شرکت ره آوران فنون پتروشیمی
(سهامی خاص)

راکتورهای شیمیایی

دانشگران صنعت پژوه

اسفند ماه ۱۳۸۴

مقدمه ۱
فصل اول: واکنشهای شیمیایی ۳
۱-۱- تعریف و انواع واکنشهای شیمیایی ۴
۱-۱-۱- واکنشهای همگن و ناهمگن ۶
۱-۱-۲- واکنشهای گرمازا ۷
۱-۱-۳- واکنشهای گرماگیر ۸
۱-۲- سرعت واکنش ۱۵
۱-۳- عوامل موثر بر واکنشهای شیمیایی ۲۰
۱-۳-۱- غلظت مواد ۲۰
۱-۳-۲- دما ۲۱
۱-۳-۳- کاتالیزور ۲۱
۱-۳-۳-۱- سموم کاتالیزور ۲۵
۱-۳-۳-۲- غیر فعال شدن کاتالیزورها ۲۶
۱-۳-۳-۳- کاتالیزور های جامد ۲۷
۱-۳-۳-۴- نمونه هایی از کاربرد کاتالیزور در صنایع پتروشیمی ۲۸
فصل دوم: راکتورهای شیمیایی ۳۰
۲-۱- مقدمه ۳۱
۲-۲- راکتورهای نیمه پیوسته ۳۴
۲-۳- راکتورهای *Batch* ۳۶
۲-۳-۱- راکتورهای ناپیوسته ساکن ۳۹
۲-۳-۲- راکتورهای ناپیوسته همزن‌دار ۳۹
۲-۳-۳- راکتورهای ناپیوسته *Tumbling* ۴۰
۲-۴- راکتورهای پیوسته ۴۱
۲-۴-۱- راکتورهای *CSTR* ۴۳
۲-۴-۱-۱- ساختمان داخلی واجزاء راکتور *CSTR* ۴۴

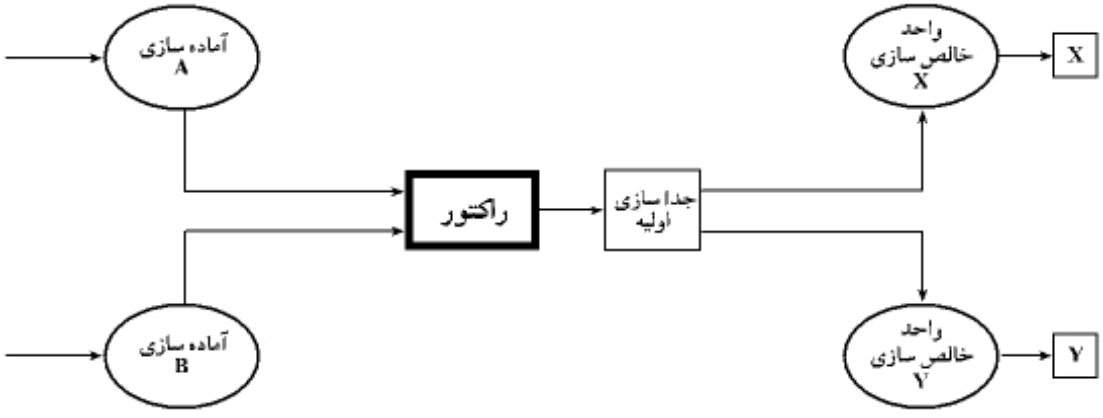
۲-۱-۴-۲- انواع *Impeller* ۴۷
۳-۱-۴-۲- بفل ۴۸
۴-۱-۴-۲- *Draft tube* ۴۹
۲-۴-۲- راکتورهای لوله‌ای ۵۱
۱-۲-۴-۲- مشخصات کلی ۵۲
۲-۲-۴-۲- میکسرهای استاتیک ۵۳
۲-۵- گزینش‌پذیری *(Selectivity)* ۵۷
۲-۶- مقایسه راکتورهای *Batch* ، *Mixed* و *Plug* ۶۳
۱-۶-۲- مقایسه راکتور *Mixed* با راکتور *Plug*، واکنشهای درجه اول و درجه دوم ۶۳
۲-۶-۲- مقایسه عمومی بصورت ترسیمی ۶۶
۳-۶-۲- سیستمهای متشکل از چند رآکتور ۶۷
۱-۳-۶-۲- اتصال رآکتورهای *Plug* بصورت سری یا موازی ۶۷
۲-۳-۶-۲- رآکتورهای *MIXED* هم‌حجم در اتصال سری ۶۸
۳-۳-۶-۲- انواع متفاوت راکتورها با اتصال سری ۷۲
۲-۷- جریان برگشتی *(Recycle)* ۷۴
۲-۸- راکتورهای بستر ثابت (*Fixed Bed Reactor*) ۷۵
۱-۸-۲- مشخصات کلی ۷۵
۲-۸-۲- بسترهای ثابت یگانه (*Single Fixed Bed*) ۷۶
۳-۸-۲- بسترهای ثابت چندگانه(*Multiple Bed*) ۷۷
۴-۸-۲- توزیع کننده‌های ورودی ۸۱
۵-۸-۲- سیستم توزیع و جمع‌آوری کننده (*distributor-collector*) ۸۲
۶-۸-۲- نگهدارنده‌های کاتالیست ۸۶
۷-۸-۲- سبدهای زیرین نگهدارنده کاتالیست ۸۷

۹-۲- راکتورهای بستر سیال (*Fluidized Bed Reactor*) ۸۹
۱-۹-۲- مشخصات کلی ۸۹
۲-۹-۲- مزایای راکتور بستر سیال برای عملیات صنعتی ۹۴
۳-۹-۲- معایب راکتور بستر سیال برای عملیات صنعتی ۹۵
۴-۹-۲- انواع توزیع کننده *(Distributor)* ۹۶
فصل سوم: نرم افزارهایی برای محاسبه شرایط راکتور ۱۰۰
۱-۳- مقدمه ۱۰۱
۲-۳- *Reformer* ۱۰۳
۳-۳- *HLST and HLST-dry* ۱۰۴
۴-۳- *Methanator and Methanator-dry* ۱۰۵
۵-۳- *Convertor* ۱۰۶
۶-۳- *Synthetic* ۱۰۶
مراجع ۱۰۷

مقدمه

در طراحی کلیه فرآیندهای مختلف صنعتی که هدف، کسب ارزش افزوده از طریق تبدیل شیمیایی مواد اولیه به محصولات می‌باشد که اغلب مرحله تغییر شیمیایی نبض فرآیند محسوب می‌شود و این مرحله‌ای است که فرآیند را از لحاظ اقتصادی توجیه یا رد می‌کند. این مرحله تغییر شیمیایی در دستگاهی بنام راکتور انجام می‌شود.

راکتور بعنوان قلب هر فرآیند شیمیایی وظیفه تبدیل و تغییر مواد اولیه به محصولات را دارد و برحسب طراحی راکتور برای فرآیند خاص، شرایط خوراک ورودی به راکتور متفاوت می‌باشد. بعبارت دیگر مواد اولیه، نیاز به تغییر و تحولات فیزیکی (بعضاً شیمیایی محدود) دارند تا جهت انجام واکنش در داخل راکتور آماده شوند، ممکن است محصولات تولید شده به همراه مواد اولیه تبدیل نشده از راکتور خارج شوند. در اینصورت در ادامه از واحدهای جداسازی استفاده می‌شود تا بتوان محصول را با خلوص بالاتر بدست آورد.



شکل۱- شمایی کلی از راکتور

طرح بالا شمایی کلی از راکتور است که در آن دو نوع ماده اولیه ***A,B*** پس از عبور از مراحل آماده‌سازی به راکتور وارد می‌شوند و خروجی از راکتور در سه مرحله جداگانه، جداسازی می‌شوند.

در نتیجه تمام ناخالصیهای گازی، مایع ویا جامد با عبور از مراحل تصفیه و جداسازی از سیستم خارج می‌شوند.

باید توجه داشت که در طراحی یک راکتور، هدف همواره تولید حداکثر محصول مطلوب و حداقل محصول نامطلوب است تا مخارج جداسازی را به حداقل برسانیم. به عبارت دیگر اگر درصد تبدیل و بازده یک راکتور پایین باشد در ادامه هزینه‌های جداسازی به شدت افزایش پیدا خواهد کرد.

فصل اول: واکنشهای شیمیایی

اهداف:

الف) آشنایی با تعاریف مربوط به واکنشهای شیمیایی و انواع آنها

ب) آشنایی با مفاهیم سرعت واکنش و روابط ریاضی آن

ج) آشنایی با عوامل موثر بر واکنشهای شیمیایی و مکانیزم تاثیر هر یک

۱-۱- تعریف و انواع واکنشهای شیمیایی

ماهیت یک ماده شیمیایی بستگی به نوع، تعداد وآرایش اتمهای تشکیل دهنده آن ماده دارد و بطور کلی هرگونه تغییری دراین ماهیت بعنوان واکنش شیمیایی محسوب می‌شود.

واکنشهای شیمیایی را به روشهای متعددی تقسیم بندی می‌کنند. براساس یک تقسیم‌بندی کلی همه واکنشهای شیمیایی را در ٦ دسته مختلف طبقه‌بندی می‌کنند:

- **احتراق** (***Combustion***): واکنش احتراق ترکیب اکسیژن با مواد کربن‌دار است. محصولات اصلی این واکنش آب و دی‌اکسید کربن است. در طول این واکنش مقدار زیادی گرما آزاد می‌شود. بعنوان مثال می‌توان به واکنش گاز متان با اکسیژن اشاره کرد.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

- **سنتز** (***Synthesis***): به واکنشی اطلاق می‌شود که طی آن دو یا چند ماده با هم ترکیب شده و یک ماده جدید را ایجاد می‌کنند .فرم کلی این واکنشها به صورت زیر است:

$$A + B \rightarrow AB$$

یک مثال از این نوع واکنش ترکیب آهن با سولفور وایجاد سولفور آهن می‌باشد:

$$8Fe + S_8 \rightarrow 8FeS$$

- **تجزیه*(Decomposition)*** : این واکنش عکس واکنش سنتز می‌باشد که در آن یک مولکول پیچیده به دو یا چند مولکول ساده‌تر تجزیه می‌شود. فرم کلی این واکنشها به صورت زیر است:

$$AB \rightarrow A + B$$

مثالی از این واکنش الکترولیز آب برای تولید اکسیژن و هیدروژن می‌باشد:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

- **جانشینی یگانه** : وقتی اتفاق می‌افتد که یک جزء از یک ماده با یک جزء دیگر مبادله می‌شود. فرم کلی آن بصورت زیر است :

$$A + BC \rightarrow AC + B$$

از این واکنشها می‌توان به واکنش منیزیم با آب اشاره کرد:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

- **جانشینی متقابل** : وقتی اتفاق می‌افتد که دو یون از دو ماده مختلف جای خود را با هم عوض می‌کنند و دو ماده با خواص مختلف ایجاد می‌کنند:

$$AB + CD \rightarrow AD + CB$$

- **واکنش اسید و باز** : این واکنش یکی از انواع واکنش جانشینی متقابل می‌باشد که بین یک اسید و یک باز اتفاق می‌افتد که منجر به تولید آب و یک نمک می‌کند:

$$HA + BOH \rightarrow H_2O + BA$$

۱-۱-۱- واکنشهای همگن و ناهمگن

روشهای متعددی برای تقسیم بندی واکنشهای شیمیایی وجود دارد. یکی از روشهای تقسیم‌بندی براساس فازهای شیمیایی موجود می‌باشد. بر این اساس واکنشهای شیمیایی را به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم بندی می‌کنند.

واکنشی را همگن یا متجانس (***Homogeneous***) می‌نامند که تنها در یک فاز صورت بگیرد و واکنشی را غیرهمگن یا نامتجانس (***Heterogeneous***) می‌نامند که برای انجام آن حداقل دو فاز شیمیایی لازم باشد.

نوع دیگری از واکنشها را که در این تقسیم‌بندی باید درنظر داشت، واکنشهای کاتالیزوری می‌باشد. واکنشهای کاتالیزوری ممکن است در سیستم همگن (مانند واکنش تهیه اتر معمولی از اتانل دردمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد و مقدار کمی اسید سولفوریک غلیظ) یا در سیستمهای ناهمگن انجام بگیرند. ولی باید توجه داشت که در اکثر واکنشهای کاتالیزوری بیشتر از یک فاز وجود دارد. طبق قرار داد واکنشهای کاتالیزوری ناهمگن به سیستمهایی اطلاق می‌گردد که درآنها انتقال اجزا ترکیب شونده غیرکاتالیزوری در یک فاز و فعالیتهای کاتالیزوری در فاز دیگر انجام می‌شوند. فاز انتقال، یک سیال و فاز کاتالیزوری معمولا جامد است. چند مورد مهم ازاین واکنشها عبارتند از:

- هیدروکراکینگ هیدروکربنهای سنگین در مجاورت یک کاتالیزور جامد
- اکسایش هیدروکربورهای گازی در مجاورت یک کاتالیزور جامد
- پلیمریزاسیون اتیلن در فاز گازی با استفاده از یک کاتالیزور بر پایه فلز

واکنشها را براساس انرژی مبادله شده در خلال فرآیند به دو دسته گرمازا و گرماگیر تقسیم‌بندی می‌کنند:

۲-۱-۱- واکنشهای گرمازا

بعضی از واکنشهای شیمیایی با آزاد کردن انرژی همراه هستند. این انرژی می‌تواند بصورت گرما، نور یا صدا باشد. چنین واکنش‌هایی را واکنش گرمازا می‌گویند.

مواد اولیه ⟶ محصولات + انرژی

مثالی از این واکنش احترق سوختهای هیدروکربنی است. همانطور که می‌دانید سوخت‌های هیدروکربن ساده ترکیباتی از کربن و هیدروژن هستند. وقتی که این مواد می‌سوزند دی اکسید کربن، آب و حرارت ایجاد می‌کنند. برخی از سوخت‌ها مانند هیدروژن و مواد منفجره مانند ***TNT*** و دینامیت در اثر واکنش مقادیر زیادی از انرژی را در مدت زمان کوتاهی آزاد می‌کنند، بنابراین انفجار را می‌توان یک واکنش گرمازا در نظر گرفت که انرژی زیادی را بصورت گرما ، صدا و نور در زمان کمتری آزاد می‌کند.

در واکنشهای گرمازایی که سرعت افزایش دما به شدت واکنشهای احتراق و انفجار نیست، دمای سیستم به تدریج با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

به عنوان مثالی از واکنشهای گرمازا می‌توان به تولید اوره اشاره کرد. اوره طی واکنشی دو مرحله‌ای بین آمونیاک و دی‌اکسیدکربن تولید می‌شود. واکنش اول که تولید کاربامات آمونیوم است، واکنشی شدیدا گرمازا است ($\Delta H = -84 \frac{Kj}{mole}$). به همین منظور راکتور این واکنش به شکل یک مبدل حرارتی ساخته می‌شود تا گرمای حاصله را در جایی دیگر از فرایند استفاده کنند. این روش در واحد اوره مجتمع پتروشیمی رازی بکار گرفته می‌شود.

۳-۱-۱- واکنشهای گرماگیر

واکنشهای گرماگیر نوعی از واکنشها هستند که برای پیشرفت نیاز به دریافت انرژی از محیط دارند. به همین دلیل این واکنشها معمولا بصورت خودبخود روی نمی‌دهند.

محصولات ⟵ مواد اولیه+ انرژی

به عنوان مثال درون یک ***reformer*** گازهای هیدروکربنی را با حرارت مستقیم در یک کوره به محصولاتی نظیر H_2 ، CO و ... تبدیل می‌کنند. فرایندهای ***Thermal cracking*** نیز که در واحدهای مختلف دیده می‌شود جزء فرایندهای گرماگیر محسوب می‌شوند.

واکنشهای شیمیایی که در صنایع پتروشیمی بکار می‌روند، بر اساس نوع واکنشگرها، گاهی با اسامی دیگری نیز شناخته می‌شوند. برخی از مهمترین این واکنشها عبارتند از:

الف) گوگردزدایی *(Desulphurization)*:

جداسازی ترکیبات گوگرددار از هیدروکربنها را گوگردزدایی گویند و در صورتیکه این عمل به کمک هیدروژن صورت گیرد، آنرا گوگرد زدائی با هیدروژن ***(hydrodesulphurization)*** می‌نامند. در این فرآیند، معمولاً هیدروژن سولفید بدست می‌آید که سپس آنرا از طریق روشهای شیمیائی یا فیزیکی از مخلوط جدا می‌کنند. واکنش گوگرد زدائی با هیدروژن عموماً در حضور کاتالیزور و در دمائی حدود ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد بشرح زیر صورت می‌گیرد:

$$RSH + H_2 \xrightarrow{catalyst} RH + H_2S$$

ب] کراکینگ *(Cracking)*:

کراکینگ یکی از فرآیندهایی است که در صنایع پتروشیمی و پالایش جهت شکستن هیدروکربنهای سنگین و در نتیجه تبدیل آنها به هیدروکربنهای سبک (پارافینی و اولفینی) بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. کراکینگ هم در فاز بخار و هم در فاز مایع- بخار صورت می‌گیرد. متداولترین انواع کراکینگ عبارتند از:

۱-ب] کراکینگ گرمائی یا پیرولیز *(Thermal cracking or pyrolysis)*:

در صورتیکه کراکینگ فقط در اثر گرما صورت پذیرد، به آن کراکینگ گرمائی می‌گویند که معمولاً در محدوده دمای ٤٠٠ تا ٧٥٠ درج سانتیگراد رخ می‌دهد. به عنوان مثال، کراکینگ واکنشهای پارافینی در دمای ٤٠٠ درجه سانتیگراد سبب بوجود آمدن اولفین‌های خطی می‌شود:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$$

۲-ب] کراکینگ گرمائی در حضور بخار آب *(Steam diluted Thermal cracking)*:

کراکینگ گرمائی هیدروکربنها در حضور بخار آب را کراکینگ در حضور بخار آب می‌نامند. در این فرآیند بخار آب وارد واکنشها نمی‌شود و در جریان فرآیند به عنوان رقیق کننده خوراک و در جهت بالا بردن کیفیت محصولات تولیدی بکار می‌رود. از جمله این واکنش ها کراکینگ گازوئیل، تولید اتیلن و سایر اولفین‌ها را می‌توان نام برد.

۳-ب] کراکینگ کاتالیزوری *(Catalytic cracking)*:

هرگاه کراکینگ در حضور کاتالیزور انجام شود آنرا کراکینگ کاتالیزوری می‌نامند. ار جمله کراکینگ کاتالیزوری می‌توان کراکینگ نفتا و تولید گاز سنتز را بعنوان مثال ذکر کرد:

$$Naphta \xrightarrow{catalyst} H_2 + CO + CO_2 + light\ hydrocarbons$$

۴-ب] کراکینگ با هیدروژن *(Hydrocracking)*:

کراکینگ هیدروکربنها در حضور هیدروژن را کراکینگ با هیدروژن می‌گویند. در این فرآیند از کاتالیزورهای بخصوصی استفاده می‌شود و عمل کراکینگ در فشار بالا انجام می‌شود. محصولات کراکینگ با هیدروژن اغلب ترکیبات اشباع یا آروماتیکی هستند و معمولاً اولفین ها از این روش تهیه نمی‌شوند.

$$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_xH_{2x-6}$$

۵-ب] کراکینگ با بخار آب *(Steam cracking)*:

زمانیکه کراکینگ در حضور بخار آب (بعنوان یکی از ترکیب شوندگان) صورت گیرد، آنرا کراکینگ با بخار آب گویند. این نوع کراکینگ اغلب در حضور کاتالیزور اتفاق می‌افتد.

$$natural\ gas + H_2O \xrightarrow{catalyst} H_2 + CO + CO_2$$

پ] پلیمریزاسیون *(Polymerization)*:

پلیمریزاسیون یک واکنش شیمیائی است که طی آن و تحت شرایطی، هیدروکربنهای ساده و کوچک غیر اشباع بهم متصل شده و تولید یک ماکرومولکول می‌کنند.

ت] هیدروژن دار کردن *(Hydrogenation)*:

واکنش‌های شیمیایی بین هیدروژن و هیدروکربنهای اشباع نشده را هیدروژن‌دار کردن می‌گویند. این واکنشها به دو صورت رخ می‌دهد.

ا-ت] هیدروژن دار کردن افزایشی *(Additional hydrogenation)*:

ممکن است هیدروژن دار کردن بصورت اضافه شدن مستقیم هیدروژن به یک اتصال دوگانه موجود در هیدروکربنهای غیر اشباع و تولید یک محصول اشباع باشد که در آن صورت آنرا هیدروژن دار

کردن افزایشی می‌گویند. بعنوان مثال تبدیل آروماتیک ها به سیکلو پارافین ها (تهیه سیلکوهگزان از هیدروژن دار کردن بنزن) و یا هیدروژن دار کردن چربیهای غیر اشباع نباتی به روغن های جامد نباتی را می‌توان نام برد.

۲-ت] هیدروژنالیز *(Hydrogenalyse)*:

ممکن است هیدروژن دار کردن به این ترتیب باشد که ابتدا اتصالات بین اتم‌ها شکسته شده و سپس هر قسمت با هیدروژن ترکیب شود. این نوع واکنش را هیدروژنالیز می‌نامند و از انواع آن می‌توان کراکینگ یا هیدروژن برشهای نفتی و یا هیدروژنالیز کک و تبدیل آن به سوختهای هیدروکربنی را نام برد:

$$C_3H_6 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4$$

ث] هیدروژن زدایی *(Dehydrogenation)*:

هیدروژن‌گیری از هیدروکربنها را هیدروژن زدائی می‌گویند. هیدروژن زدائی اغلب در دماهای بالا و در حضور کاتالیزور صورت می‌گیرد. از جمله فرآیندهایی که در آن از هیدروژن زدائی استفاده می‌شود تهیه استیرن از اتیل بنزن است:

$$C_6H_5_C_2H_5 \xrightarrow{560-650^oC} C_6H_5_C_2H_3 + H_2$$

ج] اکسیداسیون *(Oxidation)*:

اکسیداسیون بطور کلی به واکنشی اطلاق می‌شود که در آن اکسیژن با هیدروکربنها ترکیب می‌شود. اکسیداسیون می‌تواند توسط اکسیژن خالص، هوا و یا توسط ترکیبات اکسیژن داری که می‌توانند اکسیژن آزاد کنند، صورت گیرد. اکسیداسیون یا در فاز بخار و یا در فاز مایع صورت می‌گیرد. در مورد اکسیداسیون باید به احتمال انفجار نیز توجه داشت:

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO$$

چ] تجدید آرایش مولکولی *(Rearrangement)*:

تجدید آرایش مولکولی واکنشی است که طی آن یک گروه الکترون دهنده به نزدیکترین اتمی که کمبود الکترونی دارد ***(electron- deficit)*** الکترون داده و به آن می‌چسبد. از جمله این واکنشها تبدیل سیکلودودکانون اکسیم به کاپرولاکتام در مجاورت اسید سولفوریک و یا تجدید آرایش پیناکول (دی متیل بوتان دیول) به پیناکولون (دی متیل بوتانون) را می‌توان نام برد. در اولین واکنش اتم نیتروژن به نزدیکترین کربن که الکترون دارد نزدیک شده و به آن می‌چسبد. ازدیاد دما و غلظت اسید سولفوریک سرعت این واکنش را افزایش می‌دهد. در فرآیند تجدید آرایش مولکولی وزن مولکولی ماده اولیه با وزن مولکولی ماده ثانویه ممکن است متفاوت باشد.

۱-چ] ریفورمینگ *(Reforming)*:

از ریفورمینگ که خود نیز یک نوع تجدید آرایش مولکولی است اغلب در صنایع پالایش استفاده می‌شود. در این فرآیند تعداد اتمهای کربن درخوراک و محصول یکسان بوده ولی تعداد اتمهای هیدروژن آنها با یکدیگر متفاوت است. ضمناً دیده شده در ریفورمینگ واکنش‌های دیگری نیز مانند ایزومریزاسیون، هیدروکراکینگ، هیدروژناسیون و دهیدروسیکلیزاسیون همزمان با هم صورت می‌گیرند. ریفورمینگ نیز مانند کراکینگ ممکن است تنها در اثر حرارت رخ دهد و یا در حضور کاتالیزور امکان پذیر گردد. کاتالیزورهایی که در ریفورمینگ بکار می‌روند معمولاً کاتالیزورهای دو عاملی هستند که این دو عامل عموماً پلاتین و آلومین می‌باشند.

به عنوان مثال می‌توان به رآکتورهای موجود در واحد متانول اشاره کرد. در این واحد دو رآکتور وجود دارد که عبارتند از ***Reformer*** و راکتور سنتز متانول. در ***Reformer*** هیدروکربن های سبک

در مجاورت کاتالیست های نیکل و اکسید نیکل با آب واکنش داده و گاز سنتز تولید می‌کند(گاز سنتز مخلوط هیدروژن و مونواکسید کربن است). این رآکتور از کویلهای متعددی تشکیل شده که در داخل یک کوره قرار می‌گیرند و کاتالیست ها درون کویل ها قرار گرفته‌اند. دما در حدود ۸۸۰ ℃ و فشار برابر با ۲۰***bar*** است .

گاز سنتز حاصله از این فرآیند به رآکتور سنتز متانول ارسال می‌شود. در این رآکتور واکنش $CO+H_2 \rightarrow CH_3OH$ در حضور کاتالیست های اکسیدهای مس و آهن بر پایه آلومینا انجام می‌گیرد و در این رآکتور دما ۲۵٤ ℃ و فشار برابر ۸۰***Bar*** است.

با توجه به گرما زا بودن این واکنش باید دما را تا حد امکان در سطح پائین‌تری کنترل نمائیم. به این منظور ساختمان داخلی این رآکتور مشابه مبدلهای حرارتی ***shell& tube*** طراحی شده که آب داخل ***shell*** جریان دارد و واکنش در تیوبها انجام می‌شود. قطر رآکتور ***2.5m*** می‌باشد که در حدود ۲۰۰۰ تیوب در آن قرار دارد.

در واحد آمونیاک بر خلاف واحد متانول CO_2, CO تولیدی نباید وارد رآکتور سنتز آمونیاک شوند، به همین دلیل باید از جریان اصلی فرآیند حذف شوند. برای حذف CO_2 از محلولهای آبی انواع آمینها مانند ***DGA,DEA,MEA*** و.... استفاده می‌شود. در رآکتورهای ***high temperature shift &*** ***low temperature shift***، CO به CO_2 تبدیل شده و در نتیجه می‌توان آنرا بوسیله آمین جذب کرد. این واکنش گرمازاست، به همین علت جریان فرآیندی از رآکتور ***HTSC*** در دمای ۷۵۰ ℉ خارج شده و پس از سرد شدن در دمای ٤۰۰ ℉ وارد ***LTSC*** می‌شود.

۲-چ] ایزومریزاسیون *(Isomerization)*:

در فرآیند ایزومریزاسیون که خود یک نوع تجدید آرایش مولکولی است می‌توان ایزومر هیدروکربنهای مورد نظر را تولید نمود. در این فرآیند تعداد اتمهای کربن و هیدروژن خوراک و محصول با یکدیگر یکسان بوده و در نتیجه وزن مولکولی آنها برابر است. از جمله واکنش‌های ایزومریزاسیون تبدیل هیدروکربنهای خطی به هیدروکربن‌های شاخه‌ای و یا تبدیل حلقوی‌های غیر اشباع به آروماتیک‌ها را می‌توان به عنوان مثال ذکر کرد. ایزومریزاسیون معمولاً در حضور کاتالیزور در محدوده دمایی ۸۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد.

