- موازنه جرم جزئی با وجود واکنش شیمیائی

تاکنون نحوه مدلسازی راکتورها با استفاده از موازنه جرم کل و موازنه جرم جزئی بدون واکنش شیمیائی شرح داده شده. در این جلسه موازنه جرم جزئی با حضور واکنش شیمیائی مورد نظر (هدف) خواهد بود. بدین منظور ابتدا لازم است با تعاریف و مفاهیم واکنش آشنا شویم.

- واکنش شیمیائی: در بعضی از دستگاهها ممکن است مواد با هم واکنش داده و مواد جدیدی را ایجاد نمایند. این عمل ممکن است در حضور و یا عدم حضور کاتالیست صورت پذیرد. "کاتالیست به مادهٔ اطلاق میشود که در واکنش شرکت ننموده و فقط سرعت انجام واکنش را تغییر میدهد"

یک واکنش شیمیائی را در حالت کلی میتوان بصورت زیر نمایش داد:

$$aA + bB + \cdots \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} rR + sS + \cdots \quad (1)$$: Chemical Reaction

به ضرایب a، b، r، s، ... ضرایب استوکیومتری اجزاء واکنش گفته میشود. که بصورت قراردادی برای مواد واکنش گر (Reactants) با علامت منفی و برای محصولات واکنش (Product) با علامت مثبت نشان داده میشود، لذا برای هر واکنش داریم:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ij} M_i = 0 \quad (2)$$

N = تعداد اجزاء مخلوط واکنش، ν_{ij} = ضریب استوکیومتری جزء i ام در واکنش j ام

M_i = وزن مولکول جزء i ام

$\nu_{ij} < 0$ for reactants, $\nu_{ij} > 0$ for products

بعبارت دیگر در هر واکنش شیمیائی، مجموع جرم اجزاء واکنش گر با مجموع جرم محصولات حاصل برابر است.

در معادله (1)، k_1 را اصطلاحاً "ثابت واکنش رفت" و k_{-1} را "ثابت واکنش برگشت" خوانند. معمولاً ثوابت رفت و برگشت واکنش های شیمیائی تابع دمای واکنش خواهند بود.

- سرعت انجام واکنش (Reaction Rate): سرعت انجام واکنش های شیمیایی علاوه بر نوع کاتالیست، به دما و غلظت اجزاء در محیط واکنش وابسته می باشند. معمولاً از مدلهای مختلفی برای محاسبه سرعت واکنش های شیمیایی استفاده می گردد که پارامترهای این مدلها باید با توجه به داده های آزمایشگاهی تعیین می شوند. یکی از مرسوم ترین مدلهای مورد استفاده در تعیین سرعت واکنش های شیمیایی، مدل "Power Law" می باشد که برای واکنش (۱) بصورت زیر قابل بیان می باشد:

$$r_{kj}\left(\begin{array}{c}\text{نرخ مولی تولید جزء کلیدی}\\ \text{بر واحد حجم واکنش}\end{array}\right) = k_j \prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^{N} C_i^{\beta_{ij}} \qquad (۳)$$

$$\text{SI: } \frac{kmol}{m^3 . s}$$

در رابطه فوق C_i نشان دهنده غلظت مولی جزء i ام ($\text{SI: } \frac{kmol}{m^3}$)، α_{ij} نشان دهنده درجه واکنش رفت نسبت به جزء i ام و β_{ij} نشان دهنده درجه واکنش برگشت نسبت به جزء i ام می باشند. جزء کلیدی نیز طبق تعریف به جزئی اطلاق می شود که ضریب استوکیومتری آن برابر با "1+" باشد.

