بسمه تعالی

سینتیک و طراحی راکتور

دکتر کاظمینی

Rxn: Reaction
Rxr: Reactor

* 7 نمره میان‌ترم / 3 نمره حل تمرین / 10 نمره پایان‌ترم

* Refrence : 1) Levenspiel , Last Edition , Reactor Design — ترجمه دکتر سهرابی

2) S. Fogler : Elements of chemical Rxn. Eng ; — ترجمه دکتر کاظمینی

3) Introduction to chemical Rxn Engineering and Rxr. Design by Hills Jr.s , J. whiley

* تکالیف :

نوع اول : راه حل بطور کامل تحویل به TA

نوع دوم : جواب نهایی تحویل به TA

نوع سوم : مسائل پایان فصل 1 , 2 , 3 تحویل دو هفته بعد به TA .

فصل	مسئله
1	1, 2, 3
2	2, 3, 4, 6, 13 18, 19, 20
3	1-6 , 8-11, 14, 20, 29, 30

* مباحث سینتیکی و راکتوری : که فصل 4 تا 7

↓

فصل 1 تا 3

X_j : درصد تبدیل جزء j

r_j : سرعت واکنش شیمیایی جزء j

V : حجم راکتور

υ : دبی حجمی راکتور

* سینتیک : هدف از مطالعه سینتیک ؛ انواع واکنشهای شیمیایی ؛ پارامترهای مؤثر برای معادلات ریاضی سرعت واکنش (T ، C و ...)

حصول طرف چپ معادله سرعت واکنش با تعریف کمیت برحسب نوع واکنش ؛ حصول سمت راست معادله که تابع از C ... است

شرایط دمایی و غلظتی نسبت به نوع واکنش بر اساس قوانین ترمودینامیک ؛ حصول پارامترهای غلظت ، تطابق با داده‌های تجربی ؛

بررسی تغییرات حجم واکنش برای انواع واکنش

فاکتور استوکیومتری : تعداد مولهایی که یک واکنش بر حسب یک جزء در واحد زمان به وقوع می‌پیوندد را فاکتور استوکیومتری گویند :

$$\text{Product} \quad \nu_j > 0 \qquad \text{Reactant} \quad \nu_j < 0$$

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H^\circ_{rxn} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT \qquad \begin{cases} \Delta H_{rxn} > 0 & \text{Endothermic} \\ \Delta H_{rxn} < 0 & \text{Exothermic} \end{cases}$$

حرارت گیر

حرارت زا

$$aA \rightarrow rR + sS$$

نکته : تغییرات ΔH° واکنش با دما (که به صورت تقریباً ثابت در نظر گرفته می‌شود معمولاً) وقتی مهم است که راجع به موازنه انرژی به صورت سیستم‌ها با موازنه جرم جهت حضور پایدار در سیستم مورد بررسی قرار می‌گیرد .

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \sum_{i=product} n_i G^\circ_{rxn,i} + \sum_{j=reactant} n_j G^\circ_{rxn,j}$$

برای واکنش دیگر نیز داریم :

$$\Delta H^\circ_{rxn} - T\Delta S^\circ_{rxn} = \Delta G^\circ_{rxn} = sG^\circ_S + rG^\circ_R - aG^\circ_A = -RT\ln(K)$$

* سینتیک واکنش شیمیایی دارای دو مشخصه است

- درجه واکنش بستگی مربوط به غلظت واکنش‌دهنده و محصولات
- ثابت سرعت واکنش بستگی مربوط به T : $\pm r_j = r_j(j,T)$

سینتیک شیمیایی → مربوط به استوکیومتری واکنش شیمیایی

- → ثابت سرعت واکنش → ماهیت دمایی ثابت واکنش
- → درجه واکنش → ماهیت غلظتی سرعت واکنش

سینتیک فیزیکی → انتقال جرم

- → جذب
  - → سطحی (adsorption)
  - → توده (absorption)
- → دفع (desorption)

انواع واکنش از منظر های:

تجربی یا استوکیومتری: محصول ⇌ خوراک

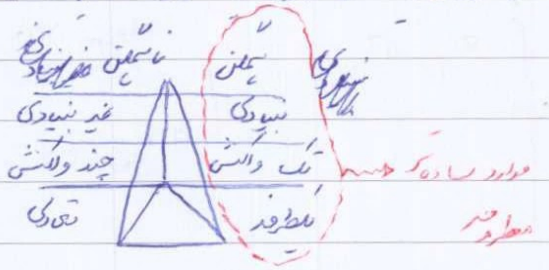
سینتیکی: محصولات ⇌ خوراک 2 + خوراک 1

مکانیزمی: در ساده‌ترین حالت مولکول‌ها در تعادل با مراحل

آغاز initiation

تولید propagation

توقف Termination



سیستم واکنش غیر ابتدایی می‌توانند: 1) بصورت یک سیستم تک واکنشی که به یک معادله ابتدایی باشد مطرح شود.
مستقل

2) بصورت یک سیستم با یک مجموعه چند واکنشی وابسته (نه مستقل) که هر یک ابتدایی باشد مطرح شود.

$$\sum |\nu_R| R_j = \sum |\nu_P| P_j$$

سیستم چند واکنشی: $A \rightleftharpoons B \longrightarrow$ مکانیزم محتمل
$$\begin{cases} A \rightleftharpoons A^* \\ A^* \rightleftharpoons B^* \\ B^* \rightleftharpoons B \end{cases}$$

$$\rightarrow (-1)A + \cancel{(-1)A^*} + \cancel{(-1)B^*} = \cancel{(1)A^*} + \cancel{(1)(B^*)} + (1)B$$

$$\Rightarrow \boxed{A = B}$$

* واکنش همگن: فقط در یک فاز صورت می‌گیرد و به T و C_j بستگی دارد.

* واکنش ناهمگن: در دو فاز یا بیشتر واکنش صورت می‌گیرد: $T, C_j, D_{AB}, H, k, C_p, \lambda, \ldots$

* واکنش کاتالیستی: واکنش‌هایی که کاتالیزورها در آنها نقش دارند و انرژی فعالسازی را کم می‌کنند و می‌توانند یک یا دو فاز داشته باشند.

غیر کاتالیزوری	کاتالیزوری
1. Most gas phase reaction (احتراق)	1. Most liquid phase reactions
2. Fast reaction	2. Colloidal systems

همگن

غیر کاتالیزوری	کاتالیزوری
1. معمولاً احتراق ذغال	1. Cracking oil
2. خوردگی	2. Converting SO_2 to SO_3

ناهمگن

(احمد کسینجا به جا بوده)

نیازهایی که دوستان دارا یک سیستم

I - واکنش کلی مجاز یک معادله که در آن اتم هر واکنش یک واکنش بنیادی است، خواهد بود

II - چند واکنشی که بطور همزمان چند واکنش از یک یا چند خوراک به وقوع می‌پیوندند و هر یک از این واکنش‌ها یک واکنش ابتدایی یا بنیادی اند.

$$A \xrightarrow[n_1]{k_1} B \xrightarrow[n_2]{k_2} \cdots$$

ثابت سرعت واکنش

ضریب درجه واکنش

در واکنش‌های بالا دارای آهسته‌ترین مرحله هستیم که سرعت ~~کل~~ واکنش کلی نمی‌تواند بیشتر از این کندترین سرعت باشد.

بنابراین آهسته‌ترین مرحله سرعت کلی واکنش را تعیین می‌کند.

$$\underbrace{\pm r_j}_{LHS} = \underbrace{r_j(T, C_j)}_{RHS} \quad ; \quad r_j = \frac{\text{تغییر تعداد مول } j}{\text{(؟) زمان}}$$

همگن یا ناهمگن

$$V_{fluid} = V_{rxr}(1-\epsilon)$$

حجم سیال

حجم راکتور

ϵ : درصد فضای خالی راکتور

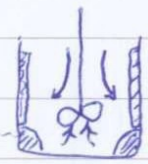
* در واکنش همگن : $\varepsilon = 0$ (مخزن ایده‌آل)

$$V_{fluid} = V_{reactor} = V$$

تعریف واکنش برحسب واحد حجم سیال در واکنش (همگن)

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} \quad [=] \quad \frac{\text{moles of } i \text{ formed}}{(\text{time})(\text{volume of fluid})}$$

** $\boxed{\text{اضافه}}$



حجم سیالی که تحت واکنش یا همزدگی قرار نمی‌گیرد / حجم مرده

$$V = V_{\text{سیال}} + V_{\text{مرده}}$$

+ توجه: تغییرات حجم انبساط یا انقباض که در تغییرات استوکیومتری واکنش برحسب تعیین می‌شود برای گازها احتمال دارد مطرح است، اما در واکنش ایده‌آل فرض می‌شود که هیچ انبساط و انقباضی مطرح نیست.

$LHS = r_j =$ برای سیستم‌های همگن: واحد تعداد مول / بر حجم سیال برای ...

*** برای سیستم‌های ناهمگن:

$$r_{j3} = \frac{1}{W_s}\frac{dN_s}{dt}$$ برحسب جرم جامد در سیستم جامد - سیال

$$r_{j4} = \frac{1}{S_s}\frac{dN_j}{dt}$$ برحسب سطح دو فاز

$$r_{j5} = \frac{1}{V_s}\frac{dN_j}{dt}$$ برحسب حجم جامد

برای سیستم های مختلف نیز داریم :

$$r_{j1} = \frac{1}{V_{rxr}} \frac{dN_j}{dt}$$

$$r_{j2} = \frac{1}{V_{fluid}} \frac{dN_j}{dt}$$

$$\text{if} \quad V_{rxr} = V_{fluid} \Rightarrow r_{j1} = r_{j2}$$

* بنابراین بطور کلی داریم :

$$W_s\, r_{j3} = S_s\, r_{j4} = V_s\, r_{j5} = V\, r_{j1} = V\, r_{j2} = \frac{dN_{sj}}{dt}$$

* فصل دوم :

- فاکتور استوکیومتری : تعداد دفعاتی که یک واکنش با جزء برحسب جزء i در واحد زمان به وقوع می‌پیوندد.

واکنشگر $\nu_j < 0$ ، محصول $\nu_j > 0$

$$aA \rightleftharpoons bB + cC \qquad \nu_A = -a \;;\; \nu_B = +b \;;\; \nu_C = +c$$

- درجه واکنش : 1) جزئی : توان غلظت جزء مورد نظر در ثابت سرعت واکنش.

2) کلی : مجموع توان‌های جزئی.

* اگر درجه واکنش جزئی برحسب جزء i برابر قدر مطلق فاکتور استوکیومتری آن جزء باشد آن واکنش بنیادی یا ابتدایی خواهد بود.

نوع غلظت استفاده شده بستگی به نوع عملیات مطرح شده دارد : نوع $\begin{cases} x_j \\ C_j \end{cases}$ ، $\dot{b}$ ، $\begin{cases} y_j \\ p_j \end{cases}$

$$r_A = f(\text{شرایط سیستمی که واکنش در آن انجام می‌شود}) = f((P,T)\,\text{system},\ C_{feed})$$

اگر در شرایط تعادل سیستم، T و C را داشته باشیم، P را می‌توان به دست آورد و نیازی به دانستن آن نیست :

$$\pm r_j = f(C_j, T) = \underbrace{f_1(T)}_{\text{ثابت سرعت واکنش یا } k}\ \underbrace{f_2(C_j)}_{\text{تابعیت غلظت، درجه واکنش}}$$

* درجه صفر واکنش نسبت به جزء j به این معنی است که سرعت واکنش مستقل از غلظت است.

* واکنش‌های درجه صفر به طور تنها در طبیعت نیستند، مثلاً حالت گذرا در واکنش‌ها برقرارند.

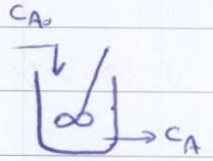
$A \xrightarrow{k_2} B \qquad -r_A = f_1(T)\, C_A$

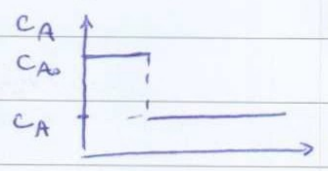
$2A \longrightarrow 2B \qquad -r_A = f_2(T)\, C_A^2$

اگر واکنش ~~...~~ تعادلی که دارای فقط یک استوکیومتری و یک عبارت ریاضی برای سرعت واکنش باشد، آنگاه واکنش یک «تک واکنشی» است.

