

أساسيات

هندسة التفاعلات الكيميائية

تأليف

د. عبد الله عمّار علي بلوط

أستاذ الهندسة الكيميائية

كلية الهندسة - جامعة طرابلس



منشورات جامعة طرابلس - ليبيا



جامعة طرابلس
إدارة المكتبات والمطبوعات

رقم الإيداع: 2017 / 76

الترقيم الدولي: 978-9959-53-133-9

كامل الحقوق
محمولة

لا يسمح بإعادة إصدار هذا الكتاب أو تخزينه في نطاق استعادة المعلومات أو نقله أو استنساخه بأي شكل من الأشكال دون إذن خطي مسبق من الناشر.

All rights reserved

No part of this book may be reproduced or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, recording, photocopying or by any information storage retrieval system, without the prior permission in written of the publisher.

الطبعة الأولى

2018

**أساسيات
هندسة التفاعلات
الكيميائية**

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

الإهداء

هذا الجهد المتواضع

إلى

كل من علمني حرفاً

أو أضاء لي درباً من دُروب العلم

أو يسر لي سبيلاً لبلوغه

كما أهديه إلى

شباب أمة اقرأ.. الجادين في طلب العلم.. والمتطلعين إلى

النهوض بها لتتبوأ مكانتها التي تستحق بين الأمم.

نبذة عن المؤلف

د. عبد الله عمار علي بلوط

- من مواليد طرابلس- ليبيا ، سنة 1948.
- الشهادة الثانوية، مدرسة طرابلس الثانوية، سنة 1967.
- بكالوريوس في الهندسة الكيميائية، جامعة كولورادو للمعادن، أمريكا سنة 1972.
- مهندس كيميائي بالمؤسسة الوطنية للنفط، سنة 1973.
- معيد بكلية هندسة النفط والتعدين، جامعة طرابلس، ليبيا، سنة 1973/1974.
- ماجستير في الهندسة الكيميائية، جامعة ولاية أريزونا، أمريكا، سنة 1976.
- دكتوراه في الهندسة الكيميائية، جامعة كولورادو للمعادن، أمريكا، سنة 1979.
- محاضر بكلية هندسة النفط والتعدين، جامعة طرابلس، سنة 1979.
- أستاذ مساعد بكلية هندسة النفط والتعدين، جامعة طرابلس، سنة 1981.
- أستاذ مشارك بكلية الهندسة، جامعة طرابلس، سنة 1985.
- أستاذ بكلية الهندسة، جامعة طرابلس، منذ سنة 1989 وحتى تاريخه.
- رئيس قسم الهندسة الكيميائية بكل من كلية هندسة النفط والتعدين وكلية الهندسة، جامعة طرابلس، في الفترة 1979- 1983.
- رئيس اللجنة الإدارية لمكتب معلومات ودراسات الطاقة / اللجنة الوطنية للطاقة، في الفترة 1992- 2009 .
- رئيس تحرير مجلة "الطاقة والحياة" الصادرة عن مكتب معلومات ودراسات الطاقة / اللجنة الوطنية للطاقة، في الفترة 1993- 2009.
- عضو لجنة تحرير مجلة "بحوث النفط" الصادرة عن مركز بحوث النفط (معهد النفط الليبي لاحقاً)، في الفترة 1991- 2010.
- محافظ ليبيا لدى منظمة الأقطار المصدرة للبترول (أوبك)، في الفترة 2007- 2009.

فهرس المحتويات

الصفحة	
13	مقدمة
17	الفصل الأول : مبادئ أساسية
17	1.1 مقدمة
20	2.1 تصنيف التفاعلات الكيميائية
22	3.1 تصنيف المفاعلات الكيميائية
31	4.1 الصيغة التمثيلية للتفاعل الكيميائي
33	5.1 طرق متابعة تقدم التفاعل
33	1.5.1 مدى التفاعل
37	2.5.1 نسبة التحول
39	3.5.1 الحصيلة والانتقائية
41	6.1 معدل التفاعل الكيميائي
44	7.1 معدل التفاعل وقانون فعل الكتلة
45	8.1 التفاعلات الأولية وغير الأولية
46	9.1 درجة التفاعل
47	10.1 جزيئية التفاعل
48	11.1 معدل التفاعل الجزئي
51	12.1 وحدات ثابت معدل التفاعل
53	13.1 تأثير درجة الحرارة على ثابت معدل التفاعل
65	الفصل الثاني: الديناميكا الحرارية للتفاعلات الكيميائية
65	1.2 مقدمة
66	2.2 حرارة التفاعل
70	3.2 تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل
76	4.2 تأثير الضغط على حرارة التفاعل
80	5.2 التوازن الكيميائي
82	6.2 ثابت التوازن الكيميائي

7.2	تأثير درجة الحرارة على ثابت التوازن الكيميائي	85
8.2	تركيب الخليط المتوازن	93

113 الفصل الثالث: التمثيل الرياضي للمفاعلات الكيميائية

113	1.3 مقدمة	113
117	2.3 معادلة حفظ الكتلة (ميزان الكتلة)	117
117	1.2.3 المفاعل الخزاني الدفقي المثالي	117
120	2.2.3 المفاعل الدفقي المثالي	120
121	3.2.3 المفاعل الأنبوبي المثالي	121
125	3.3 معادلة حفظ الطاقة (ميزان الطاقة)	125
126	1.3.3 المفاعل الخزاني الدفقي المثالي	126
130	2.3.3 المفاعل الدفقي المثالي	130
130	3.3.3 المفاعل الأنبوبي المثالي	130
136	4.3 معادلة حفظ الزخم (معادلة هبوط الضغط)	136
138	ملخص معادلات التصميم الأساسية للمفاعلات المثالية	138

139 الفصل الرابع: حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة

139	1.4 مقدمة	139
140	2.4 آلية التفاعل	140
146	3.4 صيغ معدل التفاعل	146
148	4.4 إيجاد صيغ معدل التفاعل باستخدام المفاعل الدفقي	148
149	1.4.4 الطريقة التكاملية	149
184	2.4.4 الطريقة التفاضلية	184
198	5.4 إيجاد صيغ معدل التفاعل باستخدام المفاعلات الدفقية	198

209 الفصل الخامس: المفاعل الدفقي المثالي

209	1.5 مقدمة	209
210	2.5 معادلات التصميم الأساسية	210
210	1.2.5 معادلات ميزان الكتلة	210

213	2.2.5	معادلات ميزان الطاقة
213	3.2.5	زمن التفاعل وزمن الدفعة
215	3.5	المفاعل الدفعي ثابت درجة الحرارة
215	1.3.5	تفاعل منفرد
232	2.3.5	تفاعلات متعددة
241	4.5	المفاعل الدفعي متغير درجة الحرارة
242	1.4.5	التشغيل الأدياباتي
243	1.1.4.5	تفاعل منفرد
249	2.1.4.5	تفاعلات متعددة
242	2.4.5	تشغيل غير أيسوثيرمي-غير أدياباتي
258	5.5	متطلبات تشغيل المفاعل الدفعي عند درجة حرارة ثابتة

271 الفصل السادس: المفاعل الأنبوبي المثالي

271	1.6	مقدمة
272	2.6	معادلات التصميم الأساسية
272	1.2.6	معادلات ميزان الكتلة
275	2.2.6	معادلات ميزان الطاقة
275	3.2.6	الزمن الحيزي والسرعة الحيزية
277	3.6	المفاعل الأنبوبي المثالي ثابت درجة الحرارة
278	1.3.6	تفاعل منفرد
285	2.3.6	تفاعلات متعددة
296	4.6	المفاعل الأنبوبي المثالي متغير درجة الحرارة
297	1.4.6	تشغيل أدياباتي
297	1.1.4.6	تفاعل منفرد
304	2.1.4.6	تفاعلات متعددة
308	2.4.6	تشغيل غير أيسوثيرمي-غير أدياباتي
314	5.6	متطلبات تشغيل المفاعل الأنبوبي المثالي عند درجة حرارة ثابتة
322	6.6	إعادة التدوير في المفاعل الأنبوبي المثالي

339 الفصل السابع: المفاعل الخزاني الدفقي المثالي

339	1.7	مقدمة
340	2.7	معادلات التصميم الأساسية
340	1.2.7	معادلات ميزان الكتلة
342	2.2.7	معادلات ميزان الطاقة
343	3.2.7	الزمن الحيزي والسرعة الحيزية
343	3.7	المفاعل الخزاني الدفقي المثالي ثابت درجة الحرارة
344	1.3.7	تفاعل منفرد
348	2.3.7	تفاعلات متعددة
356	4.7	المفاعل الخزاني الدفقي المثالي متغير درجة الحرارة
357	1.4.7	تشغيل أدياباتي
357	1.1.4.7	تفاعل منفرد
373	2.1.4.7	تفاعلات متعددة
379	2.4.7	تشغيل غير أيسوثيرمي-غير أدياباتي
387	5.7	متطلبات تشغيل المفاعل الخزاني الدفقي عند درجة حرارة ثابتة
390	6.7	تعدد المفاعلات الخزانية الدفقية المثالية

403 الفصل الثامن: حركية التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة

403	1.8	مقدمة
406	2.8	خواص عامة للتفاعلات غير المتجانسة
409	3.8	تفاعلات (مائع- صلب) المُحفزة
410	4.8	طبيعة التفاعلات المُحفزة بمواد صلبة
412	5.8	حركية تفاعلات (مائع- صلب) المُحفزة
414	6.8	الامتزاز على أسطح المواد الصلبة
414	1.6.8	الامتزاز الطبيعي
415	2.6.8	الامتزاز الكيميائي
416	3.6.8	نموذج لانجمير للامتزاز
419	4.6.8	معادلة (BET)
424	5.6.8	الخواص الطبيعية للمُحفزات الصلبة
433	7.8	نماذج حركية تفاعلات (مائع- صلب) المُحفزة

434	1.7.8 نماذج معدل التفاعل الكلي بطريقة (LHHW)
442	2.7.8 المفاضلة بين نماذج (LHHW)
444	8.8 تأثير ظواهر الانتقال الخارجية
446	1.8.8 مفاعلات الطبقة الثابتة
469	2.8.8 مفاعلات الطبقة المُمَيَّعة
471	3.8.8 مفاعلات الطبقة المعلقة
477	4.8.8 مفاعلات الطبقة التثقيطية
479	9.8 تأثير ظواهر الانتقال الداخلية
479	1.9.8 فعالية المحفزات المسامية
483	2.9.8 الانتشارية الداخلية الفعالة
486	3.9.8 الموصلية الحرارية الفعالة
487	4.9.8 حساب معامل الفعالية η
501	5.9.8 تأثير الشكل الهندسي للمحفزات على معامل الفعالية
507	6.9.8 تأثير درجة التفاعل على معامل الفعالية
512	7.9.8 إيجاد معامل الفعالية عن طريق التجارب المعملية
516	8.9.8 تأثير درجة الحرارة على معامل الفعالية
521	9.9.8 تأثير ظواهر الانتقال الخارجية والداخلية مجتمعة

531 الفصل التاسع: المفاعلات الكيميائية غير المتجانسة

531	1.9 مقدمة
533	2.9 المعادلات الأساسية لتصميم مفاعل الطبقة الثابتة
535	1.2.9 معادلة ميزان الكتلة لمفاعل ثنائي الأبعاد
538	2.2.9 معادلة ميزان الطاقة لمفاعل ثنائي الأبعاد
540	3.2.9 تصنيف معادلات التصميم وفق أنواع النماذج المستخدمة
541	4.2.9 معادلة حفظ الزخم (معادلة هبوط الضغط)
541	5.2.9 تقدير المعاملات الأساسية للمفاعل
543	3.9 التصميم باستخدام النموذج " شبه المتجانس "
544	1.3.9 النموذج " شبه المتجانس " كتلي التدفق
545	2.3.9 النموذج " شبه المتجانس " ذو الانتشار المحوري
546	3.3.9 النموذج " شبه المتجانس " ثنائي الأبعاد
548	4.3.9 أمثلة تطبيقية للنموذج " شبه المتجانس " كتلي التدفق

4.9	التصميم باستخدام النموذج " غير- المتجانس "	559
1.4.9	نموذج " غير متجانس " كتلي التدفق مع مقاومة انتقال خارجية فقط	561
2.4.9	نموذج " غير متجانس " كتلي التدفق مع مقاومة انتقال خارجية وداخلية ..	562
3.4.9	نموذج " غير متجانس " ثنائي الأبعاد مع مقاومة انتقال خارجية وداخلية ..	565
4.4.9	أمثلة تطبيقية للنموذج " غير المتجانس " كتلي التدفق	566

583 الفصل العاشر: المفاعلات الكيميائية غير المثالية

1.10	مقدمة	583
2.10	الظواهر المسببة للحيود عن أنماط التدفق المثالية	584
3.10	تحليل تأثير الحيود عن أنماط التدفق المثالية	586
4.10	توصيف حالات التدفق باستخدام (RTD)	589
1.4.10	مصطلحات متعلقة بتوزيع أزمنة المكوث	590
2.4.10	القياسات التجريبية لتوزيع أزمنة المكوث (RTD)	592
3.4.10	تحليل القياسات التجريبية	594
4.4.10	توزيع أزمنة المكوث (RTD) في المفاعلات المثالية	599
5.4.10	توزيع أزمنة المكوث (RTD) في المفاعلات غير المثالية	605
5.10	نماذج التدفق غير المثالي	608
1.5.10	نموذج التدفق المنفصل	609
2.5.10	نموذج الانتشار المحوري	611
3.5.10	نموذج سلسلة المفاعلات الخزانية الدفقية	614
6.10	نسبة التحول في المفاعلات غير المثالية	620
1.6.10	نسبة التحول باستخدام نموذج التدفق المنفصل	620
2.6.10	نسبة التحول باستخدام نموذج الانتشار المحوري	623
3.6.10	نسبة التحول باستخدام نموذج سلسلة المفاعلات الخزانية الدفقية	627

631 الملحقات:

632	1. فهرس الجداول
635	2. فهرس الأشكال
640	3. قائمة الرموز المستخدمة
652	4. قائمة المصطلحات العلمية
665	5. فهرس المراجع

مقدمة

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على نبينا محمد إمام المرسلين، وبعد،،،
تبلورت فكرة تأليف هذا الكتاب من واقع افتقار المكتبة العربية إلى مصادر باللغة العربية في مختلف التخصصات العلمية وفي مقدمتها التخصصات الهندسية، وكذلك من الإحساس بحاجة الطلبة وأعضاء هيئة التدريس إلى مثل هذه المصادر، حيث يأتي هذا الكتاب استجابة لهذين الدافعين القويين، ومساهمة متواضعة في إثراء المكتبة العربية، وليكون مصدرا باللغة العربية في مادة هندسة التفاعلات الكيميائية التي تدرج ضمن تخصص الهندسة الكيميائية وتتعلق أساسا بتصميم المفاعلات الكيميائية المستخدمة في عديد الصناعات الكيميائية وفي مقدمتها الصناعات الكيميائية القائمة على النفط والغاز الطبيعي.

وفي هذا الصدد، لا بد لي من التوضيح بأن تأليف هذا الكتاب تم بالإستناد إلى سلاسل متعددة ومتعاقبة من المحاضرات التي قمت بإعدادها واستخدامها في تدريس مادة هندسة التفاعلات الكيميائية بقسم الهندسة الكيميائية بجامعة طرابلس على مدى عدة عقود، وبأن تلك المحاضرات نفسها تطورت تدريجيا بمرور الوقت لتتواءم ليس فقط مع تطور مجال هندسة التفاعلات الكيميائية ذاته، ولكن أيضا مع تطور الطرق المتبعة في تدريس مقرراته والتي أصبحت تعتمد بشكل متزايد على استخدام الحاسوب وعلى توفر وسهولة استخدام العديد من البرمجيات المساندة، الأمر الذي انعكس بدوره على أسلوب تأليف هذا الكتاب وعلى محتوياته.

ولأن هذا الكتاب قد تم تأليفه ليكون كتابا منهجيا، فقد جاء ليأخذ في الاعتبار الأهداف التعليمية المتعارف عليها بالنسبة لمقررات هندسة التفاعلات الكيميائية سواء لطلاب السنة النهائية من مرحلة البكالوريوس أو لطلاب السنة الأولى من مرحلة الماجستير، مع تزويد فصوله بالعديد من الأمثلة والمسائل التي تهدف إلى توضيح وترسيخ المفاهيم الأساسية على أمل أن يجد فيها الطلبة ما يعينهم على استيعابها. أما من حيث الوقت اللازم لتدريسه، فبالإمكان تغطية معظم محتوياته في فصلين دراسيين أو ربما حتى في فصل واحد إذا لزم الأمر؛ وذلك بحسب المواضيع المراد تغطيتها والساعات الأسبوعية المخصصة للمقرر.

وبهدف تغطية المواضيع الرئيسية المدرجة ضمن مقرر هندسة التفاعلات الكيميائية المعتمد بقسم الهندسة الكيميائية بجامعة طرابلس، تم تقسيم موضوعات الكتاب في عشرة فصول. وإذا ما تم استثناء الفصل الأول المخصص لتقديم بعض المفاهيم الأساسية الأولية التي تركز عليها بقية فصول الكتاب وفي مقدمتها مفهوم معدل

التفاعل الكيميائي، فإن الفصول الثلاثة التالية له تشكل الركائز الأساسية لمقرر هندسة التفاعلات الكيميائية؛ والتي تتمثل فيما يلي: (أ) الديناميكا الحرارية المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية، و (ب) التمثيل الرياضي للمفاعلات الكيميائية المثالية، و (ج) حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة.

وبناء عليه، يتناول الفصل الثاني الخواص الحرارية للتفاعل وطبيعة التوازن الكيميائي؛ وتحديدًا: حساب الحرارة المصاحبة للتفاعل، وثابت التوازن، والمدى الأقصى للتفاعل، والتركيب الكيميائي عند نقطة التوازن، بينما يتناول الفصل الثالث اشتقاق المعادلات الرياضية اللازمة لتصميم المفاعلات الكيميائية المثالية والتي تتمثل في موازين الكتلة والطاقة والزخم، وعلاقة كل منها بمفهوم معدل التفاعل. أما فيما يتعلق بحركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة، فقد تم تخصيص الفصل الرابع لكيفية إيجاد معادلة معدل التفاعل الكيميائي المتجانس وذلك توطئة لاستخدامها ضمن المعادلات الرياضية الأساسية التي تم تطويرها في الفصل الثالث بهدف تصميم بعض المفاعلات المثالية الشائعة والمتمثلة أساسًا في المفاعل الدفعي والمفاعل الأنبوبي والمفاعل الخزاني الدفقي؛ وهو الهدف الذي كُرس من أجله الفصول الثلاثة التالية لذلك.

ومن ثم، فقد انفرد كل فصل من هذه الفصول الثلاثة؛ أي الخامس والسادس والسابع، بتناول مفاعل مثالي بعينه حيث تم تخصيص الفصل الخامس بالكامل لكيفية تصميم المفاعل الدفعي المثالي وذلك من خلال تطبيق معادلتَي ميزان الكتلة والطاقة الخاصتين بهذا المفاعل واللتين تم بيانهما في الفصل الثالث؛ وبحسب الحالات المختلفة التي يمكن تشغيل المفاعل الدفعي على أساسها والتي تعتمد بدورها على طبيعة التفاعل الكيميائي المتجانس أو التفاعلات الكيميائية المتجانسة قيد الدراسة من حيث كونها منفردة أو متعددة، أو على أنماط التشغيل الحرارية المستخدمة من حيث كون المفاعل ثابت أو متغير درجة الحرارة. كذلك، وعلى نفس المنوال، تم تخصيص الفصل السادس بالكامل لكيفية تصميم المفاعل الأنبوبي المثالي، والفصل السابع بالكامل لكيفية تصميم المفاعل الخزاني الدفقي المثالي، وذلك بحسب الحالات المختلفة التي يمكن تشغيل هذين المفاعلين على أساسها، تمامًا كما تم في حالة المفاعل الدفعي.

ولمعالجة الحالات التي يكون التفاعل فيها غير متجانس وتتطلب معرفة دور معدلات انتقال الكتلة أو الطاقة بين الأطوار الموجودة وتأثيرها على معدل التفاعل، تم تخصيص الفصل الثامن لأكثر التفاعلات غير المتجانسة استخدامًا وانتشارًا وهي تفاعلات (مائع- صلب) التي يلعب فيها الطور الصلب دور المحفز حيث يتناول هذا الفصل طبيعة التفاعلات المُحفَزة بمواد صلبة، والخواص الطبيعية لتلك المواد بما في ذلك خاصية الامتزاز على أسطحها ودورها في عملية الحفز. كذلك، يتناول هذا الفصل طبيعة حركية مثل هذه التفاعلات على أسطح المُحفَرات الصلبة وكيفية صياغة المعادلات المحتملة لمعدلات تفاعلها الموضوعية؛ أي على الأسطح المُحفَزة. كما يتناول هذا الفصل أيضًا تأثير ظواهر انتقال الكتلة والطاقة الخارجية والداخلية على معدل

التفاعل الحقيقي سواء أكانت المُحفّزات مسامية أو غير مسامية، وذلك بالإضافة إلى تأثير ظواهر الانتقال الخارجية والداخلية على معدل التفاعل.

وبالإستناد إلى ما تم تناوله في الفصل الثامن فيما يتعلق بالتفاعلات غير المتجانسة، فإن الطريق يصبح ممهدا أمام معالجة موضوع تصميم المفاعلات غير المتجانسة التي بالإمكان استخدامها لهذا النوع من التفاعلات، وهو الأمر الذي تم تخصيص الفصل التاسع لتناوله مع التركيز على نوع واحد فقط من تلك المفاعلات وهو مفاعل الطبقة الثابتة لكونه أهمها وأكثرها شيوعا، وذلك من خلال استخدام نموذجين رياضيين أساسيين هما: النموذج "شبه المتجانس" والنموذج "غير المتجانس". وفي هذا الصدد، يتناول هذا الفصل اشتقاق المعادلات الرياضية اللازمة لتصميم مفاعل الطبقة الثابتة في الحالتين المثالية وغير المثالية متمثلة في النموذج أحادي البعد المثالي (أي نموذج التدفق الكتلي الذي لا يشتمل على الانتشارين المحوري والقطري)، وفي النموذج أحادي البعد غير المثالي (أي نموذج الانتشار المحوري)، وفي النموذج ثنائي البعد غير المثالي (أي نموذج الانتشار المحوري والقطري). كما يتناول هذا الفصل أيضا خصائص ومزايا هذه النماذج الثلاثة وكذلك الظروف المناسبة لتطبيق كل منها والمتطلبات الضرورية للقيام بذلك.

وأخيرا، يتناول الفصل العاشر بشيء من التفصيل مسألة حيود المفاعلات الكيميائية عن الأداء المثالي المصممة على أساسه نتيجة حيود أنماط التدفق الفعلية السائدة بها عن أنماط التدفق المثالية المفترضة في تصميم تلك المفاعلات، الأمر الذي يؤدي في الغالب إلى تدني نسبة التحول الفعلية المحققة بالمقارنة مع نسبة التحول في المفاعلات المثالية، أو تدني الانتقائية لمواد معينة (مرغوب في إنتاجها) في حال التعامل مع تفاعلات متعددة، أو تدني كليهما. وفي هذا الصدد، يتناول هذا الفصل بالتحليل الظواهر المسببة للحيود عن أنماط التدفق المثالية وتأثير تلك الظواهر على أداء المفاعلات، وكيفية توصيف حالات التدفق المثالية وغير المثالية باستخدام طريقة توزيع أزمنة المكوث، وذلك بالإضافة إلى كيفية استخدام نماذج التدفق الخاصة بتوصيف حالات الحيود عن الحالة المثالية بالنسبة لكل من المفاعل الخزاني الدفقي والمفاعل الأنبوبي؛ والتي تتمثل أساسا في نموذج التدفق المنفصل، ونموذج الانتشار المحوري، ونموذج سلسلة المفاعلات الخزانية الدفقية.

هذا فيما يتعلق بمحتويات فصول هذا الكتاب. أما بالنسبة لكيفية تقسيم هذه المحتويات ضمن مقرر هندسة التفاعلات الكيميائية لمرحلة البكالوريوس فسيعتمد ذلك على المواضيع المراد تغطيتها وعلى الوقت المخصص للمقرر من حيث كونه موزعا على فصل دراسي واحد أو فصلين دراسيين، وبحسب الساعات الأسبوعية المخصصة للمقرر. وبشكل عام بالنسبة لمقرر موزع على فصلين دراسيين، وبحسب المفردات المعتمدة، يمكن لفصول الكتاب 1، 3، 4، وأجزاء من الفصول 5، 6، و 7 أن تشكل أساسا لتغطية المواضيع المعتادة في الفصل الدراسي الأول، بينما يمكن لأجزاء من

الفصول 5، 6، 7، وأجزاء من الفصول 8، 9، و 10 أن تشكل أساسا لتغطية المواضيع المعتادة في الفصل الدراسي الثاني.

أما فيما يتعلق بكيفية تدريس محتويات الكتاب المتعلقة بأنواع المفاعلات الكيميائية المتجانسة الأساسية؛ أي الفصول 5، 6، و 7، فبالإمكان القيام بذلك بشكل منفصل ولكل مفاعل على انفراد؛ أي بحسب أنواع المفاعلات وتدریس كل فصل من هذه الفصول كل على حدة. كما يمكن في المقابل القيام بذلك من خلال تقسيم محتويات تلك الفصول على أساس أنماط التشغيل؛ أي على أساس اشتغال المفاعلات على تفاعل منفرد أو تفاعلات متعددة، أو أنها تعمل عند درجة حرارة ثابتة أو غير ثابتة؛ أي بتدریس الأقسام المتناظرة من كل فصل كحزم منفردة. فعلى سبيل المثال لا الحصر، وفي سياق الأسلوب الثاني، يمكن تدريس الأقسام (1.3.5) و (1.3.6) و (1.3.7) كحزمة تسمح بالمقارنة بين تشغيل المفاعلات الكيميائية الأساسية الثلاثة في حالة تفاعل منفرد يتم عند درجة حرارة ثابتة، أو تدريس الأقسام (1.1.4.5) و (1.1.4.6) و (1.1.4.7) كحزمة تسمح بالمقارنة بين تشغيل تلك المفاعلات في حالة تفاعل منفرد عند درجة حرارة غير ثابتة (بشكل أدبياتي مثلا). وبطبيعة الحال، فإن الحكم على مزايا كل أسلوب متروك لتقدير القائمين بمهام تدريس مثل هذا المقرر ومحتوياته.

وفي الختام، لا يسعني إلا أن أتوجه بالشكر إلى كل من د. أمين الطاهر شقيلة، و د. محمد سعيد، و د. رمضان الفقي، و د. يوسف سويسي، و د. صبري المريض على جهودهم في المراجعة العلمية لمسودة الكتاب، وما أبدوه من ملاحظات قيمة. أيضا الشكر موصول إلى د. خليفة محمد ابيدري لقيامه بالمراجعة اللغوية. كذلك لابد لي في هذا المقام من الإشارة إلى أنني فيما يتعلق بتعريب المصطلحات العلمية لم أقتصر على ما هو مألوف أو شائع منها بل اخترت في بعض الأحيان اللجوء إلى أسلوب الاجتهاد بهدف استنباط مصطلحات بدت لي أنها أكثر ملاءمة للمعنى المنشود وذلك في ظل الافتقار إلى اتفاق كامل على مستوى العالم العربي بالنسبة للعديد من المصطلحات العلمية المتداولة. كما لايفوتني في هذا المقام أيضا من الإقرار بكامل المسؤولية عن أي خطأ أو قصور في هذا الكتاب.

أسأل الله العلي القدير أن يساهم هذا العمل المتواضع في خدمة الأمة العربية ورفعتها، وأن يجعله خالصا لوجهه الكريم، إنه نعم المولى ونعم المجيب.

د. عبدالله عمار علي بلوط

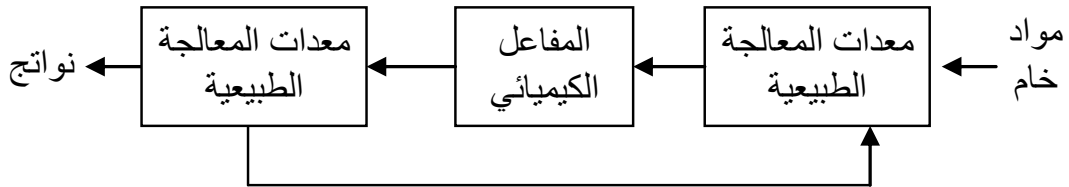
الفصل الأول

مفاهيم أساسية

1.1 مقدمة

بالإضافة إلى الإلمام بطرق تصنيع المواد الكيماوية على اختلاف أنواعها، وبالعمليات الكيمائية والطبيعية التي تشتمل عليها تلك الطرق، على المهندس الكيمائي أن يكون ملماً أيضاً بمختلف الأساليب المستخدمة في تصميم وتشغيل المعدات اللازمة للقيام بذلك. وفي هذا الصدد، وكما هو مبين بالشكل (1.1)، يمكن تصنيف المعدات المستخدمة في الصناعات الكيمائية بشكل عام على النحو التالي:-

- المعدات اللازمة لتجهيز ومعالجة المواد المستخدمة في تلك الصناعات سواء المواد الأولية (الخام) أو المواد الناتجة من عمليات التصنيع حيث تشكل هذه المعدات خطوات "المعالجة الطبيعية" على اعتبار أن هذه المواد لا تتغير في ذاتها من حيث تركيبها الكيمائي وخواصها الطبيعية؛ مثل معدات التسخين والتبريد، ومعدات فصل المواد، ومعدات التنقية، وغيرها.
- المعدات اللازمة لإحداث التغيرات الكيمائية المناسبة على المواد الخام وتحويلها إلى مواد جديدة أو نواتج تختلف في خواصها الطبيعية والكيمائية عن المواد الخام والتي يطلق عليها على العموم مصطلح "المفاعلات الكيمائية".



الشكل (1.1) المعدات المستخدمة في الصناعات الكيمائية

ويعد تصميم وتشغيل المعدات المنتمة للمجموعة الأولى من المواضيع الرئيسية التي تتناولها كتب "العمليات الموحدة" (unit operations)، بينما يتم تناول موضوع تصميم وتشغيل المعدات المنتمة للمجموعة الثانية؛ أي المفاعلات الكيميائية، في كتب متخصصة كهذا الكتاب الذي سنتناول فيه بالتفصيل الأسس والمفاهيم والأساليب المستخدمة في تصميم المفاعلات الكيميائية التي تشكل حجر الأساس في العديد من الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية وصناعة تكرير النفط، وكذلك مناقشة العديد من الموضوعات المتعلقة بنوع وحجم المفاعل المطلوب لأداء وظيفة معينة، وإمكانيات ووسائل تبادل الطاقة مع المحيط، والظروف التشغيلية المصاحبة لذلك من حيث الضغط ودرجة الحرارة ومعدلات التدفق والتركيب الكيميائي. وبالنظر إلى خصوصية موضوع تصميم وتشغيل المفاعلات الكيميائية، سيجد المهندس الكيميائي المقبل على القيام بمثل هذا العمل نفسه في حاجة للإجابة على بعض التساؤلات المتعلقة بالعناصر الأساسية التالية:-

- الخواص الحرارية للتفاعل أو التفاعلات الكيميائية قيد الدراسة.
- سرعة أو معدل التفاعل أو التفاعلات الكيميائية.
- نوع وحجم المفاعل المطلوب والظروف التشغيلية المناسبة كدرجة الحرارة والضغط وتركيز المواد الضالعة في التفاعل ومعدلات التدفق.
- الجدوى الاقتصادية للعملية الإنتاجية.

وبدءاً بالتساؤل المتعلق بالعنصر الأول؛ أي بالخواص الحرارية للتفاعل الكيميائي، فإمكان المهندس الكيميائي أن يجد ضالته في علم التحريك الحراري أو "الديناميكا الحرارية" (thermodynamics)، حيث يمكن لهذا العلم توفير معلوماتين هامتين؛ الأولى تتعلق بكمية الطاقة المصاحبة للتفاعل الكيميائي؛ وهي معلومة ضرورية لتحديد الإجراءات اللازمة لتبادل الحرارة مع المحيط كي يتم التفاعل في الظروف الحرارية المناسبة، والثانية تتعلق بالتوازن الكيميائي (chemical equilibrium) للتفاعل عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة؛ وبالتالي تحديد المدى الأقصى الممكن للتفاعل تحت تلك الظروف.

الجدير بالملاحظة هنا أن أي إجابة يوفرها علم الديناميكا الحرارية على التساؤل المتعلق بالعنصر الأول إنما تتم دون أي اعتبار لعامل الزمن اللازم لحدوث التفاعل؛ بمعنى أنه من منظور الديناميكا الحرارية لا فرق بين تفاعل سريع يتم في لمح البصر في صورة انفجار مثلاً وبين تفاعل بطيء قد يستغرق ربحاً من الزمن؛ ثواني أو دقائق أو أياماً أو حتى سنوات؛ كما في حالة تأكسد بعض المعادن بفعل العوامل الجوية على سبيل المثال لا الحصر.

ونظراً لأهمية علم الديناميكا الحرارية بالنسبة لمجال هندسة التفاعلات الكيميائية، سيتم إفراد الفصل الثاني من هذا الكتاب لبعض من جوانب هذا العلم، وذلك بهدف تقديم مراجعة موجزة لأهم مفاهيم الديناميكا الحرارية المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية، وكذلك تمكيننا للقارئ من تتبع

بقية فصول هذا الكتاب دون الحاجة، في أغلب الأحوال، للرجوع إلى كتب الديناميكا الحرارية مع التأكيد في نفس الوقت على أهمية القيام بذلك عندما تقتضي الضرورة ذلك.