با ضرب کردن ضریب استوکیومتری جزء مورد نظر (ν_{ij}) در سرعت جزء کلیدی (r_{kj})، سرعت تولید جزء مورد نظر را بصورت زیر محاسبه نمود:

$$r_{ij} = \nu_{ij} r_{kj} \qquad (۴)$$

- r_{ij}: سرعت تولید جزء i ام در واکنش j ام
- ν_{ij}: ضریب استوکیومتری جزء i ام در واکنش j ام
- r_{kj}: سرعت تولید جزء کلیدی در واکنش j ام

- واکنش‌های ابتدائی (elementry reactions): واکنش‌هایی که لولاً سرعت آنها تابع غلظت اجزاء واکنش گر در مسیر رفت و غلظت اجزاء محصول در مسیر برگشت بوده و ثانیاً دیگر واکنش‌ها نسبت به هر جزء با ضریب استوکیومتری آن جزء برابر باشد (با علامت مثبت) واکنش‌های ابتدائی گویند. بعنوان مثال اگر واکنش (۱) ابتدائی باشد، آنگاه سرعت جزء کلیدی آن بصورت زیر خواهد بود:

$$r_K = k_1 C_A^a C_B^b - k_{-1} C_R^r C_S^s$$

- مثال: گاز متان در حضور بخار آب ← گاز کربن دی اکسید و هیدروژن بصورت زیر تبدیل می‌شود:

$$CH_4 + 2H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + 4H_2$$

سرعت تولید اجزاء مختلف را در صورتیکه واکنش ابتدائی بوده و پارامترهای k_1 و k_{-1} معلوم باشند بدست آورید.

- پاسخ: در این مثال CO_2 را بعنوان جزء کلیدی در نظر گرفت زیر ضریب استوکیومتری آن $+1$ است.

$$r_K = k_1 C_{CH_4} C_{H_2O}^2 - k_{-1} C_{CO_2} C_{H_2}^4 \quad (\text{سرعت تولید } CO_2)$$

سرعت تولید متان: $r_{CH_4} = -1 \times r_K = -k_1 C_{CH_4} C_{H_2O}^2 + k_{-1} C_{CO_2} C_{H_2}^4$

سرعت تولید H_2O: $r_{H_2O} = -2 r_K = -2k_1 C_{CH_4} C_{H_2O}^2 + 2k_{-1} C_{CO_2} C_{H_2}^4$

سرعت تولید H_2: $r_{H_2} = 4 r_K = 4k_1 C_{CH_4} C_{H_2O}^2 - 4k_{-1} C_{CO_2} C_{H_2}^4$

- تعادل شیمیائی (Chemical Equilibrium): اگر سرعت واکنش رفت و برگشت با هم برابر باشد، خالص (net) تولید و مصرف اجزاء برابر با صفر بوده و اصطلاحاً گوئیم که واکنش

در حالت تعادل شیمیایی قرار دارد. بنابراین در حالت تعادل شیمیایی برای تمام واکنش‌های داریم:

$$r_{fj} = 0 \Rightarrow k_j \prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_{ij}} = k_{-j} \prod_{i=1}^{N} C_i^{\beta_{ij}}$$

$$\Rightarrow K_j = \frac{k_j}{k_{-j}} = \frac{\prod_{i=1}^{N} C_i^{\beta_{ij}}}{\prod_{i=1}^{N} C_i^{\alpha_{ij}}}$$

- ثابت تعادل شیمیایی: به نسبت ثابت واکنش رفت به ثابت واکنش برگشت "ثابت تعادل شیمیایی" گویند و با "K" نمایش می‌دهند. ثابت تعادل شیمیایی فقط تابع دما می‌باشد. با استفاده از روابط ترمودینامیک می‌توان نشان داد که رابطه زیر مابین غلظت اجزاء و ثابت تعادل شیمیایی برقرار است:

برای واکنش (1): $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{a_R^r a_S^s}{a_A^a a_B^b}$

a_i = فعالیت جزء i ام (activity)

گازها: $a_i \simeq P_i / P^\circ$

مایعات: $a_i \simeq x_i$

قشار استاندارد

- معادله آرینوس: همان‌گونه که قبلاً ذکر شده، ثابت واکنش شیمیایی تابع دما می‌باشد و مقدار آن با توجه به داده‌های آزمایشگاهی تعیین می‌گردد. معمولاً از معادله آرینوس برای تعیین ثابت واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌گردد که بصورت زیر است:

ثابت واکنش ← $k_j = k_{j0} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right)$

E_j: انرژی اکتیواسیون واکنش (SI: J/kmol)

