

خلاصه فرمول های

# طراحی راکتورهای شیمیایی

تهیه کننده: دکتر بهزاد خداکرمی

کانون ارشد

[www.kanoonarshad.com](http://www.kanoonarshad.com)

## فصل ۱

### سینتیک واکنش‌های متجانس

#### ۱ - ۱ - سرعت واکنش

سرعت واکنش نسبت به جزء ۱:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad (1)$$

+ برای محصولات و - برای مواد اولیه

در واکنش‌های حجم ثابت:

$$r_i = \pm \frac{d(N_i / V)}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (2)$$

معادله سرعت واکنش بر مبنای A:

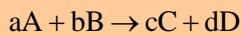
$$-r_A = [k_A(T)] [f(C_A, C_B, \dots)] \quad (3)$$

k<sub>A</sub>(T) : ثابت سرعت واکنش

در مورد گاز ایده‌آل:

$$r_i = \pm \frac{1}{RT} \frac{dP_i}{dt} \quad (4)$$

واکنش زیر را در نظر می‌گیریم:



$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (5)$$

ابعاد ثابت سرعت:

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

#### ۱ - ۲ - وابستگی سرعت واکنش به دما

##### ۱ - ۲ - ۱ - نظریه آرنیوس

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (6)$$

A: ضریب پیش‌نمایی E: انرژی فعال‌سازی

اثر دما را بر روی یک واکنش:

$$\frac{t_v}{t_r} = \frac{k_r}{k_v} = \exp \left[ -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_v} \right) \right] \quad (7)$$

١ - ٢ - ٢ - نظریه برحوردها

$$k = \alpha T^r e^{-E/RT} \quad (8)$$

١ - ٢ - ٣ - نظریه حالت گذرا

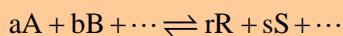
$$k = \alpha T e^{-E/RT} \quad (9)$$

## فصل ۲

### تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از راکتورهای ناپیوسته

#### ۱ - بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری فشار کل در یک سیستم حجم ثابت

واکنش فاز گازی با تغییر تعداد مول‌های اجسام موجود در آن طی واکنش:



$$P_A = C_A RT = P_{A_0} - \frac{a}{\Delta n}(\pi - \pi_0) \quad (1)$$

$\pi$  : فشار کل سیستم در هر لحظه

$\pi_0$  : فشار کل اولیه سیستم

$P_A$  : فشار جزئی در هر لحظه

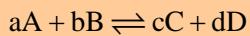
$A$  : فشار جزئی اولیه  $P_{A_0}$

برای هر کدام از محصولات:

$$P_R = C_R RT = P_{R_0} + \frac{r}{\Delta n}(\pi - \pi_0) \quad (2)$$

$$\Delta n = r + s + \dots - a - b - \dots$$

#### ۲ - میزان تبدیل



$$\frac{N_{A_0} - N_A}{a} = \frac{N_{B_0} - N_B}{b} = \frac{N_C - N_{C_0}}{c} = \frac{N_D - N_{D_0}}{d} \quad (3)$$

میزان تبدیل ::

$$x_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}, \quad x_B = \frac{N_{B_0} - N_B}{N_{B_0}} \quad (4)$$

یا

$$N_A = N_{A_0}(1 - x_A), \quad N_B = N_{B_0}(1 - x_B) \quad (5)$$

هرگاه واکنش در حجم ثابت انجام گیرد (جرم ویژه ثابت باشد) :

$$x_A = \frac{C_{A_e} - C_A}{C_{A_e}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_e}}, \quad x_B = 1 - \frac{C_B}{C_{B_e}} \quad (6)$$

یا

$$C_A = C_{A_e} (1 - x_A), \quad C_B = C_{B_e} (1 - x_B) \quad (7)$$

### ۲-۳- تجزیه و تحلیل برخی از واکنش‌ها با استفاده از روش انتگرالی

#### ۱-۳-۲- واکنش درجه صفر

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k$$

$$C_{A_e} - C_A = kt \quad \text{یا} \quad x_A = \frac{kt}{C_{A_e}} \quad (8)$$

(A → -۲-۳-۲- واکنش برگشتناپذیر تک مولکولی درجه اول (محصولات

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_e}} = kt \quad \text{یا} \quad -\ln(1 - x_A) = kt \quad (9)$$

(A + B → -۳-۳-۲- واکنش برگشتناپذیر دو مولکولی درجه دوم (محصولات

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{1 - x_B}{1 - x_A} &= \ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)} = \ln \frac{C_B C_{A_e}}{C_{B_e} C_A} = \ln \frac{C_B}{MC_A} \\ &= C_{A_e} (M - 1) kt = (C_{B_e} - C_{A_e}) kt \quad M \neq 1 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\therefore M = \frac{C_{B_e}}{C_{A_e}}$$

برای واکنش محصولات → ۲A داریم:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^r$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_e}} = kt \quad \text{یا} \quad \frac{x_A}{1 - x_A} = kC_{A_e} t \quad (11)$$