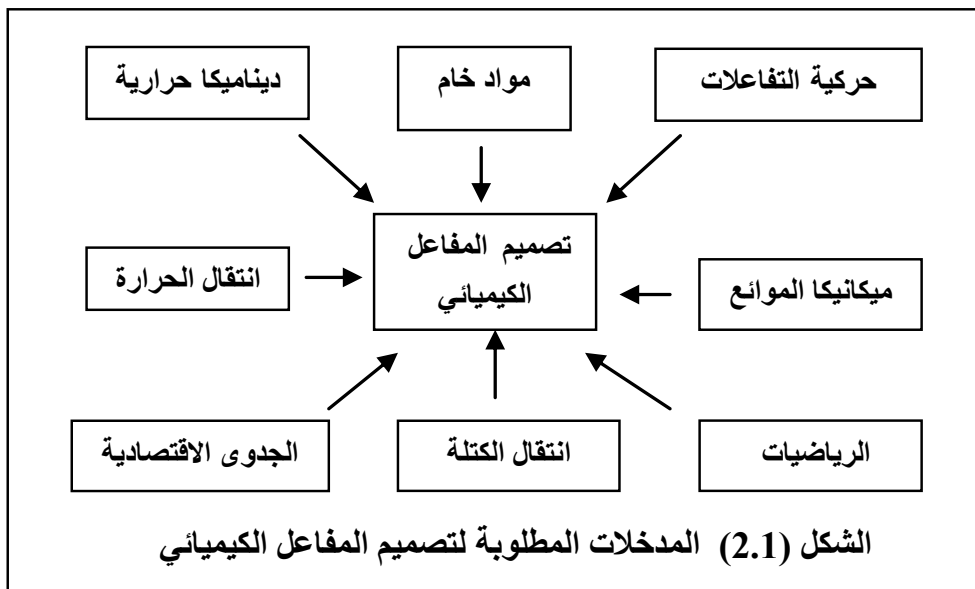
وبالنسبة للتساؤل المتعلق بالعنصر الثاني؛ أي بسرعة أو معدل التفاعل الكيميائي، فبالإمكان تلمس الإجابة عليه في ثنايا علم "الحركية الكيميائية" (chemical kinetics) وذلك باعتباره العلم الذي يتناول بالدراسة موضوع قياس وتفسير سرعات أو معدلات التفاعلات الكيميائية، والتي يلعب عامل الزمن في تحديدها دورا أساسيا وحاسما، حيث بإمكان هذا العلم توفير أحد أهم العناصر الأساسية الضرورية لتصميم المفاعل الكيميائي ألا وهو: معدل التفاعل الكيميائي (chemical reaction rate). وفي هذا الصدد، تم إفراد الفصلين الرابع والثامن من هذا الكتاب لهذا الموضوع الهام، وذلك بتخصيص الفصل الرابع لتناول التفاعلات التي تحدث في طور واحد فقط (سائل أو غاز أو صلب)، بينما خُصص الفصل الثامن لتناول التفاعلات التي تشتمل على أكثر من طور واحد وذلك بالنظر إلى أهمية الدور الذي يمكن أن تلعبه ظواهر انتقال الكتلة والطاقة بين الأطوار المختلفة في تحديد معدل التفاعل الكيميائي.

أما فيما يتعلق بالتساؤل الخاص بالعنصر الثالث؛ أي بنوع وحجم المفاعل المطلوب والظروف التشغيلية المناسبة، فبإمكان المهندس الكيميائي القيام بذلك من خلال تطبيق قوانين الحفظ أو البقاء (conservation laws) الخاصة بالمفاعل الكيميائي وهي: (1) قانون بقاء الكتلة و (2) قانون بقاء الطاقة و (3) قانون بقاء كمية الحركة أو الزخم (momentum)، وذلك بصياغة ما يعرف بمعادلة ميزان الكتلة (mass balance)، و معادلة ميزان الطاقة (energy balance)، ومعادلة ميزان الزخم (momentum balance)، والتي هي عبارة عن معادلات رياضية (تفاضلية أو جبرية) مرتبطة بنوع المفاعل المستخدم وتحكم سلوكه تحت ظروف تشغيل محددة. الجدير بالذكر هنا أن هذه المعادلات الرياضية الأساسية للمفاعل، وبعد التعويض فيها بالمعادلات الخاصة بمعدل أو معدلات التفاعلات التي تم التوصل إليها من خلال علم الحركية الكيميائية، ستشكل النموذج الرياضي الأساسي الذي يمكن استخدامه لتحديد حجم المفاعل اللازم، وذلك بحل معادلاته الرياضية بإحدى الطرق المناسبة (تحليليا أو عدديا). وفي هذا الصدد، تم تخصيص الفصل الثالث لاشتقاق النماذج الرياضية الأساسية لعدة أنواع من المفاعلات الكيميائية الشائعة والتي يمكن استخدامها لتحديد نوع وحجم المفاعل المطلوب لأداء خدمة معينة وذلك على النحو المبين في الفصول: الخامس والسادس والسابع والتاسع.

وأخيرا، ستعتمد الإجابة على التساؤل الخاص بالعنصر الرابع المتعلق بالجدوى الاقتصادية على العديد من العوامل مثل قيمة المواد الخام والمواد الكيميائية التي سيتم انتاجها وإمكانات تسويقها، ونوع المفاعل الذي سيتم اختياره وأسلوب وظروف تشغيله والتكاليف المرتبطة بذلك، بالإضافة إلى جملة من العوامل الأخرى التي ستشكل في مجملها الصورة الكاملة للجدوى الاقتصادية للإنتاج وتحديد العوامل المثلى لتحقيق أفضل عائد اقتصادي. ولأن تناول مثل هذه الجوانب الاقتصادية يتم في العادة في كتب أكثر تخصصا كتلك المتعلقة بتصميم

المصانع الكيميائية أو بدراسة الاقتصاد الهندسي؛ وذلك على سبيل المثال لا الحصر، فلن يتم التعرض إليها في هذا الكتاب إلا بالقدر الذي يمكن أن يساهم في توضيح بعض الجوانب وإثراء النقاش حولها.

وعليه، من الواضح أن الإجابة الشافية على ما تقدم من تساؤلات تتطلب من المهندس الكيميائي الإلمام بقدر لا يستهان به من المعرفة والخبرة المتاحة بعدد من المجالات العلمية والهندسية المساندة وفي مقدمتها مجال الديناميكا الحرارية، ومجال الحركة الكيميائية، ومجالات أخرى مثل انتقال الكتلة، وانتقال الحرارة، وميكانيكا الموائع، والرياضيات، والاقتصاد، وذلك كما هو موضح بالشكل التالي:-



كذلك، من الجلي أن الإحاطة بجميع هذه المجالات والإلمام بكافة مواضيعها أمر لا يمكن تغطيته في كتاب تخصصي كهذا الكتاب. وبالتالي، كل ما نطمح إليه، وسنحاول القيام به إن شاء الله تعالى، هو الأخذ ببعض من أطراف هذه المجالات بما يناسب المقام من دون إطناب تاركين المجال أمام القارئ للأخذ بما يراه مناسباً لاحتياجاته من المراجع الكثيرة المتوفرة والتي تغطي هذه المجالات بشكل أوسع وأكثر تفصيلاً. وبالنسبة لما تبقى من هذا الفصل، سيتم التركيز على تقديم بعض المفاهيم الأساسية الضرورية لتتبع بقية فصول هذا الكتاب.

2.1 تصنيف التفاعلات الكيميائية

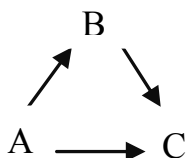
تتميز التفاعلات الكيميائية بحكم طبيعتها بالتنوع الكبير والتشعب الهائل بحيث لا يمكن لكتاب هندسي تخصصي معني بتصميم وتشغيل المفاعلات الكيميائية كهذا الكتاب أن يتناول بالسرود كافة التصنيفات الخاصة بالتفاعلات الكيميائية وبالكيفية المفصلة في كتب الكيمياء المتخصصة، كما أن ذلك في الواقع ليس ضرورياً لأن ما يهم المهندس الكيميائي من الناحية

العملية هو أهم التصنيفات التي من شأنها أن تلبى الحاجة إلى تجزئة وتبويب موضوع واسع ومتشعب كموضوع تصميم وتشغيل المفاعلات الكيميائية، وأن تضعه في قوالب تيسر له التعامل مع العدد الكبير من التفاعلات الكيميائية التي يمكن أن تصادفه، وبالشكل الذي يساهم في بلورة الجوانب التصميمية والتشغيلية للمفاعلات ويسهل سبل دراستها. لذلك، وتحديدًا فيما يتعلق بتصميم المفاعلات الكيميائية، يتم في العادة اللجوء إلى تصنيف التفاعلات الكيميائية بعدة طرق تتسم في الغالب بالعمومية. فهناك على سبيل المثال التصنيف وفق عدد الأطوار الموجودة (phases) حيث يطلق على التفاعل المشتمل على طور واحد (صلب أو غاز أو سائل) مصطلح تفاعل متجانس (homogeneous)، ويطلق على التفاعل المشتمل على أكثر من طور مصطلح تفاعل غير متجانس (heterogeneous). وبالرغم من أن هذا التصنيف يعد تصنيفًا عامًا إلا أنه يعتبر في غاية الأهمية سواء في دراسة حركية التفاعلات الكيميائية أو في دراسة هندسة التفاعلات الكيميائية وهو الأمر الذي سيتبين من خلال فصول هذا الكتاب. عليه، ووفقًا لهذا التصنيف العام، يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى:-

- تفاعلات متجانسة.
- تفاعلات غير متجانسة.

كما يمكن أيضًا تصنيف التفاعلات الكيميائية على أساس وجود أو عدم وجود مواد مُحفَزة أو "مُحَفَرات" (catalysts). وبالتالي، يمكن تصنيف أي تفاعل على أنه تفاعل "مُحَفَز" أو "غير مُحَفَز"؛ سواء أكان تفاعلًا متجانسًا أو غير متجانس. وبالرغم من أن هذا التصنيف قد يبدو لأول وهلة تصنيفًا مبسطًا إلا أنه قد لا يكون بالبساطة المتوقعة كما سيتضح لاحقًا.

كذلك، يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية بشكل عام على أساس أنها تفاعلات منفردة أو متعددة، حيث نجد هناك على سبيل المثال لا الحصر:-

- تفاعل منفرد عكوس (reversible) $A + B \longleftrightarrow C$
- تفاعل منفرد غير عكوس (irreversible) $A + B \longrightarrow C$
- تفاعلات متعددة متوازية (parallel) $A \longrightarrow B$
 $A \longrightarrow C$
- تفاعلات متعددة متعاقبة (consecutive) $A \longrightarrow B \longrightarrow C$
- تفاعلات متعددة مركبة (complex) 

أيضاً، وكما سبق دراسته في مقررات الكيمياء العامة والكيمياء الفيزيائية، يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية وفق ما يعرف برتبة أو "درجة" التفاعل (reaction order)، حيث هناك تفاعلات من الدرجة الأولى، وتفاعلات من الدرجة الثانية، أو غير ذلك من الدرجات بحسب طبيعة التفاعل؛ وهو ما سيتم تناوله بشيء من التفصيل في الفصل الرابع.

كما يمكن تصنيف التفاعلات غير المتجانسة وفق عدد ونوع الأطوار الموجودة، حيث من بين التصنيفات الشائعة ما يلي:-

• تفاعلات مائع- صلب (fluid-solid) ، وهي تشمل:-

1. تفاعلات (غاز - صلب) (gas-solid)
2. تفاعلات (سائل - صلب) (liquid-solid)
3. تفاعلات (غاز - سائل - صلب) (gas-liquid-solid)

- تفاعلات (غاز - سائل) (gas-liquid)
- تفاعلات (سائل - سائل) (liquid-liquid)
- تفاعلات (صلب - صلب) (solid-solid)

وبطبيعة الحال، يمكن لكل تصنيف من هذه التصنيفات أن يكون أيضاً تفاعلات مُحفزة أو غير مُحفزة، وأن يكون المُحفز مادة صلبة تشكل أحد الأطوار. كما يمكن أن يكون المُحفز مادة متجانسة مع أحد الأطوار؛ مع الطور السائل مثلاً، وهو ما سيتم التعرض له بشيء من التفصيل في الفصل الثامن.

وأخيراً، لا بد من القول بأن هذه التصنيفات وإن كانت تعد الأكثر شيوعاً إلا أن هناك بالتأكيد الكثير غيرها، وقد يرد ذكر البعض منها لاحقاً في هذا الكتاب بحسب الحاجة إلى ذلك، ولكننا سنكتفي بما تم ذكره لأن الهدف الأساسي من وراء كل هذه التصنيفات هو تبسيط وتسهيل دراسة وتصميم المفاعلات الكيميائية. كذلك، من المهم الإشارة إلى أن هذه التصنيفات في كثير من الأحيان تتداخل أو تكون مكملة لبعضها بحيث نجد هناك على سبيل المثال لا الحصر تفاعلاً متجانساً- مُحفَراً- عكوساً- من الدرجة الأولى، أو تفاعلاً غير متجانس- (غاز- صلب مثلاً) - غير مُحفَراً - غير عكوس - من الدرجة الثانية مثلاً، أو نحو ذلك، الأمر الذي سيؤدي إلى درجات متفاوتة من التعقيد بالنسبة للحالات التي يتوجب على المهندس الكيميائي مواجهتها والتعامل معها، وهو ما قد يتطلب معالجة خاصة تستند على نماذج تمثيل أو محاكاة تستهدف تبسيط تلك الحالات بما لا يخل بمصداقية النتائج التي سيتم التوصل إليها.

3.1 تصنيف المفاعلات الكيميائية

المفاعل الكيميائي هو الوعاء (vessel) الذي يتم فيه إجراء التفاعلات الكيميائية، وبذلك فهو يشكل البيئة التي من خلالها يمكن التحكم في الكيفية التي تتم بها تلك التفاعلات والتأثير عليها.

وبالنظر إلى تعدد الاستخدامات، يمكن تصنيف المفاعلات الكيميائية بحسب طبيعة الاستخدام. فعلى سبيل المثال، هناك الاستخدام كوحدات صناعية أساسية في المصانع الكيميائية المشيدة على المستوى التجاري (commercial plants)، وهناك الاستخدام كوحدات معملية بالمختبرات والمعامل البحثية (bench scale) بغرض دراسة حركية التفاعلات الكيميائية، وهناك أيضا الاستخدام كوحدات نصف صناعية غير تجارية (pilot plants) بغرض التحقق من نجاعة نتائج الوحدات المعملية قبل الشروع في التطبيق على المستوى التجاري. كذلك، وبشكل عام، يمكن تصنيف المفاعلات الكيميائية بحسب طبيعة التفاعلات المزمع القيام بها من حيث خواصها الكيميائية والطبيعية وظروف إجرائها. فعلى سبيل المثال لا الحصر يمكن تصنيف المفاعلات وفق ما يلي:-

- (1) عدد ونوع الأطوار الموجودة.
- (2) الشكل الهندسي للأوعية المستخدمة.
- (3) أنماط التشغيل.

فبحسب التصنيف الأول، هناك ارتباط وثيق مع تصنيفات التفاعلات الكيميائية التي سبق التعرض لها، وبالتالي يمكن تصنيف المفاعلات على أنها:-

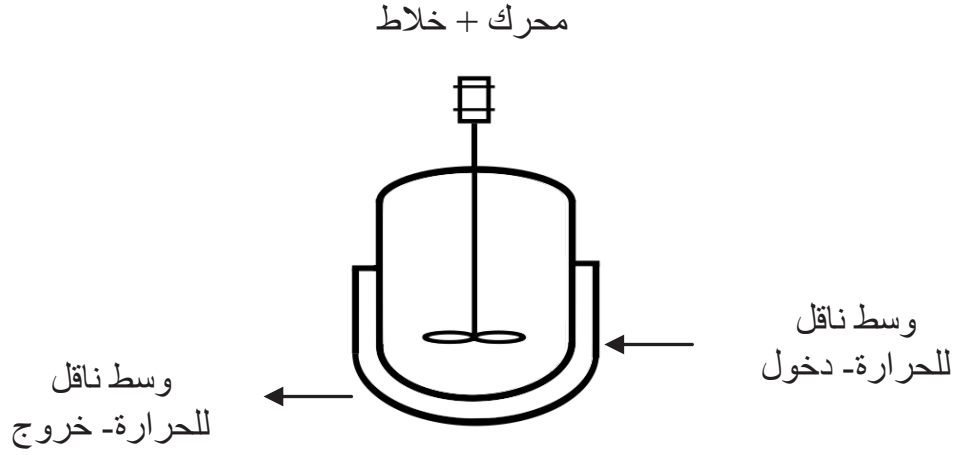
- مفاعلات متجانسة: عندما تحتوي على طور واحد فقط؛ أي على تفاعلات متجانسة.
- مفاعلات غير متجانسة: عندما تحتوي على أكثر من طور واحد؛ أي على تفاعلات غير متجانسة.

وبالنسبة لتصنيف الأوعية المستخدمة كمفاعلات وفق الشكل الهندسي، هناك عدة أشكال هندسية شائعة أهمها:-

- المفاعل الخزاني (tank)؛ وهو عادة ما يكون أسطوانيا، ومزودا بخلاط لمزج محتوياته.
- المفاعل الأنبوبي (tubular)؛ حيث يمكن أن يكون الأنبوب فارغا أو محشوا بمواد صلبة، وقد تكون تلك المواد الصلبة فعالة، كأن تكون مُحفِّزات مثلا كما هو الحال بالنسبة للتفاعلات غير المتجانسة، أو أن تكون مواد غير فعالة أو خاملة (inert) على سبيل المثال أيضا.

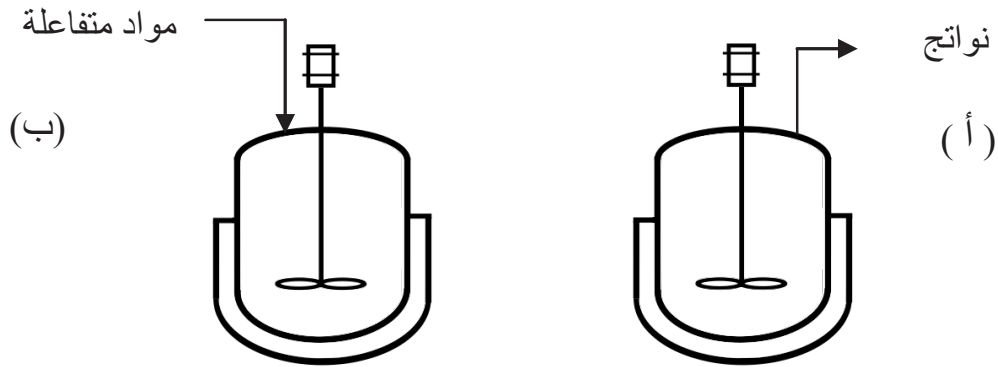
أما بالنسبة لتصنيف المفاعلات وفق أنماط التشغيل، هناك تصنيفان: التصنيف على أساس أسلوب الإنتاج، والتصنيف على أساس ظروف التشغيل (الضغط والحرارة على سبيل المثال). فوفق التصنيف على أساس أسلوب الإنتاج، هناك المفاعل الدفعي (batch reactor)؛ أي المفاعل الذي يقوم بالإنتاج على دفعات. وبالتالي، وكما هو موضح بالشكل (3.1)، هذا المفاعل عبارة عن نظام مغلق يُملأ بالمواد المتفاعلة (سوائل) في بداية التفاعل ولا يتم إدخال أي مواد إليه أو إخراج أي مواد منه طيلة فترة التفاعل. وفي العادة، يكون هذا المفاعل من

النوع الخزاني ومزودا بخلاط للتقليب والمزج، حيث يتم ملء المفاعل بكمية أو دفعة محددة من المواد المتفاعلة، ثم يبدأ التفاعل ويستمر فترة زمنية محددة ينتهي التفاعل بعدها ويتم تفريغ النواتج والمواد التي لم تتفاعل توطئة لفصل النواتج وتنقيتها. إثر ذلك، وبعد الإنتهاء من عمليات التنظيف والتهيئة، تعاد الكرّة من جديد بالتعامل مع دفعة أخرى.



الشكل (3.1) المفاعل الدفعي

الجدير بالذكر أن هذا المفاعل يستخدم غالباً في حالة تفاعلات السوائل، كما أنه يستخدم في الصناعات التي تتميز بصغر كميات الإنتاج المطلوبة كما هو الحال بالنسبة للصناعات الدوائية أو صناعات الأصباغ ومواد الزينة، حيث يعزى ذلك لمرونة تشغيله من جهة وإنتاجيته العالية من جهة أخرى، إلا أن من أبرز عيوب هذا المفاعل صعوبة التحكم في جودة الإنتاج بين دفعة وأخرى وارتفاع تكاليف التشغيل بسبب الحاجة لليد العاملة. كذلك، هناك ما يعرف بالمفاعل شبه الدفعي (semi-batch reactor)، وهو في الواقع مفاعل دفعي يعمل كنظام نصف مغلق؛ بمعنى أنه يمكن تغذيته بالمواد المتفاعلة فقط أو يمكن سحب المنتجات منه فقط، وذلك بصورة مستمرة في الحالتين طيلة فترة التفاعل. الشكل التالي يوضح هذا النوع من المفاعلات:-



الشكل (4.1) المفاعل شبه الدفعي

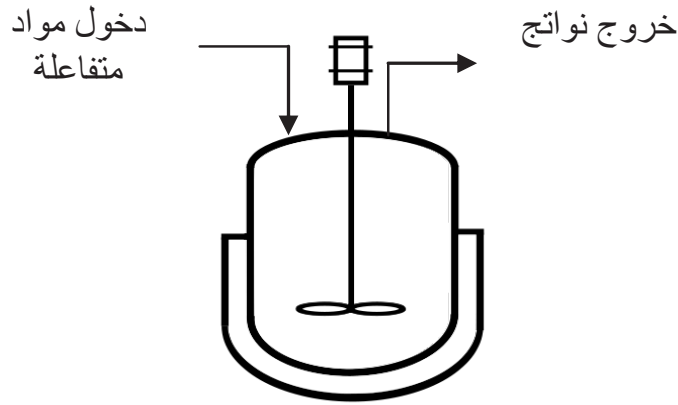
وعلى هذا الأساس، يتميز المفاعل (ب) المبين في الشكل (4.1) بأنه يسمح بتعبئة مادة واحدة أو أكثر من المواد الأولية المتفاعلة قبل بداية التفاعل ثم إضافة أو إدخال بقية المواد المتفاعلة بشكل تدريجي ومستمر طيلة مدة التفاعل. كذلك، التعامل مع النواتج يتم بنفس الكيفية كما في المفاعل الدفعي؛ أي بعد انتهاء الزمن المحدد للتفاعل.

أما في حالة المفاعل (أ) المبين بنفس الشكل، فهو شبيه بالمفاعل الدفعي من حيث ضرورة تعبئته بجميع المواد الأولية المتفاعلة قبل بداية التفاعل، إلا أنه يسمح بإزالة أو إخراج بعض النواتج التي يتطلب الأمر التخلص منها بشكل مستمر؛ كالغازات مثلا. وفي نهاية الزمن المحدد للتفاعل، يتم التعامل مع بقية النواتج بنفس الكيفية كما في المفاعل الدفعي.

وفي هذا الصدد، لعل من أهم مزايا استخدام المفاعل شبه الدفعي إبقاء تركيز بعض المواد المتفاعلة داخله منخفضا بالنسبة للبقية، مع إمكانية أكبر للتحكم في درجة حرارة التفاعل، غير أن هذا المفاعل وبشكل عام يعاني من نفس العيوب التي سبق ذكرها بالنسبة للمفاعل الدفعي وذلك بالإضافة إلى كون مجالات استخدامه محدودة جدا.

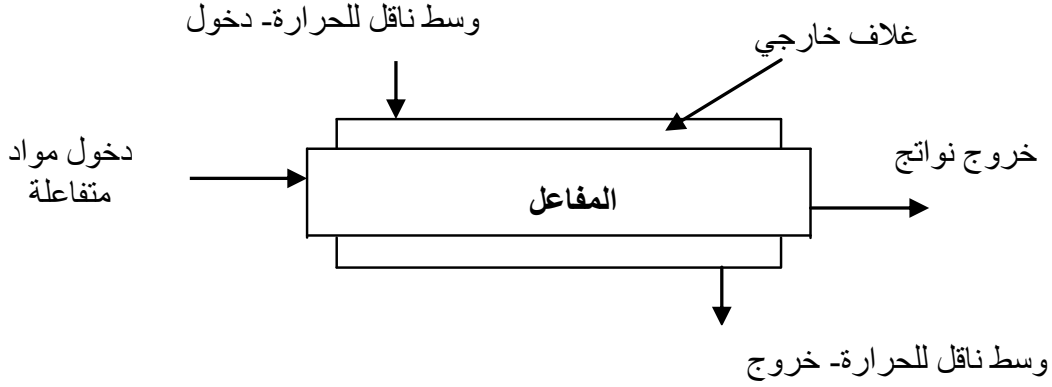
في المقابل، هناك مفاعل التدفق المستمر (continuous flow reactor)؛ وهو عبارة عن نظام مفتوح سواء أكان المفاعل وعاء ذا شكل خزاني أو أنبوبي بحيث يُسمح بدخول المواد الأولية المتفاعلة إليه باستمرار في صورة موائع، وفي ذات الوقت يُسمح بخروج المواد الناتجة والمواد التي لم تتفاعل بالكامل منه في صورة موائع وذلك بشكل مستمر أيضا.

فعلى سبيل المثال، يوضح الشكل (5.1) ما يطلق عليه "المفاعل الخزاني المُقلب مستمر التدفق" (continuous flow stirred tank reactor)، والذي يعرف أيضا باسمه المختصر الشائع: (CSTR). غير أننا في هذا الكتاب سنطلق عليه اسم: "المفاعل الخزاني الدفقي"، وذلك للاختصار ولتمييزه أيضا عن المفاعل الدفعي (غير الدفقي) أو المفاعل شبه الدفعي (شبه الدفقي) من جهة، وعن المفاعل الأنبوبي الدفقي من جهة ثانية.



الشكل (5.1) المفاعل الخزاني الدفقي (CSTR)

في مقابل ذلك، إذا كان مفاعل التدفق المستمر وعاءاً ذا شكل أنبوبي كما هو موضح بالشكل (6.1)، فإنه يُعرّف اختصاراً باسم المفاعل الأنبوبي (tubular reactor).



الشكل (6.1) المفاعل الدفقي الأنبوبي

أما بالنسبة لتصنيف المفاعلات الكيميائية وفقاً لظروف التشغيل، فهناك التصنيفات الرئيسية التالية والتي تتعلق أساساً بالظروف الحرارية:-

- مفاعل ثابت درجة الحرارة أو مفاعل أيسوثيرمي (isothermal)، ولكنه ليس بالضرورة مفاعلاً معزولاً حرارياً؛ بمعنى أنه مفاعل قد يسمح بتبادل الحرارة مع المحيط (خارجه أو داخله) بشكل يحقق تشغيله عند درجة حرارة ثابتة.
- مفاعل متغير درجة الحرارة أو غير أيسوثيرمي (nonisothermal)، ولكنه معزول حرارياً؛ أي أنه مفاعل أدياباتي (adiabatic)؛ بمعنى أنه مفاعل لا يسمح بتبادل الحرارة مع المحيط (خارجه أو داخله)، وبالتالي درجة الحرارة داخله تتغير بفعل التفاعل نفسه وتعتمد على خواصه الحرارية.
- مفاعل متغير درجة الحرارة ولكنه في نفس الوقت غير أدياباتي (nonadiabatic)؛ بمعنى أنه مفاعل يسمح بتبادل الحرارة مع المحيط (خارجه أو داخله). وبالتالي، درجة الحرارة داخل المفاعل تتغير بفعل هذا التبادل بالإضافة إلى فعل التفاعل نفسه.

كما يمكن تصنيف المفاعلات الدفقية بحسب تغير ظروف التشغيل بالنسبة للزمن، حيث هناك التصنيف على أساس "الحالة المستقرة" (steady state)، وهو نمط التشغيل المعتاد بالنسبة للمفاعلات الدفقية التي تعمل بشكل مستمر. فوفق هذه الحالة، لا تتغير ظروف التشغيل كالضغط P أو درجة الحرارة T أو تركيز المواد C مع التغير في الزمن t ؛ أي أن:-

$$\frac{dP}{dt} = 0, \quad \frac{dT}{dt} = 0, \quad \frac{dC_S}{dt} = 0, \quad \dots, \quad \frac{dC_2}{dt} = 0, \quad \frac{dC_1}{dt} = 0$$

في المقابل، هناك التصنيف وفق "الحالة غير المستقرة" (unsteady state)؛ وهو نمط التشغيل السائد بالنسبة للمفاعلات الدفقية خلال فترة "بدء التشغيل" (start up) وحتى الوصول إلى حالة التشغيل المستقر وكذلك خلال فترة "إنهاء التشغيل" (shut down). وبطبيعة الحال، يشكل التشغيل غير المستقر نمط التشغيل المعتاد بالنسبة للمفاعلين الدفقي، وشبه الدفقي.

أخيراً، لا بد من الإشارة هنا إلى تصنيف إضافي هام يستخدم لتمييز المفاعلات الدفقية؛ سواء كانت خزانية أم أنبوبية، وذلك بحسب حالة التدفق السائدة داخلها، حيث هناك:-

- المفاعل المثالي (ideal reactor).

- المفاعل غير المثالي (nonideal reactor).

ومن ثم، يوصف المفاعل الخزاني الدفقي (CSTR) بأنه مفاعل مثالي إذا كانت المتغيرات الأساسية كالتركيز ودرجة الحرارة في لحظة زمنية معينة لها نفس القيم في أي موضع داخل المفاعل وذلك نتيجة الكفاءة العالية لعملية المزج بفعل التحريك والتقليب المستمرين لمحتوياته، وهو ما يعني بالضرورة أن هذه المتغيرات لها أيضاً نفس القيم عند مخرج المفاعل. لذلك يطلق على هذا المفاعل أحياناً اسم المفاعل الخزاني الدفقي مثالي التقليب أو مثالي الخلط أو مثالي المزج (perfectly mixed). ولكننا، وبغرض الإيجاز، سنطلق على مثل هذا المفاعل اسم "المفاعل الخزاني الدفقي المثالي".

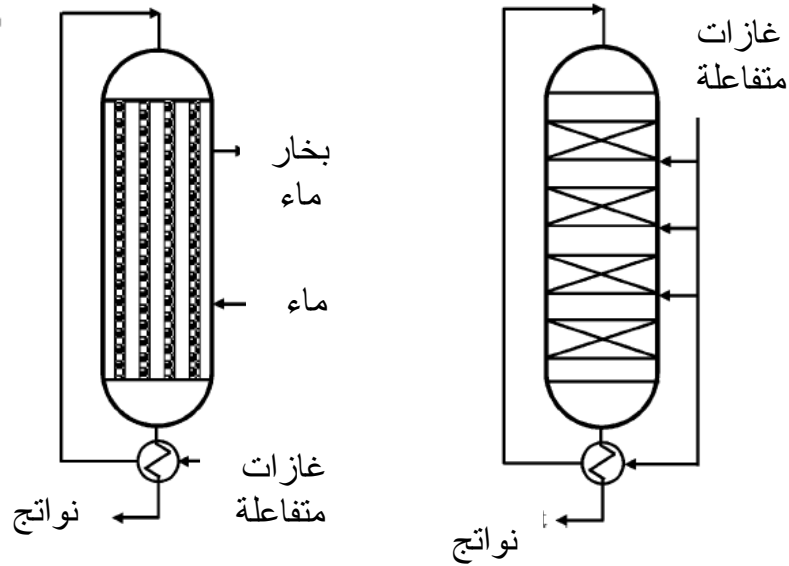
أما في حالة المفاعل الأنبوبي، فإنه سيكون مفاعلاً مثالياً إذا كانت خصائص التدفق داخله تؤدي إلى أن يكون للمتغيرات الأساسية (درجة الحرارة والتركيز مثلاً)، وفي لحظة زمنية معينة نفس القيم عند نقطة ما على امتداد طول المفاعل وفي أي موقع على مساحة المقطع الدائري للمفاعل؛ أي في الاتجاه القطري (radial)، وذلك بالإضافة إلى عدم وجود أي مزج أو انتشار في الاتجاه المحوري للمفاعل (axial)، حيث يطلق على هذا النوع من التدفق "التدفق المكبسي" (piston flow) أو "التدفق الكتلي" (plug flow)، ويطلق على هذا المفاعل: "مفاعل كتلي التدفق" (plug flow reactor) أو اختصاراً (PFR). غير أننا في هذا الكتاب، وبهدف الإيجاز، سنطلق على المفاعل الأنبوبي الذي يتميز بتدفق مكبسي أو كتلي مصطلح "المفاعل الأنبوبي المثالي" وذلك على النحو الذي سيتم بيانه في الفصل الثالث.

وفي المقابل، سيُعتبر أي مفاعل دقيقي لا يتوافق نمط التدفق داخله مع النمطين المثاليين السالف ذكرهما مفاعلاً غير مثالي. وعليه، لا بد في الحالات غير المثالية من أخذ الوضع الفعلي للمفاعل بعين الاعتبار وذلك بالمقارنة مع الوضع في الحالة المثالية وتحديد مدى

الحيود، ومن ثم تضمين تأثير ذلك في عملية تعديل التصميم النهائي للمفاعل، وهو ما سيتم التعرض له بالتفصيل في الفصل العاشر من هذا الكتاب عند تناول المفاعلات غير المثالية.

وأخيراً، وقبل أن نختم هذا القسم، سنتناول تصنيف المفاعلات وفق عدد ونوع الأطوار بشيء من التفصيل؛ أي تصنيف المفاعلات التي تحتوي على أكثر من طور. فعلى سبيل المثال، في العادة تصنف المفاعلات المشتملة على طورين من نوع (مائع- صلب) والتي يلعب فيها الطور الصلب دور المحفز كما يلي:-

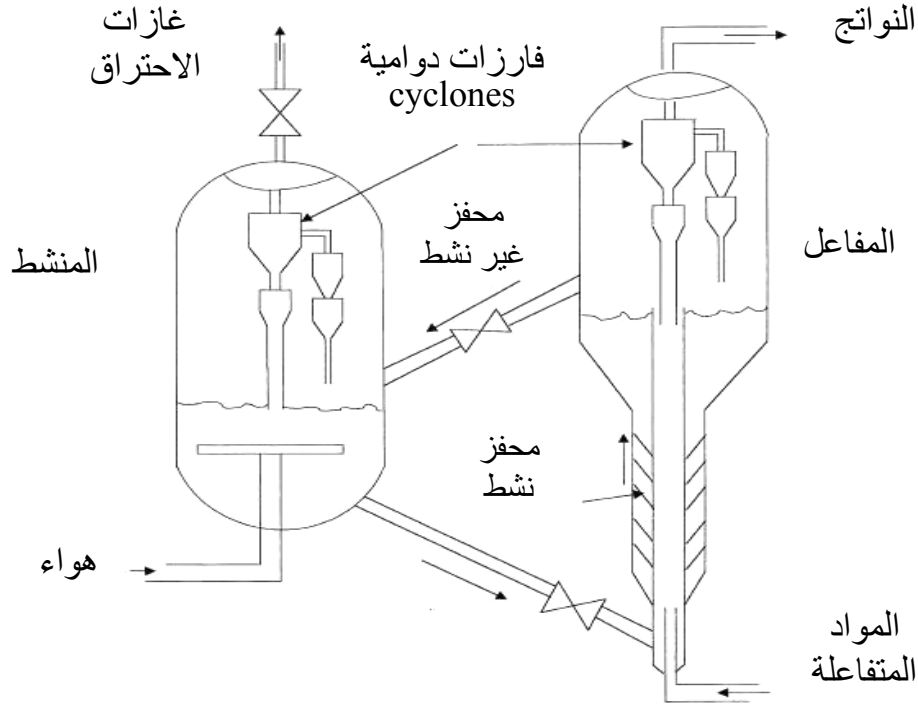
1. مفاعلات الطبقة الثابتة (fixed bed reactors): وهي مفاعلات أنبوبية مرصوفة بمُحَفِّزات صلبة في شكل طبقة ثابتة مكونة من حبات كروية أو أسطوانية أو غير ذلك من الأشكال الهندسية بحجم مناسب، وهي أيضاً إما أن تكون مكونة من أنبوب واحد أو عدة أنابيب أو طبقة واحدة أو عدة طبقات. ولأن التفاعل في هذا النوع من المفاعلات يتم على سطح المُحَفِّز الصلب، فإن معدل حدوثه سيعتمد على المعدل الذي تنتقل به المواد المتفاعلة والحرارة إلى ذلك السطح. الشكل (7.1) يوضح مثالين من الأمثلة العديدة المستخدمة في هذا النوع من المفاعلات [29,27,18,15].



