

إنتاج كيميائي

هندسة التفاعلات الكيميائية

٢٦١ هـ



الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي، لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " هندسة التفاعلات الكيميائية " لمتدربي قسم " كيميائ أنتاج " للكلية التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه، إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

إن قلب أي صناعة كيميائية هو المفاعل الكيميائي فهو يمثل مصدر المنتج الأساسي. لذا فإن تصميم وتشغيل هذا المفاعل بطريقة اقتصادية و آمنة هو السبيل لتحقيق أهداف هذه الصناعة. فليس من المقبول مثلاً إنتاج كميات كبيرة من مواد جانبية ضارة بالبيئة أو غير مرغوب فيها من تفاعل كيميائي يصعب فصلها عن المنتج الأساسي، الأمر الذي يؤدي في النهاية إلى انعدام الجدوى الاقتصادية. وعلى هذا فإن دراسة علم هندسة التفاعلات تؤهل التقني في مجال الإنتاج الكيميائي أن يكون متميزاً عن قرنائه في التخصصات الأخرى بمقدرته علي اختيار نوع المفاعل لإجراء تفاعل ما ومن ثم حساب حجم هذا المفاعل اللازم للوصول إلى درجة التحول المطلوبة من المنتج الرئيسي وكذلك تحديد ما يتطلبه وسط التفاعل من نقل للحرارة من مصدر خارجي أو من تبريد وبناء هذا المفاعل من المواد الإنشائية المناسبة. و يأتي بعد ذلك الدور الرئيسي للتقني في ضبط ظروف تشغيل المفاعل من درجة حرارة وضغط ومعدل سريان التغذية من المواد المتفاعلة وتركيز هذه المواد.

ومن أجل تحقيق المهام السابقة جميعاً يجب الأخذ بعين التحليل و الاعتبار نقطتين هامتين. أولاً: فحص حركية التفاعلات الكيميائية وذلك بإجراء التفاعل المنشود معملياً علي نطاق صغير يمكن الحصول علي معدل حدوث هذا التفاعل في صورة معادلة رياضية بسيطة. ثانياً: يتم تطبيق هذه المعادلة لتصميم المفاعل الكيميائي أو حساب كفاءة أدائه. و يتكامل علم هندسة التفاعلات الكيميائية مع ما تم أو ما يتم دراسته من مبادئ الكيمياء العامة و أسس الحسابات الهندسية والسلامة الصناعية وقواعد موازنة المادة والحرارة والصناعات الكيميائية. ويعتبر هذا العلم أحد الركائز الهامة لأنظمة التحكم في العمليات الكيميائية. وتتألف هذه الحقبة التدريبية لهندسة التفاعلات الكيميائية من أربع وحدات رئيسية هي: أنواع المفاعلات الكيميائية و حركية التفاعلات الكيميائية، التفاعلات المتجانسة، ثم تختتم الحقبة بدراسة التفاعلات غير المتجانسة والمفاعلات الصناعية الهامة المستخدمة لإتمام هذه التفاعلات.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

هندسة تفاعلات كيميائية

أنواع المفاعلات

أنواع المفاعلات

أنواع المفاعلات

الجدارة

تحديد نوع المفاعل المناسب لإجراء تفاعل كيميائي متجانس أو غير متجانس

الأهداف

عند الانتهاء من هذه الوحدة تكون قادر على

١. تصنيف المفاعلات حسب طريقة تشغيلها أو شكلها أو عدد الأطوار الموجودة بها
٢. اختيار المفاعل المناسب للتفاعل الكيميائي المتجانس أو غير المتجانس
٣. تجهيز المفاعل بالوسيلة المناسبة لنقل الحرارة منه أو إليه
٤. متابعة ظروف التشغيل الخاصة بكل نوع من المفاعلات

الوقت المتوقع للتدريب

٤ ساعات اتصال

متطلبات الجدارة

- اجتياز مقرر الكيمياء العامة
- اجتياز مقرر أسس الهندسة الكيميائية

أنواع المفاعلات

تختلف المفاعلات الكيميائية من حيث حجمها وطريقة تشغيلها وشكلها الهندسي، حيث يوجد ثلاث تقسيمات يمكن تصنيف لمفاعلات على أساسها.

أولا : طبقا لطريقة تشغيل المفاعل

بصفة عامة تعمل المفاعلات بالطريقة الدفعية (batch) (وتسمى أيضا المتقطعة أو ذات الشحنة) أو المستمرة continuous. ويستخدم المفاعل الدفعي (شكل ١ - ١) لمستويات الإنتاج الصغيرة أو لاختبار التفاعلات الجديدة معمليا أو للعمليات التي يصعب إجراؤها بشكل مستمر كما هو الحال في الصناعات الدوائية أو الصناعات الكيميائية الحيوية. ويشحن المفاعل الدفعي في البداية بالمتفاعلات (المواد المتفاعلة) من فتحات مخصصة لذلك في الجزء العلوي من جسم المفاعل ويمكن الحصول على نسبة تحول كبيرة إلى نواتج إذا ترك المفاعل يعمل لفترة زمنية طويلة. وعادة ما يكون المفاعل مزودا بقلاب ميكانيكي لضمان انتظام تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة داخل المفاعل. وفي نهاية زمن التفاعل يتم تفريغ شحنة المفاعل ثم ينظف ويعاد ملؤه بشحنة جديدة من المواد المتفاعلة لبدء دورة جديدة و يتضح من هذا الوصف أن تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل يعتمد فقط على الزمن، كما يتضح أن معدل الإنتاج من المفاعل الدفعي يكون صغيرا نسبيا مع ارتفاع تكلفة التشغيل.



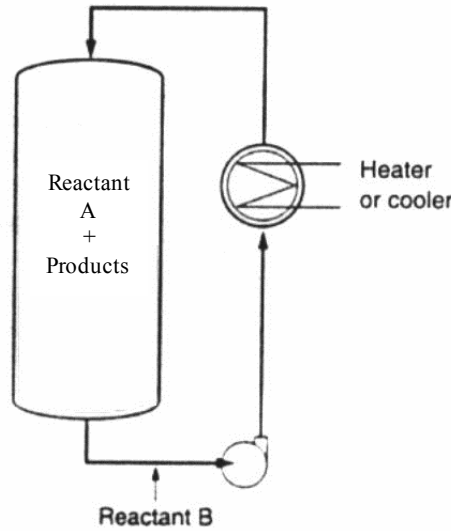
شكل ١ - ١: المفاعل الدفعي (Batch)

أما المفاعلات المستمرة (شكل ١ - ٢) فتسمح بالدخول المستمر للتغذية من المواد المتفاعلة إلى المفاعل والخروج المستمر للنواتج. ويتم تشغيل هذه المفاعلات في الحالة المستقرة، حيث يكون تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة ثابتا مع الزمن ومعتمدا على الوضع داخل المفاعل فقط. ويسهل التحكم في ظروف تشغيل المفاعلات المستمرة بصفة عامة كما أنها تحقق اقتصاديات أفضل للعملية الكيميائية.



شكل ١ - ٢: المفاعل المستمر (Continuous)

وهناك نوعا ثالثا من المفاعلات يجمع صفتي التشغيل السابقتين وهو المفاعل النصف دفعي (Semibatch) (شكل ١ - ٣) ويتمتع بميزة التحكم في درجة حرارة التفاعل و أيضا تقليل حدوث التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها وذلك بالحفاظ على تركيز أحد المتفاعلات منخفضا بالنسبة للآخر حيث تغذى هذه المادة ببطيء إلى المفاعل بينما تشحن المادة الأخرى في البداية داخل المفاعل. ويمكن استخدام المفاعل النصف دفعي أيضا في إجراء التفاعلات ذات الطورين السائل والغازي كما هو الحال في تفاعل كلورة المواد الهيدروكربونية وذلك بنفث غاز الكلور باستمرار داخل المادة الهيدروكربونية الموجودة بالمفاعل.



شكل ١ - ٣: المفاعل نصف الدفعي (Semibatch)

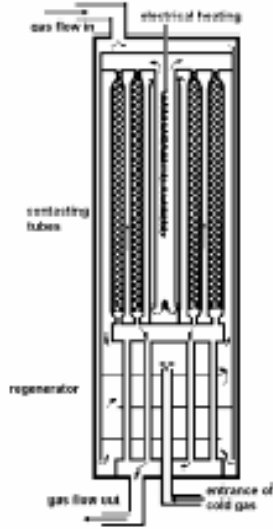
ثانيا : طبقا للشكل الهندسي للمفاعلات

يختلف الشكل الهندسي للمفاعلات المستمرة، فإما أن يكون المفاعل من النوع المقلب المستمر (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) وهو خزان أسطواني متسع (ذو قطر أكبر من أو مساوي للارتفاع) ويزود المفاعل بقلاب ميكانيكي (شكل ١ - ٤) تضبط سرعته لإعطاء تقليباً جيداً لوسط التفاعل، بحيث تكون درجة الحرارة وتركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة منتظماً داخل المفاعل. ويستخدم هذا النوع من المفاعلات لإجراء التفاعلات الكيميائية في الطور السائل نظراً للحاجة إلى التقليب القوي ويمكن أن يعمل المفاعل المستمر (CSTR) بصورة مستقر (Steady-state) أو كجزء من سلسلة مفاعلات لإنجاز تفاعل ما. ويتميز المفاعل المستمر بالقدرة على التحكم الجيد في درجة الحرارة. ولكن من عيوبه انخفاض درجة تحول المتفاعلات إلى نواتج بالنسبة لوحدة الحجم من المفاعل. لذا فمن الضروري استخدام حجما مفاعل كبيراً للحصول على حصيللة جيدة من النواتج.

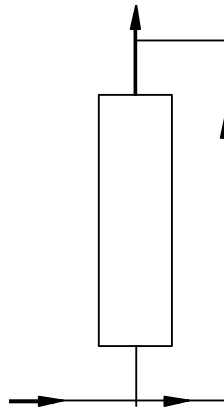
		Viscosity (Pas)		
		<0,5	0,5 - 5	5 - 50
mainly effected liquid flow	tangential to radial	a, b	c, d, e	f
	axial	g, h	i	k

شكل ١ - ٤: أنواع القلابات

والنوع الثاني من المفاعلات المستمرة هو المفاعل الأنبوبي (Plug Flow Reactor, **PFR**) وهو إما أن يتكون من أنبوبة واحدة أسطوانية الشكل طويلة نسبياً أو من عدة أنابيب قصيرة مصفوفة على التوازي (شكل ١ - ٥). وتستخدم المفاعلات الأنبوبية لإجراء التفاعلات الغازية. وتتميز هذه المفاعلات بأنها سهلة الصيانة ولا تحتوي على أجزاء متحركة مثل القلاب. ولكن من عيوبها صعوبة التحكم في درجة حرارة التفاعل مع ظهور النقاط الساخنة داخل المفاعل في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة. والجدير بالذكر هنا أن الفروق الظاهرية بين المفاعلات الدفعية والمستمرة يمكن أن تتلاشى. فعلى سبيل المثال قد يتم تحويل مفاعل دفعي معلمي إلى مفاعل مستمر بإضافة مداخل ومخارج أنبوبية إلى جسم المفاعل لاستقبال التغذية وإخراج النواتج. وقد يتم تدوير جزءا من النواتج من مفاعل أنبوبي إلى نقطة التغذية عند مدخل المفاعل فيصبح المفاعل الأنبوبي قريبا من سلوك المفاعل المقلب المستمر (شكل ١ - ٦).



شكل ١ - ٥: المفاعل أنبوبي (Plug Flow Reactor, PFR)

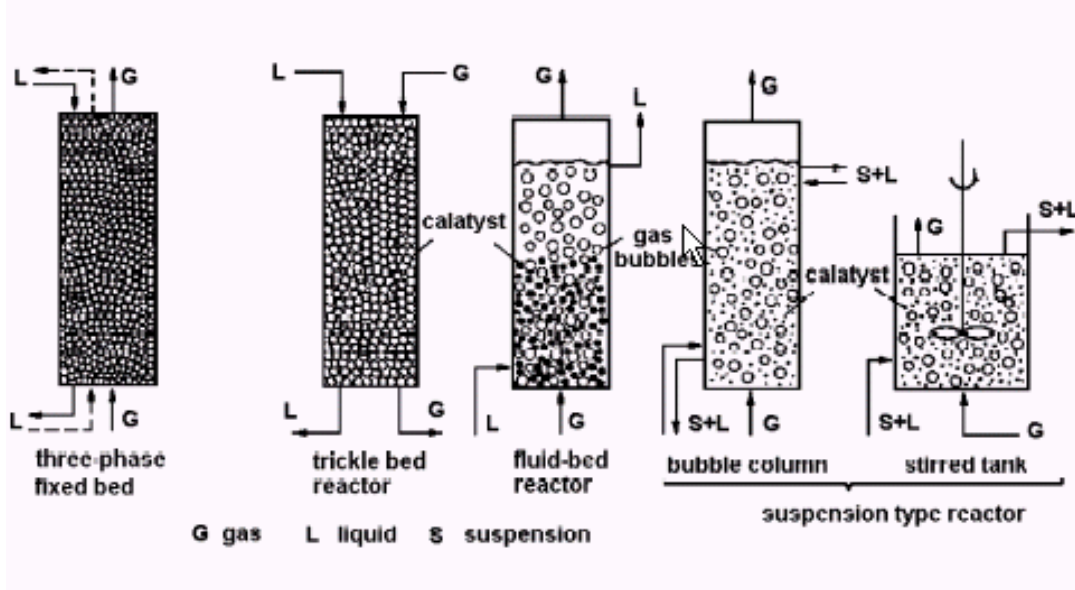


شكل ١ - ٦: المفاعل أنبوبي ذو التدوير

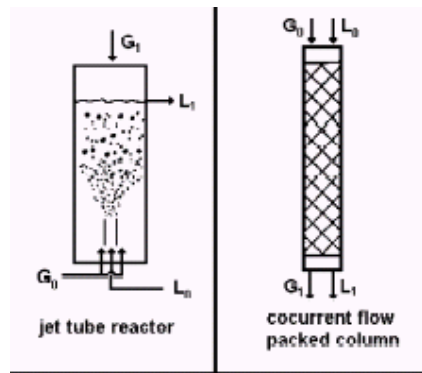
ثالثاً : طبقاً لعدد الأطوار الموجودة في وسط التفاعل

قد يكون وسط التفاعل طوراً واحداً متجانساً أو قد يتكون من عدة أطوار كالتفاعل بين مادة سائلة وغازية كما في حالة أكسدة الملوثات السائلة و يستخدم لهذا الغرض مفاعل عمود الفقاعات (Bubble Column Reactor).

وإذا لزم الأمر وجود عامل حفاز صلب لتنشيط التفاعل السائل فيمكن استخدام مفاعل الوسط المعلق ذي الطورين (Two-Phase Slurry Reactor) أو مفاعل الطبقة الثابتة (Fixed Bed Reactor) الموضح. وتتم تفاعلات البلمرة مثل إنتاج البولي إيثيلين في مفاعل الوسط المعلق ذي الثلاثة أطوار (Three-Phase Slurry Reactor). الشكل ١-٧ يوضح أنواع المفاعلات في حال وجود أكثر من طور.



(A)

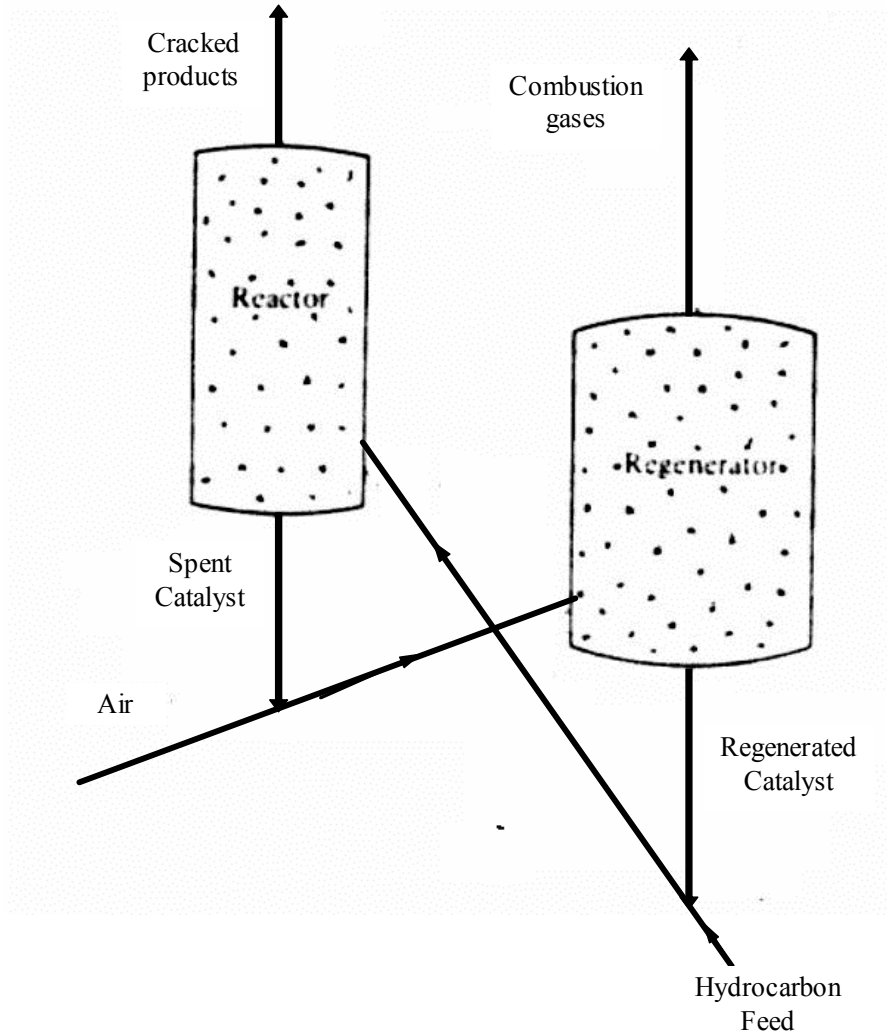


(B)

شكل ١-٧: (A) مفاعل ذو الثلاثة أطوار. (B) مفاعل ذو الطورين

كما يمكن أيضا استخدام المفاعل ذو الطبقة المميعة (Fluidized bed Reactor) في إجراء التفاعلات الحفزية مثل التكسير الحراري للمقطرات البترولية حيث يتم تنشيط العامل الحفاز بسهولة دون الحاجة إلى إيقاف المفاعل وذلك بإخراج العامل الحفاز على شكل دفعات من المفاعل وإدخاله إلى

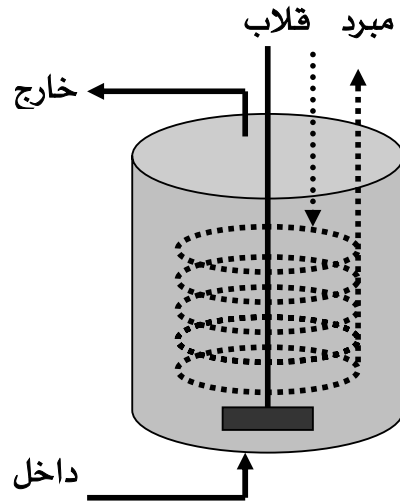
وحدة الاسترجاع لحرق الكربون المترسب علي سطحه ثم إعادة العامل الحفاز مرة أخرى إلى المفاعل الأساسي كما يتضح من شكل ١-٨.



شكل ١-٨: المفاعل ذو الحشوة المميعة (Fluidized Bed)

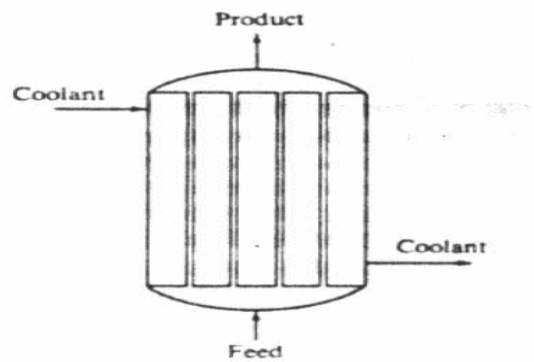
نقل الحرارة من وإلى المفاعلات الكيميائية

لنقل الحرارة من وإلى المفاعلات دورا هاما إلى جانب العوامل الأخرى المذكورة سابقا في تحديد شكل المفاعل المرغوب في استخدامه لإجراء تفاعل ما وطريقة تشغيله. وتقنيات نقل الحرارة متعددة حيث يمكن مثلا تبريد محتويات مفاعل مقلب مستمر بواسطة ملفات تبريد حلزونية ذات مساحة سطح كبيرة تمر بداخلها المادة المبردة (شكل ١-٩)



شكل ١ - ٩: نقل الحرارة في المفاعل المقلب

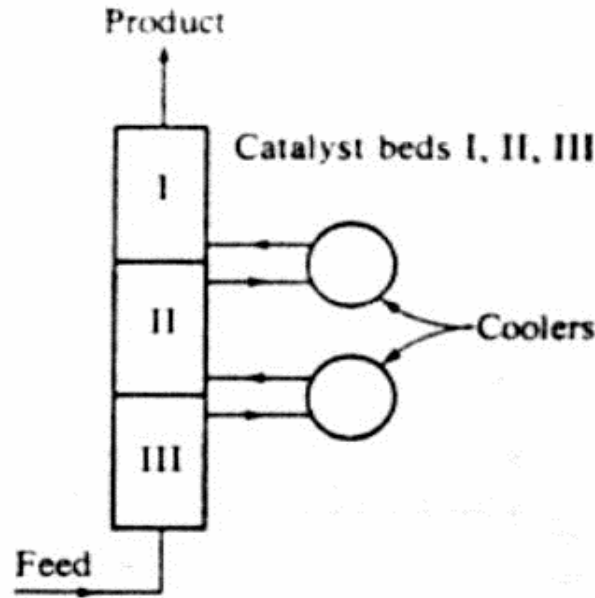
- و يمكن استخدام غلاف خارجي له عدد كبير من الأنابيب صغيرة القطر يمر داخلها وسط التبريد كما هو الحال في تفاعلات أكسدة الزيولين أو النافثالين التي تجري في المفاعلات الأنبوبية (شكل ١ - ١٠).



شكل ١ - ١٠: طريقة الغلاف الخارجي لنقل الحرارة في المفاعلات الأنبوبية

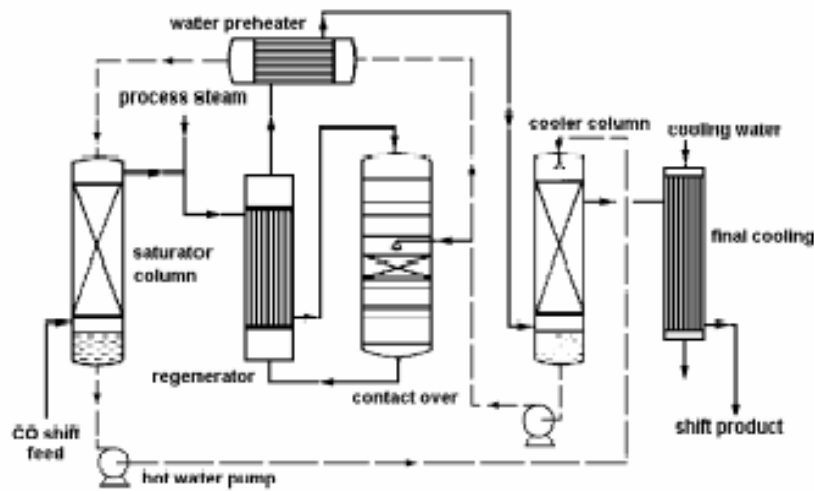
أما في حالة التفاعلات غير المتجانسة التي تحدث في مفاعل الطبقة الثابتة فيمكن نقل الحرارة بتقسيم المفاعل إلى عدة مراحل مع وضع مبادلات حرارية خارجية بين كل مرحلة وأخرى (شكل ١ - ١١) حيث يتم إخراج وسط التفاعل ليبرد أو يسخن ثم يعاد إدخاله مرة أخرى إلى المفاعل وهكذا. ويحقق المفاعل ذو

الطبقة المميعة أفضل الطرق لنقل الحرارة من أوساط التفاعلات غير المتجانسة ويتمتع بثبات درجة الحرارة من مكان إلى آخر بداخله.



شكل ١ - ١١: نقل الحرارة في المفاعلات ذات الطبقة الثابتة

يوضح الشكل ١ - ١٢ عملية أكسدة أول أكسيد الكربون (CO) صناعيا.