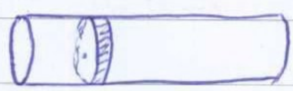
Reactors : Batch - CSTR - Plug

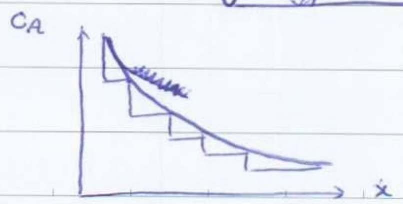
CSTR :





Plug :





سری

متعدد

موازی

جنبه دار / برگشت‌پذیر

* انواع واکنش‌ها { ابتدایی / غیر ابتدایی

در واکنش ابتدایی باید مولکول با مولکول برخورد کند تا واکنش رخ دهد . در واکنش ابتدایی Molecularity باید کمتر از 3 باشد ، ضمناً ضرایب

$A + B \longrightarrow C$

استوکیومتری باید عدد صحیح باشند

$-r_A = k C_A C_B$ ✗ واکنش ابتدایی نیست ، نزدیک

$$r_A = \frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = f(C,T) \quad ; \quad r_A \,[=]\, \frac{mol}{m^3 \cdot s} \quad or \quad \frac{\text{غلظت}}{\text{زمان}}$$

$A \longrightarrow B \longrightarrow C$ $r_A = -k_1 C_A$; $r_B = k_1 C_A - k_2 B$

$r_C = -k_2 C_B$ *** همیشه مقدار مثبت را گزارش کنید .

$$2A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A + AB^* \qquad r_A = -k_1 C_A^2 C_B (+) \; k_2 C_A C_{AB^*}$$

$$r_B = -\frac{1}{2} k_1 C_A^2 C_B \; (+) \; k_2 C_A C_{AB^*}$$

* ثابت سرعت واکنش بر حسب ماده محدود کننده نوشته می‌شود .

« دکتر خراسانی » « راکتور »

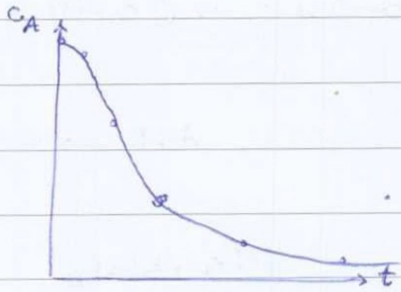
* Batch Reactors :

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{d(C_A V)}{dt}$$ Constant Volume Batch Reactor

$A \longrightarrow B$ حجم تقریباً ثابت

$A \longrightarrow 3B$ افزایش حجم

$2A \longrightarrow B$ کاهش حجم

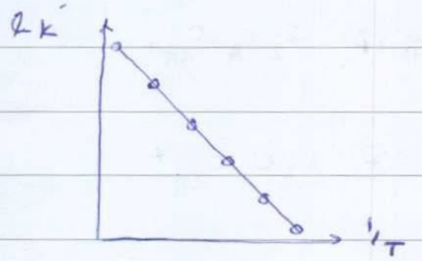


قبلاً: با رسم $\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$ سرعت را محاسبه کرد.

$$-r = kC_A^n \longrightarrow \ln(-r) = \ln k + n \ln C_A$$

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A$$

ــــ از روی عرض از مبدأ k و از روی شیب مرتبه واکنش تعیین می‌شود. حال هر یک از داده‌ها در یک دما هستند اگر در دماهای مختلف رسم شوند، مقادیر k در دماهای مختلف به دست می‌آید.



$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T}$$

* درصد تبدیل :

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}$$

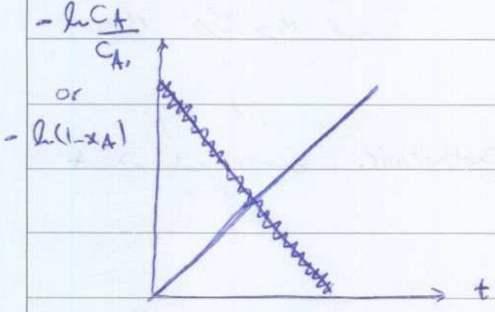
$$\Rightarrow \frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - X_A$$

** مرتبه اول :

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

$$\int_0^t dt = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{kC_A} \rightarrow kt = -\ln\frac{C_A}{C_{A0}} = -\ln(1-x_A)$$

$$\rightarrow kt = -\ln(1-x_A)$$



k = شیب خط

فصل 4

Design of Ideal Homogeneous Reactors:

$\underbrace{}_{\text{Isothermal}}$

$$A \xrightarrow{E_1} B \qquad E_1 > E_2 \qquad r_B = k_1 C_A$$

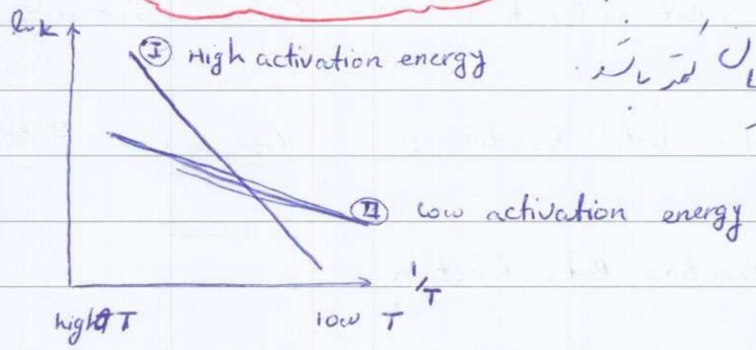
$$A \xrightarrow{E_2} C \qquad r_C = k_2 C_A$$

هرچه انرژی فعالسازی بیشتر باشد واکنش در دماهای بالا بهتر انجام می‌شود

و واکنش‌ها در دماهای پایین بهتر انجام می‌شود که انرژی فعالسازی آن کمتر باشد.

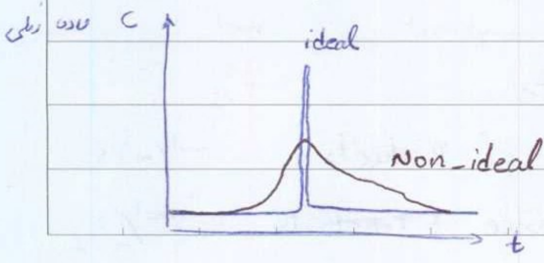
selectivity ⟷ $\boxed{S_{BC} = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1}{k_2}}$

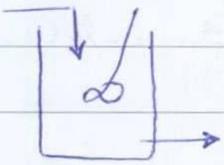
گزینش پذیری



* فرض می‌شود که کل راکتور همدما است. همچنین توزیع سرعت سیال نیز وجود ندارد و سیال کاملاً ایده‌آل است.

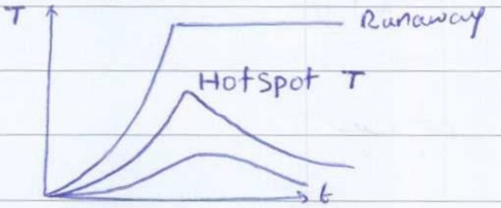
* در راکتور Batch غلظت بر حسب زمان تغییر می‌کند. در راکتور Plug Flow (PFR) غلظت با مکان (طول راکتور) تغییر می‌کند. در PFR هیچ گونه اختلاطی وجود ندارد.





* راکتور CSTR : همزدگی کامل است در شکل

معادله خطی خواهد شد.



* در یک واکنش Exothermic باید دما را کنترل کرد.

معادلات
مورد استفاده

Design Equation : $-r_A = -\frac{1}{V}\frac{d}{dt}(\overset{N_A}{C_A V})$; $N_A = N_{A_0}(1-x_A)$

@ $V = 0$: $x_A = 0$ PFR

$$-r_A = F_{A_0}\frac{dx_A}{dt}$$

$$-r_A = \frac{N_{A_0}}{V}\frac{dx_A}{dt}$$ → Batch Reactors : @ $t = 0$ $x_A = 0$

$\frac{F_{A_0} - F_{AE}}{V} = -r_{AE}$; $\overset{\text{خروجی}}{x_{AE}} = \frac{F_{A_0} - F_{AE}}{F_{A_0}}$ ⇝ CSTR $\frac{F_{A_0} x_{AE}}{V} = -r_{AE}$

Rate functions :

a) Heat Transfer Rate function : در این درس بررسی و کار نداریم

b) Mass Transfer Rate function : در این درس بررسی و کار نداریم

c) Chemical Reaction Rate function

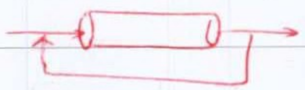
نکته : معادله طرح راکتور به نوع راکتور بستگی دارد؛ اما معادلات سینتیکی به نوع راکتور بستگی ندارد.

Symbol	Definition	Units
c_i	Concentration of component	mol/m^3
F_i	Molar flowrate of component	mol/s
N_i	Number of mole component	mol
v	Volumetric flow rate	m^3/s
$+r_i$	rate of formation of Products	$mol/m^3 \cdot s$
$-r_i$	Rate of dissappearance of reactants	$mol/m^3 \cdot s$

$A \rightarrow 2B \qquad \frac{-r_A}{1} = \frac{+r_B}{2}$

$aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots \qquad \frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \dots = \frac{+r_C}{c} = \frac{+r_D}{d} = \dots$

* انواع مختلف راکتورها : Batch - PFR - CSTR - Recycle reactors



در مقدار گردش پایین recycle با PFR

است و سپس از چرخش زیاد (بی‌نهایت) به CSTR تبدیل می‌شود.

* معمولا از ترکیب راکتورهای سری و موازی برای بدست آوردن درصد تبدیل بیشتر استفاده می‌کنیم.

سمبل‌ها :

Symbol	Definition	Units
t	time of reaction in Batch reactors	s
V	Volume of reactor	m^3
X	Fractional conversion	-

نکته : در PFR درصد تبدیل در هر نقطه متفاوت است :

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

or

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}$$

در راکتور CSTR فقط یک درصد تبدیل وجود دارد :

$$X_{AE} = \frac{F_{A0} - F_{AE}}{F_{A0}}$$

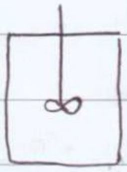
موازنه جرم : component j (Product)

تولید جزء j بعنوان محصول j

Δt در زمان

$$F_j\Big|_V \Delta t - F_j\Big|_{V+\Delta V} \Delta t + r_j \Delta V \Delta t = (C_j \Delta V)\Big|_{t+\Delta t} - (C_j \Delta V)\Big|_t \qquad \text{(I)}$$

موازنه در راکتور ~~CSTR~~ Batch حول المان



	$t=0$	$t=t_E$
	C_{i0}	C_{iE}
	T_0	$T_E = T_0$
	P_0	P_E

تعیین می‌شود : $F_j\Big|_{V} \Delta t = F_j\Big|_{V+\Delta V} \Delta t$

$$\text{I} \Rightarrow r_j V = \frac{d}{dt}(C_j V) \rightarrow r_j = \frac{1}{V}\frac{d}{dt}(C_j V)$$

for reactant A

for reactant A $\longrightarrow$ $-r_A = -\frac{1}{V}\frac{d}{dt}(C_A V)$

$N_A = C_A V \longrightarrow -r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt}$

$N_A = N_{A0} \cancel{\,} X_A \longrightarrow -r_A = \frac{N_{A0}}{V}\frac{dX_A}{dt}$

Ex : $A + B \rightarrow C$ واکنش فاز گازی ، واکنش درجه دو ،

@ $T = 100^\circ C$ (isothermal) $\longrightarrow k = 1.0 \times 10^{-5} \frac{m^3}{mol \cdot s}$

after 500 s

$X_{AE} = ?$ $-r_A = k C_A C_B$; $N_{A0} = 0.05$ mol , $N_{B0} = 0.2$ mol

A) CVBR , B) VVBR

* موازنه باید رو جزء محدود کننده نوشته شود .

$V = 0.001\ m^3$ $V = V_0(1+0.002t)$

$V_0 = 0.001\ m^3$

A)

@ $t=0$: $X_A = 0$

@ $t = 500$: $X_{AE} = ?$

$$-r_A = \frac{N_{A0}}{V}\frac{dX_A}{dt}$$

$$k C_A C_B = \frac{N_{A0}}{V}\frac{dX_A}{dt} \Rightarrow k\frac{N_A}{V}\frac{N_B}{V} = \frac{N_{A0}}{V}\frac{dX_A}{dt}$$

$N_A = N_{A0}(1-X_A)$

$A + B \longrightarrow C$

component	initially	NO. of moles at anytime
A	N_{A0}	$N_A = N_{A0}(1-X_A)$
B	N_{B0}	$N_B = N_{B0} - (N_{A0} - N_A) = N_{B0} - N_{A0}X_A$
C	0	$N_C = N_{C0} + (N_{A0} - N_A) = \cancel{N_{C0}} + N_{A0}X_A$
total	$N_{A0} + N_{B0}$	$N_{B0} + N_{A0}(1-X_A)$

$$\rightarrow k \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V} \cdot \frac{(N_{B0} - N_{A0}X_A)}{V} = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dX_A}{dt}$$

$$\Rightarrow k \frac{N_{A0}^2}{V^2} (1-X_A)\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - X_A\right) = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dX_A}{dt}$$

V = constant $\Rightarrow k \frac{N_{A0}}{V} (1-X_A)\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - X_A\right) = \frac{dX_A}{dt}$

$$\int_0^{500\,s} k \frac{N_{A0}}{V} dt = \int_0^{X_{AE}} \frac{dX_A}{(1-X_A)\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - X_A\right)}$$

B) $$\int_0^{500} \frac{k N_{A0}}{V_0(1+0.002t)} dt = \int_0^{X_{AE}} \frac{dX_A}{(1-X_A)\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - X_A\right)}$$

$$* \int \frac{dx}{(ax+b)(px+q)} = \frac{1}{bp-aq} \ln\left(\frac{px+q}{ax+b}\right)$$

$\rightarrow$ A) $$\frac{N_{A0}}{V} k t_E = \frac{1}{\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - 1\right)} \ln\left(\frac{N_{B0}/N_{A0} - X_A}{1 - X_A}\right)\Bigg|_0^{X_{AE}}$$

$$\left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - 1\right) \frac{N_{A0}}{V} k t_E = \ln \frac{N_{B0}/N_{A0} - X_{AE}}{1 - X_{AE}} - \ln \frac{N_{B0}}{N_{A0}} = \ln\left(\frac{1 - \frac{N_{A0}}{N_{B0}} X_{AE}}{1 - X_{AE}}\right)$$

$$\Rightarrow 0.75 = \ln \frac{1 - 0.25 X_{AE}}{1 - X_{AE}} \quad \dots \quad \Rightarrow X_{AE} = 0.598$$

B) $X_{AE} = 0.476$

LearnElement.ir

EX : واکنش در فاز گازی در راکتور با حجم متغیر انجام می‌شود :

$A \longrightarrow 3B$; VVBR

$-r_A = kC_A^2$

$k = 1.0 \times 10^{-5}\ \dfrac{m^3}{mol.s}$

واکنش همدما و فشار ثابت است . گاز ها ایده‌آل است .