الشكل (7.1) مفاعلات الطبقة الثابتة

2. مفاعلات الطبقة المُمَيِّعة (fluidized bed reactors): وهي مفاعلات أنبوبية يكون المُحَفِّز الصلب بداخلها في شكل طبقة مُمَيِّعة؛ أي تتحرك كالمائع، مكونة من حبيبات كروية أو أسطوانية أو غير ذلك من الأشكال الهندسية ذات الحجم المناسب لعملية التميع التي ستطال هذه الحبيبات وذلك بفعل سرعة الغاز المتدفق من خلال هذه الطبقة. وكما في حالة مفاعلات الطبقة الثابتة، يحدث التفاعل على سطح المُحَفِّز الصلب ويعتمد على سرعة انتقال

المواد المتفاعلة والحرارة إليه. الشكل (8.1) يوضح مثالا لهذا النوع من المفاعلات بحيث يتكون من وعائين؛ الأول: المفاعل، والثاني: المُنشِط (generator) الذي يتم فيه حرق الشوائب الناجمة عن التفاعل بهدف إعادة النشاط للمُحَفِّز [29,27,18,15].

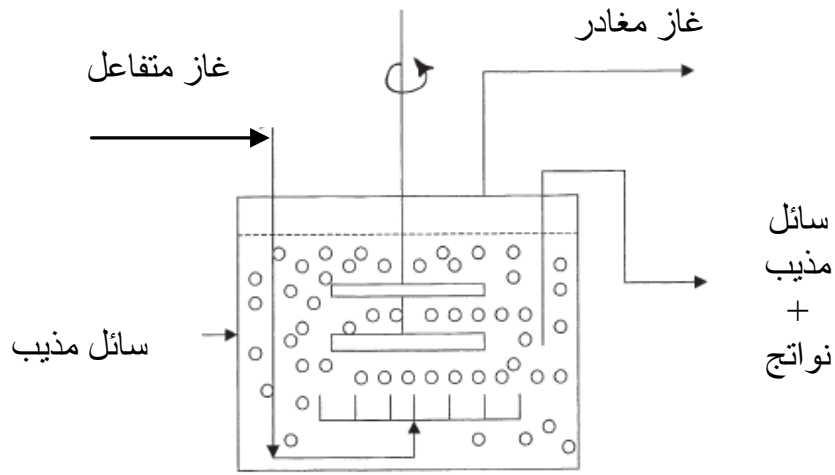


الشكل (8.1) مفاعل الطبقة المميعة

أما بالنسبة للمفاعلات المشتملة على ثلاثة أطوار (غاز- سائل - صلب)، والتي يلعب فيها الدور الصلب دور المُحَفِّز أيضاً، فهي تصنف في العادة كما يلي:-

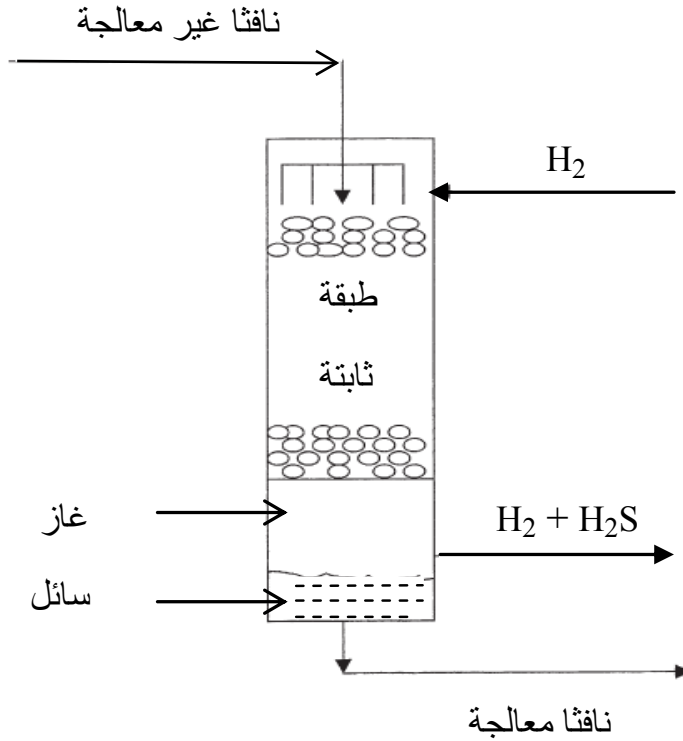
(أ) مفاعلات الطبقة المُعلَّقة (slurry reactors): وهي في الغالب مفاعلات خزانية يكون المُحَفِّز الصلب بداخلها في شكل حبيبات أو حبات كروية أو أسطوانية أو غير ذلك من الأشكال الهندسية ذات الحجم المناسب بحيث يشكل طبقة مُعلَّقة (suspended) داخل وسط سائل تتحرك وتمتزج معه بفعل حركة الخلاط المستخدم لمزج محتويات المفاعل التي يطلق عليها مجازاً مصطلح (slurry). وبدخول الطور الثالث وهو الغاز المتفاعل فإنه سيتدفق في صورة فقاعات تمتزج مع بقية المحتويات وسينتشر خلال السائل حتى يصل إلى سطح الحبيبات المُعلَّقة حيث يحدث التفاعل.

الشكل التالي يوضح مثالا لهذا النوع من المفاعلات [29,27,18,15]:-



الشكل (9.1) مفاعل الطبقة المُعلّقة

(ب) مفاعلات الطبقة المُنقطة (trickle bed reactors): وهي مفاعلات أنبوبية يكون المُحفّز الصلب بداخلها في شكل طبقة ثابتة مكونة من حبات كروية أو أسطوانية أو غير ذلك من الأشكال الهندسية ذات الحجم المناسب. وفي العادة، يدخل السائل من أعلى المفاعل بسرعة



الشكل (10.1) مفاعل الطبقة المُنقطة

منخفضة نسبيا بحيث ينساب فوق الطبقة الثابتة في صورة تشبه التنقيط (trickling)، وسيتدفق الغاز المتفاعل بدوره من أعلى المفاعل بسرعة مناسبة بحيث ينتشر خلال السائل حتى يصل إلى الطبقة الثابتة ليتم التفاعل على سطح المُحفّز الصلب. الشكل (10.1) يوضح مثالا لهذا النوع من المفاعلات الكيميائية لإزالة الكبريت من النافتا غير المعالجة [29,27,18,15].

4.1 الصيغة التمثيلية للتفاعل الكيميائي

من المهم عند التعامل مع عمليات تصنيع المواد الكيميائية تحديد الكميات الضرورية من المواد المتفاعلة وما سينتج عنها من نواتج ومن ثم تقدير التركيب النهائي للخليط، وهو ما يمكن القيام به من خلال المفاهيم القياسية لاتحاد العناصر الكيميائية وتحديد مفهوم التوازن الكمي لمعادلة التفاعل التي يطلق عليها "المعادلة الكمية" (stoichiometric equation) والتي تحكم العلاقة العددية بين العناصر والمركبات بصفقتها موادا متفاعلة ونواتج في التفاعل الكيميائي. ففي حالة وجود تفاعل وحيد أو منفرد، يمكن تمثيل معادلة التفاعل الكيميائي بالصيغة العامة التالية*:-

$$(1.1) \quad \sum_{j=1}^S \nu_j A_j = 0$$

حيث: A_j = رمز المادة الكيميائية، و j رقمها التسلسلي أو دليلها.

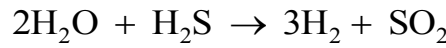
S = عدد المواد الكيميائية الضالعة في التفاعل.

ν_j = المعامل الكمي (stoichiometric coefficient) للمادة الكيميائية j الذي يعبر

عن العلاقة العددية بين نواتج التفاعل والمواد الداخلة فيه، وله قيمة موجبة (+)

بالنسبة لنواتج التفاعل، وسالبة (-) بالنسبة للمواد الداخلة في التفاعل.

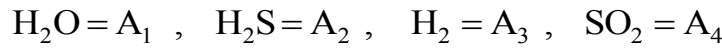
ولتوضيح استخدام هذه الصيغة العامة، سيتم أخذ المعادلة الكيميائية التالية كمثال*:-



حيث من الواضح أن عدد المواد الكيميائية هو 4، وبالتالي فإن j ستأخذ القيم 1، 2، 3، أو 4 ليبدل كل منها على إحدى المواد الكيميائية، وكذلك الحال بالنسبة للمعاملات الكمية ν_j ، وبذلك يمكن أن تكتب المعادلة الكيميائية رمزيا بشكل عام وفق المعادلة (1.1) على النحو التالي*:-

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 = 0$$

فإذا ما استخدمت الرموز A_j للدلالة على المواد الكيميائية كما يلي*:-



فسيعني ذلك أن المعاملات الكمية ستكون على النحو التالي*:-

$$\nu_1 = -2, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 3, \quad \nu_4 = 1$$

وستصبح المعادلة الكيميائية رمزيا على النحو التالي:-

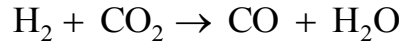
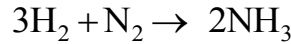
$$-2A_1 - A_2 + 3A_3 + A_4 = 0$$

* المعادلات والكميات باللاتينية تقرأ من اليسار إلى اليمين

أما في حالة وجود عدة تفاعلات كيميائية عددها R ، فستصبح المعادلة (1.1) على النحو التالي:-

$$(2.1) \quad \sum_{j=1}^S \nu_{ij} A_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, R$$

حيث: i = دليل خاص بالتفاعل الكيميائي، و R = عدد التفاعلات الكيميائية، و ν_{ij} = المعامل الكمي للمادة z في التفاعل i . ولتوضيح استخدام هذه الصيغة العامة، سنفترض أن لدينا التفاعلين الكيميائيين التاليين:-



فإذا تم ترميز المواد المتفاعلة والناجمة على النحو التالي:-

$$\text{H}_2 = A_1, \quad \text{N}_2 = A_2, \quad \text{NH}_3 = A_3, \quad \text{CO}_2 = A_4, \quad \text{CO} = A_5, \quad \text{H}_2\text{O} = A_6$$

فبالإمكان تطبيق المعادلة (2.1) بالنسبة للتفاعلين السابقين كما يلي:-

$$\nu_{11}A_1 + \nu_{12}A_2 + \nu_{13}A_3 + \nu_{14}A_4 + \nu_{15}A_5 + \nu_{16}A_6 = 0$$

$$\nu_{21}A_1 + \nu_{22}A_2 + \nu_{23}A_3 + \nu_{24}A_4 + \nu_{25}A_5 + \nu_{26}A_6 = 0$$

وبالمقارنة بين الصيغتين الكيميائية والرمزية، نجد أن:-

$$\nu_{11} = -3, \quad \nu_{12} = -1, \quad \nu_{13} = 2, \quad \nu_{14} = 0, \quad \nu_{15} = 0, \quad \nu_{16} = 0$$

$$\nu_{21} = -1, \quad \nu_{22} = 0, \quad \nu_{23} = 0, \quad \nu_{24} = -1, \quad \nu_{25} = 1, \quad \nu_{26} = 1$$

و بذلك، ستصبح الصيغة الرمزية للتفاعلين الكيميائيين على النحو التالي:-

$$2A_3 - 3A_1 - A_2 = 0$$

$$A_5 + A_6 - A_1 - A_4 = 0$$

ولأول وهلة، قد يبدو أن كتابة التفاعلات الكيميائية وفق هاتين الصيغتين العامتين أمر غير عملي بالنسبة لعدد بسيط من التفاعلات وهذا صحيح، ولكنه يعد أمراً في غاية الأهمية خصوصاً عند مواجهة مسائل تتميز بالتشعب أو التعقيد بسبب وجود عدد كبير من التفاعلات الكيميائية (العشرات منها وربما حتى المئات)، والتي ستتطلب بالضرورة معالجة خاصة باستخدام الحاسوب، بحيث يصبح اللجوء إلى هذه الصيغة العامة أمراً لا مندوحة عنه سواء للفصل في مسألة عدد التفاعلات المستقلة (independent reactions) التي يتعين التعامل معها، أو في مسألة صياغة وحل نماذج التصميم الرياضية الخاصة بها [24,1].

5.1 طرق متابعة تقدم التفاعل

يمكن متابعة تقدم التفاعل الكيميائي (advancement of reaction) إما باستخدام ما اصطلح على تسميته "مدى التفاعل" (extent of reaction)، والذي يقاس عادة بما يعرف بوحدة "المول" (mole) أو وحدة "المول/الزمن"، وإما باستخدام ما اصطلح على تسميته "نسبة التحول" أو "كسر التحول" (fractional conversion)، والذي هو عبارة عن نسبة بين مقدارين وبالتالي لا وحدات له. كذلك، يمكن متابعة تقدم التفاعل الكيميائي، وكما سيأتي بيانه، باستخدام مصطلح "الغلة" أو "الحصيلة"؛ (yield)، والتي تقاس عادة بوحدة المول أو المول/الزمن، أو باستخدام مصطلح "الانتقائية" (selectivity) التي لا وحدات لها.

1.5.1 مدى التفاعل

بالنسبة لتفاعل منفرد، يمكن التوصل إلى تعريف عام لمدى التفاعل من خلال العلاقة بين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة المنصوص عليها في المعادلة (1.1) حيث يمكن صياغة هذه المعادلة على النحو التالي:-

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \dots + \nu_S A_S = 0$$

وبقسمة هذه المعادلة على ν_1 فإنها ستصبح كما يلي:-

$$(3.1) \quad A_1 + (\nu_2 / \nu_1) A_2 + (\nu_3 / \nu_1) A_3 + \dots + (\nu_S / \nu_1) A_S = 0$$

فإذا كان نظام التفاعل مغلقاً وتم رصد التغيرات الكمية (بوحدة المول) للمواد الكيميائية الضالعة في التفاعل خلال فترة زمنية معينة (dt)؛ أي التغيرات في N_j ، بحيث كانت كما يلي:-

$$dN_1, dN_2, \dots, dN_S$$

فهذا يعني، واستناداً إلى المعادلة (3.1)، أنه عندما تتفاعل كمية قدرها dN_1 من المادة A_1 ، ستكون الكميات المتفاعلة أو الناتجة لبقية المواد محكومة بالنسب الكمية التالية:-

$$(\nu_2 / \nu_1), (\nu_3 / \nu_1), \dots, (\nu_S / \nu_1)$$

$$\frac{dN_2}{dN_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1} \quad \text{وبذلك، ستكون العلاقة بين } dN_1 \text{ و } dN_2 \text{ :-}$$

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} \quad \text{أو بصياغة أخرى:-}$$

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_3}{\nu_3} \quad \text{-: } dN_1 \text{ و } dN_3 \text{ ستكون العلاقة بين}$$

وكذلك الحال بالنسبة لبقية المواد. وحيث إن جميع هذه النسب في الواقع متساوية وتساوي مقدارا ثابتا، فقد أطلق على هذا المقدار الثابت اسم "مدى التفاعل"، وأعطى عدة رموز لعل أكثرها شيوعا الرمز (ξ). ومن ثم، سنجد أن:-

$$(4.1) \quad \frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \frac{dN_3}{\nu_3} = \dots = \frac{dN_s}{\nu_s} = \xi$$

كما يمكن صياغة المعادلة (4.1) بإيجاز وفق الصيغة العامة التالية:-

$$(5.1) \quad dN_j = \nu_j \xi$$

وستفضي عملية التكامل لهذه المعادلة إلى النتيجة التالية:-

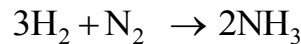
$$(6.1) \quad \xi = \frac{1}{\nu_j} \int_{N_{j0}}^{N_j} dN_j = \frac{N_j - N_{j0}}{\nu_j}$$

حيث: N_j هي كمية المادة j في نهاية زمن التفاعل t و N_{j0} الكمية الابتدائية للمادة j ; أي عند الزمن $t = 0$. وبطبيعة الحال بالنسبة للمواد المتفاعلة، N_{j0} تكون في العادة مقدارا محددًا، بينما N_j بالنسبة للمواد الناتجة تكون في العادة صفرا. كذلك، يمكن إعادة صياغة المعادلة (6.1) بغرض حساب كميات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بمعلومية ξ لتفاعل منفرد عند أي لحظة زمنية لتصبح على النحو التالي:-

$$(7.1) \quad N_j = N_{j0} + \nu_j \xi$$

مثال 1.1 حساب مدى التفاعل لتفاعل منفرد

خليط يحتوي على 100 مول (80% هيدروجين و 20% نيتروجين)، ويتفاعل حتى تكون نسبة الأمونيا في الخليط النهائي 25%، وذلك وفق التفاعل التالي:-



احسب مدى هذا التفاعل ثم أوجد نسبة كل من الهيدروجين والنيتروجين في الخليط النهائي.

الحل:-

بالتطبيق في المعادلة (7.1) لكل مادة من المواد الضالعة في التفاعل، نجد أن:-

$$N_{H_2} = N_{H_2o} + \nu_{H_2} \xi = 80 - 3\xi$$

$$N_{N_2} = N_{N_2o} + \nu_{N_2} \xi = 20 - \xi$$

$$N_{NH_3} = N_{NH_3o} + \nu_{NH_3} \xi = 0 + 2\xi$$

وبجمع هذه المعادلات جبريا سيتبين أن:-

$$(I) \quad N_T = 100 - 2\xi$$

حيث: N_T هي مجموع المواد. وبما أن الأمونيا تشكل 25% في الخليط النهائي، فإن:-

$$(II) \quad N_{NH_3} = 0.25 N_T = 2\xi$$

وبحل المعادلتين (I) و (II) أنيا سيتبين بسهولة أن:- $\xi = 10$, mol

ومن ثم فإن:-

$$N_T = 100 - 2(10) = 80 \text{ , mol}$$

$$N_{H_2} = 80 - 3(10) = 50 \text{ , mol}$$

$$N_{N_2} = 20 - 10 = 10 \text{ , mol}$$

وبذلك، يمكن بسهولة حساب نسبة كل من الهيدروجين والنيتروجين في الخليط النهائي لتكون النتيجة لكل منهما على التوالي 62.5% و 12.5%.

أما في الحالات التي تشتمل على أكثر من تفاعل، فسيكون لكل تفاعل مداه الخاص به؛ أي سيكون هناك ξ_i بحسب عدد التفاعلات المتواجدة ($i = 1, 2, \dots, R$). وبطبيعة الحال، التغير في كمية أي مادة Z ضالعة في تلك التفاعلات سيكون محصلة التغيرات الناجمة عن كل تفاعل تساهم فيه تلك المادة. وعليه، واستنادا إلى المعادلة (7.1)، مثل هذه المحصلة ستكون على النحو التالي:-

$$N_j = N_{jo} + \nu_{1j} \xi_1 + \nu_{2j} \xi_2 + \dots + \nu_{Rj} \xi_R$$

كما يمكن وضع المعادلة السابقة في صورة موجزة كما يلي:-

$$(8.1) \quad N_j = N_{jo} + \sum_{i=1}^R \nu_{ij} \xi_i$$

الصفحات 36- 44 من الكتاب

تم حذفها عن قصد

8.1 التفاعلات الأولية وغير الأولية

في حالة تساوي القوى العددية α_j المرفوع إليها تركيز المواد الضالعة في التفاعل في المعادلة (25.1) مع المعاملات الكمية ν_j لتلك المواد بحسب معادلة التفاعل، أي في حالة كون $\alpha_j = \nu_j$ عددياً، فستصبح هذه المعادلة على النحو التالي:-

$$(27.1) \quad r = k_f \prod_{\text{reactants}} C_j^{|\nu_j|} - k_b \prod_{\text{products}} C_j^{|\nu_j|}$$

حيث: $|\nu_j|$ = القيم المطلقة للمعاملات الكمية لأي تفاعل. وفي مثل هذه الحالة، يطلق على التفاعل مصطلح: تفاعل أولي (elementary reaction)، وفيما عداها يكون التفاعل تفاعلاً غير أولي (nonelementary reaction). ومثالاً لهذا، يعتبر التفاعل غير العكوس التالي:-



تفاعلاً أولياً إذا وُجد من خلال التجارب العملية أن معدل هذا التفاعل يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:-

$$r = k C_A^2 C_B$$

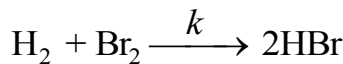
وذلك لأن هناك تطابقاً بين صيغة معدل التفاعل وبين المعادلة الكمية للتفاعل، أي بين القوى المرفوع إليها تركيز المواد الضالعة في التفاعل في معادلة معدل التفاعل وبين المعاملات الكمية لتلك المواد حسب المعادلة الكمية للتفاعل حيث إن:-

$$\alpha_B = |\nu_B| = |-1| = 1 \quad \text{وكذلك} \quad \alpha_A = |\nu_A| = |-2| = 2$$

ومعنى ذلك أن التفاعل يتم تماماً وفق المعادلة الكمية؛ أي أنه يتم في خطوة واحدة تضم جزيئين اثنين من A مع جزيء واحد من B. أما إذا عُثر من خلال التجارب العملية على أن معدل التفاعل يتوافق مثلاً مع الصيغة التالية:-

$$r = k C_A C_B^{1/2}$$

فسيعتبر هذا التفاعل غير أولي لعدم وجود تطابق بين القوى المرفوع إليها تركيز المواد الضالعة في التفاعل في معادلة معدل التفاعل مع المعاملات الكمية لتلك المواد بحسب معادلة التفاعل؛ أي أن التفاعل لا يتم وفق المعادلة الكمية للتفاعل، وإنما من خلال آلية مختلفة قد تتكون من خطوتين أوليتين أو أكثر. ولأن كل خطوة من هذه الخطوات تعبر عن تفاعل أولي، فستتوافق معادلة معدل التفاعل لكل خطوة من تلك الخطوات تماماً مع معادلتها الكمية. ويعتبر تفاعل إنتاج بروميد الهيدروجين (HBr) من البرومين والهيدروجين من الأمثلة الشائعة للتفاعلات غير الأولية، وذلك بالرغم من أنه قد يبدو للوهلة الأولى تفاعلاً أولياً نظراً لبساطة معادلته الكمية وهي:-



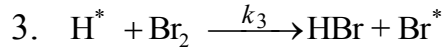
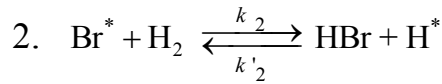
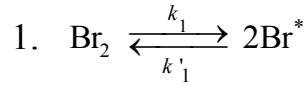
والتي توحي بأن معادلة معدل التفاعل قد تكون:-

$$r = k C_{H_2} C_{Br_2}$$

غير أن التجارب العملية بينت بأن هذا التفاعل في الواقع غير أولي، وأن معادلة معدل التفاعل الأكثر توافقاً مع القياسات المختبرية كانت لها الصيغة التالية التي من الواضح أنها لا تتطابق مع المعادلة الكمية للتفاعل:-

$$r = \frac{K' C_{H_2} (C_{Br_2})^{1/2}}{K'' + C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

حيث وُجد أن هذه الصيغة تتطابق مع افتراض أن التفاعل يتم وفق الآلية التالية:-



وبالرغم من أننا سنكتفي في هذا المقام بهذا القدر من البيان للتدليل على مفهوم التفاعل غير الأولي إلا أننا سنعود إلى هذا الموضوع من جديد في الفصل الرابع عند مناقشة آليات التفاعلات غير الأولية. وأخيراً، وقبل أن نختم هذا القسم، لا بد من الإشارة هنا إلى أن تحديد معادلة معدل التفاعل وهل هو تفاعل أولي أو غير أولي، يُعد مسألة تستند في الأساس إلى التجارب العملية؛ أي أن هذا الموضوع برمته يندرج ضمن إطار عملي إلى حد كبير، وأن الجانب النظري للحركية الكيميائية والمتمثل في نظريتي التصادم (collision theory) والحالة الانتقالية (transition state theory) لا يمكن التعويل عليه لحسم هذه المسألة (في الوقت الراهن على الأقل) [18،27]. ومع ذلك، لا بد من القول هنا بأن هذا الأمر قد يتغير مستقبلاً إذا تحققت إنجازات علمية قادرة على رفع مستوى الثقة في الجانب النظري للحركية الكيميائية.

9.1 درجة التفاعل

من الواضح مما سبق عرضه أن قانون فعل الكتلة أو قانون الأس الذي تم استنباطه من خلال التجارب العملية يستند في المقام الأول على تركيز المواد الضالعة في التفاعل كأساس لصياغة دالة معدل التفاعل، وعلى القوى العددية المرفوع إليها تركيز كل مادة لتحديد تلك الدالة. ومن ثم، فقد اصطلح على تعريف درجة التفاعل الكلية (overall reaction order) بأنها مجموع تلك القوى العددية. كما اصطلح على تعريف كل واحدة من تلك القوى بأنها

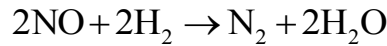
درجة التفاعل الجزئي منسوبة للمادة z المرتبطة بتلك القوة. فإذا وُجد مثلاً من خلال التجارب العملية أن دالة معدل التفاعل لتفاعل غير عكوس يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:-

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma$$

فذلك يعني أن درجة التفاعل بالنسبة للمادة A هي α ، وبالنسبة للمادة B هي β ، وبالنسبة للمادة C هي γ ، وأن درجة التفاعل الكلية n ستكون:-

$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

وبشكل عام، تتراوح قيم درجة التفاعل الكلية n من 0 إلى 3 (الدرجة صفر، والأولى، والثانية، والثالثة مثلاً)، إلا أن أكثرها شيوعاً الدرجتان الأولى والثانية وأقلها شيوعاً الدرجتان صفر والثالثة. كذلك، يمكن أن تكون الدرجة الجزئية أو الدرجة الكلية للتفاعل كسراً. وعلى العموم، عندما تكون درجة التفاعل الكلية n كسراً، أو تكون أكبر من 3، فسيشي ذلك بأن التفاعل غير أولي. فعلى سبيل المثال، أثبتت التجارب العملية أن التفاعل:-



غير أولي؛ حيث وُجد أن معادلة معدل التفاعل التالية متوافقة مع البيانات العملية:-

$$r = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$$

وبالتالي، وبخلاف ما تنص عليه المعادلة الكمية للتفاعل، ستكون درجة هذا التفاعل: $(n = 2 + 1 = 3)$ وليس $(n = 2 + 2 = 4)$. أي أن التفاعل يعتبر من الدرجة الثالثة بشكل كلي، وبشكل جزئي من الدرجتين الثانية والأولى بالنسبة إلى كل من NO و H_2 على التوالي.

10.1 جزيئية التفاعل

تعرف جزيئية التفاعل أو اختصاراً "الجزيئية" (molecularity) على أنها عدد الجزيئات الضالعة في التفاعل وفق معادلته الكمية. ولكن هذا التعريف لا ينطبق إلا على التفاعلات الأولية فقط لأن التفاعل الأولي يشتمل في الغالب على جزيء واحد أو جزيئين اثنين حيث من النادر وجود ثلاثة جزيئات ضالعة في التفاعل. ومن ثم، تنقسم التفاعلات الأولية في معظمها إلى تفاعلات أحادية الجزيئية وتفاعلات ثنائية الجزيئية وهي تمثل الأغلبية، ولا تمثل التفاعلات ثلاثية الجزيئية إلا النزر اليسير منها.

ولأن مفهوم جزيئية التفاعل لا ينطبق إلا على التفاعلات الأولية، فمن البديهي أن يُستدل من وجود عدد كبير من المواد المتفاعلة في تفاعل ما على أنه تفاعل غير أولي. كذلك الحال إذا كانت المعادلة الكمية للتفاعل تشتمل على جزيئات متفاعلة يفوق عددها ثلاثة جزيئات، أو إذا

لم يكن هناك تطابق بين القوى المرفوع إليها تركيز المواد الضالعة في التفاعل في معادلة معدل التفاعل وبين المعاملات الكمية لتلك المواد حسب معادلة التفاعل. ولذلك، جميع هذه الحالات تدل على وجود تفاعلات غير أولية لا تتم في خطوة واحدة وإنما من خلال عدة خطوات كل منها عبارة عن خطوة أولية أو تفاعل أولي؛ وهو ما سيتم بيانه بشيء من التفصيل لاحقاً في الفصل الرابع.

بناء على ما تقدم، لا يمكن الحديث عن الجزئية بالنسبة لتفاعل أكسيد النيتروجين مع الهيدروجين المذكور كمثال في القسم (10.1) لأن معادلته الكمية تشتمل على أربعة جزيئات متفاعلة ولأن معادلة معدل التفاعل غير متوافقة مع المعادلة الكمية، ومن ثم فهو تفاعل غير أولي. كذلك، لا بد من التأكيد هنا على أن درجة التفاعل شيءٌ وجزيئية التفاعل شيءٌ آخر، وهذا واضح وجلي من المثال سالف الذكر.

11.1 معدل التفاعل الجزئي

فيما تقدم، تم توضيح أن معدل التفاعل يمكن تعريفه على أنه المعدل الذي تتكون به نواتج التفاعل أو أنه المعدل الذي تستهلك به المواد المتفاعلة وهو ما يجعل تعريف معدل التفاعل بهذا الشكل مرتبطاً بطبيعة المادة z بشكل عام سواء أكانت مادة متفاعلة (مستهلكة) أو مادة ناتجة؛ وبذلك فهو قد يكون معدل ظهور (appearance) أو معدل اختفاء (disappearance) لأي مادة z . كما تم توضيح أن بالإمكان التعبير عن معدل التفاعل بشكل عام في صورة دالة أو معادلة رياضية تعتمد على درجة الحرارة والضغط وتركيز المواد الضالعة في التفاعل وذلك وفق المعادلة (24.1) أو المعادلة (25.1).

وحيث إن معدل التفاعل r وفق هاتين المعادلتين لم يكن منسوبا لأي مادة z بعينها، فقد حان الوقت الآن لتعريف معدل التفاعل المرتبط بمادة معينة؛ أو r_j ، وهو ما يعرف بمصطلح (component reaction rate) الذي سنطلق عليه في هذا الكتاب مصطلح "معدل التفاعل الجزئي"؛ أي معدل التفاعل المنسوب لأحد العناصر أو المواد الضالعة في التفاعل، على أساس أنه معدل الظهور سواء أكانت المادة z من نواتج التفاعل أو من المواد المختلفة بالتفاعل، وذلك وفق المعادلة التالية:-

$$(28.1) \quad (r_j)_{app} = \nu_j r$$

حيث يدل الرمز (app) أسفل رمز معدل التفاعل r_j على حالة إنتاج أو ظهور المادة z نتيجة التفاعل. كذلك، من الواضح من تعريف المعامل الكمي ν_j بهذه المعادلة، والذي سبق تعريفه

بالقسم (4.1)، أن معدل التفاعل الجزئي سيكون موجبا إذا كانت المادة Z من النواتج وسيكون سالبا إذا كانت من المواد المتفاعلة.

وبافتراض التفاعل التالي مثالا على كيفية تطبيق المعادلة (28.1):-



فمن الواضح أن معدل التفاعل الجزئي في حالة الظهور للمواد A, B, C ، وبدلالة أي دالة لمعدل التفاعل r ، سيكون على التوالي:-

$$(r_A)_{app} = \nu_A r = -r$$

$$(r_B)_{app} = \nu_B r = -2r$$

$$(r_C)_{app} = \nu_C r = +2r$$

وذلك استنادا إلى أن المعامل الكمي ν_j للمواد A و B و C هو: -1 و -2 و 2 على التوالي. كذلك، من الجلي هنا أن الإشارة السالبة في حالة المادتين A و B تدل على أنهما في حالة اختفاء، وذلك بعكس حالة المادة C التي تتوافق الإشارة الموجبة مع كونها في حالة ظهور.

وبنفس الأسلوب، يمكن تعريف معدل التفاعل الجزئي لأي مادة Z على أساس أنه معدل الاختفاء سواء أكانت المادة من نواتج التفاعل أو من المواد المختفية بالتفاعل، وذلك كما يلي:-

$$(29.1) \quad (r_j)_{disapp} = - (r_j)_{app} = -\nu_j r$$

حيث يدل الرمز (*disapp*) على حالة الاختفاء بسبب التفاعل. كذلك، من الجلي أن تطبيق هذه المعادلة بالنسبة للمثال السابق سيؤدي إلى نفس النتائج ولكن بإشارة معاكسة حيث ستكون الإشارة موجبة في حالة المادتين A و B وهو ما يتوافق مع كونهما في حالة اختفاء، وستكون الإشارة سالبة في حالة المادة C وهو ما يتوافق مع كونها ليست في حالة اختفاء وإنما في حالة ظهور.

أما في حال وجود أكثر من تفاعل، فبالإمكان التعبير عن معدل التفاعل في حالة الظهور بالنسبة لأي مادة Z ليأخذ في الحسبان جميع التفاعلات وذلك كما يلي:-

$$(30.1) \quad (r_j)_{app} = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} r_i$$

**الصفحات 46 - 50 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الفصل الثاني

الديناميكا الحرارية للتفاعلات الكيميائية

1.2 مقدمة

كما جاء في الفصل الأول، على المهندس الكيميائي المقبل على تصميم المفاعلات الكيميائية أن يأخذ في حسبان الخواص الحرارية للتفاعل، حيث بإمكانه القيام بذلك من خلال تطبيق المفاهيم الأساسية لعلم "التحريك الحراري" أو الديناميكا الحرارية. وكما تم الإشارة إليه في ذلك الفصل، بإمكان هذا العلم أن يزود المهندس الكيميائي بمعلوماتين هامتين؛ الأولى تتعلق بكمية الطاقة المصاحبة للتفاعل الكيميائي والتي من الضروري معرفتها عند القيام بإعداد ميزان الطاقة للمفاعل الذي سيحدد الإجراءات اللازمة لتبادل الحرارة مع المحيط كي يتم التفاعل في الظروف الحرارية المطلوبة. والمعلومة الثانية تتعلق بطبيعة التوازن الكيميائي بالنسبة للتفاعلات العكوسة عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة؛ أي بحساب ثابت التوازن، والمدى الأقصى للتفاعل، والتركيب الكيميائي عند نقطة التوازن.

من الجدير بالذكر هنا أن بإمكان علم الديناميكا الحرارية أن يجيب أيضا على تساؤل إضافي ولكنه أساسي وهام لأنه يتعلق بالإجابة عن إمكانية حدوث تفاعل ما من عدمه في ظروف محددة من الضغط ودرجة الحرارة، وذلك من خلال إخضاع التفاعل للاختبار الشائع المعروف باختبار "تلقائية التفاعل" (spontaneity of reaction) [28].

