

دوره آموزشی تجهیزات فرآیندی

Unit Operations training courses

تهیه کننده : محمد بهزادی Mohammad Behzadi



راكتور Reactor

1-1- شرح و توصیف

راکتور يك ظرف يا محفظه با شكل‌هاي مختلف مي‌باشد كه در آن واكنش شيميايي صورت مي‌گيرد و در آن مواد ورودي به محصولات تبديل مي‌شوند: كه به دو دسته پليمري و غيرپليمري تقسيم مي‌شوند.

واكنش‌هاي شيميايي كه در داخل راکتور صورت مي‌گیرند به دو دسته كلي متجانس (Homogenous) و نامتجانس (Heterogeneous) تقسیم‌بندی می‌شوند. واكنش‌هاي متجانس واكنش‌هايي هستند كه در آن تمام تركيب‌شوندگان در يك فاز كه ممكن است گاز، مايع و يا جامد باشد، موجود هستند. همچنين در صورتيكه واكنش کاتالیزوري باشد، کاتالیزور هم بايستي در همان فاز وجود داشته باشد. واكنش‌هاي نامتجانس، واكنش‌هايي هستند كه براي انجام آنها حداقل دو فاز لازم باشد.

متغيرهاي زيادي سرعت واكنش را تغيير مي‌دهند، در سيستم‌هاي متجانس، دما، فشار و غلظت متغيرهاي واضحي هستند. در سيستم‌هاي نامتجانس به دليل آنكه بيش از يك فاز وجود دارد و در طول واكنش مواد بايستي از يك فاز به فاز ديگر متصل شوند، علاوه بر دما، فشار و غلظت، سرعت انتقال جرم و سرعت انتقال حرارت نيز اهميت دارد.

1-2- انواع راکتور

راکتورها از لحاظ عملکردشان به گروه‌های ریز تقسیم بندی می‌شوند:

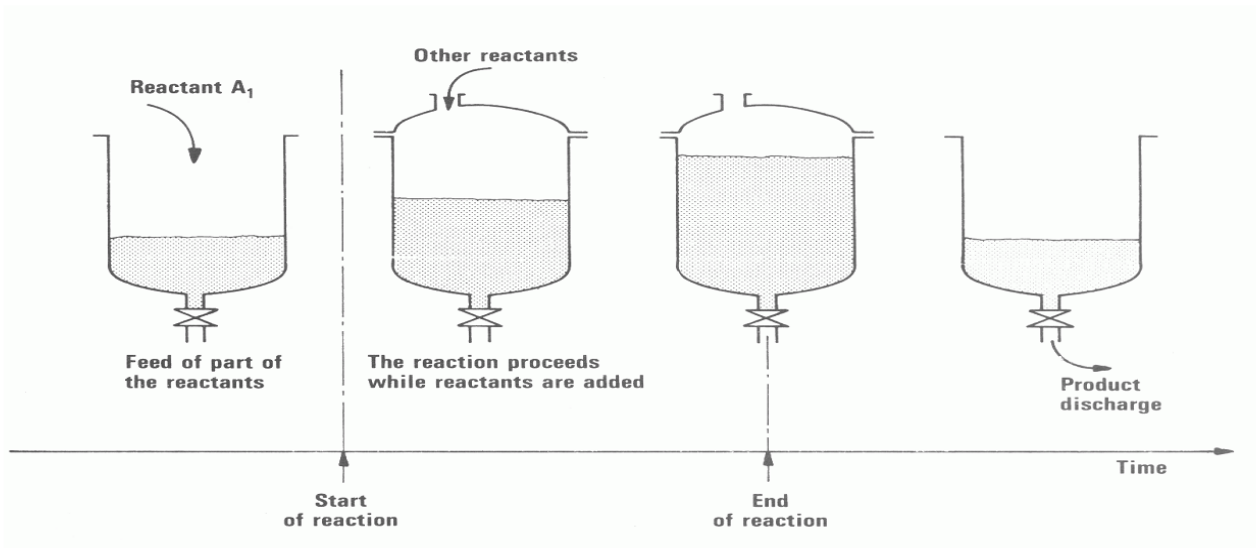
1-2-1- راکتورهاي ناپيوسته (Batch)

از دیدگاه تاریخی، راکتورهاي ناپيوسته از آغاز صنعت شيميايي مورد استفاده بوده و هنوز هم به صورت وسيعي در توليد مواد شيميايي با ارزش افزودني بالا مورد استفاده مي‌باشند.

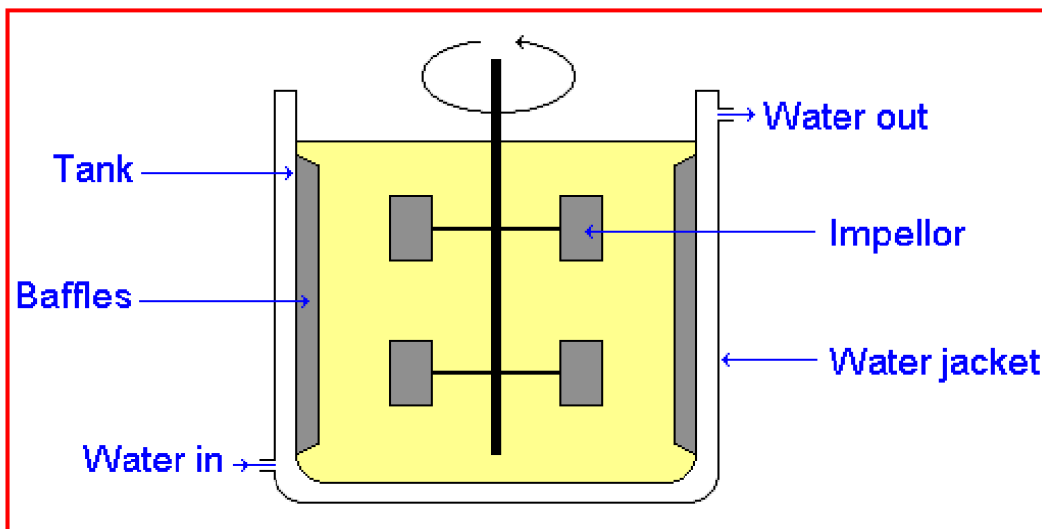
در اين راکتورها مواد واكنش‌دهنده در همان ابتدای عمل وارد راکتور مي‌شوند. محتويات راکتور براي مدت مشخصي کاملاً مخلوط شده و پس از مدت زمان معيني كه واكنش پيشرفت كرد، محتويات داخل راکتور تخلیه مي‌شوند. در اين راکتورها غلظت در طول زمان تغيير مي‌کند اما اختلاط کامل باعث مي‌شود كه در هر لحظه درجه حرارت و تركيب در سرتاسر راکتور يکنواخت باشد (شکل 1-1).

این راکتورها در موارد زیر بکار برده می‌شوند.

- توليد در مقیاس كوچك صنعتي (ظرفيت كم)
- آزمایش کردن فرایندهای ناشناخته
- توليد صنعتي محصولات گران‌قيمت
- براي محصولاتي كه توليد آنها در شرايط مداوم مشكل باشد

