



سینتیک مهندسی شیمی

جلد اول

جی.ام. اسمیت

ترجمه مهندس خلیل صوتی خیابانی

مرکز نشر دانشگاهی، تهران



Chemical Engineering Kinetics
J. M. Smith
McGraw-Hill, 1981, Reprint 1985

سینتیک مهندسی شیمی
جلد اول
تألیف جی. ام. اسمیت
ترجمه مهندس خلیل صوتی خیابانی
ویراسته دکتر عبدالرضا سلاجقه
طراح جلد: سمیه عابدینی
نسخه پرداز: فرح بشارتیان
حروفچین: مریم احمدی میرقائد، مریم حسینی نیا
ناظر چاپ: علی صادقی
مرکز نشر دانشگاهی، تهران
چاپ اول ۱۳۸۴
تعداد ۱۰۰۰
لیتوگرافی: عابد
چاپ: محمد امین
صحافی: نصر
حق چاپ برای مرکز نشر دانشگاهی محفوظ است
فهرست نویسی پیش از انتشار کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران

اسمیت، جوزف ماگ، ۱۹۱۶ -
سینتیک مهندسی شیمی / جی. ام. اسمیت؛ ترجمه خلیل صوتی خیابانی. - تهران: مرکز
نشر دانشگاهی، ۱۳۸۲.
ج ۲ (۸۲۲ ص): مصور، جدول. - (مرکز نشر دانشگاهی؛ ۱۳۳۰، ۱۳۳۱. شیمی و
مهندسی شیمی؛ ۱۳۳، ۱۳۴)

ISBN 964-01-8186-X (دوره)
ISBN 964-01-1230-5 (ج. ۱)
ISBN 964-01-1231-3 (ج. ۲)

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.
عنوان روی جلد: ترمودینامیک مهندسی شیمی: سیستم متریک و مهندسی.
عنوان اصلی: Chemical engineering Kinetics, 3rd ed, C1981.
کتابنامه.

۱. شیمی مهندسی. ۲. شیمی - واکنشها - سرعت. ۳. ترمودینامیک. الف. صوتی
خیابانی، خلیل، مترجم. ب. مرکز نشر دانشگاهی. ج. عنوان.
س ۵الف/ ۷۳۱۴۹/ ۶۶۰ / ۲۹۹۲
۱۳۸۴

۴۱۳۲۳-۴۸۴م

کتابخانه ملی ایران

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار چاپ سوم
۳	پیشگفتار چاپ دوم
۵	۱ مقدمه
۷	۱-۱ تفسیر داده‌های سرعت، افزایش مقیاس و طراحی
۱۱	۲-۱ سینتیک شیمیایی
۱۳	۳-۱ سینتیک و ترمودینامیک
۱۵	۴-۱ ترمودینامیک واکنشهای شیمیایی
۳۴	۵-۱ رده‌بندی واکنشگاهها
۴۹	۲ سینتیک شیمیایی
۵۰	۱-۲ سرعت واکنشهای همگن
۵۲	۲-۲ اصول معادله‌های سرعت-اثر غلظت

۵۵	۳-۲ مرحله کنترل‌کننده سرعت
۵۶	۴-۲ تقریب حالت ایستا
۵۸	۵-۲ اثر دما-معادله آرنیوس
۶۶	۶-۲ پیش‌بینی سرعت واکنشها - نظریه‌های سینتیک
۷۱	۷-۲ سرعت و ثابت تعادل
۷۳	۸-۲ واکنشهای زنجیری
۷۹	۹-۲ معادلات غلظت در برابر زمان برای واکنشهای برگشت‌ناپذیر تک
۹۰	۱۰-۲ معادلات غلظت در مقابل زمان برای واکنشهای برگشت‌پذیر
۱۰۵	۱۱-۲ واکنشهای پیچیده مرتبه یک
۱۱۲	۱۲-۲ دقت اندازه‌گیریهای سینتیکی
۱۲۶	۳ اصول طراحی و معادله‌های بقای جرم برای واکنشگاههای ایده‌آل
۱۲۷	۱-۳ طراحی واکنشگاه
۱۳۱	۲-۳ بقای جرم در واکنشگاهها
۱۳۵	۳-۳ واکنشگاه مخزنی هم‌زن‌دار ایده‌آل
۱۳۹	۴-۳ واکنشگاه جریان لوله‌ای (جریان پیستونی) ایده‌آل
۱۴۶	۵-۳ انحراف از واکنشگاه ایده‌آل
۱۴۸	۶-۳ سرعت فضایی
۱۵۱	۷-۳ آثار دما
۱۵۲	۸-۳ خصوصیات مکانیکی
۱۶۳	۴ واکنشگاههای تک‌دما برای واکنشهای هم‌گن
۱۶۵	۱-۴ روش طراحی - واکنشگاههای ناپیوسته
۱۷۱	۲-۴ معادلات سرعت از اندازه‌گیریهای واکنشگاه ...
۱۷۳	۳-۴ تفسیر داده‌های واکنشگاههای جریان لوله‌ای آزمایشگاهی
۱۹۶	۴-۴ روش طراحی - واکنشگاههای جریان لوله‌ای
۲۱۰	۵-۴ واکنشگاه مخزنی هم‌زن‌دار تک
۲۲۰	۶-۴ واکنشگاههای مخزنی هم‌زن‌دار متوالی