شكل ١ - ١٢: أكسدة أول أكسيد الكربون صناعيا.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

هندسة تفاعلات كيميائية

حركية التفاعلات

حركية التفاعلات

حركية التفاعلات الكيميائية Chemical Kinetics

الجدارة

حساب طاقة التنشيط وترتيب التفاعلات من البيانات الحركية

الأهداف

عند الانتهاء من هذه الوحدة تكون قادر على

١. تحديد أنسب المتغيرات وكيفية قياسها معملياً لتتبع سرعة التفاعل
٢. تحديد طاقة التنشيط للتفاعلات بيانياً وجبرياً
٣. تحديد رتبة التفاعل لكل مادة متفاعلة بطريقة المحاولة والخطأ

الوقت المتوقع للتدريب

١٠ ساعات اتصال

الوسائل المساعدة

استخدام برنامج Excel على الحاسب الآلي الشخصي

متطلبات الجدارة

اجتياز مقرر الكيمياء العامة

اجتياز مقرر أسس الهندسة الكيميائية

في بعض الحالات يمكن الحصول حسابيا علي حجم مفاعل صناعي ذي شكل هندسي معين لتنفيذ تفاعل ما بطريقة التكبير (Scale-up) المباشر وذلك بإجراء التفاعل علي نطاق معلمي صغير في نفس نوع المفاعل مع ضرورة أن تتطابق الظروف السائدة في المفاعل المعلمي مع الظروف داخل المفاعل الصناعي من حيث درجة الحرارة والضغط وفروق التركيز بين المواضع المختلفة داخل المفاعلين، وسرعة سريان المواد المتفاعلة. كما يمكن اتباع الطريقة العكسية لتحديد أداء المفاعل (أي نسبة التحول المتوقعة من المتفاعلات إلى نواتج) ببناء المفاعل المعلمي بحيث تسمح أبعاده الهندسية بنفس ظروف التشغيل كما في المفاعل الصناعي. ومن النادر استخدام التكبير الحسابي بسبب صعوبة تحقيق نفس ظروف التشغيل بين المفاعلين، لذا تصبح دراسة حركية التفاعل لازمة لتحديد معدل حدوث التفاعل سواء كان متجانسا أو غير متجانس كما أنها تفيد في إيجاد العامل المساعد المناسب ومعرفة تأثيره على مسار ومعدل حدوث التفاعل. وعادة ما يتم ذلك للتفاعلات المتجانسة في مفاعل معلمي من النوع الدفعي (Plug Flow Reactor, PFR) ذي الحجم الثابت وفي حالة التفاعلات غير المتجانسة يكون المفاعل المعلمي أنبوبي صغير الحجم. ويمكن من البيانات العملية الوصول إلى المعادلة الرياضية (Rate law) المعبرة عن معدل حدوث التفاعل والاستفادة من هذه المعادلة في تصميم المفاعل (Reactor Design) أو الحكم على أدائه.

تعريف أساسية في علم حركية التفاعلات الكيميائية

التفاعل المتجانس Homogenous Reaction

و يحدث في طور واحد غازيا كان أم سائلا.

التفاعل غير المتجانس Heterogeneous Reaction

ويحدث في أكثر من طور عادة عند السطح الفاصل بين الأطوار.

التفاعل غير القابل للانعكاس Irreversible Reaction

هو الذي يحدث في اتجاه تكوين النواتج فقط ($A \rightarrow B$).

التفاعل المنعكس Reversible Reaction

هو الذي يحدث أولاً في اتجاه تكوين النواتج ثم مع زيادة تركيز هذه النواتج يحدث التفاعل العكسي حتى يصل التفاعل إلى حالة الاتزان (Equilibrium) ويكون تحول التفاعلات إلى نواتج أقصى ما يمكن عند ظروف التفاعل من ضغط أو تركيز ودرجة حرارة ($A \leftrightarrow B$).

حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة

معدل حدوث التفاعل المتجانس Rate of Homogenous Reaction

يعرف معدل حدوث التفاعل الكيميائي المتجانس على أنه التغير في عدد مولات مادة متفاعلة أو ناتجة بالنسبة لوحدة الزمن وبالنسبة لوحدة الحجم من وسط التفاعل ويمكن كتابة هذا التعريف بالصورة الرياضية البسيطة التالية:

$$r_i = \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2-1)$$

حيث i رمز عام لمادة متفاعلة أو ناتجة، n عدد المولات، V حجم وسط التفاعل. وعادة ما تكون نتائج تجارب الحركية في صورة بيانات عن التركيز المتبقي للمادة المتفاعلة أو تركيز مادة ناتجة عند عدة أزمنة و لهذا فمن المستحسن إعادة تعريف معدل حدوث التفاعل بدلالة التركيز C_i حيث:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (2-2)$$

وباعتبار أن حجم وسط التفاعل يبقى ثابتاً فإن:

$$r_i = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} \quad (2-3)$$

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} \quad (2-4)$$

العلاقة بين معدل حدوث التفاعل بالنسبة للمواد المتفاعلة والنااتجة

معادلة التفاعل الكيميائي المتجانس تكتب على الصورة التالية:



تسمى a, b المعاملات الكمية stoichiometric coefficients وهي النسب بين عدد مولات المواد المتفاعلة التي تلزم لحدوث التفاعل و c, d هي المعاملات الكمية للمواد الناتجة وهي تمثل ما يتم إنتاجه من المواد C و D إذا حدث تحول كامل للمتفاعلات، و غالبا ما يتواجد أحد المتفاعلات بنسبة أكبر ويسمى بالمتفاعل الزائد ويسمى المتفاعل الآخر المحدد. وطبقا لتعريف معدل حدوث التفاعل فان:

$$-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} \quad (2-6)$$

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (2-7)$$

نسبة التحول الكيميائي (%) Chemical Conversion

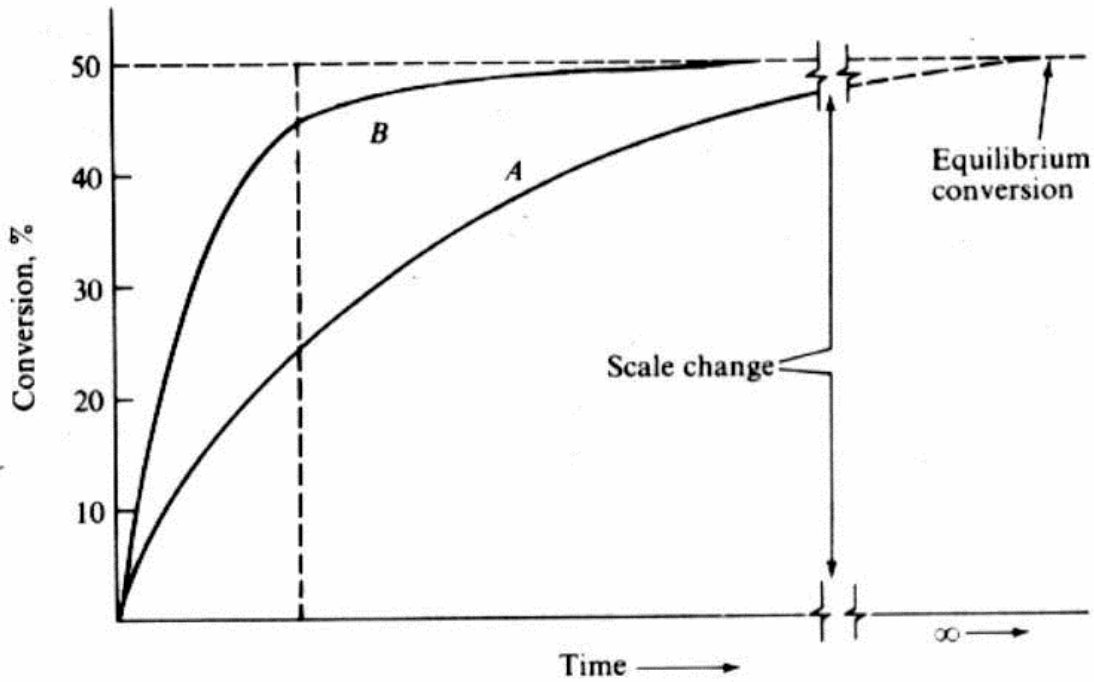
تعرف على أنها النسبة بين التغير في عدد مولات مادة متفاعلة إلى عدد مولاتها الأصلية عند بداية التفاعل. فمثلا إذا كان عدد مولات المادة A الأصلية هو n_{A0} و تبقى عدد مولات n_A بعد مرور زمن t من التفاعل، فإن نسبة تحول المادة A هي:

$$X_A(t) = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \times 100 \quad (2-8)$$

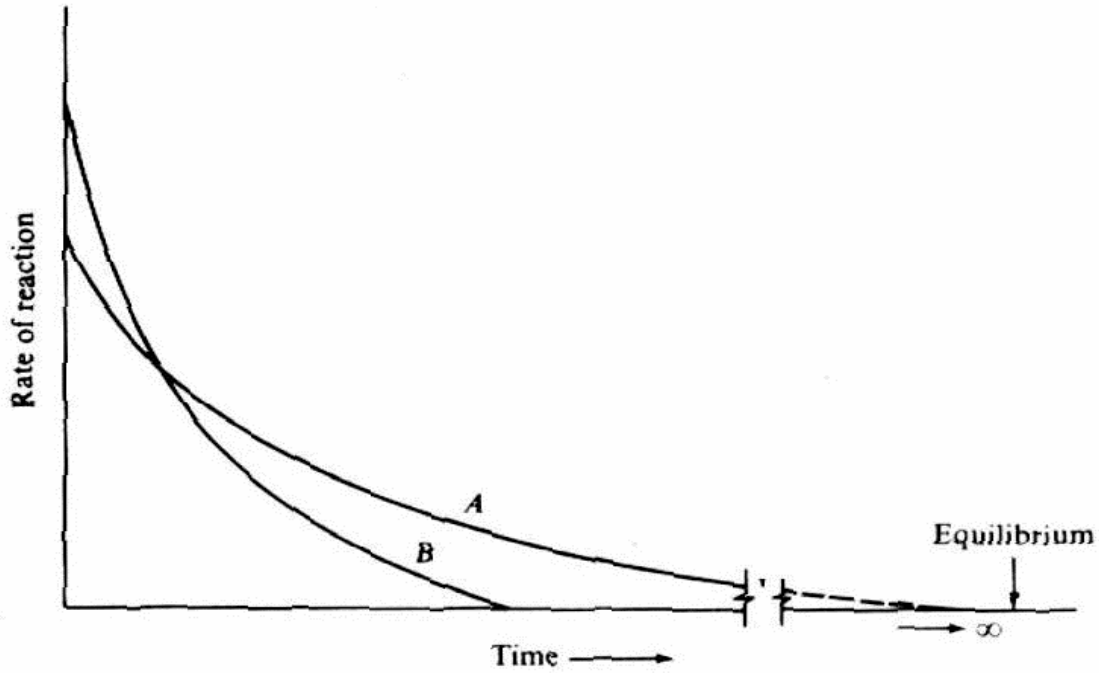
وبصفة عامة، تزداد نسبة التحول مع الزمن نتيجة لحدوث التفاعل.

ولبيان أهمية مفهومي معدل حدوث التفاعل ونسبة التحول، نعتبر التفاعل الصناعي المعطاة بياناته في شكل 2-1 وشكل 2-2. حيث يتضح أن نسبة التحول تزداد حتى الوصول لحالة الاتزان (50 %). منحني A يمثل نسبة التحول في حال إجراء التفاعل بدون وجود عامل مساعد (Catalyst)، أما المنحني B يمثل نسبة التحول في حال إجراء التفاعل في وجود عامل مساعد. يلاحظ صغر الزمن اللازم للوصول إلى حالة الاتزان مع استخدام العامل المساعد الذي ينشط التفاعل فيتناقص معدله باستمرار حتى يصبح صفرا تقريبا عند حالة الاتزان (شكل 2-1). يظهر الاحتياج للعامل المساعد جليا من شكل 2-1، 2-2،

حيث أن نسبة التحول تكون حوالي 25% عند زمن t_1 وتتحسن هذه النسبة إلى حوالي 45% مع وجود العامل المساعد. كما يمكن من الشكل 1-2 استنتاج أن الفرق بين نسبة التحول عند الاتزان ونسبة التحول التي تم الحصول عليها فعلا حوالي 5% مما يعني أن المجهود البحثي المبذول في محاولة العثور على عامل مساعد أفضل ما يكون بلا جدوى اقتصادية.



شكل 1-2 تأثير الزمن على نسبة التحول



شكل 2-2 تأثير الزمن على معدل حدوث التفاعل

تأثير تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي

تتناسب سرعة التفاعل (معدل حدوث التفاعل) طرديا مع تركيز المواد المتفاعلة حسب المعادلة التالية:

$$-r_A \propto c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2-9)$$

حيث α : رتبة التفاعل بالنسبة للمادة A

و β رتبة التفاعل بالنسبة للمادة B.

ويمثل $\alpha + \beta$: رتبة التفاعل الكلية.

ويمكن استبدال علاقة التناسب الطردي (α) في المعادلة (٩- ٢) بثابت تناسب فتصبح المعادلة:

$$-r_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2-10)$$

ويسمى ثابت التناسب k_A بسرعة التفاعل النوعية (Specific reaction rate)، حيث يعتمد فقط على درجة الحرارة.

معادلة أرهينيوس Arhenius equation

صاغ أرهينيوس الكيميائي السويدي المعادلة التالية:

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (2-11)$$

بناء على فرضيات النظرية الحركية، من زيادة عدد التصادمات المحتملة بين جزيئات المواد المتفاعلة التي تمتلك الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل مع ارتفاع درجة الحرارة وبالتالي زيادة k ومعدل حدوث التفاعل. وتكمن فائدة معادلة أرهينيوس في حساب طاقة التنشيط E وهي أقل طاقة يجب أن تمتلكها جزيئات المواد المتفاعلة لكي يحدث التفاعل بينها، كما يمكن أيضا حساب معامل التردد (أو ثابت أرهينيوس) A من نفس المعادلة (١١-٢). والطريقة المتبعة في هذا الحساب هي أولا إجراء مجموعة من التجارب العملية لقياس k عند درجات حرارة مختلفة ثم تحويل معادلة أرهينيوس إلى الصورة الخطية (الخط المستقيم) وذلك بأخذ اللوغاريتم الطبيعي ($\ln$) للطرفين كما يلي:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2-12)$$

يتم توقع قيم ($\ln k$) التي تم الحصول عليها من التجارب بيانيا على محور (y) مع قيم ($T/1$) التي تناظرها على محور (x) فينتج خط مستقيم ميله $\left(-\frac{E}{R}\right)$ ، وتقاطع الخط مع محور (y) هو ($\ln A$). هذه الطريقة البيانية مناسبة إذا كانت البيانات العملية المعطاة عن k مع T متعددة (أكثر من نقطتين)، أما إذا كان هناك فقط قيمتين لـ k مع T فمن الأسهل اللجوء للطريقة الجبرية لحل معادلتين خطيتين في مجهولين.

رتبة التفاعل Reaction Order

كما أوضحنا في جزء سابق، فإن معدل حدوث التفاعل يتناسب مع تركيز المادة المتفاعلة مرفوعا لأس يساوي رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة. وهناك طريقتان أساسيتان للحصول على رتبة التفاعل:

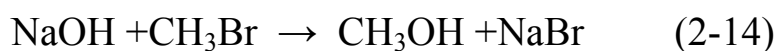
الطريقة الأولى تعتمد على فرض آلية للتفاعل (Reaction mechanism) والتحقق من صحة هذه الآلية بواسطة التجارب العملية. والمقصود بآلية التفاعل (Reaction mechanism) هو حدوث التفاعل على

عدة خطوات كل خطوة عبارة عن تفاعل كيميائي أولي قائم بذاته. ويكون معدل حدوث التفاعل الكلي مساويا لمعدل حدوث أبطأ خطوة.

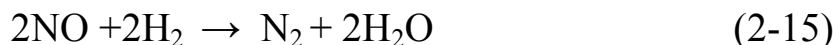
في التفاعلات الأولية تتطابق رتب التفاعل بالنسبة للمواد المتفاعلة مع معاملات الكمية تماما كما تظهر في معادلة التفاعل و تحدث على خطوة واحدة. ومن أمثلة التفاعلات الأولية، التفاعل بين الهيدروجين واليود لتكوين يوديد الهيدروجين:



فيكون التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة للهيدروجين ومن الرتبة الأولى بالنسبة لليود. ومثال آخر هو التفاعل بين هيدروكسيد الصوديوم وميثيل البروميد:



ومن أمثلة التفاعلات غير الأولية:



وقد وجد من التجارب العملية أن هذا التفاعل يحدث على خطوتين وآليتين كالتالي:



ومن التجارب العملية يتضح أن التفاعل (١٦ - ٢) يكون هو الأبطأ وبالتالي فإن معدل حدوث التفاعل الكلي يكون مساويا لمعدل حدوث التفاعل (١٦ - ٢) ورتبة التفاعل الكلي بالنسبة لأول أكسيد النيتروجين هي ٢ ورتبته بالنسبة للهيدروجين هي ١. وكما نرى فإن فرض آلية (mechanism) للتفاعل ثم التحقق من صحة هذه الآلية وإيجاد رتب التفاعل من التجارب العملية يتطلب مجهودا كبيرا ويستلزم معلومات قوية في كيمياء المركبات والروابط وهو ما يجعل طريقة الآلية صعبة وبعيدة عن متناول أيدينا. ونعرض الآن طريقة أبسط في إيجاد رتبة تفاعل ما عن طريق المحاولة والخطأ.

الطريقة التكاملية في إيجاد رتبة التفاعل

تعتمد هذه الطريقة على فرض رتبة التفاعل بالنسبة لتفاعل ما بدءاً من الصفر وبالتدرج حتى الوصول إلى الرتبة الثانية. وبعد فرض قيمة الرتبة، يتم تكامل المعادلة التفاضلية التي تمثل معدل حدوث التفاعل للحصول على الحل الجبري لها الذي عادة ما يرتب على صورة خط مستقيم. فإذا حققت البيانات العملية الخاصة بالتركيز المتبقي للمادة المتفاعلة عند عدة أزمنة الحل الجبري، كانت رتبة التفاعل المفروضة صحيحة وان لم يكن الأمر كذلك تعاد المحاولة بفرض الرتبة الأعلى حتى الوصول إلى الرتبة الصحيحة.

التفاعلات ذات الرتبة صفر

يمكن تمثيل التفاعل على الصورة



و معدل حدوث التفاعل هو

$$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^0 = k \quad (2-19)$$

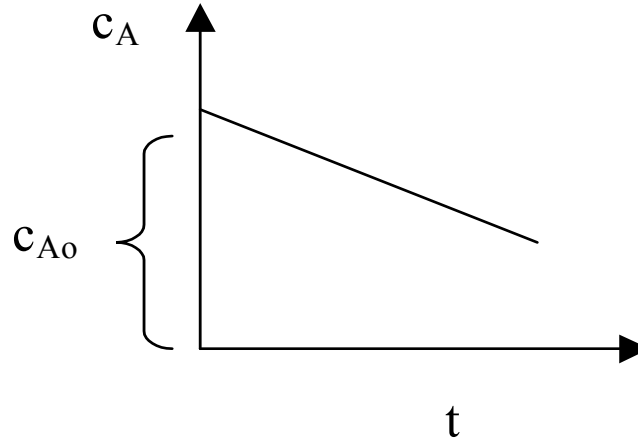
والمعادلة (١-١٩) هي معادلة تفاضلية يمكن حلها بفصل المتغيرات وإجراء التكامل كما يلي:

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} dc_A = \int_0^t k dt \quad (2-20)$$

$$-[c_A - c_{A0}] = kt \quad (2-21)$$

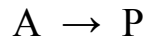
$$[c_{A0} - c_A] = kt \quad (2-22)$$

حيث c_{A0} التركيز الابتدائي للمادة A و c_A التركيز المتبقي من A بعد زمن t . المعادلة (٢٢-٢) تمثل خطاً مستقيماً إذا تم توقيع التركيز المتبقي من المادة A (c_A) على محور (y) مع الزمن على محور (x) كالآتي :



ويكون ميل الخط عددياً هو $-k$ وتكون وحدة k في نظام SI هي $\text{mol/m}^3 \text{ s}$ ويكون الجزء المقطوع من محور (y) هو C_{Ao} . وتتحدد سرعة التفاعلات من الرتبة صفر بعوامل أخرى غير التركيز مثل امتصاص الضوء في بعض التفاعلات الضوئية الكيميائية أو المساحة المعرضة للعامل المساعد كتحلل النشادر على سطح البلاتين أو التجسستن.

التفاعلات من الرتبة الأولى



(٢-23)

ومعدل حدوث التفاعل هو

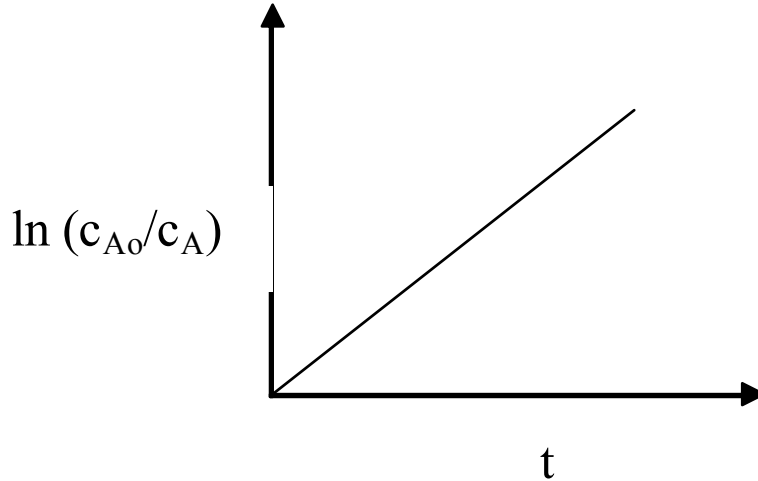
$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A \quad (2-24)$$

$$-\left[\ln c_A \right]_{c_{Ao}}^{c_A} = kt \quad (2-25)$$

$$\ln c_{Ao} - \ln c_A = kt \quad (2-26)$$

$$\ln \frac{c_{Ao}}{c_A} = kt \quad (2-27)$$

والمعادلة (٢٧ - ٢) هي خط مستقيم بالشكل الآتي:



نلاحظ أن الخط المستقيم في هذه الحالة يمر بنقطة الأصل كما أن ميل الخط عددياً هو k ووحدة k في هذه الحالة حسب نظام SI هي s^{-1} . ومن أمثلة التفاعلات من الرتبة الأولى تفكك خامس أكسيد النيتروجين وتفكك بعض المركبات الهيدروكربونية وتفاعل تحويل سكر القصب إلى سكر العنب.