ح) الکترولیز *(Electrolysis)*:

تجزیه محلول‌های آبی و یا تجزیه املاح غیر آلی مذاب توسط جریان الکتریسته را الکترولیز می‌نامند. از مهمترین واکنش‌های الکترولیز، تهیه کلر از نمک طعام می‌باشد.

$$2NaCl \xrightarrow{electricity} Cl_2 + 2Na$$

۲-۱- سرعت واکنش

سرعت واکنش عبارت است از تغییر غلظت هر یک از مواد اولیه یا مواد حاصل نسبت به زمان انجام واکنش .

سرعت یک واکنش روند تبدیل مواد واکنش دهنده به محصول در مدت زمان معینی را نشان می‌دهد. سرعت واکنش یکی از مهمترین مباحث در سینتیک شیمیایی است. شیمیدانها همیشه دنبال راهی هستند که سرعت واکنش مفید را بالا ببرند تا مثلا در زمان کوتاه بازده بالایی داشته باشند و یا در پی راهی برای کاهش سرعت یا متوقف ساختن برخی واکنشهای مضر هستند. بعنوان مثال رنگ کردن سطح یک وسیله آهنی روشی برای متوقف ساختن و یا کم کردن سرعت زنگ زدگی و جلوگیری از ایجاد اکسید آهن است.

ساده‌ترین رابطه ریاضی سرعت واکنش به فرم کلی $-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$ است که در آن k ثابت سرعت واکنش، n درجه واکنش و C_A بیانگر غلظت جزء A در مخلوط واکنش می‌باشد. سمت چپ معادله، $\frac{dC_A}{dt}$ تغییرات غلظت جزء A را در واحد زمان مشخص می‌کند. اگر جزء A واکنشگر باشد، عبارت سمت چپ دارای علامت منفی خواهد بود. در نتیجه حاصل عبارت با توجه به روند کاهشی غلظت واکنشگرها در کل مثبت می‌شود و اگر جزء A محصول باشد علامت مثبت درنظرگرفته می‌شود.

برای محاسبه غلظت جزء A در زمان t از دو رابطه زیر استفاده می‌کنند. این دو رابطه با انتگرال‌گیری از رابطه سرعت واکنش بدست آمده‌اند.

$$if\ n=1 \Rightarrow C_A = C_{A_0}\left(1-e^{-kt}\right)$$

$$if\ n\neq 1 \Rightarrow C_A^{1-n} - C_{A_0}^{1-n} = (n-1)kt$$

با فرض ثابت بودن n ، هرچه k افزایش یابد سرعت واکنش نیز بیشتر می‌شود. برای درک اثر درجه واکنش بر روی سرعت واکنش و تغییرات غلظت واکنشگرها به مثال زیر توجه کنید.

فرض کنید چهار واکنش داریم که ثابتهای سرعت و غلظت اولیه واکنشگر A آنها با هم برابر است ($C_{A_0} = 10M$ و $k = 1.4$) و درجه‌هایشان به ترتیب عبارتند از : 0 ، 0.5 ، 1 و 2 . تغییرات غلظت جزء A در بازه‌های زمانی یکسان اندازه‌گیری و در جدول زیر ارائه شده‌است.

t \ n	0	0.5	1	2
0	10	10	10	10
0.5	9.3	7.91	4.96	1.25
1	8.6	6.06	2.46	0.67
5	3	-	0.009	0.14
10	-	-	0.000008	0.07
100	-	-	0.0000015	0.007

جدول ۱-۱- تاثیر درجه واکنش روی سرعت واکنش

همانطور که ملاحظه می‌شود سرعت واکنشهای با درجات بزرگتر از یک اگرچه در ابتدا زیاد است، اما با گذشت زمان و با کاهش غلظت واکنشگرها کاهش می‌یابد. غلظت واکنشگرها در این واکنشها به صفر نمی‌رسد و در نتیجه این واکنشها هیچگاه کامل نمی‌شوند. اما سرعت واکنشهای با درجات کوچکتر از یک با گذشت زمان افزایش می‌یابد و همانطور که ملاحظه می‌شود غلظت از یک زمان به بعد مقداری منفی است. این بدان معنی است که غلظت واکنشگرها در زمانی به صفر رسیده و واکنش متوقف شده‌است. زمان توقف واکنش برای درجات کوچکتر از صفر را می‌توان از رابطه ذکرشده برای وابستگی غلظت و زمان با صفر درنظرگرفتن C_A محاسبه‌کرد.

$$t = \frac{C_{A_0}^{1-n}}{(1-n)k}$$

برای مثال واکنش دوم در زمان $t = 4.52$ کامل می‌شود.

واکنشهای درجه صفر حالتی خاص از واکنشها هستند که سرعت واکنش در آنها مستقل از غلظت واکنشگرها است و عواملی غیر از غلظت روی سرعت آنها موثر است البته باید در نظر داشت که این واکنشها نیز کامل می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان به واکنشهای گازی که توسط کاتالیزورهای جامد تسریع می‌شوند اشاره کرد. سرعت واکنشهای درجه اول نیز بطور کلی مستقل از غلظت اولیه واکنشگرها می‌باشد.

برای واکنشهایی برگشت‌ناپذیر پارامتر دیگری به نام نیمه‌عمر معرفی می‌شود که عبارت از مدت زمانی است که غلظت واکنشگر نصف مقدار قبلی آن می‌شود. زمان نیمه‌عمر را با جایگذاری $C_A = 0.5C_{A_0}$ در رابطه غلظت بدست می‌آوریم:

$$if\ n \neq 1 \Rightarrow t^{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} C_{A_0}^{1-n}$$

$$if\ n = 1 \Rightarrow t^{1/2} = \frac{Ln2}{k}$$

از تعاریف مهم دیگری که در بحث سرعت واکنش به آن پرداخته می‌شود مفهوم واکنش بنیادی است. واکنش وقتی بنیادی است که درجه واکنش برای اجزاء شرکت‌کننده در واکنش، برابر با فاکتور استوکیومتری آن جزء باشد (اگر جزء j واکنشگر باشد، قدرمطلق فاکتور استوکیومتری در نظر گرفته می‌شود). به عنوان مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:

$$A + B \rightarrow C$$

اگر رابطه‌ای که برای سرعت واکنش بدست می‌آید بصورت $-r_A = kC_AC_B$ باشد، واکنش بنیادی نامیده می‌شود. اگر واکنش بنیادی دارای یک مکانیزم باشد آنگاه آنرا تک‌واکنش می‌نامیم. اگر سیستم تک‌واکنش نباشد، آنگاه سیستم دارای چند واکنش خواهد بود که می‌تواند یکی از حالات زیر باشد:

- اگر از یک ماده دو محصول مختلف و بصورت همزمان داشته‌باشیم، واکنشها منشعب یا موازی نامیده می‌شوند.

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

- اگر از محصول بدست‌آمده ماده‌ای دیگر در حین واکنش تولید شود، واکنشها دنباله‌دار نامیده می‌شوند.

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

- اگر در سیستم چند واکنش داشته باشیم که امکان وقوع همزمان داشته باشند، واکنشها رقابتی نامیده می‌شوند.

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

$$B + C \xrightarrow{k_2} D$$

اگر در سیستم دارای واکنش غیربنیادی باشیم که شامل مجموعه‌ای از واکنشهای ابتدایی بصورت یک مکانیزم است، آنگاه عبارت ریاضی پیچیده‌ای برای سرعت واکنش خواهیم داشت. برای مثال واکنش $H_2 + Br_2 \Leftrightarrow 2HBr$ را در نظر بگیرید. عبارت پیشنهادشده برای این واکنش غیربنیادی و تعادلی بصورت زیر است:

$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} \sqrt{C_{Br_2}}}{k_2 + \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}$$

دقت کنید در اینجا که رابطه سرعت برای جزء محصول نوشته شده، عبارت سمت چپ با علامت مثبت نوشته شده‌است.

در بعضی موارد درجه واکنش ممکن است بنابر علتی خاص در طول واکنش تغییر کند. این واکنشها دسته خاصی از واکنشها را تشکیل می‌دهند که ***shift reaction*** یا واکنش انتقالی نامیده می‌شوند و به دو نوع تقسیم می‌شوند:

- واکنشهایی که در آنها درجه واکنش از ***n-m*** به ***n*** افزایش می‌یابد و به نام واکنشهای ***Michealis-Merton*** شناخته می‌شوند. در اینجا برای واکنش دو رابطه سرعت برای ابتدا و انتهای واکنش در نظر می‌گیرند که عبارتند از:

$$\textbf{at the begining :} \quad -r_A = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n-m}$$

$$\textbf{at the end :} \quad -r_A = k_1 C_A^n$$

رابطه کلی سرعت واکنش نیز بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$-r_A = \frac{k_1 C_A^n}{1 + k_2 C_A^m}$$

برای پیداکردن غلظتی که در آن انتقال صورت می‌گیرد، دو رابطه سرعت را با هم برابر قرار می‌دهیم و خواهیم داشت:

$$C_{At} = \left(\frac{1}{k_2}\right)^{\frac{1}{m}}$$

- واکنشهایی که در آنها درجه واکنش با مصرف تدریجی خوراک، از ***n*** به ***n-m*** کاهش می‌یابد. برای این واکنشها سرعت کلی واکنش بصورت مجموعی از سرعتهای واکنش در مسیرهای مختلف واکنش (I) بیان می‌شود.

$$r_{j,overall} = \sum_I r_{j,I}$$

۳-۱- عوامل موثر بر واکنشهای شیمیایی

۱-۳-۱- غلظت مواد

غلظت بالای مواد واکنش دهنده منجر به بیشتر شدن برخورد موثر بین مولکولها در یک زمان مشخص می‌شود که باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود.در صورتیکه غلظت پایین محصولات باعث می‌شود که سرعت واکنش کاهش یابد.در مواردیکه واکنش گازی باشد(در فاز گازی انجام شود) اندازه‌گیری فشار را مبنایی برای اندازه‌گیری غلظت وهمچنین پیشرفت واکنش در نظر می‌گیرند.

در مواردیکه واکنش بین یک ماده جامد و یک محلول باشد تغییرات غلظت مبنایی برای بررسی پیشرفت واکنش می‌باشد. اگر مواد واکنش‌دهنده هردو محلول باشد تغییرات غلظت هردو آنها مد نظر است بجز مواردی که واکنش با غلظت واکنش‌دهنده ضعیف محدود شود که دراین گونه موارد غلظت مواد دیگر تأثیری در سرعت واکنش ندارد بنابراین برای تعیین پیشرفت واکنش و همچنین سرعت آن تغییرات واکنشگر محدودکننده در نظر گرفته می‌شود.

برای اندازه‌گیری سرعت واکنش اغلب تغییرات مواد اولیه یا محصولات درنظر گرفته می‌شود. هرگونه خواص فیزیکی که مربوط به مقدار یا غلظت مواد اولیه یا محصولات باشد باید مد نظر گرفته شود. برخی از این خواص عبارتند از :

تغییر در فشار

تغییر در رنگ

تغییر دردمای واکنشهای گرماگیر یا گرمازا و.....

۲-۳-۱- دما

وقتی دو ماده شیمیایی باهم واکنش می‌دهند، مولکولهای آنها باید با هم برخورد بکنند تا واکنش شیمیایی انجام شود و این برخورد باید دارای انرژی کافی باشد. یعنی هنگامی دو مولکول با هم واکنش می‌دهند که برخوردشان دارای انرژی کافی باشند. با گرم کردن یک مخلوط واکنش، سطح انرژی مواد اولیه افزایش می‌یابد و واکنش انجام می‌شود.

دما معیاری از انرژی مولکولهای ماده می‌باشد. یعنی هر چقدر دمای آن بالاتر باشد حرکت مولکولهای آن بیشتر خواهد بود و در نتیجه برخوردها در واحد زمان بیشتر شده و سرعت افزایش می‌یابد .یک قانون کلی وجود دارد که به ازاء هر ۱۰ درجه سانتی گراد افزایش درجه حرارت سرعت واکنش دو برابر می‌شود. ولی بعد از یک دمای مشخص دیگر افزایش دما تاثیری در افزایش سرعت واکنش نخواهد داشت، زیرا دمای زیاد مواد اولیه را تجزیه کرده و باعث توقف واکنش می‌شود.

۳-۳-۱- کاتالیزور

کاتالیزور از دو صفت کاتا و لیزور تشکیل شده است در زبان یونانی کاتا به معنای پائین، یا پائین افتادن است و لیزور به معنی قطعه قطعه کردن می باشد. در برخی زبانها کاتالیزور را به معنی گردهم آوردن اجسام دور از هم معرفی کرده‌اند. معمولا واکنش در حضور کاتالیزور در دمای کمتری صورت می گیرد زیرا کاتالیزور انرژی اکتیواسیون را پائین می آورد.

اولین گزارش علمی در مورد کاتالیزور توسط دانشمندی بنام کریشف ارائه شد. او با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور توانست نشاسته را به قند هیدرولیزه کند. دانشمندی بنام فارادی نیز طی

آزمایشهایی توضیح داد که چرا یک واکنش کاتالیزوری صورت می‌گیرد و کاتالیزور چه نقشی در پیشرفت یک واکنش دارد.

اما انقلاب تکنولوژیک در زمینه کاتالیزور مربوط به نیمه قرن ۲۰ یعنی بین سالهای (۱۹۸۰ ــ ۱۹۵۰) در زمان جنگ جهانی دوم بود که بیشترین بهره‌برداری از واکنشهای کاتالیستی انجام می‌شد.

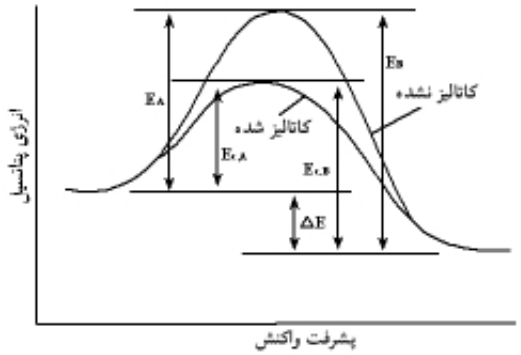
دهه ۱۹۶۰ ـ ۱۹۵۰ دهه ای است که با تولید کاتالیزورهای زیگرناتا ترکیبات بسیار مهم و استراتژیک ساخته شد .

کاتالیزورها را به دو نوع مرغوب و نامرغوب تقسیم‌بندی می‌کنند. کاتالیزور مرغوب به کاتالیزوری گفته می‌شود که فقط اجازه تشکیل یک نوع محصول را بدهد. اگر در حضور کاتالیزور محصولات متفاوتی امکان تشکیل داشته باشند کاتالیزور نامرغوب تلقی میشود. کاتالیزور سرعت یک واکنش شیمیایی را افزایش می دهد بدون آنکه خود در جریان واکنش مصرف شود. پس می‌توان آن را بدون تغییر در پایان واکنش به دست آورد. در معادله ای که برای این تغییر نوشته می‌شود کاتالیزور را بالای پیکان می گذارند زیرا در استوکیومتری کل واکنش اثری ندارد. به عنوان مثال واکنش تجزیه $KClO_3$ در حضور MnO_2 بصورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

کاتالیزور نمی‌تواند موجب وقوع واکنش هایی شود که از نظر ترمودینامیک امکان وقوع ندارند. به علاوه صرفا حضور کاتالیزور نیست که (احتمالا به عنوان یک بخش فعال کننده) موجب اثر بر سرعت واکنش می شود. در یک واکنش کاتالیزوری ،کاتالیزور در یک مرحله عملا مصرف می‌شود و در مرحله بعدی بار دیگر تولید می‌گردد و این عمل بارها تکرار می‌گردد بدون آنکه کاتالیزور دچار تغییر دائمی شود.

بنابراین کار کاتالیزور آن است که مسیر تازه‌ای برای پیشرفت واکنش می گشاید؛ بدین ترتیب مکانیسم واکنش کاتالیزوری با یک واکنش بی کاتالیزور تفاوت دارد. انرژی فعال سازی مسیری که واکنش به کمک کاتالیزور طی می کند کمتر از انرژی فعال سازی مسیری است که همان واکنش بدون کاتالیزور می‌پیماید (شکل ۱-۱)



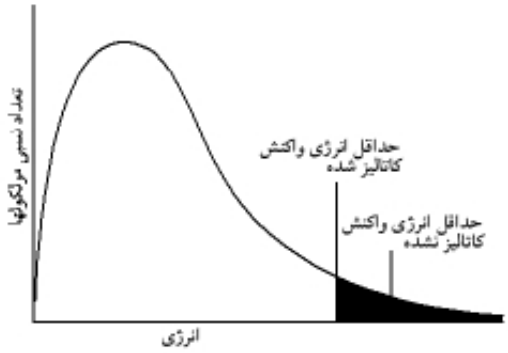
شکل ۱-۱- تاثیر کاتالیزور بر انرژی واکنش

که علت سریعتر شدن واکنش به علت همین کاهش انرژی فعالسازی است. وقتی کاتالیزور به کار برده می شود به نسبت مولکولهای بیشتری انرژی لازم برای یک برخورد موثر را پیدا می‌کنند (شکل ۲-۱). بدین ترتیب تعداد کل برخوردهای موثر در واحد زمان، که موجب انجام واکنش می شوند، افزایش می‌یابد.

در (شکل۱-۱) به دو نکته دیگر نیز پی می‌بریم: نخست آنکه تغییرات انرژی برای واکنش کاتالیزوری و واکنش بدون کاتالیزور یکسان است دیگر آنکه انرژی فعال سازی واکنش معکوس، نیز به هنگام استفاده از کاتالیزور کاهش می‌یابد و میزان کاهش آن برابر کم شدن انرژی فعال‌سازی واکنش کاتالیزوری اصلی است. این بدان معنی است که کاتالیزور بر یک واکنش و واکنش معکوس

آن اثر یکسان دارد. اگر یک کاتالیزور سرعت یک واکنش را دو برابر کند همان کاتالیزور سرعت واکنش معکوس آن را نیز دو برابر خواهد کرد.

کاتالیستها علاوه بر فرآیندهای شیمیایی صنعتی، در طبیعت و در بدن موجودات زنده نیز نقش بسیار مهمی ایفاء می‌کنند. این کاتالیستها به عنوان آنزیم شناخته می‌شوند. این مواد فوق العاده پیچیده، در فرایندهای حیاتی مانند گوارش و سنتز سلولی شرکت دارند. عده زیادی از واکنشهای شیمیایی پیچیده که در بدن صورت می گیرد و برای حیات ما ضرورت دارد به علت اثر آنزیم ها در دمای پائین بدن امکان وقوع پیدا می کنند هزاران آنزیم وجود دارند که هر یک وظیفه خاصی را انجام می دهند. تحقیق درباره ساختمان و عمل آنزیم ها نوید های فراوانی درباره پیشرفت شناخت عامل بیماری و مکانیسم رشد، می دهد.



شکل ۲-۱- تاثیر کاتالیزور بر انرژی واکنش

اگر ماده‌ای که بعنوان کاتالیزور کار می‌کند با مواد واکنش دهنده در یک فاز باشند، کاتالیزور همگن نامیده می‌شود. ولی در واکنش ناهمگن، مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در دو فاز مجزا کنار هم هستند و واکنش در سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد. نمونه ای از کاتالیزور همگن در فاز گازی اثر کلر در تجزیه دی اکسید نیتروژن است.

گاز دی اکسید نیتروژن در دمای اتاق گاز تقریبا غیرفعال است؛ اما در دماهای نزدیک به صد درجه طبق معادله زیر تجزیه می‌شود.

$$2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

مطالعات سینتیک نشان می‌دهد که سرعت واکنش مذکور بر اثر برخورد بین دو ملکول کلر افزایش می‌یابد.

کاتالیزورها بصورت همگن نیز می‌توانند در مخلوط واکنش شرکت کنند. مثلا سرعت بسیاری از واکنشها در حضور اسیدها و بازها افزایش می‌یابد.

تقویت کننده ها موادی هستند که فعالیت کاتالیزور ها را زیاد می‌کنند. مثلا در سنتز آمونیاک

$$N_2(g) + 3H_2(g) + 2NH_3(g)$$

اگر کاتالیزور آهن یا مقدار کمی پتاسیم یا وانادیم آمیخته شده باشد تاثیربیشتری روی سرعت واکنش دارد.

۱-۳-۳-۱- سموم کاتالیزور

سموم کاتالیزور موادی هستند که کاتالیزور ها را از فعالیت باز می دارند. مثلا مقدار کمی آرسینک توانایی پلا تین را که کاتالیزور تبدیل سولفور دیوکسید، به سولفور تریوکسید است، از بین می‌برد.

$$2SO_2(g) \rightarrow 2SO_2(g)$$

احتمالا با نشست آرسنیک بر سطح پلاتین، پلاتینم ارسیند تشکیل می‌شود و فعالیت کاتالیزور از میان می‌رود.

فعالیت کاتالیزورها عمدتا بسیار اختصاصی است. به این معنی که در پاره‌ای موارد کاتالیزور معین موجب سنتز نوعی محصولات خاص از مواد می‌شود حال آنکه کاتالیزور دیگر موجب سنتز محصولات کاملا متفاوت از همان مواد می‌شود. البته در این موارد امکان وقوع هر دو واکنش از

لحاظ ترمودینامیکی میسر است مثلا کربن مونوکسید و هیدروژن با هم واکنش داده و بسته به شرایط واکنش و نوع کاتالیزور مصرف شده محصولات بسیار متنوعی ایجاد می‌کنند. اگر کبالت یا نیکل به عنوان کاتالیزور به کاربرده شود، مخلوطی از هیدروکربنها به وجود می‌آورد.

در این جا نیکل به عنوان یک کاتالیزور نامرغوب عمل می‌کند.

$$CO\ (g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2O$$

و اگر مخلوطی از روی و اکسید کرم به عنوان کاتالیزور مصرف شود طی واکنش متانول تولید می‌شود $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$

برای این واکنش نیکل یک کاتالیزور مرغوب است.

۲-۳-۳-۱- غیر فعال شدن کاتالیزورها

معمولا تمام کاتالیزورها دارای یک عمر معین هستند که پس از سپری شدن آن فعالیت موثر آنها کاهش می‌یابد. این امر ممکن است به طور ناگهانی یا تدریجی باشد. در چنین مواقعی معمولا بسته به نوع و مکانیسم غیر فعال شدن می‌توان کاتالیروز را بازیابی یا جایگزین کرد. انتخاب از بین تعویض یا احیاء کاتالیزور بر اساس مکانیسم های غیر فعال شدن است و مهمترین و متداولترین مکانیسم غیر فعال شدن عبارتند از:

- در کاتالیزورهای نفتی تجزیه هیدروکربنها در دمای بالا موجب تشکیل لایه ضخیمی از کربن غیر فعال روی سطوح کاتالیزور می‌گردد که همین امر باعث می شود از کار بیافتد.
- پدیده دوم مربوط به مسموم شدن کاتالیزور می‌باشد این پدیده زمانی اتفاق می‌افتد که ماده جذب شونده باعث تغییر آرایش عبوری کاتالیزور می‌شود آرایش بلوری کاتالیزور در فعالیت آن نقش اساسی دارد عواملی مانند سولفور معمولا این پدیده را ایجاد می‌کند.

- عامل سوم مربوط به وجود ناخالصیهای فلزی در سطح کاتالیزور می‌باشد. این ناخالصیها در مناطق فعال جذب شده و فعالیت کاتالیزور را کاهش می‌دهند.
- اورگانومتالیکهای فلزی معمولا به مقدار بسیار به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند از تجزیه ناخواسته این کاتالیستها در دمای بالا اورگانومتالیکهای تیتانیم و وانادیم فلزات ایجاد می‌شوند. این مواد با بلوکه کردن کانالهای کاتالیستی باعث کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شوند.
- معمولا ساختمان کاتالیزور ها یک ساختمان متخلخل و پرزدار است. حفره های میکرونی در روی کاتالیزور وجود دارد که شوکهای حرارتی باعث مسدود شدن این میکرو پرزها می‌گردد بنابراین شوکهای حرارتی ممکن است فعالیت کاتالیزور ها را کاهش دهد.

اگر غیرفعال شدن کاتالیست به دلیل واکنش شیمیایی ناخالصیهای ورودی به راکتور با آن و یا به هم ریختگی آرایش کریستالی کاتالیست باشد عملا روشی برای احیاء مجدد کاتالیست وجود ندارد لذا باید از ورود ناخالصیهایی که باعث مسموم شدن کاتالیزور می‌شوند جلوگیری کرد.

در مواردی که سطح کاتالیزور با مواد ناخالص پوشیده باشد معمولا آنرا با عبوردادن هوای گرم می‌توان احیاء کرد.

۳-۳-۳-۱- کاتالیزور های جامد

- **جامد فلزی**: مناسب واکنشهایی هستند که مواد حاضر در سیستم واکنش از هیدروژن و یا هیدروکربن تشکیل شده‌باشند. کاتالیزورهای این دسته عموما از عناصر واسطه ساخته می‌شوند مثل نقره ـ پلاتین، آهن و نیکل و پالادیم.

معمولا ویژگی این فلزات و کاتالیزورها به گونه ای است که هم هیدروژن و هم هیدروکربن به راحتی در سطح این کاتالیزورها جذب می‌گردند این کاتالیزورها برای واکنشهای هیدروژناسیون

مناسب هستند اما برای واکنشهای اکسیداسیون چون احتمال اکسید شدن خود فلزات هم وجود دارد، استفاده از آنها توصیه نمی‌شود.

- **کاتالیزورهای اکسید فلزی**: اکسید روی ـ اکسید نیکل- اکسید منگنز ـ اکسید کروم- اکسید بیسموت، اکسید مولیبدن. ویژگی این کاتالیزورها در این است که می‌توانند در واکنش، اکسیژن مبادله کنند.
- **کاتالیزروهای اکسید فلزی _عایق**: اکسید منیزیم، اکسید آلومینیم، سیلیس. این کاتالیزورها به عنوان جاذب رطوبت مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- **کاتالیزورهای زیگلرناتا** که در پلیمریزاسیون استفاده می‌شود. نسل جدیدی از کاتالیزورهای زیگلرناتا در متالوسن استفاده می‌شود.

مهمترین عوامل موثر در فعالیت کاتالیزور عبارتند از : سطح کاتالیزور قدرت و استحکام پیوند جذبی.

برای افزایش سطح کاتالیزور و تاثیر کاتالیزور بر یک واکنش شیمیایی از روشهای زیر می‌توان استفاده کرد :

- پودر کردن یعنی افزایش سطح کاتالیزور به طریق فیزیکی
- ایجاد خلل و فرج و کانالهای بسیار ظریف میکروسکوپی در بدنه کاتالیزور
- نشاندن کاتالیزور روی بستری از آلومینا و زئولیت
- متخلخل کردن کاتالیزور

۴-۳-۳-۱- نمونه هایی از کاربرد کاتالیزور در صنایع پتروشیمی

الف) متانول از طریق واکنش بین گازهای هیدروژن و مونواکسیدکربن سنتز می‌شود. کاتالیزور واکنش سنتز متانول مخلوطی از املاح مس، روی و کرم یا آلومینیوم می‌باشد. گازهای هیدروژن و

مونواکسیدکربن از کراکینگ گاز طبیعی در دستگاهی به نام ***Reformer*** حاصل می‌شوند که کاتالیزور این واکنش نیکل یا اکسیدنیکل است.

ب) برای تولید اسیدنیتریک، از واکنش اکسیداسیون آمونیاک استفاده می‌کنند. محصول این واکنش اکسیدنیتریک است که پس از جذب‌شدن در آب اسیدنیتریک تولید می‌کند. کاتالیزور این واکنش از ۹۰٪ پلاتین و ۱۰٪ رودیوم تشکیل شده‌است که بصورت پانزده لایه توری (۸۰ روزنه در هر اینچ مربع) در راکتور قرار می‌گیرند.

ج) راکتور تبدیل استیلن به اتیلن در واحدهای الفین که از کاتالیزور پالادیوم بر پایه آلومینا استفاده می‌کند.

د) واکنش تولید استایرن با استفاده از اتیل‌بنزن در دو مرحله صورت می‌گیرد. راکتور این واکنش حاوی دو بستر کاتالیزور اکسیدآهن، کرم و پتاسیم می‌باشد. از این روش در پتروشیمی تبریز استفاده می‌شود.

