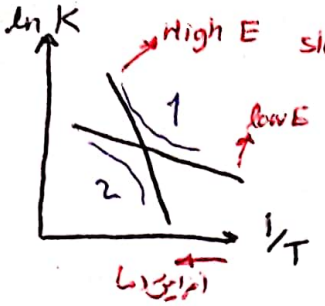
HARVEST 16

«راکتور - سینتیک»

$r_A = k C_A^n \Rightarrow \left(\frac{mol}{m^3.s}\right) = [k] \times \left(\frac{mol}{m^3}\right)^n \Rightarrow [k] = \frac{(m^3)^{n-1}}{mol^{n-1}.s}$

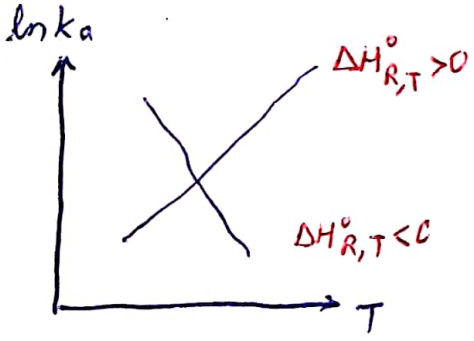


$\frac{t_2}{t_1} = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left[\frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$

- نظریه آرنیوس ($k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$)
  - اگه E واکنش زیاد باشه، واکنش در مقابل دما حساس‌تره.
  - تغییر مکانیزم به موازی: $\uparrow E \leftarrow \uparrow T \leftarrow 1$
  - " " " سری: $\downarrow E \leftarrow \uparrow T \leftarrow 2$
- نظریه برخوردی ($k \propto T^{0.5} e^{\frac{-E}{RT}}$) ← وقتی توی رابطه سرعت، غلظت مواد اولیه باشه
  - فرض می‌کنه که همه‌ی برخوردها به واکنش منجر میشن ← سرعت رو بیشتر از واقعیت پیش‌بینی می‌کنه
  - مرحله‌ی اول کندتر (RDS)
- نظریه حالت گذرا ($k \propto T e^{-E/RT}$) ← وقتی توی رابطه سرعت، غلظت مواد فعال باشه

$A + B \rightleftharpoons (AB)^{\neq} \xrightarrow{K} prod.$

  - مرحله‌ی دوم کندتر (RDS)
- تقریب حالت پایا
  - سرعت کلی جزء ناچیزی از مجموع سرعت حاصل توی واکنش‌های ابتدایی
  - سرعت تغییرات غلظت مواد واسطه صفره



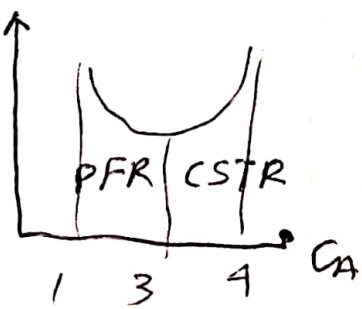
- توی بعضی واکنش‌ها به ازای هر $10^{\circ}C$ افزایش دما، سرعت واکنش 2 برابری میشه
- معادله وانت هوف:

$\frac{d(\ln k_a)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{R,T}}{RT^2}$

$\Delta G = -RT \ln K_a$

- تئوری سنگ محل، واحیای سنگ‌آهن ← غیرمتجانس و غیرکاتالیتی
- واکنش‌های آنزیمی ← متجانس، کاتالیتی
- اکسیدنمودن SO_2 به SO_3 ← کاتالیتی و غیرمتجانس
- توی واکنش‌های انفجاری ↑T ← سرعت واکنش اول زیاد میشه و بعد توی یه مقدار ثابت می‌مونه

$\frac{d}{dC_A}\left(\frac{-1}{r_A}\right) \longrightarrow \begin{cases} + : & CSTR \\ - : & PFR \end{cases}$



Scanned with CamScanner

HARVEST 17

« راکتورهای شیمی ... راکتورهای بیولوژی ... راکتورهای غیره »

$aA+bB+\cdots \rightleftharpoons rR+sS+\cdots$ $\quad R=0.082 \frac{atm\cdot lit}{mol\cdot K}$

