

طراحی راکتور پیشرفته

مرجع: طراحی راکتورهای شیمیایی، لون اشپیل
ترجمه دکتر سهرابی

Ref.: Chemical Reaction Engineering, Levenspiel

مدرس: یگانه داودبیگی

(جلسه بیستم)

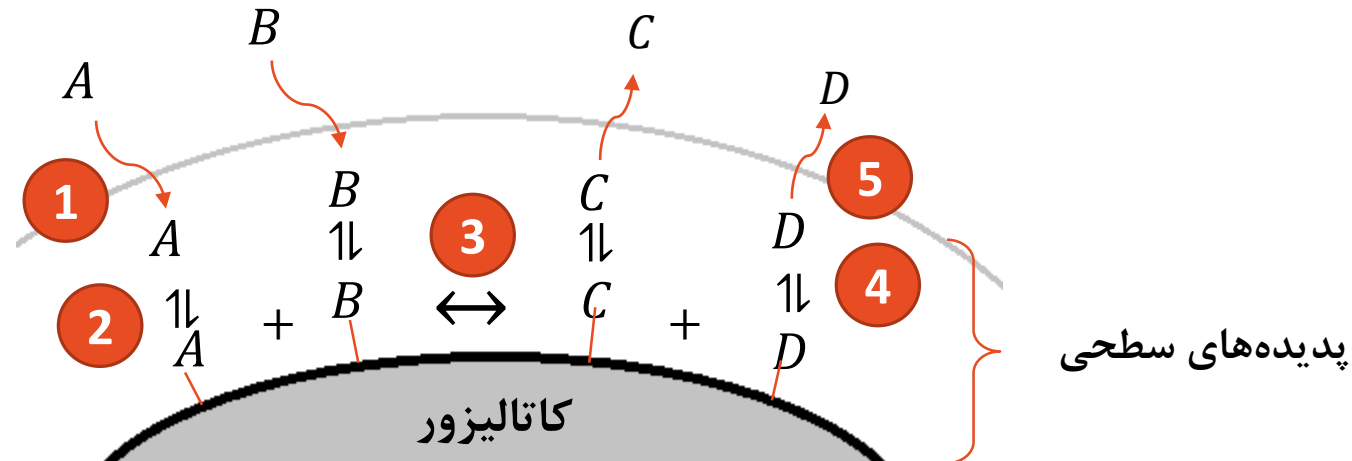
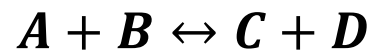
اشکال مختلف معادله سرعت را هنگامی که یکی از مقاومت‌ها بزرگ باشد بررسی می‌کنیم.

وقتی مقاومت فیلم گاز کنترل‌کننده است: وقتی فعل و انفعال بسیار تند باشد گاز به محض رسیدن به سطح کاتالیزور واکنش می‌دهد. بنابراین سرعت انتقال جرم عامل کنترل‌کننده است.

بر روی سطح کاتالیزور

$$(-r_A) = \frac{1}{S_{ex}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k_g(C_{Ag} - \overset{0}{C_A})$$

وقتی پدیده‌های سطحی کنترل‌کننده سرعت باشند:



سینتیک واکنش‌های کاتالیستی هتروژن:

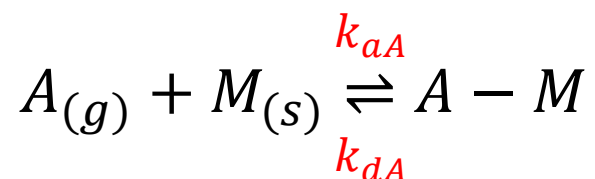
در یک تئوری (تئوری نقاط فعال) که بیشترین کاربرد را دارد اگر N تعداد نقاط فعال بر واحد سطح جامد $\left(\frac{1}{\text{cm}^2}\right)$ ، θ_A : جزیی از سطح که توسط مولکول‌های A اشغال شده $(0 < \theta_A < 1)$ ، بنابراین $N \cdot \theta_A$: تعداد نقاط فعال بر واحد سطح که توسط A اشغال شده $\left(\frac{1}{\text{cm}^2}\right)$ ، $N(1 - \theta_A)$: تعداد نقاط فعال بر واحد سطح که اشغال نشده باقی مانده‌اند.

فرضیات:

- بر روی هر سایت فعال فقط یک اتم (مولکول) A نشسته نه چند مولکول.
- تمام سایت‌ها به یک قدرت A را جذب کرده‌اند (سطح همگن است).
- A جذب شده بر روی سطح نمی‌تواند حرکت کند مگر اینکه به فاز گاز رفته و دوباره به جای دیگر جذب شود.
- مشکل انتقال جرم از فاز گاز بر روی سطح نداریم. یعنی مقاومت در برابر نفوذ جرم به سطح کاتالیزور نداریم یعنی نفوذ خیلی سریع است.

قبل از اینکه سرعت واکنش‌های کاتالیزوری را بررسی کنیم ابتدا مرحله جذب و دفع ساده بدون واکنش را در نظر می‌گیریم.