ه) تولید اتیل‌بنزن از طریق واکنش بنزن و اتیلن در حضور کلرورآلومینیوم به عنوان کاتالیزور و مقدار کمی کلروراتیل و آب به عنوان فعال‌کننده کاتالیست در درون راکتوری دوجداره صورت می‌گیرد.

و) در راکتورهای پلیمریزاسیون واحدهای پلیمری همانند HDPE، PP و اغلب پلیمریزاسیون مونومرهای الفینی از کاتالیستهای زیگلرناتا استفاده می‌شود.

فصل دوم: راکتورهای شیمیایی

اهداف:

الف) آشنایی با راکتورهای پیوسته، ناپیوسته و نیمه پیوسته

ب) نحوه عمل راکتورها، ساختمان و اجزاء داخلی آنها

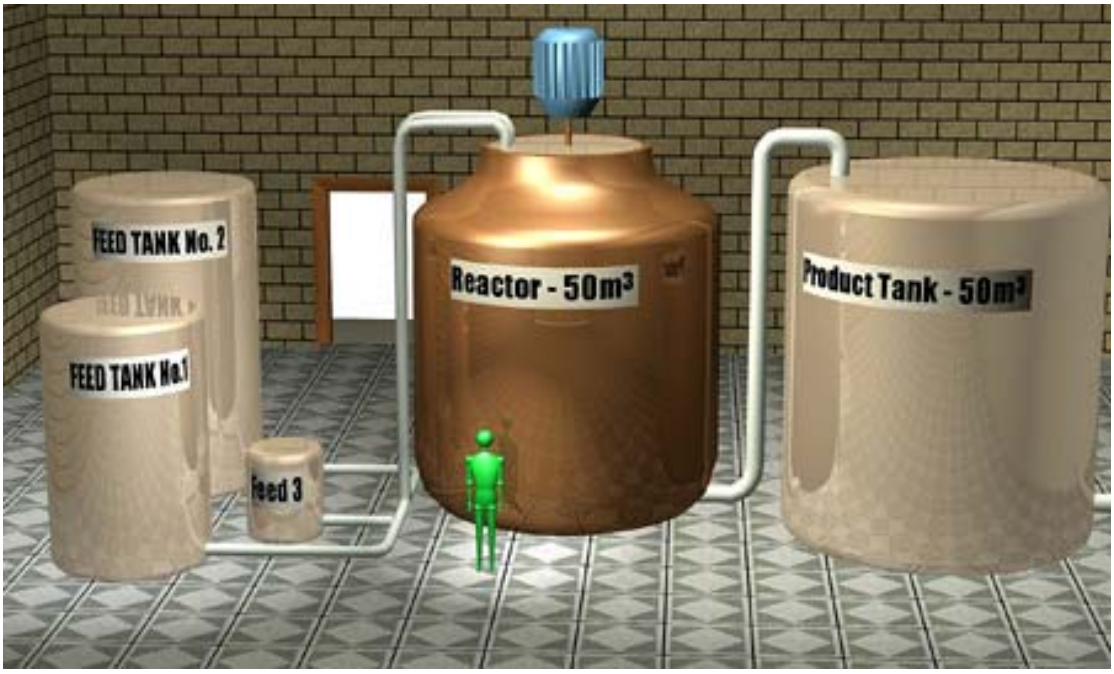
ج) آشنایی با انواع راکتورها از دیدگاه نوع بستر

د) عوامل موثر بر انتخاب راکتور مناسب برای یک فرایند

۱-۲- مقدمه

راکتور شیمیایی محفظه‌ای است که در آن به همراه عملیاتهای انتقال حرارت و جرم، واکنشهای شیمیایی نیز صورت می‌گیرد.

راکتورهای شیمیایی را براساس نوع جریان به سه دسته طبقه‌بندی می‌کنند: راکتورهای ناپیوسته (***Batch***)، راکتورهای جریان پیوسته (***Continuous***) و راکتورهای نیمه پیوسته (***Semi contineous***).



شکل ۱-۲- راکتور ناپیوسته

راکتورهای شیمیایی را براساس تعداد فازهای موجود در داخل سیستم نیز می‌توان به دو گروه عمده هموژن و هتروژن تقسیم‌بندی کرد. در راکتورهای هموژن فقط یک فاز معمولاً (فاز گاز یا مایع) وجود دارد. اگر بیش از یک فاز در سیستم وجود داشته باشد، راکتور هتروژن نامیده می‌شود. در

راکتورهای هتروژن دو یا چند فاز وجود دارد. سیستمهای گاز- مایع، گاز- جامد، مایع- جامد ومایع- مایع از این دسته حساب می‌شوند.

باید توجه داشت که در یک راکتور هتروژن، خود واکنش شیمیایی می‌تواند هتروژن و یا هموژن باشد. بطور مثال در یک راکتور کاتالیستی گاز- جامد که واکنش شیمیایی در سطح کاتالیزور جامد انجام می‌شود و بنابراین هتروژن است، ولی تشکیل حباب گاز در مایع (در سیستم گاز- مایع) فقط باعث حمل گاز در مایع می‌شود که دراین صورت یک واکنش هموژن اتفاق افتاده است درحالیکه یک راکتور هتروژن براساس تماس بین دو فاز گاز و مایع عمل می‌کند.

در راکتورهای ناپیوسته ابتدا مقداری خوراک وارد شده و سپس جریان خوراک قطع می‌شود. در ادامه مواد موجود در داخل راکتور مدت‌زمانی را درون راکتور سپری می‌کنند تا واکنشهای مورد نظر انجام شود و سپس محصولات را از راکتور خارج می‌کنند، برای مثال راکتور تولید ***PVC*** بصورت ناپیوسته عمل می‌کند. زمانی که مواد درون راکتور باقی می‌مانند، اصطلاحا زمان ماند نامیده می‌شود. برای راکتورهای ناپیوسته زمان ماند واقعی تعریف می‌شود که رابطه آن برای دو حالت حجم ثابت و حجم متغیر محتوای واکنش بصورت زیر است (حجم ثابت هنگامی است که در سیال داخل راکتور مایع نیوتنی باشد و تعداد کل مولهای مصرفی و تولیدی یکسان باشند در حالیکه حجم متغیر به حالتی اطلاق می‌شود که در سیستم دارای فاز گاز باشیم و تعدادکل مولهای تولیدی و مصرفی یکی نباشد):

برای حجم ثابت محتوای واکنش

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

برای حجم متغیر محتوای واکنش

$$t = C_{A_0} \int_{X_{A_0}}^{X_A} \frac{dX_A}{(1+\varepsilon_A X_A)(-r_A)}$$

X_A: میزان تبدیل جزء A

ε_A : فاکتور انقباض یا انبساط (فاکتور تغییر حجم)

برای بدست آوردن حجم متغیر محتوای واکنش از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$V = V_O(1 + \varepsilon_A X_A)$$

V: حجم متغیر محتوای واکنش

V_O: حجم اولیه

در راکتورهای پیوسته بجای زمان ماند واقعی با دو مفهوم زمان ماند ظاهری و سرعت ظاهری سر و کار داریم. زمان ظاهری عبارت از زمان مورد نیاز برای فراورش یک حجم خوراک است و آنرا با علامت τ نشان می‌دهیم. سرعت ظاهری S عکس زمان ماند است و عبارت از تعداد حجم خوراک فراورش‌شده در واحد زمان است.

$$\tau = \frac{1}{S} = \frac{V}{\upsilon} = \frac{VC_{A_0}}{F_{A_0}}$$

که در آن

V: حجم راکتور، υ: دبی حجمی خوراک، F_{A_0}: دبی مولی خوراک، C_{A_0}: غلظت خوراک.

۲-۲- راکتورهای نیمه پیوسته

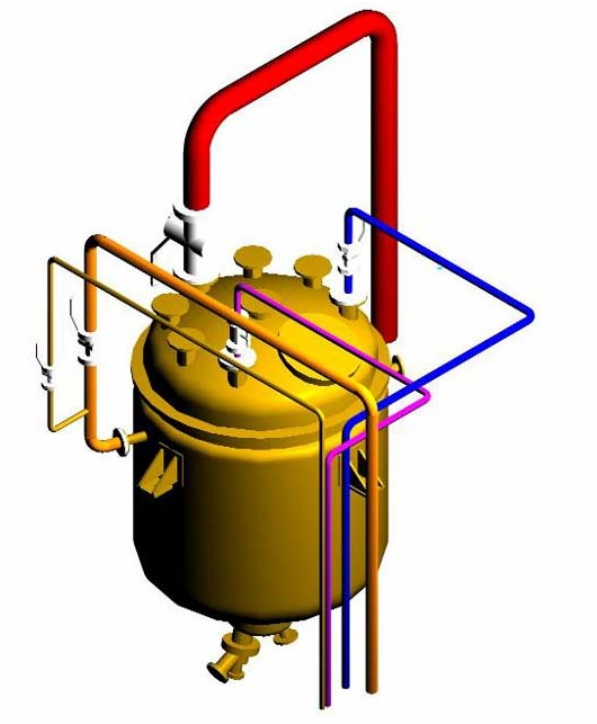
راکتورهای نیمه پیوسته موارد استفاده متفاوتی دارند که از واکنشهای خنثی شدن در حضور معرف در آزمایشگاه تا کوره‌های بزرگ تبدیل چدن به فولاد تغییر می نماید. راکتورهای نیمه پیوسته، مشابه با راکتورهای ناپیوسته بوده ولی دراینگونه راکتورها امکان افزایش مواد اولیه (ویا افزودنی) و همچنین خارج نمودن محصولات جانبی تولید شده در طول واکنش وجود دارد. در برخی موارد افزودن یا خارج کردن مواد به بالا بردن بازدهی، قدرت انتخاب بهتر، تبادل حرارت برتر و کنترل دما (واکنش گرماگیر یا گرمازا) کمک می‌کند. بسیاری از واکنشهای مایع- مایع و مایع- گاز در اینگونه راکتورها انجام می‌گیرد. دربسیاری موارد، در راکتورهای نیمه پیوسته، مواد اولیه بصورت پیوسته وارد راکتور شده و ترکیب مخلوط واکنش (ودر بسیاری موارد حجم واکنش) با زمان تغییر می‌کند. هنگامیکه میزان تبدیل مطلوب بدست آمد، با افزودن مواد متوقف‌کننده، محتویات درون راکتور جهت انجام فرآیند بعدی (ویا تخلیص) تخلیه می‌گردد. به همین جهت فرآیندهای مذکور جهت انجام پلیمریزاسیونهای مرحله‌ای مناسب می‌باشد.

در پلیمریزاسیونهای مذکور کلیه مواد اولیه در ابتدای واکنش به راکتور اضافه شده و سپس جهت کامل شدن واکنش، محصولات جانبی بصورت تبخیر شده از راکتور خارج می‌گردند. تبخیر محصولات جانبی باعث جذب و مصرف حرارت واکنش می‌شود و در مواردی باعث افت دمای واکنش می‌شود. در اینصورت واکنش ممکن است نیاز به حرارت دهی مجدد داشته باشد. در پلیمریزاسیونهای رادیکال آزاد نیز به منظور افزایش سرعت تولید و یا کنترل کیفیت برخی پلیمرها لازم است که مونومر، شروع کننده ویا حلال بتدریج به راکتور اضافه گردد. یکی از نکات مثبت راکتورهای نیمه پیوسته کنترل سرعت حرارت‌زایی واکنش توسط افزایش تدریجی برخی مواد به

سیستم می‌باشد. در بسیاری از موارد جهت تکمیل یک واکنش مانند کوپلیمریزاسیون از راکتورهای نیمه پیوسته بطور سری استفاده می‌شود. بطور مثال از راکتور نیمه پیوسته ***PMMA*** به روش پلیمریزاسیون تعلیقی می‌توان نام برد.

۳-۲- راکتورهای *Batch*

راکتورهای ناپیوسته از آغاز صنعت شیمیایی مورد استفاده بوده است. امروزه نیز بصورت وسیعی در تولید مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالا نظیر داروها مورد استفاده قرار می‌گیرند. راکتورهای ناپیوسته تحت یکی از شرایط زیر بکار می‌روند:



شکل ۲-۲- راکتور ***Batch***

- تولید در مقیاس کوچک
- تولید محصولات گران قیمت مانند داروها
- آزمایش کردن فرآیندهای ناشناخته
- برای محصولاتی که تولید آنها در شرایط مداوم مشکل است.

امتیاز راکتورهای ناپیوسته در این است که با دادن زمان لازم برای انجام واکنش، مواد اولیه با درصد تبدیل بالا به محصولات مورد نظر تبدیل می‌گردند. از جمله محدودیتهای این نوع راکتور اینست که

بیشتر برای واکنشهای هموژن فاز مایع مناسب است. این نوع راکتورها هزینه تولید بیشتری را در واحد حجم محصول تولید شده تحمیل می‌کنند (بدلیل بالا بودن زمان سیکل). همچنین تولید صنعتی در مقیاس بالا در اینگونه راکتورها مشکل است. مواد شیمیایی مخصوص نظیر رنگدانه‌ها و داروها و ... به روش ناپیوسته تولید می‌شوند. در کارخانه‌های واقعی این دسته از مواد می‌توانند با استفاده از صدها اتوکلاو (که هر کدام برای تولید یک تن از محصول در روز و تولید موادی با خصوصیات کاملاً متفاوت بکار می‌روند) تولید شوند. یک چنین سیستمی انعطاف‌پذیری بالایی دارد، مخصوصاً در مواردی که یک کارخانه تولیدی معمولی یک مجموعه از چندین محصول را درمقیاس نسبتاً کوچکی تولید می‌کند.

از دیگر کاربردهای این راکتورها، بکارگیری برای آنالیز یک واکنش یا فرآیند ناشناخته است زیرا به دلیل سهولت کنترل شرایط در حالت ناپیوسته، پارامترهای موردنظر براحتی قابل اندازه‌گیری هستند. در ادامه از داده‌های بدست آمده می‌توان برای بررسی خصوصیات واکنش استفاده کرد.



شکل ۳-۲- راکتور ناپیوسته

در راکتورهای ناپیوسته، ابتدا کلیه مواد اولیه درون راکتور اضافه شده و تا پایان واکنش، ماده‌ای به راکتور اضافه یا از آن خارج نمی‌گردد. بنابراین عمل ورود یا خروج مواد اولیه و محصول غیر مداوم

بوده و غلظت اجسام با زمان تغییر می‌کند. بعبارت دیگر درابتدای چرخه، کلیه مواد اولیه شامل منومر، حلال و کاتالیزور در زمان کوتاهی وارد راکتور شده، سپس دما، فشار و دیگر متغیرهای عملیاتی تنظیم شده و واکنش شروع می‌شود. در انتهای چرخه، محصول خارج شده، راکتور تمیز شده و مجدداً آماده شروع نوبت جدید می‌شود.

در راکتورهای ناپیوسته پلیمریزاسیون، در مرحله ابتدایی پلیمریزاسیون، یک دوره حرارت‌دهی وجود دارد که در طول این زمان دمای مخلوط واکنش تا دمای لازم جهت شروع واکنش افزایش می‌یابد. در مرحله بعدی پس از شروع واکنش با توجه به گرمازا بودن واکنشهای پلیمریزاسیون، دمای محیط افزایش می‌یابد. بنابراین اینگونه راکتورها همواره مجهز به سیستمهای کنترل حرارتی می‌باشند.

راکتورهای ناپیوسته نسبت به راکتورهای پیوسته دارای قابلیت انعطاف‌پذیری بیشتر بوده (زیرا می‌توان براحتی عملکرد آن را متوقف کرد) و جهت تولید محصولات پلیمری با ویژگیهای مختلف بکار می‌رود. در نقطه مقابل هزینه زیاد کارگران، زمان طولانی برای خالی کردن، تمیز نمودن، پر کردن مجدد و کنترل کیفیت نامطلوب محصول از معایب این راکتورهاست.

راکتورهای ناپیوسته عموما جهت پلیمریزاسیونهای رادیکال آزاد بکاررفته و همچنین برای درجات بالای پلیمریزاسیون استفاده می‌شود. یک نمونه بارز این راکتور، فرآیند قالبگیری پلیمرهایی است که درون قالب پلیمریزه می‌شود مانند ***MMA*** و نایلون. بدلیل مشکلات انتقال حرارت فرآیندهای قالبگیری مذکور تقریبا آدیاباتیک بوده، به این دلیل اینگونه پلیمریزاسیونها مناسب ساخت قطعات کوچک می‌باشد. بدلیل سطح کوچکتر حرارت مورد نیاز، ساخت قطعات بزرگتر نایلون ٦ نسبت به ***PMMA*** ساده‌تر می‌باشد.

بطور مثال از این راکتورها جهت تولید فنل‌فرمالدهید(محصول بصورت پودر می‌باشد) که در ساخت چسب و دسته کتری بکار می‌رود استفاده می‌شود.

این راکتورها به چند دسته تقسیم می‌شوند:

۱. راکنورهای ناپیوسته ساکن پلیمریزاسیون
۲. راکنورهای ناپیوسته همزن‌دار پلیمریزاسیون
۳. راکنورهای ناپیوسته پلیمریزاسیون ***Tumbling***

۱-۳-۲- راکتورهای ناپیوسته ساکن

در اینگونه راکتورها، واکنش پلیمریزاسیون بدون هیچگونه اختلاطی صورت می‌پذیرد. یکی از نمونه‌های بارز اینگونه راکتورها، فرآیندهای قالبگیری پلیمرهایی است که در درون قالب پلیمریزه می‌شوند.

سه مشکل اساسی در اینگونه راکتورها وجود دارد:

- خارج کردن حرارت تولیدی است که باعث به جوش آمدن مونومر می‌گردد. این امر باعث به وجود آمدن حبابهایی در سطح نمونه می‌گردد.
- عدم پلیمریزاسیون کامل منومرهای ورودی می‌باشد.
- و بالاخره مشکل نهایی، انقباض محصول می‌باشد.

۲-۳-۲- راکنورهای ناپیوسته همزن‌دار

در اینگونه راکتورها اگرچه عمل ورود و خروج مواد اولیه و محصول، غیر مداوم است ولیکن محتویات این نوع راکتورها بخوبی مخلوط شده و درتمام راکتور غلظت یکنواخت می‌باشد. بدلیل

وجود همزن در سیستم، انتقال حرارت نسبت به راکتورهای ساکن بهتر صورت می‌گیرد. در نتیجه خارج کردن حرارت تولید شده توسط واکنش، آسانتر است.

راکتورهای ناپیوسته با سیستم اختلاط عموماً برای ساخت رزینهای پلاستیکی مانند پلی‌استرها، فنولیکها و... بکار می‌روند.

۳-۳-۲- راکتورهای ناپیوسته *Tumbling*

اختلاف اساسی اینکونه راکتورها با راکتورهای همزن‌دار در روش اختلاط است. دراین راکتورها، برخلاف راکتورهای ناپیوسته همزن‌دار عمل اختلاط توسط همزن انجام نشده بلکه توسط دوران راکتور حول محور افقی انجام می‌گیرد. میزان مواد داخل راکتور بایستی به گونه‌ای انتخاب گردد که شرایط مناسب برای بهم خوردن محیط واکنش بوجود آید. بسته به نوع راکتور، کنترل دما می‌تواند دستی و یا بصورت اتوماتیک انجام شود. جهت کنترل حرارتی بهتر واکنش، راکتور در یک حمام آب قرار گرفته و با کنترل دمای حمام، حرارت واکنش کنترل می‌شود.

اینگونه راکتورها عموماً برای سنتز پلیمرها به روش امولسیونی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۴-۲- راکتورهای پیوسته

این دسته از راکتور با توجه به نوع جریان به این نام معروف شده‌اند. زیرا در این راکتورها همواره جریان مواد اولیه ومحصولات برقرار است بنابراین به نام راکتورهای پیوسته معروف شده‌اند. از این راکتورها بصورت گسترده‌ای استفاده می‌شود. برخی دلایل این امر عبارتند از :

- کاهش هزینه‌های عملیاتی: بعلت حذف عملیاتهایی نظیر پرکردن و خالی کردن ظرف
- استفاده از سیستم کنترل اتوماتیک: این سیستم کنترل هزینه‌های کار را کمتر می‌کند اگرچه معمولاً نیاز به هزینه‌های عمده قابل توجهی دارد.
- پایداری شرایط واکنش و ثبات کیفیت محصول

راکتورهای پیوسته به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: مخازن اختلاط پیوسته (***CSTR***) و راکتورهای لوله‌ای (***Tubular*** یا ***plug***).

در راکتورهای لوله‌ای واکنشگرها در یک لوله جریان دارند. در طول این لوله واکنشگرها به تدریج به محصولات تبدیل می‌شوند. درنتیجه غلظت اجزاء در طول راکتور متغیر است. طول راکتور با توجه به میزان تبدیل مورد نظر طراحی می‌شود تا واکنشگرها زمان ماند کافی برای تبدیل شدن محصولات داده شود.

در راکتورهای ***CSTR*** یک همزن در داخل راکتور قرارداده می‌شود تا هنگام ورود مواد اولیه، غلظت یکنواختی از آنها را در تمام راکتور فراهم می‌کند. جریان محصولات بطور پیوسته از راکتور گرفته می‌شود. این جریان درحالت ایده‌آل اختلاط کامل دارای ترکیب یکسان با محتویات داخل تانک است.با توجه به طبیعت راکتورهای***CSTR***، این راکتورها برای واکنشهای فاز مایع مناسبند در حالیکه راکتورهای لوله‌ای علاوه برواکنشهای فاز مایع برای فاز گاز نیز مناسب هستند.

در کاربردهای صنعتی، راکتورهای پیوسته بیش از راکتورهای ناپیوسته بکار می‌روند. در اینگونه راکتورها عمل ورود و خروج مواد اولیه و محصول بصورت مداوم انجام می‌گیرد. در اینگونه راکتورها مواد اولیه با سرعت ثابت وارد راکتور شده و همچنین مواد تولیدی نیز بطور پیوسته از راکتور خارج می‌گردد. راکتورهای پیوسته، یک دوره ابتدایی راه اندازی داشته و پس از گذشت این دوره راکتور به شرایط ثابت و تعادلی می‌رسد. در این شرایط شدت گرمازایی راکتور نیز به مقدار ثابت می‌رسد. راکتورهای مذکور دارای عملیات آسانتر و هزینه کمتری بوده و در ساخت تولیدات به میزان بالا از آنها استفاده می‌شود. برای حجم تولیدی بالا عموماً عملیات پیوسته بر عملیات ناپیوسته برتری دارد.

راکتورهای پیوسته پلیمریزاسیون به سه دسته راکتورهای ***CSTR*** و راکتورهای لوله‌ای(***Tubular***) و راکتورهای پلیمریزاسیونی حلقه‌ای (***Loop Reactors***) تقسیم می‌شوند.

۱-۴-۲- راکتورهای *CSTR*

این راکتورها از لحاظ ساختمانی مانند مخزنی هستند که جریان مواد اولیه بطور مداوم به آن وارد شده و محصولات از آن خارج می‌شوند. می‌توان برای بدست آوردن درصد تبدیل بیشتر از چند راکتور ***CSTR*** در کنار یکدیگر استفاده کرد. واکنشگرها بطور پیوسته به داخل اولین راکتور وارد می‌شوند و از تمامی قسمتهای دیگر در حالیکه درهر کدام از آنها بطور کامل مخلوط می‌شوند عبور می‌کنند. برای برخی پروسه‌ها یک سری از پنج یا شش راکتور ***CSTR*** نتایج یک راکتور لوله‌ای را خواهد داد. بعضی مواقع مراحل متعدد راکتورهای ***CSTR*** را می‌توان به داخل یک برج انتقال داد. به این ترتیب هر سینی برج که روی آن واکنش انجام گیرد مانند راکتور ***CSTR*** عمل خواهد کرد. در این حالت بجای همزن، حبابهای گاز، اختلاط مناسب را ایجاد می‌کنند. وقتی که واکنشگرها دارای حلالیت نسبتاً کم باشند از راکتورهای چند مرحله‌ای عمودی استفاده می‌کنند. راکتورهای چند مرحله‌ای افقی برای فرآیندهای ناهمسو استفاده می‌شوند که در واکنشهای برگشت‌پذیر کارایی بیشتری دارند.

محتویات راکتورهای ***CSTR*** توسط همزن بخوبی مخلوط شده و در تمام ابعاد راکتور، اختلاط یکنواخت می‌باشد. در راکتورهای مذکور سرعت بالای بهم خوردن توسط استفاده صحیح از نوع همزن مناسب، قابل کنترل می‌باشد. وصول به درجه حرارت یکنواخت همراه با اختلاط مناسب امری مشکل است. به علت تغییرات در سطح سیال، تغییرات در فشار سیستم ایجاد می‌شود که باعث بوجود آمدن مشکل جوش آمدن مواد می‌گردد. جوش آمدن نیز به نوبه خود نوعی اختلاط را در مخلوط بوجود می‌آورد که این اختلاط در بالا و پایین راکتور یکسان نمی‌باشد. در این راکتورها، واکنشگرها و محصولات بطور پیوسته وارد و خارج می‌شوند.

راکتورهای پیوسته با اختلاط کامل اغلب جهت پلیمریزاسیونهای رادیکال آزاد جرمی مصرف می‌شود. در پلیمریزاسیونهای زنجیره‌ای زمان اقامت بر خواص نهایی پلیمر تولید شده موثر می‌باشد، زیرا برخی از زنجیره‌ها مدت زمان بیشتری را در راکتور بوده و در نتیجه طول بلندتری نسبت به موادی که سریعتر راکتور را ترک می‌کنند، دارند. بنابراین راکتورهای پیوسته با اختلاط کامل برای پلیمریزاسیونهای مرحله‌ای مناسب نیستند.

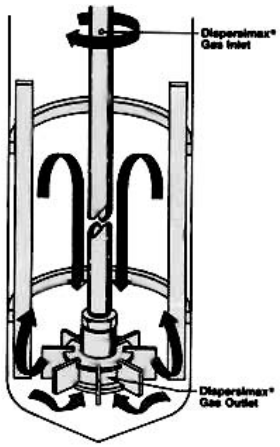
در راکتورهای پیوسته با اختلاط کامل نسبت به راکتورهای ناپیوسته توزیع وزن مولکولی نسبتا دقیقتری بدست می‌آید زیرا متوسط وزن مولکولی با درجه تبدیل به آهستگی تغییر می‌کند. این راکتورها کوپلیمر با ترکیب یکنواخت تولید می‌کند.

این راکتورها دارای دو مزیت هستند: می‌توان از خودسرمایش برای خارج کردن گرمای واکنش استفاده نمود، همچنین می‌توان در برخی روشهای خاص پلیمریزاسیون به خواص بهتری دست یافت. نقطه ضعف اصلی این راکتورها این است که رسیدن به میزان تبدیل بالا در آنها امکان‌پذیر نیست.

از این نوع راکتورها در صنعت بسیار زیاد استفاده می‌گردد. بعنوان مثال راکتورهای مورد بحث بصورت سری برای پلیمریزاسیونهای امولسیونی وینیل استات و ***VC*** بکارمی‌رود.

۱-۱-۴-۲- ساختمان داخلی واجزاء راکتور *CSTR*

در طراحی یک مخزن ***CSTR*** باید همزنی مناسب برای اختلاط سیستم درنظر گرفته شود. اگر ارتفاع تانک نسبت به قطر آن بیشتراز ۱/۵ باشد باید تعداد پره‌های همزن بیشتر از یک باشد. اندازه این پره‌ها با توجه به سرعت میکسر برای دستیابی به نتایج مناسب طراحی شود. همچنین باید بفلها با اندازه‌های مناسب در نظر گرفته شود.