بناء على ما تقدم، وبالرغم من أن البرنامج الدراسي لنيل شهادة البكالوريوس في مجال الهندسة الكيميائية يتناول هذه المفاهيم بشيء من التفصيل في مقرر الديناميكا الحرارية، إلا أن التجربة قد بينت بأن هناك في الغالب ضرورة لبعض المراجعة قبل التطرق إلى أساسيات تصميم المفاعلات الكيميائية خصوصا بالنسبة للمنخرطين في برامج الدراسات العليا. من أجل ذلك، تم إفراد هذا الفصل في محاولة لتمكين القارئ، ولو بشكل موجز، من تتبع بقية فصول هذا الكتاب دون الحاجة إلى الرجوع إلى كتب ومراجع الديناميكا الحرارية، مع أهمية التأكيد على أن الرجوع إلى تلك الكتب والمراجع من حين لآخر قد يكون أمرا ضروريا لأن هذا

الفصل بطبيعته لا يستهدف أن يكون بديلا عن تلك الكتب والمراجع وإنما حوصلة موجزة لبعض الجوانب ذات الصلة بموضوع هندسة التفاعلات الكيميائية.

2.2 حرارة التفاعل

تعتبر الحرارة المصاحبة للتفاعل (heat of reaction) من أهم العوامل المؤثرة في سلوك التفاعل؛ وبالتالي في سلوك وأداء المفاعل. لذلك يتعين على المهندس الكيميائي المقدم على تصميم أي مفاعل كيميائي أن يسعى جاهداً لأن تكون بحوزته المعلومات الكافية والدقيقة فيما يتعلق بالحرارة المصاحبة للتفاعل أو التفاعلات الجارية فيه. وباختصار، يمكن تعريف حرارة التفاعل عند أي درجة حرارة T بأنها الفرق بين المحتوى الحراري (enthalpy) أو H لنواتج التفاعل (products)، وبين المحتوى الحراري H للمواد المتفاعلة (reactants) عند درجة الحرارة T ، حيث يرمز لحرارة التفاعل عادة بالرمز ΔH_r ويعبر عنها بالمعادلة التالية*:-

$$(1.2) \quad \Delta H_r = \sum H_{products} - \sum H_{reactants}$$

أو بصيغة أكثر إيجازاً :

$$(2.2) \quad \Delta H_r = \sum_{j=1}^S \nu_j H_j$$

حيث H_j المحتوى الحراري المولي للمادة j محسوبا عند نفس درجة الحرارة T ، و ν_j المعامل الكمي للمادة j في المعادلة الكمية للتفاعل. ولأن المعامل الكمي عدد موجب بالنسبة لنواتج التفاعل، وعدد سالب بالنسبة للمواد المتفاعلة، فإن ΔH_r ستكون في الغالب إما موجبة أو سالبة. فإذا كانت ΔH_r سالبة، يعتبر التفاعل طاردا للحرارة (exothermic)، وإذا كانت موجبة يعتبر تفاعلا ماصا للحرارة (endothermic).

وعلى العموم، يمكن حساب ΔH_r عند أي درجة حرارة T وضغط P ، إلا أن القيام بذلك من الناحية العملية يتطلب مبدئياً حساب ΔH_r عند ظروف قياسية (standard conditions)؛ ومن ثم الانطلاق من تلك الظروف القياسية لحساب حرارة التفاعل عند أية ظروف أخرى، وذلك على النحو الذي سيتم بيانه لاحقاً في القسمين (3.2) و (4.2). أما بالنسبة للظروف القياسية نفسها، فهناك عدة خيارات لعل أكثرها شيوعاً تلك التي تفترض ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة التفاعل الفعلية T ، أو تلك التي تفترض ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة 25 درجة مئوية. ولذلك، يطلق على حرارة التفاعل عند الظروف القياسية مصطلح حرارة التفاعل القياسية ويرمز لها عادة بالرمز ΔH_r° حيث يدل الرمز العلوي (o) على أنها محسوبة عند ظروف قياسية. وعلى هذا الأساس، يمكن إعادة صياغة المعادلة (2.2) على النحو التالي:-

* المعادلات والكميات باللاتينية تقرأ من اليسار إلى اليمين

$$(3.2) \quad \Delta H_r^\circ = \sum_{j=1}^S \nu_j H_j^\circ$$

حيث H_j° المحتوى الحراري المولي للمادة j محسوبا عند الظروف القياسية. كما يمكن استبدال H_j° بحرارة التكوين القياسية (heat of formation) لأي مادة من العناصر الأولية المكونة لها، والتي يرمز لها عادة بالرمز $(\Delta H_f^\circ)_j$ ، حيث من المتعارف عليه بالنسبة لتفاعلات التكوين افتراض أن حرارة التكوين للعناصر الأولية تساوي صفرا، وبذلك ستصبح المعادلة (3.2) على النحو التالي:-

$$(4.2) \quad \Delta H_r^\circ = \sum_{j=1}^S \nu_j (\Delta H_f^\circ)_j$$

من الجدير بالذكر هنا أنه بدلا من استخدام ΔH_f° يمكن استخدام حرارة الاحتراق القياسية (heat of combustion) أو ΔH_c° إذا كانت متاحة لحساب ΔH_r° وذلك باستبدال ΔH_f° الواردة في المعادلة (4.2) بحرارة الاحتراق القياسية ΔH_c° لتصبح:-

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{j=1}^S \nu_j (\Delta H_c^\circ)_j$$

أما من الناحية التطبيقية، فيمكن حساب ΔH_r° من المعادلة (4.2) بالتعويض ببيانات حرارة التكوين القياسية ΔH_f° (أو حرارة الاحتراق القياسية ΔH_c°) للمواد الكيميائية الضالعة في التفاعل بشكل مباشر إذا كانت متوفرة عند درجة الحرارة T . ولكن بالنسبة لمعظم المواد الكيميائية الشائعة، نادرا ما تتوفر مثل هذه البيانات عند درجة الحرارة الفعلية T ، في حين أنها متوفرة غالبا في معظم الكتب والمراجع ذات العلاقة عند الظروف القياسية المتمثلة في ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة 25 مئوية. ولهذا السبب، سيتم استخدام الرمز T^* للدلالة على أن الظروف القياسية تعني ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة 25 مئوية بهدف تمييزها عن الظروف القياسية عند أي درجة حرارة T ، وبذلك ستأخذ حرارة التفاعل القياسية في هذه الحالة الصيغة $\Delta H_{r,T^*}^\circ$ ، وسيتم قصر استخدام الصيغة ΔH_r° للدلالة على حرارة التفاعل القياسية عند أي درجة حرارة T .

وفي هذا الصدد، يشتمل الجدول (1.2) على بعض البيانات المتعلقة بحرارة التكوين القياسية لبعض المواد الكيميائية الشائعة عند (1 atm) ودرجة حرارة 25 مئوية وذلك كمثال على نوعية البيانات المتوفرة بالكثير من المراجع ومنها على سبيل المثال لا الحصر المراجع [28,27,24]. كذلك، يمكن الحصول على بيانات حرارة الاحتراق القياسية ΔH_c° عند نفس الظروف بالرجوع أيضا إلى هذه المراجع أو غيرها من المراجع ذات العلاقة.

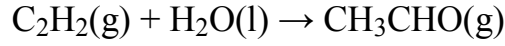
جدول (1.2) حرارة التكوين القياسية لبعض المواد الكيميائية

المادة	ΔH_f° (cal/mol)	المادة	ΔH_f° (cal/mol)	المادة	ΔH_f° (cal/mol)
Al ₂ O ₃ (s)	-400492	Fe ₃ O ₄ (s)	-267298	NO ₂ (g)	7911
CaCO ₃ (s)	-288616	FeCl ₂ (s)	-81688	N ₂ O(g)	19610
CaO(s)	-151787	FeCl ₃ (s)	-95478	N ₂ O ₄ (g)	2170
Ca(OH) ₂ (s)	-235676	FeS ₂ (s)	-42590	NOCl(g)	12359
CaSO ₄ (s)	-342850	Fe(CO) ₅ (l)	-184986	HNO ₃ (l)	41610
CCl ₄ (l)	-30688	Fe ₂ O ₃ (s)	-197295	HNO ₃ (g)	-32279
CCl ₄ (g)	-22939	H ₂ O(l)	-68317	HNO ₃ (aq)	-49559
CHCl ₃ (l)	-32138	H ₂ O(g)	-57798	PCl ₃ (g)	-68593
CHCl ₃ (g)	-24660	H ₂ O ₂ (l)	-44879	PH ₃ (g)	5471
CH ₄ (g)	-17889	HgCl ₂ (s)	-53608	P ₄ O ₁₀ (s)	-713176
C ₂ H ₂ (g)	54194	HgO(s)	-21708	H ₃ PO ₄ (l)	-305681
C ₂ H ₄ (g)	12496	HgS(s)	-13910	C ₃ H ₈ (g)	-25023
C ₂ H ₆ (g)	-20040	ICl(g)	4185	AgCl(s)	-30355
C ₃ H ₈ (g)	-25023	KCl(s)	-104367	AgNO ₃ (s)	-29729
CH ₃ OH(l)	-57036	KClO ₃ (s)	-95057	C ₇ H ₈ (g)	11950
CH ₃ OH(g)	-48100	KI(s)	-78368	C ₆ H ₁₂ (g)	-9960
C ₂ H ₄ O(g)	-12190	C ₈ H ₈ (g)	35220	C ₂ H ₄ O ₂ (g)	-116400
C ₂ H ₅ OH(l)	-66203	KOH(s)	-101508	NaBr(s)	-86284
C ₂ H ₅ OH(g)	-56625	KOH(aq)	-115286	C ₆ H ₁₄ (g)	-39960
C ₄ H ₁₀ (g)	-30150	C ₅ H ₁₂ (g)	-35000	NaCl(s)	-98258
CO(g)	-26416	MgCl ₂ (s)	-153347	NaCl(g)	-43359
CO ₂ (g)	-94052	MgCO ₃ (s)	-265694	NaCl(aq)	-97338
CS ₂ (l)	21369	MgO(s)	-143696	NaOH(s)	-101797
CS ₂ (g)	27891	Mg(OH) ₂ (s)	-220965	NaOH(aq)	-112127
HCl(g)	-22062	MgS(s)	-82694	Na ₂ CO ₃ (s)	-270254
HCl(aq)	-39951	PbCl ₂ (s)	-85899	SF ₆ (g)	-288951
HgCl ₂ (s)	-53608	NH ₃ (g)	-11040	H ₂ S(s)	-4815
HgO(s)	-21708	N ₂ H ₄ (l)	12101	SO ₂ (g)	-70960
HF(g)	-65319	NH ₄ Cl(s)	-75177	SO ₃ (g)	-94589
HF(aq)	-79499	NH ₄ NO ₃ (s)	-87369	H ₂ SO ₄ (l)	-194546
FeO(s)	-65008	NO(g)	21579	H ₂ SO ₄ (aq)	-217316

أما في حالة عدم توفر بيانات منشورة، فإنه يمكن اللجوء إلى عدة أساليب لتقدير ΔH_f° حسابياً إلا أن المجال لا يتسع للخوض فيها، وبالإمكان الرجوع في ذلك إلى العديد من الكتب المتخصصة في علم الديناميكا الحرارية أو المراجع في مجالات الكيمياء والفيزياء والهندسة الكيميائية. وعلى هذا الأساس، يوضح المثالان التاليان أسلوب تطبيق المعادلة (4.2) لحساب حرارة التفاعل القياسية.

مثال (1.2) حساب حرارة التفاعل القياسية

احسب حرارة التفاعل القياسية للتفاعل التالي:-



عند درجة حرارة 25 مئوية باستخدام حرارة التكوين القياسية ΔH_f° .

الحل:-

من الجلي أن T التي تساوي 25 درجة مئوية تساوي أيضا T^* ، وأن المعاملات الكمية ν_j للمواد الضالعة في هذا التفاعل هي كما يلي:-

$$\nu_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 1, \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = -1, \quad \nu_{\text{C}_2\text{H}_2} = -1$$

وبذلك، يمكن صياغة المعادلة (4.2) على النحو التالي:-

$$\Delta H_{r, T^*}^\circ = \Delta H_{r, 25^\circ\text{C}}^\circ = \Delta H_{f, \text{CH}_3\text{CHO}}^\circ - \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{f, \text{C}_2\text{H}_2}^\circ$$

وباستخدام الجدول (1.2) يمكن الحصول على قيم ΔH_f° التالية لكل مادة من للمواد الضالعة في التفاعل عند ضغط جوي واحد (1 atm) ودرجة حرارة 25 مئوية:-

$$\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ = -68,317 \text{ cal/gmol}$$

$$\Delta H_{f, \text{C}_2\text{H}_2}^\circ = 54,194 \text{ cal/gmol}$$

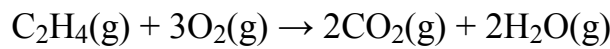
$$\Delta H_{f, \text{CH}_3\text{CHO}}^\circ = -39,760 \text{ cal/gmol}$$

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة السابقة، ستكون النتيجة كما يلي:-

$$\Delta H_{r, 25^\circ\text{C}}^\circ = -39,760 - (-68,317) - (54,194) = -25,637 \text{ cal/g mol}$$

مثال (2.2) حساب حرارة التفاعل القياسية

احسب حرارة التفاعل القياسية ΔH_r° للتفاعل التالي:-



عند درجة حرارة 25 مئوية باستخدام حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للمواد الضالعة فيه.

الحل:-

باتباع نفس الأسلوب الذي تم توضيحه في المثال السابق، يمكن التعويض بالمعاملات الكمية ν_j للمواد الضالعة في هذا التفاعل في المعادلة (4.2) لتصبح على النحو التالي:-

$$(I) \quad \Delta H_{r, T^*}^{\circ} = 2\Delta H_{f, CO_2}^{\circ} + 2\Delta H_{f, H_2O}^{\circ} - \Delta H_{f, C_2H_4}^{\circ} - 3\Delta H_{f, O_2}^{\circ}$$

وحيث إن $T^* = 25^{\circ}C$ ، فإنه يمكن استخدام الجدول (1.2) للحصول على قيم ΔH_f° التالية لكل مادة من المواد الضالعة في التفاعل:-

$$\Delta H_{f, CO_2}^{\circ} = -94,052 \quad \text{cal/g mol}$$

$$\Delta H_{f, H_2O}^{\circ} = -57,798 \quad \text{cal/g mol}$$

$$\Delta H_{f, C_2H_4}^{\circ} = 12,496 \quad \text{cal/g mol}$$

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة (I)، مع ملاحظة أن $\Delta H_{f, O_2}^{\circ} = 0$ ، فإن النتيجة ستكون كما يلي:-

$$\begin{aligned} \Delta H_{r, 25^{\circ}C}^{\circ} &= 2(-94,052) + 2(-57,798) - 1(12,496) - 3(0) \\ &= -316,196 \text{ cal/g mol} \end{aligned}$$

3.2 تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل

من المعلوم من أساسيات علم الديناميكا الحرارية [28،24]، أن المحتوى الحراري المولي أو H_j ، يعتمد أساساً على درجة الحرارة T والضغط P وذلك على النحو التالي:-

$$H_j = f(T, P)$$

وبالتالي، فإن حرارة التفاعل ΔH_r وفق المعادلة (2.2) ستعتمد بدورها على T و P ؛ أي أن:-

$$\Delta H_r = f(T, P)$$

وتبعاً لذلك، يمكن إيجاد تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل ΔH_r بمفاضلة المعادلة (2.2) بالنسبة لدرجة الحرارة T بافتراض بقاء الضغط P ثابتاً، وذلك على النحو التالي:-

$$(5.2) \quad \left(\frac{d\Delta H_r}{dT} \right)_P = \sum_{j=1}^S \nu_j \left(\frac{dH_j}{dT} \right)_P$$

كذلك، من المعلوم من أساسيات علم الديناميكا الحرارية أن التغير في المحتوى الحراري بفعل التغير في درجة الحرارة مع بقاء الضغط ثابتا، يساوي السعة الحرارية (heat capacity) أو C_p ؛ أي أن:-

$$(6.2) \quad \left(\frac{dH_j}{dT} \right)_P = C_{p j}$$

وبذلك، ستصبح المعادلة (5.2) كما يلي:-

$$(7.2) \quad \left(\frac{d\Delta H_r}{dT} \right)_P = \sum_{j=1}^S \nu_j C_{p j}$$

وبملاحظة أن:-

$$(8.2) \quad \Delta C_p = \sum_{j=1}^S \nu_j C_{p j}$$

فبالإمكان وضع المعادلة (7.2) في الصورة التالية:-

$$(9.2) \quad \frac{d\Delta H_r}{dT} = \Delta C_p$$

كما يمكن القيام بعملية التكامل للمعادلة (9.2) بين درجة الحرارة القياسية T^* وأي درجة حرارة T على النحو التالي:-

$$\int_{T^*}^T d\Delta H_r = \int_{T^*}^T \Delta C_p dT$$

وبافتراض أن الضغط يساوي ضغطا جويا واحدا (1 atm)، فإن النتيجة ستكون:-

$$(10.2) \quad \Delta H_r^0 = \Delta H_{r, T^*}^0 + \int_{T^*}^T \Delta C_p dT$$

حيث تفيد هذه المعادلة بأن حرارة التفاعل القياسية عند درجة الحرارة T تساوي حرارة التفاعل القياسية عند درجة الحرارة T^* (أي عند 25 درجة مئوية)، مضافا إليها المقدار $\int_{T^*}^T \Delta C_p dT$ والذي لا يمكن الحكم على مدى أهميته إلا بعد إتمام عملية التكامل. أما عملية التكامل نفسها، فيمكن أن تتم وفق الحالتين التاليتين:-

الصفحات 72-84 من الكتاب
محذوفة عن قصد

7.2 تأثير درجة الحرارة على ثابت التوازن الكيميائي

كما ورد بالقسم السابق (6.2)، يتطلب حساب ثابت التوازن الكيميائي K عند أي درجة حرارة T تحديد تأثير درجة الحرارة على K في شكل دالة رياضية وهو ما يمكن أن يتم إما بطريقة تعتمد على توفر قياسات تجريبية للتركيب الكيميائي المتوازن للخليط المتفاعل عند درجة حرارة واحدة أو أكثر، وهو ما يعني توفر ثابت التوازن عند درجة حرارة واحدة أو أكثر، وإما بطريقة تعتمد على توفر البيانات الحرارية المتمثلة في ΔG° أو ΔH° و ΔS° . وبالنظر إلى أهمية هاتين الطريقتين، فقد تم تخصيص هذا القسم لتناول كل منهما بشيء من التفصيل.

1.7.2 الطريقة الأولى: توفر K استنادا إلى قياسات تجريبية

بحسب المعادلة (32.2)، يعتمد التغير في ثابت التوازن K على درجة الحرارة فقط وذلك لأن ΔG° بدورها دالة في درجة الحرارة فقط، وبالتالي فإنه يمكن التوصل إلى تأثير درجة الحرارة على K بمفاضلة المعادلة (32.2) بالنسبة لدرجة الحرارة T كما يلي:-

$$(34.2) \quad \frac{d(\ln K)}{dT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{T \frac{d\Delta G^\circ}{dT} - \Delta G^\circ}{T^2} \right)$$

كذلك، بالنسبة لخليط ثابت لتركيز، سيسمح بقاء الضغط ثابتا بوضع المعادلة (24.2) في الصيغة المبسطة التالية:-

$$(35.2) \quad dG^\circ = -S^\circ dT$$

وهو ما يعني أن التغير في طاقة جيبس الحرة القياسية بفعل تغير درجة الحرارة تحت هذه الظروف سيعتمد أساسا على التغير في الإنتروبي القياسية للمواد الضالعة في التفاعل ΔS° ؛ أو أن:-

$$(36.2) \quad \frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -\Delta S^\circ$$

كذلك، من مبادئ الديناميكا الحرارية لخليط تفاعل نجد أن [28]:-

$$(37.2) \quad \Delta G^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S^\circ$$

وباستخدام المعادلتين (36.2) و (37.2) للتعويض عن كل من $(d\Delta G^\circ/dT)$ و ΔG° في المعادلة (34.2)، ستكون النتيجة:-

$$(38.2) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$

ولتحديد الدالة الرياضية لاعتمادية ثابت التوازن على درجة الحرارة، يمكن إجراء عملية التكامل بين درجتي الحرارة T_1 و T_2 ، مثلاً، وذلك وفق المعادلة التالية :-

$$(39.2) \quad R \ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^\circ}{T^2} dT$$

وبالتالي، من الجلي أن إتمام عملية التكامل سيعتمد على الكيفية التي تتغير بها حرارة التكوين القياسية ΔH_r° مع التغير في درجة الحرارة. فإذا كانت قيمة ΔH_r° ثابتة نسبياً في مدى التغير بين T_1 و T_2 ، فبالإمكان إتمام عملية التكامل ببساطة لتكون النتيجة:-

$$(40.2) \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

أما إذا كانت قيمة ΔH_r° غير ثابتة وتعتمد بشكل ملحوظ على التغير في درجة الحرارة، فعندئذ لا بد من تحديد دالة تغير ΔH_r° مع T ، ومن ثم التعويض بها في المعادلة (38.2) حتى يمكن إتمام عملية التكامل. فعلى سبيل المثال، إذا أمكن تمثيل دالة تغير ΔH_r° مع تغير T بالمعادلة (15.2)، فسيؤدي استخدام المعادلة (16.2) أو المعادلتين (17.2) و (18.2) معاً، إلى التوصل لدالة رياضية عامة لتغير ΔH_r° مع تغير T بحيث يمكن التعويض بها في المعادلة (38.2)، ومن ثم إتمام عملية التكامل للطرف الأيمن من المعادلة (39.2).

وبالتعويض بحدي التكامل T_1 و T_2 ، يمكن إيجاد المقدار $[R \ln(K_2 / K_1)]$ واستخدامه لحساب ثابت التوازن الكيميائي عند درجة الحرارة T_2 بمعلومية ثابت التوازن الكيميائي المتوفر من قياسات تجريبية للتركيب الكيميائي المتوازن عند درجة الحرارة T_1 ، أو بالعكس.

مثال (7.2) حساب ثابت التوازن الكيميائي بالطريقة الأولى

بالنسبة للتفاعل الوارد بالمثل (6.2)، أوجد ثابت التوازن الكيميائي عند 500 درجة مئوية أخذاً في الاعتبار نتيجة ثابت التوازن الكيميائي التي تم التوصل إليها عند 25 درجة مئوية.

الحل:-

حيث إن ثابت التوازن الكيميائي للتفاعل معلوم عند 25 درجة مئوية، فبالإمكان إيجاد ثابت التوازن الكيميائي عند أي درجة حرارة أخرى باستخدام المعادلة (38.2). وللقيام بذلك، لا بد أولاً من إيجاد دالة عامة لتغير ΔH_r° مع T انطلاقاً من المعادلة (15.2) مثلاً وهو ما يتطلب

توفر البيانات الضرورية اللازمة للتطبيق في هذه المعادلة وفي مقدمتها بيانات حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للمواد الضالعة في التفاعل والتي ستستخدم في حساب حرارة التفاعل القياسية ΔH_r° بواسطة المعادلة (4.2)، وكذلك بيانات السعة الحرارية C_p لنفس المواد لإيجاد ΔC_p من المعادلة (13.2). الجدول التالي يلخص البيانات المطلوبة [28,27]:-

Cp_j ، (kcal/kmol °K)	ΔH_f° ، (kcal/kmol) @1 atm , 25°C	المادة
$3.381 + 18.044 \times 10^{-3} T - 4.300 \times 10^{-6} T^2$	- 17,889	CH ₄
$7.256 + 2.298 \times 10^{-3} T + 0.283 \times 10^{-6} T^2$	- 68,317	H ₂ O
$6.42 + 1.665 \times 10^{-3} T - 0.196 \times 10^{-6} T^2$	- 26,416	CO
$6.95 - 0.196 \times 10^{-3} T + 0.476 \times 10^{-6} T^2$	0	H ₂

وباستخدام بيانات ΔH_f° في المعادلة (4.2) يمكن حساب حرارة التفاعل القياسية عند ضغط جوي واحد ودرجة حرارة 25 مئوية كما يلي:-

$$\begin{aligned}\Delta H_{r, T^*}^\circ &= \Delta H_{f, \text{CO}}^\circ + 3\Delta H_{f, \text{H}_2}^\circ - \Delta H_{f, \text{CH}_4}^\circ - \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= (-26,416) + 3 \times 0 - (-17,889) - (-68,317) \\ &= 59,790 \text{ kcal/kmol CH}_4 = 250,161 \text{ kJ/kmol CH}_4\end{aligned}$$

وتمهيدا للتطبيق في المعادلة (15.2) مثلا، يمكن حساب كل من $\Delta\alpha$ و $\Delta\beta$ و $\Delta\gamma$ من المعادلة (14.2) على النحو التالي:-

$$\begin{aligned}\Delta\alpha &= (6.42) + 3(6.95) - 3.381 - 7.256 = 16.633 \\ \Delta\beta \times 10^3 &= (1.665) + 3(-0.196) - 18.044 - 2.298 = -19.265 \\ \Delta\gamma \times 10^6 &= (-0.196) + 3(0.476) - (-4.300) - 0.283 = 5.249\end{aligned}$$

ومن ثم، يمكن التعويض بهذه القيم في المعادلة (13.2) لإيجاد ΔC_p كما يلي:-

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= 16.633 - 19.265 \times 10^{-3} T + 5.249 \times 10^{-6} T^2 \text{ , kcal/ K} \\ &= 69.592 - 80.605 \times 10^{-3} T + 21.962 \times 10^{-6} T^2 \text{ , kJ/ K}\end{aligned}$$

وبالتعويض بكل من $\Delta H_{r, T^*}^\circ$ و $\Delta\alpha$ و $\Delta\beta$ و $\Delta\gamma$ في المعادلة (18.2)، يمكن حساب الثابت I عند $T^* = 298 \text{ K}$ على النحو التالي:-

$$I = 250,161 - 69.592(298) - \frac{-80.605 \times 10^{-3}}{2}(298)^2 - \frac{21.962 \times 10^{-6}}{3}(298)^3$$

$$= 232,808$$

وبالتعويض بكل من I و $\Delta\alpha$ و $\Delta\beta$ و $\Delta\gamma$ في المعادلة (17.2)، يمكن الحصول على المعادلة العامة التالية الخاصة بحساب حرارة التفاعل القياسية عند أي درجة حرارة تقع في مدي بيانات السعة الحرارية C_p المستخدمة:-

$$\Delta H_r^0 = 232,808 + 69.592 T - 40.303 \times 10^{-3} T^2 + 7.321 \times 10^{-6} T^3$$

وبالتعويض بهذه المعادلة عن ΔH_r^0 في المعادلة (38.2)، فإنها ستصبح :-

$$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{232,808 + 69.592 T - 40.303 \times 10^{-3} T^2 + 7.321 \times 10^{-6} T^3}{T^2} dT$$

وبإتمام عملية التكامل بين درجتي الحرارة 298 K و 773 K ، ستكون النتيجة كما يلي :-

$$\ln \frac{K_{773}}{K_{298}} = \frac{1}{R} \left[\frac{-232,808}{T} + 69.592 \ln T - 40.303 \times 10^{-3} T + \frac{7.321 \times 10^{-6}}{2} T^2 \right]_{298}^{773}$$

$$\ln \frac{K_{773}}{K_{298}} = \frac{529.112}{8.3136} = 63.644$$

$$\frac{K_{773}}{K_{298}} = e^{63.644} = 4.368 \times 10^{27}$$

وبالتالي، فإن:-

$$K_{773} = 3.63 \times 10^{-27} \times 4.368 \times 10^{27} = 15.856$$

وبمقارنة ثابت التوازن الكيميائي لهذا التفاعل عند 500 درجة مئوية بثابت التوازن الكيميائي عند 25 درجة مئوية، يلاحظ حدوث زيادة كبيرة في قيمة هذا الثابت، الأمر الذي يشي بأن هذا التفاعل سيحدث بشكل ملموس عند 500 درجة مئوية.

2.7.2 الطريقة الثانية: بمعلومية البيانات القياسية لحرارة التفاعل والإنتروبي

كأسلوب بديل عن الطريقة الأولى التي تعتمد على استخدام قياسات تجريبية للتركيب الكيميائي المتوازن للخليط المتفاعل عند درجة حرارة واحدة أو أكثر، وفي حال عدم توفر مثل تلك القياسات، فبالإمكان استخدام بيانات حرارة التفاعل القياسية ΔH_r^0 وبيانات الإنتروبي القياسية

بها في المعادلة (32.2) لحساب ثابت التوازن الكيميائي عند أي درجة حرارة. ولهذا الغرض، يمكن وضع المعادلة (37.2) في صورتها العامة التالية؛ أي عند أي درجة حرارة T :-

$$(41.2) \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_{r,T}^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

فإذا كانت البيانات القياسية لكل من حرارة التفاعل و الإنتروبي للمواد الضالعة في التفاعل متوفرة عند درجة حرارة T ، فإن التطبيق في المعادلة (41.2) سيكون مباشرا، غير أن مثل هذه البيانات القياسية، وكما سبق بيانه، لا تتوفر في العادة إلا عند 25 درجة مئوية. لذلك، يتعين في مثل هذه الحالات الانطلاق في حساب كل من $\Delta H_{r,T}^\circ$ و ΔS_T° استنادا إلى البيانات القياسية المتوفرة لكل منهما عند 25 درجة مئوية باعتبارها بيانات مرجعية. وبالتالي، بالإمكان استخدام المعادلة (10.2) أو المعادلة (15.2) لحساب $\Delta H_{r,T}^\circ$ عند درجة حرارة T ؛ وذلك كما سبق تفصيله في القسم (3.2). أما بالنسبة إلى ΔS_T° ، فمن مبادئ الديناميكا الحرارية، وقياسا على نفس الأسلوب المتبع في اشتقاق المعادلة (10.2) أو المعادلة (15.2)، يمكن التوصل إلى معادلتين مناظرتين خاصتين بالتغير في الإنتروبي القياسية ΔS_T° وذلك انطلاقا من المعادلة التالية [28]:-

$$dH = VdP + TdS$$

وبالقسمة على dT ، واقتصار العملية بالنسبة لمادة بعينها (j) مع بقاء الضغط ثابتا، فإن:-

$$(42.2) \quad \left(\frac{dH_j}{dT} \right)_P = T \left(\frac{dS_j}{dT} \right)_P$$

وباستخدام المعادلة (6.2) للتعويض عن $(dH_j / dT)_P$ في المعادلة (42.2) فإنها ستصبح:-

$$(43.2) \quad T \left(\frac{dS_j}{dT} \right)_P = C_{p,j}$$

وحيث إن التغير في الإنتروبي القياسية الكلية بفعل التغير في درجة الحرارة مع بقاء الضغط ثابتا عبارة عن مجموع التغير في الإنتروبي القياسية لكافة المواد الضالعة في التفاعل، فإن:-

$$(44.2) \quad \left(\frac{d\Delta S^\circ}{dT} \right)_P = \sum_{j=1}^S \nu_j \left(\frac{dS_j}{dT} \right)_P$$

$$(45.2) \quad \left(\frac{d\Delta S^\circ}{dT} \right)_p = \sum_{j=1}^S \nu_j \frac{C_{p,j}}{T} = \frac{\Delta C_p}{T}$$

وبإجراء عملية التكامل للمعادلة (45.2) بين أي درجة حرارة مرجعية أو قياسية T^* ، وأي درجة حرارة أخرى T ، فإن:-

$$\int_{T^*}^T d\Delta S^\circ = \int_{T^*}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

ومن ثم:-

$$(46.2) \quad \Delta S_T^\circ = \Delta S_{T^*}^\circ + \int_{T^*}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

وهي معادلة تناظر المعادلة (10.2) الخاصة بتغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة. وباستخدام المعادلة (13.2) مثلاً للتعويض عن ΔC_p ، فإن المعادلة (46.2) ستصبح:-

$$(47.2) \quad \Delta S_T^\circ = \Delta S_{T^*}^\circ + \int_{T^*}^T \left(\frac{\Delta \alpha}{T} + \Delta \beta + \Delta \gamma T \right) dT$$

وهي معادلة مناظرة رياضياً للمعادلة (15.2)، وستكون نتيجة إتمام عملية التكامل كما يلي:-

$$(48.2) \quad \Delta S_T^\circ = \Delta S_{T^*}^\circ + \left[\Delta \alpha \ln \frac{T}{T^*} + \Delta \beta (T - T^*) + \frac{\Delta \gamma}{2} (T^2 - T^{*2}) \right]$$

وعليه، يتطلب التطبيق في المعادلة (46.2) التعويض عن ΔC_p بقيمة مناسبة بينما يتطلب التطبيق في المعادلة (47.2) التعويض عن كل من $\Delta \alpha$ و $\Delta \beta$ و $\Delta \gamma$ باستخدام المعادلة (14.2). وفي كلتا الحالتين، لا بد من التعويض عن $\Delta S_{T^*}^\circ$ التي يمكن حسابها من بيانات ΔS_f° للمواد الضالعة في التفاعل عند درجة حرارة 25 مئوية من المعادلة التالية:-

$$(49.2) \quad \Delta S_{T^*}^\circ = \sum_{j=1}^S \nu_j \left(\Delta S_{f,j}^\circ \right)_{T^*}$$

وبإيجاد المعادلتين الخاصتين بتغير كل من $\Delta H_{r,T}^\circ$ و ΔS_T° مع تغير درجة الحرارة T ، يصبح بالإمكان التعويض بهما في المعادلة (41.2) لإيجاد معادلة تغير ΔG_T° كدالة في درجة الحرارة T ، الأمر الذي سيمكن من حساب ΔG_T° عند أي درجة حرارة، ومن ثم استخدام المعادلة (32.2) لحساب ثابت التوازن الكيميائي K . المثال (8.2) الموالي يوضح كيفية التطبيق في الطريقة الثانية.

مثال (8.2) حساب ثابت التوازن الكيميائي بالطريقة الثانية

بالنسبة للتفاعل الوارد بالمثل (6.2)، أوجد ثابت التوازن الكيميائي عند 500 درجة مئوية وذلك بإيجاد ΔG_T° كدالة في درجة الحرارة أولاً من خلال التطبيق في المعادلة (41.2)، ومن ثم استخدام هذه الدالة لحساب K من المعادلة (32.2).

