یادداشتی دربارهٔ حالت پایدار راکتورهای C. F. S. T. R

نوشتهٔ :

مرتضی سهرابی **طاهرهٔ کاغذچی**

استادیاران انستیتو مهندسی شیمی وپتروشیمی، پلی‌تکنیک تهران

چکیده :

دراین مقاله مسئله پایداری حالت مداوم (Steady State) رآکتورهای C.F.S.T.R (Cnntinuous - flow stirred tank reactor) را از نظر فیزیکی و ریاضی موردبحث قرار داده و نشان میدهم که بطورکلی در مطالعهٔ خواص دنیامیکی یک سیستم عدم توجه به تجزیه و تحلیل ریاضی منجر به نتیجه‌گیریهای غیردقیق میگردد .

درکتابهای درسی مقدماتی طراحی رآکتورهای شیمیائی مثل Chemical Reactior Engineering تألیف Levenspiel و Chemical Engineervrg Kinetics تألیف Smith وغیره مطالب کوتاهی در مورد پایداری (Stability) حالت مداوم درآکتورهـــای C.F.S.T.R وقتی واکنشهای همگونی گرمازا درآن انجام میگیرد ونیز شرط لازم برای رسیدن به چنین حالتی وجود داردکه باوجود صحت ، جنبه کلی و عمومی نداشته و ایجاد ابهام می‌نماید . بعبارت دیگر شرط مورد بحث لازم است ولی همواره کافی نیست .

برای روشن شدن مطلب ابتداء آنچه راکه در کتابهای یادشده مندرج‌است مورد بررسی قــرار میدهیم یک‌آکتور C.F·S.T.R .راکه درآن یک واکنش گرمازای متجانس انجام می گیرد در نظرمیگیریم محتویات این نوع رآکتورها بشدت مخلوط شده ومیتوان فرض کردکه غلظت ودمای اجسام در تمام‌حجم رآکتور یکنواخت می‌باشد ودر نتیجه ترکیب نسبی ودمای مواد خروجی از رآکتور بااجسام موجود درآن یکسان است .(شکل ۱)

خوراك ورودی محتوی جسم A بغلظت C_i بوده وغلظت‌جسم A در مواد خروجی C_f میباشد میخواهیم پایداری حالت مداوم چنین رآکتوری را مطالعه نمائیم .

معادلهٔ عملکرد رآکتور بااستفاده‌از بیلانهای مواد وانرژی بدست‌می‌آید. فرض میشودکه واکنش

مورد بحث از درجهٔ اول وغیر بازگشتی باشد. ثابت سرعت واکنش تابع دماومطابق معادلهٔ (۱) بیان‌میشود.

$$k = k_o e^{-E/RT} = k(T) \qquad (۱)$$

معادلهٔ بقای جرم درمورد جسم A خواهد شد.

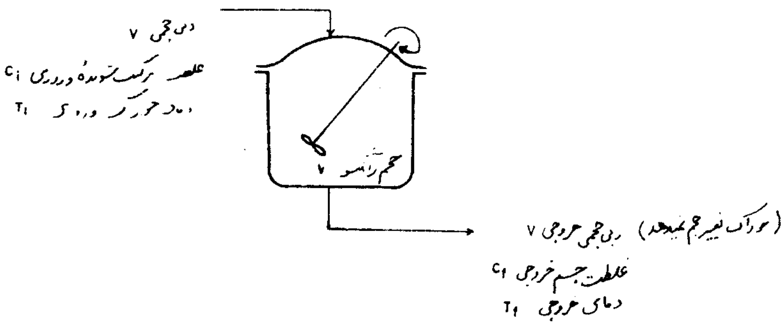
$$\begin{bmatrix} \text{سرعت تغییر مقدار A} \\ \text{در راکتور} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{شدت ورود A} \\ \text{به‌راکتور} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{شدت خروج A} \\ \text{از راکتور} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{سرعت از بین رفتن A} \\ \text{دراثر واکنش} \end{bmatrix}$$

از نظر ریاضی:

$$\frac{d}{dt} VC = vC_i - vC - Vk(T) \cdot C$$

ویا:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{v}{V}(C_i - C) - k(T) \cdot C \qquad (۲)$$