R: ثابت جهانی گازها ($SI: 8314 \frac{N \cdot m}{kmol \cdot K} = \frac{J}{kmol \cdot K}$)

T: دمای مطلق (SI: K)

- معادله ثابت تعادل شیمیایی: معادله زیر برای تعیین ثابت تعادل شیمیایی برحسب دما از معادله زیر استفاده می‌گردد.

$$\ln K_j = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad , \quad T: \text{دمای مطلق } (SI: K)$$

- مقدار انجام واکنش های شیمیایی را در یک راکتور، معمولاً توسط یکی از دو مقدار زیر بیان می کنند: الف) مقدار تبدیل یکی از اجزاء واکنش گر (Conversion)، ب) میزان پیشرفت مول واکنش (Extent of reaction). این مقادیر بصورت زیر تعریف می شوند:

$$X_{ij}\left(\begin{matrix}\text{مقدار تبدیل جزء } i\text{ام}\\ \text{در واکنش } j\text{ام}\end{matrix}\right)=\frac{\left(\begin{matrix}\text{نرخ مول جزء } i\text{ام}\\ \text{در خوراک}\end{matrix}\right)-\left(\begin{matrix}\text{نرخ مولی جزء } i\text{ام در}\\ \text{در محصول}\end{matrix}\right)}{\text{نرخ مول جزء } i\text{ام در خوراک}}$$

برای اجزاء محرف شده تعریف می شود

$$\xi_j\left(\begin{matrix}\text{میزان پیشرفت}\\ \text{واکنش } j\text{ام}\end{matrix}\right)=\frac{\left(\begin{matrix}\text{نرخ مولی جزء } i\text{ام}\\ \text{در خوراک}\end{matrix}\right)-\left(\begin{matrix}\text{نرخ مول جزء } i\text{ام}\\ \text{در خروجی}\end{matrix}\right)}{\text{ضریب استوکیومتری جزء } i\text{ام}}$$

براساس جزء کلیدی محاسبه می شود.

- مثال: در یک راکتور، دو واکنش زیر روی می دهند:

واکنش اول: $CH_4 + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CO + 3H_2$

واکنش دوم: $CO + H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CO_2 + H_2$

راکتور مذکور، کاتالیزی و در دمای بالا (حدود 1050 K) کار می کند، لذا خروجی راکتور تقریباً در حالت تعادل شیمیایی قرار دارد. با توجه به داده های جدول زیر

الف) میزان پیشرفت واکنش اول و دوم را محاسبه کنید.

ب) مقدار تبدیل متان در واکنش اول و مقدار تبدیل CO در واکنش دوم را محاسبه کنید.

اجزاء	خوراک $\left(\frac{kmol}{hr}\right)$	محصول $\left(\frac{kmol}{hr}\right)$
CH_4	50	5.58
H_2O	125	65.25
CO	—	29.09
CO_2	—	15.33
H_2	—	148.59

- پاسخ:

الف) میزان پیشرفت: برای محاسبه میزان پیشرفت واکنش اول باید جزئی را مبنای محاسبه انتخاب کنیم که فقط در واکنش اول دخالت کرده. با انتخاب متان داریم:

$$\xi_1 = \frac{5.58 - 50}{-1} = 44.42 \ kmol/hr$$ ✓

برای محاسبه میزان پیشرفت واکنش دوم نیز با توجه به توضیح فوق، CO_2 را انتخاب کرده و داریم

$$\xi_2 = \frac{15.33 - 0}{+1} = 15.33 \ kmol/hr$$ ✓

- بنابراین داریم:

- مقدار تولیدی CO در واکنش اول $= (44.42) \times (+1) = 44.42 \ \frac{kmol}{hr}$

- مقدار تولیدی H_2 در واکنش اول $= (44.42) \times (+3) = 133.26 \ \frac{kmol}{hr}$

- مقدار مصرف CO در واکنش دوم $= 15.33 \ kmol/hr \Rightarrow$ مقدار CO خروجی $= 44.42 - 15.33 = 29.09 \ \frac{kmol}{hr}$