شکل ٤-٢- اجزاء داخلی راکتورهای ***CSTR***

راکتور ***CSTR*** از یک تانک مجهز به یک همزن تشکیل شده است. این راکتورها اغلب به شکل استوانه‌ای عمودی هستند. میکسرها شامل اجزا مختلفی هستند: پره همزن، ***Shaft***، ***Shaft seal***، ***gearbox***، موتورالکتریکی و بفلها.





شکل ٥-٢- نمایی از همزن، ***Shaft***، ***Gearbox***

بفلها اغلب برای ایجاد تلاطم و اختلاط بهتر در سیستم نصب می‌شوند و باعث اختلاط محوری بین قسمت پایین و بالای تانک می‌شوند.

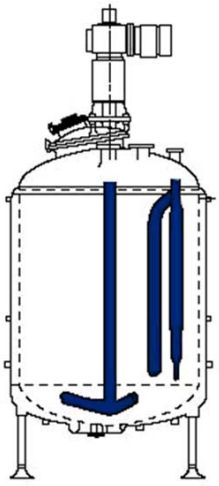
البته در تانکهایی با ارتفاع زیاد ممکن است میکسر درپایین تانک نصب شود تا از زیاد شدن ارتفاع ***shaft*** جلوگیری شود و همچنین دارا ی پایداری مکانیکی بیشتر باشد. همچنین میکسرها را می‌توان در دیواره تانک نصب کرد.



شکل ٦-٢- تانک با ارتفاع زیاد

در برخی راکتورهای کوچک بدون بفل از میکسرهایی و با زاویه نسبت به محور اصلی در بالای تانک استفاده می‌شود. در دو نوع اخیر، باتوجه به اینکه جریان دیگر متقارن نیست وجود بفل الزامی نخواهد بود. در تانکهای افقی میکسر را می‌توان در دیواره یا در بالای تانک نصب کرد.

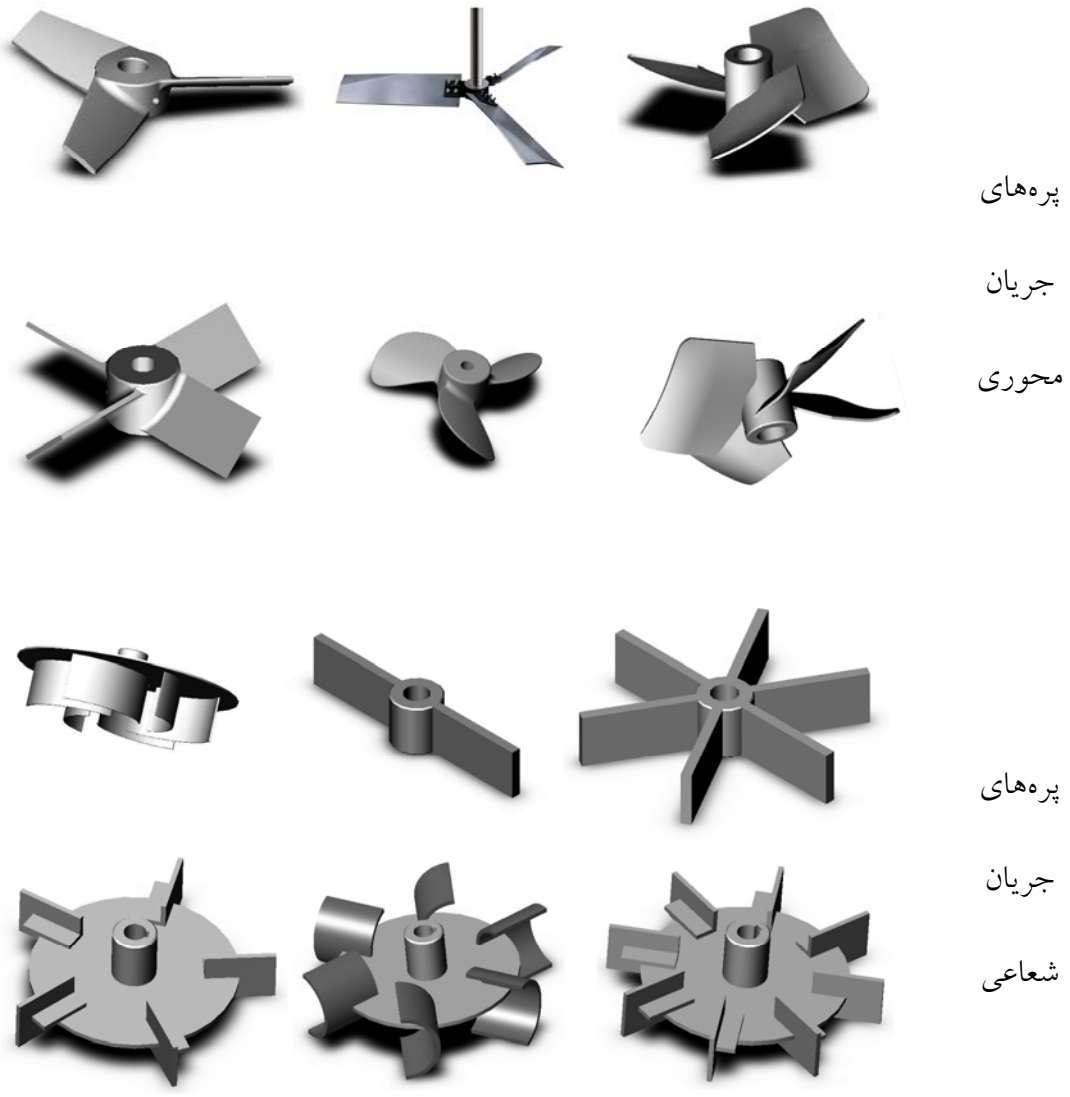




شکل ۷-۲- نمایی از همزن در راکتورهای کوچک

۲-۱-۴-۲- انواع *Impeller*

پره یا ***Impeller*** برای همزدن مخلوط درون راکتور بکار گرفته می‌شود. همزنها را با توجه به نوع جریانی که در راکتور ایجاد می‌کنند به دو دسته ***Axial*** (جریان محوری) و ***Radial*** (جریان شعاعی) تقسیم می‌کنند. هر کدام از این پره‌ها برای موردی خاص کارائی بهتری دارند، برای مثال پره‌های جریان محوری برای مایعات یا سوسپانسیونهای جامد مناسب هستند در حالیکه پره‌های شعاعی برای پراکنده کردن حبابهای گاز در فاز مایع استفاده می‌شوند.



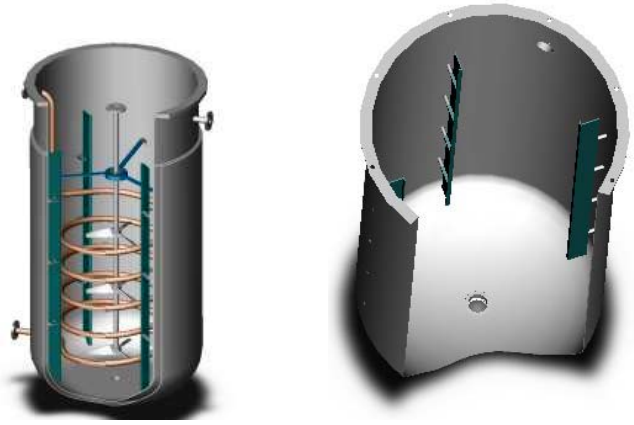
شکل ۸-۲- انواع پره‌های همزن

از لحاظ ساختمانی پره‌ها انواع مختلفی دارند که از جمله مهمترین آنها می‌توان به ***Anchor*** ، ***Helical ribbon*** ، ***Spiral agitator*** ، ***Turbine type*** ، ***Curved bladed*** ، ***Hydrofoil*** ، ***Pitched blade*** و ... اشاره کرد. بعضی از این پره‌ها جریان محوری ایجاد می‌کنند و بعضی دیگر جریان شعاعی، هر چند انواعی مثل ***Pitched blade*** در هر دو دسته می‌توانند قرارگیرند.

بسته به ویژگیهای مکانیکی هر کدام از این پره‌ها کاربرد بخصوصی دارند. به عنوان مثال نوع ***Anchor*** (لنگری) هنگامی استفاده می‌شود که سیال ویسکوز باشد. در این موارد معمولا سطح بیرونی راکتور بوسیله یک ژاکت حرارتی گرم می‌شود.

۳-۱-۴-۲- بفل

بفلها صفحات باریکی هستند که روی جداره داخلی راکتورها و تانکهای اختلاط قرار داده می‌شوند. بفلها اغلب برای ایجاد جریانهای متلاطم و با اختلاط بهتر استفاده می‌شوند. هر چند برای اختلاط کم مایعات ویسکوز بافل نیاز نیست. در راکتورهای با سطح مقطع مربعی یا مستطیلی گوشه‌های راکتور باعث شکسته شدن خطوط جریان می‌شوند و بنابراین دیگر نیازی به بفل نیست. همچنین در تانکهایی که میکسر آنها در دیواره نصب شده است نیازی به بافل نیست. معمولا اگر سیستم دارای خاصیت رسوبگذاری شدید باشد ترجیحا از بفل استفاده نمی‌شود.

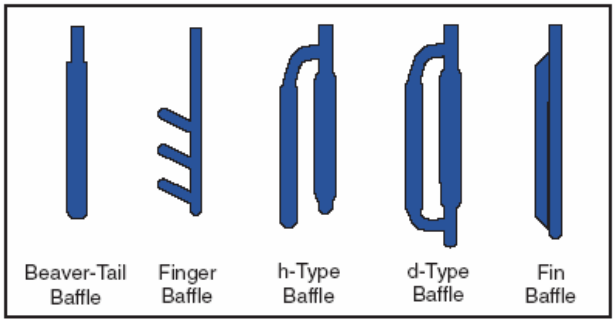


شکل۹-۲- نمای بفل

بفل تأثیر زیادی بر جریان وکیفیت اختلاط دارد. بفلها باعث می‌شوندکه جریان از حالت مماسی به محوری تبدیل شده که باعث اختلاط بیشتر می‌شوند. آرایش استاندارد بافلها از چهار صفحه عمودی به عرض ۵تا۱۰٪ قطر تانک تشکیل می‌شود. برخی مواقع بافلهای باریک با عرضی در حدود ۲٪ قطر تانک در سیستمهای ویسکوز استفاده می‌شود و بنابراین گردابهای کوچکی در سیال مشاهده می‌شود. در سیستمهای مایع–جامد فضای کمی بین بافلهای کم عرض و دیواره تانک (۱,۵٪درصد قطر تانک) برای مینیمم کردن نواحی مرده در نظر گرفته می‌شود.

بفلها انواع مختلفی دارند، که مهمترین آنها عبارتند از:

Beaver tail baffle ، ***finger baffle*** ، ***h-type baffle*** ، ***d-type baffle*** ، ***fin baffle*** . از بین انـواع بفلها نوع ***fin*** ساده‌ترین آنهاست که معمولا بیشتر نیز استفاده می‌شود. انواع دیگری نیز نظیر ***twisted baffle*** ، ***retreatable baffle*** ، ***surface baffle*** ، ***partition baffle*** نیز وجود دارند کـه در مـوارد خاص کاربرد دارند. بعنوان مثال نوع ***retreatable*** در سیستمهایی که رئولوژی آن طی فراینـد تغییـر می‌کند استفاده می‌شود.

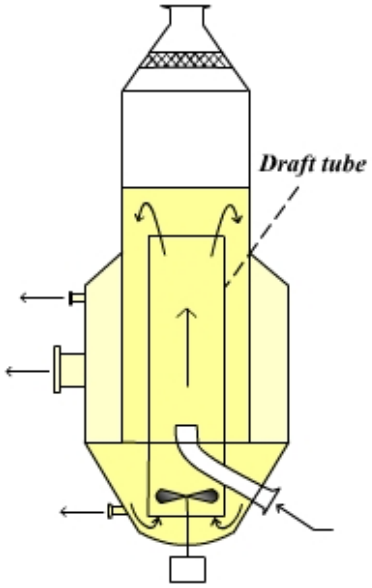


شکل ۱۰–۲– انواع بفل

Draft tube -۲-۴-۱-۴

Draft tube لوله‌ای است که در مرکز راکتورها نصب می‌شود. پره‌های میکـسر جریـان محـوری در داخل ***Draft tube*** نصب می‌شوند تا سیرکولاسیون در جهت بالا و پایین که بـرای پروسـه‌هـایی بـا

جریان کنترل شده است، ایجاد کند. ***Draft tube*** تقسیم شدن سیستم به چند فاز جلوگیری می‌کند. همچنین در تانکهایی که نسبت ارتفاع به قطر آنها زیاد است، بکارگیری از ***Draft tube*** عملکرد مناسبی راکتور را تضمین خواهد کرد.



شکل ۱۱-۲- ***Draft tube***



شکل ۱۲-۲- ***Draft tube***

درتانکهایی که از***Draft tube*** استفاده می‌شود نیاز به بافل نیست. زیرا این لوله خود بعنوان بفل نیز عمل می‌کنند.

۲-۴-۲- راکتورهای لوله‌ای

۲-۴-۲-۱- مشخصات کلی

این راکتورها دارای چندین لوله و تیوب بطور موازی هستند و برعکس راکتورهای ***CSTR*** که دارای یک غلظت مشخص در هر مرحله هستند، دارای یک گرادیان غلظت در طول راکتور می‌باشند. واکنشگرها از یک سمت وارد راکتور شده و از سمت دیگر خارج می‌شوند. بطور معمول یک حالت پایدار ایجاد می‌کنند، که یک فاکتور مهم در کنترل اتوماتیک یا در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد. هر دو آرایش افقی یا عمودی جریانها متداول است.

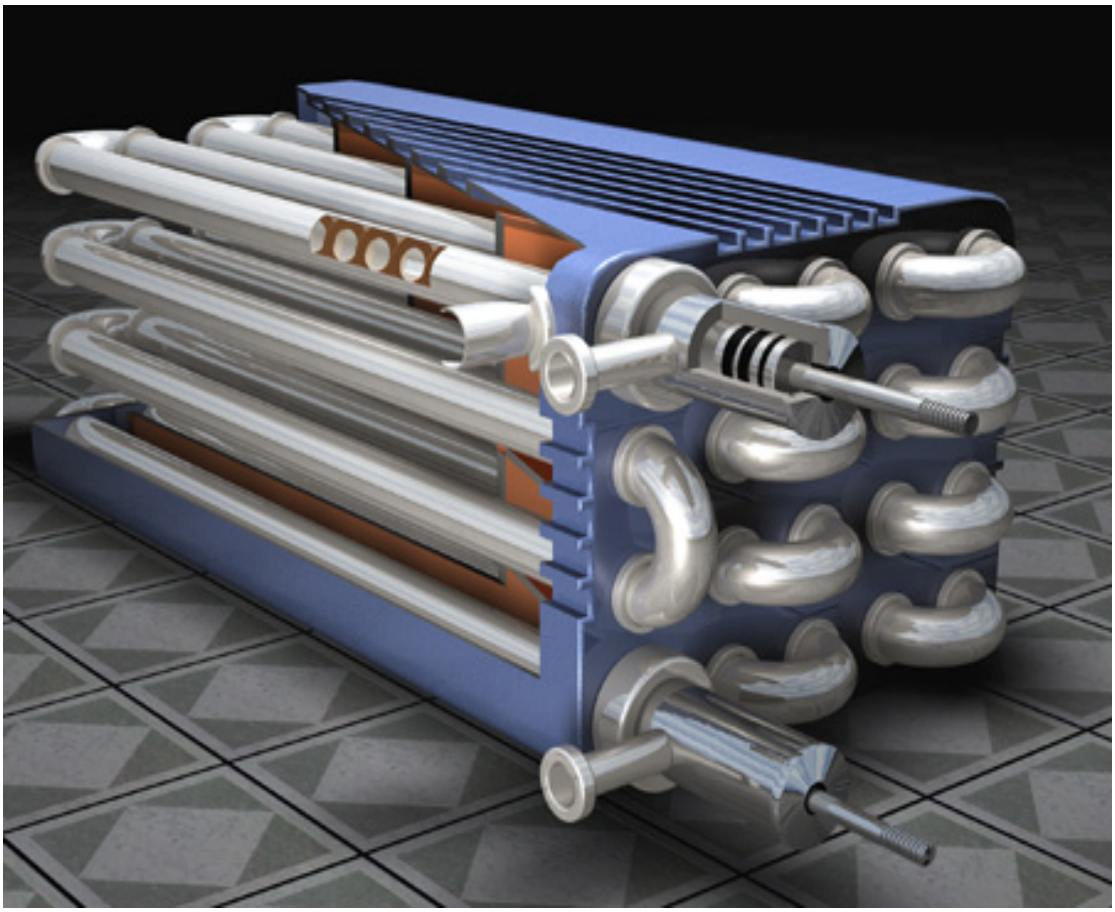
جریان ***plug*** به جریانی گفته می‌شود که اجزاء سیال در داخل آن کاملا منظم بوده و هیچ جزء از اجزاء دیگر سبقت نمی‌گیرد و مخلوط نمی‌شود. البته ممکنست اختلاط شعاعی در جریان ***plug*** وجود داشته‌باشد، اما هیچگونه اختلاط یا نفوذ در طول مسیر جریان مشاهده نمی‌شود. پس شرط لازم و کافی برای ***plug*** آنستکه زمان اقامت (***residence time***) برای تمام اجزاء سیال یکسان باشد. مانند راکتور ***CSTR*** برای راکتور ***plug*** نیز بجای زمان ماند واقعی، زمان ماند ظاهری تعریف می‌شود. زمان ماند ظاهری زمانی است که یک المان از جریان، از ابتدا تا انتهای راکتور را طی می‌کند و از رابطه زیر حساب می‌شود:

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_0} = C_{A_0} \int_0^x \frac{dx_A}{-r_A}$$

که در آن پارامترهای ذکر شده عبارتند از:

τ : زمان ماند ظاهری، V : حجم راکتور، υ_0 : دبی ورودی، C_{A_0} : غلظت اولیه واکنشگر، $-r_A$: رابطه ریاضی سرعت واکنش، x_A : میزان تبدیل جزء A در طول راکتور

همانطور که قبلا اشاره شد در راکتور ***plug*** غلظت ترکیب‌شونده در طول سیستم بـه تـدریج کـاهش می‌یابد ولی در راکتور ***mixed*** غلظت بطور ناگهانی افت می‌کند. به ایـن دلیـل در مـورد واکنـشهای برگشت‌پذیر با درجه بزرگتر از صفر، راکتور ***plug*** بازده بیشتری خواهد داشت.

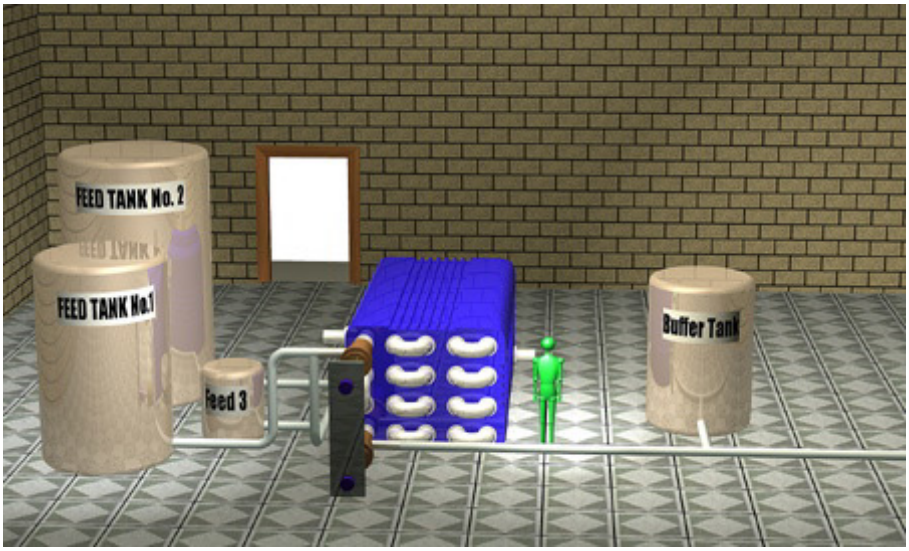


۱۳-۲- راکتور لوله‌ای

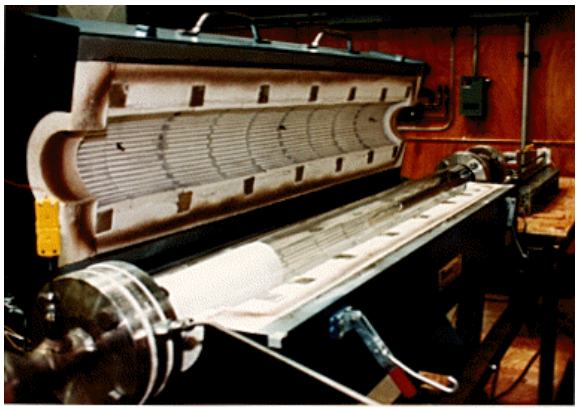
راکتورهای ***plug*** ظرفهایی لوله‌ای شکل هستند که جریـان از درون آن بطـور پیوسـته و معمـولاً در شرایط پایدار عبور می‌کند. بعبارت دیگر این گونه راکتورها سیستمی باز بوده که بطور پیوسـته و بـا سرعت یکنواخت تغذیه شده و محصولات نهایی نیز بدون تجمع از آن خـارج مـی‌گـردد. بـرخلاف راکتورهای ناپیوسته، راکتورهای پیوسته نیازی به تخلیه ندارند. در راکتورهای لوله‌ای ایده‌آل، جریـان سیال پلاگ می‌باشد و زمان اقامت برای همه مواد یکسان است. به همین جهت در برخـی مـوارد بـه

آنها راکتورهای جریان پیستونی یا راکتورهای پلاگ می‌گویند. اجزاء سیال در داخل راکتور کاملاً منظم بوده و هیچ جزئی از جزء دیگر سبقت نمی‌گیرد(***no back mixing***). در اینگونه راکتورها عمل ورود و خروج مواد اولیه و محصول، مداوم بوده و زمان اقامت برای کل سیال یکسان می‌باشد. این راکتورها می‌توانند بصورت لوله‌های بلند خمیده یا دسته‌های موازی از لوله‌ها (مانند مبدلهای حرارتی لوله و پوسته) باشند. به منظور جذب حرارت آزاد شده از واکنش، قطر راکتور همواره کوچک اختیار می‌شود. برای مثال اینگونه راکتورها بعنوان راکتورهای پایانی در پلیمریزاسیون استایرن استفاده می‌شود. جریان در این راکتورها می‌تواند آرام یا درهم باشد. جریان درهم به جریان آرام ترجیح داده می‌شود، زیرا اختلاط و انتقال حرارت بهتر انجام می‌گیرد.

در مواردی مثل پلیمریزاسیونهای محلولی و توده‌ای که مخلوط واکنش دارای ویسکوزیته یکنواخت می‌باشد از راکتورهای لوله‌ای استفاده می‌شود.



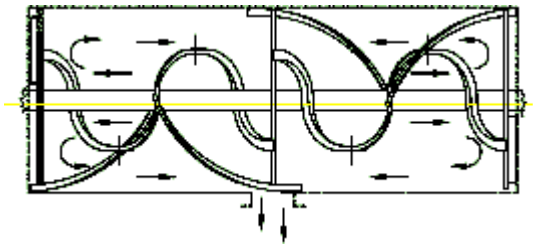
شکل۱٤-۲ - راکتور ***plug***



شکل ۱۵-۲- نمای داخلی راکتور ***plug***

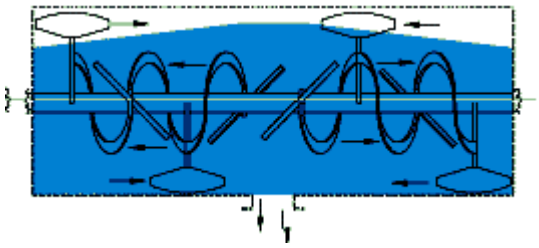
در راکتورهای لوله‌ای نیز از انواع میکسرها برای اختلاط جریان استفاده می‌شود.





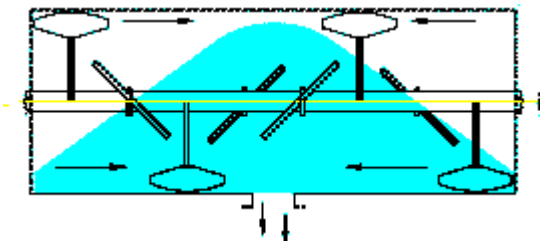
double ribbons





combination inner ribbons/outer paddles

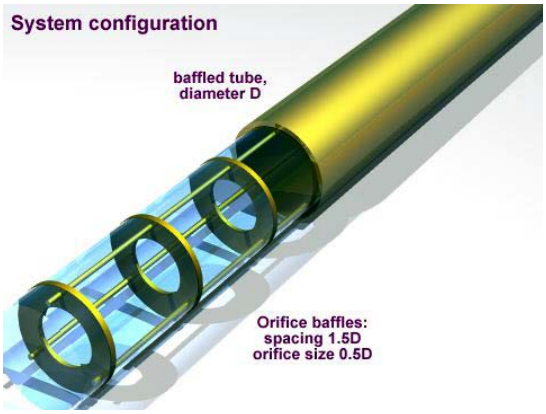




paddles only

شکل ۱۶-۲- انواع میکسرها در راکتور ***plug***

درراکتورهای لوله‌ای برای ایجاد اختلاط بیشتر وبالابردن بازده واکنش از بافلهـایی درمـسیر حرکـت سیال استفاده می‌شود.



شکل ۱۷-۲- بفل راکتور لوله‌ای

۲-۲-۴-۲- میکسرهای استاتیک

این میکسرها دارای قسمتهای ثابتی هستند که نسبتاً ساده بوده و در مقایسه با دیگر میکسرها بعلت مصرف نکردن نیروی محرکه دارای هزینه کمتری هستند.



شکل ۱۸-۲- میکسر استاتیک

این میکسرها برای بیشتر سیالات ویسکوز، اختلاط مایع-مایع مناسب هستند. با این حال برای اختلاط جامد- مایع و گاز- گاز مایع در برخی موارد حتی برای اختلاط جامد- جامد نیز استفاده شده‌اند. هدف اصلی این میکسرها دستیابی به ترکیب و دمای یکنواخت در داخل ظرف مورد نظر می‌باشد. می‌توان از این میکسرها برای اختلاط پلیمرها استفاده کرد.



شکل ۱۹-۲- میکسر استاتیک

میکسر از یک قسمت ثابت که در داخل یک لوله یا سیلندر قرار دارد تشکیل می‌شود که از انرژی خود سیال در حال حرکت برای ایجاد اختلاط استفاده می‌کند. با افزوده شدن قسمتهای ثابت در سیستم بازده اختلاط بیشتر می‌شود. افت فشار در سیستم به تعداد قسمتهای ثابت میکسر، تعداد آنها در واحد طول و همچنین خصوصیات سیال (ویسکوزیته و دانسیته) وابسته است. البته افت فشار در این سیستمها از افت فشار در لوله‌های معمولی بیشتر است.



شکل ۲۰-۲- میکسر استاتیک

زمان باقی ماندن درسیستم مجهز به این میکسرها بیشتر است بنابراین آنها را برای برخی واکنشهای خاص، مناسب می‌سازد.

۵-۲- گزینش‌پذیری *(Selectivity)*

همانطور که قبلا گفته‌شد در سیستمی که واکنشهای منشعب مشاهده می‌شود، واکنشگر در بیش از یک واکنش شرکت می‌کند که این واکنشها ثوابت سرعت و درجات مختلفی برای این واکنشها مشاهده می‌شود. بعضی از این واکنشها محصول مطلوب و بعضی دیگر محصولات نامطلوب و زائد تولید می‌کنند. بنابراین توزیع محصول دیگر ثابت نیست. پس در طراحی یک راکتور یکی از مواردی که همواره باید مدنظر باشد، به حداکثر رساندن واکنش مطلوب و به حداقل رساندن واکنش یا واکنشهای نامطلوب می‌باشد.