Feed : Pure A : $C_{A_0} = 50\ \dfrac{mol}{m^3}$

چه مقدار زمان طول می‌کشد تا درصد تبدیل خوراک به ٪50 برسد ؟

$$-r_A = \frac{N_{A_0}}{V}\frac{dX_A}{dt}$$

$$\longrightarrow kC_A^2 = \frac{N_{A_0}}{V}\frac{dX_A}{dt} \Rightarrow k\left(\frac{N_A}{V}\right)^2 = \frac{N_{A_0}}{V}\frac{dX_A}{dt}$$

$$k\left(\frac{N_{A_0}(1-X_A)}{V}\right)^2 = \frac{N_{A_0}}{V}\frac{dX_A}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{k N_{A_0}^{\cancel{2}}(1-X_A)^2}{\cancel{V^2}} = \frac{\cancel{N_{A_0}}}{\cancel{V}}\frac{dX_A}{dt}$$

$$k\frac{N_{A_0}}{V}(1-X_A)^2 = \frac{dX_A}{dt}$$

component	initially	at any time	in term of X_A
A	N_{A_0}	N_A	$N_A = N_{A_0}(1-X_A)$
B	0	$N_B = \cancel{N_{B_0}} + 3(N_{A_0} - N_A)$, $N_{B_0} = 0$	$N_B = 3N_{A_0}X_A$
total		$N_{t0} = N_{A_0}$	$N_{tE} = N_{A_0}(1+2X_A)$

تعیین تابع حجم :

$$\left.\begin{aligned} V_0 &= \frac{N_{t_0}RT_0}{P_0} \\ V &= \frac{N_{tE}RT}{P} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{V}{V_0} = \frac{N_{tE}}{N_{t_0}} \Rightarrow V = V_0\left(\frac{N_{tE}}{N_{t0}}\right)$$

$$V = \frac{V_0}{\cancel{N_{A_0}}}\cdot\cancel{N_{A_0}}(1+2X_A) \Rightarrow V = V_0(1+2X_A)$$

$$\frac{k \overbrace{\frac{N_{A0}}{V_0}}^{C_{A0}} (1-X_A)^2}{(1+2X_A)} = \frac{dX_A}{dt} \longrightarrow kC_{A0} \frac{(1-X_A)^2}{1+2X_A} = \frac{dX_A}{dt}$$

$$\int_0^{t_E} kC_{A0}\, dt = \int_0^{0.5} \frac{1+2X_A}{(1-X_A)^2}\, dX_A$$

$$kC_{A0}\, t_E = \frac{3}{1-X_A} + 2\ln(1-X_A) \Big|_0^{0.5}$$

$$\cdots \longrightarrow t_E = 3227 \text{ s}$$

Ex :

$A \longrightarrow B + C$ gas phase ; isothermal 700 k

$-r_A = kC_A^2$ ideal gas ; $P_{t_0} = 100$ kPa $\longrightarrow P_{t_2} = 150$ kPa

Feed is pure A ; t = 30 min , k = ?

CVBR

$$-r_A = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt}$$

$$kC_A^2 = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt} \longrightarrow k\left(\frac{N_A}{V}\right)^2 = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt}$$

$$k \frac{N_{A0}^2 (1-x_A)^2}{V^2} = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt}$$

$$k \frac{N_{A0}}{V} \int_0^{30\text{ min}} dt = \int \frac{dx_A}{(1-x_A)^2}$$

Comp.	initially	@ anytime	in terms of x_A
A	N_{A0}	N_A	$N_{A0}(1-x_A)$
B	–	$\cancel{N_{B0}}^{\,0} + (N_{A0} - N_A)$	$N_{A0}\, x_A$
C	–	$\cancel{N_{C0}}^{\,0} + (N_{A0} - N_A)$	$N_{A0}\, x_A$
total	N_{A0}		$N_{A0}(1+x_A)$

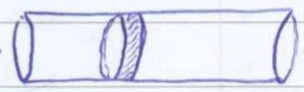
$$\left.\begin{aligned} N_{t0} &= N_{A0} = \frac{P_0 V_0}{RT} \\ N_{tE} &= N_{A0}(1+x_A) = \frac{PV}{RT} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{P_E}{P_0} = \frac{N_{AE}}{N_{A0}} = 1 + x_{AE} = 1.5$$

$$\Rightarrow x_{AE} = 0.5$$

$K = 3.23 \times 10^{-5}$ $m^3/mol.s$

$$\Rightarrow K = \frac{V}{N_{A0}\, t_E} \int \frac{1}{(1-x_A)^2} dx_A = 1$$

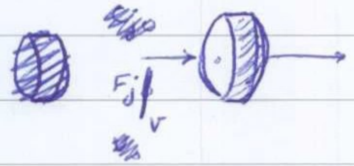
* Plug Flow Reactors :

C_{j0} →  → C_{jE}

F_{j0} $\qquad$ F_{jE}

v_0 $\qquad$ v_E

- No axial Mixing
- Complete Radial Mixing
- steady state



$F_j|_V \rightarrow \qquad \rightarrow F_j|_{V+\Delta V}$

comp. j is product

Mass Balance : $F_j|_V \Delta t - F_j|_{V+\Delta V} \Delta t + r_j \Delta V \Delta t = \cancel{(C_j \Delta V)_{t+\Delta t} - (C_j \Delta V)_t}^{\,0}$

$$\Rightarrow r_j = \frac{F_j|_{V+\Delta V} - F_j|_V}{\Delta V} \Rightarrow r_j = \frac{dF_j}{dV} \quad @\ V=0 : F_j = F_{j0}$$

$\Delta V \rightarrow 0$

درصد تبدیل در راکتور PFR : $x_A = \dfrac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \longrightarrow F_A = F_{A0}(1 - x_A)$

$$\Rightarrow \boxed{-r_A = F_{A0} \frac{dx_A}{dV} \quad @ \quad V=0 : x_A = 0}$$

EX : PFR $\qquad 4\,PH_3 \longrightarrow P_4 + 6H_2$

Gas phase / isothermal 925 k

Feed is Pure A , $\qquad$ Constant $P = 4.6$ atm

$F_{A0} = 1.2 \times 10^{-3}$ mol/s $\qquad -r_A = k\,C_{PH_3}$; $k = 2.8 \times 10^{-3}$ (1/s)

حجم راکتور مورد نیاز را اگر درصد تبدیل به 80% برسد چقدر است ؟

$$4A \longrightarrow B + 6C$$

$\frac{m^3}{s}$

$$-r_A = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

$$k C_A = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV} \longrightarrow k \frac{F_A}{v} = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

درصورتی درست بود که فاز مایع بود یا گازی که تغییر حجم نداشت.

$$\Rightarrow \quad \frac{k F_{A_0} (1 - x_A)}{v} = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

نمی‌شود از این روابط استفاده کرد

Comp.	molar flow rate inlet	any Point	in terms of x_A
A	F_{A_0}	F_A	$F_{A_0}(1 - x_A)$
B	0	$\cancel{F_{B_0}}^{0} + \frac{1}{4}(F_{A_0} - F_A)$	$\frac{1}{4} F_{A_0} x_A$
C	0	$\cancel{F_{C_0}}^{0} + \frac{3}{2}(F_{A_0} - F_A)$	$\frac{3}{2} F_{A_0} x_A$
total			$F_{A_0}(1 + \frac{3}{4} x_A)$

$$C_A = y_A C_t = \frac{F_A}{F_t} C_t = \frac{\cancel{F_{A_0}}(1 - x_A)}{\cancel{F_{A_0}}(1 + \frac{3}{4} x_A)} C_t = \frac{1 - x_A}{1 + \frac{3}{4} x_A} \left(\frac{P}{RT}\right)$$

$$C_t = C_{t_0} = \frac{P_0}{RT_0} = C_{A_0}$$

$$\Rightarrow \quad C_A = C_{A_0} \left(\frac{1 - x_A}{1 + \frac{3}{4} x_A} \right)$$

$\varepsilon = \frac{3}{4}$ ضریب افزایش حجم

$$k C_A = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV} \Rightarrow k C_{A_0} \frac{1 - x_A}{1 + \frac{3}{4} x_A} = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

$$k \left(\frac{P_0}{RT_0} \right) \left(\frac{1 - x_A}{1 + \frac{3}{4} x_A} \right) = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

$$\Rightarrow \int_0^V dV = \left(\frac{F_{A_0}}{k} \right) \left(\frac{RT_0}{P_0} \right) \int_0^{x_{AE} = 0.8} \frac{1 + 0.75 x_A}{1 - x_A} \, dx_A$$

$$\Rightarrow V = \frac{R F_{A_0} T_0}{k P_0} \left[-\frac{3}{4} x_A - \left(1 + \frac{3}{4} \right) \ln (1 - x_A) \right]_0^{0.8}$$

$$V = 15673 \ cm^3 = 1.567 \times 10^{-2} \ m^3$$

EX :

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C \qquad -r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C$$

$T = 300\ K$, $k_1 = 5 \times 10^{-5}\ m^3/mol.s$; plug flow reactor ; constant Pressure

$k_2 = 7 \times 10^{-5}\ m^3/mol.s$; $V_R = 0.0045\ m^3$

$C_{A_0} = 50\ mol/m^3$; $v_0 = 5 \times 10^{-6}\ m^3/s$; $P =$

$C_{B_0} = 50\ mol/m^3$; $x_{AE} = ?$

a) Liquid Phase ; b) Gas Phase .

$$-r_A = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

$$k_1 C_A C_B - k_2 C_C = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

شدت جریان ثابت است

a) liquid phase) $k_1 \frac{F_A}{v} \cdot \frac{F_B}{v} - k_2 \frac{F_C}{v} = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$; $v = v_0 = \text{constant}$

Comp.	inlet	any Point	in terms of x_A
A	F_{A_0}	F_A	$F_{A_0}(1-x_A)$
B	$F_{B_0} = F_{A_0}$	$F_{A_0} - (F_{A_0} - F_A) = F_A$	$F_{A_0}(1-x_A)$
C	—	$\cancel{F_{C_0}}^{\,0} + (F_{A_0} - F_A) =$	$F_{A_0} x_A$
total			$F_{A_0}(2 - x_A)$

a)
$$k_1 \frac{F_{A_0}(1-x_A)}{v_0} \cdot \frac{F_{A_0}(1-x_A)}{v_0} - k_2 \frac{F_{A_0} x_A}{v_0} = F_{A_0} \frac{dx_A}{dV}$$

$$k_1 C_{A_0}^{\cancel{2}} (1-x_A)^2 - k_2 x_A \cancel{C_{A_0}} = \cancel{C_{A_0}} v_0 \frac{dx_A}{dV}$$

$$k_1 C_{A_0} (1-x_A)^2 - k_2 x_A = v_0 \frac{dx_A}{dV}$$

$$\Rightarrow \int_0^{V_R} \frac{dV}{v_0} = \int_0^{x_{AE}} \frac{dx_A}{k_1 C_{A_0}(1-x_A)^2 - k_2 x_A}$$

$$\Rightarrow \frac{V}{v_0} = \int_0^{x_{AE}} \frac{dx_A}{k_1 C_{A_0}(1-x_A)^2 - k_2 C_{A_0} x} \qquad \text{حل عددی معادله دیفرانسیل}$$

R.K مرتبه 4 ..... $\boxed{x_{AE} = 0.6786}$

b) in gas phase : $C_A \neq \frac{F_A}{v}$

$$C_A = y_A C_t = \frac{F_A}{F_t} C_t = \frac{F_{A_0}(1-x_A)}{F_{A_0}(2-x_A)} \frac{P_0}{RT_0}$$

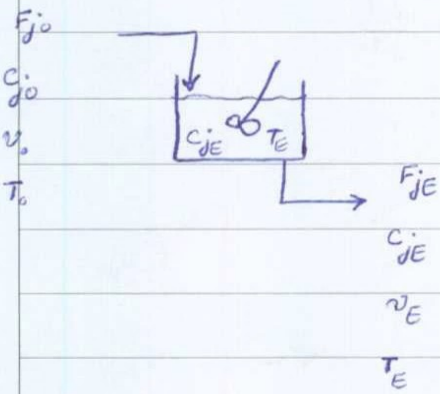
$$C_t = C_{t_0} = C_{A_0} + C_{B_0} = 2C_{A_0}$$

$$\Rightarrow C_A = \left(\frac{1-x_A}{1-\frac{1}{2}x_A}\right) C_{A_0} \quad ; \quad C_B = C_A$$

$$C_C = \frac{x_A}{1-\frac{1}{2}x_A} C_{A_0}$$

$$\frac{V}{v_0} = \int_0^{x_{AE}} \frac{dx_A}{k_1 C_{A_0}\left(\frac{1-x_A}{1-\frac{1}{2}x_A}\right)^2 - k_2 C_{A_0}\left(\frac{x_A}{1-\frac{1}{2}x_A}\right)} \longrightarrow \boxed{x_{AE} = 0.798}$$

* Continuos Stirred Tank Reactors (CSTR) :



* اگر فاز مایع باشد : $v_0 = v_E$.