التفاعلات من الرتبة الثانية

يمكن تمثيل التفاعل من الرتبة الثانية على الصورة:



أو



حسب المعادلة (٢٨ - ٢) هناك متفاعل واحد هو المادة A

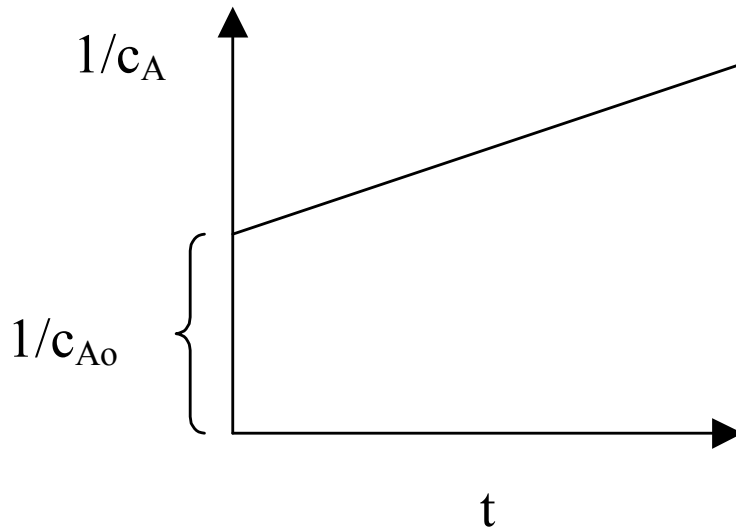
$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^2 \quad (2-30)$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t k dt \quad (2-31)$$

$$\left[\frac{1}{c_A} \right]_{c_{A0}}^{c_{A0}} = k t \quad (2-32)$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k t \quad (2-33)$$

وتمثل المعادلة الأخيرة تمثل خط مستقيم إذا تم توقيع البيانات العملية $1/c_A$ على محور (y) مع الزمن t على محور (x) ويكون ميل الخط k ويتقاطع مع محور (y) في $1/c_{A0}$ كما هو موضح بالشكل التالي:



أما الحالة الأخرى لتفاعل الرتبة الثانية هي أن يكون هناك متفاعلات A و B بحيث يكون التفاعل من الرتبة الأولى لكل من A و B و معادلة التفاعل هي:



$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \quad (2-35)$$

و يمكن أن تنشأ حالتان فرعيتان لهذا التفاعل:

١. أن يتساوى التركيز الابتدائي للمادتين A و B ($c_{A0} = c_{B0}$) وأيضا $b = a$

$$c_A = c_B$$

وبالتالي ينتج نفس الحل من المعادلة (٣٠ - ٢) إلى (٣٣ - ٢).

$$٢. \text{ أن يكون } c_{A0} \neq c_{B0} \text{ وكذلك } b \neq a$$

و يصبح معدل حدوث التفاعل في هذه الحالة:

$$-\frac{d c_A}{d t} = k c_A c_B \quad (2-36)$$

و لكي نستطيع إجراء التكامل لهذه المعادلة يجب أن يتم التعويض عن c_B بدلالة c_A وذلك باعتبار أن عدد مولات A الابتدائية يساوي n_{A0} وعدد مولات B الابتدائية يساوي n_{B0} . وعدد مولات A المتبقي عند زمن t هو n_A وعدد مولات B المتبقي عند نفس الزمن هو n_B . وطبقا للمعادلة (٢٩ - ٢) فإن:

$$n_B = n_{B0} - \left(\frac{b}{a}\right)(n_{A0} - n_A) \quad (2-37)$$

وإذا كان حجم وسط التفاعل ثابتا فإن:

$$c_B = c_{B0} - \left(\frac{b}{a}\right)(c_{A0} - c_A) \quad (2-38)$$

وبالتعويض عن c_B في المعادلة (٣٥ - ٢) ثم فصل المتغيرات وإجراء التكامل نجد أن:

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{d c_A}{c_A \left(c_{B0} - \frac{b}{a} c_{A0} + \frac{b}{a} c_A \right)} = \int_0^t k d t \quad (2-39)$$

وباستخدام جداول التكامل نجد أن الحل الجبري النهائي هو:

$$\frac{1}{c_{B0} - \frac{b}{a} c_{A0}} \left[\ln \left(\frac{c_B}{c_A} \right) - \ln \left(\frac{c_{B0}}{c_{A0}} \right) \right] = k t \quad (2-40)$$

ويعتبر تصبن خلات الإيثيل باستخدام هيدروكسيد الصوديوم مثال على التفاعلات الرتبة الثانية إذا كان تركيز هيدروكسيد الصوديوم صغير. والجدير بالذكر أن الطريقة التكاملية في إيجاد رتب التفاعل تتوقف عند الرتبة الثانية علما بأن التفاعلات الكيميائية من الرتبة الثالثة محدودة لأن ذلك يحتاج إلى تلاقي ثلاث جزيئات في نفس اللحظة وهو أمر صعب الحدوث وبطبيعة الحال فإن التفاعلات من الرتب الأعلى تكون نادرة الحدوث. والطريقة التكاملية بسيطة ومباشرة ولكنها تحتاج لبعض المجهود إذا تعددت المحاولات. ولا تصلح هذه الطريقة في إيجاد رتب التفاعلات في الأنظمة المعقدة كحالة التفاعلات المنعكسة أو كحالة التفاعلات الآنية (التي تحدث في نفس الوقت) مثل التفاعلات المتوازية أو المتسلسلة وأيضا في حالة التفاعلات ذات الرتب الكسرية.

طريقة نصف العمر لإيجاد رتبة تفاعل Method of Half Life

يعرف زمن نصف العمر $t_{1/2}$ لمادة متفاعلة على أنه الزمن اللازم لكي يصل التركيز المتبقي من المادة إلى نصف قيمته الابتدائية. و بقياس هذا الزمن لنفس التفاعل عند تراكيز ابتدائية مختلفة للمادة المتفاعلة يمكننا معرفة رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة وكذلك تحديد قيمة ثابت السرعة للتفاعل. وإذا كان هناك أكثر من مادة متفاعلة فإنه يمكن استخدام طريقة العزل لإيجاد زمن نصف العمر لكل مادة متفاعلة على حدة وذلك بجعل تركيز المواد المتفاعلة الأخرى كبيرا جدا بالنسبة للمادة المدروسة. وتناسب طريقة نصف العمر التفاعلات ذات الرتب الصحيحة والكسرية على حد سواء ماعدا التفاعلات من الرتبة الأولى كما سيتضح من الاستنتاج الآتي:

اعتبر التفاعل



$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^n \quad (2-42)$$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^t k dt \quad (2-43)$$

$$t = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right) \quad (2-44)$$

$$t = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1} (n-1)} \left[\left(\frac{c_{A0}}{c_A} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (2-45)$$

بالتعويض عن $c_A = 1/2 c_{A0}$ ، $t = t_{1/2}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{k (n-1)} \left[\frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right] \quad (2-46)$$

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} + (1-n) \ln c_{A0} \quad (2-47)$$

والمعادلة (٤٧ - ٢) توضح أنه بتوقيع اللوغاريتم الطبيعي لزمان نصف العمر على محور (y) مع ما يناظره من اللوغاريتم الطبيعي للتركيز الابتدائي على محور (x) ، ينتج خطا مستقيما ميله يساوي 1-n وبالتالي يمكن تحديد رتبة التفاعل n. ومن الجزء المقطوع من محور (y) يمكن تحديد ثابت التفاعل k. نلاحظ أن المعادلة التي تم التوصل إليها في الأعلى تكون غير صحيحة إذا كانت n=1 ، لذا يجب استنتاج معادلة خاصة بزمان نصف العمر للتفاعل من الرتبة الأولى كالآتي:

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = k t \quad (2-48)$$

بالتعويض عن $c_A = 1/2 c_{A0}$ ، $t = t_{1/2}$

$$\ln \frac{c_{A0}}{\frac{1}{2} c_{A0}} = k t_{\frac{1}{2}} \quad (2-49)$$

$$\frac{\ln 2}{k} = t_{\frac{1}{2}} \quad (2-50)$$

وبنفس الطريقة للتفاعل ذي الرتبة صفر:

$$\frac{c_{Ao}}{2k} = t_{\frac{1}{2}} \quad (2-51)$$

وللتفاعل من الرتبة الثانية:

$$\frac{1}{k c_{Ao}} = t_{\frac{1}{2}} \quad (2-52)$$

ومن عيوب طريقة نصف العمر ضرورة عزل تأثير باقي المواد المتفاعلة في حال وجود أكثر من مادة. ففي بعض الحالات التي تكون آلية التفاعل معقدة، تتأثر بعض الخطوات بتغير التركيز مما يؤدي إلى تكون نواتج مختلفة في كل مرة يتغير فيها التركيز فتتغير رتبة التفاعل.

الوسائل العملية لقياس معدل حدوث التفاعل

يمكن تحديد سرعة التفاعل الكيميائي بتتبع التغير في تركيز الماد الداخلة في التفاعل أو المواد الناتجة منه مع الزمن. لذا يجب اختيار المتغير المناسب الذي تربطه علاقة مع التركيز على أن يكون هذا المتغير قابلاً للقياس بسهولة وأن يتغير تغيراً واضحاً طوال مدة التفاعل. ويفضل استخدام الطرق الفيزيائية في تتبع سير التفاعل الكيميائي مقارنة بالطرق الكيميائية لأن الأخيرة قد تتداخل مع التفاعل ومن أمثلة الطرق الفيزيائية المتبعة:

- . تتبع التغير في الضغط الكلي أو الجزئي لأحد المواد الداخلة أو الناتجة من التفاعل.
- . تتبع التغير في الرقم الهيدروجيني.
- . تتبع التغير في معامل الانكسار.

ومن أبسط الطرق الكيميائية تحليل عينات من وسط التفاعل على فترات مختلفة من بدء التفاعل لمعرفة التركيز المتبقي للمواد المتفاعلة. و يواجه هذا الأسلوب مشكلة إيقاف التفاعل بعد كل فترة زمنية لإجراء التحاليل اللازمة إما بالتبريد المفاجئ أو إضافة مواد كيميائية أخرى لإيقاف التفاعل.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

هندسة تفاعلات كيميائية

مفاعلات الطور المتجانس

مفاعلات الطور المتجانس

٣

Homogeneous Reactors مفاعلات الطور المتجانس

الجدارة

تحديد أداء المفاعلات المتجانسة عند التشغيل

الأهداف

عند الانتهاء من هذه الوحدة تكون قادر على

١. متابعة ظروف التشغيل الخاصة بالمفاعلات المتجانسة
٢. تحديد تأثير ظروف التشغيل على أداء المفاعلات المستمرة

الوقت المتوقع للتدريب

٨ ساعات اتصال

الوسائل المساعدة

استخدام التكامل العددي على الآلة الحاسبة

متطلبات الجدارة

- اجتياز مقرر الكيمياء العامة
- اجتياز مقرر أسس الهندسة الكيميائية

نناقش في هذا الفصل ثلاثة مواضيع رئيسية هي: (١) المفاهيم العامة في تصميم المفاعل، (٢) موازنة الكتلة وموازنة الطاقة، (٣) مقدمة في الانحرافات عن السلوك المثالي.

تصميم المفاعل والمعلومات المختبرية لسرعة التفاعل

Reactor design and laboratory rate data

عند تصميم المفاعل يجب تحديد حجم الوعاء اللازم للحصول على كمية محددة من المنتج، ودرجة حرارة وضغط وتركيب مزيج التفاعل (أي ظروف التشغيل) مقاسة عند مدخل المفاعل (في المفاعل الأنبوبي PFR) أو قبل بدء التفاعل (في مفاعل الدفعات Batch). و من الضروري معرفة طريقة تشغيل المفاعل والتي قد تكون بشكل دفعات أو تدفق مستمر، بدرجة حرارة ثابتة أو بظروف خالية من التبادل الحراري، إلخ. وهذه المعلومات سوية مع سرعة تدفق كل من المجرى المغذي (Feed flow rate) ومجرى الناتج (Product flow rate) تزودونا بشروط التصميم الأمثل -الذي ينتج أعلى ربح - والذي يعتمد على كلف المواد الأولية وكلف التشغيل وكذلك على القيمة الشرائية للمواد الناتجة.

والتصميم المثالي يتضمن خطوتين أساسيتين : (١) تحديد الطريقة التي ستتبع في تصميم المفاعل، (٢) استخدام أحد طرق الحل الأمثل (Optimization technique) لإيجاد التصميم الأكثر ربحاً، حيث يمكننا بهذا الأسلوب التوصل إلى معرفة قيم الثوابت الخاصة بظروف التصميم الأمثل.

إن بعض الظروف كتركيب المغذي مثلاً قد تتغير مع الزمن، وهذه التغيرات قد تكون فجائية كما هو الحال أثناء التحول إلى مجرى جديد للتغذية يعود إلى صهرج تخزين آخر (Storage tank) يحتوي على مواد تختلف بتركيبها عن مجرى التغذية السابق، أو قد تكون تغيرات دورية (Cyclical) معتدلة. إن مسألة التحكم في المفاعل (Reactor control) تتحدد في كيفية تغيير ظروف التشغيل لكي يعود المفاعل إلى الأداء الأفضل بأسرع ما يمكن. ويتمثل القرار الأول بتحديد ظروف التشغيل التي ستستخدم نقاطاً للتحكم، ليتم بعد ذلك تطوير استراتيجية (Strategy) للاستجابة للتبدلات (Fluctuations) بالشكل الذي يضمن الحصول على أقصى ربح ممكن. وقد تكون طريقة التحكم يدوية (Manual)، أو قد يتخللها استخدام الحاسبات الآلية بشكل جزئي (Semi-computerized). أما التغيرات المشار إليها في ظروف التشغيل فتجري يدوياً، أو آلياً بطريقة التحكم الرقمية المباشرة -Direct (digital) أو ذات الدائرة المغلقة (Closed-loop)، حيث يتم تغيير ظروف التشغيل بشكل تلقائي عن

طريق إشارة صادرة من الحاسب الآلي. ويتطلب نجاح أي من طرق التحكم هذه معرفة الكيفية التي يمكن بها تصميم المفاعل بحيث يستوفي شروط تشغيل معينة.

يتطلب التصميم الأمثل إجراء حسابات عديدة تكرارية (Iterative)، لذا فإن استخدام الحاسبات الآلية سيسيط بشكل كبير تطبيق طريقة الحل الأمثل المذكورة.

إن الخطوة الأولى من خطوات التصميم تتلخص بمحاولة الحصول على تعبير ملائم لسرعة التفاعل الكيميائي. وهذا يتطلب معرفة معلومات تجريبية يمكن الحصول عليها بطرق مختلفة:

١. من مفاعل مختبري الحجم (Bench-scale laboratory reactor) مصمم للتشغيل بدرجة حرارة وتركيب ثابتين. يتم اعتياديا اختيار ظروف التشغيل بالشكل الذي يسهل فيه عزل تأثير الانتشار (Diffusion) وانتقال الحرارة (العمليات الفيزيائية) عن القياسات المطلوبة لكي يمكن تحديد سرعة الخطوة الكيميائية بشكل دقيق. وهذه الطريقة هي أكثر الطرق نجاحا.

٢. من مفاعل صغير الحجم (الوحدة الصناعية التجريبية Pilot plant).

٣. من المفاعل الصناعي في حالة توفره.

وكتوضيح للطريقتين الأولى والثانية وكيفية استخدامهما للتوصل إلى المعلومات الضرورية لإجراء حسابات التصميم، سنأخذ عملية أكسدة ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) كمثال. لنفترض بأن مزيج الهواء وثاني أكسيد الكبريت يتدفق فوق الدقائق الصلبة للحفاز في مفاعل التدفق الأنبوبي. ففي الحالة ١ تكون كميات الحفاز التي يمر فوقها مزيج التفاعل قليلة، ويتم هنا تحديد سرعة تكون ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) عن طريق قياس سرعة تدفق وتركيب المجرى الداخل والمجرى الخارج. وبقسمة سرعة تولد SO_3 على كتلة الحفاز نحصل على سرعة التفاعل، بوحدات الكيلوجرام من ثالث أكسيد الكبريت لكل كيلوجرام من الحفاز في الساعة الواحدة مثلاً. وسنحصل من هذا التحليل على قيم موضعية لسرعة التفاعل بدلا من معدلات سرعة التفاعل، وذلك لأن كمية الحفاز المستخدمة قليلة بحيث لن يكون مقدار التغير في درجة حرارة وضغط وتركيب المواد المتفاعلة كبيرا أثناء مرورها خلال طبقة الحفاز. أما في الأسلوب الثاني فإن كمية الحفاز الموجودة داخل مفاعل الوحدة الصناعية التجريبية (Pilot-plant) ستكون كافية لحدوث تحولات معتبرة، وقد يكون التغير في درجة حرارة وتركيب المواد المتفاعلة أثناء مرورها خلال المفاعل ملحوظا. وحيث إن السرعة هي دالة للمتغيرات المذكورة فإن قيمها ستتغير من موضع إلى آخر، أي أن سرعة إنتاج ثالث أكسيد الكبريت المقاسة هي قيمة تكاملية لجميع القيم الموضعية للسرعة. ولأجل اختزال القياسات بالشكل الذي يمكن أن تعطينا سرعة الخطوة الكيميائية فقط، سيكون من الضروري إجراء حسابات معاكسة لحسابات التصميم.

ففي البداية سيتم افتراض معادلة مناسبة للسرعة، ليجري بعد ذلك تكاملاً لقيم السرعة الموضعية خلال طبقة الحفاز آخذين بعين الاعتبار تأثيرات كل من الانتشار (Diffusion) وانتقال الحرارة على حدوث التغيرات في درجة الحرارة والتركيب. وفي النهاية تتم مقارنة قيم التحول المحسوبة بقيم التحول المقاسة تجريبياً. وبإعادة هذه الخطوات سيمكننا الحصول على معادلة لسرعة الخطوة الكيميائية فقط. غير أنه بسبب عدم دقة هذه الحسابات وخصوصاً عندما يكون هناك تغير واضح في درجات الحرارة فإنه لا يمكن التوصل إلى معادلة للسرعة يمكن الاقتناع بها بشكل كامل.

إن المعلومات المستحصلة من هاتين الطريقتين مفيدة، ومن المعتاد أن يتم إجراء البحوث بالاستعانة بكلتا الطريقتين قبل البدء ببناء المفاعل الصناعي. فالطريقة الأولى تزودنا بمعادلات أفضل للسرعة وبمعلومات أوسع حول حركية التفاعل، أي أنها توضح للمهندس بشكل أدق تلك المتغيرات التي تؤثر على سرعة الخطوة الكيميائية وعن كيفية تأثيرها على سير التفاعل. كما أن لمعرفة هذه المعلومات فائدة خاصة في الحالات التي يتطلب فيها معرفة التغير الذي قد يحدث في سلوك الوحدة الصناعية نتيجة حدوث تغيرات في بعض ظروف التشغيل التي لم يتم دراستها أثناء عمل الوحدة الصناعية التجريبية. إن الاعتماد - فقط - على الدراسات التي تجرى على المفاعل المعمل الحجم تضطر المهندس إلى الاعتماد بشكل واسع على طرق تستند على التوقعات (Prediction methods) لتحديد تأثير العمليات الفيزيائية، بينما يمكن الاستعانة بالمعلومات المستحصلة من مفاعل الوحدة الصناعية التجريبية لتدقيق مدى ملائمة وصلاحيه هذه الطرق.

موازنة الكتلة والطاقة Mass and Energy Balances

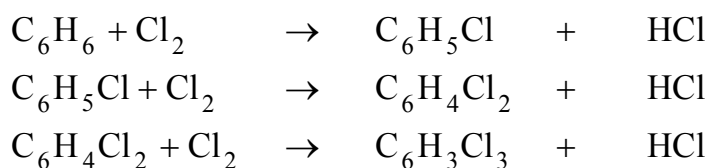
تزودنا موازنة الكتلة وموازنة الطاقة للمفاعل بعلاقات تربط سرعة إنتاج وتركيب المواد الناتجة بسرعة التفاعل الكيميائي. وعند نظام التفاعل الانفرادي (Single-reaction system) تكون إحدى مواد التفاعل مادة حرجية (Limiting reactant)، إما بسبب كلفتها العالية أو لعدم توفرها بالمقارنة مع المواد المتفاعلة الأخرى، وعليه يتم إجراء موازنة للكتلة على المادة المتفاعلة المحددة هذه (Limiting reactant). فمثلاً يعتبر ثاني أكسيد الكبريت المادة المحددة أثناء عملية أكسدته بالهواء.

ويمكن كتابة موازنة الكتلة لجميع المركبات وكذلك للكتلة الكلية، غير أن ذلك ليس ضرورياً لأنه يمكن التعبير عن تركيب مزيج التفاعل بدلالة متغير واحد وهو التحول (Conversion) مع استخدام التركيب الأصلي لمزيج المواد المتفاعلة وكذلك توازن المعادلة (Stoichiometry). أما عند نظم التفاعلات المتعددة (Multiple-reaction systems) فقد يتطلب كتابة موازنة الكتلة بدلالة أكثر من مركب واحد.

يعرف التحول (X) بنسبة المادة المتفاعلة المتحولة إلى نواتج التفاعل المختلفة. وهذا التعريف يصبح واضحاً وخالياً من الشك عندما يكون هناك تفاعل واحد فقط. أما عندما تنتج المادة المتفاعلة مواد متعددة من خلال تفاعلات آنية (Simultaneous reactions) أو تفاعلات متعاقبة (Successive reactions) فستصبح قيم التحول الكلي للمادة المتفاعلة وكذلك نسب التحول إلى النواتج المختلفة جميعها مهمة. هذا وقد تم في الفصل الثاني تعريف التحول إلى ناتج معين بحصيلة ذلك الناتج. فمثلاً تنتج عملية أكسدة الإيثيلين بالهواء كل من أوكسيد الإيثيلين وثاني أوكسيد الكربون من خلال تفاعلين مختلفين، وقد أصبح مألوفاً عند هذه الحالة التكلم عن حصيلة أوكسيد الإيثيلين أو التحول إلى أوكسيد الإيثيلين.

مثال ٣ - ١

يتم معالجة البنزين بالكلور بإمرار غاز الكلور على شكل فقاعات خلال البنزين في مفاعل (CSTR). وقد يحدث من إجراء ذلك تفاعلات هي:



يحتوي المفاعل في البداية على (N_{B0}) مول من البنزين. يضاف بعد ذلك مول من الكلور لكل مول من البنزين ببطء لكي يتم تفاعل جميع الكلور المضاف. لذا سيبقى تركيز الكلور الذائب غير المتفاعل واطناً. المطلوب التعبير عن تركيز أحادي وثنائي وثلاثي كلوريد البنزين بدلالة نسب التحول X_D و X_M و X_T بافتراض ثبوت كثافة مزيج التفاعل.

الحل

يمثل الكلور المادة المتفاعلة المحددة (Limiting reactant)، لذا سنقوم بكتابة جميع التحولات بدلالة تركيزه. ولنفترض بأن N_B و N_M و N_D و N_T تمثل مولات كل من البنزين وأول وثاني وثالث كلوريد البنزين على التوالي لكل مول واحد من البنزين الموجود أصلاً. إن المول الواحد من الكلور ينتج مولاً واحداً من أحادي كلوريد البنزين، بينما يلاحظ بأن كل ٢ مول من الكلور ينتج مولاً واحداً من ثنائي كلوريد البنزين،

$$X_D = \frac{2N_D}{N_{Cl_2}} \quad (3-1)$$

وعلى نفس الأساس،

$$x_T = \frac{3N_T}{N_{Cl_2}} \quad (3-2)$$

أما عدد مولات البنزين غير المتفاعلة فهي:

$$N_B = 1 - (N_M + N_D + N_T) = 1 - (x_M + \frac{1}{2}x_D + \frac{1}{3}x_T)N_{Cl_2} \quad (3-3)$$

إن التركيز الابتدائي للبنزين في المفاعل $[B_0]$ يساوي $(N_{B0})/V$ ، بينما تعطينا المعادلات (3-1) إلى (3-2)، عدد المولات للمركبات لكل مول من البنزين الموجود أصلاً. لذا يمكن كتابة تراكيز المركبات المختلفة بدلالة التحول كما يلي:

$$[M] = \frac{(N_{B_0})N_M}{V} = [B_0] N_{Cl_2} x_M \quad (3-4)$$

$$[D] = \frac{1}{2}[B_0] N_{Cl_2} x_D \quad (3-5)$$

$$[T] = \frac{1}{3}[B_0] N_{Cl_2} x_T \quad (3-6)$$

$$[B] = \frac{(N_{B_0}) N_B}{V} = [1 - (x_M + \frac{1}{2}x_D + \frac{1}{3}x_T)N_{Cl_2}][B_0] \quad (3-7)$$

تمثل المعادلات الأربع هذه العلاقات المطلوبة للتراكيز بدلالة نسب التحول وذلك بافتراض ثبوت الكثافة. يلاحظ وجود ترابط بين التحولات الثلاثة، فقد تم افتراض تفاعل جميع الكلور لذا فإن مجموع نسب التحولات الثلاثة سيساوي واحداً.

ويمكننا توضيح ذلك بإجراء موازنة الكتلة للكلور:

$$N_{Cl_2} = N_M + 2N_D + 3N_T \quad (3-7)$$

أي أن عدد مولات الكلور الموجود في المغذى يساوي عدد مولات الكلور الموجود في نواتج التفاعل . ثم باستخدام المعادلات الثلاثة ٣- ١ و ٣- ٢ و ٣- ٣ نحصل:

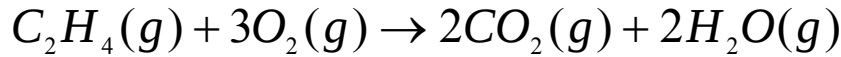
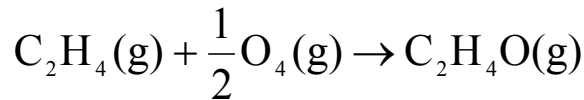
$$N_{Cl_2} = X_m N_{Cl_2} + X_D N_{Cl_2} + X_T N_{Cl_2} \quad (3-8)$$

أو

$$X_M + X_D + X_T = 1 \quad (3-9)$$

مثال (٣- ٢)

عند أكسدة الإيثيلين بالهواء تحت درجات حرارة واطئة (200°C إلى 250°C)



فإذا عبرنا عن تحول الإيثيلين إلى أوكسيد الإيثيلين بالرمز X_1 و X_2 على التوالي عندئذ:

$$X_1 = \frac{N_{C_2H_4O}}{1} \text{ or } N_{C_2H_4O} = X_1$$

وكذلك

$$X_2 = \frac{\frac{1}{2}N_{CO_2}}{1} \text{ or } N_{CO_2} = 2X_2$$

ويمكن كتابة عدد مولات المركبات والعناصر الأخرى كما يلي:

$$2X_2 = H_2O$$

$$1 - X_1 - X_2 = C_2H_4$$

$$N_2 = 0.79(\text{air})$$

$$O_2 = 0.21(air) - \left(\frac{1}{2} X_1 + 3X_2\right)$$

$$1 + air - \frac{1}{2} X_1$$

لذا يمكننا كتابة الكسر المولي للمركبات والعناصر المختلفة كما يلي:

$$C_2H_4O = \frac{X_1}{1 + A - \frac{1}{2} X_4}$$

$$CO_2 = \frac{2X_2}{1 + air - \frac{1}{2} X_4}$$

$$H_2O = \frac{2X_2}{1 + air - \frac{1}{2} X_4}$$

$$C_2H_4 = \frac{1 - X_1 - X_2}{1 + air - \frac{1}{2} X_4}$$

$$N_2 = \frac{0.79air}{1 + air - \frac{1}{2} X_4}$$

$$O_2 = \frac{0.21air - \left(\frac{1}{2} X_4 + 3X_2\right)}{1 + air - \frac{1}{2} X_4}$$

إن التحول الكلي للإثيلين هو $X_1 + X_2$. أما الحصلة والانتقائية الكلية لأوكسيد الإثيلين فهما X_1 و X_2/X_1 على التوالي.