برای بررسی این مطلب ابتدا نکاتی را در مورد انتخاب نوع راکتور از بین راکتورهای ***CSTR*** و ***Plug*** بیان می‌کنیم:

- درصد تبدیل یک واکنشگر در ***CSTR*** بالاتر از راکتورهای ***Plug*** است. در نتیجه غلظت خروجی واکنشگرها از یک ***CSTR*** پایینتر از راکتورهای ***Plug*** است.
- هرچه اندازه ***CSTR*** بزرگتر باشد، درصد تبدیل واکنشگرها بیشتر و غلظتشان کمتر می‌شود.

در نتیجه اگر بخواهیم غلظت خروجی واکنشگرها را در راکتور بالا نگه داریم باید تمهیدات زیر را اجرا کنیم:

أ- از یک راکتور ***Plug*** استفاده کنیم.

ب- از یک کاتالیست منفی استفاده کنیم.

ت- در صورت عملکرد سیستم در فاز گاز مقدار گاز بی‌اثر (***inert***) را کاهش دهیم.

و اگر بخواهیم غلظت خروجی واکنشگرها را کاهش دهیم باید:

أ- از یک ***CSTR*** استفاده کنیم.

ب- از یک کاتالیست مثبت استفاده کنیم.

ت- در صورت وجود فاز گاز مقدار گاز بی‌اثر را افزایش دهیم.

در این بحث با مفهومی به نام گزینش‌پذیری یا ***Selectivity*** روبرو می‌شویم. واکنش تجزیه‌ای زیر را در نظر بگیرید و فرض کنید از واکنشگر A در یک سیستم دو محصول بصورت همزمان تولید می‌شود. ماده B محصول مطلوب است و ماده C محصول نامطلوب.

$$A \xrightarrow{k_1, n} B$$

$$A \xrightarrow{k_2, m} C$$

پارامتر S یا گزینش‌پذیری بصورت نسبت سرعت واکنش مطلوب به سرعت واکنش نامطلوب یا نسبت مولی محصول مطلوب به محصول نامطلوب بیان می‌شود.

$$S = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 C_A^{n-m}}{k_2}$$

اگر k_1 خیلی بزرگتر از k_2 باشد می‌گوییم سیستم به سمت محصول مطلوب گزینش‌پذیر است و اگر k_1 خیلی کوچکتر از k_2 باشد، سیستم به سمت محصول زائد گزینش‌پذیر است. اگر k_1 برابر با k_2 باشد واکنشها گزینش‌پذیر نیستند.

یکی از پارامترهای موثر در هدایت واکنش به سمت موردنظر، دما می‌باشد زیرا ثوابت سرعت به دما بستگی دارند. بطور کلی چگونگی اثر دما بستگی به انرژی فعالسازی واکنشهای موجود در سیستم دارد لذا می‌توان گفت با افزایش دما $\frac{k_1}{k_2}$ افزایش می‌یابد اگر $E_1 > E_2$ و اگر $E_1 < E_2$ نسبت

$\frac{k_1}{k_2}$ کاهش می‌یابد. بنابراین واکنشی که انرژی اکتیواسیون بیشتری دارد بـه دمـا حـساسیت بیـشتری دارد. پس می‌توان بصورت کلی بیان کرد:

دمای بالا واکنش با انرژی اکتیواسیون بیشتر را حمایت می‌کند و دمای پایین شرایط را برای واکـنش با انرژی اکتیواسیون کمتر مناسبتر می‌کند. در نتیجه در مثال واکنشهای موازی ذکرشده در بـالا چـون باید حداکثر $\frac{k_1}{k_2}$ حاصل شود می‌توان گفت: اگر $E_1 > E_2$ باید دمای سیستم را افزایش داد تا تولید محصول مطلوب بیشتر شود و اگر $E_1 < E_2$ باید دمای سیـستم را بـه منظـور بهینـه‌سـازی شـرایط کاهش داد.

گاهی از محصول مطلوب، در طول واکنش ماده‌ای نامطلوب تولید می‌شود یعنـی واکنـشها بـصورت سری روی می‌دهند.

$$A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C$$

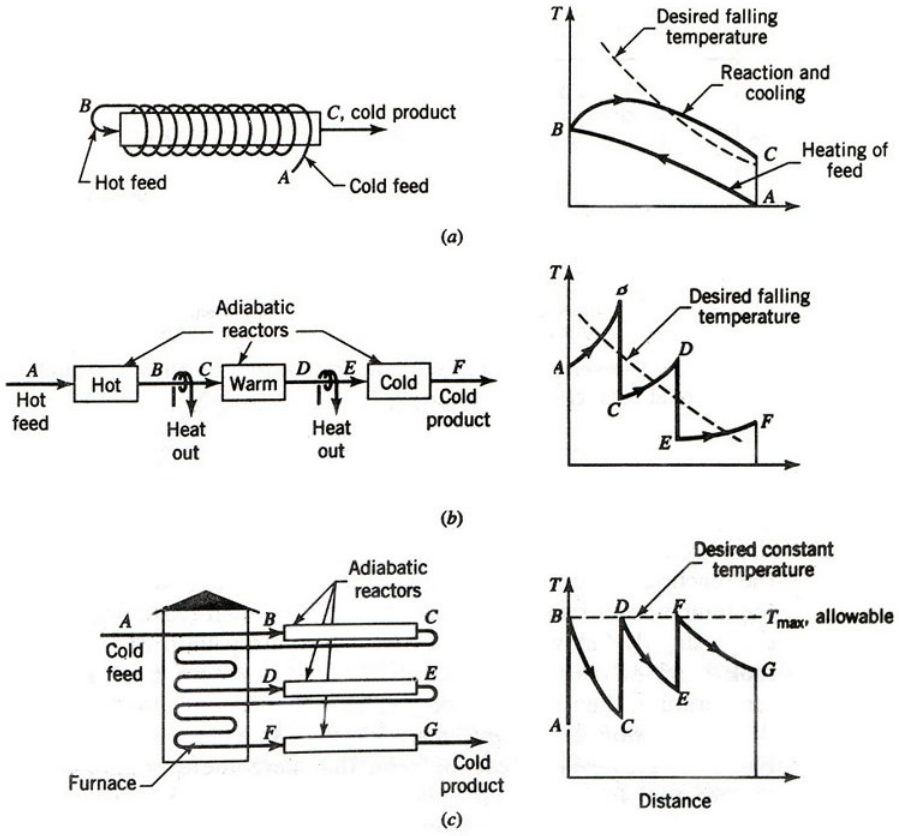
فرض کنید در اینجا نیز B محصول مطلوب و C محصول نامطلوب باشد. در اینجـا نیـز مـی‌گـوییم برای ماکزیمم کردن تولید محصول مطلوب نسبت $\frac{k_1}{k_2}$ باید حداکثر شود. در نتیجـه اگـر $E_1 > E_2$ باید دما را افزایش داد و اگر $E_1 < E_2$ باید دما را کاهش داد.

برای ماکزیمم کردن S واکنش تجزیه‌ای ذکرشده در یک دمای مشخص باید اثر درجه واکنش را نیـز در نظر بگیریم. در نتیجه خواهیم داشت:

- اگر $n > m$ باشد باید از راکتور ***Plug*** استفاده کنیم، یا گاز بی‌اثـر را کـاهش دهـیم و یـا از کاتالیست منفی استفاده کنیم.

- اگر $n < m$ باشد باید از ***CSTR*** استفاده کنیم، یا گاز بی‌اثر را افزایش دهیم و یا از کاتالیست مثبت استفاده کنیم.
- اگر $n = m$ باشد با تغییر دما و یا نوع کاتالیست می‌توان شرایط موردنظر خود را روی سیستم اعمال کرد.

برای دستیابی به دمای موردنظر در سیستم روشهای مختلفی وجود دارند که طی این فرایندها عموما بوسیله نوعی از مبدلهای حرارتی یا انرژی گرمایی را از سیستم خارج می‌کنند(در مورد واکنشهای گرمازا) یا سیستم را گرم نگه می‌دارند (در مورد واکنشهای گرماگیر). اگر انرژی حرارتی به طریقی درون سیستم نگه داشته‌شود (معمولا بوسیله عایق‌کردن اینکار را انجام می‌دهند) اصطلاحا می‌گویند راکتور آدیاباتیک عمل می‌کند. بطور کلی در عملیات آدیاباتیک اگر واکنش گرمازا باشد دما در خلال تبدیل در طول راکتور افزایش می‌یابد در صورتیکه یکی از پارامترهای مطلوب برای واکنش افت دما می‌باشد در نتیجه در بعضی موارد واکنش شیمیایی گرمازا را بجای یک ظرف ساده در خود مبدل حرارتی صورت می‌دهند تا از انرژی گرمایی حاصل از انجام واکنش برای گرم‌کردن جریانی دیگر استفاده کنند. به عنوان مثالی از این مورد می‌توان به فرایند تولید اوره در مجتمع رازی اشاره کرد که در آن واکنش تولید کاربامات آمونیوم برای استفاده از گرمای حاصله در یک مبدل حرارتی انجام می‌شود. برای واکنشهای گرماگیر ممکن است چندین مرحله گرمایشی در سیستم داشته باشیم که طی آن مخلوط واکنش از راکتور خارج شده و پس از گرمایش مجدد به مرحله دیگر واکنش برمی‌گردد. یکی از موارد بکارگیری این روش در راکتورهای آروماتیک است. در شکل ۲۱-۲ روشهای مختلف تبادل حرارت به همراه نمودار افت دمای مطلوب مخلوط واکنش دیده می‌شود که در آن شکل ***a*** و ***b*** مربوط به واکنشهای گرمازا و ***c*** برای واکنشهای گرماگیر است.



شکل ۲۱-۲

حال فرض کنید در سیستم واکنشهای ترکیبی بصورت زیر داشته باشیم:

$$A + B \xrightarrow{k_1, n} C$$

$$A + B \xrightarrow{k_2, m} D$$

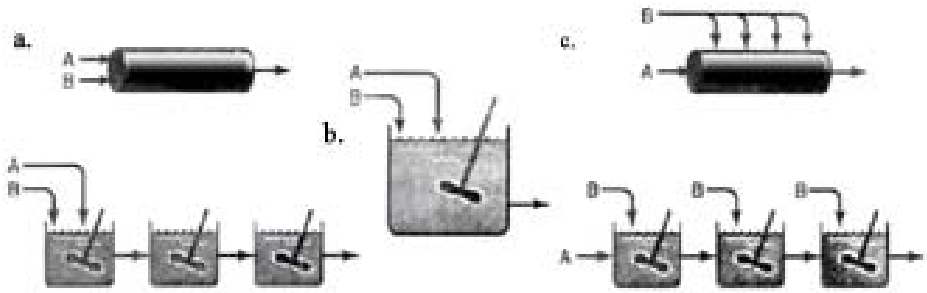
که در آن C محصول مطلوب و D محصول نامطلوب است. در اینجا برای دستیابی به تولید حداکثر محصول مطلوب غیر از پارامتر دما می‌توانیم از غلظت نیز به عنوان یک پارامتر کنترلی مناسب برای واکنشهای موازی استفاده کنیم. غلظت زیاد واکنشگرها واکنش با درجه بالاتر را جلو می‌برد و غلظت کم واکنشگرها واکنش با درجه پایینتر را پیش می‌اندازد در نتیجه بسته به طراحی، غلظت یک یا هردو واکنشگرها در طول سیستم واکنش کم یا زیاد نگه داشته می‌شود . تغییر غلظت روی واکنشهایی که درجه برابر دارند تاثیری ندارد. در عمل کنترل غلظت با بالا نگه‌داشتن مقدار یکی از واکنشگرها در سیستم و روشی که برای ایجاد تماس بین جریان واکنشگرها انتخاب می‌کنیم انجام

می‌شود. روشهای ایجاد تماس بین واکنشگرها (روشهای برقراری خوراک) در راکتورهای ناپیوسته و راکتورهای پیوسته در شکلهای زیر برای دو واکنشگر فرضی ***A*** و ***B*** نمایش داده شده‌اند.



شکل ۲۲-۲

همانطور که در شکل ۲۲-۲ ملاحظه می‌شود در راکتورهای ناپیوسته از چند روش برای وارد کردن خوراک به سیستم واکنش استفاده کرد. مثلا می‌توان واکنشگرها را همراه با یکدیگر و همزمان و یا بصورت ذره‌ذره وارد راکتور کرد. حالت ***a*** زمانی مناسب است که غلظتهای هردو جزء زیاد باشند در حالیکه حالت ***b*** برای زمانی است که غلظتها کم هستند. روش ***c*** زمانی استفاده می‌شود که غلظت ***A*** زیاد و غلظت ***B*** کم باشد.



شکل ۲۳-۲

در شکل ۲۳-۲ نیز ملاحظه می‌شود که برای سیستمهای پیوسته (شامل ***CSTR*** یا ***Plug***) نیز می‌توان خوراک را کم‌کم و یا یکجا وارد ظرف راکتور کرد. حالت ***a*** زمانی استفاده می‌شود که غلظتهای هردو جزء بالا باشند، در حالیکه حالت ***b*** برای غلظتهای پایین اجزاء مناسب می‌باشد. حالت ***c*** برای زمانی مناسب است که غلظت ***A*** زیاد و غلظت ***B*** کم باشد.

۲-۶- مقایسه راکتورهای *Batch* ، *Mixed* و *Plug*

راکتور ***Batch*** مزایایی نظیر بهای اندک و قابلیت انعطاف را دارا می‌باشد ولی در عین حال معایبی نیز نظیر هزینه زیاد عملیات، زمان طولانی لازم برای خالی‌کردن، تمیزکردن و پرکردن مجدد و ... دارد. بطور کلی می‌توان گفت که راکتور ***Batch*** مناسب‌ترین گزینه برای تهیه محصول به مقدار کم و یا بدست آوردن محصولات متنوع از یک دستگاه می‌باشد. بالعکس برای تهیه محصول در مقیاس وسیع استفاده از روشهای پیوسته یعنی بکارگیری راکتورهای ***Mixed*** یا ***Plug*** همواره اقتصادی‌تر از روش ناپیوسته است. برای انجام یک واکنش خاص نسبت اندازه راکتور ***Mixed*** به ***Plug***، به عواملی نظیر پیشرفت واکنش و شکل معادله سرعت واکنش دارد.

۲-۶-۱- مقایسه راکتور *Mixed* با راکتور *Plug*، واکنشهای درجه اول و درجه دوم

برای انجام یک واکنش معین نسبت اندازه رآکتور ***Mixed*** به ***Plug*** بستگی به پیشرفت واکنش، معادله شیمیائی و شکل معادله سرعت دارد. رابطه کلی سرعت برای واکنش ساده تبدیل ***A*** بصورت زیر بیان می‌شود:

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A^n$$

که n مقداری بین صفر و سه است. برای جریان ***Mixed*** رابطه محاسبه زمان ماند بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$\tau_m = \left(\frac{C_{A_0}V}{F_{A_0}}\right)_m = \frac{C_{A_0}X_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1}}\frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}$$

وبرای جریان ***Plug*** معادله بالا به شکل زیر است:

$$\tau_p = \left(\frac{C_{A_0}V}{F_{A_0}}\right)_P = C_{A_0}\int_O^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1}}\int_O^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1-X_A)^n}$$

از تقسیم این دو رابطه داریم:

$$\frac{\left(\tau C_{A_0}^{n-1}\right)_m}{\left(\tau C_{A_0}^{n-1}\right)_P} = \frac{\left(\frac{C_{A_0}^n V}{F_{A_0}}\right)_m}{\left(\frac{C_{A_0}^n V}{F_{A_0}}\right)_P} = \frac{\left[X_A\left(\frac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}\right)^n\right]_m}{\left[\int_O^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}dX_A\right]_P} \qquad (۱)$$

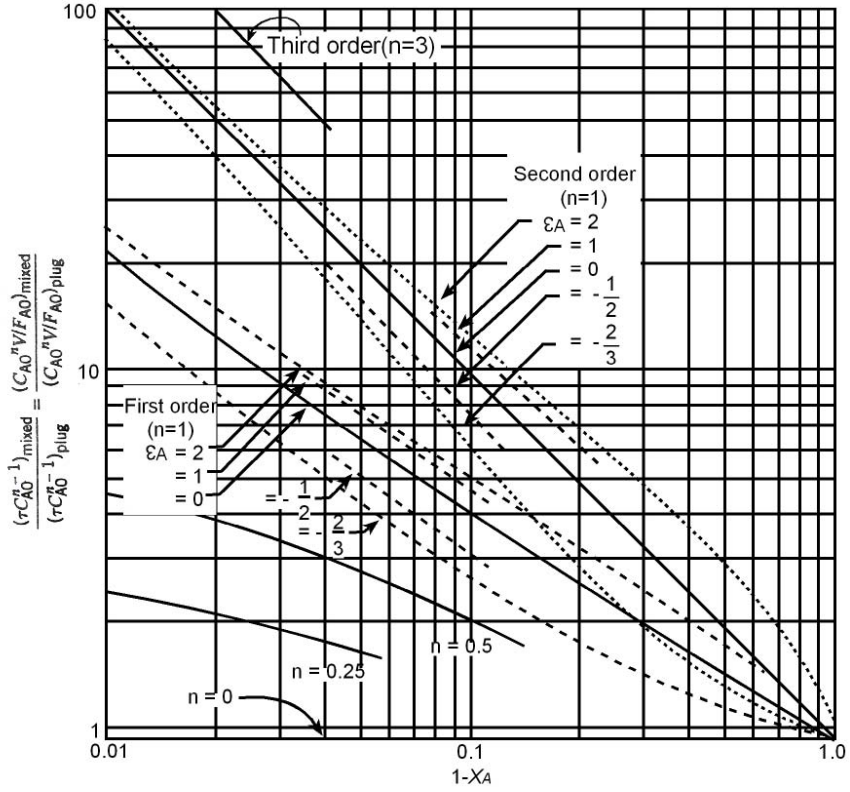
درحالت $\varepsilon=0$ پس از انتگرال گیری از معادله خواهیم داشت:

$$\frac{\left(\tau C_{A_0}^{n-1}\right)_m}{\left(\tau C_{A_0}^{n-1}\right)_P} = \frac{\left[\frac{X_A}{(1-X_A)^n}\right]_m}{\left[\frac{(1-X_A)^{1-n}-1}{n-1}\right]_P} \quad ,n\neq 1 \qquad (۲)$$

و یا

$$\frac{\left(\tau C_{A_0}^{n-1}\right)_m}{\left(\tau C_{A_0}^{n-1}\right)_P} = \frac{\left[\frac{X_A}{1-X_A}\right]_m}{-Ln(1-X_A)_P} \quad ,n=1$$

برای مقایسه عملکرد رآکتورهای ***Mixed , Plug*** معادلات ۲ و ۱ را در شکل ۲۴-۲ ترسیم شده‌اند.



شکل ۲۴-۲- مقایسه عملکرد رآکتورهای منفرد ***Plug, Mixed*** برای واکنشهای درجه ***n*** ام

$$A \rightarrow products \qquad -r_A = kC_A^n$$

درحالتی که ترکیب خوراک و شدت جریان ورودی به دو رآکتور یکسان باشند محور عرض ها در این شکل مستقیماً نسبت حجمهای لازم را در هر تبدیل مورد نظر خواهد داد. از شکل ۲۴-۲ مواردی را می‌توان نتیجه گرفت.

۱- برای فرایندی مشخص و نیز درمورد تمام واکنشهائی که درجه سرعت آنها مثبت است همواره حجم راکتور ***Mixed*** لازم بزرگتر از راکتور ***Plug*** می‌باشد. نسبت حجم راکتور ***Mixed*** به ***Plug*** با افزایش درجه واکنش بیشتر می‌گردد. واکنشهای درجه صفر مستقل ازنحوه جریان سیال هستند.

۲- وقتی درصد تبدیل کم باشد، عملکرد رآکتور تنها اندکی تحت تاثیر چگونگی جریان قرار می‌گیرد و وقتی درجه تبدیل به سمت صفر برود، نسبت دو حجم نیز به سمت یک میل

می‌نماید. برای درصد تبدیل بالا این نسبت سریع افـزایش یافتـه و در نتیجـه نحـوه جریـان سیال و نوع راکتور انتخابی بسیار مهم خواهد بود.

۳- تغییرات جرم ویژه سیال در طول واکنش در طراحی راکتور تاثیر دارد ولـی نـسبت بـه نـوع جریان اهمیت کمتری دارد. انبساط (یا کاهش جرم ویژه) در طـول واکـنش سـبب افـزایش نسبت حجمها می‌گردد و یا به عبارت دیگر امتیاز رآکتور ***Mixed*** را نسبت به رآکتـور ***Plug*** کاهش می‌دهد. افزایش جرم ویژه در طول واکنش اثر معکوس خواهد داشت.

شکل های ۲۸-۲ و ۲۹-۲ منحنی‌های مربوط به واکنش‌های درجه اول و دوم را درمورد $\varepsilon = 0$ نـشان می‌دهد. همچنین منحنی‌هائی با خطوط شکسته در این شکلها دیده می‌شوند که نمایانگر مقادیر ثابتی از گروههای بدون بعد سرعت هستند. این مقادیر ثابت اعداد ***Dankohler*** نامیده می‌شوند که از آنها برای مقایـسه عملکـرد راکتورهـا اسـتفاده مـی‌شـود. رابطـه کلـی ایـن عـدد بـدون بعـد بـه شـکل $Da = kC_{A_0}^{n-1}\tau$ است.

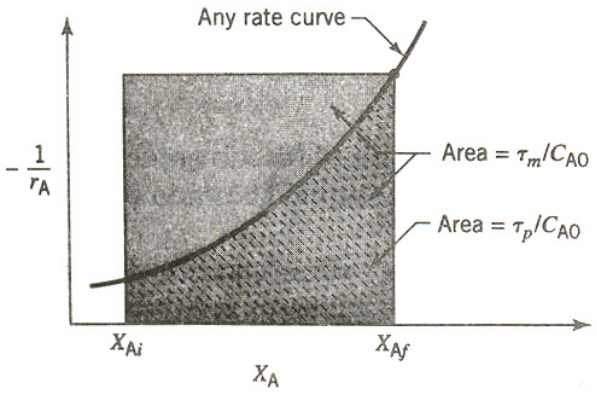
در صورتیکه مقادیر یکسانی خوراک بکار رود، محور عرضها نسبت $\frac{V_m}{V_p}$ یـا نـسبت $\frac{\tau_m}{\tau_p}$ را نـشان می‌دهد. با استفاده از این منحنی‌ها می‌توان ابعاد رآکتورها و نیز درصد تبدیل آنها را بـا هـم مقایـسه نمود.

۲-۶-۲- مقایسه عمومی بصورت ترسیمی

عملکرد رآکتورهای ***Plug , Mixed*** را درمورد واکنشهای مختلف با معادله سرعت معلوم می‌توان از نموداری مشابه شکل ۲۵-۲ استفاده کرد. نسبت نواحی سایه دار مستقیماً نسبت زمان ماند لازم را در دو رآکتور مشخص می‌کند. منحنی‌های سرعت موجود درشکل ۲۵-۲ گروهی از واکنشهای شیمیائی

را نشان می‌دهند که سرعت آنها با نزدیک شدن به تعادل، بتدریج کند می‌گردد (این دسته واکنشهای درجه n ام $n>0$ هستند).

در مورد این قبیل واکنشها مشاهده می‌شود که برای فرایندی معین حجم رآکتور ***Mixed*** لازم همواره بزرگتر از رآکتور ***Plug*** می‌باشد.



شکل ۲۵-۲- مقایسه عملکرد رآکتور ***Plug , Mixed*** برای هر نوع معادله سرعت

۳-۶-۲- سیستمهای متشکل از چند رآکتور

۱-۳-۶-۲- اتصال رآکتورهای *Plug* بصورت سری یا موازی

تعداد N راکتور ***Plug*** را که بصورت سری به یکدیگر متصل هستند در نظر گرفته و فرض می‌کنیم که $X_1,X_2,\ldots,X_N$ به ترتیب درجات تبدیل جسم A خروجی از رآکتورهای $1,2,\ldots,N$ باشند با مبنا قرار دادن شدت خوراک ورودی به اولین رآکتور، موازنه جرم درمورد رآکتور i ام به شکل زیر خواهد بود:

$$\frac{V_i}{F_0} = \int_{X_{i-1}}^{X} \frac{dX}{-r}$$

و برای N رآکتور سری داریم:

$$\frac{V}{F_A}=\sum_{i=1}^{N}\frac{V_i}{F_0}=\frac{V_1+V_2+...+V_N}{F_0}$$

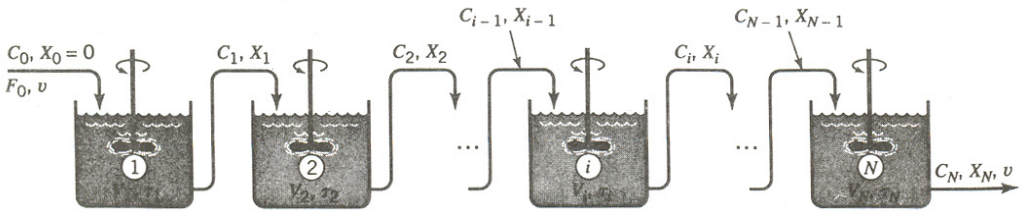
$$=\int_{X_0=0}^{X_1}\frac{dX}{-r}+\int_{X_1}^{X_2}\frac{dX}{-r}+...+\int_{X_{N-1}}^{X_N}\frac{dX}{-r}=\int_{0}^{X_N}\frac{dX}{-r_A}$$

بنابراین با استفاده از N رآکتور **Plug** که بصورت سری به یکدیگر اتصال دارند و حجم کلی آنها برابر V است می‌توان همان تبدیلی که از یک رآکتور **Plug** به حجم V انتظار می‌رود بدست آورد. درمورد چند رآکتور **Plug** با اتصال موازی و یا بطور کلی درهر نوع ترکیب بصورت موازی- سری، کل سیستم را می‌توان همانند یک رآکتور **Plug** با حجمی برابر با حجم تمام واحدهای جداگانه درنظر گرفت در صورتیکه خوراک در سیستم به نحوی تقسیم شود که جریانهای سیالی که به یکدیگر برخورد می‌کنند دارای ترکیب مشابه باشند. بنابراین درمورد رآکتورهای موازی، V/F یا τ درتمام مسیرهای موازی باید یکسان باشند هر روش دیگر تغذیه سیستم معمولاً بهره کمتری دارد.

۲-۳-۶-۲- رآکتورهای *MIXED* هم حجم در اتصال سری

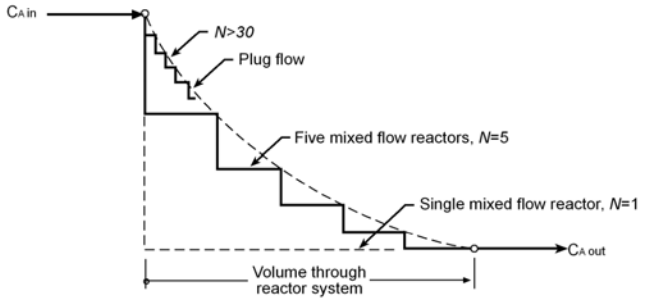
درجریان **Plug** غلظت ترکیب شونده در طول سیستم بتدریج کاهش می‌یابد، ولی در رآکتور **Mixed** غلظت بطور ناگهانی افت می‌کند. به این دلیل در مورد واکنشهائی که سرعت آنها با افزایش غلظت شونده زیاد می‌شود مانند واکنشهای برگشت ناپذیر درجه n ام $n>0$ راکتور **Plug** دارای بهره بیشتری از رآکتور **Mixed** خواهد بود.

سیستمی متشکل از N رآکتور **Mixed** را که به شکل سری بهم متصل هستند، در نظر بگیرید.