* تحت شرایط isothermal : $T_0 = T_E$

* اگر فاز گاز باشد : constant P

Due to steady state

$$F_j\Big|_V \cancel{\Delta t} - F_j\Big|_{V+\Delta V} \cancel{\Delta t} + r_j \Delta V \cancel{\Delta t} = \underbrace{(C_j \cancel{\Delta V})_{t+\Delta t} - (C_j \Delta V)_t}_{0}$$

حجم کل راکتور

$$\longrightarrow \quad F_{j_0} - F_{j_E} + r_j V = 0$$

$$\Rightarrow \quad r_j = \frac{F_{j_E} - F_{j_0}}{V}$$ جزء j فرآورده

$$-r_{AE} = \frac{F_{A_0} - F_{AE}}{V}$$ جزء A واکنش‌دهنده

$$* \quad x_{AE} = \frac{F_{A_0} - F_{AE}}{F_{A_0}} \quad \Rightarrow \quad -r_{AE} = \frac{F_{A_0} x_{AE}}{V}$$

$$\frac{C_{A_0} v_0 x_{AE}}{V} = -r_{AE}$$

τ : زمان اقامت در راکتور

$$\frac{C_{A_0} x_{AE}}{\tau} = -r_{AE}$$

Ex : $A + B \longrightarrow C$ $\quad -r_A = k C_A C_B$; $k = 1.15 \times 10^{-6}$ $m^3/mol.s$

CSTR ; isothermal @ $20^\circ C$; $v_0 = 5 \times 10^{-4}$ m^3/s

$x_{AE} = 0.5 \Rightarrow V = ?$ $\quad C_{A_0} = 100 \ \frac{mol}{m^3}$; $C_{B_0} = 200 \ \frac{mol}{m^3}$

$$-r_{AE} = \frac{F_{A_0} x_{AE}}{V} = k C_A C_B = k C_{AE} C_{BE}$$

Comp.	molar flow at inlet	molar flow at exit	molar flow at exit in terms of x_{AE}
A	F_{A_0}	F_{AE}	$F_{A_0}(1 - x_{AE})$
B	F_{B_0}	$F_{BE} = F_{B_0} - (F_{A_0} - F_{AE})$	$F_{B_0} - F_{A_0} x_{AE}$
C	—	$\cancel{F_{C_0}} + (F_{A_0} - F_{AE})$	$F_{A_0} x_{AE}$

total

ج.ط.ن $\quad C_{AE} = \dfrac{F_{AE}}{v_E} = \dfrac{F_{A_0}(1-x_{AE})}{v_0} = C_{A_0}(1-x_{AE})$

$$C_{BE} = \frac{F_{BE}}{v_E} = \frac{F_{B_0} - F_{A_0} x_{AE}}{v_0} = C_{B_0} - C_{A_0} x_{AE}$$

$$\longrightarrow \frac{F_{A_0} x_{AE}}{V} = k\, C_{A_0}(1-x_{AE})(C_{B_0} - C_{A_0} x_{AE})$$

$$\Longrightarrow \quad V = 2.9\ m^3$$

Ex: $3A \longrightarrow B$

Gas Phase ; $-r_A = kC_A^2$; CSTR

Isothermal at , $k = 4.045 \times 10^{-6}\ m^3/mol.s$

constant P ; Feed is Pure A , $C_{A_0} = 50\ mol/m^3$

$V = 5\ m^3$; $v_0 = 8 \times 10^{-4}\ m^3/s$

$x_{AE} = ?$

در فاز گاز : $v_0 \neq v_E$

comp.	inlet	exit	in terms of x_{AE}
A	F_{A_0}	F_{AE}	$F_{A_0}(1-x_{AE})$
B	—	$F_{B_0} + \frac{1}{3}(F_{A_0} - F_{AE})$	$\frac{1}{3} F_{A_0} x_{AE}$
total	F_{A_0}		$F_{A_0}(1 - \frac{2}{3} x_{AE})$

$$\frac{F_{A_0} x_{AE}}{V} = -r_{AE} = kC_{AE}^2 = \frac{C_{A_0} v_0 x_{AE}}{V}$$

C_{A_0} = خوراک A خالص

$$* \quad C_{AE} = y_{AE}\, C_{tE} = \frac{F_{AE}}{F_{tE}} \cdot \frac{P_E}{RT_E} = \frac{F_{A_0}(1-x_{AE})}{F_{A_0}(1-\frac{2}{3}x_{AE})} \cdot \frac{P_{t_0}}{RT_{t_0}}$$

$|\varepsilon = 2/3|$ ضریب افزایش حجم

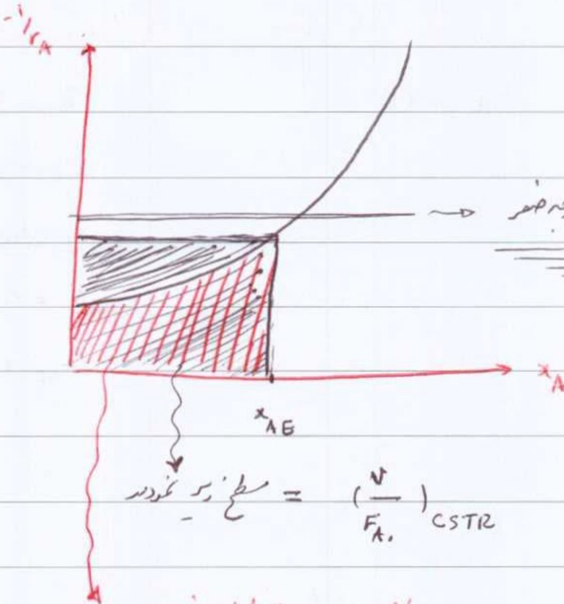
$$C_{AE} = \frac{1-x_{AE}}{1-\frac{2}{3}x_{AE}} \cdot C_{A_0}$$

$$\frac{C_{A0}\, v_0\, x_{AE}}{V} = k\left(\frac{1-x_{AE}}{1-\frac{2}{3}x_{AE}}\right)^2 C_{A0}$$

$$\Rightarrow \frac{v_0}{k C_{A0} V} = \frac{(1-x_{AE})^2}{x_{AE}\left(1-\frac{2}{3}x_{AE}\right)} \quad \cdots \longrightarrow \boxed{x_{AE} = 0.585}$$

■ Single Reaction ; Multiple Reactor :

CSTR	PFR
$-r_{AE} = \dfrac{F_{A0}\, x_{AE}}{V}$	$-r_A = \dfrac{dF_A}{dV}$
$x_{AE} \cdot \dfrac{1}{-r_{AE}} = \left(\dfrac{V}{F_{A0}}\right)_{CSTR}$	$F_{A0}\dfrac{dx_A}{dV} = -r_A$
	$\displaystyle\int \frac{-r_A}{dx_A} = \int \frac{dV}{F_{A0}}$
	$\left(\dfrac{V}{F_{A0}}\right)_{PFR} = \displaystyle\int \frac{-r_A}{dx_A}$

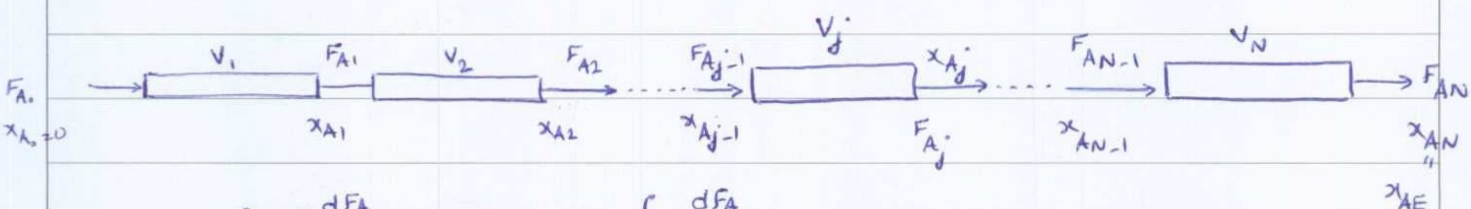


مستطیل سطح زیر نمودار $= \left(\dfrac{V}{F_{A0}}\right)_{CSTR}$

سطح زیر نمودار سطح زیر نمودار $= \left(\dfrac{V}{F_{A0}}\right)_{PFR}$

بنابراین حجم راکتور PFR از CSTR کمتر است.

* ترکیب سری راکتورهای PFR :



$$-r_A = -\frac{dF_A}{dV} \rightsquigarrow V = -\int \frac{dF_A}{-r_A}$$

$$V_1 = -\int_{F_{A0}}^{F_{A1}} \frac{dF_A}{-r_A} \; ; \quad V_2 = -\int_{F_{A1}}^{F_{A2}} \frac{dF_A}{-r_A} \quad \cdots \quad V_N = -\int_{F_{AN-1}}^{F_{AN}} \frac{dF_A}{-r_A}$$

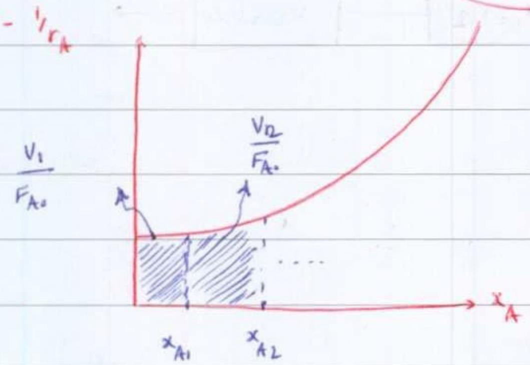
$$V_T = V_1 + V_2 + \cdots + V_j + \cdots + V_N = -\int_{F_{A_0}}^{F_{AN}} \frac{dF_A}{-r_A}$$

درصد تبدیل در هر جا و هر راکتور نسبت به خوراک اولیه می‌سنجیم :

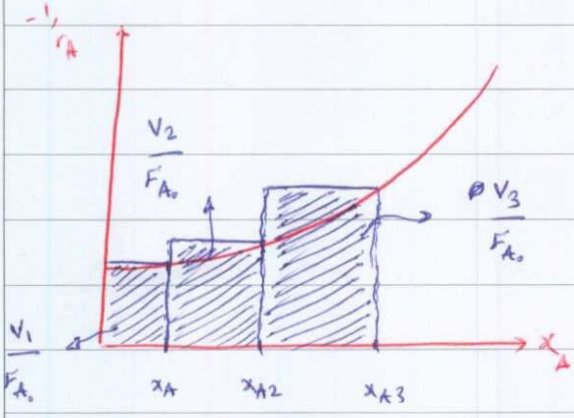
$$x_{Aj} = \frac{F_{A_0} - F_{Aj}}{F_{A_0}} \rightsquigarrow F_{Aj} = F_{A_0}(1 - x_{Aj})$$

$$V_1 = +F_{A_0}\int_{x_{A_0}=0}^{x_{A1}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad , \quad V_2 = +F_{A_0}\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad , \ldots\ldots , \quad V_N = +F_{A_0}\int_{x_{A_{N-1}}}^{x_{AN}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

$$\Rightarrow \quad V_T = V_1 + V_2 + \cdots + V_N = +F_{A_0}\int_0^{x_{AE}} \frac{dx_A}{-r_A}$$



$$\frac{V_1 + V_2}{F_{A_0}} = \int_0^{x_{AE}} \frac{dF_A}{-r_A}$$

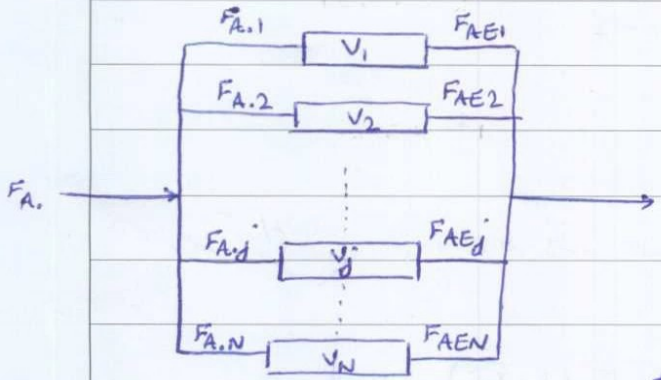


اگر راکتورها CSTR باشند :

منحنی برای مجموعه راکتورهای CSTR

نمی‌توان حجم معادل گرفت

* راکتورهای موازی PFR :



$$V_j = -\int_{F_{A0j}}^{F_{AEj}} \frac{dF_A}{-r_A} = F_{A0j}\int_0^{x_{AE,j}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

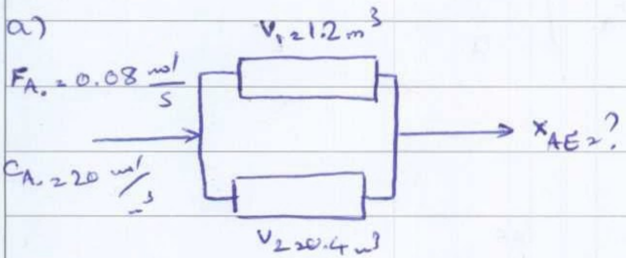
* $\frac{V_2}{V_1} = n \rightarrow \frac{F_{A0,2}}{F_{A0,1}} = n$ *

نسبت تقسیم خوراک

$$\frac{F_{A0j}}{F_{A0}} = \frac{V_j}{\sum V_j}$$

Ex : $A \rightarrow B$ liquid Phase ; $-r_A = kC_A$; $k = 1.3\times10^{-3}$ 1/s

a)



b)

c) optimum split.