(A ⇌ R -۳-۲- واکنش برگشتپذیر تک مولکولی درجه اول (

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$k_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{R_e}}{C_{A_e}} = \frac{M + x_{A_e}}{1 - x_{A_e}} \quad (12)$$

اندیس  $\epsilon$  مربوط به حالت تعادل بوده و  $M = \frac{C_{R_\epsilon}}{C_{A_\epsilon}}$  است.

$$-\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}}\right) = -\ln \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A_\epsilon} - C_{Ae}} = \frac{M + \epsilon}{M + x_{Ae}} k_\epsilon t \quad (13)$$

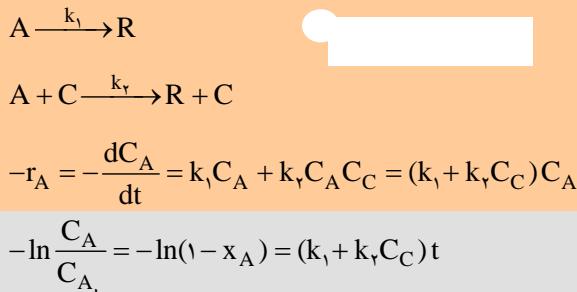
### ۳-۵- واکنش برگشت‌پذیر دو مولکولی درجه دوم



فرض:  $C_{R_\epsilon} = C_{S_\epsilon} = \cdot$  و  $C_{A_\epsilon} = C_{B_\epsilon}$

$$\ln \frac{x_{Ae} - (\epsilon x_{Ae} - \epsilon)x_A}{x_{Ae} - x_A} = \epsilon k_\epsilon \left( \frac{1}{x_{Ae}} - 1 \right) C_{A_\epsilon} t \quad (14)$$

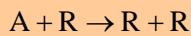
### ۳-۶- واکنش‌های کاتالیستی



با توجه به این که غلظت کاتالیست ثابت است:

$$k_\epsilon + k_r C_C = k_{obs} \quad (16)$$

### ۳-۷- واکنش اتوکاتالیستی



$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A C_R$$

$$C_{A_\epsilon} + C_{R_\epsilon} = C_A + C_R = C_\epsilon = \text{ثابت}$$

$$\ln \frac{C_R / C_{R_\epsilon}}{C_A / C_{A_\epsilon}} = C_\epsilon k t \quad (17)$$

$$M = \frac{C_{R_\epsilon}}{C_{A_\epsilon}}$$

$$\ln \frac{M + x_A}{M(1 - x_A)} = C_\epsilon (M + \epsilon) k t \quad (18)$$

زمان رسیدن به حداکثر سرعت واکنش:

$$t = \frac{1}{k C_\epsilon} \ln \frac{C_{A_\epsilon}}{C_{R_\epsilon}} \quad (19)$$

در نقطه حداکثر سرعت واکنش:

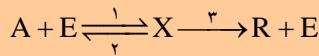
$$x_{A,r_{\max}} = 1 - \frac{C_{A_r} + C_{R_r}}{C_A} \Rightarrow x_{A,r_{\max}} \leq \frac{1}{\gamma} \quad (20)$$

$$C_{R_r} = \cdot \Rightarrow x_{A,x_{\max}} = \frac{1}{\gamma}$$

### ۲-۳-۸- واکنش‌های تخمیری



مکانیسم میکائیلیس و منن:



معادله سرعت:

$$-r_A = r_R = \frac{k_r C_A C_{E_r}}{M + C_A} \quad (21)$$

در معادله فوق:

$C_E$ : غلظت اولیه آنزیم       $M$ : ثابت میکائیلیس       $C_A$ : غلظت سوبسترا

$$M = \frac{k_r + k_\gamma}{k_\gamma}$$

با توجه به معادله سرعت واکنش داریم:

$$-r_A = \frac{k_r C_A C_{E_r}}{M + C_A} = \frac{V_{\max} C_A}{M + C_A} \quad (22)$$

$$\frac{1}{-r_A} = \left( \frac{M}{V_{\max}} \right) \frac{1}{C_A} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (23)$$

$$t = \frac{M}{V_{\max}} \ln \frac{C_{A_r}}{C_A} + \frac{C_{A_r} - C_A}{V_{\max}} \quad (24)$$

$$t = -\frac{M}{V_{\max}} \ln(1 - x_A) + \frac{C_{A_r} x_A}{V_{\max}} \quad (25)$$

### ۲-۳-۹- واکنش‌های با درجات انتقالی

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_r C_A}{1 + k_r C_A} :$$

$$\ln \frac{C_{A_r}}{C_A} + k_r (C_{A_r} - C_A) = kt \quad (26)$$

یا به صورت خطی

$$\frac{\ln(C_{A_r}/C_A)}{C_{A_r} - C_A} = -k_r + \frac{k_r t}{C_{A_r} - C_A} \quad (27)$$

### ۲-۴- راکتور ناپیوسته حجم متغیر

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt} \quad (28)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A) \quad (29)$$

در معادله فوق  $\varepsilon_A$  تغییر حجم سیستم بین میزان تبدیل صفر (حالت خالص) و تبدیل کامل ترکیب‌شونده A است.

