سینتیک و طراحی راکتور

جلسه چهارم

مدرس:
"مریم براتی"
"دکتری مهندسی شیمی"
"دانشکده فنی و حرفه ای شهید رجایی"

ادامه فصل دوم:

سرعت واکنش های همگن

تعیین ابعاد ثابت واکنش

به طور کلی در یک واکنش با درجه n، معادله سرعت واکنش به صورت زیر است:

$$-r_A = kC_A^n$$

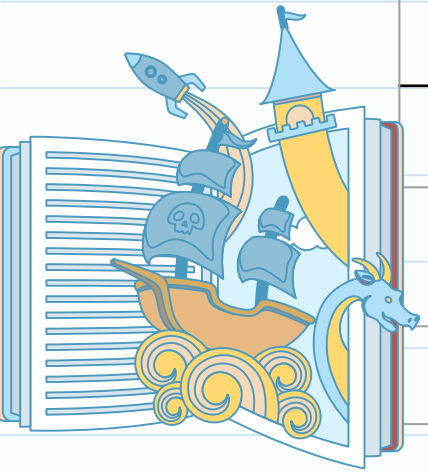
حال اگر از دو سمت معادله بالا دیمانسیون بگیریم داریم:

$$[-r_A] = [k][C_A]^n$$

$$\frac{\text{مول}}{\text{زمان* حجم}} = [k]\frac{(\text{مول})^n}{(\text{حجم})^n}$$

$$[k] = \frac{(\text{مول})^{1-n}}{(\text{حجم})^{1-n}} *(\text{زمان})^{-1}$$

$$[k] = (\text{غلظت})^{1-n}(\text{زمان})^{-1}$$



$n=0 \rightarrow [k] =$	$\frac{\text{مول}}{\text{زمان* حجم}}$
$n=1 \rightarrow [k] =$	$\frac{1}{\text{زمان}}$
$n=2.0 \rightarrow [k] =$	$\frac{\text{حجم}}{\text{زمان* مول}}$

بعنوان مثال اگر یک واکنش با ثابت سرعت واکنش $k = 2\frac{1}{s}$ داشته باشیم $-r_A = 2C_A$

ماده اولیه A بر اساس واکنش شیمیایی $A \rightarrow B + C$ تجزیه می‌شود. اگر معادله سرعت واکنش $-r_A = \frac{k_1 C_A^{0.4}}{1 + k_2 C_B^{0.8}}$ باشد واحدهای ثوابت موجود در معادله سرعت واکنش را در سیستم SI بدست آورید.

$$\frac{\text{مول}}{\text{حجم* زمان}} = \frac{[k_1]\left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم}}\right)^{0.4}}{[1] + [k_2]\left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم}}\right)^{0.8}} \qquad [1] = 1 \qquad 1 = k_2\left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم}}\right)^{0.8} \qquad \rightarrow k_2 = \frac{1}{\left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم}}\right)^{0.8}} = \left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم}}\right)^{-0.8}$$

$$\left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم* زمان}}\right)^1 = \frac{[k_1]\left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم}}\right)^{0.4}}{1} \qquad [k_1] = \left(\frac{\text{مول}}{\text{حجم}}\right)^{0.6} \frac{1}{\text{زمان}}$$

وابستگی سرعت واکنش به دما

عاملی که تغییرات دما را در معادله سرعت واکنش نشان می‌دهد، ثابت سرعت واکنش است.

با وجود اینکه در اکثر واکنش‌ها با افزایش دما، سرعت واکنش زیاد می‌شود اما موارد استثنایی هم وجود دارد. به طور مثال در واکنش‌های آنزیمی، با افزایش دما، ابتدا سرعت افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد و در واکنش‌های انفجاری با افزایش دما، سرعت ابتدا افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند. وابستگی سرعت واکنش به دما را می توان در سه نظریه مختلف بررسی کرد.