الحل:-

يتطلب التطبيق في المعادلة (41.2) التعويض بكل من $\Delta H_{r,T}^\circ$ و ΔS_T° على أساس أن كلا منهما دالة في درجة الحرارة T . وفي حالة عدم توفر ذلك، يمكن إيجاد $\Delta H_{r,T}^\circ$ من المعادلة (10.2) أو المعادلة (15.2)، وإيجاد ΔS_T° من المعادلة (46.2) أو المعادلة (48.2). وبما أن $\Delta H_{r,T}^\circ$ قد تم إيجادها في المثال (7.2) وكانت النتيجة كما يلي:-

$$(I) \quad \Delta H_{r,T}^\circ = 232,808 + 69.592 T - 40.303 \times 10^{-3} T^2 + 7.321 \times 10^{-6} T^3$$

فليس هناك حاجة للقيام بذلك في المثال الحالي. أما بالنسبة لإيجاد ΔS_T° ، فالأمر يتطلب توفر بعض البيانات الضرورية اللازمة للتطبيق في المعادلات الخاصة بذلك، والتي تتمثل في الإنتروبي القياسية ΔS_f° للمواد الضالعة في التفاعل والتي ستستخدم في حساب الإنتروبي القياسية للتفاعل ΔS_T^* بواسطة المعادلة (49.2)، وكذلك بيانات السعة الحرارية C_p لنفس المواد لإيجاد ΔC_p ومن ثم التطبيق في المعادلة (46.2) لإيجاد ΔS_T° . الجدول التالي يلخص البيانات الخاصة بالإنتروبي القياسية ΔS° [28,24]:-

ΔS° , (kcal/kmol K) @1 atm , 25°C	المادة
44.50	CH ₄
16.716	H ₂ O
47.301	CO
31.211	H ₂

جدير بالملاحظة أن بيانات السعة الحرارية C_p متوفرة من المثال (7.2)، وأنه يمكن حساب ΔS_T^* بالتعويض في المعادلة (49.2) ببيانات ΔS° المدرجة بالجدول السابق كما يلي:-

**الصفحات 92-112 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الفصل الثالث

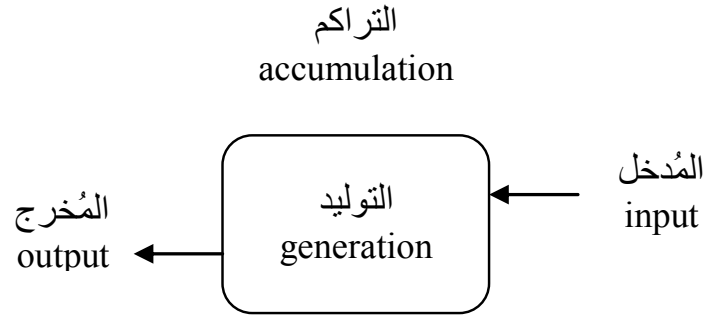
التمثيل الرياضي للمفاعلات الكيميائية

1.3 مقدمة

كما جاء في الفصل الأول، يمكن تحديد حجم المفاعل الكيميائي من خلال تطبيق قوانين البقاء أو الحفظ (conservation) الخاصة به وهي: قانون حفظ الكتلة، وقانون حفظ الطاقة، وقانون حفظ الزخم أو كمية الحركة. وبناء على هذه القوانين الثلاثة، يمكن صياغة ما يعرف بمعادلة ميزان الكتلة الذي بواسطته تتحدد التغيرات في كتلة المواد المتفاعلة والمواد الناتجة داخل المفاعل خلال الزمن المتاح لإجراء التفاعل، وكذلك صياغة معادلة ميزان الطاقة الذي يلقي الضوء على التغيرات المحتملة في درجة الحرارة داخل المفاعل، وأخيرا بالنسبة لبعض المفاعلات صياغة معادلة ميزان الزخم أو كمية الحركة الذي يمكن من خلاله التعرف على تأثير وجود فرق ضغط أو هبوط ضغط (pressure drop) داخل التفاعل.

هذه الموازين الثلاثة تعتبر في غاية الأهمية بالنسبة لتصميم المفاعل، وهي في صورها العامة عبارة عن معادلات رياضية تفاضلية مرتبطة بنوع المفاعل المستخدم وتحكم سلوكه تحت ظروف التشغيل المختلفة. كذلك، هذه المعادلات الرياضية، وبعد التعويض فيها بالمعادلة الخاصة بمعدل التفاعل إذا كان منفردا أو بالمعادلات الخاصة بمعدلات التفاعلات الجارية إذا كانت متعددة، تشكل تمثيلا رياضيا؛ أو بمصطلح آخر نموذجا رياضيا يمكن بواسطته تحديد حجم المفاعل المطلوب لتحقيق مستوى إنتاج معين تحت ظروف تشغيل محددة من حيث معدل التدفق والضغط ودرجة الحرارة، وذلك من خلال حل المعادلات الرياضية المكونة للنموذج الرياضي بإحدى الطرق المناسبة سواء أكانت طرقا تحليلية أو عددية.

وفي هذا الإطار، وبشكل عام، يمكن اعتبار المفاعل الكيميائي منظومة مفتوحة لتدفق الموائع (open fluid flow system) وذلك كما هو موضح بالشكل التالي:-



الشكل (1.3) نظام التدفق المفتوح

ومن ثم، يمكن تمثيل هذه المنظومة رياضياً من خلال صياغة معادلة حفظ عامة واحدة بحيث تكون قابلة للتطبيق بالنسبة لقوانين الحفظ الثلاثة؛ وذلك كما يلي:-

$$(1.3) \quad input - output = accumulation$$

التراكم المُخْرَج المُدْخَل

الجدير بالذكر هنا أن تطبيق المعادلة (1.3) يمكن أن يتم في العادة على وحدة حجمية من المفاعل ΔV مع افتراض أن هذه الوحدة الحجمية متناهية في الصغر بحيث يكون تركيز المواد الضالعة في التفاعل في أي موقع داخل هذه الوحدة الحجمية ثابتاً وكذلك الحال بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط؛ وهو ما يعني أن معدل التفاعل سيكون ثابتاً داخل هذه الوحدة، الأمر الذي سيؤدي إلى إمكانية التعامل مع التركيز ودرجة الحرارة والضغط داخل الحجم الكامل للمفاعل V على أنها دوال رياضية مستمرة (continuous functions) تعتمد أساساً على متغيرين هما الزمن والموقع داخل المفاعل، وهو ما سيؤدي إلى صياغة قوانين حفظ الكتلة والطاقة والزخم في صورة معادلات تفاضلية تحكم سلوك المفاعل.

وحيث إن التراكم في أي لحظة زمنية؛ t_2 مثلاً، هو الكمية الإضافية داخل الوحدة الحجمية ΔV في تلك اللحظة مقارنة بالكمية الموجودة في لحظة سابقة؛ t_1 مثلاً؛ أي الكمية المتراكمة خلال الفترة الزمنية $(\Delta t = t_2 - t_1)$ ، فبالإمكان صياغة المعادلة (1.3) بشكل عام على النحو التالي:-

$$(2.3) \quad \{ (in) - (out) \}_{\Delta V} \cdot \Delta t = \{ (acc.) \}_{t+\Delta t} - \{ (acc.) \}_{t}$$

حيث تمثل الكميات بين القوسين () : الكتلة أو الطاقة أو الزخم، وبالوحدات الشائعة لكل منها؛ على سبيل المثال كجم بالنسبة للكتلة، و كيلوجول بالنسبة للطاقة، و كيلوباسكال بالنسبة للزخم.

كذلك فإن (*in*) تعني كمية المُدخَل لكل وحدة زمن، و (*out*) تعني كمية المُخرَج لكل وحدة زمن، و (*acc.*) تعني الكمية المتراكمة خلال الفترة الزمنية Δt . وعليه، عندما يصبح مقدار كل من ΔV و Δt متناهيا في الصغر؛ أي عندما تتول قيمة كل من ΔV و Δt إلى الصفر، سيؤدي ذلك إلى الحصول على معادلة تفاضلية سيعتمد نوعها على عدد المتغيرات المستقلة. فعلى سبيل المثال، في حالة وجود متغير مستقل واحد: كالزمن مثلا، أو حجم المفاعل، أو طول المفاعل، ستكون النتيجة معادلة تفاضلية عادية (ordinary differential equation) أو اختصارا (ODE). أما عندما يكون هناك أكثر من متغير مستقل؛ كالزمن وحجم المفاعل، أو الزمن وطول المفاعل؛ على سبيل المثال، فسيؤدي هذا إلى الحصول على معادلة تفاضلية جزئية (partial differential equation) أو (PDE).

وبطبيعة الحال، المعادلة (2.3) تعتبر معادلة أساسية وعامة من حيث كونها صالحة للتطبيق سواء في حالات التشغيل المستقر للمفاعل نسبة إلى الزمن أو التشغيل غير المستقر. كذلك، التشغيل المستقر للمفاعل الدفقي يعني أن التراكم داخل المفاعل سيكون صفرا. أما في الحالات التي لا يوجد فيها أي تغير يذكر داخل المفاعل بالنسبة للمتغيرات غير المستقلة في المعادلة (2.3) [تركيز المواد الصالعة في التفاعل ودرجة الحرارة والضغط]؛ أي في الحالات التي تظل فيها قيم هذه المتغيرات في لحظة زمنية معينة ثابتة في أي موضع داخل المفاعل، فذلك يعني أن الوحدة الحجمية هي نفسها حجم المفاعل ؛ أي أن ($V = \Delta V$)؛ وبالتالي يمكن تطبيق المعادلة (2.3) على كامل حجم المفاعل V ؛ وستكون النتيجة في هذه الحالة معادلة تفاضلية عادية في متغير مستقل واحد هو الزمن فقط .

وعمليا، فإن التطبيق في المعادلة (2.3) يمكن أن يتم بعدة أساليب، من بينها أسلوب اشتقاق معادلة عامة (generalized equation) لكل ميزان من الموازين الثلاثة السالف ذكرها بحيث تكون صالحة للاستخدام لأي نوع من المفاعلات، ومن ثم استخدام هذه المعادلة العامة في كل مرة يواجه فيها المهندس الكيميائي مهمة تصميم مفاعل ما لأداء غرض معين، وذلك بحسب نوع المفاعل وبحسب طريقة تشغيله وبحسب ما يمكن القيام به من افتراضات إزاء ذلك، ويعرف هذا الأسلوب بأسلوب القمة إلى القاعدة؛ بمعنى الانطلاق من نموذج عام شامل ومحاولة تطبيقه إما في صورته العامة أو باختصاره أو تقليصه ليتوافق مع خصوصية المفاعل قيد الدراسة. في المقابل، هناك أسلوب التعامل مع كل نوع من أنواع المفاعلات الكيميائية بشكل منفصل واشتقاق معادلات تخص كل مفاعل على حدة وبما يتوافق مع خصوصياته ومع طريقة تشغيله.

وفي الواقع، وبالنظر إلى تنوع المفاعلات الكيميائية وتعدد استخداماتها وتفاوت درجة تعقيدها، فإن معظم الكتب المتخصصة في هندسة التفاعلات الكيميائية تميل نحو الأسلوب الثاني بسبب قدرته على تبسيط موضوع متشابك ومتشعب كموضوع تصميم المفاعلات الكيميائية، وهو الأمر الذي سيتم اتباعه في هذا الكتاب أيضا على اعتبار أنه الأسلوب الأنسب ولكونه يساعد

في ترسيخ مفاهيم قوانين الحفظ وكيفية استخدامها في اشتقاق معادلات حفظ الكتلة والطاقة والزخم لكل نوع من أنواع المفاعلات الشائعة الاستعمال من جهة، ولكونه في نفس الوقت يساعد على فهم خصوصيات كل منها وأوجه الاختلاف فيما بينها بالنسبة لأنواع المتعددة من التفاعلات الكيميائية التي يتعين التعامل معها. وبناء عليه، سيتم في هذا الفصل تطبيق المعادلة (2.3) في حالة المفاعلات التالية كل على حدة:-

- المفاعل الدفعي المثالي (batch)

- المفاعل الخزاني الدفقي المثالي (CSTR)

- المفاعل الأنبوبي المثالي (PFR)

حيث سيتم اشتقاق معادلات حفظ الكتلة والطاقة بالنسبة لهذه الأنواع المثالية تحديدا باعتبارها الأكثر شيوعا واستخداما في حالة التفاعلات المتجانسة، الأمر الذي يعني أن يتم التعامل مع الأنواع الأخرى من المفاعلات لاحقا بحسب خصوصيتها وذلك كما في حالة المفاعلات غير المتجانسة التي سيتم التعرض لها في الفصل التاسع. كذلك، وكما ورد في الفصل الأول، فإن المفاعل الخزاني الدفقي المثالي يتميز بكونه مثالي الخلط أو المزج؛ بمعنى أن المتغيرات الأساسية كالتركيز ودرجة الحرارة في لحظة معينة تكون لها نفس القيم في أي موضع داخل حيز المفاعل، وبالتالي لها أيضا نفس القيم عند مخرج المفاعل، في حين أن المفاعل الأنبوبي المثالي يتميز بأن المتغيرات الأساسية داخله تعتمد على الموضع المحوري فقط؛ أي الموضع على طول المفاعل فقط، وذلك بالإضافة إلى عدم وجود أي انتشار محوري.

الجدير بالذكر أيضا أن المعادلة الخاصة بحفظ الزخم بالنسبة لأي مفاعل هي أساسا معادلة تعبر عن إمكانية تغير الضغط بداخله، وبالتالي فهي في الواقع وكما سبق ذكره، معادلة فرق ضغط أو هبوط ضغط. وحيث إن هبوط الضغط لا يبرز عادة كعامل حاسم إلا في حالة المفاعلات الأنبوبية، فلا توجد في الواقع حاجة لمثل هذه المعادلة بالنسبة للمفاعلات الخزانية؛ بل ربما في بعض الأحيان قد لا تكون هناك حاجة أيضا لمعادلة هبوط الضغط بالنسبة للمفاعلات الأنبوبية نفسها. ومع ذلك سيتم تناول هذه المعادلة بإيجاز بالنسبة للمفاعلات الأنبوبية حتى تكتمل الصورة.

كذلك، وفي سبيل عرض هذا الموضوع بشكل متدرج استنادا إلى المعادلة (2.3)، سيتم أولا اشتقاق معادلات حفظ الكتلة ولكل نوع من أنواع المفاعلات الثلاثة المذكورة آنفا وبصورة متتالية، يلي ذلك معادلات حفظ الطاقة لهذه المفاعلات، وليُختتم هذا الفصل بمعادلة حفظ الزخم الخاصة بالمفاعل الأنبوبي، حيث يمكن من خلال هذا العرض المتدرج التعامل مع معادلة ميزان الكتلة وتطبيقاتها بشكل منفرد بالنسبة لهذه المفاعلات بهدف المقارنة فيما بينها؛ أي إمكانية التعامل مع الحالات التي لا تتغير فيها درجة الحرارة والضغط مثلا داخل المفاعل وبالتالي لا تتطلب معادلة حفظ الطاقة ومعادلة حفظ الزخم، ومن ثم التدرج بإضافة معادلة

حفظ الطاقة لمعالجة الحالات التي تتغير فيها درجة الحرارة ويبقى الضغط ثابتاً. وبطبيعة الحال، يمكن في نهاية المطاف إضافة معادلة حفظ الزخم إذا كان هناك ضرورة لذلك.

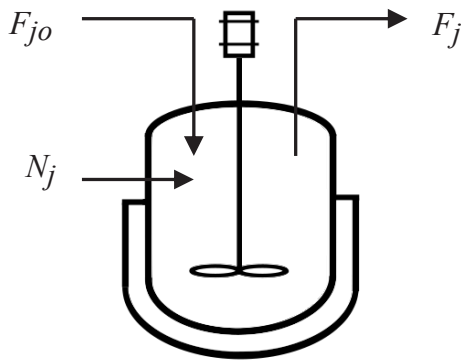
2.3 معادلة حفظ الكتلة (ميزان الكتلة)

لاشتقاق معادلة حفظ الكتلة (ميزان الكتلة) الخاصة بكل نوع من المفاعلات المذكورة آنفاً، يمكن التطبيق في المعادلة العامة (2.3) بالنسبة لأي مادة j من المواد الضالعة في التفاعل الداخلة إلى المفاعل من خلال الحد (in)، وبالنسبة للمواد الخارجة منه من خلال الحد (out)، وبوحدات الكتلة لكل وحدة زمن (mass per unit time)؛ (كجم/ساعة على سبيل المثال). كذلك الأمر بالنسبة للمواد المتراكمة داخل المفاعل من خلال الحد ($acc.$) وبوحدات الكتلة؛ (كجم مثلاً)، ومن ثم صياغة المعادلة (2.3) في الصورة التالية:-

$$(A-3.3) \quad \left\{ \left(\frac{(mass)_j}{per\ unit\ time} \right)_{in} - \left(\frac{(mass)_j}{per\ unit\ time} \right)_{out} \right\}_{\Delta V} \cdot \Delta t = \left\{ (mass)_j \Big|_{t+\Delta t} - (mass)_j \Big|_t \right\}_{\Delta V}$$

وفي هذا الصدد، سيتم تطبيق هذه المعادلة العامة في حالة المفاعل الخزاني الدفقي المثالي أولاً، ثم المفاعل الدفقي المثالي ثانياً، وأخيراً المفاعل الأنبوبي المثالي. كذلك، من الجدير بالملاحظة هنا أن ميزان الكتلة وفق المعادلة (A-3.3) هو ميزان كتلة جزئي وليس كلي؛ بمعنى أنه ميزان كتلة يتعلق بأي مادة (j) ضالعة في التفاعل.

1.2.3 المفاعل الخزاني الدفقي المثالي



حجم المفاعل V

الشكل (2.3) ميزان الكتلة للمفاعل الخزاني الدفقي المثالي

بالنسبة للمفاعل الخزاني الدفقي المثالي الموضح بالشكل (2.3)، سنفترض أن هناك مجموعة من التفاعلات الجارية داخله، وأن عددها يساوي R . كما سنفترض أن F_j و F_{jo} هما على التوالي معدل التدفق الداخل إلى المفاعل ومعدل التدفق الخارج من المفاعل (مول/زمن) بالنسبة للمادة j ، وأن N_j هي كمية المادة j الموجودة داخل المفاعل في أي لحظة زمنية (مول)، وأن M_j هو الوزن الجزيئي للمادة j ، وأن V هو حجم المفاعل.

وحيث إن المفاعل الخزاني الدفقي المثالي، وكما سبق توضيحه، يعني أن تركيز المواد ودرجة الحرارة في أي لحظة زمنية لا تتغير مع تغير الموضع داخل المفاعل؛ فإن ذلك يعني أيضا إمكانية استبدال ΔV بكامل حجم المفاعل V . كذلك، فإن تعريف معدل التفاعل على أساس أنه في حالة الظهور؛ أي $(r_j)_{app}$ ، سيسمح بإدراج المادة z ضمن الكميات الداخلة للمفاعل أي ضمن الحد (in) (سواء أكانت مُستهلكة أو مُنتجة بالتفاعل). وبالتالي فإن تطبيق المعادلة (3.3 - A) على هذا المفاعل مع الأخذ في الاعتبار الوحدات الموضحة سابقا سيؤدي إلى الصيغة الأساسية التالية:-

$$(4.3) \quad \left\{ F_{jo} M_j - F_j M_j + (r_j)_{app} M_j V \right\}_V \cdot \Delta t = \left\{ N_j M_j \Big|_{t+\Delta t} - N_j M_j \Big|_t \right\}_V$$

$$\frac{\text{mol mass}}{\text{time mol}} \quad \frac{\text{mol mass}}{\text{volume.time mol}} \quad \text{volume time} \quad \frac{\text{mol mass}}{\text{mol}}$$

وبالقسمة على M_j و Δt وأخذ النهاية عندما تؤول Δt إلى الصفر، فإن هذه المعادلة ستصبح:-

$$F_{jo} - F_j + (r_j)_{app} V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{N_j \Big|_{t+\Delta t} - N_j \Big|_t}{\Delta t}$$

وبتطبيق التعريف الرياضي للمشتقة الأولى على الطرف الأيمن من هذه المعادلة، ستكون النتيجة:-

$$(5.3) \quad F_{jo} - F_j + (r_j)_{app} V = \frac{dN_j}{dt}$$

ومن الواضح أنها معادلة تفاضلية عادية (ODE)، وأنها تعبر عن العلاقة بين كل من F_j و F_{jo} تحت ظروف عدم الاستقرار. وبطبيعة الحال، ستتفاوت صعوبة حل هذه المعادلة بحسب درجة تعقيد معادلة معدل التفاعل الجزئي للمادة z ؛ أي $(r_j)_{app}$. أما في حالة تشغيل المفاعل تحت ظروف مستقرة، فإن حد التراكم سيكون صفرا؛ أي أن:-

$$\frac{dN_j}{dt} = 0$$

ومن ثم، يمكن تبسيط المعادلة (5.3) لتصبح معادلة جبرية كما يلي:-

$$(6.3) \quad F_{jo} - F_j + (r_j)_{app} V = 0$$

الجدير بالذكر أن المعادلة (6.3) تعتبر معادلة التصميم الأساسية للمفاعل الخزاني الدفقي المثالي، والسبب في ذلك هو أن الظروف المعتادة لتشغيل هذا المفاعل هي الظروف المستقرة. وعليه، بالنسبة لهذا المفاعل، يكاد استخدام المعادلة (5.3) أن يقتصر على الدراسات المتعلقة بحالات بدء التشغيل (startup) أو حالات إنهاء التشغيل (shutdown). كذلك، ولكون المعادلة

(6.3) معادلة جبرية عوضا عن معادلة تفاضلية، فإن ذلك يجعل مهمة التصميم نسبيا أكثر يسرا، كما أن الصيغة التالية من هذه المعادلة تعد الأكثر ملاءمة لحساب حجم المفاعل:-

$$(7.3) \quad V = \frac{F_j - F_{jo}}{(r_j)_{app}}$$

أما إذا كان الهدف هو حساب معدل التفاعل؛ على سبيل المثال استنادا إلى بيانات مستقاة من تجارب عملية تستهدف إيجاد معادلة معدل التفاعل، فبالإمكان صياغة المعادلة (6.3) في الصورة التالية التي تعتبر أكثر ملاءمة لهذا الغرض:-

$$(8.3) \quad (r_j)_{app} = \frac{F_j - F_{jo}}{V}$$

من الجدير بالذكر هنا أن المعادلات السابقة تعتبر معادلات عامة من حيث كونها صالحة للتطبيق سواء أكان المفاعل الخزاني الدفقي المثالي ثابت الحجم أو متغير الحجم، مع ضرورة التأكيد هنا على أن المقصود بثبات أو تغير الحجم ليس حجم المفاعل نفسه وإنما حجم الخليط المتفاعل داخله؛ أي كثافته. كذلك، سواء أكانت كثافة الخليط المتفاعل ثابتة أو متغيرة، فبالإمكان صياغة المعادلة (7.3) بدلالة التركيز C_j ومعدل التدفق الحجمي Q (لتر / دقيقة مثلا) وذلك باستخدام العلاقة التي تربطهما بمعدل التدفق المولي F_j ، والتي يمكن تطبيقها عند مدخل ومخرج المفاعل على النحو التالي:-

$$\text{عند المدخل: } F_{jo} = Q_o C_{jo} \quad , \quad \text{وعند المخرج: } F_j = Q C_j$$

حيث: Q_o هي معدل التدفق الحجمي عند مدخل المفاعل، و Q هي معدل التدفق الحجمي عند مخرجه. وبالتعويض بهاتين العلاقتين في المعادلة (7.3)، فإنها ستصبح:-

$$V = \frac{Q C_j - Q_o C_{jo}}{(r_j)_{app}}$$

وبطبيعة الحال، يتطلب تطبيق هذه المعادلة في الحالات التي يتغير فيها حجم خليط التفاعل معرفة كيفية تغير معدل التدفق الحجمي نتيجة التفاعل؛ أي معرفة العلاقة بين Q و Q_o . أما في الحالات التي يبقي فيها حجم خليط التفاعل دون تغير، فذلك يعني أن $Q_o = Q$. وبذلك يمكن وضع المعادلة السابقة في الصورة التالية:-

$$(9.3) \quad V = \frac{Q_o (C_j - C_{jo})}{(r_j)_{app}}$$

وبالقسمة على Q_o ، فإن المعادلة (9.3) ستصبح على النحو التالي:-

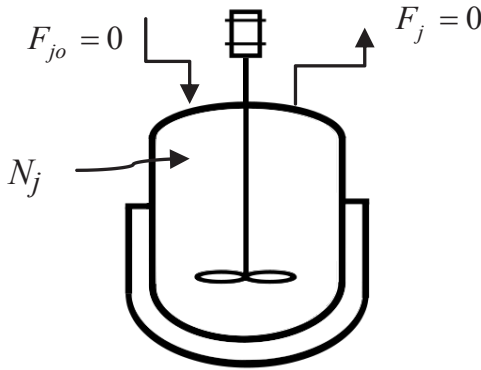
$$(10.3) \quad \frac{V}{Q_0} = \frac{(C_j - C_{j0})}{(r_j)_{app}}$$

حيث يطلق على المقدار (V / Q_0) مصطلح الزمن الحيزي (space time)، ويرمز له عادة بالرمز τ ، وتعريفه أنه: "الزمن المستغرق لمعالجة حجم مفاعل واحد من المادة أو المواد المغذية للمفاعل مقيساً عند ظروف محددة". وعليه، يمكن صياغة المعادلة (10.3) بدلالة الزمن الحيزي على النحو التالي:-

$$(11.3) \quad \tau = \frac{(C_j - C_{j0})}{(r_j)_{app}}$$

الجدير بالملاحظة هنا أن التطبيق في المعادلات السابقة يتطلب أن تكون معادلة معدل التفاعل أو $(r_j)_{app}$ مصاغة إما بدلالة معدل التدفق المولي F_j أو بدلالة التركيز C_j بحسب الحالة قيد الدراسة، مع الأخذ في الاعتبار أن قيم F_j أو C_j داخل المفاعل لأي مادة z هي نفسها المتواجدة بالمجرى الخارج من المفاعل وذلك لكون هذا المفاعل مثالي المزج.

2.2.3 المفاعل الدفعي المثالي



$V =$ حجم المفاعل

الشكل (3.3) ميزان الكتلة للمفاعل الدفعي المثالي

يمكن اعتبار المفاعل الدفعي المثالي على أنه حالة خاصة من المفاعل الخزانى الدفعي المثالي وذلك على أساس أنه نظام مغلق؛ أي من دون وجود تدفق مستمر؛ سواء إلى داخل المفاعل ($F_{j0} = 0$) أو إلى خارجه ($F_j = 0$)، وذلك كما هو موضح بالشكل (3.3)، وهو ما يعني أن المعادلة (5.3) ستصبح:-

$$0 - 0 + (r_j)_{app} V = \frac{dN_j}{dt}$$

وبالتالي، ستكون المعادلة الخاصة بالمفاعل الدفعي المثالي كما يلي:-

$$(12.3) \quad \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = (r_j)_{app}$$

**الصفحات 121-138 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الفصل الرابع

حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة

1.4 مقدمة

كما ورد بإيجاز في الفصل الأول، يعتبر موضوع حركية التفاعلات الكيميائية من أهم فروع علم الكيمياء التطبيقية، حيث إنه يُعنى بالدرجة الأولى بتحديد السرعة أو بتعبير أدق المعدل الذي تتم به التفاعلات الكيميائية؛ أي بقياسات التغير الكمي للمواد الضالعة في تلك التفاعلات خلال فترة زمنية محددة أو بعبارة أخرى؛ بقياس معدلات التفاعلات الكيميائية. ولذلك، تتميز معالجة هذا الفرع التطبيقي من فروع علم الكيمياء للتحويلات أو التغيرات الكيميائية عن معالجة الديناميكا الحرارية التي تهتم فقط بمدى تلك التحويلات أو التغيرات بغض النظر عن الزمن المستغرق لحدوثها. هذا التميز بالذات هو الذي يعطي مجال حركية التفاعلات الكيميائية أهميته التطبيقية ودوره الكبير في مجال الهندسة الكيميائية بصفة عامة وهندسة التفاعلات الكيميائية بصفة خاصة، وذلك باعتبار أن الهندسة الكيميائية هي المجال الذي تتبلور فيه نتائج التجارب المعملية المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية لتصبح واقعا ملموسا يتمثل في مصانع كيميائية وبتروكيميائية على المستوى التجاري، وهو ما يجعل من موضوع حركية التفاعلات الكيميائية قاسما مشتركا بين مجالي الكيمياء والهندسة الكيميائية.

كذلك، وبالإضافة إلى القياسات المتعلقة بمعدلات التفاعلات الكيميائية، يهتم فرع حركية التفاعلات الكيميائية بتفسير تلك القياسات من خلال دراسة الكيفية التي تحدث بها التفاعلات الكيميائية على المستوى الجزيئي وبما يتفق مع تلك القياسات؛ وبعبارة أخرى هو معني بإيجاد المراحل أو الخطوات أو بتعبير أشمل "آليات التفاعل" (reaction mechanisms). وبالرغم من أن هذا الموضوع يعتبر من خصوصيات حركية التفاعلات الكيميائية، إلا أن الخوض في تفسير آليات التفاعل قد أصبح أيضا من الجوانب التي تدخل إلى حد ما في إطار اهتمامات الهندسة الكيميائية وتحديدا في مجال هندسة التفاعلات الكيميائية.

وعليه، وكما سبق التطرق إليه في الفصل الأول أيضا، يعتبر علم حركية التفاعلات الكيميائية علما تجريبييا قياسيا بالدرجة الأولى خصوصا عندما يتعلق الأمر بتصميم المفاعلات الكيميائية على نطاق تجاري؛ وذلك بالرغم من وجود جانب نظري هام خاص به. ويرجع السبب وراء ذلك في الأساس إلى أن تقديرات معدل التفاعل المستندة على الجانب النظري المتمثل أساسا في نظرية "التصادم" ونظرية "الحالة الانتقالية" لا تتفق في العموم مع التقديرات المبنية على القياسات التجريبية. وفيما عدا بعض الحالات المحدودة والبسيطة جدا، فقد وُجد أن تقديرات معدل التفاعل المبنية على النظريتين السالف ذكرهما تختلف اختلافا كبيرا مع التقديرات التي تستند إلى القياسات التجريبية، بحيث من النادر جدا أن تختلف التقديرات النظرية مع القياسات التجريبية بنسبة 100%، لأنها في الغالب تختلف أضعافا مضاعفة قد تصل أحيانا إلى 10^6 أضعافا أو حتى أكثر [18,3].

وبالتالي، وحتى بالنسبة لأبسط التفاعلات الكيميائية، يظل تحديد دالة معدل التفاعل وفق التعريف الوارد بالمعادلة (24.1) من الأمور التي لا يمكن حسمها إلا عن طريق التجارب والقياسات المختبرية. ولهذا، من الناحية العملية لا يمكن الاعتماد في تصميم المفاعلات الكيميائية إلا على النتائج المبنية على القياسات الدقيقة للعوامل المختلفة المؤثرة في معدل التفاعل وفي مقدمتها الضغط ودرجة الحرارة وتركيز المواد الضالعة في التفاعل بالنسبة للتفاعلات المتجانسة، وذلك بالإضافة إلى عوامل أخرى مرتبطة بتأثير ظواهر الانتقال بين الأطوار المختلفة في حالة التفاعلات غير المتجانسة كتأثير معدل انتقال المادة بين الأطوار على معدل التفاعل على سبيل المثال لا الحصر.

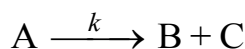
من أجل ذلك، وبغرض الإلمام، ولو بشكل موجز، بأهم المفاهيم والأساليب المستخدمة في إيجاد صيغ معدل التفاعل لمختلف التفاعلات الكيميائية والتي سيتم التعويض بها في معادلات حفظ الكتلة والطاقة التي تم اشتقاقها في الفصل الثالث، سيتم في هذا الفصل استعراض بعض الموضوعات المتعلقة بالحركية الكيميائية للتفاعلات المتجانسة وفي مقدمتها طرق تحليل البيانات المستقاة مختبريا والتي تستهدف إيجاد معدل التفاعل لهذا النوع من التفاعلات، بينما سيتم تناول الحركية الكيميائية للتفاعلات غير المتجانسة في الفصل الثامن، مع التنويه بأنه قد تم التعرض في الفصل الأول لبعض المفاهيم الأساسية الضرورية لتتبع الموضوعات التي سيتم تناولها في الأقسام التالية من هذا الفصل؛ مثل أنواع التفاعلات، والصيغ التمثيلية لها، والمعادلات الكمية، وطرق حساب تقدم التفاعل، ومعدل التفاعل الكلي، ودرجة التفاعل، ومعدل التفاعل الجزئي، وغيرها، والتي قد يستلزم الأمر العودة إليها من حين إلى آخر.

2.4 آلية التفاعل

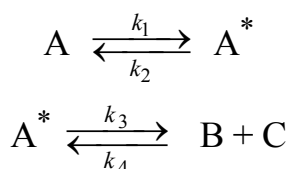
قبل الشروع في تناول بعض المفاهيم والأساليب المستخدمة في إيجاد صيغ معدل التفاعل، سيكون من المفيد في هذا المقام تناول موضوع "آلية التفاعل" بشيء من التفصيل. ففي الفصل

الأول، تم التعرض بشكل موجز للفرق بين التفاعلات الأولية وغير الأولية، وتم توضيح أن التفاعل يكون غير أولي في حالة عدم وجود تطابق بين القوى المرفوع لها تركيز المواد الضالعة في التفاعل في معادلة معدل التفاعل مع المعاملات الكمية لتلك المواد الواردة بالمعادلة الكمية للتفاعل، وهو ما يعني أن التفاعل لا يتم وفق صيغة المعادلة الكمية الخاصة به، وإنما من خلال آلية مختلفة تتكون من خطوتين أو أكثر؛ كل خطوة منها عبارة عن تفاعل أولي يتم وفق معادلته الكمية. وحيث إن العديد من التفاعلات تعتبر غير أولية، فذلك يعني عدم إمكانية تطبيق قانون فعل الكتلة بشكل مباشر على مثل هذه التفاعلات؛ أي عدم إمكانية استخدام المعاملات الموجودة بالمعادلة الكمية للتفاعل في هذا القانون، ويستلزم بالتالي البحث في مسألة آلية التفاعل المحتملة التي يمكن من خلالها تفسير معادلة معدل التفاعل.

وبناء عليه، يمكن تفسير معادلة معدل التفاعل غير الأولي بافتراض أن التفاعل يحدث عبر عدة خطوات، وأن كل خطوة منها عبارة عن تفاعل أولي له معدله الخاص به حيث يطلق على مجموع الخطوات المفترضة "آلية التفاعل" (reaction mechanism). كما يفترض أن آلية التفاعل تشتمل على وجود مواد وسيطة كالجذور الحرة مثلا (free radicals) أو الأيونات (ions)، أو غيرهما، وأن هذه المواد الوسيطة لا يمكن قياسها بسبب ضآلة كمياتها، وأن ما يقاس أو يلاحظ فعليا هو المواد المتفاعلة والمواد الناتجة فقط فيما يبدو ظاهريا بأنه تفاعل يتم في خطوة واحدة تتمثل في المعادلة الكمية للتفاعل. فعلى سبيل المثال، لو أن التفاعل التالي:-



كان غير أولي، فقد يُفسر ذلك من خلال الآلية التالية المتكونة من خطوات أولية:-



حيث A^* مادة وسيطة. وبناء على هذه الآلية، وباستخدام معدلات التفاعل الخاصة بخطواتها المفترضة يمكن التوصل إلى معادلة لمعدل التفاعل الكلي من خلال:-

(1) تطبيق قانون فعل الكتلة لإيجاد معدل التفاعل لكل خطوة من الخطوات الأولية المفترضة في آلية التفاعل؛ أي بالتطبيق في المعادلة (27.1)، وكذلك التطبيق في المعادلة (30.1) لإيجاد معدل التفاعل الجزئي لأي مادة مشاركة في تلك الخطوات.