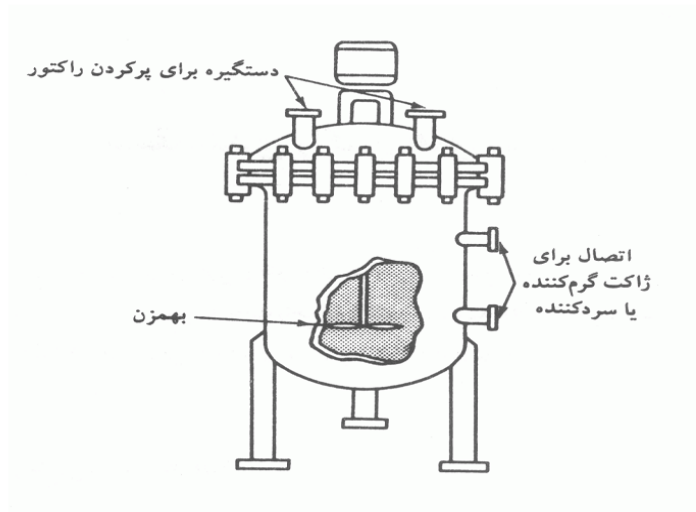


شکل 1-1- مراحل کارکرد راکتور ناپیوسته



شکل 2-1- راکتور ناپیوسته

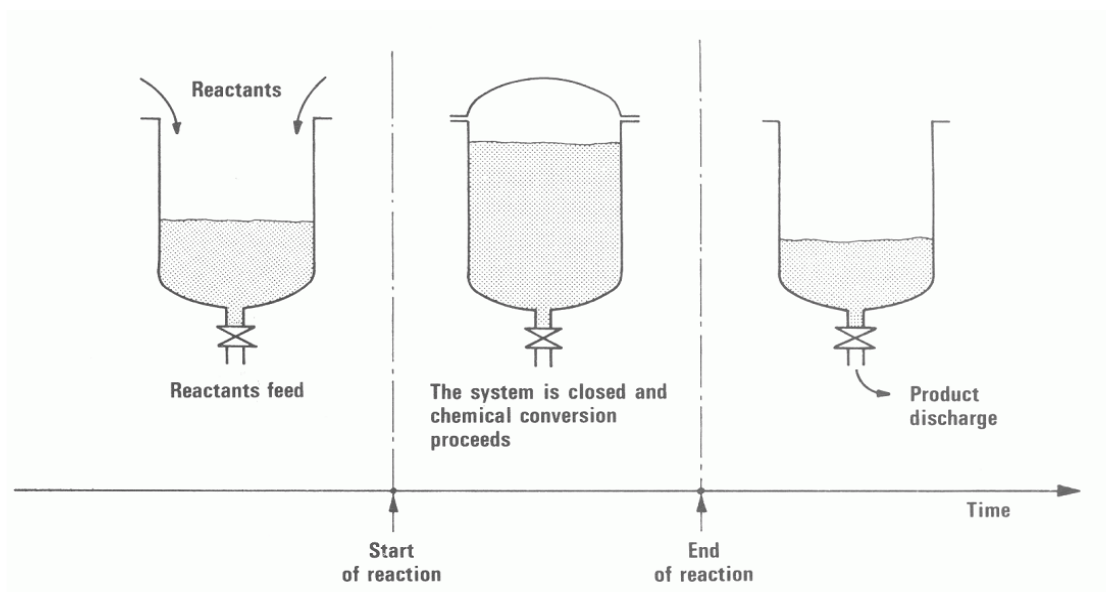
امتیاز این راکتورها در این است که با دادن زمان لازم برای انجام واکنش، مواد اولیه با درصد تبدیل بالا به محصولات مورد نظر تبدیل می‌گردند و احتیاج به وسایل اضافی و کمکی کمتری دارند. در حالیکه استفاده از این نوع راکتورها محدود به واکنش‌های متجانس فاز مایع می‌باشد. از دیگر محدودیت‌های این نوع راکتورها بالا بودن هزینه تولید در واحد حجم محصول تولید شده می‌باشد (به دلیل بالا بودن زمان سیکل و زمان تخلیه و شستشو). همچنین تولید صنعتی در مقیاس بالا در اینگونه راکتورها مشکل می‌باشد (شکل‌های 1-2 و 3-1).



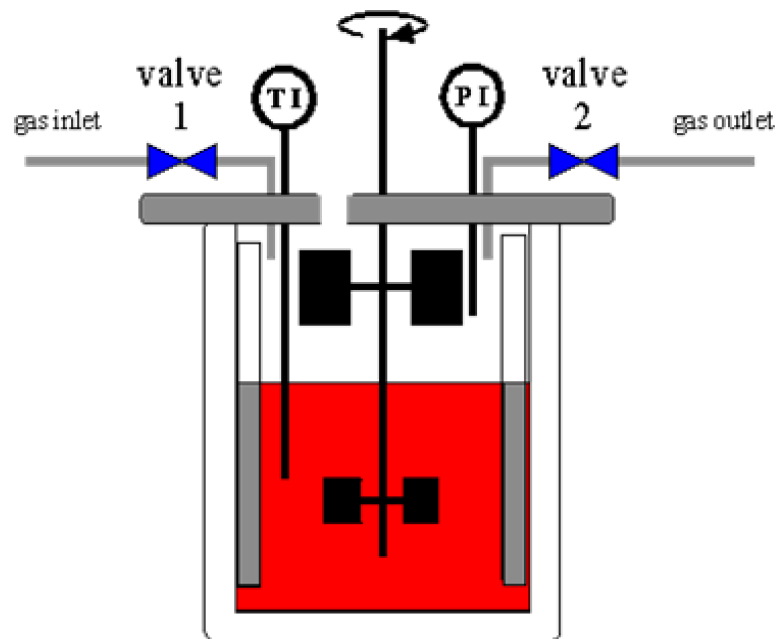
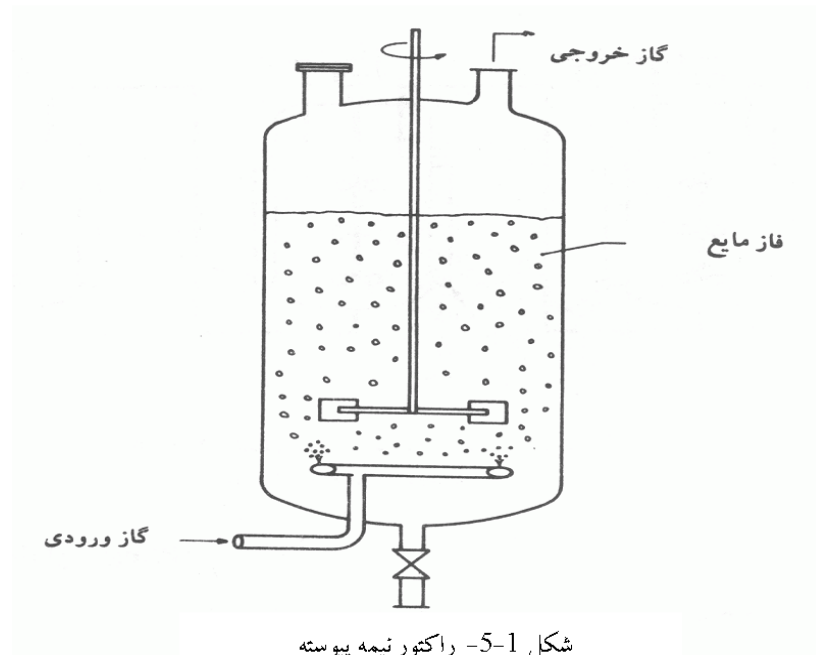
شکل 1-3- راکتور ناپیوسته

1-2-2- راکتورهای نیمه پیوسته (Semi Batch)

راکتورهای نیمه پیوسته نیز همان محدودیت‌های راکتور ناپیوسته را دارد. از امتیازات راکتورهای نیمه پیوسته کنترل خوب حرارت و کنترل واکنش‌های نامطلوب و محدود کردن تولید محصولات ناخواسته می‌باشد. این عمل از طریق وارد کردن تدریجی یکی از اجزاء ترکیب‌شونده با غلظت کم میسر می‌گردد. راکتورهای نیمه پیوسته اغلب برای واکنش‌های دوفازی که یکی از اجزاء ترکیب‌شونده گاز باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد و جزء گازی به صورت حباب به داخل فاز مایع درون راکتور تغذیه می‌گردد (شکل 1-4).

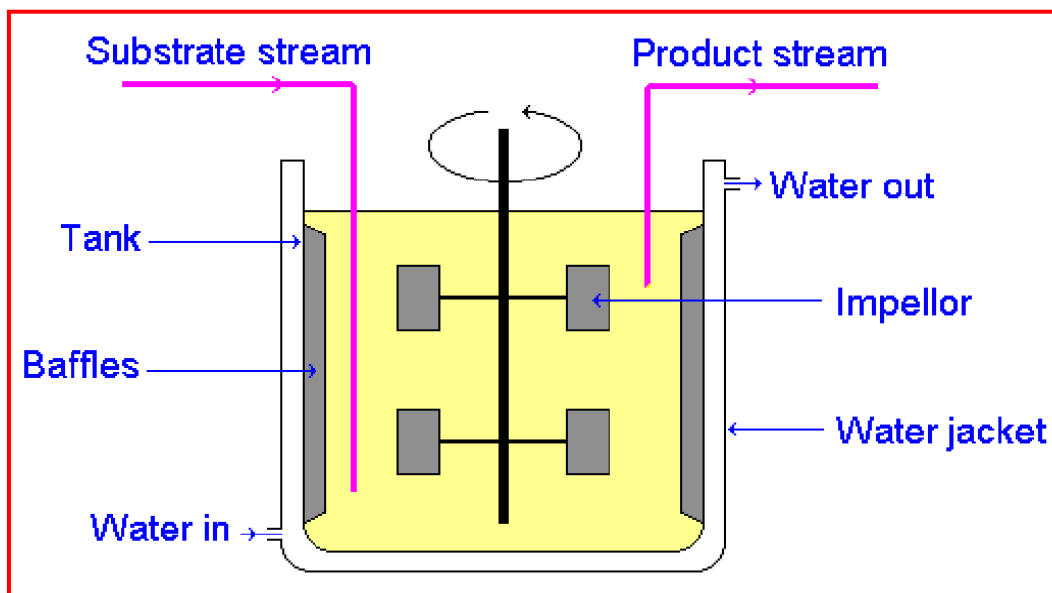


شکل 1-4- مراحل کارکرد یک راکتور ناپیوسته

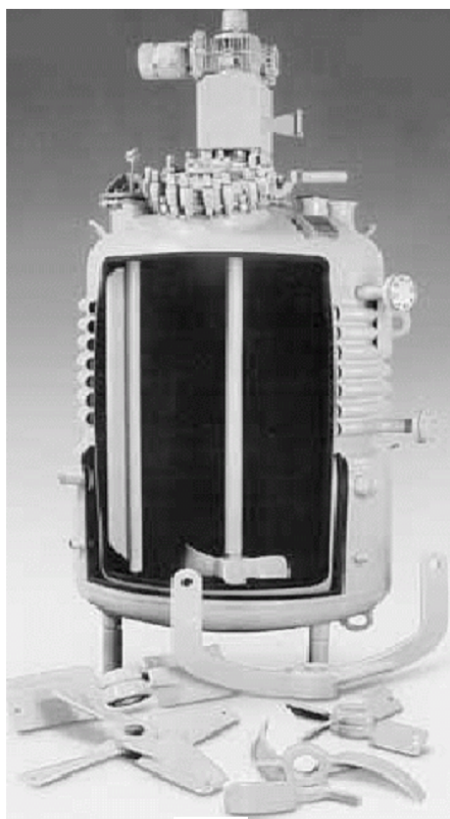


3-2-1- راکتورهای مخلوط‌شونده (CSTR)

در این راکتور همان طور در شکل 7-1 مشخص شده است مواد اولیه وارد راکتور می‌شوند و پس از اختلاط در راکتور و اقامت برای مدت‌زمان مشخصی در راکتور، از راکتور خارج می‌شوند.