شکل ۲۶-۲- سیستم متشکل از N رآکتور **Mixed** هم اندازه با اتصال پشت سرهم

با وجود آنکه غلظتها در داخل هر رآکتور یکنواخت می‌باشد تغییراتی در ضمن انتقال سیال از رآکتوری به رآکتور دیگر صورت می‌گیرد. سقوط پلکانی غلظت که درشکل ۲۷-۲ نمایش داده‌شده نشان می‌دهد که هرچه تعداد واحدهای پشت سرهم بیشتر باشد. رفتار سیستم به حالت ***Plug*** نزدیکتر می‌شود.



شکل ۲۷-۲- پروفیل غلظت در سیستمی مرکب از N رآکتور ***Mixed*** نسبت به یک رآکتور

اکنون رفتار سیستمی متشکل از N رآکتور ***Mixed*** هم اندازه را ازنظر کمی بررسی می‌نمائیم. تغییرات جرم ویژه را ناچیز فرض می‌کنیم، بنابراین $\varepsilon = 0$ و $t = \tau$.

واکنشهای درجه اول: موازنه جرم جسم A را در اطراف رآکتور i ام به صورت زیر برقرار می‌نمائیم:

$$\tau_i = \frac{C_0 V_i}{F_0} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_0 (X_i - X_{i-1})}{-r_i}$$

چون $\varepsilon = 0$ است رابطه اخیر را بر حسب غلظت نیز می‌توان نوشت:

$$\tau_i = \frac{C_0 \left[\left(1 - C_i / C_0\right) - \left(1 - C_{i-1} / C_0\right) \right]}{k C_i} = \frac{C_{i-1} - C_i}{k C_i}$$

یا

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k\tau_i$$

زمان پر شدن τ (یازمان متوسط اقامت t) درمورد تمام رآکتورهای هم اندازه به حجم V یکسان می‌باشد. بنابراین:

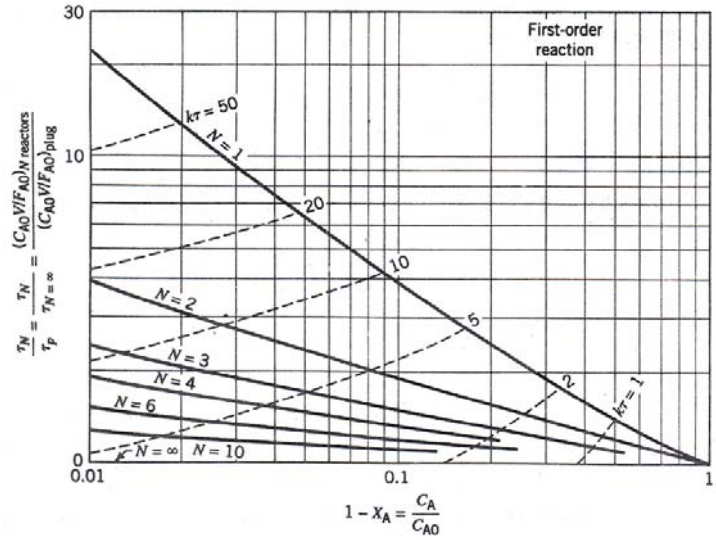
$$\frac{C_0}{C_N} = \frac{1}{1-X_N} = \frac{C_0}{C_1}\frac{C_1}{C_2}\ldots\frac{C_{N-1}}{C_N} = \left(1+k\tau_i\right)^N$$

پس از بازآرایی مجدد معادله برای تمام سیستم خواهیم داشت:

$$\tau_N = N\tau_i = \frac{N}{k}\left[\left(\frac{C_0}{C_N}\right)^{1/N} - 1\right] \qquad (۳)$$

وقتی $N \to \infty$ این معادله به رابطه‌ای برای رآکتور **Plug** تبدیل می‌گردد:

$$\tau_P = \frac{1}{k} ln \frac{C_0}{C} \qquad (٤)$$



شکل ۲۸-۲- مقایسه عملکرد سیستمی مرکب از N رآکتور **Mixed** هم اندازه با اتصال سری با یک رآکتور **Plug** در مورد واکنش درجه اول: $A \to R \quad , \quad \varepsilon = 0$

در حالتی که شدت و نوع خوراک یکسان باشد، محور عرضها مستقیماً نسبت $\frac{V_N}{V_P}$ را بدست می‌دهد.

با استفاده از معادلات (۳) و (٤) می‌توان عملکرد N رآکتور سری را با یک رآکتور ***Plug*** و یا با یک رآکتور ***Mixed*** منفرد مقایسه نمود. این مقایسه درمورد واکنشهای درجه اول که تغییرات جرم ویژه درآنها ناچیز می‌باشد در شکل ۲۸-۲ انجام شده است.

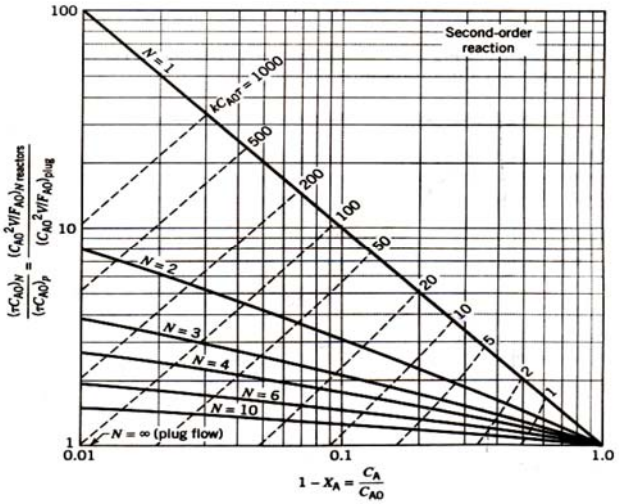
واکنشهای درجه دوم: می‌توان عملکرد یک سری از رآکتورهای ***Mixed*** را در مورد واکنش دو ملکولی درجه دوم درحالتی که هیچ یک از مواد واکنش‌دهنده در ازدیاد نباشند با روشی مشابه واکنشهای درجه اول ارزیابی نمود. بدین ترتیب برای N رآکتور سری خواهیم داشت.

$$C_N = \frac{1}{4k\tau_i}\left(-2+2\sqrt{-1...+2\sqrt{-1+2\sqrt{1+4C_0k\tau_i}}}\right)^{\}N} \qquad (٥)$$

در حالی که برای رآکتور ***Plug*** داریم:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 k\tau_P \qquad (٦)$$

نتایج در شکل ۲۹-۲ نشان داده شده‌اند.



شکل ۲۹-۲- مقایسه عملکرد سیستمی متشکل از N رآکتور ***Mixed*** هم اندازه سری با یک رآکتور ***Plug*** برای

واکنشهای درجه دوم ابتدایی به شکل

$$2A \rightarrow products$$

$$A + B \rightarrow products \qquad C_{A_0} = C_{B_0}$$

اگر میزان انبساط ناچیز باشد، در حالتی که ***rate*** و نوع خوراک یکسان فرض شود محور عرضها مستقیماً نسبت حجمها یعنی $\frac{V_N}{V_P}$ یا نسبت زمان ماندها $\frac{\tau_N}{\tau_P}$ را می‌دهد.

بعضی مواقع و برای واکنشهایی خاص از چند راکتور ***Mixed*** با اندازه متفاوت استفاده کرد. در این حالات تقدم راکتور کوچکتر به بزرگتر یا بالعکس اهمیت پیدا می‌کند. برای مشخص کردن ترتیب قرارگیری و نسبت اندازه‌های دو راکتور از روشهای ترسیمی استفاده می‌شود (بهترین نسبت اندازه های دو رآکتور ***Mixed*** پشت سرهم بستگی به سرعت واکنش و میزان تبدیل دارد). درحالت خاص واکنشهای درجه اول رآکتورهائی با اندازه های یکسان بهترین سیستم را تشکیل می‌دهد و بطور کلی می‌توان گفت درمورد واکنشهای با درجه $n>1$ رآکتور کوچکتر و برای $n<1$ رآکتور بزرگتر باید جلوتر قرار گیرد.

نمودارهائیکه بهترین نسبتهای اندازه های رآکتورها را برای مقادیر مختلف و میزانهای تبدیل متفاوت معین می‌نماید بوسیله ***Levenspiel, Szepe*** (۱۹٦٤) داده شده‌اند.

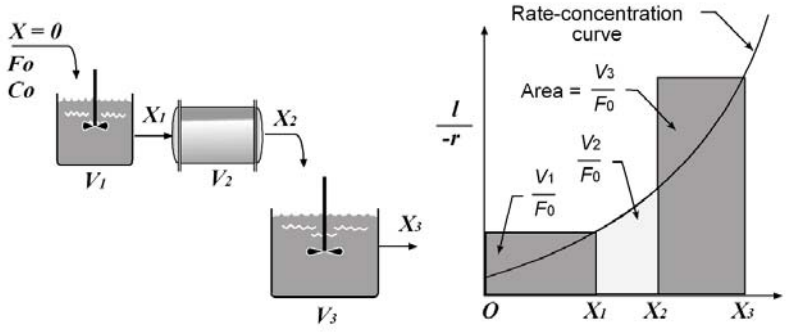
باتوجه به اینکه یک سیستم با حداقل اندازه ممکن بر سیستمی متشکل از رآکتورهای هم اندازه برتری چندانی ندارد لذا جنبه‌های اقتصادی همیشه استفاده از واحدهای هم اندازه را مورد تاکید قرار می‌دهد.

۳-۳-٦-۲- انواع متفاوت راکتورها با اتصال سری

سیستمی متشکل از یک رآکتور ***Mixed*** و سپس یک رآکتور ***Plug*** و بالاخره یک رآکتور ***Mixed*** دیگر را درنظر بگیرید، برای سه رآکتور می توانیم بنویسیم:

$$\frac{V_1}{F_0}=\frac{X_1-X_0}{(-r)_1}\ ,\ \frac{V_2}{F_0}=\int_{X_1}^{X_2}\frac{dX}{-r}\ ,\ \frac{V_3}{F_0}=\frac{X_3-X_2}{(-r)_3}$$

این روابط بصورت ترسیمی در شکل ۳۰-۲ نشان داده شده‌اند و از روی آن می‌توان میزان تبدیل کلی سیستم و یا تبدیلهای میانی را بدست آورد. دانستن میزان تبدیلهای میانی برای مشخص کردن نقش مبدلهای حرارتی بین واحدها ضروری می‌باشد.



شکل ۳۰-۲- روش طراحی رآکتورهای سری بطریق ترسیمی

بطور کلی برای معین‌کردن بهترین آرایش تعدادی از رآکتورهای کامل قواعدی عمومی وجود دارند که عبارتند از:

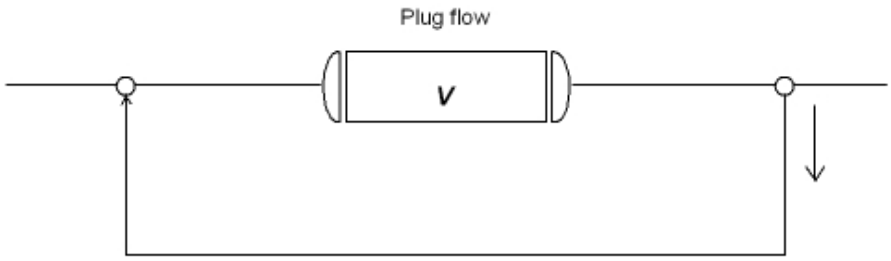
۱- برای واکنشهائیکه درآنها منحنی سرعت بر حسب غلظت صعودی است (هر واکنش درجه ***n*** ام، ***n>1***) رآکتورها باید بصورت سری به یکدگیر متصل شوند. اتصال باید به نحوی انجام گیرد که اگر منحنی سرعت- غلظت مقعر است (***n>1***) غلظت واکنشگرها زیاد و اگر منحنی محدب است (***n<1***) غلظت واکنشگرها تا حد امکان کم نگه داشته‌شود. مثلاً درمورد حالتی که درشکل ۱۲٤٦٥ نموده شده ترتیب اتصال واحدها وقتی که ***n<1*** است باید بصورت ابتدا رآکتور ***Plug*** بعد رآکتور ***Mixed*** کوچک وبالاخره رآکتور بزرگتر و وقتی ***n<1*** است راکتورها عکس حالت اول باید به یکدیگر متصل شوند.

۲- در مورد واکنشهائیکه منحنی سرعت غلظت آنها دارای یک حداکثر و یا حداقل است، آرایش واحدها بستگی به شکل منحنی، میزان تبدیل مطلوب و واحدهای موجود خواهد داشت و هیچ قانون سادهای را نمیتوان وضع کرد.

۳- مطالعه منحنی تغییرات $\frac{1}{-r_A}$ بر حسب C_A درمورد هر نوع واکنش و یا سیستم رآکتورها، راه سادهای برای بدست آوردن بهترین آرایش میباشد.

۷-۲- جریان برگشتی (Recycle)

برای افزایش بهره راکتور و بهبود شرایط واکنش در راکتورهای **Plug** میتوان بخشی از جریان خروجی را دوباره به ابتدای راکتور بازگرداند. میزان این جریان تحت عنوان نسبت جریان برگشتی شناخته میشود که عبارتست از : نسبت حجمی از مخلوط واکنش که به ورودی راکتور برگردانده میشود به حجم جریان خروجی. اگر R به سمت بینهایت میل کند، راکتور **Plug** رفتار **CSTR** نشان میدهد. شکل ۳۱-۲ نمایی شماتیک را از راکتور **Plug** به همراه جریان برگشتی نشان میدهد.



شکل ۳۱-۲

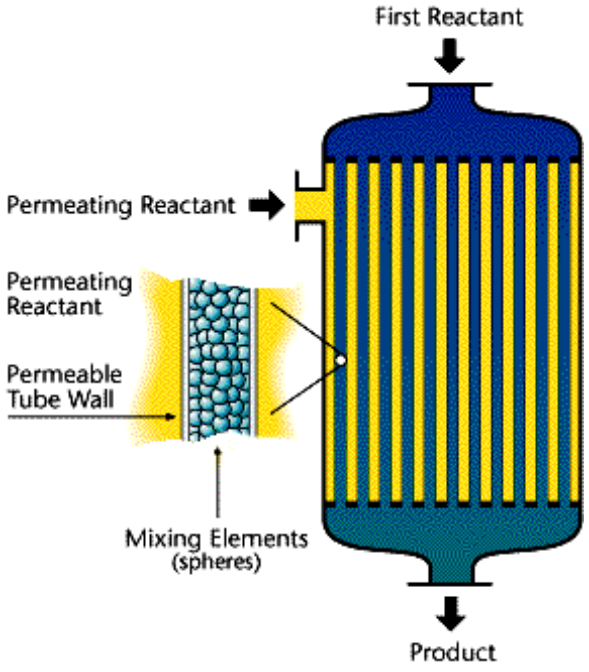
از معادله زیر میتوان برای محاسبه زمان ماند ظاهری این راکتور استفاده کرد:

$$\tau = \frac{C_{A_0} V}{F_{A_0}} = -(R+1)\int_{\frac{C_{AO}+RC_{AF}}{R+1}}^{C_{AF}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

۸-۲- راکتورهای بستر ثابت (*Fixed Bed Reactor*)

۱-۸-۲- مشخصات کلی

راکتورهای بستر ثابت در واقع همان راکتورهای لوله‌ای پرشده از دانه‌های جامد کاتالیزور هستند. واکنشهای ناهمگن از نوع گازی و کاتالیزوری دراین نوع راکتورها انجام می‌گیرد.از معایب این نوع راکتورها عدم کنترل حرارتی و مشکل جایگزینی کاتالیست بعد از غیر فعال شدن آنها می‌باشد. همچنین بعضی اوقات پدیده کانالیزه شدن مواد گازی در حین عبور از درون راکتور باعث کاهش زمان اقامت لازم برای انجام واکنش می‌شود که این خود یکی دیگر از محدودیتهای این نوع راکتورهاست.امتیاز این نوع راکتورها، درصدتبدیل بالای آن در واحد وزن کاتالیزور مصرف شده در مقایسه با سایر راکتورهای کاتالیزوری می‌باشد. قطر ذرات کاتالیست در حدود ۲/۵ میلیمتر می‌باشد.ستونی که در داخل آن پرکن قرار دارد علاوه بر بهبود دادن انتقال جرم بین فازها وتوسعه رفتار جریان پلاگ ، انتقال حرارت را نیز بهبود می‌بخشد.



شکل ۳۲-۲- راکتورهای بستر ثابت

روشهای بارگذاری کاتالیستها در داخل راکتورهای لوله‌ای بستر ثابت عبارتند از :

- یک بستر بزرگ تنها
- بسترهای چندگانه افقی
- چندین لوله پرشده در یک پوسته
- یک بستر تنها با لوله‌های جدا
- بسترها درپوسته‌های جداگانه

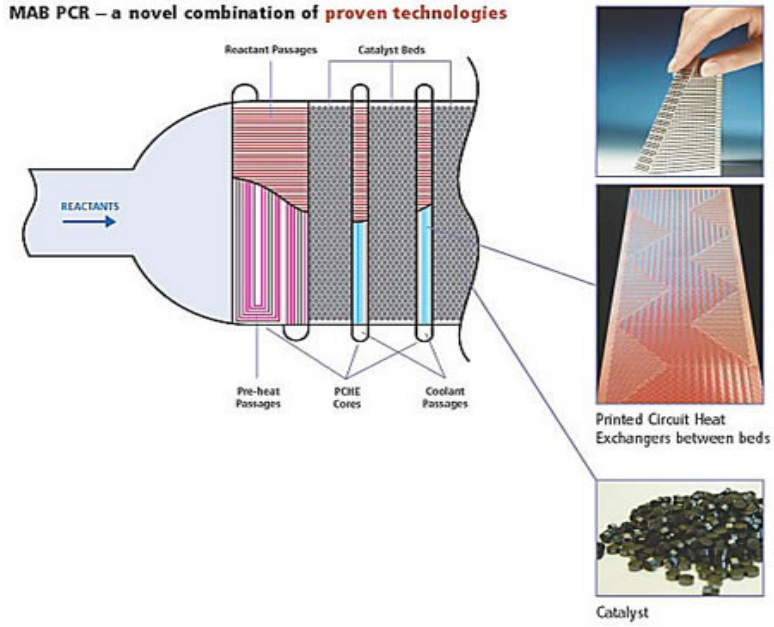
بسترهای بزرگ دارای تعداد اندکی متغیرها هستند و فقط نیاز به کنترل دما با افت حرارت مناسب داریم و همچنین به توزیع دوباره جریان برای کنترل افت فشار نیازمندیم. تعداد کمی واحدهای بستر ثابت هستند که نیازی به انتقال حرارت ندارند. فقط وقتی که حرارت واکنش کم باشد امکان متعادل کردن دمای ورودی وجود دارد تا فرآیند را آدیاباتیک در نظر بگیریم. بطور مثال دهیدروژناسیون بوتان به این روش انجام می‌شود.

۲-۸-۲- بسترهای ثابت یگانه (*Single Fixed Bed*)

این راکتور برای فرآیندهای آدیاباتیک یا زمانیکه قراردادن سطح انتقال حرارت دربستر امکان دارد، استفاده می‌شود. معمولاً انتقال حرارت با کاتالیستها در داخل لوله‌های کوچک نسبت به بیرون آنها بیشتر است. هیدروسولفوراسیون نفت خام یکی از کاربردهای این راکتورها در مقیاس صنعتی است. پر کردن کاتالیستها در داخل راکتور باید بطور یکنواخت صورت پذیرد تا ازایجاد کانال‌هایی که می‌تواند منجر به انتقال حرارت و درصد تبدیل ضعیف و همچنین صدمه به کاتالیست شوند، جلوگیری شود.

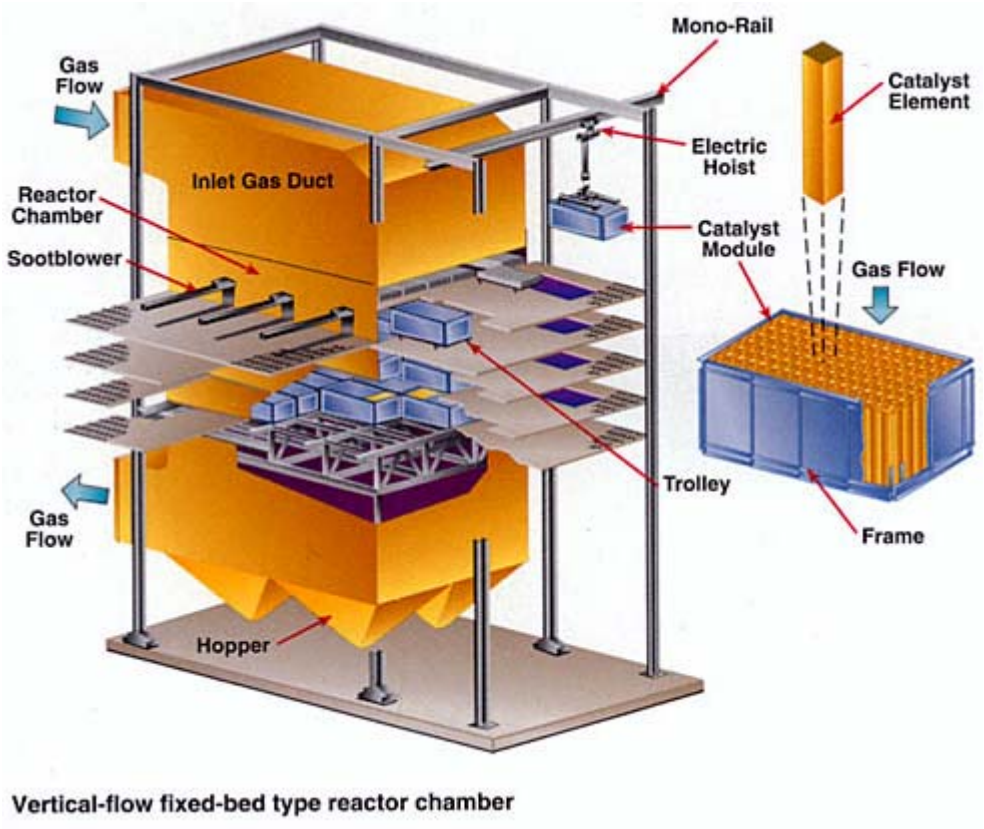
۳-۸-۲- بسترهای ثابت چندگانه(*Multiple Bed*)

این تجهیزات بوسیله مبدلهای داخلی بین بسترها و یا با پمپهای دوره‌ای قادر به کنترل دما می‌باشند. بطور مثال در تبدیل کننده‌های آمونیاک و SO_3 حدود ۵ تا ٦ بستر بطور سری برروبهم قرار دارد. اکسیداسیون فاز بخار پروپیلن به اسید اکریلیک (پروسه ***Sohio***) در دو بستر بیسموت و مولیبدین انجام می‌شود. اکسیداسیون اتیلن به اتیلن اکساید در دو مرحله با کاتالیستهای نقره انجام می‌شود.



شکل ۳۳-۲ - راکتور بستر ثابت چندگانه

برای کاربردهایی با ظرفیت بالا در یک واحد یگانه راکتورهایی با مسیرهای کوتاه انتقال و کاتالیست و فشار زیر ***atm*** ۲۰۰ مدنظر است.تأثیرات دمایی یک فاکتور مهم در طراحی راکتورها برای ایجاد سوختهای سنتزی حساب می‌شود. از راکتورهای بستر ثابت برای تبدیل اکتان سبک به گازولین در حضور هیدروژن استفاده می‌شود. در این راکتورها جریان می‌تواند شعاعی یا محوری باشد که جریان شعاعی به علت افت فشار کمتر آن ترجیح داده می‌شود.



شکل ۳٤-۲ – نمای شماتیک راکتور بستر ثابت چندگانه

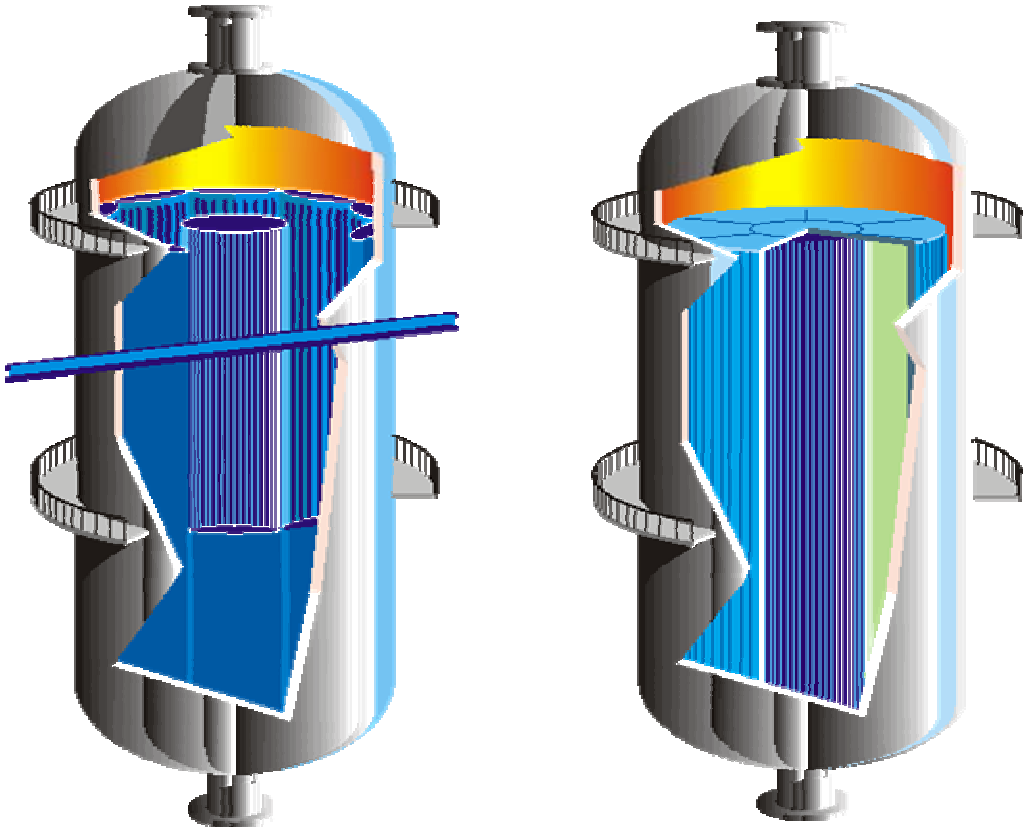
جریان سیال از میان راکتورهای بستر ثابت معمولاً به سمت پایین است. به جای غربالهایی برای نگهداری کاتالیست در ستون یک نگهدارنده با سایز متغیر از مواد داخلی راکتور قرار می دهند. بطوریکه در ابتدا و انتهای کاتالیستها سایز آنها بزرگتر بوده و باعث نگهداشتن کاتالیست در طول راکتور می‌شود.

مزایا	۱- رژیم جریان نزدیک به جریان پلاک بوده، بنابراین می‌توان درصد تبدیل بالا بدست آورد. ۲- افت فشار پایین می‌باشد. ۳- بعلت نوع جریان ایجاد ایجاد شده حجم سیال باقی مانده درسیستم اختلاط شعاعی زیاد بوده ودر نتیجه ایجاد کانال درسیستم کمتراست. ٤- می‌توان حجم زیادی کاتالیست به ازاءیک واحد سیستم بدست آورد.
معایب	۱- مقاومت نفوذ بین سیستم بالا است. ۲- در مقایسه با سیستمهای دیگر دارای انتقال حرارت وجرم نسبتاً پایین می‌باشد. ۳- جایگزین کردن کاتالیست مشکل بوده ونیاز به خارج کردن راکتور از سرویس دارد.