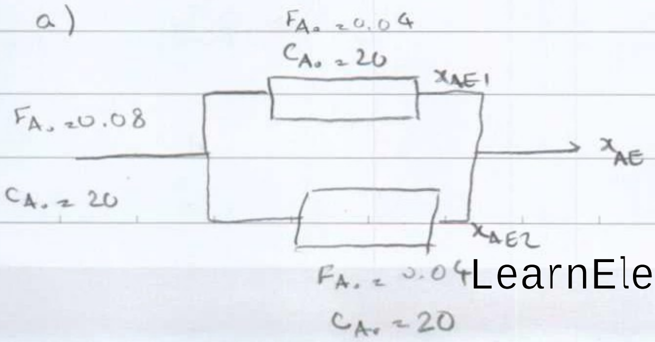
حل:

$$-\frac{dF_A}{dV} = -r_A = kC_A = kC_{A0}(1-x_A) \Rightarrow F_{A0}\frac{dx_A}{dV} = kC_{A0}(1-x_A)$$

$$\Rightarrow \frac{kC_{A0}}{F_{A0}}\int_0^V dV = \int_0^{x_{AE}} \frac{dx_A}{1-x_A}$$

$$\frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = -\ln(1-x_{AE}) \Rightarrow x_{AE} = 1-\exp\left(-\frac{kC_{A0}V}{F_{A0}}\right)$$

a)



شاخه اول : $x_{AE1} = 1 - \exp\left(\dfrac{-1.3 \times 10^{-3} \times 20 \times 1.2}{0.04}\right) = 0.5416$

شاخه دوم : $x_{AE2} = 1 - \exp\left(\dfrac{-1.3 \times 10^{-3} \times 20 \times 0.4}{0.04}\right) = 0.2229$

$$x_{AE} = \frac{F_{A0} - (F_{AE1} + F_{AE2})}{F_{A0}} = \dots = 0.3850$$

$* \quad F_{AE1} = F_{A01}(1 - x_{AE1})$

c) حالت دو راکتور بهینه :

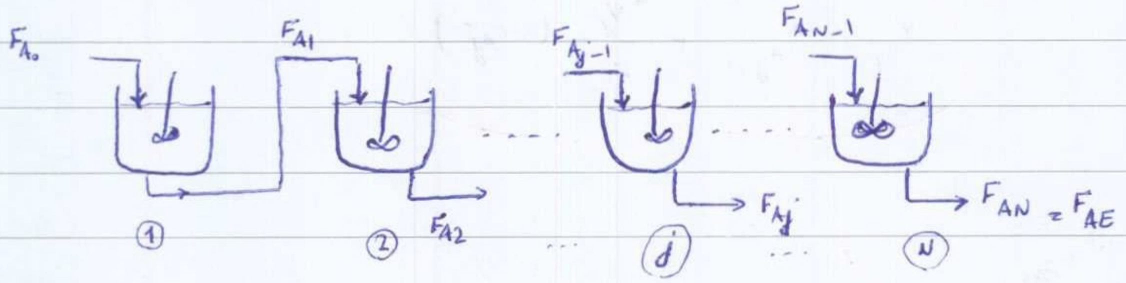
@ optimum condition : $\dfrac{V_1}{V_2} = \dfrac{F_{A01}}{F_{A02}} = 3$

$$\left.\begin{aligned} x_{AE1} &= 1 - \exp\left(\frac{-kC_{A0}V}{F_{A0}}\right) = 0.4055 \\ x_{AE2} &= 1 - \exp\left(\frac{-kC_{A0}V}{F_{A0}}\right) = 0.4055 \end{aligned}\right\} \Rightarrow x_{AE} = 0.4055$$

b)

حجم معادل : $x_{AE} = 1 - \exp\left(\dfrac{-kC_{A0}V_t}{F_{A0}}\right) = 0.4055$

* CSTR Reactors in Series :



reactor 1 : $\dfrac{F_{A0} - F_{A1}}{V_1} = -r_{A1}$

reactor 2 : $\dfrac{F_{A1} - F_{A2}}{V_2} = -r_{A2}$

reactor j : $\dfrac{F_{Aj-1} - F_{Aj}}{V_j} = -r_{Aj}$

reactor N : $\dfrac{F_{AN-1} - F_{AN}}{V_N} = -r_{AN}$

* اساساً در تمام ~~...~~ راکتورهای سری میزان تبدیل کلی بر مبنای خوراک راکتور اول تعریف می‌شود.

$$x_{A1} = \frac{F_{A0} - F_{A1}}{F_{A0}}$$

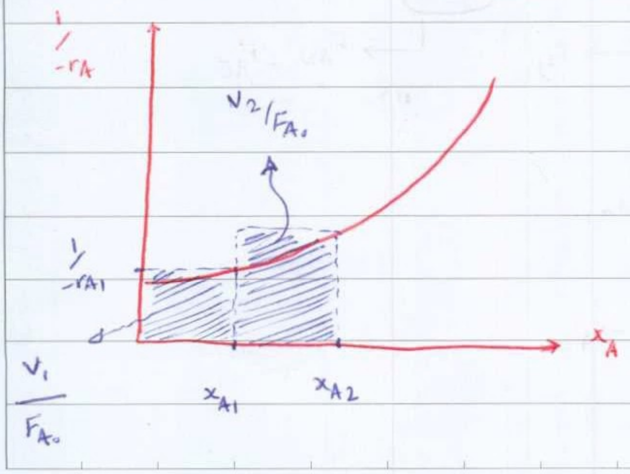
$$\cancel{x_{Aj} = \frac{F_{A0} - F_{Aj}}{F_{Aj-1}}} \Rightarrow \cancel{F_{Aj} = F_{Aj-1}(1 - x_{Aj})}$$

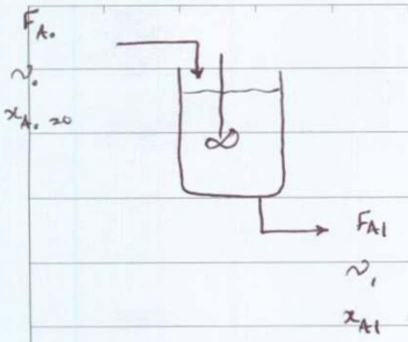
$$x_{Aj} = \frac{F_{A0} - F_{Aj}}{F_{A0}} \Rightarrow F_{Aj} = F_{A0}(1 - x_{Aj})$$

$$F_{Aj-1} = F_{A0}(1 - x_{Aj-1})$$

$$\longrightarrow \frac{F_{A0}(x_{Aj} - x_{Aj-1})}{V_j} = -r_{Aj}$$

$$\Rightarrow x_{Aj} = x_{Aj-1} + \frac{V_j}{F_{A0}}(-r_{Aj})$$





* اگر فرض کنیم واکنش ها مرتبه اول باشند :

$$\frac{F_{A0}-F_{A1}}{V_1} = -r_{A1} = kC_{A1} = k\,\frac{F_{A1}}{v_1}$$

$$\Rightarrow F_{A0}-F_{A1} = F_{A1}\,\frac{kV_1}{v_1}$$

زمان اقامت

$$\Rightarrow F_{A0} = F_{A1}\left(1+k\,\frac{V_1}{v_1}\right) \quad ; \quad \tau_1 = \frac{V_1}{v_1}$$

$$\Rightarrow F_{A1} = \frac{F_{A0}}{1+k\tau_1}$$

$$\vdots$$

$$F_{Aj} = \frac{F_{Aj-1}}{1+k\tau_j} \quad ; \quad \tau_j = \frac{V_j}{v_j}$$

$$\frac{F_{AN}}{F_{A0}} = \frac{\cancel{F_{A1}}}{F_{A0}} \cdot \frac{\cancel{F_{A2}}}{\cancel{F_{A1}}} \cdots \frac{F_{AN}}{F_{AN-1}} = \frac{1}{(1+k\tau_1)(1+k\tau_2)\cdots(1+k\tau_N)}$$

فرض ساده شده :

Liquid Phase - Equal size

$$\Rightarrow \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N$$

$$x_{AE} = \frac{F_{A0}-F_{AE}}{F_{A0}} = \frac{F_{A0}-F_{AN}}{F_{A0}} = 1-\frac{F_{AN}}{F_{A0}} = 1-\frac{1}{(1+k\tau)^N}$$

$$x_{AE} = 1-\frac{1}{(1+k\tau)^N}$$

$\tau_t = N\tau$ زمان اقامت در کل راکتورها

$$\Rightarrow \frac{F_{A0}}{F_{AN}} = \left(1 + \frac{k\tau_t}{N}\right)^N$$

بسط دوجمله‌ای

$$\frac{F_{A0}}{F_{AN}} = 1 + N\left(\frac{k\tau_t}{N}\right) + \frac{N(N-1)}{2!}\left(\frac{k\tau_t}{N}\right)^2 + \cdots$$

$$\frac{F_{A0}}{F_{AN}} = 1 + k\tau_t + \frac{(k\tau_t)^2}{2!} + \frac{(k\tau_t)^3}{3!}$$

$$\frac{F_{A0}}{F_{AN}} = \exp(k\tau_t) \Rightarrow \frac{F_{AN}}{F_{A0}} = \exp(-k\tau_t)$$

$$x_{AE} = 1 - \exp(-k\tau_t)$$

نکته: راکتورهای CSTR سری در بی‌نهایت تبدیل به یک راکتور PFR می‌شوند.

نکته: راکتورهای CSTR را معمولاً به صورت موازی نمی‌بندند.

نکته مهم: در هر دو راکتور CSTR و PFR سری بستن مقداری ترتیب حجم درصد تبدیل بیشتری می‌دهد.

نکته: راکتورهای PFR معمولاً پس از راکتورهای CSTR قرار می‌گیرند.