شکل 1-7- راکتور مخلوط شونده



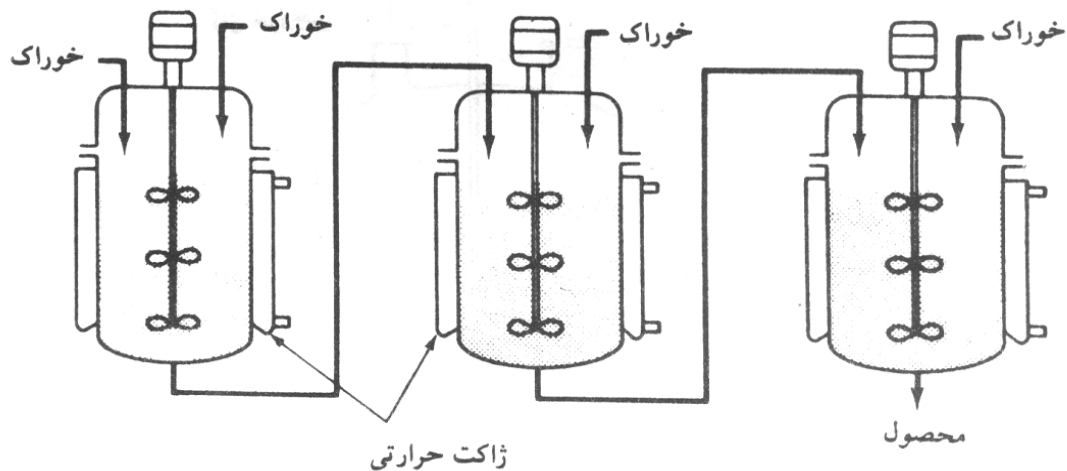
ج.



الف

شکل 1-8- راکتور مخلوط شونده
الف. تصویری از راکتور در عملیات
ب. نمایی از داخل راکتور مخلوط شونده
مشمول بر انواع پره ها و بافل و سیستم
سرمایش و گرمایش

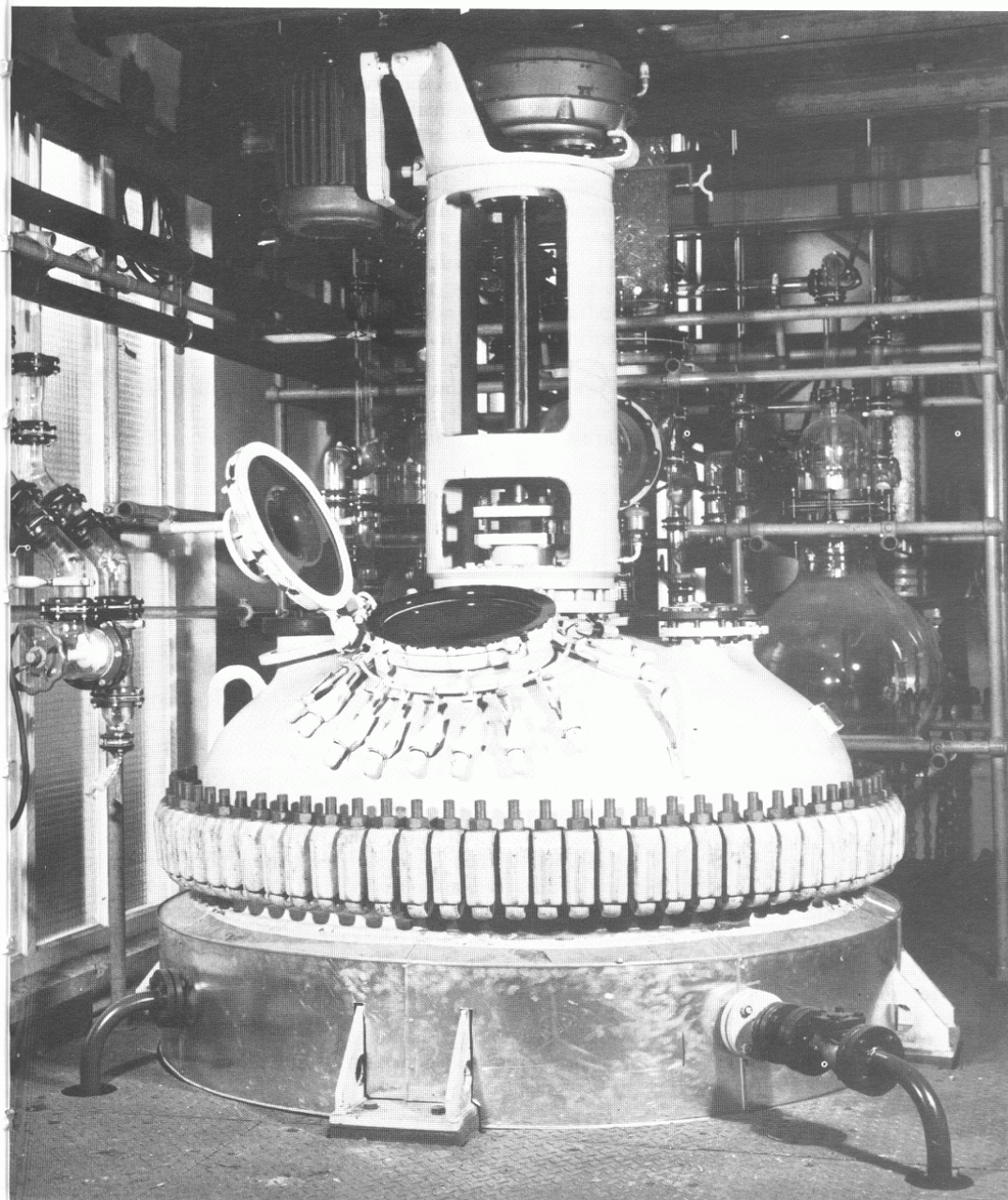
این راکتور زمانی که واکنش شیمیایی احتیاج به همزدن شدید داشته باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد. کنترل حرارت در این راکتورها به آسانی انجام می‌گیرد. یکی از محدودیت‌های این نوع راکتورها درصد تبدیل پایینتر آنها در واحد حجم محصول تولید در مقایسه با سایر راکتورهای پیوسته باز می‌باشد. به همین دلیل حجم راکتور مذکور را باید خیلی بزرگ انتخاب کرد تا به درصد تبدیل بالا دست یافت. در صنعت معمولاً از یک سری راکتور مخلوط‌شونده پشت سر هم استفاده می‌شود (شکل 1-9).



شکل 1-9- سری راکتور مخلوط شونده



شکل 1-10- سری راکتور مخلوط شونده

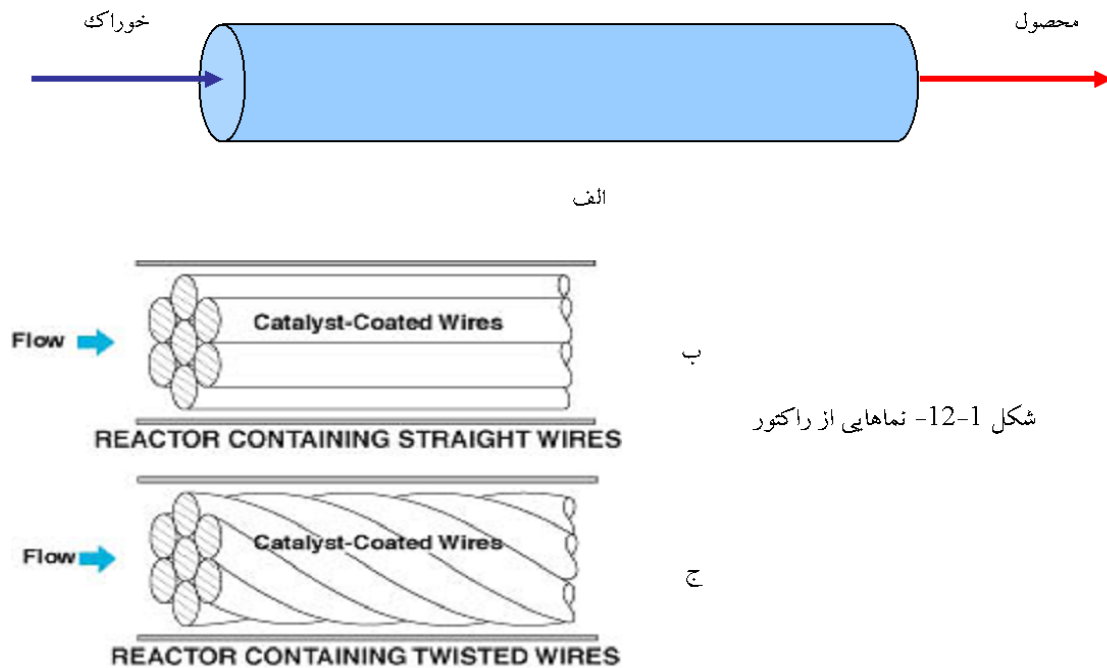


شکل 1-11- تصویری از قسمت فوقانی یک راکتور مخلوط شونده

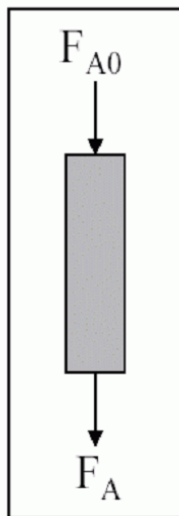
راکتورهای Mixed برای اغلب واکنش‌های متجانس در فاز مایع استفاده می‌شود. در این راکتورها، جریان خوراک و محصول پیوسته است و فرض می‌شود که محتویات راکتور کاملاً بهم می‌خورد. این عمل منجر به یکنواختی درجه حرارت و ترکیب در راکتور می‌شود. به علت این اختلاط یک جزء سیال ممکن است در همان لحظه‌ای که وارد راکتور می‌شود آنرا ترک کند یا برای مدت‌زمان زیادی در داخل راکتور باقی بماند. زمان اقامت هرکدام از اجزاء سیال در راکتور متفاوت است.

