طراحی راکتور پیشرفته

مرجع: طراحی راکتورهای شیمیایی، لون اشپیل

ترجمه دکتر سهرابی

Ref.: Chemical Reaction Engineering, Levenspiel

مدرس: یگانه داودبیگی

(جلسه هفدهم)

در عمل ممکن است سیال ما macro یا micro کامل نباشد (سیال نیمه میکرو باشد). بنابراین مدل‌هایی در این زمینه پیشنهاد شده است.

۱. مدل Danckwerts یا مدل شدت جدایی:

ایشان فرض کردند که در سیال نیمه میکرو مولکول‌های یک همبسته دیگر می‌توانند نفوذ کنند و بلافاصله پس از نفوذ در همبسته کاملاً با مولکول‌های آن مخلوط شده به طوریکه غلظت در تمام نقاط همبسته یکسان و یکنواخت می‌گردد.

طبق تعریف شدت جدایی را با J نشان داده و اینگونه بیان می‌شود:

$$\text{شدت جدایی} \quad J = \frac{\text{واریانس همبسته‌ها}}{\text{واریانس مولکول‌های منفرد}} = \frac{\sigma^2}{\dfrac{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 . C . dt}{\int_0^\infty C . dt}} = \frac{\sigma^2}{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 . E . dt}$$

سه حالت ممکن است وجود داشته باشد $0 < J < 1$ و $J = 1$ و $J = 0$

اگر J=0: سیال میکرو کامل است یعنی همبسته نداریم.

اگر J=1: سیال ماکرو کامل یعنی هیچ ارتباطی بین مولکول‌های همبسته نداریم.

اگر 0<J<1: یعنی سیال نیمه جدا یا نیمه ماکرو داریم.

۲. مدل Carl یا اتصال قطرات:

در این مدل سیال ماکرو را بصورت قطراتی از یک مایع در یک فاز پیوسته (امولسیون) تشبیه کرده که از یک راکتور Back mixed عبور می‌کند. حال اگر قطرات با هم اتصال پیدا نکنند، سیال ماکرو کامل است و اگر قطرات با هم اتصال برقرار کنند سیال نیمه میکرو خواهد بود.

پارامتر اتصال قطرات(I):

تعداد دفعاتی که یک قطره حین عبور از ظرف با قطرات دیگر اتصال دارد.

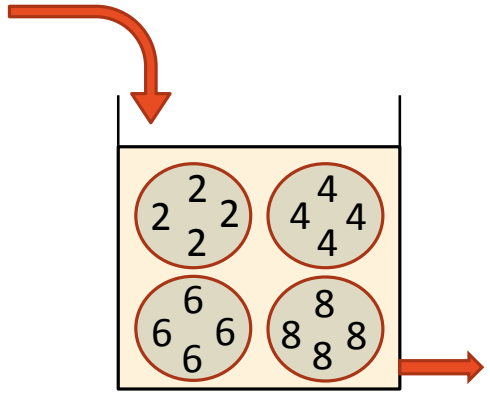
اگر $I \to 0$: سیال ماکرو کامل

اگر $I \to \infty$: سیال میکرو کامل

اگر $0 < I < \infty$: سیال نیمه جدا

مساله ۱۰-۱۰: شکل زیر سه حالت مختلف از مواد را در داخل راکتور مداوم از نوع mixed نشان می‌دهد. در این سیستم فقط ۱۶ مولکول وجود دارد. هر مولکول توسط شماره‌ای که بیانگر زمان اقامت مولکول نیز می‌باشد، نشان داده شده است. درجه یا شدت جدایی (J) را در هر حالت پیدا کنید و با توجه به مقدار آن، نوع سیال را تعیین کنید.

حالت اول



مولکول‌های با زمان اقامت یکسان در یک همبسته قرار گرفته‌اند.