---

* $\frac{F_{A0} - F_{A1}}{V_1} = -r_{A1}$

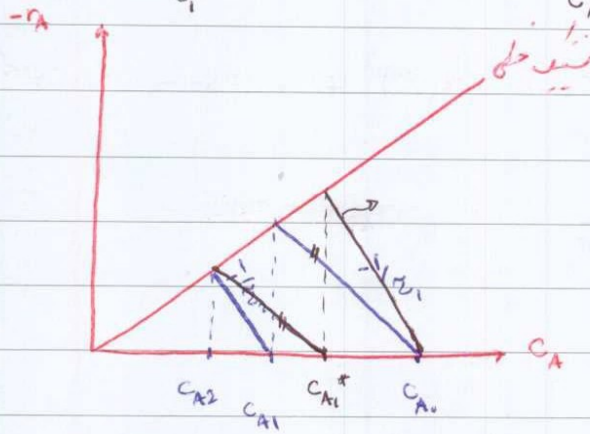
* $\frac{F_{A1} - F_{A2}}{V_2} = -r_{A2}$

- Liquid Phase : $v_1 = v_2 = \cdots = v_N$

$$\frac{v_0}{V_1}(C_{A0} - C_{A1}) = -r_{A1}$$

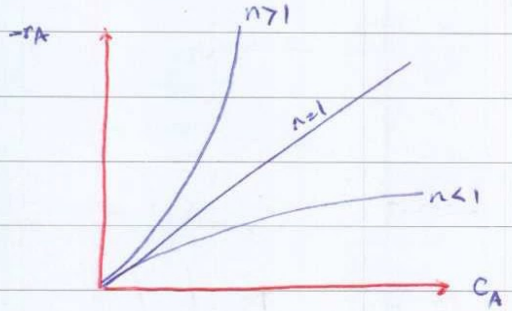
$$\frac{v_0}{V_2}(C_{A1} - C_{A2}) = -r_{A2}$$

$$\frac{C_{A0}-C_{A1}}{\tau_1} = -r_{A1} \Rightarrow \frac{-r_{A1}}{C_{A1}-C_{A0}} = -\frac{1}{\tau_1}$$



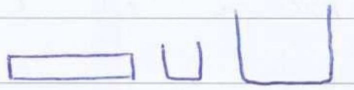
— ابتدا CSTR بزرگ سپس کوچک

— ابتدا CSTR بزرگ سپس کوچک



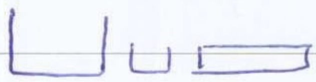
$-r_A = kC_A^n$

a) $n \geq 1$, $(n=1, \varepsilon_A>0)$:



b) $n=1$, $\varepsilon=0$ فرقی ندارد

c) $n<1$ or $(n=1, \varepsilon_A<0)$

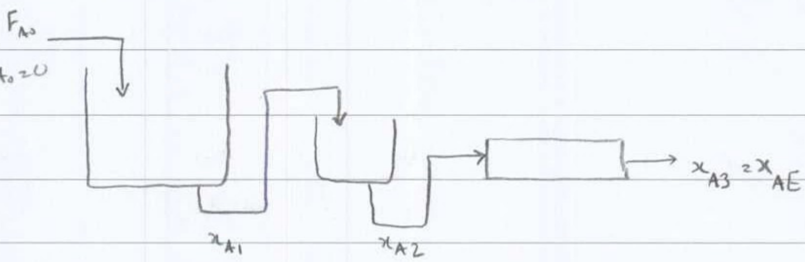


<u>Ex</u> : Large CSTR : $V=2m^3$, Small CSTR : $V=1m^3$

PFR : $V=1\ m^3$; $F_{A0}=1\ mol/s$; $C_{A0}=1\ mol/m^3$; $k=1\ m^3/mol.s$

a)

واکنش مرتبه دو :



$-r_A = kC_A^2$

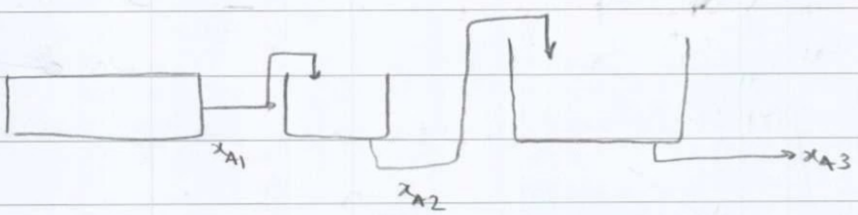
$$\frac{F_{A0}(x_{A1}-0)}{V_1} = kC_{A0}^2(1-x_{A1})^2$$

$\longrightarrow \quad x_{A1} = 0.5$

$$\frac{F_{A_0}(x_{A2} - x_{A1})}{V} = k C_{A_0}^2 (1 - x_{A2})^2 \longrightarrow x_{A2} = 0.63397$$

$$V_{PFR} = \frac{F_{A_0}}{k C_{A_0}} \int_{x_{A2}}^{x_{A3}} \frac{dx_A}{(1-x_A)^2} \Rightarrow x_{A3} = 0.732$$

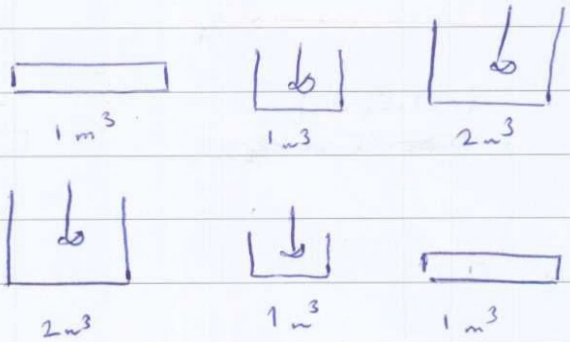
b)



.... $x_{A1} = 0.5 \longrightarrow x_{A2} = 0.63397 \longrightarrow x_{A3} = 0.7545$

Ex : comparison a)

liquid Phase b)



$-r_A = k C_A$

$F_{A_0} = 1\ mol/s$; $C_{A_0} = 1\ \frac{mol}{m^3}$

$k = 1\ (s^{-1})$

b) $$\frac{F_A (x_{A1} - x_{A2})}{V_{Large}} = k_1 C_A (1 - x_A)$$

$$\frac{F_A (x_2 - x_1)}{V_{small}} = k_0 C_A (1 - x_{A2})$$

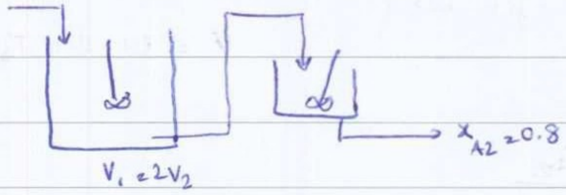
$$V_{PFR} = \frac{F_{A_0}}{k C_{A_0}} \int_{x_{A2}}^{x_{A3}} \frac{dx_A}{1-x_A} = -\ln(1-x_A)$$

$$\longrightarrow \begin{cases} x_{A1} = 0.66666 \\ x_{A2} = 0.83333 \\ x_{A3} = 0.93868 \end{cases}$$

$A \rightarrow 3B$; Gas Phase ; Ideal Gas ; two CSTRs

Comp.	initial	final
A	F_{A0}	$F_{A0}(1-x_A)$
B	0	$3F_{A0}x_A$
tot	F_{A0}	$F_{A0}(1+2x_A)$

$V_{Large} = 2V_{Small}$; $-r_A = kC_A$



حال اگر جهت‌ها برعکس شود ، درصد تبدیل چه مقدار می‌شود؟

$$\frac{F_{A0}(x_{A1}-x_{A0})}{V_1} = kC_{A0}\left(\frac{1-x_{A1}}{1+2x_{A1}}\right)$$

$$\frac{F_{A0}(x_{A2}-x_{A1})}{V_2} = kC_{A0}\left(\frac{1-x_{A2}}{1+2x_{A2}}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{x_{A1}-x_{A0}}{2(x_{A2}-x_{A1})} = \frac{(1-x_{A1})(1+2x_{A2})}{(1+2x_{A1})(1-x_{A2})}$$

$x_{A2} = 0.8$ $\Rightarrow$

$x_{A1} = \dots$

* Multiple Reactions :

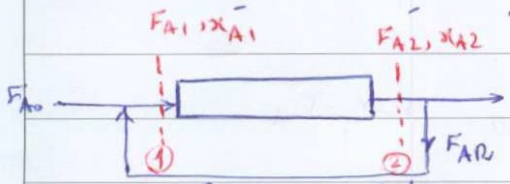
$A \rightarrow B$ $r_B = k_1 C_A$

$A \rightarrow C$ $r_C = k_2 C_A^2$

گزینش پذیری $S_{BC} = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_A^2} = \frac{k_1}{k_2}\frac{1}{C_A}$

* گزینش پذیری راکتورها CSTR از PFR به مراتب بیشتر است در حالت بالا .

در راکتورهای CSTR به برگشتی برای کارآیی نیاز ندارد. برای این منظور در یک راکتور PFR با جریان Recycle استفاده می‌کنیم.



R: Recycle Ratio

$$V = (1+R)\, F_{A0} \int_{\frac{R}{R+1} x_{AE}}^{x_{AE}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

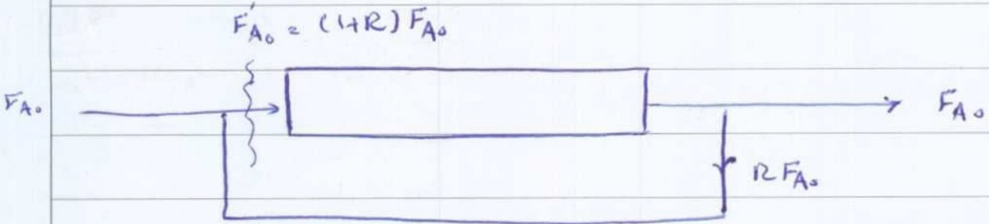
$$R = \frac{F_{AR}}{F_{AE}}$$

کسر تبدیل خروجی نسبت به خوراک F_{A0} سنجیده می‌شود.

$$x_{AE} = \frac{F_{A0} - F_{AE}}{F_{A0}}$$

کسر تبدیل در مقطع 1 و 2 نسبت به F_{A1} باید سنجیده شود.

$$F'_{A0} = (1+R) F_{A0}$$



$$\left.\begin{array}{l} -\dfrac{dF_A}{dV} = -r_A \\[2ex] x_A = \dfrac{F'_{A0} - F_A}{F'_{A0}} \Rightarrow F_A = F'_{A0}(1-x_A) \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$V = F'_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

$$\left.\begin{array}{l} F_{A1} = F_{AR} + F_{A0} = R F_{AE} + F_{A0} = R F_{A0}(1-x_{AE}) + F_{A0} \\[2ex] x_{A1} = \dfrac{F'_{A0} - F_A}{F'_{A0}} \\[2ex] F_{A1} = F'_{A0}(1\cancel{+\varepsilon}-x_{A1}) = (1+R) F_{A0}(1-x_{A1}) \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\cancel{1+R} - R\, x_{AE} = \cancel{1+R} - R\, x_{A1} - x_{A1}$$

$$\Rightarrow \quad x_{A1} = x_{AE} \left(\frac{R}{R+1} \right)$$

مقدار حجم راکتور :

$$V = (1+R)\, F_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{AE}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

حالت حدی

$R = 0 \longrightarrow \quad V = F_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{AE}} \frac{dx_A}{-r_A} \longrightarrow$ PFR

$R \to \infty \longrightarrow \quad V = \frac{(R+1)\, F_{A0}}{-r_{AE}} \int_{x_{A1}}^{x_{AE}} dx_A \Rightarrow V = \frac{F_{A0}\, x_{AE}}{-r_A}$ CSTR

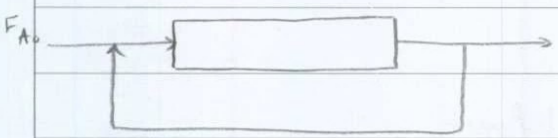
Ex : $-r_A = kC_A$; $R = 3$; $x_{AE} = 0.7$

اگر R به 4 برسد ، x_{AE} چه مقدار می شود ؟ درصد تبدیل باید افزایش یابد .

Ex : $A \longrightarrow B + C$; Gas Phase ; Feed is Pure A ; $k = 0.05\ s^{-1}$

$V_R = 2\ m^3$; constant P, T ; $v_0 = 0.2\ m^3/s$

if $R = 5 \longrightarrow x_{AE} = ?$



$R = 5$

$$V = (R+1)\, F_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{AE}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

Comp.	Feed	into reactor	at any Point
A	F_{A0}	$F_{A0}(1+R)(1-x_{A1})$	$F_{A0}(1+R)(1-x_{A1})$
B	0	$F_{A0}(R+1)\, x_{A1}$	$F_{A0}(1+R)\, x_{A1}$
C	0	$F_{A0}(R+1)\, x_{A1}$	$F_{A0}(1+R)\, x_{A1}$
tot	F_{A0}		$F_{A0}(1+R)(1+x_{A1})$

$$C_A = y_A C_t = \frac{\cancel{F_{A_0}(1+R)}(1-x_A)}{\cancel{F_{A_0}(1+R)}(1+x_A)} C_t = \frac{1-x_A}{1+x_A} C_t$$

$$V = (1+R)\cancel{F_{A_0}} \times \frac{1}{kC_{A_0}} \int_{x_{A1}}^{x_{AE}} \frac{1+x_A}{1-x_A}\, dx_A \qquad (\nu_0)$$

$$V = \frac{\nu_0 (R+1)}{k} \Big[-x_A - 2\ln(1-x_A) \Big]_{\frac{R}{R+1}x_{AE}}^{x_{AE}}$$

$$\frac{Vk}{\nu_0 (R+1)} = 2\ln \frac{1-\left(\frac{R}{R+1}\right)x_{AE}}{1-x_{AE}} - \frac{x_{AE}}{1+R}$$

حدس و خطا : $\underline{\underline{x_{AE} = 0.29}}$

R	5	0	∞
x_{AE}	0.29	0.3942	0.2807

$$A \xrightarrow{k_1} B \quad E_1$$
$$A \xrightarrow{k_2} C \quad E_2$$
$$A \xrightarrow{k_3} D \quad E_3$$

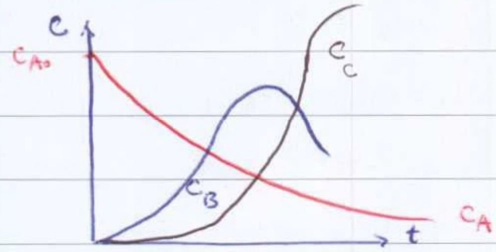
C : محصول مطلوب

a) $E_2 > E_1, E_3 \longrightarrow$ High T

b) $E_2 < E_1, E_3 \longrightarrow$ Low T

c) $E_1 < E_2 < E_3 \longrightarrow$ Something between

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \qquad \text{Batch Reactor}$$



اگر B محصول مطلوب باشد باید در t بیشینه واکنش ها را متوقف کرد.

$$A \rightarrow B \qquad -r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{d}{dt}(C_A V)$$

$$-r_A = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dx_A}{dt}$$

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, \quad B \xrightarrow{k_3} D, \quad A \xrightarrow{k_4} E$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_4) C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - (k_2 + k_3) C_B$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B \quad ; \quad \frac{dC_E}{dt} = k_4 C_A$$

• همه‌ی معادلات فوق در راکتورهای Batch هستند؛ اگر راکتور PFR بود به جای t از τ استفاده می‌کنیم.