1-2-4- راکتورهای لوله‌ای و (Tubular Plug)

در صنایع شیمیایی برای فرایندهای با مقیاس بزرگ معمولاً از راکتورهای لوله‌ای استفاده می‌شود. زیرا نگهداری سیستم راکتورهای لوله‌ای آسان می‌باشد (چون دارای قسمت‌های متحرک نیستند) و معمولاً بالاترین درصد تبدیل مواد اولیه در واحد حجم راکتور را در مقایسه با سایر راکتورهای سیستم جاری دارا هستند (شکل 1-12).

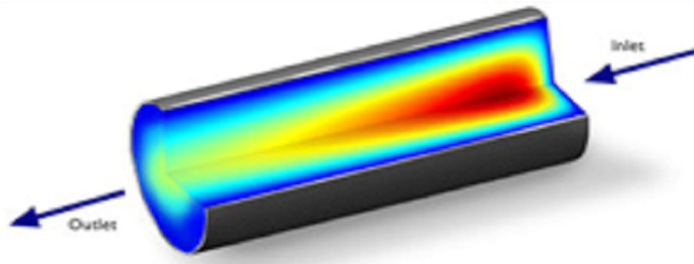


شکل 1-12- نماهایی از راکتور



شکل 1-13- راکتور لوله‌ای

از محدودیت‌های این راکتورها مشکل کنترل حرارتی برای واکنش‌های گرمازایی است که بسیار سریع عمل می‌کنند و نهایتاً منجر به نقاط داغ Hot Spot می‌گردند. شکل 1-14 یک راکتور لوله‌ای همراه سیستم سرمایشی می‌باشد که به علت سرعت زیاد واکنش، با وجود خنک شدن، در مرکز آن نقاط داغ Hot Spot بوجود آمده است. نقاط داغ Hot Spot باعث می‌شوند که کیفیت محصول کاهش یابد و دستگاه آسیب ببیند.

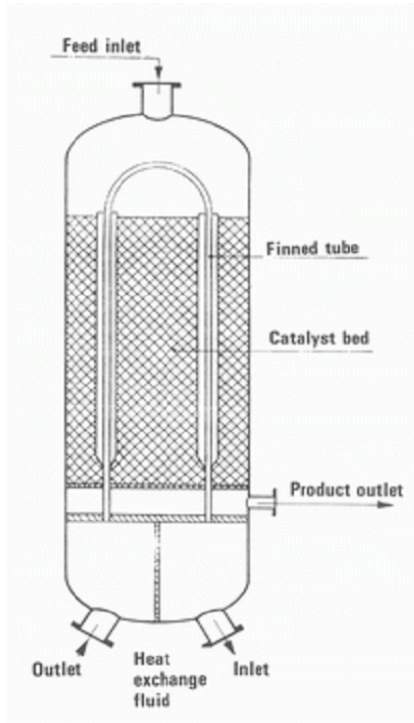


شکل 1-14- نمایش نقاط داغ در یک راکتور لوله‌ای

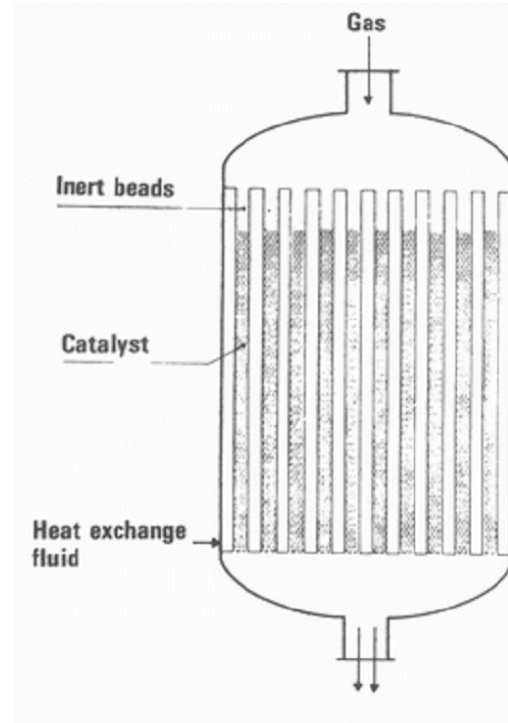
اغلب واکنش‌های متجانس گازی در این نوع راکتورها انجام می‌گیرند. در این راکتورها نیز مانند راکتورهای Batch زمان اقامت برای تمام اجزاء سیال مساوی است. سیستم متشکل از تعدادی واحدهای سری از راکتورهای مخلوط شونده Mixed، عملکردی مشابه با یک راکتور لوله‌ای دارد. هرچقدر واحدهای پشت سر هم بیشتر باشد، خواص سیستم به حالت لوله‌ای نزدیکتر است.

1-2-5- راکتورهای بستر ثابت Fixed Bed Reactor

راکتورهای بستر ثابت در واقع همان راکتورهای لوله‌ای پر شده از دانه‌های جامد کاتالیزور هستند. واکنش‌های غیر متجانس از نوع گازی و کاتالیزوری در این نوع راکتورها انجام می‌گیرد. از معایب این نوع راکتورها مشکل کنترل حرارتی و مشکل جایگزینی کاتالیزور بعد از غیر فعال شدن آن می‌باشد. همچنین بعضی اوقات پدیده کانالیزه شدن مواد گازی در حین عبور از درون راکتور باعث کاهش زمان اقامت لازم برای انجام واکنش می‌شود که این خود یکی دیگر از محدودیت‌های این نوع راکتور می‌باشد. امتیاز این نوع راکتورها، درصد تبدیل بالای آن در واحد وزن کاتالیزور مصرف شده در مقایسه با سایر راکتورهای کاتالیزوری می‌باشد. از دیگر مزایای این راکتور قیمت پایین‌تر آن نسبت به راکتورهای مشابه مخصوصاً راکتور بستر سیال می‌باشد (شکل‌های 1-15 و 1-16).



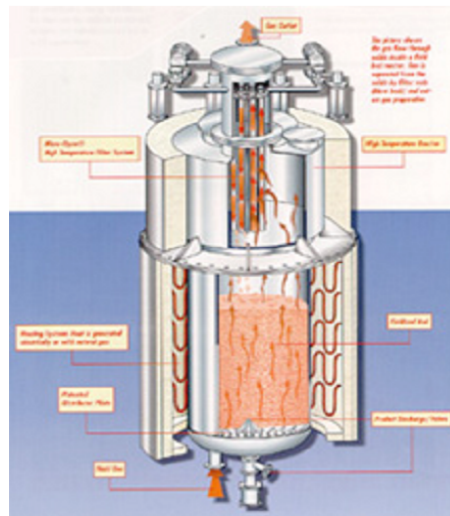
شکل 1-16- راکتور بستر ثابت
Fixed Bed Reactor



شکل 1-15- راکتور بستر ثابت
Fixed Bed Reactor

1-2-6- راکتورهای بستر سیال (Fluidized Bed Reactor)

نوع دیگری از راکتورهای کاتالیزوری، راکتور بستر سیال می‌باشد. در راکتور بستر سیال همانند راکتور مخلوط‌شونده، محتویات داخل راکتور اگرچه غیر متجانس می‌باشند ولی به خوبی با یکدیگر مخلوط شده و باعث توزیع یکنواخت دما در تمام نقاط راکتور می‌گردند. به دلیل توزیع مناسب حرارت در داخل این راکتورها مشکل نقاط داغ وجود ندارد. به دلیل ظرفیت بالا و کنترل حرارت خوب،



شکل 1-17- راکتور بستر سیال
Fluidized Bed Reactor

این نوع راکتورها، کاربرد صنعتی زیادی پیدا کرده‌اند. از امتیازات برجسته این راکتورها سهولت احیا و جایگزین کردن کاتالیزور می‌باشد (شکل 1-17).