شکل ۱

معادلهٔ بیلان انرژی نیز مشابه بامعادله قبلی‌است. درصورتیکه گرمای‌ویژهٔ خوراك ورودی ومواد خروجی را ثابت‌وبرابر Cp فرض نمائیم،ظرفیت‌حرارتی واحد حجم‌واکنش در دمای T برابر CpT می‌باشد. همچنین فرض میشود که شدت آزاد شدن حرارت در اثر واکنش ، H برابر سرعت ترکیب آن باشد (H را مقداری ثابت فرض می‌کنیم). بعلاوه ممکنست در داخل راکتور سیستم سردکننده‌ای تعبیه شده باشد که‌حرارت را بمیزانی متناسب بادمای راکتور خارج نماید وآنرا بشکل VS(T) نشان می‌دهیم. بنابراین:

$$\begin{bmatrix} \text{سرعت تغییر} \\ \text{ظرفیت حرارتی} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{حرارت‌ورودی} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{حرارت خروجی} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{حرارت خارج شده} \\ \text{توسط سردکننده} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{حرارت تولید شده} \\ \text{دراثر واکنش} \end{bmatrix}$$

از نظر ریاضی:

$$VC_p \frac{dT}{dt} = vC_pT_i - vC_pT - VS(T) + HVk(T) \cdot C$$

ویا:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v}{V}(T_i - T) - \frac{۱}{C_p}S(T) + \frac{H}{C_p}k(T) \cdot C \qquad (۳)$$

معادلات ۲و۳ یک زوج معادلهٔ دیفرانسیل غیرخطی از دومتغیر مستقل$C(t)$ و $T(t)$ می‌باشند که مشخصات سیستم را بیان می‌کنند .

ما حالت مداوم رآکتور را در نظر می‌گیریم وابتداء برای سهولت فرض می‌نمائیم که $S(T)=o$ یعنی سیستم سرد کننده‌ای در رآکتور تعبیه نشده باشد . در نتیجه $dT/dt=o$ و $dC/dt=o$ و بنابراین از معادلات ۲و۳ نتیجه میشود :

$$C_i - C = \tau Ck(T) \quad \text{که} \quad \tau = \frac{V}{v} \tag{٤}$$

$$T - T_i = \beta Ck(T) \quad \text{که} \quad \beta = \frac{HV}{vC_p} \tag{٥}$$

از ترکیب معادلات ٤و٥ خواهیم داشت :

$$T - T_i = \frac{C_i\beta k(T)}{١ + \tau k(T)} \tag{٦}$$

ما تغییرات $k(T)$ را بادما مطابق معادلهٔ (۱) فرض می‌نمائیم ودر چنین حالتی منحنی‌تغییرات :

$$y = T - T_i = \frac{C_i\beta k(T)}{١ + \tau k(T)} \tag{٧}$$

بشکل S در خواهد آمد. این منحنی و منحنی $y=T-Ti=\beta ck(T)$ یکدیگر را در یک ویا سه نقطه مطابق شکل (۲ الف)و (۲ب) تلاقی می‌نمایند ودر نتیجه یک یاسه مقدار برای T در حالت مداوم حاصل میشود که در معادله (٦) صدق می‌نماید .

از نظر فیزیکی جمله سمت چپ معادلهٔ (٦) متناسب‌است بامقدار حرارت لازم برای افزایش دمای ترکیب شوندگان از Ti به T وجمله سمت راست متناسب با حرارت تولید شده در اثر واکنش می‌باشد. بنابراین ریشه‌های معادلهٔ (٦) دماهائی راکه در آنها این دومقدار بایکدیگر متعادل خواهند شد بدست می‌دهد. ولی بادقت بیشتری روشن میشود که نقطه (B) در شکل (۲ب) مبین یک حالت ناپایدار است زیرا اندکی افزایش دما سبب بزرگترشدن حرارت‌حاصل از واکنش از حرارت گرفته شده خواهد گردید ودر نتیجه دما تدریجاً بالا خواهد رفت تا بنقطهٔ C برسیم. همچنین اگر دما از نطه B اندکی کاهش یابد حرارت حاصل در اثر واکنش کمتراز حرارت گرفته شده گردیده و دما مرتباً تنزل خواهد نمود تا بنقطه A برسیم. بالعکس،نقطه B درشکل (۲ الف)پایداراست زیرا باوجود آنکه افزایش دما همراه باافزایش‌حرارت حاصل از واکنش است ولی این مقدار حرارت تولید شده کمتر از گرمای گرفته شده بوده ولذا دما مجدداً بنقطه B باز میگردد بااستدلال مشابهی میتوان نشان داد که پائین آوردن دما نیز وضعیت پایدار نقطه B را مختل نمی‌کند .