موازنة الكتلة كما يلي:

{ كتلة المادة المتفاعلة المغذية للوحدة الحجمية } - { كتلة المادة المتفاعلة الخارجة من الوحدة الحجمية }

- { كتلة المادة المتفاعلة المتحولة خلال الوحدة الحجمية } = { كتلة المادة المتفاعلة المتراكمة في الوحدة الحجمية } (١٠- ٣)

يمثل الحدان الأول والثاني في المعادلة أعلاه كتلتي المادة المتفاعلة الداخلة إلى الوحدة الحجمية ΔV والخارجة منها خلال الفترة الزمنية ΔT ، بينما يمثل الحد الثالث سرعة التفاعل خلال الوحدة الحجمية هذه. أما الحد الرابع فيعبر عن التغير في كتلة المادة المتفاعلة خلال الفترة الزمنية ΔT والناتج بسبب الحدود الثلاثة الأولى. ويمكن التعبير عن الحد الثالث في المعادلة أعلاه بالمقدار $r \Delta V \Delta t$ ، حيث يمثل r سرعة تحول المادة المتفاعلة لوحدة الحجم. و سرعة التفاعل r تعود للخطوة الكيميائية فقط ، وعليه لا يمكن استخدام المعادلة (٣- ١٠) إلا في الحالات الخالية من المقاومات الفيزيائية، أي الخالية من التدرج في التركيز ودرجة الحرارة خلال الوحدة الحجمية.

موازنة الكتلة Mass Balance

يمكن كتابة المعادلتين (٣- ١٠) و (٣- ١١) للوحدة الحجمية ΔV ، والتي يمكن اختيارها بحيث تشمل مقطع الأنبوب بأكمله كما هو مبين في الشكل (٢- ٣). ويعود سبب اختيار الوحدة الحجمية بهذا الشكل إلى عدم وجود أي تغير في سرعة وخواص مزيج التفاعل باتجاه القطر. لنفترض أن سرعة التدفق الكتلي للمادة المتفاعلة هي F ، وإن نسبة تحول المادة المتفاعلة هذه هي X عند مدخل الوحدة الحجمية ، فعند غياب المزج المحوري فيمكن للمادة المتفاعلة الدخول إلى الوحدة الحجمية عن طريق التدفق الظاهري فقط (Bulk flow) ، وعليه يصبح الحد الأول من المعادلة (٣- ١٠):

$$F(1 - X)\Delta t$$

وإذا كانت نسبة التحول عند المجرى المنبعث من الوحدة الحجمية $X + \Delta X$ فسيصبح الحد الثاني

$$F(1 - X - \Delta X)\Delta T$$

ونظرا لأن التشغيل قد أجرى في حالة الاستقرار فإن الحد الرابع سيكون صفرا. أما الحد الثالث فهو $r \Delta V \Delta t$ ، حيث تمثل r سرعة التفاعل. ويمكن تحديد السرعة بشكل كامل من الخطوة الكيميائية عند انعدام وجود المقاومات الفيزيائية خلال الوحدة الحجمية ΔV . أما عند احتمال وجودها كما هو الحال في التفاعلات المتغايرة الطور بين مائع وجسم صلب ، فسيطلب تحديد r معرفة قيم المقاومات الناتجة من العمليات الكيميائية والفيزيائية.

موازنة الطاقة

إن السبب في إجراء موازنة للطاقة هو أن سرعة التفاعل الكيميائي قد تكون دالة قوية لدرجة الحرارة معادلة أرهينيوس (الفصل الثاني). فالغرض من إجراء موازنة للطاقة هو لمعرفة درجات الحرارة عند المواقع المختلفة من المفاعل (أو عند الفترات الزمنية المختلفة في مفاعل الدفعات)، وذلك لكي يمكن تحديد سرعة التفاعل عند هذه المواقع المختلفة. ويمكن كتابة موازنة الطاقة للوحدة الحجمية ΔV خلال فترة زمنية معينة مقدارها Δt كما يلي:

{ الطاقة الموجودة في المجاري المغذية للوحدة الحجمية } - { الطاقة الموجودة في المجاري الخارجة من الوحدة الحجمية } + { الطاقة المنتقلة من الحيز الخارجي إلى الوحدة الحجمية } = { تراكم الطاقة في الوحدة الحجمية } (١١ - ٣)

لكي يكون التحليل متكاملًا يجب اعتبار الأشكال الأخرى من الطاقة كالطاقة الداخلية (Internal energy) والطاقة الكامنة (Potential energy) والطاقة الحركية (Kinetic energy) ضمن الحدين الممثلين لطاقة المائع. ومع ذلك فإنه نادرا ما يكون للشغل الميكانيكي أهمية في المفاعلات الكيميائية إذا ما قورن مع الشكل الآخر للطاقة وهو الطاقة الداخلية. ويمكننا إيجاد الفروق في الطاقة الداخلية للمائع بدلا من قيمها المطلقة بحيث يتم إسناد الطاقة الداخلية للحدود المختلفة إلى حالة إسناد واحدة تتمثل بطاقة مقدارها صفرا. ويمثل الفرق بين الحدين الأول والثاني مقدار الاختلاف في طاقتي المجرى الداخل والخارج والحاصل بسبب فروق درجات الحرارة وكذلك بسبب الاختلاف في تركيب هذين المجرئين (أي حرارة التفاعل). أما الحد الثالث في المعادلة أعلاه فيعبر عن التبادل الحراري الذي يحدث مع الحيز الخارجي من خلال جدار المفاعل. حل المعادلة (٣ - ١١) يزودنا بتعبير لدرجة الحرارة بدلالة الزمن أو الزمن الموقع عند المفاعل.

إن شكل المعادلتين (٣ - ١٠) و (٣ - ١١) يعتمد على نوع المفاعل المستخدم، حيث يختلف في معظم الحالات حد أو أكثر من حدود هاتين المعادلتين. وحل المعادلتين المذكورتين يعتمد على الافتراضات المستخدمة لظروف المزج (Mixing) أو الانتشار (Diffusion) داخل المفاعل. ويفسر هذا أهمية تصنيف المفاعلات الأنبوبية والمفاعلات الخزانية، فعند هذين النوعين المثاليين فقط تكون الافتراضات العائدة إلى حالتي المزج المتطرفتين صحيحة. هذا وسيتم في الجزء التالي تطبيق المعادلتين (٣ - ١٠) و (٣ - ١١) على هذين النوعين من المفاعلات.

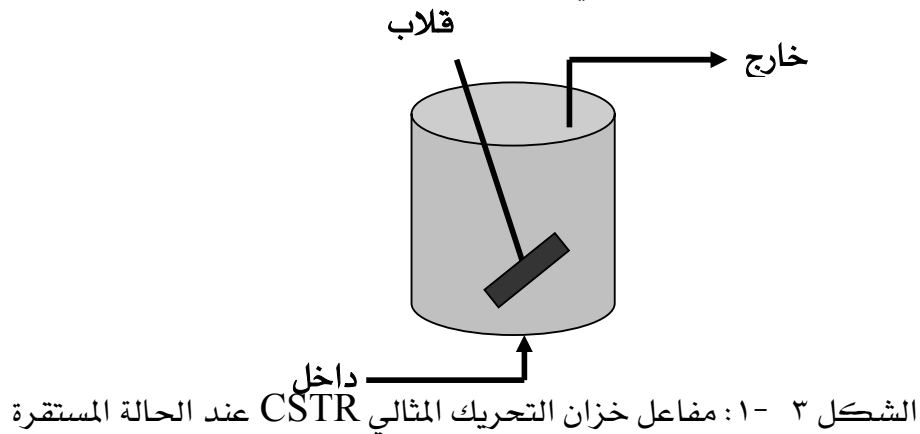
مفاعل خزان التحريك المثالي The Ideal Stirred-tank Reactor

يمكن تشغيل مفاعل خزان التحريك (CSTR) باعتباره مفاعلا تدفقيا في حالة الاستقرار (Steady-state flow reactor)، كما يمكن تشغيله باعتباره مفاعل الدفعات (Batch reactor) أو شبه الدفعات (Semi-batch reactor) (حالة عدم الاستقرار). وأن الميزة الأساسية لهذا المفاعل هو كون المزج فيه متكاملًا بحيث تصبح خواص مزيج التفاعل فيه متجانسة عند جميع أجزائه. وخواص مزيج التفاعل هذه هي نفسها للمجرى الخارج (ناتج التفاعل)، مما يعني أنه يمكن استبدال الوحدة الحجمية التي اختيرت لإجراء موازنة الكتلة والطاقة بحجم المفاعل كله. إضافة إلى ذلك فإن تركيب مزيج التفاعل ودرجة حرارته هما نفسيهما عند المجرى الخارج من المفاعل.

التدفق في حالة الاستقرار Steady-State Flow

لندرس الحالة البسيطة المبينة في الشكل (٣- ١) حيث يوجد مجرى واحد للتغذية ومجرى واحد للناتج. ففي حالة الاستقرار لا تتغير خواص هذين المجرىين مع الزمن. لذا يمكن اعتبار الحدين الأول والثاني في المعادلة (١٠- ٣) ثابتين وأنهما يساويان حاصل ضرب سرعة التدفق الكتلي للمادة المتفاعلة المحددة (Limiting reactant) مع Δt .

لنفترض بأن العملية تتضمن تفاعلا واحدا فقط. وعليه إذا كانت سرعة التدفق الكتلي للمادة المتفاعلة عندما يكون التحول صفرا هي F ، وكانت نسبة تحول المادة المتفاعلة عند المجرى المغذي X_F وعند المجرى الخارج من المفاعل X_p عندئذ يمكن كتابة الحدين الأول والثاني من المعادلة المذكورة بالشكل $F(1 - X_F)\Delta t$ و $F(1 - X_p)\Delta t$ على التوالي.



ونظرا لتجانس درجة حرارة وتركيب مزيج التفاعل خلال جميع أجزاء المفاعل، فإن سرعة التفاعل ستكون ثابتة ويجب أن تحسب عند درجة حرارة وتركيب المجرى الخارج من المفاعل. فإذا كانت سرعة تحول المادة المتفاعلة هي r_p ، حيث يشير الرمز E إلى ظروف المجرى الخارج من المفاعل، فسيمكن كتابة الحد الثالث بالشكل $r_E V \Delta t$. أما الحد الرابع فإنه يساوي صفرا حيث لا يمكن أن يكون هناك تراكم في كتلة المادة المتفاعلة داخل المفاعل عند حالة الاستقرار. وعليه يمكن كتابة المعادلة (١٠ - ٣) بالشكل التالي:

$$F(1 - X_F)\Delta t - F(1 - X_E)\Delta t - r_E V \Delta t = 0$$

أو

$$\frac{V}{F} = \frac{X_E - X_F}{r_E}$$

يمكن استخدام هذا التعبير لإيجاد حجم المفاعل المطلوب للحصول على تحول مقداره X_E بعد تحديد ظروف التصميم X_F و F ، وتتطلب العملية أن تكون سرعة التفاعل r_E معلومة. ويمكن حساب نسبة التحول عند المجرى الخارج X_E باستخدام نفس المعادلة. ويلاحظ عدم ضرورة إجراء تكامل لها، ويعود ذلك إلى ثبوت سرعة التفاعل عند جميع أجزاء المفاعل نتيجة لافتراض المزج الكامل.

هناك أنواع مختلفة ومتعددة للشكل البسيط لمفاعل خزان التحريك. فقد يتكون النظام من وحدات متعددة مربوطة على التوازي أو التوالي، أو قد تتضمن العملية لأكثر من تفاعل واحد.. إلخ. ومن الضروري معرفة درجة الحرارة عند المجرى الخارج من المفاعل لكي يمكننا حساب r_E ، ويتطلب ذلك إجراء موازنة للطاقة حول الوحدة الحجمية الكلية V . وكما سبق وأن بينا فإن الحد الرابع من المعادلة (٣ - ١١) سيكون صفرا. بعد ذلك يجب أن نختار حالة الإسناد (Base state) (درجة الحرارة والتركيز والضغط) التي سيتم على أساسها حساب الطاقة. لنفترض مثلا بأن المحتوى الحراري (Enthalpy) لكل من مجرى التغذية والمجرى الخارج من المفاعل فوق حالة الإسناد (لوحة الكتلة) هما H_F و H_E . فإذا كانت السرعة الكلية لمجرى التغذية F_t ، فيمكن كتابة الحدين بالشكل $F_t H_F \Delta t$ و $F_t H_E \Delta t$ على التوالي ليصبح التوازن كالاتي:

$$F_1(H_F - H_E)\Delta t + UA_h(T_s - T_E)\Delta t = 0$$

أو

$$F_1(H_F - H_E) + UA_h(T_s - T_E) = 0$$

لقد عبرنا في المعادلة المذكورة عن التبادل الحراري مع الحيز الخارجي بدلالة كل من درجة حرارة ذلك الحيز T_s والمعامل الإجمالي لانتقال الحرارة U (Overall-heat-transfer coefficient) وكذلك المساحة الفعلية (Effective area) لانتقال الحرارة A_h . ويلاحظ عدم ظهور حرارة التفاعل ΔH وكذلك سرعة التفاعل بشكل مباشر في هذه المعادلة. ومع ذلك فإن تأثيرهما ينعكس من خلال الفرق في المحتوى الحراري للمجريين الداخل والخارج، حيث أن لهذين المجريين تركيبتين مختلفتين، وهذا يعني ضرورة معرفة ΔH والسرعة r ليتمكننا حساب المحتوى الحراري H_E للمجرى الناتج. وعليه يكون من الأكثر ملاءمة استبدال الحد $H_F - H_E$ بآخر يتضمن العوامل $T_s, r, \Delta H$ ويمكن إجراء ذلك بحساب التغير في المحتوى الحراري على أساس حدوثه بمرحلتين متتاليتين. يتم في الأولى تسخين المجرى المغذي من T_E إلى T_F ، بينما يتخلل المرحلة الثانية تغيير تركيب المجرى المغذي إلى التركيب النهائي للمجرى الناتج. ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالحدين $C_p (T_E - T_F)$ و $(X_E - X_F)\Delta H / M$ على التوالي لنحصل على:

$$H_E - H_F = e_p(T_E - T_F) + (X_E - X_F) + (X_E - X_F) \frac{\Delta H_F}{MF_1}$$

حيث يمثل M الوزن الجزيئي للمادة المتفاعلة المحددة (Limiting reactant) وتمثل ΔH حرارة التفاعل لكل مول من المادة المتفاعلة المحددة. وبجمع المعادلتين (٥- ٣) و (٤- ٣) ينتج

$$F_1(T_F - T_E)e_p - F(X_E - X_F) \frac{\Delta H}{M} + UA_h(T_s - T_E) = 0$$

كما يمكن كتابة هذا التعبير بدلالة سرعة التفاعل بدلا من التحول باستخدام موازنة الكتلة. فبتعويض المقدار $X_E - X_F$ بما يكافئه في المعادلة (٣- ٣) ينتج

$$F_1(T_F - T_E)e_p - r_E V \frac{\Delta H}{M} + UA_h(T_s - T_E) = 0$$

إن المعادلات (٤- ٣) و (٦- ٣) و (٧- ٣) هي أشكال متماثلة لموازنة الطاقة، وهي جميعا مفيدة عند تصميم المفاعلات المتجانسة الطور (Homogeneous reactors)

التشغيل بالدفعات (حالة عدم الاستقرار) Batch Operation (Non steady-State)

إن التشغيل بالدفعات يعني عدم وجود أي مجرى لدخول المواد المتفاعلة أو لخروج المواد الناتجة. لنفترض مرة أخرى بيان للمادة المتفاعلة المحددة تفاعل واحد فقط، لذا فإذا مثلنا m لكتلة المادة المتفاعلة قبل حدوث أي تحول و ΔX للتحول بعد زمن مقداره Δt ، فإن تراكم المادة المتفاعلة داخل المفاعل بعد فترة زمنية مقدارها Δt سيكون $-m\Delta X$ ، وعليه فيمكن كتابة موازنة الكتلة كما يلي:

$$-rV\Delta t = m\Delta X$$

ونظر لأن خواص مزيج التفاعل تتغير مع الزمن فستكون موازنة الكتلة على شكل معادلة تفاضلية. فإذا قسمنا المعادلة (٨ - ٣) على المقدار Δt وأخذنا النهاية $\Delta t \rightarrow 0$ فسنحصل على

$$\frac{dx}{dt} = r \frac{V}{m} \quad (٩ - ٣)$$

عند تفاعلات درجة الحرارة الثابتة تعتمد سرعة التفاعل r على التركيب (أو التحول عند التفاعل الانفرادي)، لذلك يمكن التوصل إلى حل يربط نسبة التحول X مع الزمن من موازنة الكتلة لوحدها. ويمكن ملاحظة النتيجة بإجراء تكامل للمعادلة (٩ - ٣)

$$1 = m \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{rv} = \frac{m}{m_t} \int_{X_1}^{X_2} \rho \frac{dX}{r} \quad (١٠ - ٣)$$

حيث يمثل X_1 التحول الابتدائي و X_2 التحول بعد فترة زمنية مقدارها t . هذا وقد تم في المساواة الثانية التعويض عن حجم مزيج التفاعل بالكتلة m_t والكثافة ρ لمزيج التفاعل. وإن أهمية كتابة التعبير بهذا الشكل هو أن الزمن الذي يمثل المتغير المستقل يظهر بشكل منفصل عن المتغيرات التابعة الممثلة لطبيعة التفاعل الكيميائي. وإذا كانت كل من سرعة التفاعل r وكثافة مزيج التفاعل ρ معلومتين كدالتين للتحول فإنه يمكن حساب قيمة التكامل لأي تحول مطلوب بدون الرجوع إلى معدل التفاعل. عندئذ يمكن تفحص القيم المختلفة للزمن و لكتلة الشحنة بشكل منفصل والتي ستعطينا سرعة الإنتاج المطلوبة.

عند عدم تشغيل المفاعل بظروف درجة الحرارة الثابتة ستتطلب الحسابات إجراء موازنة للطاقة أيضا. ولهذه الحالة (أي التشغيل بالدفعات) لن يكون هناك وجود للحدين الأول والثاني من المعادلة (٢- ٣) غير أنه سيكون للحدين الآخرين قيم محددة. فالحد الذي يمثل الطاقة المتراكمة يعبر عن مقدار التغير في الطاقة مع الزمن بسبب التغير الحاصل في تركيب ودرجة حرارة مزيج التفاعل. وتمثل حرارة التفاعل جزء الطاقة المتراكمة الناتج بسبب التغير في التركيب ويمكن كتابتها بالشكل $(\Delta H / M)rV\Delta t$. وإذا افترضنا بأن التغير في درجة حرارة مزيج التفاعل خلال الزمن Δt هو ΔT ، فإن الطاقة المتراكمة نتيجة تغير درجة الحرارة ستكون $n_t C_v \Delta T$ عندئذ يمكن كتابة المعادلة (٢- ٣) بالشكل التالي:

$$UA_h (T_s - T)\Delta t = \frac{\Delta H}{M} rV\Delta t + m_t c_e \Delta T$$

حيث تمثل T درجة الحرارة و بمتغيرات التفاعل الأخرى، وهي مع المعادلة (٩- ٣) تزودنا بعلاقات بين التحول ودرجة الحرارة والزمن عند التشغيل بظروف درجة الحرارة غير الثابتة. ويمكن كتابة المعادلة (١٠- ٣) بشكل أبسط عندما يكون من الممكن إجراء بعض الافتراضات كثبوت الكثافة.

التشغيل بشبه الدفعات Semi-batch Operation

عند التشغيل بشبه الدفعات لا تتساوى سرعة تدفق المواد الداخلة إلى المفاعل مع سرعة تدفق المواد الخارجة منه. فمثلا يمكن معاملة البنزين بالكلور في مفاعل خزان التحريك وذلك بإضافة شحنة البنزين السائل مع المادة المحفزة أولا، ومن ثم إضافة غاز الكلور بشكل مستمر إلى أن يتم الحصول على النسبة المطلوبة من الكلور في البنزين. ويمكن اعتبار ذلك تشغيلًا بالدفعات على أساس أن تركيب مزيج التفاعل يتغير باستمرار مع الزمن. ومع ذلك يلاحظ من وجهة نظر أخرى بأن العملية استمرارية حيث يتم إضافة الكلور بشكل مستمر.

وعند توفر شرط المزج التام داخل الخزان، يصبح تمثيل النظام بمفاعل خزان التحريك المثالي (CSTR). إن أحد مميزات التشغيل بشبه الدفعات هو أنه يمكن إبقاء تركيز أحد المواد المتفاعلة منخفضا دائما (الكلور في هذا المثال). وقد يكون ذلك مهما إذا كان المطلوب الحصول على كمية غالبية من أحد من المواد بالمقارنة مع المواد الناتجة الأخرى. فالتركيز العالي للكلور سيؤدي إلى تولد كميات معتبرة من ثنائي وكلوريدي البنزين بينما يكون معظم التحول إلى أحادي كلوريدي البنزين عند التراكيز المنخفضة للكلور.

يعتبر التشغيل بشبه الدفعات مفيداً أيضاً عند الحالات التي تكون فيها حرارة التفاعل عالية مما قد تؤدي إلى تغيرات غير اعتيادية في درجات الحرارة إذا تم التشغيل بالدفعات. فمثلاً يستحضر سداسي مثلثين رباعي أمين (Hexamethylenetetramine) صناعياً بتفاعل الأمونيا مع الفورمالين، والتشغيل الاعتيادي بالدفعات (حيث يتم مزج المادتين كاملاً في البداية) قد يؤدي إلى ارتفاع كبير في درجة الحرارة وذلك بسبب الحرارة العالية للتفاعل الباعث للحرارة (Exothermic reaction). ويمكن خفض ما يحدث من ارتفاع في درجات الحرارة والسيطرة عليه بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم بشكل مستمر وبسرعة يمكن التحكم بها إلى المفاعل الحاوي على الفورمالين. إن سرعة الخطوة الكيميائية لهذا التفاعل عالية جداً، فالأمونيا المضافة تتفاعل حال مزجها مع الفورمالين، وبهذا يمكن التحكم بسرعة الإنتاج عن طريق السيطرة على سرعة إضافة الأمونيا بدلاً من سرعة التفاعل الكيميائي.

يمثل هذان المثالان حالتين خاصتين تتصفان بعدم وجود مجرى للمواد الناتجة وبثبوت سرعة تدفق المغذي. ولكن بشكل عام يرافق التشغيل بشبه الدفعات حدوث تغيرات مستمرة في طبيعة وسرعة كل من المجرى الداخل والمجرى الخارج. ومن الأمثلة على ذلك ما يحدث في منطقة الاحتراق في الصواريخ التي تشتعل بالوقود السائل، حيث تتغير سرعة وخواص (درجة الحرارة والضغط والتركيب) الوقود السائل والمادة المؤكسدة أثناء استهلاكهما.

مفاعل التدفق الأنبوبي المثالي (التدفق الكتلي)

The Ideal Tubular-flow Reactor (Plug-flow Reactor, PFR)

في مفاعل التدفق الأنبوبي (PFR) تدخل المواد المتفاعلة إلى الأنبوب الأسطواناني من أحد نهايتيه، بينما تتدفق المواد الناتجة من نهايته الأخرى (الشكل ٣-٢). هذا النوع من المفاعلات يعمل عادة عند حالة الاستقرار (عدا ما يحدث أثناء بدء التشغيل وعند إيقافه) حيث تبقى خواص مزيج التفاعل ثابتة مع الزمن. وتتغير خواص المجرى المتدفق من موقع إلى آخر - في الاتجاهين الطولي والقطري - وذلك عندما لا يتم تزويد المفاعل بوسائل للمزج المتكامل للمائع داخل المفاعل. وتحت هذه الظروف يتطلب أن تكون الوحدة الحجمية V في المعادلتين (٣-١٠) و (٣-١١) صغيرة بحيث يصح افتراض ثبوت خواص المزيج خلالها. ويتضح مما ذكر بأن ΔV يجب أن تقترب من الصفر لكي يتوفر الشرط المذكور. وعند توفر ذلك فعلاً فإن المعادلتين (٣-١٠) و (٣-١١) ستعطينا معادلتين تفاضليتين جزئيتين (Partial differential equations) تعبران عن التدرجات في الاتجاهين الطولي والقطري.