$$\varepsilon_A = \frac{V|_{x_A=0} - V|_{x_A=1}}{V|_{x_A=0}} \quad (30)$$

هرگاه مواد موجود را گاز ایده‌آل فرض کنیم:

$$\varepsilon_A = \frac{N|_{x_A=0} - N|_{x_A=1}}{N|_{x_A=0}} \quad (31)$$

$$\varepsilon_A = \left( \frac{\Delta n}{N_{A_0}} \right) y_A. \quad (32)$$

که  $\Delta n$  افزایش تعداد مول‌ها،  $N_{A_0}$  تعداد مول‌های اولیه A و  $y_A$  کسر مولی A در خوراک وارد شده به راکتور است.

$$N_A = N_{A_0}(1 - x_A) \quad (33)$$

$$C_A = C_{A_0} \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \quad \text{یا} \quad x_A = \frac{1 - C_A / C_{A_0}}{1 + \varepsilon_A C_A / C_{A_0}} \quad (34)$$

$$x_A = \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0} \quad (35)$$

$$-r_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} \quad (36)$$

یا

$$-r_A = \frac{C_{A_0}}{\varepsilon_A} \frac{d \ln V}{dt} \quad (37)$$

۱) واکنش درجه صفر  $-r_A = k$

$$\frac{C_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = kt \quad \text{یا} \quad \frac{C_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A x_A) = kt \quad (38)$$

۲) واکنش درجه اول تک‌مولکولی  $-r_A = k C_A$

$$-\ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0} \right) = kt \quad (39)$$

یا

$$-\ln(1 - x_A) = kt \quad (40)$$

از معادله فوق هم در حالت  $\varepsilon = 0$  و هم در حالت  $\varepsilon \neq 0$  می‌توان استفاده کرد.

۳) واکنش درجه دوم دومولکولی محصولات  $\rightarrow 2A$  یا

$$C_{A_0} = C_{B_0} \quad \text{با} \quad A + B \rightarrow 2A \quad \text{یا}$$

$$-r_A = k C_A^2$$

$$\frac{(1+\varepsilon_A)x_A}{1-x_A} + \varepsilon_A \ln(1-x_A) = kC_{A,i} t \quad (41)$$

۵ - زمان اتفام واکنش محصولات  $A \rightarrow$

$$t_f = \frac{C_{A,i}^{1-n}}{k(1-n)} \quad (42)$$

۶ - زمان نیمه عمر واکنش محصولات  $A \rightarrow$

$$t = t_{\frac{1}{2}} : C_A = \frac{C_{A,i}}{\gamma}$$

برای واکنش های از درجه ۱:  $n \neq 1$ :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\gamma^{n-1} - 1}{k(n-1)} C_{A,i}^{1-n} \quad (43)$$

برای واکنش های درجه اول:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (44)$$

### فصل ۳

## طراحی راکتورهای ایدهآل برای واکنشهای منفرد

### ۱ - راکتور ناپیوسته

معادله عملکرد:

$$t = N_A \int_{\cdot}^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A V} \quad (1)$$

$$\rho = \text{cte} : t = C_A \int_{\cdot}^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = - \int_{C_A}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (2)$$

$$V \neq \text{cte} : t = C_A \int_{\cdot}^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A x_A)} \quad (3)$$

### ۲ - زمان پر شدن و سرعت پر شدن - زمان اقامت متوسط

زمان پر شدن ( $\tau$ ):

$$\tau = \frac{V}{V_r} = \frac{C_A V}{F_{A_r}} \quad (4)$$

$V$ : حجم راکتور

$V_r$ : دبی حجمی خوراک ورودی.

$F_{A_r}$ : دبی مولی A ورودی.

سرعت پر شدن ( $s$ ):

$$s = \frac{1}{\tau} = \frac{V_r}{V} \quad (5)$$

زمان اقامت متوسط ( $\bar{t}$ ):

$$\bar{t} = \frac{V}{V_f} \quad (6)$$

در حالت کلی برای  $V_f$ :

$$V_f = V_r (1 + \varepsilon_A x_A) \frac{P_r}{P} \frac{T}{T_r}$$

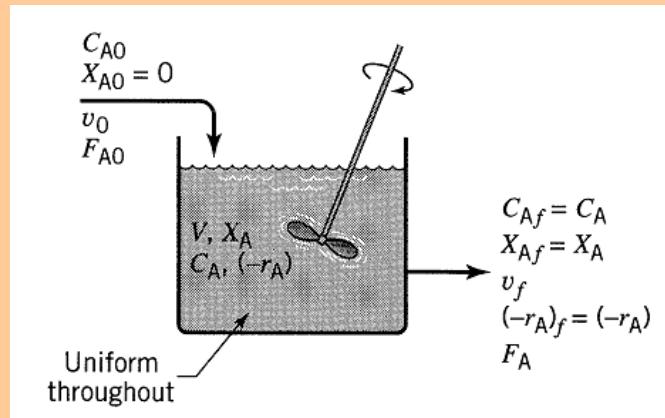
در شرایط هم دما و فشار ثابت:

$$V_f = V_r (1 + \varepsilon_A x_A)$$

و در نتیجه:

$$\bar{t} = \frac{V}{V_f} = \frac{V}{V_r (1 + \varepsilon_A x_A)} = \frac{\tau}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