(2) استخدام أحد المفهومين التاليين:-

• مفهوم "الخطوة الحاكمة في معدل التفاعل" (rate controlling step) الذي يفترض أن تكون إحدى خطوات آلية التفاعل أبطأ كثيرا من غيرها بحيث يمكن اعتبار معدل التفاعل

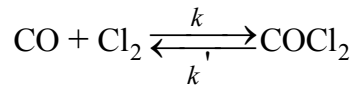
مساويا لمعدل تفاعل هذه الخطوة، وأن تكون معدلات تفاعل بقية الخطوات كبيرة نسبيا بالمقارنة مع معدل الخطوة الأبطأ ولذلك فإنها جميعا ستكون في حالة توازن كيميائي؛ أي أن يكون معدل تفاعل كل منها مساويا للصفر.

• مفهوم "مقاربة الحالة المستقرة" (steady state approximation) الذي يفترض أن يكون معدل التغير في تركيز المواد الوسيطة ضئيلا جدا لدرجة أنه يكاد يساوي صفرا وذلك بسبب تواجد هذه المواد بكميات متناهية في الصغر؛ أي افتراض أن معدلات تكوينها أو اختفائها يساوي صفرا ($r^* = 0$)، ومن ثم استخدامها في إيجاد معدل التفاعل.

المثالان التاليان يوضحان كيفية التوصل إلى معادلة معدل التفاعل من خلال افتراض آلية معينة وتطبيق هذين المفهومين.

مثال (1.4) مفهوم "الخطوة الحاكمة في معدل التفاعل"

ينتج الفوسيجين (COCl_2) من الكلور وأول أكسيد الكربون وفق المعادلة الكمية التالية:-



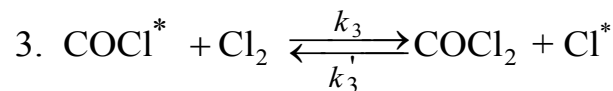
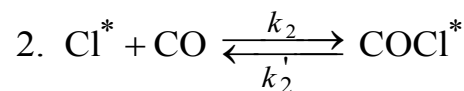
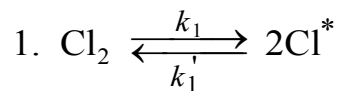
فلو أن هذا التفاعل كان أوليا، لكانت معادلة معدل التفاعل على النحو التالي:-

$$r = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2} - k' C_{\text{COCl}_2}$$

إلا أن التجارب والدراسات المعملية بينت بأن هذا التفاعل غير أولي، وبأن المعادلة الأنسب لمعدل التفاعل هي:-

$$r = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2} - k' C_{\text{COCl}_2} C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

عليه، باستخدام مفهوم "الخطوة الحاكمة في معدل التفاعل"، المطلوب اثبات أن آلية التفاعل التالية تفسر معدل التفاعل المبني على الدراسات المعملية وذلك بافتراض أن الخطوة الثالثة هي الأبطأ:-



بافتراض أن الخطوة الثالثة هي الأبطأ وأن الخطوتين الأولى والثانية في حالة توازن، فذلك يعني أن معدل التفاعل العام يساوي معدل التفاعل للخطوة الثالثة؛ أي أن:-

$$(1) \quad r = r_3 = k_3 C_{\text{COCl}^*} C_{\text{Cl}_2} - k_3' C_{\text{COCl}_2} C_{\text{Cl}^*}$$

وأن معدل تفاعل الخطوتين الأولى والثانية أيضا يساوي صفرا؛ أي أن: $r_1 = 0$ و $r_2 = 0$. وبالتالي، ستكون معادلة معدل تفاعل كل منهما على النحو التالي:-

$$(2) \quad r_1 = k_1 C_{\text{Cl}_2} - k_1' C_{\text{Cl}^*}^2 = 0$$

$$(3) \quad r_2 = k_2 C_{\text{Cl}^*} C_{\text{CO}} - k_2' C_{\text{COCl}^*} = 0$$

وبالتأمل في هذه المعادلات يتبين بأنه يمكن التخلص من تركيز المادتين الوسيptتين Cl^* و COCl^* الموجودتين في المعادلة (1) وذلك باستخدام المعادلتين (2) و (3)، حيث يمكن من المعادلة (2) الحصول على تركيز Cl^* كما يلي:-

$$(4) \quad C_{\text{Cl}^*} = \left\{ (k_1 / k_1') C_{\text{Cl}_2} \right\}^{1/2} = \left\{ K_1 C_{\text{Cl}_2} \right\}^{1/2}$$

ومن المعادلة (3) يمكن الحصول على تركيز COCl^* أيضا كما يلي:-

$$C_{\text{COCl}^*} = (k_2 / k_2') C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}^*} = K_2 C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}^*}$$

وبالتعويض في هذه المعادلة عن Cl^* من المعادلة (4)، ستكون نتيجة ذلك:-

$$(5) \quad C_{\text{COCl}^*} = K_2 K_1^{1/2} C_{\text{Cl}_2}^{1/2} C_{\text{CO}}$$

وبالتعويض بالمعادلتين (4) و (5) عن كل من C_{Cl^*} و C_{COCl^*} في المعادلة (1)، فإنها ستصبح كما يلي:-

$$r = r_3 = k_3 K_2 K_1^{1/2} C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2} - k_3' K_1^{1/2} C_{\text{COCl}_2} C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

وبتجميع ثوابت هذه المعادلة على النحو التالي:-

$$k = k_3 K_2 K_1^{1/2} \quad , \quad k' = k_3' K_1^{1/2}$$

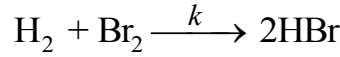
فإن المعادلة (1) ستصبح:-

$$r = k C_{CO} C_{Cl_2}^{3/2} - k' C_{COCl_2} C_{Cl_2}^{1/2}$$

ومن ثم، من الجلي أن الآلية المفترضة تفسر معدل التفاعل المستنبط من التجارب العملية.

مثال (2.4) مفهوم مقاربة الحالة المستقرة

يعتبر تفاعل إنتاج بروميد الهيدروجين من البرومين والهيدروجين من الأمثلة الكلاسيكية، فهو تفاعل يبدو للوهلة الأولى كأنه أولي بالنظر إلى معادلته الكمية وهي:-



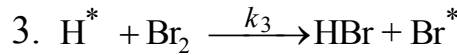
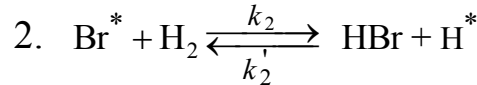
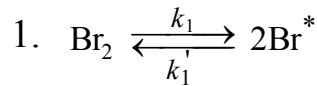
فلو أنه كان كذلك، لكنت معادلة معدل التفاعل كما يلي:-

$$r_{HBr} = k C_{H_2} C_{Br_2}$$

غير أن التجارب العملية بينت أن هذا التفاعل غير أولي، وأن معادلة معدل التفاعل الأكثر توافقاً مع القياسات المخبرية كانت على النحو التالي:-

$$(I) \quad r_{HBr} = \frac{K' C_{H_2} (C_{Br_2})^{1/2}}{K'' + C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

وأنة يمكن التوصل إلى هذه المعادلة من خلال افتراض آلية التفاعل التالية:-



وعليه، المطلوب اثبات أن بإمكان هذه الآلية تفسير معادلة معدل التفاعل كما هو مبين بالمعادلة (I) وذلك باستخدام مفهوم "مقاربة الحالة المستقرة".

الحل:-

حيث إن خطوات هذه الآلية أولية، فبالإمكان صياغة معدل تفاعل كل منها كما يلي:-

$$r_1 = k_1 C_{\text{Br}_2} - k_1' C_{\text{Br}}^2$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{Br}}^* C_{\text{H}_2} - k_2' C_{\text{HBr}} C_{\text{H}}^*$$

$$r_3 = k_3 C_{\text{H}}^* C_{\text{Br}_2}$$

وباستخدام المعادلة (30.1) مع تطبيق مفهوم "مقاربة الحالة المستقرة"، يمكن صياغة معادلات معدل التفاعل الجزئي لكل من HBr و Br* و H* على النحو التالي:-

$$(II) \quad r_{\text{HBr}} = r_2 + r_3 = (k_2 C_{\text{Br}}^* C_{\text{H}_2} - k_2' C_{\text{HBr}} C_{\text{H}}^*) + k_3 C_{\text{H}}^* C_{\text{Br}_2}$$

$$(III) \quad \begin{aligned} r_{\text{Br}}^* &= 2r_1 - r_2 + r_3 = 0 \\ &= 2(k_1 C_{\text{Br}_2} - k_1' C_{\text{Br}}^2) - (k_2 C_{\text{Br}}^* C_{\text{H}_2} - k_2' C_{\text{HBr}} C_{\text{H}}^*) + k_3 C_{\text{H}}^* C_{\text{Br}_2} = 0 \end{aligned}$$

$$(IV) \quad r_{\text{H}}^* = r_2 - r_3 = (k_2 C_{\text{Br}}^* C_{\text{H}_2} - k_2' C_{\text{HBr}} C_{\text{H}}^*) - k_3 C_{\text{H}}^* C_{\text{Br}_2} = 0$$

حيث من الجلي من المعادلة (IV) أن $r_2 = r_3$. وبالتالي، يمكن من المعادلة (III) تبين أن:-

$$2(k_1 C_{\text{Br}_2} - k_1' C_{\text{Br}}^2) = 0 \quad \Rightarrow \quad C_{\text{Br}}^* = (k_1 / k_1')^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}$$

كما سيتبين من المعادلة (IV) أن:-

$$C_{\text{H}}^* = (k_2 C_{\text{Br}}^* C_{\text{H}_2}) / (k_2' C_{\text{HBr}} + k_3 C_{\text{Br}_2})$$

وبالتعويض عن C_{Br}^* الموجودة في هذه المعادلة بتلك الموجودة بالمعادلة السابقة لها، فإن:-

$$C_{\text{H}}^* = [k_2 (k_1 / k_1')^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2} C_{\text{H}_2}] / (k_2' C_{\text{HBr}} + k_3 C_{\text{Br}_2})$$

وبالتعويض عن كل من C_{H}^* و C_{Br}^* في المعادلة (II) فإنها ستصبح كما يلي:-

$$\begin{aligned} r_{\text{HBr}} &= k_2 (k_1 / k_1')^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2} C_{\text{H}_2} - k_2' C_{\text{HBr}} \frac{k_2 (k_1 / k_1')^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2} C_{\text{H}_2}}{(k_2' C_{\text{HBr}} + k_3 C_{\text{Br}_2})} \\ &\quad + k_3 C_{\text{Br}_2} \frac{k_2 (k_1 / k_1')^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2} C_{\text{H}_2}}{(k_2' C_{\text{HBr}} + k_3 C_{\text{Br}_2})} \end{aligned}$$

كما يمكن معالجة هذه المعادلة جبرياً بحيث يتم وضعها في الصورة المبسطة التالية:-

**الصفحات 146-176 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

وبمقارنة هذه القيمة مع القيمة التجريبية يتبين بأنهما متطابقتان إلى حد كبير، وبالتالي التفاعل الثاني هو الآخر من الدرجة الأولى. ومن ثم، يمكن التعامل مع هذين التفاعلين على أنهما تفاعلين متعاقبين غير عكوسين من الدرجة الأولى.

(iii) تفاعلات متعددة مركبة (متوازية + متعاقبة)

في ختام هذا القسم المخصص للتفاعلات المتعددة واستنادا إلى ما سبق بيانه، فمن الجلي أن التعامل مع التفاعلات المتعددة المركبة التي تشتمل على تفاعلات متوازية و متعاقبة في أن واحد سيكون أكثر تعقيدا، وأنه سيتطلب بذل قدر مناسب من الجهد والوقت في إجراء التجارب والحصول على بيانات التغير في تركيز المواد الضالعة في التفاعل مع الزمن، وأن الخطوة الأولى تتمثل دائما في تحديد ما إذا كان التفاعلات غير عكوسة قبل النظر في كونها من الدرجة الأولى أو الدرجة الثانية أو غير ذلك، وأن الاعتماد على أسلوب المحاولة والخطأ هو شيء أساسي في دراسة مثل هذا النوع من التفاعلات.

كذلك، لا بد من التأكيد على أن التعامل مع حالات أخرى أكثر تعقيدا يمكن أن يتم بنفس الأسلوب ولكن المعالجة الرياضية ستكون بطبيعة الحال أكثر تعقيدا هي الأخرى، وبالتالي قد لا تكون الحلول بالطرق التحليلية دائما في المتناول ولا بد في الكثير من الحالات من اللجوء إلى الحلول العددية. بناء عليه، وكما سبق ذكره بالنسبة للتفاعلات المتوازية و المتعاقبة، قد لا تكون الطريقة التكاملية هي الخيار المناسب لدراسة مثل هذه الحالات التي تشتمل على تفاعلات مركبة، وقد يكون من الأنسب استخدام الطريقة التفاضلية التي سيتم تناولها في القسم (2.4.4). وفي نفس السياق، قد لا يكون استخدام المفاعل الدفعي هو الأنسب لدراسة حركية التفاعلات المركبة، وسيكون من الأجدى في مثل هذه الحالات استخدام أحد أنواع المفاعلات الدفقية كالمفاعل الخزاني الدفقي المثالي، والمفاعل الأنبوبي المثالي، أو غيرهما من المفاعلات الدفقية المناسبة.

ثانيا) تفاعلات عكوسة

(I) تفاعلات عكوسة من الدرجة الأولى

لعل أبسط تفاعلات الدرجة الأولى العكوسة تلك التي تشتمل على مادة واحدة متفاعلة ومادة واحدة ناتجة كالتفاعل التالي مثلا:-



وبافتراض أن هذا التفاعل يتم في مفاعل دُفعي ثابت الحجم وثابت درجة الحرارة أيضا، فإن معادلة ميزان الكتلة ستكون:-

$$(39.4) \quad \frac{dC_A}{dt} = (r_A)_{app} = -r = -(k_1 C_A - k_2 C_B)$$

وحيث إن :-

$$C_A = C_{A0} - C_{A0} X_A$$

$$C_B = C_{B0} + C_{B0} X_B = C_{B0} + C_{A0} X_A$$

$$dC_A = -C_{A0} dX_A \quad \text{وأن:-}$$

فإن التعويض بهذه المقادير في المعادلة (39.4) مع استخدام العلاقة $(M = C_{B0} / C_{A0})$ سيقود إلى المعادلة التفاضلية التالية:-

$$(40.4) \quad \frac{dX_A}{dt} = [k_1 (1 - X_A) - k_2 (M + X_A)]$$

وحيث إن $\frac{dX_A}{dt} = 0$ عند نقطة التوازن الكيميائي، فإن المعادلة (40.4) ستحدد العلاقة بين معامل التوازن K_C ونسبة التحول عند نقطة التوازن الكيميائي X_{Ae} وذلك كما يلي:-

$$(41.4) \quad K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(M + X_{Ae})}{(1 - X_{Ae})}$$

$$(42.4) \quad k_2 = k_1 \frac{(1 - X_{Ae})}{(M + X_{Ae})} \quad \text{ومن ثم فإن:-}$$

وبالتعويض عن k_2 في المعادلة (40.4) فإن هذه المعادلة ستصبح:-

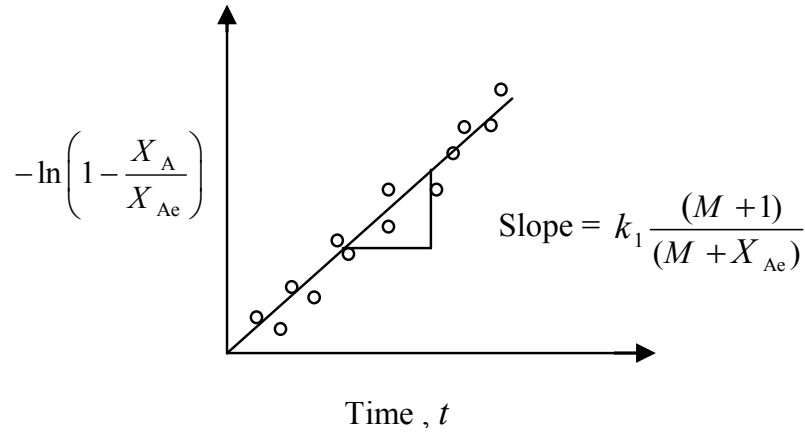
$$(43.4) \quad \frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1 (M + 1)}{M + X_{Ae}} (X_A - X_{Ae})$$

وبفصل المتغيرين وإتمام عملية التكامل، ستكون النتيجة كما يلي:-

$$(44.4) \quad -\ln \left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right) = \frac{(M + 1)}{(M + X_{Ae})} k_1 t = -\ln \left(\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} \right)$$

ومن الواضح أن رسم هذه المعادلة بيانياً بدلالة نسبة التحول سيعطي بالنسبة لهذا التفاعل خطأً مستقيماً على النحو المبين بالشكل (8.4)، وأن ميل هذا المستقيم يساوي $k_1 \frac{(M + 1)}{(M + X_{Ae})}$

وبالتالي يمكن استناداً إلى هذه العلاقة حساب k_1 .



الشكل (8.4) الطريقة التكاملية لتفاعل عكوس من الدرجة الأولى

مثال (9.4) تفاعل عكوس من الدرجة الأولى

أُجري التفاعل $A \longrightarrow B$ في الحالة السائلة في مفاعل دُفعي ثابت الحجم عند درجة حرارة ثابتة، وقد كانت النتائج المتحصل عليها لتركيز المادة A مع تقدم التفاعل على النحو التالي:-

$t, \text{ min}$	0	36	65	100	160	∞
$C_A, \text{ mol/l}$	20	15	12	10	8	5

فإذا كان تركيز المادة B في بداية التفاعل يساوي صفراً، فأوجد معادلة معدل هذا التفاعل.

الحل:-

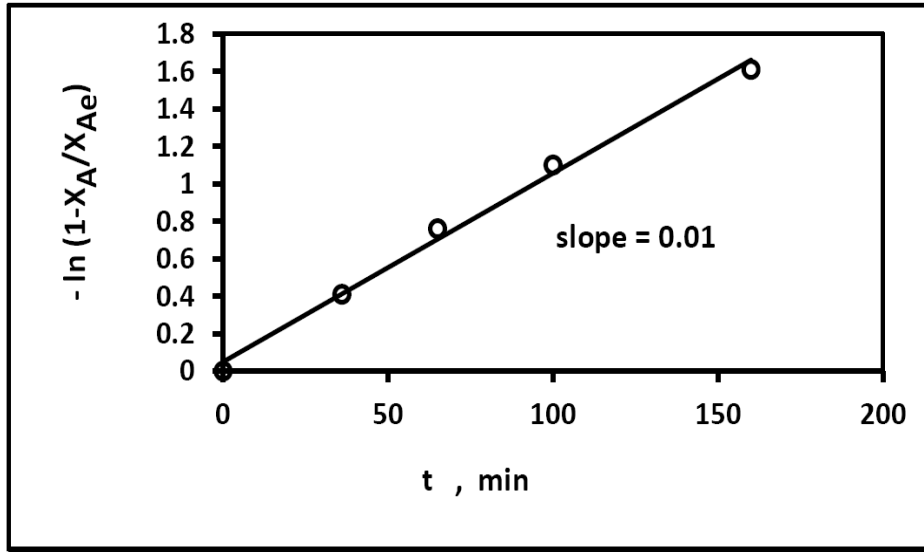
من الواضح من البيانات الواردة بالجدول السابق (من الرمز ∞ أو ما لانهاية) أن هذا التفاعل عكوس لأن المادة A لا تتفاعل بالكامل مهما أتيح للتفاعل من وقت، وأن الأمر يتطلب بالإضافة الى تحديد درجة التفاعل إيجاد ثابتي معدل التفاعل k_1 و k_2 . كذلك، من الواضح من هذه البيانات أن نسبة التحول عند نقطة التوازن الكيميائي لهذا التفاعل ستكون:-

$$X_{Ae} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0}} = \frac{20 - 5}{20} = 0.75$$

كذلك، من المعادلة الكمية للتفاعل، يمكن البدء بافتراض أن هذا التفاعل من الدرجة الأولى واختبار ذلك من خلال التطبيق في المعادلة (44.4) التي ستقود إلى النتائج التالية:-

$t, \text{ min}$	0	36	65	100	160	∞
X_A	0	0.25	0.40	0.50	0.60	0.75
$-\ln [1-(X_A / X_{Ae})]$	0	0.41	0.76	1.10	1.61	

وباستخدام هذه النتائج، يمكن اختبار صلاحية المعادلة (44.4) بطريقة الرسم وذلك كما هو موضح بالشكل التالي:-



الشكل (9.4) اختبار درجة التفاعل ($n = 1$)

ومن هذا الشكل يبدو جليا أن البيانات تقع بشكل جيد على خط مستقيم، وبالتالي يمكن اعتبار أن افتراض التفاعل من الدرجة الأولى صحيح. أيضا من هذا الشكل يتبين أن ميل المستقيم يساوي 0.01 تقريبا. وعليه، يمكن حساب k_1 على النحو التالي:-

$$k_1 \frac{M+1}{M+X_{Ae}} = k_1 \frac{0+1}{0+0.75} = 0.01$$

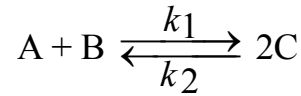
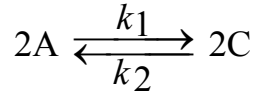
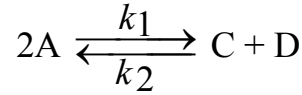
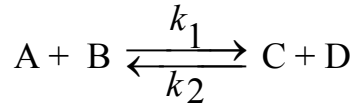
$$k_1 = 0.0075 \quad \text{ومن ثم، فإن:-}$$

وبذلك، يمكن حساب k_2 من المعادلة (42.4) والحصول على النتيجة التالية:-

$$k_2 = 0.0075 \frac{1-0.75}{0+0.75} = 0.0025$$

وعليه، معادلة معدل هذا التفاعل ستكون:- $r = 0.0075 C_A - 0.0025 C_B$

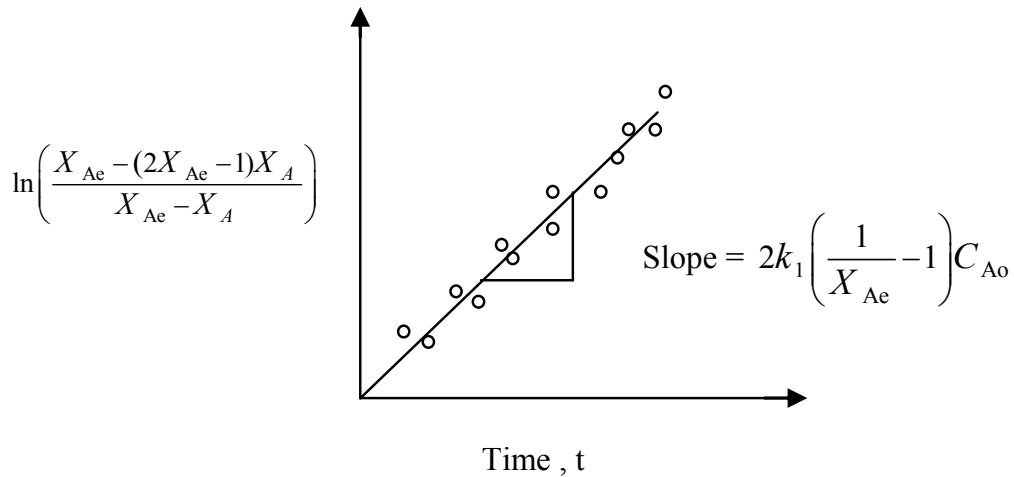
في هذه الحالة، هناك عدة احتمالات للتفاعلات ثنائية الجزيئية لعل أهمها وأكثرها شيوعاً:-



وبافتراض أن $C_{A0} = C_{B0}$ ، و $C_{C0} = C_{D0} = 0$ ، وإتباع نفس الأسلوب المستخدم في حالة تفاعل عكوس من الدرجة الأولى؛ أي بالتعويض في معادلة ميزان الكتلة وإجراء عملية التكامل المطلوبة لكل تفاعل من هذه التفاعلات، فإن النتيجة ستكون واحدة وذلك كما يلي:-

$$(45.4) \quad \ln\left(\frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A}\right) = 2k_1\left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1\right)C_{A0} t$$

حيث من الواضح من هذه المعادلة أن العلاقة بين X_A و t علاقة خطية وأن رسم هذه المعادلة بيانياً سيعطي خطاً مستقيماً وذلك كما هو موضح بالشكل (10.4).

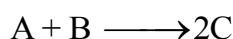


الشكل (10.4) الطريقة التكاملية لتفاعل عكوس من الدرجة الثانية

وعليه، يمكن حساب k_1 من ميل هذا المستقيم الذي يساوي المقدار $[2k_1(1/X_{Ae} - 1)C_{A0}]$.

مثال (10.4) تفاعل عكوس من الدرجة الثانية

أجري التفاعل التالي:-



في الحالة السائلة في مفاعل دُفعي ثابت الحجم عند درجة حرارة ثابتة بحيث كان تركيز كل من A و B في بداية التفاعل 5.5 مولات/لتر بينما كان تركيز المادة C يساوي صفراً، وكانت النتائج المتحصل عليها على النحو التالي:-

$t, \text{ min}$	0	48	96	162	212	318	410	∞
$C_C, \text{ mol/l}$	0	1.38	2.75	3.81	4.45	5.15	5.42	5.80

أوجد المعادلة الكاملة لمعدل هذا التفاعل.

الحل:-

من الواضح من البيانات الواردة بالجدول السابق أن هذا التفاعل عكوس، وأن الأمر يتطلب بالإضافة إلى تحديد درجة التفاعل إيجاد ثابتي معدل التفاعل k_1 و k_2 .

كذلك، من الواضح من المعادلة الكمية للتفاعل ومن البيانات الواردة بالجدول السابق أن تركيز المادة A عند نقطة التوازن الكيميائي سيكون:-

$$C_{Ae} = C_{A0} - \frac{C_{Ce}}{2} = 5.5 - \frac{5.8}{2} = 2.6$$

وهو ما يعني أن نسبة التحول للمادة A عند نقطة التوازن الكيميائي ستكون:-

$$X_{Ae} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0}} = \frac{5.5 - 2.6}{5.5} = 0.5273$$

كذلك، واستناداً إلى المعادلة الكمية للتفاعل، يمكن البدء بافتراض أن هذا التفاعل العكوس من الدرجة الثانية واختبار هذا الافتراض من خلال التطبيق في المعادلة (45.4).

وحيث إن المعادلة (45.4) مصاغة بدلالة نسبة التحول، فسيكون من المناسب إعادة صياغة البيانات الأساسية لتكون بدلالة X_A و X_{Ae} وذلك على النحو التالي:-

**الصفحات 183-208 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الفصل الخامس

المفاعل الدفعي المثالي

1.5 مقدمة

يتميز المفاعل الدفعي المثالي، وكما سبق ذكره في الفصل الأول، بأنه من أبسط أنواع المفاعلات من حيث كونه نظاما مغلقا يشتمل على خلط لتقليب ومزج محتويات المفاعل بشكل يضمن تماثل التركيز ودرجة الحرارة في أي موضع بداخله، وبأن تشغيله يتم بوضع كمية محددة من المواد المتفاعلة تشكل دفعة (batch) واحدة بداخله توطئة لبدء التفاعل، وبعد انتهاء المدة المحددة للتفاعل يتم تفريغ النواتج والمواد المتبقية بهدف فصلها وتنقيتها، ثم تعاد الكرّة من جديد بالتعامل مع دفعة أخرى بعد إتمام عمليات التنظيف والتعبئة والتهيئة اللازمة. ولذلك، يرتبط حجم الدفعة (batch volume) إلى حد كبير بكمية المواد المستخدمة وحجمها في بداية التفاعل. كذلك، وبشكل عام، يُستخدم المفاعل الدفعي في الغالب لإجراء التفاعلات المتجانسة التي تتم في الطور السائل؛ وتحديدًا في الحالات التي تتميز بصغر كمية الإنتاج، وكذلك في الحالات التي تتميز بالحاجة إلى استخدام نفس المفاعل لإنتاج مواد مختلفة، ولكنه قد يستخدم أحيانًا لإجراء بعض التفاعلات غير المتجانسة. وفي المقابل، فإن من أبرز عيوب هذا المفاعل صعوبة التحكم في جودة الإنتاج، وارتفاع التكاليف نتيجة العمالة الإضافية اللازمة للقيام بعمليات المناولة والتجهيز والتشغيل وذلك بالمقارنة مع المفاعلات الدفعية.

أما بخصوص كيفية تصميم هذا المفاعل، فقد تم التمهيد لذلك في الفصل الثالث باشتقاق معادلتَي ميزان الكتلة وميزان الطاقة الخاصتين به. كما تم في الفصل الرابع تناول بعض الأمثلة المتعلقة بكيفية استخدام معادلة ميزان الكتلة للمفاعل الدفعي وذلك في إطار تطبيق الطريقة التكاملية لإيجاد معادلة معدل التفاعل لعدة أنواع من التفاعلات المتجانسة التي تتم عند درجة حرارة ثابتة. واستنادًا إلى ذلك، سيتم في هذا الفصل تناول كيفية تطبيق معادلتَي ميزان الكتلة و ميزان الطاقة في تصميم الحالات المختلفة التي يمكن على أساسها تشغيل هذا المفاعل. وحيث إن ذلك يعتمد على طبيعة التفاعلات وأيضا على أنماط التشغيل الحرارية المستخدمة، فسيتم القيام بذلك وفق الحالتين التاليتين:-

- التشغيل عند درجة حرارة ثابتة.
- التشغيل عند درجة حرارة متغيرة.

وفي الحالتين، سيقصر التطبيق على التفاعلات المتجانسة على النحو التالي:-

- التفاعلات المنفردة.
- التفاعلات المتعددة.

2.5 معادلات التصميم الأساسية

1.2.5 معادلات ميزان الكتلة

في الفصل الثالث، تم اشتقاق ميزان الكتلة الجزئي للمفاعل الدفعي المثالي، وقد كان ذلك على أساس أنه يمثل حالة خاصة من المعادلة العامة للمفاعل الخزاني الدفعي المثالي (CSTR) عند تشغيله كنظام مغلق؛ أي من دون وجود تدفق منه أو إليه طيلة مدة التفاعل. وبناء عليه، فقد كانت معادلة التصميم الأساسية للمفاعل الدفعي على النحو التالي:-

$$(12.3) \quad \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = (r_j)_{app}$$

وهي معادلة عامة صالحة للتطبيق سواء أكان المفاعل الدفعي متغير الحجم أو ثابت الحجم مع التذكير هنا بأن المقصود بتغير الحجم ليس حجم المفاعل نفسه وإنما حجم الخليط المتفاعل داخله؛ وبعبارة أخرى تغير كثافة الخليط المتفاعل. وعليه كما جاء في الفصل الثالث، إذا كان الحجم ثابتاً، فبالإمكان إعادة صياغة المعادلة (12.3) بدلالة التركيز C_j بدلا من كمية المادة N_j كمتغير غير مستقل وذلك على النحو التالي:-

$$(13.3) \quad \frac{dC_j}{dt} = (r_j)_{app}$$

الجدير بالملاحظة هنا أن استخدام المعادلتين (12.3) و (13.3) غير مقيد بعدد التفاعلات الجارية داخل المفاعل، فسواء أكان هناك تفاعل منفرد أو تفاعلات متعددة، فالتطبيق في الحالتين يمكن أن يتم بشكل عام بصياغة معادلة تفاضلية عادية (ODE) لكل مادة (j) ضالعة في التفاعل أو التفاعلات الجارية وذلك بحسب الحالة قيد الدراسة. فعلى سبيل المثال، في حال إجراء التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، ستكون النتيجة منظومة (system) من المعادلات التفاضلية العادية (ODE's) (إما بدلالة N_j أو C_j)، وسيعتمد عدد المعادلات على عدد المواد الضالعة في التفاعل. وبطبيعة الحال، فإن حل هذه المنظومة رياضياً (تحليلياً أو عددياً) سيعتمد بدوره على درجة تعقيد حركية التفاعل أو التفاعلات الجارية وذلك بحسب الحالة قيد الدراسة.

**الصفحات 211-270 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الفصل السادس

المفاعل الأنبوبي المثالي

1.6 مقدمة

كما سبق التنويه عنه في الفصل الأول، يُعد المفاعل الأنبوبي المثالي من أبسط أنواع المفاعلات الأنبوبية لكونه يمثل حالة مثالية بالنسبة للتدفق المار من خلاله يطلق عليها حالة التدفق الكتلي (plug flow) أو اختصارا (PF)، ومن ثم فقد أصبح يطلق على هذا المفاعل مصطلح مفاعل التدفق الكتلي أو اختصارا (PFR). هذه الحالة المثالية من التدفق تقتضي بأن يكون هناك تخليط أو مزج تام في الاتجاه القطري (radial) للمفاعل عند موضع ما على طول المفاعل؛ أي عند موضع ما في الاتجاه المحوري (axial)، وهو ما يعني أن تركيز المادة C_j أو معدل تدفقها المولي F_j لا يعتمدان على موقعهما على امتداد قطر المفاعل؛ أي على الموقع r وإنما فقط على موقعهما على امتداد طول المفاعل Z ؛ أي على المتغير Z فقط. كذلك الحال بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط داخل المفاعل، حيث ينسحب عليهما ما ينسحب على التركيز وعلى معدل التدفق المولي.

كما تقتضي هذه الحالة المثالية من التدفق أيضا عدم وجود أي مزج أو انتشار (dispersion) بين عناصر المائع في اتجاه التدفق Z في موضع ما على طول المفاعل؛ أي في الاتجاه المحوري، سواء أكان التشغيل مستقرا (steady state) أو غير مستقر؛ بمعنى أنه لا يوجد مزج أو تخليط بين عناصر المائع المتواجدة في موضع ما على طول المفاعل وبين عناصر المائع السابقة لها (أمامها) أو اللاحقة بها (خلفها). وعليه، وكما جاء في الفصل الثالث بالنسبة للمفاعل الأنبوبي كتلي التدفق، هناك بصفة عامة حالتان:-

(1) حالة التشغيل غير المستقر، وفيها:-

$$F_j = f(Z, t) \quad , \quad C_j = f(Z, t) \quad , \quad T = f(Z, t)$$

(2) حالة التشغيل المستقر، حيث: $\frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial t} = 0$ ، ومن ثم فإن:-

$$F_j = f(Z) , \quad C_j = f(Z) , \quad T = f(Z)$$

كذلك، وكما جاء في الفصل الثالث، يُستخدم المفاعل الأنبوبي بصفة عامة لإجراء التفاعلات الغازية سواء المتجانسة أو غير المتجانسة، وهو بصفة خاصة شائع الاستخدام في حالة التفاعلات غير المتجانسة المحفزة بمحفزات صلبة حيث يُعد المفاعل الأنبوبي ذو الطبقة الثابتة من أهم المفاعلات المستخدمة في الصناعات الكيماوية والبتروكيماوية وأكثرها شيوعاً.