الشكل ٣ - ٢: مفاعل التدفق الأنبوبي المثالي

تؤثر درجة المزج على مقدار التغير الحاصل في خواص مزيج التفاعل من موقع إلى آخر، والخاصيتان اللتان تهما هما التركيز ودرجة الحرارة وذلك لأنهما اللتان تحددان سرعة التفاعل. وعند مفاعل التدفق الأنبوبي المثالي يتم إجراء بعض الافتراضات المحددة حول طبيعة المزج، وهي: انعدام المزج بالاتجاه المحوري (اتجاه التدفق)، المزج التام باتجاه القطر، وانتظام السرعة خلال مقطع الأنبوب. ويعتبر غياب المزج الطولي خاصية فريدة لهذا النوع من المفاعلات والذي يطلق عليه أحيانا بمفاعل التدفق الكتلي (Plug-flow reactor). وتعتبر هذه حالة من التطرف المعاكس لحالة التطرف الأخرى الخاصة بالمزج الكامل عند مفاعل خزان التحريك المثالي.

إن مدى صحة الافتراضات التي أشرنا إليها أعلاه يعتمد على الشكل الهندسي للمفاعل وعلى طبيعة تدفق المواد داخل المفاعل. وقد يحدث انحرافات عن السلوك المثالي للمفاعل غير أنها لا تكون مهمة دائماً.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

هندسة تفاعلات كيميائية

مفاعلات الطور غير المتجانس

مفاعلات الطور غير المتجانس

٤

Heterogeneous Reactions مفاعلات الطور غير المتجانس

الجدارة

تحديد أداء المفاعلات غير المتجانسة والحفزية عند التشغيل

الأهداف

عند الانتهاء من هذه الوحدة تكون قادر على

١. متابعة ظروف التشغيل الخاصة بالمفاعلات غير المتجانسة
٢. تحديد الطرق المناسبة لإعادة تنشيط العامل الحفاز
٣. حساب نسبة التحول المتوقعة لتفاعل غير متجانس
٤. تحديد تأثير ظروف التشغيل على أداء المفاعلات المستمرة غير المتجانسة

الوقت المتوقع للتدريب

٨ ساعات اتصال

الوسائل المساعدة

استخدام التكامل العددي على الآلة الحاسبة

متطلبات الجدارة

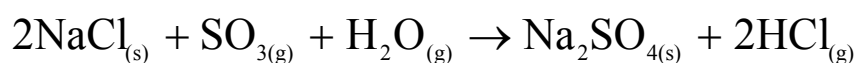
- اجتياز مقرر الكيمياء العامة
- اجتياز مقرر أسس الهندسة الكيميائية

أنواع التفاعلات غير المتجانسة Types of Heterogeneous Reactions

تحضر جميع المواد الكيميائية الرائجة في الأسواق من مواد أولية عبر تفاعلات كيميائية في وجود مواد محفزة غالباً ما تكون مواد صلبة. ونظراً لأن سرعة التفاعلات العالية تتطلب درجات حرارة مرتفعة، فإن مزيج التفاعلات غالباً ما يكون في حالة غازية. ومن الأمثلة المهمة للتفاعلات الصناعية المحفزة بين مواد صلبة وغازية هي التفاعلات الأساسية التي تحدث أثناء تحول الهيدروكربونات المختلفة مثل: التكسير (Cracking)، التهذيب الكيميائي (Reforming)، نزع الهيدروجين (Dehydrogenation) (للحصول مثلاً على البيوتادين والبيوتين من البيوتان)، الإيسومرة (Isomerization)، ونزع الكبريت (Desulfurization) إلخ.

وقد تكون التفاعلات غير المتجانسة التي تحدث بين المواد الصلبة والغازية غير محفزة. ومن الأمثلة على ذلك ما يحدث أثناء معالجة كريات ثاني أوكسيد اليورانيوم بفلوريد (مادة صلبة) الهيدروجين (غاز). ونظراً لأن المواد المتفاعلة هي مادة صلبة يتم استهلاكها بشكل مستمر فإن سرعة التفاعل ستتغير مع الزمن. لذا فإن مثل هذه العمليات تتصف بكونها عابرة أو انتقالية (Transient) بالمقارنة مع ما يحدث أثناء التفاعلات المحفزة بين المواد الصلبة والغازية حيث تكون في حالة استقرار (Steady-state).

وفي عدد كبير من التفاعلات غير المحفزة تتراكم المادة الناتجة الصلبة حول مادة التفاعل فمثلاً تترسب مادة Na_2SO_4 حول دقائق NaCl في التفاعل التالي:



مما يستلزم عمليات فيزيائية إضافية.

ومن أمثلة التفاعلات غير المحفزة الجارية في حالة الاستقرار تلك التفاعلات التي تحدث بين الغازات والسوائل والتي يتم خلالها امتصاص مادة التفاعل الغازية في السائل لتتفاعل بعد ذلك في الطور السائل، ويكون المفاعل عادة في مثل هذه الحالات عبارة عن عمود امتصاص من النوع الفقاعي (Bubble column) الذي تمر خلاله الغازات والسوائل باتجاهين إما متعاكسين (Countercurrent) أو متوازيين (Co-current) (حيث تتصاعد فقاعات الغاز خلال الطور السائل المستمرة أو يستخدم ما يسمى بعمود الرش (Spray column)، أو

الأنبوب المشدود بدقائق غير فعالة). ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات عملية فصل CO_2 من غاز ما بالامتصاص تم التفاعل مع محلول الأمين (Amine Solution) المائي.

ومن التفاعلات المتغايرة الطور الشائعة التي تتكرر كثيرا في الصناعات الكيميائية والبتروولية هي تفاعلات المواد السائلة - الصلبة عندما تكون الأخيرة بمثابة المادة المحفزة. ومن الأمثلة على هذه التفاعلات هي تفاعلات الألكة (Alkylation) في وجود $AlCl_3(s)$ كمادة محفزة.

وغالبا ما تنتج المادة المحفزة في مثل هذه النظم مركبات معقدة مع مادة التفاعل الناتجة مولدة مزيجا من مواد صلبة وسائلة يمكن تشبيهها بالطين (Sludge). ويصعب اعتياديا تحليل مثل هذه الحالات ومعالجتها. ومن التفاعلات المهمة التي تحدث بين المواد السائلة والصلبة هي تفاعلات هدرجة السوائل (Hydrogenation)، حيث يتصاعد غاز الهيدروجين خلال محلول عالق من دقائق المادة المحفزة بهيئة فقاعات. وتجرى مثل هذه التفاعلات في مفاعلات خزان التحريك (CSTR) حيث تساعد السعة الحرارية المرتفعة لمحتويات الخزان في تسهيل عملية السيطرة على درجة الحرارة لتفاعل الهيدروجين الطارد للحرارة. وإن نظم الأطوار الثلاثة هذه تتضمن عادة عددا كبيرا من الخطوات الفيزيائية، منها انتشار الهيدروجين المذاب نحو دقائق المادة المحفزة التي غالبا ما يكون لها أهمية معتبرة. وتقع تفاعلات البلمرة ضمن هذا النوع من التفاعلات، فيتم مثلا بلمرة الإثيلين بعد إذابته بمذيب يحتوي على دقائق عالقة من المادة المحفزة.

ومن أنظمة الأطوار الثلاثة الأخرى مفاعلات الطبقة الثابتة (Fixed Bed Reactors) التي لها طبيعة مختلفة نوعا ما، ففيها يتدفق الغاز والسائل خلال طبقة ثابتة من المادة المحفزة. يستعمل هذا النوع من المفاعلات عندما تكون قابلية تطاير (Volatility) السائل منخفضة بالشكل الذي يجعله

مكان تحويله بشكل تام إلى غاز أمر صعبا. ويتم إزالة مركبات الكبريت من سوائل الهيدروجين الثقيلة في مثل هذه المفاعلات، حيث يمثل الهيدروجين العنصر الأساسي المكون للطور الغازي.

تصميم المفاعلات المحفزة غير المتجانسة Design Of Heterogeneous Catalytic Reactors

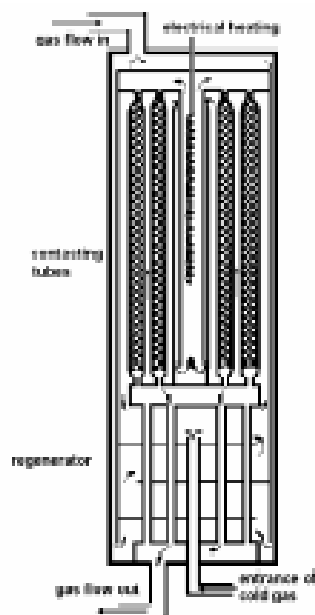
يمكن تصميم وتوقع سلوك المفاعلات غير المتجانسة باستخدام ما تم تطويره من معادلات تخص حركات التفاعلات في الفصول الثاني. فظروف التصميم الواجب تثبيتها تتمثل في درجة الحرارة، الضغط، تركيب التغذية الداخلة، أبعاد المفاعل وكريات المادة المحفزة. أحد الأنواع الشائعة للمفاعلات المحفزة هو مفاعل الطبقة الثابتة الذي يتدفق فيه مزيج التفاعل خلال أنبوب محشو بكريات المادة المحفزة.

مفاعلات الطبقة الثابتة FIXED BED REACTORS

التركيب وطرق تشغيل Construction and Operation

يتكون مفاعل الطبقة الثابتة من أنبوب أو أكثر محشو بدقائق المادة المحفزة، وتكون دقائق المادة المحفزة بأحجام وأشكال مختلفة، فمنها حبيبي أو كروي الشكل أو أسطواني الشكل. وفي بعض الحالات وبخاصة عندما تكون المادة المحفزة أحد المعادن الثمينة كالبلاتين، فإنه بدلا من استخدام الدقائق المعدنية المتفردة فإن المعدن يصنع على شكل أسلاك أو شبكات، وفي هذه الحالة تتكون طبقة المادة المحفزة من مجموعة من الشبكات السلكية. واستخدام الشبكات المعدنية للمادة المحفزة شائع لدى عدد من العمليات الصناعية مثل أكسدة الأمونيا وأكسدة الاسيتالديهايد إلى حامض الخليك.

ونظرا لأن تشغيل مفاعل الطبقة الثابتة يتطلب إزالة أو إضافة كميات من الحرارة، فإن استخدام أنبوب واحد له قطر كبير محشو بالمادة المحفزة غير كاف. لذا يفضل في مثل هذه الحالة بناء المفاعل من عدد من الأنابيب يحيطها غلاف مشترك كما هو مبين في الشكل ٤-١، ويتم الحصول على تبادل حراري جيد مع المحيط الخارجي عن طريق إمرار مائع خلال الفراغات الموجودة بين الأنابيب، حيث يمكن أن يرافق العملية غليان سائل التبريد، وإذا كانت حرارة التفاعل عالية يصبح من الضروري استخدام أنابيب ذات أقطار صغيرة (قد تصل إلى ٢٥ ملم) لمنع حدوث ارتفاع كبير في درجة حرارة مزيج التفاعل (للتفاعل الباعث للحرارة Exothermic reaction). وتعتبر مسألة تحديد قطر وعدد الأنابيب اللازمة للحصول على إنتاج محدد أمرا هاما في تصميم مثل هذا النوع من المفاعلات.



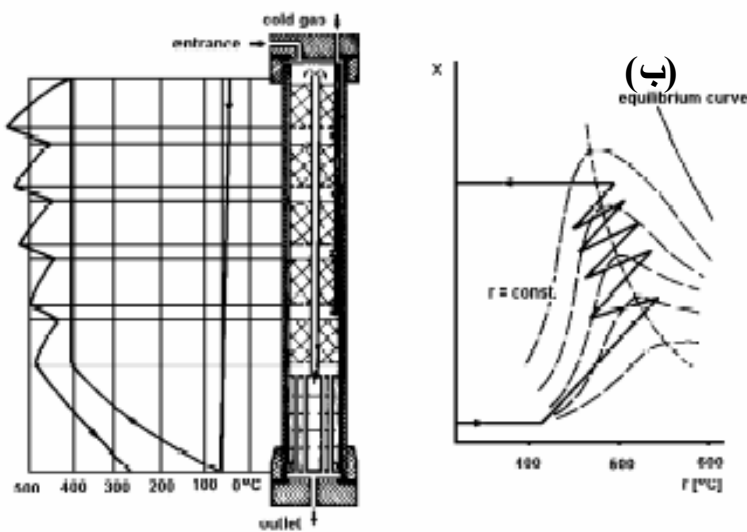
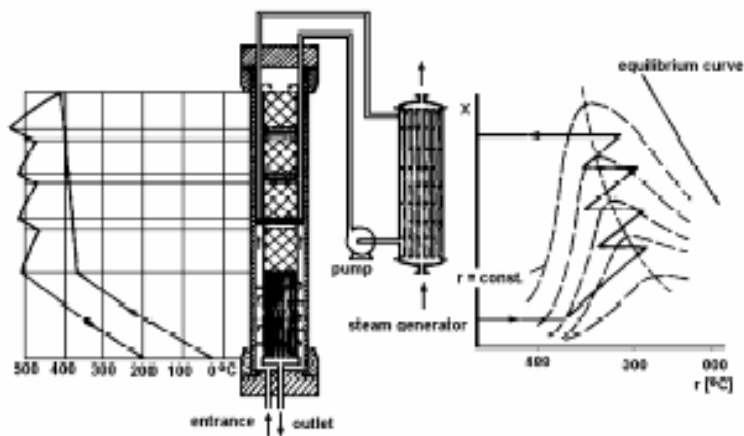
شكل ٤ - ١: مفاعل ذو الحشوة الثابتة في عدد من الأنابيب.

ويعتبر اعتماد سرعة الانتقال الحراري في طريقة التبريد المذكورة أعلاه على طول الأنابيب أحد أهم عيوب هذه الطريقة. فبينما يحدث الجزء الأكبر من التفاعل قرب مدخل الأنابيب عادة، تكون السرعة عالية نسبياً في هذه المنطقة للتفاعلات الباعثة للحرارة بسبب التركيز العالي لمواد التفاعل، حيث يتوقع ارتفاع السرعة إلى معدلات أعلى أثناء تحرك مزيج التفاعل لمسافات قريبة داخل الأنابيب، وذلك لأن سرعة تولد الحرارة نتيجة للسرعة العالية للتفاعل تفوق عادة سرعة التبريد، لذا سترتفع درجة الحرارة مسببة ارتفاعاً ملحوظاً في سرعة التفاعل، ويستمر ذلك طيلة تدفق مزيج التفاعل في الأنابيب حتى يصبح لانخفاض تركيز مواد التفاعل أثر على السرعة يفوق أثره على درجة الحرارة. ويلاحظ بعد هذه المنطقة انخفاض السرعة كلما توغل مزيج التفاعل إلى حدود أبعد في الأنابيب، حيث تقل كمية الحرارة المتولدة.

تؤدي الحالة المذكورة إلى ظهور قيمة قصوى لدرجة الحرارة عند رسمها مع طول أنبوب المفاعل. وتعتبر درجة الحرارة القصوى هذه (البقعة الساخنة Hot Spot) أحد ميزات المفاعلات الأنبوبية عند استخدامها لإجراء تفاعلات باعثة للحرارة.

ومن الطرق الشائعة تقسيم المفاعل إلى أجزاء وربطها بمبردات بينية (Intercooler) كما هو مبين في الشكل ٤ - ٢.

(أ)



شكل ٤-٢: نقل الحرارة في المفاعلات ذات الطبقة الثابتة (أ) استخدام مبرد مباشر،

(ب) استخدام مبرد غير مباشر

ومن الأساليب الأخرى الملائمة للتفاعلات التي لها حرارات تفاعل معتدلة هو إضافة كميات كبيرة من مادة غير فعالة إلى مزيج التفاعل، كما هو الحال في تفاعل نزع الهيدروجين من البيوتين حيث يستخدم بخار الماء لهذا الغرض.

ويعتمد الأسلوب المتبع في التبريد أو التسخين في مفاعل الطبقة الثابتة على عوامل عديدة منها:

- كلف البناء
- التشغيل والصيانة
- وعلى بعض خواص التفاعل مثل H ، أو ما يحدث من إخماد لفعالية المادة المحفزة، فلتفاعل أكسدة النفثالين مثلاً حرارة تفاعل عالية مما يحتم ضرورة استخدام أنابيب ذات أقطار صغيرة تبرد خارجياً كأسلوب أحادي التبريد يمنع الارتفاع الكبيرة في درجات الحرارة في معدات الطبقة الثابتة، بينما يتميز تفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت بحرارة تفاعل منخفضة تتطلب استخدام معدات ذات كلف أقل تتكون من عدد من الخزانات الكبيرة المعبئة بالمادة المحفزة والتي يتخللها مبردات بينية خارجية لإزالة الحرارة المتولدة (شكل ٤-٢). إن لتفاعل نزع الهيدروجين من البيوتين حرارة تفاعل ليست عالية جداً (ولأن التفاعل المذكور ماص للحرارة فيجب إضافة كمية من الطاقة لإبقاء درجة الحرارة عند القيمة المطلوبة)، لذا فليس من الضروري استعمال أنابيب ذات أقطار صغيرة، ويمكن في هذه الحالة استخدام مبادلات حرارية خارجية تثبت على التناوب مع أجزاء المفاعل الخالية من التبادل الحراري، غير أن لإضافة بخار الماء، الذي يزود التفاعل بالطاقة فوائداً إضافية. فالتأثير الحار لجزيئات بخار الماء يقلل من حدوث تفاعلات البلمرة المنتجة للبيوتادين، كما يعمل بخار الماء على خفض الضغط الجزئي للهيدروكربونات، والذي يؤدي إلى تحسين التحول المتوازن (Equilibrium Conversion).

تهدف جميع أجهزة التبادل الحراري إلى منع الارتفاع الفاض في درجة الحرارة أو إلى إبقاء درجة الحرارة عند المستوى المطلوب، وهي بمعنى أخرى تستخدم لتشغيل المفاعل بظروف درجة الحرارة الثابتة. و للتشغيل بظروف قريبة من ظروف درجة الحرارة الثابتة فوائداً عديدة:

- ففي عملية أكسدة النفثالين مثلاً يكون من الضروري التحكم في درجات الحرارة لمنع الأكسدة التامة إلى ثاني أكسيد الكربون والماء، وهي حالة تخص جميع تفاعلات الأكسدة الجزئية.
- منع حدوث الارتفاع الكبيرة في درجات الحرارة لتجنب انخفاض فعالية المادة المحفزة. فالتغيرات الحاصلة في هيكل دقائق المادة المحفزة الصلبة نتيجة ارتفاع درجة الحرارة قد تسبب انخفاض في فعاليتها وتقصر لعمرها فأكسيد الحديد المستخدم مثلاً كمادة

محفزة في تفاعل تحضير الأمونيا صناعيا قد أظهر انخفاضاً أسرع في فعاليته مع الزمن عند تشغيل الوحدة الصناعية بدرجات حرارة تزيد عن حدود درجات الحرارة الاعتيادية $400-500^{\circ}\text{C}$.

- أما فيما يتعلق بتفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت فإن عدم السماح لدرجة الحرارة بالارتفاع عن حد معين يعود لسببين:

(١) انخفاض فعالية المادة المحفزة الذي سبقت الإشارة إليه.

(٢) انخفاض الحصىلة في حالة التوازن.

وهذان الأمران يحدثان عند درجات الحرارة المرتفعة، ويفسر السبب الثاني ضرورة الإبقاء على درجة الحرارة عند المستوى المطلوب في تفاعل نزع الهيدروجين من البيوتين. وهناك أسباب أخرى لعدم السماح بدرجة الحرارة بالارتفاع مثل تغير الخواص الفيزيائية للمعدات التي تلعب دوراً مهماً في تحديد درجة حرارة التشغيل في المفاعلات التي تعمل عند درجات حرارة عالية جداً وضغط عالي، حيث يصبح من الضرورة تبريد جدار أنبوب المفاعل للحفاظ على عمر الأنبوب نفسه.

إن عملية إعادة فاعلية (Regeneration) المادة المحفزة للحفاظ على فعاليتها قد تكون صعبة التنفيذ في مفاعلات الطبقة الثابتة، وفي حالات عديدة تكون المادة المحفزة التي فقدت فعاليتها أثمن من أن ترمى. كما يتطلب استرجاع فاعلية المادة المحفزة بشكل متكرر - إذا ما حدث انخفاض في الفاعلية بشكل سريع - إيقاف مؤقت (Shut down) للعملية ثم التشغيل بفترات زمنية متقاربة، مما يعني أن تكون العملية غير اقتصادية. إن حدود فترة الإيقاف المؤقت التي تبقى عندها العملية اقتصادية تعتمد على العملية الصناعية نفسها. ومن الحلول المقترحة لهذه المشكلة أن تجرى عملية استرجاع المادة المحفزة وهي في موقعها داخل المفاعل، غير أن هذا الأسلوب يتطلب استخدام مفاعلين أو أكثر إذا أريد تشغيل المفاعل بشكل مستمر، مما سيرفع من كلفة النصب الابتدائية للمفاعل. إن من أكثر أنظمة مفاعلات الطبقة الثابتة نجاحاً تلك التي تستخدم فيها مواد محفزة لا تتطلب إعادة توليدها إلا بعد مرور فترات زمنية طويلة.

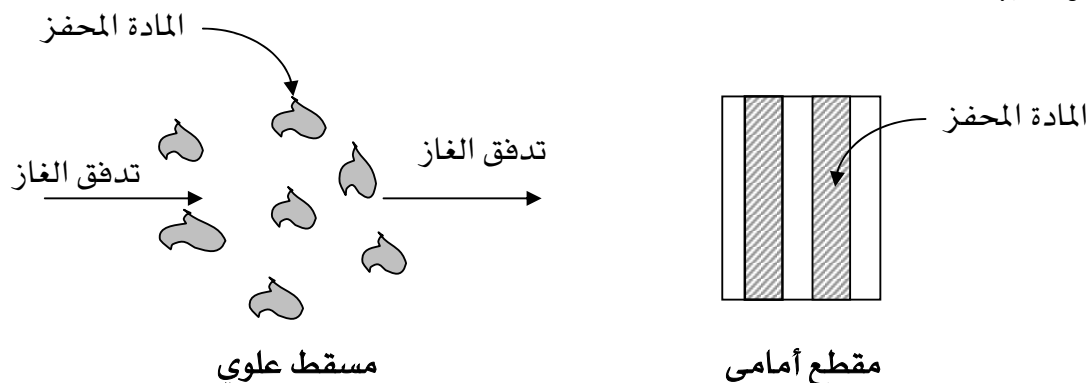
فمن الطرق المتبعة لإطالة الفترة الزمنية الواقعة بين عملية استرجاع المادة المحفزة ومرحلة الإيقاف المؤقت أن يتم استخدام أنابيب للمفاعل أطول مما يتطلبه التفاعل. فمثلاً، لنفترض أن عمق المادة المحفزة الضروري للحصول على التحول المتوازن كان 0.91 m في المراحل الأولى

من التشغيل، حيث تكون المادة المحفزة في ذروة فاعليتها، يمكن في هذه الحالة بناء المفاعل من أنابيب طولها 3 m ، ولكن بمرور الزمن تتضاءل فاعلية المادة المحفزة مما يتطلب عمقا أكبر للوصول إلى التحول المتوازن، وهكذا حتى تفقد طبقة المادة المحفزة 3 m فاعليتها بشكل كامل. وقد تم استخدام التصميم المذكور بشكل ناجح في مفاعلات تحضير الامونيا صناعيا.

أشكال أخرى لمفاعلات الطبقة الثابتة

طبقة المادة المحفزة ذات القطع الكاملة Monolith Catalyst Beds

إن ضرورة إزالة الملوثات الموجودة في الهواء والقابلة للتأكسد قد دفع الكثيرين نحو تطوير مادة محفزة تتكون من قطع كاملة تكون مجموعها الطبقة المحفزة الثابتة، وفي هذه الحالة يكون الطور الصلب الممثل بحامل المادة المحفزة مستمرا وليس كما في حالة الطبقة المتكونة من دقائق منفصلة. لقد تم تطوير أشكال مختلفة لهذا النوع من الطبقات كانت تهدف أساسا للحصول على مساحة سطحية خارجية كبيرة مع الحفاظ على انخفاض قليل في ضغط الهواء المتدفق عبر الطبقة. ففي أحد الأشكال تم صناعة حامل المادة المحفزة من شرائط معدنية مجمعة مرتبة بهيئة صفائح تشبه الحصى، وفي نوع آخر كان لشكل الحامل هيكل يشبه خلايا النحل. وهناك نوع ثالث يتألف من مجموعة من القضبان لها سطح انسيابي هوائي (Airfoil)، حيث يتدفق الهواء حول السطح الخارجي لهذه القضبان كما هو مبين في الشكل ٤ - ٣.



الشكل ٤ - ٣: مفاعل التدفق المتعامد ذو الطبقة المتكونة من قطع كاملة.