### -۳- راکتور مخلوط شونده



معادله عملکرد:

$$\frac{V}{F_{A_i}} = \frac{\Delta x_A}{(-r_A)_f} = \frac{x_{Af} - x_{Ai}}{(-r_A)_f} \quad (7)$$

$$\tau_m = \frac{C_{Ai} (x_{Af} - x_{Ai})}{(-r_A)_f} \quad (8)$$

در حالت  $\rho = \text{cte}$

$$\frac{V}{F_{A_i}} = \frac{C_{Ai} - C_A}{C_{Ai} (-r_A)} \quad (9)$$

$$\tau_m = \frac{C_{Ai} - C_A}{-r_A} \quad (10)$$

حالت‌های خاص:

۱) واکنش درجه اول :

$$\varepsilon = \cdot : k\tau_m = \frac{x_A}{1-x_A} = \frac{C_{Ai} - C_A}{C_A} \quad \downarrow \quad \frac{C_A}{C_{Ai}} = \frac{1}{1+k\tau_m} \quad (11)$$

$$\varepsilon \neq \cdot : k\tau_m = \frac{x_A(1+\varepsilon_A x_A)}{1-x_A} \quad (12)$$

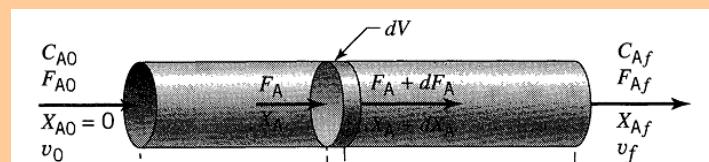
۲) واکنش درجه دوم محصولات  $\rightarrow 2A \rightarrow$

$$k\tau_m = \frac{C_{Ai} - C_A}{C_A^r} \quad (13)$$

یا

$$kC_{Ai} \tau_m = \frac{x_A}{(1-x_A)^r} \quad (14)$$

### -۴- راکتور لولای



معادله عملکرد:

$$\frac{V}{F_{A_i}} = \int_{x_{A_i}}^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (15)$$

$$\tau_p = C_{A_i} \int_{x_{A_i}}^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (16)$$

در حالت  $\rho = \text{cte}$

$$\frac{V}{F_{A_i}} = -\frac{1}{C_{A_i}} \int_{C_{A_i}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (17)$$

$$\tau_p = - \int_{C_{A_i}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (18)$$

حالات‌های خاص:

۱) واکنش درجه صفر ( $\varepsilon_A = \text{cte}$ )

$$\tau_p = - A_i x_A$$

۲) واکنش درجه اول :

$$\varepsilon = \cdot : k\tau_p = -\ln(1-x_A) \quad (20)$$

$$\varepsilon \neq \cdot : k\tau_p = -(1+\varepsilon_A)\ln(1-x_A) - \varepsilon_A x_A \quad (21)$$

۳) واکنش درجه دوم برگشت‌ناپذیر محصولات  $\rightarrow A + B \rightarrow 2A$  (با شدت جریان‌های برابر از A و B) و واکنش محصولات

$$\varepsilon = \cdot : C_{A_i} k\tau_p = \frac{x_A}{1-x_A} \quad (22)$$

$$\varepsilon \neq \cdot : C_{A_i} k\tau_p = \varepsilon_A (1+\varepsilon_A) \ln(1-x_A) + \varepsilon_A' x_A + (\varepsilon_A + 1)' \frac{x_A}{1-x_A} \quad (23)$$

### ۳-۵ عدد دام کھلر (Damköhler)

$$Da = \frac{-r_{A_i} V}{F_{A_i}} \quad (24)$$

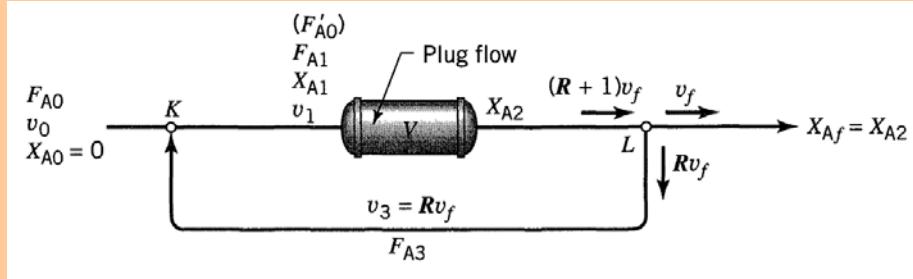
برای واکنش درجه اول برگشت‌ناپذیر:

$$Da = \frac{-r_{A_i} V}{F_{A_i}} = \frac{k C_{A_i} V}{v_i C_{A_i}} = \tau k \quad$$

برای واکنش درجه دوم برگشت‌ناپذیر:

$$Da = \frac{-r_{A_i} V}{F_{A_i}} = \frac{k C_{A_i}' V}{v_i C_{A_i}} = \tau k C_{A_i}$$

