs.}}{RT}} \rightarrow \frac{d \ln [k_{v(obs.)}]}{dT} = \frac{E_{obs.}}{RT^2}$$

$$\longrightarrow E_{obs.} = \frac{E_{true} + E_{diff}}{2}$$

$$E_{diff} \ll E_{true} \longrightarrow E_{obs.} \cong \frac{1}{2} E_{true}$$

در دماهای معمولی و برای واکنش‌های گاز-جامد

پس برای اینکه ببینیم مقاومت حفره‌ای داریم یا نه، ریت را در آزمایشگاه تعیین می‌کنیم.



از مراجع برای واکنش مورد نظر E_{true} و n را استخراج نمود.

اگر انرژی اکتیواسیون‌ها با هم مساوی نباشند مقاومت شدید در برابر نفوذ حفره‌ای داریم.

اثرات حرارتی حین واکنش:

در واکنش‌های سریع که حرارت آزاد شده و یا جذب شده در دانه‌های کاتالیست را نمی‌توان با شدت لازم خارج کرد تا دمای دانه‌ها نزدیک به دمای سیال باقی بماند، اثرات حاصل از ثابت ماندن درجه حرارت در واکنش دخالت خواهد کرد و معمولاً دو نوع تغییر دما داریم:

۱. اختلاف دمای فیلمی:

در این حالت دانه کاتالیزور یک دمای ثابت و یکنواخت در تمام نقاطش دارد که با دمای محیط اطراف یعنی گاز فرق دارد.

در حالت پایا حرارت منتقل شده از کاتالیزور به فاز گاز = حرارت آزاد شده در کاتالیزور در اثر واکنش شیمیایی

$$(-r_A''').V_{pellet}(-\Delta H_r) = h_g S_{pellet}(T_s - T_g)$$

$$\Delta T_{film} = T_s - T_g = \frac{L(-r_A''')(-\Delta H_r)}{h_g} \quad L = \frac{V_{pellet}}{S_{pellet}}$$

۲. اختلاف دمای داخل کاتالیزور:

در داخل قطعه کاتالیزور به دلیل خارج نشدن خوب حرارت اختلاف دما داریم یعنی کاتالیزورمان غیرایزوترم است، در این حالت دمای کاتالیزور از سطح تا مرکز عوض می‌شود که اختلاف آن را $\Delta T_{within\ particle}$ گوییم.

چون در داخل دانه کاتالیزور T عوض می‌شود بنابراین ریت واکنش در طول دانه تابع دو پارامتر غلظت A و دما خواهد بود. بنابراین باید موازنه جرم و حرارت را بصورت همزمان حل نمود.

کاتالیزور کروی:

$$\text{موازنه جرم برای یک المان کروی} \quad D_e \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot D_e \frac{dC_A}{dr} = (-r_A''') = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A^n$$

$$\text{موازنه انرژی حرارتی برای یک المان کروی} \quad k_e \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot k_e \frac{dT}{dr} = (-r_A''')(-\Delta H_r) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A^n (-\Delta H_r)$$

از برابری $(-r_A''')$ در دو رابطه و ادغام آنها به رابطه زیر می‌رسیم:

$$D_e \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot D_e \frac{dC_A}{dr} = \frac{k_e}{(-\Delta H_r)} \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dT}{dr} \right)$$

$$\cancel{\frac{1}{r^2}} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = \frac{k_e}{D_e(-\Delta H_r)} \cdot \cancel{\frac{1}{r^2}} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) \longrightarrow \cancel{r^2} \cdot \frac{dC_A}{dr} = \frac{k_e}{D_e(-\Delta H_r)} \cdot \cancel{r^2} \frac{dT}{dr}$$

$$\int_{C_{As}}^{C_{Ac}} dC_A = \frac{k_e}{D_e(-\Delta H_r)} \cdot \int_{T_s}^{T_c} dT$$

C_{Ac} غلظت در مرکز کاتالیزور
 T_c دما در مرکز کاتالیزور

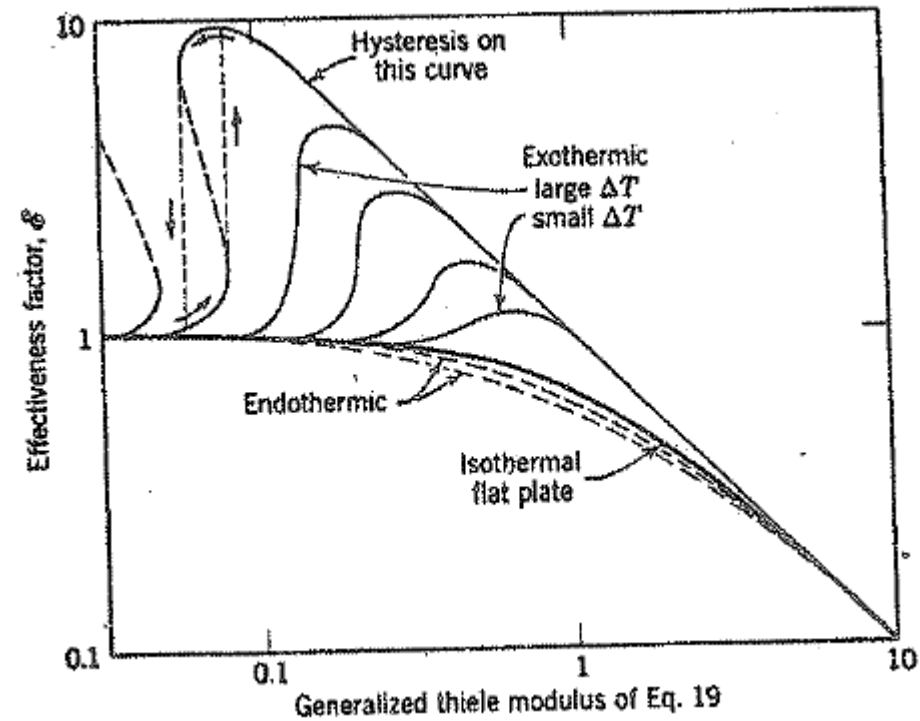
$$C_{As} - C_{Ac} = -\frac{k_e}{D_e(-\Delta H_r)} (T_c - T_s)$$

$$\text{if } C_{Ac} = 0 \rightarrow \Delta T = \Delta T_{max} = \frac{C_{As} \cdot D_e(-\Delta H_r)}{k_e}$$

اگر معادله فوق را با در نظر گرفتن اعداد بدون بعد زیر بصورت عددی ترسیم کنیم:

واکنش درجه ۱ $\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_e}{D_e}}$

تعریف $\beta = \frac{\Delta T_{max}}{T_s} = \frac{(-\Delta H_r) \cdot C_{As} \cdot D_e}{T_s \cdot k_e}$



$\beta = 0 \rightarrow \Delta T_{max} = 0 \rightarrow$ دمای مرکز کاتالیزور و سطحش یکسان است. یعنی ایزوترمال است.

$\beta \uparrow \rightarrow$ منحنی های نمودار

در محدوده‌ای از ϕ و β می‌بینیم که $\varepsilon > 1$ می‌شود. یعنی با اینکه غلظت در داخل کاتالیست کمتر از C_{As} می‌باشد ولی ریت متوسط مصرف A بیشتر از $(-r_A)_s$ می‌شود. علت این امر به دلیل وجود k بالاتر است (k واکنش) که در مرکز بیشتر از سطح می‌باشد.

$$k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A^n$$