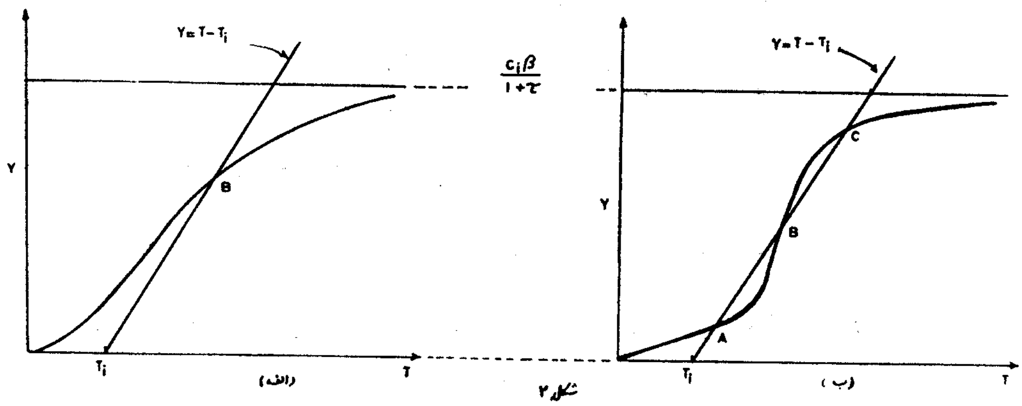
ازنظر ریاضی این استدلال معادل‌آنستکه گفته شود واکنش وقتی پایدارات که dy/dt کوچکتراز واحد شود وبالعکس. یعنی پایداری وقتی برقراراست که داشته باشیم :

$$C_i\beta k'(T) < [1+\tau k(T)]^2 \qquad (۸)$$

وناپایداری وقتی‌است که جهت نامساوی (۸) معکوس شود.

در بحث بالا فرض کردیم که $S(T)=0$ است ولی صفر نبودن این جمله نیز اثری در استدلال ما نخواهد داشت. زیرا بجای معادلهٔ (۵) به‌رابطهٔ زیر خواهیم رسید:

$$T-T_i=\beta\left[Ck(T)-\frac{1}{H}(S)T\right]$$



شکل ۲

ومعادلات (۶) و(۷) نیز بشکل زیر درخواهند آمد:

$$y=T-T_i=\frac{C_i\beta k(T)}{1+\tau k(T)}-\frac{\beta}{H}S(T)$$

وبرقرار بودن شرط $dy/dt<1$ پایداری را حاصل خواهد کرد یعنی:

$$C_i\beta k'(T)<\left[1+\frac{\beta}{H}S'(T)\right][1+\tau k(T)]^2 \qquad (۹)$$

وبالعکس ناپایداری وقتی‌است که جهت نامساوی (۹) معکوس گردد.

این نتایج که‌از یک بحث فیزیکی وباتوجه به‌شکل (۲) حاصل گردید وبهمین صورت در بعضی از کتابها ارائه گردیده کامل نمی‌باشد. درست است که حالت مداوم در صورتیکه شرطهای ۸ یا۹ برقرار نباشند پایدار نیست ولی عکس این قضیه همواره صادق نمی‌باشد یعنی برقراری شرطهای ۸یا۹ به تنهائی پایداری حالت مداوم را ضمانت نمی‌کنند وبایستی شرط دیگری نیز برقرار شود.

دراین مورد اگر بخواهیم اثرات دما را در اطراف نقطه B مطالعه‌کنیم باید بمعادلات اصلی دیفرانسیلی (۲) و(۳) مراجعه نمائیم زیرا وضعیت دینامیکی یک سیستم،فقط بادرنظر گرفتن معادلات حالت مداوم مورد تحلیل کامل قرار نخواهد گرفت.

ما مسئله پایداری را ازنظر ریاضی مطالعه می‌کنیم. ابتداء معادلاتی‌بصورت‌زیر درنظر می‌گیریم:

$$\frac{dx}{td}=F(x\ ,\ y) \qquad (۱۰)$$

$$\frac{dz}{dt}=\Phi(x, z) \qquad (۱۱)$$

حالت مداوم سیستم باقراردادن $\frac{dx}{dt}=0$ و $\frac{dz}{dt}=0$ حاصل میگردد. در صورتیکه مقادیر x و z رادراین حالت z_0 و x_0 فرض نمائیم شرط زیر برقرار است :

$$F(z_0, z_0)=0 \text{ و } \Phi(x_0, z_0)=0$$

فرض میکنیم : $x=x_0+u$ و $z=z_0+w$ که u و w نسبت به x_0 و z_0 بسیار کوچک می‌باشند.
بابسط معادلات $F(x, z)$ و $\Phi(x, z)$ بروش تیلور نتیجه خواهد شد :

$$F(x, z) \approx F(x_0, z_0)+(x-x_0)\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_0+(z-z_0)\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_0=au+bw$$