كان العامل الأساسي في تطوير طبقات المادة المحفزة ذات القطع الكاملة هو الرغبة في تقليل الغازات الملوثة المنبعثة من السيارات، وبخاصة أكاسيد النيتروجين (NO_x) والهيدروكربونات غير المحترقة (HC) وغاز أول أكسيد الكربون (CO)، حيث يتم استخدام البلاتين (Pt) أو الروديوم (Rh) أو البلاتينيوم (Pd) كمواد محفزة.

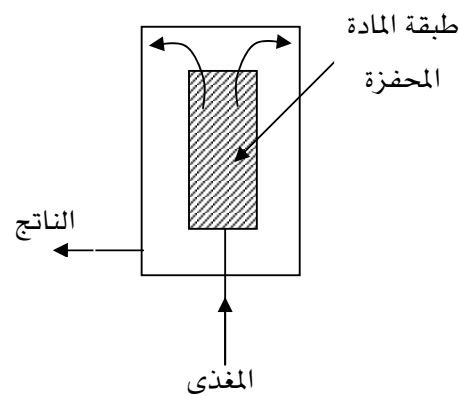
ويجب أن تكون طبقات المادة المحفزة -التي تثبت في خطوط انبعاث الغازات في السيارات - قوية لتتحمل الصدمات الميكانيكية والحرارية، وأن يكون الانخفاض الحاصل في ضغط الغازات قليلاً.

المفاعلات ذاتية الحرارة Auto Thermal Reactors

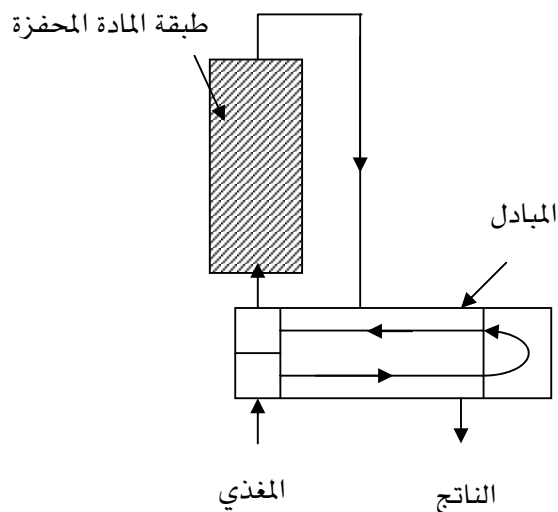
عندما يتطلب حدوث التفاعل الباعث للحرارة توفير درجات حرارة عالية (مثل تفاعلات تحضير الأمونيا والإيثانول صناعياً، وتفاعل إزاحة الماء: Water-Shift reaction) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ فإنه يمكن الاستفادة من حرارة التفاعل لتسخين المغذي وذلك بطرق مختلفة. فقد يمكن استخدام مبادل حراري خارجي لنقل حرارة التفاعل الموجودة في المجرى المنبعث من المفاعل إلى مجرى التغذية (الشكل ٤-٤أ). وقد يكون المبادل الحراري جزءاً متكاملًا مع المفاعل (الشكل ٤-٤ب)، ويمكن إعادة دوران (Recycle) جزء من الناتج الذي له درجة حرارة عالية (الشكل ٤-٤ج). ويطلق على الأنظمة المذكورة بالأنظمة ذاتية الحرارة (Auto Thermal)، والتي تتميز باكتفائها الذاتي من الطاقة حتى وأن تطلب حدوث التفاعل بسرعة معقولة توفر درجات حرارة عالية. وبالتأكيد فسيكون من الضروري توفير مصدر خارجي للحرارة في المراحل الأولى من التشغيل فقط ليدفع التفاعل نحو حالة التوازن الحراري.

وتعمل المفاعلات ذاتية الحرارة بجميع أنواعها المبينة في الشكل ٤-٤ إما بظروف خالية من التبادل الحراري، أو بوجود انتقال حراري مع المحيط الخارجي.

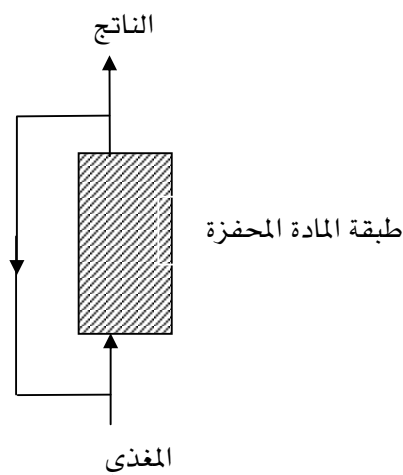
أ - المبادل الضمني



ب - المبادل الخارجي



ج - ترتيبات إعادة المعالجة

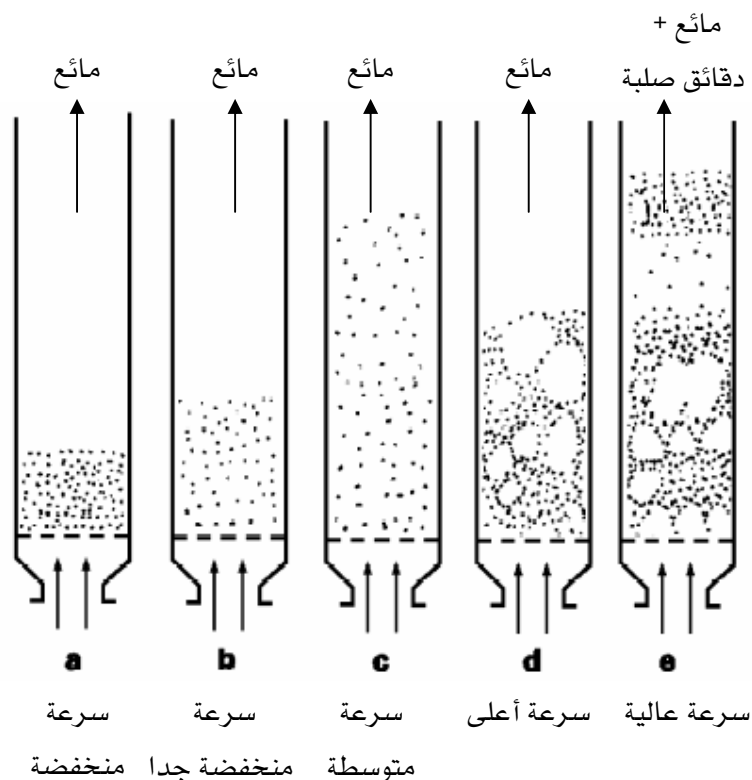


الشكل ٤ - ٤: ترتيبات المفاعل ذاتي الحرارة.

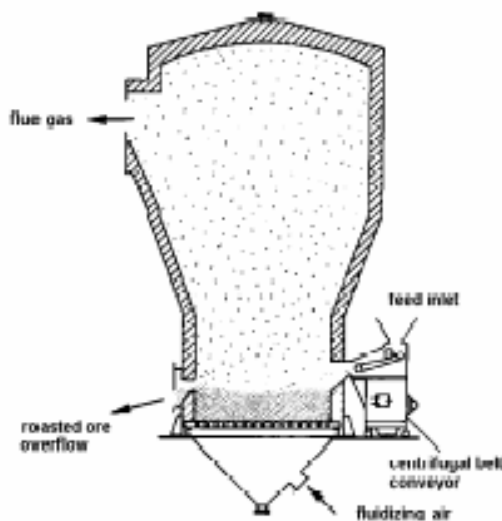
مفاعلات الطبقة المميعة FLUIDIZE BED BEACTORS

تتميز الدقائق المستخدمة في مفاعلات الطبقة المميعة بصغر حجمها مما يجعل من التدرجات الحاصلة في داخلها للتركيز ودرجة الحرارة مهملة. وتعمل معظم مفاعلات الطبقة المميعة

ضمن حدود منطقة الفقاعات (Bubbling Regime) كما هو مبين في الشكل ٤ - ٥. فعندما تكون سرعة تدفق المائع منخفضة جدا يلاحظ عدم تأثر الدقائق بحركة المائع حيث تبقى الدقائق ضمن طبقة ثابتة. وعلى الجانب الآخر - عندما تكون سرعة تدفق المائع عالية - يلاحظ انتقال الدقائق مع المائع عبر الجزء العلوي من المفاعل. تحت هذه الظروف تسبب حركة فقاعات الغاز إلى الأعلى مزجا في الطور الكثيف (Dense Phase) يكفي لجعل درجة الحرارة متجانسة في جميع أجزاء المفاعل. وأن التأثير المذكور لفقاعات الغاز أمر مرغوب فيه، إلا أن التفاعل في هذه الفقاعات سيكون محدودا (بسبب التركيز المنخفض لدقائق المادة المحفزة). لذا يصبح وجود الفقاعات غير مستحسن، فهي تعمل على توفير مجرى آخر للغاز يمنع تماس الغاز مع دقائق المادة المحفزة، وبالتالي ترك الغاز المفاعل دون أن يتفاعل (شكل ٤ - ٦).



شكل ٤ - ٥: حركة الدقائق أثناء التميع في المفاعل الأنبوبي.



شكل ٤ - ٦: مفاعلات الطبقة المميعة.

خواص التشغيل Operating Characteristics

إن من الملائم استخدام الطبقات المميعة في الحالات التي تستلزم استرجاع المادة المحفزة بشكل متكرر، أو عندما تكون حرارة التفاعل عالية جداً. وغالباً ما يكون مفاعل الطبقة المميعة عبارة عن أنبوب كبير القطر (يتراوح قطره بين 3 إلى 10 م في وحدات التكسير الحفزي في الصناعة البترولية). وفي الشكل ٤ - ٧ رسم تخطيطي لأحد الأمثلة النموذجية لهذه المفاعلات. إن الحركة المستمرة للمادة المحفزة تؤدي إلى استرجاع فاعليتها وهي في موضعها. فيتم عادة سحب جزء من دقائق المادة المحفزة بشكل مستمر من المفاعل ليرسل إلى مسترجع المادة المحفزة (Regenerator) عن طريق خط النقل (أ) ويعتبر مسترجع المادة المحفزة مفاعل طبقة مميعة آخر، ترسل الدقائق الفاعلة منه إلى المفاعل عبر خط النقل (ب). هذا ويمكن اتباع أي أسلوب آخر لاسترجاع المادة المحفزة، غير أن إجراء عمليتي التفاعل واسترجاع المادة المحفزة ضمن منظومة متكاملة كتلك الموضحة في الشكل ٤ - ٧ هو الأفضل اقتصادياً.

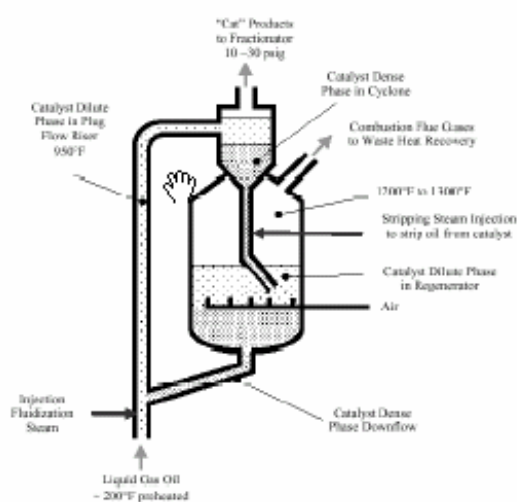
من المميزات الهامة لمفاعلات الطبقة المميعة أنها تعمل بظروف قريبة من ظروف درجة الحرارة الثابتة مما يسهل عملية التحكم، إضافة لذلك فليس هناك احتمال لظهور بقع ساخنة (Hot Spot) كما في مفاعلات الطبقة الثابتة. أما فيما يتعلق بطرق إضافة أو إزالة الحرارة فإن مفاعل الطبقة المميعة لا يمتلك نفس المرونة التي لاحظناها في مفاعل الطبقة الثابتة. فقد

يمكن مثلا التحكم بدرجة حرارة مفاعل الطبقة المميعة بإضافة مادة مخففة، غير أن ذلك قد لا يكون مرغوبا فيه لأسباب أخرى (حيث تتطلب العملية فصل المادة المضافة عن ناتج التفاعل وزيادة في حجم المعدات المستخدمة). وقد يستخدم مائع يتدفق حول جدار المفاعل لغرض نقل الحرارة، إلا أن التبادل الحراري سيكون محدودا إذا كان قطر المعالج المستخدم كبيرا.

يشكل فقدان المادة المحفزة نتيجة انتقالها مع مجرى الغاز من المفاعل ومن مسترجع المادة المحفزة مشكلة قد تكون كبيرة. إن التآكل المستمر في الدقائق يقلل من حجمها إلى الدرجة التي لا يمكنها من البقاء ضمن الطبقة المميعة، مما يسبب انتقالها مع مجرى الغاز. لقد أصبح من الشائع فصل وإعادة الدقائق الصغيرة باستخدام الفرازات المخروطية (Cyclone Separators)، ومعدات الترسيب الكهربائي، والتي تثبت عبر خطوط الغاز التاركة للمفاعل ومسترجع المادة المحفزة.

يعزى التلف الذي يصاحب الأنابيب والأوعية المستخدمة في أنظمة مفاعلات الطبقة المميعة إلى الفعل المخدش للدقائق الصلبة الحادة. وتكون المشكلة هذه كبيرة في أنابيب النقل الصغيرة حيث تصبح سرعة حركة الدقائق عالية.

إن التكسير المحفز لزيت الغاز (Gas Oil) يعتبر من الاستخدامات المهمة لمفاعلات الطبقة المميعة، حيث يتم في هذا المجال تطوير الزيولايت الصناعي والمنخل الجزيئي (Molecular Sieve) كمواد محفزة تسبب رفع سرعة التفاعل.

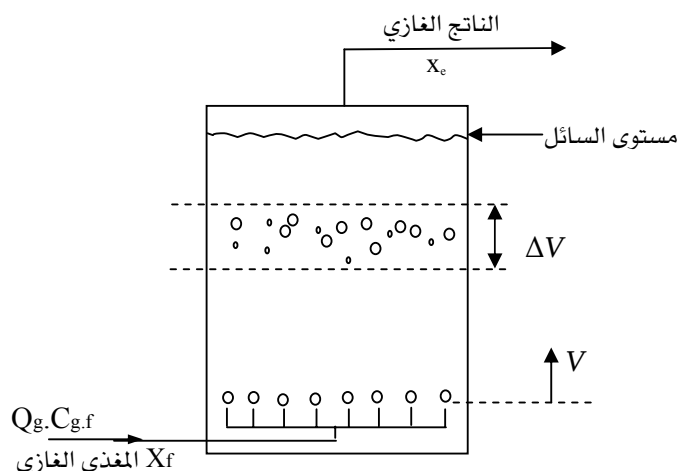


شكل رقم ٤ - ٧: وحدة تكسير.

مفاعلات المحلول العالق SLURRY REACTORS

هناك تماثل واضح بين مفاعلات المحلول العالق (شكل ٤ - ٨) ومفاعلات الطبقة المميعة يتمثل في تدفق الغاز عبر الدقائق المعلقة في المائع الذي يكون سائلاً في مفاعلات المحلول العالق، بينما يمثل الغاز المتفاعل نفسه في مفاعل الطبقة المميعة. وبالمقارنة مع مفاعلات الطبقة الثابتة يلاحظ بأن للتشغيل في مفاعلات المحلول العالق نفس مميزات التشغيل في مفاعلات الطبقة المميعة وهي:

- انتظام درجة الحرارة
- إمكانية التحكم بشكل أفضل في درجة حرارة التفاعلات التي لها حرارة تفاعل عالية
- انخفاض مقاومة الانتشار داخل الدقائق.

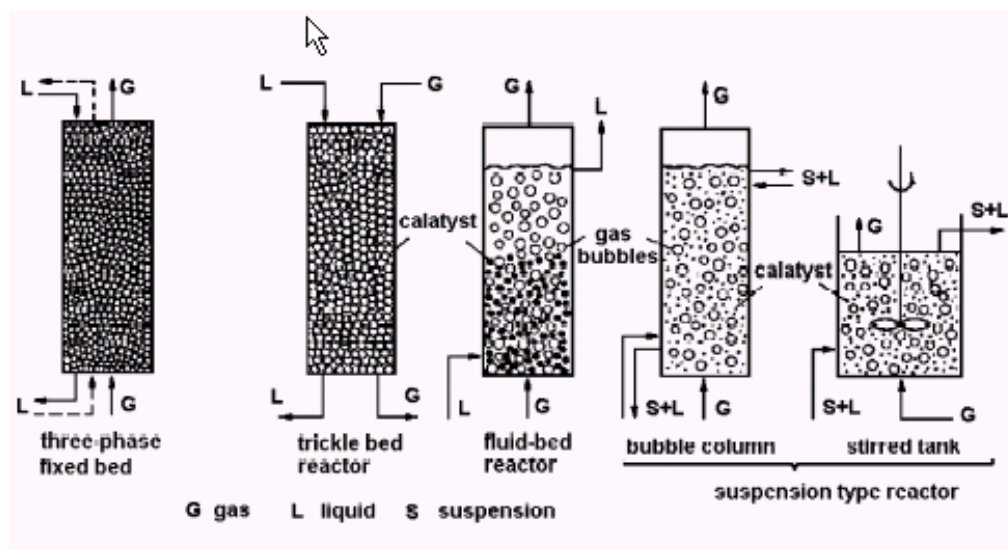


شكل ٤ - ٨: مفاعل المحلول العالق المتضمن إضافة السائل بدفعات وتدفق الغاز بشكل مستمر

وإذا كان للمادة المحفزة فعالية عالية جداً فيمثل العامل الأخير ارتفاع السرعة الشاملة للتفاعلات إلى معدلات تزيد بكثير عما هي عليه في مفاعلات الطبقة الثابتة. وغالباً ما تستخدم دقائق صغيرة جداً من المادة المثارة لمنع ما قد يسببه الانتشار داخل الدقائق من انخفاض في السرعة الشاملة.

من مساوئ التشغيل بمفاعلات المحلول العالق صعوبة إبقاء دقائق المادة المحفزة في المفاعل. فغالباً ما يوافق استخدام المشبكات أو بعض الأجهزة الأخرى المستخدمة لفصل الدقائق

المحمولة مع الناتج حدوث انسداد في خطوط النقل. كما قد لا تكون عملية الفصل مضمونة دائماً. وفي بعض الحالات تكون المادة المحفزة فعالة جداً بحيث لا يشترط إبقاؤها في المفاعل. كما أنه إذا كانت سرعة المعالج لوحدة كتلة المادة المحفزة عالية جداً فقد لا يكون ضروريا فصل الكميات القليلة من الدقائق الصغيرة المحمولة مع المجرى التارك للمفاعل، حيث سيكون - في مثل هذه الحالات - تركيز دقائق المادة المحفزة منخفض في الناتج بما لا يسبب مشاكل تذكر. ويبين الشكل ٤ - ٩ مفاعلات الأطوار الثلاثة (صلب و غاز وسائل).



شكل ٤ - ٩: مفاعلات الأطوار الثلاثة



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

هندسة تفاعلات كيميائية

التحفيز

التحفيز

٥

Catalysis التحفيز

الجدارة

التعرف على أنواع المحفزات ووظائفها.

الأهداف

عند الانتهاء من هذه الوحدة تكون قادر على

١. معرفة أنواع المحفزات
٢. تحديد وظائف المحفزات
٣. معرفة طرق تصنيع وإنتاج المحفزات

الوقت المتوقع للتدريب

٨ ساعات اتصال

الوسائل المساعدة

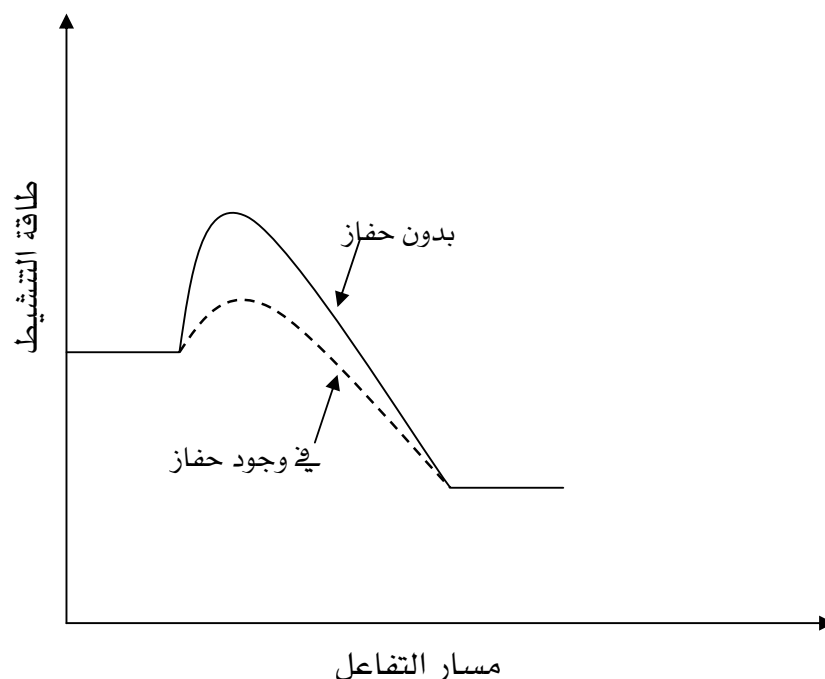
استخدام التكامل العددي على الآلة الحاسبة

متطلبات الجدارة

- اجتياز مقرر الكيمياء العامة
- اجتياز مقرر أسس الهندسة الكيميائية

بدأت تتوافر لدينا خلال القرن الماضي معلومات حول حركية التفاعلات المختلفة ونتيجة لذلك تبين بأن سرعة عدد من التفاعلات تتأثر بوجود مواد لم يطرأ تغيير عليها أثناء التفاعل، حيث تم استنتاج وجود تأثير الحفز الكيميائي.

وتعرف المحفزات بأنها عبارة عن مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة للتفاعل الكيميائي بهدف تسريعه دون أن يحدث لها تحول في خواصها الكيميائية رغم إمكانية حدوث تغيرات في خواصها الفيزيائية. وتسرع المادة المحفزة التفاعلات القابلة للحدوث من الناحية الحركية الحرارية (Thermodynamic) وذلك عن طريق خفض طاقة التنشيط للتفاعل.



والمادة المحفزة لا تستطيع أن تغير من موضع الاتزان في حالة التفاعلات العكسية بنفس المقدار. ومن ناحية أخرى، ليس بالضرورة لمحفز ما أن يحفز بالتساوي جميع أو بعض التفاعلات المحتملة في مزيج التفاعل. ولكن بالبحث عن محفز مناسب يمكن استخدامه انتقائياً لتسريع تفاعل مرغوب به. وتعد المواد المحفزة هي المسؤولة عن هذه الانتقائية والفعل الموجه وكذلك تسريع التفاعلات الكيميائية في الصناعة.

وتساهم المحفزات في تحسين نوعية المنتج وتخفيض كلفة إنتاجه. وتدخل المحفزات في كثير من عمليات تصنيع البتروكيماويات مثل الأكسدة والاختزال والبلمرة و الهدرجة ونزع الهيدروجين.

خصائص المحفزات

وللمحفزات الكثير من الميزات التي منها :

١. رفع سرعة التفاعل عن طريق مجريات أخرى للتفاعل تتصف بأن لها طاقات تنشيط منخفضة مقارنة مع التفاعلات غير المحفزة.
٢. تتجدد المراكز الفاعلة (Active centers) خلال دورة التفاعل مع أحد مواد التفاعل على الأقل لتتحرر بعيد ذلك مولدة المادة الناتجة ، ومن ثم تستخدم المراكز المحررة مرة ثانية بالاتحاد مع مواد التفاعل لتستمر الدورة وهكذا.
٣. غالبا ما يتطلب وجود كميات قليلة نسبيا من المراكز المحفزة لإنتاج كميات كبيرة من نواتج التفاعل.
٤. لا يتأثر تحول الاتزان (Equilibrium conversion) بوجود المادة المحفزة، فالمادة المحفزة التي ترفع من سرعة التفاعل الأمامي (Forward reaction) ضمن تفاعل عكسي هي مادة محفزة للتفاعل العكسي (Reverse reaction).
٥. قد تؤثر المادة المحفزة بشكل جذري على الانتقائية للنواتج (Selectivity).
٦. قد يكون هناك حفز سلبي، فيمكن للمادة المحفزة أن تخفض سرعة التفاعل بدلا من رفعها، وهذا ربما يحدث في التفاعلات المتسلسلة (Chain reaction) حيث يقوم الحفاز بتكسير سلسلة التفاعل أو إيقاف تتابع خطواته.
٧. هناك بعض التفاعلات التي يطلق عليها التفاعلات المحفزة ذاتيا (Auto catalytic reaction) تزداد سرعة التفاعل لها بزيادة تركيز ناتج التفاعل.

وهناك بعض الخصائص المهمة مثل الفعالية والانتقائية والتسمم.

الفعالية Activity

وتعرف بأنها قدرة الحفاز على تحويل المواد المتفاعلة إلى نواتج.

الانتقائية Selectivity

وتعرف بأنها قدرة الحفاز على إنتاج المنتج المطلوب.