1-6-2-1- مزایا و معایب بسترهای سیال برای عملیات صنعتی

مزایا عبارتند از:

- 1- جریان ملایم و مایع‌مانند ذرات اجازه می‌دهد که عملیات به صورت اتوماتیک و به طور ساده کنترل شود.
 - 2- مخلوط شدن سریع جامدات باعث ایجاد شرایط یکنواخت و جلوگیری از ایجاد نقاط داغ و سادگی و اطمینان کنترل می‌شود.
 - 3- در مقابل تغییرات سریع به آرامی عملکرد نشان می‌دهد.
 - 4- گردش ذرات جامد بین دو بستر سیال امکان برداشت (یا اضافه) کردن مقدار زیاد حرارت تولید شده (یا مورد نیاز) راکتورهای بزرگ را فراهم می‌کند.
 - 5- برای عملیات در مقیاس بزرگ مناسب هستند.
 - 6- در مقایسه با سایر روش‌های تماس، سرعت انتقال جرم و حرارت بالاست.
 - 7- شدت انتقال حرارت بالا می‌باشد، در نتیجه سطح انتقال حرارت نسبتاً کمتری نیاز است.
- معایبشان عبارتند از:

- 1- برای بسترهای حبابی شامل ذرات ریز، نحوه جریان گاز و انحراف از حالت ایده‌آل باعث بهره پایین تماس می‌گردد.
 - 2- زمان اقامت دانه‌های جامد کاتالیست متفاوت است. این موضوع به علت مخلوط شدن ذرات در بستر و خروج تصادفی آنها می‌باشد. این موضوع باعث فرآوری غیر یکنواخت کاتالیست در احیاکننده می‌شود که نتیجه آن کم شدن بهره عملکرد است.
 - 3- ذرات شکننده، خرد شده و توسط گاز به بیرون حمل می‌شوند که بایستی جایگزین شوند.
 - 4- خوردگی لوله‌ها و ظروف به وسیله اصطکاک با ذرات می‌تواند جدی باشد.
- مزایای اقتصادی قابل توجه بستر سیال عامل اصلی استفاده موفقیت‌آمیز این دستگاه در صنعت می‌باشد. اما چنین موفقیتی بستگی به شناخت و فائق آمدن بر معایبشان دارد.

1-3- عملکرد راکتور

برای راکتورها، سه پارامتر مهم جهت توصیف عملکرد راکتور مورد استفاده قرار می‌گیرد:

- درصد تبدیل Conversion: نسبت مقدار مواد واکنش‌دهنده مصرفی در راکتور به مقدار مواد واکنش‌دهنده‌ای به راکتور تغذیه می‌باشد. اگر واکنش برگشت‌پذیر باشد، حداکثر درصد تبدیلی که به آن می‌توان رسید درصد تبدیل تعادلی نامیده می‌شود.

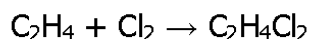
- انتخاب پذیری Selectivity: نسبت مقدار محصول مطلوب تولید شده به مقدار مواد واکنش دهنده مصرفی در راکتور می باشد.
- بازده راکتور Yield: مقدار محصول مطلوب تولید شده به مقدار مواد واکنش دهنده ای که به راکتور تغذیه می شود.

حال به بررسی متغیرهای مهمی که بر عملکرد راکتور تاثیر دارند می پردازیم.

1-3-1- غلظت راکتور

هنگامی که بیش از یک ماده واکنش دهنده وجود داشته باشد، اغلب استفاده از مقدار بیش از نیاز یکی از واکنش دهنده ها نتیجه مطلوبی بدست خواهد داد. مخصوصاً اگر بخواهیم یکی از مواد به طور کامل مصرف شود (به علت قیمت بالا یا خطرناک بودن). گاهی اوقات مناسب است که یک ماده خنثی همراه با خوراک به راکتور تغذیه شود و یا قبل از پیشرفت کامل واکنش، محصول تولیدی خارج شود. بعضی اوقات نیز استفاده از یک مسیر برگشتی از فرآورده های جانبی ناخواسته به راکتور مطلوب است.

در مورد واکنش های برگشتناپذیر اگر یکی از ترکیبات ورودی بیش تر از مقدار مورد نیاز به واکنش وارد شود، می تواند ماده دیگر را به سمت کامل کردن سوق دهد. به عنوان مثال، واکنش بین اتیلن و کلر برای تولید دی کلرواتان را در نظر بگیرید:



اگر از یک مقدار اتیلن اضافی جهت حصول اطمینان از تبدیل کامل ماده کلر استفاده شود مشکل حضور کلر در سیستم جداسازی بعدی از بین می رود. معمولاً در یک واکنش اگر یکی از اجزاء خطرناک تر باشد (مانند کلر در این مثال) باید از کامل شدن آن مطمئن شویم.

اگر واکنش برگشت پذیر باشد هدف افزایش درصد تبدیل تعادلی می باشد. اگر یکی از خوراک ها را به مقدار اضافی وارد کنیم می توانیم درصد تبدیل تعادلی را افزایش دهیم. گاهی اوقات با حذف مداوم محصول یا یکی از محصولات از راکتوری که واکنش در آن در حال پیشرفت است، می توان درصد تبدیل تعادلی را افزایش داد. مثلاً به وسیله تبخیر کردن ماده ای از راکتور فاز مایع. یک راه دیگر این است که واکنش در مراحل پشت سر هم همراه با جداسازی محصولات در مراحل میانی صورت گیرد.

1-3-2- دمای راکتور

انتخاب دمای راکتور به عوامل زیادی بستگی دارد. عموماً این انتخاب باید به گونه ای باشد که سرعت های زیاد واکنش و حجم کمتر راکتور را ایجاد نماید. به طور عملی محدودیت هایی در انتخاب دمای راکتور وجود دارد، از جمله ملاحظات ایمنی، محدودیت های جنس ساختمان راکتور و یا حداکثر دمای عملکرد کاتالیست. بر حسب نوع واکنش انتخاب دما متفاوت خواهد بود.

1-2-3-1- واکنش‌های گرماگیر

اگر يك واکنش گرماگیر باشد، عملکرد در دمای بالا باعث افزایش درصد تبدیل می‌شود. همچنین دمای بالا، سرعت واکنش را زیاد و حجم راکتور را کم می‌کند. بنابراین برای واکنش‌های گرماگیر تا آنجا که ممکن است، درجه حرارت بالا در نظر گرفته می‌شود به گونه‌ای که با ملاحظات ایمنی، محدودیت‌های جنس ساختمان راکتور و عمر کاتالیست مطابقت داشته باشد.

1-2-3-1- واکنش‌های گرمازا

برای واکنش‌های برگشت‌ناپذیر گرمازا، تا آنجا که ممکن است، با توجه به ساختمان مواد، عمر کاتالیست و مسائل ایمنی، باید درجه حرارت را بالا در نظر گرفت. در این صورت حجم راکتور حداقل خواهد شد. چنانچه واکنشی گرمازا و برگشت‌پذیر باشد، عملکرد در دمای پایین حداکثر مقدار درصد تبدیل را افزایش می‌دهد. لیکن عملکرد در دمای پایین سرعت واکنش را کاهش می‌دهد و در نتیجه باعث افزایش حجم راکتور خواهد شد. بنابراین در ابتدای واکنش یعنی هنگامی که از حالت تعادل دور هستیم؛ استفاده از درجه حرارت بالا به منظور افزایش سرعت واکنش برتری دارد. اما همانطور که با گذشت زمان به حالت تعادل نزدیک می‌شویم، برای افزایش مقدار حداکثر درصد تبدیل باید درجه حرارت را پایین آورد. لذا برای واکنش‌های برگشت‌پذیر گرمازا، همانطور که درصد تبدیل زیاد می‌شود، درجه حرارت ایده‌آل به طور مداوم کاهش می‌یابد.

اگر در راکتور همراه واکنش اصلی واکنش‌های دیگری نیز صورت گیرد که باعث تولید محصولات جانبی شوند، باید در دمایی عمل کرد که میزان تولید محصول اصلی بیشتر باشد. این کار اغلب به حداقل کردن حجم راکتور ترجیح دارد.

کنترل دما: در وهله اول عملکرد راکتور را آدیاباتیک یا عایق‌بندی شده فرض می‌کنیم. طراحی چنین سیستمی ساده‌ترین و ارزان‌ترین طراحی ممکن است. اگر عملکرد عایق‌بندی شده در واکنش‌های گرمازا باعث افزایش غیرقابل پذیرش درجه حرارت و در واکنش‌های گرماگیر باعث کاهش غیرقابل پذیرش درجه حرارت شود، با یکی از راهکارهای زیر سر و کار داریم:

1- انتقال حرارت غیرمستقیم با راکتور: اگر امکان عملکرد آدیاباتیک راکتور وجود نداشته باشد باید از حرارت غیر مستقیم و یا با خنک کردن غیر مستقیم استفاده نمود. این کار با استفاده از يك سطح انتقال حرارت داخلی یا خارجی در راکتور امکان‌پذیر است مانند استفاده از کویل‌ها و ژاکت‌ها.

2- تزریق گرم و تزریق سرد: تزریق مستقیم خوراک تازه سرد به نقاط میانی راکتور، تزریق سرد نامیده می‌شود. این عمل جهت کنترل دمای واکنش‌های گرمازا موثر است. اگر واکنش گرماگیر باشد، می‌توان خوراک تازه پیش‌گرم‌شده را به نقاط میانی راکتور تزریق کرد. این عمل تزریق گرم نام دارد.

3- حامل حرارت: افزایش يك ماده خنثي به خوراك راکتور، افزایش دماي واکنش‌هاي گرمازا و یا کاهش دما در واکنش‌هاي گرماگیر را کاهش مي‌دهد. باید تا آنجا که ممکن است از يکي از سيالات موجود در فرایند به عنوان حامل استفاده کرد.