### ۶-۳- راکتور دوره ای



نسبت جریان برگشتی:

$$R = \frac{\text{حجم سیال برگردانده شده به مدخل راکتور}}{\text{حجم سیال خروجی از سیستم}} = \frac{V_r}{V_f} \quad (25)$$

معادلات عملکرد:

$$x_{A_i} = \left( \frac{R}{R+1} \right) x_{A_f} \quad (26)$$

$$\frac{V}{F_{A_i}} = (R+1) \int_{x_{A_i}}^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (27)$$

اگر  $\epsilon_A = 0$  باشد:

$$\tau = \frac{C_{A_i} V}{F_{A_i}} = -(R+1) \int_{\frac{C_{A_i} + RC_{A_f}}{R+1}}^{\frac{C_{A_f}}{R+1}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (28)$$

(۱) واکنش درجه صفر:

$$k\tau = C_{A_i} x_{A_f} \quad (29)$$

(۲) واکنش درجه اول با  $\epsilon_A = 0$ :

$$\frac{k\tau}{R+1} = \ln \left[ \frac{C_{A_i} + RC_{A_f}}{(R+1)C_{A_f}} \right] \quad (30)$$

(۳) واکنش درجه دوم محصولات  $\rightarrow 2A \rightarrow (2A \rightarrow A)$  :

$$\frac{kC_{A_i}\tau}{R+1} = \frac{C_{A_i}(C_{A_i} - C_{A_f})}{C_{A_f}(C_{A_i} + RC_{A_f})} \quad (31)$$

(۴) واکنش اتوکاتالیستی:

$$\frac{V}{F_{A_i}} = \frac{R+1}{kC_{A_i}^r} \ln \left[ \frac{1 + R(1 - x_{A_f})}{R(1 - x_{A_f})} \right] \quad (32)$$

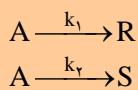
نسبت جریان برگشتی بینه:

$$\frac{1}{-r_A} \Big|_{x_{A_i}} = \frac{1}{x_{A_f} - x_{A_i}} \int_{x_{A_i}}^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (33)$$

٤ فصل

و اکنش‌های چندگانه

۴ - ۱ - واکنش‌های موازی



$$-\dot{r}_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_\gamma C_A = (k_1 + k_\gamma) C_A \quad (1)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_r C_A \quad (4)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_r C_A \quad (3)$$

۱-۱-۴ - راکتور ناپیوسته

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = (k_1 + k_2)t \quad (\text{f})$$

$$\frac{C_R - C_{R_0}}{C_S - C_{S_0}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4)$$

تعیین  $C_A$  و  $C_S$ ،  $C_R$

$$\frac{C_R}{C_{A_i}} = \frac{k_1}{k_1 + k_r} \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_r)t} \right] \quad (7)$$

$$\frac{C_S}{C_{A_i}} = \frac{k_r}{k_i + k_r} \left[ 1 - e^{-(k_i + k_r)t} \right] \quad (V)$$

هرگاه  $t \rightarrow \infty$

$$\frac{C_R}{C_{A_i}} = \frac{k_1}{k_1 + k_r}, \quad \frac{C_S}{C_{A_i}} = \frac{k_r}{k_1 + k_r}$$

## زمان نیمه عمر واکنش‌های موازی:

$$t_1 = \frac{1}{k_1 + k_r}$$

۱ - ۲ - راکتور لولای

اگر در معادلات مربوط به راکتور ناپیوسته به جای زمان ( $t$ ، زمان پر شدن گنجایش ( $\tau$ ) قرار داده شود، می‌توان این معادلات را برای راکتور لوله‌ای نیز مورد استفاده قرار داد.

### ۴-۳-۱- راکتور مخلوط شونده

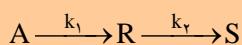
: $C_{R_i} = C_{S_i} = 0$

$$\frac{C_A}{C_{A_i}} = \frac{1}{1 + (k_1 + k_2)\tau_m} \quad (8)$$

$$\frac{C_R}{C_{A_i}} = \frac{k_1\tau_m}{1 + (k_1 + k_2)\tau_m} \quad (9)$$

$$\frac{C_S}{C_{A_i}} = \frac{k_2\tau_m}{1 + (k_1 + k_2)\tau_m} \quad (10)$$

### ۴-۲- واکنش‌های سری



$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (11)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (12)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \quad (13)$$

### ۴-۲-۱- راکتور ناپیوسته

: $C_{R_i} = C_{S_i} = 0$

$$C_A = C_{A_i} e^{-k_1 t} \quad (14)$$

$$C_R = C_{A_i} k_1 \left[ \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right] \quad (15)$$

$$C_S = C_{A_i} \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \quad (16)$$

حالات خاص:

الف) اگر  $k_1 \gg k_2$ :

$$C_S = C_{A_i} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (17)$$

ب) اگر  $k_2 \gg k_1$ :

$$C_S = C_{A_i} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (18)$$

زمانی که غلظت  $R$  به حد اکثر می‌رسد:

$$t_{opt} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (19)$$

حد اکثر غلظت  $R$  هم عبارت است از:

$$\frac{C_{R_{\max}}}{C_{A_i}} = \left( \frac{k_1}{k_r} \right)^{\frac{k_r}{(k_r - k_1)}} \quad (20)$$

اگر  $k_1 = k_r = k$  باشد:

$$t_{\max} = \frac{1}{k}, \quad C_{R_{\max}} = \frac{C_{A_i}}{e} \quad (21)$$

#### ۴-۲-۲- راکتور لوله‌ای

هرگاه در معادلات مربوط به راکتور ناپیوسته به جای زمان ( $t$ ) زمان پرشدن گنجایش ( $\tau$ ) قرار داده شود می‌توانیم این معادلات را برای راکتور لوله‌ای هم مورد استفاده قرار دهیم.