التسمم Poisoning

ويحدث نتيجة لوجود شوائب في المواد المتفاعلة أو في الحفاز أثناء تحضيره أو الاثنين معا.

تكوين الحفاز

يتكون الحفاز عادة من:

- مادة فعالة (Active ingredient) وهي المسؤولة عن عملية الحفز.
- مادة داعمة (Support) لوضع المادة الفعالة عليها ، وذلك من أجل الحصول على مساحة سطحية عالية وخواص كيميائية وميكانيكية معينة.
- مثبطات (Inhibitors) وتستخدم لتحسين انتقائية المحفزات ، حيث يمكن تثبيط التفاعلات غير المرغوب بها بإضافة بعض المثبطات. فعلى سبيل المثال يضاف ثنائي كلوروايثان في عملية أكسدة الإيثيلين لإنتاج أكسيد الإيثيلين على حفاز من الفضة لتثبيط تفاعل احتراق الإيثيلين إلى غاز ثاني أكسيد الكربون. كما أن إضافة فلز فعال أو غير فعال إلى آخر تؤدي إلى تثبيط التفاعل غير المرغوب به أو تسريع التفاعل المرغوب به.
- مواد منشطة (Promoters) وتضاف بكميات قليلة للحصول على فعالية أو انتقائية أو ثباتية مرغوب فيها.

تصنيف عمليات الحفز

حفز غير متجانس Heterogeneous Catalysis

الحفز غير المتجانس هو حفز يكون فيه طور الحفاز مختلف عن طور المواد المتفاعلة والنااتجة ، إذا يمكن أن يكون الحفاز صلباً في حين تكون المواد المتفاعلة والنااتجة غازية أو سائلة. ومن أمثلة الحفز غير المتجانس هدرجة الأوليفينات.

وتتم عملية الحفز غير المتجانس للتفاعل $(A \rightarrow B)$ بالخطوات التالية:

١٢

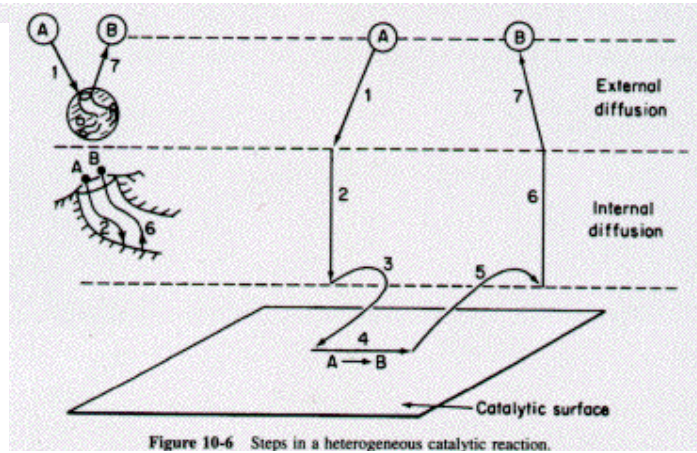


Figure 10-6 Steps in a heterogeneous catalytic reaction.

١. انتشار خارجي (External Diffusion) لجزيئات المادة المتفاعلة A على سطح الحفاز.
٢. انتشار داخلي (Internal Diffusion) لجزيئات المادة المتفاعلة A على سطح الحفاز.
٣. امتزاز (Adsorption) المواد المتفاعلة على سطح الحفاز على شكل امتزاز فيزيائي (Physisorption) ويكون ضعيفا، و امتزاز كيميائي (Chemisorption) ويكون قويا.
٤. تفاعل جزيئات المواد المتفاعلة على سطح الحفاز (Surface reaction).
٥. انفصال (Desorption) المواد الناتجة من على سطح الحفاز.
٦. انتشار داخلي للمادة الناتجة B بعيدا عن سطح الحفاز.
٧. انتشار خارجي للمادة الناتجة B بعيدا عن سطح الحفاز.

حفز متجانس Homogeneous Catalysis

وهو عبارة عن حفز يكون فيه طور الحفاز نفس طور المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل. أي أن الحفاز يكون غازاً في تفاعلات الغازات ويكون سائلاً في تفاعلات المحاليل. ومن أمثلة الحفز المتجانس أكسدة الإيثيلين إلى أسيتالدهيد باستخدام كلوريد البلاتينوم (PdCl_2).

صناعة المحفزات

يتم إنتاج المحفزات بعدة طرق حسب نوع المحفز (متجانس أو غير متجانس)، حيث تتأثر صفات المحفزات غير المتجانسة الحفزية بشكل كبير بكل خطوة من خطوات تحضيرها. ويمكن تلخيص خطوات تحضير المحفزات بالتالي:

١. الترسيب (Precipitation)

تتم عملية الترسيب بتحضير راسب بلوري أو غير بلوري أو جيلاتيني من أملاح المعادن المكونة للمحفز، ثم غسله لإزالة الأيونات الغريبة مثل الكربونات والنترات والكربوكسيلات، ومن ثم تجفيفه وتشكيله وحرقه وأخيراً تنشيطه.

٢. النقع Impregnation

تعد عملية النقع من أكثر الطرق استخداماً لإنتاج المواد المحفزة، ويتم ذلك بغمر الداعم المسامي في محلول من المكون الفعال، مع إزالة المحلول الزائد بواسطة الإذابة أو الترشيح أو القوة الطاردة. وللحصول على نسبة تشرب عالية تتم إزالة الهواء من مسامات المادة الداعمة عند درجة حرارة معينة وتحت الفراغ. ومن فوائد هذه الطريقة مقارنة بطريقة الترسيب الحصول على محفزات مدعمة بمساحات سطحية ومسامية وحجم مسامات وشكل بلوري وقوى ميكانيكية تكون ملائمة لظروف التفاعل في المفاعل. وتعد هذه العملية أكثر اقتصادية من طرق الترسيب بسبب استخدامها لكميات قليلة جداً من المكون الفعال.

٣. الانصهار Fusion

يمكن تحضير بعض أنواع المحفزات المستخدمة في بعض العمليات الصناعية بواسطة الانصهار (Fusion) فعلى سبيل المثال، تحضر المحفزات المستخدمة في صناعة النشادر بواسطة صهر الماجنييتات (Fe_3O_4) المحتوي على كميات قليلة من أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) وأكسيد البوتاسيوم (K_2O) وأكسيد الكالسيوم (CaO).

٤. التجفيف والكلسنة

تعتمد مسامية الحفاز المترسب على إجراءات التجفيف المستخدمة لإزالة الرطوبة وماء الإماهة. وتؤثر ظروف التجفيف على قوة ومدى قابلية تشكل الحفاز إلى أشكال متعددة، وبناء عليه يجب التحكم في ظروف التجفيف مثل معدل التسخين ودرجة الحرارة وفترة التجفيف ومعدل تدفق الغاز فوق الحفاز. وتجفف جسيمات الحفاز بشكل عام في أجهزة تجفيف دوارة. أما إذا كان الحفاز يتأثر بالاحتكاك فيتم تجفيفه على صوان أو أحزمة تجفيف خاصة.

و تتم عملية الكلسنة بالمعالجة الحرارية بالهواء أو الأكسوجين عند درجة حرارة أعلى بقليل من درجة حرارة تشغيل الحفاز. وتهدف عملية الكلسنة إلى تثبيت الخصائص الكيميائية والفيزيائية والحفزية للمحفز. تصاحب عملية الكلسنة عدة تفاعلات من أهمها ما يلي:

- تفكك وتحول المركبات غير الثابتة إلى أكاسيد مثل الكربونات والنترات و الهيدروكسيدات والأملاح العضوية.
- تشكل مركبات جديدة من النواتج المتفككة عن طريق تفاعلات بالحالة الصلبة.
- تحول المركبات اللابلورية إلى مركبات بلورية.
- حدوث تحول عكسي لتغيرات بلورية متنوعة.
- تغيير بنية المسام والقوة الميكانيكية للمحفزات المترسبة. ويتم الحصول على أداء جيد للمحفز بإيجاد طرق مثلى لعملية الكلسنة باستخدام تقنية التحلل الحراري وحيود الأشعة السينية.

٥. الإختزال

يتم تحضير المحفزات المعدنية بواسطة اختزال أكاسيد أو كلوريدات المكون الفعال للمحفز. وتتم عملية الاختزال باستخدام غاز الهيدروجين المخفف بغاز الهيليوم.

تشكيل المواد الحفازة

يعتمد شكل ودقائق المحفز على طبيعة التفاعل والمواد المتفاعلة ونوعية المفاعل المستخدم. فمثلاً تحتاج التفاعلات في الطور السائل إلى محفزات على شكل دقائق صغيرة أو مسحوق ناعم لأن التفاعلات تحدث على أسطح دقائق الحفاز.

أما المحفزات المستخدمة في مفاعلات الطبقة الثابتة فيتم تشكيلها -بواسطة أجهزة خاصة - إلى أشكال كروية أو أسطوانية مصمتة أو أسطوانية مفرغة أو حلقات أو على هيئة حبيبات بأحجام مختلفة.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

هندسة تفاعلات كيميائية

تمارين محلولة

تمارين محلولة

تمارين محلولة

حركية التفاعلات الكيميائية

إرشادات لحل تمارين الحركية

- مراجعة وفهم كل الأجزاء النظرية الخاصة بالحركية فهما سليما قيل الشروع في حل التمارين
- تنقسم تمارين الحركية على التفاعلات المتجانسة إلى عدة أنواع ، نوع يطلب فيه طاقة التنشيط ونوع يطلب فيه تحديد رتبة التفاعل والنوع الثالث تعطي فيه رتبة التفاعل .
- يجب على الدارس تحديد نوعية التفاعل إذا كان متجانسا أو غير متجانس أولا ثم تحديد المطلوب بناء على ما ذكر في الفقرة الأولى
- تحديد المعادلات المناسبة ووضع خطوات منطقية للحل ثم تنفيذ هذه الخطوات
- إيجاد الحل العددي المطلوب ثم التأكد من الحل العددي بالحساب التقريبي

تمرين (1)

تمت دراسة التفاعل بين الكحول الايثيلي وحامض الخليك وتم الحصول على عدة قيم لثابت التفاعل مع درجات الحرارة حسب البيانات المعطاة في الجدول التالي:

$k (h^{-1})$	0.5	1.1	2.2	4.0	٦.0
$T(^{\circ}C)$	30	40	50	60	70

احسب معامل التردد وطاقة التنشيط

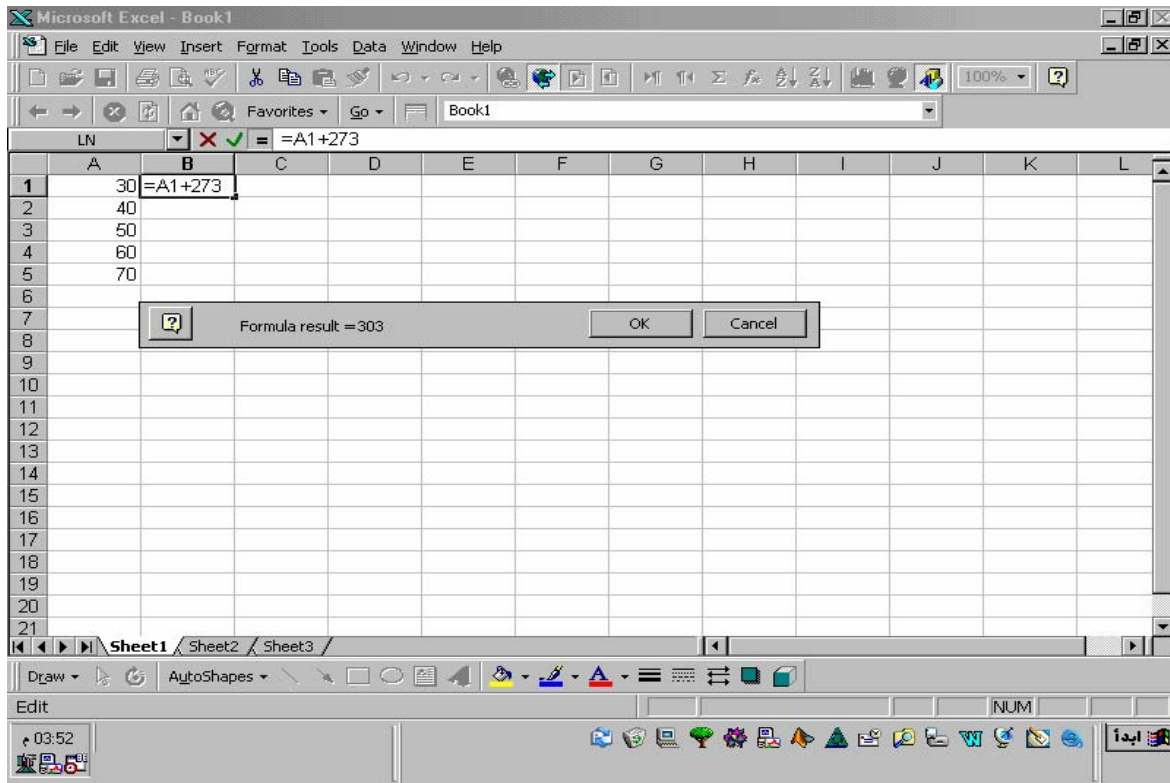
الحل

تطبق معادلة أرهينيوس في صورتها الخطية لحساب طاقة التنشيط E ومعامل التردد L كما سبق شرحه بالتفصيل. مع ملاحظة اللجوء للطريقة البيانية وليس الجبرية لأن عدد البيانات المعطاة عن ثابت التفاعل مع درجة الحرارة هو 5، و تكون خطوات الحل كالتالي:

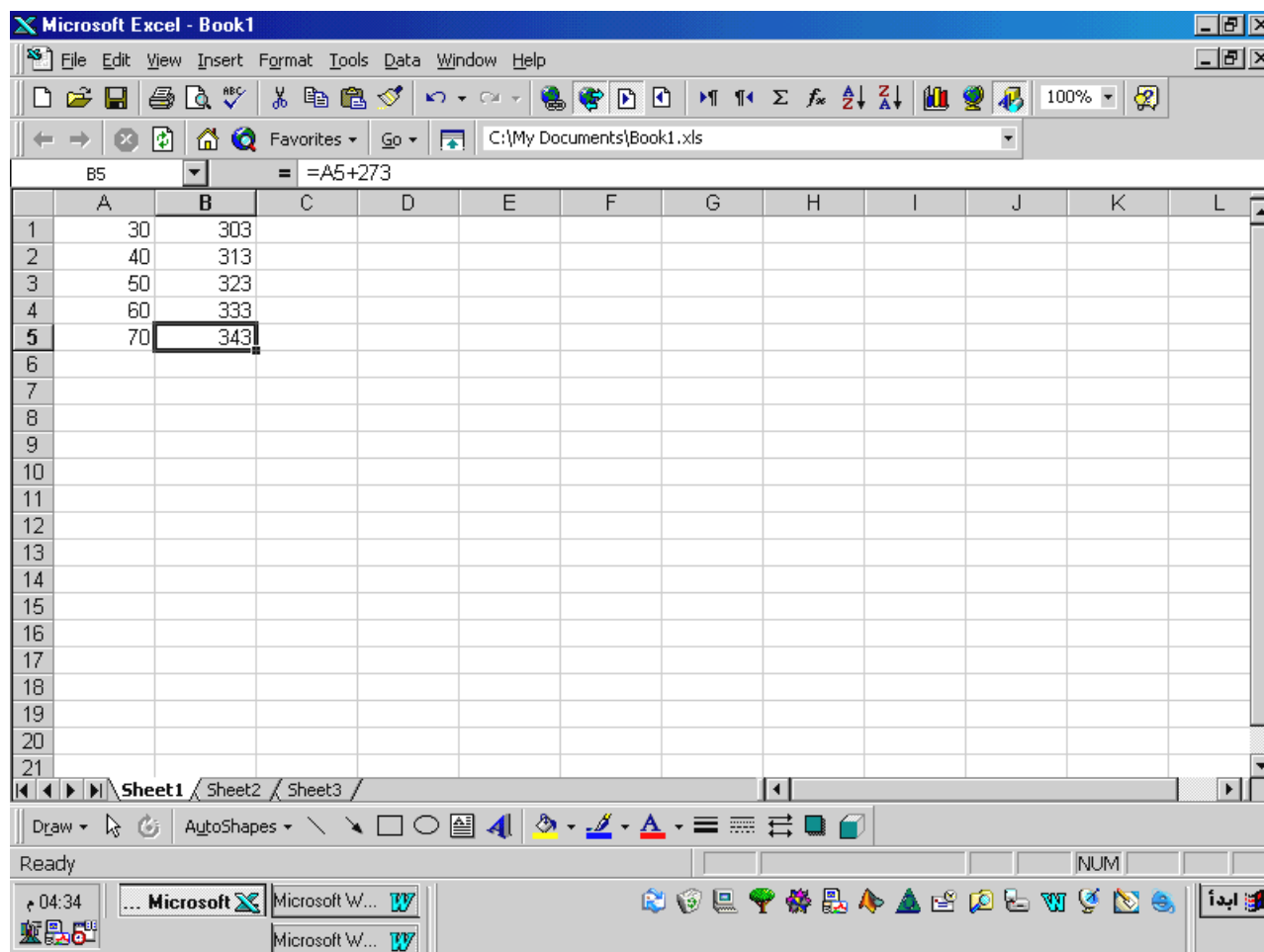
- حساب قيم $\ln k$ و $1/T$ للبيانات المعطاة
- توقيع قيم $\ln k$ على محور ص وقيم $1/T$ على محور س بيانيا
- توصيل النقاط بأفضل خط مستقيم يمر بها وإيجاد معادلة هذا الخط
- حساب E من ميل الخط و L من الجزء المقطوع من محور الصادات

ويمكن تنفيذ الخطوات المذكورة جميعاً على برنامج Excel في نظام Windows على الحاسب كما يتضح من المخططات الآتية:

تكتب بيانات درجة الحرارة في العمود A ويجب أن تحول هذه البيانات إلى الكلفين فينقر بزر الماوس الأيمن على علامة التساوي في الأعلى فتظهر علامة التساوي مرة أخرى في الفراغ الأبيض وتكتب الصيغة $A1+273$ ويضغط enter فيظهر الرقم 303 في أول العمود B محل الصيغة



تكرر الصيغة لكافة قيم درجة الحرارة بالنقر بزر الماوس الأيمن فوق القيمة 303 المكتوبة في الخلية B1 فيظهر صندوق حول هذه القيمة ثم مع تحريك الماوس إلى اليمين تظهر علامة زائد رفيعة السمك وحينئذ بالضغط على الماوس مع السحب إلى أسفل تتكون باقي قيم درجات الحرارة بالكلفين في العمود B



- تحسب قيم مقلوب درجة الحرارة بإدخال الصيغة $1/T$ في الخلية C1 وتكرر الصيغة لباقي القيم بنفس الطريقة السابقة

Microsoft Excel - Book1

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

100%

C:\My Documents\Book1.xls

C5 =1/B5

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	30	303	0.0033									
2	40	313	0.003195									
3	50	323	0.003096									
4	60	333	0.003003									
5	70	343	0.002915									
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												

Sheet1 Sheet2 Sheet3

Draw AutoShapes

Ready

08:18

Microsoft W... W

Microsoft W... W

ابدأ

- تكتب قيم k في العمود D ثم تدخل في العمود E الصيغة $\ln(E1)$ بنفس الطريقة السابقة وتكرر الصيغة لكل قيم k فيكون الوضع كالآتي

Microsoft Excel - Book1

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

100%

C:\My Documents\Book1.xls

E5 =LN(D5)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	30	303	0.0033	0.5	-0.69315							
2	40	313	0.003195	1.1	0.09531							
3	50	323	0.003096	2.2	0.788457							
4	60	333	0.003003	4	1.386294							
5	70	343	0.002915	6	1.791759							
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												

Sheet1 Sheet2 Sheet3

Draw AutoShapes

Ready

08:21

Microsoft W... Microsoft W... Microsoft W...

ابدأ

يستخدم الأمر Insert Column لوضع عمود خالي قبل E مباشرة ثم تنقل بيانات العمود C إلى هذا العمود بالتأشير على هذه البيانات ثم سحبها بالماوس كالاتي

Microsoft Excel - Book1

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

100%

C:\My Documents\Book1.xls

C1 = 1/B1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	30	303	0.0033	0.5		-0.69315						
2	40	313	0.003195	1.1		0.09531						
3	50	323	0.003096	2.2		0.788457						
4	60	333	0.003003	4		1.386294						
5	70	343	0.002915	6		1.791759						
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												

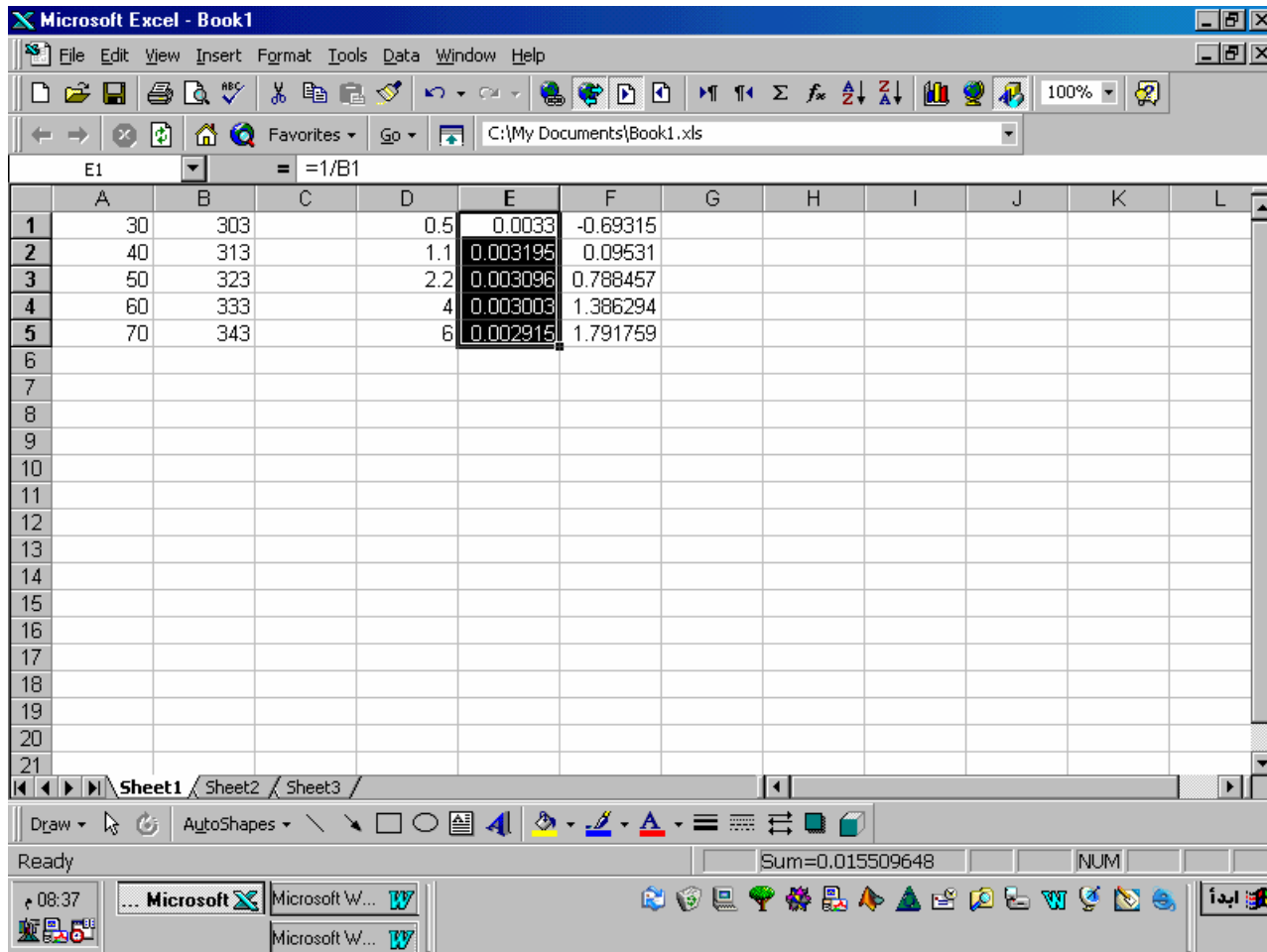
Sheet1 Sheet2 Sheet3

Draw AutoShapes

Ready Sum=0.015509648 NUM

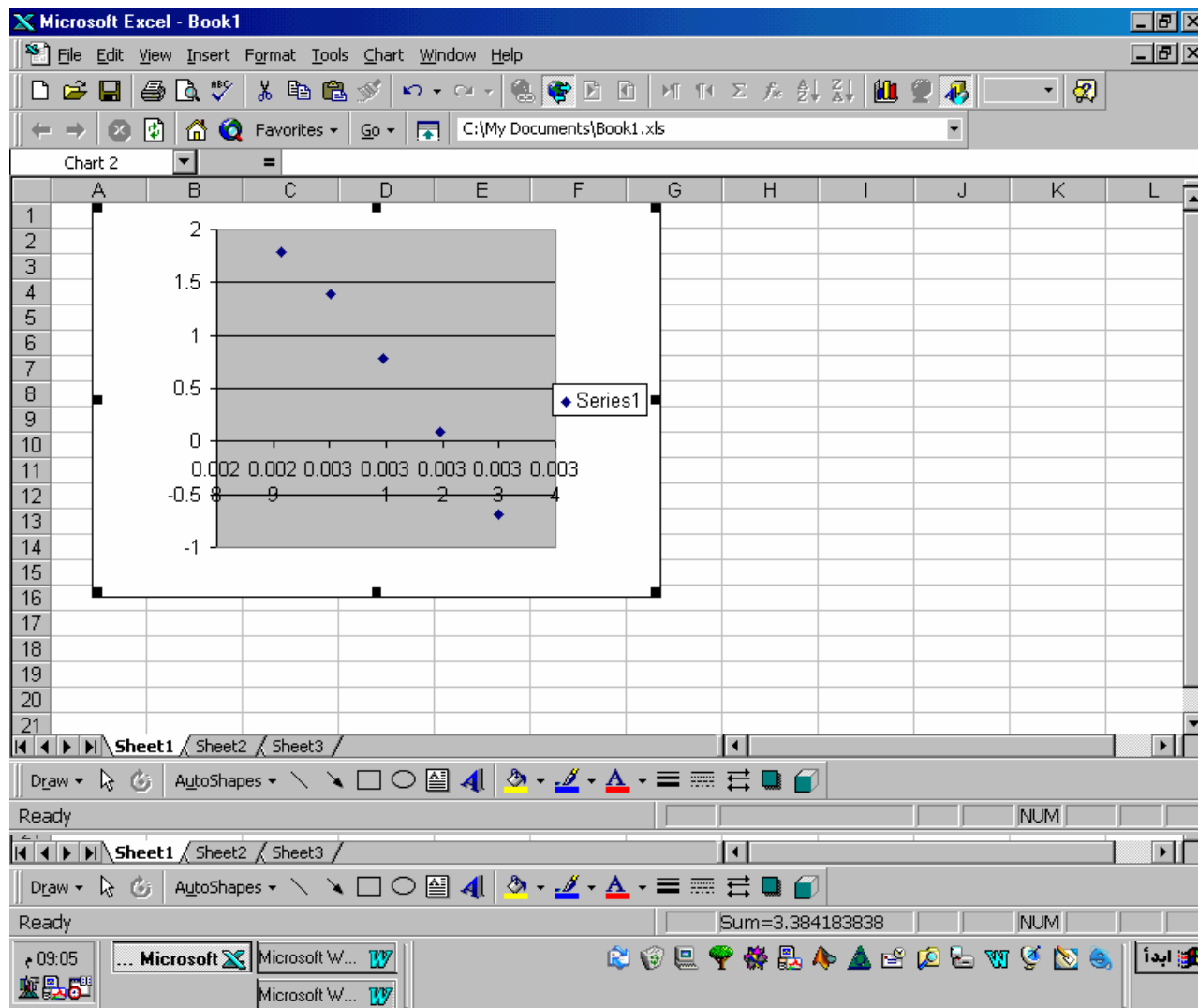
08:36 Microsoft W... Microsoft W... Microsoft W...