حتي اگر درجه حرارت راکتور در محدوده‌هاي قابل قبول کنترل شود، شاید لازم باشد که جريان خروجي از راکتور به سرعت سرد شود تا واکنش سريعاً متوقف شده و از تشکیل بیش از اندازه فرآورده‌هاي جانبي جلوگیری به عمل آید. عمليات خنك کردن را مي‌توان به کمک انتقال حرارت غير مستقيم با استفاده از تجهيزات مناسب و یا به وسيله انتقال حرارت مستقيم از طريق مخلوط کردن با يك سيال ديگر انجام داد. وضعيتي که معمولاً زياد با آن مواجه مي‌شویم زماني است که محصولات گازي در يك راکتور نیاز به سرد کردن سريع دارند و این کار به وسيله مخلوط کردن محصول با يك مایع صورت مي‌گیرد که در حين کار، مایع تبخیر مي‌شود. حرارت لازم براي تبخیر مایع باعث مي‌شود که محصولات گازي به سرعت سرد شوند.

در واقع سرد کردن محصول خروجي از راکتور به کمک انتقال حرارت مستقيم به بسياري از دلایل مي‌توند مورد استفاده قرار گیرد:

- واکنش بسيار سريع است و باید فوراً متوقف شود تا از تشکیل فرآورده‌هاي جانبي اضافي جلوگیری به عمل آید.

- محصولات راکتور آنقدر داغ یا خورنده هستند که اگر به طور مستقيم از يك مبدل عبور کنند، جنس ویژه‌اي براي ساختمان راکتور و مبدل یا طراحي مکانیکی گران‌ي لازم خواهد بود.

- سرد کردن محصولات راکتور باعث مي‌شود که ضريب کثيفي در مبدل‌هاي حرارتي متداول افزایش يابد. مایعي که براي انتقال حرارت مستقيم بکار مي‌رود باید به گونه‌اي انتخاب شود که به آساني قابل جداسازي از محصول و برگرداندن به راکتور باشد. در چنین وضعيتي هزینه عملياتي به حداقل خواهد رسید.

- از استعمال مواد خارجي، يعني موادي که بیش از این در فرایند وجود نداشته‌اند، باید اجتناب کرد. چراکه در اغلب موارد جداسازي و یا برگرداندن این مواد با بازده بالا مشکل است. به علاوه مواد خارجي بازگشت داده نشده در جريان خروجي مشکل‌ساز خواهند بود.

1-3-3- فشار راکتور

افزایش فشار در واکنش‌هاي برگشت‌ناپذير فاز بخار سرعت واکنش را زياد مي‌کند و لذا حجم راکتور را کاهش مي‌دهد. این امر به دو علت ایجاد مي‌شود؛ هم به علت کاهش زمان اقامت مورد نیاز براي يك تبديل معين در راکتور و هم به وسيله افزایش دانسيته بخار. به طور کلي پارامتر فشار اثر ناچيزي بر روي سرعت واکنش‌هاي فاز مایع دارد.

انتخاب فشار در واکنش‌هاي برگشت‌پذير فاز بخار به این امر بستگی دارد که آیا واکنش همراه با کاهش و یا افزایش در تعداد مول‌ها است و یا اینکه توليد محصول با واکنش‌ها و محصولات جانبي همراه است یا نه.

اگر واکنش برگشت‌ناپذیر با کاهش تعداد مول‌ها همراه باشد، افزایش فشار راکتور، درصد تبدیل تعادلی و سرعت واکنش را افزایش و همچنین حجم راکتور را کاهش می‌دهد؛ بنابراین در این حالت باید فشار در بالاترین حد عملیاتی تنظیم شود؛ نباید از این نکته غافل شد که فشار بالا از طریق توان بالاتر کمپرسور تامین می‌شود که از نظر هزینه قابل توجه است. به علاوه ساختمان مکانیکی لازم برای فشار بالا هزینه گزافی را ایجاد می‌کند.

در واکنش‌های برگشت‌ناپذیر که با افزایش تعداد مول‌ها همراه است کاهش در فشار راکتور، درصد تبدیل تعادلی را افزایش می‌دهد؛ لیکن عملکرد تحت یک فشار کم، سرعت واکنش‌های فاز بخار را کاهش و حجم راکتور را افزایش می‌دهد. بنابراین در ابتدای کار که از تعادل دور هستیم، استفاده از فشارهای بالا به منظور افزایش سرعت واکنش مناسب‌تر است؛ اما هنگامی که به شرایط تعادلی نزدیک می‌شویم، برای افزایش درصد تبدیل بالا فشار را باید کاهش داد. اگر در راکتور واکنش‌های جانبی و محصولات جانبی نیز تولید شود، فشار باید به گونه‌ای انتخاب شود که محصولات جانبی کمتری تولید شود. در این حالت اغلب افزایش تولید محصول مطلوب نسبت به حجم راکتور ترجیح داده می‌شود. برای واکنش‌های فاز مایع فشار اثر بسیار کمی دارد و فشار احتمالاً باید به گونه‌ای انتخاب شود که:

- از تبخیر محصولات جلوگیری کند
- اجازه دهد تا یکی از محصولات در واکنش برگشت‌پذیر تبخیر شود؛ زیرا با خروج این جزء مقدار حداکثر درصد تبدیل افزایش می‌یابد.

1-3-4- فاز راکتور

اگر امکان یک انتخاب آزاد بین واکنش‌های فاز مایع و واکنش‌های فاز گاز وجود داشته باشد، معمولاً عمل در فاز مایع ترجیح داده می‌شود چون حجم راکتور مورد نیاز در واکنش‌های فاز مایع کوچکتر است و نیز تجهیزات مورد استفاده برای فاز مایع کم‌هزینه‌تر می‌باشد.

عدم کارایی راکتور در استفاده از مواد ورودی می‌تواند به صورت‌های زیر باشد:

1- چنانچه درصد تبدیل بدست آمده در راکتور پایین بوده و جدا کردن و بازگرداندن خوراک واکنش نداده دشوار باشد.

2- از طریق تشکیل فراورده‌های جانبی ناخوسته، گاهی اوقات فراورده‌های جانبی خوراک محصول با ارزش است، گاهی اوقات به عنوان یک سوخت ارزش دارد. اما گاهی اوقات مشکل‌آفرین بوده و نیاز به فرایندهای تصفیه پساب گران‌قیمت دارد.

3- ناخالصی‌های خوراک می‌تواند واکنش را به تشکیل فراورده‌های جانبی سوق دهد. بهترین راه اجتناب از این امر، خالص سازی خوراک قبل از واکنش است.

کارایی خوب راکتور مستلزم کنترل دقیق متغیرهای عملیاتی مانند فشار، دما و غلظت می‌باشد.

1-4-4- بررسي راکتورهاي پليمريزاسيون

واکنشهاي پليمريزاسيون با توجه به تنوع توليدشان از استفاده کننده هاي عمده راکتورها به شمار مي روند. البته ساختار کلي راکتورها تفاوت چنداني با راکتورهاي ساير مواد ندارد؛ اما با توجه به اهميت اين واکنشها، مطلبي در اين مورد بيان مي شود.

1-4-1- انواع راکتورهاي پليمريزاسيون

راکتورهاي متنوعي براي انجام واکنشهاي پليمريزاسيون بکار مي روند. اين راکتورها و کاربرد آن در جدول زير آورده شده است.

راکتور همزن دار، پیوسته سري	راکتور همزن دار (Mixed)	راکتور لوله اي (Tubular)	راکتور نیمه پیوسته ته (Semi-Batch)	راکتور ناپيوسته (Batch)	فرايند پليمريزاسيون	
					محلول	رشد
√	√	√	√	√	محلول	رشد
				√	رسوبي	زنجيري
				√	تعلقي	با
√	√		√	√	امولسيون	واکنش پايان
√	√		√	√	محلول	رشد
√	√	√		√	رسوبي	زنجيري بدون واکنش پايان
√		√		√	محلول و يا مذاب	
				√	بين سطحي	
		√		√	فاز جامد	

1-4-2- تعاريف و بيان تفاوتها

در راکتورهاي ناپيوسته (Batch Reactors) تمامي اجزاء مخلوط واکنش به راکتور وارد مي شوند و تا پايان واکنش در راکتور باقي مي مانند. معمولاً در ابتداي پليمريزاسيون در راکتورهاي ناپيوسته يك گرمکن وجود دارد که طي آن دماي مخلوط به دماي لازم براي شروع واکنش افزايش داده مي شود. سپس واکنش پليمريزاسيون شروع شده و به علت گرمازايي قابل توجه آن دماي مخلوط واکنش مي تواند افزايش يابد به همين دليل در راکتورهاي ناپيوسته بايد قابليت گرم و سرد کردن سريع و کافي و همچنين سيستم کنترل درجه حرارت موثر پيش بيني گردد.