أما فيما يتعلق بتصميم هذا المفاعل، فقد تم التمهيد لذلك في الفصل الثالث باشتقاق معادلتين ميزان الكتلة وميزان الطاقة الخاصتين به واللتين تستخدمان في العادة لتصميم حالات التشغيل المستقر باعتبارها الحالة الاعتيادية للتشغيل. وبناء عليه، سيتم في هذا الفصل تناول الأساليب المتبعة لتطبيق هاتين المعادلتين في تصميم مثل هذه الحالات التي ستختلف باختلاف التفاعلات ذاتها، وأيضاً باختلاف أنماط التشغيل الحرارية التي يمكن استخدامها وذلك تماماً كما تم بالنسبة للمفاعل الدفعي. وبطبيعة الحال، في الحالات التي قد يكون لتغير الضغط تأثير هام (كما هو الحال في بعض المفاعلات الأنبوبية)، يمكن إضافة معادلة حفظ الزخم أو هبوط الضغط لحساب تأثير تغير الضغط داخل المفاعل على أدائه. وبالنظر لتشابه هذه الحالات رياضياً، وإلى حد كبير، مع تلك التي تم تناولها في حالة المفاعل الدفعي، سيتم اتباع نفس المنهجية المستخدمة في الفصل الخامس وذلك بالتطرق أولاً لحالة التشغيل عند درجة حرارة ثابتة متبوعة بحالة التشغيل عند درجة حرارة متغيرة. كذلك، سيقصر التطبيق في الحالتين على التفاعلات المتجانسة، وعلى كونها إما تفاعلات منفردة أو تفاعلات متعددة.

2.6 معادلات التصميم الأساسية

1.2.6 معادلات ميزان الكتلة

في الفصل الثالث، تم اشتقاق ميزان الكتلة للمفاعل الأنبوبي المثالي (PFR) على أساس أن التغير في التركيز داخل المفاعل لأي مادة z يعتمد فقط على التغير في الزمن t وأن التغير في معدل التدفق F_j يعتمد فقط على الموضع في الاتجاه المحوري Z . وبالتالي، فقد كانت صياغة معادلة التصميم الأساسية للمفاعل الأنبوبي المثالي بدلالة كل من الزمن وطول المفاعل كمتغيرين مستقلين على أساس حالة التشغيل غير المستقر (unsteady state) كما يلي:-

$$(16.3) \quad -\frac{1}{S} \frac{\partial F_j}{\partial Z} + (r_j)_{app} = \frac{\partial C_j}{\partial t}$$

أما في حالة التشغيل المستقر، وهي الحالة الاعتيادية للتشغيل، فإن $\frac{\partial C_j}{\partial t} = 0$ ، وبذلك أصبحت المعادلة السابقة على النحو التالي:-

$$(17.3) \quad \frac{1}{S} \frac{dF_j}{dZ} = (r_j)_{app}$$

وهي معادلة التصميم الأساسية بدلالة طول المفاعل. وحيث إن $dV = S dZ$ ، فقد تم أيضا صياغة هذه المعادلة بدلالة حجم المفاعل كمتغير مستقل لتصبح كما يلي:-

$$(18.3) \quad \frac{dF_j}{dV} = (r_j)_{app}$$

الجدير بالذكر هنا أن استخدام المعادلتين (17.3) و (18.3) غير مقيد بعدد التفاعلات الجارية داخل المفاعل. فسواء أكان هناك تفاعل منفرد أو تفاعلات متعددة، ففي الحالتين يمكن التطبيق بشكل عام بصياغة معادلة تفاضلية عادية لكل مادة z ضالعة في التفاعل أو في التفاعلات الجارية وذلك بحسب الحالة قيد الدراسة. فمثلا، في حال إجراء التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، ستكون النتيجة منظومة من المعادلات التفاضلية العادية التي سيتفاوت عددها بحسب عدد المواد الضالعة في التفاعل (أو التفاعلات). وبطبيعة الحال، سيعتمد حل هذه المنظومة (سواء تحليليا أو عدديا) على درجة التعقيد للحالة قيد الدراسة.

إضافة إلى ما سبق، وكحالة خاصة عند التعامل مع تفاعل منفرد، يمكن استخدام نسبة التحول X_j بدلا من معدل التدفق المولي F_j في المعادلتين (17.3) و (18.3) وذلك باستخدام المعادلة الكمية التالية لمادة متفاعلة z باعتبارها تناظر المعادلة (15.4) المطبقة في حالة المفاعل الدفعي في حال استبدال الكمية N_j بالتدفق المولي F_j :-

$$F_j = F_{jo} - F_{jo} X_j$$

وحيث إن $dF_j = -F_{jo} dX_j$ ، فستصبح المعادلتان (17.3) و (18.3) على النحو التالي:-

$$(1.6) \quad -F_{jo} \frac{dX_j}{dZ} = S (r_j)_{app}$$

$$(2.6) \quad -F_{jo} \frac{dX_j}{dV} = (r_j)_{app}$$

الجدير بالذكر هنا أن المعادلات (17.3)، (18.3)، (1.6) و (2.6) تعتبر معادلات عامة من حيث كونها صالحة للتطبيق سواء كان التفاعل ثابت الحجم أو متغير الحجم. فإذا كان حجم

الصفحات 273-338 من الكتاب
محذوفة عن قصد

الفصل السابع

المفاعل الخزاني الدفقي المثالي

1.7 مقدمة

كما تم ذكره في الفصل الأول، المفاعل الخزاني الدفقي المقلب (CSTR) يشبه إلى حد كبير المفاعل الدفقي وذلك من حيث الشكل الهندسي والمكونات، ولكنه يتميز عنه بأنه نظام مفتوح يسمح بدخول المواد المتفاعلة إليه وخروج المواد الناتجة منه بشكل مستمر. كذلك، يتميز هذا المفاعل في العادة بتشغيله في حالة الاستقرار (steady state) تماما كما هو الحال بالنسبة للمفاعل الأنبوبي؛ بمعنى استقرار المتغيرات الأساسية داخله كالتركيز ودرجة الحرارة عند قيم ثابتة بغض النظر عن التغير في الزمن. كما يوصف هذا المفاعل بأنه مفاعل مثالي إذا كان للمتغيرات الأساسية كدرجة الحرارة أو التركيز أو غيرهما نفس القيم في أي موضع داخل حيز المفاعل في لحظة زمنية معينة وذلك نتيجة الكفاءة العالية لعملية المزج بفعل التحريك والتقليب المستمرين لمحتوياته، وهو ما يستتبع بالضرورة أن تكون لهذه المتغيرات نفس القيم عند مخرج المفاعل.

الجدير بالذكر هنا أن هذا المفاعل يُستخدم غالبا في إجراء تفاعلات السوائل بالنسبة للتفاعلات المتجانسة خصوصا في الحالات التي تتطلب تحكما كبيرا في درجة الحرارة، ولكنه يستخدم أيضا في حالة التفاعلات غير المتجانسة المشتملة على عدة أطوار (سائل - غاز - صلب). غير أن من أبرز المآخذ على هذا المفاعل الزيادة الملحوظة في الحجم المطلوب لتحقيق نسبة تحول معينة بالمقارنة مع المفاعل الأنبوبي خصوصا عندما تكون نسبة التحول المطلوب تحقيقها مرتفعة. ولهذا السبب، يتم في بعض الأحيان استخدام سلسلة متتابعة من المفاعلات الخزانية الدفقية (سلسلة تتكون في الغالب من مفاعلين إلى أربعة أو حتى خمسة مفاعلات) الأمر الذي يؤدي في كثير من الحالات إلى تخفيض الحجم اللازم لتحقيق نسبة تحول معينة بالمقارنة مع استخدام مفاعل واحد.

أما بالنسبة لتصميم هذا المفاعل، فقد تم اشتقاق المعادلات الأساسية الضرورية للقيام بذلك في الفصل الثالث، والتي تمثلت في معادلتَي ميزان الكتلة و ميزان الطاقة بصورهما المختلفة. وبناء عليه، سيتم في هذا الفصل تناول الأساليب المتبعة لتطبيق تلك المعادلات في تصميم الحالات التي على أساسها يمكن تشغيل المفاعل الخزاني الدفقي المثالي، والتي بدورها ستختلف باختلاف التفاعلات الجارية به، وستختلف أيضا باختلاف أنماط التشغيل الحرارية التي يمكن تبنيها واستخدامها.

وبالنظر لتشابه هذه الأنماط التشغيلية مع تلك التي تم تناولها بالنسبة للمفاعلين الدفقي والأنبوبي، وبغرض المقارنة كذلك، سيتم اتباع نفس المنهجية المستخدمة في الفصلين الخامس والسادس والمتمثلة في تناول حالة التشغيل عند درجة حرارة ثابتة أولا متبوعة بحالة التشغيل عند درجة حرارة متغيرة. وفي الحالتين، سيقصر التطبيق على التفاعلات المتجانسة حيث سيتم تناول التفاعلات المنفردة أولا قبل التعامل مع التفاعلات المتعددة.

2.7 معادلات التصميم الأساسية

1.2.7 معادلات ميزان الكتلة

تم في الفصل الثالث اشتقاق معادلة ميزان الكتلة للمفاعل الخزاني الدفقي المثالي في حالة التشغيل غير المستقر (unsteady state) والتي كانت لها الصيغة العامة التالية :-

$$(5.3) \quad \frac{dN_j}{dt} = F_{jo} - F_j + V (r_j)_{app}$$

أما في حالة التشغيل المستقر حيث: $\frac{dN_j}{dt} = 0$ ؛ وهي الحالة المعتادة لتشغيل المفاعل الخزاني الدفقي، فقد أخذت المعادلة (5.3) الصورة التالية:-

$$(6.3) \quad F_{jo} - F_j + V (r_j)_{app} = 0$$

وتعتبر المعادلة (6.3) معادلة التصميم الأساسية للمفاعل الخزاني الدفقي المثالي حيث تم إعادة صياغتها بما يتناسب مع إيجاد حجم المفاعل وتمييزه بالحرف (m) الذي يعنى ($mixed$) وذلك على النحو التالي:-

$$(7.3) \quad V_m = \frac{F_j - F_{jo}}{(r_j)_{app}}$$

**الصفحات 402-341 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

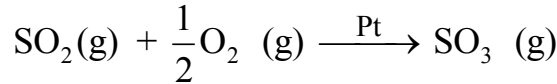
الفصل الثامن

حركية التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة

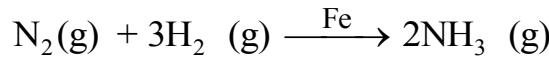
1.8 مقدمة

كما جاء بالفصل الأول، تشتمل التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة على وجود أكثر من طور (phase) واحد حيث تشتمل في الغالب على طورين من الأطوار المعتادة (سائل، غاز، صلب) ولكنها في بعض الأحيان قد تشتمل على هذه الأطوار الثلاثة مجتمعة. كذلك، وكما هو الحال بالنسبة للتفاعلات الكيميائية المتجانسة، يمكن أن تكون التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة مُحَفَزة أو غير مُحَفَزة، ولكنه في حالة التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة يعني أن أحد الأطوار يلعب دور المُحَفِّز وذلك كما في تفاعلات (مائع-صلب) التي يلعب الطور الصلب فيها دور المُحَفِّز، الأمر الذي يستوجب انتقال المادة أو المواد المتفاعلة من الطور المائع إلى سطح الطور الصلب حيث يحدث التفاعل. وفي هذا الصدد، يعد التفاعل التاليان من أبرز الأمثلة لمثل هذا النوع من التفاعلات:-

- أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت في وجود مُحَفِّز صلب هو البلاتين:-



- إنتاج الأمونيا في وجود مُحَفِّز صلب هو الحديد:-



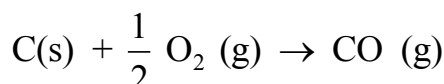
ومن الجلي هنا أن المائع هو الطور الغازي للمواد المشاركة أو الضالعة في هذين التفاعلين. كذلك، من الجدير بالذكر في هذا المقام أن الطور الغازي هو الأكثر شيوعا بالنسبة لتفاعلات

(مائع- صلب) المُحَفِّزَة وذلك بالنظر إلى درجات الحرارة المرتفعة الضرورية بالنسبة للعديد من هذه التفاعلات ذات الأهمية الاقتصادية والمستخدمه على نطاق تجاري واسع كما هو الحال بالنسبة للتفاعلين سالفين الذكر، وأيضاً كما هو الحال بالنسبة للعديد من التفاعلات الهامة المستخدمة في صناعة تكرير النفط مثل تفاعلات التكسير المُحَفِّز (catalytic cracking)، وتفاعلات التحسين المُحَفِّز (catalytic reforming)، وكذلك ما يعرف بتفاعلات الأزمره المُحَفِّزَة (catalytic isomerization)، وغيرها من التفاعلات المستخدمة في الصناعات النفطية والصناعات البتروكيمياوية [29,26,10,4].

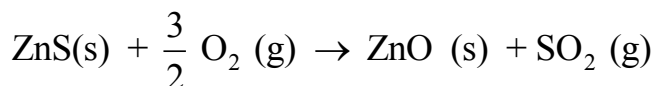
وبالرغم من أن تفاعلات (سائل- صلب) المُحَفِّزَة بواسطة الطور الصلب تعتبر محدودة نسبياً، إلا أن تفاعلات (غاز- سائل- صلب) التي يلعب فيها الطور الصلب دور المُحَفِّز تتمتع بأهمية خاصة في صناعة تكرير النفط وبعض الصناعات البتروكيميائية، وذلك مثل تفاعلات هدرجة (hydrogenation) السوائل، وتفاعلات أكسدة (oxidation) السوائل، وتفاعلات البلمرة (polymerization) مثل بلمرة الإيثيلين والبروبيلين؛ وهي تفاعلات تتميز بضرورة انتقال المواد المتفاعلة من الطور الغازي عبر الطور السائل للوصول إلى سطح الطور الصلب (المُحَفِّز) حيث يحدث التفاعل.

في مقابل ذلك، يمكن للتفاعلات غير المتجانسة والمشملة على طور صلب أن تكون غير مُحَفِّزَة، الأمر الذي يعني أن الطور الصلب في مثل هذه الحالات سيكون مشاركاً ومساهمياً فعلاً في التفاعل؛ أي أنه يُستهلك أثناء التفاعل. الأمثلة التالية توضح هذا النوع من التفاعلات:-

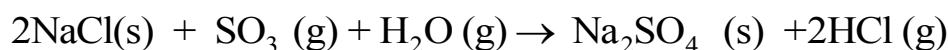
- احتراق الكربون الصلب الذي يتم وفق التفاعل التالي:-



- تنقية الخامات المعدنية من الشوائب مثل تنقية كبريتيد الزنك الصلب وفق التفاعل التالي:-



- إنتاج كلوريد الهيدروجين من ملح الطعام وفق التفاعل التالي:-



أما بالنسبة للتفاعلات غير المتجانسة التي تشتمل على موائع فقط (أي التي لا تشتمل على طور صلب)، فهي إما أن تكون تفاعلات (غاز- سائل) أو أن تكون تفاعلات مشتملة على طورين سائليين غير قابلين للامتزاج؛ أي (سائل- سائل)، وفي الحالتين يمكن أن تكون هذه

**الصفحات 405-443 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

نماذج أكثر بساطة. وفي هذا الصدد، تستدل هذه المدرسة في تبرير وجهة نظرها بأن العديد من التفاعلات التي تم دراستها باستخدام نماذج تجريبية تستند إلى طريقة (LHHW) يمكن التوصل فيها إلى نتائج مماثلة باستخدام نماذج تجريبية أكثر بساطة؛ على سبيل المثال لا الحصر باستخدام النماذج الأسية (power law models). كما تستشهد هذه المدرسة في ذلك بأن العديد من المفاعلات المستخدمة على نطاق تجاري قد تم تصميمها باستخدام مثل هذه النماذج المبسطة. وللاطلاع على المزيد حول وجهة النظر هذه، بالإمكان الرجوع إلى بعض المراجع وفي مقدمتها المرجع [18].

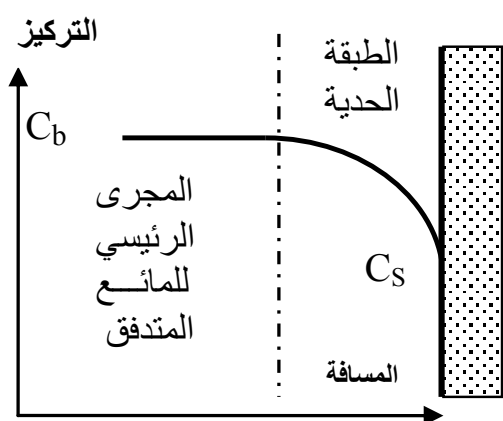
4) بناء على ما جاء في الفقرة السابقة، من الواضح أن أمام المهندس الكيميائي طريقا بديلا يمكن له أن يسلكه للحصول على صيغة مقبولة لمعادلة معدل التفاعل الموضعي r_f أو r_g عند المنطقة المحاذية لسطح المُحفِّز الصلب لاستخدامها في تصميم المفاعل إذا ما توفرت له البيانات التجريبية المناسبة، ومن ثم تجنب الطريق الأكثر تعقيدا والمتمثل في استخدام طريقة (LHHW) وما يستتبع ذلك من تعقيدات رياضية وإحصائية، وفي نفس الوقت تجنب الخوض في مسألة الحكم على الآلية المختارة من حيث كونها فعلية أم لا خصوصا إذا كانت الإمكانيات المتوفرة لا تسمح بذلك وكان الهدف الأساسي هو تصميم مفاعل عند نفس الظروف التي أجريت عندها التجارب. كذلك، وكما سيأتي بيانه لاحقا في هذا الفصل، قد يكون هذا الطريق البديل مناسباً عندما يتعلق الأمر بتحديد كفاءة أو فعالية المُحفِّزات المسامية الواقعة تحت تأثير انتقال الكتلة والحرارة. وبطبيعة الحال، ليس معنى هذا أن هذا الطريق البديل هو الأفضل، وإنما هو الأيسر فقط، مع احتمال أن يكون الأفضل في بعض الأحيان. وبالتالي على المهندس الكيميائي أن يضع طريقة (LHHW) دائما في اعتباره وذلك بالنظر إلى إمكانياتها المستقبلية الواعدة في تحقيق فهم أفضل للآليات التي تتم من خلالها التفاعلات المُحفَّزة بمواد صلبة، فهم قد يسمح يوما ما باستخدام النماذج المستندة إلى هذه الطريقة في ظروف أخرى غير الظروف المستعملة في التوصل إليها؛ أي إمكانية القيام بعملية استقراء (extrapolation) خارج نطاق البيانات المستخدمة في إيجاد تلك النماذج.

8.8 تأثير ظواهر الانتقال الخارجية

تم في القسم السابق بيان طريقة (LHHW) لإيجاد نماذج لحرورية تفاعلات (مائع- صلب) المُحفَّزة وكذلك الحاجة للمفاضلة بين النماذج المتنافسة بهدف اختيار نموذج من بينها. كما تم بيان أن النموذج الذي سيتم اختياره لا يمثل في الواقع الآلية الفعلية للتفاعل وإنما هو مجرد نموذج رياضي يتوافق مع البيانات المستقاة من التجارب المعملية. وبالرغم من هذا القصور، يمثل النموذج المختار مقاربة عملية لمعدل التفاعل الموضعي r_f بمحاذاة السطح الخارجي للمُحفِّز الذي افترض أنه أصلا غير مسامي؛ أي أنه يمثل معدل التفاعل تحت ظروف التركيز

ودرجة الحرارة السائدة بمحاذاة السطح الخارجي تماما؛ أي عند (C_S, T_S) ، وهي ظروف افترض أنها مساوية للظروف السائدة في المجرى الرئيسي للمائع المتدفق وذلك نتيجة افتراض انعدام أي مقاومة لانتقال الكتلة والطاقة (الحرارة) داخل الطبقة الحدية المحاذية للسطح؛ أي أن C_S تساوي C_b و T_S تساوي T_b .

عليه، عند استخدام مثل هذه النماذج التجريبية في تصميم المفاعلات غير المتجانسة مثل مفاعلات الطبقة الثابتة، فمن المهم التعويض في هذه النماذج عن (C, T) بقيم التركيز ودرجة الحرارة السائدة بمحاذاة سطح المُحَفِّز مباشرة؛ أي التعويض بقيم (C_S, T_S) . ولكن لأن هذه القيم السطحية قد لا تكون في العادة معلومة، وأن ما يتم قياسه في العادة هو (C_b, T_b) في المجرى الرئيسي (bulk) للمائع المتدفق عبر المفاعل، فسيصبح التطبيق العملي للنموذج مرهونا إما بقصر استخدامه على الحالات المتوافقة مع الحالة الافتراضية التي على أساسها تم اشتقاقه؛ وهي عدم وجود مقاومة خارجية لانتقال الكتلة والحرارة داخل الطبقة الحدية، وبالتالي التعويض في النموذج بقيم (C_b, T_b) مباشرة، وإما بتعميم استخدام النموذج ليشمل الحالات التي توجد فيها مقاومة خارجية لانتقال الكتلة والحرارة؛ أي الحالات التي تكون فيها $C_S \neq C_b$ ، $T_S \neq T_b$ ، وتستوجب تحديد قيم (C_S, T_S) استنادا إلى قيم (C_b, T_b) المعلومة.

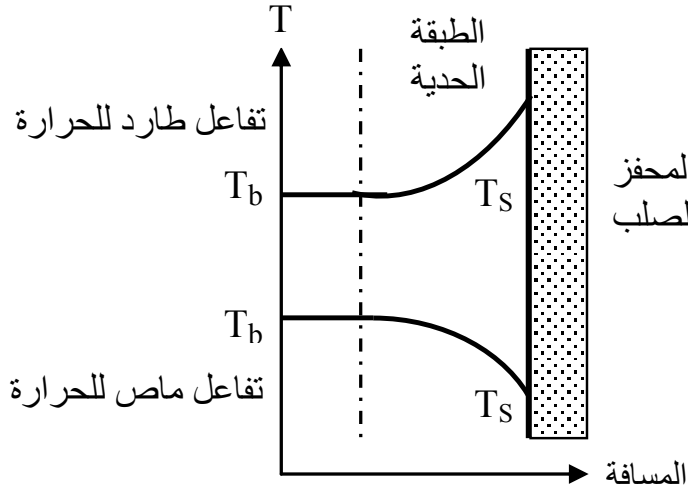


الشكل (12.8) انتقال الكتلة عبر الطبقة الحدية

الجدير بالذكر هنا أن الحالة الثانية تعتبر الأكثر شيوعا من الناحية العملية في حين أن الحالة الأولى تعتبر حالة خاصة تتطلب مفاعلات مصممة بعناية للقيام بذلك وهو ما يمكن أن يتحقق فقط في بعض المفاعلات التجريبية. وحيث إن الحالة الثانية تعتبر الأكثر شيوعا لأن معظم المفاعلات العاملة فعليا في الصناعة الكيميائية تعمل في ظروف تتميز بوجود قدر من

المقاومة لانتقال الكتلة ولانتقال الحرارة، فمن المهم التعرف على كيفية التعامل مع هذه الحالة، وهو الأمر الذي سيتم تناوله بافتراض أن التفاعل يتم على سطح حبيبية مُحَفِّز صلب غير مسامي، حيث يوضح الشكل (12.8) طبيعة العلاقة بين التركيز في المجرى الرئيسي للمائع المتدفق (C_b) والتركيز بمحاذاة السطح الصلب (C_s) بفعل وجود مقاومة لانتقال الكتلة عبر

الطبقة الحديدية والتي تجعل تركيز المادة المتفاعلة عند (أو بمحاذاة) السطح أقل من تركيزها خارج الطبقة الحديدية؛ أي داخل المجرى الرئيسي للمائع المتدفق.



الشكل (13.8) انتقال الحرارة عبر الطبقة الحديدية

كذلك، وبنفس المنطق، يوضح الشكل (13.8) العلاقة التي يمكن أن تنشأ بين درجة الحرارة في المجرى الرئيسي للمائع المتدفق T_b ، وبين درجة الحرارة بمحاذاة سطح المُحَفَر الصلب T_s وذلك بفعل وجود مقاومة لانتقال الحرارة عبر الطبقة الحديدية وذلك في حالة كون التفاعل طارداً للحرارة أو ماصاً للحرارة. ففي حالة كون

التفاعل ماصاً للحرارة، ستكون درجة الحرارة بمحاذاة السطح أقل من درجة الحرارة خارج الطبقة الحديدية؛ أي داخل المجرى الرئيسي للمائع المتدفق، بينما سيحدث العكس في حالة التفاعل الطارد للحرارة. وبطبيعة الحال، العلاقة بين C_b و C_s من جهة و T_b و T_s من جهة ثانية تحددها معاملات انتقال الكتلة وانتقال الحرارة بين المائع والسطح الصلب، وهذه بدورها تعتمد على معدل تدفق المائع وعلى الوضعية الفعلية التي تجمع المائع مع حبيبات المُحَفَر؛ أي على نوع المفاعل المستخدم. لذلك، ستختلف معاملات انتقال الكتلة وانتقال الحرارة في مفاعل الطبقة الثابتة عن المعاملات في مفاعل الطبقة المُمَيعة أو الطبقة المُعلقة أو الطبقة المُنقطة؛ وذلك على النحو الذي سيأتي بيانه في الأقسام الفرعية اللاحقة.

1.8.8 مفاعلات الطبقة الثابتة

تعد هذه المفاعلات من أهم المفاعلات الأنبوبية وأكثرها استخداماً وذلك في حالة تفاعلات (مائع- صلب) عموماً وتفاعلات (غاز- صلب) على وجه الخصوص، حيث يتدفق المائع خلال طبقة غير متحركة أي طبقة ثابتة (fixed bed) تتكون من حبيبات أو حبات من المُحَفَر الصلب. ولذلك، فهي تعتبر من أكثر المفاعلات دراسة وتحليلاً بالنسبة لتأثير انتقال الكتلة وانتقال الحرارة بين المجرى الرئيسي للمائع المتدفق وبين سطح المُحَفَر الصلب. فعلى سبيل المثال، لإيضاح طبيعة العلاقة بين C_b و C_s في هذا النوع من المفاعلات سنفترض إجراء التفاعل $A \xrightarrow{k} B$ على أساس أنه تفاعل غير عكوس من الدرجة الأولى يتم عند درجة

حرارة ثابتة. وبالتالي، وكما جاء بالقسم السابق، معدل التفاعل عند السطح أو معدل التفاعل الموضعي r_I سيكون بدلالة تركيز المادة A عند السطح أو C_S ؛ أي أن:-

$$(49.8) \quad r_I = r_S = k_S C_S$$

حيث k_S ثابت معدل التفاعل الموضعي. في مقابل ذلك، معدل التفاعل الملاحظ (observed) أو المعدل الظاهري؛ أي استناداً إلى ما هو ظاهر من الظروف السائدة في المجرى الرئيسي للمائع المتدفق؛ أي (bulk stream) والذي يرمز له بالرمز r_b ، سيكون بدلالة تركيز المادة A في هذا المجرى C_b ؛ أي أن:-

$$(50.8) \quad r_b = k_b C_b$$

حيث k_b ثابت معدل التفاعل الظاهري. وبالنظر إلى وجود مقاومة لانتقال الكتلة عبر الطبقة الحدية، فإن معدل انتقال الكتلة r_m للمادة A من المجرى الرئيسي للمائع المتدفق إلى السطح الصلب سيكون:-

$$(51.8) \quad r_m = k_m a_m (C_b - C_S)$$

حيث k_m معامل انتقال الكتلة بوحدة الطول لكل وحدة زمن، و a_m مساحة سطح المُحَفَز الصلب الخارجية المساهمة فعليا في انتقال الكتلة بوحدة المساحة لكل وحدة كتلة. الجدير بالذكر هنا أن قياس a_m في دراسات انتقال الكتلة في مفاعلات الطبقة الثابتة لا يتم عمليا بشكل مباشر لأن ما يتم قياسه في العادة هو المقدار $(k_m a_m)$ مجتمعاً. وفي الواقع، لا يمثل هذا الأمر أي مشكلة لأن كل ما هو ضروري لتحديد تأثير انتقال الكتلة هو المقدار $k_m a_m$. وبالتالي، لا توجد حاجة لتحديد a_m بشكل منفصل وذلك كما سيأتي بيانه لاحقاً. وعليه، عند الوصول إلى حالة الاستقرار، ستكون هذه المعدلات متساوية؛ أي أن:-

$$r_b = r_S = r_m$$

وباستخدام المعادلتين (49.8) و (51.8)، يمكن إيجاد C_S بدلالة C_b حيث إن:-

$$k_m a_m (C_b - C_S) = k_S C_S$$

وعليه، العلاقة بين C_b و C_S ستكون:-

$$(52.8) \quad C_S = \frac{k_m a_m}{k_m a_m + k_S} C_b$$

وبالتعويض بهذه المعادلة عن C_S في المعادلة (49.8) فإنها ستصبح:-

**الصفحات 448-478 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

أما بالنسبة لتأثير انتقال الحرارة في مفاعل الطبقة التنقيطية؛ أي تأثير الفروق في درجة الحرارة بين الغاز والسائل من جهة وبين السائل وسطح المُحَفِّز من جهة ثانية، فسيعتمد ذلك على طبيعة وظروف التفاعل. فعلى سبيل المثال، بالنسبة للعديد من التفاعلات المستخدمة على مستوى تجاري، يعتبر تركيز المواد المتفاعلة من الضالّة بحيث تكون الحرارة المصاحبة للتفاعل صغيرة بما يسمح بالتغاضي عن تأثيرها وبالتالي يصبح بالإمكان افتراض أن T_S تساوي T_b ؛ وذلك كما هو الحال في تفاعلات أكسدة بعض الملوثات ذات التركيز المنخفض أو في تفاعلات نزع الكبريت من الزيوت النفطية التي تحتوي على مركبات الكبريت بنسب ضئيلة نسبياً وذلك بواسطة الهيدروجين؛ أي (hydrodesulphurization).

9.8 تأثير ظواهر الانتقال الداخلية

تم في القسم (8.8) السابق توضيح العلاقة التي تربط معدل التفاعل الظاهري بمعدل التفاعل الموضوعي لمُحَفِّز صلب غير مسامي، وهي علاقة يلعب فيها كل من معدل انتقال الكتلة و معدل انتقال الحرارة عبر الطبقة الحدية الفاصلة بين السطح الخارجي لحبيبات المُحَفِّز الصلبة غير المسامية وبين المجرى الرئيسي للمائع دوراً أساسياً ومتفاوتاً وذلك بحسب الظروف المتعلقة بتدفق المائع حول تلك الحبيبات. كذلك، يتطلب الاستخدام الأمثل للمُحَفِّزات الصلبة أن تكون المساحة السطحية للمُحَفِّز لكل وحدة كتلة منه أكبر ما يمكن وهو أمر لا يتحقق عملياً إلا إذا كان المُحَفِّز مسامياً ذلك لأن السطح الخارجي لحبيبات المُحَفِّز غير المسامي لا يشكل إلا جزءاً ضئيلاً من المساحة السطحية المتوفرة بالمُحَفِّزات المسامية؛ وذلك كما سبق التعرض له في القسم (5.6.8).

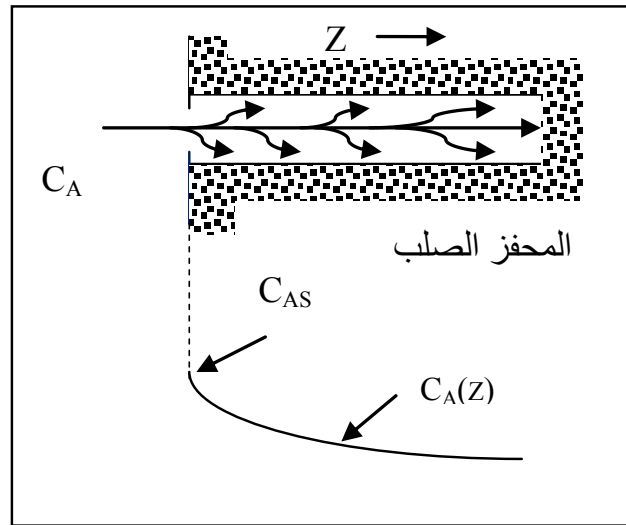
كذلك، وحتى يكون المُحَفِّز المسامي فعالاً، لا بد أن تتمكن الجزيئات المتفاعلة من الوصول إلى أكبر ما يمكن من المساحة السطحية الموجودة بداخله، أي أن تتمكن الجزيئات من تحقيق أكبر قدر من الانتشار داخل المسامات والتوغل في أعماقها، وهو ما يعتمد بدوره على مكونات المُحَفِّز وطرق تحضيره التي ستعكس في النهاية على طبيعة وحجم المسامات التي بداخله.

1.9.8 فعالية المُحَفِّزات المسامية

بناءً على ما سبق، فعالية الأسطح الداخلية للمُحَفِّزات المسامية في التأثير على مجريات التفاعل تعتمد أساساً على طبيعة ومستوى الانتشارية (diffusivity) داخل المسامات. فعلى سبيل المثال، في حالة وجود مقاومة كبيرة لانتشار المواد المتفاعلة داخل المسامات، سواء بسبب طبيعة المسامات نفسها أو بسبب التفاوت الكبير بين معدل التفاعل ومعدل الانتشار داخل المسامات أو كليهما، سيؤدي ذلك إلى اقتصار حدوث التفاعل عند السطح الخارجي للمُحَفِّز أو

ربما فقط الأسطح الداخلية القريبة جدا من فوهات المسامات بسبب عدم تمكن المواد المتفاعلة من التوغل عميقا داخل المسامات. إن حدوث مثل هذه الظاهرة يعني أن معظم السطح الداخلي لن يكون فعالا وستقتصر فعالية المُحَفِّز على السطح الخارجي والمناطق الداخلية القريبة منه؛ أي أن الفعالية ستكون ضئيلة جدا. وبطبيعة الحال، مثل هذه الحالة تتناقض تماما مع الهدف الذي من أجله يتم استخدام مُحَفِّزات مسامية، وبالتالي من المهم تجنب حدوثها.

