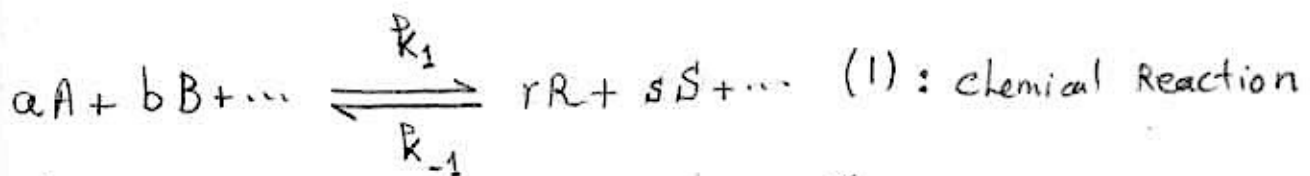


تاکید شود مدلسازی‌ها با استفاده از موازنه جرم کل و موازنه جرم جزئی بدون واکنش شیمیائی شرح داده شده. در این جلسه موازنه جرم جزئی با حضور واکنش شیمیائی مورد نظر (هدف) بررسی می‌شود. درین منظور ابتدا لازم است با تعاریف و مفاهیم واکنش آشنا شویم.

- واکنش شیمیائی: در بعضی از دستگاهها ممکن است مواد باهم واکنش داده و مواد جدیدی را ایجاد نمایند. این عمل ممکن است در حضور و یا عدم حضور کاتالیز صورت پذیرد. کاتالیز به ماده‌ای اطلاق می‌شود که در واکنش شرکت نمی‌کند و فقط سرعت انجام واکنش را تغییر می‌دهد.
 تک واکنش شیمیائی را در حالت کلی می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



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

$$\sum_{i=1}^N \nu_i M_i = 0 \quad (2) \quad \text{و} \quad \nu_i = \begin{cases} \text{ضریب استوکیومتری جزء نام در واکنش} \\ \text{وزن مولی جزء نام} \end{cases}$$

$$\nu_i < 0 \text{ for reactants, } \nu_i > 0 \text{ for products}$$

بجای آنکه واکنش شیمیائی، مجموع جرم اجزاء واکنش را! مجموع جرم محصولات حاصل برابر است.

در معادله (1)، k_1 را اصطلاحاً ثابت واکنش رفت و k_{-1} را ثابت واکنش برگشت می‌نامند. معمولاً ثوابت رفت و برگشت واکنش‌ها شیمیائی تابع دمای واکنش می‌باشند.

- سرعت انجام واکنش (Reaction Rate) : سرعت انجام واکنش ها کمیابتر علاوه

بر نوع کاتالیزر، به دما و غلظت اجزاء در محیط واکنش وابسته می باشند. محدودیت از مدتها مختلف برای محاسبه سرعت واکنش ها کمیابتر استفاده می گردد. با افزایش دما این مدتها نیز با توجه به داده ها اگر ما ضرایب تعیین می شوند. کم از هر سو هم ترین مدتها مورد استفاده.

در تعیین سرعت واکنش ها کمیابتر، مدل "Power Law" وابسته به که برای واکنش

(۱) لغوی زیر را بیان می کند:

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

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

در معادله فوق C_i نشان دهنده غلظت مولی جزء نام i (SI: $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$)، α_{ij} نشان

دهنده درجه واکنش رفت نسبت به جزء نام i و β_{ij} نشان دهنده درجه واکنش برگشت نسبت به جزء نام i 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 معادله سرعت جزء کلیدی ($r_{k,j}$)،

مقدار سرعت تولید جزء مورد نظر را می توان زیر محاسب نمود:

$$r_{ij} = \nu_{ij} r_{k,j} \quad (۴)$$

سرعت تولید جزء نام i در واکنش نام

ضریب استوکیومتری جزء نام در واکنش نام

سرعت تولید جزء کلیدی در واکنش نام

- واکنش‌ها ابتدائی (elementary reactions) : واکنش‌هایی که لولاً صورت آنها تابع

غلظت اجزاء واکنش‌گر است و غلظت اجزاء محصول در صورت برکت بوده و اینها در هر واکنش نسبت به هر جزء با ضرایب استوکیومتریک آن جزء برابر است (با علامت مثبت) واکنش‌ها ابتدائی گویند. بعد از مثال اگر واکنش (۱) ابتدائی باشد، انتخاب سرعت جزء کلیدی آن صورت 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 به گاز کربن دی‌اکسید و هیدروژن تبدیل می‌شود:



سرعت تولید اجزاء مختلف را در صورتی که واکنش ابتدائی بوده و با ضرایب k_1 و k_{-1} معلوم باشند، بدست آورید.