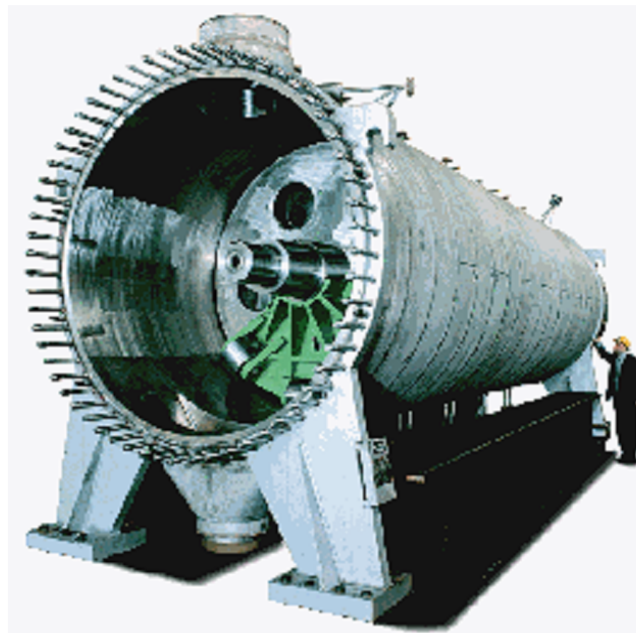
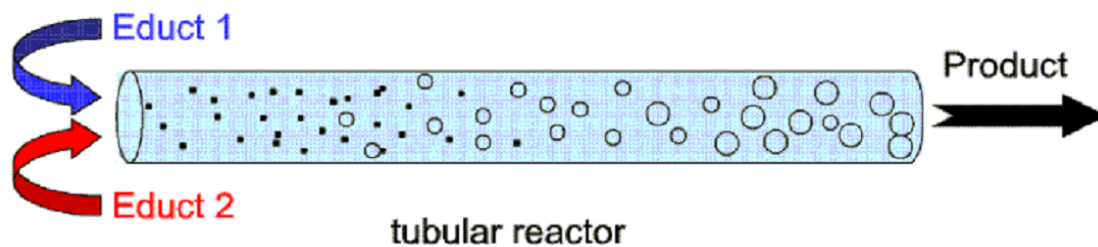
فرایندهای ناپیوسته برای پلیمریزاسیون با درجه تبدیل بالا مناسب است. از طرف دیگر این سیستمها برای بروز انفجار حرارتی مستعد هستند. فرایندهای ناپیوسته عمدتاً در زمینه پلیمریزاسیون رادیکالی به کار می‌روند.

(Semi Continuous Reactors) یا نیمه ناپیوسته (Semi Batch): در راکتورهای نیمه پیوسته مواد برخی از مواد واکنش کننده ممکن است به تدریج به راکتور اضافه شوند. یا آنکه محصولات جانبی تولید شده در طی واکنش از راکتور خارج گردند. در بسیاری از پلیمریزاسیونهای رادیکالی معمول است که منومر، حلال و یا شروع کننده را به منظور حفظ درجه حرارت و افزایش سرعت تولید به تدریج به راکتور اضافه می‌کنند. اضافه کردن تدریجی کومونومر در کوپلیمریزاسیون نیز وقتی که اختلاف فعالیت منومرها زیاد است از جمله کاربردهای این فرایند است. در پلیمریزاسیونهای نیمه پیوسته ممکن است که تمامی مواد واکنش کننده در ابتدای واکنش به راکتور اضافه گردند ولی قبل از تشکیل محصولات جانبی، باید از راکتور خارج شوند. پلیمریزاسیونهای مرحله‌ای از این نوع سیستمها هستند. تبخیر محصولات جانبی یک عامل موثر در جذب حرارت واکنش است که در برخی از موارد می‌تواند به قدری شدید باشند که باعث افت دمای واکنش گردد. در این حالت برای جبران حرارت از دست رفته حتی ممکن است نیاز به حرارت دهی نیز باشد. راکتورهایی که برای فرایند نیمه پیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرند مشابه با راکتورهای ناپیوسته است با این تفاوت که امکان افزایش مداوم مواد اولیه به آن و یا خروج محصولات جانبی از آن پیش‌بینی شده است. در راکتورهای پیوسته

(Continuous Reactors) مواد واکنش دهنده با شدت جریان ثابت به درون راکتور رانده شده و محصولات نیز به طور مداوم از راکتور خارج می‌گردند. پس از راه‌اندازی یک راکتور پیوسته، راکتور پس از عبور از یک حالت انتقالی به یک شرایط پایدار می‌رسد. در این شرایط شدت حرارت‌زائی سیستم نیز به مقدار ثابتی می‌رسد. فرایندهای مداوم عملیات آسان‌تر و هزینه کمتری دارد و هنگامی که ظرفیت تولید بالا باشد مورد استفاده قرار می‌گیرند. در موارد خاص پلیمریزاسیون در راکتورهای ناپیوسته که دارای انعطاف‌پذیری بیشتری برای تولید پلیمرهایی با درجات تبدیل مختلف هستند، انجام می‌گیرد.

فرایندهای پیوسته در راکتورهای همزن‌دار (Continuous Stirred Tank Reactors, CSTR)

و راکتورهای لوله‌ای (Tubular Reactor) قابل انجام است. راکتورهای همزن‌دار پیوسته مشابه با راکتورهای ناپیوسته هستند با این تفاوت که امکان ورود مداوم مواد اولیه به آنها و خروج محصول نهایی از آنها پیش‌بینی شده است. در شکل نمونه‌ای از راکتور همزن‌دار را مشاهده می‌کنید.

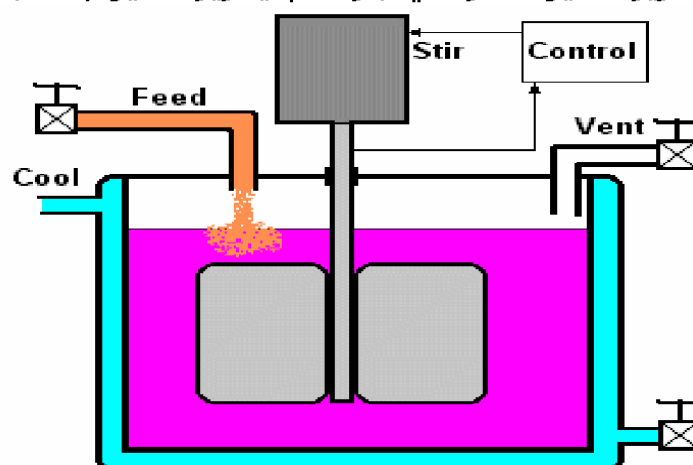


شکل 1-18- شمایی از راکتور لوله ای

از راکتورهای همزن دار پیوسته به صورت سری (Cascade) در صنعت برای پلیمریزاسیون امولسیوني مثل وینیل کلراید و وینیل استات استفاده می گردد. در راکتورهای لوله ای به منظور جذب حرارت آزاد شده، قطر راکتور همواره کوچک اختیار می شود. در شکل زیر نمونه ای از این نوع را می بینید.

1-3-4- انجام فرایندهای مختلف پلیمریزاسیون در راکتورهای پلیمریزاسیون

تکنولوژی پلیمریزاسیون جرمی برای پلیمریزاسیونهای با رشد مرحله‌ای،



شکل 1-19- راکتور CSTR

مرسوم است، زیرا به واسطه کمی انرژی آزاد شده، جذب حرارت به سهولت انجام می‌پذیرد. به علت پایین بودن ویسکوزیته تا درجات تبدیل بالا، اختلاط نیز به نحو موثری قابل انجام است. حرارت آزاد شده قابل توجه و افزایش سریع ویسکوزیته در پلیمریزاسیون با رشد زنجیری، کارایی تکنولوژی جرمی را برای این نوع مکانیسم پلیمریزاسیون کاهش می‌دهد. زیرا بر خلاف حالت قبل، افزایش سریع ویسکوزیته و در نتیجه عدم امکان کنترل درجه حرارت، دستیابی به درجات تبدیل بالا را مقدور نمی‌سازد. محلول پلیمریزاسیون جرمی از درجه خلوص بالایی برخوردار بوده و عملیات تخلیص کمتری را می‌طلبد. انجام پلیمریزاسیون در حضور یک حلال از مشکلات انتقال حرارت و اختلاط می‌کاهد. پلیمر و مونومر در داخل حلال محلول هستند. علاوه بر این ویسکوزیته کمتر سبب بهبود اختلاط و کارایی شروع کننده می‌گردد. مهمترین نقطه ضعف این روش هزینه جداسازی حلال و بازیابی آن است. ویسکوزیته سیستم پلیمریزاسیون تعلیقی در طول واکنش نسبتاً ثابت باقی مانده و عمدتاً به وسیله ویسکوزیته فاز مداوم (آب) تعیین می‌گردد.

اغلب پلیمرها دارای دانسیته بیشتری نسبت به مونومرهای خود هستند. به این جهت در پلیمریزاسیون تعلیقی سیستم اختلاط باید به گونه‌ای انتخاب گردد که در ابتدا مونومرهای از سطح به زیر کشیده شده و در داخل فاز آبی پراکنده شوند و در انتها از ته نشینی ذرات جامد پلیمری جلوگیری به عمل آورده و آنها را به طور یکنواخت در داخل فاز پیوسته پراکنده سازد. فاز پیوسته به عنوان عامل انتقال حرارت عمل نموده و در نتیجه کنترل درجه حرارت در این فرایند ساده‌تر از نوع جرمی است. چسبندگی و رسوب پلیمر نیز به مراتب کمتر از فرایند جرمی مشاهده می‌شود. پلیمریزاسیون تعلیقی به عنوان مرحله دوم فرایند جرمی نیز قابلیت کاربرد دارد (مانند فرایند تولید پلی‌استیرن مقاوم). زیرا معمولاً ادامه پلیمریزاسیون تا رسیدن به درجه تبدیل نهایی توسط فرایند تعلیقی انجام می‌گیرد. پس از پایان پلیمریزاسیون، دانه‌های پلیمری از طریق سانتریفوژ جدا و خشک می‌گردند.