۲۲۳	۷-۴ مقایسه واکنشگاههای مخزنی همزندار و جریان لوله‌ای
۲۳۳	۸-۴ واکنشگاههای جریان ناپایا (نیم‌پیوسته)
۲۴۳	۹-۴ واکنشگاههای بازگردانی ناپیوسته
۲۴۶	۱۰-۴ واکنشگاههای بازگردانی جریانی
۲۶۹	۵ واکنشگاههای ناکدما
۲۷۳	۱-۵ معادلات بقای انرژی
۲۷۵	۲-۵ واکنشگاههای مخزنی همزندار ناپیوسته
۲۸۱	۳-۵ واکنشگاههای جریان لوله‌ای
۲۹۸	۴-۵ واکنشگاههای مخزنی همزندار پیوسته
۳۰۳	۵-۵ شرایط عمل پایدار در واکنشگاههای مخزنی همزندار
۳۰۸	۶-۵ واکنشگاههای نیم‌پیوسته
۳۱۸	۷-۵ نیم‌رخهای دمای بهینه
۳۳۱	۶ انحراف از عملکرد واکنشگاه ایده‌آل
۳۳۲	۱-۶ مفاهیم اختلاط و الگوها
۳۳۴	۲-۶ تابع توزیع زمان توقف
۳۳۵	۳-۶ توزیع زمانهای توقف از اندازه‌گیریهای پاسخ
۳۳۹	۴-۶ توزیع زمان توقف برای واکنشگاههای با شرایط اختلاط معین
۳۴۴	۵-۶ تفسیر داده‌های پاسخ با الگوی پاشیدگی
۳۴۸	۶-۶ تفسیر داده‌های پاسخ با الگوی سری مخزنهای همزندار
۳۵۱	۷-۶ تبدیل در واکنشگاههای غیریاده‌آل
۳۵۲	۸-۶ تبدیل برطبق الگوی جریان مجزا
۳۵۵	۹-۶ تبدیل برطبق الگوی پاشیدگی
۳۵۸	۱۰-۶ تبدیل برطبق الگوی سری مخزنهای همزندار
۳۵۹	۱۱-۷ تبدیل برطبق الگوی واکنشگاه بازگردانی

فهرست نمادها

فهرست زیر شامل نمادهای معمولی است که در سرتاسر کتاب به کار رفته است. سایر نمادهای تخصصی تر هنگام استفاده تعریف می‌شوند.