که :

$$a=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_0, b=\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_0$$

بهمین ترتیب :

$$\Phi(x, z) \approx du+fw$$

که :

$$d=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_0, f=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)_0$$

باقرار دادن مقادیر تقریبی فوق در معادلات ۱۰ و ۱۱ خواهیم داشت :

$$\frac{du}{dt}=au+bw$$

$$\frac{dw}{dt}=du+fw$$

معادلات حاصل خطی بوده وجوابهای آنرا باقرار دادن :

$$u=Ue^{\lambda t}$$
$$w=We^{\lambda t}$$

مطالعه می‌نمائیم .

$$(\lambda-a)U=bW \text{ و } dU=(\lambda-f)W$$

مقادیر قابل قبول λ بوسیله رابطهٔ : $(\lambda-a)/b=d/(\lambda-f)$ داده میشود.
یا :

$$\lambda^2-(a+f)\lambda+(af-bd)=0 \qquad (۱۲)$$

و در نتیجه:

$$\lambda=\frac{(a+f)\pm[(a+f)^2-4(af-bd)]^{\frac{1}{2}}}{2}$$

اگر قسمت حقیقی λ کوچکتر از صفر باشد، جوابها وقتی پایدارند که وقتی t بسمت بی‌نهایت میل کند، بطرف صفر بروند ودراین وضعیت دوحالت پیش میآید :

۱ـ اگر $(a+f)^2 < 4(af-bd)$ باشد، λ موهومی‌بوده وتنهاوقتی $-(a+f)>0$ و $(af-bd)>0$ باشد پایدار خواهد بود .

۲ـ اگر $(a+f)^2>4(af-bd)$ باشد ، λ حقیقی بوده وتنها وقتی پایدار خواهد بود که :

$$-(a+f) > -[(a+f)^2-4(af-bd)]^{\frac{1}{2}}$$ باشد

ویا :

$$-(a+f)>0 \tag{13}$$

و

$$(a+f)^2>(a+f)^2-4(af-bd)$$

ودر نتیجه :

$$(af-bd)>0 \tag{14}$$

در مسئله مورد بحث ما ، بجای x بایستی C و بجای z بایستی T قرار داده شود :

$$F(C,T)=\frac{v}{V}(C_i-C)-k(T)\cdot C$$

$$\Phi(C,T)=\frac{v}{V}(T_i-T)-\frac{1}{C_p}S(T)+\frac{H}{C_p}k(T)\cdot C$$

ودر نتیجه :

$$a=-\frac{v}{V}-k(T) \quad \text{و} \quad b=-Ck'(T)$$

$$d=\frac{H}{C_p}k(T) \quad \text{و} \quad f=-\frac{v}{V}-\frac{1}{C_p}S'(T)+\frac{H}{C_p}Ck'(T)$$

وباین ترتیب شرط (۱۳) خواهد شد :

$$\frac{2v}{V}+k(T)-\frac{H}{C_p}Ck'(T)+\frac{1}{C_p}S'(T)>0 \tag{15}$$

وشرط (۱۴) :

$$-\frac{VH}{C_p}Ck'(T)+\left[1+\frac{VS'(T)}{vC_p}\right]\left[1+\frac{V}{v}k(T)\right]>0 \tag{16}$$

نامساوی (۱۶) دقیقاً همان نتیجه‌ای است که از استدلال فیزیکی حاصل گردید. ولی‌شرط (۱۵) مستقل‌از شرط (۱۶) بوده ودر بحث حالت قبل بدست نیامد. باین ترتیب شرط پایداری حالت مداوم‌راکتور C.F.S.T.R مورد نظر ،برقرار بودن دو رابطهٔ (۱۵)و(۱۶) تواماً می‌باشد.

منابع

1 – O. Levenspiel , Chemical Reaction Engineerig , John Wily & Sons Inc. N.Y. 2nd. Edition, 1972, p. 229.

2 – J. M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill Book Company, N. Y. 2nd. Edition, 197?, p. 230.

3 – R. Aris & N. R. Amundson, Chem. Eng. SCi. 7, 121, 1958.