في مقابل ذلك، إذا كانت هناك مقاومة ضئيلة جدا للانتشار داخل المسامات وكان حجم المسامات كبيرا نسبيا وبما يساعد على ولوج المواد المتفاعلة إليها والتعمق داخلها ومن ثم الوصول إلى معظم الأسطح الداخلية، فهذا يعني أن فعالية المُحَفِّز ستكون كبيرة بالمقارنة مع الحالة السابقة، وهو ما ينسجم تماما مع الغرض من وراء استخدام مُحَفِّزات مسامية، ويستدعي العمل على تحقيقه إلى أقصى حد ممكن. غير أن ما يتحقق في أغلب الحالات هو أن تكون فعالية المُحَفِّز حالة وسطا بين الحالتين السالف ذكرهما لأن ما يحدث في الواقع هو محصلة لعمليتين تتمان في نفس الوقت: عملية انتشار المواد المتفاعلة داخل المسامات من ناحية وعملية التفاعل ذاته من ناحية أخرى. ولهذا، سيتناقص تركيز المواد المتفاعلة بشكل تدريجي كلما ازداد تعمقها داخل المسامات بفعل الانتشارية من جهة وبتأثير التفاعل من جهة ثانية؛ وذلك كما هو موضح بالشكل التالي:-



الشكل (19.8) انتقال الكتلة خلال مسام الطور الصلب

ونتيجة لهذا التناقص التدريجي للتركيز، سيتفاوت معدل التفاعل بحسب الموضع داخل المسامات. فإذا كانت درجة حرارة الحبيبات المسامية المُحَفِّزة ثابتة، فهذا يعني أن معدل التفاعل عند أي موضع داخل المسامات سيكون أقل من معدل التفاعل عند السطح الخارجي. وبالتالي، متوسط معدل التفاعل داخل جميع المسامات؛ أي المعدل الفعلي للتفاعل لكامل الحبيبة، سيكون أقل من معدل التفاعل المحسوب باستخدام التركيز السائد عند السطح

الخارجي C_{AS} . كذلك، كلما كان الفرق بين هذين المعدلين ضئيلاً كلما ازدادت فعالية المُحَفِّز، وستتحقق أقصى فعالية إذا اقترب الفرق بينهما من الصفر؛ أي عندما يكون التركيز $C_A(Z)$ في أي موضع مساوياً للتركيز C_{AS} . ففي مثل هذه الحالة، سيكون بالإمكان الاكتفاء باستخدام التحاليل المبينة في القسم (8.8)؛ أي كما لو كان المُحَفِّز غير مسامي. أما إذا كان الوضع غير ذلك؛ أي في ظل وجود تناقص تدريجي في التركيز داخل المسامات، فلا يمكن الركون إلى تلك التحاليل ولا بد من تحاليل مختلفة تأخذ فعالية المُحَفِّز المسامي في الاعتبار وهو ما يمكن القيام به باستخدام ما أُصطلح على تسميته "معامل الفعالية" (effectiveness factor) وهو:-

$$(93.8) \quad \eta = \frac{r_p}{r_s}$$

حيث: η = معامل الفعالية

r_p = معدل التفاعل الفعلي لكامل الحبيبة أو الحبة المُحَفِّزة (متوسط التفاعل).

r_s = معدل التفاعل محسوباً عند ظروف السطح الخارجي للحبيبة أو الحبة المُحَفِّزة.

وبحسب ما سبق بيانه، فمن الواضح من هذه المعادلة أن قيم معامل الفعالية η ستتراوح ما بين صفر كحد أدنى وبين واحد كحد أقصى؛ أي أن $(0 \leq \eta \leq 1)$ وذلك شريطة أن تكون درجة حرارة الحبيبة أو الحبة المُحَفِّزة ثابتة. أما إذا كانت درجة الحرارة غير ثابتة، فقد وُجد أن الحد الأقصى لهذا المدى قد يفوق 1؛ وبالتحديد في الحالات التي يكون التفاعل فيها طارداً للحرارة وذلك كما سيأتي تفصيله لاحقاً في القسم (8.9.8) من هذا الفصل. وبطبيعة الحال، سيعتمد التغير في درجة الحرارة داخل الحبيبة أو الحبة المُحَفِّزة في هذه الحالة، وإلى حد كبير، على خاصية الموصلية الحرارية (thermal conductivity) للحبيبة أو الحبة المُحَفِّزة.

وحيث إن إيجاد r_s يمكن أن يتم بشكل مباشر وفق ما جاء بالقسم (7.8)، فإن حساب معامل الفعالية η باستخدام المعادلة (93.8) قد يكون أمراً مباشراً هو الآخر إذا كانت قيمة معدل التفاعل الفعلي r_p معلومة. ولكن، وكما سبق ذكره، إيجاد معدل التفاعل الفعلي r_p يتطلب معرفة الكيفية التي يتغير بها معدل التفاعل الموضعي r_I داخل الحبيبة أو الحبة المُحَفِّزة، وهو ما سيعتمد بدوره على التغير في كل من التركيز ودرجة الحرارة ما بين السطح الخارجي وبين مختلف المواقع المتواجدة بأعماق المُحَفِّز؛ أي أنه يتطلب معرفة:-

$$r_I = f(C, T)$$

عند أي موضع من المواضع داخل مسام الحبيبة أو الحبة المُحَفِّزة. وبالرغم من أن هذا الأمر ليس بالبسيط أو الهين، إلا أن افتراض توفر مثل هذه المعرفة سيجعل من إيجاد معدل التفاعل

الفعلي r_p أمراً ممكناً وذلك بإجراء عملية التكامل التالية بالنسبة للحجم الكلي للحبيبة أو الحبة المَحْفَزة V_p :-

$$(94.8) \quad r_p = \frac{1}{V_p} \int r (C, T) dV$$

وبافتراض أن درجة الحرارة داخل الحبيبة أو الحبة المَحْفَزة تظل ثابتة، فإن معدل التفاعل الفعلي سيعتمد على التغير في التركيز فقط وسيؤدي إلى تبسيط المعادلة (94.8) لتصبح:-

$$(95.8) \quad r_p = \frac{1}{V_p} \int r (C) dV$$

الجدير بالذكر هنا أن إيجاد معدل التفاعل الفعلي يمكن أن يتم بطريقة أخرى؛ طريقة تستند إلى أنه عند تحقق حالة الاستقرار (steady state) سيتساوى معدل التفاعل الفعلي r_p للحبيبة أو الحبة المَحْفَزة مع معدل انتشار المادة المتفاعلة داخل مسام الحبيبة أو الحبة المَحْفَزة محسوبا عند السطح الخارجي. وبالتالي، وبالإستناد إلى "قانون فيك" (Fick's law) الخاص بالانتشار، فإن:-

$$(96.8) \quad r_p = D \left. \frac{dC}{dZ} \right|_{Z=Z_S}$$

حيث: D معامل الانتشارية، و Z مسافة التوغل داخل المسامات، و Z_S البعد عند السطح الخارجي. كذلك، سواء تم اتباع طريقة التكامل وفق المعادلة (95.8) لإيجاد r_p أو طريقة حساب معدل الانتشار بحسب المعادلة (96.8)، فلا بد من توفر دالة تربط تغير التركيز بتغير الموضع داخل الحبيبة أو الحبة المَحْفَزة؛ أي: $C = f(Z)$ ، وهو الأمر الذي بدوره سيعتمد على طبيعة التفاعل وعلى الخواص الطبيعية للمَحْفَز خصوصا معامل الانتشارية D .

وبطبيعة الحال، إذا كانت درجة الحرارة غير ثابتة داخل الحبيبة أو الحبة المَحْفَزة، فسيعتمد معدل التفاعل الفعلي على التغير في كل من التركيز ودرجة الحرارة وذلك بحسب ما تنص عليه المعادلة (94.8). وبالتالي، سيتطلب الأمر أيضا توفر دالة تغير درجة الحرارة داخل الحبة المَحْفَزة؛ أي $T = f(Z)$ ، وهو ما سيعتمد بدوره على طبيعة التفاعل وعلى طبيعة المَحْفَز؛ خصوصا الموصلية الحرارية داخل الحبيبة أو الحبة المَحْفَزة.

وبناء عليه، ستعتمد قيمة كل من r_p و η بشكل عام على ما يعرف بمعامل الانتشارية الداخلية الفعالة (effective diffusivity) أو D_e ، وكذلك على ما يعرف بمعامل الموصلية الحرارية

**الصفحات 483-530 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الفصل التاسع

المفاعلات الكيميائية غير المتجانسة

1.9 مقدمة

كما هو الحال بالنسبة للتفاعلات غير المتجانسة، تتميز المفاعلات غير المتجانسة بالتنوع والتباين سواء من حيث عدد الأطوار بداخلها أو أشكالها الهندسية أو أساليب تشغيلها. كذلك، وكما جاء بالفصل الأول، تشتمل المفاعلات غير المتجانسة في الغالب على طورين فقط من الأطوار الثلاثة (سائل، غاز، صلب)، ولكنها في بعض الأحيان تشتمل على الأطوار الثلاثة مجتمعة حيث يمكن في هذه الحالة لأحد الأطوار أن يلعب دور المُحفِّز كما هو الحال بالنسبة لتفاعلات (مائع - صلب) المُحفَّزة بمواد صلبة. أما من حيث الشكل الهندسي، فالمفاعلات غير المتجانسة في الغالب تكون أوعية خزانية، أو أوعية أنبوبية؛ حيث إن هذه الأوعية تعتبر الأكثر شيوعاً، وهي بدورها تتنوع بشكل كبير وبما يتلاءم مع متطلبات التبريد أو التسخين الضرورية خصوصاً في حالة التشغيل غير الأيسوثيرمي- غير الأدياباتي.

ولأن التركيز في الفصل الثامن كان منصبا بشكل أساسي على التفاعلات غير المتجانسة المُحفَّزة من نوع (مائع - صلب) بحكم أنها تشكل غالبية العمليات الكيميائية القائمة والموجودة بالفعل في الصناعة الكيميائية، فسينصب التركيز في هذا الفصل أيضاً، ولنفس السبب، على المفاعلات غير المتجانسة من نوع (مائع - صلب)، وعلى وجه التحديد تلك المحتوية على طورين فقط. كذلك، وفي نفس السياق، ولأن معظم هذه التفاعلات تتم عادة في مفاعل الطبقة الثابتة (fixed bed reactor)، فسينصب التركيز في هذا الفصل أيضاً على هذا النوع من المفاعلات غير المتجانسة الذي هو في الواقع، عبارة عن وعاء أسطواني أو أنبوبي محشو بطبقة ثابتة من مُحفِّزات صلبة تكون في الغالب في شكل حبات كروية أو أسطوانية الشكل كما أنها قد تكون خليطاً من أشكال مختلفة.

ومع ذلك، وكما جاء في الفصل الأول أيضا، هناك بالإضافة إلى مفاعل الطبقة الثابتة ثلاثة أنواع أخرى من المفاعلات غير المتجانسة من فئة (مائع - صلب)، وهي وإن كانت أقل شيوعا إلا أنها تحظى بأهمية خاصة بالنسبة لبعض التطبيقات، وهذه المفاعلات هي:-

1) مفاعل الطبقة المتحركة أو المُميعة (fluidized bed reactor)، وهو مفاعل يحتوي على طورين أحدهما عبارة عن طبقة مكونة من مُحفّزات في شكل حبيبات صلبة كروية صغيرة الحجم بحيث تكون هذه الطبقة في حالة حركة مستمرة وحالة تمييع داخل المفاعل بفعل تدفق الغاز الذي يشكل الطور الثاني. وكما جاء بالقسم (2.8.8)، يعمل هذا المفاعل عند درجة حرارة ثابتة ولا يعاني من أي تأثير لظاهرة انتقال الكتلة، وبالتالي، معدل التفاعل الظاهري في هذا المفاعل يساوي معدل التفاعل الموضعي محسوبا عند T_b و C_b . ولذلك، فإن مسألة النجاح في عملية تصميم هذا المفاعل ليست متعلقة بحركية التفاعل بقدر تعلقها بمدى النجاح في محاكاة حالة وظروف التدفق والمزج السائدة داخل المفاعل، وهو الأمر الذي يجعل من معالجة تصميم هذا النوع من المفاعلات مجالا فريدا وقائما بذاته [17].

2) مفاعل الطبقة المعلقة (slurry bed reactor)، وهو وكما جاء بالقسم (3.8.8)، مفاعل ثلاثي الأطوار كما أنه غالبا ما يكون من نوع (CSTR) حيث يتميز هذا المفاعل بكونه يحتوي على سائل يلعب في العادة دور الوسط المذيب، وبكونه يشتمل على طبقة معلقة من مُحفّز صلب في شكل حبيبات كروية صغيرة الحجم بحيث تكون هذه الطبقة المعلقة في حالة حركة دائمة داخل المفاعل بفعل عملية التحريك المستمر، مع تمرير الغاز المتفاعل خلال السائل. كذلك، يتميز هذا المفاعل بأنه يعمل في العادة عند درجة حرارة ثابتة؛ بمعنى أنه لا يعاني من أي تأثير لظاهرة انتقال الحرارة إلا أن ظاهرة انتقال الكتلة بين الأطوار الثلاثة يمكن أن تلعب دورا بارزا في تصميم هذا المفاعل وذلك بحسب الظروف السائدة .

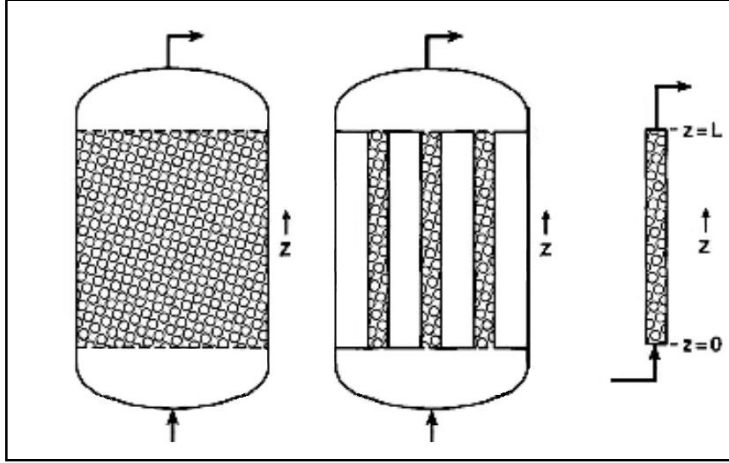
3) مفاعل الطبقة التنتيضية (trickle bed reactor)، وهو كما جاء بالقسم (4.8.8)، مفاعل ذو طبقة ثابتة ولكنه يعمل في وجود ثلاثة أطوار. وبالتالي، يشكل هذا المفاعل بدوره حالة متقدمة من مفاعل الطبقة الثابتة ثنائي الطور: (غاز - صلب) أو (سائل - صلب)، بحيث يمكن التعامل معه على نفس المنوال ولكن مع الأخذ في الاعتبار وجود طور إضافي وما يستتبع ذلك من تأثير لظواهر انتقال الكتلة على حركية التفاعل، وكذلك ما يتميز به من إمكانية افتراض أن $T_g = T_b$ كما هو الحال في العديد من هذه المفاعلات المستخدمة على نطاق تجاري.

وبناء عليه، سيتم في هذا الفصل التركيز على مفاعل الطبقة الثابتة ثنائي الطور بشكل رئيسي وذلك بتناول أسس ومبادئ تصميم هذا المفاعل بشيء من التفصيل حيث سيتم التعرض للمعادلات الأساسية المستخدمة في التصميم وتطبيقاتها المختلفة، ولكن من دون الخوض في أسس ومبادئ تصميم الأنواع الثلاثة الأخرى لأنها في حقيقة الأمر؛ وكما جاء في الفصل الثامن، تشكل حالات خاصة تتطلب أساليب خاصة أيضا، بحيث لا يتسع المجال لإعطائها

حقها من التفصيل في هذا الكتاب الذي يستهدف التركيز على الأساسيات العامة لتصميم المفاعلات الكيميائية المستخدمة على نطاق واسع.

2.9 المعادلات الأساسية لتصميم مفاعل الطبقة الثابتة

يتكون هذا المفاعل في الغالب من وعاء أسطواني واحد أو أنبوب واحد محشو بطبقة ثابتة من



أشكال من الحبات، حيث تتدفق المواد المتفاعلة عبر المفاعل خلال حبات المُحَفِّز لتكوين المنتجات التي تتدفق خارجة (في الغالب) من أعلى المفاعل. كما يمكن أن يشتمل وعاء المفاعل على العديد من الأنابيب المحشوة بطبقة ثابتة من المُحَفِّز الصلب وذلك كما هو موضح بالشكل (1.9).

ولأن التفاعلات داخل هذا المفاعل غير متجانسة بسبب

وجود المُحَفِّز الصلب كعنصر أساسي؛ وذلك بالإضافة إلى الطور الغازي أو الطور السائل أو كليهما، فإن تصميمه سيكون في كثير من الأحيان أكثر صعوبة من تصميم المفاعل المتجانس وذلك بحسب نموذج التصميم المستخدم. ومن ثم، وبحسب التصور المفترض لكيفية حدوث التفاعل داخل مفاعل الطبقة الثابتة، واقتصار المعالجة هنا على التعامل مع مفاعل ثنائي الطور، فإن تصميم هذا المفاعل يمكن أن يتم من خلال أحد النموذجين التاليين [15]:-

- النموذج " شبه المتجانس " (pseudo-homogeneous model)
- النموذج " غير المتجانس " (heterogeneous model)

وكما جاء في القسم (9.9.8) من الفصل الثامن، يعتبر النموذج "شبه المتجانس" النموذج الأبسط لأنه يتعامل مع الأطوار المتواجدة وكأنها طور واحد متجانس؛ أي كما لو كان التفاعل يحدث في كامل حجم المفاعل من دون تمييز بين الطور الصلب وبين الطور المائع. وبالتالي، يتعامل هذا النموذج مع الطور الصلب كما لو كان مائعا الأمر الذي يترتب عليه إمكانية استخدام معدل التفاعل "شبه المتجانس" (r_p) الذي تم تعريفه في القسم (9.9.8)؛ أي إمكانية استخدام المعادلة (170.8) أو المعادلة (171.8) بحسب الحالة السائدة بالنسبة لظواهر الانتقال الخارجية والداخلية وتأثيرها على معدل التفاعل الفعلي. كما يترتب على ذلك أيضا إمكانية

**الصفحات 534-582 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الفصل العاشر

المفاعلات الكيميائية غير المثالية

1.10 مقدمة

فيما تقدم من فصول، تم تناول نوعين أساسيين من المفاعلات الدفقية بالتحليل هما: المفاعل الخزاني الدفقي المقلب، والمفاعل الأنبوبي (سواء أكان فارغا أو محشوا بمواد صلبة)، حيث تم التعامل مع هذين المفاعلين على أنهما مفاعلان مثاليان (ideal reactors)؛ بمعنى أن حركة المائع بداخلهما تتوافق مع أنماط محددة من التدفق. ففي حالة المفاعل الخزاني الدفقي المثالي، تمثل ذلك في كون عملية التقلب تؤدي إلى حالة مزج كامل (perfect mixing)؛ أي أن كافة عناصر المائع مقبلة تقريبا جيدا وممتزجة بشكل تام بحيث يكون لكل عنصر منها نفس التركيز ودرجة الحرارة في أي موضع داخل المفاعل.

أما بالنسبة للمفاعل الأنبوبي المثالي، فقد تمثل ذلك في كون المائع يتحرك في صورة تدفق كتلي (PF) وهو ما يعني أن عناصر المائع في موضع ما على المحور الطولي للمفاعل والمتواجدة في أي موضع على المحور القطري تتحرك بسرعة منتظمة (uniform velocity)؛ أي أن جميع تلك العناصر تتحرك بنفس السرعة وبالتالي سيكون لكل عنصر منها نفس التركيز ودرجة الحرارة في أي موضع على المقطع القطري للمفاعل. كما يعني ذلك أيضا أن حركة العناصر على امتداد المحور الطولي للمفاعل تتم من دون أي انتشار (dispersion) بين عناصر المائع المتدفقة سواء المتقدمة عنها أو اللاحقة بها؛ أو بعبارة أخرى، عدم وجود أي مزج بسبب وجود انتشار في الاتجاه المحوري (axial dispersion).

من الجدير بالذكر في هذا الصدد أن افتراض امتثال المائع لهذه الأنماط المثالية من الحركة داخل هذين النوعين من المفاعلات واستخدامها أساسا لتصميمها يعتبر مقبولا إلى حد كبير لأن كثيرا من المفاعلات المستخدمة في الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية والتي يتم تصميمها على أنها مثالية والمصنعة بشكل جيد تعمل بالفعل بشكل يقترب كثيرا من هذه الأنماط المثالية [4,15,18,20,27]. ومع ذلك، فقد يحدث أحيانا بعض الحيود في الأداء عن الأنماط المثالية

المفترضة؛ حيود سيختلف في مقداره وتأثيره بحسب حالات التدفق السائدة فعليا داخل المفاعل. وفي الغالب، سيكون تأثير مثل هذا الحيود سلبيا على أداء المفاعل حيث سيتمثل إما في تدني نسبة التحول المحققة فعليا بالمقارنة مع نسبة التحول في المفاعل المثالي، أو في تدني الانتقائية المحققة فعليا لمواد معينة مرغوبة في حالة التعامل مع تفاعلات متعددة، أو في تدني كليهما معا. لذلك، من المهم الإحاطة بالآليات المسببة لحيود المفاعلات الدقيقة عن الحالات المثالية، وبكيفية الكشف عن مدها وتحليل آثاره، وبالسبل الكفيلة بالحد من حدوثه.

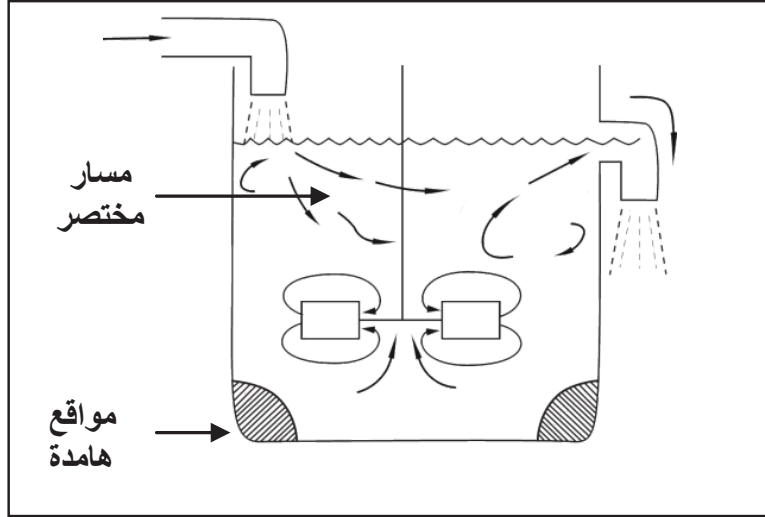
2.10 الظواهر المسببة للحيود عن أنماط التدفق المثالية

بالنسبة للمفاعل الخزاني الدفقي المقلب، تتمثل أهم ظاهرة مؤدية إلى الحيود عن أنماط التدفق المثالية في وجود مواقع داخل المفاعل يكون المائع فيها في حالة سكون أو همود، حيث شاع مصطلح "مواقع هامة" (dead spots) لتوصيف هذه المواقع. وفي الغالب، تتواجد مثل هذه المواقع في أطراف أو جوانب المفاعل الخزاني إذا لم يكن مصنعا بطريقة جيدة، وأيضا في أطراف أو زوايا معوقات أو كاسرات التدفق الدوامي (baffles) المستخدمة بداخله.

وبالرغم من أن نسبة التحول الكيميائي داخل هذه المواقع الهامة قد تكون مرتفعة إلا أن نسبة التحول الفعلية عند مخرج المفاعل ستكون أقل مما هو متوقع في الحالة المثالية لأن عناصر المائع داخل هذه المواقع الهامة تستغرق وقتا طويلا داخل المفاعل، وبعضها قد لا يغادر المفاعل على الإطلاق بحيث يمكن اعتبار الحجم الإجمالي للمواقع الهامة حجما غير فعال (dead volume)، الأمر الذي سيؤدي إلى أن يكون الحجم الفعلي للمفاعل أقل من الحجم المثالي المصمم على أساسه.

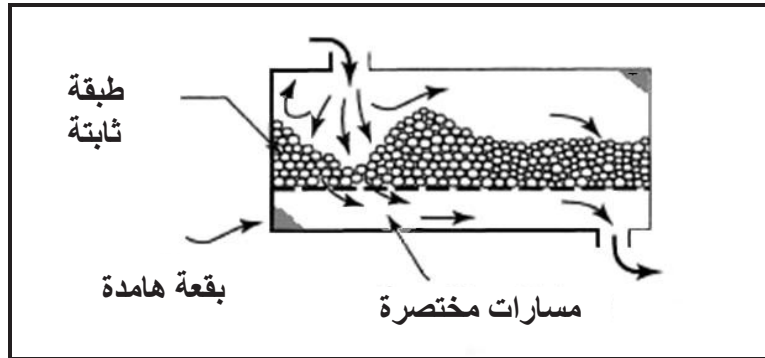
كما أن هناك ظاهرة أخرى هامة تساهم في الحيود عن أنماط التدفق المثالية ألا وهي ظاهرة "المسار المختصر" (bypassing) أو (short circuiting). فعلى سبيل المثال، بالنسبة للمفاعل الخزاني الدفقي المقلب، يمكن أن تحدث هذه الظاهرة بسبب عدم تحقق خلط أو مزج لحظي وتام عند المدخل، وبالتالي قد تجد بعض عناصر المائع، وبمجرد دخولها، مسارات مختصرة تتمكن من خلالها من النفاذ بسرعة إلى خارج المفاعل من دون أن تختلط أو تمتزج ببقية العناصر، ومن ثم فإنها تمكث وقتا قصيرا نسبيا داخل المفاعل مما لا يتيح لها فرصة كافية للتفاعل بالشكل المطلوب. ولذلك، ستكون نسبة التحول بالنسبة للمائع المتدفق خارج المفاعل أقل من النسبة المحققة بالمفاعل المثالي.

الشكل (1.10) التالي يوضح ظاهرتي "المواقع الهامة" و "المسار المختصر" وذلك في حالة المفاعل الخزاني الدفقي المقلب (CSTR):-



الشكل (1.10) أسباب الحيود عن أنماط التدفق المثالية في مفاعل CSTR

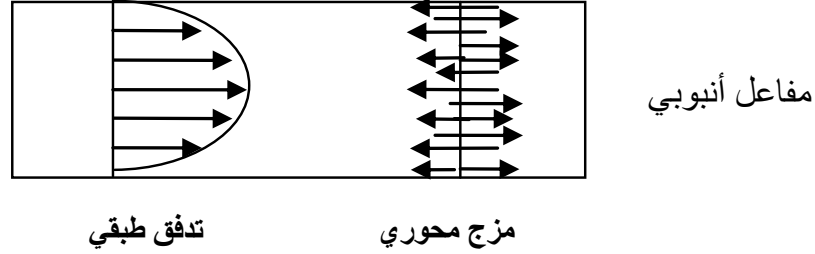
أما بالنسبة للمفاعل الأنبوبي، فقد تم رصد ثلاثة أنواع من الحيود عن الحالة المثالية، حيث يتمثل النوع الأول في وجود ظاهرتي "المواقع الهامة" و "المسارات المختصرة" خصوصا في المفاعلات الأنبوبية المحشوة بطبقة ثابتة من المواد الصلبة سواء أكانت محفزة أو غير محفزة. فبسبب عدم تماثل التعبئة أو الرص للمواد التي تشكل الطبقة الثابتة، قد تكون هناك فجوات أو قنوات تتشكل من بينها مسارات مختصرة يمكن من خلالها لبعض عناصر المائع أن تجد طريقها بسرعة إلى مخرج المفاعل من دون أن تمتزج وأن تتفاعل بشكل كاف بالمقارنة مع بقية عناصر المائع، الأمر الذي سيؤدي إلى بعض التخفيض في نسبة التحول. الشكل التالي يوضح وجود هاتين الظاهرتين في المفاعل الأنبوبي:-



الشكل (2.10) بعض أسباب الحيود عن أنماط التدفق المثالية في المفاعل الأنبوبي

النوع الثاني يتمثل في وجود مزج أو انتشار في الاتجاه المحوري (أي في اتجاه التدفق) وذلك بسبب وجود دوامات (vortices) أو تيارات متعكسة (eddies)، بينما يتمثل النوع الثالث في عدم وجود تخليط أو مزج كامل في الاتجاه القطري؛ أي الاتجاه العمودي على اتجاه التدفق وذلك بسبب تفاوت سرعة عناصر المائع عبر المقطع القطري للمفاعل حيث يشكل ما يعرف

بالتدفق الانسيابي أو الطبقي (laminar flow) مثالا لذلك. الشكل التالي يوضح هذين النوعين من أنواع الحيود:-



الشكل (3.10) أسباب أخرى للحيود عن أنماط التدفق المثالية في المفاعل الأنبوبي

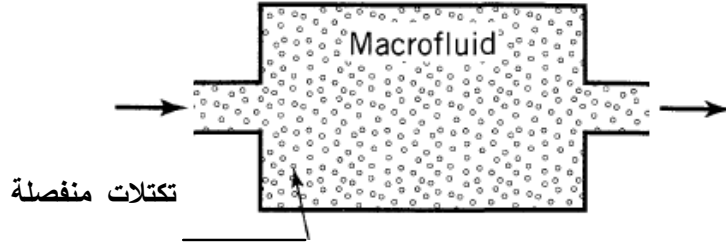
3.10 تحليل تأثير الحيود عن أنماط التدفق المثالية

عندما يعمل المفاعل الدقيقي في ظل وجود حيود عن أنماط التدفق المثالية، سيكون أدائه بشكل عام وسطيا بين الحالتين المثاليتين: حالة التقليب الكامل وحالة التدفق الكتلّي وذلك بحسب درجة أو طبيعة المزج داخل المفاعل. وبالرغم من أن عملية المزج بين عناصر المائع داخل المفاعل تعد عملية بالغة التعقيد إلا أن بالإمكان تحليل عملية المزج على مستويين: (1) مستوى مزج فوق مجهري (فوق جزئي) أو ماكروسكوبي (macro-mixing)، و (2) مستوى مزج مجهري (على مستوى الجزيئات) أو مزج ميكروسكوبي (micro-mixing) [4,15,18,27]. وفي هذا الصدد، يتمثل الافتراض الأساسي لعملية المزج فوق المجهري في إمكانية معاينته وقياسه، ومن ثم تحليل آثاره، وذلك بخلاف المزج المجهري الذي يصعب معاينته أو قياسه لأنه يتم على مستوى الجزيئات ويتطلب اللجوء إلى استخدام وسائل بديلة لتحليل آثاره.

وبناء على هذا التصور العام لعملية المزج داخل المفاعل، يمكن بشكل عملي التعامل مع حالات الحيود عن أنماط التدفق المثالية وذلك بافتراض أن تدفق عناصر المائع داخل المفاعل يتم في شكل حزم أو تكتلات من الجزيئات (packets) تتميز بكونها صغيرة بالقياس إلى حجم المفاعل ولكنها كبيرة نسبيا بالقياس إلى حجم الجزيئات بحيث يمكن توصيف تلك التكتلات بالخواص الطبيعية المعتادة كدرجة الحرارة والضغط والكثافة والتركيز. كذلك، يمكن افتراض أن تدفق هذه الحزم أو التكتلات سيتم داخل المفاعل وفق الحالتين التاليتين:-

1. بشكل منفصل تماما (complete segregation)؛ ومن ثم اعتبار المائع المتدفق بأنه فوق مجهري (macro-fluid)، بمعنى أن أي مزج بين تكتلات المائع وفق هذا التصور هو مزج فوق مجهري أو ماكروسكوبي. وبعبارة أخرى، عدم وجود مزج فيما بين تكتلات المائع على

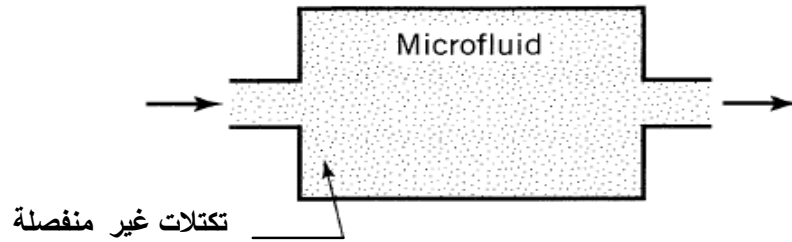
المستوى المجهرى أو الجزيئى (ميكروسكوبى)، وأن أى مزج مجهرى لا يحدث إلا بين عناصر المائع المتواجدة داخل كل تكتل على حدة؛ وذلك كما موضح بالشكل (4.10).



الشكل (4.10) تدفق منفصل لتكتلات المائع

وبناء على هذا الافتراض، يمكن تصور أن كل تكتل من تكتلات الجزيئات المتدفقة عبارة عن مفاعل دُفعي مثالي (batch reactor) يتحرك بسرعة معينة خاصة به داخل المفاعل الأصلي أو الفعلي ولا علاقة تربطه ببقية التكتلات. وبالتالي، نسبة التحول في كل تكتل ستتناسب مع الزمن الفعلي الذي يمضيه ذلك التكتل داخل المفاعل الفعلي، ومن ثم فإن نسبة التحول الإجمالية في المفاعل الفعلي عبارة عن محصلة نسب التحول المتحققة بجميع التكتلات.

2. بشكل غير منفصل (no segregation)؛ أي اعتبار المائع بأنه مجهرى (micro-fluid)، الأمر الذي يعني أنه بالإضافة إلى المزج فوق المجهرى (الماكروسكوبى) بين التكتلات المتدفقة هناك أيضا إمكانية لحدوث مزج فيما بين التكتلات على المستوى المجهرى أو المستوي الجزيئى (الميكروسكوبى)؛ أي إمكانية وجود انتشار (dispersion) فيما بين الجزيئات المكونة لتلك التكتلات. الشكل (5.10) يوضح هذه الحالة.



الشكل (5.10) تدفق غير منفصل لتكتلات المائع

ولهذا السبب، لا يمكن استخدام نموذج المفاعل الدُفعي المشار إليه في الفقرة (1) السابقة للتعبير عن حالة المزج فيما بين التكتلات، ولا بد في مثل هذه الحالات من اللجوء إلى نماذج بديلة تستند إلى افتراضات تتعلق بدرجة الانتشار السائدة فيما بين الجزيئات بمختلف التكتلات.

وفي هذا الصدد، هناك عدد لا متناهٍ من درجات الانتشار الممكنة فيما بين التكتلات داخل المفاعل غير المثالي أو الفعلي (real reactor)، وستفاوت درجة الانتشار بين الحالة التي تتميز بوجود فصل كامل بين مختلف التكتلات المتدفقة (complete segregation)؛ أي حالة عدم وجود أي انتشار فيما بين تلك التكتلات (no dispersion)، وبين حالة انعدام أي فصل

**الصفحات 588-630 من الكتاب
محذوفة عن قصد**

الملحقات

1. فهرس الجداول
2. فهرس الأشكال
3. قائمة الرموز المستخدمة
4. قائمة المصطلحات العلمية
5. فهرس المراجع

**الصفحات 632-668 من الكتاب
محذوفة عن قصد**