① راکتورهای ناپیوسته

$P_A = C_A RT = P_{A_0} - \frac{a}{\Delta n}(\Pi - \Pi_0)$

$P_R = C_R RT = P_{R_0} + \frac{r}{\Delta n}(\Pi - \Pi_0)$

$\frac{N_{A_0}-N_A}{a} = \frac{N_{B_0}-N_B}{b} = \frac{N_R - N_{R_0}}{r} = \frac{N_S - N_{S_0}}{s}$ ← دهنده

$\frac{C_{A_0}-C_A}{a} = \frac{C_{B_0}-C_B}{b} = \frac{C_R - C_{R_0}}{r} = \frac{C_S - C_{S_0}}{s}$

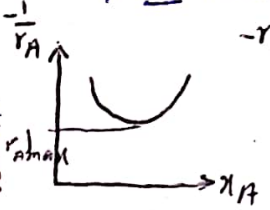
CVBRs : ← واکنش‌های درجه

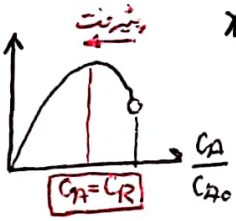
1^{st} order : $\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = \ln(1-x_A) = -kt$, 0 order : $C_{A_0} - C_A = C_{A_0} x_A = kt$

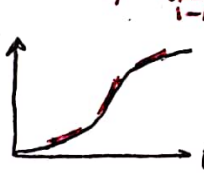
0.5 order : $\sqrt{C_A} - \sqrt{C_{A_0}} = \frac{-kt}{2}$, 2^{nd} order : $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$

3^{rd} order : $\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = 2kt$, n^{th} order : $C_A^{1-n} - C_{A_0}^{1-n} = (n-1)kt$, $t_f = \frac{C_{A_0}^{1-n}}{(n-1)k}$

Autocatal : $(A+R \rightarrow R+R)$ $\quad \ln \frac{C_R/C_{R_0}}{C_A/C_{A_0}} = (C_A + C_R)kt$ $\quad r_{max} = kC_A C_R$







1^{st} order reversible : $M = \frac{C_{R_0}}{C_{A_0}}$ $\quad -\ln\left(1 - \frac{x_A}{x_{Ae}}\right) = \frac{M+1}{M+x_{Ae}} k_1 t$, $C_{A_0} - C_{Ae} = C_{Re} - C_{R_0}$, $C_{Ae} = C_{A_0}(1-x_{Ae})$

Enzyme : $-r_A = \frac{k_3 C_A C_{E_0}}{M + C_A} = \frac{+r_{max} C_A}{M + C_A} = -\frac{dC_A}{dt}$, $M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$

واکنش‌های با درجه $n<1$ توی زمان محدود تموم می‌شن

$\rightarrow K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{M + x_{Ae}}{1 - x_{Ae}}$

VVBRs

$C_A = C_{A_0} \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \times \frac{P}{T}$, $\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{\alpha} \cdot y_A$ ← کسر مولی A توی خوراک , $x_A = \frac{\Delta V}{V_0 \varepsilon_A}$, $V = V_0(1+\varepsilon_A x_A)$, $r_A = \frac{-C_{A_0}}{1+\varepsilon_A x_A} \cdot \frac{dx_A}{dt}$

0 order : $\frac{C_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln(1+\varepsilon_A x_A) = kt$, 1^{st} order : $-\ln(1-x_A) = -\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{V_0 \varepsilon_A}\right) = kt$

$aA + bB \longrightarrow rR + sS$: $\frac{C_B}{C_{A_0}} = \frac{\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} - \frac{b}{a} x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$, $\frac{C_R}{C_{A_0}} = \frac{\frac{C_{R_0}}{C_{A_0}} + \frac{r}{a} x_A}{1+\varepsilon_A x_A}$ ← قانون وکیل

② راکتورهای جاری

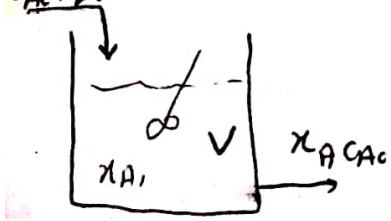
$F_{A_0} = C_{A_0} v_0$

$v = v_0(1+\varepsilon_A x_A) \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0}$

$F_A = F_{A_0}(1-x_A)$

- زمان پرشدن (τ) : $\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} V}{F_{A_0}}$ ← سرعت حجمی خوراک
- سرعت پرشدن (s) : $s = \frac{1}{\tau}$
- زمان اقامت متوسط : $\bar{t} = \frac{V}{v_f} = \frac{V}{v_0(1+\varepsilon_A x_A)} = \frac{\tau}{1+\varepsilon_A \varepsilon_A}$