A	ضریب فراوانی در معادله آرنیوس
A	مساحت، (طول) ²
a	فعالیت، یا شعاع منفذ
a_m	سطح خارجی بر واحد جرم، جرم/(طول) ²
a_v	سطح خارجی بر واحد حجم، (طول) ⁻¹
C_i	غلظت جزء سازنده i ، حجم/مول
C_e	غلظت در جریان خروجی
C_f, C_s	غلظت در جریان خوراک
C_b	غلظت در توده جریان سیال
$\bar{C}_i$	غلظت جزء سازنده i جذب سطحی شده روی سطح کاتالیزگر، (جرم کاتالیزگر)/مول
C_s	غلظت در سطح کاتالیزگر
c_p	ظرفیت گرمایی مولال یا گرمای ویژه در فشار ثابت، (مول یا جرم واحد) (دما)/انرژی
D	توده ترکیب یا ضریب پخش کنودسن
$\mathcal{D}_{AB}$	ضریب پخش توده A یا B در سیستم دوتایی، زمان/(طول) ²
$\mathcal{D}_K$	ضریب پخش کنودسن، زمان/(طول) ²
$\mathcal{D}_s$	ضریب پخش سطح، زمان/(طول) ²
D_e	ضریب پخش مؤثر (بر پایه مساحت خالی کل به علاوه مساحت غیر خالی)، زمان/(طول) ²
D_L	ضریب پاشیدگی محوری، زمان/(طول) ²
d	قطر لوله

d_p	قطر ذره یا ساچمه
E	انرژی فعالسازی، مول/انرژی
F	سرعت خوراک، زمان/جرم یا مول
ΔF	تغییر انرژی آزاد واکنش، مول/انرژی
f	بی‌دوامی
G	سرعت جرم سیال، (زمان) (مساحت)/جرم
H	آنتالپی، جرم/انرژی، یا ثابت قانون هنری
H'	سرعت آنتالپی، زمان/انرژی
ΔH	تغییر آنتالپی واکنش، مول/انرژی
h	ضریب انتقال گرما، (اختلاف دما) (مساحت) (زمان)/انرژی
$J(\theta)$	تابع توزیع زمان اقامت
K	ثابت تعادل واکنش
K_a	ثابت تعادل جذب سطحی
k	ثابت سرعت واکنش رفت
k'	ثابت سرعت واکنش برگشت
k_B	ثابت بولتسمان، $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ یا $8.314 \times 10^{-8} \text{ erg/K}$
k_c	رسانایی ویژه گرمایی، (دما) (طول) (زمان)/انرژی
j	ضریب j [معادله‌های (۹-۱۰) و (۱۱-۱۰) را ببینید]
k_f	رسانندگی گرمایی مؤثر (دما) (طول) (زمان)/انرژی
k_m	ضریب انتقال جرم (ذره - سیال)، (اختلاف غلظت) (مساحت) (زمان)/جرم یا مول
k_s	ثابت کلی سرعت
L	طول
M	وزن مولکولی، مول/جرم
m	جرم
n_i	مولهای جزء سازنده i
N_i	سرعت جریان مولال (یا سرعت یخش) جزء سازنده i ، زمان/مول
N_s	عدد آووگادرو، مول/مولکول 6.023×10^{23}
p_i	فشار جزئی
p_t	فشار کلی
P_e	عدد پکله، nL/D_L یا $u d_p/D_e$

P_r	عدد پرات، $c_p \mu / k_f$
Q	سرعت جریان حجمی، زمان/حجم، یا انتقال انرژی به صورت گرما، انرژی
Q'	سرعت انتقال گرما، زمان/انرژی
q	شار گرما، (زمان) (مساحت)/انرژی
R	نسبت بازگردانی
R_g	ثابت گازها، (K) (مول)/انرژی
R_e	عدد رینولدز
r	شعاع، محور شعاعی
r_i	سرعت واکنش جزء سازنده i ، (زمان) (حجم)/مول
$\bar{r}_i$	سرعت میانگین واکنش، (زمان) (حجم)/مول
r_p	سرعت کلی واکنش، (زمان) (جرم کاتالیزگر)/مول
r_v	سرعت کلی واکنش، (زمان) (حجم واکنشگاه)/مول
S	گزینش پذیری
S_p, S_s	گزینش پذیری کل، گزینش پذیری نقطه‌ای
S	آنتروپی، (دما) (مول)/انرژی
ΔS	تغییر آنتروپی واکنش، (دما) (مول)/انرژی
S_g	مساحت سطح منفذ (کاتالیزگر) بر جرم واحد
Sc	عدد اشویت، $\mu / \rho D$
T	دما، مطلق
t	زمان
U	انرژی درونی بر مول یا ضریب کلی انتقال گرما، (اختلاف دما) (مساحت) (زمان)/انرژی
u	سرعت ظاهری، زمان/طول
V_g	حجم منفذ (کاتالیزگر)، جرم/حجم
V	حجم واکنشگاه
ν	سرعت، زمان/طول
ν'	حجم ویژه یا مولال، (جرم)/حجم یا (مول)/حجم
W	جرم کاتالیزگر
w	کسر وزنی
X	مکان فعال در سطح کاتالیزگر