نظریه آرینوس $k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$

نظریه برخوردها $k = k_0 T^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-E}{RT}}$

نظریه گذرا $k = k_0 T^{1} e^{\frac{-E}{RT}}$

k_0 = ضریب ثابت سرعت واکنش

E = انرژی فعال سازی

R = ثابت جهانی گازها

T = دما

نظریه آرینوس

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$$

$e^{\frac{-E}{RT}}$ نشانگر کسری از مولکول‌هاست که دارای حداقل انرژی است

k_0 تعداد برخوردها در جهت متناسب

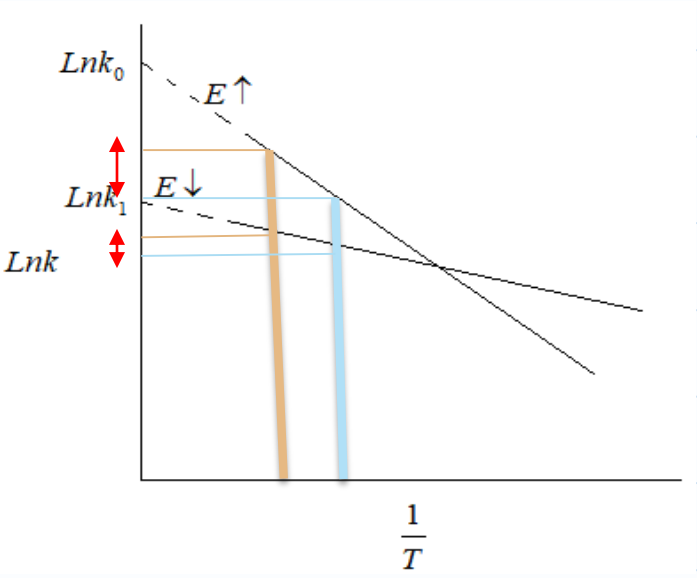
$$Lnk = Lnk_0 - \frac{E}{RT}$$

$$T_1 \rightarrow Lnk_1 = Lnk_0 - \frac{E}{RT_1}$$

$$T_2 \rightarrow Lnk_2 = Lnk_0 - \frac{E}{RT_2}$$

$$Lnk_2 - Lnk_1 = \frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$Ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$



مثال) واکنشی دارای انرژی فعال سازی $300\ ^{kj}/_{mol}$ می‌باشد. اگر دما از $400k$ به $410k$ افزایش یابد، ثابت سرعت واکنش نسبت به حالت اول چه تغییری می‌کند؟

$$R = 8.3\ ^{J}/_{mol.k}$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{300\times10^3}{8.3}\left(\frac{1}{410}-\frac{1}{400}\right) \rightarrow \ln\frac{k_2}{k_1} = 2.2 \rightarrow \frac{k_2}{k_1} = e^{2.2} = 9$$

$$\text{تغییرات نسبت به حالت اول} = \frac{\text{مقدار متغیر در حالت اول-مقدار متغیر در حالت دوم}}{\text{مقدار متغیر در حالت اول}}$$

$$k_2 = 9k_1 \rightarrow \Delta k = \frac{k_2 - k_1}{k_1} = \frac{9k_1 - k_1}{k_1} = 8$$

فصل سوم:

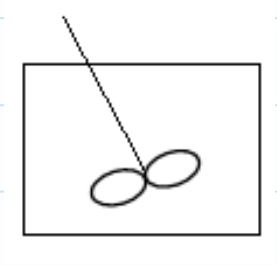
راکتورهای ناپیوسته

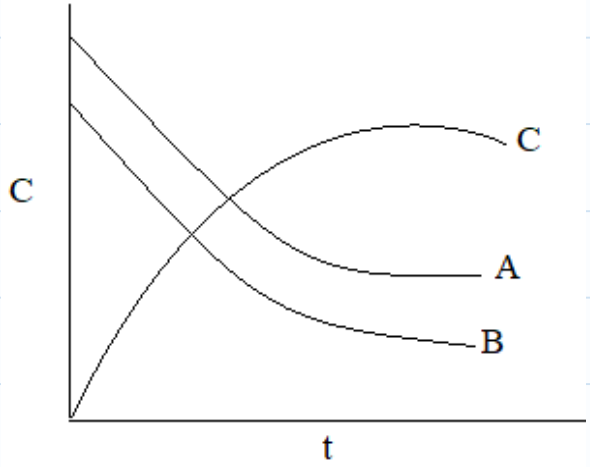
تفسیر نتایج حاصل از راکتورهای ناپیوسته (Batch)

راکتور ناپیوسته (Batch)

راکتور ناپیوسته، راکتوری بسته(Close)، همزن دار و ناپایا (Unsteady) است. در این نوع راکتورها به علت ناپایا بودن (Unsteady)، غلظت با زمان تغییر می‌کند اما به علت وجود همزن، در یک زمان مشخص غلظت در تمامی نقاط آن یکسان است. پس در این نوع راکتور، متغیر مستقل، زمان است.

$$A + B \rightarrow C$$

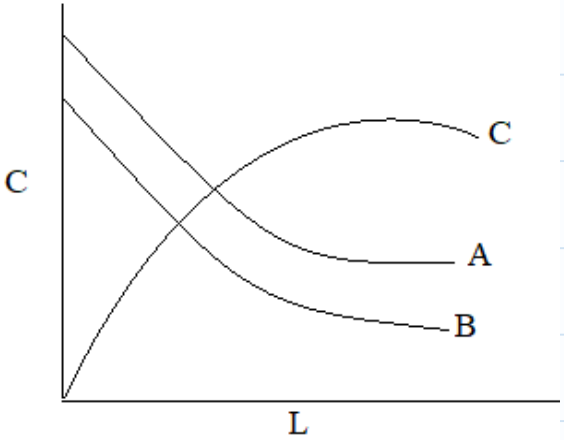


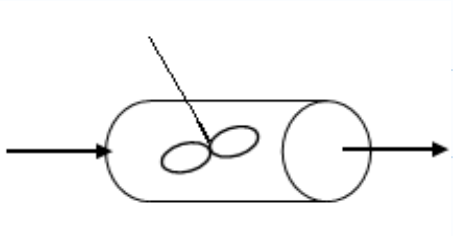


راکتور لوله‌ای (plug)

راکتور لوله ای (پیستونی یا لخته‌ای)، راکتوری پیوسته و پایا (steady) می‌باشد یعنی غلظت با زمان تغییر نمی‌کند. در این نوع راکتورها به علت پیوسته بودن، همواره ورودی و خروجی داریم اما غلظت در طول راکتور تغییر می کند. پارامتر مستقل در این نوع راکتورها طول می‌باشد.