CSTRs ← تجزیه‌ی نیتروژنی / تولید پنی‌سیلین



$\frac{F_{A_0} x_A}{V} = -r_{AE}$

0 order : $k\tau = C_{A_0} x_A$ $\quad$ plug & mixed

1^{st} order

- CV : $k\tau_m = \frac{x_A}{1-x_A}$ or $\frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1}{1+k\tau_m}$
- VV : $k\tau_m = \frac{x_A}{1-x_A}(1+\varepsilon_A x_A)$

Scanned with CamScanner

PFRs

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

$$\tau_p = -\int_{C_{A_0}}^{C_A}\frac{dC_A}{-r_A}$$

1st order

- CV: $k\tau_p = -\ln(1-x_A)$, $x_A = 1-e^{-k\tau}$
- VV: $k\tau_p = -(1+\varepsilon_A)\ln(1-x_A) - \varepsilon_A x_A$

• توی واکنش درجه صفر، دو برابر کردن طول، معادله با دو برابر کردن از، درصد تبدیل

2nd order

- CV: $C_{A_0}k\tau_p = \frac{x_A}{1-x_A}$
- VV: $C_{A_0}k\tau_p = 2\varepsilon_A(1+\varepsilon_A)\ln(1-x_A) + \varepsilon_A^2 x_A + (\varepsilon_A+1)^2\frac{x_A}{1-x_A}$

$$\int\frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a}\ln(ax+b)$$

3rd order → CV: $2k\tau_p C_{A_0}^2 = \frac{1}{(1-x_A)^2} - 1$

$$Da = \frac{-r_A V}{F_{A_0}}$$

• عدد دام کهلر:

- 1st order: $Da = k\tau$
- 2nd order: $Da = k\tau C_{A_0}$

Batch: $n=2$, $V \neq cte$: $\frac{x_A(1+\varepsilon_A)}{1-x_A} + \varepsilon_A\ln(1-x_A) = kC_{A_0}t$

$PV = nRT$

$P = CRT$

Scanned with CamScanner

راکتور - راکتورهای چندگانه ، واکنش منفرد

$$\frac{V_P}{F_{A0}} = \int_0^{x_{AE}} \frac{dx_A}{-r_A}$$

① راکتورهای plug

- حالت سری
  - همیشه همینطور بوده است و یکی با حجم مجموع آنها گذاشت که همین کار رو میکنه
  - دانستن درصد خروجی از راکتور N ام:

$$x_{AN} = \frac{F_{A0} - F_{AN}}{F_{A0}} \quad \text{or} \quad F_{AN} = F_{A0}(1 - x_{AN})$$

- حالت موازی
  - حالت opt. وقتیکه:

$$\tau_1 = \tau_2 = \cdots = \tau_N$$

یعنی:

$$\frac{V_1}{F_{01}} = \frac{V_2}{F_{02}} = \cdots = \frac{V_N}{F_{0N}}$$

  - دانستن هرکدام:

$$\frac{V_1}{F_{01}} = \frac{V_1}{\nu_{01} C_{A0}} = \int_0^{x_{A1}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad , \quad \frac{V_N}{F_{0N}} = \frac{V_N}{\nu_{0N} C_{A0}} = \int_0^{x_{AN}} \frac{dx_{AN}}{-r_A}$$

  - عملکرد plug موازی opt. بهتر از عملکرد plug های سری یکیه

$$\frac{V_m}{F_{A0}} = x_{AE} \frac{1}{-r_{AE}}$$

② راکتورهای mixed

- حالت موازی
  - عینه plug سری
  - حالت opt. وقتیکه $\tau_1 = \tau_2 = \cdots = \tau_N$
  - عملکرد CSTR موازی opt از CSTR های سری ، بدتره
- حالت سری
  - حالت کلی:

$$\frac{F_{A0}(x_{Aj} - x_{Aj-1})}{V_j} = -r_{Aj} \quad , \quad x_{Aj} = \frac{F_{A0} - F_{Aj}}{F_{A0}} \quad , \quad \tau_N = \frac{C_0(x_N - x_{N-1})}{-r_N} \quad , \quad \tau_N = \frac{C_{N-1} - C_N}{-r_N}$$