x	تبدیل، بهره، یا مسافت
y_i	کسر مولی جزء سازنده i
z	مسافت محوری
γ	ضریب فعالیت، یا نسبت سرعت کلی به سرعت ارزیابی شده در شرایط توده سیال
ε	کسر خالی
ε_S	کسر جامد
η	ضریب مؤثر
θ	زمان اقامت
$\bar{\theta}$	میانگین زمان توقف
λ	مسافت آزاد میانگین، طول
μ	گرانروی، (زمان) (طول) / جرم
ρ	چگالی، حجم / جرم
ρ_p	چگالی ساچمه کاتالیزگر، حجم / جرم
Φ	ضریب نوع تیل برای کاتالیزگر متخلخل
ρ_B	چگالی بستر ساچمه‌ای کاتالیزگر، حجم / جرم
δ	ضریب تخلخل (در ساچمه کاتالیزگر)
ζ	میزان پیشرفت واکنش
ν_i	ضریب استوکیومتری
ϕ_i	بهره کوانتومی

زیرنویسها

ave	میانگین
b	توده
c	کاتالیزگر یا نقطه بحرانی
B	بستر
g	گاز
i	سطح مشترک بین فازها
L	مایع
p	ذره یا ساچمه
s	سطح، جامد، یا کروی
حروف سیاه نمایانگر بردار است (بجز برای سرعت، $\mathbf{r}$)	

پیشگفتار چاپ سوم

در ده سال پس از چاپ دوم این کتاب، پیشرفت در طراحی واکنشگاههای شیمیایی، بازبینی نسبتاً کامل تمامی فصلها را دوباره ضروری ساخت. بازنویسی، فرصتی را برای اصلاح مفاهیم اساسی فراهم کرده است. اکثر تغییرات از این نوع در فصلهای ۳ تا ۵ آمده است. معادله‌های بقای جرم در فصل ۳ به شیوهٔ عمومی‌تری گسترش یافته است. این گسترش چنان است که روابط مربوط به طراحی شکل واکنشگاههای ویژه، به صورتی که در بقیهٔ کتاب به کار رفته است، به طور مستقیم از ساده‌سازی معادله‌های عمومی پیروی کنند. تحلیل واکنشگاههای بازگردانی که در چاپ دوم گنجانده نشده بود، ابتدا در فصل ۴ ارائه شده است. مطالب مربوط به واکنشگاههای نیم‌پیمانه‌ای (فصل ۴) به گونه‌ای بازنویسی شده است که هم این موضوع و هم واکنشگاههای بازگردانی، توضیحات بیشتری را دربارهٔ معادله‌های بقای جرم که در فصل ۳ گسترش یافته‌اند، فراهم سازد. جهت فهرست مطالب، موازنه‌های جرم و انرژی کاملاً جدا شده‌اند. از این رو، معادلهٔ عمومی بقای انرژی در فصل ۵ گسترش یافته است و سپس برای طراحی واکنشگاههای ناکدما به کار رفته است. به منظور بررسی فرایندهای ناهمگن، کاتالیز و خواص کاتالیزگر، تغییرات بیشتری در ساختار کتاب انجام گرفته است. اکنون در این چاپ جذب سطحی و جنبه‌های عمومی کاتالیز در فصل ۷ آمده است که در چاپ دوم به صورت مقدمهٔ کوتاهی در فرایندهای ناهمگن بود. امید است که این تغییر فصل ۷ را به صورت پیش‌درآمد پرمحتوایی برای فرایند ناهمگن نوع سیال - جامد که در بقیهٔ کتاب روی آن تأکید شده است درآورد. سپس تمامی فصل ۸ عمدتاً به خواص فیزیکی و تهیهٔ کاتالیزگرهای جامد اختصاص یافته است. در این چاپ بخش جدیدی از کاتالیزگرهای نوعی افزوده شده است تا راهنمای مناسبی را برای انواع کاتالیزگرهای شناخته‌شدهٔ مؤثر برای واکنشهای مختلف در اختیار بگذارد.