زمان اقامت متوسط مولکول‌ها

$$\bar{t}_{molecules} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{2\times4+4\times4+6\times4+8\times4}{4+4+4+4} = 5\ min$$

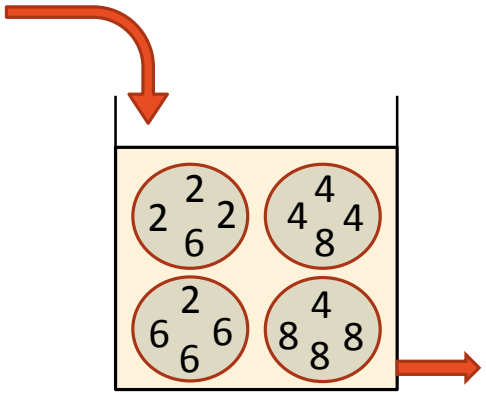
$$\sigma^2 = \frac{\sum (t_i-\bar{t})^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{(2-5)^2\times4+(4-5)^2\times4+(6-5)^2\times4+(8-5)^2\times4}{16} = 5\ min^2$$

$$\bar{t}_{agg.} = \frac{2\times1+4\times1+6\times1+8\times1}{1+1+1+1} = 5\ min \qquad \sigma^2{}_{agg.} = \frac{(2-5)^2\times1+(4-5)^2\times1+(6-5)^2\times1+(8-5)^2\times1}{4} = 5\ min^2$$

$$J_1 = \frac{\sigma^2_{\text{همبستهها}}}{\sigma^2_{\text{مولکولها}}} = \frac{5}{5} = 1 = 100\%$$

پس سیال ماکرو کامل است .

حالت دوم



نکته: واریانس مولکول‌ها در زمان اقامتشان تغییر نمی‌کند چون ۱۶ مولکول قبلی هستند و تغییر نکرده‌اند.

همبسته اول $\bar{t}_1 = \dfrac{2 \times 3 + 6}{4} = 3\ min$

همبسته دوم $\bar{t}_2 = \dfrac{4 \times 3 + 8}{4} = 5\ min$

همبسته سوم $\bar{t}_3 = \dfrac{6 \times 6 + 2}{4} = 3\ min$

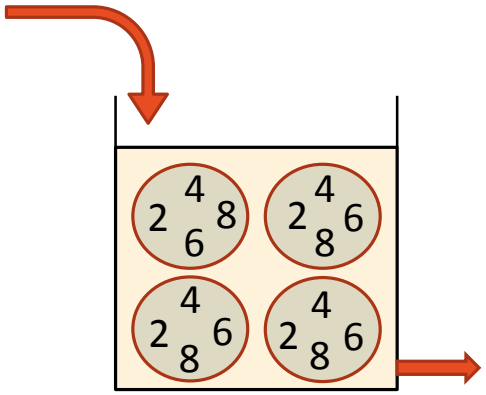
همبسته چهارم $\bar{t}_4 = \dfrac{4 \times 8 + 4}{4} = 7\ min$

$$\bar{t}_{agg.} = \frac{3 \times 1 + 5 \times 1 + 5 \times 1 + 7 \times 1}{4} = 5\ min$$

$$\sigma^2{}_{agg.} = \frac{(3-5)^2 \times 1 + (5-5)^2 \times 1 + (5-5)^2 \times 1 + (7-5)^2 \times 1}{4} = 2\ min^2$$

$J_2 = \dfrac{2}{5} = 0.4 \longrightarrow 0 < J_2 < 1 \longrightarrow$ سیال نیمه جدا

حالت سوم



$$\bar{t}_1 = 5\ min, \bar{t}_2 = 5\ min, \bar{t}_3 = 5\ min, \bar{t}_4 = 5\ min$$

$$\bar{t}_{agg.} = 5\ min$$

$$\sigma^2{}_{agg.} = 0\ min^2 \longrightarrow J_3 = \frac{0}{5} = 0 \longrightarrow$$ سیال میکرو کامل

آمیختگی در سیال

بحث سیال ماکرو یا میکرویی که تا به حال صحبت شد، فقط در مورد یک سیال بود که وارد راکتور می‌شد. حال اگر دو سیال A و B وارد راکتوری شوند، درصد تبدیل واکنش و تولید محصول بستگی زیادی به میکرو یا میکرو بودن سیال‌ها و سرعت یا شدت اختلاط آن‌ها دارد بنابراین حالت‌های ممکنه عبارتند از:

- هر دو سیال ماکروی کامل باشند

  طبق تعریف چون همبسته‌های A و B هیچگونه ارتباطی (انتقالی) با یکدیگر ندارند، بنابراین واکنشی صورت نمی‌گیرد. (عملاً چنین حالتی نداریم).