راکتور CSTR :

$$A \rightarrow B : \quad \frac{F_{A0} - F_{AE}}{V} = -r_{AE}$$

$$\frac{C_{A0} - C_{AE}}{\tau} = -r_{AE} = k_1 C_{AE}$$

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, \quad B \xrightarrow{k_3} D, \quad A \xrightarrow{k_4}$$

$$\frac{C_{B0} - C_{BE}}{\tau} = -k_1 C_{AE} + (k_2 + k_3) C_{BE}$$

$$\frac{C_{A0} - C_{AE}}{\tau} = (k_1 + k_4) C_{AE} \quad \ldots\ldots$$

$$\frac{C_{BE}}{\tau} = k_1 C_{AE} - (k_2 + k_3) C_{BE} \qquad (*)$$

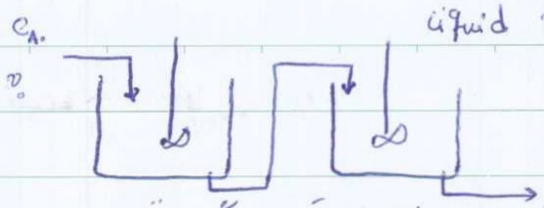
$$\frac{C_{CE}}{\tau} = k_2 C_{BE}$$

$$(*) \longrightarrow C_{BE} = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{1 + (k_1 + k_4)\tau} - (k_2 + k_3) \tau C_{BE}$$

Liquid Phase ; درجه اول

Ex ★★

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$



C_{B2}

$k_1 = k_2 = 0.5 \ \frac{1}{hr}$

راکتورها هم حجم هستند. خوراک A خالص است. اگر غلظت C_{B2} خروجی بیشینه باشد، حجم راکتورها را بدست آورید.

$C_{A_0} = 6 \ mol/m^3$

$v_0 = 500 \ m^3/s$

راکتور اول

$$\begin{cases} \dfrac{C_{A_0} - C_{A1}}{\tau} = k_1 C_{A1} \\ \dfrac{C_{B1}}{\tau} = k_1 C_{A1} - k_2 C_{B1} \\ \dfrac{C_{C1}}{\tau} = k_2 C_{B1} \end{cases} \quad ; \quad \begin{cases} \dfrac{C_{A1} - C_{A2}}{\tau} = k_2 C_A \\ \dfrac{C_{B1} - C_{B2}}{\tau} = -k_1 C_{A2} + k_2 C_{B2} \\ \dfrac{C_{C1} - C_{C2}}{\tau} = -k_2 C_{B2} \end{cases}$$

$V_1 = V_2$, Liquid Phase $\Rightarrow \tau_1 = \tau_2$

$$\Rightarrow C_{B1} - C_{B2} = -k_1 \tau C_{A2} + k_2 \tau C_{B2} \Rightarrow C_{B1} + k_1 \tau C_{A2} = C_{B2}(1 + k_1 \tau)$$

$$C_{A1} = \frac{C_{A_0}}{1 + k_1 \tau} \quad ; \quad C_{B1}(1 + k_2 \tau) = k_1 \tau C_{A1} \Rightarrow C_{B1} = \frac{k_1 \tau C_{A1}}{1 + k_2 \tau}$$

$$\Rightarrow C_{B1} = \frac{k_1 \tau C_{A_0}}{(1 + k_2 \tau)(1 + k_1 \tau)}$$

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k_1 \tau} = \frac{C_{A_0}}{(1 + k_1 \tau)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1 \tau C_{A_0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} + \frac{k_1 \tau C_{A_0}}{(1 + k_1 \tau)^2} = C_{B2}(1 + k_1 \tau) \quad ; k_1 = k_2$$

$$C_{B2} = \frac{2k \tau C_{A_0}}{(1 + k\tau)^3} \longrightarrow 0 = \frac{dC_{B2}}{d\tau} = \frac{2kC_{A_0}(1 + k\tau)^3 - 2k\tau C_{A_0}(1 + k\tau)^2}{(1 + k\tau)^6}$$

$$\Rightarrow \tau_{opt} = \frac{1}{2k} = 1 \ hr$$

$$\Rightarrow V = 500 \ m^3$$

* راکتورهای آزمایشگاهی :

1) Indirect measurement of reaction rate

2) Direct " " " "

1) Batch or PFR ; بدست آوردن توزیع غلظت با استفاده از روش دیفرانسیل.

Batch or PFR ; بدست آوردن توزیع غلظت با استفاده از روش انتگرال.

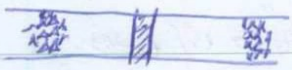
2) معمولاً در راکتور CSTR ایجاد می‌شود:

$$\frac{F_{A0}-F_{AE}}{V} = -r_{AE}$$

1) اگر مرتبه اول → $-r_A = kC_{AE} = A\, e^{-E/RT}\, C_{AE}$

$$-r_{AE} = kC_{AE}^{n}C_{BE}^{m} \longrightarrow \ln(-r_A) = \ln k + n\ln C_{AE} + m\ln C_{BE}$$

⇒ Multiple Linear Regression $\quad y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2$



در آزمایشگاه برای مقدار جزئی از راکتور دیفرانسیلی استفاده می‌شود :

$$\frac{F_{A0}-F_{AE}}{W} = -r'_{AE} = kC_{A,avg} \rightarrow$$ تغییر ورودی و خروجی ; $C_{A,avg} = \frac{C_{A0}+C_{AE}}{2}$

مول بر زمان بر جرم کاتالیست

جرم کاتالیست

<u>Ex</u> : $A \longrightarrow 4R$; $W = 0.01$ kg ; $F_{A0} = 2$ mol/hr ; differential reactor ;

First order ;

Feed is Pure A ;

$$-r'_A = \frac{F_{A0}-F_{AE}}{W}$$

$$-r'_A = \frac{F_{A0}\,x_{AE}}{W}$$

Run #	C_{A0} (mol/lit)	C_{AE} (mol/lit)
1	0.100	0.084
2	0.08	0.069
3	0.06	0.054
4	0.04	0.037
5	0.02	0.0192

Comp.	inlet	@ any Point	in terms of x_A
A	F_{A_0}	F_A	$F_{A_0}(1-x_A)$
R	0	$4x_A F_{A_0}$	$4x_A F_{A_0}$
tot	F_{A_0}	$F_A + 4x_A F_{A_0}$	$F_{A_0}(1+3x_A)$

$$C_{AE} = y_{AE} C_t = \frac{1-x_A}{1+3x_A} C_{A_0} \rightarrow x_{AE} = \frac{1-\frac{C_{AE}}{C_{A_0}}}{1+3\frac{C_{AE}}{C_{A_0}}}$$

Run #	C_A	C_{AE}	x_{AE}	$-r_A$ $\frac{mol}{hr.\,kg\ cata.}$	$C_{A,avg}$
1	0.10	0.084	0.0455	9.09	0.092
2	0.08	0.069	0.0383	7.66	0.0745
3	0.06	0.054	0.0270	5.41	0.057
4	0.04	0.037	0.0199	3.97	0.0365
5	0.02	0.0192	0.0103	2.06	0.0196

* واکنش های چندگانه :

$$A \rightarrow D \qquad r_D = k_1 C_A^{\alpha_1}$$

$$A \rightarrow U \qquad r_U = k_2 C_A^{\alpha_2}$$

$$\rightarrow -r_A = k_1 C_A^{\alpha_1} + k_2 C_A^{\alpha_2}$$

* selectivity :

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1 C_A^{\alpha_1}}{k_2 C_A^{\alpha_2}}$$

a) If $\alpha_1 > \alpha_2 \Rightarrow S_{DU} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(\alpha_1 - \alpha_2)}$

غلظت باید بالا ببریم تا محصول d مطلوب بیشتری به ما بدهد. راکتور PFR مطلوب است.

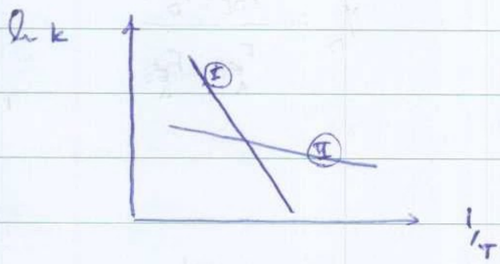
رقیق شده نباید وارد کرد.

b) $\alpha_1 < \alpha_2$: $S_{DU} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{1}{C_A^{\alpha_2-\alpha_1}}$

غلظت باید پایین باشد ، رقیق شده شود استفاده کرد . راکتور مطلوب CSTR است و

یا راکتور Recycle .

c) $\alpha_1 = \alpha_2$ $\rightarrow$ بستگی به دما



$k_1 > k_2$: در دما بالا : (I)

$k_2 > k_1$: در دما پایین : (II)

$A+B \rightarrow D$

$A+B \rightarrow U$

$r_D = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}$

$r_U = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}$

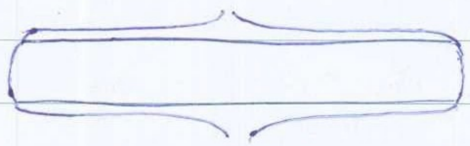
a) $\alpha_1 > \alpha_2$; $\beta_1 > \beta_2$ غلظت هر دو اضافه شود.

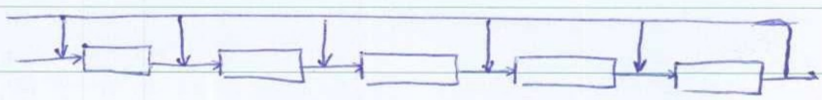
b) $\alpha_1 > \alpha_2$; $\beta_1 < \beta_2$: B به صورت قطره قطره اضافه می‌شود ، حجم راکتور

ثابت نیست و راکتور Semi Batch است .

c) $\alpha_1 < \alpha_2$, $\beta_1 < \beta_2$: غلظت هر دو کمتر شود .

d) $\alpha_1 < \alpha_2$; $\beta_1 > \beta_2$





* گزینش‌پذیری (selectivity) در راکتورهای Batch , PFR تعیین می‌کنند .

لحظه‌ای $S_{DU} = \dfrac{r_D}{r_U}$; میانگین $\tilde{S}_{DU} = \dfrac{N_{DE} - \cancel{N_{D0}}^{\,0}}{N_{UE} - \cancel{N_{U0}}^{\,0}} = \dfrac{F_{DE}}{F_{UE}}$

Batch ; PFR

Yeild (بازده) : $\boxed{Y_D = \dfrac{r_D}{-r_A}}$ لحظه‌ای

Average : $\tilde{Y}_D = \dfrac{N_{DE} - N_{D0}}{N_{AE} - N_{A0}}$ Batch ; $\tilde{Y}_D = \dfrac{F_{DE} - F_{D0}}{F_{AE} - F_{A0}}$

Ex :

$$A \to R \qquad A \to S \qquad A \to T$$

$r_R = 1 \ \frac{mol}{m^3.hr}$; $r_S = 2C_A \ \frac{mol}{m^3.hr}$; $r_T = C_A^2 \ \frac{mol}{m^3.hr}$

$$-r_A = 1 + 2C_A + C_A^2 = (1 + C_A)^2$$

Feed is Pure A ; $C_{A0} = 2 \ mol/m^3$; Liquid Phase

a) $\tilde{Y}_{S,max}$ in a CSTR ; $\tau = ?$

b) $C_{SE,max}$ in a CSTR ; $\tau = ?$

c) $\tilde{Y}_S$ in a PFR $= ?$; $C_{AE} = 0.1 \ mol/lit$

a) $-r_{AE} = \dfrac{F_{A0} - F_{AE}}{V} = (1 + C_{AE})^2 \longrightarrow \dfrac{C_{A0} - C_{AE}}{\tau} = (1 + C_{AE})^2$

$-r_{RE} = \dfrac{F_{R0} - F_{RE}}{V} = \dfrac{C_{R0} - C_{RE}}{\tau} \longrightarrow r_{RE} = \dfrac{C_{RE}}{\tau} = 1$