جدول ۱-۲- مزایا و معایب راکتورهای بستر ثابت

ریفورمینگ کاتالیستی، هیدرودسولفوراسیون،تبدیل‌کننده‌های آمونیک و زدودن ***NOx*** و بازیابی حلال وهمچنین ایزومریزاسیون نمونه‌هایی از پروسه‌هایی هستند که از راکتورهای کاتالیستی با غربالهای سیمی استفاده می‌کنند. اصولاً دو نوع راکتور جریان شعاعی برای این فرآیندها استفاده می‌شود که به دو دسته زیر تقسیم می‌شود:

- راکتوربا لوله‌های مرکزی ولوله‌های حلزونی شکل کناری
- راکتور با لوله مرکزی وغربالهای بیرونی



راکتور با جریان شعاعی نوع ۲ راکتور باجریان شعاعی نوع ۱

شکل ۳۵-۲ – دو نوع جریان راکتور

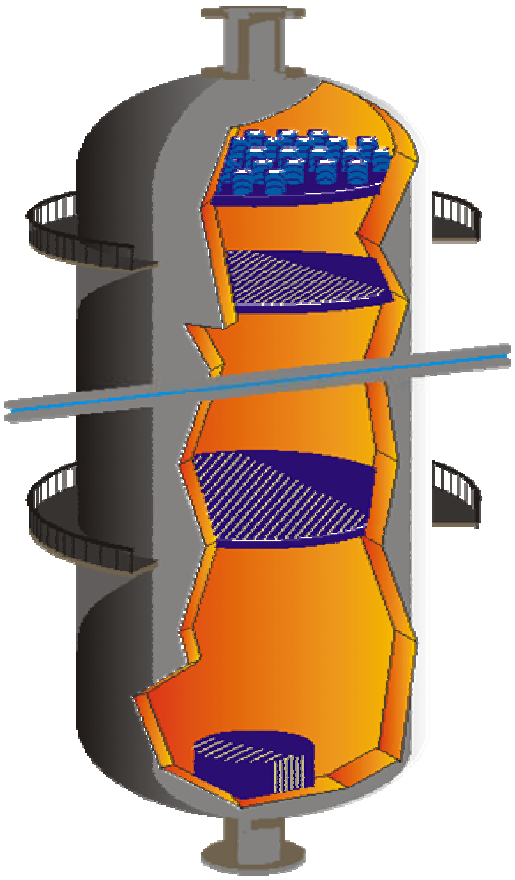
در هردو نوع این راکتورها بازده به سطوح داخلی غربالها بستگی دارد. دارا بودن سطوح تماس بالا باعث می‌شود که حجم بالای مایع و سطوح محافظ مؤثر بیشتری داشته باشیم.

نوع دوم راکتورهای باجریان روبه پایین یاروبه بالاست. که از غربالهای مسطح برای نگهداری محیط واکنش و یا کاتالیستها استفاده می‌کنند. از دیگر اجزایی که در این نوع راکتورها استفاده می‌شود می‌توان به قسمتهای زیر اشاره کرد:

- توزیع‌کننده‌های ورودی
- ***scale trap baskets***
- بستر فیلتری بالا
- صفحات نگهدارنده کاتالیست

- سبدهای پایینی

که بازده فرآیند بستگی به قسمتهای داخلی استفاده شده در راکتور دارد.

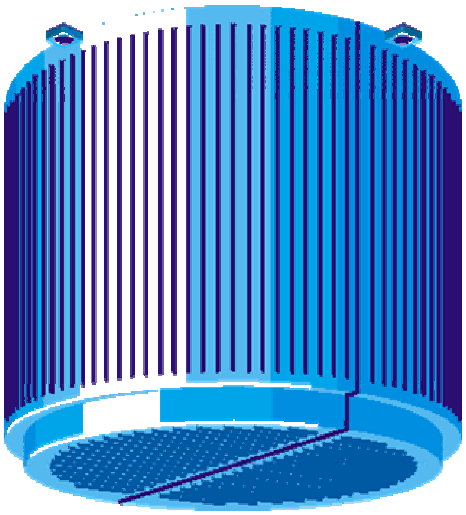


شکل ۳۶-۲ – راکتور با جریان رو به پایین

۴-۸-۲- توزیع کننده‌های ورودی

این توزیع‌کننده‌ها بصورت استوانه‌ای بوده ودارای سوراخهای محوری رو به پایین هستند. این توزیع کننده‌ها را برای سهولت عبور آنها از سوراخ ***manhole*** ازدوتکه یا بیشتر می‌سازند.

این توزیع کننده‌ها برای بهتر شدن ومؤثر بودن توزیع مایع در ورودی راکتور و همچنین برای نگهداری کاتالیستها در محل آن استفاده می‌شوند.



شکل۳۹- توزیع کننده ورودی

مزایا:

- انعطاف‌پذیری بالا در طراحی
- ساختمان مقاوم در برابر فشار ودمای بالای راکتور
- سطوح صاف ودر نتیجه افت فشار پایین

۵-۸-۲- سیستم توزیع و جمع‌آوری کننده (*distributor-collector*)

این سیستم در برجها و راکتورهایی که دارای بسترهای کاتالیستی یا کربن فعال یا رزینها هستند استفاده می‌شود تا محیط واکنش را برای بالا بردن بازده در داخل برج یا راکتور یکنواخت نگهدارند. اساساً یک توزیع‌کننده در بالای راکتور برای توزیع جریان خوراک ورودی در راکتور استفاده می‌شوند و یک جمع‌آوری کننده در پایین برج برای جمع کردن جریان خروجی در انتهای برج استفاده می‌شود.



شکل ۳۸-۲- توزیع کننده با لوله مرکزی

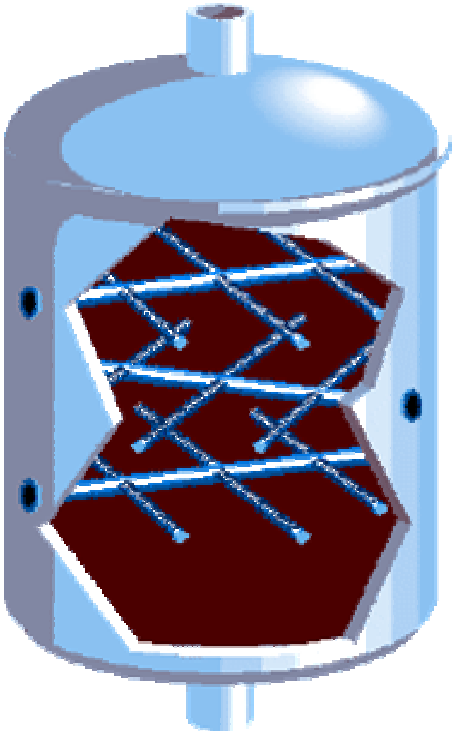
این توزیع‌کننده‌ها و یا جمع‌آوری کننده‌ها از لوله‌های سوراخ دار ساخته می‌شوند که دارای آرایشهای مختلفی هستند. در یکی از آرایشهای متداول، لوله‌های کوچکتر به یک لوله بزرگتر مرکزی متصل هستند و باعث توزیع سیال در کل سطح راکتور می‌شوند. در یک نوع دیگر در سیستم جمع آوری کننده لوله‌ها بصورت شکل یک ستاره به لوله اصلی وصل می‌شوند. این سیستمها در راکتورهای جریان روبه پایین محوری استفاده می‌شود.



شکل ٤١ - توزیع کننده ستاره‌ای شکل



شکل ٤٠-٢- محل قرارگیری‌جمع آوری کننده ستاره‌ای در مخزن



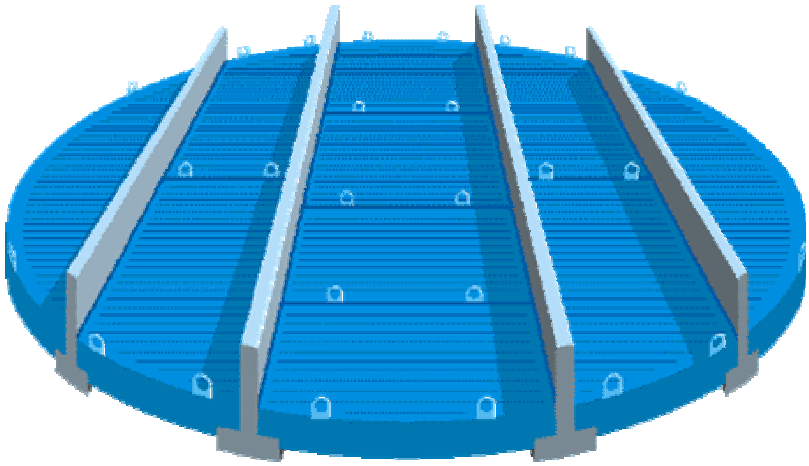
شکل ٤١-٢- آرایش قرارگیری توزیع و جمع‌آوری کننده

جمع‌آوری کننده خارجی	توزیع کننده بخار- مایع
	
	
	

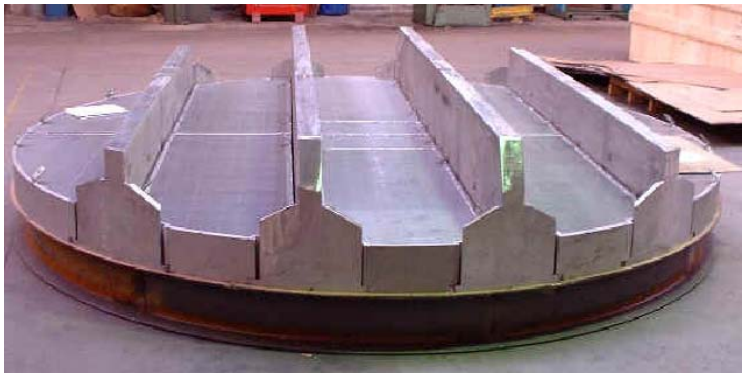
شکل ۴۲-۲- انواع توزیع کننده

۶-۸-۲- نگهدارنده‌های کاتالیست

نگهدارنده‌های کاتالیست از بخشهای صفحات مشبک یا صفحات مشبک بهم جوش داده شده ساخته می‌شوند. این صفحات توسط میله‌ها یا فریمهایی تقویت می‌شوند که باعث پایداری و مقاومت آنها در مقابل وزن کاتالیستها وهمچنین وزن و جریان سیال عبوری می‌شود. این صفحات برای نگهداشتن سیستم واکنشی در محل و همچنین برای کاهش افت فشار درطول راکتور استفاده می‌شوند. این صفحات در راکتورهای جریان محوری با جریان رو به بالا و یا روبه پایین استفاده می‌شوند.



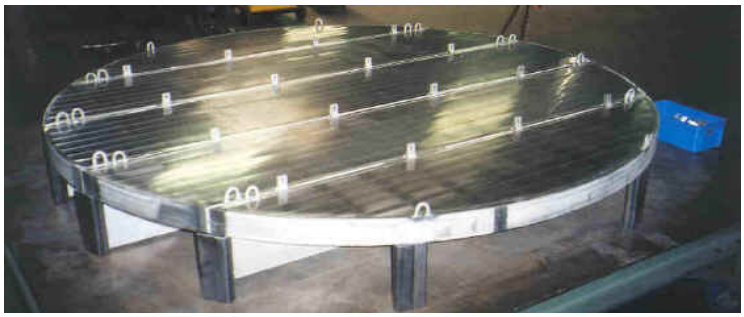
شکل ۴۳-۲- نگهدارنده کاتالیست



Catalyst support grid with beams



Catalyst support grid with beams with anti-buckling combs

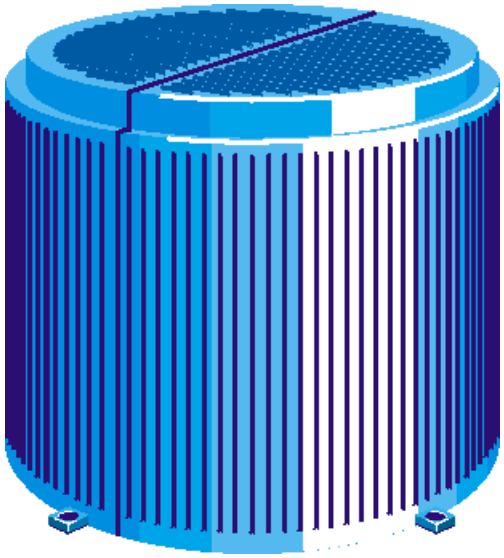


Catalyst Support Grid with reinforcement beams underneath the screen surface

شکل ٤٤-٢- نگهدارنده‌های کاتالیست

۷-۸-۲- سبدهای زیرین نگهدارنده کاتالیست

این سبدها برای ماکزیمم کردن جریان وهمچنین نگهداشتن کاتالیستها درداخل راکتور استفاده می‌شوند.



شکل ٤٥-٢- سبد زیرین نگهدارنده کاتالیست

این سبدها از استوانه‌های مشبک ساخته می‌شوند که دارای سوراخهای رو به پایین و محوری هستند که حتی می‌توانند با صفحاتی با سوراخهای محوری ساخته می‌شوند.که برای راحتی قرار دادن آنها در داخل راکتور و همچنی عبور آنها از ***manhole*** از دو یا چند قسمت ساخته می‌شوند.



A bottom basket made out of 3 pieces, axial slots



A series of bottom baskets for different reactors



A bottom basket in one piece, having radial slots.

شکل ٤٦-٢- سبدهای زیرین نگهدارنده کاتالیست

در واحدهای آرماتیک رآکتورهای متعددی بکار گرفته شده است. هر کدام از این رآکتورهـا واکـنش خاصی را صورت می‌دهند که در روند بدست آوردن محصول نهایی اهمیت خاص خود را دارند. به

عنوان مثال میعانات گازی بعد از جداسازی تفکیک و حذف ناخالصیها به بخش ***Catalytic reforming*** ارسال می‌شوند تا آروماتیکهای سبک تولید شوند.

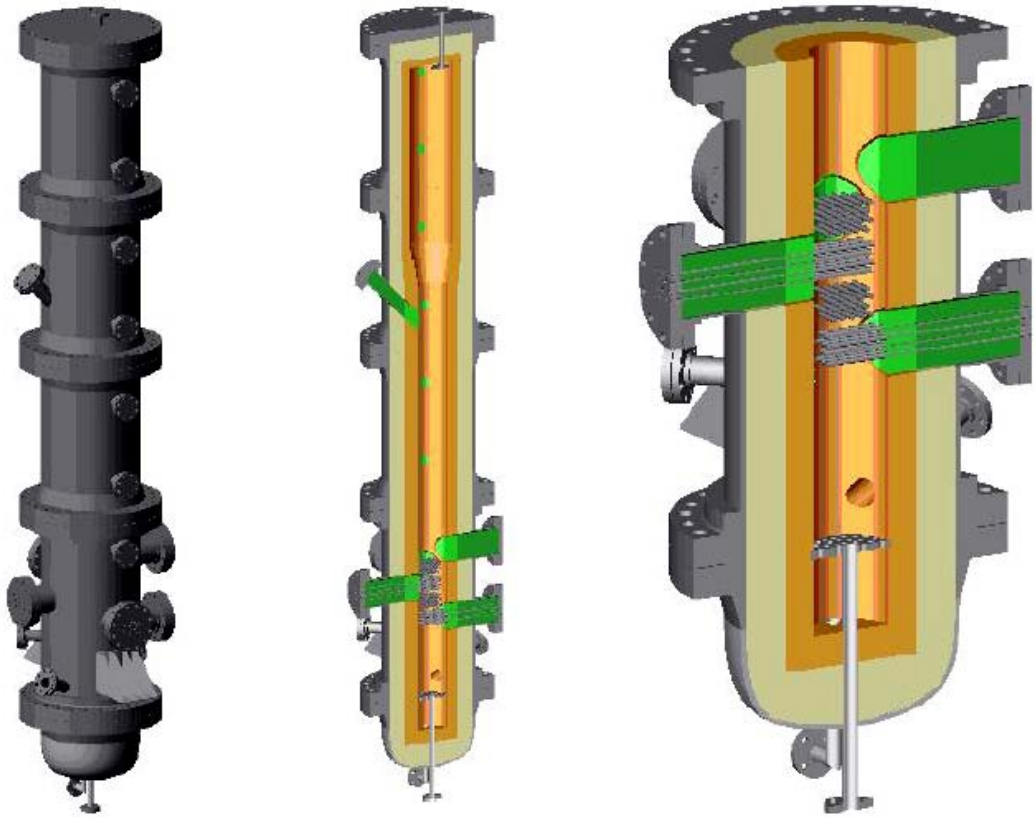
از راکتورهای مهم دیگر در این واحد می‌توان به رآکتور ***disproportionation*** اشاره کرد که مخلوط هیدروژن، آروماتیکها و پارافینها را به مخلوط زایلنها تبدیل می‌کند. این رآکتور از نوع ***fixed bed*** است. اما ورودی جریانها ۳۷۵ ℃ و خروجی ۳۹۰ ℃ است و فشار در حدود ۳۰***bar*** کنترل می شود. این واکنش گرما زاست پس رآکتور بصورت آدیا باتیک عمل می کند.

واکنش مهم دیگر در رآکتورهای ***fixed bed*** ایزومریزاسیون انجام می‌شود. در این رآکتورها خوراک ورودی که شامل مخلوط زایلنها و اتیل بنزن است به پارازایلن تبدیل می‌شود. به اینصورت که در رآکتور ایزومریزاسیون اتیل بنزن، این ماده به اورتو زایلن تبدیل شده و به همراه جریان مخلوط اورتو، متا و پارازایلن به رآکتور ایزومریزاسیون پارازایلن ارسال می‌شود و در این راکتور اورتو و متازایلن تا حد ممکن به پارازایلن تبدیل می‌شوند.

۹-۲- راکتورهای بستر سیال (*Fluidized Bed Reactor*)

۹-۲-۱- مشخصات کلی

این راکتورها رفتاری مابین راکتورهای ***CSTR*** و راکتورهای لوله‌ای دارند.این راکتورها از دسته راکتورهای کاتالیزوری هستند. اگرچه محتویات داخل راکتور ناهمگن هست ولی بخوبی با هم مخلوط شده و باعث توزیع یکنواخت دما در نقاط مختلف می‌شود. بدلیل توزیع مناسب حرارت در داخل این راکتورها مشکل نقاط داغ وجود ندارد.



Fluidized bed gasification reactor, reactor cutaway and close-up of lower section cutaway showing the distribution plate (bubble caps not installed) and heater tube bundles. The internal cyclone is not shown in the figure.

شکل ٤٧-٢- نمای داخلی راکتور بستر سیال

اگر یک سیال از میان بستر ذرات جامد بسیار ریز عبور کند، در سرعتهای پایین سیال، سیال از میان فضای خالی بین ذرات عبور می‌کند بنابراین یک بستر ثابت بوجود می‌آید. با افزایش سرعت جریان، ذرات جامد حرکت می‌کنند و در برخی نواحی حرکت جامد با لرزش همراه خواهد بود که در اینگونه موارد یک بستر ***expanded bed*** بوجود می‌آید. در سرعتهای بسیار بالای سیال تمام ذرات جامد به حرکت درمی‌آیند بطوریکه با حریان مایع یا گاز بصورت معلق در داخل سیال در می‌آیند.

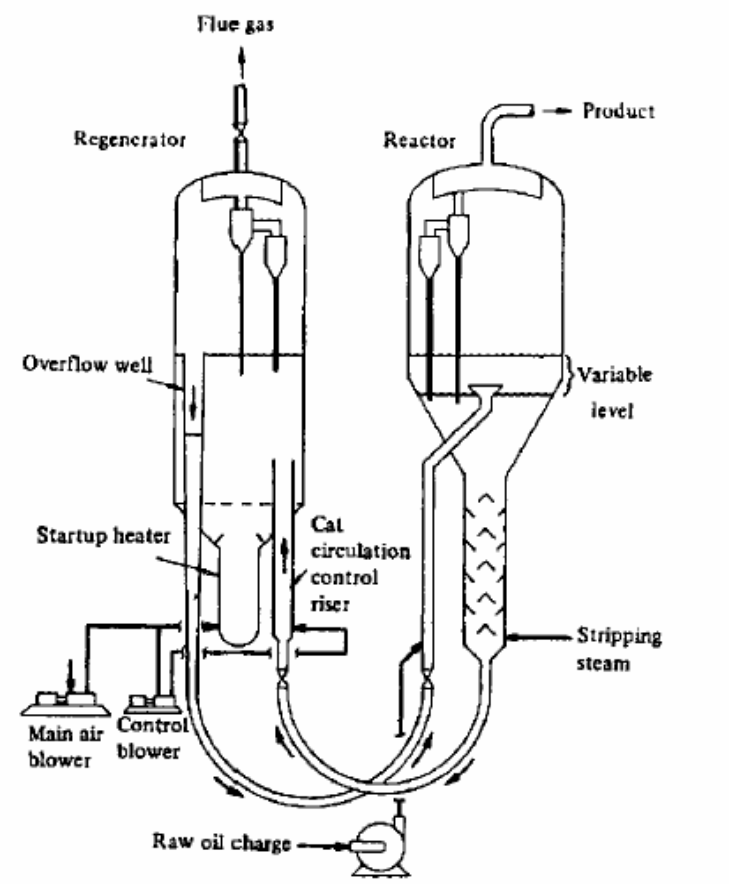
از مشخصات این نوع راکتورها می‌توان به پروسه کردن خوراکهای ورودی به تعداد زیاد و بعضاً جامد اشاره کرد. بدلیل ظرفیت بالا، کنترل حرارتی و جرمی خوب این نوع راکتورها کاربردهای صنعتی زیادی پیدا کرده‌اند. این راکتورها بطور گسترده‌ای در واکنش گازها با سطوح کاتالیستی که

این کاتالیستها بر پایه ذراتی مانند سیلیکا نشانده شده بکار می‌رود. از امتیازهای برجسته این راکتورها سهولت احیاء و جایگزینی کاتالیزور می‌باشد که علیرغم قیمت بالای ساخت آن بدلیل عدم نیاز آن به احداث واحد جداگانه کاتالیزور دارای توجیه اقتصادی هستند.

این راکتورها اصولاً تجهیزاتی هستند که جامداتی با اندازه‌های بسیار ریز با یک سوسپانسیون سیال تماس برقرار می‌کنند. جامداتی که با مایعات سیالی می‌شوند ***Slurry*** نامیده می‌شوند. بطور مثال در راکتور گلابی شکل واحد ***LLDPE*** گاز اتیلن از پایین وارد راکتور شده و بعد از رسیدن به دانسیته مورد نظر بصورت ***Slurry*** خارج و خشک می‌شود.

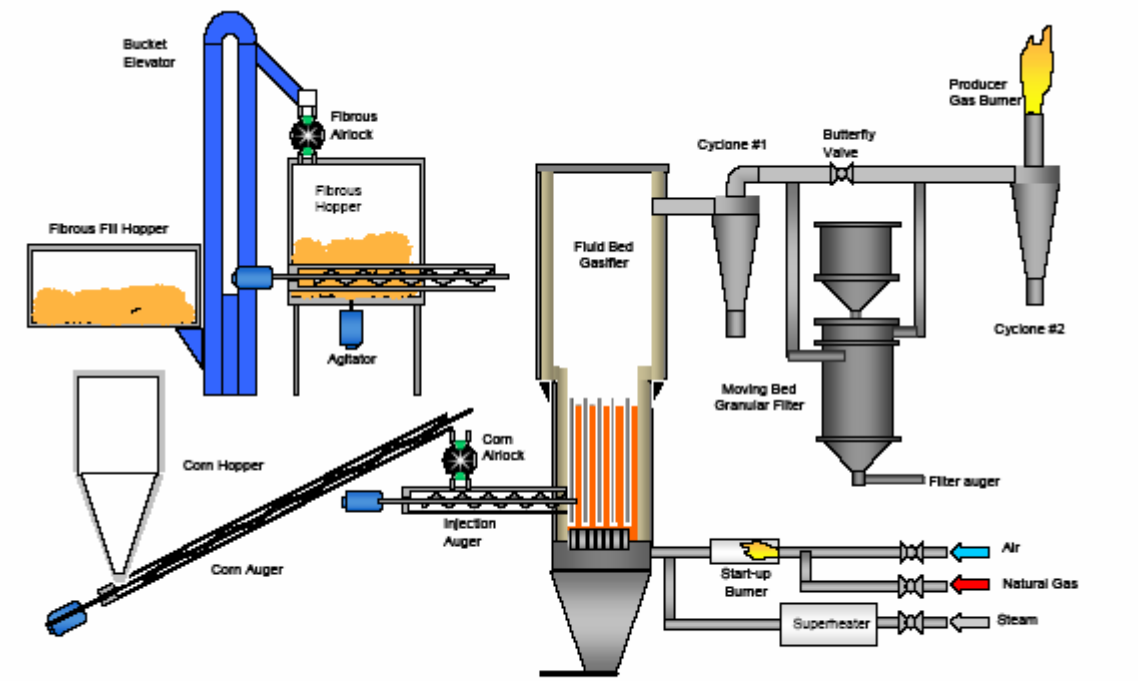
مخلوط سه فاز سیالی شده در برخی فرآیندهای مایع‌سازی زغالسنگ و پروسه‌های پتروشیمی بکار می‌رود. در فاز سنگین یک بستر کاملاً مشخص بدست می‌آید. یکی از بیشترین کاربردهای ***fluidization*** به کراکینگ اجزاء نفت خام برمی‌گردد. چون کاتالیست در چند دقیقه مسموم می‌شود، بنابراین آن را بین نواحی واکنش و نواحی بازیابی سیرکوله می‌کنند. یک جریان ***stripper*** برای زدودن نفت جذب شده قبل از اینکه کاتالیست آتش بگیرد وجود دارد. مکانیسم تماس بین کاتالیست و گاز در یک بستر سیال بسیار پیچیده است و با فاکتورهای طراحی بخوبی اصلاح نشده است. در خود بستر، حبابهای بزرگ با قطرهای در حدود یک فوت یا بیشتر تشکیل می‌شود و با ذرات کاتالیست برخورد می‌کنند و بالاتر از سطح بستر و قبل از ورودی کاتالیست در یک سیکلون جمع آوری می‌شوند، واکنش درفاز رقیق جریان پلاگ ایجاد می‌کند در حالیکه حتی رفتار فیزیکی بسترهای سیالی شده بخوبی شناخته نشده‌است، طراحی چنین راکتوری براساس مدلهای آزمایشگاهی نسبتاً بزرگ انجام می‌شود.

اندازه ذرات در این فرآیندها اغلب کمتر از ۰٫۱***mm*** است ولی ذرات کوچکتر مشکلاتی را در بازیابی ذرات کاتالیست ایجاد می‌کنند. از معایب آنها می‌توان به سختی جمع‌آوری و همچنین ایجاد ***back mixing*** اشاره کرد که برای کاهش آنها از بافلها استفاده می‌کنند.



شکل ۴۸-۲- نمای شماتیک از راکتور بستر سیال

در راکتورهای بستر سیال سیستم گردشی در سیستم بوجود می‌آورند. گاز را به داخل یک لوله ***U***- شکل که دو بستر را به هم مربوط می‌کند وارد می‌کنند و این باعث می‌شود که اختلاف فشاری در دو بازوی لوله بوجود آید که باعث حرکت ذرات از بستر اول به سمت بستر دوم می‌شود. ترکیب دو لوله ***U***- شکل باعث کامل شدن گردش ذرات بین دو بستر می‌شود. سیستم گردشی با تغییر در مقاومت اصطکاکی وهمچنین اختلاف فشار کنترل می‌شود که این کار توسط ***Slide valves*** و یا باتغییر در دانسیته متوسط جریان در قسمتهای مختلف انجام می‌شود.



شکل ۴۹-۲- نمای کلی از راکتور بستر سیال

برای عملکرد درست سیستم گردشی و جریان‌های دیگر جامدات ذرات باید بطور مداوم در حالت سوسپانسیون در سیستم باشند. درغیراینصورت ته‌نشینی ذرات می‌تواند باعث گرفتگی خطوط لوله و درنتیجه ***shut down*** کامل سیستم شود. بنابراین نکات زیر باید در نظر گرفته شود:

- تزریق گاز باید مناسب باشد.