#### ۴-۳- راکتور مخلوط شونده

فرض:  $C_{R_i} = C_{S_i} = 0$

$$\frac{C_A}{C_{A_i}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau_m} \quad (22)$$

$$\frac{C_R}{C_{A_i}} = \frac{k_r \tau_m}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_r \tau_m)} \quad (23)$$

$$\frac{C_S}{C_{A_i}} = \frac{k_1 k_r \tau_m^r}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_r \tau_m)} \quad (24)$$

زمان ماند بهینه جهت حداکثر شدن غلظت  $R$ :

$$\tau_{m,\text{opt}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_r}} \quad (25)$$

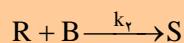
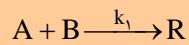
حداکثر غلظت  $R$ :

$$\frac{C_{R,\max}}{C_{A_i}} = \frac{1}{\left[ \sqrt{k_r / k_1} + 1 \right]^r} \quad (26)$$

اگر  $k_1 = k_r = k$  باشد:

$$\tau_{m,\text{opt}} = \frac{1}{k}, \quad C_{R,\max} = \frac{C_{A_i}}{e^r} \quad (27)$$

#### ۴-۳- واکنش‌های سری - موازی



$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B \quad (28)$$

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_r C_R C_B \quad (29)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_r C_R C_B \quad (30)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_r C_R C_B \quad (31)$$

#### ۱-۳-۴ - راکتور ناپیوسته

$$\frac{C_R}{C_{A_i}} = \frac{1}{1 - k_r/k_1} \left[ \left( \frac{C_A}{C_{A_i}} \right)^{k_r/k_1} - \frac{C_A}{C_{A_i}} \right] \quad \frac{k_r}{k_1} \neq 1 \quad (32)$$

$$\frac{C_R}{C_{A_i}} = \frac{C_A}{C_{A_i}} \ln \frac{C_{A_i}}{C_A} \quad \frac{k_r}{k_1} = 1 \quad (33)$$

روابط زیر برای تعیین حداقل غلظت R کاربرد دارند:

$$\frac{C_{R_{\max}}}{C_{A_i}} = \left( \frac{k_1}{k_r} \right)^{\frac{k_r}{k_r - k_1}} \quad \frac{k_r}{k_1} \neq 1 \quad (34)$$

$$\frac{C_{R_{\max}}}{C_{A_i}} = \frac{1}{e} \quad \frac{k_r}{k_1} \neq 1 \quad (35)$$

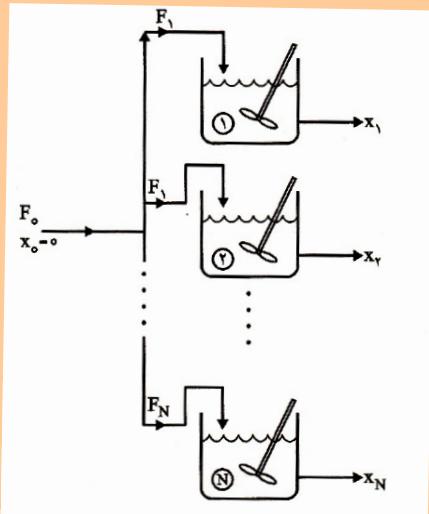
برای تعیین غلظت سایر اجزاء از موازنہ مواد استفاده می شود:

$$A: \Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_S = 0 \quad (36)$$

$$B: \Delta C_B + \Delta C_R + \Delta C_S = 0 \quad (37)$$

#### ۲-۳-۴ - راکتور لوله ای

هر گاه در معادلات مربوط به راکتور ناپیوسته به جای زمان (t) زمان پرشدن گنجایش (τ) قرار داده شود می توان از این معادلات برای راکتور لوله ای نیز استفاده کرد.



#### ۳-۳-۴ - راکتور مخلوط شونده

$$C_R = \frac{C_A (C_{A_i} - C_A)}{C_A + \left( \frac{k_r}{k_1} \right) (C_{A_i} - C_A)} \quad (38)$$

از رابطه زیر برای تعیین حداقل غلظت R استفاده می شود:

$$\frac{C_{R_{\max}}}{C_{A_i}} = \frac{1}{\left[ \sqrt{k_r/k_1} + 1 \right]^r} \quad (39)$$

جهت تعیین غلظت سایر اجزاء مانند راکتور ناپیوسته عمل می شود.