$\dfrac{F_{SE}}{V} = r_{SE} = \dfrac{C_{SE}}{\tau} = 2C_{AE}$; $r_{TE} = \dfrac{C_{TE}}{\tau} = C_{AE}^2$

$$\tilde{Y}_s = \frac{F_{SE}}{F_{A0} - F_{AE}} = \frac{2C_{AE}\cancel{v}}{\cancel{v}(1+C_{AE})^2} = \frac{2C_{AE}}{(1+C_{AE})^2}$$

optimum $\rightarrow$ $$\frac{d\tilde{Y}_s}{dC_{AE}} = \frac{2(1+C_{AE})^2 - 4C_{AE}(1+C_{AE})}{(1+C_{AE})^4} = 0 \Rightarrow C_{AE} = 1 \ \text{مول}/m^3$$

@ $C_{AE} = 1$ مول/m^3 : $\tilde{Y}_s = \frac{2(1)}{(1+1)^2} = 0.5 \ \frac{\text{مول } S}{\text{مول } A}$

$$\Rightarrow \tau = 0.25 \ hr$$

b) $$\tilde{Y}_s = \frac{F_{SE}}{F_{A0} - F_{AE}} = \frac{2C_{AE}}{(1+C_{AE})^2} = \frac{C_{SE}\,v_0}{v_0(C_{A0} - C_{AE})}$$

$$\Rightarrow C_{SE} = \frac{2C_{AE}(C_{A0} - C_{AE})}{(1+C_{AE})^2}$$

$$\frac{dC_{SE}}{dC_{AE}} = 0 \longrightarrow C_{AE} = 0.5 \ \text{مول}/m^3$$

جایگزاری $\longrightarrow$ $C_{SE} = 0.667$ مول/m^3 $\longrightarrow \tau = 0.667 \ hr$

$$\tilde{Y}_s = \frac{2(0.5)}{(1+0.5)^2} = 0.444$$

c) $$\tilde{Y}_s = \frac{F_{CE}}{F_{A0} - F_{AE}} \quad ; \quad -r_A = -\frac{dF_A}{dV} = (1+C_A)^2$$

$$\longrightarrow -v_0 \frac{dC_A}{dV} = (1+C_A)^2$$

$$-\frac{dF_S}{dV} = -r_S = -v_0\frac{dC_S}{dV} = -2C_A$$

تقسیم $\Rightarrow$

$$\frac{dC_A}{dC_S} = \frac{(1+C_A)^2}{-2C_A} \Rightarrow dC_S = \frac{-2C_A}{(1+C_A)^2}\,dC_A$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_{AE}} \frac{-2C_A}{(1+C_A)^2}\, dC_A = \int_{C_{S0}}^{C_{SE}} dC_{SE} \quad \cdots\cdots \longrightarrow \quad C_{SE} = 0.855 \ \text{مول/لیتر}$$

$$\tilde{Y}_S = 0.450 \ \frac{\text{mol } S}{\text{mol } A}$$

Ex :

ثوابت از رابطه آرنیوس پیروی می‌کنند :

$$A \to R \checkmark \qquad r_R = k_1 C_A \qquad k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

$$A \to S \qquad r_S = k_2 C_A \qquad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

$$A \to T \qquad r_T = k_3 C_A \qquad k_3 = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)$$

$A_1 = 1.0 \times 10^{5}\ 1/s$; $A_2 = 1.0 \times 10^{4}\ 1/s$

$A_3 = 3.0 \times 10^{+4}\ 1/s$

$E_1/R = 800\ k$; $\frac{E_2}{R} = 600\ k$; $\frac{E_3}{R} = 1000\ k$

$$\tilde{Y}_R = \frac{F_{RE}}{F_{A0} - F_{AE}}$$

$$A: \quad -r_A = \frac{F_{A0} - F_{AE}}{V} = (k_1 + k_2 + k_3)\, C_{AE}$$

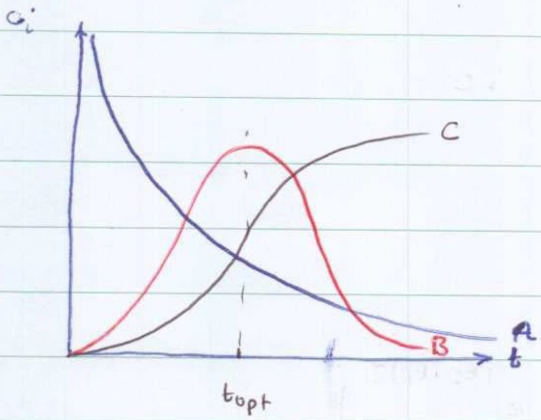
$$R: \quad \frac{F_{R0} - F_{RE}}{V} = -r_{RE} \Rightarrow \frac{F_{RE}}{V} = r_{RE} = k_1 C_{AE}$$

نتیجه $\Rightarrow$ $$\tilde{Y}_R = \frac{A_1 e^{-E_1/R}}{A_1 e^{-E_1/R} + A_2 e^{-E_2/R} + A_3 e^{-E_3/R}}$$

یعنی استاد خیلی تأکید داد باید حفظ شود $\longrightarrow$ $$\frac{d\tilde{Y}_R}{dT} = 0 \quad \cdots\cdots \longrightarrow \quad T_{opt} = \frac{E_3 - E_2}{R \ln\left[\frac{A_3}{A_2}\left(\frac{E_3 - E_1}{E_1 - E_2}\right)\right]}$$

$T_{opt} = 364\ k$

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ * واکنش های سری :



Batch Reactor

Feed : Pure A ; liquid Phase

first order ; PFR

$$-\frac{dF_A}{dV} = -r_A = k_1 C_A$$

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dF_C}{dV} = r_C = k_2 C_B$$

$\rightarrow F_A = C_A \nu = C_A \nu_0$ (constant density)

$$\Rightarrow -\nu_0 \frac{dC_A}{dV} = k_1 C_A \longrightarrow -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_1 C_A} = \frac{1}{\nu_0}\int_0^V dV = \frac{V}{\nu_0} = \tau$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 \tau$$

in terms of τ :

$$\begin{cases} \dfrac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A \\[2ex] \dfrac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B \xrightarrow{C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau}} \dfrac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B + k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau} \\[2ex] \dfrac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_B \end{cases}$$

ODE ** $\dfrac{dy}{dx} + P(x) y = Q(x) \longrightarrow y\, e^{\int P(x)\,dx} = \int Q(x)\, e^{\int P(x)\,dx}\, dx + C$

$$C_B\, e^{k_2 \tau} = \int k_1 C_{A0}\, e^{-k_1 \tau}\, e^{+k_2 \tau}\, d\tau + C$$

$$C_B\, e^{k_2 \tau} = \int C_{A_0} k_1\, e^{(k_2-k_1)\tau}\, d\tau + C$$

$$C_B\, e^{k_2 \tau} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2-k_1}\, e^{(k_2-k_1)\tau} + C$$

$$@\ \tau = 0 \longrightarrow \quad C = \frac{-k_1 C_{A_0}}{k_2-k_1}$$

$$\Rightarrow \quad C_B = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1-k_2}\, e^{-k_2 \tau}\left(1 - e^{(k_2-k_1)\tau}\right)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1-k_2}\left(e^{-k_2\tau} - e^{-k_1\tau}\right)$$

$$C_A = C_{A_0}\, e^{-k_1 \tau} \qquad\qquad C_C = C_{A_0} - C_A - C_B$$

برای بدست آوردن τ_{opt} :

$$\frac{dC_B}{d\tau} = 0 \Rightarrow \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1-k_2}\left(-k_2 e^{-k_2\tau} + k_1 e^{-k_1\tau}\right) = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{(k_1-k_2)\tau} \quad \Rightarrow \quad \tau_{opt} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1-k_2}$$

در τ_{opt} بیشترین غلظت از C_B را داریم.

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ CSTR ;

$$\longrightarrow \quad \frac{F_{A0}-F_{AE}}{V} = -r_{AE} = k_1 C_{AE}$$

$$\frac{C_{A0}-C_{AE}}{\tau} = k_1 C_{AE} \longrightarrow C_{AE} = \frac{C_{A0}}{1+k_1\tau}$$

$$\longrightarrow \quad \frac{F_{B0}-F_{BE}}{V} = -r_{BE} = k_1 C_{AE} - k_2 C_{BE}$$

$$\frac{C_{BE}}{\tau} = k_1 C_{AE} - k_2 C_{BE} = \frac{k_1 C_{A0}}{1+k_1\tau} - k_2 C_{BE}$$

$$\Rightarrow \quad C_{BE} = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1+k_1\tau)(1+k_2\tau)}$$

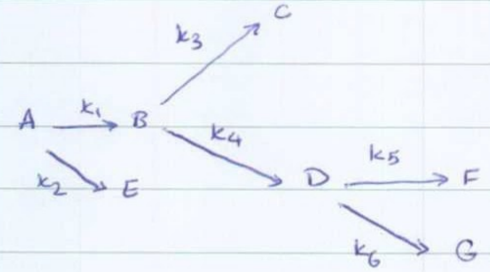
$$\longrightarrow \quad \frac{dC_{BE}}{d\tau} = 0$$

$$\dots \Rightarrow \quad 1+(k_1+k_2)\tau + k_1 k_2 \tau^2 = (k_1+k_2)\tau + 2k_1k_2\tau^2$$

$$\Rightarrow \quad \tau_{opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

نکته: تحت شرایط یکسان از k_1 , k_2 و .... مقدار τ_{opt} برای PFR برابر 0.6931 hr و برای CSTR برابر 0.7071 hr به دست می آید.

* واکنش های سری - موازی :



PFR , first order , liquid Phase

$$-\frac{dF_A}{dV} = -r_A = (k_1+k_2)C_A$$

ODE دستگاه معادلات

$$
\begin{cases}
-\dfrac{dC_A}{d\tau} = (k_1+k_2)C_A \\[2mm]
\dfrac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - (k_3+k_4)C_B \\[2mm]
\dfrac{dC_C}{d\tau} = k_3 C_B \\[2mm]
\dfrac{dC_D}{d\tau} = k_4 C_B - (k_5+k_6)C_D \\[2mm]
\dfrac{dC_E}{d\tau} = k_2 C_A \\[2mm]
\dfrac{dC_F}{d\tau} = k_5 C_D \\[2mm]
\dfrac{dC_G}{d\tau} = k_6 C_D
\end{cases}
$$

* @ $\tau = 0 \longrightarrow C_A = C_{A0}$, $C_{B_0} = C_{C_0} = \dots = C_{G_0} = 0$

$k_1 = 1\ hr^{-1}$; $k_2 = 0.2\ hr^{-1}$; $k_3 = 0.3\ hr^{-1}$; $k_4 = 0.5\ hr^{-1}$; $k_5 = 0.1\ hr^{-1}$; $k_6 = 0.2\ hr^{-1}$

$C_{A0} = 1\ mol/lit$

پس از حل مقادیر زیر بدست می‌آیند :

PFR :

τ_{opt}	1.0	3.0
$C_{i,max}$	0.37 = $C_{B,max}$	0.263 = $C_{D,max}$

* روش اصولی : ..... Network روش ویژه با ....

* CSTR , liquid Phase , $\dfrac{F_{A0}-F_{AE}}{V} = -r_{AE}$

به دستگاه معادلات خطی :

$$
\begin{cases}
\dfrac{C_{A0}-C_{AE}}{\tau} = (k_1+k_2)\,C_{AE} \\[2ex]
\dfrac{C_{BE}}{\tau} = k_1 C_{AE} - (k_3+k_4)\,C_{BE} \\[2ex]
\dfrac{C_{CE}}{\tau} = k_3\,C_{BE} \\[2ex]
\dfrac{C_{DE}}{\tau} = k_4\,C_{BE} - (k_5+k_6)\,C_{DE} \\[2ex]
\dfrac{C_{EE}}{\tau} = k_2\,C_{AE} \\[2ex]
\dfrac{C_{FE}}{\tau} = k_5\,C_{DE} \\[2ex]
\dfrac{C_{GE}}{\tau} = k_6\,C_{DE}
\end{cases}
$$

$$\Rightarrow \quad C_{AE} = \frac{C_{A0}}{1+(k_1+k_2)\tau} \quad ; \quad C_{BE} = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{[1+(k_1+k_2)\tau][1+(k_3+k_4)\tau]}$$

$$C_{CE} = \frac{k_1 k_3 C_{A0}\,\tau^2}{[1+(k_1+k_2)\tau][1+(k_3+k_4)\tau]} \quad ; \quad C_{DE} = \frac{k_1 k_4 C_{A0}\,\tau^2}{[1+(k_1+k_2)\tau][1+(k_3+k_4)\tau][1+(k_5+k_6)\tau]}$$

* $\dfrac{dC_{BE}}{d\tau} = 0 \Rightarrow \quad \tau_{opt} = \dfrac{1}{\sqrt{(k_1+k_2)(k_3+k_4)}}$

* $\dfrac{dC_{DE}}{d\tau} = 0 \longrightarrow$ ... حل و خط

CSTR : $\tau_{opt} = 1.0266$; $C_{BE,max} = 0.25255$

$\tau_{opt} = 3.188$; $C_{DE,max} = 0.1516$