- نواحی لوله که قابلیت ته‌نشینی و گرفتگی لوله‌ها را دارند باید ازسیستم خارج شوند.

- مراحل ***shut down*** و ***start up*** دوباره باید قابل اجرا باشند.

این سیستم اغلب برای واکنشهای فاز گازی که با ذرات کاتالیست انجام می‌شود، مورداستفاده قرار می‌گیرد. جریان کاتالیست بطور مداوم و آهسته بین دو قسمت راکتور و ***regenerator*** می‌باشد. بطور مثال در راکتور ***MTBE*** بندر امام خمینی از چنین سیستمی استفاده می‌شود. بعلت ظرفیت گرمایی بالای ذرات جامد ممکن است که سیرکولاسیون بین دو بستر باعث انتقال گرما ویا حتی

هدر رفتن گرما شود. بنابراین در واکنشهایی که بشدت گرمازا بوده یا گرماگیر هستند سرعت انتقال بین دو بستر فقط براساس مسموم شدن کاتالیست نیست بلکه باید دستیابی به دمای مناسب در راکتور و ***regenerator*** در نظر گرفته شود.

رفتار سیال مانند جامدات با سرعت بالای آنها انتقال راحت و تماس مناسب آنها با گاز مهمترین خصوصیات این نوع راکتورها هستند که باعث می‌شود در صنعت مورد استفاده قرار گیرند.

۲-۹-۲- مزایای راکتور بستر سیال برای عملیات صنعتی

- حرکت سیال مانند و نرم ذرات جامد اجازه می‌دهد که فرآیند پیوسته را بطور اتوماتیک کنترل کرد.
- اختلاط سریع جامدات منجر به شرایط ایزوترمال در راکتور می‌شود که باعث می‌شود فرآیند به راحتی و سریع کنترل شود.
- بعلاوه در کل ستون جامداتی که بخوبی مخلوط شده‌اند، ایجاد یک ***flywheel*** در حال حرکت می‌کنند که از تغییرات سریع دما جلوگیری می‌کند که باعث می‌شود تغییرات سریع در شرایط فرآیند را آهسته‌تر کند و بنابراین کم کردن دما در واکنشهای گرمازا راحت و مطمئن باشد.
- سیستم گردشی جامدات بین دو بستر این امکان را فراهم می‌کند که مقدار زیادی گرما به سیستم اضافه شده و یا از سیستم خارج شود.
- برای فرآیندهایی درمقیاس بزرگ قابل اجراست.
- انتقال گرما و جرم و همچنین واکنش بین جامد و گاز در این راکتورها نسبت به راکتورهای دیگر بیشتر است.

- سرعت انتقال گرما بین بستر سیال ویک شیئ غوطه‌ور بالا بوده، بنابراین مبدلهای حرارتی بین بسترهای سیال سطوح انتقال حرارت کوچکی به نسبت نیاز دارند.

۳-۹-۲- معایب راکتور بستر سیال برای عملیات صنعتی

- برای بسترهایی که حبابهای گاز در آن تشکیل می‌شود توزیع جریان گاز مشکل بوده وهمچنین تقسیمات بزرگ آن نسبت به جریان پلاگ باعث تماس نامؤثر بین سیال وجامد می‌شود.این مسئله هنگامیکه درصد تبدیل بالای گاز و یا انتخاب‌پذیری بالای واکنش‌های میانی لازم باشد، جدی‌تر است.
- اختلاط سریع ذرات جامد باعث زمان باقی ماندن غیریکنواخت و عملکرد ضعیف مخصوصاً درصد تبدیلهای بالا می‌شود. برای واکنشهای کاتالیستی، حرکت ذرات متخلخل جامد که با گازها بطور مداوم واگنش می‌دهند، منجربه ***back mixing*** واکنشگرگازی شده، بنابراین بازده و عملکرد را کاهش می‌دهد.
- بعضی از ذرات جامد در سیستم خرد شده و بصورت معلق درمی‌آیند، بنابراین باید جایگزین شوند.
- خوردگی لوله‌ها و ستونها که دراثر حرکت جامدات بوجود می‌آید می‌تواند جدی باشد.
- برای فرآیندهای غیرکاتالیستی در دمای بالا،کلوخه شدن و ته‌نشین ذرات جامد ممکن است باعث نیاز به کم کردن دمای فرآیند شود، بنابراین باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود.

۴-۹-۲- انواع توزیع کننده ***(Distributor)***

توزیع کننده‌ها را می‌توان با توجه به طرح و هندسه و ساختار آنها و یا خصوصیات اصلی و طبیعت سیال مانندشان تقسیم‌بندی کرد.

بیشترین توزیع‌کننده‌های مورد استفاده در آزمایشگاه از نوع متخلخل(***porous***) می‌باشد که از فلز یا سرامیک ساخته می‌شود. یک چنین توزیع‌کننده‌هایی بطور معمول در راکتورهای صنعتی استفاده می‌شود. زیرا ارتفاع ، افت فشار وهمچنین مسائل وابسته به آنها برای ایجاد تخلخل و سطوح جریان آزاد مایع مشکل‌ساز می‌باشد. تولید صفحات متخلخل قطور با جوش دادن قطعات کوچکتر ایجاد نقاط غیرفعال در روی توزیع‌کننده می‌کند. علیرغم این معایب، این نوع توزیع کننده‌ها از طرف بیشتر مهندسین ترجیح داده می‌شوند.درمطالعات آزمایشگاهی این نوع توزیع کننده نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا آنها جریان نزدیک به جریان ایده‌آل ایجاد می‌کنند. برخی از توزیع‌کننده‌های جایگزین توزیع‌کننده‌های متخلخل، صفحات مشبک سیمی یا صفحات پوشیده با فیلتر هستند که در چندین لایه برای ایجاد صفحات مناسب استفاده می‌شوند.

توزیع‌کننده‌های مشبک (***perforated-type***) را می‌توان بعنوان یک صفحه مشبک در واحدهایی با قطرکم استفاده کرد. در برخی موارد باید از محافظهای زیرین***(support)*** استفاده کرد یا اینکه از دو صفحه که یکی بعنوان محافظ است درزیر دیگری استفاده شود.

به علت انبساط حرارتی، صفحات دچار انحناء می‌شوند. برای چنین مواردی از صفحات ناودیس یا طاقدیس استفاده می‌کنند که البته برای توزیع یکنواخت سیال سوراخهای آنها تنظیم شوند.

اگرچه توزیع‌کننده‌های چندسوراخه(***multihole***)دارای معایبی هستند ولی بعلت اینکه شرایطی نزدیک شرایط ایده‌آل ایجاد می‌کنند آنها را ترجیح می‌دهند. توزیع‌کننده‌های چندفیلتره (***multifilter***)

و چند نازل (***multinozzle***) و ***(bubble cap)*** از پایین ریختن ذرات جلوگیری می‌کنند. بنابراین می‌توان از آنها در بسترهای عمیق و بزرگ استفاده کرد.

جاییکه گاز ورودی باید پیش‌پردازش شده یا پیش‌اختلاط شود باید از توزیع‌کننده‌های نوع(***sandwiched-type***) و در واحدهای بزرگ از توزیع‌کننده‌های مشبک لوله‌ای (***pipe grid***) استفاده کرد.

bubble cap



Internal liquid distributor

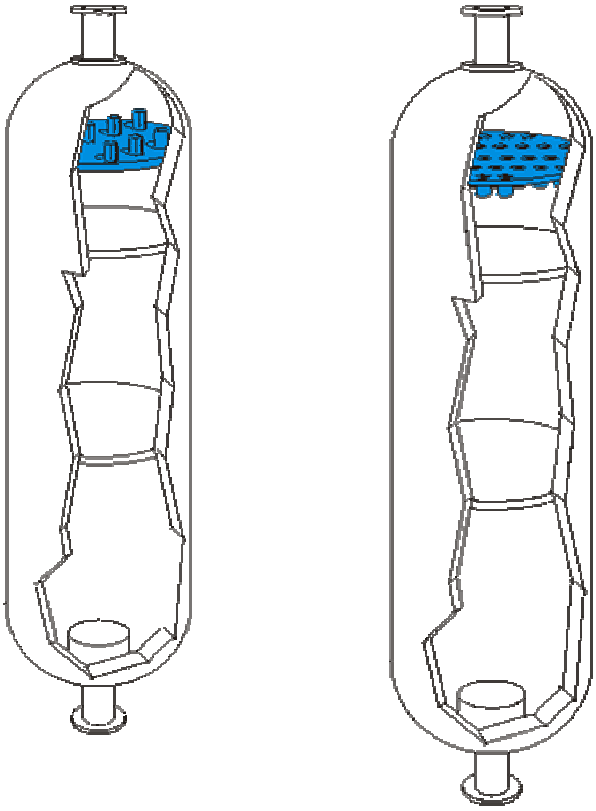


شکل ۵۰-۲- انواع توزیع کننده

توزیع‌کننده نوع ***nipple-type*** می‌تواند یک جایگزین مناسب برای توزیع‌کننده‌های ***orifice_type*** و ***multihole*** باشد. زیرا از نظر اقتصادی می‌توان آن را مقرون به صرفه تولید کرد. همچنین افت فشار را می‌توان در آنها براحتی کنترل کرد. همچنین توزیع‌کننده ***heat resistance*** اجازه می‌دهد که مایع

خنک کننده از میان توزیع‌کننده عبور کند وصفحه توزیع‌کننده را از شکهای حرارتی محافظت کند.

انواع ***screw-type*** براحتی تولید شده و می‌توانند انتخاب مناسبی‌به جای ***bubble cap*** باشند.



شکل ۵۱-۲- نمایی از قرار گرفتن توزیع کننده در راکتور

یک روش برای توزیع گاز-مایع در بستر ثابت یا سیال این است که مایع را بطور کامل از گاز اشباع کنیم، سپس آن را درمیان بستر توزیع کنیم. یک روش دیگر این است که ابتدا گاز در مایع توزیع شده که در قسمت زیرین توزیع‌کننده مایع انجام می‌شود. سپس مایع را که دارای حبابهای گاز می‌باشد، به داخل بستر بفرستیم .

فصل سوم: نرم افزارهایی برای محاسبه شرایط راکتور

هدف:

آشنایی با نحوه مدلسازی راکتور شیمیایی

۱-۳- مقدمه

در هر واحد عملیاتی، پارامترهای مختلف عملیاتی مانند دما، فشار، آنالیز خوراک، غلظت ناخالصی همراه خوراک و..... بر بازده فرآیند و عملکرد دستگاهها تاثیر می‌گذارند. شرایط عملیاتی مذکور بر درصد تبدیل مواد در راکتورها نیز تاثیر می گذارند. کنترل راکتورها در دمای پایین، باعث افزایش تولید محصول در واکنش های گرمازا می شود و در مورد واکنش های گرماگیر برعکس می باشد. تغییرات دما و فشار طبق اصل لوشاتلیه بر واکنش های تعادلی تاثیر می‌گذارد به نحوی که این تغییرات، واکنش را به سمت حذف آنها هدایت می‌کند. به همین دلیل فشار راکتورهای سنتز آمونیاک، متانول و اوره و همچنین دمای ***Primary and Secondary Reformers*** در واحد آمونیاک و ***Reformer*** در واحدهای تولید هیدروژن و متانول بالا است.

یکی از مهمترین مواردی که برای پرسنل قسمت های بهره برداری، مهندسی و فرآیند واحدهای صنعتی مطرح است، تعیین تاثیر تغییر شرایط عملیاتی بر فرآیندها می‌باشد. به این کار پیش‌بینی ***(Prediction)*** می‌گویند. در راکتورها، پیش بینی مقدار محصول خروجی از راکتورها در شرایط مختلف عملیاتی مورد نظر می‌باشد.

به این منظور، باید از نرم افزارهای رایج مهندسی شیمی مانند ***ASPEN , HYSYS*** و.... استفاده نمود یا این راکتورها را از لحاظ سینتیکی یا ترمودینامیکی مدل کرد.

گروه پژوهشی " دانشگران صنعت پژوه ***DSP Research Co.***" به منظور آموزش مفهوم پیش بینی فرآیندها، راکتورهای زیر را با استفاده از روش بهینه سازی انرژی آزاد گیبس مدل نموده که نرم افزار های آنها نیز ارائه شده اند:

- ✓ راکتور تولید گاز سنتز واحد متانول ***Reformer***

- ✓ راکتورهای ***High and Low temperatures shift*** واحد آمونیاک
- ✓ راکتور سنتز متانول
- ✓ راکتور سنتز آمونیاک ***Convertor***
- ✓ راکتور متانایتور ***Methanator*** واحد آمونیاک

در ***CD*** ضمیمه این جزوه، فایل های ***Word, PDF, Power Point***، ***Folders*** بنامهای ***Programs, Pictures*** ارائه شده‌اند که در ***Pictures*** تصاویر و فایل های ***Flash*** و در ***Programs*** فایل های اجرایی (***exe***) نرم افزار و سه فایل ***Dll*** دیده می‌شوند.

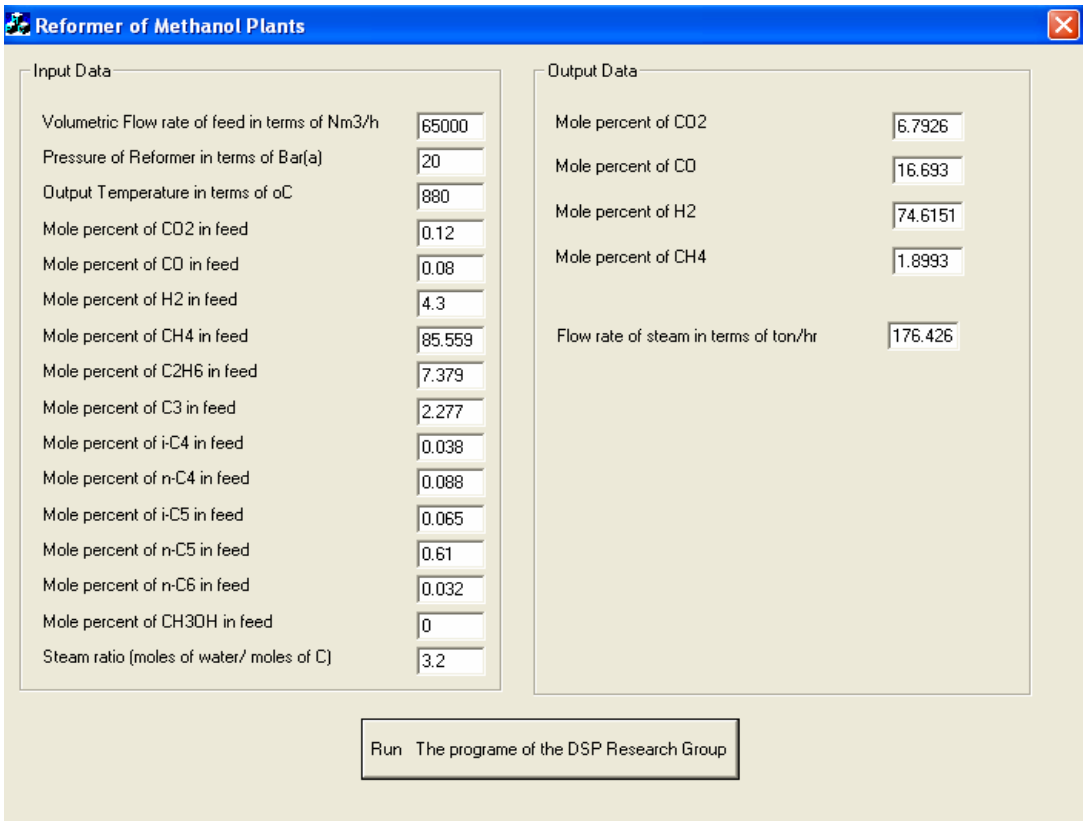
اگر این برنامه ها در کامپیوتری اجراء شوند که ***Compiler VC++*** در آن نصب نشده باشد، فایلهای ***exe*** اجراء نخواهد شد و در صورتی می توان از آنها استفاده نمود که سه فایل ****.DLL*** زیر به همراه آنها کپی شود:

- ✓ ***MFC42D.DLL***
- ✓ ***MFCO42D.DLL***
- ✓ ***MSVCRTD.DLL***

بنابراین توصیه می گردد که ***Programs*** را در ***Drive*** مورد نظر کپی کنید. روش استفاده از برنامه های ارائه شده به صورت زیر می‌باشد:

Reformer -۳-۲

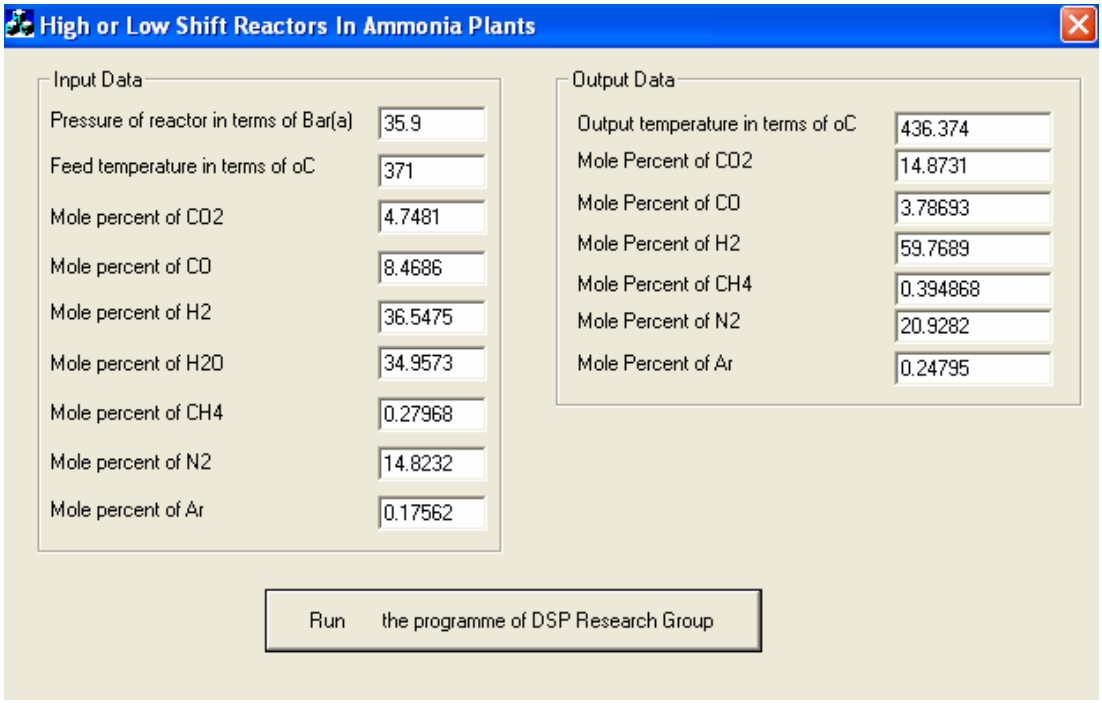
در این برنامه، راکتور ***Reformer*** مدل سازی شده است. این راکتور در واحدهایی که گاز سنتز تولید می‌شود مانند متانول، آمونیاک، هیدروژن پالایشگاهی و ... وجود دارد. در این برنامه ***User*** توانایی تغییر شرایط مختلف فرآیندی مانند دما، فشار، آنالیز خوراک، ***Steam Ratio*** و ... را دارد.



تمرین: اثر افزایش درصدی ***Steam ratio*** را بر کسر مولی دی‌اکسید کربن خروجی بررسی کنید.

۳-۳- *HLST and HLST-dry*

در برنامه ***HLST*** واحدهایی مانند آمونیاک، ***High and Low Temperature Shift Reactors*** هیدروژن پالایشگاهها و ... مدل سازی شده‌اند. در این راکتورها، گاز ***CO*** به ***CO_2*** تبدیل می‌شود. به همین دلیل این راکتورها در واحد متانول وجود ندارد. برای استفاده از این برنامه، باید درصد مولی آب را نیز وارد نمود. در حالیکه آنالیزی را که آزمایشگاه برای جریان خروجی از ***Secondary Reformer*** و خوراک ***HTSC*** اعلام می دارد، آنالیز خشک بوده و مقدار آب فقط در ***PFD*** ارائه شده است. به همین دلیل باید از برنامه ***HLST- dry*** استفاده نمود که مشابه ***HLST*** است.



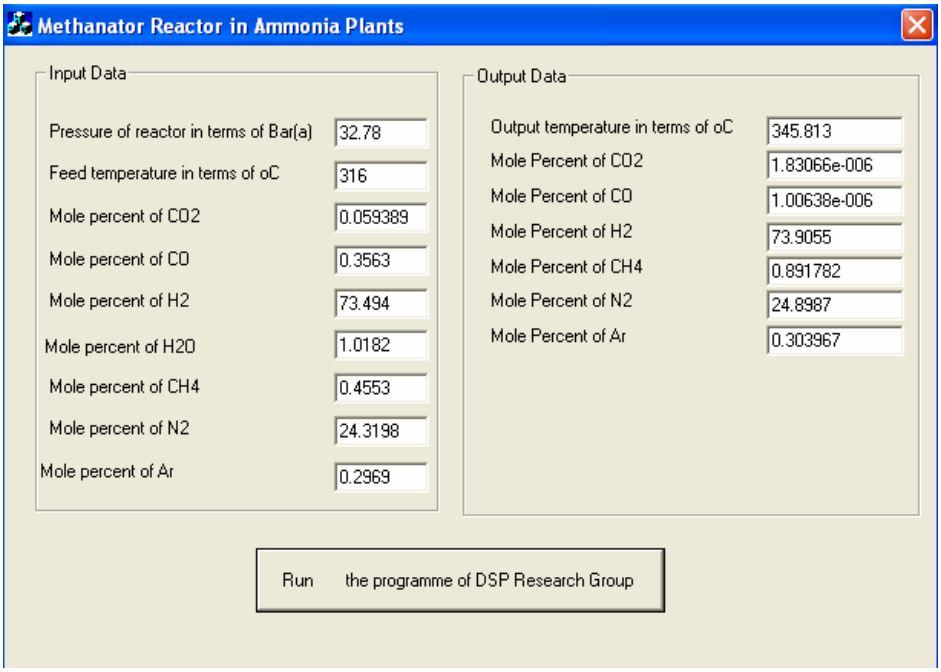
این برنامه برای پرسنل بهره برداری واحدهای مذکور مناسب است. ***Interface*** برنامه ***HLST*** در شکل زیر دیده می شود و ***Interface*** برنامه***HLST -dry*** نیز مشابه آن می‌باشد. تفاوت این دو برنامه در وارد نمودن آنالیز خشک یا مرطوب گاز ورودی به راکتور است.

در این برنامه ها، موازنه انرژی نیز روی راکتور انجام می‌شود و دمای جریان خروجی از راکتور نیز محاسبه می‌شود. دمای محاسبه شده را می توان با دمای ***TI*** مقایسه نمود.

تمرین: اثر افزایش فشار را روی ترکیب درصد خروجی بررسی کنید.

۳-۴- *Methanator and Methanator-dry*

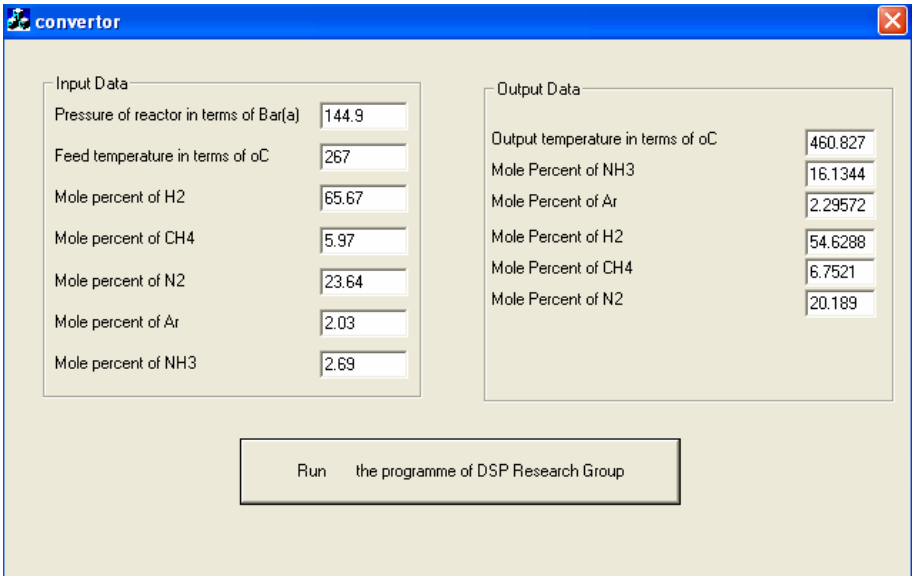
در برنامه ***Methanator***، راکتور متانایتور واحدهایی مانند آمونیاک، هیدروژن پالایشگاهها و ... مدل سازی شده است. در این راکتور گاز CO_2 به متان تبدیل می شود. در این برنامه مشابه برنامه ***HLST*** باید درصد مولی آب را وارد نمود و به همین دلیل باید از برنامه ***Methanator-dry*** استفاده نمود. برنامه ***Methanat - dry*** مشابه ***Methanat*** است با این تفاوت که آنالیز خشک گاز ورودی به راکتور را باید وارد کرد. این برنامه برای پرسنل بهره برداری واحدهای مذکور مناسب است. در این برنامه نیز مشابه ***HLST***، دمای گاز خروجی از راکتور با استفاده از موازنه انرژی محاسبه می‌شود:



تمرین: با افزایش دمای خوراک ورودی تا ۱/۵ برابر کسر مولی دی‌اکسید کربن تا چه مقدار تغییر خواهد کرد.

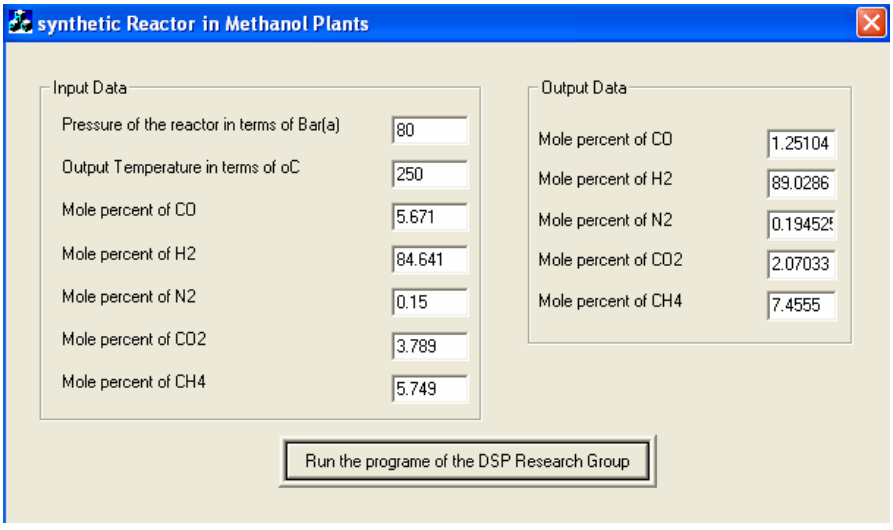
۳-۵- *Convertor*

در این برنامه راکتور سنتز واحد آمونیاک شبیه سازی می‌شود.



۳-۶- *Synthetic*

در این برنامه راکتور سنتز واحد متانول شبیه سازی می‌شود.



مراجع

۱- پتروشیمی، دکتر حسن دبیری اصفهانی، چاپ دوم ۱۳۷۰

2- Chemical reaction engineering, by Octave Levenspiel, 3rd ed, 1999

3- Chemical engineering handbook, by Perry & Chilton, McGraw hill Inc., 5th edition, 1973

4- Encyclopedia Britannica, 1984

5- Encyclopedia of chemical technology, by Kirk-Othmar, 1978-1983

6- Szepe S. and Levenspiel, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop, 1964

7- Bischoff K.B., Can. J. Chem. Eng, 1966

8- The Optimal Design of Chemical Reactor, Academic press, New York, 1961