  - حالت هم حجم
    - V ها و τ_m ها دانستن همه راکتورها یکیه
    - درجه صفر:
    - درجه یک:

$$\frac{F_{A2}}{F_{A1}} = \frac{1}{1+k\tau_2} \quad , \quad \frac{F_{A1}}{F_{A0}} = \frac{1}{1+k\tau_1}$$

$$x_N = x_0 + N\frac{k\tau}{C_0}$$

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

③ قاطی باقی

- عموما PFR بهتره ، بجز
  - توی درجه صفر (فرقی نمی کنه)
  - اگه توی درجه ی نزدیکی ترتیب شه
    - اون اولی CSTR بهتره
    - شه اتوکاتالیتیک
- راکتورهای CSTR سری
  - حالت واکنش درجه صفر:

$$V_P = V_1 + V_2 + \cdots + V_N$$

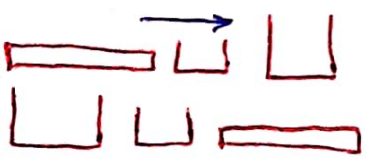
  - دانستن واکنش های درجه 1 و 2 :

$$V_P < V_1 + V_2 + \cdots + V_N$$

  - حالت دی $N \to \infty$

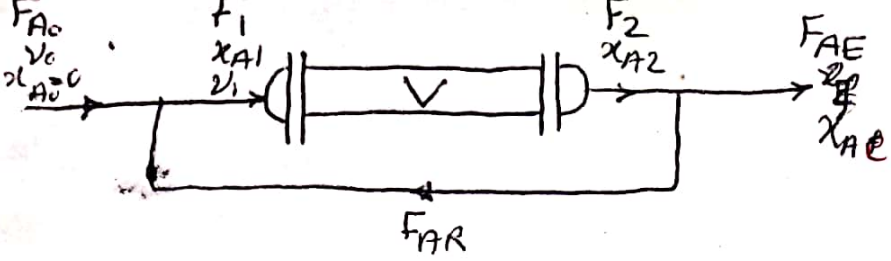
$$V_P = V_1 + V_2 + \cdots + V_N$$

- ترتیب قرارگیری راکتورهای CSTR و PFR غیر هم حجم به صورت سری



- اکثر واقع: $n=1$ و $\varepsilon_A > 0$ or $n > 1$
- $n=1$ و $\varepsilon_A < 0$ or $n < 1$
- فرقی نداره: $n=0$ or $n=1$

Scanned with CamScanner



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

- واسی راکتورهای CSTR و همچنین واکنش های درجه صفر، هیچ تأثیری روی میزان تبدیل ندارد
- با افزایش R، x_{Ae} کم می‌شود

$$V=\underbrace{F_{A0}(R+1)}_{F'_{A0}}\int_{x_{A1}}^{x_{Ae}}\frac{dx_A}{-r_A}$$

$$\hookrightarrow x_{A1}=\frac{R}{R+1}x_{Ae}$$

- حالت‌های حدی:
  - $R=0$: عملش می‌شه PFR
  - R : عکسش اینجاست
  - $R=\infty$: عملش می‌شه CSTR

$$V=F_{A0}\int_0^{x_{Ae}}\frac{dx_A}{-r_A} \quad : \text{PFR}$$

$$\frac{V}{F_{A0}}=\frac{x_{Ae}}{-r_A} \quad : \text{CSTR}$$

- نسبت جریان برگشتی بهینه:

$$\left.\frac{-1}{r_A}\right|_{x_{Ai}}=\frac{\int_{x_{Ai}}^{x_{Ae}}\frac{dx_A}{-r_A}}{x_{Ae}-x_{Ai}}$$

- مجموع حجم حداقل واسی هم سری راکتورهای CSTR واسی واکنش درجه اول (هم حجم) دقیقاً که:

$$\frac{C_2}{C_1}=\frac{C_3}{C_2}=\cdots=r_c$$

- ۲ راکتور: $C_m=\sqrt{C_0C_1}$
- ۳ تا: $C_{m_1}=\sqrt[3]{C_0^2C_1}$, $C_{m_2}=\sqrt[3]{C_0C_1^2}$

$$2^{nd}\ liq: \quad \frac{k\tau C_{A0}}{R+1}=\frac{C_{A0}(C_{A0}-C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0}+RC_{Af})}$$

$$1^{st}\ liq: \quad \frac{k\tau}{R+1}=\ln\frac{C_{A0}+RC_{Af}}{(R+1)C_{Af}}$$

Scanned with CamScanner

$A \xrightarrow{K_1} R \xrightarrow{K_2} S$

① سری

Batch & PFR → $t \to \tau$

$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 t}$, $\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$, $C_{A0} = C_A + C_R + C_S$

if $K_1 \gg K_2$: $\frac{C_R}{C_{A0}} = 1 - e^{-k_2 t}$

$2 > 7$: $= 1 - e^{-k_1 t}$

$\frac{C_{R\max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$, $t_{opt.} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{1}{K_{BM}}$: حالت عادی