هدف اصلی چاپ سوم و چاپهای قبلی این کتاب آن است که مثالهایی از طراحی واکنشگاه و تفسیر داده‌های آزمایشگاهی برای واکنشهای شیمیایی واقعی ارائه دهد. این امر اغلب مستلزم محاسبات عددی مکرر (برای حل معادله‌های دیفرانسیلی) است. در چاپ سوم این محاسبات اغلب بر مبنای روش رونگه-کوتا^۱ استوارند. ولی در جایی که لازم باشد تا مفهوم فیزیکی محاسبات روش‌تر نشان داده شوند، روش اصلاح‌شده ساده‌تر اولر^۲ به‌کار می‌رود.

در حالی که هدف فصلهای ۱۰ تا ۱۳ همان هدف قبلی است، اهمیت روزافزون واکنشگاههای سه‌فازی، اصول طراحی و کاربرد واکنشگاههای دوغابی و بسترچکان را الزامی ساخته است. همچنین بحثی از واکنشگاههای یکپارچه (فاز پیوسته، فاز کانالیزگر جامد) در فصل ۱۳ آمده است. عملکرد کاملتر واکنشگاههای بستر سیال شامل طرح ساده الگوی جوشش گاز، در فصلهای ۱۰ و ۱۳ داده شده است.

مطالب ارائه‌شده در هر فصل بجز تغییرات پیشگفته و تغییرات جزئی دیگر، همان مطالبی است که در پیشگفتار چاپ دوم آمده است. هدف کلی کتاب - یعنی تشریح ساده طراحی واکنشگاه با شرحی از سیستمهای عملی و واقعی شیمیایی - نیز تغییر نیافته است. دانشجویان سال چهارم و شاید سوم دوره کارشناسی مهندسی شیمی به آسانی قادر به درک مطالب این کتاب خواهند بود. تدریس تمامی کتاب به راحتی در دو نیم‌سال و کمی مشکلتر در دو ربع سال می‌تواند انجام گیرد. از تمام دانشجویان و همکاران برای بحثها و پیشنهادهای پرارزششان و آقای نان^۳ به دلیل کمک در بسیاری از محاسبات عددی، تشکر می‌کنم.

جی. ام. اسمیت

پیشگفتار چاپ دوم

چاپ اول سینتیک مهندسی شیمی وقتی منتشر شد که طراحی مستدل واکنشگاههای شیمیایی، در مقابل افزایش مقیاس تجربی، رشته نوظهوری بود. سینتیک، کاتالیز، و به ویژه جنبه های مهندسی طراحی پس از چاپ اول این کتاب چنان گسترش یافت که چاپ دوم به طور کامل شکل بازنویسی چاپ اول است. از دید دانش امروزی، عملکرد چاپ اول در رابطه با سینتیک سیستمهای واکنش چندگانه، اختلاط در واکنشگاههای غیرایده آل، اثرات گرمایی، و سرعت کلی واکنشهای ناهمگن بسنده نبود. در چاپ دوم به این موضوعات توجه ویژه ای مبذول شده است و چیزی که تغییر نیافته هدف کتاب، یعنی ارائه و تشریح روشن روشهای طراحی بر پایه اصول علمی است.

طراحی موفق واکنشگاههای شیمیایی، علاوه بر درک فرایندهای فیزیکی که طی آنها جرم و انرژی انتقال می یابند، به درک سینتیک شیمیایی نیازمند است. بنابراین سرعت ذاتی واکنشهای شیمیایی از لحاظ کلی در فصل دوم و سپس با اشاره ویژه به کاتالیز در فصلهای هشت و نه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در فصل ۱ ترمودینامیک شیمیایی به طور خلاصه مرور شده است، ولی مطالعه قبلی اصول این موضوع مفید خواهد بود. مطالب مقدماتی و نظری، تنها به طریقی که متضمن مطالعه اولیه سینتیک نباشد، در فصل ۲ داده شده است.