- مقدار مصرف H_2O در واکنش دوم $= 15.33 \ \frac{kmol}{hr} \Rightarrow$ مقدار H_2O خروجی $= 125 - 44.42 - 15.33 = 65.25 \ \frac{kmol}{hr}$

ب) محاسبه مقدار تبدیل متان در واکنش اول:

واکنش اول: $X_{CH_4} = \frac{50 - 5.58}{50} = 0.8884$

واکنش دوم: $X_{CO} = \frac{44.42 - 29.09}{44.42} = 0.3451$

مثال ۳: در مثال قبلی فرض کنید که ثابت تعادل واکنش اول و دوم معروض است. نرخ مول اجزاء خروجی از راکتور را محاسبه کنید.

واکنش اول: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

واکنش دوم: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, $K_1 = 94.2$, $K_2 = 1.2$

پاسخ: فرضیات: $n_{CH_4,in} = 50\ kmol/hr$, $n_{H_2O,in} = 125\ kmol/hr$, $P^\circ = 1\ atm$

- هر دو واکنش تعادلی هستند.
- واکنش‌ها در فاز گاز صورت می‌گیرند.
- فاز گاز را ایده‌آل فرض نمی‌کنیم.

دمای راکتور $= 1050\ K$, حجم راکتور $= 5.0\ dm^3$

ξ_1, ξ_2 = میزان پیشرفت واکنش اول و دوم

موازنه جرم حول راکتور:

$$\begin{cases} n_{H_2O,out} = 125 - \xi_1 - \xi_2 \\ n_{CH_4,out} = 50 - \xi_1 \\ n_{H_2,out} = 0 + 3\xi_1 + \xi_2 \end{cases} , \quad \begin{cases} n_{CO,out} = \xi_1 - \xi_2 \\ n_{CO_2,out} = \xi_2 \\ n_{total,out} = 175 + 2\xi_1 \end{cases}$$

کسر مولی اجزاء خروجی:

$$\begin{cases} y_{H_2O,out} = \dfrac{125 - \xi_1 - \xi_2}{175 + 2\xi_1} \\ y_{CH_4,out} = \dfrac{50 - \xi_1}{175 + 2\xi_1} \end{cases} , \quad \begin{cases} y_{H_2,out} = \dfrac{3\xi_1 + \xi_2}{''} \\ y_{CO,out} = \dfrac{\xi_1 - \xi_2}{''} \\ y_{CO_2,out} = \dfrac{\xi_2}{''} \end{cases} \quad (I)$$

$$\begin{cases} K_1 = \dfrac{a_{CO}\, a_{H_2}^3}{a_{CH_4}\, a_{H_2O}} \cong \dfrac{P_{CO}\, P_{H_2}^3}{P_{CH_4}\, P_{H_2O}} = \dfrac{y_{CO}\, y_{H_2}^3}{y_{CH_4}\, y_{H_2O}}\, P^2 \\ K_2 = \dfrac{a_{CO_2}\, a_{H_2}}{a_{CO}\, a_{H_2O}} \cong \dfrac{P_{CO_2}\, P_{H_2}}{P_{CO}\, P_{H_2O}} = \dfrac{y_{CO_2}\, y_{H_2}}{y_{CO}\, y_{H_2O}} \end{cases} \quad (II)$$

با جایگذاری معادلات (I) در (II) داریم:

$$\begin{cases} (\xi_1 - \xi_2)(3\xi_1 + \xi_2)^3 \times 25 - 94.2\,(50 - \xi_1)(125 - \xi_1 - \xi_2)(175 + 2\xi_1)^2 = 0 \\ \xi_2(3\xi_1 + \xi_2) - 1.2\,(\xi_1 - \xi_2)(125 - \xi_1 - \xi_2) = 0 \end{cases}$$

با حل دستگاه غیرخطی فوق با یک تابع fsolve.m در نرم‌افزار MATLAB داریم:

$\xi_1 = 44.42$, $\xi_2 = 15.33$ $\Rightarrow$ $n_{H_2O} = 65.25$, $n_{CH_4} = 5.58$, $n_{CO} = 29.09$, $n_{CO_2} = 15.33$, $n_{H_2} = 148.59$

کد برنامه: <SMR_ER.m>