- یک سیال ماکرو و سیال دیگر میکرو باشد:

  مثلاً واکنش بین براده فلز (سیال ماکرو) و اسید (سیال میکرو) و یا واکنش‌های کاتالیزوری جامد یا واکنش‌های بین دو سیال غیرقابل امتزاج (یکی آلی و دیگری آبی) و مبحث واکنش‌های نامتجانس.

- هر دو سیال میکرو باشند:

  یعنی دو سیال محلول در یکدیگر بوده و فاز متجانس تشکیل می‌دهند. در این حالت دو حالت داریم (صفحه بعد):

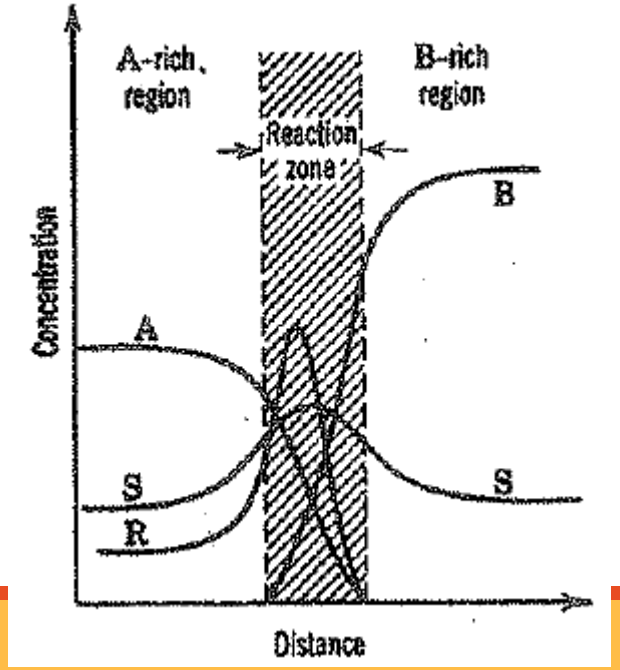
الف) هنگامی که واکنش بین A و B بسیار تند نباشد یعنی زمان مخلوط شدن و متجانس شدن در برابر زمان واکنش کوتاه است (مخلوط شدن سریعتر از واکنش است). A و B تشکیل یک فاز متجانس داده سپس واکنش انجام می‌شود. (در اینجا بحث اختلاط اصلا اهمیتی ندارد).

$$A \xrightarrow[+B]{k_1} R \xrightarrow[+B]{k_2} S$$

$R \downarrow$ مطلوب

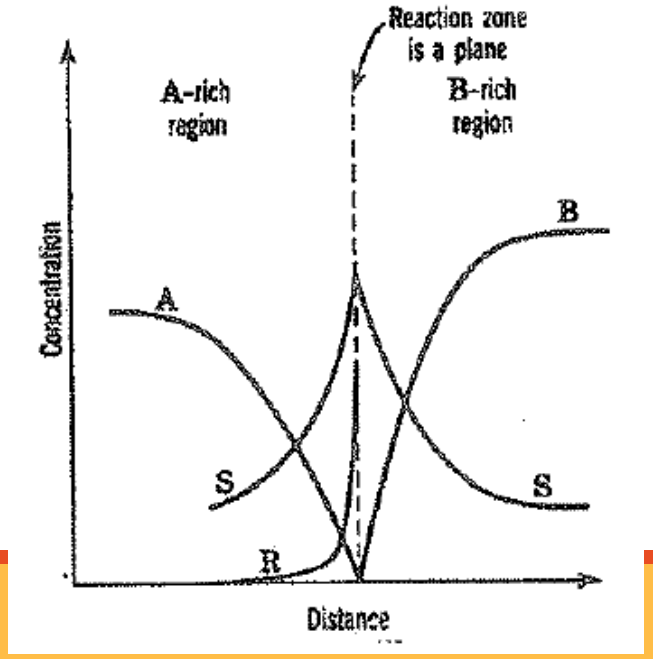
ب) اگر فعل و انفعال بسیار تند باشد، یعنی زمان مخلوط شدن A و B در مقایسه با زمان واکنش زیاد باشد یا mixing کند باشد که در این حالت مساله اختلاط سیال‌ها بسیار مهم می‌شود. چنین شرایطی هنگامی که با سیالات ویسکوز سر و کار داریم مشاهده می‌شود.