$\frac{C_{R\max}}{C_{A0}} = \frac{1}{e}$, $t_{opt.} = \frac{1}{k}$: اگه $K_1 = K_2 = K$

- حداکثر غلظت جزء میانی

$\frac{dC_R}{dt} = 0$

CSTR

$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau_m}$, $\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau_m}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)}$, $C_{A0} = C_A + C_R + C_S$, $\frac{C_S}{C_{A0}} = \frac{k_1 k_2 \tau_m^2}{(1 + k_1 \tau_m)(1 + k_2 \tau_m)}$

$\frac{C_{R\max}}{C_{A0}} = \frac{1}{(1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}})^2}$, $\tau_{m,opt.} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$: حالت عادی

$\frac{C_{R\max}}{C_{A0}} = \frac{1}{4}$, $\tau_{m,opt} = 1/k$: اگه $K_1 = K_2 = K$

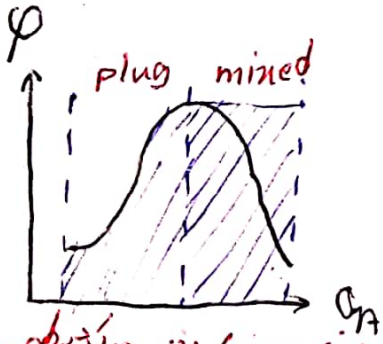
- حداکثر غلظت جزء میانی

کیفی

(چون سیال های مختلف با هم mix نمی شن) Batch , PFR

CSTR

- اگه واکنش ها
  - از یه درجه باشن
    - واسه تولید حداکثر R → راکتور R
    - برای R → راکتور R
  - از یه درجه نباشن → افزایش غلظت ، به نفع واکنش درجه بالاتره



تو این نمودار حداکثر رسیدن به حداکثر تبدیل

② موازی

$A \xrightarrow{K_1} R$ (α_1)

$A \xrightarrow{K_2} S$ (α_2)

- تابع سلکتیوی
  - mixed : $\bar{\varphi} = \varphi|_{@C_{Af}} = \frac{C_{Rf} - C_{R0}}{C_{A0} - C_{Af}}$
  - plug : $\int_{C_{R0}}^{C_{Rf}} dC_R = C_{Rf} - C_{R0} = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi \, dC_A$, $\varphi\left(\frac{R}{A}\right) = \frac{dC_R}{-dC_A} = \frac{r_R}{-r_A}$

- مقایسه
  - اگه $\alpha_1 > \alpha_2$
    - واسه تولید R راکتور بهتر
    - و کوچکتر
    - توان C_A مثبت (C_A باید بالا بره)
      - Batch , PFR
      - χ_A رو پایین بگیریم
      - حذف اجزام بی اثر از ورودی (یا افزایش فشار تو سیستم های گازی)
  - اگه $\alpha_1 < \alpha_2$
    - توان C_A منفیه (C_A باید کم شه)
      - CSTR
      - χ_A رو بالا بگیریم
      - اجزام بی اثر به ورودی می دیم (یا فشار رو کم می کنیم)
  - اگه $\alpha_1 = \alpha_2$ → $\frac{K_1}{K_2}$

$\frac{r_R}{r_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2}$

Scanned with CamScanner

HARVEST 20

« راکتور - اثرات دما و فشار »

- ثابت تعادل ← فقط تابع دما (نه فشار و نه حضور یا عدم حضور اجسام بی اثر و نه مینیمکس)
- دلی نظمت تعادلی اجزا در میزان تبدیل تعادلی، تا یعنی از دما، فشار و اجسام بی اثر
- تأثیر کاهش اجسام بی اثر ≡ تأثیر افزایش فشار ← فشار روی نسبت تعادل تأثیرگذاره
- توی واکنش های چندگانه ← دمای بالا به نفع واکنش با E بالاتره
  ← توی حالت سری، وقتی که محصول میانی مطلوبه، از PFR استفاده می کنیم .

Scanned with CamScanner