مفاهیم طراحی واکنشگاه از نظر تأثیر شکل هندسی واکنشگاه و شرایط کار روی شکل معادله های بقای جرم و انرژی، در فصل ۳ داده شده است. بر فرضیه های رفتار دو حد انتهایی، جریان پیستونی و مخزنی همزن دار تأکید شده است. در این فصل درآمد کوتاهی از انحراف از این شکلهای ایده آل گنجانده شده است و در فصل ۶ تأثیر اختلاط بر تبدیل، با آزمایش مفصلتری تعقیب می شود. روشهای طراحی شکلهای ایده آل واکنشگاههای همگن، با تأکیدی بر سیستمهای واکنش چندگانه در فصلهای ۴ و ۵ بررسی شده است. فصل ۵ به رفتار ناکدما مربوط می شود.

فصل ۷ درآمدی بر سیستمهای ناهمگن است. مفهوم سرعت کلی واکنشها طوری مطرح شده است که طراحی واکنشگاههای ناهمگن را به مفاهیم بررسی شده قبلی در مورد طراحی واکنشگاههای همگن مرتبط سازد. در اینجا هدف دیگر به طریق اصولی، مطالعه روش ترکیب فرایندهای شیمیایی و فیزیکی است به طوری که سرعت کلی واکنش به دست آید.

فصل ۸ با بحث درباره کاتالیز، به ویژه در سطح جامد آغاز می شود و این امر مستقیماً به جذب سطحی و ویژگیهای فیزیکی جامدات متخلخل منتهی می شود. ویژگی اخیر به علت اهمیت واکنشهای کاتالیز شده با جامد و به دلیل اهمیت آن در ارتباط با نظریه انتقال درون ذره ای (که در فصل ۱۱ بررسی شده است) به طور مفصل بررسی می شود. با این دانش، فرمولبندی معادله های سرعت ذاتی در مکان کاتالیزگری در فصل ۹ بررسی شده است.

هدف فصلهای ۱۰ و ۱۱، ترکیب معادله های سرعت ذاتی با سرعت درون ذره ای و سرعت انتقال سیال به ذره است تا معادله های سرعت کلی، مفید برای طراحی به دست آید. در اینجا جست که الگوی ذره های متخلخل کاتالیزگر و ضرایب مؤثر بررسی می شوند. واکنشگاههای دوغابی مثال بسیار خوبی از رابطه بین فرایندهای فیزیکی و شیمیایی فراهم می سازند و چنین سیستمهایی برای نشان دادن فرمولبندی سرعتهای کلی واکنش به کار می روند.

منظور از نگارش کتاب این است که طراحی یک واکنشگاه شیمیایی، ابتدا به مطالعه آزمایشگاهی جهت تعیین سرعت ذاتی واکنش و سپس به ترکیب رابطه سرعت با الگوی واکنشگاه به مقیاس تجارتي برای پیش بینی عملکرد، نیازمند است. با توجه به اینکه چگونه می توان داده ها را کاهش داد تا معادله های سرعت کلی و سرعت ذاتی حاصل شوند، انواع واکنشگاههای آزمایشگاهی در فصل ۱۲ بررسی می شوند. سپس مسئله الگوسازی آزمایش می شود. در اینجا فرض بر این است که معادله سرعت کلی در دسترس است و هدف به کارگیری آن و استفاده از الگو برای پیش بینی عملکرد واحدی در مقیاس بزرگ است. واکنشگاههای زیادی مورد بررسی قرار گرفته اند ولی توجه ویژه ای به واکنشگاههای بستر ثابت شده است. سرانجام، واکنشهای گاز-جامد غیر کاتالیزی هم از نظر تک ساچمه ای (سرعت کلی) و هم از نظر طراحی واکنشگاه، در فصل آخر مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرند. این سیستمها مثالهایی از برهم کنش فرایندهای شیمیایی و فیزیکی در شرایط گذار در اختیار می گذارند. در این کتاب سعی نشده است تا تمامی انواع سینتیک یا واکنشگاهها مورد بررسی قرار گیرد، بلکه سعی بر این است تا تمام جنبه های طراحی فرایند برای انواع متداول جدید واکنشگاهها تا حد امکان به وضوح به نمایش گذاشته شود. مطالب این کتاب به راحتی برای دانشجویان سال چهارم دوره کارشناسی قابل فهم است. تدریس تمام کتاب به راحتی در دو نیمسال و شاید هم در دو ربع سال می تواند انجام گیرد.