R (محصول اصلی) فقط روی صفحه تولید می‌شود و به محض ورود به منطقه B واکنش می‌دهد. و هنگامی که R در منطقه A وارد می‌شود موقتاً در امان خواهد بود. چون نفوذ در تمام جهات (اینجا در جهت چپ و راست) صورت می‌گیرد. بدین ترتیب مولکول‌هایی که به سمت B نفوذ می‌کنند از بین رفته و پس از چند مرحله نفوذ پی در پی R، تمام R از بین می‌رود. یعنی در یک واکنش بسیار سریع R عملاً تولید نخواهد شد.



بسیار شدید

اگر فعل و انفعال بسیار زیاد باشد



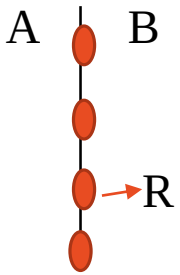
مساله ۷ فصل دهم: واکنش بسیار تند روبرو مفروض است:

$$\begin{cases} A + B \xrightarrow{k_1} R \\ R + B \xrightarrow{k_2} S \end{cases}$$

مدل مناسبی برای نفوذ R از صفحه واکنش بین ناحیه A غلیظ و B غلیظ ارائه دهید و نشان دهید اگر تعداد مشخصی مولکول R را در نظر بگیریم که در سطح مشترک تولید می‌شوند، چه تعدادی مولکول A پس از ۵، ۱۰ و ۱۵ مرحله نفوذ باقی مانده‌اند؟

فرض میکنیم این تعداد مولکول R در آن واحد روی صفحه واکنش تولید میشوند

$$Basis:\ 2^{15} = 32768$$



یک تعداد مولکول مشخص تولید شده R را در نظر میگیریم.

نمی‌توان گفت R بیشتر در A نفوذ می‌کند یا در B چون ضریب نفوذها را نداریم.

Rهایی که در B نفوذ می‌کنند در اثر واکنش سریعاً از بین می‌روند.

Rهایی که در A نفوذ می‌کنند موقتاً نجات پیدا می‌کنند.

چون ضریب نفوذها را نداریم طبق قانون احتمالات فرض می‌کنیم ۵۰٪ مولکول‌ها به سمت راست و ۵۰٪ مولکول‌ها به سمت چپ نفوذ می‌کنند.

تعداد مراحل نفوذ	تعداد مولکول‌های از بین رفته در هر مرحله	تعداد مولکول‌های موجود در صفحه واکنش	یک مرحله فاصله تا صفحه واکنش	دو مرحله فاصله تا صفحه واکنش	سه مرحله فاصله تا صفحه واکنش
0	0	32768	0	0	0
1	16384	-	16384	0	0
2	-	8192	-	8192	0
3	4096	-	8192	-	4096

50%

اگر این جدول را ادامه دهیم می‌توانیم جدول زیر را بنویسیم: (مولکول‌ها در مراحل فرد از بین می‌روند)

مرحله نفوذ	کل تعداد مولکول‌های از بین رفته
1	16384
3	16384+4906=20480
5	22528
7	23808
9	24704
11	25376
13	25904
15	26333

$$\frac{32768-22528}{32768}\times 100 = 31.25\%$$ تعداد مولکول‌های باقیمانده پس از ۵ مرحله نفوذ (درصد)

24.60% تعداد مولکول‌های باقیمانده پس از ۱۰ مرحله نفوذ (درصد)

19.60% تعداد مولکول‌های باقیمانده پس از ۱۵ مرحله نفوذ (درصد)