$$A + B \rightarrow C$$

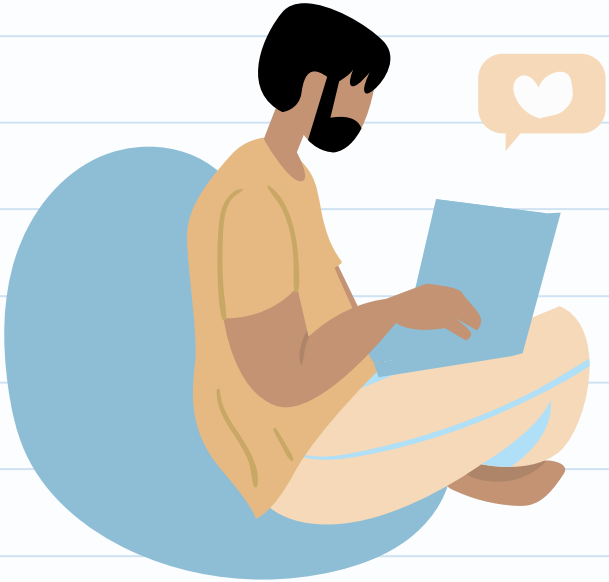


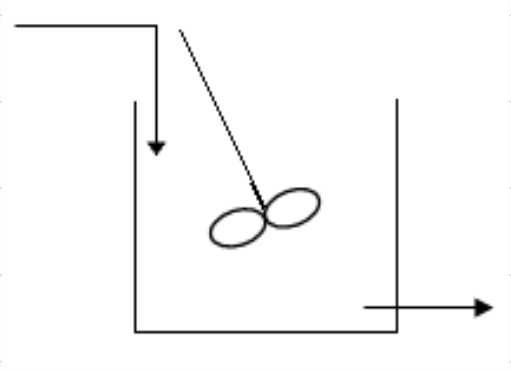


راکتور پیوسته (CSTR/ Mixed)

"Continuous Street Tank Reactor "

راکتور پیوسته، راکتوری است که به طور دائم مواد به آن وارد و از آن خارج می‌شود. همچنین به علت وجود همزن غلظت خروجی از این نوع راکتورها، همواره با غلظت داخل راکتور یکسان است. در این نوع راکتورها غلظت با زمان و مکان تغییر نمی‌کند.





نحوه محاسبه سرعت واکنش داده های تجربی در راکتورهای ناپیوسته

می‌خواهیم سرعت واکنش را برای واکنش ابتدایی $mA+nB\rightarrow \Pr od$ در یک راکتور ناپیوسته (Batch) به دست آوریم

معادله سرعت واکنش ابتدایی

$$-r_A = kC_A^m C_B^n$$

همان طور که در معادله سرعت واکنش مشاهده می‌شود در معادله سرعت واکنش های ابتدایی همواره غلظت مواد اولیه بایستی در نظر گرفته شود.

بنابراین بایستی در زمان های مختلف غلظت مواد اولیه را اندازه گیری کنیم که در جدولی به صورت زیر برای واکنش ذکر شده در بالا گزارش می کنیم.

t	C_A	C_B
0	C_{A_0}	C_{B_0}
t_1	C_{A_1}	C_{B_1}
t_2	C_{A_2}	C_{B_2}
⋮	⋮	⋮

روش های اندازه گیری غلظت:

روش اول) روش مستقیم (Direct)

در این روش با استفاده از وسایل اندازه‌گیری غلظت، به طور مستقیم غلظت را اندازه می‌گیرند.

روش دوم) رسانایی الکتریکی و حرارتی (Thermal and Electrical Conduction)

در این روش با اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی و حرارتی و استفاده از روابط موجود، غلظت مواد را بدست می آورند.

روش سوم) اندازه گیری فشار در شرایط حجم ثابت (Constant Volume and Determine Pressure)

در این روش فشار را در شرایط حجم ثابت اندازه گیری می کنند. برای این کار از یک فشارسنج استفاده کرده و فشار کل ظرف حاوی مواد درگیر در واکنش را اندازه گیری، سپس به کمک روابطی فشار کل سیستم را به فشار اجزای موجود در راکتور مرتبط می کنند. سپس به کمک فشار جز برای هر ماده و استفاده از قانون گاز ایده آل غلظت را برای هر جز محاسبه می کنند.

$$C_A = \frac{P_A}{RT}$$

روش چهارم) اندازه گیری حجم در شرایط فشار ثابت (Constant Pressure and Determine Volume)

در این روش در شرایط فشار ثابت، حجم را اندازه گیری می کنند. برای این کار از یک راکتور سیلندر پیستونی استفاده می‌کنند تا بتوانند تغییرات حجم درون راکتور را محاسبه کنند. سپس با استفاده از فرمول روبرو می‌توان غلظت را برای هر ماده محاسبه کرد.

$$C_A = \frac{N_A}{V}$$

پایان جلسه چهارم