#### ۴-۴- مطالعه کلی توزیع محصولات و اندازه راکتور

$$\varphi = \frac{\text{مولهای R تولید شده}}{\text{مولهای A مصرف شده}} = \frac{dC_R}{-dC_A} \quad (40)$$

تابع تشکیل کلی: این تابع نموداری از کل ترکیب شونده A تبدیل شده به محصول R است.

$$\Phi = \frac{\text{کل R تشكيل شده}}{\text{کل A تبدیل شده}} = \frac{C_{R_f}}{C_{A_i} - C_{A_f}} = \frac{C_{R_f}}{-\Delta C_A} = \bar{\varphi} \quad (41)$$

در راکتور مخلوط شونده:

$$\Phi_m = \varphi \Big|_{C_{A_f}} \quad (42)$$

در راکتور لوله‌ای:

$$\Phi_p = -\frac{1}{C_{A_i} - C_{A_f}} \int_{C_{A_i}}^{C_{A_f}} \varphi dC_A = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A_i}}^{C_{A_f}} \varphi dC_A \quad (43)$$

رابطه تابع تشکیل کلی راکتورهای مخلوط شونده و لوله‌ای:

$$\Phi_m = \frac{d\Phi_p}{dC_A} \Big|_{C_{A_f}} \quad (44)$$

$$\Phi_p = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A_i}}^{C_{A_f}} \Phi_m dC_A \quad (45)$$

با معلوم بودن تابع تشکیل کلی می‌توان غلظت محصول R خروجی در هر نوع راکتور را بدست آورد:

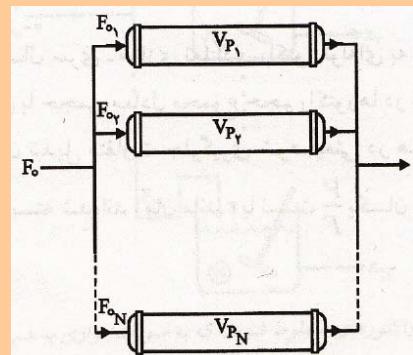
$$C_{R_f} = \Phi(C_{A_i} - C_{A_f}) \quad (46)$$

## فصل ۵

### اتصال راکتورها به هم

#### ۱ - اتصال راکتورهای لوله‌ای به هم

(۱) اتصال به صورت موازی



$$\left\{ \frac{V_{P_1}}{F_{o_1}} = \frac{V_{P_\gamma}}{F_{o_\gamma}} = \dots = \frac{V_{P_N}}{F_{o_N}} \right. \quad (1)$$

$$\left. F_{o_1} + F_{o_\gamma} + \dots + F_{o_N} = F_o \right. \quad (2)$$

(۲) اتصال به صورت سری



عملکرد کلی دست راکتورها شیوه یک راکتور سری است:  $x = x_{P_1} + x_{P_\gamma} + \dots + x_{P_N}$

$$\frac{V}{F} = \int_{x_1}^{x_N} \frac{dx}{-r} \quad (3)$$

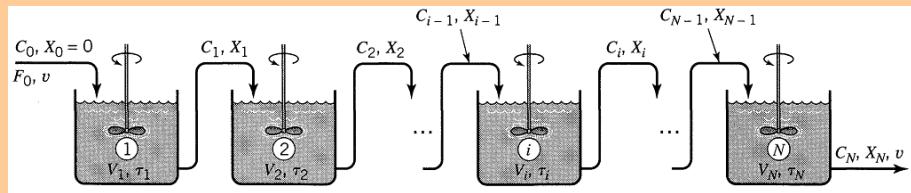
#### ۲ - اتصال راکتورهای مخلوط شونده به هم

(۱) اتصال به صورت موازی

مانند اتصال موازی راکتورهای لوله‌ای در این حالت بهتر است درجه تبدیل خروجی از راکتورها با هم برابر باشد. ( $x_1 = x_\gamma = \dots = x_N$ )

$$\frac{V_{m_1}}{F_{o_1}} = \frac{x_1}{-r_1}, \quad \frac{V_{m_\gamma}}{F_{o_\gamma}} = \frac{x_\gamma}{-r_\gamma}, \quad \dots$$

(۲) اتصال به صورت سری



الف) واکنش درجه صفر  $-r_A = k$

$$x_N = x_* + N \frac{k\tau}{C_*} \quad (4)$$

ب) واکنش درجه اول

$$\frac{C_*}{C_N} = \frac{1}{1 - x_N} = (1 + k\tau_i)^N \quad (5)$$

$$\tau_N = N\tau_i = \frac{N}{k} \left[ \left( \frac{C_*}{C_N} \right)^{\frac{1}{N}} - 1 \right] \quad (6)$$

**نکته:** هر گاه  $N \rightarrow \infty$

$$\frac{C_*}{C_N} = e^{k\tau} \quad (7)$$

ج) واکنش درجه دوم

$$C_N = \frac{1}{rk\tau_i} \left[ -1 + \sqrt{-1 + \dots + \sqrt{-1 + \sqrt{1 + rkC_*\tau_i}}} \right]^N \quad (8)$$

## فصل ۶

### اثرات دما و فشار

#### ۶ - ۱ - ترمودینامیک واکنش‌های شیمیایی

گرمای واکنش:



واکنش گرمایانه

واکنش گرمایی

$$\Delta H_r = E_1 - E_2 < 0$$

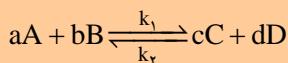
$$\Delta H_r = E_1 - E_2 > 0$$

هرگاه گرمای واکنش در دمای  $T_1$  معلوم باشد می‌توان مقدار آن را در دمای  $T_2$  به دست آورد:

$$\Delta H_{r_2} = \Delta H_{r_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1)$$

$$\Delta C_p = rC_{pR} + sC_{ps} + \dots - aC_{pA} - bC_{pB} - \dots \quad (2)$$

رابطه ثابت تعادل باتغیرات انرژی آزاد گیبس:



$$k = \frac{k_1}{k_r} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} \quad \text{ثابت تعادل} \quad (3)$$

در معادله فوق غلظت‌ها مربوط به حالت تعادلی هستند.

در حالت تعادل ترمودینامیکی:  $dG_{T,P} = 0$  و

$$\Delta G^\circ = rG_R^\circ + sG_S^\circ + \dots - aG_A^\circ - bG_B^\circ - \dots \quad (4)$$

$$= -RT \ln k$$

$$k = \frac{(f/f^\circ)_R^r (f/f^\circ)_S^s \dots}{(f/f^\circ)_A^a (f/f^\circ)_B^b \dots} \quad (5)$$

بالاترین: حالت استاندارد

$$k_f = \frac{f_R^r f_S^s \dots}{f_A^a f_B^b} \quad (6)$$

$$k_p = \frac{P_R^r P_S^s \dots}{P_A^a P_B^b \dots} \quad (7)$$

$$k_y = \frac{y_R^r y_S^s \dots}{y_A^a y_B^b} \quad (8)$$

$$k_c = \frac{C_R^r C_S^s \dots}{C_A^a C_B^b} \quad (9)$$

$$f^* = P^* = 1 \text{ atm}$$

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = k_f \quad (10)$$

$$k = k_p = k_y \pi^{\Delta n} = k_c (RT)^{\Delta n} \quad (11)$$

$\pi$ : فشار  
 $\Delta n$ : میزان تغییر مول واکنش  
وابستگی ثابت تعادل به دما:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad \text{یا} \quad \frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_r}{R} \quad (12)$$

$$\Delta H_r = \text{cte} : \ln \frac{k_r}{k_1} = -\frac{\Delta H_r}{R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (13)$$

$$\Delta H_r \neq \text{cte} : \ln \frac{k_r}{k_1} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_r} \frac{\Delta H_r}{T'} dT \quad (14)$$

## ۶-۲- واکنشهای منفرد

مسیر بهینه دما: یک مسیر فرضی است که جهت رسیدن به یک میزان تبدیل مشخص،  $\frac{V}{F_A}$  را حداقل کند.

عملیات آدیباتیک برای یک راکتور مخلوط‌شونده و یا یک راکتور لوله‌ای:

در یک راکتور مخلوط‌شونده، یک راکتور لوله‌ای و یا بخشی از یک راکتور لوله‌ای با میزان تبدیل  $x_A$  داریم:

$$x_A = \frac{C'_p \Delta T}{-\Delta H_{r_1} - (C''_p - C'_p) \Delta T} = \frac{C'_p \Delta T}{-\Delta H_{r_1}} \quad (15)$$

$C'_p$  و  $C''_p$  به ترتیب ظرفیت گرمایی متوسط خوراک و محصولات به ازای هر مول از ترکیب شونده کلیدی است.

اگر گرمایی واکنش تابعیت دمایی نداشته باشد:

$$x_A = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta H_r} \quad (16)$$

هرگاه عملیات به صورت غیرآدیباتیک انجام گیرد:

$$x_A = \frac{C'_p \Delta T - Q}{-\Delta H_{r_1}} \quad (17)$$

و هرگاه  $C'_p = C''_p$  باشد:

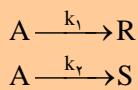
$$x_A = \frac{C_p \Delta T - Q}{-\Delta H_r} \quad (18)$$

$Q$ : مقدار گرمای اضافه شده به ازای یک مول از ترکیب‌شونده ورودی A است که شامل اتلاف گرمایی به محیط هم هست.

### ۶-۳- واکنش‌های چندگانه

#### ۱) واکنش‌های موازی

واکنش‌های موازی هم درجه:



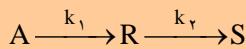
$$\frac{-r_{A_1}}{-r_{A_2}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1}{k_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$

اگر  $E_2 > E_1$  و  $E_3 < E_1$  باشد بهترین توزیع محصولات در دمای بهینه زیر حاصل می‌شود.

$$\frac{1}{T_{opt}} = \frac{R}{E_3 - E_1} \ln\left(\frac{E_3 - E_1}{E_1 - E_2} \frac{k_2}{k_1}\right) \quad (19)$$

#### ۲) واکنش‌های سری

واکنش‌های هم درجه سری:



که R محصول مطلوب است.

$$\frac{-r_{A_1}}{-r_{A_2}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1}{k_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$