اختلاط در پلیمریزاسیون امولسیونی نسبت به پلیمریزاسیون تعلیقی از اهمیت کمتری برخوردار است و عمدتاً جهت تسهیل انتقال حرارت طراحی می‌شود. کاربرد زیاد امولسیفایر در پلیمریزاسیون امولسیونی، جداسازی آن را در پایان واکنش دشوار می‌سازد. به همین سبب معمولاً از فرایندهای امولسیونی در جایی استفاده می‌شود که در شکل نهایی مصرف به صورت لاتکس یا امولسیون باشد (مانند امولسیون نهایی اکریلیک). در صورت لزوم استفاده از پلیمر خالص، محلول پلیمریزاسیون ابتدا منعقد و سپس دانه‌های پلیمر به کمک فیلتر جدا و خشک می‌گردد.

1-4-4- مقایسه انواع تکنولوژی‌های پلیمریزاسیون و معایب (Fail)

تکنولوژی پلیمریزاسیون	امتیازات	نقاط ضعف	ملاحظات تجاری
جرمی	-عملکرد مناسب راکتور و ظرفیت تولید بالا -هزینه جداسازی کم -خلوص بالایی محصول -عدم وجود واکنش‌های انتقال به حلال یا سایر ناخالصی‌ها	-افزایش شدید ویسکوزیته و بروز اختلال در اختلاط سیستم و جذب حرارت -چسبندگی پلیمر به دیواره‌ها -مشکل انتقال محصول	PMMA , PS PVC LDPE LLDPE
تعلیقی	-ویسکوزیته کم -انتقال حرارت خوب -هزینه جداسازی کم	-ظرفیت تولید پایین -عدم امکان اجرایی فرایند پیوسته -مشکلات مربوط به پساب -چسبندگی پلیمر به دیواره	PMMA PS SAN
امولسیونی	-ویسکوزیته کم (در مقایسه با جرمی و محلول) -انتقال حرارت خوب -سرعت	-هزینه جداسازی بالا به صورت نیاز به بازیابی پلیمر -ناخالصی محصول	PVC , ABS PVA SBR , CR BR

	پلیمریزاسیون و وزن مولکولی بالا -امکان کاربرد مستقیم لاتکس حاصل	به واسطه وجود امولسیفایر -مشکلات مربوط به پساب -چسبندگی به دیواره	
محلول	نسبت به جرمی: -ویسکوزیته کمتر -انتقال حرارت و اختلاط بهتر -چسبندگی کمتر -فیلم پلیمر به دیواره -امکان کاربرد مستقیم محصول	-ظرفیت تولید کمتر در مقایسه با جرمی -هزینه جداسازی بالا در صورت نیاز به بازیابی پلیمر -آلودگی و ناامنی محیط کار به دلیل استفاده از حلال -وجود انتقال زنجیر به حلال	SBR PVA EPDM BR

1-4-5-5- بررسی مشکلات فرایند پلیمریزاسیون

مشکلات تولید صنعتی پلیمرها با تولید ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم بسیار متفاوت است. در اینجا برخی از مهمترین ویژگی‌های واکنش‌های پلیمریزاسیون مورد بحث قرار می‌گیرند.

1-4-5-4-1 افزایش ویسکوزیته

یکی از مهمترین مشکلات واکنش‌های پلیمریزاسیون، افزایش شدید ویسکوزیته با پیشرفت واکنش است. در حقیقت بخش عمده مشکلات در مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون بازتابی از افزایش ویسکوزیته است و علم نوین "مهندسی واکنش‌های پلیمریزاسیون" نیز چیزی جز چگونگی خنثی نمودن اثر افزایش ویسکوزیته در چارچوب مهندسی شیمی نیست.

در پلیمریزاسیون زنجیری به محض شروع واکنش، پلیمرهای با وزن مولکولی بالا تولید می‌شود. تغییرات وزن مولکولی با درجه تبدیل نسبتاً کم است. از این رو افزایش ویسکوزیته به واسطه افزایش میزان پلیمر در مخلوط واکنش صورت می‌گیرد. در پلیمریزاسیون مرحله‌ای تنها الیگومرها تا درجات تبدیل بالا وجود دارند و تنها بعد از آن وزن مولکولی پلیمر به طور ناگهانی و به شدت افزایش می‌یابد. ویسکوزیته محلول در حال واکنش نیز تا مراحل پایانی واکنش نسبتاً کم است و سپس به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. بنابراین عامل افزایش ویسکوزیته تا مراحل پایانی واکنش، میزان پلیمر در مخلوط واکنش است. در حالیکه در مراحل پایانی افزایش درجه پلیمریزاسیون یا به عبارت دیگر وزن مولکولی پلیمر سبب افزایش ویسکوزیته می‌شود که اثرات آن به مراتب شدیدتر است.

افزایش ویسکوزیته در سیستم‌های همگن به مراتب شدیدتر از ناهمگن است. افزایش ویسکوزیته در پلیمریزاسیونهای جرمی و محلول تا 10^6 برابر نیز تخمین زده می‌شود. در حالیکه در پلیمریزاسیون امولسیون که به واسطه امولسیفایرهایی با وزن ملکولی کم تثبیت می‌شود، ویسکوزیته به طور متوسط تا 10^3 برابر افزایش نشان می‌دهد. افزایش ویسکوزیته در پلیمریزاسیون تعلیقی مشهود نیست و ویسکوزیته آن به وسیله فاز آب دیکته می‌شود.

از مهمترین اثرات افزایش ویسکوزیته کاهش ضریب نفوذ ملکولی و ضریب انتقال جرم است. کاهش ضریب نفوذ ملکولی باعث کاهش تحرک ماکرورادیکال‌های در حال واکنش شده و در نتیجه از وقوع واکنش پایان جلوگیری به عمل می‌آورد که این امر پدیده اثر ژل را به دنبال دارد. بروز اثر ژل باعث افزایش ناگهانی و شدید سرعت واکنش می‌گردد. به موازات افزایش سرعت واکنش، از یک طرف شدت آزادسازی حرارت آهنگ صعودی پیدا می‌کند و از طرف دیگر توان مکانیکی همزن افزایش می‌یابد. در نتیجه کاهش توان سرمایشی راکتور کاهش می‌یابد. این موضوع منجر به بروز مشکلاتی در کنترل و پایداری راکتور پلیمریزاسیون می‌گردد. در ناحیه‌ای که تولید ژل زیاد می‌شود، انرژی آزاد شده به اندازه‌ای است که حالت انفجاری به سیستم می‌دهد. در بسیاری از واحدهای صنعتی وقایع مصیبت‌باری به واسطه خارج شدن کنترل واکنش پلیمریزاسیون به دلیل عدم موفقیت در جذب حرارت آزاد شده گزارش شده است. به همین دلیل طراحی دقیق راکتور و سیستم کنترل آن در فرایندهای پلیمریزاسیون از اهمیت خاص برخوردار است.

1-4-5-2- حرارت زایی

بسیاری از واکنش‌های پلیمریزاسیون با پیشرفت واکنش مقدار قابل توجهی انرژی از خود آزاد می‌کنند. علاوه بر این، انرژی مکانیکی لازم برای اختلاط نیز در ویسکوزیته بالا تبدیل به انرژی گرمایی می‌شود. جذب انرژی آزاد شده در پلیمریزاسیون‌های با درجه خلوص بالا به واسطه افزایش ویسکوزیته، چسبندگی پلیمر به سطوح انتقال حرارت و تغییرات فاز در طی واکنش، از مهمترین دشواری‌های مهندسی واکنش‌های پلیمریزاسیون است.

1-4-6- طراحی راکتور

واکنش‌های پلیمریزاسیون به میزان قابل توجهی انرژی آزاد می‌کنند. در واکنش‌های مواد با وزن مولکولی کم بالاترین شدت حرارت در ابتدای واکنش که در آن غلظت مواد واکنش کننده حداکثر است رخ می‌دهد. در حالیکه در واکنش‌های پلیمریزاسیون به ویژه نوع جرمی آن به علت وقوع اثر ژل و افزایش ناگهانی سرعت واکنش نقطه اوج آزادسازی حرارت در اواسط واکنش رخ می‌دهد. متوسط مقدار حرارت آزاد شده و همچنین حداکثر مقدار آن همسو با درجه حرارت و مقدار شروع کننده تغییر میکند. مقادیر حرارت و به ویژه حرارت ماکزیمم در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات به مراتب بیشتر از پلیمریزاسیون استیرن است. این اختلاف ریشه در وجود اثر ژل قوی در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات نسبت به استیرن دارد. در مورد متیل متاکریلات اثر ژل در اوایل واکنش رخ می‌دهد. از این رو حرارت آزاد شده دارای یک نقطه اوج کاملاً متمایز است. در

حاليکه اثر ژل در مورد استيرن در اواسط واکنش به وقوع ميپيوندد يعني در جايي که سرعت واکنش پليمريزاسيون به واسطه مصرف مونومر و شروع کننده بسيار کم شده است. بنا بر اين ممکن است که حتي اثر ژل نيز قادر به افزايش سرعت واکنش تا مرز مقادير اوليه آن نباشد.