- پاسخ: در این مثال CO_2 را می‌توان بعنوان جزء کلیدی در نظر گرفت زیرا ضرایب استوکیومتریک آن +1 است.

$$r_k = k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}^2 - k_{-1} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}^4 \quad (\text{نسبت تولید } \text{CO}_2)$$

سرعت تولید متان: $r_{\text{CH}_4} = -1 \times r_k = -k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}^2 + k_{-1} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}^4$

سرعت تولید H_2O : $r_{\text{H}_2\text{O}} = -2 r_k = -2 k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2 k_{-1} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}^4$

سرعت تولید H_2 : $r_{\text{H}_2} = 4 r_k = 4 k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 4 k_{-1} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}^4$

- تعادل شیمیایی (Chemical Equilibrium): اگر سرعت واکنش رفت و برگشت

با هم برابر باشد، خالص (net) تولید و مصرف اجزاء برابر با صفر بوده و اصطلاحاً گویند که واکنش

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

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

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

نسبت تعادل شیمیایی: به نسبت ثابت واکنش رفت به ثابت واکنش برگشت

نسبت تعادل شیمیایی "گوشه و با" K نشان می‌دهند. نسبت تعادل شیمیایی فقط تابع دما می‌باشد. با استفاده از روابط ترمودینامیکی می‌توان نشان داد که رابطه زیر مابین غلظت اجزاء در حالت تعادل شیمیایی برقرار است:

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

فعالیت جزئی (activity) a_i

گازها: $a_i \approx P_i / P^0$

محلولات: $a_i \approx x_i$

فشار استاندارد

معادله آرنیوس: همان گونه که قبلاً ذکر شد، نسبت واکنش شیمیایی تابع دما می‌باشد.

و مقدار آن با توجه به داده‌های آزمایشگاهی تعیین می‌گردد. معمولاً از معادله آرنیوس برای تعیین

نسبت واکنش‌ها می‌توان استفاده کرد که بصورت زیر است: نسبت واکنش \rightarrow

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

انرژی اکتیوایون واکنش (SI: $\frac{J}{kmol}$)

دما مطلق (SI: K)

نسبت هم‌کارها

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

معادله نسبت تعادل شیمیایی: می‌توان برای تعیین نسبت تعادل شیمیایی بر حسب دما از معادله زیر استفاده کرد:

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

- مقدار انجام واکنش ها سیمای 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:

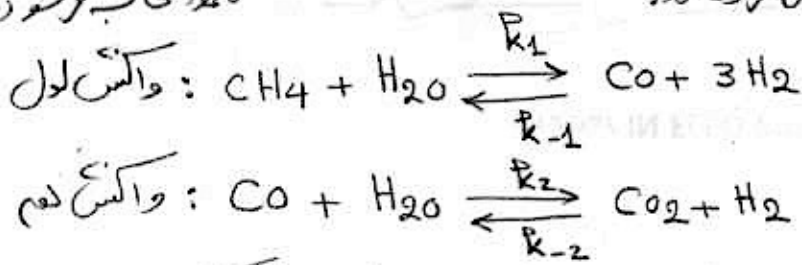
$$X_{ij} \left(\begin{array}{l} \text{مقدار تبدیل جزء } i \text{ ام} \\ \text{در واکنش } j \text{ ام} \end{array} \right) = \frac{\text{نرخ مول جزء } i \text{ ام در خروجی} - \text{نرخ مول جزء } i \text{ ام در ورودی}}{\text{نرخ مول جزء } j \text{ ام در ورودی}}$$

برای اجزاء مصرف شده تعریف می شود

$$X_{ij} \left(\begin{array}{l} \text{میزان پیشرفت} \\ \text{واکنش } j \text{ ام} \end{array} \right) = \frac{\text{نرخ مول جزء } i \text{ ام در خروجی} - \text{نرخ مول جزء } i \text{ ام در ورودی}}{\text{ضریب استوکیومتری جزء } i \text{ ام}}$$

بر اساس جزء کلیه معمولاً محاسب می شود

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



راکتور مذکور، کاتالیزور دارد و در دما بالا (حدود 1050 K) کار می کند، لذا خروجی راکتور تقریباً در حالت تعادل سیمای قرار دارد. با توجه به داده ها تجربی زیر:

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

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

اجزاء	خفواکر ($\frac{\text{kmol}}{\text{hr}}$)	معدل ($\frac{\text{kmol}}{\text{hr}}$)
CH ₄	50	5.58
H ₂ O	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 خردی را مبنای محاسبه انتخاب کنیم که فقط در واکنش اول دخالت کرده. با انتخاب مثال داریم:

$$J_1 = \frac{5.58 - 50}{-1} = 44.42 \text{ kmol/hr} \quad \checkmark$$

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

$$J_2 = \frac{15.33 - 0}{+1} = 15.33 \text{ kmol/hr} \quad \checkmark$$

- بنابراین داریم:

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

$$\text{مقدار تولیدی } \text{H}_2 \text{ در واکنش دوم} = (44.42) \times (+3) = 133.26 \frac{\text{kmol}}{\text{hr}}$$

$$\text{مقدار مصرف } \text{CO} \text{ در واکنش دوم} = 15.33 \frac{\text{kmol}}{\text{hr}} \Rightarrow$$

$$\text{مقدار خالص } \text{CO} = 44.42 - 15.33 = 29.09 \frac{\text{kmol}}{\text{hr}}$$

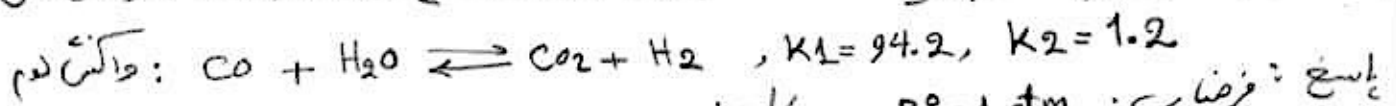
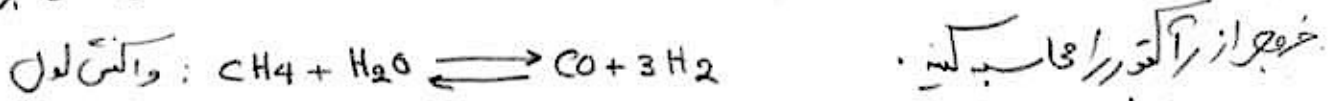
$$\text{مقدار مصرف } \text{H}_2 \text{ در واکنش دوم} = 15.33 \frac{\text{kmol}}{\text{hr}} \Rightarrow \text{مقدار خالص } \text{H}_2 = 125 - 44.42 - 15.33 = 65.25 \frac{\text{kmol}}{\text{hr}}$$

ب) محاسبه مقدار تبدیل مثال در واکنش اول:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{50 - 5.58}{50} = 0.8884$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{44.42 - 29.09}{44.42} = 0.3451$$

مسئله ۳: در مثال قبلی فرض کنید که ثابت تعادل واکنش اول در دمای مورد فرض است. نرخ مولی اجزاء



فرضیات: $P^0 = 1 \text{ atm}$, $n_{\text{CH}_4, \text{in}} = 50 \text{ kmol/hr}$, $n_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} = 125 \text{ kmol/hr}$,
 - هر دو واکنش تعادل دارند و با هم.
 - واکنش ها در فاز گاز صورت میگیرد.
 - فاز گاز را در مثال قبلی فرض نمیداریم.

میزان پیشرفت واکنش اول و دوم ξ_1 , ξ_2

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}} = 125 - \xi_1 - \xi_2 \\ n_{\text{CH}_4, \text{out}} = 50 - \xi_1 \\ n_{\text{H}_2, \text{out}} = 0 + 3\xi_1 + \xi_2 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{CO}, \text{out}} = \xi_1 - \xi_2 \\ n_{\text{CO}_2, \text{out}} = \xi_2 \\ n_{\text{total}, \text{out}} = 175 + 2\xi_1 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}} = \frac{125 - \xi_1 - \xi_2}{175 + 2\xi_1} \\ y_{\text{CH}_4, \text{out}} = \frac{50 - \xi_1}{175 + 2\xi_1} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} y_{\text{H}_2, \text{out}} = \frac{3\xi_1 + \xi_2}{175 + 2\xi_1} \\ y_{\text{CO}, \text{out}} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{175 + 2\xi_1} \\ y_{\text{CO}_2, \text{out}} = \frac{\xi_2}{175 + 2\xi_1} \end{array} \right. \quad \text{(I)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} P^2 \\ K_2 = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \end{array} \right. \quad \text{(II)}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} (\xi_1 - \xi_2) (3\xi_1 + \xi_2)^3 \times 25 - 94.2 (50 - \xi_1) (125 - \xi_1 - \xi_2) (175 + 2\xi_1)^2 = 0 \\ \xi_2 (3\xi_1 + \xi_2) - 1.2 (\xi_1 - \xi_2) (125 - \xi_1 - \xi_2) = 0 \end{array} \right.$$

با حل دستگاه غیرخطی فوق بکلیب تابع `fsolve.m` در نرم افزار MATLAB داریم:

$$\xi_1 = 44.42, \xi_2 = 15.33 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{H}_2\text{O}} = 65.25, n_{\text{CH}_4} = 5.58, n_{\text{CO}} = 29.09 \\ n_{\text{CO}_2} = 15.33, n_{\text{H}_2} = 148.59 \end{array} \right.$$

که در فایل `<SMR-ER.m>`