ابدأ



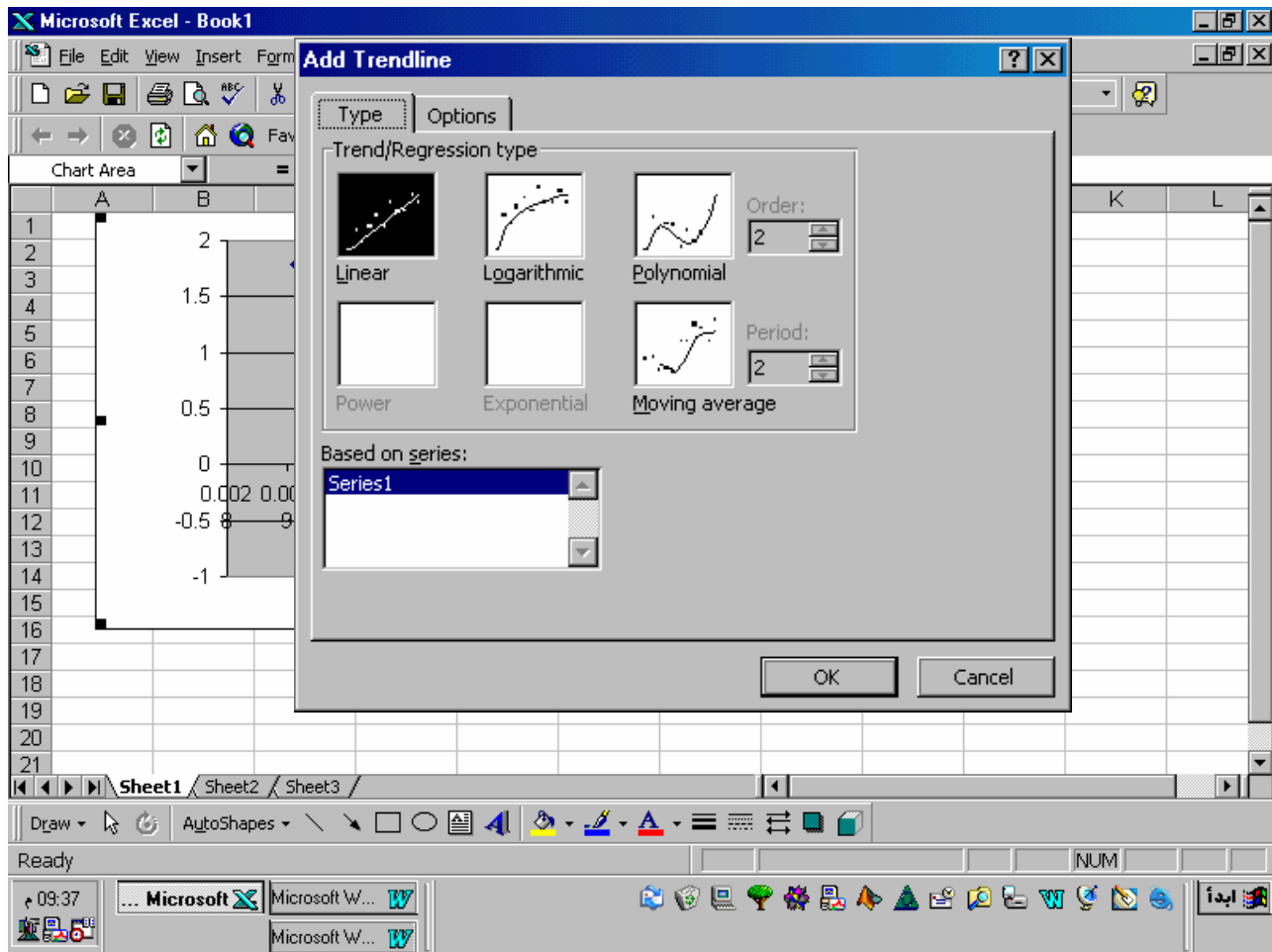
يتم التأشير علي العمودين E و F ثم يتم التأشير بالماوس علي علامة التخطيط في الشريط العلوي ويضغط زر الماوس الأيمن فتظهر القائمة الخاصة بالتخطيط ، فيتم اختيار نوع المخطط XY(scatter) كالآتي

- يضغط Next باستمرار فيظهر المخطط



- يمكن بعد ظهور التخطيط توصيل النقاط البيانية معا بخط مستقيم وذلك بالذهاب إلى شريط الأدوات العلوي والنقر بالماوس على chart فتظهر قائمة يتم النقر بالماوس على Add Trendline كالاتي

- عند النقر بالماوس على Add trendline تظهر قائمة أخرى يتم اختيار linear منها



ثم يتم اختيار options ويؤشر علامة صح على الاختيارات كالآتي:

Add Trendline [?] [X]

Type Options

Trendline name:

☒ Automatic: Linear (Series1)

☐ Custom: []

Forecast:

Forward: [0] [] Units

Backward: [0] [] Units

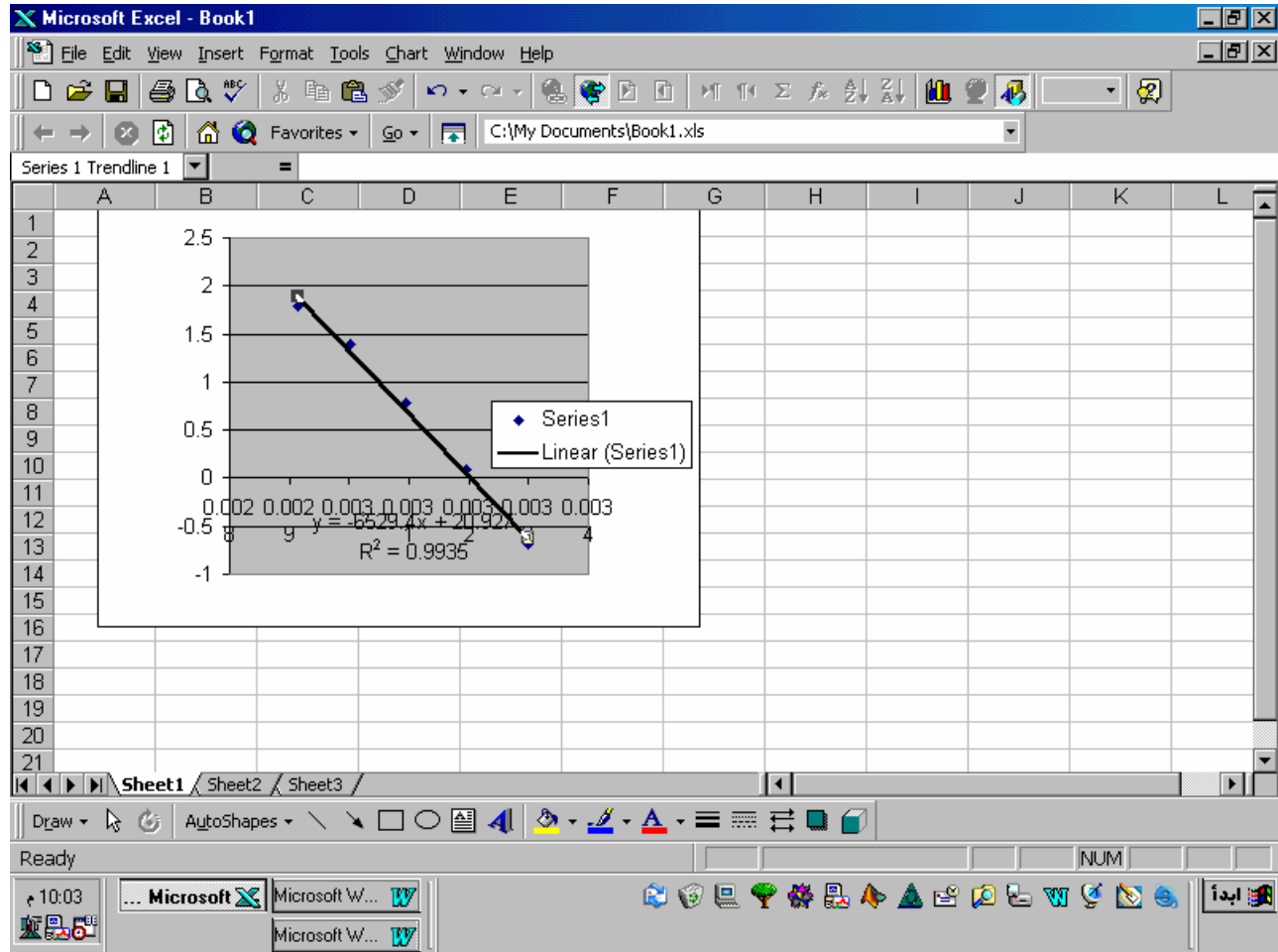
☐ Set intercept = [0]

☒ Display equation on chart

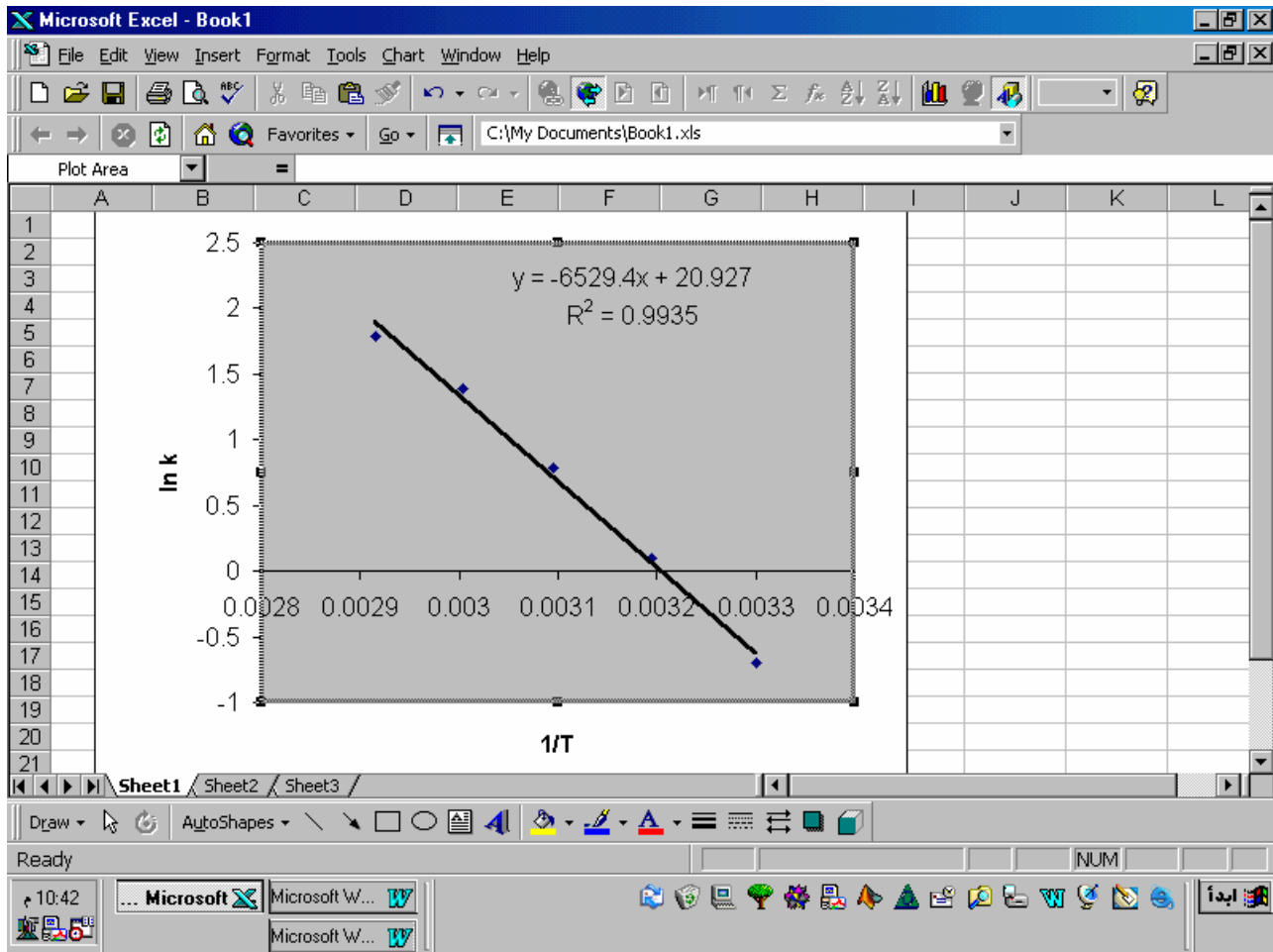
☒ Display R-squared value on chart

OK Cancel

- ثم ينقر بالماوس على OK فيصبح شكل التخطيط
- و الملاحظ ظهور معادلة الخط المستقيم في أسفل المخطط وبالإمكان التحسين من شكل المخطط البياني بإزالة خطوط الشبكة grid lines وإزالة المستطيل الذي يحوي رمز النقاط البيانية وكذلك تغيير حجم المخطط عن طريق سحب المقابض الخارجية التي تظهر عند النقر المزدوج على المخطط من



الخارج كما يمكن تغيير موضع المعادلة لإظهارها بشكل أوضح وذلك بالتأشير عليها وسحبها إلى أعلى ويصبح الشكل النهائي للمخطط



• ومن المعادلة التي تظهر في الأعلى يمكن استنتاج أن $-E/R$ تساوي -6529.4 وأيضا أن $\ln L$

تساوي 20.927 وبالتالي باعتبار $R = 0.008314 \text{ kJ/mol K}$ فإن $E = 54.29 \text{ kJ/mol}$ و X
 $L = 3.19 \cdot 10^{11}$

طريقة الرسم باستخدام Excel في هذا المثال تفيد في كل التمارين التي تحتاج للحسابات ثم الرسم البياني

امتحان ذاتي

أنواع المفاعلات وحركية التفاعلات

اختر الإجابة الصحيحة

- . للتفاعل الكيميائي المتجانس ذي الرتبة صفر
 - يقل معدل حدوث التفاعل مع الزمن
 - يزيد معدل حدوث التفاعل مع الزمن
 - يظل معدل حدوث التفاعل ثابتا مع الزمن
- . للتفاعل الكيميائي المتجانس المنعكس
 - يزداد تركيز المادة الناتجة مع الزمن
 - ينخفض تركيز المادة الناتجة مع الزمن
 - يزداد تركيز المادة الناتجة مع الزمن أولا ثم ينخفض
- . للتفاعل الكيميائي المتجانس الذي يتكون من عدة تفاعلات أولية
 - يتحكم التفاعل ذو السرعة الأصغر في معدل حدوث التفاعل الكلي
 - يتحكم التفاعل ذو السرعة الأكبر في معدل حدوث التفاعل الكلي
 - لا يوجد علاقة بين سرعة التفاعلات الأولية وسرعة التفاعل الكلي
- . تزداد سرعة تفاعل كيميائي متجانس
 - مع انخفاض درجة الحرارة
 - مع ارتفاع درجة الحرارة وانخفاض تركيز المواد المتفاعلة
 - مع ارتفاع درجة الحرارة وزيادة تركيز المواد المتفاعلة
- . للتفاعلات الأولية
 - تتساوى رتبة التفاعل بالنسبة لمادة متفاعلة مع المعامل الكمي للمادة
 - تكون رتبة التفاعل أصغر دائما من المعامل الكمي للمادة
 - تكون رتبة التفاعل أكبر دائما من المعامل الكمي للمادة
- . يعتمد التركيز داخل المفاعل الدفعي
 - على الزمن فقط
 - على الزمن والموضع
 - على الموضع فقط

- . يكون تركيز النواتج داخل المفاعل المقلب المستمر
- مساويا لتركيز النواتج الخارجة من المفاعل
- أقل من تركيز النواتج الخارجة من المفاعل
- أكبر من تركيز النواتج الخارجة من المفاعل
- . يتغير تركيز المواد المتفاعلة في المفاعل الأنبوبي
- على طول الأنبوبة
- في اتجاه نصف القطر
- في الاتجاهين
- . تفاعل حرق الخامات المعدنية الصلبة يتم
- في مفاعل طبقة الحشو
- في مفاعل العمود ذو الفقاعات
- في مفاعل مقلب مستمر
- . يمكن نقل الحرارة من مفاعل أنبوبي
- باستخدام غلاف تبريد خارجي يحيط بالأنبوبة
- باستخدام التقليل فقط
- باستخدام التقليل مع وضع ملف تبريد داخل الأنبوبة

إجابة امتحان ذاتي أنواع المفاعلات وحركية التفاعلات

اختر الإجابة الصحيحة

- . للتفاعل الكيميائي المتجانس ذي الرتبة صفر
 - يقل معدل حدوث التفاعل مع الزمن
 - يزيد معدل حدوث التفاعل مع الزمن
 - يظل معدل حدوث التفاعل ثابتا مع الزمن
- . للتفاعل الكيميائي المتجانس المنعكس
 - يزداد تركيز المادة الناتجة مع الزمن
 - ينخفض تركيز المادة الناتجة مع الزمن
 - يزداد تركيز المادة الناتجة مع الزمن أولا ثم ينخفض
- . للتفاعل الكيميائي المتجانس الذي يتكون من عدة تفاعلات أولية
 - يتحكم التفاعل ذو السرعة الأصغر في معدل حدوث التفاعل الكلي
 - يتحكم التفاعل ذو السرعة الأكبر في معدل حدوث التفاعل الكلي
 - لا يوجد علاقة بين سرعة التفاعلات الأولية وسرعة التفاعل الكلي
- . تزداد سرعة تفاعل كيميائي متجانس
 - مع انخفاض درجة الحرارة
 - مع ارتفاع درجة الحرارة وانخفاض تركيز المواد المتفاعلة
 - مع ارتفاع درجة الحرارة وزيادة تركيز المواد المتفاعلة
- . للتفاعلات الأولية
 - تتساوى رتبة التفاعل بالنسبة لمادة متفاعلة مع المعامل الكمي للمادة
 - تكون رتبة التفاعل أصغر دائما من المعامل الكمي للمادة
 - تكون رتبة التفاعل أكبر دائما من المعامل الكمي للمادة
- . يعتمد التركيز داخل المفاعل الدفعي
 - على الزمن فقط
 - على الزمن والموضع
 - على الموضع فقط

- . يكون تركيز النواتج داخل المفاعل المقلب المستمر
- مساويا لتركيز النواتج الخارجة من المفاعل
- أقل من تركيز النواتج الخارجة من المفاعل
- أكبر من تركيز النواتج الخارجة من المفاعل
- . يتغير تركيز المواد المتفاعلة في المفاعل الأنبوبي
- على طول الأنبوبة
- في اتجاه نصف القطر
- في الاتجاهين
- . تفاعل حرق الخامات المعدنية الصلبة يتم
- في مفاعل طبقة الحشو
- في مفاعل العمود ذو الفقاعات
- في مفاعل مقلب مستمر
- . يمكن نقل الحرارة من مفاعل أنبوبي
- باستخدام غلاف تبريد خارجي يحيط بالأنبوبة
- باستخدام التقليل فقط
- باستخدام التقليل مع وضع ملف تبريد داخل الأنبوبة

المراجع

1. Scott, H., Fogler, O., “Elements of Chemical Reaction Engineering”, International edition, Prentice Hall Inc., USA, 1999
2. Smith, J.M., “Chemical Reaction Engineering”, International edition, McGraw-Hill, USA, 1981

الصفحة	الموضوع
١	الفصل الأول: أنواع المفاعلات
٢	أولاً: طبقاً لطريق تشغيل المفاعل
٤	ثانياً: طبقاً للشكل الهندسي للمفاعل
٦	ثالثاً: طبقاً لعدد الأطوار الموجودة في وسط التفاعل
٨	نقل الحرارة من وإلى المفاعلات الكيميائية
١١	الفصل الثاني: حركية التفاعلات الكيميائية
١٢	تعريف أساسية
١٣	حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة
١٤	نسبة التحول الكيميائي
١٦	تأثير تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي
١٧	رتبة التفاعل
١٧	الوسائل العملية لقياس معدل حدوث التفاعل
٢٧	الفصل الثالث: مفاعلات الطور المتجانس
٢٨	تصميم المفاعل والمعلومات المختبرية لسرعة التفاعل
٣٠	موازنة الكتلة والطاقة
٣٧	مفاعل خزان التحريك المثالي
٣٧	التدفق في حالة الاستقرار
٤٠	التشغيل بالدفعات (حالة عدم الاستقرار)
٤١	التشغيل بشبه الدفعات
٤٢	مفاعل التدفق الأنبوبي المثالي (التدفق الكتلي)
٤٤	الفصل الرابع : مفاعلات الطور غير المتجانس
٤٥	أنواع التفاعلات غير المتجانسة
٤٧	تصميم المفاعلات المحفزة غير المتجانسة
٤٧	مفاعلات الطبقة الثابتة
٥٢	أشكال أخرى لمفاعلات الطبقة الثابتة
٥٢	طبقة المادة المحفزة ذات القطع الكاملة

٥٣	المفاعلات ذاتية الحرارة
٥٤	مفاعلات الطبقة المميعة
٥٦	خواص التشغيل
٥٨	مفاعلات المحلول العالق
٦٠	الفصل الخامس : التحفيز
٦٢	خصائص المحفزات
٦٣	تكوين الحفاز
٦٣	تصنيف عمليات الحفز
٦٣	حفز غير متجانس
٦٤	حفز متجانس
٦٤	صناعة المحفزات
٦٦	تشكيل المواد الحفازة
٦٧	الفصل السادس : تمارين محلولة
٨٣	المراجع

تقدر المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني الدعم

المالي المقدم من شركة بي آيه إي سيستمز (العمليات) المحدودة

GOTEVOT appreciates the financial support provided by BAE SYSTEMS

BAE SYSTEMS