مرحله جذب و دفع را می‌شود یک واکنش در نظر گرفت.



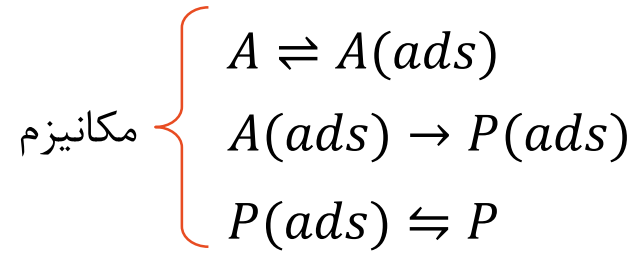
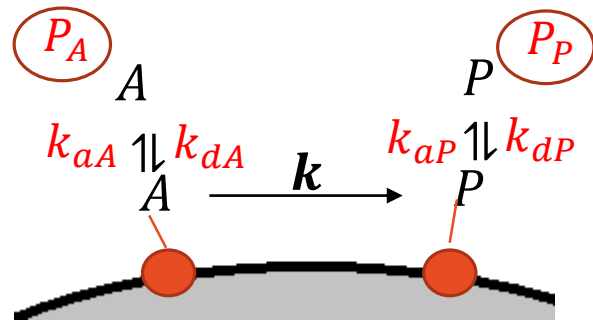
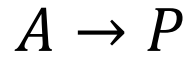
$$\begin{cases} (r_{aA}) = k_{aA}[A][M] = k_{aA} \cdot P_A \cdot N(1 - \theta_A) \rightarrow k_{aA} = \dots \text{mole/atm.s} \\ (r_{dA}) = k_{dA}[A - M] = k_{dA} \cdot N\theta_A \end{cases}$$

مرحله جذب و دفع معمولاً بسیار سریع هستند بنابراین واکنش تعادلی است.

در حالت تعادل:

$$(r_{aA}) = (r_{dA}) \rightarrow k_{aA} \cdot P_A \cdot N(1 - \theta_A) = k_{dA} \cdot N\theta_A \longrightarrow \theta_A = \frac{k_{aA} \cdot P_A}{1 + K_A P_A}, \quad K_A = \frac{k_{aA}}{k_{dA}}$$

↓
Adsorption coefficient



واکنش تک مرحله ای:

معمولاً در محاسبه سرعت واکنش مراحل جذب و دفع بسیار سریع هستند یعنی تعادلی اند.

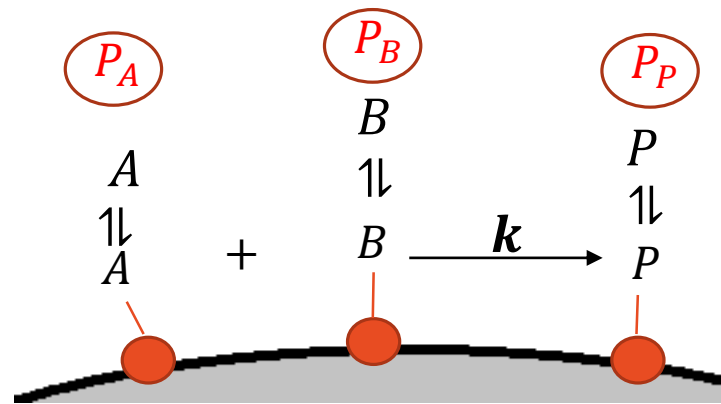
$$\left\{ \begin{array}{l} (r_{aA}) = (r_{dA}) \rightarrow k_{aA} \cdot P_A \cdot N(1 - \theta_A - \theta_P) = k_{dA} \cdot N\theta_A \\ (r_{aP}) = (r_{dP}) \rightarrow k_{aP} \cdot P_P \cdot N(1 - \theta_A - \theta_P) = k_{dP} \cdot N\theta_P \end{array} \right. \rightarrow \theta_A = \frac{K_A \cdot P_A}{1 + K_A P_A + K_P P_P} \quad \theta_P = \frac{K_P \cdot P_P}{1 + K_A P_A + K_P P_P}$$

$$K_A = \frac{k_{aA}}{k_{dA}} \quad , \quad K_P = \frac{k_{aP}}{k_{dP}}$$

سرعت واکنش $\rightarrow (+r_P) = \frac{dP}{dt} = k \cdot N \cdot \theta_A = \frac{k \cdot N \cdot K_A \cdot P_A}{1 + K_A P_A + K_P P_P}$

$$(+r_P) = \frac{k \cdot N \cdot K_A \cdot P_A}{1 + \sum K_i P_i} \quad (i = A, P, I, \dots)$$

به همین ترتیب می توان ثابت کرد که اگر گاز خنثی (Inert) هم داشته باشیم:



حال واکنش تک مرحله‌ای زیر را در نظر بگیرید:

$$P_t = P_A + P_B + P_P$$

$$(+r_P) = \frac{k \cdot N^2 \cdot K_A \cdot K_B \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + \sum K_i P_i)^2}$$

می‌توان اثبات نمود: